การดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยกระบวนการโซล-เจลด้วยซิลิกาเพื่อประยุกต์ในงานเคลือบผิว

นางสาวภูริชญา สิทธิจันทร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MODIFICATION OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER BY SILICA SOL-GEL PROCESS FOR COATING APPLICATION

Miss Phuritchaya Sitthichan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology
Department of Materials Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยกระบวนการโซล-เจลด้วยซิลิกาเพื่อประยุกต์ในงานเคลือบผิว
โดย	นางสาวภูริชญา สิทธิจันทร์
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นันทนา จิรธรรมนุกูล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ประณัฐ โพธิยะราช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นันทนา จิรธรรมนุกูล)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิริวรรณ กิตติเนาวรัตน์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. ชลธิชา นุ่มหอม)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภูริชญา สิทธิจันทร์ : การดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยกระบวนการโซล-เจลด้วยซิลิกาเพื่อประยุกต์ในงานเคลือบผิว (MODIFICATION OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER BY SILICA SOL-GEL PROCESS FOR COATING APPLICATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร. นันทนา จิรธรรมนุกูล, 161 หน้า.

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร และนำไปใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว โดยการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติใน 2 ขั้นตอน ขั้นแรกทำการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ผ่านปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชันจากน้ำยางธรรมชาติ โดยใช้ความเข้มข้นของกรดในการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6 และให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมง, 12 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อให้ได้ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10, ร้อยละ 30 และร้อยละ 50 โดยโมล จากนั้นนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้มาดัดแปรโดยกระบวนการโซล-เจล ด้วย ‘อินซิทู’ ซิลิกา และใช้เตตระเอทอกซีไซเลน (TEOS) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา โดยมีการแปรเปลี่ยนตัวแปรที่มีผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนส่งผลให้ซิลิกากระจายตัวได้ดีขึ้นในน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนและปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาที่ดีระหว่างซิลิกาและยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ทำให้ได้ ‘อินซิทู’ ซิลิกาเพิ่มขึ้น ภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล คือ การใช้ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนักด้วยปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) และใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ไปใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว และขึ้นรูปเป็นฟิล์มแห้งเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ การยึดเกาะ ความแข็ง ความอ่อนตัวไม่เปราะ และความทนทานต่อแรงกระแทก โดยเปรียบเทียบกับสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดทางการค้า พบว่าสมบัติทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบขึ้นอยู่กับปริมาณสารยึดและปริมาณสารที่ไม่ระเหยในสูตรสารเคลือบผิว

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2558

5672171423 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEYWORDS: MODIFICATION / EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / SOL-GEL PROCESS / TETRAETHOXY SILANE / COATING APPLICATION

PHURITCHAYA SITTHICHAN: MODIFICATION OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER BY SILICA SOL-GEL PROCESS FOR COATING APPLICATION. ADVISOR: ASST. PROF. NANTANA JIRATUMNUKUL, Ph.D., 161 pp.

The aim of this work is to synthesize modified epoxidized natural rubber (ENR) to use as a binder in coating formulations. Natural rubber was chemically modified in two steps, firstly ENRs were prepared with different mole% of epoxide groups via '*in situ'* epoxidation reaction using NR molcule (1.00 mol) with formic acid (0.3 mol) and hydrogen peroxide (0.6 mol) at 50 °C. The ENRs with various mole% of 10, 30 and 50 of epoxide groups were prepared while the reaction times were varied at 2, 12 and 48 hour. The obtained ENRs were further modified via *'in situ'* silica sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as a silica precursor. The effects of various parameters of sol-gel process such as the mole ratio of water to TEOS, reaction temperature, and contents of TEOS were investigated. The results showed that increment of the mole ratio of water to TEOS providing good dispersion of '*in situ'* silica in ENR matrix. In addition, when the TEOS contents and mole% of epoxide groups increased, the interaction between silica and ENR increased, and enhanced the *'in situ'* silica content. The optimum condition to provide a stable silica-modified ENR is the use of 20 phr of TEOS with 50 mol% of epoxide groups, the mole ratio of water to TEOS used in the process was 70.40 : 1 at room temperature for 24 hrs. The Si-modified ENR was then used as a binder in coating formulations and casted on substrate to obtain a dried film. The adhesion, hardness, flexibility and impact resistance of dried film were investigated relative to those used of commercial binder. It was found that their physical properties depend on the amount of binder and the amount of solid content in coating formulation.

Department: Materials Science Student's Signature .....
Field of Study: Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's Signature .....
Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์ เนื่องจากได้รับความร่วมมือและความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ที่ให้ความเอื้อเฟื้อในด้านเครื่องมือ วัตถุดิบ สารเคมี สถานที่ในการทำวิทยานิพนธ์ และคำแนะนำทางวิชาการจากผู้เชี่ยวชาญและผู้ทรงคุณวุฒิในด้าน ต่างๆ ในการทำวิทยานิพนธ์เป็นอย่างดีมาโดยตลอด ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นันทนา จิรธรรมนุกูล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้โอกาสข้าพเจ้าในการทำวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งคอยอบรมสั่งสอน ให้ความรู้คำปรึกษา คำแนะนำ และสนันสนุนในการจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัย ตลอดจนถึงความเอาใจใส่ดูแล และสละเวลาในการตรวจสอบปรับปรุงแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์เป็นอย่างดีเสมอมา

2. รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สิริวรรณ กิตติเนาวรัตน์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้งรองศาสตราจารย์ ดร. ชลธิชา นุ่มหอม กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากภายนอกมหาวิยาลัยที่ให้คำปรึกษาคำแนะนำทางวิชาการ และกรุณาตรวจสอบวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยช่วยเหลือเอื้อเฟื้อสถานที่เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

4. คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับความอนุเคราะห์ด้านทุนการศึกษา เป็นระยะเวลา 1 ปี

5. คุณทัดชา สนจุ้ย คุณวีพอล ประมวลกิจจา คุณธนวรรณ ฤทธิชัย คุณสมพงษ์ ชุติกุล สวัสดิ์ รวมทั้งเพื่อนๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์และปิโตรเคมี บุคลากรภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่คอยให้คำปรึกษาและช่วยเหลือเอื้อเฟื้อเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ ลูกขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ดูแลเอาใจใส่เลี้ยงดู อบรมสั่งสอนลูก และบุคคลซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของชีวิตที่คอยให้กำลังใจ และสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้ จนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี อีกทั้งคณาจารย์ทุกท่านที่อบรมสั่งสอน ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ
กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ
สารบัญ ..... ช
สารบัญตาราง ..... ฏ
สารบัญรูปภาพ ..... ฒ
บทที่ 1 บทนำ 1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ 1
1.2 วัตถุประสงค์ 2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย 2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์ 5
2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber) 5
2.1.1 องค์ประกอบของยางธรรมชาติ 5
2.1.1.1 ส่วนเนื้อยาง (rubber fraction) 6
2.1.1.2 ส่วนชั้นน้ำหรือซีรั่ม (serum fraction) 6
2.1.1.3 ส่วนตกตะกอน (bottom fraction) 6
2.1.2 น้ำยางข้น (concentrated latex) 9
2.1.3 สมบัติของยางธรรมชาติ 10
2.2 ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber) 12
2.2.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 16
2.2.1.1 การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 16

หน้า

2.2.1.2 การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์ (proton nuclear magnetic resonance, ^{1}H-NMR)..... 17

2.2.1.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (carbon nuclear magnetic resonance, ^{13}C-NMR)..... 18

2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์..... 19

2.2.3 การประยุกตใชงานยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์..... 21

2.3 สารตัวเติมในยาง (Filler for rubber)..... 23

2.4 ซิลิกา (Silica)..... 24

2.4.1 ซิลิกาธรรมชาติ (Natural Silica)..... 25

2.4.2 ซิลิกาสังเคราะห์ (Synthetic Silicas)..... 26

2.4.3 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง..... 27

2.5 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process)..... 28

2.6 สีอิมัลชัน (emulsion paints)..... 31

2.6.1 องค์ประกอบของสีอิมัลชัน..... 31

2.6.2.1 สไตรีน-บิวตะไดอีนลาเทกซ์ (styrene-butadiene latex)..... 32

2.6.2.2 พอลิไวนิลแอซิเตตลาเทกซ์ (polyvinyl acetate latex)..... 33

2.6.2.3 อะคริลิกอิมัลชัน (acrylic emulsion)..... 33

2.6.3 สมบัติของสีอิมัลชัน..... 34

2.7 การผลิตสี (paint manufacture)..... 34

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย..... 41

3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 41

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง..... 42

3.3 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย..... 43

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

3.3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เพื่อใช้การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร 43
3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เพื่อใช้วิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี 45
3.3.3 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล 47
3.4 การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 51
3.5 การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry, DSC) 54
3.6 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) 55
3.7 การศึกษาการใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว 56
3.8 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิว 57
3.8.1 การหาค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH value) 57
3.8.2 การวัดความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) 59
3.8.3 การหาปริมาณสารที่ไม่ระเหย (Non volatile content) 59
3.8.4 การวัดความหนืด (viscosity) 60
3.8.5 การเตรียมฟิล์มสารเคลือบผิว (Preparation of film coating) 61
3.8.6 การวัดความเงา (Gloss) 61
3.8.7 การวัดความทึบแสง (Opacity) 63
3.8.8 การทดสอบการขูดขีด (Scratch test) 64
3.8.9 การทดสอบความแข็งโดยการใช้ดินสอ (Pencil hardness test) 65
3.8.10 ความยืดหยุ่น (Flexibility) 65
3.8.11 การทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact test) 66
3.8.12 การยึดเกาะ (Adhesion) 67

3.8.13 ความทนทานต่อการขัดถูฟิล์มสีแบบเปียก (Wet abrasion resistance) 69

3.8.14 การทดสอบความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศ (QUV test) 73

3.8.15 เสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งและเสถียรภาพทางความร้อน (Freeze-thaw and thermal stability) 73

3.8.16 สมบัติในการทาด้วยแปรง (Brushing property) 75

3.8.17 สมบัติในการพ่น (Spraying property) 75

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 76

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 76

4.1.1 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 76

4.1.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยเทคนิค FTIR 76

4.1.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance, ^{1}H-NMR) 80

4.1.1.3 การวิเคราะห์หาระดับการเชื่อมขวางของพันธะไซล็อกเซนในโครงสร้างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยเทคนิค ^{29}Si-NMR (^{29}Si-CPMAS-NMR) 83

4.2 การศึกษาหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เหมาะสมในการดัดแปรยางธรรมชาติโดยกระบวนการโซล-เจล ด้วยซิลิกา 85

4.3 การศึกษาเสถียรภาพของลาเทกซ์ (Stability of latex of ENR-Si) 90

4.4 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร 99

4.4.1 การศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร 99

4.4.2 การศึกษาปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกาที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray fluorescence (EDX) 104

4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ 107

4.6 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (physical properties) 110

4.6.1 ความเงา (gloss)..... 110

4.6.2 การยึดเกาะและความแข็ง (adhesion and hardness)..... 113

4.7 สมบัติของสารยึดจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ไดซ์ดัดแปรเทียบกับสารยึดทางการค้าในสูตรสารเคลือบผิว (Properties of Si-modified ENR relative to commercial binder on coating formulation)..... 117

4.7.1 สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิว (physical properties of coating)..... 117

4.7.2 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิว (mechanical properties of coating)..... 123

4.7.2.1 การยึดเกาะของสารเคลือบผิว (adhesion of coating)..... 123

4.7.2.2 ความแข็งของสารเคลือบผิว (hardness of coating)..... 125

4.7.2.3 ความยืดหยุ่น (Flexibility of coating)..... 126

4.7.2.4 ความทนต่อแรงกระแทก (impact resistance of coating)..... 128

4.7.2.5 ความทนทานต่อการขูดขีด (scratch resistance of coating)..... 130

4.7.3 เสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งและเสถียรภาพทางความร้อน (Freeze-thaw and thermal stability)..... 131

4.7.4 ความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศ (QUV test)..... 140

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ..... 144

5.1 สรุปผลการทดลอง..... 144

5.2 ข้อเสนอแนะ..... 144

ภาคผนวก..... 145

รายการอ้างอิง..... 156

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... 161

Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของน้ำยางสดและของยางแห้งโดยทั่วไป..... 7

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ผ่านการวัลคาไนซ์ เปรียบเทียบกับยางไนไตรล์..... 20

ตารางที่ 2.3 ความทนทานน้ำมันของยาง ENR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์..... 21

ตารางที่ 2.4 การประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 21

ตารางที่ 3.1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์.....45

ตารางที่ 3.2 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะของปฏิกิริยาโซล-เจลที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75..... 47

ตารางที่ 3.3 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะของปฏิกิริยาโซล-เจลที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75..... 48

ตารางที่ 3.4 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิ เพื่อหาภาวะของปฏิกิริยาโซล-เจลที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75..... 48

ตารางที่ 3.5 ภาวะที่ใช้ศึกษาเสถียรภาพความเป็นลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร.... 50

ตารางที่ 3.6 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาโซล-เจล ในการเกิด‘อินซิทู’ซิลิกา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6..... 53

ตารางที่ 3.7 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาโซล-เจล ในการเกิด‘อินซิทู’ซิลิกา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6..... 53

ตารางที่ 3.8 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน..... 56

ตารางที่ 3.9 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน 57

ตารางที่ 3.10 ระดับการยึดเกาะของสารเคลือบเปรียบเทียบจากข้อบกพร่องบนพื้นผิวของฟิล์มสี.. 68

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 3.11 สูตรตัวกลางช่วยขัดแบบเปียก (Wet scrub media)..... 72

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งของพีคที่พบในสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์.....79

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งของโปรตอนของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 81

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีต่อการยึดเกาะของสารเคลือบ 86

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีต่อการยึดเกาะ 87

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการยึดเกาะของสารเคลือบ 88

ตารางที่ 4.6 แสดงค่ากรด-ด่างและลักษณะยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ 93

ตารางที่ 4.7 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเตรียมจากยาง ENR-10 96

ตารางที่ 4.8 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเตรียมจากยาง ENR-30 97

ตารางที่ 4.9 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเตรียมจากยาง ENR-50 98

ตารางที่ 4.10 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อ 'อินซิทู' ซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX..... 105

ตารางที่ 4.11 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อการเกิด'อินซิทู' ซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX 105

ตารางที่ 4.12 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีผลต่อ 'อินซิทู' ซิลิกา ในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX 106

ตารางที่ 4.13 ผลกระทบจากการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มีต่อการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิว 113

ตารางที่ 4.14 ผลกระทบจากการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณ TEOS ที่มีต่อการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิว..... 114

ตารางที่ 4.15 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรและสารยึดทางการค้า..... 116

ตารางที่ 4.16 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด..... 118

ตารางที่ 4.17 สมบัติทางกายภาพเบื้องต้นของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด..... 119

ตารางที่ 4.18 สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน ที่ปริมาณสารยึดร้อยละ 55 โดยน้ำหนัก..... 121

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.19 สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน ที่ปริมาณร้อยละ 29.58..... 122

ตารางที่ 4.20 ความทนทานต่อการแช่แข็งของสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด..... 133

ตารางที่ 4.21 ความทนทานต่อการแช่แข็งของสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึด 134

ตารางที่ 4.22 ความทนทานต่อการแช่แข็งของสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึด 135

ตารางที่ 4.23 ความทนทานต่อความร้อนของสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด 137

ตารางที่ 4.24 ความทนทานต่อความร้อนของสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึด..... 138

ตารางที่ 4.25 ความทนทานต่อความร้อนของสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึด..... 139

ตารางที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงเฉดสีในหน่วย Gray scale เปรียบเทียบกับค่าเฉดสีในหน่วยของ DE..... 140

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ 5

รูปที่ 2.2 แสดงการแยกชั้นของน้ำยางสดเป็น 3 ชั้น เมื่อปั่นที่ความเร็วรอบ 13,000 รอบต่อนาที..... 6

รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตน้ำยางข้น 10

รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติ 14

รูปที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติ (a) โดยใช้กรดเปอร์แอซิดที่เตรียมแล้ว (b) โดยการใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อให้เกิดเปอร์ฟอร์มิกขณะทำปฏิกิริยา 15

รูปที่ 2.6 ^{1}H-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล.... 17

รูปที่ 2.7 ^{13}C-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 20 โดยโมล... 18

รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอะคริเลท (acrylation) ในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เหลว 22

รูปที่ 2.9 อนุภาคซิลิกา 24

รูปที่ 2.10 หมู่ฟังก์ชันจองไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา (a) isolated silanol group (b) vicinal silanol group และ (c) geminal silanol group 25

รูปที่ 2.11 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (polycondensation) 29

รูปที่ 2.12 กระบวนการโซล-เจล..... 30

รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และอนุภาคซิลิกา 36

รูปที่ 2.14 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และอนุภาคซิลิกา..... 37

รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR)..... 44

รูปที่ 3.2 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (Si-modified ENR) 49

รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์..... 52

รูปที่ 3.4 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์..... 54

รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SEM JEOL รุ่น JSM-6610L 55

รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter)..... 58

รูปที่ 3.7 ถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะ 59

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความหนืด Brookfield viscometer และ spindle 60

รูปที่ 3.9 แท่งปาดฟิล์ม 4 ด้าน (film applicator) 61

รูปที่ 3.10 เครื่องวัดความเงา (gloss meter) 62

รูปที่ 3.11 เครื่องวัดสี (Spectrophotometer) 63

รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องมือทดสอบการขูดขีด 64

รูปที่ 3.13 ชุดทดสอบความแข็งโดยใช้ดินสอ 65

รูปที่ 3.14 เครื่องทดสอบความทนทานต่อการดัดโค้ง 66

รูปที่ 3.15 เครื่องทดสอบความทนทานต่อการกระทบและการเตรียมฟิล์ม 67

รูปที่ 3.16 อุปกรณ์ทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มสารเคลือบผิว 68

รูปที่ 3.17 เครื่องขัดถูชนิดขัดในแนวเส้นตรง (straight line washability machine) 69

รูปที่ 3.18 แผ่นพลาสติกสีดำสำหรับลากฟิล์มสีและการเตรียมฟิล์ม 69

รูปที่ 3.19 การเตรียมสารเคลือบผิวสำหรับทดสอบเสถียรภาพการแช่แข็งและความร้อน 74

รูปที่ 3.20 แปรงทาสีและเครื่องพ่นสี 75

รูปที่ 4.1 ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน 76

รูปที่ 4.2 สเปกตรัมของ (a) NR และ (b) ENR 77

รูปที่ 4.3 สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR) ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ต่างกัน 78

รูปที่ 4.4 สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (b) ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยซิลิกา และ (c) ซิลิกา (TEOS) 78

รูปที่ 4.5 อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกาและยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยพันธะไฮโดรเจน 80

รูปที่ 4.6 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยาง ENR-10 81

รูปที่ 4.7 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยาง ENR-30 82

รูปที่ 4.8 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยาง ENR-50 82

รูปที่ 4.9 โครงสร้างไซลานอลจากเตตระเอทอกซีไซเลน (a) ไม่เกิดพันธะไซล็อกเซน (b) เกิดพันธะไซล็อกเซน 1 พันธะ (c) 2 พันธะ (d) 3 พันธะ และ (e) 4 พันธะ 84

รูปที่ 4.10 ^{29}Si-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนัก 85

รูปที่ 4.11 ลักษณะการจับตัวเป็นก้อนของของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เมื่อใช้อุณหภูมิสูง..... 88

รูปที่ 4.12 เวลาเจลและเวลาแห้งผิวของฟิล์มที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:0.75:0.75 89

รูปที่ 4.13 เวลาในการเกิดเจลของสารเคลือบผิวของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเมื่อแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 90

รูปที่ 4.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาควบแน่นของอัลคอกซีไซเลน 91

รูปที่ 4.15 ค่ากรด-ด่างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเมื่อแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลน 95

รูปที่ 4.16 เวลาในการเกิดเจลของสารเคลือบผิวของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเมื่อแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลน 95

รูปที่ 4.17 SEM micrograph ของอนุภาคซิลิกาในยาง ENR-50 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ (a) 32.00 : 1 (20% TEOS) และ (b) 70.40 : 1 (20% TEOS)..... 100

รูปที่ 4.18 กลไกการเกิด (a) การรวมกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกา และ (b) การกระจายตัวของอนุภาค ซิลิกา โดย (- - - -) หมายถึง พันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไซลานอลกับหมู่ไซลานอลของอนุภาคซิลิกา 100

รูปที่ 4.19 SEM micrograph ของอนุภาคซิลิกาใน ENR-50 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 (a) ไม่เติม TEOS (b) TEOS ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (c) TEOS ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และ (d) TEOS ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก..... 102

รูปที่ 4.20 SEM micrograph ของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (a) ENR-10 (b) ENR-30 และ (c) ENR-50 103

รูปที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่ใช้ ENR-50 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 32.00 : 1 , 70.40 : 1 และ 76.80 : 1 (20% TEOS)..... 108

รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่ใช้ ENR-50 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 TEOS ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก..... 109

รูปที่ 4.23 DSC เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่ใช้ ENR-50, ENR-30 และ ENR-10 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 (TEOS ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก)..... 110

รูปที่ 4.24 หลักการทำงานของเครื่องวัดความเงา 111

รูปที่ 4.25 ความเงาของฟิล์มยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ต่างกัน 111

รูปที่ 4.26 ความเงาของฟิล์มยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ด้วยปริมาณ TEOS และปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่ต่างกันเทียบกับความเงาของฟิล์มสารยึดทางการค้า 112

รูปที่ 4.27 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาตอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรและสารยึดทางการค้า 117

รูปที่ 4.28 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติการยึดเกาะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน..... 124

รูปที่ 4.29 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติการยึดเกาะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน..... 124

รูปที่ 4.30 กราฟเส้นเปรียบเทียบสมบัติความแข็งของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน . 125

รูปที่ 4.31 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความแข็งของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน..... 126

รูปที่ 4.32 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความอ่อนตัวไม่เปราะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน..... 127

รูปที่ 4.33 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความอ่อนตัวไม่เปราะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน..... 127

รูปที่ 4.34 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน..... 129

รูปที่ 4.35 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน 129

รูปที่ 4.36 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความทนทานต่อการขูดขีดของสารเคลือบผิว 130

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 4.37 ลักษณะฟิล์มสารเคลือบผิวหลังทดสอบความทนทานต่อการแช่แข็งและละลาย..... 132

รูปที่ 4.38 ลักษณะฟิล์มสารเคลือบผิวหลังทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน 136

รูปที่ 4.39 กราฟเส้นเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงเฉดสี (DE) ของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณสารยึดเท่ากัน 141

รูปที่ 4.40 กราฟเส้นเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงเฉดสี (DE) ของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารไม่ระเหยเท่ากัน 141

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ยางธรรมชาติหรือยางพาราจัดว่าเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย ซึ่งปัจจุบันประเทศไทยเป็นผู้ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) อันดับต้นๆของโลกมากกว่า 10 ปี นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังเป็นทรัพยากรที่ทำรายได้ให้ประเทศไม่ต่ำกว่าปีละ 350,000 ล้านบาท ปัจจุบันมีการคิดค้นผลิตภัณฑ์ที่มาจากยางธรรมชาติที่หลากหลายตั้งแต่ของใช้ในครัวเรือนจนถึงระดับวิศวกรรม ดังนั้นจึงมีงานวิจัยด้านยางธรรมชาติมากขึ้นเนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่ไม่มีวัสดุใดมาทดแทนได้ สมบัติโดยทั่วไปของยางธรรมชาติจะมีความยืดหยุ่นที่ดี แต่เมื่อได้รับความร้อนจากภายนอกจะทำให้ยางมีความอ่อนตัว หากได้รับความร้อนสูงจะมีลักษณะเหนียวและเสื่อมสภาพ เมื่อเผชิญกับอุณหภูมิต่ำลงจะแข็งเปราะและแตกหักได้ง่าย และจะเกิดการเรียงตัวเป็นผลึกได้ง่ายในสภาวะที่ถูกดึงรวม อีกทั้งยังไม่คงทนต่อสารเคมีหรือตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการทางเคมี เนื่องจากโครงสร้างยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัวสูงจึงทำให้สายโซ่ยางธรรมชาติเกิดปฏิกิริยาเคมีที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) ได้ง่าย การเกิดปฏิกิริยาเคมีที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนสามารถเกิดได้ภายในโครงสร้าง ของยางธรรมชาติ โดยการนำน้ำยางข้นมาดัดแปรด้วยปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเพื่อให้เกิดเป็นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) เกิดวงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) ตรงตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอน เป็นผลให้เพิ่มความคงทนต่อสารเคมี ตัวทำละลายอินทรีย์และโอโซนได้ดียิ่งขึ้น [1] แต่ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีสมบัติบางประการที่ด้อยกว่ายางธรรมชาติ เช่น มีความยืดหยุ่น ความต้านทานการฉีกขาดต่ำลง จึงได้มีการเติมสารเสริมแรง (reinforcing filler) เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ อิพ็อกซิไดซ์ให้มีสมบัติดีขึ้น โดยซิลิกาเป็นสารเสริมแรงที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยางและเป็นสารตัวเติมที่ดี ที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวเติมที่ไม่มีสีชนิดอื่นๆ ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์สามารถเสริมแรงด้วยซิลิกาได้โดยไม่ต้องใช้สารคู่ควบเนื่องจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีความเป็นขั้วสูง อนุภาคของซิลิกาจึงสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ส่งผลให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ทนทานต่อความร้อน (heat resistance) ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) และมีการยึดเกาะ (adhesion) ดียิ่งขึ้น นักวิจัยหลายท่านได้ทำการศึกษาวิจัยและเตรียม **‘อินซิทู’** ซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) ด้วยการใช้เตตระเอทอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane, TEOS) ซึ่งเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ส่งผลให้ **‘อินซิทู’** ซิลิกา

ที่เตรียมได้สามารถกระจายตัวได้ดีมากขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10 30 และ 50 โดยโมล ผ่านปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชัน และดัดแปรด้วย ‘อินซิทู’ ซิลิกาโดยกระบวนการโซล-เจลด้วย เตตระเอทอกซีไซเลนในสถานะน้ำยางหรือลาเทกซ์เพื่อใช้เป็นสารยึดและนำไปใช้ในสูตรสารเคลือบผิว แล้ววิเคราะห์และทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดดัดแปรที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ดัดแปรด้วย ‘อินซิทู’ ซิลิกาโดยกระบวนการโซล-เจล

1.2.2 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้

1.2.3 ศึกษาการใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ในสูตรสารเคลือบผิวและทดสอบสมบัติของสารเคลือบผิว

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จากน้ำยางธรรมชาติผ่านกระบวนการเกิดแบบ ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชันด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยมีตัวแปรที่สนใจดังนี้

- อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
- เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

1.3.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยกระบวนการโซล-เจล โดยมีตัวแปรที่สนใจดังนี้

- อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน
- ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน
- อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

1.3.3 วิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์ในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

1.3.4 วิเคราะห์หาอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่ได้ด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry (dsc)

1.3.5 วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่ได้ด้วยเทคนิค scanning electron microscope (sem)

1.3.6 ทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารยึดที่ได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ได้แก่ ความหนืด (viscosity) ค่ากรด-ด่าง (pH) ร้อยละของสารที่ไม่ระเหย (% non volatile) เวลาแห้งผิว (drying time) และเวลาเจล (gel time)

1.3.7 ทดสอบสมบัติเชิงกลของสารยึดที่ได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ได้แก่ ความแข็ง (hardness) และการยึดเกาะ (adhesion)

1.3.8 นำสารยึดที่มีสมบัติเหมาะสมที่สุดจากข้อ 4 ผสมในสูตรสารเคลือบผิวเพื่อทำให้เกิดฟิล์มสารเคลือบ โดยเปรียบเทียบกับการใช้สารยึดทางการค้า และมีตัวแปรที่สนใจดังนี้ คือ ปริมาณสารยึดและปริมาณสารที่ไม่ระเหยในสูตรสารเคลือบผิว

1.3.9 ทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิว

- ความหนืด (viscosity) ค่ากรด-ด่าง ร้อยละของสารไม่ระเหย (% non volatile) เวลาแห้งผิว (drying time) ประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย (hiding power) และความเงา (gloss)
- ทดสอบความแข็ง (hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D3363
- ทดสอบความยืดหยุ่น (flexibility) ตามมาตรฐาน ASTM D522
- ทดสอบการทนต่อแรงกระแทก (impact resistance) ตามมาตรฐาน ASTM D2794
- ทดสอบการยึดเกาะ (adhesion) ตามมาตรฐาน ASTM D3359

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

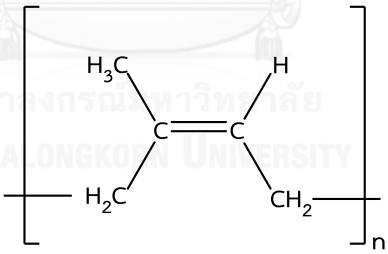
1.4.1 ได้สารยึดจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ดัดแปรด้วย ‘อินซิทู’ ซิลิกา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 2
วารสารปริทรรศน์

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีชื่อเรียกทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีหน่วยย่อยเป็นหน่วยไอโซพรีน (isoprene unit) ซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น C_5H_8 โครงสร้างของโมเลกุลยางธรรมชาติแสดงได้ดังรูปที่ 2.1 จากการศึกษาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) พบว่าหน่วยไอโซพรีนที่พบในยางธรรมชาติจะอยู่ในลักษณะโครงสร้างแบบซีส (cis-configuration) ในธรรมชาติมีพืชมากกว่า 2,000 ชนิด ที่สามารถสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนได้ แต่มีเพียงประมาณ 20 ชนิดเท่านั้นที่สามารถผลิตพอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ในปริมาณที่มากพอ มีเฉพาะยางฮีเวียบราซิลเลียนซิสเท่านั้นที่เป็นแหล่งของยางธรรมชาติที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากยางฮีเวียบราซิลเลียนซีสให้ผลผลิตที่สูงและมีสมบัติทางกายภาพที่ดี ดังนั้นเมื่อกล่าวถึงยางธรรมชาติจะหมายถึงยางที่ได้จากต้นฮีเวียบราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) หรือยางพารา [2]

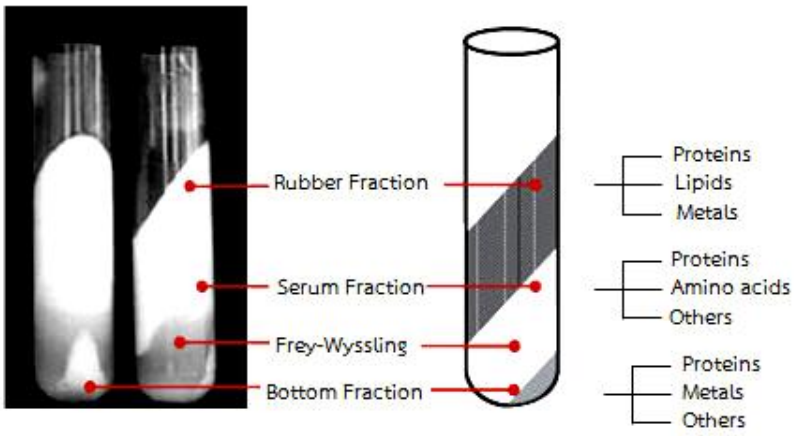


รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ

2.1.1 องค์ประกอบของยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติจะมีค่ากรดด่าง (pH) ประมาณ 6 ค่าแรงตึงผิว (surface tension) 40.5 ดายน์ต่อเซนติเมตร (dyn/cm) ที่อุณหภูมิ 30 °c และมีสีขาวข้น ถ้านำน้ำยางสดมาปั่นที่ความเร็วรอบสูงๆ ประมาณ 1,3000 รอบต่อนาทีขึ้นไป จะพบว่าน้ำยางเกิดการแยกชั้นดังรูปที่ 2.2 ได้เป็น 3 ส่วน ดังนี้ [3]

2.1.1.1 ส่วนเนื้อยาง (rubber fraction) เป็นส่วนของชั้นยางสีขาวซึ่งอยู่ชั้นบนสุดประมาณร้อยละ 30-36 อนุภาคของยางธรรมชาติมีขนาด 0.05-3 ไมครอน มีลักษณะเป็นทรงกลม ที่ผิวของอนุภาคยางถูกล้อมรอบด้วยชั้นของโปรตีนและไขมัน ทำให้อนุภาคของยางแขวนลอยอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียร แต่หลังจากการกรีดไม่ถึงหนึ่งชั่วโมง แบคทีเรียและเอนไซม์จะทำปฏิริยากับชั้นของโปรตีนและไขมันได้ถ้าปราศจากการเติมสารเคมีที่ไปยับยั้งการทำงานของแบคทีเรียซึ่งจะทำให้น้ำยางมีความเสถียรได้



รูปที่ 2.2 แสดงการแยกชั้นของน้ำยางสดเป็น 3 ชั้น เมื่อปั่นที่ความเร็วรอบ 13,000 รอบต่อนาที

2.1.1.2 ส่วนชั้นน้ำหรือซีรั่ม (serum fraction) คิดเป็นประมาณร้อยละ 44-55 โดยในส่วนนี้จะประกอบไปด้วยสารที่ละลายน้ำได้ เช่น กรดอะมิโน โปรตีนบางชนิด คาร์โบไฮเดรต เอนไซม์ และไอออนของโลหะ

2.1.1.3 ส่วนตกตะกอน (bottom fraction) เป็นส่วนที่อยู่ชั้นล่างสุดคิดเป็นประมาณร้อยละ 15-20 ส่วนประกอบที่สำคัญในชั้นนี้ คือ อนุภาคลูทอยด์ (lutoid particle) ซึ่งมีความหนืดมากมีรูปร่างเป็นทรงกลมโดยมีชั้นของเยื่อหุ้มปกคลุมอนุภาคอยู่ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีค่าเท่ากับ 0.5-3 ไมครอน น้ำหนักมากกว่าอนุภาคยาง ที่ผิวมีชั้นของเมมเบรนหนาประมาณ 80 อังสตรอม (A°) เป็นเยื่อหุ้มไวต่อการแพร่ผ่าน (osmotic sensitive membrane) ซึ่งจะเสียความเสถียรได้ง่ายมาก ดังนั้นถ้าไม่ทำการปั่นน้ำยางสดทันทีก็จะไม่พบอนุภาคทูลอยด์ ภายในอนุภาคทูลอยด์จะประกอบไปด้วยสารจำพวกโปรตีน คาร์โบไฮเดรต กรด และเกลือต่างๆ ค่ากรดด่าง

ของสารละลายกรดประมาณ 5.5 ดังนั้นในน้ำยาง ที่ไม่ได้ถูกกำจัดเอาอนุภาคทูลอยด์ออก มักจะเกิดการจับตัวเองตามธรรมชาติ (spontaneous coagulation)

โดยสรุปน้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยส่วนที่เป็นเนื้อยางเพียง 30-36% และส่วนที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber component) ประมาณร้อยละ 5-6 ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบทั่วไปของน้ำยางสดและของยางแห้ง ทั้งนี้ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ จะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ลักษณะของดินที่ใช้ในการปลูกต้นยาง ฤดูกาล สายพันธุ์ของต้นยาง อายุของต้นยาง เวลากรีดน้ำยาง รวมถึงวิธีการเตรียมยางแห้ง เช่น วิธีการจับตัว เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของน้ำยางสดและของยางแห้งโดยทั่วไป

องค์ประกอบ	น้ำยางสด (% โดยน้ำหนัก)	ยางแห้ง (% โดยน้ำหนัก)
ยางไฮโดรคาร์บอน	36.0	93.7
โปรตีนและกรดอะมิโน	1.4	2.2
นิวทรอลลิปิด	1.0	2.4
ไกลโคลิปิดและฟอสโฟลิปิด	0.6	1.0
คาร์โบไฮเดรต	1.6	0.4
สารอนินทรีย์	0.5	0.2
อื่นๆ	0.4	0.1
น้ำ	58.5	-

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เนื่องจากในยางธรรมชาติมีส่วนที่ไม่ใช่ยางอยู่หลากหลายชนิด (>100 ชนิด) ส่วนที่ไม่ใช่ยางแต่ละชนิดจะส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่แตกต่างกันสามารถจำแนกออกได้เป็น 4 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่

(1) โปรตีนและกรดอะมิโน ในยางธรรมชาตินั้นจะประกอบไปด้วยโปรตีนและกรดอะมิโนหลายชนิด เช่น แอลฟา-โกลบูลิน (α-globulin) พบมากในซีรั่ม ฮีวิน (hevin) พบมากในส่วนตกตะกอน (bottom fraction) และกรดกลูตามิก (glutamic acid) รวมถึงกรดแอสพาติก (aspartic acid) พบมากในซีรั่ม เป็นต้น สารในกลุ่มนี้จะส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติ โดยทำให้ความเหนียวติดกัน (stiffening) ความแข็งแรงต่อการฉีกขาด (tear strength) การเกิดความร้อนสะสม (heat build up) และการต้านทานต่อการแตกเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัต (dynamic crack growth) ของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น นอกจากนี้โปรตีนบางชนิดยังทำหน้าที่เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาตาม

ธรรมชาติของปฏิกิริยาทำให้ยางคงรูป แต่ถ้ามีโปรตีนในปริมาณสูงในยางที่ผ่านการทำให้คงรูปแล้ว จะทำให้ยางมีความสามารถในการดูดความชื้นได้สูง ส่งผลให้การคืบ (creep) และการคลายตัวของความเค้น (stress relaxation) มีค่าสูง

(2) ไขมัน สารประกอบประเภทไขมันนี้ ประกอบไปด้วยสาร 3 กลุ่มหลักๆ คือ นิวทรอลลิปิด (neutral lipid) ไกลโคลิปิด (glycolipids) และฟอสโฟลิปิด (phospholipids) ซึ่งสารในกลุ่มนี้จะส่งผลกระทบโดยตรงต่อการเกิดออกซิเดชันจากความร้อน (thermal oxidation) โดยฟอสโฟลิปิดจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามธรรมชาติของปฏิกิริยาการทำให้ยางคงรูป (vancanization) และกรดไขมัน ได้แก่ กรดสเตียริก (stearic acid) จะทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นของปฏิกิริยาคงรูป นอกจากนี้ยังมีรายงานเกี่ยวกับผลกระทบของกรดไขมันต่อการตกผลึกของยางที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) โดยกรดไขมันชนิดอิ่มตัว เช่น กรดสเตียริก จะทำให้เกิดการตกผลึกของยางที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว เช่น กรดไลโนเลอิก (linoleic acid) จะชะลอการตกผลึกของยางที่อุณหภูมิต่ำ

(3) คาร์โบไฮเดรต คาร์โบไฮเดรตที่มีอยู่ในยางธรรมชาติ ส่วนมากจะเป็นกลุ่มของน้ำตาล โดยสารที่พบมากที่สุด คือ คิวบราชิทอล (quebrachitol) หรือชื่อทางเคมีว่า 2-ออโทเมทิลแอลอิโนซิทอล (2-o-methyl-L-inositol) ซึ่งมีอยู่ประมาณร้อยละ 1 ในน้ำยางสด น้ำตาลชนิดนี้เป็นสารที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจากคิวบราชิทอลเป็นส่วนประกอบหนึ่งในกระบวนการรับส่งข้อมูลของระบบประสาทซึ่งสามารถนำไปทำเป็นสารตั้งต้นในการผลิตยารักษาโรคมะเร็ง หรือตัวยับยั้งเอนไซม์ได้ และยังสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประกอบที่ใช้เป็นสารกันบูดสำหรับอาหารกระป๋องได้อีกด้วย นอกจากคิวบราชิทอลแล้วยางธรรมชาติยังประกอบไปด้วยน้ำตาลชนิดอื่นๆ ด้วยในปริมาณที่น้อย เช่น ซูโครส (sucrose) กลูโคส (glucose) กาแลกโตส (galactose) ฟรุกโตส (fructose) แรฟฟิโนส (raffinose) และเพนโตส (pentose) โดยน้ำตาลเหล่านี้จะถูกแบคทีเรียย่อยสลายได้ง่ายและจะเปลี่ยนเป็นกรดไขมันที่ระเหยได้ (volatile fatty acid, VFA) ซึ่งค่ากรดไขมันที่ระเหยได้จะเป็นตัวบ่งชี้ว่าน้ำยางมีการเก็บรักษาที่ดีหรือไม่ และมีเสถียรภาพสูงหรือต่ำ

(4) ไอออนของโลหะ ปริมาณของไอออนของโลหะที่มีอยู่ในน้ำยางธรรมชาตินั้นจะแตกต่างกันออกไปเนื่องจากกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน ซึ่งปริมาณไอออนของโลหะนี้จะส่งผลต่อเสถียรภาพของน้ำยาง (colloidal stability) และการเสื่อมสภาพของยางเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ธาตุของไอออนโลหะที่พบในยางธรรมชาติ ได้แก่ โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) โซเดียม (Na) แคลเซียม (Ca) ทองแดง (Cu) แมงกานีส (Mn) และเหล็ก (Fe) เป็นต้น

น้ำยางสดจากสวนยางจะมีปริมาณเนื้อยางเฉลี่ยประมาณร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้การขนส่งและการซื้อขายไม่สะดวก อีกทั้งยังไม่เหมาะที่จะนำไปเข้าสู่กระบวนการผลิตเพื่อทำผลิตภัณฑ์ให้มีคุณภาพสม่ำเสมอได้ ดังนั้นจึงต้องทำให้อยู่ในรูปของน้ำยางข้นที่มีเนื้อยางอย่างน้อยร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก

2.1.2 น้ำยางข้น (concentrated latex)

น้ำยางข้น คือ น้ำยางที่มีเนื้อยาง (dry rubber content : drc) ร้อยละ 60 โดยน้ำหนักของเนื้อยาง กระบวนการผลิตน้ำยางข้นมี 4 วิธี คือ วิธีระเหยน้ำ วิธีทำให้เกิดครีม วิธีปั่น และวิธีแยกด้วยไฟฟ้า แต่วิธีการผลิตน้ำยางข้นในไทยส่วนใหญ่จะนิยมใช้วิธีการปั่นแยกด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูง ซึ่งมีขั้นตอนในการเตรียมดังนี้ คือ

2.1.2.1 รวบรวมน้ำยางสดเข้าสู่โรงงาน และรักษาสภาพน้ำยางสดด้วยสารละลายแอมโมเนียหรือสามารถใช้สารเคมีประเภทอื่น เช่น ZnO/tetramethylthiuram disulfide (TMTD)

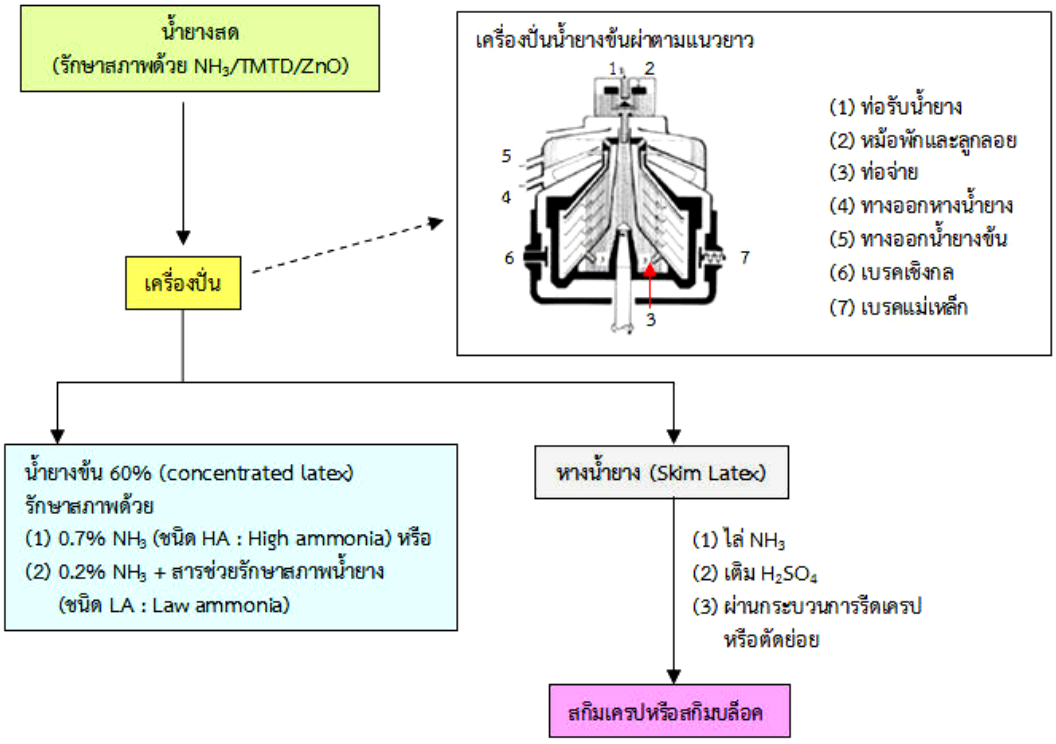
2.1.2.2 ปรับปรุงสมบัติของน้ำยางเพื่อให้ได้สมบัติตามมาตรฐานที่โรงงานกำหนด

2.1.2.3 ปั่นแยกน้ำยาง โดยใช้เครื่องปั่นน้ำยางข้น (เซนตริฟิวจ์)

2.1.2.4 น้ำยางข้นที่ปั่นแยกได้จะมีปริมาณเนื้อยางร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก จากนั้นจะนำมาปรับสมบัติต่างๆ ของน้ำยางข้นให้ได้ตามมาตรฐาน

2.1.2.5 น้ำยางข้นที่เติมสารละลายแอมโมเนียความเข้มข้นร้อยละ 0.7 จะได้เป็นน้ำยางข้นชนิด HA latex (High Ammonia) และเติมสารละลายแอมโมเนียความเข้มข้นร้อยละ 0.2 รวมทั้งสารช่วยรักษาสภาพน้ำยางอื่นๆ จะได้น้ำยางข้นชนิด LA latex (Low Ammonia) ในส่วนหางน้ำยางเมื่อไล่แอมโมเนียออกและนำมาปรับสภาพด้วยกรดซัลฟิวริก จะนำไปผ่านกระบวนการรีดหรือตัดย่อยได้เป็นยางสกิมเครปหรือสกิมบล็อกออกมา (รูปที่ 2.3) ซึ่งกำลังการผลิตน้ำยางข้นมีแนวโน้ม

เพิ่มสูงขึ้นทุกปี เนื่องจากปริมาณน้ำยางสดที่กรีดได้มีปริมาณสูง จึงไม่ขาดแคลนวัตถุดิบในการผลิตน้ำยางข้น



รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตน้ำยางข้น [4]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.1.3 สมบัติของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นยางที่มีสมบัติโดดเด่นหลายประการ เช่น ความยืดหยุ่น (elasticity) ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ความเหนียวติดกัน (tack) และสมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) เป็นต้น ซึ่งทำให้ยางธรรมชาติเหมาะกับการใช้งานในเชิงวิศวกรรมที่ต้องรับแรงสูง แต่ยางธรรมชาติก็ยังมีข้อด้อยหลายประการ ทำให้เป็นข้อจำกัดในการใช้งาน เช่น สีที่เข้มของยางธรรมชาติเมื่อเทียบกับยางไอโซพรีนสังเคราะห์ทำให้ไม่เหมาะสมที่จะนำมาทำผลิตภัณฑ์สีอ่อน และโปรตีนที่ก่อให้เกิดการแพ้ที่มีอยู่ในยางธรรมชาติทำให้ไม่เหมาะกับการนำมาทำผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ เป็นต้น สมบัติโดยทั่วไปของยางธรรมชาติ ได้แก่

2.1.3.1 ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นที่สูง (elasticity) โดยสามารถกลับคืนสู่รูปร่างที่มีขนาดเดิมหรือขนาดใกล้เคียงได้อย่างรวดเร็ว ภายหลังการเปลี่ยนรูปร่างเนื่องจากการที่มีแรงจากภายนอกมากระทำ

2.1.3.2 ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงที่สูง (tensile strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดการตกผลึกเมื่อได้รับแรงดึง (strain-induced crystallization) การเกิดผลึกนี้จะช่วยให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงที่สูงทั้งก่อนและหลังการทำให้คงรูป

2.1.3.3 ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูง (tear strength) เนื่องจากมีความสามารถในการเกิดผลึกเมื่อได้รับแรงดึง โดยผลึกที่เกิดขึ้นนี้จะมีการเรียงตัวในแนวเดียวกับแรงดึงและตั้งฉากกับรอยฉีกขาด ทำให้ขัดขวางการฉีกขาดที่เกิดขึ้น

2.1.3.4 ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระเด้งกระดอนที่สูงมาก (rebound resilience) และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงรูปร่างยางจะมีการสูญเสียพลังงาน (hysteresis) ที่ต่ำเมื่อถูกใช้ในงานทางไดนามิกส์ยางธรรมชาติก็จะมีความร้อนสะสม (heat build-up) ที่ต่ำอีกด้วย ทำให้ยางธรรมชาติเหมาะสำหรับการผลิตยางล้อรถยนต์ที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางล้อรถบรรทุก หรือยางล้อเครื่องบิน

2.1.3.5 ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการขัดถูที่ดี (abrasion resistance)

2.1.3.6 ยางธรรมชาติมีความเหนียวติดกันที่สูง (tack) โดยเฉพาะในยางที่ไม่ได้ผ่านการคงรูป โดยสามารถยึดติดกับวัสดุอื่น เช่น โลหะและสิ่งทอได้

2.1.3.7 ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่สูงมาก (insulation) โดยจะมีความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง $1 \times 10^{15} - 2 \times 10^{15}$ โอห์ม-ซม

2.1.3.8 ยางธรรมชาติไม่สามารถทนทานต่อสารเคมี (chemical resistance) โดยเฉพาะในสารเคมีที่ไม่มีขั้วได้ เช่น น้ำมันปิโตรเลียม หรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่างๆ เช่น เบนซีน (benzene) โทลูอีน (toluene) และ เฮกเซน (hexane) เป็นต้น เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของยางธรรมชาติ ทำให้ถูกละลายได้ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว แต่ยางธรรมชาติจะทนทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น แอซิโตน (acetone) และแอลกอฮอล์ (alcohol)

2.1.3.9 ยางธรรมชาติมีสมบัติการเสื่อมสภาพ (aging property) เนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด โดยเฉพาะเมื่อมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิริยา ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของยางได้ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางไอโซพรีนสังเคราะห์แล้ว ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพที่มากกว่ายางไอโซพรีนสังเคราะห์ เนื่องจากโปรตีนในยางธรรมชาติมี

ความสามารถในการยับยั้งการเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้แล้วยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนอีกด้วย ดังนั้นเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพและยืดอายุการใช้งาน จึงนิยมเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (anti-degradant) หรือสารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน (antioxidtion) ลงในยางธรรมชาติ

2.1.3.10 ความแปรปรวนของยางธรรมชาติ สมบัติของยางธรรมชาตินั้นค่อนข้างจะมีความไม่สม่ำเสมอ เนื่องมาจากความแปรปรวนของยางธรรมชาติที่มีสาเหตุหลักมาจากความไม่สม่ำเสมอในองค์ประกอบทางเคมีที่ประกอบอยู่ในน้ำยาง ซึ่งถูกกำหนดโดยตัวแปรทางสภาพภูมิอากาศและทางชีวภาพ เช่น ลักษณะของดินที่ใช้ปลูกต้นยาง ฤดูกาล สายพันธุ์ของต้นยาง อายุของต้นยาง ส่วนของต้นยางที่ถูกกรีด ความถี่ในการกรีดต้นยาง เวลาการกรีดน้ำยาง ซึ่งล้วนแล้วแต่ส่งผลให้ปริมาณองค์ประกอบที่ไม่ใช่ยางมีความแปรปรวน ส่งผลต่อสมบัติของยางธรรมชาติ [5]

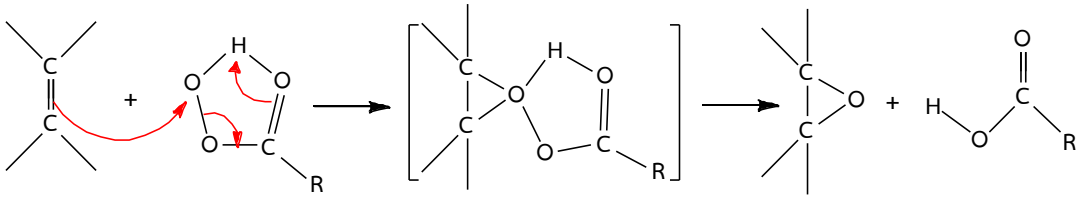
จากสมบัติของยางธรรมชาติดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งจะเห็นได้ว่าว่ายางธรรมชาติมีสมบัติที่โดดเด่นอยู่หลายประการ แต่ก็ยังคงมีข้อด้อยอยู่หลายประการเช่นกัน ได้แก่ ไม่ทนทานต่อสารเคมี ไม่ทนทานต่อโอโซน ไม่ทนทานต่อความร้อนและแสงแดด อีกทั้งยังมีความแปรปรวนตามสภาพอากาศ เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัวเพราะมีพันธะคู่อยู่ภายในโครงสร้างโมเลกุล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำยางธรรมชาติมาดัดแปรเป็นยางธรรมชาติ อิพ็อกซิไดซ์เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น

2.2 ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber)

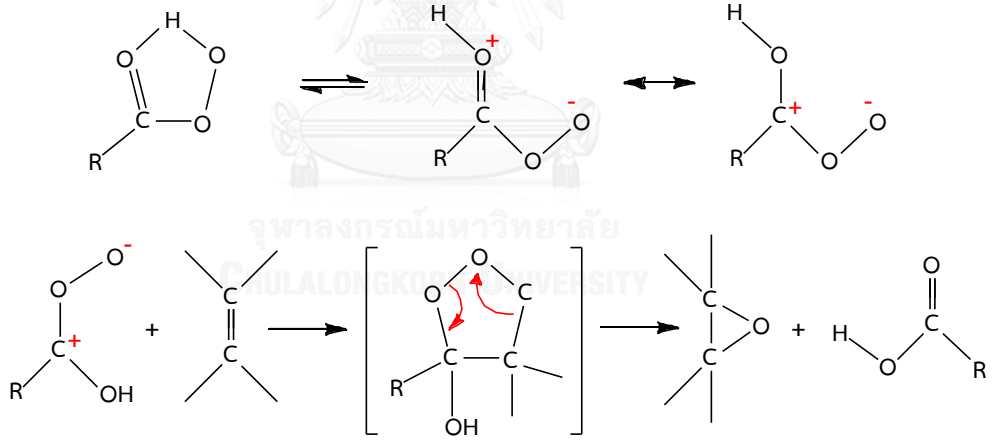
ปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1922 โดย Pummer และ Burkard [6] ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาทางเคมีซึ่งเปลี่ยนพันธะคู่ระหว่างอะตอมของธาตุคาร์บอนให้เกิดเป็นวงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) หรือวงแหวนอิพ็อกไซด์ตรงตำแหน่งพันธะคู่บนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ทำให้เพิ่มสมบัติความทนทานต่อน้ำมัน ตัวทำละลายอินทรีย์ ความร้อน โอโซน การซึมผ่านอากาศ และเพิ่มการยึดเกาะ ปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเตรียมได้หลายแนวทางโดยการการนำยางธรรมชาติทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นหลายชนิด ซึ่งประกอบไปด้วย กรดไฮโปคลอรัส (hypochlorous acid), ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide), กรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) และกรดเปอร์แอซิด (peracid) แต่ปัจจุบันกรดที่นิยมใช้ในการเกิดปฏิริยา คือ กรดเปอร์แอซิด

กลไกการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์ออกซี สามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลไก คือ

(1) Molecular mechanism (1,1-addition mechanism) ถูกเสนอครั้งแรกโดย Barlett ซึ่งเป็นกลไกที่มีการเข้าไปเกาะของกรดเปอร์ออกซีบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ

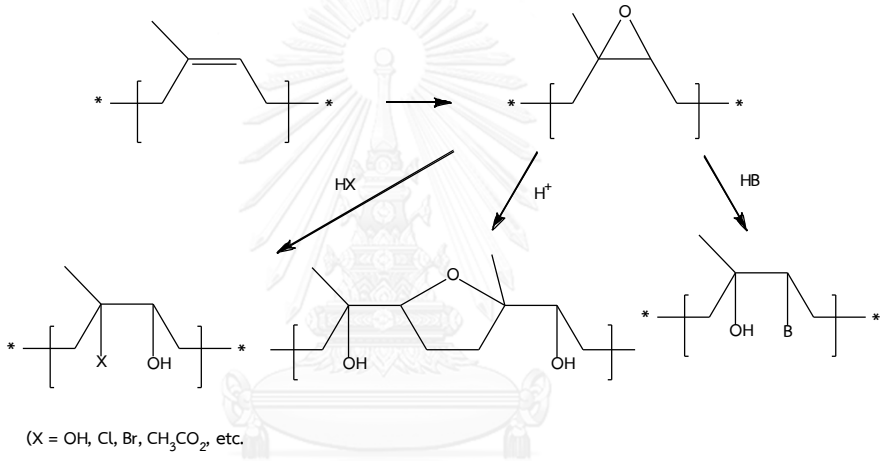


(2) 1,3-Dipolar mechanism (1,3-addition mechanism) ถูกเสนอโดย Kwart และ Hoffima ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเติมแบบ 1.3-Dipo ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ (จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนบนโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี) ในสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ



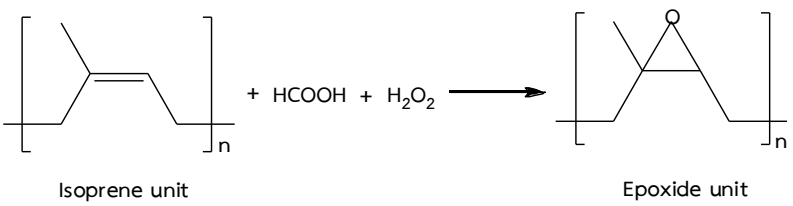
อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการการเติมแบบ 1,3-Dipo ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีการเปิดวงของหมู่อิพ็อกไซด์ ทำให้วิธีนี้ไม่เป็นที่สนใจมากนัก จนกระทั่งในยุคที่ 80 ได้เริ่มมีกระบวนการอิพ็อกซิเดชันโดยใช้กรดเปอร์แอซิติกและกรดเปอร์ฟอร์มิก พบว่าวิธีการนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์และปราศจากการเปิดวงของหมู่อิพ็อกไซด์

ในปีค.ศ. 1985 Gelling และคณะ [7] พบว่าเวลา อุณหภูมิ และความเข้มข้นของกรดในการเกิดปฏิกิริยา เป็นปัจจัยในการควบคุมปริมาณการเปิดวงแหวนของหมู่อิพ็อกไซด์ที่เกิดขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ได้ เช่น เมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงขึ้น หรือเมื่อความเป็นกรดสูงขึ้น ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรด (ผลพลอยได้จากปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน) ทำให้วงแหวนอิพ็อกไซด์เปิดออกกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีและเอสเทอร์ได้ และปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่งที่อาจเกิดขึ้นได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีที่มีปริมาณอิพ็อกไซด์สูง คือ หมู่อิพ็อกไซด์ที่อยู่ติดกัน (เมื่อมีกรดอยู่ด้วย) โดยจะเกิดปฏิกิริยาต่อกันกลายเป็นสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran)

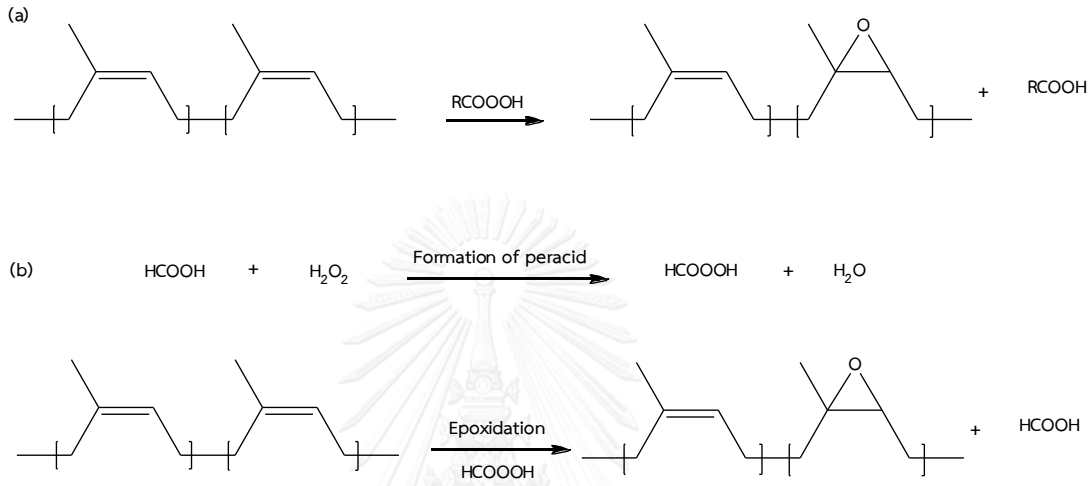


รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติ [6]

วิธี “ *in situ*” epoxidation โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิกนั้น มีข้อดี คือ จะช่วยในการป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจให้สารที่เป็นอันตราย และป้องกันการแตกสลายของโมเลกุลออกซิเจน เนื่องจากกรดทั้งสองจะถูกใช้หมดไปในการทำปฏิกิริยากับหน่วยไอโซพรีนในโมเลกุลยางธรรมชาติเพื่อให้ได้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าอุณหภูมิห้องดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การเกิดปฏิริยาอิพ็อกซิเดชันสามารถเตรียมได้ 2 วิธีการ คือ เติมกรดเปอร์แอซิดที่เตรียมไว้เรียบร้อยแล้วลงไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยตรงหรือให้เกิดเปอร์ฟอร์มิกขณะทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน *("in situ"* epoxidation) โดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ การเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติ (a) โดยใช้กรดเปอร์แอซิดที่เตรียมแล้ว (b) โดยการใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อให้เกิดเปอร์ฟอร์มิกขณะทำปฏิกิริยา [8]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เนื่องจากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ผ่านปฏิกิริยา *"in situ"* epoxidation สามารถควบคุมสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อีกทั้งยังได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้น ในปี ค.ศ. 1988 ประเทศมาเลเซียจึงได้เริ่มผลิตยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เชิงการค้าขึ้นมา 3 เกรด ได้แก่ ENR-10 (หมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10 โดยโมล), ENR-25 (หมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 25 โดยโมล) และ ENR-50 (หมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล) แต่อย่างไรก็ตาม ENR-10 ยังคงมีสมบัติไม่เปลี่ยนแปลงไปจากสมบัติของยางธรรมชาติอีกทั้งยังมีข้อด้อยค่อนข้างมากจึงไม่เหมาะสมนำมาใช้ในทางการค้า ดังนั้นปัจจุบันในเชิงพาณิชย์จึงมียางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เพียง 2 เกรด คือ ENR-25 มีชื่อทางการค้า คือ epoxyprene 25 และ ENR-50 มีชื่อทางการค้า คือ epoxyprene 50

2.2.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

ในกรณีที่ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีหมู่อิพ็อกไซด์ต่ำมาก (ต่ำกว่าร้อยละ 15 โดยโมล) สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้วิธีการไทเทรตด้วยไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr) ใน glacial acetic acid ใช้ crystal violet เป็นอินดิเคเตอร์ (indicator) กรณีที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์สูงสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (proton nuclear magnetic resonance) เทคนิคอินฟราเรดสเปกตรัม (infrared spectroscopy) หรือการหาอุณหภูมิคล้ายแก้วด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry) [9]

2.2.1.1 การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิดฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของการเกิดหมู่อิพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ พีกของหมู่อิพ็อกไซด์จะปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 870 ซม$^{-1}$ และ 1240 ซม$^{-1}$ (การสั่นแบบเส้นของ C-O ของหมู่อิพ็อกไซด์) ในขณะที่พีกทั้งสองนี้จะไม่ปรากฏในยางธรรมชาติ และที่ตำแหน่ง 835 ซม$^{-1}$ (จากการสั่นแบบงอของ C-H ในโมเลกุล cis-1,4-Polyisoprene) จะลดลงการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์สามารถคำนวณได้โดยอาศัยวิธีของ Devey และ Loadman[10] ดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

$$\text{อัตราส่วนการดูดกลืน} = \frac{a_{870}}{(a_{870} + a_{835})}$$

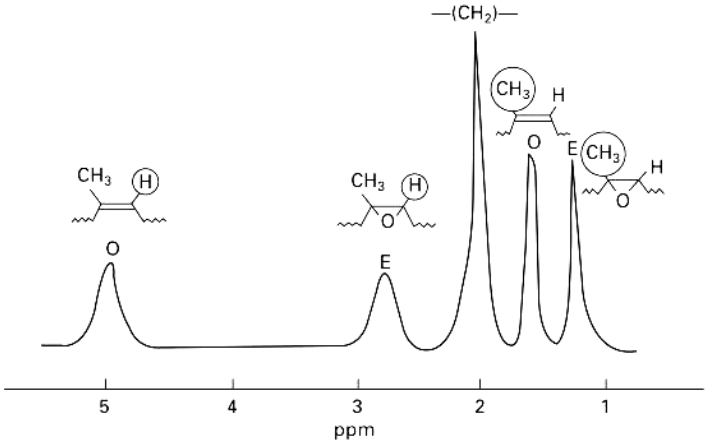
เมื่อ a_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$

a_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$

นำค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์โดยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่พล็อตระหหว่างค่าร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์กับอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 ต่อ 835 ซม$^{-1}$

2.2.1.2 การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (proton nuclear magnetic resonance, ^{1}H-NMR)

การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ เป็นเทคนิคที่ให้ข้อมูลทางโครงสร้างและเป็นวิธีที่รวดเร็ว ในปี ค.ศ. 2007 Saito และคณะ [11] ได้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยใช้ยางธรรมชาติที่ทำให้บริสุทธิ์แล้วมาทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์แอซิติกในสภาวะน้ำยางหรือเลเท็กซ์ หลังจากนั้นทำการย่อยสลายด้วยแอมโมเนียมซัลเฟตและโพรพานอล และใช้เทคนิค ^{1}H-NMR เพื่อวิเคราะห์หาตำแหน่งของโปรตอน พบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เหลวโปรตีนต่ำ (LDPNR) ที่เตรียมได้แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่ตำแหน่ง 1.55 ppm (เมทิลีนโปรตอนของหน่วยอิพ็อกไซด์) เมทิลโปรตอนของหน่วยไอโซพรีนและเมทิลีนโปรตอนของหน่วยอิพ็อกไซด์จะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 1.68 ppm นอกจากนี้ยังพบสัญญาณของเมทิลีนของหน่วยไอโซพรีนที่ตำแหน่ง 2.05 ppm และ 2.15 ppm แสดงได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ^{1}H-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล

Dubertaki และ Miles ใช้เทคนิค ^{1}H-NMR เพื่อสนับสนุนตำแหน่งของโปรตอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ เพื่อยืนยันว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จริง การคำนวณหาร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์คำนวณได้โดยการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้เส้นโค้งระหว่างสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนบนคาร์บอนที่วงอิพ็อกไซด์ (-C-H- ที่ต่อกับ –O-) และตำแหน่ง 5.14 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนโอลิฟินของโมเลกุล cis-1,4-polyisoprene (CH_3-C=CH-) โดยมีสูตรในการคำนวณดังนี้

$$\text{Mol\% epoxide} = \frac{A_{2.70}}{(A_{5.14} + A_{2.70})} \times 100$$

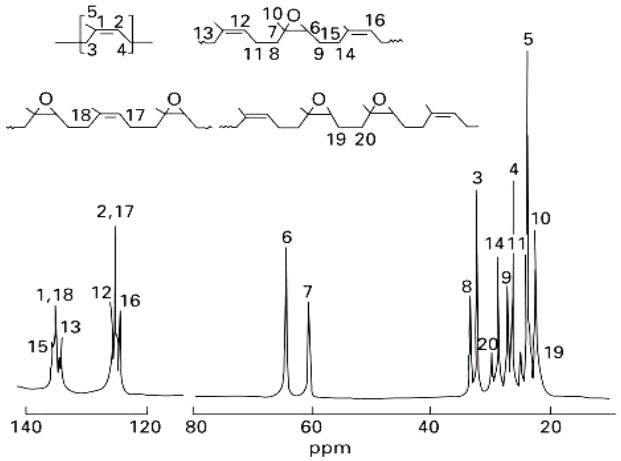
เมื่อ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm

$A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.14 ppm

จากตัวอย่างในรูปที่ 2.6 เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ใต้พีกที่ตำแหน่ง 2.70 ppm และ 5.14 ppm จะมีค่าเท่ากัน แสดงว่าเป็นผลิตผลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ 50 กล่าวคือ มีพันธะคู่ที่เปลี่ยนไปเป็นวงแหวนอิพ็อกไซด์เท่ากับพันธะคู่ที่ยังไม่ได้เกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน

2.2.1.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (carbon nuclear magnetic resonance, ^{13}C-NMR)

เทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ เป็นวิธีการที่ใช้ศึกษาหาตำแหน่งของคาร์บอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C-NMR แสดงดังรูปที่ 2.7 จากรูปที่ 2.7 จะเห็นได้ว่าคาร์บอนแต่ละตำแหน่งในโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีความแตกต่างกันอย่างมาก สามารถสรุปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันมีการกระจายทั่วไปในโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และกระจายแบบสุ่ม (random) คือ ไม่เป็นระเบียบ



รูปที่ 2.7 ^{13}C-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 20 โดยโมล [12]

ในปี ค.ศ. 1984 Burfield และคณะ [13] วิเคราะหโครงสรางเคมีโดยใช เทคนิค ^{13}C-NMR ของ 1,4-Polyisoprene พบการเรโซแนนซของคารบอนโอลิฟนสเกิดที่สัญญาณ 125 ppm และคารบอนของหน่วยอิพ็อกไซด์เกิดการเรโซแนนซที่ 64 ppm และหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ได้โดยการคำนวณจากพื้นที่ใตสัญญาณที่ 64 ppm โดยการรวมพื้นที่ใตสัญญาณที่ 64 ppm และ 125 ppm รอยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{Mol\% epoxide} = \frac{A_{64.5}}{(A_{64.5} + A_{125})} \times 100$$

เมื่อ $A_{64.5}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 64.5 ppm

A_{125} คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 125 ppm

2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะมีสภาพความเปนขั้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมูอิพ็อกไซดที่มีในโครงสร้างโมเลกุล ความสามารถในการละลายของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะขึ้นอยู่กับระดับของการเกิดอิพ็อกซิเดชันและชนิดของตัวทำละลาย ซึ่งยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะสามารถละลายได งายขึ้นหากมีการบดยางกอนตัวทำละลายที่เหมาะสม ไดแก โทลูอีน คลอโรฟอรม และเตตระไฮโดรฟวแรน (THF) เปนตน การเกิดหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 1 เปอรเซ็นตโมล บนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติจะทำให้คาอุณหภูมิคลายแก้ว (glass transition temperature, Tg) เพิ่มขึ้น 0.93 °C นอกจากนี้ยังพบวาในกรณีที่เกิดการเปดวงแหวนอิพ็อกไซดจะมีชวงของการทรานซิชันที่กวาง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของคาอุณหภูมิคลายแก้วจะสงผลตอสมบัติทางกายภาพ ในปี ค.ศ. 1995 Gelling, Baker [14] และ Newell [15] ศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว โดยศึกษาจากการใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10, 25 และ 50 โดยโมล เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ พบว่าเมื่อระดับอิพ็อกซิเดชันเพิ่มขึ้น สมบัติในการกระดอนที่อุณหภูมิห้องจะลดลง ทำให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เป็นยางที่มี damp สูง นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะมีสมบัติการกระดอนสูงเหมือนยางธรรมชาติ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ผ่านการวัลคาไนซ์ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์

	NR	ENR-50	ENR-25	ENR-10	NBR
Cure, min at 150 °C	45	22	40	50	50
Tensile strength, MPa	27	27.3	25.6	25.4	15.3
Elongation at break, %	550	565	580	515	365
Modulus at 300%, MPa	7.7	8.7	6.7	8	9
Hardness, IRHD	59	58	52	54	61
Resilience at 23 °C, %	78	24	59	73	32
Extension, kcs	1300	317	615	>1380	35
Goodrich HBU, °C	43	51	45	32	88

จากตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีความทนทานต่อแรงดึงที่สูง เนื่องจากยังสามารถเกิดผลึกได้เนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) แต่เมื่อมีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์มากกว่าร้อยละ 50 โดยโมล ปริมาณความเป็นผลึกจะลดลง นอกจากนี้กระบวนการอิพ็อกซิเดชัน ยังปรับปรุงความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายอินทรีย์ของยางธรรมชาติได้ด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ในปี ค.ศ. 1984 Burfield และคณะ [13] ได้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กรดเปอร์แอซิติก (peracetic acid) เป็นตัวทำปฏิกิริยาและใช้โบรโมไฮดริน (bromohydrin) เป็นสารตัวกลาง จากผลการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสองโดยมีพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 56.2 กิโลจูลต่อโมล ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และค่าความหนาแน่น (density) เพิ่มขึ้นแปรผันตรงกับปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการบวมตัวด้วยตัวทำละลายที่มีขั้ว (solvent swelling) ดีขึ้น อีกทั้งสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ก็ถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gelling และคณะ

ตารางที่ 2.3 ความทนทานน้ำมันของยาง ENR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์

	% ของปริมาตรที่เพิ่มขึ้น (4 วัน ที่ 23 °C)			
	NR	ENR-25	ENR-50	NBR
ASTM No.1 oil	15	12	0.1	0.2
ASTM No.2 oil	28	3	0.6	0.3
ASTM No.3 oil	78	40	1.1	0.7

ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีสมบัติต้านทานการซึมผ่านของอากาศ และสามารถเสริมแรงด้วยซิลิกาได้โดยไม่ต้องใช้ coupling agent ทั้งยาง ENR-25 และ ENR-50 จะให้สมบัติที่ใกล้เคียงกันเมื่อเสริมแรงด้วยซิลิกาและคาร์บอนแบล็ก นอกจากนี้ยังมีความทนทานต่อการสึกหรอและทนทานต่อความร้อนสะสมใกล้เคียงกันอีกด้วย [16]

2.2.3 การประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

เนื่องจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ ดังนั้นจึงทำให้สามารถนำมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย ตัวอย่างการใช้งานยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ENR-25 และ ENR-50 แสดงดังในตารางที่ 2.4 [17]

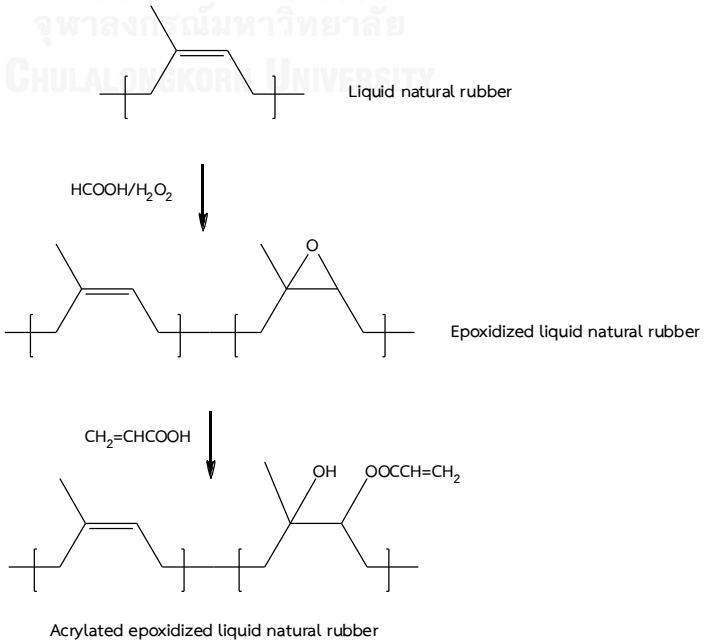
ตารางที่ 2.4 การประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

เกรดของยาง ENR	การประยุกต์ใช้งาน	สมบัติเด่น/ข้อดี
ENR-25, ENR-50	สารยึดติด, กาวเคลือบสายพาน	การติดประสาน
ENR-25	แบล็ดเดอร์ และยางในเคลือบภายในท่อ	การซึมผ่านอากาศต่ำ
ENR-25, ENR-50	กรณีที่ต้องการความแข็งแรงสูงแต่ไม่มีสีดำ	เสริมประสิทธิภาพได้ด้วยซิลิกา
ENR-25, ENR-50	ท่อ, ข้อต่อ และสายยาง	ทนทานต่อน้ำมัน
ENR-25, ENR-50	ดอกยางรถยนต์, พื้นยาง และพื้นรองเท้า	มีความต้านทานต่อการหมุนต่ำ
ENR-25, ENR-50	ป้องกันการสั่นของเครื่องและใช้งานกับเครื่องกล	การหน่วง

นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยหลายท่านสนใจนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ไปดัดแปรเป็นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เหลวเพื่อประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายขึ้น

ในปี ค.ศ. 1994 Derouet และคณะ [18] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซเหลว (ELNR) โดยใช้ระบบฟนิลไฮดราซีน/ออกซิเจน เพื่อใช้ในปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล และกรดเปอรฟอรมิกสำหรับใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน จากผลการสังเคราะห์พบว ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เหลวที่สังเคราะห์ได้มีหมูฟงกชันฟนิลไฮดราโซนและหมูฟงกชันคารบอนิลที่ตำแหนงปลาย และเมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับไดบิวทิลฟอสเฟตจะทำให้ได้สารที่สามารถลดการติดไฟได้ดี

ในปี ค.ศ. 2000 Phinyocheep และ Duangthong [19] ศึกษาการเตรียมยางเหลวใหมีหมูฟงกชันที่วองไว โดยการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซเหลว ซึ่งสามารถเตรียมได ในสภาวะน้ำยางหรือลาเทกซ์ โดยการนำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (deproteinized natural rubber) มาทำปฏิกิริยากับกรดเปอรฟอรมิกสำหรับใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน และกรดเปอรไอโอดิก สำหรับปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล จากการสังเคราะห์ทำให้ได ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมูอัลดีไฮด และคีโตนที่ตำแหนงปลาย และมีหมูอิพ็อกไซดบนสายโซโมเลกุลจากนั้นจึงทำปฏิกิริยาออกซิไดซเพื่อเปลี่ยนหมูอัลดีไฮดให เปนหมูคารบอกซิลที่ตำแหนงปลายโดยการใชไฮโดรเจนเปอรออกไซด เพื่อใช้เป็นสารตั้งต นในการเตรียมพอลิเมอร์ เช่น พอลิยูริเทนโฟม นอกจากนี้การนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เหลวมาทำปฏิกิริยากับอะคริเลทมอนอเมอร์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเกิดการเชื่อมขวางภายใต้การฉายแสงยูวี ดังนั้นจึงสามารถนำวัสดุที่ได้นี้ไปประยุกต์ใช้ในงานสารเคลือบที่บ่มด้วยรังสียูวีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอะคริเลท (acrylation) ในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เหลว [20]

2.3 สารตัวเติมในยาง (Filler for rubber)

สารตัวเติมจัดเป็นสารเติมแต่ง (additive) ที่สำคัญที่สุดในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากสารตัวเติมเป็นวัสดุที่มีราคาถูก เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ ซึ่งค่อนข้างมีราคาแพง สารตัวเติมสามารถใช้ผสมเข้าไปในยางเพื่อเพิ่มปริมาณของยางผสมสูตรหรือผลิตภัณฑ์ยาง กล่าวคือ ช่วยในการลดต้นทุนในการผลิตนั่นเอง นอกจากนี้สารตัวเติมบางชนิดยังช่วย “เสริมแรง” (reinforcement) ให้กับยางได้อีกด้วย โดยจะช่วยให้พอลิเมอร์ที่ผสมกับสารเสริมแรงนี้มีความแข็งแรงสูงขึ้น มากไปกว่านั้นสารตัวเติมบางชนิดสามารถทำให้ยางผสมสูตรมีความแข็งแรงมากขึ้นกว่า 10 เท่า ดังนั้นสารตัวเติมชนิดเสริมแรงจึงเป็นที่นิยมและยังมีการใส่สารตัวเติมปริมาณมาก (ประมาณร้อยละ 50-80 โดยน้ำหนัก) สารตัวเติมสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

2.3.1 สารตัวเติมชนิดเสริมแรง (reinfocing filler) ช่วยทำหน้าที่ลดต้นทุนการผลิตและทำหน้าที่ช่วยเสริมแรงทำให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์เพิ่มสูงขึ้นด้วย สารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่สำคัญในอุตสาหกรรมยาง ได้แก่ คาร์บอนแบล็คหรือเขม่าดำ (carbon black) ซิลิกา (silica) ฯลฯ

2.3.2 สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรง (non-reinforcing filler) ช่วยทำหน้าที่เพิ่มปริมาณหรือลดต้นทุนการผลิตอย่างเดียว ไม่ช่วยเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรงได้แก่ ดินขาว (Kaolin หรือ clay) แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ฯลฯ [2]

คาร์บอนแบล็คและซิลิกาต่างก็เป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมยาง เพราะการเติมสารตัวเติมดังกล่าวลงไปในยางจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางให้ดีขึ้น โดยเฉพาะค่าความแข็ง (hardness) โมดุลัส (modulus) ความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) และความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) เป็นต้น ปัจจุบันเขม่าดำได้รับการนำมาใช้เป็นสารตัวเติมชนิดเสริมแรงมากที่สุดในโรงงานอุตสาหกรรมยาง ทั้งนี้เนื่องจากเขม่าดำเสริมแรงให้แก่ยางได้ดี มีราคาถูก และผสมให้เข้ากันได้ดีกับยางจึงส่งผลให้ง่ายต่อกระบวนการผลิต อย่างไรก็ตามคาร์บอนแล็คยังมีข้อจำกัดในด้านการนำไปใช้งาน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ใช้คาร์บอนแบล็คเป็นสารตัวเติมจะมีสีดำ ด้วยเหตุนี้คาร์บอนแบล็คจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นสารตัวเติมในการทำผลิตภัณฑ์บางประเภทที่ต้องการทั้งสมบัติที่ดีและความมีสีสันในตัว

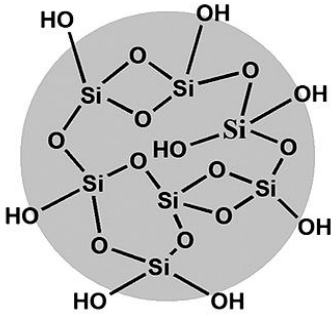
ในงานวิจัยนี้สนใจใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเนื่องจากซิลิกามีประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวเติมสีไม่ดำชนิดอื่นๆ [21] เนื่องจากซิลิกามีขนาดอนุภาคที่เล็ก ข้อดีของซิลิกา คือ จะช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของยาง ได้แก่

- เพิ่มความต้านทานการฉีกขาด (tear strength)
- เพิ่มความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance)
- เพิ่มการยึดเกาะ (adhesion)
- เพิ่มความแข็ง (hardness)
- การแห้งผิว (drying)

ส่วนใหญ่การนำซิลิกาไปใช้งานนั้นจะนิยมใช้สารคู่ควบ (coupling agents) เช่น สารประกอบไซเลน (silane coupling agent) เคลือบผิวของอนุภาคซิลิกา เพื่อเพิ่มความแข็งแรงในการยึดเกาะ ช่วยทำให้ยางมีสมบัติที่ดีขึ้น [16]

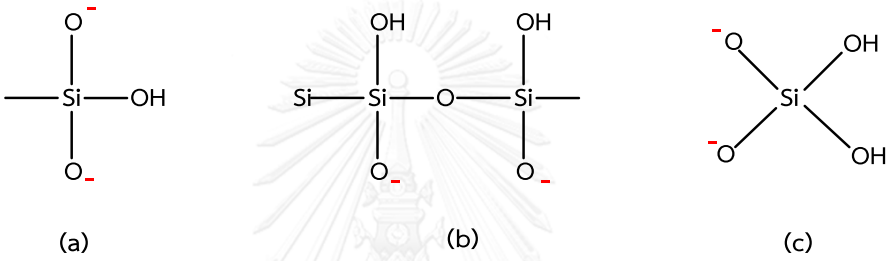
2.4 ซิลิกา (Silica)

ซิลิกาหรือหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นสารประกอบของซิลิกอนและออกซิเจน มีลักษณะเป็นผลึกไม่มีสีหรือเป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่นและรส ส่วนใหญ่จะพบมากในดินและหิน ซิลิกาเป็นธาตุที่พบมากเป็นอันดับสองบนเปลือกโลกรองจากออกซิเจน และถูกนำมาใช้ประโยชน์ได้ในหลายด้าน เช่น เป็นสารดูดซับความชื้น เป็นสารเพิ่มความเงา เป็นส่วนผสมของวัสดุก่อสร้าง และใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ ซิลิกาเป็นสารตัวเติม (filler) ที่ได้มาจากธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ สมบัติของซิลิกาขึ้นกับขนาดของอนุภาคและพื้นผิว ปริมาณน้ำในโครงสร้าง (extent of hydration) และสมบัติทางกายภาพ เช่น ค่ากรดด่าง (pH) องค์ประกอบทางเคมี การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption)



รูปที่ 2.9 อนุภาคซิลิกา

เนื่องจากซิลิกาประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและออกซิเจน ดังนั้นจึงมีหมู่ไซลานอล (silanol group, -Si-OH) ชนิดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 บนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกา ซึ่งปริมาณหมู่ไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกานี้จะส่งผลโดยตรงต่อปริมาณน้ำที่สามารถเกาะติดพื้นผิว และส่งผลต่อความเป็นกรดของซิลิกาด้วย จากสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic) เนื่องด้วยความมีขั้วของซิลิกาทำให้สารตัวเติมชนิดนี้มีประสิทธิภาพ ในการเสริมแรงได้ดีในยางที่มีขั้ว ได้แก่ ยางคลอโรพรีน (CR) หรือยางไนไตรล์ (NBR) มากกว่ายางที่ไม่มีขั้ว เช่น ยางเอสบีอาร์ (SBR) และยางธรรมชาติ (natural rubber)



รูปที่ 2.10 หมู่ฟังก์ชันจองไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา (a) isolated silanol group (b) vicinal silanol group และ (c) geminal silanol group [2]

2.4.1 ซิลิกาธรรมชาติ (Natural Silica)

ซิลิกาธรรมชาติได้จากหลายแหล่งด้วยกัน ได้แก่ ทราย (sand) ควอร์ตซ์ (quartz) เพอร์ไลต์ (perlite) ไตรโพลิ (tripoli) ไดอะตอมเมเชียสเอิร์ต (diatomaceous earth) และขี้เถ้าจากแกลบ (rice hull ash) ซึ่งซิลิกาที่ได้แต่ละชนิดจะมีความหนาแน่น ปริมาณผลึก ขนาดของผลึก และความแข็งที่แตกต่างกัน โดยคลอร์ตซ์จะมีความแข็งมากที่สุด (Mohs hardness = 7) ในขณะที่ไดอะตอมเมเชียสเอิร์ตจะมีอนุภาคที่อ่อนที่สุด ซึ่งก่อนจะนำไปใช้เป็นฟิลเลอร์ในพอลิเมอร์ ต้องนำซิลิกาธรรมชาติเหล่านี้ไปบดจนมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1-10 ไมโครเมตรก่อน [22]

เนื่องจากอนุภาคของควอร์ตซ์แข็งมากจึงสามารถขัดสีแม่แบบหรือเครื่องจักรได้ (อนุภาคควอร์ตซ์ยิ่งหยาบยิ่งขัดสีสูง) ดังนั้นส่วนใหญ่จะนำคอร์ตซ์ไปใช้ในกรณีที่มีการขึ้นรูปเป็นแบบระบบของเหลว เช่น การหล่อ (casting) ผลิตภัณฑ์จากอิพ็อกซีเรซิน และพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น (ความทนต่อแรงอัดและความทนต่อแรงอัดโค้งเพิ่มขึ้น)

2.4.2 ซิลิกาสังเคราะห์ (Synthetic Silicas)

ซิลิกาสังเคราะห์เตรียมได้จากการนำซิลิกาไฮโดรเจล (silica hydrogel) มาขจัดน้ำออก (ซิลิกาไฮโดรเจลได้มาจากปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมซิลิเกตและกรด) ซิลิกาที่ได้เรียกว่า precipitated silica ซึ่งมีขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.02-0.1 ไมโครเมตร และมีความหนาแน่นเท่ากับ 2.0 กรัม/ซม^3

$$Na_2O.3.3SiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 3.3SiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O$$

นอกจากนี้อาจเตรียมซิลิกาสังเคราะห์ได้จากการเผาซิลิกอนเททระคลอไรด์ ($SiCl_4$) โดยใช้อุณหภูมิสูงพร้อมทั้งเป่าอากาศและไฮโดรเจนเข้าไปด้วย ซิลิกาที่ได้เรียกว่า pyrogenic silica หรือ fumed silica ซึ่งจะมีอนุภาคที่ละเอียดมาก (ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.007-0.05 ไมโครเมตร) และมีความหนาแน่นเท่ากับ 2.2 กรัม/ซม^3 ปฏิกิริยาการเตรียมสามารถแสดงได้ดังนี้

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

$$2H_2 + O_2 + SiCl_4 \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

ซิลิกาชนิดตกตะกอน (precipitated silica) สามารถเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาของสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) กับกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) หรือของผสมของคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide) และกรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) ภายใต้สภาวะที่เป็นเบส ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$Na_2O.n.SiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow n.SiO + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$Na_2O.n.SiO_2 + CO_2 \longrightarrow n.SiO + Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

ซิลิกาสังเคราะห์มีโครงสร้างอสัณฐานเมื่อนำมาใช้กับพลาสติจะเสริมความแข็งแรงให้กับพลาสติกช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางรูปร่างที่อุณหภูมิสูง ช่วยลดการหดตัวและการเกิดรอยแตก

ช่วยเพิ่มสมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้า ทำให้พลาสติกมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น และช่วยเพิ่มความทนทานต่อการขีดข่วน (scratch resistance) และนอกจากนี้ยังใช้ซิลิกาชนิดนี้เป็นสารกันติดและสารทำให้ลื่น (release agent) ด้วย เนื่องจาก pyrogenic silica มีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับราคาของพลาสติกส่วนใหญ่ ดังนั้นจึงไม่ค่อยนำซิลิกาชนิดนี้มาใช้เป็นฟิลเลอร์ และจากการที่ pyrogenic silica มีอนุภาคที่ละเอียดมากทำให้สามารถเพิ่มความหนืดให้กับของเหลวทุกประเภท การนำซิลิกาชนิดนี้มาใช้ประโยชน์ ได้แก่ ใช้เป็นสารข้น (thickening agent) หรือสารเพิ่มทิกโซโทรปีให้กับพอลิเมอร์ที่การขึ้นรูปหรือการใช้งานจำเป็นต้องให้ความหนืดของระบบสูง

2.4.3 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง

ปัจจุบันซิลิกาชนิดที่นิยมนำมาใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมยาง คือ ซิลิกาชนิดตกตะกอน (precipitated silica) ซึ่งแบ่งออกได้เป็นหลายเกรด ซิลิกาแต่ละเกรดจะแตกต่างกันตามขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle size) หรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) โดยทั่วไปซิลิกาเกรดที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิเล็กหรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะช่วยเสริมแรงให้แก่ยางได้ดีกว่าซิลิกาเกรดที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิใหญ่หรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ ปัจจัยสำคัญอีกประการที่มีอิทธิพลต่อการเสริมแรงของซิลิกา คือ ลักษณะทางเคมีของพื้นผิวซิลิกา (surface chemistry) เพราะซิลิกาทุกเกรดที่นำมาใช้เป็นสารตัวเติมในยางล้วนแล้วแต่มีหมู่ไซลานอล (Si-OH) ที่พื้นผิวในปริมาณมาก หมู่ไซลานอลนี้จะทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกัน (filler-filler interaction) ทำให้ซิลิกาอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่เรียกว่าแอกโกลเมอเรต (agglomerate) อย่างเหนียวแน่น เพราะแรงดึงดูดที่ยึดกลุ่มก้อนของซิลิกาเข้าด้วยกัน คือ พันธะไฮโดรเจน (H-bond) ซึ่งมีความแข็งแรงค่อนข้างมาก ด้วยเหตุนี้ซิลิกาจึงกระจายตัวในยางได้ยาก สำหรับกรณีที่เติมซิลิกาลงไปในยางปริมาณค่อนข้างมาก กลุ่มก้อนของซิลิกาก็จะเข้ามาอยู่ใกล้กันมากจนทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาด้วยกัน เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า “โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติม” (filler-filler network) ทำให้มีความหนืดสูงขึ้นส่งผลให้กระบวนการผลิตเป็นไปด้วยความลำบากและทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการผลิตมากยิ่งขึ้น ปัญหาดังกล่าวแก้ไขได้โดยการเตรียม ‘อินซิทู’ซิลิกาโดยกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) โดยใช้เตตระเอทอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane, TEOS) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ส่งผลให้ ‘อินซิทู’ ซิลิกาที่เตรียมได้สามารถกระจายตัวได้ดีมากขึ้นในเนื้อยาง [23]

2.5 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) [24-26]

กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการผลิตที่มีประโยชน์ในการผลิตเซรามิกและแก้ว เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวก ในหลายปีที่ผ่านมากระบวนการนี้ได้รับการพัฒนาและปรับปรุงอย่างรวดเร็วเนื่องจากสามารถใช้เตรียมสารระหว่างสารอินทรีย์ (organic) และสารอนินทรีย์ (inorganic) ได้ กระบวนโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนอนุภาคคอลลอยด์ในของหลวที่เรียกว่า “sol” ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน ไปเป็นของแข็งที่เรียกว่าเจล “gel” โดยเกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (polycondensation) ได้เป็นสารที่มีโครงสร้างที่เรียกว่า wet structure เจลที่เกิดขึ้นจะมีโครงร่างตาข่ายที่มีรูพรุนอยู่ภายในของเหลว กระบวนการเกิดเจล (gelation) เริ่มต้นจากการรวมกลุ่มกันของอนุภาคคอลลอยด์ ได้เป็นลักษณะที่เป็นกลุ่มก้อน (fractal cluster) จากนั้นจึงจะเกิดการเชื่อมโยงกันของ fractal cluster ได้เป็นโครงร่างตาข่าย หลังจากนั้นจะทำให้แห้งโดยการระเหยเอาตัวทำละลายออกจะได้เป็นสารที่เรียกว่า xerogel ถ้าระเหยตัวทำละลายที่ supercritical condition จะได้สารที่เรียกว่า aerogel ซึ่ง silica aerogel ที่ได้จะมีซิลิกาน้อยกว่า 2% และอีก 98 % ที่เหลือจะเป็นอากาศ ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อโลหะ อุณหภูมิ ค่ากรด-ด่าง และตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการควบคุมปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ หากอยู่ในสภาวะที่ต่างกันจะส่งผลให้ได้โซลและเจลที่มีโครงสร้างและสมบัติที่แตกต่างกันด้วย กระบวนการโซล-เจล มีปฏิกิริยาที่สำคัญ 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ hydrolysis, water condensation และ alcohol condensation แสดงดังต่อไปนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

hydrolysis : $M – O - R + H_2O \longrightarrow M - OH + R - OH$

water condensation : $M - OH + HO - M \longrightarrow M - O - M + H_2O$

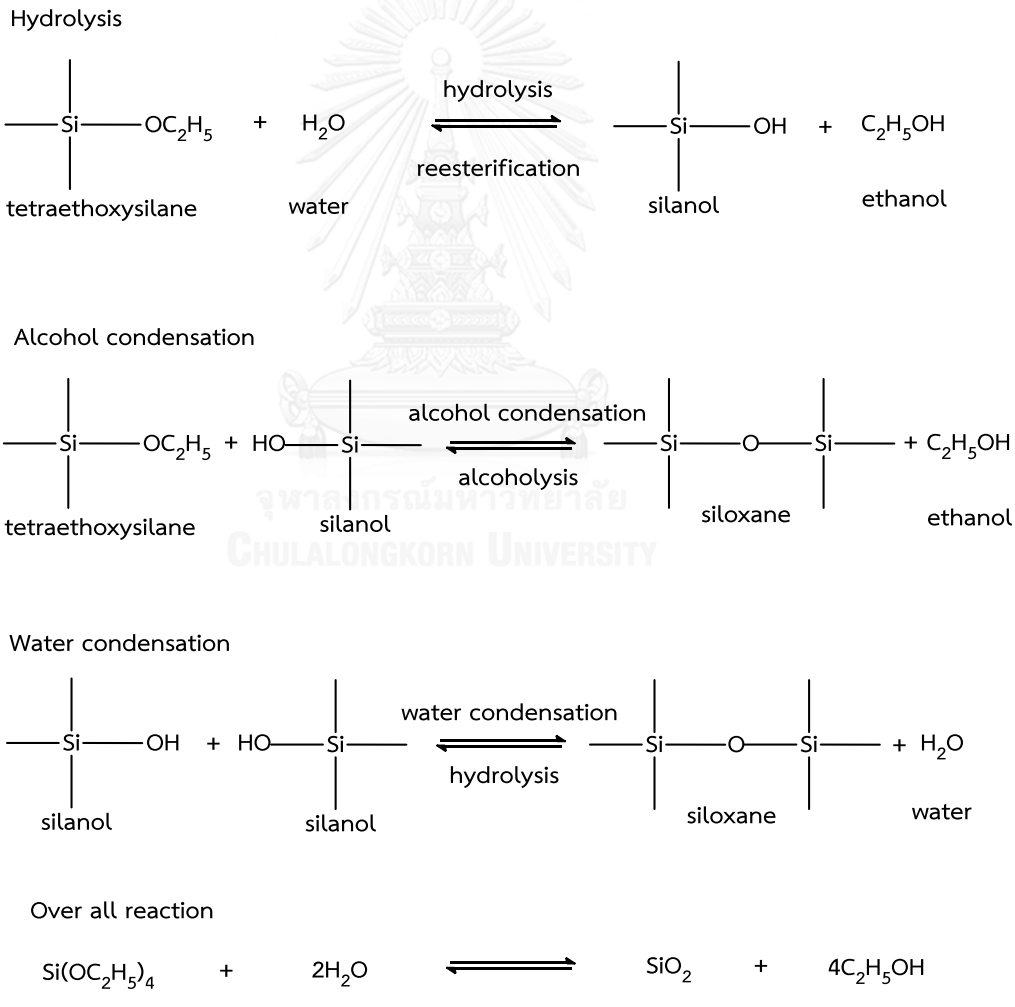
alcohol condensation : $M - O - R + HO - M \longrightarrow M - O - M + R - OH$

เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทน Alkoxyl group

ขั้นตอนแรกในการทำโซล-เจล คือ การผสมสารตั้งต้น (precusor) กับน้ำ ส่วนใหญ่สารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการโซล-เจล นิยมใช้สารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ดี ได้แก่ ซิลิกอนอัลคอกไซด์ซึ่งเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีความบริสุทธิ์

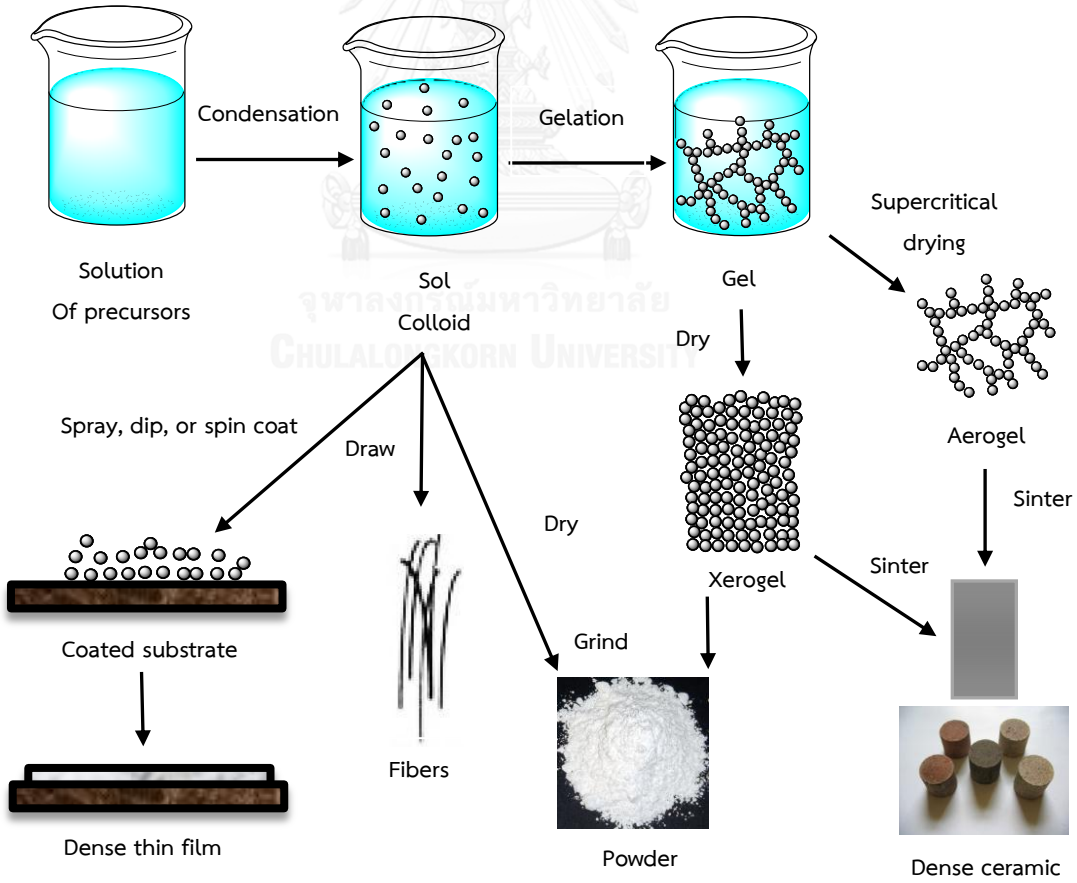
สูง ได้แก่ tetraethoxysilane (TEOS), tetramethoxysilane (TMOS) และ tetrapropoxysilane (TPOS) ส่วนอัลคอกไซด์ชนิดอื่นที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการโซล-เจล ได้แก่ เตตระไอโซโพรพอกซีไทเทเนียม (tetraisopropoxy titanium) และ ไตรไอโซโพรพอกซีไทเทเนียม

สารตั้งต้น (precusor) สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำได้ภายใต้สภาวะกรดหรือเบสก็ได้ และในขณะเดียวกันก็จะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (water condensation reaction หรือ alcohol condensation reaction) หลังจากนั้นสารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันต่อไปจนกลายเป็น silica network อยู่ในสภาวะที่เรียกว่า “gel” เรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่าปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน สมการการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.11 สมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชัน (polycondensation)

ในกระบวนการผลิตทั้งจากสภาวะที่เป็นโซลและเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น fiber, aerogel, xerogel, powder, และ coating film (รูปที่ 2.12) การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น ผงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และวัตถุก้อน เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น แก้วซิลิกา สารเคลือบป้องกันการสึกกร่อน สารเคลือบเพื่อการสะท้อนแสง และการเกาะติดผิวของน้ำ ซึ่งเทคนิคโซล-เจล มีประโยชน์ในการผลิตสารที่มีลักษณะเฉพาะตัวหรือสารที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากเทคนิคโซล-เจล เป็นการเตรียมสารหรือวัสดุในระดับโมเลกุลจึงทำให้สามารถกำหนดคุณสมบัติตามที่ต้องการได้ง่าย เป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมเคมี เทคโนโลยีพลังงาน อุตสาหกรรมรถยนต์ และอุตสาหกรรมเซรามิก การนำเทคโนโลยีโซล-เจล มาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้อง สามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการไปจนถึงระดับอุตสาหกรรม ซึ่งตอบสนองความต้องการของผู้บริโภคได้อย่างแท้จริง



รูปที่ 2.12 กระบวนการโซล-เจล

2.6 สีอิมัลชัน (emulsion paints)

2.6.1 องค์ประกอบของสีอิมัลชัน

2.6.1.1 ผงสี (Pigment) เป็นสารที่ให้สีและมีความสามารถในการปิดบังพื้นผิวหรือกำลังซ่อนแสง (hiding power) ผงสีอาจเป็นสารประกอบอินทรีย์หรืออนินทรีย์ก็ได้

2.6.1.2 สารยึด (binder) หรือสิ่งนำสี คือ สารที่ทำหน้าที่ยึดประสานอนุภาคของสารประกอบในสีเข้าไว้ด้วยกันให้เกิดเป็นฟิล์มของสีติดแน่นกับพื้นผิวที่ถูกเคลือบ

2.6.1.3 ตัวทำละลาย (solvent) มีหน้าที่ช่วยปรับความหนืดของสี เพื่อให้เหมาะต่อการผลิตหรือเพื่อให้สะดวกต่อการใช้งาน

2.6.1.4 สารเติมแต่งเป็นสารที่เติมลงไปในสีเพียงเล็กน้อยเพื่อช่วยให้สีมีสมบัติพิเศษ เช่น ทำให้สีแห้งเร็วขึ้น ทำให้แม่สีกระจายดีขึ้น ทำให้สีไม่ขึ้นรา เป็นต้น

สีอิมัลชันเป็นสีที่มีสิ่งนำสีเป็นอิมัลชันของสารยึดกับน้ำอาจเรียกสีอิมัลชันว่า สีลาเทกซ์ (latex paint) หรือสีพลาสติก (plastic paint) ซึ่งเป็นระบบที่ประกอบด้วยของเหลว 2 เฟส ที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ของเหลวเฟสหนึ่งจะถูกกระจายหรืออิมัลซิฟายในลักษณะของหยดเล็กๆ อยู่ในของเหลวอีกเฟสหนึ่ง ของเหลวเฟสหลังนี้จะล้อมรอบหยดเล็กๆ ของของเหลวเฟสแรกทุกหยด และเรียกของเหลวเฟสแรกนี้ว่า “เฟสภายใน” (internal, inner or disperse phase) ส่วนของเหลวเฟสหลังเรียกว่า “เฟสภายนอก” (external, outer or continuous phase or dispersion medium) ของเหลวทั้งสองเฟสจะไม่ละลายหรือละลายซึ่งกันและกันเพียงบางส่วนเท่านั้น ในกรณีของสีอิมัลชันน้ำจะเป็นของเหลวเฟสหนึ่ง ส่วนของเหลวอีกเฟสหนึ่งคือสารยึด

สีอิมัลชันแบ่งออกเป็น 2 ชนิด ตามเฟสภายใน ได้แก่ ชนิดน้ำมันในน้ำ (oil-in-water) หรือ O/W emulsion ซึ่งประกอบด้วยน้ำมันหรือสารอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ละลายน้ำเป็นเฟสภายใน และชนิดน้ำในน้ำมัน (water-in-oil) หรือ W/O emulsion ซึ่งประกอบด้วยน้ำเป็นเฟสภายใน ซึ่งในการตรวจสอบอิมัลชันว่าเป็นชนิด O/W หรือ W/O นั้นดูด้วยตายาก เพราะอิมัลชันทั้งชนิด O/W หรือ W/O จะมีสีขาวขุ่นเหมือนกัน แต่สามารถตรวจสอบได้ดังนี้

(1) การทดสอบเจือจาง (dilution test) เป็นวิธีการตรวจที่ทำได้ง่ายที่สุดเนื่องจากสามารถทำให้อิมัลชันทั้งหลายเจือจางได้โดยตรงด้วยของเหลวซึ่งเข้าได้กับเฟสภายนอก อิมัลชนิด O/W จะสามารถทำให้เจือจางได้ด้วยน้ำ แต่จะไม่สามารถทำให้เจือจางได้ด้วยน้ำมันหรือไวท์สปิริต ในขณะเดียวกันกันอิมัลชันชนิด W/O ก็จะสามารถทำให้เจือจางได้ด้วยน้ำมัน แต่ไม่สามารถทำให้เจือจางได้ด้วยน้ำ การทดสอบนี้สามารถทำได้โดยเติมอิมัลชันที่ต้องการทดสอบ 2-3 หยดลงในน้ำ ถ้าอิมัลชันแตกกระจายได้อย่างง่ายดายทำให้น้ำขุ่น ก็แสดงว่าอิมัลชันดังกล่าวเป็นชนิด O/W

(2) โดยการย้อมสี กล่าวคือ ถ้าเป็นอิมัลชันชนิด O/W จะสามารถย้อมสีได้อย่างทั่วถึงกันด้วยสีย้อมที่ละลายน้ำได้ ในทำนองเดียวกัน อิมัลชันชนิด W/O จะสามารถย้อมสีได้อย่างสม่ำเสมอด้วยสีย้อมที่ละลายในน้ำมันได้

(3) โดยการตรวจสอบสภาพนำไฟฟ้า กล่าวคือ อิมัลชนิด O/W จะนำไฟฟ้าได้ดีกว่าชนิด W/O มาก โดยปกติต้องใส่สารอิมัลซิฟาย (emulsifying agent หรือ emulsifier) ในอิมัลชันด้วยเพื่อให้เกิดอิมัลชันที่ถาวร ซึ่งสารอิมัลซิฟายส่วนใหญ่จะเป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant)

2.6.2 ชนิดของสารยึดที่ใช้ในสีอิมัลชัน

ในระยะแรกสีลาเทกซ์ หมายถึง สีอิมัลชันที่ทำจากสไตรีน-บิวตะไดอีนโคพอลิเมอร์ แต่ปัจจุบันสีลาเทกซ์อิมัลชัน หมายถึง สีอิมัลชันทุกชนิดที่ทำจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ อาจนิยามสีลาเทกซ์ว่า เป็นสีอิมัลชันชนิด W/O ซึ่งสารยึดประกอบขึ้นด้วยสารละลายในน้ำของพอลิเมอร์ที่ได้จากกรรมวิธีอิมัลชัน พอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว สารยึดในสีอิมัลชันมี 3 ชนิด คือ สไตรีน-บิวตะไดอีนโคพอลิเมอร์ พอลิไวนิลแอซีเตตทั้งชนิดโฮโมพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ และอะคริลิกพอลิเมอร์ทั้งชนิดโฮโมพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์

2.6.2.1 สไตรีน-บิวตะไดอีนลาเทกซ์ (styrene-butadiene latex)

โคพอลิเมอไรเซชันระหว่างสไตรีนและบิวตะไดอีนจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งต่างกัน แล้วแต่อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ทั้งสอง ในการทำยางสังเคราะห์ GRS ปริมาณของบิวตะไดอีนจะต้องมีมาก (ประมาณร้อยละ 75 โดยน้ำหนัก) แต่ถ้าเป็นสีอิมัลชันจะต้องมีปริมาณสไตรีนมาก (สไตรีน : บิวตะไดอีนเท่ากับ 60:40 ถึง 67:33) บิวตะไดอีนจะทำหน้าที่เป็นพลาสติไซเซอร์ภายใน ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องใส่พลาสติไซเซอร์ภายนอก สีอิมัลชันที่ทำจากสไตรีน-บิวตะไดอีนโคพอลิเมอร์ จะมีความทนทานต่อเคมีภัณฑ์ต่างๆ ได้ดี แต่เนื่องจากในโครงสร้างยังมีความไม่อิ่มตัว สีอิมัลชันจึงมีจุดอ่อนอยู่หลายประการ เช่น ไม่ทนต่อออกซิเจนโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเลต ดังนั้นสีอิมัลชันชนิดนี้จึงไม่เหมาะที่จะใช้เคลือบภายนอก เนื่องจากจะร่วนหลุดล่อนและเหลือง

2.6.2.2 พอลิไวนิลแอซิเตตลาเทกซ์ (polyvinyl acetate latex)

การเตรียมพอลิไวนิลแอซีเตตลาเทกซ์จากไวนิลแอซีเตตมอนอเมอร์จำเป็นต้องใส่สารทำให้ข้น (protective colloids) ลงไปด้วย ซึ่งที่ใช้โดยทั่วไป ได้แก่ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ประมาณร้อยละ 2 ของปริมาณมอนอเมอร์ ดังนั้นสีลาเทกซ์ที่เตรียมขึ้นจะมีสมบัติขึ้นกับสารทำให้ข้นที่ใส่ลงไปด้วย โดยเฉพาะสมบัติการเปียกน้ำและทนน้ำ เนื่องจากพอลิไวนิลแอซีเตตมีโครงสร้างที่เป็นกิ่งก้านสาขา และเกิดการเชื่อมโยงได้บางส่วน ดังนั้นสีที่ทำจากพอลิไวนิลแอซีเตตจะมีแรงยึดกับผิวหน้าที่ดีและทำให้นอกจากจะใช้สีน้ำทาบ้านแล้วยังสามารถใช้พอลิไวนิลแอซีเตตเป็นกาวได้อีกด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับเป็นกาวในอุตสาหกรรมสิ่งทอและกระดาษ พอลิไวนิลแอซีเตตมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว จึงต้องใส่พลาสติไซเซอร์ในสีอิมัลชันที่ทำจากพอลิไวนิลแอซีเตตด้วยเพื่อให้เกิดฟิล์มที่ดีไม่เปราะ ซึ่งพลาสติไซเซอร์ที่นิยมใช้กันมาก คือ ไดบิวทิลฟทาเลต และไกลคอลพอลิไวนิลแอซิเตตจะกลายเป็นกรดเมื่อเก็บไว้นานๆ ทั้งนี้เนื่องจากเกิดไฮโดรไลซีส ปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขโดยการเติมด่าง เช่น แอมโมเนียลงไปเพื่อทำลายกรดที่เกิดขึ้น แต่ถ้าจะให้ดียิ่งขึ้นควรเติมเอกเทนเดอร์ที่เป็นด่าง เช่น โดโลไมต์ หรือวอลลาสโตไนต์ (wollasonite)

2.6.2.3 อะคริลิกอิมัลชัน (acrylic emulsion)

สามารถนำอนุพันธ์ของกรดอะคริลิกมาอิมัลซิฟายได้ง่ายโดยไม่จำเป็นต้องใส่สารทำให้ข้น เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์เหล่านี้สูงมาก ในการทำพอลิเมอไรเซชัน จึงต้องใส่สารริเริ่ม (innitiator) อย่างเช่น โพแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตในปริมาณต่ำ โดยปกติการพอลิเมอไรเซชันของ มอนอเมอร์เหล่านี้ จะให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (สูงถึงล้าน) ในการทำโคพอลิเมอไรเซชันของของผสมของอะคริลิกมอนอเมอร์ สามารถเตรียมโคพอลิเมอร์ซึ่งมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่างกัน และเตรียมโคพอลิเมอร์ซึ่งไม่ต้องการพลาสติไซเซอร์ภายนอกได้ ตัวอย่างเช่น “Rhoplex AC 34” ของบริษัท Rohm & Haas เป็นอิมัลชันซึ่งใช้เป็นสีทาภายนอกได้ดี สารตัวนี้เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลอะคริเลตและอัลคิลเมทาคริเลต นอกจากนี้ยังอาจโคพอลิเมอไรซ์อะคริลิกมอนอเมอร์ได้กับไวนิลแอซีเตต และอาจเตรียมเทอร์โพลิเมอร์ได้โดยใส่สไตรีนลงไปด้วย

2.6.3 สมบัติของสีอิมัลชัน สีอิมัลชันหรือสีลาเทกซ์มีอัตราการจำหน่ายในท้องตลาดที่ค่อนข้างสูง ทั้งนี้เนื่องจากสีอิมัลชันมีข้อดีหลายประการดังนี้ คือ

2.6.3.1 ทำให้เจือจางหรือเหลวได้ด้วยน้ำ

2.6.3.2 ทาง่ายเนื่องจากอนุภาคของสีอิมัลชันมีขนาดที่เล็ก

2.6.3.3 แห้งเร็วเกิดเป็นฟิล์มที่ไม่หลุดง่าย สีอิมัลชันจะแห้งภายใน 30 นาที ถึง 1 ชั่วโมง สามารถทาทับได้อย่างรวดเร็ว สิ่งที่ระเหยออกมาในขณะที่สีแห้งตัว คือ น้ำและมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ ซึ่งไม่มีกลิ่นรุนแรง นอกจากนี้ยังไม่มีอันตรายจากการติดไฟ

2.6.3.4 ทาได้เรียบโดยง่าย แม้ในผิวหน้าที่มีรูพรุน

2.6.3.5 สีอิมัลชันทนทานต่อด่างได้ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่ง สไตรีน-บิวตะไดอีนลาเทกซ์และอะคริลิคลาเทกซ์ แต่พอลิไวนิลแอซีเตตจะไฮโดรไลซ์กลายเป็นกรดได้ง่าย ดังนั้นจึงมีความทนทานต่อด่างต่ำ

2.7 การผลิตสี (paint manufacture)

การผลิตสีในเชิงอุตสาหกรรม มีขั้นตอนดังนี้ คือ

(1) การผสม (premixing) เป็นการนำผงสีและส่วนประกอบที่เป็นของเหลว ได้แก่ สารยึด ตัวทำละลายหรือตัวกลางบางส่วนมาผสมเข้าด้วยกัน

(2) การบด (grinding) เป็นการทำให้อนุภาคของผงสีมีขนาดเล็กลงตามต้องการ ซึ่งจะเป็นผลให้ผงสีเกิดการเปียกและกระจายตัวได้ดี ในขั้นตอนนี้อาจมีการเติมส่วนประกอบที่เป็นของเหลวที่เหลือลงไปอีกหรือไม่ก็ได้

(3) การปรับความข้นเหลว (adjustment of consistency) โดยการเติมสารยึด สารเติมแต่งและตัวทำละลายที่เหลือลงไป

(4) เทียบสีของผลิตภัณฑ์ให้ได้ตรงตามสีมาตรฐาน

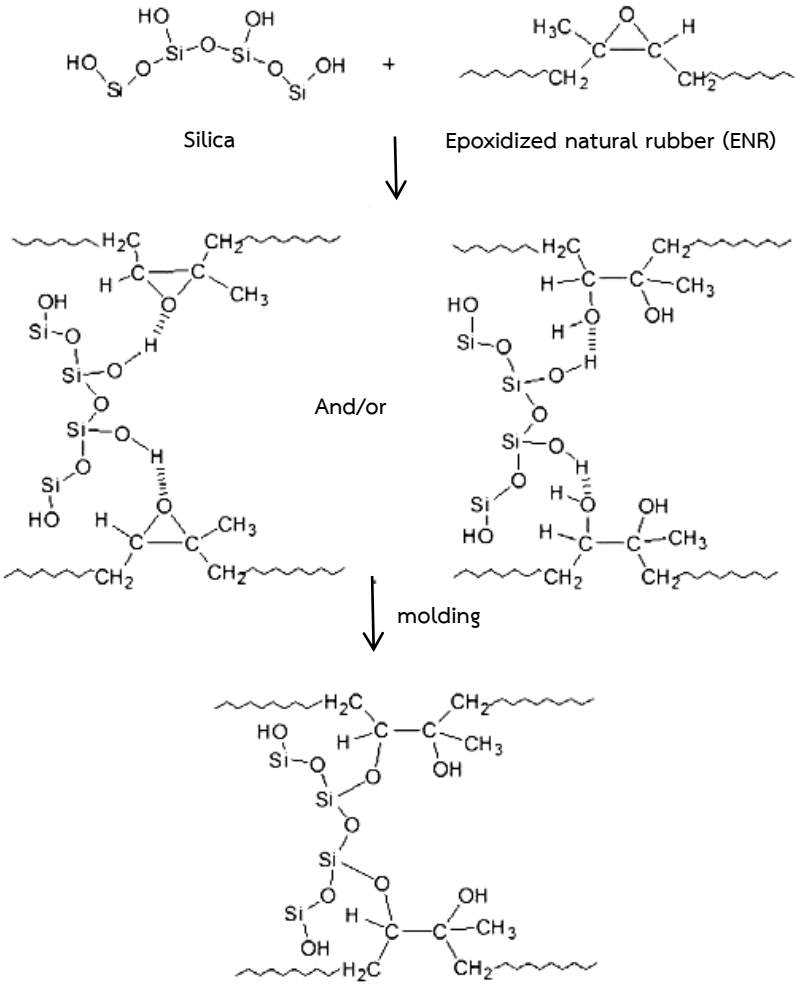
(5) ควบคุมคุณภาพ (quality control) ให้มีสมบัติต่างๆ ตรงตามมาตรฐานที่ระบุไว้

(6) บรรจุ (filling) ในภาชนะหรือกระป๋องที่มีขนาดต่างๆ ตามต้องการ [27]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

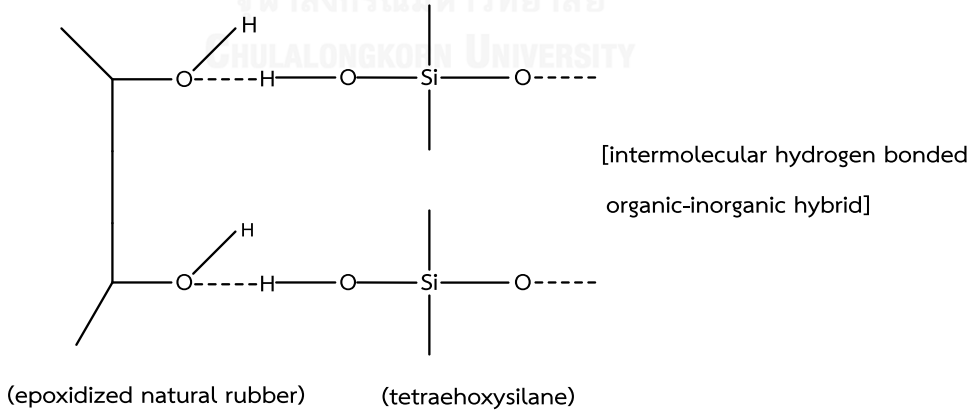
Sengloyluan K. และคณะ [28] ศึกษาคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติและใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ โดยเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10 38 และ 51 โมล ผ่านปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน ใช้เวลาในการดำเนินปฏิกิริยา 2 10 และ12 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นได้วิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิค ^{1}HNMR พบสัญญาณของโปรตอนบนคาร์บอนของวงอิพ็อกไซด์ที่ตำแหน่ง 2.70 ppm และสัญญาณของโปรตอนโอเลฟินของโมเลกุล cis-1,4-polyisoprene ที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่อิพ็อกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ นอกจากนี้คณะผู้วิจัยได้เตรียมคอมพอสิตยางธรรมชาติซึ่งประกอบไปด้วยสามสูตรด้วยกันคือ (1) คอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปราศจากยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์และปราศจากสารเชื่อมประสารไซเลน; บิส-3-ไตรเอธทอกซีไซลิล-โพรพิล เตตระซัลไฟด์ ;TESPTในองค์ประกอบ, (2) คอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาและมียางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ในสูตรแต่ปราศจากสารเชื่อมประสารไซเลน และ (3) คอมพอสิตของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ประกอบไปด้วยสารเชื่อมประสานไซเลนแต่ปราศจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ทั้งนี้ในการศึกษาคอมพอสิตทั้งสามสูตรเพื่อใช้เปรียบเทียบสมบัติการไหลและสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความหนืดของคอมพอสิตยางธรรมชาติ (mooney viscosity) ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ผลจากการศึกษาเรื่องความหนืดพบว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาในสูตรที่มียางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์เป็นองค์ประกอบและมีปริมาณหมู่อิพอกไซด์มากกว่าร้อยละ 10 โดยโมล คือ ENR-38 และ ENR-51 ช่วยทำให้ระบบมีค่าความหนืดที่ลดลงส่งผลให้ง่ายต่อกระบวนการผลิตและช่วยให้องค์ประกอบต่างๆ ในสูตรมีสภาพเข้ากันได้ง่ายขึ้น (compatibility) เช่นเดียวกับคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่มีสารเชื่อมประสานไซลอกเซน TESPT เป็นองค์ประกอบเนื่องจากเกิดอันตรกิริยาที่ดีขึ้นระหว่างหมู่อิพอกไซด์ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์กับหมู่ไซลานอล (Si-OH) บนพื้นผิวของซิลิกา ช่วยทำให้เพิ่มการกระจายตัวของซิลิกาในคอมพอสิตยางธรรมชาติได้ดีขึ้น จากผลการทดสอบเรื่องความทนต่อแรงดึงพบว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่มี ENR-38 และ ENR-51 เป็นองค์ประกอบ ช่วยปรับปรุงความทนทานต่อแรงดึงให้กับคอมพอสิตยางธรรมชาติ เมื่อเปรียบเทียบกับคอมพอสิตยางธรรมาติที่ปราศจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เป็นองค์ประกอบ ทั้งนี้ ENR-51 และเติมซิลิการ้อยละ 7.5 โดยน้ำหนัก ทำให้ได้ค่าความทนต่อแรงดึงสูงที่สุด เช่นเดียวกับผลจากการทดสอบหาค่ามอดูลัสสะสมที่ระดับความเครียดต่ำๆ

(payne effect) ENR-51 ที่ปริมาณร้อยละ 7.5 โดยน้ำหนัก ได้ค่ามอดูลัสสะสมต่ำที่สุด 20.60 ที่ระดับความเครียด 0.0083% ส่งผลให้ช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับซิลิกา (filler-filler interaction) ผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์สามารถเกิดผลึกได้เนื่องจากการยืดตัวได้เมื่อสภาพขั้วมากขึ้นส่งผลให้คอมพอสิตของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยมียางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้มีความทนแรงดึงสูงขึ้นตามปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อมีหมู่อิพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าการยืดตัวก่อนขาดลดลงเนื่องจากมีความเป็นผลึกต่ำลง กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และหมู่ไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 2.17 หมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกาเข้าจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ภายหลังการเปิดวงของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (oxirane ring) บนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์แล้วเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างโมเลกุลของซิลิกาและยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และอนุภาคซิลิกา

Bandyopadhyay A. และคณะ [29] ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างและสมบัติของคอมพอสิตยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยกระบวนการโซล-เจล ใช้เตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้น (precursor) คณะผู้วิจัยได้ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดอินซิทูซิลิกา ได้แก่ (1) ตัวทำละลาย ซึ่งประกอบไปด้วยตัวทำละลายสามชนิดด้วยกัน คือ เตตระไฮโดรฟูแรน คลอโรฟอร์ม และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (2) อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล และ (3) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน จากผลการทดลองพบว่าตัวทำละลายชนิดเตตระไฮโดรฟูแรนส่งผลให้เกิดอินซิทูซิลิกาจากการสังเคราะห์โดยกระบวนการโซล-เจล มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับคลอโรฟอร์มและคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ทั้งนี้เนื่องมาจากเตตระไฮโดรฟูแรนมีสภาพเข้ากับน้ำได้ดีกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าผลจากการใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายและใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 1:2 ทำให้เกิดอันตรกิริยาที่ดีระหว่างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และสารตัวเติมส่งผลให้อนุภาคของซิลิกาสามารถกระจายตัวได้ดีขึ้นที่อุณหภูมิห้อง และคอมพอสิตยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีสมบัติเชิงกลที่ดีกลไกการปฏิกิริยาสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sengloyluan K. และคณะ คือ เกิดการเปิดวงของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (oxirane ring) บนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์แล้วเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และอนุภาคซิลิกาดังแสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.14 อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และอนุภาคซิลิกา

Toshiaki Taniike และคณะ [30] ได้ศึกษาแนวทางใหม่เพื่อเตรียมพอลิโพรพิลีน(PP)/ซิลิกานาโนคอมพอสิต โดยการเตรียมจากปฏิกิริยาโซล-เจล ของซิลิกอนอัลคอกไซด์และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานวิทยาของนาโนซิลิกากับสมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ โดยการสังเคราะห์ซิลิกาขนาดนาโนด้วยการกักเก็บซิลิกาเอาไว้ในช่องว่างบริเวณโครงสร้างอสัณฐานของพอลิโพรพิลีนโดยอาศัยตัวกลางคือของเหลวคาร์บอนไดออกไซด์เหนือจุดวิกฤต (super critical CO_2) ที่อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 165 kg/cm^3 เพื่อช่วยให้ซิลิกอนอัลคอกไซด์สามารถซึมผ่านเข้าไปได้ภายในช่องว่างบริเวณโครงสร้างอสัณฐานของพอลิโพรพิลีนแล้วเกิดการบวมตัวขึ้นจากนั้นตามด้วยปฏิกิริยาโซล-เจล เพื่อให้เกิดอนุภาคนาโนซิลิกาขึ้น และถูกกักเก็บไว้ในช่องว่างส่วนอสัณฐานของพอลิโพรพิลีน ผลจากการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคโซล-เจล ทำให้ได้อนุภาคซิลิกาที่มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดีและทำให้ได้ขนาดอนุภาคน้อยกว่า 10 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีที่ไม่ได้กักเก็บอนุภาคซิลิกาเอาไว้บริเวณช่องว่างส่วนโครงสร้างอสัณฐานของพอลิเมอร์ คณะวิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แอมโมเนีย (NH_3) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ เตตระเมธทอกซีไซเลน (TMOS), เตตระเอธทอกซีไซเลน (TEOS), เตตระ-n-โพรพอกซีไซเลน (TPOS), เตตระ-n-บิวทอกซีไซเลน (TBOS) จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค SAXS (small Angle X-ray Scattering) เพื่อหามิติเรขาคณิตของอนุภาค (mass fractal dimension: D_m) เป็นการหาขนาดและการกระจายของอนุภาคนาโนที่เกาะกลุ่มกันจากการวิเคราะห์พบว่าปฏิกิริยาโซล-เจลที่ใช้ TMOS, TBOS, TEOS เป็นสารตั้งต้นและใช้กรดไฮโดรคลอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ TMOS และ TBOS ค่า D_m = 3.0, TEOS ค่า D_m = 2.8 และในปฏิกิริยาโซล-เจลที่ ใช้ TPOS เป็นสารตั้งต้นโดยใช้แอมโมเนีย (NH_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้มิติเรขาคณิตของอนุภาคที่น้อยที่สุด (D_m = 2.32) ทำให้ทราบว่ามิติเรขาคณิตของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyts) และสารตั้งต้น (precursor) ที่ใช้ในปฏิกิริยาโซล-เจล จากการศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบหาความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ผลทดสอบสามารถเรียงลำดับสารตั้งต้นที่ให้ค่าความทนต่อแรงดึงจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ TPOS>TEOS>TBOS>TMOS ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าสมเชิงกลของพอลิโพรพิลีนนาโนคอมพอสิตที่มีอนุภาคนาโนซิลิกาเป็นสารเสริมแรงมีความสัมพันธ์กับมิติเรขาคณิตของนาโนซิลิกา โดยสารเสริมแรงที่ให้ค่ามิติเรขาคณิตน้อยที่สุดจะทำให้ได้นาโนคอมพอสิตพอลิเมอร์ที่มีความทนต่อแรงดึงได้สูงสุด

A.S. Hashim และคณะ [23] สังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และเสริมแรงด้วยซิลิกา โดยใช้กระบวนการโซล-เจล ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้น (precursor) ใช้บิวทิลเอมีนเป็นตัวเร่งปฏิริยา ขั้นตอนแรกนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มาเคลือบด้วยอะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane, APS) แล้วตามด้วยการทำปฏิกิริยาโซล-เจล จากผลการสังเคราะห์พบว่าได้ปริมาณซิลิการ้อยละ 28 และอัตราการเปลี่ยน (conversion) ร้อยละ 60 และผลจากการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ผ่านกระบวนการโซล-เจล ส่งเสริมให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์มีความแข็งแรงมากกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์วัลคาไนซ์ทั่วไป ซึ่งสมบัติพลวัติ (dynamic mechanical properties) ค่าความเค้น (stress) และความเครียด (strain) ดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงพันธะระหว่างยาง ENR-APS กับซิลิกา ในกระบวนการโซล-เจล

Poompradub S. และคณะ [31] ศึกษาการเตรียมอินซิทูซิลิกาในสารละลายยางธรรมชาติผ่านกระบวนการโซล-เจลเพื่อแก้ไขปัญหาการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกาในตัวกลางยางธรรมชาติ โดยศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณการเกิดอนุภาค‘อินซิทู’ ซิลิกา พบว่าร้อยละของผลได้สูงสุดของ ‘อินซิทู’ ซิลิกาเท่ากับ 54 ส่วนในร้อยส่วน จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านได้ขนาดอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเท่ากับ 13-15 นาโนเมตร และอนุภาค ‘อินซิทู’ ซิลิกามีการกระจายตัวได้ดีในเนื้อยางธรรมชาติ จากงานวิจัยนี้พบว่าการเตรียม ‘อินซิทู’ ซิลิกาในสารละลายยางธรรมชาติโดยกระบวนการโซล-เจล มีข้อดีหลายประการ คือ ไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือด่าง ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีที่อุณหภูมิห้อง ใช้ระยะเวลาน้อยในการเกิดปฏิกิริยาและเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาสมบัติของยางคอมพอสิตที่เสริมแรงด้วย ‘อินซิทู’ ซิลิกา พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้ดีขึ้น เช่น ความทนต่อแรงดึง ความแข็ง ความทนต่อแรงกดอัด และความทนต่อการขัดถู นอกจากนี้ยังมีสมบัติความทนต่อความร้อนสูงกว่ายางคอมพอสิตที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้าซึ่งเป็นการผสมแบบดั้งเดิม (conventional mixing)

Hashim และคณะ [32] ศึกษาการนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เพื่อการประยุกต์เป็นสารยึดในกระดาษกาว (Pressure sensitive adhesives, PSAs) และศึกษายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล หรือ ENR-25 และ ENR-50 โดยศึกษาผลของการเติมสารตัวเติม (filler) ได้แก่ ซิงก์ออกไซด์ เคโอลิน แบเรียมคลอไรด์ ซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต และแมกนีเซียมออกไซด์ เมื่อพิจารณายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่ปริมาณ 40 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง พบว่า ENR-25 มีสภาพเข้ากันได้กับซิลิกามากกว่า ENR-50 จากนั้นเคลือบสารยึดเกาะบนกระดาษด้วยความหนา 120 ไมครอน แล้วทดสอบดึงลอกที่มุม 90 และ 180 องศา พบว่า ENR-25 ให้ค่าการติดแน่นที่ดีกว่า ENR-50 เนื่องจากยางธรรมชาติที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่สูงกว่าจะมีภาวะในการเปียกลดต่ำลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

วัตถุดิบ

น้ำยางข้นชนิด HA ที่มี 60.16 %DRC และปริมาณแอมโมเนีย 0.7% จากสถาบันวิจัยยางกรมวิชาการเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ประเทศไทย

สารเคมี	บริษัท/ผู้ผลิต
1. กรดฟอร์มิก 98% (AR grade)	Fisher Chemical ประเทศไทย
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 35% (AR grade)	Fisher Chemical ประเทศไทย
3. Terric 16A-16 (stabilizer)	CCM Chemical ประเทศมาเลเซีย
4. Imbentin (stabilizer)	Behn meyer chemical ประเทศไทย
5. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ($NaHCO_3$)	Qrec ประเทศนิวซีแลนด์
6. เมทานอล (AR grde) (Methanol)	RCI Lab scan ประเทศไทย
7. อะซิโตน (AR grade) (Acetone)	RCI Lab scan ประเทศไทย
8. เตตระเอทอกซีไซเลน (AR grade) (TEOS)	Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
9. Sodium Hexamethaphosphate	Air product and chemical ประเทศสหรัฐอเมริกา
10. Tylose H 15000 YP2 (thickener)	Shin Etsu ประเทศไทย
11. Falamine Plus (amine)	Falcon chemical สหรัฐอาหรับเอมิเรตส์
12. Orotan 1124 (dispersing agent)	Dow chemical ประเทศไทย
13. Carbowet DC-01 (wetting agent)	Air product and chemical อเมริกา
14. Tipure R-706 (TiO_2)	Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกา
15. Propylene Glycol	Dow chemical ประเทศไทย
18. Texanol (coalecing agent)	Eastman chemical สหรัฐอเมริกา
19. P-8201 (commercial binder)	Octagon chemical ประเทศไทย
20. Primal AC-808 (commercial binder)	Dow chemical ประเทศไทย
21. DAPRO (defoamer)	Deuchem chemical ประเทศจีน
22. Acrysol RM-825 (thickener)	Rohm & haas chemical ประเทศไทย

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์เครื่องแก้ว/เครื่องมือ

3.2.1 ขวดก้นกลม (round bottom) ขนาด 250 และ 500 มิลลิลิตร

3.2.2 กระบอกตวง (graduated cylinder) ขนาด 10 และ 100 มิลลิลิตร

3.2.3 บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 10, 50, 150, 250, 600 และ 1,000 มิลลิลิตร

3.2.4 กรวยกรอง (funnel)

3.2.5 เครื่องกวนผสมสารแบบให้ความร้อน (hot plate and magnetic stirrer) รุ่น C-MAG H ยี่ห้อ IKA พร้อมเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)

3.2.6 แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar) ขนาด 3, 4 และ 5 เซนติเมตร

3.2.7 หลอดหยดสาร (dropper)

3.2.8 จานเพาะเชื้อ (petri dish)

3.2.9 ตู้อบ (hot air oven)

3.2.10 เดซิเคเตอร์ (desiccator)

3.2.11 เครื่องชั่งสารทศนิยมสองตำแหน่ง (analtical balanc)

3.2.12 ใบพัดสำหรับผสมสูตรสี

3.2.13 แท่งปาดฟิล์ม (applicator)

3.2.14 ลูกกลิ้งขนแกะ (roller), แปรงทาสี (brush) และ ปืนพ่นสี (spray gun)

3.2.15 แผ่นกระจก (glass plate), แผ่นดีบุก (thin plate) และแผ่นกระเบื้อง

3.2.16 กระดาษแผ่นดำแผ่นขาว (Hiding power paper)

เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ในการทดลอง

3.2.17 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ของ Thermo scientific รุ่น Nicolet 6700 จากเมือง Illinois ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.18 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) ของ Mettler Teledo รุ่น DSC 1 STAR^{e} System จากเมือง Greifensee ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

3.2.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของ JEOL รุ่น JSM-6480LV จากเมือง Tokyo ประเทศญี่ปุ่น

3.2.20 เครื่องวัดความหนืด brookfield

3.2.21 เครื่องวัดสี (spectrophotometer) รุ่น Color-Eye^{R} 7000 ยี่ห้อ Macbeth

3.2.22 เครื่องวัดเงา (gloss meter) รุ่น micro-gloss 60 degree ยี่ห้อ BYK Gardner

3.2.23 เครื่องวัดค่ากรด-ด่าง (pH)

3.2.24 ถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะ

3.2.25 เครื่องวัดความแข็งของผิวแบบดินสอ (pencil hardness tester) รุ่น 720N จากบริษัท เอช.เจ.อุงเคิล (ประเทศไทย) จำกัด

3.2.26 เครื่องทดสอบการยึดเกาะ (cross cut)

3.2.27 เครื่องทดสอบการขูดขีด (scrape adhesion tester)

3.2.28 เครื่องทดสอบแรงกระแทก (tubular Impact tester)

3.2.31 เครื่องทดสอบการดัดโค้ง (conical mandrel tester)

3.3 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เพื่อใช้การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร [33]

3.3.1.1 นำน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia, HA) ความเข้มข้น 60 %DRC มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 20 %DRC

3.3.1.2 เติมสารช่วยทำให้น้ำยางมีความคงตัว (Imbentin หรือ Terric 16A-16) ปริมาณ 5 ส่วนใน 100 ส่วนของเนื้อยางแห้ง แล้วทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.3.1.3 เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75 โดยหยดกรดฟอร์มิก 98% ปริมาณ 6.97 กรัม ลงไปในนำน้ำยางข้นที่ผ่านการทำให้คงตัวแล้ว ใช้เวลาในการหยด 15-20 นาที ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส แล้วจึงหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 35% ปริมาณ 14.72 กรัม ใช้เวลาใน

การหยด 25-30 นาที ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ตลอดขั้นตอนการทดลองใช้ความเร็วรอบในการปั่นกวนประมาณ 60 รอบ/นาที โดยจะให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 30 นาที, 2 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง เพื่อให้ยางธรรมชาติเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันในระดับที่ต่างกัน 3 ระดับ คือ 10%, 30% และ 50% โดยเรียกยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ตามลำดับ (สูตรในการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75 และอัตราส่วนอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1) จากนั้นแบ่งยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้ออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งสำหรับใช้วิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ ส่วนที่สองเก็บใว้ในภาชนะปิด ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อนำไปใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรต่อไป

รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR)

ตารางที่ 3.1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR)						
ลำดับ	องค์ประกอบ (Ingredients)	อัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์				
		0.75:0.75	0.50:0.75	0.25:0.75	0.25:0.50	0.30:0.60
(1)	น้ำยางข้น (60% drc)	22.90	23.44	24.01	25.32	24.66
(2)	น้ำกลั่น (water)	45.79	46.88	48.02	50.63	49.31
(3)	สเตบิไลเซอร์	9.62	9.85	10.09	10.63	10.35
(4)	กรดฟอร์มิก 98%	6.97	4.76	2.44	2.57	3.00
(5)	H_2O_2	14.72	15.07	15.44	10.85	12.68
น้ำหนักรวม (total weight)		100	100	100	100	100

3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เพื่อใช้วิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

3.3.2.1 นำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้จากหัวข้อ 3.3.1 มาตกตะกอนทันทีด้วยเมทานอล 95 %v/v จากนั้นนำไปรีดเป็นแผ่นบางๆ และนำไปล้างด้วยน้ำสะอาดหลายๆ ครั้ง แล้วแช่แผ่นยางในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 5 % เป็นเวลา 3 นาที เพื่อทำให้เป็นกลาง จากนั้นล้างด้วยน้ำสะอาดอีกครั้ง

3.3.2.2 นำแผ่นยางที่เตรียมได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนแผ่นยางแห้งและมีน้ำหนักคงที่ ใช้เวลาในการอบแห้งประมาณ 4 วัน จากนั้นเก็บแผ่นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้ไว้ในเดสซิเคเตอร์ เพื่อนำไปวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

(1) วิธีการคำนวณการเติมกรดฟอร์มิกที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

การหาปริมาณการเติมกรดฟอร์มิกที่ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำยางข้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 20% DRC (น้ำยางข้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60% DRC เจือจางให้เป็นน้ำยางข้น 20% DRC (ด้วยการเติมน้ำกลั่น โดยงานวิจัยนี้ใช้น้ำยางข้น 60% DRC ปริมาณ 166.67 กรัม เติมน้ำ 333.33 กรัม มีเนื้อยางแห้ง 100 กรัม) การคำนวณแสดงดังนี้

โมลของหน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติ : โมลของกรดฟอร์มิก = 1.00 : 0.75

หน่วยไอโซพรีน (C_5H_8) มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 68 กรัม/โมล

หาจำนวนโมลของหน่วยไอโซพรีน = น้ำหนักยางแห้ง/มวลโมเลกุล

= 100 กรัม/68 กรัม/โมล

= 1.471 โมล

1 โมลของไอโซพรีนใช้กรดฟอร์มิก	0.75	โมล
ถ้า 1.471 โมลของหน่วยไอโซพรีนใช้กรดฟอร์มิก	(0.75 x 1.471)/1	โมล
	= 1.1033	โมล
กรดฟอร์มิก 1.1033 โมล คิดเป็น	(46 กรัม x 1.1033 โมล)/1	โมล
	= 50.75	กรัม

(2) วิธีการคำนวณการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

การหาปริมาณการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดฟอร์มิกในน้ำยางข้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 20% DRC (น้ำยางข้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60% DRC เจือจางให้เป็นน้ำยางข้น 20% DRC (ด้วยการเติมน้ำกลั่น โดยงานวิจัยนี้ใช้น้ำยางข้น 60% DRC ปริมาณ 166.67 กรัม เติมน้ำ 333.33 กรัม มีเนื้อยางแห้ง 100 กรัม) การคำนวณแสดงดังนี้

โมลของหน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติ : โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ = 1.00 : 0.75

หน่วยไอโซพรีน (C_5H_8) มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 68 กรัม/โมล

หาจำนวนโมลของหน่วยไอโซพรีน = น้ำหนักยางแห้ง/มวลโมเลกุล

= 100 กรัม/68 กรัม/โมล

= 1.471 โมล

1 โมลของไอโซพรีนใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	0.75	โมล
ถ้า 1.471 โมลของหน่วยไอโซพรีนใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	(0.75 x 1.471)/1	โมล
	= 1.1033	โมล
กรดฟอร์มิก 1.1033 โมล คิดเป็น	(34 กรัม x 1.1033 โมล)/1	โมล
	= 37.51	กรัม
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 35 กรัม คิดเป็น	100	กรัม
ถ้าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 37.51 กรัม คิดเป็น	(37.51 x 100)/35	กรัม
	= 107.17	กรัม

3.3.3 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล

3.3.3.1 นำน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.1 มาเติมน้ำกลั่น และค่อยๆ หยดเตตระเอทอกซีไซเลนลงไปในน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องในระบบปิด เพื่อให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง [34] เรียกสารที่ได้นี้ว่า “ ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร” ภาวะของโซล-เจล ที่ศึกษามีดังนี้ คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งแสดงไว้ดังตารางที่ 3.2, 3.3 และ 3.4

ตารางที่ 3.2 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะของปฏิกิริยาโซล-เจลที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75

สูตรที่	Isoprene : Formic : Hydrogenperoxide	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	Temp. (°C)	Reaction Time (hr)
(1)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	32.00 : 1	R.T.	24
(2)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	38.40 : 1	R.T.	24
(3)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	44.80 : 1	R.T.	24
(4)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	51.20 : 1	R.T.	24
(5)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	57.60 : 1	R.T.	24
(6)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	64.00 : 1	R.T.	24
(7)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	70.40 : 1	R.T.	24
(8)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	76.80 : 1	R.T.	24

ตารางที่ 3.3 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะของปฏิกิริยาโซล-เจลที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75

สูตรที่	Isoprene : Formic : Hydrogenperoxide	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	Temp. (°C)	Reaction Time (hr)
(1)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-10	0	(a)	-	-
(2)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-10	1	70.40 : 1	R.T.	24
(3)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-10	5	70.40 : 1	R.T.	24
(4)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-10	10	70.40 : 1	R.T.	24
(5)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-30	0	(a)	-	-
(6)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-30	1	70.40 : 1	R.T.	24
(7)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-30	5	70.40 : 1	R.T.	24
(8)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-30	10	70.40 : 1	R.T.	24
(9)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	0	(a)	-	-
(10)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	1	70.40 : 1	R.T.	24
(11)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	5	70.40 : 1	R.T.	24

หมายเหตุ ; (a) หมายถึง ไม่มีการเติมน้ำลงในน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

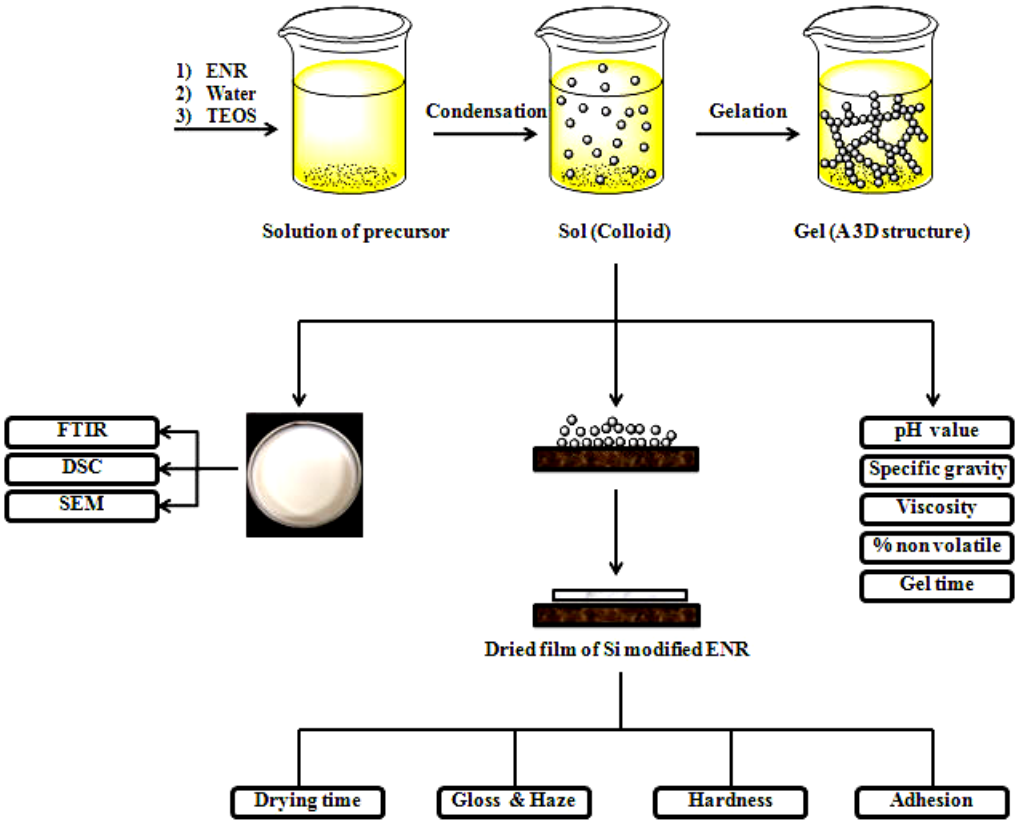
R.T. หมายถึง ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิห้อง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 3.4 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิ เพื่อหาภาวะของปฏิกิริยาโซล-เจลที่เหมาะสม โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.75 : 0.75

สูตรที่	Isoprene : Formic : Hydrogenperoxide	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	Temp. (°C)	Reaction Time (hr)
(1)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	70.40 : 1	R.T.	24
(2)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	70.40 : 1	40	24
(3)	1 : 0.75 : 0.75	ENR-50	10	70.40 : 1	50	24

3.3.3.2 นำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่ได้จากข้อ 3.3.2.1 แบ่งออกเป็นสามส่วน โดยนำส่วนที่หนึ่งใส่ลงในจานเพาะเชื้อ แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน เพื่อให้น้ำระเหย จากนั้นนำไปอบในตู้อบเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น ชั่งน้ำหนักตัวอย่างจนมีน้ำหนักคงที่แล้วนำไปเก็บไว้ในเดสซิเคเตอร์ เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรรวมทั้งวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางสัณฐานวิทยา ส่วนที่สองไปขึ้นรูปให้เป็นฟิล์มสารเคลือบผิว โดยนำไปเคลือบบนแผ่นกระจกที่สะอาด แล้วปาดฟิล์มด้วยความหนา 125 ไมครอน โดยใช้แท่งปาดฟิล์ม (film applicator) หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน เพื่อทดสอบสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ เวลาแห้งตัว (drying time) ความเงา (gloss) ความขุ่น (haze) ความแข็ง (hardness) และการติดแน่น (adhesion) ส่วนที่สามส่วนที่เป็นน้ำยางลาเทกซ์นำไปหาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ค่า pH เวลาเจล (gel time) ความหนืด (viscosity) ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) และปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหย (% non volatile) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (Si-modified ENR)

จากการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์โดยแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโมลของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และให้จำนวนโมลของหน่วยไอโซพรีนคงที่ ดังแสดงในตารางที่ 3.5 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันแล้ว นำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้ในแต่ละสูตรมาดัดแปรด้วย ซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1 และปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (เทียบกับปริมาณสารที่ไม่ระเหยหรือน้ำหนักยางแห้ง, d.r.c) เพื่อทดสอบเสถียรภาพความเป็นลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR/Si) จากการเปรียบเทียบเวลาที่ทำให้เกิดเจล (gel time) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ในแต่ละสูตร

ตารางที่ 3.5 ภาวะที่ใช้ศึกษาเสถียรภาพความเป็นลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร

สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR)						
ลำดับ	องค์ประกอบ (Ingredients)	อัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์				
		0.75:0.75	0.50:0.75	0.25:0.75	0.25:0.50	0.30:0.60
(1)	น้ำยางข้น (60% drc)	22.90	23.44	24.01	25.32	24.66
(2)	น้ำกลั่น (water)	45.79	46.88	48.02	50.63	49.31
(3)	สเตบิไลเซอร์	9.62	9.85	10.09	10.63	10.35
(4)	กรดฟอร์มิก 98%	6.97	4.76	2.44	2.57	3.00
(5)	H_2O_2	14.72	15.07	15.44	10.85	12.68
น้ำหนักรวม (total weight)		100	100	100	100	100
ร้อยละของแข็งที่ไม่ระเหย		13.74	14.06	14.41	15.19	14.80
ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์		ENR-50	ENR-50	ENR-50	ENR-50	ENR-50
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (hr)		5	24	27	51	48
สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-50/Si20)						
(1)	ENR-50	100	100	100	100	100
(2)	น้ำกลั่น	16.71	17.07	17.50	18.47	17.98
(3)	เตตระเอทอกซีไซเลน	2.75	2.81	2.88	3.04	2.96
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (hr)		24	24	24	24	24

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนและปริมาณน้ำ

ตัวอย่างการศึกษาการทดสอบเสถียรภาพความเป็นลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อก ซิไดซ์ดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยให้ร้อยละโดยน้ำหนักของ TEOS เท่ากับ 20 และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 และอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1: 0.75:0.75 โดยมีเนื้อยางแห้ง 13.74 %d.r.c ปริมาณ 100 กรัม

$$\text{ปริมาณ TEOS} = \frac{\text{ปริมาณเนื้อยาง} \times \text{ปริมาณ TEOS (phr)}}{\text{ปริมาณน้ำยาง}}$$

$$= \frac{13.74 \times 20}{100}$$

$$= 2.75 \text{ กรัม}$$

$$\text{Mole ratio } H_2O : \text{TEOS} = \frac{(\text{ปริมาณน้ำ/มวลโมเลกุลของน้ำ})}{(\text{ปริมาณ TEOS/มวลโมเลกุล TEOS})}$$

$$= 70.40 \times (2.75/208.6)*18$$

$$\text{ปริมาณน้ำ} = 16.71 \text{ กรัม}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.4 การวิเคราะห์หมู่อิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)

นำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ผ่านการอบแห้งแล้วมาวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR รุ่น nicolet 6700 ยี่ห้อ Thermo Scientific บริษัท Thermo Electron (รูป 3.3) โดยอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์พีกของหมู่อิพ็อกไซด์จะปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 870 ซม$^{-1}$ และ 1240 ซม$^{-1}$ พีกทั้งสองนี้จะไม่ปรากฏในยางธรรมชาติ ดังนั้นการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์สามารถคำนวณได้จากการคำนวณอัตราส่วนการดูดกลืน (absorbance ratio) ของพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$ ต่อพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$ รวมกับพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$ โดยคำนวณหาอัตราส่วนการดูดกลืนจากสมการที่ (3.1)

$$\text{อัตราส่วนการดูดกลืน} = \frac{a_{870}}{(a_{870} + a_{835})} \quad (3.1)$$

เมื่อ a_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$

a_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$

อัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้จากสมการ (3.1) เมื่อคูณด้วย 100 จะเป็นปริมาณที่คิดเป็นร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์

รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หลังจากทดสอบเสถียรภาพความเป็นลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR/Si) โดยการแปรเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชัน ตามตารางที่ 3.2 แล้วเลือกอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมที่สุด โดยมีความเสถียรเป็นลาเทกซ์มากที่สุด คือ อัตราส่วน 1 : 0.3 : 0.6 มาใช้ศึกษาภาวะในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล และหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิด‘อินซิทู’ซิลิกา ตัวแปรที่ใช้ศึกษา ได้แก่ ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 3.6 และ 3.7

ตารางที่ 3.6 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาโซล-เจล ในการเกิด'อินซิทู'ซิลิกา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6

สูตรที่	Isoprene : Formic : Hydrogenperoxide	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	Temp. (°C)	Reaction Time (h)
(1)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	32.00 : 1	R.T.	24
(2)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	38.40 : 1	R.T.	24
(3)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	44.80 : 1	R.T.	24
(4)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	51.20 : 1	R.T.	24
(5)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	57.60 : 1	R.T.	24
(6)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	64.00 : 1	R.T.	24
(7)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	70.40 : 1	R.T.	24
(8)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	76.80 : 1	R.T.	24

ตารางที่ 3.7 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาโซล-เจล ในการเกิด'อินซิทู'ซิลิกา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6

สูตรที่	Isoprene : Formic : Hydrogenperoxide	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	Temp. (°C)	Reaction Time (h)
(1)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-10	0	(a)	-	-
(2)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-10	10	70.40 : 1	R.T.	24
(3)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-10	20	70.40 : 1	R.T.	24
(4)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-10	30	70.40 : 1	R.T.	24
(5)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-30	0	(a)	-	-
(6)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-30	10	70.40 : 1	R.T.	24
(7)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-30	20	70.40 : 1	R.T.	24
(8)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-30	30	70.40 : 1	R.T.	24
(9)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	0	(a)	-	-
(10)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	10	70.40 : 1	R.T.	24
(11)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	20	70.40 : 1	R.T.	24

ตารางที่ 3.7 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาโซล-เจล ในการเกิด'อินซิทู'ซิลิกา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6 (ต่อ)

สูตรที่	Isoprene : Formic : Hydrogenperoxide	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	Temp. (°C)	Reaction Time (h)
(12)	1 : 0.30 : 0.60	ENR-50	30	70.40 : 1	R.T.	24
(13)	Primal AC-808	-	-	-	-	-
(14)	P-8201	-	-	-	-	-

หมายเหตุ ; (a) หมายถึง ไม่มีการเติมน้ำลงในน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์
R.T. หมายถึง ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิห้อง

3.5 การวิเคราะห์หาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry, DSC)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ เพื่อหาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์และยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ดัดแปร โดยนำตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ปริมาณ 3-5 มิลลิกรัม ใส่ในเซลล์อะลูมิเนียมแล้วปิดผนึกด้วยฝาอะลูมีเนียมที่เจาะรู จากกนั้นนำไปวางที่เซลล์ของเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ทดลองภายใต้ภาวะบรรยากาศของไนโตรเจน โดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารหล่อเย็นเพื่อให้อุณหภูมิการทดลองต่ำกว่าค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์และยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ดัดแปร ในช่วงอุณหภูมิ -65 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส

รูปที่ 3.4 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์

3.6 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology)

ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยการนำตัวอย่างไปเคลือบด้วยทองผ่านเครื่อง sputter-coater มีศักย์ไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ กำลังขยายที่ใช้สำหรับยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเท่ากับ 10,000 เท่า

รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SEM JEOL รุ่น JSM-6610L

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.7 การศึกษาการใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว

เมื่อเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-50/Si20) จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) โดยใช้ปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก จากหัวข้อ 3.3.3 แล้วนำมาใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบ โดยกำหนดให้ปริมาณสารยึดที่ใช้ในสูตรเท่ากัน และเปรียบเทียบกับสารยึดทางการค้า ซึ่งสูตรสารเคลือบผิวที่เตรียมได้ เพื่อศึกษาผลกระทบของการใช้สารยึดที่ปริมาณเท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน

No.	องค์ประกอบ	Styrene1	%NV	Acrylic1	%NV	ENR/Si	%NV
(1)	Water	7.02		7.02		6.87	
(2)	Surfactant	0.10		0.10		0.10	
(3)	Thickener	0.10		0.10		0.35	
(4)	Amine	0.10		0.10		0.10	
(5)	Wetting	0.36		0.36		0.36	
(6)	Dispersing	0.20		0.20		0.20	
(7)	White pigment	33.00	21.45	33.00	21.45	33.00	21.45
(8)	Glycol	2.00		2.00		2.00	
(9)	Coalesing agent	1.50		1.50		1.50	
(10)	Styrene-acrylic	55.0	27.50	0.00		0.00	
(11)	Pure acrylic	0.00		55.0	27.50	0.00	
(12)	ENR-50/Si20	0.00		0.00		55.0	8.13
(13)	Defoamer	0.40		0.40		0.40	
(14)	Thickener	0.12		0.12		0.12	
	total weight	**100.00**	**48.95**	**100.00**	**48.95**	**100.00**	**29.58**

เนื่องจากร้อยละของปริมาณสารที่ไม่ระเหย (%NV) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-50/Si20) ที่เตรียมได้ ไม่เท่ากับ %NV สารยึดทางการค้า ดังนั้นเพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของฟิล์มของสารเคลือบที่แห้ง จึงควรศึกษาที่สูตรสารเคลือบที่มี %NV เท่ากัน ดังนั้นจึงได้เตรียมสูตรสารเคลือบโดยใช้สารยึด ENR-50/Si20 ที่เตรียมได้เทียบกับสารยึดทางการค้า และกำหนดให้สูตรสารเคลือบมี %NV เท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน

No.	องค์ประกอบ	Styrene2	%NV	Acrylic2	%NV	ENR/Si	%NV
(1)	Water	45.61		45.61		6.87	
(2)	Surfactant	0.10		0.10		0.10	
(3)	Thickener	0.35		0.35		0.35	
(4)	Amine	0.10		0.10		0.10	
(5)	Wetting	0.36		0.36		0.36	
(6)	Dispersing	0.20		0.20		0.20	
(7)	White pigment	33.00	21.45	33.00	21.45	33.00	21.45
(8)	Glycol	2.00		2.00		2.00	
(9)	Coalesing agent	1.50		1.50		1.50	
(10)	Styrene-acrylic	16.26	8.13	0.00		0.00	
(11)	Pure acrylic	0.00		16.26	8.13	0.00	
(12)	ENR-50/SI20	0.00		0.00		55.0	8.13
(13)	Defoamer	0.40		0.40		0.40	
(14)	Thickener	0.12		0.12		0.12	
	total weight	**100.00**	**29.58**	**100.00**	**29.58**	**100.00**	**29.58**

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.8 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิว

3.8.1 การหาค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH value)

เพื่อหาค่ากรด-ด่าง ของสารเคลือบผิว โดยใช้เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง รุ่น ST20 pen pH meter instruction manual ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ขั้นตอนในการทดสอบมีดังนี้ คือ

(1) ก่อนนำเครื่องวัดค่ากรด-ด่างมาใช้งานควรปรับสภาพของอิเล็กโทรด (pH electrod glass bulb) เสียก่อน โดยการนำอิเล็กโทรดจุ่มลงใน protection solution 1 ชั่วโมง

(2) ทวนสอบความแม่นยำของเครื่องวัดโดยการกดปุ่ม on/off เพื่อเปิด pH meter จากนั้นจุ่มอิเล็กโทรดลงในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7 กดปุ่ม Cal เพื่อเข้าสู่ calibration mode จากนั้นเครื่องจะแสดงคำว่า “CAL 7.00 pH” “CAL” จะกระพริบ ซึ่งเครื่องจะประมวลค่าโดยอัตโนมัติ ใช้เวลาประมาณ 2 วินาที และเครื่องจะแสดงคำว่า “CAL 4.00 pH”

(3) เมื่อเครื่องแสดงคำว่า “CAL 4.00 pH” “CAL” จะกระพริบ แสดงว่าการการทวนสอบความแม่นยำที่ค่า pH 7 สำเร็จ ให้ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำสะอาดแล้วนำไปจุ่มในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 4.00 ซึ่งเครื่องจะประมวลค่าโดยอัตโนมัติ ใช้เวลาประมาณ 2 วินาที จากนั้นเครื่องจะแสดงคำว่า “CAL 10.00 pH”

(4) เมื่อเครื่องแสดงคำว่า “CAL 10.00 pH” “CAL” จะกระพริบ แสดงว่าการการทวนสอบความแม่นยำที่ค่า pH 4 สำเร็จ ให้ล้างอิเล็กโทรดด้วยน้ำสะอาดแล้วนำไปจุ่มในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 10.00 “CAL” จะปรากฏแสดงว่าการการทวนสอบความแม่นยำที่ค่า pH 10 สำเร็จ เมื่อทำการทวนสอบเครื่องเสร็จเรียบร้อยแล้วให้ไปที่การวัด (mesurement mode)

(5) ในขั้นตอนการวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ให้ถอดฝาปิด (protection cap) ออก แล้วล้างอิเล็กโทรด ด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้งเพื่อทำความสะอาด จากนั้นใช้กระดาษทิชชู่ค่อย ๆ ซับให้แห้ง (ในขั้นตอนนี้ควรระวังไม่ให้เกิดรอยขีดข่วนเนื่องจากอิเล็กโทรดมีความเปราะบางค่อนข้างมาก) และกดปุ่ม on/off บนเครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง

(6) จุ่มอิเล็กโทรดลงในสารเคลือบผิว ให้มีระดับความลึกลงไปในตัวอย่างประมาณ 2-3 เซนติเมตร สารเคลือบผิวที่นำมาวัดควรมีปริมาตรอย่างน้อย 20 มิลลิลิตร จากนั้นรอจนกว่าการอ่านค่าของเครื่องจะนิ่ง (reding stabilized)

(7) ทำความสะอาดอิเล็กโทรดด้วยน้ำสะอาดหลังจากทำการวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง เสร็จเรียบร้อยแล้ว และเมื่อต้องการวัดตัวอย่างถัดไป สามารถกดปุ่ม Hold ค้างไว้ และกดปุ่ม Hold ซ้ำอีกครั้งเพื่ออ่านค่าความเป็นกรด-ด่าง เมื่อวัดตัวอย่างครบทุกตัวแล้ว กดปุ่ม on-off เพื่อปิด

รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter)

3.8.2 การวัดความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)

ในการหาความถ่วงจำเพาะ (ถ.พ.) ของสารเคลือบผิว ทดสอบได้ตามมาตฐาน ASTM D1475 โดยการใช้ถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะ ซึ่งมีรูปร่างเป็นทรงกระบอกขนาด 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร พร้อมฝาปิดที่สนิท บริเวณกลางฝาปิดมีรูเล็กๆ เมื่อต้องหารหาค่าความถ่วงจำเพาะของสารเคลือบผิว ในขั้นตอนแรกต้องชั่งน้ำหนักของถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะที่มีลักษณะแห้งและสะอาด หลังจากนั้นบรรจุสารเคลือบผิวลงในถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะให้เต็มแล้วปิดฝาถ้วย สารเคลือบผิวส่วนที่เกินจะไหลออกมาจากรูบนฝา เช็ดสารเคลือบผิวส่วนเกินออก และนำไปชั่งน้ำหนักแล้วคำนวณหาค่าความถ่วงจำเพาะได้จากสมการที่ (3.2) [27]

$$\text{ความถ่วงจำเพาะ} = (A-B) \times 0.01 \qquad (3.2)$$

โดยที่ A = น้ำหนักของถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะที่บรรจุสารเคลือบผิวจนเต็มแล้ว

B = น้ำหนักของถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะ

รูปที่ 3.7 ถ้วยวัดความถ่วงจำเพาะ

3.8.3 การหาปริมาณสารที่ไม่ระเหย (Non volatile content)

การหาปริมาณสารที่ไม่ระเหยเป็นการตรวจสอบส่วนประกอบต่างๆ ของสารเคลือบผิว ตามมาตรฐาน ASTM D 1259-85 ซึ่งหาได้โดยการนำสารเคลือบผิวหนัก 1.00 ถึง 1.20 กรัม (ชั่งน้ำหนักให้แน่นอน) ใส่ลงลงไปในถ้วยอะลูมิเนียม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5.00-6.00 เซนติเมตร ลึก 2.00-2.50 เซนติเมตร หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาแล้วนำออกมาทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำมาชั่งน้ำหนัก น้ำหนักส่วนที่หายไป คือ ปริมาณสารที่ระเหยได้ และส่วนที่เหลือคือปริมาณสารที่ไม่ระเหย [35] สามารถคำนวณหาร้อยละของปริมาณสารที่ไม่ระเหยตามสมการที่ (3.3)

$$S = \frac{W_3 - W_1}{W_2} \times 100 \qquad (3.3)$$

โดยที่ S หมายถึง ปริมาณร้อยละของแข็งของสารเคลือบผิวหรือปริมาณสารที่ไม่ระเหย

W_1 หมายถึง น้ำหนักของถ้วยอะลูมิเนียม (กรัม)

W_2 หมายถึง น้ำหนักของสารเคลือบผิวตัวอย่าง (กรัม)

W_3 หมายถึง น้ำหนักของสารเคลือบผิวตัวอย่างหลังจากทำให้แห้งแล้วกับน้ำหนักถ้วย

3.8.4 การวัดความหนืด (viscosity)

งานวิจัยนี้วัดความหนืดโดยใช้เครื่อง Brookfield ตามมาตรฐาน ASTM D2196 โดยนำสารเคลือบผิวใส่ลงในภาชนะที่เหมาะสมกับขนาดของ spindle ที่มีค่า scale factor = 500 วัดความหนืดของสารเคลือบผิวที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส หมุน spindle เข้ากับเดือยและปรับระดับ viscometer ให้มีค่าเท่ากับ 20 รอบต่อนาที ให้ผิวของสารเคลือบผิวอยู่ที่เครื่องหมายขีดเป็นร่องของแกน spindle จากนั้นเปิดเครื่อง Brookfield viscometer ปล่อยให้ viscometer เดินหมุนจนกระทั่งเข็มชี้ไม่เคลื่อนที่ กดคลัทช์ลงและปิดเครื่องแล้วบันทึกค่าที่อ่านได้จากสเกล นำค่าที่อ่านได้มาคำนวณความหนืดดังแสดงในสมการที่ (3.4)

$$\eta = \text{ค่าที่อ่านได้จากสเกล} \times F \qquad (3.4)$$

η = ค่าความหนืดมีหน่วยเป็น cps

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความหนืด Brookfield viscometer และ spindle

3.8.5 การเตรียมฟิล์มสารเคลือบผิว (Preparation of film coating)

การเตรียมฟิล์มสารเคลือบผิวสามารถเตรียมได้โดยใช้แท่งปาดฟิล์ม 4 ด้าน (film applicator) ดังแสดงในรูปที่ 3.9 ซึ่งแต่ละด้านจะปาดฟิล์มได้ความหนาที่ระดับต่างกัน ได้แก่ 2 มิล (50 ไมครอน), 3 มิล (75 ไมครอน), 4 มิล (100 ไมครอน) และ 5 มิล (125 ไมครอน) ในงานวิจัยนี้จะเตรียมฟิล์มที่ระดับความหนา 5 มิล ลงบนกระดาษดำกระดาษขาว แผ่นกระจก และแผ่นดีบุก แล้วทิ้งฟิล์มให้แห้งอย่างน้อย 7 วัน เพื่อรอการทดสอบสมบัติต่างๆ

รูปที่ 3.9 แท่งปาดฟิล์ม 4 ด้าน (film applicator)

3.8.6 การวัดความเงา (Gloss)

ฟิล์มของสารเคลือบผิวจะมีความเงามากน้อยเพียงใดนั้น ขึ้นกับความสามารถของฟิล์มในการรับแสงและสะท้อนออกไป ความสามารถดังกล่าวนี้ขึ้นอยู่กับความเรียบของพื้นผิว และองค์ประกอบของสูตรสารเคลือบผิว ซึ่งความเงาสามารถแบ่งออกเป็นหลายระดับดังนี้ คือ

(1) เงาเต็มที่ (full gloss, high gloss) หมายถึง ความเงาที่มีค่าสูงกว่า 70 หน่วย เมื่อวัดด้วยเครื่องวัดความเงาที่มุม 60 องศา พื้นผิวที่มีความเงาเต็มที่จะเรียบและมีลักษณะคล้ายกระจกที่สุด ไม่ว่าจะมองมุมไหน

(2) กึ่งเงา (semi-gloss) หมายถึง ความเงาที่มีค่าอยู่ระหว่าง 30 ถึง 70 หน่วย เมื่อวัดด้วยเครื่องวัดความเงาที่มุม 60 องศา

(3) เงาเปลือกไข่ (eggshell gloss) หมายถึง ความเงาที่มีค่าอยู่ระหว่าง 15 ถึง 30 หน่วย เมื่อวัดด้วยเครื่องวัดความเงาที่มุม 60 องศา

(4) ด้านเปลือกไข่ (eggshell flat) หมายถึง ความเงาที่มีค่าอยู่ระหว่าง 10 ถึง 15 หน่วย เมื่อวัดด้วยเครื่องวัดความเงาที่มุม 60 องศา

(5) ด้าน (flat, matt) หมายถึง ไม่มีความเงาแม้ว่าจะมองเฉียงๆ (โดยทั่วไปค่าความเงาต่ำกว่า 15 หน่วย เมื่อวัดด้วยเครื่องวัดความเงาที่มุม 85 องศา)

การวัดความเงาของฟิล์มสารเคลือบผิว เป็นการวัดเปรียบเทียบกับความเงาของแผ่นทดสอบมาตรฐาน โดยมีการระบุมุมที่ลำแสงตกกระทบพื้นผิวฟิล์ม วัดที่มุม 20, 60 และ 85 องศา

วิธีวัดด้วยมุม 60 องศา ใช้ได้กับฟิล์มของสารเคลือบผิวทั้งหมด สำหรับวิธีวัดด้วยมุม 20 องศา ใช้ได้กับสีเงามาก และสามารถวัดความแตกต่างของความเงาที่มีค่าสูงได้ดีกว่า ส่วนวิธีวัดด้วยมุม 85 องศา ใช้ได้กับสีเงาน้อย และสามารถวัดความแตกต่างของความเงาที่มีค่าน้อยได้ดีกว่า

การทดสอบวัดความเงาของสารเคลือบผิวทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2457 โดยการเตรียมแผ่นทดสอบไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 7 วัน ก่อนทำการทดสอบ จากนั้นทำการตรวจวัดที่บริเวณสารเคลือบผิวที่ตำแหน่งต่างกัน 5 ตำแหน่ง ด้วยเครื่องวัดความเงา (gloss meter) ซึ่งประกอบด้วยแหล่งกำเนิดแสงสำหรับส่องแสงลงบนพื้นผิวแผ่นทดสอบ และแผ่นทดสอบมาตรฐานอย่างน้อยสองแผ่นที่ระดับความเงาแตกต่างกัน

รูปที่ 3.10 เครื่องวัดความเงา (gloss meter)

3.8.7 การวัดความทึบแสง (Opacity)

การวัดความทึบแสงเป็นการหาความสามารถของฟิล์มของสีที่จะปิดบังพื้นผิวที่อยู่ข้างใต้ โดยทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2805 ซึ่งหาได้โดยใช้วิธีเปรียบเทียบอัตราส่วนความผิดแผก (contrast ratio) ที่ได้จากฟิล์มขาว หรือสีอ่อนซึ่งมีค่าตัวประกอบการสะท้อนแสง (reflectance factor) ค่าเกินกว่าร้อยละ 40 ฟิล์มสีจะต้องเคลือบบนแผ่นทดสอบพื้นดำและขาว โดยมีความหนาของฟิล์มขณะที่ยังเปียกเท่ากัน แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ความทึบแสงหรืออัตราส่วนความผิดแผก หาได้โดยการวัดค่าการสะท้อนแสงของฟิล์มซึ่งเคลือบอยู่บนแผ่นทดสอบพื้นขาวและแผ่นทดสอบพื้นดำ โดยใช้เครื่องวัดสีดังแสดงในรูปที่ 3.11

การทดสอบหาความทึบแสงทำได้โดยการเคลือบสีบนแผ่นทดสอบให้มีความหนาขณะเปียก 125 ไมโครเมตร จากนั้นนำแผ่นทดสอบไปวัดหาค่าการสะท้อนแสงและวัดอย่างน้อย 5 แห่งบนแผ่นทดสอบ คำนวณหาค่าเฉลี่ยของการสะท้อนแสงและคำนวณหาอัตราส่วนความผิดแผกเป็นร้อยละดังสมการที่ (3.5)

$$\text{อัตราส่วนความผิดแผก} = \frac{R_B}{R_W} \times 100 \qquad (3.5)$$

โดยที่ R_B คือ ค่าเฉลี่ยการสะท้อนแสงบนแผ่นกระดาษพื้นดำหรือแผ่นแก้วสีดำ

และ R_W คือ ค่าเฉลี่ยการสะท้อนแสงบนแผ่นกระดาษพื้นขาวหรือแผ่นแก้วสีขาว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 3.11 เครื่องวัดสี (Spectrophotometer)

3.8.8 การทดสอบการขูดขีด (Scratch test)

การทดสอบการขูดขีด คือ การหาความต้านทานต่อการแทงทะลุของฟิล์มของสารเคลือบผิวโดยการขีดด้วยเข็ม ตามมาตรฐาน ASTM D2197 ซึ่งทำได้โดยการใช้เครื่องมือทดสอบการขูดขีด (mechanised scratch test apparatus) ซึ่งประกอบไปด้วยแผ่นเลื่อนได้ในแนวนอน แผ่นเลื่อนนี้วางใว้ใต้เข็มซึ่งตั้งฉากกับฟิล์ม เข็มยึดติดกับที่จับ เหนือที่จับเข็มขึ้นไปที่วางน้ำหนัก รูปที่ 3.12 แสดงส่วนประกอบต่างๆ ที่สำคัญของเครื่องมือ

รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องมือทดสอบการขูดขีด

เมื่อต้องการทดสอบให้นำแผ่นทดสอบที่เคลือบสีตัวอย่างใว้เรียบร้อยแล้ว มายึดให้ติดแน่นกับแผ่นเลื่อนได้ของเครื่องมือ โดยให้ด้านยาวของของแผ่นทดสอบขนานกับทิศของการขีด วางน้ำหนักที่วางเหนือเข็ม โดยเริ่มจากน้ำหนักที่น้อยกว่าซึ่งก็คือน้ำหนักที่คาดว่าจะทำให้เกิดการทะลุผิวเคลือบ แล้วลากให้เข็มขีดลงไปบนพื้นผิวเคลือบ หลังจากนั้นทดสอบต่อโดยการเพิ่มน้ำหนักให้เหมาะสม จนกระทั่งเข็มแทงทะลุผิวเคลือบถึงแผ่นทดสอบ และให้ทำการทดสอบซ้ำโดยใช้น้ำหนักหลังสุดนี้บนแผ่นทดสอบเดิมและแผ่นทดสอบใหม่ ซึ่งความแข็งของฟิล์มของตัวอย่างที่ทดสอบคือน้ำหนักที่น้อยที่สุดที่ทำให้เข็มแทงทะลุผิวเคลือบ

3.8.9 การทดสอบความแข็งโดยการใช้ดินสอ (Pencil hardness test)

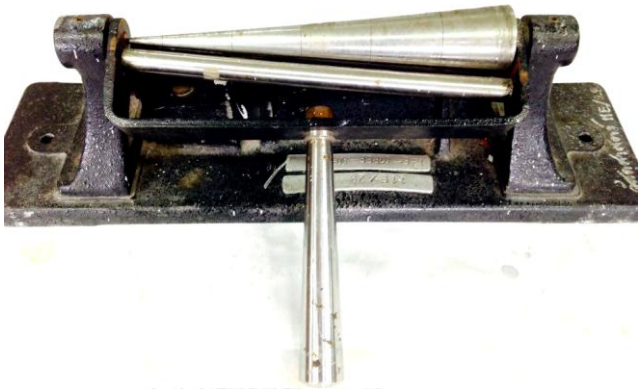
วิธีการทดสอบความแข็งโดยการใช้ดินสอ งานวิจัยนี้ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D3363 การทดสอบสามารถทำได้โดยการนำดินสอที่มีความแข็งต่างๆกัน (ความแข็งของดินสอจะลดลงจากเบอร์ 9B-8B-7B-6B-5B-4B-3B-2B-B--HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H-9H) ในการทดสอบจะกดลงบนฟิล์ม ถ้าปลายดินสอเบอร์ใดแตกในระหว่างที่แทงทะลุผิวฟิล์มไป ถือได้ว่าฟิล์มดังกล่าวมีความแข็งเท่ากับความแข็งของดินสอนั้น เช่น ถ้าฟิล์มมีความแข็งมากจนทำให้ดินสอเบอร์ 9H ซึ่งแข็งที่สุดแตก แสดงว่าฟิล์มนั้นมีความแข็งมาก คือ เท่าดินสอเบอร์ 9H แต่ถ้าดินสอสามารถแทงทะลุผ่านผิวของฟิล์มได้โดยที่ดินสอไม่แตกเลย แม้แต่กระทั่งดินสอเบอร์ 9B ซึ่งมีความแข็งน้อยที่สุดแสดงว่าฟิล์มสีนั้นมีผิวเคลือบที่อ่อน (soft coating) [36, 37]

รูปที่ 3.13 ชุดทดสอบความแข็งโดยใช้ดินสอ

3.8.10 ความยืดหยุ่น (Flexibility)

วิธีการหาความยืดหยุ่นของฟิล์มของสารเคลือบผิวนั้น เป็นการทดสอบความทนทานต่อการแตกร้าวหรือหลุดล่อนออกจากแผ่นทดสอบ สามารถทสอบได้ตามมาตรฐาน ASTM D522 โดยนำแผ่นทดสอบ (แผ่นทดสอบควรเป็นแผ่นโลหะ) ไปดัดโค้งรอบทรงแกนกระบอก (bending test) ซึ่งเครื่องทดสอบความทนทานต่อการดัดโค้งมีส่วนประกอบต่างๆ ที่สำคัญ คือ แผ่นบานพับพร้อมกับแกนทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่างๆ กัน เมื่อต้องการทำการทดสอบ ให้นำแผ่นทดสอบที่เคลือบสีตัวอย่างไว้เรียบร้อยแล้ว นำแผ่นทดสอบมาดัดโค้งรอบแกนทรงกระบอก โดยสอดแผ่น

ทดสอบเข้าไปภายในเครื่องทดสอบ แล้วพับเครื่องทดสอบให้สนิท หลังจากนั้นให้สังเกตุและตรวจสอบชิ้นงานทดสอบทันที เช่น ตรวจสอบดูรอยร้าวหรือการหลุดล่อนที่เกิดขึ้น การรายงานผลการทดสอบให้ระบุเส้นผ่านศูนย์กลางแกนทรงกระบอกอันแรกที่ทำให้ผิวร้าว หรือหลุดล่อนออกจากแผ่นทดสอบในกรณีที่ไม่พบข้อบกพร่องบนแผ่นทดสอบเมื่อใช้แกนทรงกระบอกอันที่เล็กที่สุด ให้ระบุขนาดของแกนทรงกระบอกดังกล่าว [38]



รูปที่ 3.14 เครื่องทดสอบความทนทานต่อการดัดโค้ง

3.8.11 การทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact test)

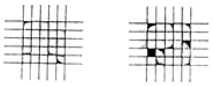
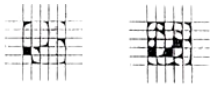
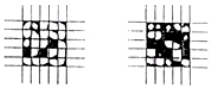
การทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก คือ การวัดความคงทนของฟิล์มของสารเคลือบผิวเมื่อมีแรงกระทบ ซึ่งเครื่องทดสอบความทนทานต่อการกระแทกมีส่วนประกอบที่สำคัญ คือ ลูกตุ้มน้ำหนัก 2.25 ปอนด์ (1 กิโลกรัม) หรือ 4 ปอนด์ (1.8 กิโลกรัม) สามารถเลื่อนขึ้นลงได้ในระยะทาง 25 หรือ 40 นิ้ว เมื่อต้องการทดสอบให้นำแผ่นทดสอบที่เคลือบสีตัวอย่างไว้เรียบร้อยแล้วยึดที่ฐานของเครื่องมือ หลังจากนั้นให้ตั้งระยะทางที่ปล่อยให้ลูกตุ้มลงมากระทบกับแผ่นทดสอบที่ระยะต่างๆ กัน จากนั้นทำการทดสอบโดยปล่อยลูกตุ้มลงมาให้กระทบกับแผ่นทดสอบอย่างรวดเร็ว เมื่อทดสอบเสร็จแล้วให้สังเกตและตรวจสอบผิวของแผ่นทดสอบ ความทนทานต่อการกระทบมีหน่วยเป็นนิ้ว-ปอนด์ (inch-pounds) เช่น ใช้ลูกตุ้ม 4 ปอนด์ ปล่อยลงมาให้กระทบกับแผ่นทดสอบจากระยะทาง 40 นิ้ว พบว่าเป็นระยะทางสูงสุดที่ทำให้ฟิล์มไม่เกิดข้อบกพร่อง เช่น การแตกร้าวหรือการหลุดล่อน แสดงว่าฟิล์มดังกล่าวมีความทนทานต่อการกระทบเท่ากับ 160 นิ้ว-ปอนด์ [27] งานวิจัยนี้ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2794

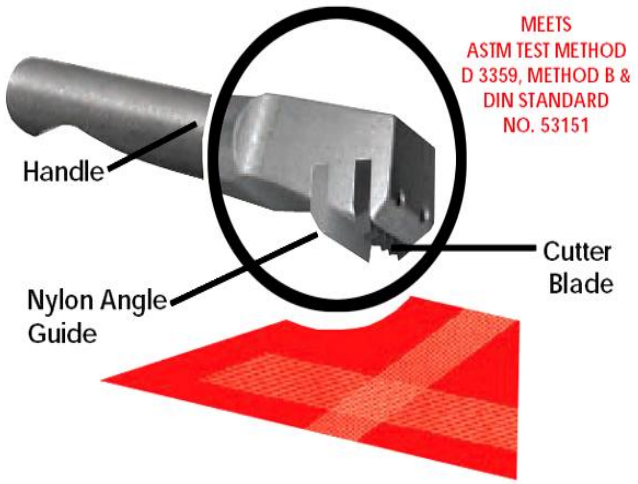
รูปที่ 3.15 เครื่องทดสอบความทนทานต่อการกระทบและการเตรียมฟิล์ม

3.8.12 การยึดเกาะ (Adhesion)

การยึดเกาะของฟิล์มของสารเคลือบผิว เป็นตัวบอกถึงระดับความมากน้อยของการยึดเกาะระหว่างฟิล์มกับพื้นผิวของวัสดุ ในการทดสอบหาการยึดเกาะวิธีที่ง่ายที่สุด คือ ใช้ของมีคมขูดที่ผิวฟิล์มโดยวิธี ถ้าฟิล์มมีความเปราะหรือมีแรงยึดเกาะกับพื้นผิวไม่ดี ฟิล์มสีก็จะเกิดการแตกร้าว ในการทดสอบการยึดเกาะจะทดสอบโดยวิธี cross-cut tape ตามมาตรฐาน ASTM D3359 ซึ่งจะใช้ของมีคมปาดเป็นรูปสี่เหลี่ยมเล็กๆ ลงไปบนผิวของฟิล์มให้ทะลุลงไปถึงแผ่นทดสอบ หลังจากนั้นให้ใช้แปรงปัดลงไปบนแผ่นทดสอบไปมาเบาๆ 5 ครั้ง แล้วสังเกตและตรวจสอบดูว่า ผิวของฟิล์มบกพร่องมากน้อยเพียงใด ถ้าหากไม่ใช้แปรงปัด อาจใช้เทปติดที่บริเวณรอยขูดให้สนิท แล้วดึงเทปออกอย่างรวดเร็วแล้วตรวจสอบดูข้อบกพร่องบนผิวของฟิล์มสี ถ้าไม่พบข้อบกพร่องบนผิวของฟิล์มเลย แสดงว่าฟิล์มดังกล่าวมีการยึดเกาะดีมาก โดยเปรียบเทียบกับภาพมาตรฐานและรายงานผลเป็นกรด ซึ่งแบ่งเกรดไว้ตั้งแต่ 5B-0B [39] ดังแสดงในตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 ระดับการยึดเกาะของสารเคลือบเปรียบเทียบจากข้อบกพร่องบนพื้นผิวของฟิล์มสี

ฐานนิยม	ลักษณะของฟิล์มสี	ภาพฟิล์มสี
5B	ขอบของรอยตัดเรียบ ไม่มีส่วนเสียหาย	
4B	เกิดการหลุดล่อนของส่วนที่ติดกันแต่ความเสียหายต้องไม่เกิน 5 %	
3B	เกิดการหลุดล่อนตามขอบและส่วนที่ติดกันเกิดความเสียหายมากกว่า 5% แต่ไม่เกิน 15%	
2B	เกิดการหลุดล่อนตามขอบและตามแนวยาวของส่วนที่ถูกตัดความเสียหายมากกว่า 15% แต่ไม่เกิน 35%	
1B	เกิดการหลุดล่อนตามขอบและตามแนวยาวของส่วนที่ถูกตัดความเสียหายมากกว่า 35% แต่ไม่เกิน 65%	
0B	เกิดการหลุดล่อนมากและเกิดทุกจุดบนสารเคลือบผิวจนไม่สามารถจัดอยู่ในเกรด 1B ได้	



รูปที่ 3.16 อุปกรณ์ทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มสารเคลือบผิว

3.8.13 ความทนทานต่อการขัดถูฟิล์มสีแบบเปียก (Wet abrasion resistance)

วัตถุประสงค์ในการทดสอบความทนทานต่อการขัดถูเพื่อให้ทราบความทนทานของฟิล์มสี ในกรณีที่มีสิ่งสกปรกเกาะติดในบริเวณที่มีการปฏิบัติงานบ่อยครั้งและเพื่อเปรียบเทียบความสึกกร่อนที่ต้องขัดถูหรือเช็ดล้างบ่อยครั้งในช่วงอายุการใช้งานของสีชนิดนั้นๆ การทดสอบนี้อ้างอิงถึง ASTM D 4213-96 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ทดสอบมีดังนี้ คือ

(1) เครื่องขัดถูชนิดขัดในแนวเส้นตรง (straight line washability machine) พร้อมองค์ประกอบต่างๆ เช่น แปรงขัดชนิดไนลอน และอุปกรณ์พ่วง ได้แก่ wet abrasion scrub tester และ nylon bristle brush

รูปที่ 3.17 เครื่องขัดถูชนิดขัดในแนวเส้นตรง (straight line washability machine)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

(2) แผ่นพลาสติกสีดำสำหรับลากฟิล์มสี หรือ วัสดุที่เหมาะสม (black plastic panels) ยี่ห้อ lenata form P121-10 ขนาด 165 x 432 มิลลิเมตร

รูปที่ 3.18 แผ่นพลาสติกสีดำสำหรับลากฟิล์มสีและการเตรียมฟิล์ม

(3) เครื่องผสมสีชนิดกวนมอเตอร์ไฟฟ้าหรือมอเตอร์ลมสามารถทำให้สีเข้าผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ โดยใช้ความเร็วในการกวน 0 – 1,000 รอบต่อนาที หรือเครื่องเขย่า 1-5 นาที สามารถทำให้สีผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้

(4) สีตัวอย่าง และ สีมาตรฐานที่ต้องการทดสอบ

(5) การขัดถูแบบเปียกต้องใช้น้ำหรือตัวกลางแบบเปียกอาจเป็นน้ำสบู่ น้ำยาขัด ผงขัดอย่างใดก็ได้เปรียบเทียบกันแล้วใส่ลงบนฟิล์มสี ก่อนการทดสอบเพื่อช่วยในการขัด ตัวกลางช่วยขัดแบบเปียก (wet scrub media) มี 2 ชนิดคือ ชนิดมีผงขัด (abrasive type) จำพวกซิลิกา หรือผงขัดอื่นๆ ที่เหมาะสม และ ชนิดไม่มีผงขัด (non-abrasive type) จำพวกสารลดแรงตึงผิว (surfactant) และ ผงซักฟอก (detergent)

ขั้นตอนการทดสอบ

(1) เตรียมตัวกลางช่วยขัดแบบเปียก สูตรดังแสดงในตารางที่ 3.11

(2) ลากฟิล์มสีบนแผ่นพลาสติกสีดำความหนา 125 ไมครอน ตากไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 7 วัน

(3) ล้างแปรงขัดด้วยน้ำให้สะอาดภายหลังการใช้ เก็บไว้ให้ขนแปรงตั้งขึ้นที่อุณหภูมิห้องก่อนใช้ โดยให้จุ่มในน้ำสะอาด ทิ้งข้ามคืนอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ทดสอบการขัดถู (precondition) 200-300 รอบ บนแผ่นขัดถูทดสอบ ดีดน้ำส่วนเกินจากขนแปรงเพื่อให้พร้อมใช้งาน

(4) ตรวจสอบตัวยึดแปรงให้ยึดแปรงได้พอดี ในตำแหน่งที่เหมาะสม

(5) ควรทำความสะอาดแผ่นกระจกสำหรับรองแผ่นฟิล์มสีบนเครื่องขัดถูและถาดรองกระจกให้สะอาด จัดวางในตำแหน่งที่พร้อมใช้งาน ปรับระนาบของเครื่องให้ทิศทางการไหลของน้ำที่ออกจากเครื่องไหลได้สะดวก

(6) ปรับการหยดของน้ำจากท่อน้ำให้หยด 1 หยด ต่อการขัด 10 รอบ

(7) วางฟิล์มบนกระจกรอง ปรับกรอบรัดฟิล์มให้แนบกับกระจกให้สอดคล้องกับทิศทางการขัดถูวางแปรงในตัวยึดแปรง (brush holder) ปรับให้เหมาะสม แล้วทำให้ฟิล์มเปียกโดยหยดน้ำตามแนวเส้นทางการขัด จากนั้นเติมตัวช่วยขัดใต้แปรงขัดประมาณ 10 กรัม ต่อการขัด 400 รอบ (สีภายนอกหากมีปริมาณสารยึดในสูตรมากควรใช้ชนิดมีผงขัดเพื่อรักษาสภาพเครื่องขัด)

(8) การบันทึกผล : นับจำนวนรอบที่เกิดการสึกของฟิล์มสีเริ่มต้น (บันทึก1) ขัดต่อจนฟิล์มสีเกิดเส้นมีความกว้าง 1 ซม. ให้หยุดเครื่องเช็คบริเวณที่สึก (บันทึก2)

การคำนวณ

การทดสอบเปรียบระหว่างสีตัวอย่างกับสีอ้างอิง ให้นำจำนวนรอบการสึกกร่อนมาคำนวณเป็นเปอร์เซ็นต์

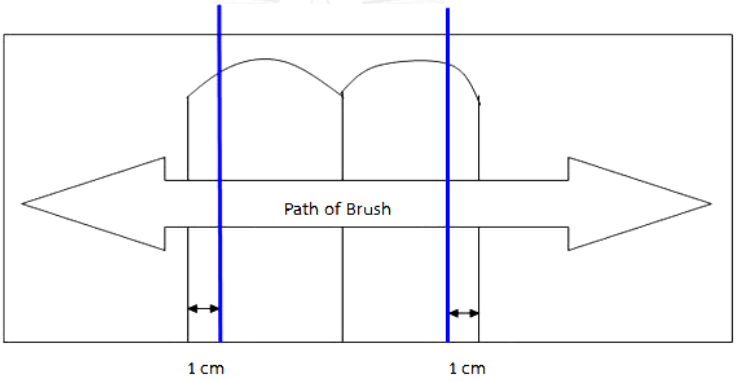
(Cycles for test paint / Cycles for reference paint) X 100 (3.6)

ถ้า : (1) ผลที่ได้ มากกว่า 100 % , สีตัวอย่าง ดีกว่า สีอ้างอิง

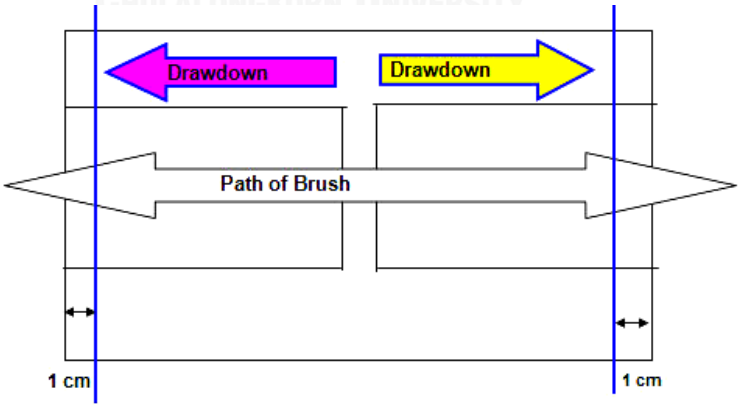
(2) ผลที่ได้ น้อยกว่า 100 % , สีตัวอย่าง ด้อยกว่า สีอ้างอิง

ทิศทางการลากฟิล์มสีและทิศทางการขัดถู

(a) แบบตั้งฉากกับความยาวของแผ่นลากฟิล์ม (perpendicular of panel length)



(b) แบบขนานกับความยาวของแผ่นลากฟิล์ม (parallel of panel length)



หมายเหตุ : ระยะจากขอบฟิล์มสีด้านข้างจะมีความหนาไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นในการทดสอบความทนทานต่อการขัดถูจะเริ่มนับรอบการสึกของฟิล์มสีจากขอบเข้ามา 1 เซนติเมตร

ตารางที่ 3.11 สูตรตัวกลางช่วยขัดแบบเปียก (Wet scrub media)

ลำดับ	องค์ประกอบ (ingredients)	มีผงขัด (abrasive)	ไม่มีผงขัด non-abrasive
(1)	น้ำกลั่น	30.00	85.00
(2)	Sodium Hexametaphosphate	0.90	4.00
(3)	Tylose H 15000 YP2 (thickener)	0.30	1.20
(4)	Orotan 1124 (dispersing agent)	1.00	0.00
(5)	Triton CF-10 (wetting agent)	1.80	4.00
(6)	Rocima GT (biocide)	0.20	0.20
(7)	SERDAS-7010 (defoamer)	0.30	0.20
(8)	Celite 281 (silica, ผงขัด)	41.00	0.00
(9)	AMP-95 (amine)	0.20	0.20
(10)	น้ำกลั่น	24.30	5.20
	น้ำหนักรวม (total weight)	100.00	100.00
	*** appearance	flowable	flowable
	*** pH value	9.5-10.0	9.5-10.0
	*** viscosity, KU	110-120	75-85
	*** density (g/cm3)	0.978-1.030	
	*** % solid content	40.0-42.0	

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.8.14 การทดสอบความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศ (QUV test) [40, 41]

ในงานวิจัยนี้ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM G53-93 วัตถุประสงค์เพื่อทดสอบความทนทานของสารเคลือบผิวภายหลังจากที่นำไปใช้งานเมื่อต้องเผชิญกับสภาพลมฟ้าอากาศ ที่มีการเปลี่ยนแปลง เช่น ฤดูร้อน ฤดูฝน ฤดูหนาว เป็นระยะเวลา 5 ปีขึ้นไป ทดสอบโดยใช้เครื่องเร่งสภาวะลมฟ้าอากาศ โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ คือ

(1) เคลือบสารเคลือบผิวลงบนแผ่นกระเบื้องซีเมนต์แผ่นเรียบขนาด 10 ซม. x 7 ซม. ความหนาฟิล์ม 125 ไมครอน ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาเวลา 7 วัน

(2) วัดค่า L,a,b ด้วยเครื่อง spectrophotometer และความเงาก่อนการทดสอบเร่งสภาวะลมฟ้าอากาศ (QUV test)

(3) นำเข้าเครื่องเร่งสภาวะที่มีวัฏจักรดังนี้ รับแสงป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอุณภูมิ 60 $\pm$ 3 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1,008 ชั่วโมง

(4) ตรวจดูความบกพร่องของฟิล์มสี เช่น พอง ลอก ล่อน หรือแตกร้าว รวมทั้งเปรียบเทียบ ความเงาและค่า L,a,b

3.8.15 เสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งและเสถียรภาพทางความร้อน (Freeze-thaw and thermal stability)

การทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งและเสถียรภาพทางความร้อน เป็นการทดสอบเพื่อให้มั่นใจว่าสารเคลือบผิวภายหลังจากการเก็บบรรจุจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพระหว่างการขนส่ง เช่น การตกตะกอนแยกชั้น การเปลี่ยนแปลงของเฉดสีและความหนืด เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างกระทันหันจากเย็นจัดเป็นร้อนบ่อยๆ ซึ่งในเมืองไทยจะไม่เกิดปัญหาเช่นนี้ แต่ในต่างประเทศ อากาศหนาวจัดเป็นปัญหาสำคัญทำให้น้ำในสีอิมัลชันแข็งตัว ถ้าเกิดการแข็งตัวและการละลายเป็นน้ำ (thawing) ติดกันบ่อยๆ จะทำให้อิมัลชันแตกสลายได้ง่าย

การทดสอบเสถียรภาพการแช่แข็งและละลายสามารถทดสอบได้ตามมาตรฐาน ASTM D2243-82 (Standard test method for freez-thaw resistance of latex and emulsion paints) [42] มีขั้นตอนการทดสอบดังนี้ คือ

(1) เตรียมสารเคลือบผิวที่ต้องการทดสอบแต่ละสูตรปริมาณ 300 กรัม (ชั่งน้ำหนักให้เท่ากันทุกสูตร)บรรจุลงในขวดแก้วใสที่มีฝาปิดสนิทตามรูปที่ 3.19

รูปที่ 3.19 การเตรียมสารเคลือบผิวสำหรับทดสอบเสถียรภาพการแช่แข็งและความร้อน

(2) หาสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนนำไปทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็ง เช่น สี และความหนืด ประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย ความเงา ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารเคลือบผิว เป็นต้น

(3) นำสารเคลือบผิวที่บรรจุในขวดแก้วแต่ละสูตรเข้าไปแช่เย็นที่อุณหภูมิ -10 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมาตั้งทิ้งไว้ให้ละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ช่วงเวลาที่ใช้ทดสอบจากการแช่แข็งและตั้งทิ้งไว้ให้ละลายนี้นับเป็น 1 รอบ (1 cycle) และทดสอบซ้ำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนครบ 10 รอบ (10 cycle)

(4) หาสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็ง เช่น สี และความหนืด ประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย ความเงา การตกตะกอนแยกชั้น เป็นต้น

(5) การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนสามารถทดสอบได้เช่นเดียวกันกับการทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็ง แต่นำสารเคลือบผิวที่บรรจุในขวดแก้วแต่ละสูตรเข้าไปให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 45 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ช่วงเวลาที่ใช้ทดสอบจากให้ความร้อนจนกระทั่งตั้งทิ้งไว้ให้เย็นนี้นับเป็น 1 รอบ (1 cycle) และทดสอบซ้ำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนครบ 10 รอบ (10 cycle)

3.8.16 สมบัติในการทาด้วยแปรง (Brushing property)

วิธีการทดสอบสมบัติในการทาด้วยแปรง สามารถทำได้โดยการใช้แปรงที่มีคุณภาพดี งานวิจัยนี้ใช้แปรงตามรูปที่ 3.20 ทาลงบนแผ่นทดสอบที่สะอาดปราศจากฝุ่นผงหรือคราบสกปรก ในการทดสอบให้ทาขึ้นลงแล้วทาตามขวาง และทาขึ้นลงเบาๆ อีก 2-3 ครั้ง ในขณะที่ทดสอบทาให้คอยสังเกตุว่า สารเคลือบผิวที่ทดสอบต้องทาได้ง่าย ไหลกระจายตัวได้ง่าย หรือมีข้อบกพร่องอื่นๆ หรือไม่ เมื่อทาสีเสร็จแล้ว ทิ้งแผ่นทดสอบให้แห้ง หลังจากฟิล์มแห้งแล้วให้ตรวจสอบดูรอยทาทับ (lap) รอยแปรง (brush marks) และการไหลย้อย (sagging) [43]

3.8.17 สมบัติในการพ่น (Spraying property)

วิธีการทดสอบสมบัติในการพ่น สามารถทำได้โดยการใช้เครื่องพ่นดังรูปที่ 3.20 สำหรับใช้ในการพ่น รวมทั้งทิศทางของการพ่นจะต้องตั้งฉากกับแผ่นทดสอบแล้วเคลื่อนไหวให้เป็นเส้นตรงขวางแผ่นทดสอบ ระยะห่างของแผ่นทดสอบจากเครื่องพ่นควรอยู่ห่างกันอย่างน้อย 200 มิลลิเมตร เมื่อพ่นสีเสร็จแล้วให้วางแผ่นทดสอบในแนวดิ่งทันที ถ้าสารเคลือบผิวหรือสีที่นำมาทดสอบมีสมบัติในการพ่นที่ดี แผ่นทดสอบที่ยังเปียกอยู่นั้นจะต้องไม่มีการไหลย้อย เมื่อแผ่นทดสอบที่แห้งแล้วจะต้องไม่มีรอยแตกร้าว ไม่มีหลุม (cratering) ไม่มีลักษณะผิวเปลือกส้ม (orange peel) ไม่มีการเป็นฝ้า (blooming) และไม่มีการลอยตัว (floating) [43]

รูปที่ 3.20 แปรงทาสีและเครื่องพ่นสี

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

จากการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10, 30 และ 50 โดยโมล ผ่านปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชัน โดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ผลจากการสังเคราะห์ทำให้ได้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ในสถานะน้ำยางหรือลาเทกซ์ที่มีลักษณะเป็นน้ำนมสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 4.1

ENR-10	ENR-30	ENR-50

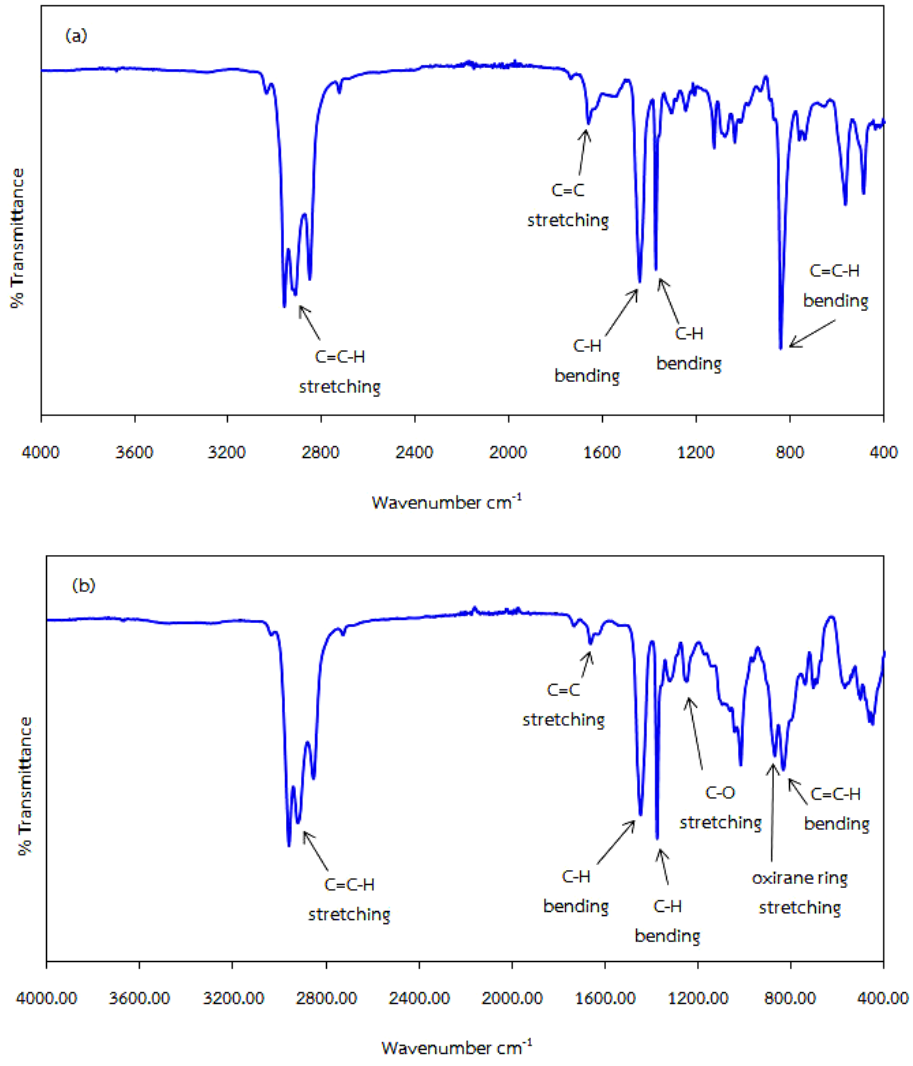
รูปที่ 4.1 ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน

4.1.1 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

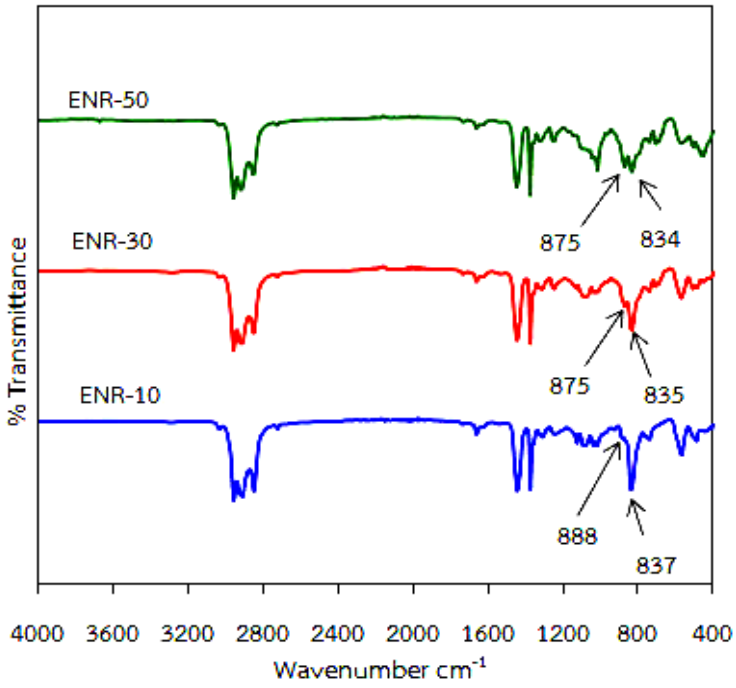
4.1.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยเทคนิค FTIR

ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR) ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR) ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.1 จาก FTIR สเปกตรัมของ NR ในรูปที่ 4.2 (a) ปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ คือ การสั่นแบบยืดของ C-H ที่เลขคลื่น 2920, การสั่นแบบยืดของ C=C ที่เลขคลื่น 1663, การสั่นแบบงอของ C-H ที่เลขคลื่น 1450, การสั่นแบบงอของ C-H ที่เลขคลื่น 1376 และ และ การสั่นแบบงอของ C=C-H ที่เลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$ ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของยางธรรมชาติ และในขณะที่ FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (b) จะ

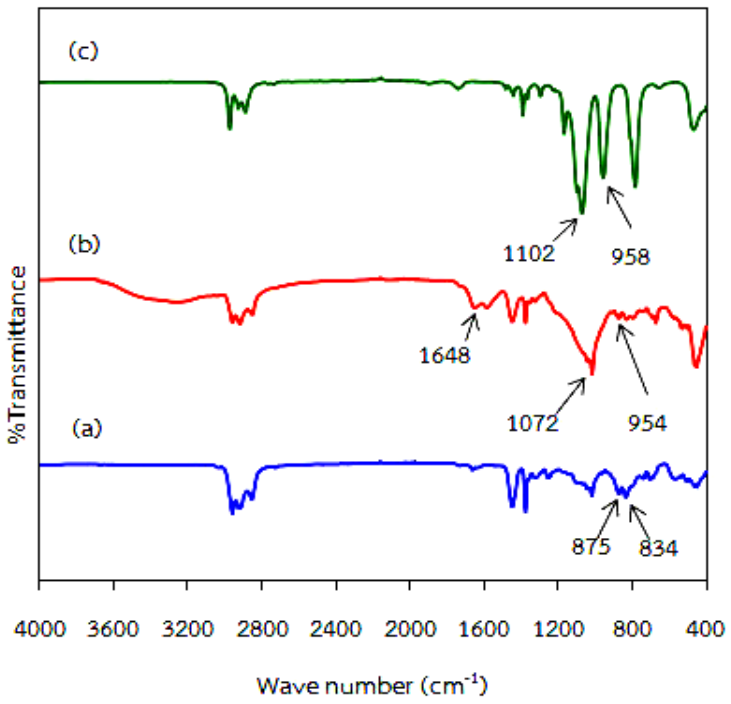
แสดงการดูดกลืนในช่วงเดียวกันกับยางธรรมชาติแต่จะปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ คือ การสั่นแบบยืดของวงอิพ็อกไซด์ ที่เลขคลื่น 890-870 ซม$^{-1}$ และการสั่นแบบยืดของ C-O ในอีเธอร์ ซึ่งเป็นตำแหน่งของอิพ็อกไซด์ ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถยืนยันได้ว่ามีหมู่อิพ็อกไซด์เกิดขึ้นบนโมเลกุลของยางธรรมชาติภายหลังจากการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน หลังจากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ได้เพื่อนำไปคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์โดยคำนวณอัตราการดูดกลืนของแสงของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$ ต่อพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$ รวมกับพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$ โดยคำนวณจากสมการที่ (3.1) ซึ่งผลการคำนวณปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ของ ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ดังแสดงในภาคผนวก ก และ FTIR สเปกตรัมของ ENR ที่มีร้อยละของหมู่อิพ็อกไซด์แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมของ (a) NR และ (b) ENR



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR) ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ต่างกัน



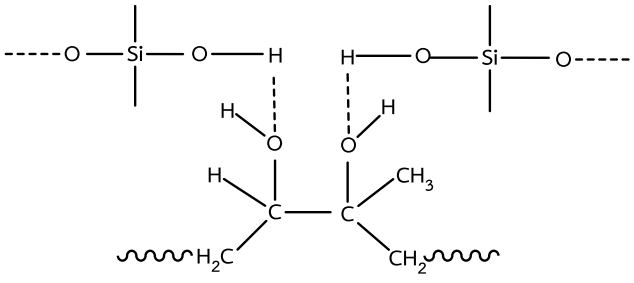
รูปที่ 4.4 สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (b) ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยซิลิกา และ (c) ซิลิกา (TEOS)

จากรูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมของยาง ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ซึ่งปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ คือ การสั่นแบบยืดของวงอิพ็อกไซด์ ที่เลขคลื่น 890-870 ซม$^{-1}$ [44] และการสั่นแบบยืดของ C-O ในอีเธอร์ ที่เลขคลื่น 1100-1000 นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบงอของ C=C-H ที่เลขคลื่น 834-837 ซม$^{-1}$ ซึ่งเป็นเลขคลื่นที่แสดงหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของยางธรรมชาติซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่อิ่มตัวหลังจากทำการดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล จะปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ คือ การสั่นแบบยืดของหมู่ Si-O ของหมู่ไซลานอล ที่เลขคลื่น 954-958 และการสั่นแบบยืดของหมู่ Si-O-Si ของอินซิทูซิลิกาที่เกิดขึ้นภายในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร และพีคของหมู่ C-O ที่เลขคลื่น 1100-1000 ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b)

เมื่อเติมซิลิกา (TEOS) เข้าไปในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะปรากฏพีคที่เลขคลื่น 3500-3000 เป็นพีคที่บ่งบอกถึงหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งมีความเข้มพีคเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพีคของหมู่ไฮดรอกซิลในสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ในขณะเดียวกันความเข้มของพีคการสั่นแบบยืดของวงอิพ็อกไซด์ก็ลดลงด้วยเช่นกัน เนื่องจากมีการเปิดวงของวงแหวนอิพ็อกไซด์นั่นเอง และพบว่าร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์ลดลงหลังจากทำการดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของหมู่ C-O-C ที่เลขคลื่น 1,650 ซม$^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการเปิดวงของวงแหวนอิพ็อกไซด์ ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่าสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.4 (b) ซึ่งเป็นสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างกันของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และหมู่ไซลานอลของซิลิกาด้วยพันธะไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งตำแหน่งของพีคต่างๆของ FTIR สเปกตรัมของ ENR ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งของพีคที่พบในสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

เลขคลื่น (ซม$^{-1}$)	หมู่ฟังก์ชัน
1663	การสั่นแบบยืดของ C=C
1450	การสั่นแบบงอของ C-H
1376	การสั่นแบบงอของ C-H
1250	การสั่นแบบยืดของ C-O แบบไม่สมมาตร
890-870	C-O-C epoxy ring vibration
950	การสั่นแบบยืดของ Si-O ของหมู่ไซลานอล
1100-1000	การสั่นแบบยืดของ Si-O-Si, และ C-O แบบสมมาตร
3500-3000	หมู่ไฮดรอกซิล (-OH)



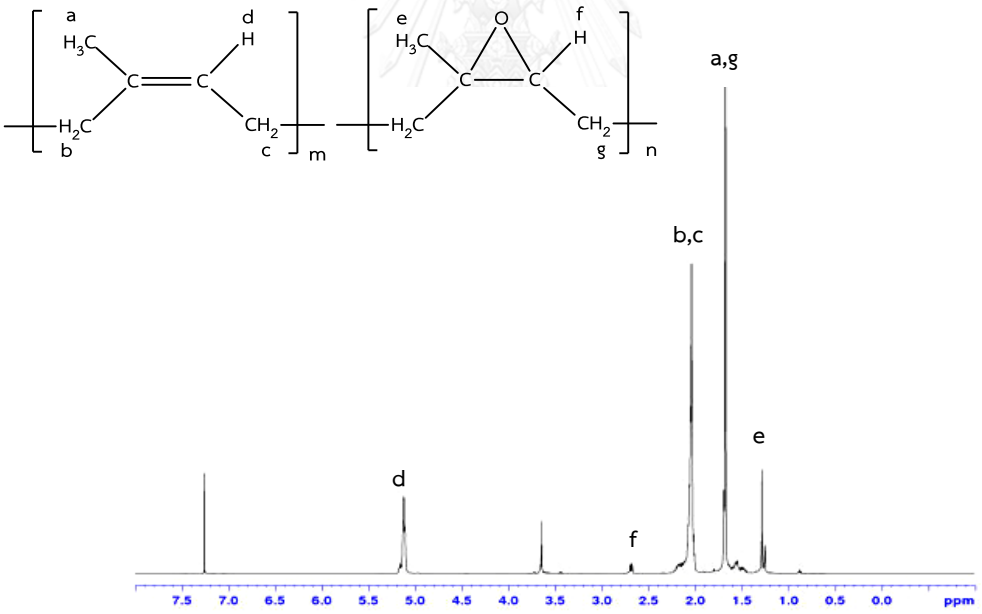
รูปที่ 4.5 อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกาและยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยพันธะไฮโดรเจน

4.1.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance, ^{1}H-NMR)

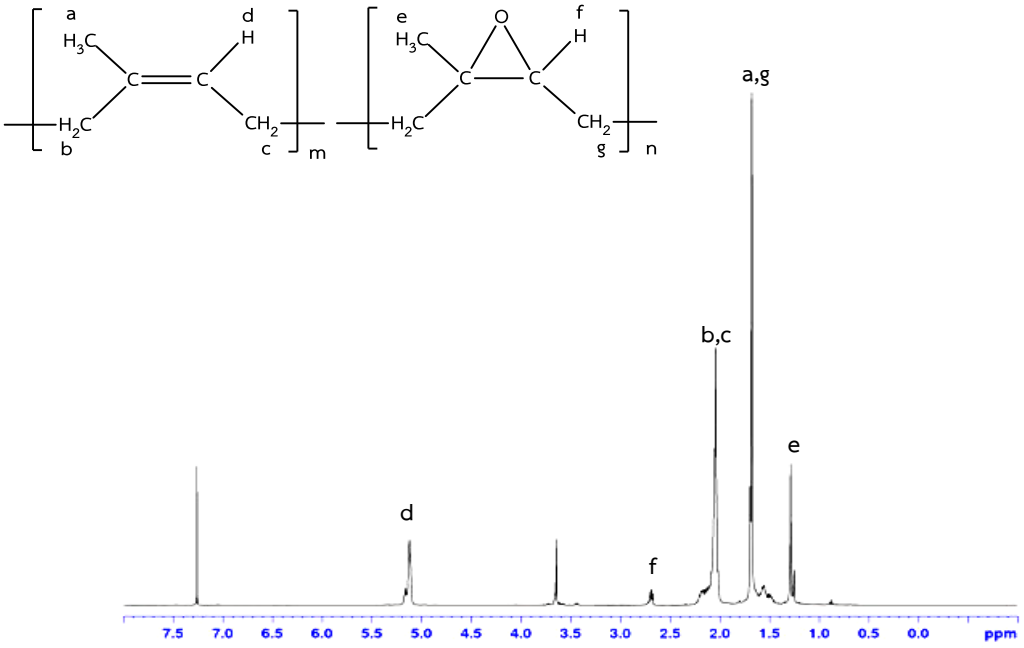
นำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่อบแห้งแล้วมาวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์โดยใช้เทคนิค ^{1}H-NMR ที่ความถี่ 500 MHz และใช้ deuterated chloroform (chloroform-d, $CDCl_3$) เป็นตัวทำละลาย กำลังของเครื่อง NMR ที่ใช้ในการวิเคราะห์เท่ากับ 6 ซึ่งเทคนิค ^{1}H-NMR นี้จะใช้ศึกษาตำแหน่งของโปรตอนของสารอิพ็อกไซด์ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ โดยสามารถพิสูจน์ได้จากการลดลงของสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่ 5.14 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนโอเลฟินส์ของโมเลกุล cis-1,4-polyisoprene (CH_3-C=C<u>H</u>) และสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่ 2.70 ppm เป็นสัญญาณของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (–C<u>H</u>- ที่ต่อกับ –O-) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR พบสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนโอเลฟินส์ของโมเลกุล cis-1,4-polyisoprene (CH_3-C=C<u>H</u>) ที่ตำแหน่ง 5.12 ppm และสัญญาณของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (–C<u>H</u>- ที่ต่อกับ –O-) ที่ตำแหน่ง 2.70 ppm นอกจากนี้ยังพบสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลีนโปรตอนของหน่วยอิพ็อกไซด์และเมทิลโปรตอนของหน่วยไอโซพรีนที่ตำแหน่ง 1.68 ppm และพบสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลีนโปรตอนของหน่วยไอโซพรีนที่ตำแหน่ง 2.12 ppm ผลการวิเคราะห์ตำแหน่งของโปรตอนในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10, 30 และ 50 โดยโมล ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2 โดยรูปที่ 4.6, 4.7, 4.8 แสดง ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ตามลำดับ ซึ่งผลการคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์แสดงไว้ในภาคผนวก ก

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งของโปรตอนของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

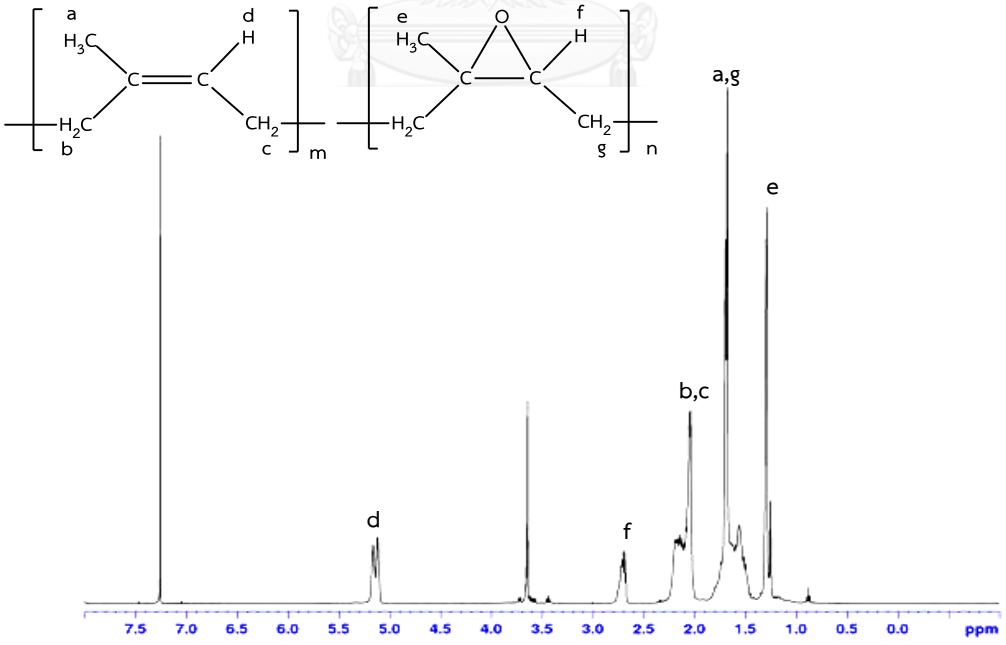
จุด	สัญญาณเรโซแนนซ์ (ppm)			ตำแหน่งของโปรตอน
	ENR-10	ENR-30	ENR-50	
a	1.69	1.69	1.68	เมทิล ($-CH_3$)
b	2.09	2.13	2.12	เมทิลีน ($-CH_2-$)
c	2.08	2.12	213	เมทิลีน ($-CH_2-$)
d	5.12	5.12	5.12	เมไทน์ที่ไม่อิ่มตัว (=C-H)
e	1.28	1.28	1.29	เมทิล ($-CH_3$)
f	2.70	2.70	2.70	วงแหวนอิพ็อกไซด์ –CH- ที่ต่อกับ -O-
g	1.68	1.68	1.69	เมทิลีน ($-CH_2-$)



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยาง ENR-10



รูปที่ 4.7 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยาง ENR-30



รูปที่ 4.8 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยาง ENR-50

4.1.1.3 การวิเคราะห์หาระดับการเชื่อมขวางของพันธะไซล็อกเซนในโครงสร้างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยเทคนิค ^{29}Si-NMR (^{29}Si-CPMAS-NMR)

เนื่องจากการเติมเตตระเอทอกซีไซเลน (TEOS) เข้าไปเพื่อเปิดวงแหวนออกซิเรนของหมู่อิพ็อกไซด์ และทำให้เตตระเอทอกซีไซเลนสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ ซึ่งจะเกิดการเชื่อมต่อกัน ถ้ามากเกินไปจะทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและเกิดการเจล (gelation) ดังนั้นเพื่อยืนยันว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันของเตตระเอทอกซีไซเลนมากน้อยเพียงไหน จึงได้ทำการศึกษาโดยใช้เทคนิค ^{29}Si-NMR ในการวิเคราะห์ระดับการเกิดอันตรกิริยาและเกิดการเชื่อมขวางกันเป็นพันธะไซล็อกเซน (-Si-O-Si-)

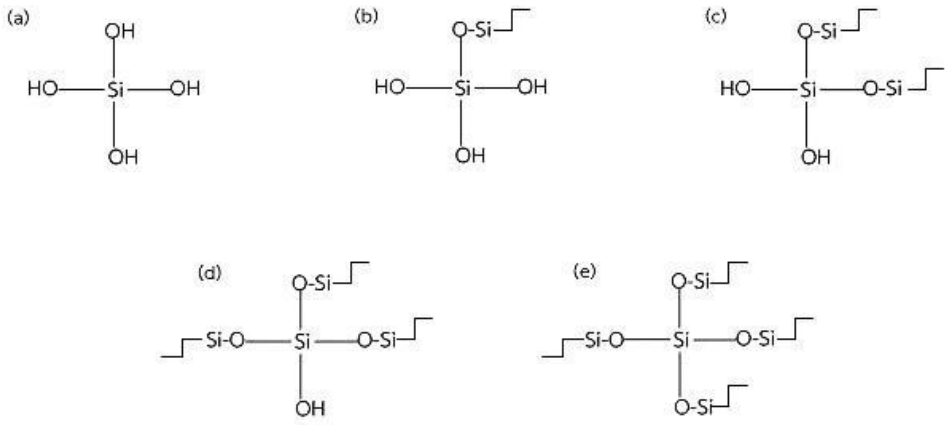
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{29}Si-NMR สามารถทำได้โดยนำฟิล์มของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน มาวิเคราะห์หาระดับการเชื่อมขวางในโครงสร้างด้วยเทคนิค ^{29}Si-NMR ในสถานะของแข็งด้วยเครื่อง NMR 400 MHz ยี่ห้อ Bruker รุ่น ASCEND^{TM} 400 WB ในการทดลองนี้เลือกสูตรที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) ด้วยปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1 มาวิเคราะห์เนื่องจากมีความเสถียรเป็นลาเทกซ์มากที่สุด ซึ่งจะได้อภิปรายผลต่อไปในหัวข้อ 4.3 เรื่องการศึกษาเสถียรภาพความเสถียรเป็นลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ซึ่งตัวแปรที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ สแกน 12,500 ครั้ง, อัตราการหมุนของโรเตอร์เท่ากับ 8,000 Hz, recycle time เท่ากับ 10 วินาที, contact time เท่ากับ 2 มิลลิวินาที , acquisition time เท่ากับ 33 มิลลิวินาที และตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกแพ็คลงในโรเตอร์เซอร์โคเนียขนาด 4 มิลลิเมตร เพื่อการกำหนดตำแหน่งของการวัดที่ถูกต้อง ดังนั้นจึงควรมีค่าเทียบเคียงจากสารมาตรฐาน ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนจากสาร 2,2-dimethyl-2-silapentan-5-sulfonate ; DSS เป็นหลักอ้างอิง จากงานวิจัยของ Piscitelli และคณะ [45] ได้กำหนดแถบที่แสดงลักษณะเฉพาะที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR ไว้ในรูปแบบ (species) T_i และ Q_i ซึ่งแสดงช่วงสัญญาณเรโซแนนซ์ (chemical shift) ในช่วงต่างๆ ไว้ดังนี้

(1) T_0 จาก -41 ถึง -43 ppm
(2) T_1 จาก -50 ถึง -52 ppm
(3) T_2 จาก -59 ถึง -61 ppm
(4) T_3 จาก -66 ถึง -69 ppm
(5) Q_4 ที่ -109 ppm
(6) Q_3 จาก -101 ถึง -104 ppm
(7) Q_2 จาก -93 ถึง -98 ppm
(8) Q1 จาก -88 ถึง -90 ppm
(9) Q_0 จาก -81 ถึง -82 ppm

โดยที่ ; Q_i คือ อะตอมของซิลิกาจากเตตระเอทอกซีไซเลน, i คือ จำนวนพันธะไซล็อกเซน (-Si-O-Si-) และให้หมู่ไฮโดรไลซ์ คือ หมู่ไซลานอล (Si-OH) จำนวน 4-i

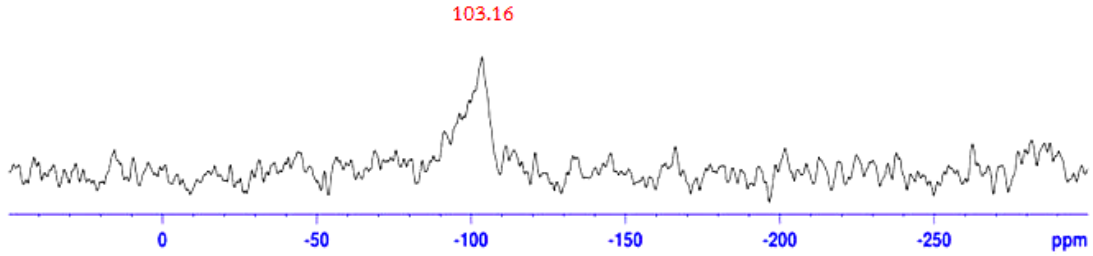
T_i คือ อะตอมของซิลิกาจากสาร 2,2-dimethyl-2-silapentan-5-sulfonate ; DSS , i คือ จำนวนพันธะไซล็อกเซนที่ (-Si-O-Si-) ที่เข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมกลางและให้หมู่ไฮโดรไลซ์ คือ หมู่ไซลานอล (Si-OH) จำนวน 3-i

การวิเคราะห์ระดับการเชื่อมขวางในโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรสามารถตรวจสอบได้จากจำนวนหมู่แอลคอกซีของไซลานอลจากเตตระเอทอกซีไซเลนที่เกิดพันธะไซล็อกเซน (-Si-O-Si-) ซึ่งสารไซลานอลจากเตตระเอทอกซีไซเลนที่ไม่เกิดพันธะไซล็อกเซน, เกิดพันธะไซล็อกเซน 1 พันธะ, เกิดพันธะไซล็อกเซน 2 พันธะ, เกิดพันธะไซล็อกเซน 3 พันธะ และเกิดพันธะไซล็อกเซน 4 พันธะ ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 โครงสร้างไซลานอลจากเตตระเอทอกซีไซเลน (a) ไม่เกิดพันธะไซล็อกเซน (b) เกิดพันธะไซล็อกเซน 1 พันธะ (c) 2 พันธะ (d) 3 พันธะ และ (e) 4 พันธะ

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{29}Si-NMR (^{29}Si-CPMAS-NMR) ดังแสดงในสเปกตรัมรูปที่ 4.10 พบว่าสัญญาณที่ปรากฏใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Piscitelli และคณะ ซึ่งปรากฏสัญญาณที่ -103.16 ppm และอยู่ในรูปแบบ (species) Q_3 ซึ่งเป็นรูปแบบที่แสดงถึงโครงสร้างของไซลานอลจากเตตระเอทอกซีไซเลน ที่เกิดพันธะไซล็อกเซน 3 พันธะ และแสดงถึงพันธะไซล็อกเซนที่มีโครงสร้างเป็นวง ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{29}Si-NMR เพื่อหาระดับการเชื่อมในโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่เตรียมจากยาง ENR-50 ด้วยปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ เตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1 ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล ทำให้เกิดพันธะไซล็อกเซน (-Si-O-Si-) ที่มีโครงสร้างเป็นวงและทำให้ได้สารเคลือบผิวที่มีโครงสร้างเชื่อมขวางในระดับสูง



รูปที่ 4.10 ^{29}Si-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนัก

4.2 การศึกษาหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เหมาะสมในการดัดแปรยางธรรมชาติโดยกระบวนการโซล-เจล ด้วยซิลิกา

การหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล สามารถทำได้โดยการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จากน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยา‘อินซิทู’อิพ็อกซิเดชัน โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน 1 : 0.75 : 0.75 และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเพื่อให้ได้ปริมาณของหมู่ อิพ็อกไซด์ ร้อยละ10, 30 และ 50 โดยโมล คือ 30 นาที, 1 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ แล้วตามด้วยการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล โดยใช้เตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้น (precursor) ของซิลิกา เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง [31] เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์, อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนและอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ การยึดเกาะ เวลาเจล และเวลาแห้งผิวของสารเคลือบ

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีต่อการยึดเกาะของสารเคลือบ

ลำดับ	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	อุณหภูมิ (Temp.)	การยึดเกาะ (0B-5B)	ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบผิว
(1)	ENR-10	0	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(2)	ENR-10	1	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(3)	ENR-10	5	70.40 : 1	R.T	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(4)	ENR-10	10	70.40 : 1	R.T.	0B	(a)
(5)	ENR-30	0	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(6)	ENR-30	1	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(7)	ENR-30	5	70.40 : 1	R.T	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(8)	ENR-30	10	70.40 : 1	R.T.	0B	(a)
(9)	ENR-50	0	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(10)	ENR-50	1	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(11)	ENR-50	5	70.40 : 1	R.T.	2B	ฟิล์มขุ่นเล็กน้อย
(12)	ENR-50	10	70.40 : 1	R.T.	-	(b)

หมายเหตุ : (a) คือ ยาง ENR จับตัวกันเป็นก้อนเล็กๆ ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้

(b) คือ ยาง ENR รวมกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ระดับการยึดเกาะเปรียบเทียบจากความบกพร่องของฟิล์มบนพื้นผิว ;

(5B) คือ ฟิล์มสารเคลือบผิวไม่มีความเสียหาย มีการยึดเกาะดีมาก

(4B) คือ ฟิล์มของสารเคลือบผิวเสียหายไม่เกิน 5%

(3B) คือ ฟิล์มของสารเคลือบผิวเกิดการหลุดล่อนมากกว่า 5 % แต่ไม่เกิน 15%

(2B) คือ ฟิล์มของสารเคลือบผิวเกิดการหลุดล่อนมากกว่า 15% แต่ไม่เกิน 35%

(1B) คือ ฟิล์มของสารเคลือบผิวเกิดการหลุดล่อนมากกว่า 35% แต่ไม่เกิน 65%

(0B) คือ ฟิล์มของสารเคลือบผิวเกิดการหลุดล่อนจนไม่สามารถจัดอยู่ในเกรด 1B ได้

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีต่อการยึดเกาะ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่า ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ที่ยังไม่ดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล ไม่มีผลต่อการยึดเกาะระหว่างสารเคลือบผิวและพื้นผิวของกระจกเลย เมื่อมีการดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล โดยใช้ปริมาณซิลิกาโดยการแปรเปลี่ยนปริมาณของซิลิกาจากร้อยละ 1-10 โดยน้ำหนัก พบว่า ENR-10 และ ENR-30 ไม่ว่าจะเติมซิลิกาปริมาณเท่าใดจะไม่มีผลต่อการยึดเกาะระหว่างสารเคลือบและพื้นผิว ในขณะที่ ENR-50 ที่เติมซิลิการ้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อซิลิกาเท่ากับ 70.40 : 1 ส่งผลให้สารเคลือบผิวมีการยึดเกาะกับพื้นผิวกระจกดีขึ้น นอกจากนี้ ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 เมื่อเติมปริมาณซิลิการ้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มและจับตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ทำให้ไม่สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ ดังนั้นปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เหมาะสม คือ ENR-50 และใช้เตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อการยึดเกาะของสารเคลือบผิว พบว่าการเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้นจะส่งผลให้สารเคลือบผิวมีการยึดเกาะที่ดีขึ้น โดยที่อัตราส่วน 70.40 : 1 และ 76.80 : 1 สารเคลือบผิวมีการยึดเกาะที่ดีที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีต่อการยึดเกาะ

ลำดับ	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	อุณหภูมิ (Temp.)	การยึดเกาะ (0B-5B)	ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบผิว
(1)	ENR-50	5	32.00 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(2)	ENR-50	5	38.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(3)	ENR-50	5	44.80 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(4)	ENR-50	5	51.20 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(5)	ENR-50	5	57.60 : 1	R.T.	1B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(6)	ENR-50	5	64.00 : 1	R.T.	1B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(7)	ENR-50	5	70.40 : 1	R.T.	2B	ฟิล์มขุ่นเล็กน้อย
(8)	ENR-50	5	76.80 : 1	R.T.	2B	ฟิล์มขุ่นเล็กน้อย

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการยึดเกาะของสารเคลือบผิว พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ให้สูงขึ้นจากอุณหภูมิห้องเป็น 40 °c และ 50 °c พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง จะส่งผลให้น้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เกิดการตกตะกอนแยกออกจากสารละลายยางเนื่องจากที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นจะไปเร่งการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนได้ง่ายขึ้น ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 และลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.11

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการยึดเกาะของสารเคลือบ

ลำดับ	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	อุณหภูมิ (Temp.)	การยึดเกาะ (0B-5B)	ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบผิว
(1)	ENR-50	5	70.40 : 1	R.T.	0B	ฟิล์มมีลักษณะใส
(2)	ENR-50	5	70.40 : 1	40	-	(a)
(3)	ENR-50	5	70.40 : 1	50	-	(b)

หมายเหตุ : (a) คือ ยาง ENR จับตัวกันเป็นก้อนเล็กๆ ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้

(b) คือ ยาง ENR รวมกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้

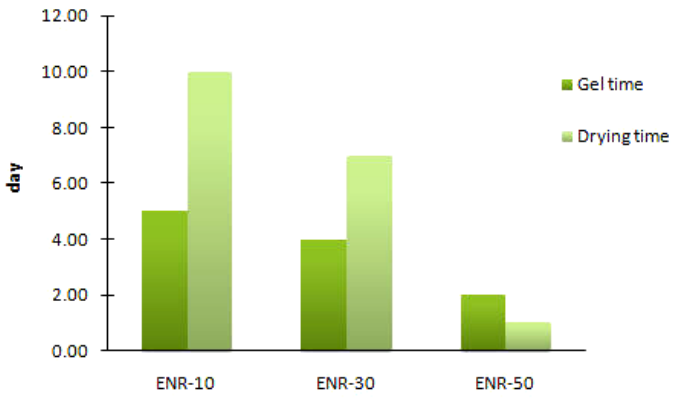
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รูปที่ 4.11 ลักษณะการจับตัวเป็นก้อนของของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เมื่อใช้อุณหภูมิสูง

การศึกษาผลกระทบของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีผลต่อเวลาในการเกิดเจลและเวลาแห้งผิว สามารถศึกษาได้จากการแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์จากร้อยละ 10, 30 และ 50 โดยโมล และแปรเปลี่ยนปริมาณซิลิกาจากร้อยละ 1, 5 และ 10 โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหน่วยไอโซพรีน : โมลของกรดฟอร์มิก : โมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คงที่ที่ 1 : 0.75 : 0.75 จากการศึกษาพบว่ายาง ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ที่ปราศจากซิลิกาและที่มีซิลิการ้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-Si) ที่เสถียรเป็นลาเทกซ์และไม่เกิดเจล แต่เมื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มสารเคลือบผิว พบว่าฟิล์มของสารเคลือบผิวไม่แห้ง แม้ว่าจะทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 1 เดือนแล้วก็ตาม เมื่อเติมซิลิกาในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ในยาง ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 พบว่าเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนทำให้ไม่สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นฟิล์มของสารเคลือบผิวได้

ดังนั้นจึงเลือกพิจารณาที่ปริมาณซิลิการ้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่า ENR-50 ที่เติมซิลิการ้อยละ 5 ให้ฟิล์มของสารเคลือบผิวที่แห้งเร็วที่สุดเนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่าทำให้ได้ขนาดของรูพรุนที่แคบ โดยใช้เวลาในการแห้งผิว 1 วัน อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้จาก ENR-50, ENR-30 และ ENR-10 ที่มีปริมาณซิลิการ้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ให้ผลิตภัณฑ์ลาเทกซ์ที่ไม่เสถียร กล่าวคือ เกิดการเจลในทุกสูตร โดยยางที่มีปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ที่มากขึ้นจะเกิดการเจลเร็วขึ้น เนื่องจากมีความเป็นขั้วมากกว่าจึงทำให้เกิดอันตรกิริยากับซิลิกาได้ดีกว่า และเกิดการเชื่อมขวางเป็นร่างแหได้มากที่สุด ทำให้เกิดการเจลเร็วขึ้น การเปรียบเทียบผลของเวลาในการเกิดเจลและเวลาแห้งผิวแสดงในรูปที่ 4.12

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

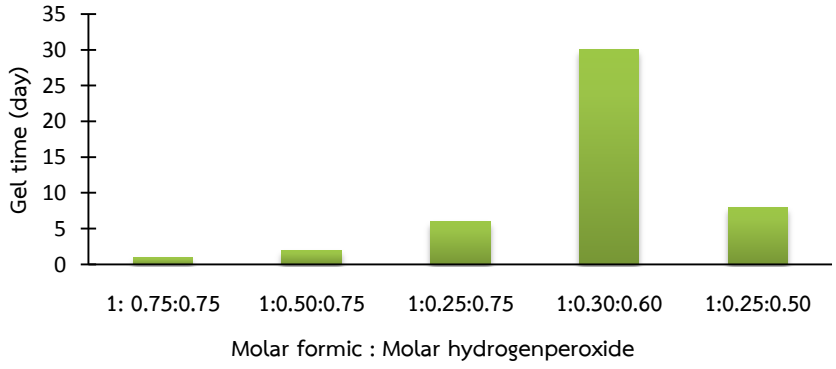


รูปที่ 4.12 เวลาเจลและเวลาแห้งผิวของฟิล์มที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:0.75:0.75

เนื่องจากที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน 1 : 0.75 : 0.75 มีความเข้มข้นของกรดที่มากเกินไป ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อการเกิดเจลและทำให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ไม่เสถียรเป็นลาเทกซ์ ดังนั้นค่าความเป็นกรดในการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรจึงมีความสำคัญมาก ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะแปรเปลี่ยนปริมาณกรดในอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเป็นน้ำยางลาเทกซ์ที่เสถียร

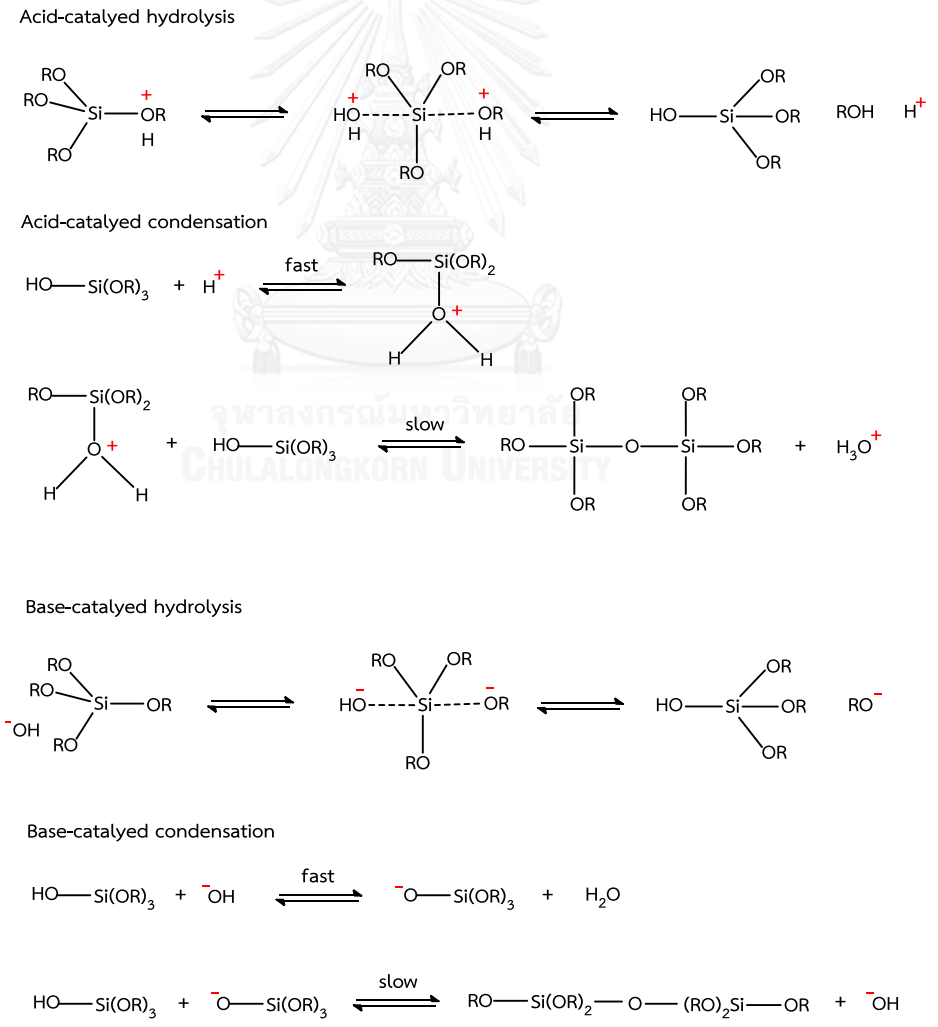
4.3 การศึกษาเสถียรภาพของลาเทกซ์ (Stability of latex of ENR-Si)

การศึกษาเสถียรภาพของลาเทกซ์ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-Si) นั้น ได้เลือก ENR-50 จากหัวข้อ 4.2 มาใช้ในการทดลองในขั้นนี้ เนื่องจากมีสมบัติการยึดเกาะที่ดี และได้ฟิล์มของสารเคลือบผิวที่แห้งเร็วว่า ENR-10 และ ENR-30 โดยในขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ผ่านปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชัน โดยมีการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน 1: 0.75 : 0.75, 1 : 0.50 : 0.75 , 1 : 0.25 : 0.75, 1 : 0.25 : 0.50, 1 : 0.30 : 0.60 โดยให้มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์คงที่ ที่ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR) ที่เตรียมได้ในแต่ละสูตรมาดัดแปรด้วยซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1 และปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนัก เพื่อทดสอบเสถียรภาพของลาเทกซ์ โดยการเปรียบเทียบเวลาที่ทำให้เกิดเจล (gel time) ของยาง ENR-Si ที่เตรียมได้ ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 เวลาในการเกิดเจลของสารเคลือบผิวของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเมื่อแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ผลการศึกษาเสถียรภาพความเป็นลาเทกซ์ของ ENR-Si พบว่าเวลาในการเกิดเจลจะยาวนานขึ้นเมื่อความข้นของกรดลดลง โดยสามารถเรียงลำดับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล จากมากไปน้อยตามอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ใช้ในปฏิกิริยาได้ดังนี้ (1 : 0.30 : 0.60) > (1 : 0.25 : 0.50) > (1 : 0.25 : 0.75) > (1 : 0.50 : 0.75) > (1 : 0.75 :0.75) เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของกระบวนการโซล-เจล เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดจะทำให้ได้ซิลิกา-โซล ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงหรือสายโซ่กิ่ง หากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะทำให้อนุภาคในโซลเกิดการเชื่อมโยงกันเป็นร่างแหได้ง่ายดายขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองในสภาวะกรดซึ่งค่ากรด-ด่างของโซลมีค่าต่ำมาก (pH 2-3) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดขึ้นช้ากว่าปฏิกิริยาการควบแน่น ดังนั้นเมื่อความเข้มข้นของกรดลดลงจึงทำให้มีเวลาในการเกิดเจลที่ยาวนานขึ้นกลไกในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ดังแสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาควบแน่นของอัลคอกซีไซเลน

แม้ว่าเวลาในการเกิดเจล (gel time) จะยาวนานขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดต่ำลง แต่ยังพบว่าที่ความเข้มข้นของกรดที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.25 : 0.50 ซึ่งมีความเข้มข้นของกรดต่ำที่สุด แต่เกิดการเจลได้เร็วกว่าอัตราส่วน 1 : 0.3 : 0.6 ทั้งนี้เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ผ่านปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชัน ที่อัตราส่วน 1 : 0.25 : 0.50 ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 51 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล ในขณะที่เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรด 1 : 0.30 : 0.60 ใช้เวลา 48 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล ทั้งนี้เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันถือว่าเป็นอีกหนึ่งปัจจัยในการควบคุมปริมาณการเปิดวงแหวนของหมู่อิพ็อกไซด์ที่เกิดขึ้น[46] เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นอาจทำให้วงแหวนอิพ็อกไซด์เปิดออกกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีและเอสเทอร์ได้ [6]

ดังนั้นเมื่อนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR-50) มาเตรียมเป็นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-Si) ผ่านปฏิกิริยา โซล-เจล ด้วยซิลิกา จึงเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ (ENR) กับซิลิกาได้น้อย ส่งผลให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลและเกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกาด้วยกันเองจนเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเล็กๆ และกระจายทั่วน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ทำให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-Si) ที่เตรียมได้จากความเข้มข้นของกรดที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ 1 : 0.25 : 0.50 เกิดการเจลเร็วขึ้นและไม่เสถียรเป็นลาเทกซ์ ซึ่งลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากการแปรเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดที่อัตราส่วนที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปในตารางที่ 4.6

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.6 แสดงค่ากรด-ด่างและลักษณะยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้

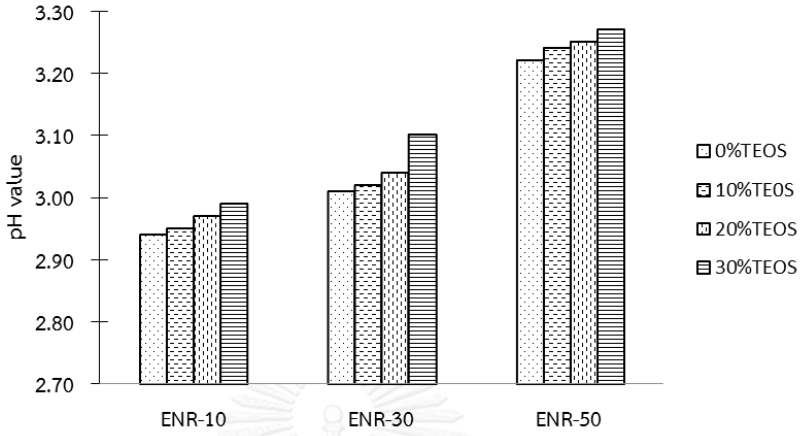
สูตร	ไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : H_2O_2	pH	ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้
(1)	(1 : 0.75 : 0.75) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่ตกตะกอนแยกออกจากน้ำยาง เกิดการรวมกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ และน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ส่วนที่เหลือเกิดการเจลขึ้นภายในเวลา 1 วัน	2.10	
(2)	(1 : 0.50 : 0.75) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดการเจลภายในระยะเวลา 2 วัน ไม่เสถียรเป็นลาเทกซ์	2.35	
(3)	(1 : 0.25 : 0.75) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เกิดการเจลภายในเวลา 6 วัน ไม่เสถียรเป็นลาเทกซ์	2.51	
(4)	(1 : 0.30 : 0.60) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเหมือนน้ำนมสีขาว เป็นเนื้อเดียวกันและมีความเสถียร เป็นลาเทกซ์ได้มากกว่า 1 เดือน	3.25	

ตารางที่ 4.6 แสดงค่ากรด-ด่างและลักษณะยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ (ต่อ)

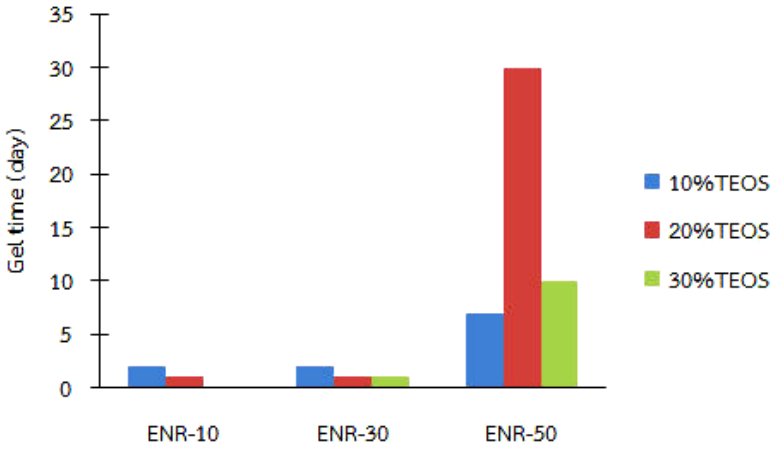
สูตร	ไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : H_2O_2	pH	ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้
(5)	(1 : 0.25 : 0.50) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันสังเกตุเห็นเม็ดเล็กๆกระจายตัวอยู่ทั่วไปในน้ำยาง จากนั้นเกิดการเจลและไม่เสถียรเป็นลาเทกซ์ภายในระยะเวลา 8 วัน	3.09	

จากการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน 1: 0.3 : 0.6 พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรเป็นลาเทกซ์มากที่สุดเนื่องจากจุดที่เกิดเจล (gel point) ซึ่งหมายถึง จุดที่ของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในสารละลายทั้งหมดเกิดการเชื่อมขวางกัน เนื่องจากหมู่ไซลานอลที่อยู่บริเวณผิวหน้าของอนุภาคที่กำลังเติบโตนั้นถูกดึงโปรตอนออก (deprotonate) ทำให้เกิดเป็นประจุลบขึ้น ซึ่งจะเกิดการผลักกันของประจุทำให้เกิดความเสถียร เมื่อนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มสารเคลือบผิวและทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง น้ำจะระเหยออกไปซึ่งจะถูกใช้จนหมด โดยการทำปฏิกิริยากับซิลิกาในขั้นนี้จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของแข็งมากขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.7, 4.8 และ 4.9 นอกจากความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในปฏิกิริยาจะมีผลต่อเวลาในการเกิดเจลแล้ว ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ที่แปรเปลี่ยนไปก็มีผลต่อเวลาในการเกิดเจลเช่นกัน กล่าวคือ การมีปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ที่ต่างกันจะส่งผลให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้มีค่ากรด-ด่างที่ต่างกัน จากการทดลองพบว่าค่ากรด-ด่าง ของ ENR-50 > ENR-30 > ENR-10 ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.15 และส่งผลให้เวลาในการเกิดเจลยาวนานขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.16 เมื่อพิจารณา ENR-10 และ ENR-30 (pH ประมาณ 2) พบว่าเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการเจลเร็วขึ้น ในขณะที่ ENR-50 ซึ่งมีค่ากรด-ด่างประมาณ 3 นั้นจะมีเวลาในการเกิดเจลที่ยาวนานกว่า ซึ่ง ENR-50 ที่ปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนักทำให้ได้เวลาในการเจลยาวนานที่สุดและมีความเสถียรเป็นลาเทกซ์ได้มากกว่า 1 เดือน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาขึ้นเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าทำให้ระยะเวลาในการเกิดเจลสั้นลง ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณซิลิกาที่มากขึ้นส่งผลให้เกิด

การเชื่อมโยงเป็นร่างแหเร็วขึ้น ทำให้สารละลายมีความเข้มข้นและความหนืดเพิ่มมากขึ้น และไม่เสถียรกลายเป็นเจล

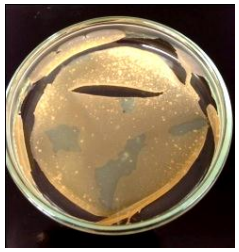


รูปที่ 4.15 ค่ากรด-ด่างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเมื่อแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลน

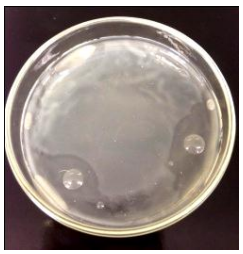
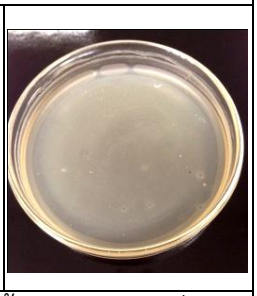
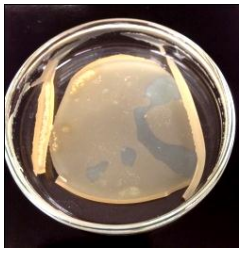


รูปที่ 4.16 เวลาในการเกิดเจลของสารเคลือบผิวของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเมื่อแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลน

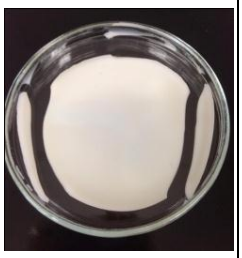
ตารางที่ 4.7 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเตรียมจากยาง ENR-10

ลำดับ	สูตร	ด้านข้าง	ด้านบน	การขึ้นรูปฟิล์ม
(1)	ENR-10 + 0%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันแต่ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีเหลืองอมน้ำตาลลักษณะฟิล์มค่อนข้างขุ่น (ไม่เจล)				
(2)	ENR-10 + 10%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันแต่ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีน้ำตาลอมเหลืองลักษณะฟิล์มค่อนข้างขุ่น (เกิดการเจลภายในเวลา 2 วัน)				
(3)	ENR-10 + 20%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมแต่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเล็กๆของซิลิกา ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีเหลืองอมน้ำตาลฟิล์มขุ่น (เจลภายในเวลา 1 วัน)				
(4)	ENR-10 + 30%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ของซิลิกาจนเหลือแต่ชั้นน้ำและไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้				

ตารางที่ 4.8 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเตรียมจากยาง ENR-30

ลำดับ	สูตร	ด้านข้าง	ด้านบน	การขึ้นรูปฟิล์ม
(1)	ENR-30 + 0 %TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันแต่ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีเหลืองอ่อนฟิล์มค่อนข้างใส (ไม่เจล)				
(2)	ENR-30 + 10%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันแต่ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีเหลืองอ่อนฟิล์มเริ่มขุน (เจลภายใน 2 วัน)				
(3)	ENR-30 + 20%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมแต่มีเม็ดเล็กๆกระจายในน้ำยางและฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีเหลืองอมน้ำตาลลักษณะฟิล์มเริ่มขุ่น (เจลภายใน 1 วัน)				
(4)	ENR-30 + 30%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมแต่มีเม็ดเล็กๆกระจายอยู่ในน้ำยางและฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีเหลืองอมน้ำตาลลักษณะฟิล์มขุ่นและเริ่มแข็งขึ้น (เจลภายใน 1 วัน)				

ตารางที่ 4.9 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเตรียมจากยาง ENR-50

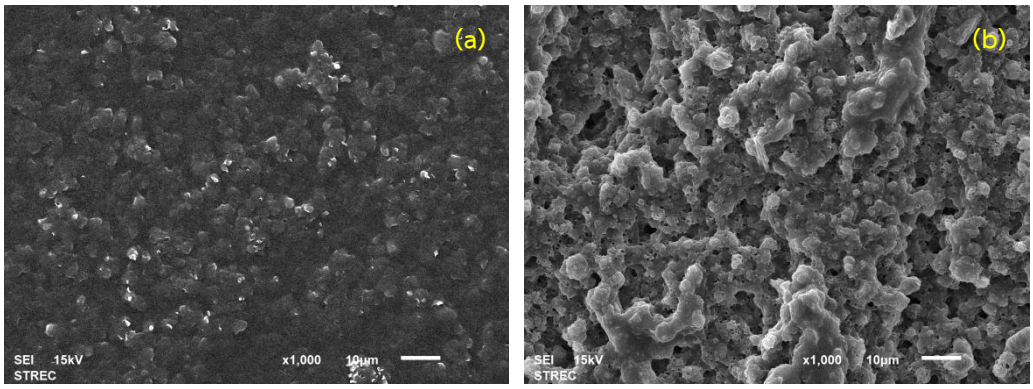
ลำดับ	สูตร	ด้านข้าง	ด้านบน	การขึ้นรูปฟิล์ม
(1)	ENR-50 + 0%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันและฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีขาวลักษณะฟิล์มเริ่มขุ่นฟิล์มนิ่มไม่แตกร้าว (ไม่เจล)				
(2)	ENR-50 + 10%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันและฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีขาว (off white) ลักษณะฟิล์มค่อนข้างขุ่นฟิล์มนิ่มไม่แตกร้าว (เจลภายในเวลา 7 วัน)				
(3)	ENR-50 + 20%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันและฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีขาว (off white) ลักษณะฟิล์มค่อนข้างขุ่นฟิล์มเริ่มแตกและแข็ง (เป็นลาเท็กซ์ได้มากกว่า 30 วัน)				
(4)	ENR-50 + 30%TEOS			
ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาวเหมือนน้ำนมและเป็นเนื้อเดียวกันและฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มีสีขาวอมเหลืองอ่อนลักษณะฟิล์มค่อนข้างขุ่นฟิล์มเริ่มแตกและแข็ง (เจลภายในเวลา 10 วัน)				

4.4 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร

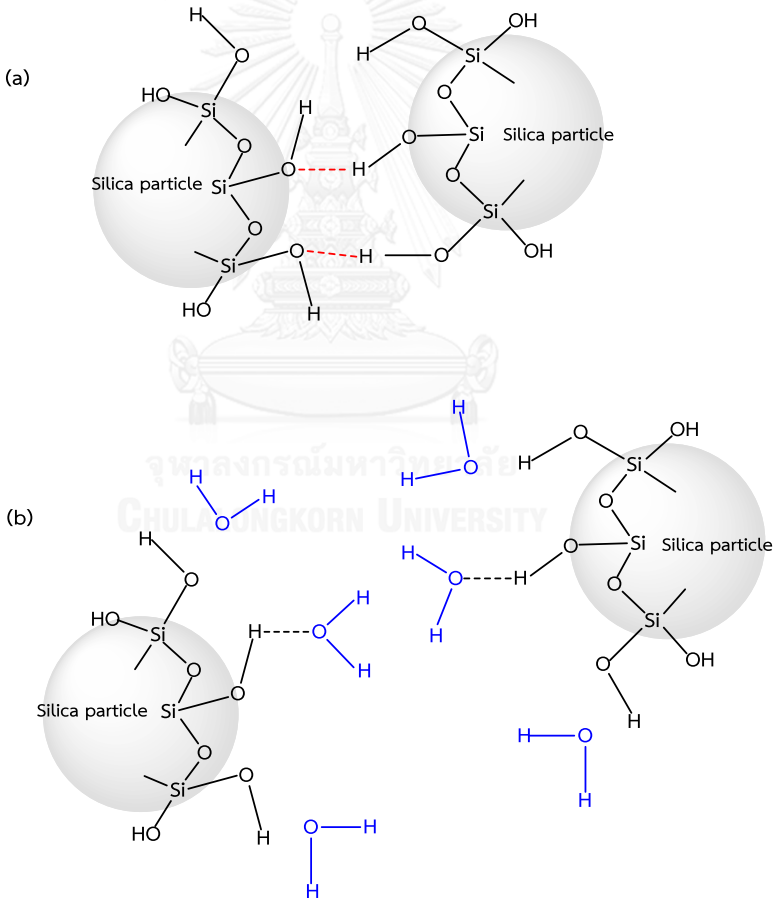
4.4.1 การศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร

การศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์สามารถวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM JEOL รุ่น JSM-6610LV โดยการนำฟิล์มของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ทิ้งให้แห้งแล้วเป็นระยะเวลาอย่างน้อย 7 วัน นำมาจุ่มลงในไนโตรเจนเหลว (liquid nitrogen) จากนั้นหักชิ้นงานตัวอย่างให้แตกออกจากกันและเลือกชิ้นงานตัวอย่างที่มีรอยหักด้านที่เรียบที่สุดติดลงบนแป้นทองเหลือง แล้วเคลือบทองเพื่อนำมาวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาพารามิเตอร์ที่ใช้ศึกษา ได้แก่

(1) การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน (H_2O : TEOS) เท่ากับ 32.00 : 1 และ 70.40 :1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (ตารางที่ 3.6 สูตรที่ 1 และ 7) พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 32.00 : 1 อนุภาคของซิลิกามีการกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ได้ไม่ดี โดยอนุภาคของซิลิกาจะเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเล็กๆ (aggregated) ดังแสดงในรูปที่ 4.17 (a) แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 จะเห็นได้ว่าอนุภาคของซิลิกาจะกระจายตัวได้ดีขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (uniformly) ซึ่งการเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกาลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.17 (b) เนื่องจากที่ผิวของซิลิกามีหมู่ไซลานอล (Si-OH) ซึ่งจะมีความเป็นขั้วสูง เมื่อปริมาณน้ำในกระบวนการโซล-เจลน้อยมากจึงทำให้โมเลกุลของน้ำแยกอนุภาคของซิลิกาออกห่างจากกันได้น้อย ส่งผลให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลและเกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกาด้วยกันเอง (filler-filler interaction) ด้วยพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง จึงเกิดการรวมกลุ่มกันทำให้การกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เกิดขึ้นได้น้อยลง ดังแสดงในรูปที่ 4.18 (a) ในขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อTEOS ส่งผลให้การกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาเกิดขึ้นได้ดี เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของโมเลกุลน้ำในน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ทำให้โมเลกุลของน้ำเข้าไปล้อมรอบอนุภาคซิลิกาได้มากขึ้น และโมเลกุลของน้ำจะเกิดแรงระหว่างกันมากขึ้น และเหลือหมู่ไซลานอล (Si-OH) ที่ผิวของซิลิกาน้อยลง ดังนั้นจึงลดการเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกาให้น้อยลงดังแสดงในรูปที่ 4.18 (b)



รูปที่ 4.17 SEM micrograph ของอนุภาคซิลิกาในยาง ENR-50 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ (a) 32.00 : 1 (20% TEOS) และ (b) 70.40 : 1 (20% TEOS)



รูปที่ 4.18 กลไกการเกิด (a) การรวมกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกา และ (b) การกระจายตัวของอนุภาคซิลิกา โดย (- - - -) หมายถึง พันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไซลานอลกับหมู่ไซลานอลของอนุภาคซิลิกา (- - - -) หมายถึง พันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไซลานอลกับโมเลกุลของน้ำ

ดังนั้นการเพิ่มน้ำในกระบวนการโซล-เจล นอกจากจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ในในการกระจายตัวของซิลิกาในสารละลายยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ให้ดีขึ้นแล้ว ยังช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาโซล-เจล ให้ดำเนินไปข้างหน้าเพื่อให้ปริมาณซิลิกาเข้าสู่สมดุลได้เร็วขึ้นอีกด้วยดังแสดงในสมการที่ (4.1) และ (4.2)

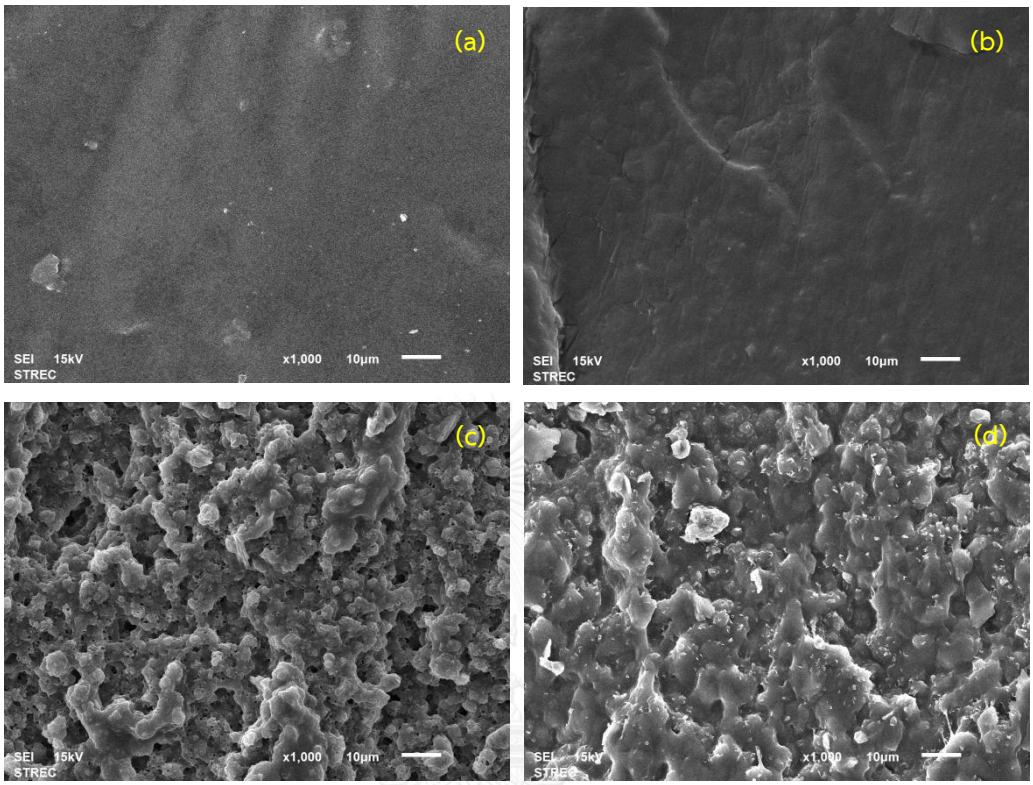
$$Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4C_2H_5OH \qquad (4.1)$$

$$K = \frac{[SiO_2][C_2H_5OH]^4}{[Si(OC_2H_5)_4][H_2O]^2} \qquad (4.2)$$

เมื่อ ; K หมายถึง ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant)

(2) การศึกษาผลกระทบของปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยการแปรเปลี่ยนปริมาณ TEOS จากร้อยละ 0, 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก และใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนคงที่เท่ากับ 70.40 : 1 (ตารางที่ 3.7 สูตรที่ 9, 10, 11 และ 12) ผลการวิเคราะห์ดังแสดงดังภาพ SEM micrographรูปที่ 4.19 พื้นที่สีดำแสดงบริเวณส่วนของเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์และพื้นที่ที่มีความสว่างแสดงบริเวณส่วนของอนุภาคซิลิกา พบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ไม่มีการเติมซิลิกาพื้นผิวจะมีความราบเรียบสม่ำเสมอกัน แต่เมื่อเติมซิลิกาเข้าไปในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ผ่านกระบวนการโซล-เจล จะสังเกตุเห็นความเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยพื้นผิวจะเริ่มมีความขรุขระเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ปริมาณซิลิการ้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าอนุภาคของซิลิกามีการกระจายตัวได้ดีในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าพื้นที่ส่วนใหญ่มีความเป็นเนื้อดียวกัน (homogeneously) รูปร่างของอนุภาคซิลิกาที่กระจายตัวอยู่ในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะเริ่มเห็นเป็นทรงกลม (spherical shape) ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (b) และ 4.19 (c) เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกายังคงกระจายตัวได้ดีในเนื้อยาง ENR แต่จะเกิด

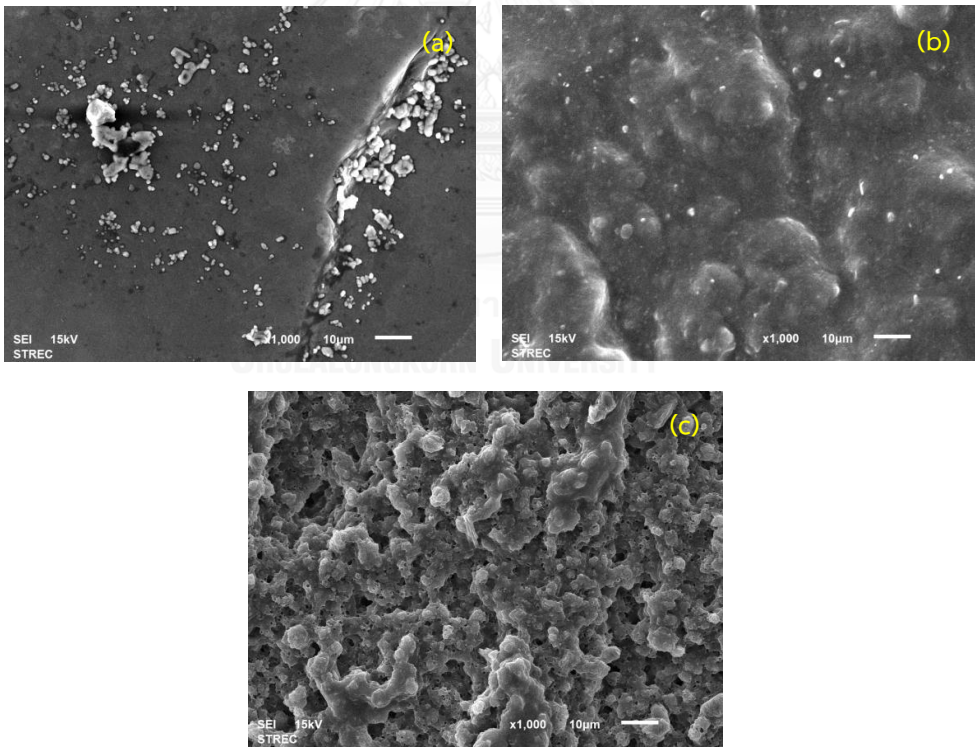
การเกาะกลุ่มกันบ้างเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันของอนุภาคซิลิกามากขึ้นนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (d)



รูปที่ 4.19 SEM micrograph ของอนุภาคซิลิกาใน ENR-50 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 (a) ไม่เติม TEOS (b) TEOS ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (c) TEOS ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และ (d) TEOS ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก

(3) การศึกษาผลกระทบของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ในยางธรรมชาติ จากที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10, ร้อยละ 30 และร้อยละ 50 โดยโมล ที่ปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนคงที่เท่ากับ 70.40 : 1 (ตารางที่ 3.3 สูตรที่ 3, 7 และ 11) ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ดังแสดงในภาพ SEM micrograph รูปที่ 4.20 พบว่าสูตรที่ใช้ ENR-10 อนุภาคของซิลิกาจะกระจายตัวได้ไม่ดีในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ เนื่องจาก ENR-10 มีความเป็นขั้วน้อยและอนุภาคซิลิกามีความเป็นขั้วมาก ดังนั้นจึงทำให้เหลือปริมาณหมู่ไซลานอลในตัวกลางมาก ดังนั้นจึงส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันเป็น

ก้อนขนาดเล็ก (aggregated) ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (a) เมื่อพิจารณาสูตรที่ใช้ ENR-30 ซึ่งมีความเป็นขั้วในระดับปานกลาง พบว่าอนุภาคซิลิกาเริ่มมีการกระจายตัวดีขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์แต่มีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนเล็กๆ (aggregated) ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (b) และเมื่อพิจารณาสูตรที่ใช้ ENR-50 พบว่าอนุภาคของซิลิกาสามารถกระจายตัวได้ดีในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ เนื่องจาก ENR-50 มีความเป็นขั้วสูงขึ้นทำให้เกิดอันตรกิริยากับอนุภาคของซิลิกาได้ดีขึ้น โดยจะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างหมู่ไซลานอล (Si-OH) ของซิลิกาและออกซิเจนที่วงแหวนออกซิเรนของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของอนุภาคซิลิกาจะสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ภายหลังจากการเปิดวงแหวนออกซิเรน (ring opening) ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกาในตัวกลางลดลงและทำให้ลดการรวมกลุ่มกันเป็นก้อนของอนุภาคซิลิกา ทำให้ให้อนุภาคซิลิกามีการกระจายตัวที่ดีในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.20 (c)



รูปที่ 4.20 SEM micrograph ของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (a) ENR-10 (b) ENR-30 และ (c) ENR-50

4.4.2 การศึกษาปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกาที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray fluorescence (EDX)

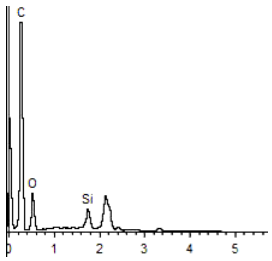
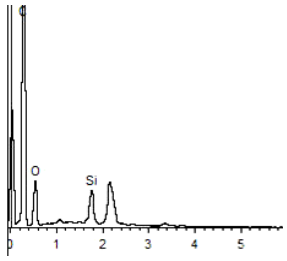
การศึกษาปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกาที่เกิดขึ้นในยาง ENR-Si ทำได้โดยใช้เทคนิค EDX ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ในเชิงปริมาณมีหลักการ คือ ให้รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดเข้าไปชนสารตัวอย่าง หากตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์มีองค์ประกอบของธาตุที่ต้องการทราบปริมาณรังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดก็จะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป จากนั้นอิเล็กตรอนในวงถัดมาจะเข้ามาแทนที่ และคายพลังงานส่วนเกินออกมาในลักษณะของเอ็กซ์เรย์ฟลู ออเรสเซนส์ที่มีค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะของตัวของธาตุนั้นออกมา ซึ่งตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่

(1) การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS ที่มีผลต่อการเกิด ‘อินซิทู’ ซิลิกา โดยใช้ยาง ENR-50 อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS เท่ากับ 32.00 : 1 และ 70.40 :1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS ที่เพิ่มขึ้นทำให้ได้ปริมาณซิลิกาใน ENR-Si มากขึ้น เนื่องจากมีการกระจายตัวของซิลิกาใน ENR-Si ที่ดีกว่า โดยที่อัตราส่วน 70.40 : 1 มีปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกา มากกว่าอัตราส่วน 32.00 : 1 ปริมาณซิลิกาที่เกิดขึ้นร้อยละ 3.32 และ 2.43 ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4.10

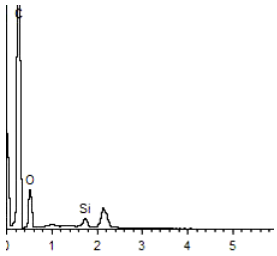
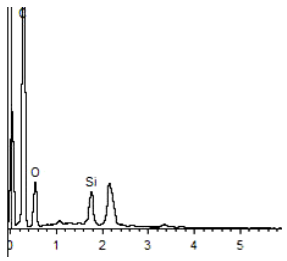
(2) การศึกษาผลกระทบของปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีลต่อการเกิด ‘อินซิทู’ ซิลิกา โดยการแปรเปลี่ยนปริมาณ TEOS จากร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก และใช้ยาง ENR-50 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS คงที่เท่ากับ 70.40 : 1 พบว่าปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกาเพิ่มขึ้นตามปริมาณ TEOS ที่เพิ่มขึ้น โดยปริมาณ TEOS ที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก จะได้ปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิการ้อยละ 0.97, 3.32 และ 4.19 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.11

(3) การศึกษาผลกระทบของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีผลต่อการเกิด ‘อินซิทู’ ซิลิกาในยาง ENR-Si โดยแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์จากที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10, ร้อยละ 30 และร้อยละ 50 โดยโมล ที่ปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS คงที่เท่ากับ 70.40 : 1 พบว่าปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกาใน ENR-Si จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 30 และ 50 โดยโมล จะได้ปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิการ้อยละ 2.36 และ 3.32 ตามลำดับ สำหรับยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10 ไม่พบปริมาณ ‘อินซิทู’ ซิลิกาในยาง ENR-Si เนื่องจากเกิดการรวมกลุ่มกันเองระหว่างซิลิกาและเกิดอันตรกิริยากับยาง ENR-10 ได้ไม่ดี ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในตารางที่ 4.12

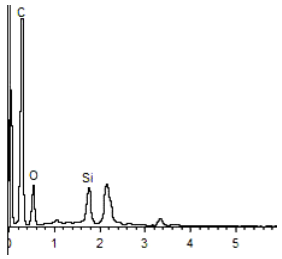
ตารางที่ 4.10 ศึกษาการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อ 'อินซิทู' ซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX

ลำดับ	สูตร	%Carbon	%Oxygen	%Silica	EDX สเปกตรัม
(1)	ENR-50	70.62	26.78	2.60	
	20%TEOS	71.73	25.87	2.41	
	(32.00 : 1)	72.70	25.00	2.29	
	เฉลี่ย	71.68	25.88	2.43	
(2)	ENR-50	70.89	25.66	3.45	
	20%TEOS	66.93	29.80	3.27	
	(70.40 : 1)	78.71	18.06	3.23	
	เฉลี่ย	72.18	24.51	3.32	

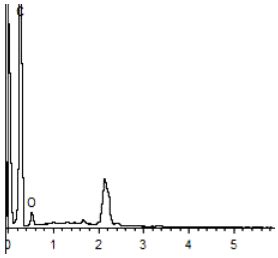
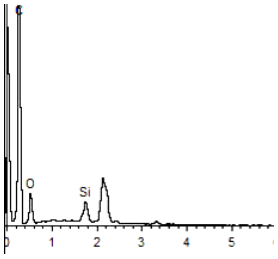
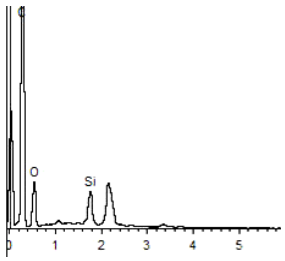
ตารางที่ 4.11 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อการเกิด'อินซิทู' ซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX

ลำดับ	สูตร	%Carbon	%Oxygen	%Silica	EDX สเปกตรัม
(1)	ENR-50	75.18	23.98	0.85	
	10%TEOS	76.20	22.69	1.11	
	(70.40 : 1)	75.80	23.25	0.96	
	เฉลี่ย	75.73	23.31	0.97	
(2)	ENR-50	70.89	25.66	3.45	
	20%TEOS	66.93	29.80	3.27	
	(70.40 : 1)	78.71	18.06	3.23	
	เฉลี่ย	72.18	24.51	3.32	

ตารางที่ 4.11 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อ 'อินซิทู' ซิลิกา ในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX (ต่อ)

ลำดับ	สูตร	%Carbon	%Oxygen	%Silica	EDX สเปกตรัม
(3)	ENR-50	69.62	26.09	4.29	
	30%TEOS	69.96	26.22	3.82	
	(70.40 : 1)	69.23	26.23	4.45	
	เฉลี่ย	69.61	26.18	4.19	

ตารางที่ 4.12 ศึกษาการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีผลต่อ 'อินซิทู' ซิลิกา ในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรโดยเทคนิค EDX

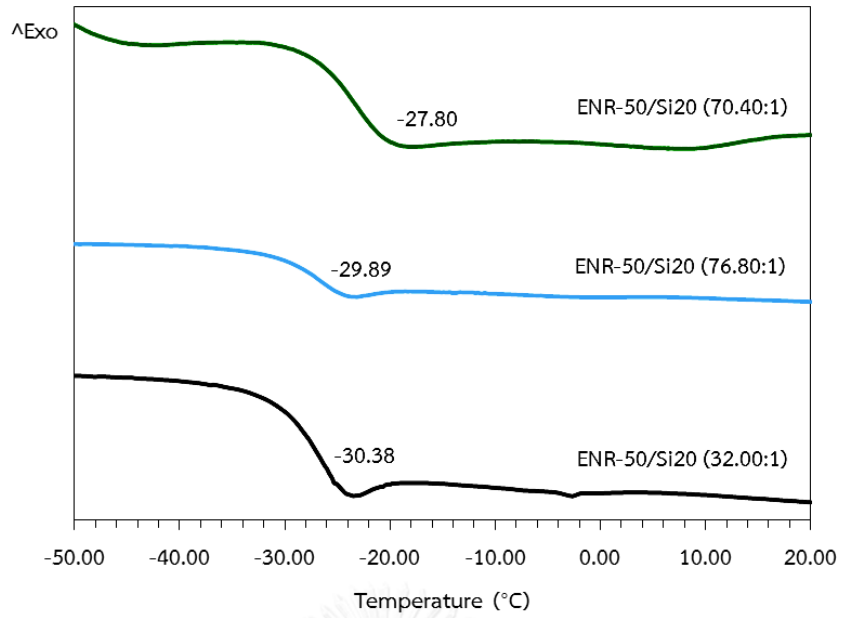
ลำดับ	สูตร	%Carbon	%Oxygen	%Silica	EDX สเปกตรัม
(1)	ENR-10	86.66	13.34	0.00	
	20%TEOS	86.27	13.73	0.00	
	(70.40 : 1)	86.90	10.40	0.00	
	เฉลี่ย	86.61	12.49	0.00	
(2)	ENR-30	73.71	23.75	2.54	
	20%TEOS	71.72	25.94	2.35	
	(70.40 : 1)	74.36	23.46	2.18	
	เฉลี่ย	73.26	24.38	2.36	
(3)	ENR-50	70.89	25.66	3.45	
	20%TEOS	66.93	29.80	3.27	
	(70.40 : 1)	78.71	18.06	3.23	
	เฉลี่ย	72.18	24.51	3.32	

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์

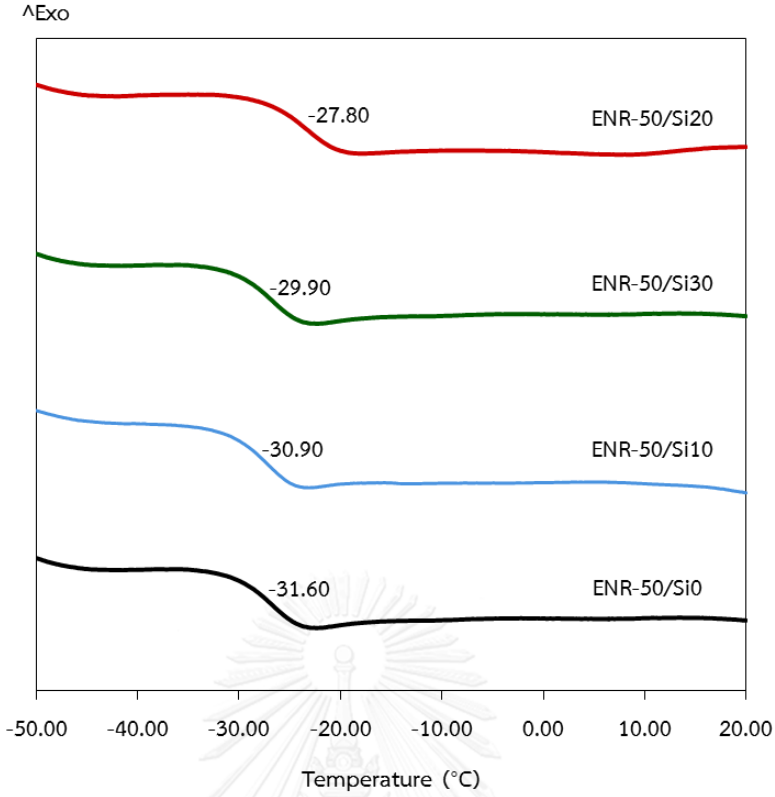
การศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ทำได้โดยการเตรียมตัวอย่างแล้วทิ้งตัวอย่างไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน จากนั้นนำตัวอย่างที่แห้งแล้วไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glss transition temperature, T_g) ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ ทำการวิเคราะห์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ -65 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ตัวแปรที่ใช้ศึกษา ได้แก่

(1) การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร โดยใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน (H_2O : TEOS) เท่ากับ 32.00 : 1, 70.40 :1 และ 76.80 : 1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (ตารางที่ 3.6 สูตรที่ 1, 7 และ 8) จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่าเมื่อแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS จาก 32.00 : 1 เป็น 74.00 : 1 ส่งผลให้ค่า T_g ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมจาก ENR-50 สูงขึ้นจาก -30.38 °C เป็น -27.80 °C เนื่องจากการเพิ่มปริมาณน้ำทำให้การกระจายตัวของซิลิกาในตัวกลางยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดีขึ้น ทำให้เกิดอันตรกิริยาที่ดีระหว่างซิลิกาและยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ได้สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางได้มากขึ้น จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการหมุน ดังนั้นค่า T_g จึงสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มากกว่า 70.40 : 1 หรือเท่ากับ 76.80 : 1 จะเห็นได้ว่าค่า T_g จะลดลงจาก -27.80 °C เป็น -29.89 °C ทั้งนี้เนื่องจากน้ำเป็นสารโมเลกุลเล็กที่ทำหน้าที่เป็นพลาสติไซเซอร์ช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระ (free volume) ให้สายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งภายโมเลกุลของน้ำจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group) ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้จะไปตัดไฮโดรเจนและทำให้พันธะไฮโดรเจนเดิมที่มีในสายโซ่พอลิเมอร์หายไป และหลังจากนั้นหมู่ไฮดรอกซิลจะเข้าไปแทนที่พันธะไฮโดรเจนที่หายไป (break hydrogen bond) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถหมุนและเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระ ดังนั้นเมื่อใช้น้ำปริมาณเพิ่มมากขึ้นจึงทำให้ค่า T_g ลดลง ซึ่งผลการทดลองแสดงในเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.21 และสรุปได้ว่าค่า Tg ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมจาก ENR-50 จะสูงที่สุดเมื่อใช้ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1



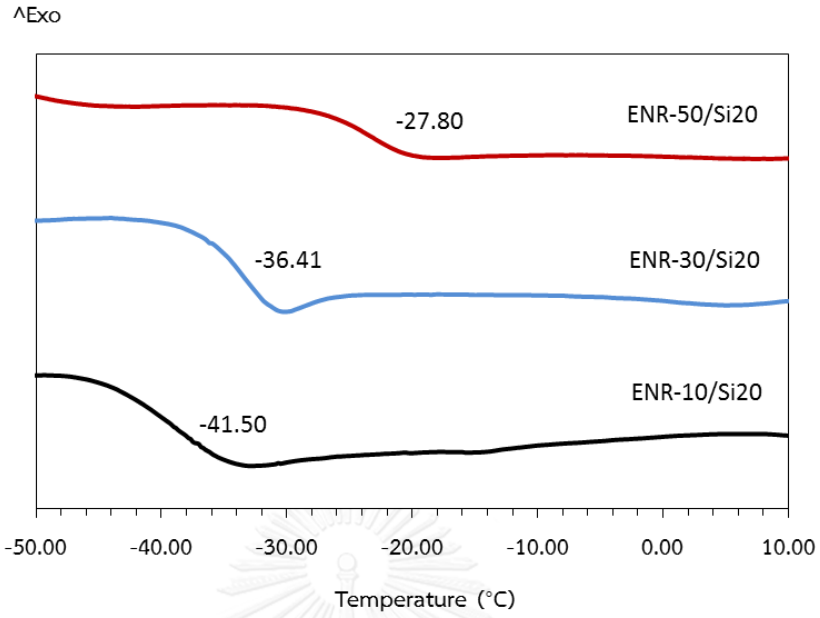
รูปที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่ใช้ ENR-50 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 32.00 : 1 , 70.40 : 1 และ 76.80 : 1 (20% TEOS)

(2) การศึกษาอิทธิพลของปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร โดยการแปรเปลี่ยนปริมาณ TEOS จากร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก และใช้ ENR-50 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนคงที่เท่ากับ 70.40 : 1 (ตารางที่ 3.7 สูตรที่ 9, 10, 11 และ 12) ผลการวิเคราะห์จาก DSC เทอร์โมแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.22 พบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรทุกสูตรมีค่า T_g สูงกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ปราศจากซิลิกา แต่เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นเป็น -30.90 °C และ -27.80 °C ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณซิลิกาทำให้มีการเชื่อมขวางเกิดขึ้นภายในโมเลกุล ทำให้โครงสร้างมีความเกะกะและมีความซับซ้อนมากขึ้น จึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในการทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนไหวดังนั้นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เกิดการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลมาก จึงส่งผลทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าค่า T_g ลดลงเป็น -29.90 °C เนื่องจากเมื่อใช้ปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นปริมาณน้ำจึงเพิ่มขึ้นตาม ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถหมุนและเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระ จึงทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วลดลง



รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่ใช้ ENR-50 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 TEOS ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก

(3) การศึกษาผลกระทบของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่มีต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ โดยแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์จากที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10 ร้อยละ 30 และร้อยละ 50 โดยโมล ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซี ไซเลนคงที่เท่ากับ 70.40 : 1 (ตารางที่ 3.7 สูตรที่ 3, 7 และ 11) ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แสดงในเทอร์โมแกรมรูปที่ 4.23 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วสูงขึ้นตามปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้นโดย T_g ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมจาก ENR-50 > ENR-30 > ENR-10 ซึ่งเท่ากับ -27.80, -36.41 และ 41.50 ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีสภาพความเป็นขั้ว (polarity) ที่สูงขึ้น และมีความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ปริมาตรอิสระ (free volume) ลดลง ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์หมุนและเคลื่อนไหวได้ยาก จึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเพื่อให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนไหวได้ แสดงว่าเมื่อปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10, 30 และ 50 จะส่งผลให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วมีค่าสูงขึ้นด้วย



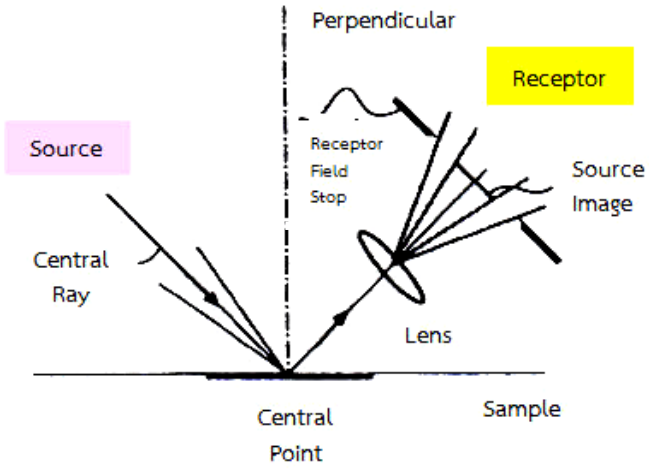
รูปที่ 4.23 DSC เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ที่ใช้ ENR-50, ENR-30 และ ENR-10 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 (TEOS ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก)

4.6 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (physical properties)

4.6.1 ความเงา (gloss)

สามารถทดสอบได้โดยใช้เครื่องทดสอบวัดความเงา (gloss meter) ที่มุม 60° การวัดความเงาเป็นการวัดลักษณะการสะท้อน (speckular) ของแสงที่สมบูรณ์นั้น โดยกำหนดเป็นสัดส่วนของกำลังการสะท้อนของแสงต่อการส่งผ่านของแสงที่สะท้อน และส่งผ่านด้านในช่องมุมหนึ่งตามทิศทางการสะท้อน ซึ่งหน่วยวัดค่าความเงามีหน่วยเป็นกู (gu) ฟิล์มจะมีความเงามากน้อยเพียงใดนั้น จะขึ้นอยู่กับความสามารถของฟิล์มในการรับแสงแล้วสะท้อนออกไป ซึ่งความสามารถดังกล่าวขึ้นอยู่กับความเรียบของพื้นผิวและองค์ประกอบของวัสดุ

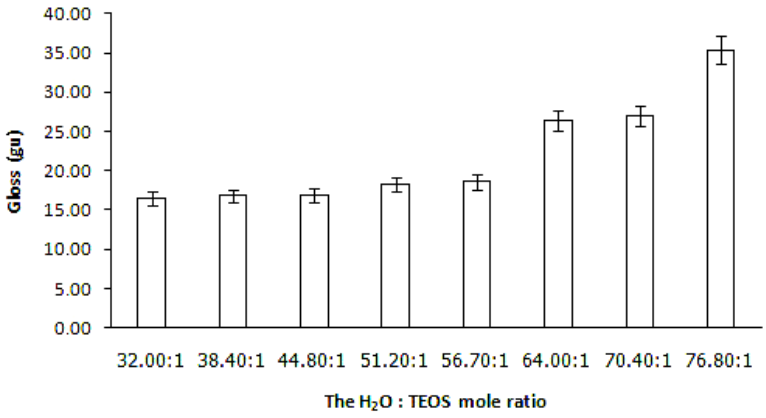
การทดสอบหาค่าความเงาของสารเคลือบผิวที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ทำได้โดยการเคลือบตัวอย่างลงบนแผ่นทดสอบที่เป็นกระจกด้วยเครื่องทำฟิล์ม (film applicator) ปาดสารเคลือบผิวให้มีความหนาขณะเปียก 125 ไมครอน แล้วทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน ก่อนที่จะนำไปทดสอบวัดค่าความเงาด้วยเครื่องทดสอบวัดความเงา (gloss meter) หลักการของเครื่องวัดความเงาดังแสดงในรูป 4.24



รูปที่ 4.24 หลักการทำงานของเครื่องวัดความเงา

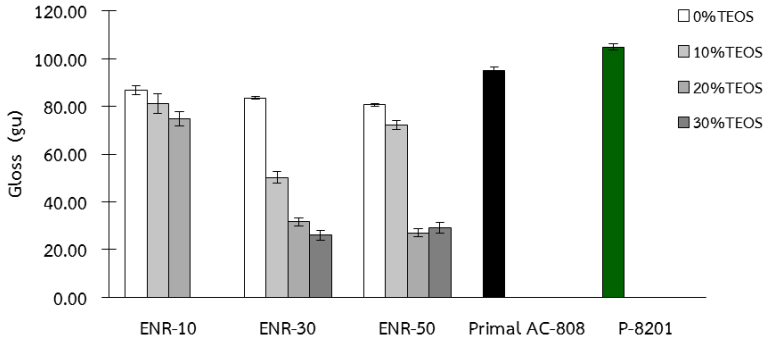
ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่

(1) การศึกษาผลกระทบค่าความเงาของฟิล์มสารเคลือบที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร จากการเตรียมที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่ต่างกัน โดยอัตราส่วนของ H_2O : TEOS ที่ใช้เท่ากับ 32.00 : 1, 38.40 : 1, 44.80 : 1, 51.20 :1, 56.70 : 1, 64.00 : 1, 70.40 :1 และ 76.80 : 1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก (ตารางที่ 3.6 สูตรที่ 1 ถึง 8) ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.25 พบว่าค่าความเงาของสารเคลือบผิวที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการเปียกผิวที่ดีขึ้นส่งเสริมให้ฟิล์มมีความราบเรียบสม่ำเสมอกัน



รูปที่ 4.25 ความเงาของฟิล์มยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ต่างกัน

(2) การศึกษาผลกระทบค่าความเงาของฟิล์มที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรซึ่งได้จากการเตรียมที่ใช้ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนและปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่ต่างกัน โดยการแปรเปลี่ยนปริมาณ TEOS จากร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนักและแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์จากร้อยละ 10 ร้อยละ 30 และร้อยละ 50 โดยโมล ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนคงที่เท่ากับ 70.40 : 1 (ตารางที่ 3.7 สูตรที่ 1 ถึง 12) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ปราศจากซิลิกา เมื่อพิจารณาผลจากการแปรเปลี่ยนปริมาณ TEOS พบว่าค่าความเงาของสารเคลือบผิวจะลดลงตามปริมาณ TEOS ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นพบว่าเป็นตัวควบคุมปฏิกิริยาโซล-เจล ให้ดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ตามสมการที่ 4.1 ดังนั้นเมื่อมีปริมาณ TEOS เพิ่มมากขึ้นจึงช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้เร็วขึ้น และทำให้มีความเข้มข้นของหมู่ไซลานอลสูงขึ้น ทำให้เกิดการเชื่อมขวางเป็นโครงร่างตาข่ายของอนุภาคซิลิกาได้มากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มมีความทึบ (opaque) มากขึ้น ปรากฏการณ์นี้อาจเป็นผลทำให้สารเคลือบผิวที่ได้มีค่าความเงาลดลง เมื่อพิจารณาผลจากการแปรเปลี่ยนปริมาณอิพ็อกไซด์พบว่า ค่าความเงาของฟิล์มสารเคลือบผิวจะลดลงตามปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยค่าความเงาของฟิล์มของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมจาก ENR-50 < ENR-30 < ENR-10 ทั้งนี้เนื่องจากสารเคลือบที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์มากกว่าสามารถเกิดอันตรกิริยากับซิลิกาได้ดีกว่าจึงเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า ส่งผลให้ได้ฟิล์มที่มีความทึบมากกว่า ดังนั้นจึงทำให้ค่าความเงาลดลง อย่างไรก็ตามความเงาของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ปราศจากซิลิกาจะมีค่าสูงกว่าฟิล์มของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเนื่องจากฟิล์มมีความใสและมีพื้นผิวที่เรียบคล้ายกระจก และมีความเงาสูงใกล้เคียงกับสารยึดทางการค้า ผลการทดสอบวัดค่าความเงา ดังแสดงในรูปที่ 4.26



รูปที่ 4.26 ความเงาของฟิล์มยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ด้วยปริมาณ TEOS และปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่ต่างกันเทียบกับความเงาของฟิล์มสารยึดทางการค้า

4.6.2 การยึดเกาะและความแข็ง (adhesion and hardness)

การยึดเกาะและความแข็งเป็นสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของสารเคลือบผิว มิเช่นนั้นอาจทำให้คุณภาพของสารเคลือบผิวไม่คงทาน ดังนั้นในการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรจึงควรทดสอบสมบัติการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบที่ได้จากการดัดแปรยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ด้วยซิลิกา การทดสอบทำได้โดยการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จากน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาอินซิทูอิพ็อกซิเดชัน โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อัตราส่วน 1 : 0.30 : 0.60 และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเพื่อให้ได้ร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกไซด์เท่ากับ 10, 30 และ 50 คือ 2 ชั่วโมง, 12 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ และตามด้วยการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรของ เตตระเอทอกซีไซเลน ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วปาดฟิล์มสารเคลือบผิวด้วยความหนาขณะเปียก 125 ไมครอน ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 7 วัน เพื่อศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์ และปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีต่อสมบัติการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิวที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.13 และตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.13 ผลกระทบจากการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มีต่อการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิว

ลำดับ	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	การยึดเกาะ (0B-5B)	ความแข็ง (9B-9H)
(1)	ENR-50	20	32.00 : 1	0B	9B
(2)	ENR-50	20	38.40 : 1	0B	9B
(3)	ENR-50	20	44.80 : 1	1B	8B
(4)	ENR-50	20	51.20 : 1	1B	7B
(5)	ENR-50	20	57.60 : 1	1B	6B
(6)	ENR-50	20	64.00 : 1	2B	6B
(7)	ENR-50	20	70.40 : 1	5B	9H
(8)	ENR-50	20	76.80 : 1	5B	7H

การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีต่อการยึดเกาะและความแข็งของฟิล์มสารเคลือบผิวที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร โดยใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล และใช้อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS เท่ากับ 32.00 : 1, 38.40 : 1, 44.80 : 1, 51.20 :1, 56.70 : 1, 64.00 : 1, 70.40 :1 และ 76.80 : 1 ด้วยปริมาณ TEOS คงที่ ที่ร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ผลการทดสอบการยึดเกาะและความแข็งดังแสดงในตารางที่ 4.13 พบว่าการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิวที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS เท่ากับ 76.80 : 1 จะให้การยึดเกาะที่ดีในระดับ 5B แต่การเติมน้ำเข้าไปในระบบที่สูงมากเกินไปทำให้ได้ฟิล์มที่มีความแข็งที่ลดลง เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 พบว่าให้ผลการยึดเกาะที่ดีในระดับ 5B เช่นกัน ดังนั้นจึงเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของ H_2O : TEOS ที่อัตราส่วน 70.40 : 1 ก็เพียงพอแล้ว

ตารางที่ 4.14 ผลกระทบจากการแปรเปลี่ยนปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณ TEOS ที่มีต่อการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิวเทียบกับสารยึดทางการค้า

ลำดับ	% mole epoxide	TEOS (phr)	H_2O : TEOS (mole ratio)	การยึดเกาะ (0B-5B)	ความแข็ง (9B-9H)
(1)	ENR-10	0	-	0B	9B
(2)	ENR-10	10	70.40 : 1	0B	9B
(3)	ENR-10	20	70.40 : 1	0B	9B
(4)	ENR-10	30	70.40 : 1	(a)*	(a)*
(5)	ENR-30	0	-	0B	9B
(6)	ENR-30	10	70.40 : 1	0B	9B
(7)	ENR-30	20	70.40 : 1	1B	6B
(8)	ENR-30	30	70.40 : 1	1B	5B
(9)	ENR-50	0	-	0B	9B
(10)	ENR-50	10	70.40 : 1	0B	9B
(11)	ENR-50	20	70.40 : 1	5B	9H
(12)	ENR-50	30	70.40 : 1	5B	9H
(13)	binder1	-	-	5B	>9H
(14)	binder2	-	-	5B	>9H

หมายเหตุ : (a)* คือ ยาง ENR รวมกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้

binder1 คือ สารยึดทางการค้า styrene acrylic (P-8201)

binder2 คือ สารยึดทางการค้า pure-acrylic (primal AC-808)

การศึกษาผลกระทบของปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์และปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนที่มีผลต่อการยึดเกาะและความแข็งของฟิล์มสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร โดยการแปรเปลี่ยนปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนจากร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก และแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์จากร้อยละ 10, ร้อยละ 30 และร้อยละ 50 ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนคงที่เท่ากับ 70.40 : 1 เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่ปราศจากซิลิกาดังแสดงในตารางที่ 4.14 จากผลของการแปรเปลี่ยนปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ พบว่าฟิล์มของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมจาก ENR-10, ENR-30 และ ENR-50 ที่ปราศจากซิลิกาไม่สามารถยึดเกาะพื้นผิวกระจกได้เลย อีกทั้งยังได้ฟิล์มที่บางใสและนิ่มทำให้ง่ายต่อการฉีกขาด และเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ พบว่าแม้จะเติมซิลิกาในปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนักแล้วก็ตาม แต่ก็ยังไม่สามารถส่งเสริมให้ ENR-10 และ ENR-30 มีสมบัติการยึดติดพื้นผิวที่ดีขึ้นเลย นอกจากนี้ยาง ENR-10 และ ENR-30 ยังมีสภาพขั้วที่น้อยทำให้เกิดอันตรกิริยากับซิลิกาได้น้อย จึงเกิดการเชื่อมขวางได้น้อย ทำให้ฟิล์มของสารเคลือบผิวยึดเกาะกับพื้นผิวกระจกได้ไม่ดี นอกจากนี้การที่มีดีกรีออกซิเดชันในระดับต่ำและระดับกลาง ทำให้มีส่วนของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนเหลืออยู่มาก ดังนั้นจึงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นหยุ่นสูง เป็นผลให้ฟิล์มของสารเคลือบผิวมีลักษณะค่อนข้างนิ่มและมีความแข็งที่น้อยลง

เมื่อพิจารณาฟิล์มของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้จาก ENR-50 โดยแปรเปลี่ยนปริมาณซิลิการ้อยละ 10,20 และ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าการยึดเกาะและความแข็งของสารเคลือบผิวจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับการทดสอบความเงา (หัวข้อ 4.6.1) คือ การใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นนั้นจะเป็นตัวควบคุมปฏิกิริยาโซล-เจล ให้ดำเนินไปข้างหน้าได้ดีขึ้น ดังนั้นเมื่อมีปริมาณ TEOS เพิ่มมากขึ้นจึงช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้เร็วขึ้น และทำให้มีความเข้มข้นของหมู่ไซลานอลสูงขึ้น ทำให้เกิดการเชื่อมขวางเป็นโครงร่างตาข่ายของอนุภาคซิลิกาได้มากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มมีสมบัติการยึดเกาะกับพื้นผิวที่ดีขึ้นและมีความแข็งสูงขึ้น นอกจากนี้การที่มีดีกรีออกซิเดชันในระดับที่สูงขึ้น จึงทำให้มีส่วนของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน

น้อยลงและมีความเป็นผลึกต่ำลง ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นที่น้อยลง จึงทำให้ได้ฟิล์มของสารเคลือบผิวที่มีความแข็งสูงขึ้น โดยการเติมซิลิการ้อยละ 20 และ 30 จะให้ผลที่ดีอย่างเห็นได้ชัดเทียบเท่าสารยึดทางการค้า

อย่างไรก็ตามการเติมปริมาณซิลิการ้อยละ 30 โดยน้ำหนักนั้น จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เจลภายในเวลา 10 วัน และไม่เสถียรเป็นลาเท็กซ์ ดังนั้นจึงจะเลือกใช้ ENR-50 ด้วยปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และใช้อัตราส่วนโดยโมล H_2O : TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 ซึ่งมีความเสถียรเป็นลาเทกซ์ เพื่อใช้เตรียมเป็นยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรและเรียกชื่อว่า “ENR-50/Si20” เพื่อใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว และเปรียบเทียบสมบัติกับสารยึดทางการค้าต่อไป

ตารางที่ 4.15 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรและสารยึดทางการค้า

ลำดับ	สมบัติทางกายภาพ (physical properties)	ชนิดของสารยึด (type of binder)		
		Styrene-acrylic	Pure-acrylic	(ENR-50/Si20)
(1)	ความหนืด (centipoise)	750	1,750	1,000
(2)	ความถ่วงจำเพาะ (g/ cm^3)	1.0600	1.0800	1.0140
(3)	ร้อยละของสารไม่ระเหย	50.00	49.50	18.20
(4)	ค่ากรดด่าง (pH)	8.50	8.80	3.25
(5)	ความเงา (gloss, gu)	98.40	101.05	29.20
(6)	อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g)	20 °c	23 °c	-27 °c
(7)	เวลาแห้งผิว (drying time)	30 นาที	25 นาที	35 นาที
(8)	เวลาแห้งแข็ง (hard dry)	2:10 ชั่วโมง	2:00 ชั่วโมง	2:30 ชั่วโมง
(9)	ลักษณะที่ปรากฏ	milky off white	milky off white	milky white

หมายเหตุ ; (1) Styrene-acrylic คือ สารยึดทางการค้ามีชื่อเรียกทางการค้าว่า P-8201

(2) Pure-acrylic คือ สารยึดทางการค้ามีชื่อเรียกทางการค้าว่า Primal AC-808

(3) ENR-50/Si20 คือ ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (Si-modified ENR)

รูปที่ 4.27 ลักษณะที่ปรากฏของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรและสารยึดทางการค้า

4.7 สมบัติของสารยึดจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ไดซ์ดัดแปรเทียบกับสารยึดทางการค้าในสูตรสารเคลือบผิว (Properties of Si-modified ENR relative to commercial binder on coating formulation)

4.7.1 สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิว (physical properties of coating)

จากผลการทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อต่างๆข้างต้นพบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้จาก ENR-50 ที่มีปริมาณซิลิการ้อยละ 20 โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล H_2O : TEOS เท่ากับ 70.40 : 1 มีความเสถียรเป็นลาเทกซ์มากที่สุด และมีสมบัติทางกายภาพ เช่น การยึดเกาะและความแข็งดีที่สุด ดังนั้นขั้นตอนการเตรียมสูตรสารเคลือบผิว (coating formulation) ในขั้นตอนนี้จึงเลือก ENR-50/Si20 มาใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว เพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลกับสารยึดทางการค้า

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารยึดที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรเปรียบเทียบกับสารยึดทางการค้าดังแสดงในตารางที่ 4.15 พบว่าร้อยละของสารไม่ระเหย (% Nonvolatile, %NV) ของ ENR-50/Si20 มีค่าที่ต่ำกว่าสารยึดทางการค้าทั้ง styrene-acrylic และ pure-acrylic ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย (hiding power) ดังนั้นในขั้นแรกของการเตรียมสูตรสารเคลือบผิวจึงได้ศึกษาเรื่องการหาสูตรสารเคลือบที่เหมาะสมก่อนเพื่อให้ได้สารเคลือบผิวที่มีประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอยตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (ควรมากกว่า 95%)

การเตรียมสูตรสารเคลือบผิวและสมบัติทางกายภาพเบื้องต้นของสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด ดังแสดงในตารางที่ 4.16 และตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.16 สูตรสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด

No.	องค์ประกอบ (ingredients)	สูตรที่ 1	สูตรที่2	สูตรที่ 3	สูตรที่ 4
(1)	Water	11.02	5.02	6.92	6.87
(2)	Sodium hexamethaphosphate	0.10	0.10	0.10	0.10
(3)	Tylose H 15000 YP2 (thickener)	0.20	0.20	0.30	0.35
(4)	Falamine plus (amine)	0.10	0.10	0.10	0.10
(5)	Orotan 1124 (dispersing agent)	0.36	0.36	0.36	0.36
(6)	DC-01 carbowet (wetting)	0.20	0.20	0.20	0.20
(7)	Tipure R-706 (white pigment)	24.00	0.00	0.00	0.00
(8)	TiO_2 slurry (white pigment)	0.00	30.00	33.00	33.00
(9)	Propylene glycol	2.00	2.00	2.00	2.00
(10)	DAPRO (defoamer)	0.40	0.40	0.40	0.40
(11)	Texanol (coalesing agent)	1.50	1.50	1.50	1.50
(12)	ENR-50/Si20 (binder)	60.00	60.00	55.00	55.00
(13)	Acrysol RM 825 (thickener)	0.12	0.12	0.12	0.12
	น้ำหนักรวม (total weight)	100	100	100	100

ตารางที่ 4.17 สมบัติทางกายภาพเบื้องต้นของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด

ลำดับ	สมบัติทางกายภาพ (physical properties)	สารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด			
		สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3	สูตรที่ 4
(1)	ร้อยละการปกปิดริ้วรอย	93.44	93.01	95.13	96.53
(2)	ร้อยละของสารไม่ระเหย (%NV)	32.94	32.01	32.47	33.86
(3)	ความหนืด (centipoise,cps)	2,250	2,000	2,625	3,250
(4)	ความเงา (gloss, gu)	5.85	6..10	5.68	5.70
(5)	การไหลย้อย (sagging)	ไหลย้อย	ไหลย้อย	ไหลย้อย	ไม่ไหลย้อย
(6)	การทาด้วยแปรง (brushing)	x	x	√	√
(7)	การทาด้วยลูกกลิ้ง (rolling)	x	x	√	√
(8)	การพ่นด้วยปืนพ่นสี (spraying)	x	x	x	√

ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพเบื้องต้นของสารเคลือบผิวทั้ง 4 สูตร ดังแสดงในตารางที่ 4.17 ซึ่งมี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้ คือ

(1) ประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย สูตรที่ 4 > สูตรที่ 3 > สูตรที่ 1 > สูตรที่ 2 ทั้งนี้เนื่องจากสูตรสารเคลือบผิวทุกสูตรจะใช้ไททาเนียมหรือแม่สีขาวชนิดรูไทล์ (rutile titanium) ซึ่งจะดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงใกล้รังสียูวี และมีสมบัติในการปกปิดริ้วรอยที่ดีเยี่ยม ดังนั้นประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย (hiding power) จึงเพิ่มขึ้นตามปริมาณแม่สีขาวที่เพิ่มขึ้น และปริมาณสารไม่ระเหยที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความหนืดที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้มีความหนาฟิล์มเพิ่มขึ้น ทำให้มีประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอยที่ดีขึ้น

(2) เมื่อพิจารณาสมบัติด้านการใช้งาน (application) โดยการทาด้วยแปรง การทาด้วยลูกกลิ้งและการพ่นด้วยปืนพ่นสี พบว่าสูตรที่ 1 ใช้แม่สีขาวไททาเนียมชนิดรูไทล์ที่เป็นผงสีขาว 100 เปอร์เซ็นต์ (Tipure R-706) ในสูตรสารเคลือบผิว ซึ่งในระหว่างขั้นตอนการผสมนั้นเป็นไปด้วยความยากลำบาก เนื่องจากมีสภาพเข้ากันได้น้อยขององค์ประกอบภายในสูตรสี เมื่อสิ้นสุดขั้นตอนในการผสมทำให้ได้สารเคลือบผิวที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและเกิดเป็นเม็ดเล็กๆ ของแม่สีกระจายอยู่ทั่วไปในน้ำสี ดังนั้นเมื่อนำสารเคลือบผิวที่ได้ไปปาดเป็นฟิล์มจึงทำให้ได้ฟิล์มสีที่ไม่เรียบเนียน นอกจากนี้ยังเกิดการไหลย้อยอีกด้วย เมื่อนำไปประยุกต์ใช้งานด้วยการทาด้วยแปรง และทาด้วยลูกกลิ้งทำให้ได้ฟิล์มที่

ไม่ราบเรียบสม่ำเสมอกัน และเป็นรอยเส้นเนื่องจากมีก้อนเม็ดสีเล็กๆกระจายโดยทั่ว อีกทั้งยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งานด้านการพ่น เนื่องจากการที่น้ำสีมีเม็ดเล็กๆ กระจายในน้ำสีนั้นอาจส่งผลให้เกิดการอุดตันบริเวณหัวฉีดของปืนพ่นได้

สูตรที่ 2 เปลี่ยนมาใช้แม่สีขาวไททาเนียมชนิดรูไทล์เช่นเดียวกันแต่ผ่านการบดและเตรียมให้อยู่ในรูปแบบแม่สีขาวชนิดเปียก (paste) หรือ slurry เพื่อให้ง่ายต่อการผสม อย่างไรก็ตามสูตรที่ 2 นี้ยังคงเกิดการไหลย้อย เนื่องจากมีความหนืดที่ต่ำเช่นเดียวกับสูตรที่ 1 จึงยังไม่เหมาะสมในการนำไปใช้งาน

สูตรที่ 3 สูตรปรับเพิ่ม hiding และปรับเพิ่มความหนืด สูตรนี้ได้น้ำสีที่เป็นเนื้อเดียวกัน ง่ายต่อการผสม สามารถใช้งานได้ดีด้วยการทาด้วยแปรงและทาด้วยลูกกลิ้ง แต่ยังไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในด้านการพ่นเนื่องจากมีความหนืดที่ต่ำ เพราะจะทำให้เมื่อพ่นสีแล้วจะเกิดการไหลย้อยได้ฟิล์มที่มีความหนาไม่สม่ำเสมอและปัญหาเรื่องฟิล์มที่เป็นรูเข็ม

สูตรที่ 4 ได้น้ำสีที่เป็นเนื้อเดียวกัน น้ำสีมีความหนืดที่เหมาะสม ฟิล์มที่เตรียมได้มีสมบัติการเปียกผิวที่ดีและไม่เกิดการไหลย้อย ทำให้สามารถนำไปใช้งานด้วยการทาด้วยแปรงและทาด้วยลูกกลิ้งได้ทันทีโดยไม่ต้องผสมน้ำก่อนกลิ้งและทา การใช้งานในด้านการพ่นได้ฟิล์มที่เรียบเนียนสม่ำเสมอไม่เป็นเม็ด ไม่เกิดหลุมและรูเข็ม ไม่เกิดฟิล์มผิวเปลือกส้มและไม่แตกร้าว ฟิล์มของสารเคลือบมีประสิทธิภาพในการปกปิดพื้นผิวที่ดี (>95%) แต่ในการประยุกต์ใช้งานด้านการพ่นนี้ควรผสมน้ำก่อนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เพื่อให้ง่ายและสะดวกต่อการพ่น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกสูตรที่ 4 เป็นโครงสูตรพื้นฐานเพื่อนำไปใช้ทำสูตรสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 ทำหน้าที่เป็นสารยึด เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลเทียบกับสารยึดทางการค้า

จากตารางที่ 4.10 เนื่องจากสารยึดที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-50/Si20) มีร้อยละของสารที่ไม่ระเหยน้อยกว่าสารยึดทางการค้า ทั้ง styrene-acrylic และ pure-acrylic ดังนั้นในการศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรในสูตรสารเคลือบผิว จึงได้ศึกษา 2 กรณี ได้แก่ ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดในปริมาณที่เท่ากัน (สูตรจากตารางที่ 3.4) และสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน (%NV เท่ากัน) (สูตรจากตารางที่ 3.5) ผลทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.18 และตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.18 สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน ที่ปริมาณสารยึดร้อยละ 55 โดยน้ำหนัก

ลำดับ	สมบัติทางกายภาพ (physical properties)	ชนิดของสารยึด (Type of binder)		
		Styrene-acrylic	Pure-acrylic	(ENR-50/SI20)
(1)	ร้อยละการปกปิดริ้วรอย	97.59	98.19	96.53
(2)	ความหนืด (centipoise)(1)	15,040	15,500	3,250
(3)	ความหนืด (centipoise)(2)	3,250	3,375	-
(4)	ความถ่วงจำเพาะ (g/ cm^3)	1.1806	1.2335	1.2015
(5)	ร้อยละของสารไม่ระเหย	56.00	54.87	33.86
(6)	ค่ากรดด่าง (pH)	8.86	8.95	4.29
(7)	ความเงา (gloss, gu)	69.90	66.0	5.70
(8)	L, a, b (บนกระดาษพื้นสีดำ)	94.09,-1.45, -1.24	94.97,1.17, 0.75	93.03,-1.30, -0.65
(9)	L, a, b (บนกระดาษพื้นสีขาว)	96.41,0.73, 0.36	96.72,-0.70, 0.35	96.37,0.75, 0.65
(10)	การไหลย้อย (sagging)	ไม่ไหลย้อย	ไม่ไหลย้อย	ไม่ไหลย้อย
(11)	การทาด้วยแปรง (brushing)	√	√	√
(12)	การกลิ้งด้วยลูกกลิ้ง (rolling)	√	√	√
(13)	การพ่นด้วยปืนพ่น (spraying)	√	√	√

หมายเหตุ (1) หมายถึง ค่าความหนืดที่อ่านได้โดยไม่ต้องนำน้ำสีไปเจือจางด้วยน้ำ

(2) หมายถึง ค่าความหนืดที่อ่านได้โดยต้องนำน้ำสีไปเจือจางด้วยน้ำก่อน 20%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.19 สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน ที่ปริมาณร้อยละ 29.58

ลำดับ	สมบัติทางกายภาพ (physical properties)	ชนิดของสารยึด (Type of binder)		
		Styrene-acrylic	Pure-acrylic	(ENR-50/Si20)
(1)	ร้อยละการปกปิดริ้วรอย	93.07	93.44	96.53
(2)	ความหนืด (centipoise) (1)	3,000	3,250	3,250
(3)	ความหนืด (centipoise) (2)	-	-	-
(4)	ความถ่วงจำเพาะ (g/ cm^3)	1.1811	1.2029	1.2015
(5)	ร้อยละของสารไม่ระเหย	33.12	32.85	33.86
(6)	ค่ากรดด่าง (pH)	9.89	9.03	4.29
(7)	ความเงา (gloss, gu)	9.60	6.37	5.70
(8)	L, a, b (บนกระดาษพื้นสีดำ)	89.00,-3.41, -4.52	89.06,-2.42, -3.96	93.03,-1.30, -0.65
(9)	L, a, b (บนกระดาษพื้นสีขาว)	95.25,-0.78, 0.23	95.69,-0.74, 0.11	96.37,-0.75, 0.65
(10)	การไหลย้อย (sagging)	ไม่ไหลย้อย	ไม่ไหลย้อย	ไม่ไหลย้อย
(11)	การทาด้วยแปรง (brushing)	√	√	√
(12)	การกลิ้งด้วยลูกกลิ้ง (rolling)	√	√	√
(13)	การพ่นด้วยปืนพ่น (spraying)	√	√	√

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หมายเหตุ (1) หมายถึง ค่าความหนืดที่อ่านได้โดยไม่ต้องนำน้ำสีไปเจือจางด้วยน้ำ

(2) หมายถึง ค่าความหนืดที่อ่านได้โดยต้องนำน้ำสีไปเจือจางด้วยน้ำก่อน 20%

ผลทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวจากตารางที่ 4.18 และตารางที่ 4.19 สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ

(1) เมื่อพิจารณาเรื่องประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอย (hiding power) ของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน (ตารางที่ 4.18) พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ pure-acrylic เป็นสารยึดมีประสิทธิภาพในการปกปิดริ้วรอย > styrene-acrylic > ENR-50/Si20

(2) เมื่อพิจารณาเรื่องประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอยของสารเคลือบผิวสูตรต่างๆ ที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน (%NV เท่ากัน) (ตารางที่ 4.19) พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ ENR-50/Si20 เป็นสารยึด มีประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอยที่มากกว่า pure-acrylic > styrene-acrylic เนื่องจากซิลิกาซึ่งเป็นสารอินทรีย์เมื่อเป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ จะช่วยส่งเสริมให้ฟิล์มสารเคลือบผิวมีความยืดหยุ่นและขยายตัวได้มากขึ้น จึงทำให้ขึ้นรูปฟิล์มได้หนามากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึดมีประสิทธิภาพการปกปิดริ้วรอยได้ดีขึ้น

(3) เมื่อพิจารณาที่ความเงาพบว่า styrene-acrylic ให้ความเงามากกว่า pure-acrylic > ENR-50/Si20 ทั้งสองกรณี กรณีที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากันสารยึดทางการค้าทั้งสองนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นสารเคลือบผิวชนิดกึ่งเงา (semi-gloss) ได้ ส่วนในกรณีที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน ENR-50/Si20 และสารยึดทางการค้าทั้งสองชนิดสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบผิวชนิดด้าน (matt)

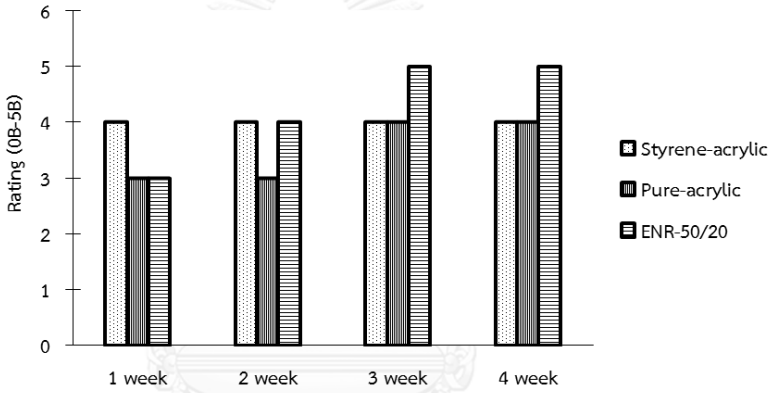
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.7.2 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิว (mechanical properties of coating)

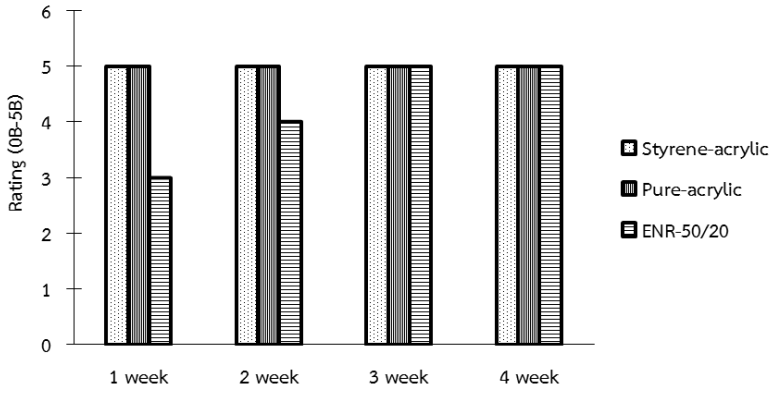
4.7.2.1 การยึดเกาะของสารเคลือบผิว (adhesion of coating)

การทดสอบสมบัติการยึดเกาะของสารเคลือบผิวทำได้โดยเคลือบสารเคลือบผิวใว้บนกระจกให้มีความหนาเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร เก็บชิ้นงานไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วทดสอบการยึดเกาะของสารเคลือบผิวทุกสัปดาห์เป็นเวลา 1 เดือน ใช้วิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D3359-02 method B ซึ่งการยึดเกาะของฟิล์มจะวัดจากระดับข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นบนฟิล์มหลังการทดสอบ เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับภาพมาตรฐานดังแสดงในตารางที่ 3. 6 และรายงานผลเป็นระดับ โดยแบ่งไว้ตั้งแต่ 0B-5B ที่ระดับ 5B แสดงถึงฟิล์มมีการยึดเกาะกับพื้นผิวได้ดีที่สุด และที่ระดับ 0B แสดงถึงฟิล์มมีการยึดเกาะกับพื้นผิวได้น้อยที่สุด

จากการทดสอบสมบัติการยึดเกาะของสารเคลือบผิว พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึดในช่วงสองสัปดาห์แรกจะมีการยึดเกาะกับพื้นผิวในระดับปานกลาง เนื่องจากปฏิกิริยาโซล-เจล ในการเตรียม ENR-50/Si20 เกิดไฮโดรไลซีสได้อย่างช้าๆ จึงทำให้เกิดการเจลและเชื่อมขวางได้ช้าลง แต่เมื่อเวลาผ่านไปมากกว่า 2 สัปดาห์ ทำให้เกิดการเชื่อมขวางของพันธะได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้สารเคลือบมีการยึดเกาะกับพื้นผิวได้ดีขึ้นในระดับ 5B เทียบเท่ากับสารยึดทางการค้าในสูตรที่ใช้ %NV เท่ากัน ส่วนสูตรที่ใช้สารยึดเท่ากันพบว่าสารยึดทางการค้าทั้งสองชนิดมีการยึดเกาะต่ำลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอัตราส่วนระหว่างผงสีกับสารยึดที่ไม่เหมาะสม ผลทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.28 และ 4.29



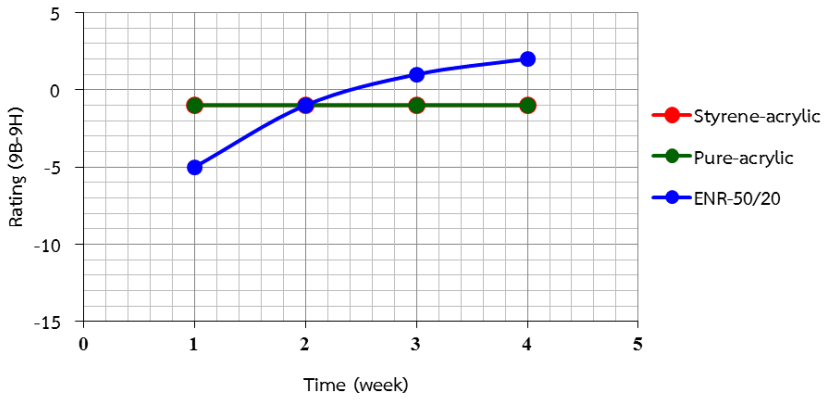
รูปที่ 4.28 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติการยึดเกาะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน



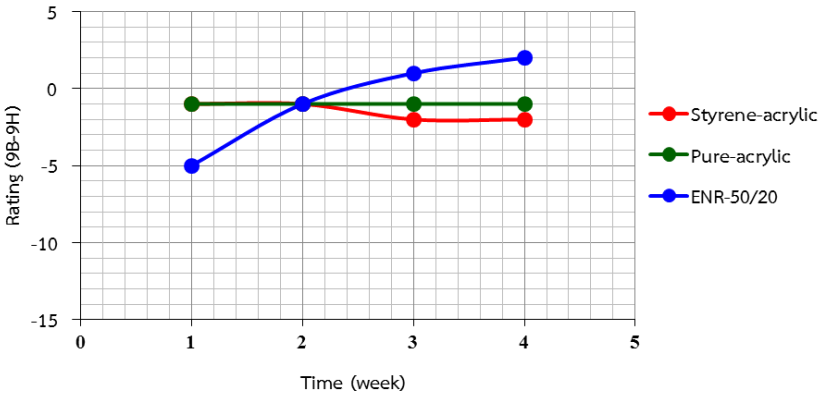
รูปที่ 4.29 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติการยึดเกาะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน

4.7.2.2 ความแข็งของสารเคลือบผิว (hardness of coating)

การทดสอบสมบัติความแข็ง สามารถทดสอบได้โดยการเคลือบสารเคลือบผิวลงบนแผ่นกระจกให้มีความหนาเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร จากนั้นเก็บชิ้นงานไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วทดสอบความแข็งของสารเคลือบผิวทุกๆ 1 สัปดาห์ เป็นเวลา 1 เดือน ใช้วิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D3363 ด้วยชุดวัดความแข็งแบบดินสอจากเบอร์ 9B-8B-7B-6B-5B-4B-3B-2B-B--HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H-7H-8H-9H โดยกดปลายดินสอลงบนฟิล์มสารเคลือบ ถ้าปลายดินสอเบอร์ใดแตกในระหว่างที่แทงทะลุผิวฟิล์มไป แสดงว่าฟิล์มนั้นมีความแข็งเท่ากับความแข็งของดินสอนั้น เช่น ถ้าฟิล์มมีความแข็งมากจนทำให้ดินสอเบอร์ 9H ซึ่งแข็งที่สุดแตก แสดงว่าฟิล์มนั้นมีความแข็งมาก คือ เท่าดินสอเบอร์ 9H แต่ถ้าดินสอสามารถแทงทะลุผ่านผิวของฟิล์มได้โดยที่ดินสอไม่แตกเลยแม้แต่กระทั่งดินสอเบอร์ 9B ซึ่งมีความแข็งน้อยที่สุดแสดงว่าฟิล์มสีนั้นมีผิวเคลือบที่อ่อน (soft coating) ผลทดสอบความแข็งของสารเคลือบผิวแสดงดังรูปที่ 4.30 และ 4.31 ซึ่งประเมินในรูปแบบกราฟเส้น (B = ค่าลบ, H= ค่าบวก) ผลทดสอบสมบัติความแข็ง พบว่าฟิล์มของสูตรสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด ความแข็งของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นผลทดสอบ (สอดคล้องกับหัวข้อ 4.7.2.1) จากระดับ 5B ถึงระดับ 2H เป็นช่วงที่ฟิล์มมีความแข็งแต่ยังมีความนิ่มและมีความยืดหยุ่น เมื่อเปรียบเทียบทั้งสองกรณี โดยเฉพาะสูตรที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน และจะเห็นได้ว่า styrene-acrylic มีค่าความแข็งลดต่ำลงเมื่อเวลาผ่านไป อาจเนื่องมาจากการที่มีอัตราส่วนระหว่างปริมาตรของผงสีและปริมาตรของสารยึดที่ต่ำทำให้มีสภาพให้ความชื้นซึมผ่านได้ทำให้ฟิล์มมีความนุ่มนิ่มขึ้น



รูปที่ 4.30 กราฟเส้นเปรียบเทียบสมบัติความแข็งของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน

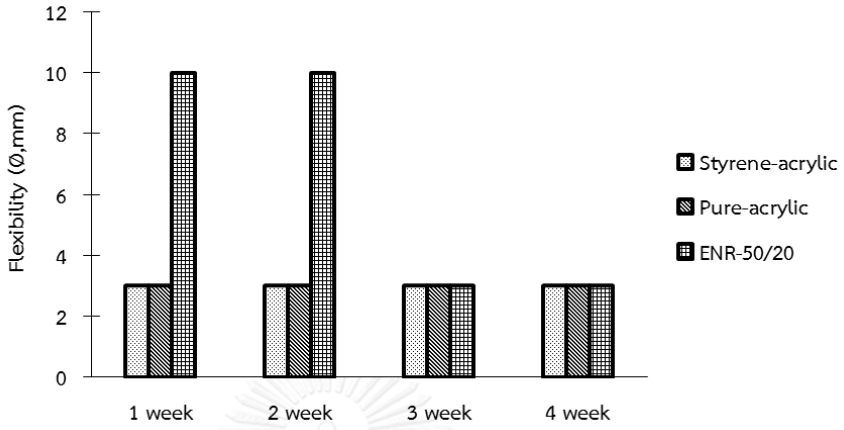


รูปที่ 4.31 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความแข็งของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน

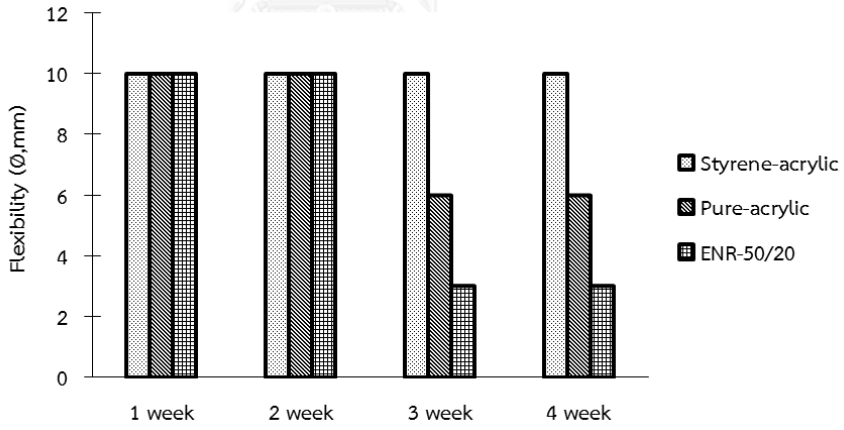
4.7.2.3 ความยืดหยุ่น (Flexibility of coating)

การทดสอบความยืดหยุ่นเป็นการทดสอบความทนทานต่อการแตกร้าวหรือหลุดล่อนออกจากแผ่นทดสอบ สามารถทดสอบได้โดยเคลือบสารเคลือบผิวลงบนแผ่นดีบุก (thin plate) ให้ได้ความหนาขณะเปียกเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร แล้วเก็บชิ้นงานไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เพื่อทดสอบความอ่อนตัวไม่เปราะของสารเคลือบผิวทุกๆ 1 สัปดาห์ เป็นเวลา 1 เดือน โดยนำแผ่นทดสอบไปดัดโค้งรอบทรงแกนกระบอก (bending test) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 3-37 มิลลิเมตร ยาว 200 มิลลิเมตร ในการทดสอบรายงานผลโดยระบุเป็นเส้นผ่านศูนย์กลางที่ทำให้ผิวฟิล์มร้าวหรือหลุดล่อนจากแผ่นทดสอบ ถ้าหากไม่พบความบกพร่องบนพื้นผิวจะระบุขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนรูปกรวยที่ต่ำที่สุดที่ระดับ 3 มิลลิเมตร ผลทดสอบความยืดหยุ่นของสารเคลือบผิวดังแสดงในรูปที่ 4.32 และ 4.33 พบว่าในช่วงสองสัปดาห์แรกเมื่อทำการดัดโค้งรอบแกนทรงกระบอกที่เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร ทำให้สารเคลือบผิวสูตรที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยืดจะเห็นได้ว่าฟิล์มยังมีความยืดหยุ่นแต่หลุดล่อนออกจากแผ่นทดสอบ แต่เมื่อเวลาผ่านไปมากกว่าสองสัปดาห์ ฟิล์มของสารเคลือบจะมีสมบัติความยืดหยุ่นที่ดีเทียบเท่ากับสารยืดทางการค้า กรณีที่อยู่ในสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารยืดปริมาณเท่ากัน โดยสังเกตุจากการทดสอบดัดโค้งแล้วไม่มีการแตกหรือหลุดล่อนของฟิล์มจากแผ่นทดสอบ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มของ ENR-50/Si20 กับสารยืดทางการค้าในสูตรสารเคลือบที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน พบว่ามีความยืดหยุ่นที่ดีกว่าสารยืด

ทางการค้าทั้งสองชนิด เนื่องจากสูตรของสารยึดทางการค้ามีอัตราส่วนระหว่างปริมาตรผงสีต่อปริมาตรของสารยึดที่ต่ำ ซึ่งอาจส่งผลต่อความยืดหยุ่นและแรงยึดกับผิวหน้าได้ไม่ดี



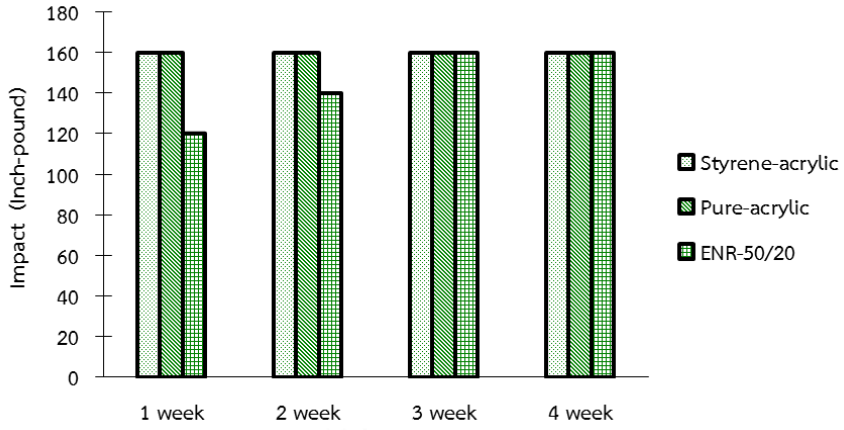
รูปที่ 4.32 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความอ่อนตัวไม่เปราะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน



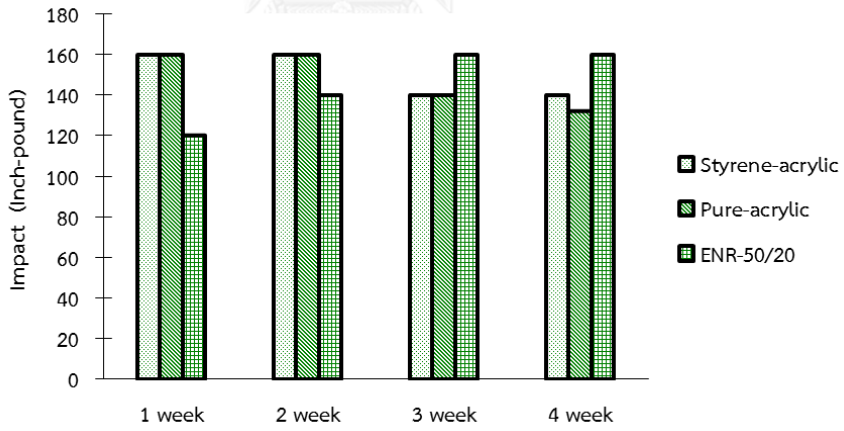
รูปที่ 4.33 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความอ่อนตัวไม่เปราะของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน

4.7.2.4 ความทนต่อแรงกระแทก (impact resistance of coating)

การทดสอบความทนต่อแรงกระแทกเป็นการวัดความคงทนของฟิล์มสารเคลือบผิวเมื่อมีแรงมากระทบ ทำได้โดยเคลือบสารเคลือบผิวลงบนแผ่นดีบุก (thin plate) ให้ได้ความหนาขณะเปียกเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร เก็บชิ้นงานไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของสารเคลือบผิวทุกๆ 1 สัปดาห์ เป็นเวลา 1 เดือน งานวิจัยนี้ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2794 โดยใช้เครื่องทดสอบตามรูปที่ 3.16 ซึ่งประกอบไปด้วยตุ้มน้ำหนัก 4 ปอนด์ (1.8 กิโลกรัม) ที่สามารถเลื่อนขึ้นลงได้ในระยะทาง 40 นิ้ว เริ่มทดสอบโดยการนำแผ่นทดสอบวางยึดที่ฐานของเครื่องมือ แล้วตั้งระยะทางที่ปล่อยให้ลูกตุ้มตกลงมากระทบกับแผ่นทดสอบที่ระยะต่างๆ กัน จากนั้นตรวจสอบความเสียหายของแผ่นทดสอบ ผลการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก ดังแสดงในรูปที่ 4.34 และ 4.35 พบว่าในช่วงสัปดาห์แรกสูตรสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด มีความทนต่อแรงกระแทกต่ำกว่าสารยึดทางการค้าทั้งสองกรณี เนื่องจากฟิล์มสีมีการขยายตัวได้น้อยทำให้ฟิล์มบางและฉีกขาดแตกร้าวได้ง่าย เพราะในช่วงสัปดาห์แรกฟิล์มของสารเคลือบผิวมีเฉพาะแรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุลแต่ไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของสารเคลือบกับพื้นผิว อีกทั้งการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล ที่ใช้ความเข้มข้นของกรดต่ำ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซีสจะดำเนินไปอย่างช้าๆ ส่งผลให้การเจล (gelation) เกิดขึ้นได้ช้าลง ดังนั้นจึงต้องอาศัยเวลาในการเจล เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของซิลิกากับโมเลกุลยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาผ่านไปมากกว่าสองสัปดาห์จะเห็นได้ว่าฟิล์มของ ENR-50/Si20 มีสมบัติความทนต่อแรงกระแทกที่ดีขึ้นเทียบเท่ากับสารยึดทางการค้าทั้งสองชนิด เมื่อเปรียบเทียบในสูตรที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน เนื่องจากเมื่อเวลาผ่านไปทำให้เกิดการเชื่อมขวางในโมเลกุลได้มากขึ้น ถึงแม้ว่า ENR-50/Si20 จะมีดีกรีออกซิเดชันสูงแต่ก็ยังสารมารถเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ได้ ดังนั้นจึงทำให้ ENR-50/Si20 ยังคงมีความยืดหยุ่นและยังมีสมบัติความอ่อนตัวไม่เปราะที่ดี จึงส่งผลให้มีความทนต่อแรงกระทบดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสูตรที่ใช้ปริมาณสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน ในช่วงสัปดาห์ที่ 3 และ 4 พบว่าฟิล์มของสารยึดทางการค้ามีความทนต่อแรงกระทบลดลง เนื่องจากการที่มีอัตราส่วนของปริมาตรผงสีต่อปริมาตรสารยึดที่น้อย ทำให้ส่งผลกระทบทั้งสมบัติความยืดหยุ่นและความทนทานต่อแรงกระทบ



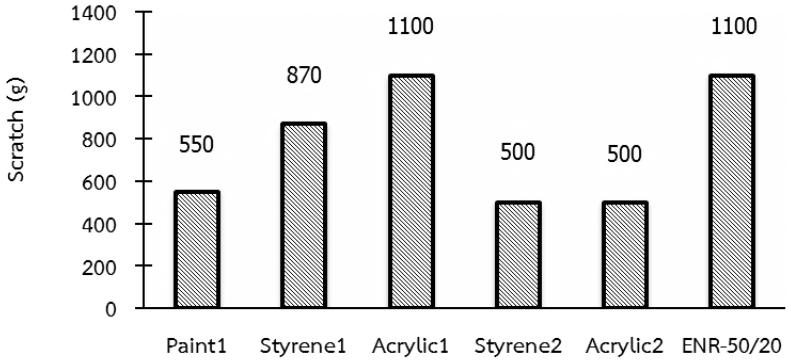
รูปที่ 4.34 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของสารเคลือบผิวเมื่อใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน



รูปที่ 4.35 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน

4.7.2.5 ความทนทานต่อการขูดขีด (scratch resistance of coating)

การทดสอบความทนทานต่อการขูดขีดเป็นการหาความต้านทานต่อการแทงทะลุของฟิล์มสารเคลือบผิวโดยการขีดด้วยเข็ม สามารถทดสอบได้โดยการใช้เครื่องมือทดสอบการขูดขีด (mechanised scratch test apparatus) หัวกดรูปตัวยู เพื่อหาน้ำหนักที่น้อยที่สุดที่ทำให้สารเคลือบผิวหลุดออก โดยเคลือบสารเคลือบผิวลงบนแผ่นดีบุก (thin plate) ให้มีความหนาขณะเปียกเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร แล้วทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 2197-98 จากผลทดสอบสมบัติต่างๆ ของสารเคลือบผิว ได้แก่ การยึดเกาะ ความแข็ง ความยืดหยุ่นและความทนทานต่อแรงกระแทก พบว่าฟิล์มของสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึดจะมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น เมื่อระยะเวลาผ่านไปสองสัปดาห์ ดังนั้นในการทดสอบจึงเตรียมฟิล์มและเก็บไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาสองสัปดาห์ก่อนทดสอบ เพื่อสนับสนุนความเป็นไปได้ในการนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-50/Si20) ไปประยุกต์ใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว การทดสอบนี้ผู้วิจัยจึงสนใจเลือกสีอิมัลชันจากท้องตลาด (paint1) มาศึกษาเปรียบเทียบเพิ่มเติม ผลการทดสอบทดสอบสมบัติความทนทานต่อการขูดขีดดังแสดงในรูปที่ 4.34 (1 = สูตรที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน, 2 = สูตรที่ใช้ %NV เท่ากัน) พบว่าสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึดมีความทนทานต่อแรงขูดขีดเทียบเท่ากับกับสารยึดทางการค้า pure-acrylic ในสูตรที่ใช้สารยึดปริมาณเท่ากัน แต่ทนทานต่อแรงขูดขีดได้สูงกว่าสีอิมัลชันทางการค้า (paint1) และสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดทางค้าทั้งสองชนิดในสูตรที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารไม่ระเหยเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 4.36



รูปที่ 4.36 กราฟแท่งเปรียบเทียบสมบัติความทนทานต่อการขูดขีดของสารเคลือบผิว

4.7.3 เสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งและเสถียรภาพทางความร้อน (Freeze-thaw and thermal stability)

การทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งและเสถียรภาพทางความร้อน เป็นการทดสอบเพื่อให้มั่นใจว่าสารเคลือบผิวภายหลังจากการเก็บบรรจุจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพระหว่างการขนส่ง เช่น การตกตะกอนแยกชั้นของน้ำสี การเปลี่ยนแปลงเฉดสีและการเปลี่ยนแปลงความหนืด สามารถทดสอบได้ตามมาตรฐาน ASTM D2243-82 (Standard test method for freeze-thaw resistance of latex and emulsion paints) โดยได้เลือกศึกษาจากสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน (%NV เท่ากัน) ดังแสดงในสูตรจากตารางที่ 3.5 การทดสอบสามารถทำได้โดยเตรียมสารเคลือบผิวที่ต้องการทดสอบแต่ละสูตรในปริมาณ 300 กรัม (ชั่งน้ำหนักให้เท่ากันทุกสูตร) บรรจุลงในขวดแก้วใสที่มีฝาปิดสนิท และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนนำไปทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็ง ได้แก่ สี ความหนืด และสังเกตุลักษณะที่ปรากฏของน้ำสี แล้วนำสารเคลือบผิวที่บรรจุในขวดแก้วแต่ละสูตรเข้าไปแช่เย็นที่อุณหภูมิ -10 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำออกมาตั้งทิ้งไว้ให้ละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ช่วงเวลาที่ใช้ทดสอบนับจากการแช่แข็งจนกระทั่งตั้งขวดน้ำสีให้ละลายนี้นับเป็น 1 รอบ (1 cycle) และทดสอบซ้ำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนครบ 10 รอบ (10 cycle) จากนั้นจึงตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวที่เปลี่ยนแปลงไป หลังจากการทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งแล้ว ได้แก่ สี ความหนืด ลักษณะที่ปรากฏของน้ำสี เช่น การตกตะกอนแยกชั้น ผลการทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็งหลังจากผ่านไป 10 cycle พบว่าสีตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงดังนี้ คือ

(1) เมื่อพิจารณาลักษณะที่ปรากฏของน้ำสีพบว่า สารเคลือบผิวทุกสูตรเกิดการตกตะกอนแยกชั้น ดังแสดงในตารางที่ 4.20, 4.21 และ 4.22 ซึ่งสูตรสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึดจะเกิดการแยกชั้น > pure-acrylic > ENR-50 เมื่อนำสารเคลือบผิวมาปั่นกวนและวัดความหนืด พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดทางการค้าทั้งสองชนิดจะมีความหนืดเพิ่มขึ้น สูตรที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึดหลังจากที่นำมาปั่นกวนแล้วได้ พบว่าได้น้ำสีที่เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่เกิดเม็ด ซึ่งต่างจากสูตรที่ใช้ pure-acrylic เป็นสารยึดที่หลังจากนำมาปั่นกวนแล้วพบว่าได้น้ำสีที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและเกิดเป็นเม็ดสีก้อนเล็กๆ กระจายไปทั่วน้ำสี สำหรับสูตรสารเคลือบผิวที่มี

ENR-50/Si20 เป็นสารยึด หลังจากที่นำน้ำสีมาปั่นกวนจะได้น้ำสีที่เป็นเนื้อเดียวกันแต่มีความหนืดลดต่ำลง

(2) เมื่อนำสารเคลือบผิวทั้งสามสูตรมาปาดเป็นฟิล์มให้มีความหนาเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร พบว่าฟิล์มของสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic และ ENR-50/Si20 เป็นสารยึดยังสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้อย่างราบเรียบและสม่ำเสมอ แต่ฟิล์มของสารเคลือบผิวสูตรที่มี pure-acrylic เป็นสารยึดพบว่าลักษณะของฟิล์มสีจะมีเม็ดสีจับกันเป็นก้อนเล็กๆกระจายทั่วผิวฟิล์ม ดังรูปที่แสดงในรูปที่ 4.37 เมื่อนำฟิล์มสารเคลือบผิวทั้งสามสูตรไปวัดเฉดสีด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึดมีการเปลี่ยนแปลงของเฉดสี > ENR-50/Si20 > pure-acrylic

Chulalongkorn University

รูปที่ 4.37 ลักษณะฟิล์มสารเคลือบผิวหลังทดสอบความทนทานต่อการแช่แข็งและละลาย

ตารางที่ 4.20 ความทนทานต่อการแช่แข็งของสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนแช่แข็ง (befor -10°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.64	-0.80	0.89	-	-	-	-	3,250
(2)	96.86	-0.79	1.03	-	-	-		3,250
(3)	96.61	-0.76	0.87	-	-	-	-	3,250
เฉลี่ย	96.70	-0.78	0.93	-	-	-	-	3,250
%sd	0.14	0.02	0.09	-	-	-	-	0.00

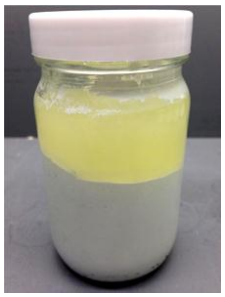
ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่2)

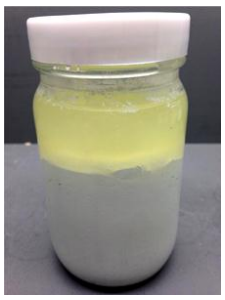
ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังแช่แข็ง (after -10°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.25	-0.85	0.99	-0.39	-0.05	0.10	0.41	3,000
(2)	96.26	-0.87	1.00	-0.38	-0.07	0.11	0.40	3,000
(3)	96.51	-0.88	1.18	-0.35	-0.09	0.15	0.39	2,875
เฉลี่ย	96.34	-0.87	1.06	-0.37	-0.07	0.12	0.40	2,958
%sd	0.15	0.02	0.11	0.02	0.02	0.03	0.01	72.17

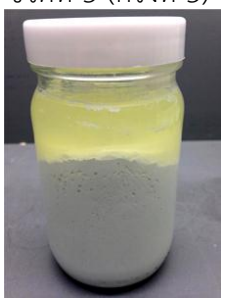
ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)



ขวดที่ 2 (ครั้งที่ 2)



ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)



ตารางที่ 4.21 ความทนทานต่อการแช่แข็งของสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึด

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนแช่แข็ง (befor -10°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	94.99	-0.82	0.05	-	-	-	-	2,875
(2)	95.65	-0.84	0.13	-	-	-	-	2,875
(3)	95.56	-0.85	0.10	-	-	-	-	2,875
เฉลี่ย	95.40	-0.84	0.09	-	-	-	-	2,875
%sd	0.36	0.02	0.04	-	-	-	-	0.00

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังแช่แข็ง (after -10°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	95.85	-0.85	0.19	0.86	-0.03	0.14	0.87	3,000
(2)	95.48	-0.84	0.15	0.87	-0.04	0.13	0.86	3,000
(3)	95.86	-0.84	0.19	0.87	-0.02	0.14	0.88	2,875
เฉลี่ย	95.73	-0.84	0.18	0.87	-0.03	0.14	0.87	2,958
%sd	0.22	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	72.17

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่ 2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

ตารางที่ 4.22 ความทนทานต่อการแช่แข็งของสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึด

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนแช่แข็ง (befor -10°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.32	-0.76	0.12	-	-	-	-	3,250
(2)	95.84	-0.74	0.00	-	-	-	-	3,250
(3)	96.32	-0.74	0.10	-	-	-	-	3,250
เฉลี่ย	96.16	-0.75	0.07	-	-	-	-	3,250
%sd	0.28	0.01	0.06	-	-	-	-	0.00

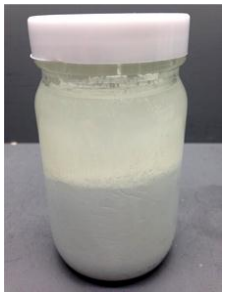
ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังแช่แข็ง (after -10°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.13	-0.77	0.34	-0.19	-0.11	0.22	0.30	4,000
(2)	95.97	-0.76	0.35	0.13	-0.03	0.35	0.37	3,875
(3)	95.97	-0.76	0.34	0.13	-0.03	0.34	0.36	3,875
เฉลี่ย	96.02	-0.76	0.34	0.02	-0.06	0.30	0.34	3917
%sd	0.09	0.01	0.01	0.18	0.05	0.07	0.04	72.17

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)



ขวดที่ 2 (ครั้งที่ 2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สำหรับการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนสามารถทดสอบได้เช่นเดียวกันกับการทดสอบเสถียรภาพความทนทานต่อการแช่แข็ง แต่นำสารเคลือบผิวหรือน้ำสีที่บรรจุในขวดแก้วในแต่ละสูตรเข้าไปอบให้ความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิ 45 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำสีออกมาจากตู้อบแล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ช่วงเวลาที่ใช้ทดสอบนับจากการให้ความร้อนจนกระทั่งตั้งน้ำสีทิ้งไว้ให้เย็นนับเป็น 1 รอบ (1 cycle) และทำการทดสอบซ้ำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนครบ 10 รอบ (10 cycle) หลังจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนผ่านไป 10 cycle พบว่าน้ำสีตัวอย่างทั้งสามสูตรมีการเปลี่ยนแปลงดังนี้ คือ

(1) เมื่อพิจารณาลักษณะที่ปรากฏของสารเคลือบผิวหรือน้ำสีพบว่า สารเคลือบผิวทุกสูตรไม่เกิดการตกตะกอนแยกชั้นและมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อนำสารเคลือบผิวทั้งสามสูตรมาปั่นกวนแล้ววัดความหนืดพบว่าสารเคลือบผิวทุกสูตรมีความหนืดลดต่ำลง ซึ่งรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 4.23, 4.24 และ 4.25

(2) เมื่อนำสารเคลือบผิวทั้งสามสูตรมาขึ้นรูปเป็นฟิล์มโดยการปาดฟิล์มให้มีความหนาเท่ากันที่ 125 ไมโครเมตร และทิ้งฟิล์มไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำฟิล์มของสารเคลือบผิวไปวัดเฉดสีด้วยเครื่องสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึดมีการเปลี่ยนแปลงของเฉดสี > styrene-acrylic > ENR-50/Si20 ลักษณะของฟิล์มของสารเคลือบผิวที่ปรากฏ ดังแสดงในรูปที่ 4.38

รูปที่ 4.38 ลักษณะฟิล์มสารเคลือบผิวหลังทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน

ตารางที่ 4.23 ความทนทานต่อความร้อนของสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนอบ (befor 45°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.67	-0.79	0.83	-	-	-	-	3,250
(2)	96.60	-0.83	0.85	-	-	-	-	3,250
(3)	96.49	-0.88	1.30	-	-	-	-	3,250
เฉลี่ย	96.59	-0.83	0.99	-	-	-	-	3,250
%sd	0.09	0.05	0.27	-	-	-	-	0.00

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังอบ (after 45°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.31	-0.88	1.09	-0.36	-0.09	0.26	0.45	3,000
(2)	96.55	-0.88	1.23	-0.05	-0.06	0.38	0.39	3,125
(3)	96.48	-0.90	1.28	-0.01	-0.02	-0.02	0.03	3,000
เฉลี่ย	96.45	-0.89	1.20	-0.14	-0.06	0.21	0.29	3,042
%sd	0.12	0.01	0.1	0.19	0.04	0.21	0.23	72.17

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่ 2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

ตารางที่ 4.24 ความทนทานต่อความร้อนของสารเคลือบผิวที่มี styrene-acrylic เป็นสารยึด

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนอบ (befor 45°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	95.07	-0.82	0.03	-	-	-	-	3,000
(2)	95.25	-0.82	0.07	-	-	-	-	3,000
(3)	94.99	-0.82	0.07	-	-	-	-	3,000
เฉลี่ย	95.10	-0.82	0.06	-	-	-	-	3,000
%sd	0.13	0.00	0.02	-	-	-	-	0.00

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังอบ (after 45°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	95.68	-0.83	0.28	0.60	-0.01	0.25	0.65	2,875
(2)	95.38	-0.84	0.21	0.14	-0.02	0.14	0.20	2,875
(3)	95.14	-0.85	0.20	0.15	-0.02	0.13	0.20	2,875
เฉลี่ย	95.40	-0.84	0.23	0.30	-0.02	0.17	0.35	2,875
%sd	0.27	0.01	0.04	0.26	0.01	0.07	0.26	0.00

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่ 2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

ตารางที่ 4.25 ความทนทานต่อความร้อนของสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึด

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวก่อนอบ (befor 45°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.02	-0.77	0.04	-	-	-	-	3,250
(2)	95.55	-0.75	-0.02	-	-	-	-	3,250
(3)	95.42	-0.76	0.00	-	-	-	-	3,250
เฉลี่ย	95.66	-0.76	0.01	-	-	-	-	3,250
%sd	0.32	0.01	0.03	-	-	-	-	0.00

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

สมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวหลังอบ (after 45°C)								
ครั้งที่	L	a	b	DL	Da	Db	DE	Vis.
(1)	96.51	-0.77	0.38	0.48	-0.01	0.33	0.59	3,000
(2)	96.27	-0.75	0.27	0.72	0.00	0.28	0.77	3,000
(3)	96.27	-0.76	0.28	0.72	-0.01	0.29	0.77	2,875
เฉลี่ย	96.35	-0.76	0.31	0.64	-0.01	0.30	0.71	2,958
%sd	0.14	0.01	0.06	0.14	0.01	0.03	0.10	72.17

ขวดที่ 1 (ครั้งที่ 1)

ขวดที่ 2 (ครั้งที่ 2)

ขวดที่ 3 (ครั้งที่ 3)

4.7.4 ความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศ (QUV test)

การทดสอบความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศมีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบความทนทานของสารเคลือบผิวภายหลังจากที่นำไปใช้งานเมื่อต้องเผชิญกับสภาพลมฟ้าอากาศที่แปรเปลี่ยนไป เช่น ฤดูร้อน ฤดูฝน ฤดูหนาว เป็นระยะเวลา 5 ปีขึ้นไป ซึ่งสามารถทดสอบได้โดยใช้เครื่องเร่งสภาวะลมฟ้าอากาศ ตามมาตรฐาน ASTM G53-93 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษา 2 กรณี ได้แก่ ศึกษาสมบัติความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศของสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดในปริมาณที่เท่ากัน และสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้ คือ

(1) เคลือบสารเคลือบผิวลงบนแผ่นกระเบื้องซีเมนต์แผ่นเรียบขนาด 10 ซม. x 7 ซม. ความหนาฟิล์ม 125 ไมครอน แล้วปล่อยทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาเวลา 7 วัน

(2) วัดค่า L,a,b ของฟิล์มสารเคลือบผิว ด้วยเครื่อง spectrophotometer ก่อนการทดสอบเร่งสภาวะลมฟ้าอากาศ (QUV test)

(3) นำเข้าเครื่องเร่งสภาวะที่มีวัฏจักรดังนี้ รับแสงปืนเวลา 4 ชั่วโมง อุณภูมิ 60 $\pm$ 3 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1,008 ชั่วโมง

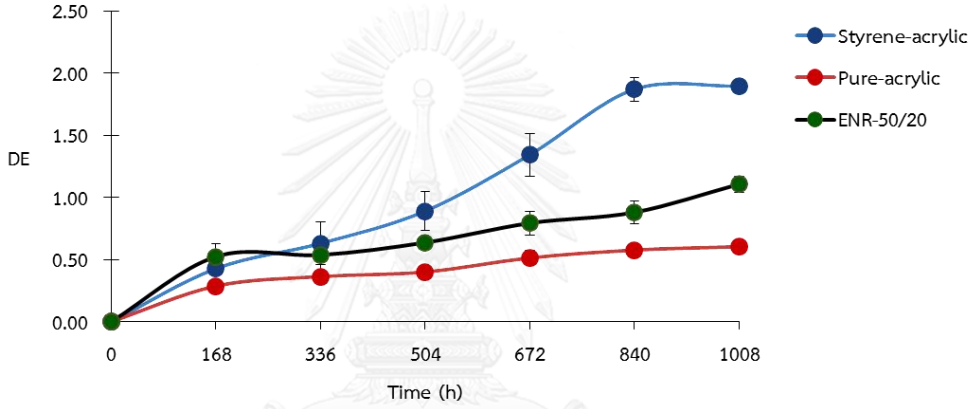
(4) ตรวจดูความบกพร่องของฟิล์มสี เช่น พอง ลอกล่อน ฝุ่นชอล์ค และแตกร้าว รวมทั้งเปรียบเทียบ ค่า DE (การเปลี่ยนแปลงเฉดสี) ซึ่งประเมิณผลโดยอ้างอิงจากตารางที่ 4.26

ตารางที่ 4.26 การเปลี่ยนแปลงเฉดสีในหน่วย Gray scale เปรียบเทียบกับค่าเฉดสีในหน่วยของ DE

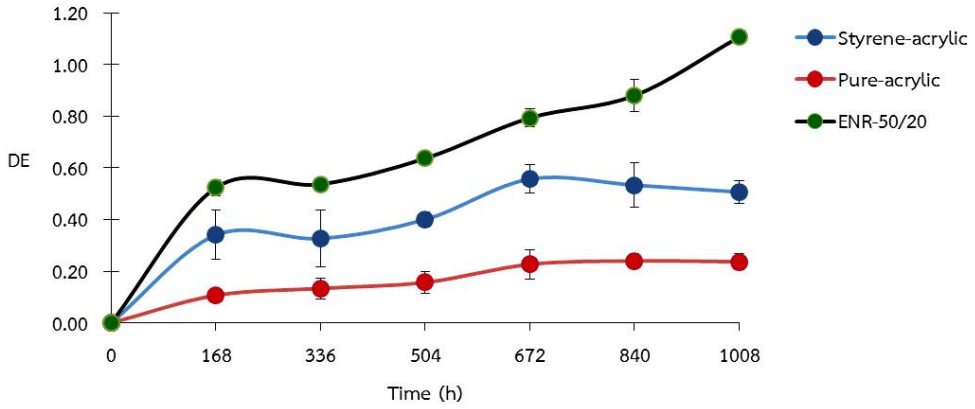
AATCC designation	CIELAB (DE)			
	color difference	+	-	Tolorance ($\pm$)
5.0	0.0	0.2	-0.2	0.2
4.5	0.8	1.0	0.6	0.2
4.0	1.7	2.0	1.4	0.3
3.5	2.5	2.8	2.2	0.3
3.0	3.4	3.8	3.0	0.4
2.5	4.8	5.3	4.3	0.5
2.0	6.8	7.4	6.2	0.6
1.5	9.6	10.3	8.9	0.7
1.0	13.6	14.6	12.6	1.0

หมายเหตุ : Gray scale อยู่ในช่วง มากกว่าหรือเท่ากับ 4.0 และ DE อยู่ในช่วงน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1.7 ถือว่าสารเคลือบผิวตัวอย่างมีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศที่ดี

ภายหลังจากการนำฟิล์มสารเคลือบผิวออกจากเครื่องเร่งสภาวะ เป็นเวลา 1,008 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มของสารเคลือบผิวทุกสูตรมีการยึดเกาะกับพื้นผิวกระเบื้องได้ดีโดยฟิล์มของสารเคลือบผิวไม่พอง ไม่ลอกล่อน ไม่แตกร้าว และไม่เกิดฝุ่นชอล์ค ผลการทดสอบวัดเฉดสีที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยเครื่องวัดสี ดังแสดงในรูปที่ 4.39 และ 4.40



รูปที่ 4.39 กราฟเส้นเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงเฉดสี (DE) ของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณสารยึดเท่ากัน



รูปที่ 4.40 กราฟเส้นเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงเฉดสี (DE) ของสารเคลือบผิวเมื่อใช้ปริมาณร้อยละของสารไม่ระเหยเท่ากัน

การทดสอบความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของเฉดสี (DE) ของฟิล์มสารเคลือบผิวในแต่ละสูตรเทียบกับเวลา โดยบันทึกค่าสี L, a, b, DL,Da, Db และ DE ที่เปลี่ยนแปลงไปทุกๆ 168 ชั่วโมง เป็นระยะเวลารวมทั้งสิ้น 1,008 ชั่วโมง สามารถสรุปผลการทดสอบความทนทานต่อสภาวะลมฟ้าอากาศได้ได้ดังนี้ คือ

(1) เมื่อเปรียบเทียบในสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้สารยึดในปริมาณที่เท่ากัน พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึด มีค่าการเปลี่ยนแปลงของเฉดสีเทียบกับเวลา ที่เวลา 1,008 < ENR-50/Si20 < styrene-acrylic โดย

- pure-acrylic DE = 0.60, Gray scale =4.5 ถือว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับที่ดีมาก
- ENR-50/Si20 DE = 1.11, Gray scale = 4.0 ถือว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับที่ดี
- styrene-acrylic = 1.90,Gray scale = 3.50 ถือว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับพอใช้

(2) เมื่อเปรียบเทียบในสูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยในปริมาณเท่ากัน พบว่าสูตรสารเคลือบผิวที่มี pure-acrylic เป็นสารยึด มีการเปลี่ยนแปลงเฉดสีเทียบกับเวลา ที่เวลา 1,008 ชั่วโมง < styrene-acrylic < ENR-50/Si20

- pure-acrylic DE = 0.24, Gray scale =4.5 ถือว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับที่ดีมาก
- styrene-acrylic DE = 0.51, Gray scale = 4.5 ถือว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับที่ดีมาก
- ENR-50/Si20 = 1.11,Gray scale = 4.0 ถือว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับที่ดี

จากผลทดสอบความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศสามารถสรุปได้ว่า pure-acrylic เป็นอะคริเรซินที่มีความความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศได้ดีมาก และทนทานต่อแสงอัลตราไวโอเลตได้ดี จึงเหมาะสมในการใช้ทำสีทาบ้านได้ทั้งภายนอกและภายใน สำหรับ styrene-acrylic จะมีพันธะคู่และความไม่อิ่มตัวอยู่ภายในโมเลกุล ดังนั้นสีที่ทำมาจาก styrene-acrylic จึงมีข้อด้อยอยู่หลายประการ เช่น ไม่ทนต่อออกซิเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเลต

ดังนั้นสีที่ทำจากสารยึดชนิดนี้จึงเหมาะสมในการใช้ทำสีทาบ้านได้เฉพาะภายในไม่เหมาะที่จะใช้ทาภายนอกเนื่องจากอาจเกิดการร่วนและเหลืองได้ เมื่อพิจารณาที่สูตรสารเคลือบผิวที่ใช้ ENR-50/Si20 เป็นสารยึด พบว่ามีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศในระดับดี อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะผ่านปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันไปร้อยละ 50 โดยโมลแล้วก็ตาม แต่ยังคงมีพันธะคู่เหลืออยู่ภายในโครงสร้างโมเลกุล ดังนั้นจึงอาจเกิดการเหลืองเมื่อได้รับความร้อนจากรังสีอัลตราไวโอเลตได้ ด้วยเหตุนี้สารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปร (ENR-50/Si20) จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ทำสีทาภายนอกแต่จะเหมาะสมในการใช้ทำสีทาภายใน (interior paint)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่มีความเสถียรเป็นลาเทกซ์เพื่อนำไปใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิว และทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวที่ใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้ ซึ่งยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์สามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยา 'อินซิทู' อิพ็อกซิเดชันจากน้ำยางธรรมชาติ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีน : กรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1 : 0.3 : 0.6 เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) และนำ ENR-50 ไปทำปฏิกิริยาโซล-เจล โดยใช้ปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ซึ่งจะได้ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เรียกว่า ENR-50/Si20 และเมื่อนำยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมได้มาใช้เป็นสารยึดในสูตรสารเคลือบผิวแบบสีอิมัลชัน เพื่อทดสอบสมบัติทางกายภาพของฟิล์มสีที่แห้ง เปรียบเทียบกับฟิล์มที่ได้จากการเตรียมด้วยสารยึดทางการค้า พบว่า

(1) กรณีที่เตรียมสารเคลือบผิวที่มีปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหย (%NV) เท่ากัน สารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด มีสมบัติการยึดเกาะที่ดีเทียบเท่ากับสารยึดทางการค้า แต่มีประสิทธิภาพในการปกปิดริ้วรอย ความแข็ง, ความทนทานต่อแรงกระแทก และความยืดหยุ่นที่ดีกว่า

(2) กรณีที่เตรียมสารเคลือบผิวที่มีปริมาณสารยึดเท่ากัน พบว่าสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด มีสมบัติการยึดเกาะที่ดีกว่าสารยึดทางการค้า และมีความแข็ง ความทนทานต่อแรงกระแทกและความยืดหยุ่นเทียบเท่ากับสารยึดทางการค้า อย่างไรก็ตามสารเคลือบผิวที่มี ENR-50/Si20 เป็นสารยึด ยังคงมีประสิทธิภาพในการปกปิดริ้วรอยที่น้อยกว่าสารยึดทางการค้าเนื่องจากมีปริมาณสารที่ไม่ระเหย (%NV) ที่ต่ำกว่า

5.2 ข้อเสนอแนะ

(1) ศึกษาการนำหางน้ำยางที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำยางข้น เพื่อใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์แล้วเปรียบเทียบกับการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จากน้ำยางข้น เพื่อเป็นแนวทางในการเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติ

(2) ควรศึกษาชนิดและปริมาณของสเตบิไลเซอร์ (stabilizer) ในขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ให้หลากหลาย ทั้งนี้เพื่อให้ได้ปริมาณ 'อินซิทู' ซิลิกาที่สูงขึ้น และเพื่อปรับขยายกำลังปริมาณการผลิต (scale up) ให้สูงขึ้น

(3) ควรศึกษาพารามิเตอร์อื่นๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล เช่น ชนิดของซิลิกอนอัลคอกไซด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา และผลของ pH ในสภาวะเบส

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก

การหาปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากเทคนิค FTIR

ตาราง ก-1 ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากการคำนวณพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-50

ลำดับที่	ร้อยละโดยน้ำหนัก TEOS	A_{870}	A_{835}	ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์
(1)	0.00	4.07	4.00	50.43
(2)	0.00	4.09	4.04	50.31
(3)	0.00	4.11	4.04	50.42
(4)	0.00	3.79	3.55	51.63
(5)	0.00	3.35	3.05	52.34
ค่าเฉลี่ย		3.88	3.74	51.03
%sd		0.32	0.44	0.91
(1)	10.00	3.76	3.87	49.28
(2)	10.00	3.72	3.83	49.27
(3)	10.00	3.83	3.94	49.29
(4)	10.00	3.95	4.06	49.31
(5)	10.00	3.60	3.72	49.18
ค่าเฉลี่ย		3.77	3.88	49.27
%sd		0.13	0.13	0.05
(1)	20.00	3.88	4.17	48.20
(2)	20.00	4.00	4.24	48.54
(3)	20.00	4.04	4.20	49.03
(4)	20.00	3.85	4.18	47.95
(5)	20.00	3.86	4.15	48.19
ค่าเฉลี่ย		3.93	4.19	48.38
%sd		0.09	0.03	0.42

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ก-1 ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากการคำนวณพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-50 (ต่อ)

ลำดับที่	ร้อยละโดยน้ำหนัก TEOS	A_{870}	A_{835}	ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์
(1)	30.00	4.22	4.58	47.95
(2)	30.00	4.18	4.54	47.93
(3)	30.00	3.98	4.35	47.78
(4)	30.00	4.08	4.48	47.66
(5)	30.00	3.83	4.42	46.42
ค่าเฉลี่ย		4.06	4.47	47.55
%sd		0.16	0.09	0.64

ตาราง ก-2 ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากการคำนวณพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-30

ลำดับที่	ร้อยละโดยน้ำหนัก TEOS	A_{870}	A_{835}	ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์
(1)	0.00	2.97	7.02	29.73
(2)	0.00	3.08	7.14	30.14
(3)	0.00	2.91	6.51	30.89
(4)	0.00	3.03	6.63	31.37
(5)	0.00	2.91	6.29	31.63
ค่าเฉลี่ย		2.98	6.72	30.75
%sd		0.07	0.35	0.80
(1)	10.00	3.60	3.70	49.32
(2)	10.00	3.64	3.74	49.32
(3)	10.00	3.72	3.81	49.40
(4)	10.00	3.57	3.66	49.38
(5)	10.00	3.51	3.60	49.37
ค่าเฉลี่ย		3.61	3.61	49.36
%sd		0.08	0.08	0.04

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ก-2 ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากการคำนวณพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-30 (ต่อ)

ลำดับที่	ร้อยละโดยน้ำหนัก TEOS	A_{870}	A_{835}	ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์
(1)	20.00	3.76	4.08	47.96
(2)	20.00	3.83	4.16	47.70
(3)	20.00	3.68	4.01	47.85
(4)	20.00	3.64	3.97	47.83
(5)	20.00	3.72	4.12	47.45
ค่าเฉลี่ย		3.73	4.07	47.76
%sd		0.07	0.08	0.20
(1)	30.00	3.83	4.23	47.52
(2)	30.00	3.80	4.27	47.09
(3)	30.00	3.86	4.27	47.48
(4)	30.00	3.83	4.20	47.70
(5)	30.00	3.83	4.31	47.05
ค่าเฉลี่ย		3.83	4.26	47.37
%sd		0.02	0.04	0.28

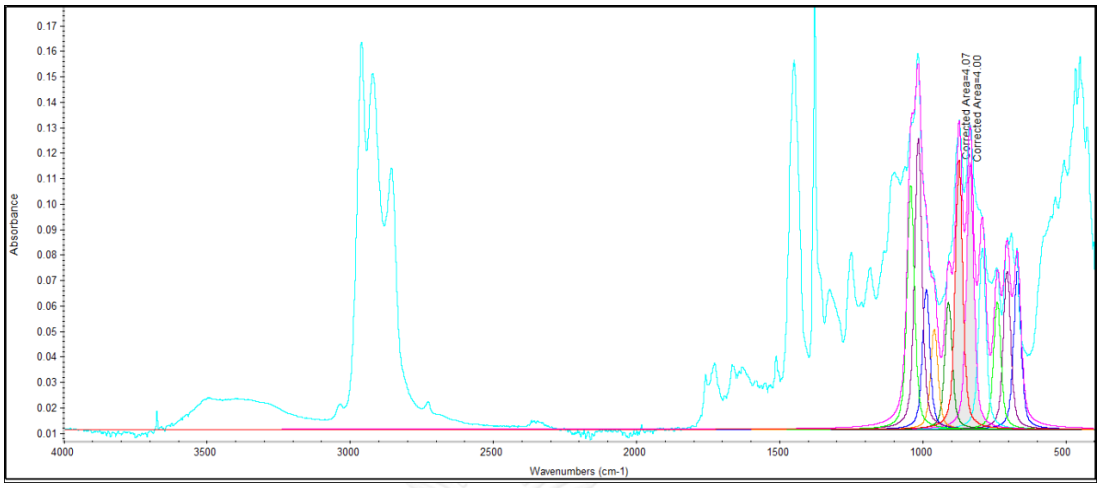
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตาราง ก-3 ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากการคำนวณพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-10

ครั้งที่	ร้อยละโดยน้ำหนัก TEOS	A_{870}	A_{835}	ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์
(1)	0.00	0.88	5.69	13.39
(2)	0.00	0.81	5.61	12.62
(3)	0.00	0.86	5.67	13.17
(4)	0.00	0.84	5.57	13.10
(5)	0.00	0.92	5.65	14.00
ค่าเฉลี่ย		0.86	5.64	13.26
%sd		0.04	0.05	0.50
(1)	10.00	3.34	4.12	44.77
(2)	10.00	3.26	4.04	44.67
(3)	10.00	3.49	4.20	45.38
(4)	10.00	3.45	4.23	44.92
(5)	10.00	3.18	3.97	44.48
ค่าเฉลี่ย		3.34	4.11	44.84
%sd		0.13	0.11	0.34
(1)	20.00	3.37	4.34	43.71
(2)	20.00	3.34	4.30	43.72
(3)	20.00	3.41	4.37	43.83
(4)	20.00	3.37	4.26	44.17
(5)	20.00	3.41	4.30	44.23
ค่าเฉลี่ย		3.38	4.31	43.94
%sd		0.03	0.04	0.25

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

(1) การคำนวณหาปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-50



รูปที่ ก-1 พื้นที่ใต้พีคของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล ENR-50

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{A_{870}}{A_{870} + A_{835}} \times 100$$

เมื่อ A_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$

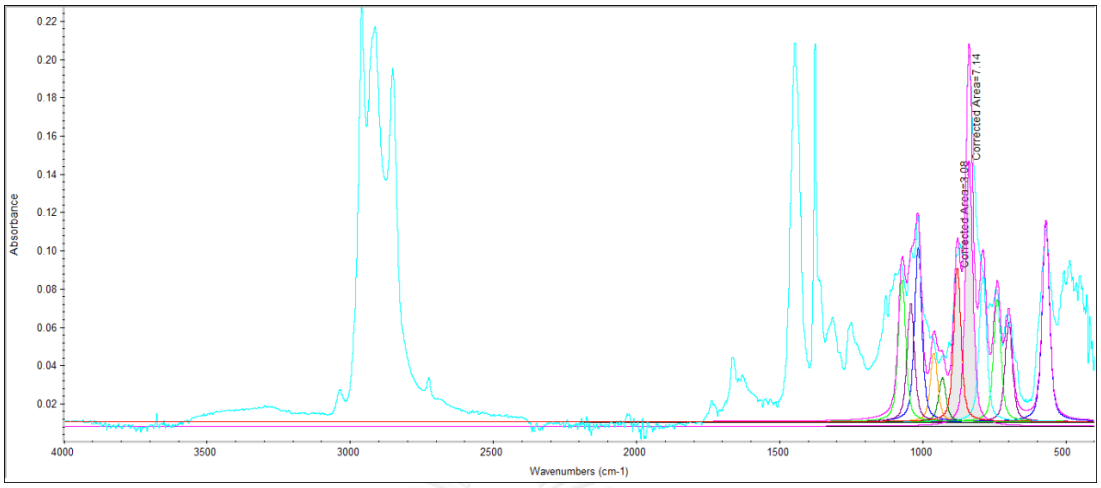
A_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$

จากรูปที่ ก-1 พบค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 834 และ 873 ซม$^{-1}$ เท่ากับ 4.00 และ 4.07 ตามลำดับ ดังนั้น

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{4.07}{4.07 + 4.00} \times 100$$

$$= 50.43\ \%$$

(2) การคำนวณหาปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-30



รูปที่ ก-2 พื้นที่ใต้พีคของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 30 โดยโมล (ENR-30)

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{A_{870}}{A_{870} + A_{835}} \times 100$$

เมื่อ A_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$

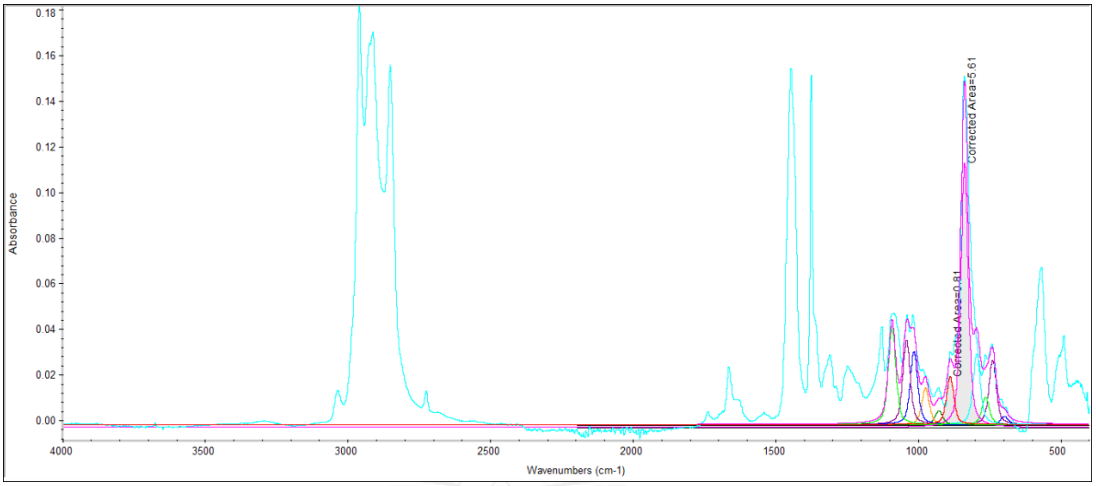
A_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$

จากรูปที่ ก-2 พบค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 834 และ 879 ซม$^{-1}$ เท่ากับ 7.14 และ 3.08 ตามลำดับ ดังนั้น

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{3.08}{3.08 + 7.14} \times 100$$

$$= 30.14\ \%$$

(3) การคำนวณหาปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากพื้นที่ใต้พีคค่าการดูดกลืนแสงของ ENR-10 ด้วยเทคนิค FTIR



รูปที่ ก-3 พื้นที่ใต้พีคของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 10 โดยโมล (ENR-10)

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{A_{870}}{A_{870} + A_{835}} \times 100$$

เมื่อ A_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 ซม$^{-1}$

A_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 ซม$^{-1}$

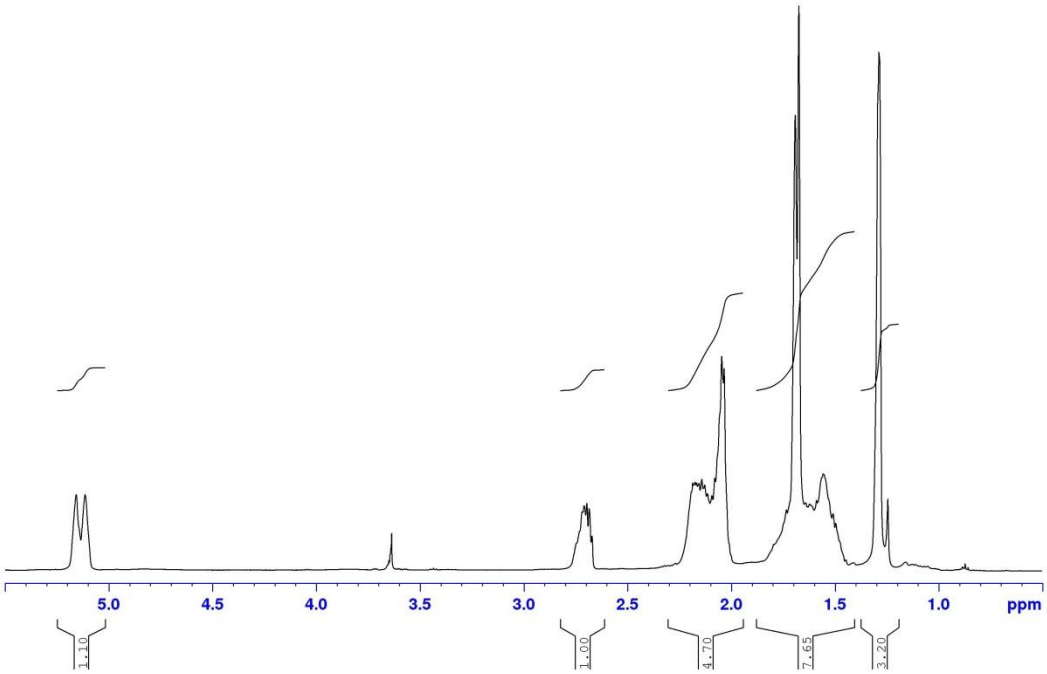
จากรูปที่ ก-3 พบค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 838 และ 888 ซม$^{-1}$ เท่ากับ 5.61 และ 0.81 ตามลำดับ ดังนั้น

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{0.81}{0.81 + 5.61} \times 100$$

$$= 12.62\ \%$$

การหาปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากเทคนิค ^{1}H-NMR

(1) การคำนวณหาปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์จากพื้นที่ใต้พีคของ ENR-50 ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR



รูปที่ ก-4 ^{1}H-NMR สเปกตรัมของยาง ENR-50

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{A_{2.70}}{(A_{5.14} + A_{2.70})} \times 100$$

เมื่อ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm

$A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.14 ppm

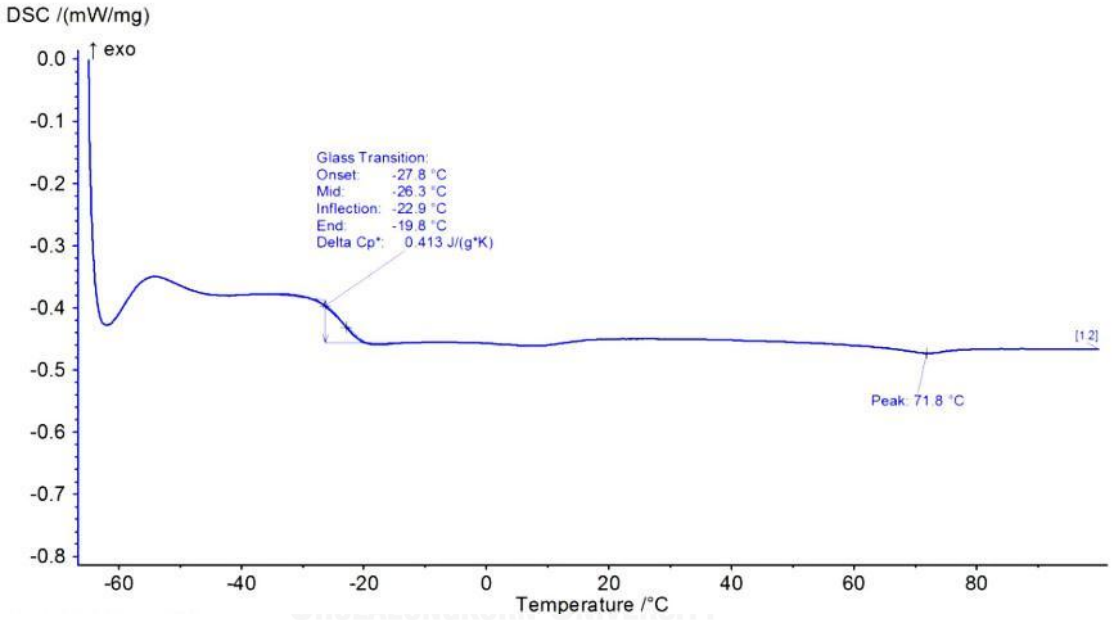
$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{1.00}{1.10 + 1.00} \times 100$$

$$= 47.62\ \%$$

ภาคผนวก ข

สมบัติทางความร้อน (Thermal property)

อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glss transition temperature, T_g) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ดัดแปรที่เตรียมจากยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล ด้วยปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 70.40 : 1



รูปที่ ข-1 DSC เทอร์โมแกรมของ ENR-50/Si20

ภาคผนวก ค

ความทนทานต่อการขัดถูฟิล์มสีแบบเปียก (Wet abrasion resistance)

ตารางที่ ค-1 ความทนทานต่อการขัดถูของสารเคลือบผิวสูตรที่ใช้ปริมาณร้อยละของสารที่ไม่ระเหยเท่ากัน (สารเคลือบที่มีปริมาณสารที่ไม่ระเหยน้อย ใช้ media แบบไม่มีผงขัด)

ครั้งที่	ความทนทานต่อการขัดถู (รอบ)		
	Styrene-acrylic	Pure-acrylic	ENR-50/20
(1)	500	600	550
(2)	500	600	550
(3)	500	600	550
เฉลี่ย	500	600	550
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (%SD)	0.00	0.00	0.00

หมายเหตุ : สารเคลือบที่มีปริมาณสารที่ไม่ระเหยน้อย ใช้ media แบบไม่มีผงขัด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รายการอ้างอิง

1. Ismail, H., et al., *The effect of rice husk ash as a filler for epoxidized natural rubber compounds.* International Journal of Polymeric Materials, 1997. **36**(1-2): p. 39-51.
2. แจ้งชัด, อ., วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง (*Science and Technology of Rubber).* 2551, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์.
3. ศักดาภิพาณิชย์, จ., เทคโนโนโลยียางธรรมชาติ. 2553: บริษัท เทคโนบิซ คอมมิวนิเคชั่นส์ จำกัด
4. ก่อวุฒิกุลรังษี, เ., ยางธรรมชาติเบื้องต้น. 2540, ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
5. Roberts, A.D., *Natural rubber science and technology*. 1988: Oxford University Press.
6. Baker, C., I. Gelling, and R. Newell, *Epoxidized natural rubber.* Rubber chemistry and Technology, 1985. **58**(1): p. 67-85.
7. Baker, C. and I. Gelling, *Epoxidized Natural Rubber*. in *Developments in Rubber Technology—4*. 1987, Springer. p. 87-117.
8. Saffer, A. and B. Johnson, *Measurement of Internal Double Bonds in Polymers by Per-benzoic Acid Addition.* Industrial & Engineering Chemistry, 1948. **40**(3): p. 538-541.
9. Bac, N.V., L. Terlemezyan, and M. Mihailov, *Epoxidation of natural rubber in latex in the presence of a reducing agent.* Journal of applied polymer science, 1993. **50**(5): p. 845-849.
10. Katz, H.S. and J. Mileski, *Handbook of fillers for plastics*. 1987: Springer Science & Business Media.
11. Saito, T., W. Klinklai, and S. Kawahara, *Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy.* Polymer, 2007. **48**(3): p. 750-757.
12. Bradbury, J. and M. Perera, *Epoxidation of natural rubber studied by NMR spectroscopy.* Journal of applied polymer science, 1985. **30**(8): p. 3347-3364.

13. Burfield, D.R., K.L. Lim, and K.S. Law, *Epoxidation of natural rubber latices: Methods of preparation and properties of modified rubbers.* Journal of applied polymer science, 1984. **29**(5): p. 1661-1673.
14. Thiangchanya, A., *Epoxidized natural rubbe.r* Songklanakarin J. Sci. and Technol, 1988(10): p. 2227-2234.
15. Mahmood, W.A.K., M.M.R. Khan, and M.H. Azarian, *Sol-gel synthesis and morphology, thermal and optical properties of epoxidized natural rubber/zirconia hybrid films.* Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **378**: p. 152-157.
16. Manna, A.K., et al., *Effect of silane coupling agent on the chemorheological behaviour of epoxidised natural rubber filled with precipitated silica.* Polymer, 1998. **39**(26): p. 7113-7117.
17. PhinyocheeP, P., *Chemical modification of natural rubber (NR) for improved performance*. 2014: Woodhead Publishing.
18. Derouet, D., et al., *Phosphorus modification of epoxidized liquid natural rubber to improve flame resistance of vulcanized rubbers.* Journal of applied polymer science, 1994. **52**(9): p. 1309-1316.
19. Gan, S.-N. and Z.A. Hamid, *Partial conversion of epoxide groups to diols in epoxidized natural rubber.* Polymer, 1997. **38**(8): p. 1953-1956.
20. Phinyocheep, P. and S. Duangthong, *Ultraviolet-curable liquid natural rubber.* Journal of applied polymer science, 2000. **78**(8): p. 1478-1485.
21. Xu, T., et al., *Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites.* Applied Surface Science, 2015. **328**: p. 306-313.
22. สรวารี, อ., สารเติมแต่งพอลิเมอร์. 2546, กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
23. Hashim, A.S., N. Kawabata, and S. Kohjiya, *Silica reinforcement of epoxidized natural rubber by the sol-gel method.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1995. **5**(3): p. 211-218.
24. วงศ์เกษมจิตต์, ส., วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี "กระบวนการโซล-เจล". โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

25. Bounor-Legaré, V. and P. Cassagnau, *In situ synthesis of organic–inorganic hybrids or nanocomposites from sol–gel chemistry in molten polymers.* Progress in Polymer Science, 2014. **39**(8): p. 1473-1497.
26. Hench, L.L. and R. Orefice, *Sol–gel technology.* Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, 2007.
27. สรวารี, อ., สารเคลือบผิว (สี วาร์นิช และแลกเกอร์). 2544, กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
28. Sengloyluan, K., et al., *Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber.* European polymer journal, 2014. **51**: p. 69-79.
29. Bandyopadhyay, A., M. De Sarkar, and A. Bhowmick, *Epoxidised natural rubber/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Effect of reactants on the structure and the properties.* Journal of materials science, 2005. **40**(1): p. 53-62.
30. Takeuchi, K., M. Terano, and T. Taniike, *Sol–gel synthesis of nano-sized silica in confined amorphous space of polypropylene: Impact of nano-level structures of silica on physical properties of resultant nanocomposites.* Polymer, 2014. **55**(8): p. 1940-1947.
31. Poompradub, S., M. Thirakulrati, and P. Prasassarakich, *In situ generated silica in natural rubber latex via the sol–gel technique and properties of the silica rubber composites.* Materials Chemistry and Physics, 2014. **144**(1): p. 122-131.
32. Hashim, A. and S. Ong, *Application of epoxidized natural rubber (NR) in pressure sensitive adhesives (PSAs).* Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, 2014: p. 353.
33. Yu, H., et al., *Processing characteristics and thermal stabilities of gel and sol of epoxidized natural rubber.* European Polymer Journal, 2008. **44**(2): p. 453-464.
34. Sittiphan, T., P. Prasassarakich, and S. Poompradub, *Styrene grafted natural rubber reinforced by in situ silica generated via sol–gel technique.* Materials Science and Engineering: B, 2014. **181**: p. 39-45.

35. Zhang, Y.-f., et al., *Stable acrylate/triethoxyvinylsilane (VTES) core–shell emulsion with low surface tension made by modified micro-emulsion polymerization: Effect of different mass ratio of MMA/BA in the core and shell.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **436**: p. 549-556.
36. Smith, J.R. and N.N. Garti, *Process for producing coated articles of manufacture*. 2000, Google Patents.
37. Ma, G., et al., *Preparation and properties of polymerizable silica hybrid nanoparticles with tertiary amine structure.* Progress in Organic Coatings, 2011. **71**(1): p. 83-88.
38. Tığlı, R.S. and V. Evren, *Synthesis and characterization of pure poly (acrylate) latexes.* Progress in Organic Coatings, 2005. **52**(2): p. 144-150.
39. *Book of Standards*. ASTM D3359 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test Vol. 06.01.
40. Kanai, T., T. Mahato, and D. Kumar, *Synthesis and characterization of novel silicone acrylate–soya alkyd resin as binder for long life exterior coatings.* Progress in Organic Coatings, 2007. **58**(4): p. 259-264.
41. Bechtold, K. and G. Ligner, *Paint stabilizer*. 2001, Google Patents.
42. Palmer Jr, C.F., A.H.I. Lester, and C.M. Wicker Jr, *Additives to improve open-time and freeze-thaw characteristics of water-based paints and coatings*. 2016, Google Patents.
43. กุลประสูตร, ป., เทคนิคงานสี, ed. แ. 2. 2554, กรุงเทพ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
44. Saramolee, P., N. Lopattananon, and K. Sahakaro, *Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly (methyl methacrylate) and epoxide groups.* European Polymer Journal, 2014. **56**: p. 1-10.
45. Piscitelli, F., et al., *Peculiarities in the structure–Properties relationship of epoxy-silica hybrids with highly organic siloxane domains.* Polymer, 2015. **63**: p. 222-229.

46. Nakason, C., A. Kaesaman, and P. Klinpituksa, *Preparation, thermal and flow properties of epoxidized natural rubber.* Songkla. J. Sci. Techn, 2001. **23**: p. 415-424.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวภูริชญา สิทธิจันทร์ เกิดเมื่อวันที่ 20 มีนาคม สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนศีขรภูมิพิสัย จังหวัดสุรินทร์ เมื่อ พ.ศ. 2546 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาวิชาเคมี จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2550 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคต้นการศึกษา 2556 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปี 2558 รวมระยะเวลาในการศึกษา 3 ปี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University