

2.1 ความสำคัญและความเป็นมาของงานวิจัย

ปัจจุบันมีการเพิ่มมูลค่ายางในรูปของอนุพันธ์ต่าง ๆ ยางอีพอกซีไดซ์ (ENR) ก็ได้รับการศึกษา อย่างกว้างขวาง ทั้งในการใช้เป็นกาว ทั้งกาวแบบ Pressure-sensitive adhesive (PSA) หรือใช้เป็น polymer electrolyte เนื่องจากเป็นยางอนุพันธ์ที่มีความมีขั้วสูง และมีความแข็งแรงสูง ประกอบกับเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับยางพารา นอกจากนี้ยังมีการผสมยาง ENR กับ filler ชนิดต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความแข็งแรง และประสิทธิภาพ

อุตสาหกรรมไม้มีการใช้กาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ กาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ และกาวไดไอโซไซยานेट แต่เนื่องจากกาวในอุตสาหกรรมไม้ทั้ง 3 ชนิด มีราคาสูง แม้ว่าปริมาณกาวที่ใช้ในผลิตภัณฑ์จะมีร้อยละของ น้ำหนักที่ไม่สูง แต่เมื่อคิดเป็นร้อยละของราคาค้นทุนพบว่ามีค่าสูงมาก เนื่องจากกาวไดไอโซไซยานेटมี ราคาสูงกว่ากาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ และได้มีการศึกษากาวผสมพบว่าสามารถลดต้นทุนโดยที่สมบัติ ของกาวผสมด้อยลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

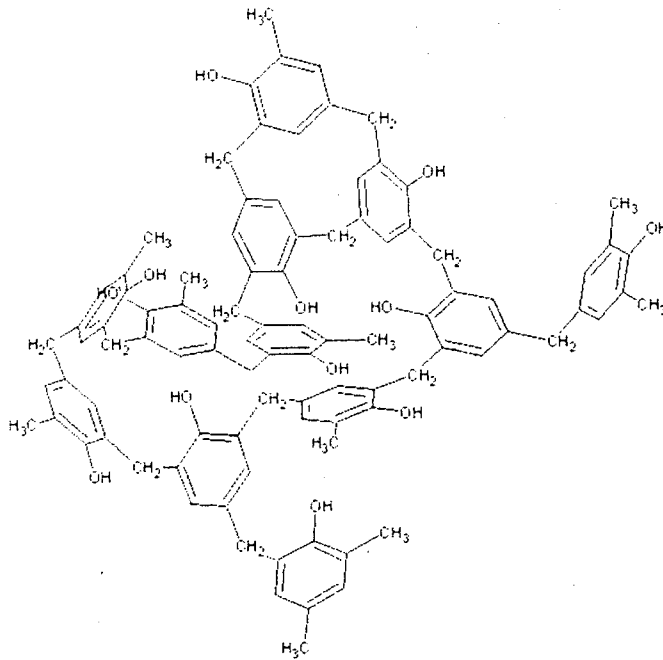
งานวิจัยชิ้นนี้จะศึกษาของกาวผสมระหว่างยาง ENR กับกาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ในการติดไม้ โดยจะศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของกาวผสม สมบัติการติดกัน และวิเคราะห์การลดต้นทุน

2.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาพฤติกรรมของกาวผสมระหว่าง ยางอีพอกซีไดซ์ กับ กาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ โดยจะดูสมบัติเชิงกลของกาวผสม และไม้ที่ติดด้วยกาวผสมนี้

2.3 ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

กาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ได้มีการนำมาใช้ในการติดไม้อย่างแพร่หลาย โครงสร้างของกาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ ดังแสดงในรูปที่ 1 จะเห็นว่า โมเลกุลของกาวมีหมู่ไฮดรอกไซด์ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของเซลลูโลสในไม้ได้ นอกจากนี้เนื้อกาวยังสามารถเกิด mechanical interlocking กับไม้ ซึ่งเป็นกลไกการเสริมการติดกัน [Schmidt 1998] โดยที่กาว PF จะเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นเจลแล้วกลายเป็นของแข็ง รวมทั้งสามารถเกิดการเชื่อมโยง (crosslinking) ที่อุณหภูมิ 160 °C [Zheng 2001] นอกจากนี้กาว PF เป็นกาวที่ไม่มีในโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้มีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพจากความร้อนได้ดี นอกจากนี้ยังต้านทานต่อการกัดกร่อนของสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ดี แต่เนื่องจากกาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์มีราคาค่อนข้างสูง ดังนั้นหากสามารถนำกาวชนิดอื่นที่มีราคาต่ำกว่ามาผสม โดยที่สมบัติไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก น่าจะส่งผลดีต่ออุตสาหกรรมกาว



รูปที่ 1 โครงสร้างสามมิติของ phenol formaldehyde เมื่อเกิดการจับตัวเป็นเครือข่าย

ยางอีพอกซีไคซ์เป็นยางอนุพันธ์ของยางธรรมชาติ โดยมีการเติมหมู่อีพอกไซด์ลงไป สายโซ่พอลิเมอร์ [Gelling 1991] โดยทั่วไปจะมีการเติมหมู่ดังกล่าวลงไป 25 % หรือ 50 % โดยจะเรียก ENR-25 และ ENR-50 ตามลำดับ โดยที่ยางทั้งสองมีค่าอุณหภูมิกลายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ประมาณ -45 และ -20 °C ตามลำดับ เนื่องจากมีการเติมหมู่อีพอกไซด์ไปแบบสุ่ม ทำให้ยางที่ได้มีโครงสร้างแบบโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม ซึ่งสามารถตกผลึกได้ภายใต้ความเครียด (strain-induced crystallization) เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ [Davies 1983]

โดยยาง ENR-50 มีความสามารถในการติดสูงกว่ายาง ENR-25 เนื่องจากยาง ENR-50 มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ซึ่งมีขั้วในปริมาณที่มากกว่า ENR-25

ค่า solubility parameter ของยาง ENR ดังแสดงในตารางที่ 1 [Gelling 1991] ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่อหมู่อีพอกไซด์เพิ่ม ค่า solubility parameter เพิ่มขึ้น แสดงว่า ยาง ENR มีความมีขั้วเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1 ค่า solubility parameter ของ ENR ที่มีหมู่อีพอกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ

ENR (% epoxide)	solubility parameter (cal/cm^3) ^{1/2}
0	8.17
26	8.5
48	8.9
71	9.1

การคำนวณค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อหาความเป็นไปได้ในการผสมกัน

Solubility parameter of PF

ค่า solubility parameter สำหรับกาว PF ที่เกิดการจับตัวเป็นเครือข่ายสามมิติ แล้วสามารถคำนวณได้ โดยใช้ group molar attraction constant มาคำนวณ ดังสมการ

$$\delta = \frac{\rho \sum G}{M}$$

โดยค่า δ = solubility parameter $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$

ρ = density (g/cm^3)

G = group molar attraction constant

M = molecular weight of repeating unit (g/mol)

จากค่า G ในตาราง [Sperling] เราสามารถคำนวณได้ว่า

$$G = 658 (\text{phenylene}) - 2 \times 90 (\text{H}) + 1.5 \times 133 (\text{CH}_2) + 160 (\text{OH}) = 837.5$$

$$M = 74 + 17 + 1.5 \times 14 = 112 \text{ g/mol}$$

$$\text{Density} = 1.20 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{ดังนั้นค่า solubility parameter} = 1.20 \times 837.5 / 112 = 8.97 (\text{g/cm}^3)^{1/2}$$

จะเห็นได้ว่าค่า solubility parameter ของ PF กับ ENR-50 มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นหากสารทั้งสองชนิดสามารถเกิด Interpenetrating Polymer Network (IPN) สมบัติความเป็นกาวของกาวผสมน่าจะมีค่าที่ดี

จากการศึกษาการผสมระหว่าง PF และกาวไอโซไซเนต [Preechatiwong 2007] พบว่ากาวผสมสามารถลดต้นทุนการผลิตได้ โดยที่สมบัติเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ดังนั้นการผสมยาง ENR-50 ลงไปในกาว PF น่าจะส่งผลในการลดต้นทุนได้ โดยที่หม้อปอกไซค์ในยาง ENR-50 สามารถเกิด ring opening และอาจเกิดปฏิกิริยากับกาว PF ได้ ทำให้มี miscibility อยู่ในระดับหนึ่ง

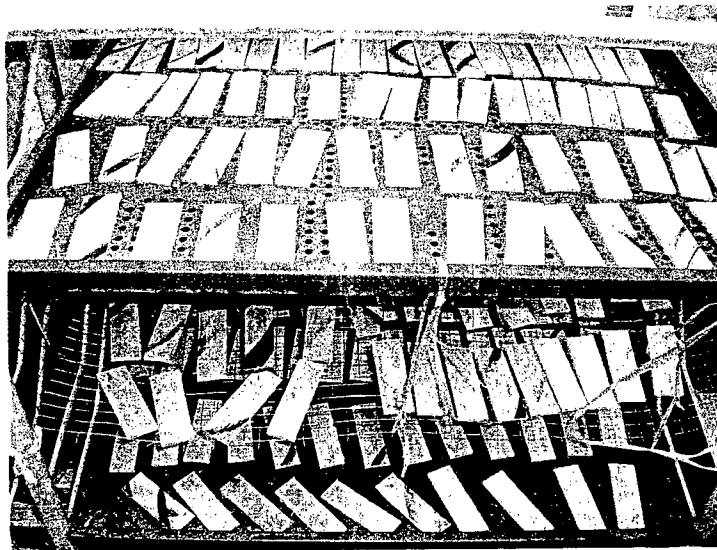
2.4 วิธีการ

2.4.1 การเตรียมชิ้นตัวอย่าง

1. ศึกษาสมบัติของกาว PF จากคู่มือที่ได้จากบริษัทผลิตกาว Dynea ประเทศสิงคโปร์ ระบุว่าอุณหภูมิ 160°C กาวมีเวลาในการสุกตัว 6-7 นาที
2. ศึกษาสมบัติของยาง ENR-50 (Epoxyprrene 50 ของบริษัท DynaThai) โดยการบดยาง ENR-50 ที่ผสม dicumyl peroxide ปริมาณ 2 phr ซึ่งเป็น crosslinking agent ด้วยเครื่อง

two roll mill (การผสมด้วย internal mixer ได้ผลไม่ดี เพราะ dicumyl peroxide ติดอยู่ที่ผนังภายในของห้องเครื่อง ส่งผลต่อระยะเวลาในการสุกตัวคลาดเคลื่อน) จากนั้นทดสอบด้วย Oscillating Disk Rheometer (ODR) ใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160°C ได้ระยะเวลาในการสุกตัวที่ 41 นาที

- เตรียมชิ้นไม้(ไม้ยางพารา) ตามแบบ Two-ply tensile shear specimen ให้ได้ขนาดกว้าง 25 ± 0.5 mm. ยาว 80 ± 3 mm. แล้วปรับให้มีความชื้นเท่ากันโดยการนำเข้าห้องควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 65% อุณหภูมิ 20°C เป็นเวลา 7 วัน



รูปที่ 2 การเตรียมชิ้นไม้แบบ Two-ply tensile shear specimen

- ผสมยาง ENR-50 กับ dicumyl peroxide 2 phr ด้วย two-roll mill หลังจากนั้นจึงละลายใน toluene ในอัตราส่วน 1:5 (weight : volume) ในบีกเกอร์และปิดด้วยแผ่นพาราฟิล์ม เพื่อป้องกันการระเหยของ toluene ตามสัดส่วนของแต่ละส่วนผสม ดังแสดงใน ตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ปริมาณยาง ENR-50 และ toluene ที่ต้องใช้ในการเตรียมสารละลาย ENR

สัดส่วนของกาว	ปริมาณยาง ENR-50 (g)	ปริมาณ toluene (ml)
100% ENR-50	40	200
80% ENR-50 : 20% PF	32	160
60% ENR-50 : 40% PF	24	120
40% ENR-50 : 60% PF	16	80
20% ENR-50 : 80% PF	8	40
100% PF	-	-

หลังจากผสมแล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการละลายเข้ากัน ในสัดส่วนของ 80% , 60% , 40% และ 20% ENR-50 จะผสมกับ PF ในขั้นตอนต่อไป

5. ระบาย Toluene ออกด้วยการเปิดภาชนะออกนาน 3-4 ชั่วโมง นำยาง ENR-50 ที่ละลายด้วย toluene แล้วผสมกับกาว PF (กาว PF ที่ใช้มีความเข้มข้น 40%) ควบคุมปริมาณกาว ในรูปของน้ำหนักกาวแห้ง (กรัม) ต่อพื้นที่ทา กาว ซึ่งใช้ 200 กรัมต่อตารางเมตร

การคำนวณหาปริมาณกาวที่ใช้ต่อพื้นที่ของชิ้นไม้

$$\text{พื้นที่ของชิ้นไม้ โดยประมาณ} = 2.50 \text{ cm} \times 8.00 \text{ cm} = 20.0 \text{ cm}^2$$

จากปริมาณกาวที่ใช้ 200 g/m² จะได้ว่า

$$\text{พื้นที่ } 1 \text{ m}^2 \text{ หรือ } 10,000 \text{ cm}^2 \text{ ใช้กาว } 200 \text{ g}$$

$$\text{ดังนั้นพื้นที่ } 20 \text{ cm}^2 \text{ ใช้กาว } (200 / 10,000) \times 20 = 0.40 \text{ g}$$

สารละลายกาว PF มีปริมาณเนื้อกาว 40% ดังนั้นในการคำนวณส่วนผสมจะคิดปริมาณเนื้อกาวแท้จริง ตัวอย่างการเตรียมกาวสำหรับชิ้นตัวอย่าง 100 ชิ้น ซึ่งต้องใช้ปริมาณกาว 40 กรัม ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ปริมาณ ENR และ PF ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายกาวผสม

สัดส่วนของกาว	ปริมาณยาง ENR-50 ที่ใช้(g)	น้ำหนักกาวแห้ง PF (g)	ปริมาณกาว PF ที่ใช้ (g)
100% ENR-50	40	-	-
80% ENR-50 : 20% PF	32	8	20
60% ENR-50 : 40% PF	24	16	40
40% ENR-50 : 60% PF	16	24	60
20% ENR-50 : 80% PF	8	32	80
100% PF	-	40	100

6. นำชิ้นไม้ออกจากห้องควบคุมความชื้นแล้ววัดขนาดด้วยเวอร์เนียความละเอียด 0.05 mm เพื่อหาพื้นที่ จากนั้นจึงคำนวณหาแรง และความดัน ที่ใช้ในการอัดชิ้นไม้ โดยที่แรงดันที่ต้องใช้ คือ 0.6 MPa
7. ทากาวให้ทั่วชิ้นไม้ตามปริมาณที่คำนวณได้ โดยต้องให้กาวกระจายให้ทั่วทั้งชิ้นไม้ทั้งสองแผ่นที่ต้องการจะติดพร้อมทั้งจับเวลา open assembly time และ closed assembly time

ข้อควรระวังในขั้นตอนนี้ คือ

- 1) ควรใช้เครื่องชั่งน้ำหนักแบบละเอียดในการชั่งกาว
 - 2) ขณะทา กาวไม่ควรใช้อุปกรณ์อื่นช่วย เพราะอาจทำให้ปริมาณกาวคลาดเคลื่อนได้
 - 3) เวลา open assembly time และ closed assembly time ควรใกล้เคียงกัน
8. นำชิ้นไม้ที่ทา กาวแล้ว อัดด้วยเครื่องอัดร้อนที่อุณหภูมิ 150°C (เพราะที่ 160°C เกิดการ fluctuate ของอุณหภูมิค่อนข้างมาก) ใช้เวลาในการอัด 20 นาทีต่อ 1 ชิ้นทดสอบ ซึ่งมีทั้งหมด 6 ส่วนผสม (หรือ 30 และ 40 นาทีในการทดลองหาผลของ cure time โดยใช้เฉพาะส่วนประกอบที่ให้ผลที่ดี) ในขั้นตอนนี้ ควรอัดครั้งละ 1 ชิ้นทดสอบ เพื่อไม่ให้ความดันที่ใช้ในการอัดเปลี่ยนแปลง
9. เมื่อทำการอัดแล้ว นำชิ้นทดสอบไปทำการปรับสภาวะที่ความชื้นสัมพัทธ์ $65\pm 5\%$ อุณหภูมิ $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ทันทีเพื่อป้องกันการเกิด oxidation เป็นเวลา 7 วัน หรือจนกว่าน้ำหนักจะคงที่

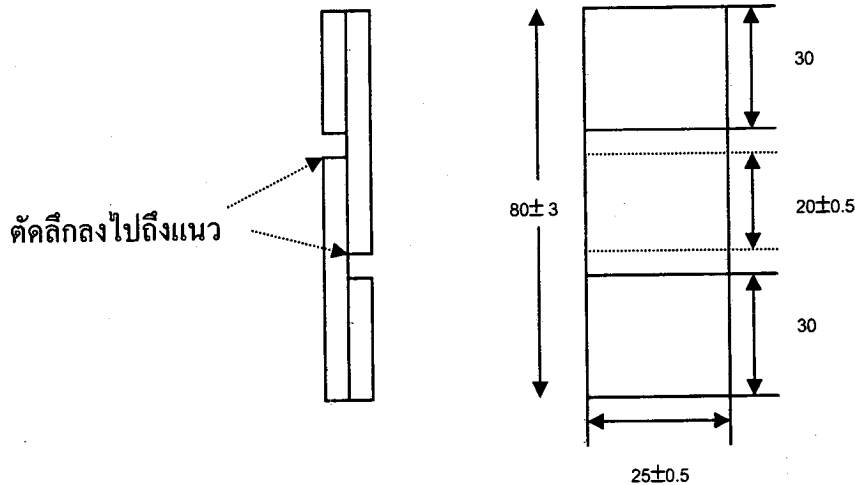
2.4.2 การทดสอบสมบัติความสามารถในการติดไม้

การทดสอบความสามารถในการติดไม้แบ่งออกเป็น 2 ประเภท

1. การทดสอบแรงสูงสุดที่ใช้ในการดึงจนชิ้นไม้ขาดออกจากกัน
2. การทดสอบความทนทานของกาวโดยการแช่น้ำ

การทดสอบแรงสูงสุดที่ใช้ในการดึงจนชิ้นไม้ขาดออกจากกัน

1. นำชิ้นไม้ที่ผ่านการอัดกาวและควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน โดยการเตรียมชิ้นทดสอบแบบ Two-ply tensile shear specimen โดยตัดชิ้นทดสอบตามภาพ กว้าง 25 ± 0.5 mm. ยาว 80 ± 3 mm หนา 2.5 ± 0.5 mm ใช้เลื่อยขนาดเล็กตัดชิ้นทดสอบที่ระดับ 3 cm ลงไปลึกจนถึงแนวกาว ตาม มาตรฐาน ISO 6237:2003 “Adhesives-Wood-to-wood adhesive bonds-Determination of shear strength by tensile loading”



รูปที่ 3 ชิ้นตัวอย่างเพื่อทำการทดสอบการติดกาว

- ทดสอบการดึงโดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine(UTM) และต้องดึงให้หลุดออกจากกัน ด้วยอัตราเร็ว (Crosshead speed) สม่ำเสมอ 1.0 mm/min เครื่อง UTM จะรายงานค่า Stress at Maximum Load , Load at Break , Stress at Break และ Maximum Load เมื่อได้ผลจากการทดสอบชิ้นตัวอย่างจำนวน 10 – 20 ตัวอย่าง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) ของค่าดังกล่าว เพื่อที่จะดูความเป็นไปได้ของการทนต่อแรงดึงของชิ้นทดสอบที่ใช้กาวในสัดส่วนต่างๆ

การทดสอบความทนทานของกาวโดยการแช่น้ำ (Durability)

- นำชิ้นทดสอบที่ได้จากการอัดและผ่านการควบคุมความชื้นครบ 7 วัน มาแช่น้ำที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นปรับสภาวะที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ 85-95% อีก 72 ชั่วโมง และนำชิ้นทดสอบไปทำการปรับสภาวะที่ความชื้นสัมพัทธ์ 65±5% อุณหภูมิ 23±2°C เป็นเวลา 7 วัน
- ทดสอบและรายงานผลแบบเดียวกับการทดสอบแรงเฉือนตามมาตรฐาน ISO 6237:2003 “Adhesives-Wood-to-wood adhesive bonds-Determination of shear strength by tensile loading”
คำนวณค่า อัตราความสามารถในการยึดติดต่อการต้านทานน้ำ (The retention rate of the water resisting adhesion strength , R (%)) โดยสมการดังต่อไปนี้

$$R = \frac{Y}{X} \times 100$$

เมื่อ R = อัตราความสามารถในการยึดติดต่อการต้านทานน้ำ
 X = ความสามารถในการยึดติดภายใต้สภาวะปกติ
 Y = ความสามารถในการยึดติดต่อการต้านทานน้ำ

เมื่อทดสอบสมบัติความสามารถในการติดไม้ทั้ง 2 ประเภทแล้ว นำมาดูความสามารถในการเข้ากันได้ (Miscibility) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่กำลังขยาย 50X , 100X และ 200X

การหาอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature)

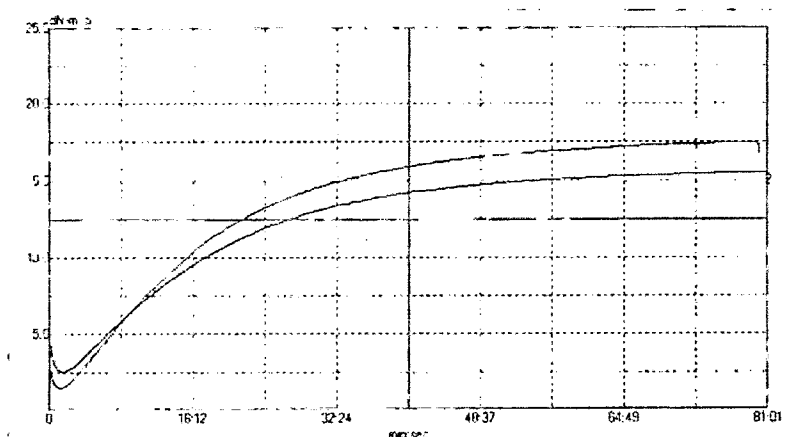
ใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ของ Mettler โดยใช้ heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และใช้ช่วงอุณหภูมิ -50°C ถึง 200°C หรือใช้แบบ isothermal ในบางกรณีเพื่อศึกษาปฏิกิริยาที่เกิด

2.5 ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

การศึกษาการ cure ของ ENR-50

ใช้ dicumyl peroxide 2 phr ผสมกับ ENR-50 และทำการวัดด้วย Oscillating Disk Rheometer (ODR) พบว่า cure time มีค่าประมาณ 40 นาที ดังแสดงในรูป

No	MH dN-m	ML dN-m	ts s	ts90 s
1	17.436	1.422	10.48	40.05
2	15.524	2.481	13.05	41.15



รูปที่ 4 กราฟระหว่างแรงบิดกับเวลาจากเครื่อง ODR

ผลของการผสมต่อค่าความแข็งแรงของกาว

1. PF 100 % ชื่นตัวอย่างมีความแข็งแรงสูงมาก และมีกาวส่วนเกินอยู่ตามขอบของชิ้นตัวอย่าง เนื้อกาวมีสีน้ำตาลเข้ม เมื่อนำไปทดสอบความแข็งแรงของกาว จะไม่เกิดการ slip ของชิ้นตัวอย่าง เมื่อดึงชิ้นตัวอย่าง จะทำให้ชิ้นตัวอย่างเกิดการแตกหัก
2. PF:ENR = 80: 20 เป็นตัวอย่างที่มี ENR เพียง 20 % ลักษณะชิ้นตัวอย่างมีความแข็งแรงค่อนข้างสูง ในขณะทดสอบไม่เกิดการ slip
3. PF : ENR = 60: 40 เนื้อกาวมีสีน้ำตาลแดง และเมื่อนำไปดึง เมื่อแรงดึงผ่านจุดสูงสุด แรงจะลดลงอย่างรวดเร็ว
4. PF: ENR = 40: 60 เป็นชิ้นตัวอย่างที่มียาง ENR ในสัดส่วนที่สูงกว่ากาว PF ความแข็งแรงของกาวไม่สูงมาก ดังนั้นต้องใช้ความระมัดระวังในการยึดชิ้นตัวอย่างกับ clamp
5. PF: ENR = 20: 80 ชิ้นตัวอย่างมีความแข็งแรงไม่มาก และเนื้อกาวไม่ค่อยแข็งตัว มีลักษณะ soft และ elastic เพราะมีเนื้อกาว PF เพียง 20% เท่านั้น คาดว่าค่า maximum shear strength คงไม่สูง
6. ENR 100% ความแข็งแรงค่อนข้างน้อย และเวลาทดสอบพบว่าเกิดการ slip และให้ค่า strength ที่ต่ำ

สำหรับชิ้นตัวอย่างที่เตรียมโดยการ cure ที่ 150°C เป็นเวลา 20 นาที เมื่อนำไปทดสอบด้วยเครื่อง universal testing machine เพื่อหาค่า maximum shear force ที่ดึงจนชิ้นตัวอย่างหลุดออกจากกัน จากค่า maximum shear stress พบว่าเมื่อมีการเติม ENR50 ลงไปใน PF ค่าความแข็งแรงของกาวลดลงอย่างต่อเนื่อง ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ค่า maximum shear strength ที่ได้

ส่วนผสม	Maximum shear strength (MPa)	ค่าที่ทำนายจาก rule of mixture (MPa)
PF 100 %	5.72 ± 0.75	
PF 80 : ENR 20	3.89 ± 0.74	4.68
PF 60 : ENR 40	2.86 ± 0.50	3.65
PF 40 : ENR 60	2.42 ± 0.41	2.61
PF 20 : ENR 80	3.20 ± 0.61	1.58
ENR 100 %	0.54 ± 0.25	

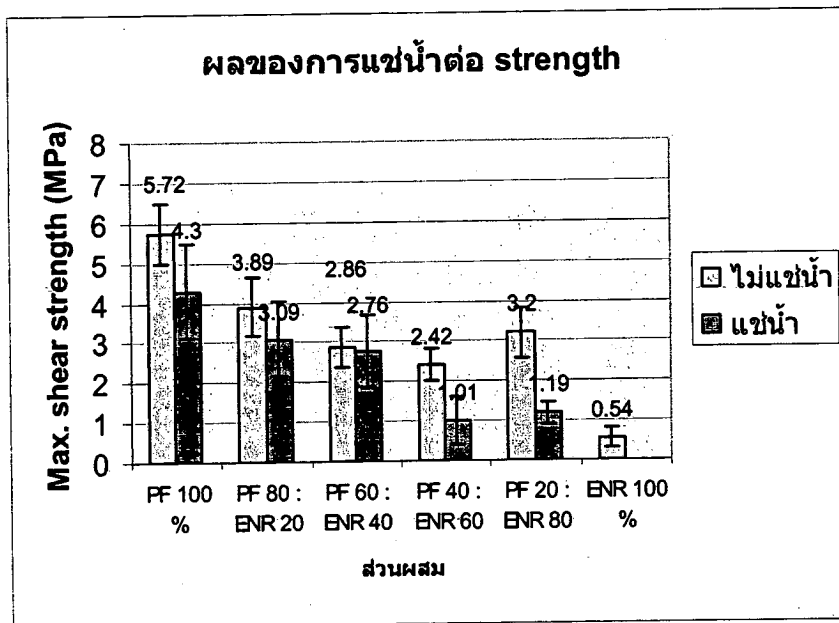
$$\text{Rule of mixture Equation: } \sigma = \sigma_1 v_1 + \sigma_2 v_2$$

จะเห็นได้ว่า เมื่อผสมกาว PF ด้วยยาง ENR-50 ในสัดส่วนต่าง ๆ พบว่า เมื่อมีการเติม ENR ลงไป ค่าความแข็งแรงของกาวจะลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากว่ายาง ENR 50 มีค่า strength ที่ต่ำมาก เพียง 0.54 MPa ซึ่งมีค่าเพียง 10 % ของค่า strength ของกาว PF นอกจากนี้ยังพบว่าสำหรับ ส่วนผสมที่มี ENR 20 % หรือ 40 % ค่า strength ที่ได้มีค่าต่ำกว่าค่าที่ทำนายโดย Rule of mixture ซึ่งเป็นค่าที่ใช้คำนวณวัสดุเชิงประกอบโดยทั่วไป

หากนำชิ้นตัวอย่างที่ทดสอบแล้วไปดูด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง พบว่าแต่ละ องค์ประกอบแสดงให้เห็นถึงการแยก phase อย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะที่กำลังขยาย 200 เท่า

การทดสอบ Durability

เมื่อนำชิ้นตัวอย่างไปทดสอบ durability โดยการแช่น้ำ พบว่ากาวมี strength ลดลง เนื่องจากยาง ENR ซึ่งมีหมู่ epoxide สามารถเกิดแรงดึงดูดกับน้ำ ซึ่งเป็นโมเลกุลมีขั้ว ทำให้ที่ ส่วนผสมที่มี ENR อยู่ในสัดส่วนที่สูง เช่น 60 % หรือ 80 % ค่า strength ที่ได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ส่วนผสมที่มี ENR เพียง 20 หรือ 40 % มีค่า strength ลดลงไม่มาก ดังแสดงในกราฟ



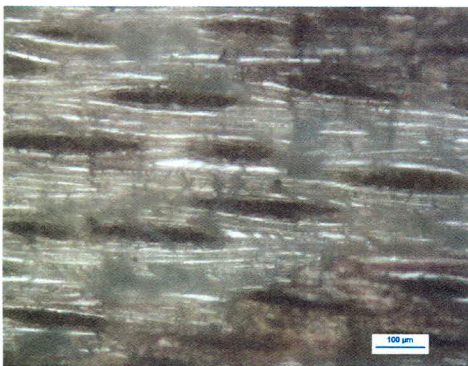
รูปที่ 5 ค่า maximum shear strength ของกาวทั้งสอง และ blend ทั้ง 4 องค์ประกอบ

โดยแท่งด้านซ้ายมือเป็นค่า strength ปกติ แต่แท่งด้านขวามือที่ติดกันเป็นกรณีที่แช่น้ำ จากผลที่ได้ แสดงให้เห็นว่า ส่วนผสมที่มี ENR ในปริมาณสูงไม่เหมาะกับการใช้งานในที่ที่มีความชื้นสูง

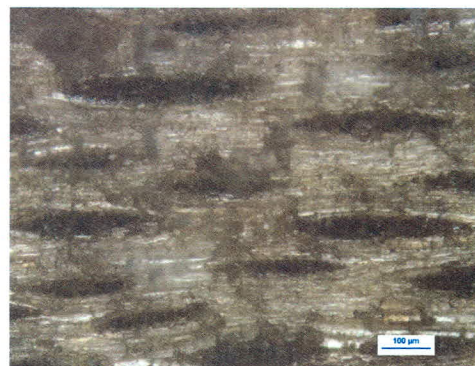
ภาพจากกล้องจุลทรรศน์

ชิ้นตัวอย่างที่ถูกทดสอบแล้ว ได้นำมาศึกษา failure locus ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง พบว่า ชิ้นตัวอย่างเกิดการ fail แบบ cohesive failure ในเนื้อกาว เป็นการแสดงให้เห็นว่า เนื้อกาวมีความแข็งแรงไม่มากนัก สำหรับชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการแช่น้ำ พบว่า ยาง ENR-50 เกิดการบวมตัว (swelling) ทำให้เมื่อมองด้วยกล้องจะเห็นการบวมตัวและภาพจะไม่ชัด เนื่องจากความหนาที่เพิ่มทำให้การ focus ที่ผิวทำได้ลำบาก

1. กาว PF 100 % พบว่าแม้หลังแช่น้ำ กาว PF ก็ไม่เกิดการบวมตัว



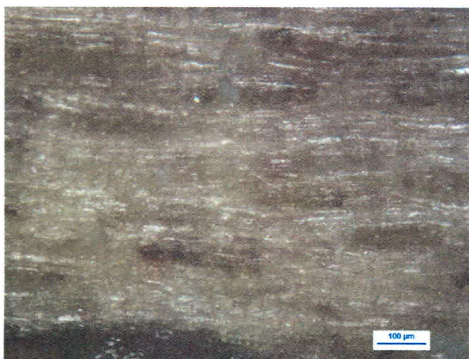
ก่อนแช่น้ำ



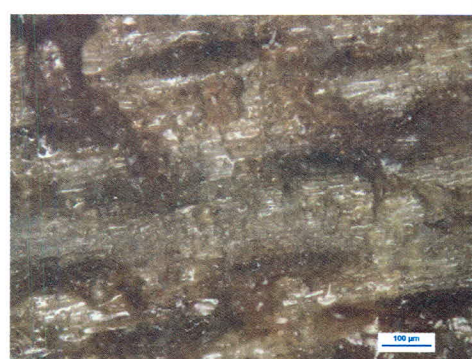
หลังแช่น้ำ

รูปที่ 6 ผิวของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจาก กาว PF 100%

2. PF 80 % : ENR 20 % กรณีแช่น้ำ จะพบว่ากาวมีการบวมตัวและทำให้เห็นลักษณะใส และพูน



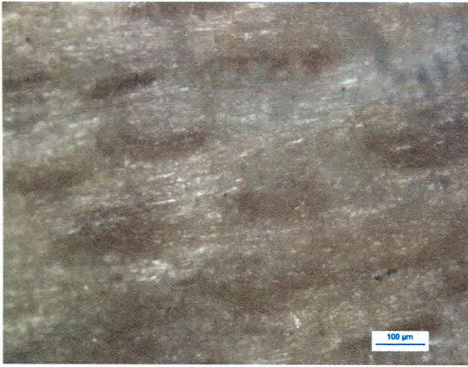
ก่อนแช่น้ำ



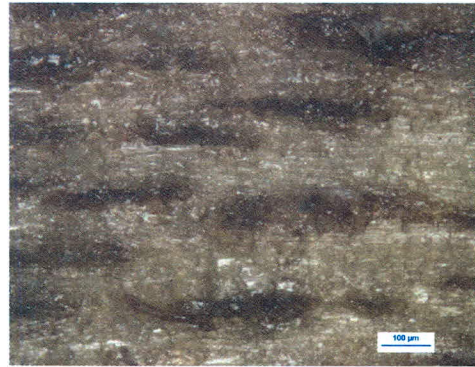
หลังแช่น้ำ

รูปที่ 7 ผิวของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจาก กาว PF : ENR = 80:20

3. PF : ENR = 60: 40 จะเห็นว่าหลังแช่น้ำ ยาง ENR เกิดการบวมตัวอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสังเกตได้จากลักษณะการสะท้อนแสงที่เป็นมันวาว



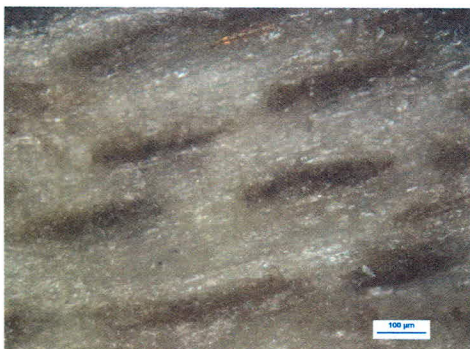
ก่อนแช่น้ำ



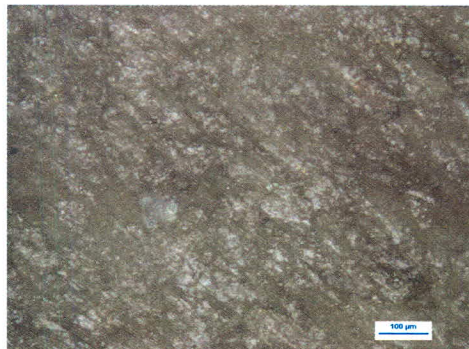
หลังแช่น้ำ

รูปที่ 8 ผิวของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจาก กาว PF : ENR = 60:40

4. PF : ENR = 40: 60 เนื้อกาวมีสีน้ำตาล และพบว่ากาว PF จะชอบที่จะอยู่ในร่องของไม้



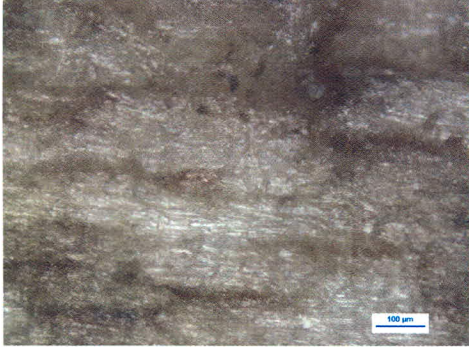
ก่อนแช่น้ำ



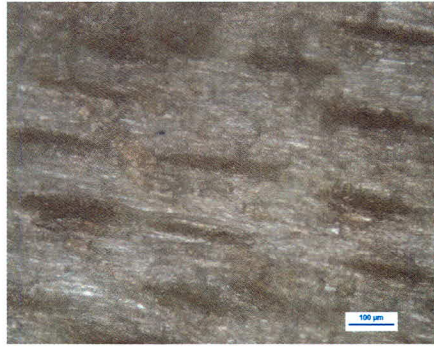
หลังแช่น้ำ

รูปที่ 9 ผิวของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจาก กาว PF : ENR = 40:60

5. PF : ENR = 20: 80 ยาง ENR เกิดการบวมตัว และมีลักษณะขุ่น พบว่าเกิดการแยก phase อย่างเห็นได้ชัด



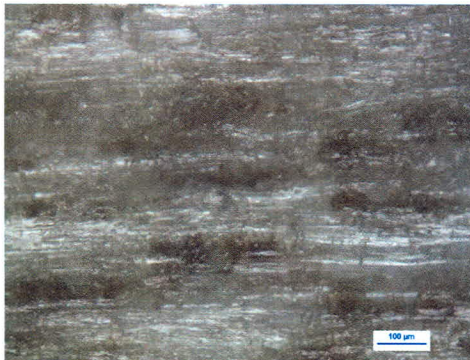
ก่อนแช่น้ำ



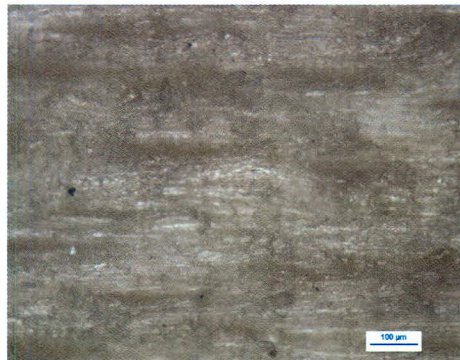
หลังแช่น้ำ

รูปที่ 10 ผิวของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจาก กาว PF : ENR = 20:80

6. ENR 100 % เนื้อกาวมีลักษณะใส มีสีเหลืองอ่อน และพบว่าหลังแช่น้ำ เกิดการบวมตัว ทำให้ให้ผิดรูปร่าง



ก่อนแช่น้ำ



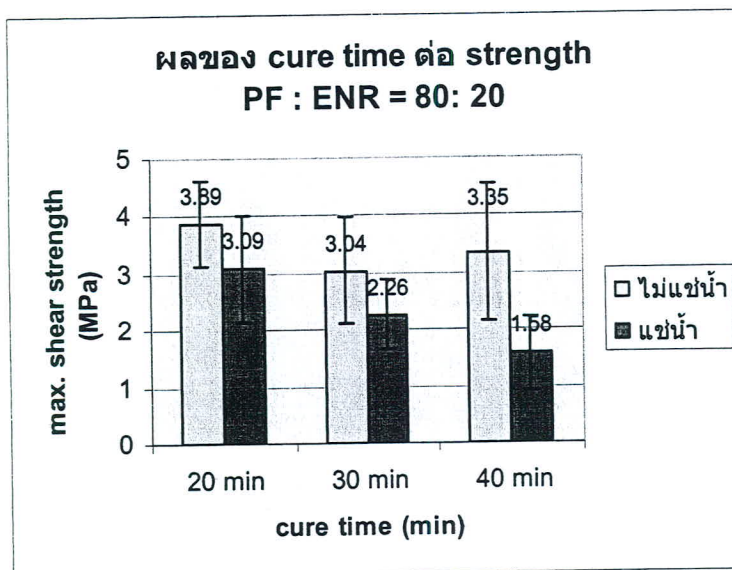
หลังแช่น้ำ

รูปที่ 11 ผิวของชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจากยาง ENR-50 100 %

ผลของ cure time ต่อความแข็งแรงของกาวผสม

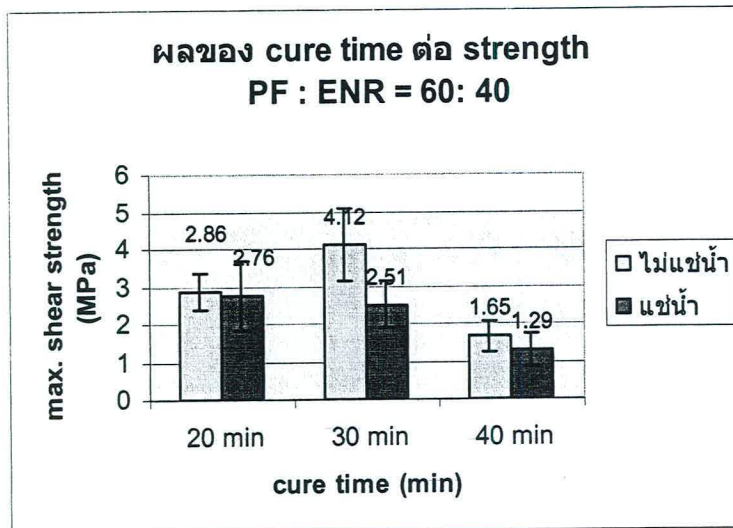
เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการ cure กาวผสม คือ 20 นาที ซึ่งโดยวัตถุประสงค์หลักคือ เพื่อป้องกันการ overcure ของ PF แต่เวลาดังกล่าวไม่เพียงพอต่อการทำให้ยาง ENR เกิดการ cure อย่างสมบูรณ์ เพราะต้องใช้เวลาในการ cure ประมาณ 40 นาที ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาผลของ cure time ต่อความแข็งแรงของกาวที่ได้ โดยได้เลือก ส่วนผสม PF : ENR = 80 : 20 และ 60 : 40 มาศึกษา เนื่องจากว่ากาวผสมในอัตราส่วนนี้มีค่า strength ลดลงไม่มากเมื่อเทียบกับกาว PF 100 %

สำหรับกรณี PF: ENR = 80: 20 พบว่า เมื่อเพิ่ม cure time เป็น 30 และ 40 นาทีตามลำดับ ความแข็งแรงของกาวที่ได้ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสังเกตจากแท่ง error bar ที่ค่อนข้างกว้าง โดยค่าความแข็งแรงของกาวสำหรับ 20, 30 และ 40 นาทีมีค่าเท่ากับ 3.89 ± 0.74 , 3.04 ± 0.94 และ 3.35 ± 1.19 MPa ตามลำดับ แต่จากการสังเกตเนื้อกาว พบว่าเมื่อการ cure ที่ระยะเวลานาน กาว PF จะเปลี่ยนจากสีน้ำตาล เป็นสีน้ำตาลเข้ม และสีดำตามลำดับเวลา เพราะกาว PF ไม่สามารถ cure ทั่ว อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลานานได้ และหากพิจารณา durability ของกาว จะเห็นว่า กาวที่ถูกแช่น้ำ จะมี strength ลดลงตามลำดับ สำหรับ cure time ที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 12



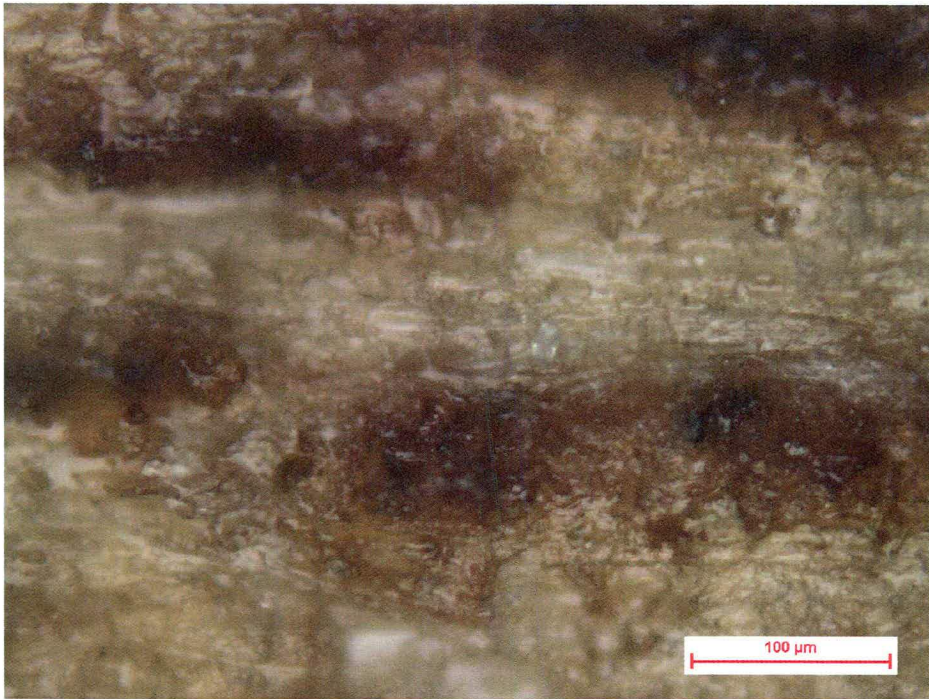
รูปที่ 12 ผลของ cure time ต่อ strength ของกาวผสม PF: ENR = 80:20

ในทำนองเดียวกันกับสูตรกาว PF: ENR ที่ 60 : 40 แนวโน้มของ durability ของกาวหลังแช่น้ำเป็นไปในทิศทางเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 13

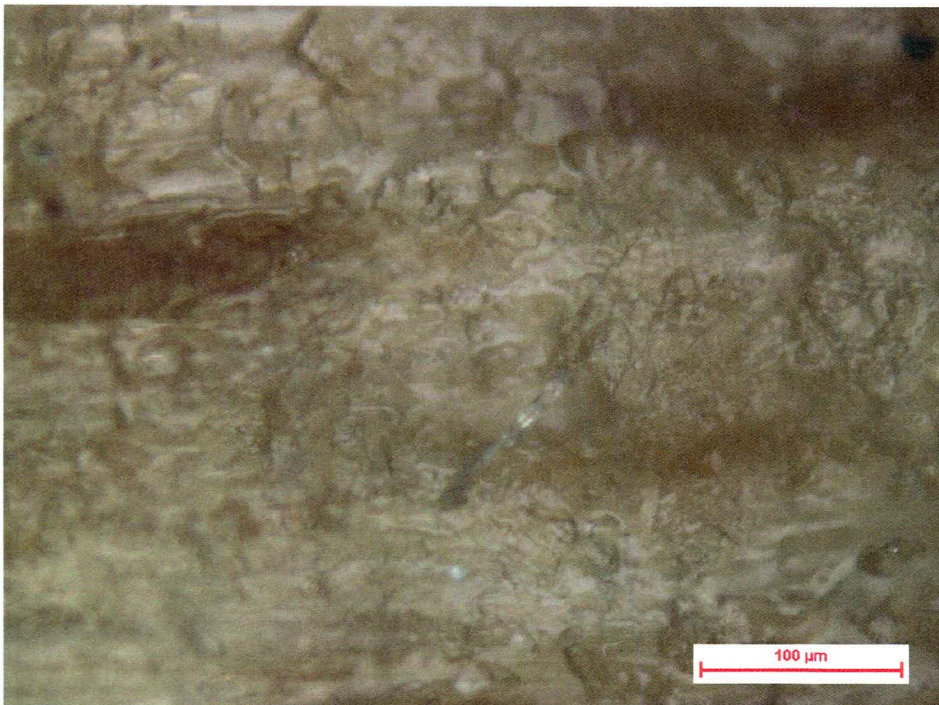


รูปที่ 13 ผลของ cure time ต่อ strength ของกาวผสม PF: ENR = 60:40

เมื่อสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสง พบว่า กาวทั้งสองไม่เกิดการผสมกัน (immiscible) เมื่อทำการศึกษาที่กำลังขยาย 50X, 100X, และ 200X ภาพจากกล้องจุลทรรศน์สำหรับส่วนผสม PF:ENR = 60: 40

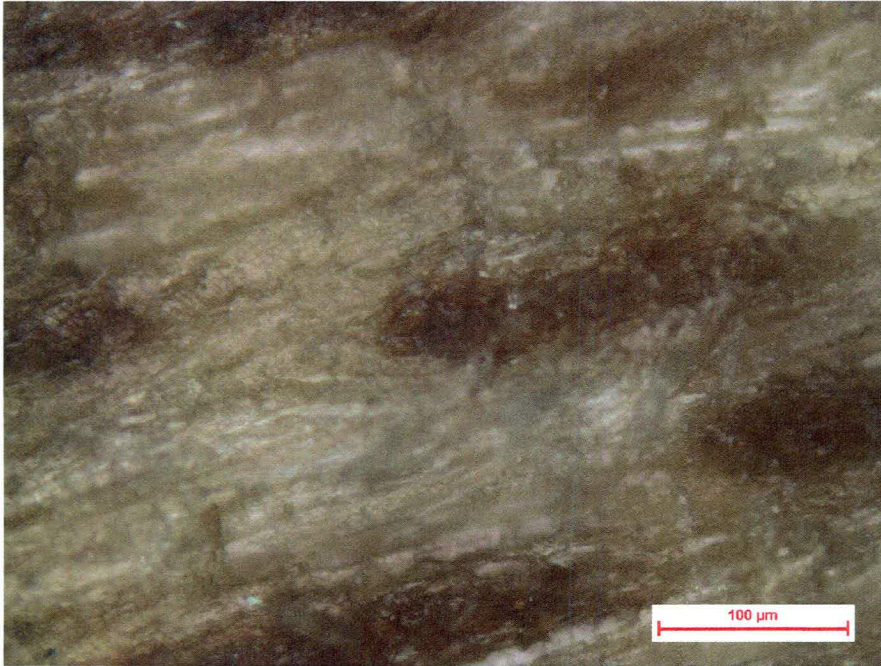


ไม่แช่น้ำ

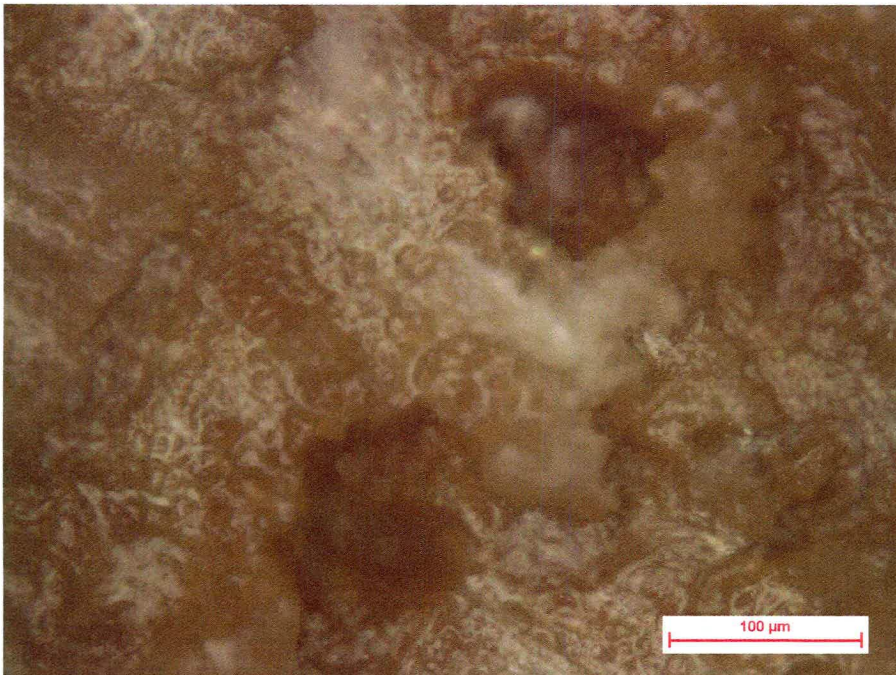


แช่น้ำ

(a) cure time 20 นาที ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแช่น้ำมีผลต่อการบวมตัวบ้าง

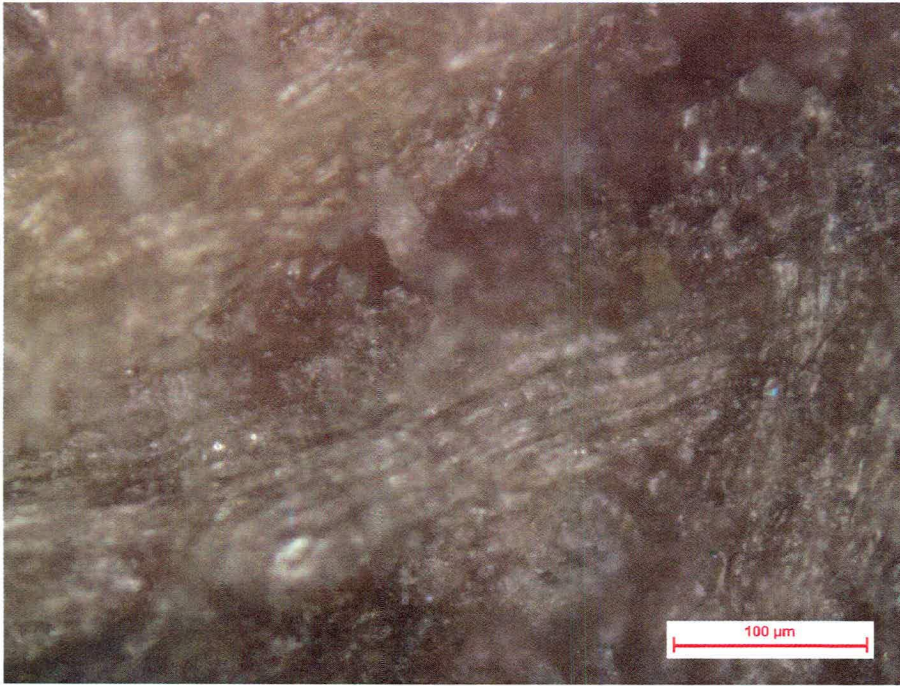


ไม่แช่น้ำ

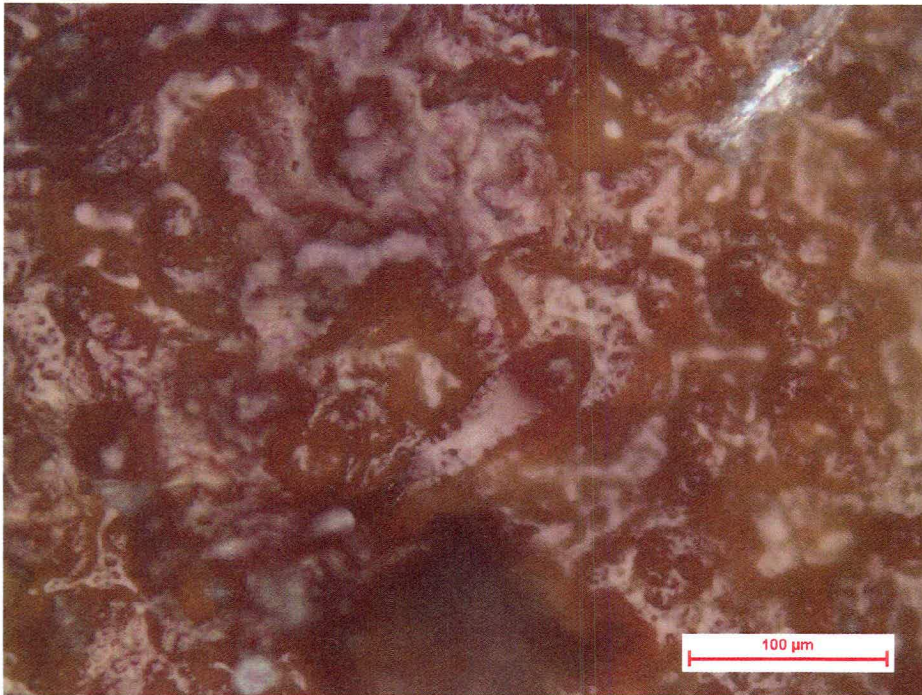


แช่น้ำ

(b) cure time 30 นาที ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแช่น้ำทำให้เกิดการบวมตัวมาก



ไม่แช่น้ำ



แช่น้ำ

(c) cure time 40 นาที ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการแช่น้ำทำให้เกิดการบวมตัวมาก

รูปที่ 14 กาว PF: ENR = 60:40 ที่ cure โดยใช้เวลา 20, 30 และ 40 นาทีตามลำดับ

% Retention

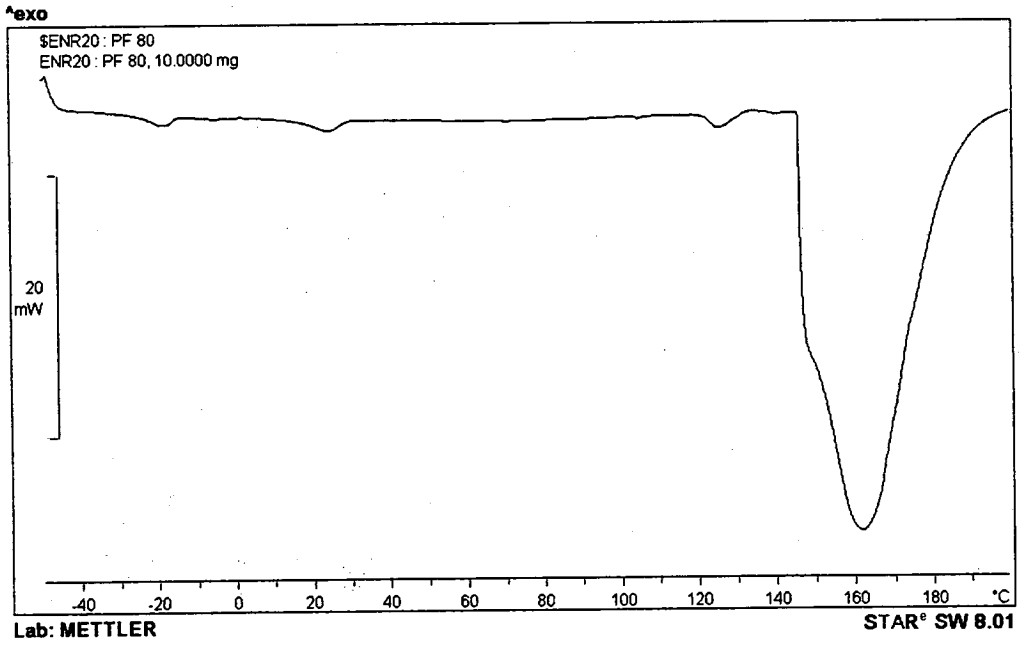
จะเห็นว่า % retention ของกาวมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 40 – 90 % ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากาวมีค่าความแข็งแรงลดลงเมื่อนำไปแช่น้ำ โดยที่อาจจะลงเพียง 10 % หรืออาจจะลดลงไปมากถึง 60 % แต่เนื่องจากค่าที่ได้ที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสูง ทำให้หาข้อสรุปไม่ได้

ตารางที่ 5 % retention ของกาวผสมต่าง ๆ ที่ทำการ cure เป็นเวลา 20 นาที และบางสูตรที่ cure เป็นเวลา 30 และ 40 นาที

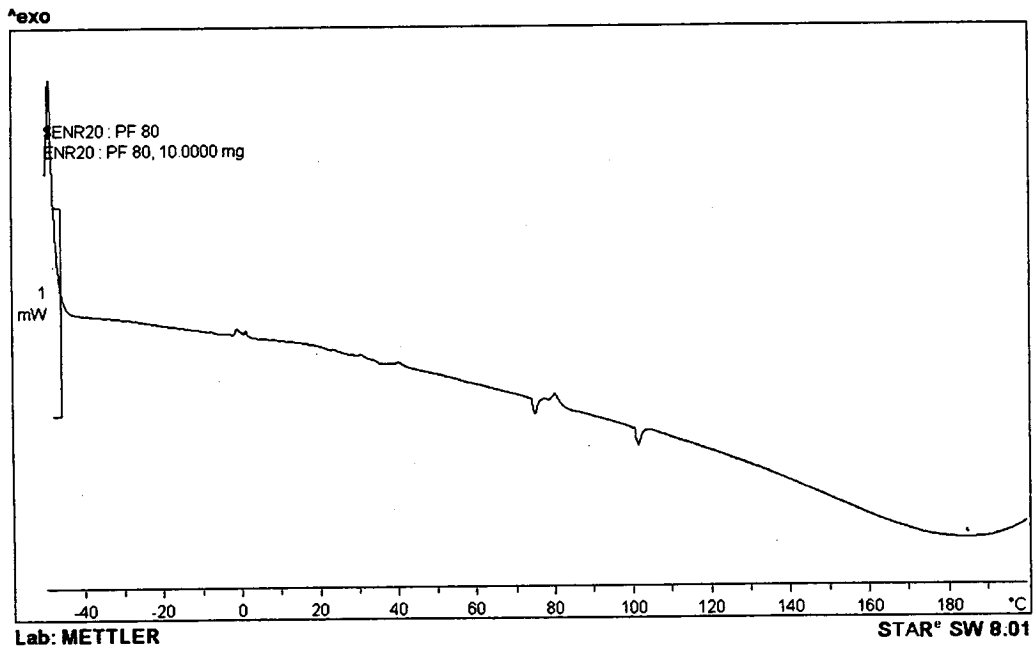
สูตรกาวผสม	% retention ตามเวลาที่ใช้ในการ cure		
	20 นาที	30 นาที	40 นาที
PF 100 %	75.17 ± 22.71		
PF 80 : ENR 20	79.43 ± 28.28	74.34 ± 30.73	47.16 ± 25.64
PF 60 : ENR 40	96.50 ± 36.01	60.92 ± 21.04	78.18 ± 34.04
PF 40 : ENR 60	41.74 ± 25.38		
PF 20 : ENR 80	37.19 ± 11.02		
ENR 100 %	0		

ผลการทดลอง DSC

ในการทดสอบด้วย DSC ในครั้งแรก ระหว่างอุณหภูมิ -50 °C ถึง 200 °C พบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 160 °C เกิดปฏิกิริยาประเภทดูดความร้อนเป็น peak ขนาดใหญ่ ซึ่งคาดว่าจะเป็น การสลายตัวของกาว PF เนื่องจากตัวกาวไม่สามารถทนความร้อนได้สูงมาก และมีค่าการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนสูงมาก และมีกลิ่นเหม็นसारเกิดการไหม้จากเครื่อง DSC และเมื่อทำการทดสอบไปแล้ว ในการทดสอบซ้ำ พบว่าไม่เกิด peak ดังกล่าว โดยพฤติกรรมดังกล่าวเกิดทั้ง PF:ENR = 80: 20 และ 60:40 ดังแสดงในรูปที่ 15



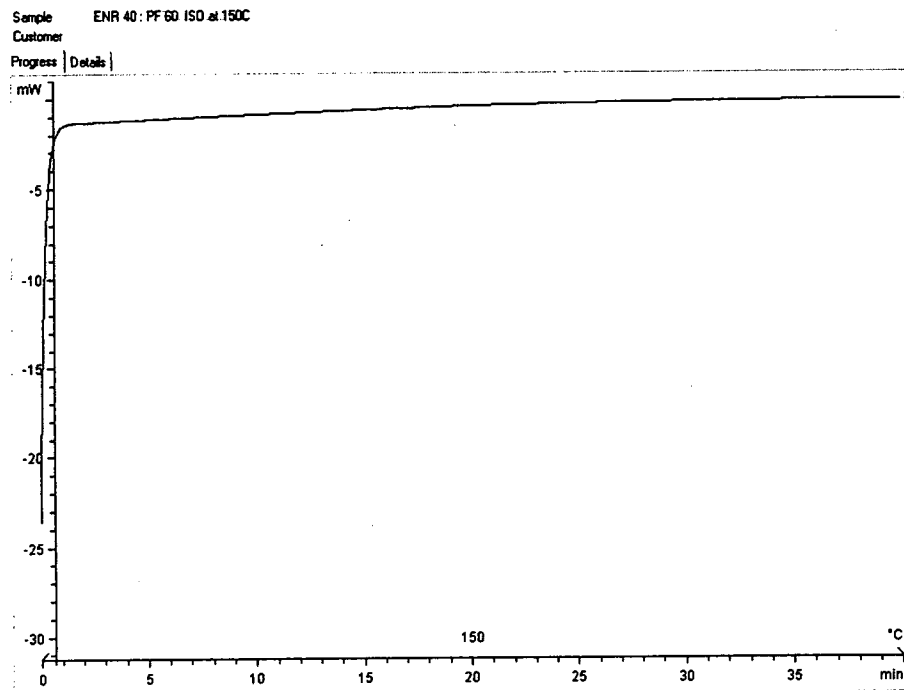
(a)



(b)

รูปที่ 15 DSC Thermogram ของ PF: ENR = 80: 20 (a) สำหรับการ run ครั้งแรก และ (b) เมื่อทำการ run sample เดิมอีกครั้ง

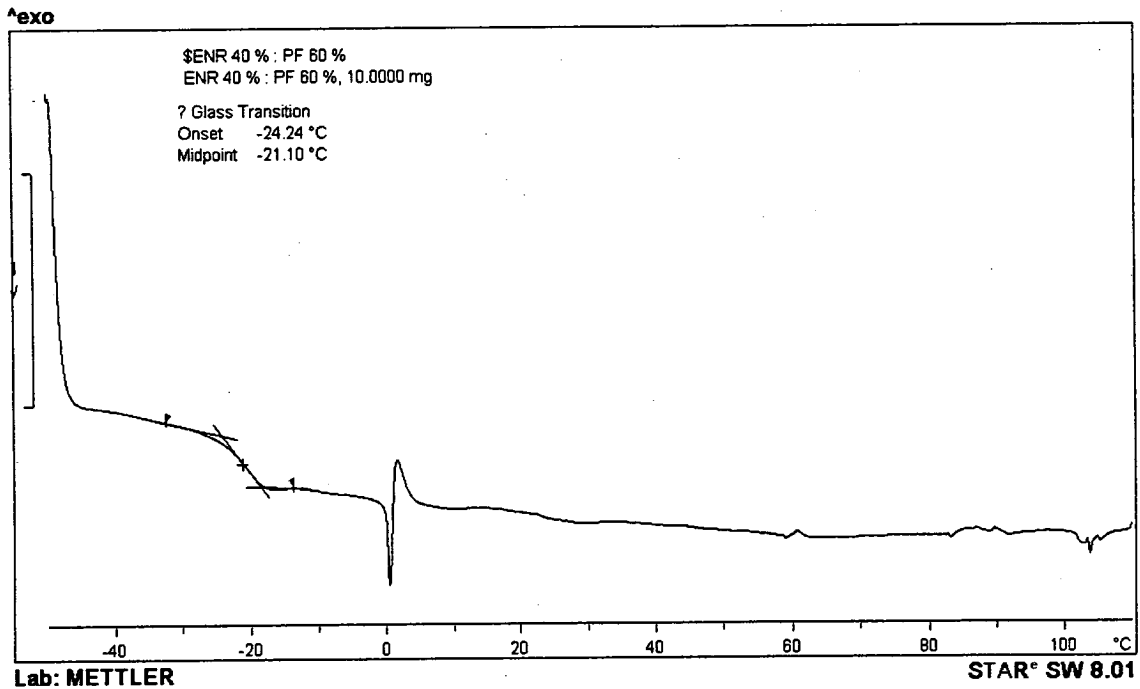
จาก DSC thermogram ข้างต้นทำให้เกิดความสงสัยว่า มีความเป็นไปได้ที่ peak ดังกล่าว อาจจะเป็นปฏิกิริยา crosslinking ของ ENR ที่ยังไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจึงได้มีการทดสอบด้วย DSC ในช่วง -50°C ถึง 150°C ด้วย heating rate 10 K/min แล้วทำการ isothermal ที่ 150°C เป็นเวลา 40 นาที พบว่าในช่วง 40 นาทีดังกล่าวไม่พบ peak ใด ๆ ดังแสดงในรูปที่ 16



รูปที่ 16 DSC thermogram ของการ isothermal ที่ 150°C เป็นเวลา 40 นาที

ในการทดลองด้วย DSC เพื่อหาค่า glass transition temperature (T_g) ได้ใช้อุณหภูมิในช่วง -50°C ถึง 110°C แสดง ค่า T_g ของ ENR-50 ที่ชัดเจนในช่วงอุณหภูมิประมาณ -22°C โดยมีค่า onset ประมาณ -24°C ในขณะที่ transition temperature ต่าง ๆ ของ PF ไม่สามารถสังเกตเห็นได้ชัด

ผลการทดลองที่ได้จาก DSC แสดงให้เห็นว่า การผสมกาว PF : ENR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ไม่ได้เกิดการผสมกันจนทำให้มีการเปลี่ยนแปลง T_g อย่างเห็นได้ชัด ในบางตัวอย่าง อาจจะมี ความชื้นปะปนอยู่ทำให้เกิด peak ที่อุณหภูมิประมาณ 0°C ซึ่งเป็นจุดเยือกแข็งของน้ำ DSC thermogram ตัวอย่าง DSC thermogram ของ PF : ENR = 60:40 สำหรับช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 110°C ซึ่งแสดง glass transition temperature ของ ENR-50 ดังแสดงในรูปที่ 17



รูปที่ 17 DSC thermogram ของ PF : ENR = 60:40 ที่ขูดจากชิ้นตัวอย่างที่ cure แล้ว

ตารางที่ 6 ค่า T_g ของกาวผสมหลังจาก cure เป็นเวลา 20 นาที

ส่วนผสม ENR:PF	T_g (onset)	T_g (midpoint)
20 : 80	-22.4	-
40 : 60	-24.24	-21.10
60 : 40	-25.15	-22.34
80 : 20	-24.50	-21.57

Wu ได้รายงานว่ ค่า T_g ของ PF มีค่าเท่ากับ 85 °C [Wu 2003] แต่อย่างไรก็ตามในทดลองด้วย DSC เราไม่พบ T_g ของ PF ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา

2.6 สรุปผลการวิจัย

- เมื่อมีการเติมยาง ENR-50 ลงไปในกาว PF พบว่ค่าความแข็งแรงของกาวลดลง เนื่องจากว่ค่าความแข็งแรงของยาง ENR มีค่าต่ำกว่ากาว PF
- เมื่อมีการนำชิ้นตัวอย่างไปแช่น้ำ พบว่ค่าความแข็งแรงของกาวลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนผสมที่มียาง ENR ในสัดส่วนที่สูง เพราะยาง ENR สามารถดูดน้ำและเกิดการบวมตัว
- การเพิ่ม cure time จาก 20 นาทีเป็น 30 นาทีและ 40 นาที ทำให้กาว PF เริ่มเกิด degradation มากขึ้น ซึ่งสังเกตจากสีของกาวที่เปลี่ยนเป็นสีเข้มขึ้นและดำในที่สุด

4. จากการศึกษาด้วยเครื่อง DSC พบว่ากาว PF และยาง ENR ไม่ได้เกิดการผสมกัน

2.7 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากว่า dicumyl peroxide ใช้เวลานานในการทำให้เกิด crosslinking ในระบบของ ENR-50 ดังนั้นน่าจะมีการศึกษากระบวนการ curing อื่น เพื่อศึกษาว่าสามารถทำให้ค่า maximum shear strength ของกาวที่ดีกว่านี้
2. ปัญหาอย่างหนึ่งที่พบในการทดสอบกาวที่ใช้ติดไม้คือ การเตรียมชิ้นตัวอย่างที่ต้องมีการบากชิ้นตัวอย่างซึ่งทำได้ค่อนข้างยาก หากมีการบากน้อยเกินไป จะทำให้ชิ้นไม้ที่บากไม่ได้ขาดจากกัน ซึ่งมีผลทำให้ค่า maximum shear stress ที่ได้มีค่าสูงเกินจริง แต่หากบากลึกเกินไป จะไปทำให้ชิ้นไม้ด้านล่างเกิดรอยขาดได้ ซึ่งมีผลให้ค่า strength ที่ได้ต่ำเกินจริง ดังนั้นผลการทดลองที่ได้จึงมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานค่อนข้างสูง วิธีหนึ่งในการศึกษา adhesion strength คือ นำกาวไปติดกับแผ่นฟิล์มพลาสติก เช่น PET film เพื่อดูค่า strength
3. ควรมีการศึกษาว่า กาวผสมระหว่าง PF กับ ENR มีค่าการปลดปล่อยฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde emission) น้อยกว่ากาว PF หรือไม่