

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมี	เกรด	ยี่ห้อ
1. สไตรีน (Styrene; S)	Reagent plus; >99 %	Sigma-Aldrich
2. กรดเมทาคริลิก (Methacrylic acid; MAA)	> 99%	Merck
3. เมทาคริลอิลออกซี เอทิล ไตรเมทิลแอมโมเนียม คลอไรด์ (Methacryloyl oxyethyl trimethyl ammonium chloride; QDM)	Technical grade 80%	Aldrich
4. 2, 2' เอโซบิส (2-เมทิลโพรพิโอนามายด์) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2, 2'-Azobis(2-methyl propionamide) dihydrochloride; AIBA)	Technical grade 80%	Wako
5. โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (Potassium persulphate; KPS)	Laboratory reagent	UNT Lab
6. ยางธรรมชาติ (High ammonia NR latex) 60% DRC	Commercial grade	Thai Rubber Latex Co., Ltd.
7. Tween80	Commercial grade	Sigma-Aldrich
8. เททระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran; THF)	Laboratory reagent	UNT LAB
9. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide NaOH)	Analar normapur	PROLABO
10. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid; HCl)	Analytical reagent	Ajax

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	รุ่น	ยี่ห้อ
1. ชูตใบพัดปั่น	RW 20 digital	IKA
2. เครื่องกวนแม่เหล็กแบบใช้ความร้อน	C-MAG HS7	IKA
3. เครื่องทำน้ำหล่อเย็น (Cooling bath)	-	Boss tech
4. เครื่องวัด pH	C 831	Consort
5. เครื่อง Scanning electron microscopy (SEM)	JSM-6510	JEOL
6. เครื่อง Transmission electron microscopy (TEM)	JEM-1230	JEOL
7. เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS)	Delsa nano C paraticle analyzer	Beckman
8. เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)	DSC 4000	Perkin Elmer
9. เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)	TGA 4000	Perkin Elmer
10. ตู้อบสูญญากาศ (Vacumn oven)	DZE-6051 model	DZE
11. เครื่องทดสอบความแข็งแรงเชิงเส้น (Tensile testing machine)		

3.2 การทดลอง

3.2.1 การเตรียมอนุภาคพอลิไสตรีน (PS) และพอลิ(ไสตรีน-เมทาคริลิก แอซิด) (P(S-MAA))

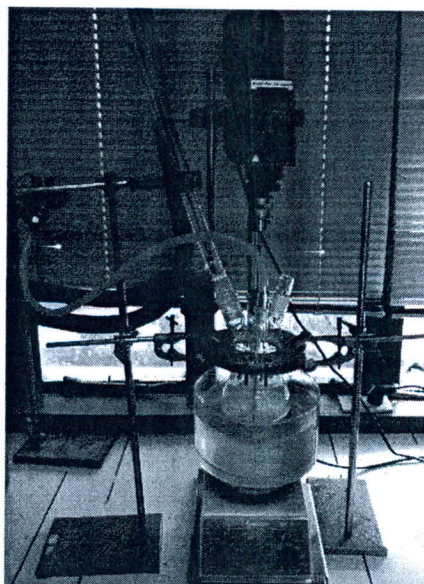
การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์นี้ จะใช้กระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) ซึ่งจะได้อนุภาคพอลิเมอร์ขนาดระดับนาโนเมตร ที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างแคบ

สำหรับการเตรียมอนุภาค PS และ P(S-MAA) และจะมีประจุลบที่ผิวเนื่องมาจากหมู่ซัลเฟตของตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยการสังเคราะห์มีขั้นตอนดังนี้

เตรียมชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์พอลิเมอร์ดังรูปที่ 3.1 เติมน้ำกลั่น และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมมอนอเมอร์ลงไป แล้วเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลาประมาณ 30 นาที เติมนสารละลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยา แล้วเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนต่ออีกประมาณ 15 นาที แล้วทำการสังเคราะห์จนครบ 24 ชั่วโมง จะได้อนุภาคพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ในน้ำเป็นลักษณะคล้ายน้ำนมสีขาวขุ่น จากนั้น กรองพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยผ้าขาวบางเพื่อกำจัดส่วนที่เกิดการจับกันเป็นก้อน สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะในการสังเคราะห์ PS และ P(S-MAA) โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

	การทดลอง					
	1	2	3	4	5	6
H ₂ O (g)	300	300	300	300	300	300
KPS (g)	0.13	0.12	0.20	0.86	0.13	0.22
S (g)	33.00	7.70	9.30	9.30	30.60	30.60
MAA (g)	-	-	-	-	2.80	2.80



รูปที่ 3.1 แสดงส่วนประกอบของชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์

3.2.2 การเตรียมนุภาคพอลิไครีน-2 (เมทาคริโอลลอกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์) (P(S-QDM))

การเตรียมนุภาค P(S-QDM) ซึ่งจะมีประจุบวกที่ผิวเนื่องจากหมู่ซัลเฟตของตัวริเริ่มปฏิกิริยา และ QDM มีสถานะในการสังเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.2 โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังนี้

นำ สไตรีน และเมทาคริโอลลอกซี เอทิล ไตรเมทิล แอมโมเนียม คลอไรด์ และ น้ำกลั่นที่มี Tween80 ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่หลงในชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์ ที่ให้อุณหภูมิที่ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นปั่นด้วยอัตราเร็ว 200 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาที ภายใต้สภาวะของแก๊สไนโตรเจน จากนั้น เติม 2, 2 เอโซบิส (2-เมทิลโพรพิโอนาไมด์) ไดไฮโดรคลอไรด์ ที่ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยละลายในน้ำกลั่นเล็กน้อย และเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนต่ออีกประมาณ 15 นาที และทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการสังเคราะห์ P(S-QDM) โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิว

สารเคมี	ปริมาณที่ใช้ (g)
S	13.50
QDM	1.50
AIBA(0.4%wt)	0.06
Tween80	1.00
Distilled water	134.00

3.2.3 การเตรียมนุภาควัสดุธรรมชาติที่หุ้มด้วยสารลดแรงตึงผิว

น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีค่าพีเอชประมาณ 11 เนื่องจากมีการเติมสารละลายแอมโมเนีย เพื่อรักษาสภาพของน้ำยาง โดยปกติที่ผิวของอนุภาคของยางธรรมชาติจะถูกหุ้มด้วยโปรตีนชนิดต่างๆ การเกาะกันของอนุภาคจึงขึ้นอยู่กับค่าพีเอช เช่น ถ้ามีการเติมกรดลงไปให้น้ำยางธรรมชาติจะทำให้ยางจับกันเป็นก้อน ดังนั้น ก่อนที่จะนำยางธรรมชาติไปผสมกับอนุภาคพอลิเมอร์ จะต้องเติมสารลดแรงตึงผิวลงไปให้น้ำยางธรรมชาติก่อน เพื่อให้อนุภาควัสดุธรรมชาติมีความเสถียร ไม่เกาะกันเป็นก้อน ในระหว่างการผสมซึ่งจะมีการปรับค่าพีเอช โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ Tween 80 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว

ชนิดไม่มีประจุ (Non-ionic emulsifier) เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งยางธรรมชาติที่ได้ จะเรียกว่า NR-Tween80 โดยมีขั้นตอนการเตรียม ดังนี้

ตวงน้ำกลั่นมา 100 มิลลิลิตร แบ่งเป็น 2 ส่วน ๆ ละ 50 มิลลิลิตร ปิเปตน้ำยางธรรมชาติ 20 มิลลิลิตร ผสมกับน้ำกลั่นส่วนที่ 1 ชั่ง Tween80 0.72 กรัม (6 %wt of NR) ละลายกับน้ำกลั่นส่วนที่ 2 จากนั้น เท Tween80 ที่ละลายน้ำกลั่นแล้วลงในน้ำยางธรรมชาติที่ผสมน้ำกลั่น คนสารละลายผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติ กับ Tween80 นี้ทิ้งไว้ข้ามคืน จะได้อิมัลชันของ NR-Tween80 ที่พร้อมจะนำไปผสมกับอนุภาค PS P(S-MAA) และ P(S-QDM) ในขั้นตอนต่อไป

3.2.4 การผสมอนุภาคพอลิเมอร์ กับ NR-Tween80

ในงานวิจัยนี้ จะทำการผสมอนุภาคพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติในระบบอิมัลชันโดยตรง โดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ โดยอาศัยหลักการจับตัวกันด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตของอนุภาคที่มีประจุต่างกัน

สำหรับการผสมอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรที่มีประจุลบที่ผิวกับอนุภาคยางธรรมชาติที่มีประจุบวกที่ผิว มีขั้นตอนดังนี้

ทำการเตรียมอิมัลชันสองส่วน คือ ส่วนที่หนึ่ง เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยการปิเปตพอลิเมอร์อิมัลชันแต่ละชนิด ปริมาตรเท่ากับ 56.8806 และ 3.5960 มิลลิลิตร สำหรับ PS และ P(S-MAA) ตามลำดับ นำมาปรับ pH ให้เท่ากับ 7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ และส่วนที่สอง ปิเปตอิมัลชันของ NR-Tween80 10 มิลลิลิตร แล้วปรับพีเอชให้เท่ากับ 7 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ จากนั้น ค่อย ๆ หยดพอลิเมอร์อิมัลชันลงในอิมัลชันของ NR-Tween80 แล้วปรับพีเอชของทั้งระบบให้เท่ากับ 1 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.3 โมลาร์ เพื่อให้อนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรมีประจุลบที่ผิว และอนุภาคยางธรรมชาติมีประจุบวกที่ผิว อนุภาคทั้งสองที่มีประจุแตกต่างกันที่สภาวะนี้จะเกิดการจับตัวกันโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต จะได้อิมัลชันผสมระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์กับ NR-Tween80 เรียกว่า NR-Tween80/PS และ NR-Tween80/P(S-MAA)

ส่วนการผสมอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรที่มีประจุบวกที่ผิวกับอนุภาคยางธรรมชาติ สามารถเตรียมได้โดยขั้นตอนเดียวกัน โดยนำอิมัลชันของ NR-Tween80 10 มิลลิลิตร มาทำการปรับพีเอชให้เท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ เพื่อให้ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติมีประจุที่ผิวเป็นบวก และนำอนุภาค P(S-QDM) ประมาณ 3.60 มิลลิลิตร (ที่คำนวณจาก N_{max}) มาทำการปรับพีเอชให้เท่ากับ 2 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.3 โมลาร์ จากนั้นค่อย ๆ หยดอิมัลชันของอนุภาค P(S-QDM) ที่มีพีเอชเท่ากับ 2 ลงในอิมัลชันของ NR-Tween80 ที่มีพีเอชเท่ากับ 2 เช่นกัน เพื่อป้องกันการ

จับกันอย่างไม่เป็นระเบียบ หลังจากนั้น ทำการปรับค่าพีเอชของทั้งระบบให้เท่ากับ 8 ด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.3 โมลาร์ จะทำให้ประจุที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติมีประจุเป็นลบ ซึ่งจะทำให้สามารถยึดเกาะกับอนุภาคนาโน (P(S-QDM)) ที่มีประจุที่เป็นบวกอย่างซ้ำๆ

ในการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคพอลิเมอร์ จะศึกษาผลของ N_{max} ที่เหมาะสม ซึ่ง N_{max} คือ จำนวนของอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่มากที่สุดที่ล้อมรอบอนุภาคนาโนขนาดใหญ่ 1 อนุภาค โดยมีสูตรการคำนวณคือ

$$N_{max} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{(R_c + R_s)}{R_c} \right)^2$$

เมื่อ R_c = รัศมีของอนุภาคที่เป็นแกน (ขนาดใหญ่)

R_s = รัศมีของอนุภาคที่เป็นเปลือก (ขนาดเล็ก)

3.2.5 การหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ผสม

เมื่อทำการเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน และพอลิเมอร์ผสม ได้แล้ว จะทำการหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

3.2.5.1 การหา % Conversion

เป็นการหาเปอร์เซ็นต์ที่มอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ในการสังเคราะห์ ซึ่งทำได้ โดยชั่งด้วยอวลูมิเนียมและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน ซึ่งพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ลงในอวลูมิเนียม ประมาณ 2 กรัม และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้น นำอวลูมิเนียมมาชั่ง บันทึกน้ำหนัก แล้วนำมาบดจนน้ำหนักคงที่ แล้วคำนวณหา % Conversion

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\% \text{ conversion} = \left(\frac{\text{น้ำหนักพอลิเมอร์หลังอบ - KPS}}{\text{น้ำหนักอิมัลชันก่อนอบ}} \right) \times 100$$

3.2.5.2 การตรวจดูรูปร่างของพอลิเมอร์

เป็นการศึกษาดูรูปร่างของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ทั้งก่อนและหลังผสมกับยางธรรมชาติ และอนุภาคของยางธรรมชาติ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและแบบส่องกราด ซึ่งมีการเตรียมตัวอย่างดังนี้

การตรวจดูอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ทำการเตรียมตัวอย่างอิมัลชันให้เจือจาง จากนั้นหยดสารลงบนแผ่นทองแดงที่เคลือบด้วยคาร์บอน (Carbon-coated copper grid) แล้วทิ้งไว้ให้แห้งในโถดูดความชื้น

การตรวจดูอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ให้หยดตัวอย่างลงบน Nickel SEM stub แล้วอบให้แห้งก่อนทำการเคลือบด้วยทอง แล้วนำไปส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.2.5.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการทดสอบหาค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ โดยใช้เครื่อง DSC (DSC 4000, Perkin Elmer, USA) โดยใช้สภาวะดังต่อไปนี้

ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ	0 -150 °C
อัตราเร็วในการสแกน	5 °C / min
ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน	

3.2.6 การเตรียมแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติ

หลังจากที่ทำการเตรียมอิมัลชันผสมระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์กับ NR-Tween80 ได้แล้ว จะทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มเพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล คือ Tensile strength ต่อไป โดยมีขั้นตอนการเตรียมแผ่นฟิล์ม ดังนี้

3.2.6.1 การเตรียมแผ่นฟิล์มของ NR

เตรียมแม่พิมพ์สำหรับขึ้นฟิล์มขนาด $14 \times 14 \times 10$ เซนติเมตร (ก × ข × ต) โดยใช้กระดาษที่รองสติ๊กเกอร์ใส ซึ่งจากการคำนวณจะต้องใช้ NR 49 กรัม โดยจะต้องบีบ NR 60 % wt มา 81.67 มิลลิลิตร แล้วเทลงในแม่พิมพ์ จากนั้นทิ้งให้แห้งในตู้ดูดควัน จะได้แผ่นฟิล์ม NR พร้อมทั้งจะนำไปทดสอบ Tensile Strength ต่อไป

3.2.6.2 การเตรียมแผ่นฟิล์มของ NR-Tween80/PS NR-Tween80/P(S-MAA) และ NR-Tween80/P(S-QDM)

นำ NR-Tween80/PS NR-Tween80/P(S-MAA) และ NR-Tween80/P(S-QDM) มากรองผ่านกระดาษกรองชนิดในลอน ขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตร โดยใช้เครื่องกรองสุญญากาศ เพื่อแยกเอาน้ำออก นำตะกอนที่ได้จากการกรองไปเก็บไว้ในตู้อบสุญญากาศเป็นเวลา 1 คืน จากนั้นนำไปชั่งให้ได้ 49 กรัม (คำนวณจากขนาดของแผ่นฟิล์มที่ต้องการคือ $14 \times 14 \times 0.25$ เซนติเมตร) นำตะกอนทั้ง 49 กรัม นี้มาละลายด้วย toluene คนจนกว่าจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (จะได้เป็นสารละลายใส) นำสารละลายใสที่ได้ไป degas เป็นเวลา 10 นาที เพื่อไล่ฟองอากาศ เติสารละลายที่ degas แล้ว ลงในแม่พิมพ์ ทิ้งให้แห้งในตู้ดูดควัน จะได้แผ่นฟิล์ม NR-Tween80/PS NR-Tween80/P(S-MAA) และ NR-Tween80/P(S-QDM) พร้อมทั้งจะนำไปวิเคราะห์ Tensile Strength