

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

สารเคมี

1. น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC), High ammonia concentrated Natural Rubber Latex; Thai Rubber Latex Co., Ltd.
2. ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (30% Hydrogen peroxide); เกรด Analytical reagent, Merck
3. กรดฟอร์มิก (99% Formic acid) เกรด Analytical reagent, Carlo erba
4. เทอริก (Poly(ethylene oxide fatty alcohol), hexadecylether, Terric); เกรด Commercial, East Asiatic (Thailand) Plublic Co., Ltd.
5. กรดเพอร์ไอโอดิก (Periodic acid); เกรด Analytical reagent, Acros
6. เมทานอล (Methanol); เกรด Commercial
7. เมทิลีนคลอไรด์ (Methylene chloride); เกรด Commercial
8. ขวดน้ำดื่มเพ็ต (poly(ethylene terephthalate), PET) ตราสิงห์
9. เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol: EG); เกรด Analytical reagent, Carlo erba
10. โพรพิลีน ไกลคอล (Propylene glycol, PG); เกรด Analytical reagent, Unilab
11. ไตรเมทิลอล โพรเพน (Trimethylol propane, TMP); เกรด Analytical reagent, Acros
12. ซิงค์อะซิเตท (Zinc acetate); เกรด Analytical reagent, Acros
13. ฟาทาลิก แอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, PA); เกรด Analytical reagent, Acros
14. มาลิกิก แอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA); เกรด Analytical reagent, Acros
15. กรดอะดิปิก (Adipic acid, AA); เกรด Analytical reagent, Fluka
16. กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (*p*-Toluenesulfonic acid: PTSA); เกรด Analytical reagent, Carlo erba
17. ไดบิวทิลทินไดลอเรต (Dibutyltin dilaurate); เกรด Analytical sciences, Aldrich

18. แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์สูง (Gas nitrogen), บริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด มหาชน
19. ดิวเทอริโอคลอโรฟอร์ม (CDCl_3); เกรด Analytical reagent, Aldrich
20. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF); เกรด Analytical reagent, Aldrich
21. Millionate MR-200 (40% 4,4-diphenylmethane diisocyanate, 60% polymethylene polyphenyl polyisocyanate, MDI); เกรด commercial
22. สีสพลียูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง ยี่ห้อ ใจตัน

วัสดุอุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม 2 คอ (2-neck round bottom flask) ขนาด 100, 500 และ 1,000 mL
2. ขวดก้นกลม 3 คอ (3-neck round bottom flask) ขนาด 500 และ 1,000 mL
3. บีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50, 100, 250, 500 และ 1,000 mL
4. กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 50 และ 100 mL
5. กรวยกรอง (Funnel)
6. ปิเปต (Pipette)
7. แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic bar)
8. เครื่องปั่นกวน (Mechanical stirrer)
9. ตู้อบความร้อน (Hot air oven); Memmert
10. อ่างควบคุมความเย็น (Tem controller); Elela cool ace ca - 1100
11. ตู้ดูดความชื้น (Desiccator)
12. เครื่องชั่งละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง; Sartorius
13. หลอดควบแน่น (Condenser)
14. เครื่องกวนสารละลายแบบใช้มอเตอร์
15. เครื่องกวนสารละลาย (Magnetic Stirrer)
16. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) ช่วงอุณหภูมิ 0-300 °C
17. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR); Bruker Ultrashield Advance 400
18. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR); Perkin Elmer System
19. Viscometer; Processor viscosity system (PVS1), LAUDA

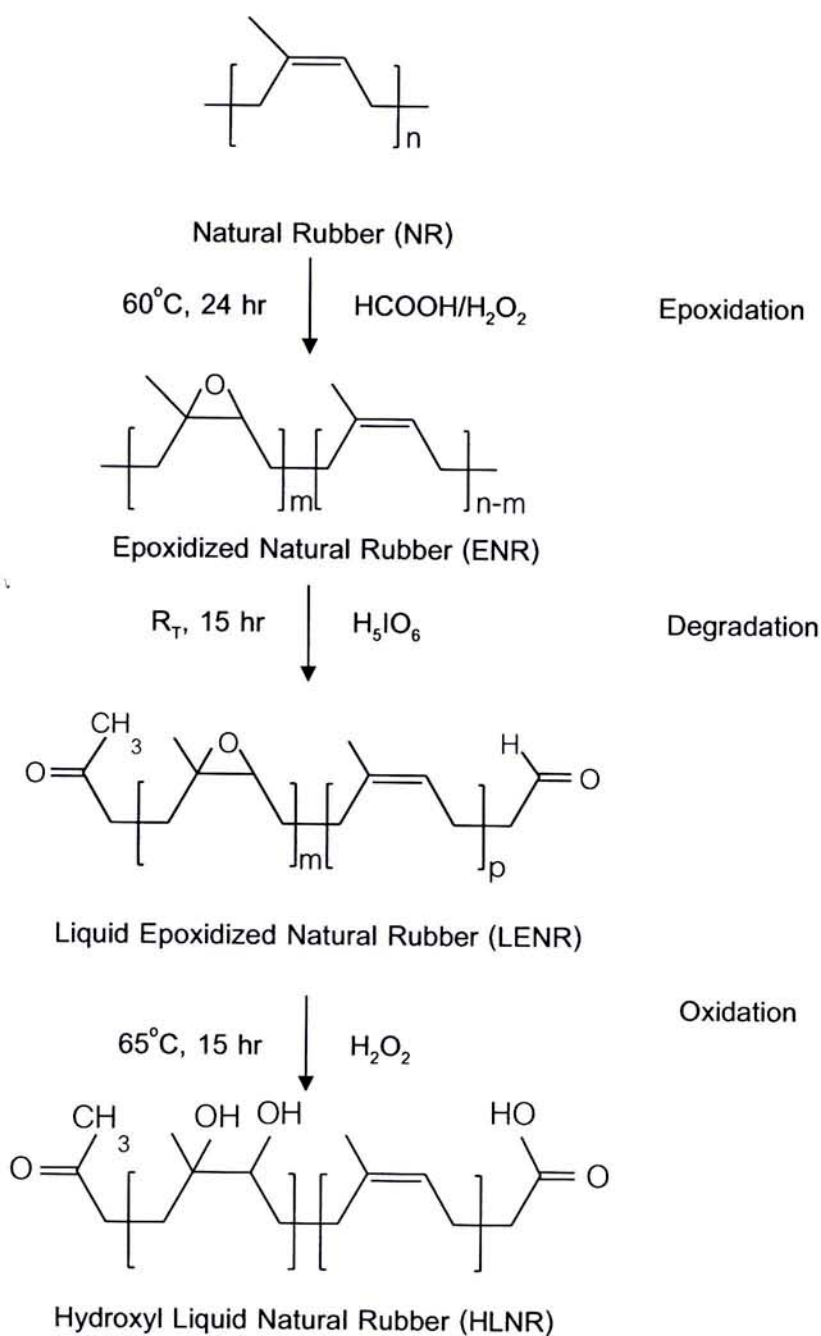
วิธีการทดลอง

1. การเตรียมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (Hydroxyl Liquid Natural Rubber, HLNR)

ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ และปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิไดซ์ ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาในขั้นแรกเตรียมโดยเจือจางน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC) ให้มีปริมาณเนื้อยาง 30% DRC จากนั้นเติมกรดเทอริก (4% โดยน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง) เพื่อทำให้ยางมีเสถียรภาพมากขึ้น ให้ความร้อนที่ 50°C พร้อมทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ทำการหยดกรดฟอร์มิกตามปริมาณที่กำหนดลงไป หลังจากนั้น 20 นาที จึงทำการเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ตามปริมาณที่กำหนดลงไปอย่างช้าๆ ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C ปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเรียกว่า ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (ENR) ตกตะกอนน้ำยางบางส่วนเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในเมทานอล (MeOH) ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) และ MeOH จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 45°C

จากนั้นนำน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (ENR) ที่เตรียมได้จากข้างต้นตามปริมาณที่กำหนดมาทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล โดยเติมกรดเพอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) ตามปริมาณที่กำหนดลงไป ทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 15 ชั่วโมง น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเรียกว่า ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิไดซ์ (LENR) ตกตะกอนน้ำยางบางส่วนเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีในเมทานอล (MeOH) ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) และ MeOH จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 45°C

ในขั้นตอนสุดท้ายจะเป็นการนำน้ำยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิไดซ์ (LENR) ที่เตรียมได้จากข้างต้นตามปริมาณที่กำหนดมาทำปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์ โดยนำยาง LENR มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีความเข้มข้น 10% DRC ให้ความร้อนที่ 50°C พร้อมทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ทำการหยดไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ตามปริมาณที่กำหนดลงไปอย่างช้าๆ ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 65°C ปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 15 ชั่วโมง น้ำยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเรียกว่า ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรไฮดรอกซิล (HLNR) (ภาพ 11) ตกตะกอนน้ำยางทั้งหมดด้วยเมทานอล (MeOH) ละลายตะกอนและตกตะกอนซ้ำด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) และ MeOH จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 45°C อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลดังแสดงใน ตาราง 1



ภาพ 11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (Hydroxyl Liquid Natural Rubber, HLNR)

ตาราง 1 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล

สารเคมี	ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลที่มี ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล		
	35%	50%	80%
<u>ขั้นนิพอกซิไดซ์</u>			
- กรดฟอร์มิก (ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง)	10%	10%	25%
- ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H ₂ O ₂) (ชนิด 30%)	10%	10%	30%
<u>ขั้นการลดน้ำหนักโมเลกุล</u>			
- กรดเพอร์ไอโอดิก (H ₅ IO ₆) (ต่อโมลของเนื้อยางแห้ง)	10%	10%	10%
<u>ขั้นออกซิไดซ์</u>			
- ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H ₂ O ₂) (ชนิด 30%)	100%	200%	200%

2. การเตรียมเพ็ตตัดแปร

2.1 การเตรียมเพ็ตให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated PET, HTPET)

สังเคราะห์เพ็ตให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated PET, HTPET) โดยการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของเพ็ตกับไกลคอล 4 ชนิด คือเอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol, EG) ไตรเมทิลอล โปรเพน (Trimethylol propane: TMP) ไกลคอลผสมระหว่างเอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol, EG) และ ไตรเมทิลอล โปรเพน (Trimethylol propane, TMP) และโพรพิลีน ไกลคอล (Propylene glycol, PG) โดยใช้ซิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 180-200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้สารผลิตภัณฑ์เพ็ตที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ตำแหน่งปลาย (Hydroxyl terminated PET, HTPET) อัตราส่วนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังแสดงในตาราง 2 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค ¹³C NMR สเปกโตรสโกปีก่อนการพิสูจน์เอกลักษณ์ทำสารผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH₂Cl₂) และเมทานอล แต่ในการใช้งานจริงจะไม่มีทำให้บริสุทธิ์

ตาราง 2 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเพ็ตตัดแปรที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล

Sample	PET (by mole)	Diol/Triol (by mole)			
		EG	TMP	EG : TMP	PG
P-E	1	2-4			
P-T	1		2-3		
P-ET	1			1 : 0.5-1	
P-P	1				2-3



2.2 การเตรียม HTPET ให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid terminated PET, CTPET)

การสังเคราะห์เพ็ตให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid terminated PET, CTPET) สามารถเตรียมได้โดย 2 ปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาการเปิดวง และปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งในส่วนของการทำงานปฏิกริยาการเปิดวงจะเป็นการทำงานปฏิกริยาระหว่าง HTPET ที่ได้จากขั้นตอนที่ผ่านมา กับพาทาริก แอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, PA) และมาลิก แอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA) โดยนำ HTPET มาทำปฏิกริยากับพาทาริก แอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, PA) ที่อุณหภูมิ 145-150°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หรือนำ HTPET มาทำปฏิกริยากับมาลิก แอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA) ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและสำหรับการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเป็นการทำงานปฏิกริยาของ HTPET กับ กรดอะดิปิก (Adipic acid, AA) โดยมีการให้ความร้อนในสามขั้นตอนคือขั้นแรกจะเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 100°C ภายในเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 110°C ถึง 170°C ภายในเวลา 1 ชั่วโมง และคงที่อุณหภูมิที่ 170°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นค่อยๆ เพิ่มขึ้นเป็น 200°C ภายใน 30 นาที ทำปฏิกริยาต่อจนครบ 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยมีการกวนและกำจัดน้ำตลอดเวลาทั้งนี้ทั้งสองปฏิกริยาจะใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค (p-Toluenesulfonic acid: PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกริยา หลังสิ้นสุดปฏิกริยาจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิกอัตราส่วนที่ใช้ในการทำปฏิกริยาดังแสดงในตาราง 3ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค ¹³C NMR สเปกโตรสโกปี ก่อนการพิสูจน์เอกลักษณ์นั้นนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ด้วยเมทิลีนคลอไรด์ (CH₂Cl₂) แต่ในการใช้งานจริงจะไม่มี การทำให้บริสุทธิ์เช่นเดียวกันกับ HTPET

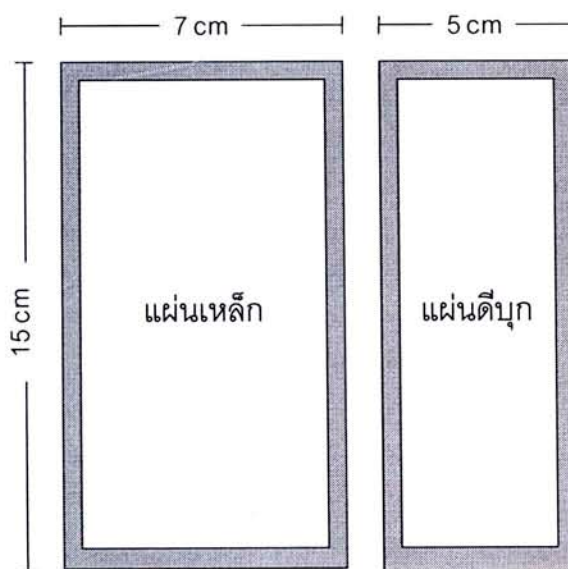
ตาราง 3 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมพีดีดัดแปรที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก

Sample	HTPET (by mole)			Anhydride/Acid (by mole)		
	P-T	P-ET	P-P	PA	MA	AA
P-T-PA	1			1.2		
P-T-MA	1				1.2	
P-T-AA	1					1.2
P-ET-PA		1		1.2		
P-ET-MA		1			1.2	
P-ET-AA		1				1.2
P-P-PA			1	1.2		
P-P-MA			1		1.2	
P-P-AA			1			1.2

3. การเตรียมสารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากขวดพีดีใช้แล้วและยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล

3.1 การเตรียมแผ่นเหล็กและแผ่นดีบุกสำหรับสารเคลือบผิว

ทำความสะอาดแผ่นเหล็กขนาด 7x15 cm² และแผ่นดีบุกขนาด 5x15 cm² โดยสารละลายอะซิโตน จากนั้นนำเทปกาวติดบริเวณขอบทั้ง 4 ด้าน โดยมีความหนาของเทปกาว 1 ชั้น เพื่อเป็นตัวควบคุมความหนาของสารเคลือบผิว ภาพชิ้นงานแผ่นเหล็ก และแผ่นดีบุกสำหรับเตรียมสารเคลือบผิวดังแสดงในภาพ 12



ภาพ 12 ชิ้นงานเหล็ก และชิ้นงานดีบุก สำหรับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

3.2 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

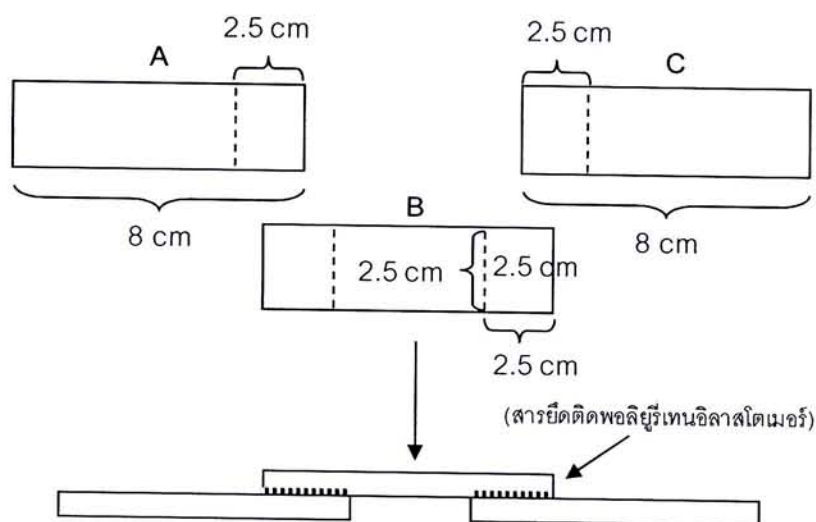
ผสมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ร่วมกับเพ็ตดัดแปร์ (HTPET หรือ CTPET) หรือ พอลิออลทางการค้า (Polyol B) โดยใช้เมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) เป็นตัวทำละลาย หลังจากผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันจึงเติมไอโซไซยานาต (Millionate MR-200 (MDI) หรืออีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A) กวนสารผสมทั้งหมดเป็นเวลา 1 นาที แล้วจึงนำไปเคลือบลงบนแผ่นเหล็ก และแผ่นดีบุก ที่เตรียมได้จากหัวข้อที่ผ่านมา โดยใช้แท่งแก้วทรงกลมลากตามยาวจากนั้นปล่อยให้ชิ้นงานให้แห้งเป็นเวลา 7 วัน แล้วจึงนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล ซึ่งได้แก่ความหนา ความเงา ความแข็ง การยึดติด ความต้านทานต่อการตกกระแทก ความต้านทานต่อการดัดโค้ง และความต้านทานต่อสภาวะกรดอ่อน/ด่างอ่อน อัตราส่วนที่ใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิวแสดงในตาราง 4

ตาราง 4 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

Code	Modified PET (by weight)				HLNR (by weight)			Isocyanate (by weight)		
	HTPET		CTPET		Polyol B	35%	50%	80%	PU paint Commercial (A)	MDI
	P-T	P-ET	P-T-PA	P-ET-PA						
PU-A 1					2				10	
PU-A 2	1						1		7.5	
PU-A 3	1						1		10	
PU-A 4	1						1		12.5	
PU-A 5			1				1		5	
PU-A 6			1				1		7.5	
PU-A 7			1				1		10	
PU-A 8			1				1		12.5	
PU-A 9	1					1			7.5	
PU-A 10	1							1	7.5	
PU-A 11	0.5					1.5			7.5	
PU-A 12	1.5					0.5			7.5	
PU-A 13	0.5						1.5		7.5	
PU-A 14	1.5						0.5		7.5	
PU-A 15	0.5							1.5	7.5	
PU-A 16	1.5							0.5	7.5	
PU-A 17			0.5				1.5		7.5	
PU-A 18			1.5				0.5		7.5	
PU-M 1					1					0.75
PU-M 2					0.25	0.75				0.75
PU-M 3					0.25		0.75			0.75
PU-M 4					0.25			0.75		0.75
PU-M 5					0.25	1				0.75
PU-M 6					0.5	0.75				0.75
PU-M 7					0.75	0.5				0.75
PU-M 8				0.5		0.75				0.75
PU-M 9				0.25		1				0.75
PU-M 10			0.25			1				0.75
PU-M 11	0.25					1				0.75
PU-M 12		0.25				1				0.75

3.3 การเตรียมสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ผสมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ร่วมกับเพ็ตตัดแปร์ (HTPET หรือ CTPET) โดยใช้เมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) เป็นตัวทำละลาย หลังจากผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันจึงเติมไอโซไซยาเนต Millionate MR-200 (MDI commercial) (ดังแสดงในตาราง 5) กวนสารผสมทั้งหมดเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำไปทาบนแผ่นไม้ดังแสดงในภาพ 13 ทำการกดทับขึ้นทดสอบด้วยแผ่นโลหะหนัก 1 กิโลกรัม และเก็บชิ้นงานไว้เป็นเวลา 7 วัน ตามมาตรฐาน ASTM D 2339 แล้วจึงนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล คือความต้านทานต่อแรงเฉือน (Shear test) ผลของเวลาต่อสมบัติการยึดติด (Green strength) และทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี (Chemical resistance) โดยในการทดสอบแต่ละสมบัติจะใช้ตัวอย่างจำนวน 5 ชิ้น



ภาพ 13 การเตรียมชิ้นงานไม้สำหรับทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงเฉือนของสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ตาราง 5 อัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

[illegible]

ตาราง 5 (ต่อ)

Code	Modified PET (by mole)									HLNR (by mole)			MDI (by mole)
	P-T			P-ET			P-P			35%	50%	80%	
	P-T	P-T-PA	P-T-MA	P-ET	P-ET-PA	P-ET-MA	P-P	P-P-PA	P-P-MA				
A33				0.25							0.75		0.75
A34				0.45							0.55		0.75
A35				0.75							0.25		0.75
A36				1									0.75
A37						0.25					0.75		0.75
A38						0.45					0.55		0.75
A39						0.75					0.25		0.75
A40						1							0.75

4. การทดสอบสมบัติเชิงกล

4.1 การทดสอบสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

4.1.1 การทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง (Film thickness)

ทดสอบความหนาของฟิล์มที่เคลือบลงบนแผ่นดีบุกโดยเครื่องไมโครมิเตอร์ (Micrometer) โดยวางหัววัด (Probe) ของเครื่องมือลงบนแผ่นทดสอบที่เคลือบฟิล์ม อ่านค่าความหนาที่ได้ ทดสอบเช่นนี้ 3 จุด ที่ตำแหน่งต่างๆ กันของแผ่นทดสอบ

4.1.2 การทดสอบความเงาของฟิล์ม (Gloss)

ทดสอบความเงาของฟิล์มที่เคลือบลงบนแผ่นดีบุก โดยเครื่อง Glossmeterโดยวางหัววัดบนแผ่นทดสอบที่เคลือบด้วยฟิล์มที่มุม 60°C อ่านค่าความเงาที่วัดได้จากเครื่องทดสอบ

4.1.3 การทดสอบความแข็งของฟิล์ม (Hardness)

ทดสอบความแข็งของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก โดยเครื่อง Pencil Hardness ของ Yasuda Seiki Seisakusho Ltd. โดยใช้ดินสอ (Pencil Hardness test) ที่มีความแข็งต่างๆ กัน (ความแข็งของดินสอจะเรียงจากมากไปหาน้อยดังนี้ 6H>5H>4H> 3H>2H>H>F> HB>B>2B>3B>4B>5B>6B>) กดลงบนฟิล์ม โดยทำมุม 45° กับแผ่นทดสอบ และใช้ลูกตุ้มที่มีน้ำหนัก 2 kg เป็นแรงที่ใช้กดดินสอลงบนแผ่นฟิล์ม ทำการทดสอบโดยเริ่มจากดินสอที่มีความแข็งปานกลางก่อน ตรวจสอบดูว่าผิวฟิล์มเกิดความเสียหายหรือไม่ (ถ้าฟิล์มไม่เสียหายให้เพิ่มความแข็งของดินสอ แต่ถ้าฟิล์มเสียหายให้ลดความแข็งของดินสอลง) ถ้าปลายดินสอเบอร์ใดที่มีความ

แข็งสูงสุดที่ไม่ทำให้ฟิล์มแตกในระหว่างที่กดลงบนผิวฟิล์ม จะถือว่าฟิล์มดังกล่าวมีความแข็งแรงเท่ากับแข็งแรงของดินสอเบอร์นั้น

4.1.4 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม (Adhesion)

การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มที่เคลือบลงบนแผ่นเหล็ก โดยมีการทดสอบด้วยกัน 2 แบบคือ แบบ Cross-cut และแบบ Scratch-adhesion

4.1.4.1 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Cross-cut

ทดสอบการยึดเกาะฟิล์มแบบ Cross-cut โดยเครื่อง Cross cut tester รุ่น 315 ของ TaiyuKizai co. Ltd. โดยใช้มีดกรีดแผ่นฟิล์มให้เป็นช่อง 100 ช่อง แต่ละช่องมีขนาด $1 \times 1 \text{ mm}^2$ จากนั้นทำการตีดเทปกาวมาตรฐานที่ใช้สำหรับทดสอบการยึดติดลงบนรอยกรีดตีดเทปกาวออกดูว่ามีชิ้นงานตีดเทปกาวออกมาหรือไม่ ตรวจสอบมาตรฐานที่โรงงานกำหนด โดยการรายงานแบบ xxx/100 เช่น 100/100 หมายถึงไม่มีแผ่นฟิล์มหลุดออกมาเลยสารเคลือบสามารถยึดเกาะกับชิ้นทดสอบได้ดี ในขณะที่ 85/100 หมายถึงมีแผ่นฟิล์มออกจากการทดสอบ 15 ช่อง จากจำนวนช่องเริ่มต้น 100 ช่อง

4.1.4.2 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Scratch-adhesion

ทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มแบบ Scratch-adhesion โดยมีเครื่องมือ Scratch tester รุ่น 820085 ของ Ueshima Seisakusho Ltd. ซึ่งจะมีเหล็กแหลมกดลงบนแผ่นฟิล์มให้เป็นลักษณะวงกลมต่อกัน โดยมีลูกตุ้มขนาด 1 kg ใช้เป็นแรงกดเหล็กปลายแหลมลงบนแผ่นฟิล์ม ทำการตีดเทปกาวมาตรฐานที่ใช้สำหรับทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มลงบนรอยขีดตีดเทปกาวออก จากนั้นดูว่ามีชิ้นงานตีดเทปกาวออกมาหรือไม่ ตรวจสอบมาตรฐานที่โรงงานกำหนด รายงานผลที่เป็นสัญลักษณ์ ดังนี้ ⊖ หมายถึงไม่มีสิ่งใดหลุดออกมาเลย และ ○ หมายถึงมีแผ่นฟิล์มหลุดออกมาตามขอบของรอยขีด

4.1.5 การทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของฟิล์ม (Impact Test)

ทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของฟิล์มที่เคลือบลงบนแผ่นเหล็ก โดยเครื่อง Dupont Impact tester ของ Ueshima Seisakusho Ltd. ซึ่งเป็นการวัดความคงทนของฟิล์มและของสารเคลือบผิวเมื่อมีแรงกระทบ โดยมีตุ้มน้ำหนัก 0.5 kg ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 นิ้ว สามารถเลื่อนขึ้นลงได้ในระยะทาง 50 cm ทำการทดสอบโดยการปล่อยลูกตุ้มลงมาให้กระทบกับแผ่นทดสอบอย่างรวดเร็ว โดยเริ่มจากระยะทางต่ำที่สุดแล้วจึงเริ่มระยะทางไปเรื่อยๆ จนได้ระยะทางสูงสุดที่ทำให้ฟิล์มเสียหาย เช่น การแตกหรือการหลุดลอก รายงานผลที่เป็นระยะทางที่

ไม่ทำให้ฟิล์มเสียหาย มีหน่วยเป็นเซนติเมตร (cm) โดยมาตรฐานของโรงงานต้องมากกว่า 50 cm คือ ทำการทดสอบที่ความสูง 50 cm แล้วฟิล์มไม่เกิดความเสียหาย

4.1.6 การทดสอบความทนต่อการดัดโค้งของฟิล์ม

การทดสอบความทนต่อการดัดโค้งของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นดีบุก เพื่อดูความยืดหยุ่นของแผ่นฟิล์ม โดยทำการทดสอบด้วยกัน 2 แบบ คือการทดสอบแบบ Erichsen และแบบ Bending

4.1.6.1 การทดสอบแบบ Erichsen

ทดสอบโดยเครื่องมือที่มีแท่งเหล็กปลายมนกดลงบนแผ่นฟิล์ม กดแท่งเหล็กไปจนกว่าแผ่นฟิล์มจะเกิดรอยแตก อ่านค่าโดยวัดระยะทางของแท่งเหล็กจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสุดท้ายที่ฟิล์มแตก

4.1.6.2 การทดสอบแบบ Bending

ทดสอบโดยการดัดแผ่นทดสอบดีบุกที่มีฟิล์มเคลือบอยู่รอบแกนทรงกระบอก โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนกระบอกตั้งแต่ 2–10 mm เริ่มดัดแผ่นทดสอบโดยใช้แกนกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุด ลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนกระบอกลงไปเรื่อยๆ จนถึงเส้นผ่านศูนย์กลางที่มีแผ่นทดสอบมีรอยร้าวหรือแตกบนฟิล์มเกิดขึ้น รายงานผลว่าฟิล์มไม่แตกร้าวที่ทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางใด ซึ่งเป็นเส้นผ่านศูนย์กลางก่อนเส้นผ่านศูนย์กลางที่ฟิล์มเกิดตำหนิ

4.1.7 การทดสอบความทนต่อสารเคมี (Chemical resistance)

ทดสอบความทนต่อสารเคมีโดยวิธี Spot test ซึ่งทดสอบโดยการนำสารละลายต่าง (สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, 5% w/w NaOH) หรือสารละลายกรด (สารละลายกรดซัลฟิวริก, 5% w/w H₂SO₄) บรรจุลงขวดที่มีปากขวดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 cm นำขวดที่บรรจุสารละลายคว่ำลงบนแผ่นทดสอบที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นทดสอบ มาทำความสะอาดด้วยผ้า ตรวจสอบความเงาและการยืดเกาะของแผ่นฟิล์ม โดยเปรียบเทียบกับบริเวณรอบข้างของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการทดสอบ รายงานผลเป็นสัญลักษณ์ ตามมาตรฐานโรงงานกำหนด เช่น ⊖ หมายถึงไม่มีอะไรเปลี่ยนแปลง ยังคงมีความเงา และการยืดเกาะเช่นเดียวกับบริเวณที่ไม่ทำการทดสอบ

4.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลของสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

4.2.1 ทดสอบความต้านทานต่อแรงเฉือน (Shear test)

ทดสอบความต้านทานต่อแรงเฉือนของชิ้นทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 2339 จำนวน 5 ชิ้นทดสอบ โดยเครื่อง Testing Machine (WDW-5E) ด้วยอัตราเร็วในการดึง 1 mm/min ด้วยโหลด 5 kN

4.2.2 การทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี (Chemical resistance) [36, 38]

ทดสอบความต้านทานของแรงเฉือน ของชิ้นทดสอบที่เก็บไว้เป็นเวลา 7 วัน ในสภาวะทดสอบต่างๆ กัน ดังนี้

แช่น้ำเย็น: แช่ชิ้นทดสอบในน้ำที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แช่น้ำร้อน: แช่ชิ้นทดสอบในน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

แช่กรด: แช่ชิ้นทดสอบในสารละลายกรด (H_2SO_4) pH = 2 ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

แช่เบส: แช่ชิ้นทดสอบในสารละลายเบส (NH_4OH) pH = 12 ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

นำชิ้นทดสอบที่แช่ในสารละลายต่างๆ ตามเวลาที่กำหนดมาผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงเฉือนดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.1

4.2.3 การทดสอบเวลาต่อสมบัติการยึดติด (Green Strength) [36, 38]

สารยึดติดหรือกาวยึดส่วนใหญ่ต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการแข็งตัวหรือยึดติดขึ้นงานที่สนใจ การทดสอบเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมที่กาวยึดจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หรือเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์จึงเป็นเรื่องที่จำเป็นต้องศึกษา ซึ่งจะกระทำโดยการทำการลงบนชิ้นทดสอบดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น กดทับชิ้นทดสอบด้วยน้ำหนัก 1 kg ตามเวลาที่กำหนด ดังนี้ คือ 6 และ 12 ชั่วโมง 1, 2, 3, 5 และ 7 วัน โดยในแต่ละช่วงเวลาจะใช้ชิ้นทดสอบจำนวน 5 ชิ้นทดสอบ เมื่อครบกำหนดเวลาจะนำชิ้นทดสอบดังกล่าวไปทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงเฉือนดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.1 การคำนวณเปอร์เซ็นต์เวลาต่อสมบัติการยึดติด ดังแสดงในสมการ (1)

$$\text{Green strength (\%)} = \frac{\text{Shear strength at X day}}{\text{Shear strength at 7 days}} \times 100 \quad \dots(1)$$

เมื่อ X คือ 6 และ 12 ชั่วโมง 1, 2, 3, 5 และ 7 วัน

5. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค NMR Spectroscopy FT-IR Spectroscopy และ Intrinsic viscosity

5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน โดยใช้เทคนิค NMR Spectroscopy

นำยางธรรมชาติเหลวดัดแปร (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% และเพ็ตดัดแปร (PET) ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (HTPET) และ PET ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (CTPET) มาละลายในดิวเทอริโอคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) ชนิดที่มี Tetramethylsilane (TMS) โดย ^1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกตรัมของสารตัวอย่างถูกบันทึกโดยเครื่อง Ultrashield Advance 400 ของบริษัท Bruker

5.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน โดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy

นำยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) และเพ็ตดัดแปร (HTPET และ CTPET) มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR spectroscopy โดยถ้าสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดให้ป้ายลงบนเซลล์ KBr โดยตรง แต่ถ้าผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างแข็ง ให้ละลายในเมทิลีนคลอไรด์ (CH_2Cl_2) ก่อนจากนั้นจึงนำไปป้ายลงบนเซลล์ KBr และสำหรับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ให้ทำเป็นแผ่นฟิล์มบาง จากนั้นนำชิ้นงานไปตัดให้มีขนาดประมาณ 6x4 cm แล้วนำไปวางบนเซลล์ Zinc Selenide (ZnSe) จากนั้นทำการวัดด้วยเทคนิค ATR-IR (Attenuated Total Reflectance, ATR) ทำการวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 4000-600 cm^{-1} โดยเครื่อง Spectrum GX Series ของบริษัท Perkin Elmer

5.3 การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลโดยใช้เทคนิค ^1H NMR Spectroscopy

ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสามารถวิเคราะห์ได้โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงอ็อกไซด์ สัญญาณที่ตำแหน่ง 3.2, 3.4 และ 4.0 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับ 1° , 2° , และ 3° แอลกอฮอล์ ตามลำดับ [18] และสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.1 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับ $\text{C}=\text{C}$ ของพอลิไอโซพรีน โดยปริมาณรวมไฮดรอกซิลสามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$\text{Hydroxyl unit (\%)} = \frac{[A_{3.2} + A_{3.4} + A_{4.0}]}{[A_{2.7} + A_{5.1} + A_{3.2} + A_{3.4} + A_{4.0}]} \times 100 \quad \dots(2)$$

เมื่อ $A_{2.7}$ คือ ค่าอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่อ็อกไซด์

$A_{3.2}$ คือ ค่าอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 1° แอลกอฮอล์

$A_{3.4}$ คือ ค่าอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 2° แอลกอฮอล์

$A_{4.0}$ คือ ค่าอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนชนิด 3° แอลกอฮอล์

$A_{5.1}$ คือ ค่าอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนตำแหน่งติดกับ $C=C$ ของหน่วย

ไอโซพรีน

5.4 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (Viscosity average molecular weight, $\bar{M}_v$) และค่า Intrinsic viscosity $[\eta]$ ของยางธรรมชาติเหลวตัดแปร และเพ็ดตัดแปร

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (Viscosity average molecular weight, $\bar{M}_v$) และค่า Intrinsic viscosity $[\eta]$ ของพอลิเมอร์ตัวอย่างสามารถหาได้โดยเตรียมสารละลายพอลิเมอร์ตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 0.1-0.2 g/dl ในตัวทำละลายโทลูอีน และเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) จากนั้นกรองสารละลายพอลิเมอร์ตัวอย่างผ่าน Sintered glass funnel (0.16-0.40 μm) วัดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ตัวอย่างเจือจาง 5 ความเข้มข้น โดยใช้ Ubbelohde viscometer ที่มีขนาด Capillary 0.53 mm (ชนิด Type 531 01/0a) ที่อุณหภูมิ 30°C ด้วยเครื่อง Viscometer (Processor viscosity system; (PVS1), LAUDA) คำนวณ $\bar{M}_v$ จาก Mark-Houwink equation ดังแสดงในสมการ (3)

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad \dots(3)$$

เมื่อ $K = 3.46 \times 10^{-5} \text{ dl/g}$
 $a = 0.863$