บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. พอลิสไตรีนบิวทาไดอีนสไตรีน (Poly (styrene-butadiene-styrene), SBS, Calprene 500®) ซึ่งมีอัตราส่วนของ บิวทาไดอีน/สไตรีน ในอัตราส่วน 70/30 มีค่าดัชนีการไหล 5 g/10 min ค่าความถ่วงจำเพาะ 0.94 g/cm^3 ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท BEHN MEYER Chemical (ประเทศไทย) จำกัด

2. เฮกซะเดกซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Hexadecyltrimethylammonium bromide หรือ Centrimonium bromide, $C_{19}H_{42}BrN$) บริษัท ACROS ORGANICS เกรดวิเคราะห์

3. มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT ชื่อทางการค้า Mac gel®) บริษัท Thai Nippon Chemical Industry

4. โทลูอีน (Toluene, $C_6H_5CH_3$) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

5. ไซลีน (Xylene, $C_6H_4(CH_3)_2$) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

6. คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene, C_6H_5Cl) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

7. เฮกเซน (Hexane, $CH_3(CH_2)_4CH_3$) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

8. เบนซีน (Benzene, C_6H_6) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

9. ออโธไดคลอโรเบนซีน (o-dichlorobenzene, $C_6H_4Cl_2$) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

10. ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate, $AgNO_3$) บริษัท CARLO ERBA เกรดวิเคราะห์

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractrometer, XRD) บริษัท Bruker FG รุ่น D8 Advance

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM/EDS) บริษัท JEOL รุ่น JSM-5800LV

3. เครื่องวิเคราะห์เทอร์มัลกราวิเมทริก (Thermogravimetric analyze, TGA) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1 TGA

4. เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer, FTIR) บริษัท Perkin Elmer รุ่น FTIR Spectrum GX

ความยาวคลื่น : 4000-400 cm^{-1}

5. เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine)
6. เครื่องวัดการซึมผ่านอากาศตามมาตรฐาน ASTM D 1434
   (ได้รับความอนุเคราะห์จาก รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย)
7. เครื่องกรองลดความดัน บริษัท Buchi รุ่น B-169
8. เครื่องวัดความเป็นกรดด่าง (pH meter) บริษัท Denver Instrument รุ่น 225
9. เครื่องอัลตราโซนิค บริษัท Fisher Scientific Worldwide รุ่น ULTRAsonik
10. เครื่องชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท Denver Instrument รุ่น TC-254
11. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น (Hot plate) บริษัท Fisher Scientific
12. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven) บริษัท Fisher Scientific รุ่น 282A
13. ตู้อบ (Oven) บริษัท Fisher Scientific รุ่น Isoterm
14. ใบพัดปั่นกวนพร้อมมอเตอร์ บริษัท IKA LABOR TECNIK STAUFEN รุ่น EURO-ST B
15. แม่พิมพ์กระจกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11 cm
16. บริภัณฑ์เครื่องแก้ว
17. กล่องพลาสติกขนาด 16 x 22 x 12 cm^3
18. โกร่งบดสาร
19. ไมโครมิเตอร์
20. เวอร์เนียร์
21. ตู้ดูดความชื้น

3.3 การเตรียมวัตถุดิบในการเตรียมชิ้นงานตัวอย่าง

3.3.1 การดัดแปรโครงสร้างของ MMT

1) ชั่ง MMT เติมน้ำกลั่นในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MMT:น้ำกลั่นเป็น 1:250

2) เตรียมสารละลายของเฮกซะเดกซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (HTAB) ในน้ำกลั่นเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร

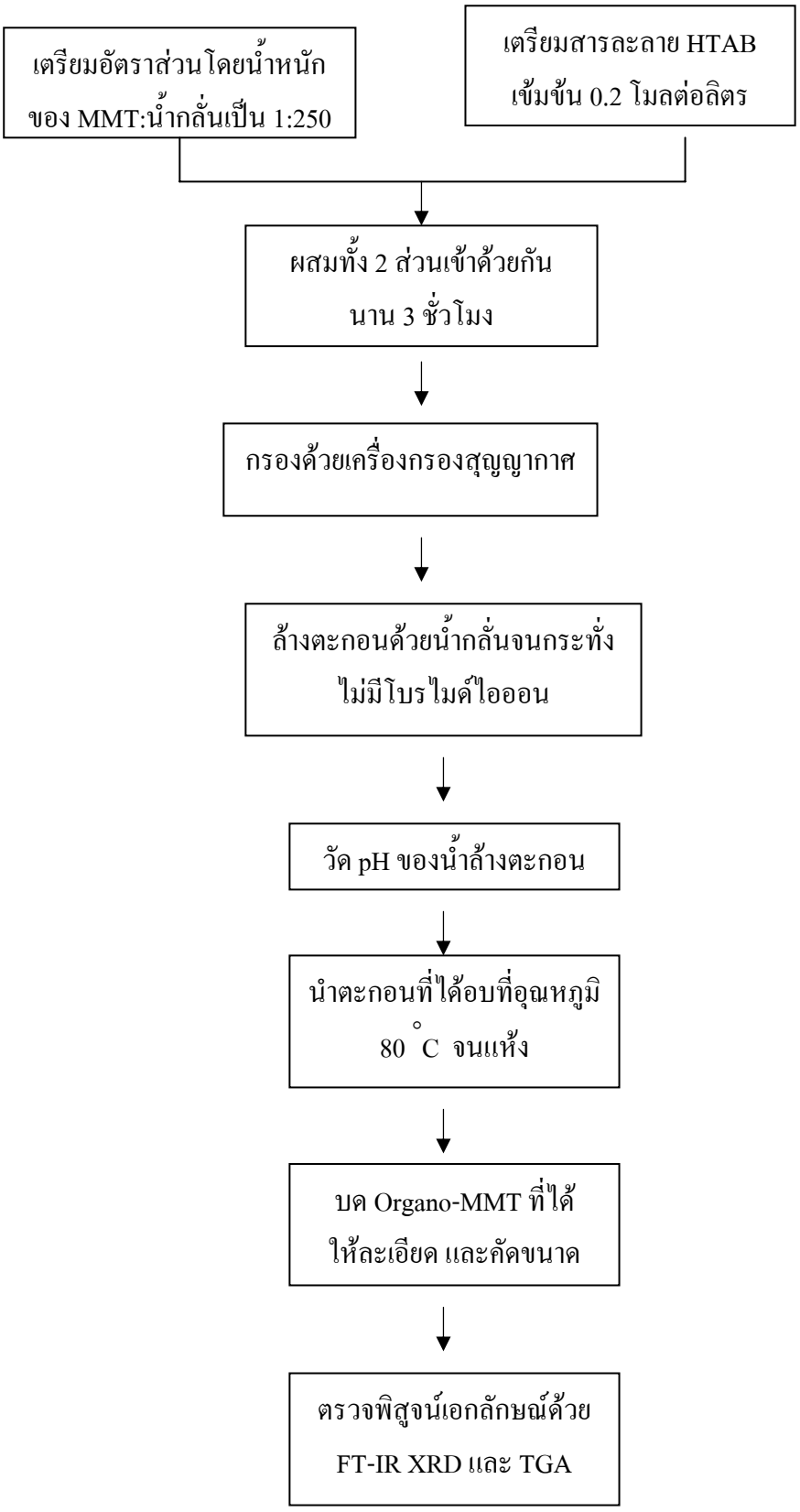
3) ผสมสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 2 ลงไป ในสารแขวนลอยในข้อ 1 ผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4) กรองสารที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองลดความดัน ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งไม่มี-โบรไมด์ไอออน (ทดสอบโดยการหยดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.1% ลงในน้ำล้างตะกอน)

5) วัดค่าความเป็นกรดด่างของน้ำล้างตะกอนสุดท้าย

6) นำตะกอนที่ได้อบที่อุณหภูมิ 80 $^{\circ}$C จนแห้ง แล้วนำตะกอนที่ได้ไปบดด้วยโกร่งบดสาร คัดขนาดด้วยตะแกรงร่อนขนาด 400 เมช

นำ Organo-MMT ที่ผ่านการดัดแปรโครงสร้างแล้วไปทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR XRD และ TGA



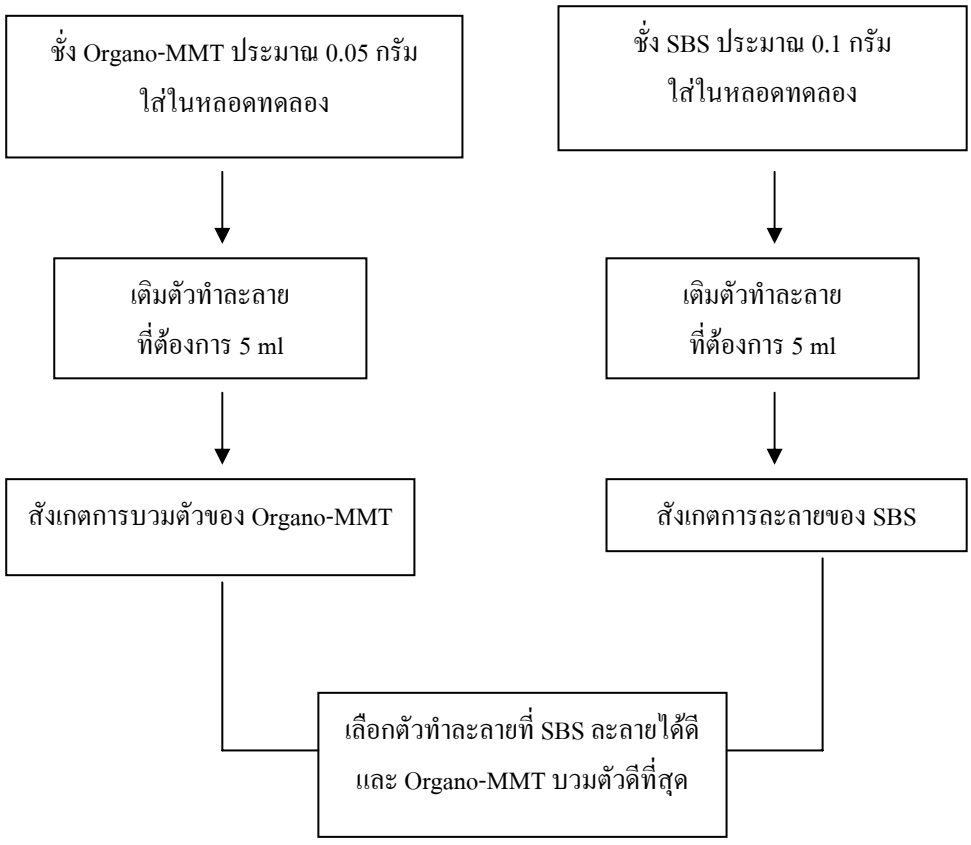
รูปที่ 3.1 แผนงานการดัดแปรโครงสร้างของ MMT

3.3.2 การหาตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับ SBS และ Organo-MMT ในการเตรียมวัสดุประกอบ

ตัวทำละลายที่นำมาพิจารณา ได้แก่ ไซลีน, เฮกเซน, โทลูอีน, ออโธคลอโรเบนซีน, เบนซีน และคลอโรเบนซีน

ขั้นตอนการหาตัวทำละลายมีดังนี้

1. ใส่ Organo-MMT ประมาณ 0.05 กรัมลงในหลอดทดลอง เติมตัวทำละลายต่างๆ ทีละ 1 ชนิด ปริมาตร 5 ml ลงในหลอดทดลอง สังเกตตัวทำละลายที่ทำให้ Organo-MMT เกิดการบวมตัวและมีเสถียรภาพมากที่สุด (จะไม่ตกตะกอนลงมาเมื่อตั้งทิ้งไว้)
2. ชั่ง SBS ประมาณ 0.1 กรัม แล้วเติมตัวทำละลายประมาณ 5 ml ลงไปในหลอดทดลอง ทีละ 1 ชนิดสังเกตตัวทำละลายที่ทำให้พอลิเมอร์ละลายดีที่สุด
3. เลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมเพื่อเตรียม SBS/Organo-MMT เป็นวัสดุประกอบต่อไป



รูปที่ 3.2 แผนงานแสดงขั้นตอนการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

3.3.3 การเตรียมวัสดุประกอบ SBS/Organo-MMT

1) แช่ SBS 20 กรัมในไซลีน 50 ml เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2) ชั่ง Organo-MMT ปริมาณ 0.25, 0.5, 1, 3 และ 5% โดยน้ำหนักของ SBS แล้วค่อยๆ เติมลงในบีกเกอร์ที่มี ไซลีน 50 ml โดยทำการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กประมาณ 20 นาที แล้วให้แรงด้วยเครื่องอัลตราโซนิคนาน 1 ชั่วโมง

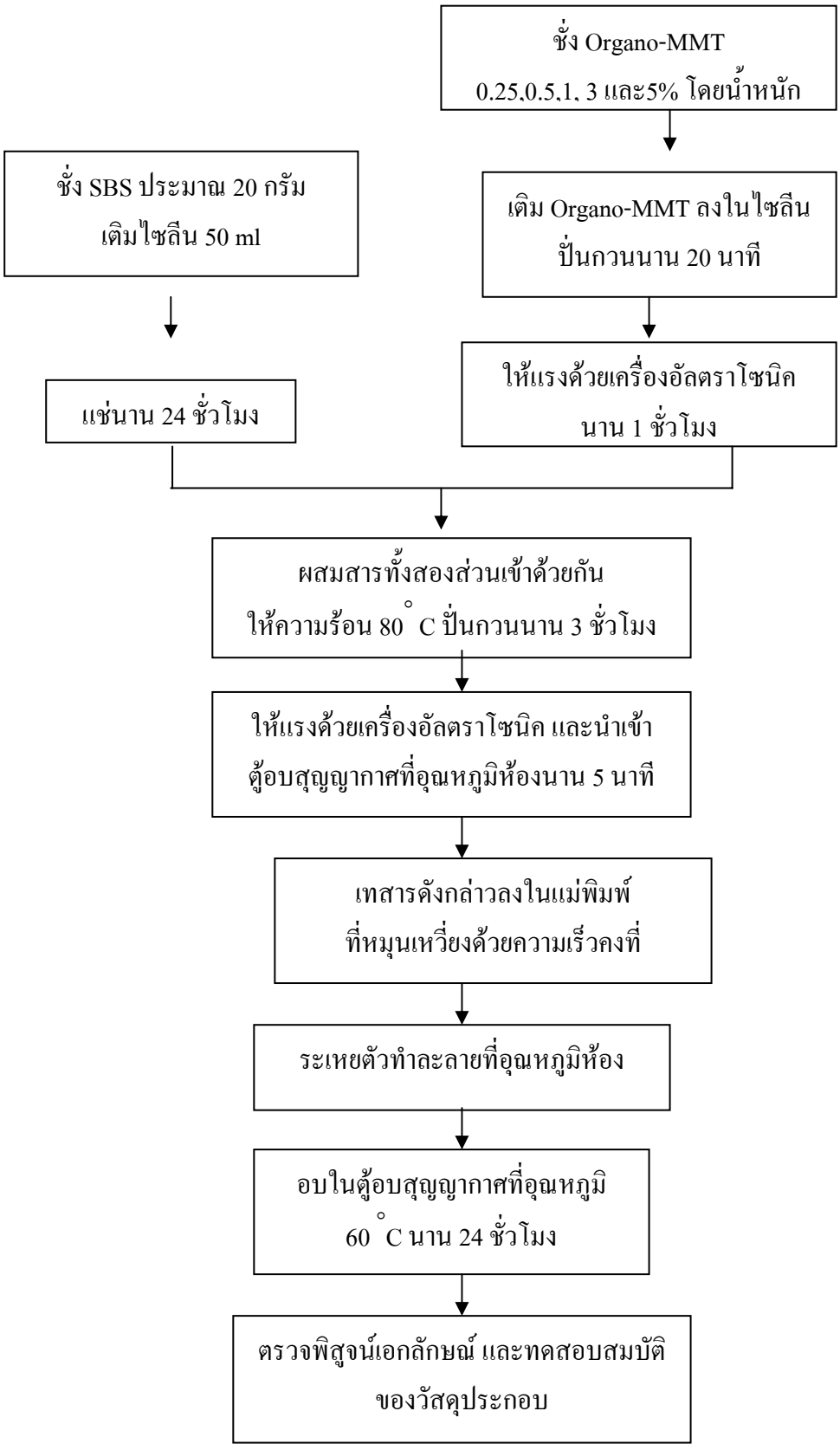
3) เติมสารแขวนลอยของ Organo-MMT ในข้อ 2 ลงในสารละลายพอลิเมอร์ข้อ 1 จากนั้นให้ความร้อน 80 $^{\circ}$C และปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนเชิงกลเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4). นำไปกำจัดฟองอากาศด้วยเครื่องอัลตราโซนิคนาน 30 นาที และนำเข้าตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 นาที

5). นำสารละลายดังกล่าวไปขึ้นรูป โดยการเทลงในแม่พิมพ์กระจกที่หมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วคงที่ และระเหยตัวทำละลายที่อุณหภูมิห้องจนได้ฟิล์มของ SBS/Organo-MMT ที่มีความหนา 55±5 ไมโครเมตร

6). นำฟิล์มดังกล่าวไปอบด้วยตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 $^{\circ}$C นาน 24 ชั่วโมง

7). นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปตรวจพิสูจน์ด้วย XRD, TGA, SEM/EDX, ทดสอบสมบัติเชิงกลและวัดการซึมผ่านของอากาศเบื้องต้นต่อไป



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุประกอบนาโน SBS/Organo-MMT

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติของแผ่นฟิล์ม

3.4.1 การวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ MMT และ Organo-MMT จะเตรียมตัวอย่างแบบผงและวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง XRD โดยใช้มุม 2θ เริ่มต้นตั้งแต่ 1° ถึง 30° Step 0.040° Step time 0.5 วินาที ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25° C

สำหรับฟิล์มวัสดุประกอบเตรียมชิ้นงานโดยตัดแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้เป็นรูปสี่เหลี่ยมจตุรัสขนาด 1 x 1 นิ้ว นำไปวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง XRD โดยใช้มุม 2θ เริ่มต้นตั้งแต่ 1° ถึง 10° Step 0.04° Step time 5 วินาที ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25° C

3.4.2 สัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของอนุภาค Organo-MMT ด้วยเครื่อง SEM/EDX

เตรียมชิ้นงานโดยการนำฟิล์มวัสดุประกอบแช่ในไนโตรเจนเหลว แล้วหักชิ้นงานภายใต้ไนโตรเจนเหลวเพื่อสังเกตลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นงาน ด้วยเครื่อง SEM/EDX

3.4.3 สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง TEM

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลกตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของวัสดุประกอบนาโน SBS/1% Organo-MMT ทำได้โดยการเจือจางสารละลายของ SBS/1% Organo-MMT แล้วนำไปหยดลงบน Copper grid ที่หมุนเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 2000 rpm

3.4.4 สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA

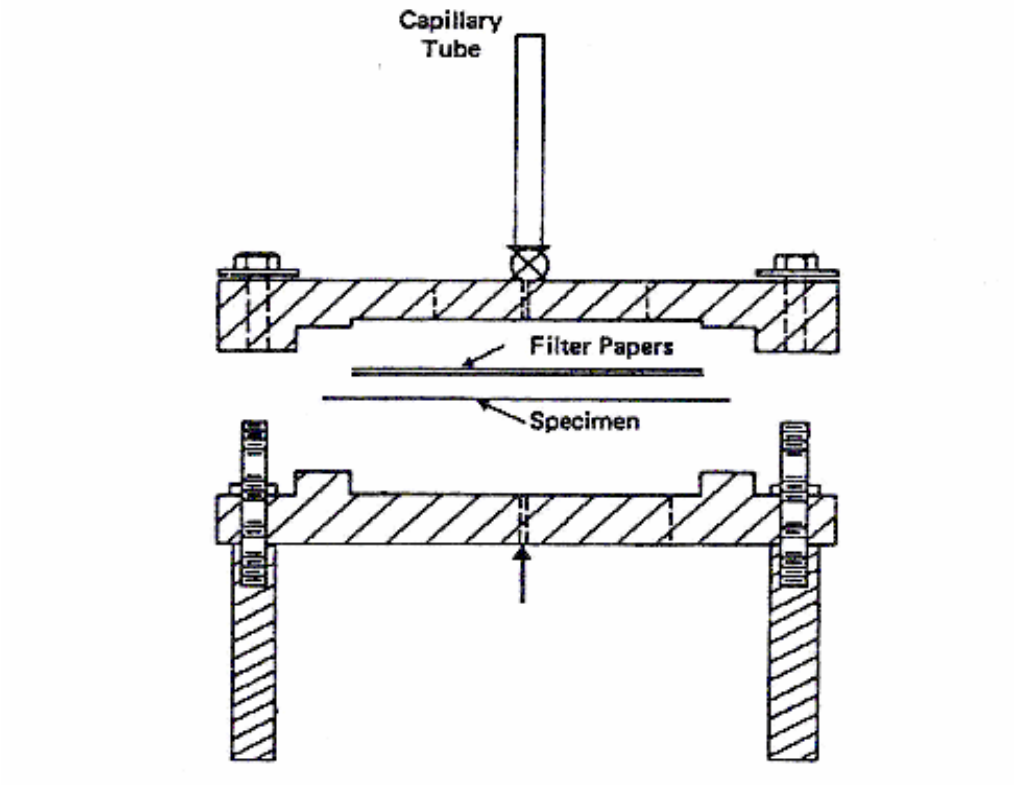
ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างละเอียดถึงทศนิยม 4 ตำแหน่งประมาณ 20 mg ให้ความร้อนที่อุณหภูมิเริ่มต้น 50° C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10° C/min จนถึงอุณหภูมิสูงสุดคือ 800° C และภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาหาค่าอุณหภูมิเริ่มการสลายตัวเนื่องจากความร้อนและอุณหภูมิสลายตัวเนื่องจากความร้อน และทำการวัดภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ในอัตราเร็วของ Air zero 40 cm^3/min ภายใต้สภาวะเดิมเพื่อหาปริมาณของ HTAB ใน Organo-MMT

3.4.5 สมบัติการรับแรงดึง

นำฟิล์มตัวอย่างที่ได้มาตัดเป็นรูปดัมเบลล์ ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล-อเนกประสงค์ (Universal testing machine) ใช้ Load cell ขนาด 100 N ความเร็วในการดึง 500 mm/min ระยะจับของชิ้นงาน (Guage length) 20 mm ที่อุณหภูมิห้อง 25° C เพื่อหาค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดคราก (Tensile yield strength) ค่ามอดุลัสของยัง (Young's modulus) ที่เปอร์เซนต์การดึงยืดเท่ากับ 100 และ 300 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break)

3.4.6 ทดสอบการซึมผ่านของอากาศ

การทดสอบการซึมผ่านของอากาศตามมาตรฐาน ASTM D 1434 วิธี V (Procedure V) เป็นการหาปริมาตรของอากาศที่แพร่ผ่านผิวฟิล์มด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง ซึ่งอากาศจะแพร่ผ่านฟิล์มได้มากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับสมบัติการซึมผ่านก๊าซของฟิล์มตัวอย่างแต่ละชนิด โดยในการทดสอบทำการประกบฟิล์มด้วย o-ring ทั้งสองด้านของแผ่นฟิล์ม (ดังแสดงในรูปที่ 3.4) โดยที่ด้านหนึ่งของแผ่นฟิล์มจะต่อเข้ากับหลอดแคพริลารี (Capillary tube) ที่ภายในบรรจุไอโซโพรพานอลอยู่ โดยมีการวางกระดาษกรองด้านบนของฟิล์มด้านที่ต่อกับหลอดแคพริลารี เพื่อป้องกันการพองของฟิล์มตัวอย่างเมื่อได้รับแรงดันอากาศ และอีกด้านหนึ่งของแผ่นฟิล์มต่อเข้ากับอากาศที่ผ่านเข้ามาด้วยความดัน 1 บรรยากาศ รวมกับความดันบรรยากาศ 1 บรรยากาศ ทำให้ความดันของอากาศที่แพร่ผ่านแผ่นฟิล์มเท่ากับ 2 บรรยากาศ ความดันของทั้งสองด้านของแผ่นฟิล์มจึงมีความแตกต่างกัน ทำให้ก๊าซที่แพร่ผ่านแผ่นฟิล์มเข้าสู่หลอดแคพริลารี ส่งผลให้ระดับความสูงของไอโซโพรพานอลในหลอดแคพริลารีสูงขึ้น จากนั้นทำการวัดระยะทางที่ไอโซโพรพานอลเคลื่อนที่ได้เทียบกับเวลา โดยให้ระยะทางการเคลื่อนที่ของไอโซโพรพานอลเป็นค่าคงที่ และวัดเวลาที่เปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 3.4 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบการแพร่ผ่านของอากาศตามมาตรฐาน ASTM D 1434

จากนั้นนำระยะทางที่ไอโซโพรพานอลเคลื่อนที่กับเวลามาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความสูงของไอโซโพรพานอลที่ถูกก๊าซดันขึ้นไปกับเวลา ซึ่งความชันของก๊าซ (dh/dt) นำไปใช้ในการคำนวณอัตราการซึมผ่านของก๊าซ (Gas transmission rate, GTR) ได้ดังสมการที่ 1

$$\text{Gas transmission rate (GTR)} = \frac{Q}{A \times t \times \Delta p} \tag{3.1}$$

เมื่อ Q = ปริมาณก๊าซที่ผ่านชิ้นงานตัวอย่าง

A = พื้นที่ตัวอย่าง

t = เวลา

โดยที่ ปริมาณก๊าซที่ผ่านชิ้นงานตัวอย่าง เท่ากับ ปริมาณของของเหลวที่อยู่ในหลอดแคพริลารี (Capillary tube) คูณด้วยความสูงของของเหลวในหลอด ดังนั้นจะได้ว่า

$$Q = A_1 \text{ x } h \tag{3.2}$$

เมื่อ A_1 = พื้นที่หน้าตัดของหลอดแคพริลารี (Capillary tube)

h = ความสูงของระดับของเหลว

เมื่อแทน Q ในสมการที่ (1) จะได้

$$\text{Gas transmission rate (GTR)} = \frac{A_1 \times h}{A \times \Delta p \times t} \tag{3.3}$$

ให้ h/t คือค่าความชันที่ได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของระดับความสูงของของเหลวที่ถูกก๊าซดันขึ้นไปกับเวลา แทนค่าในสมการที่ (3) จะได้

$$\text{Gas transmission rate (GTR)} = \frac{A_1}{A \times \Delta p} \times slope \tag{3.4}$$

และใช้สมการดังกล่าวในการคำนวณค่าการซึมผ่านของก๊าซต่อไป

สำหรับตัวอย่างฟิล์มที่ใช้ในการวัดการซึมผ่านของอากาศควรมีความหนาใกล้เคียงกัน และเก็บในตู้ดูดความชื้นอย่างน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตัดฟิล์มตัวอย่างให้มีขนาดประมาณ 4x4 เซนติเมตร แล้วนำฟิล์มดังกล่าวไปวัดระยะทางการเคลื่อนที่กับเวลา ข้อมูลที่ได้นำไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์และหาค่าความชัน โดยความชันของกราฟมีค่าเท่ากับระยะทางต่อเวลา แล้วนำค่าความชันที่ได้คูณด้วยความหนาของฟิล์มตัวอย่างเพื่อทำการปรับค่า (Normalize slope) ก่อนนำมาใช้เปรียบเทียบการซึมผ่านของอากาศ

3.4.7 การวัดการส่องผ่านของรังสียูวี-วิสซิเบิล

เลือกฟิล์มวัสดุประกอบนาโนที่มีความหนาใกล้เคียงกันมากที่สุด แล้วตัดให้มีขนาดประมาณ 2.5 x 3 cm จากนั้นนำไปวัดการส่องผ่านรังสียูวีด้วยเครื่อง UV-Visible โดยทำการวัดตั้งแต่ความยาวคลื่นเท่ากับ 190 nm ถึง 1000 nm บันทึกเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของรังสี