

บทที่ 4

ผลและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากยางธรรมชาติ

จากการตัดสลายสายโซ่ของยางธรรมชาติเพื่อเตรียมเป็นยางธรรมชาติเหลวโดยการใช้อนุพันธ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และโคบอลต์อะซีติลอะซีโตนที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง นำน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวโดยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC) ได้ข้อมูล แสดงดังตาราง 4.1

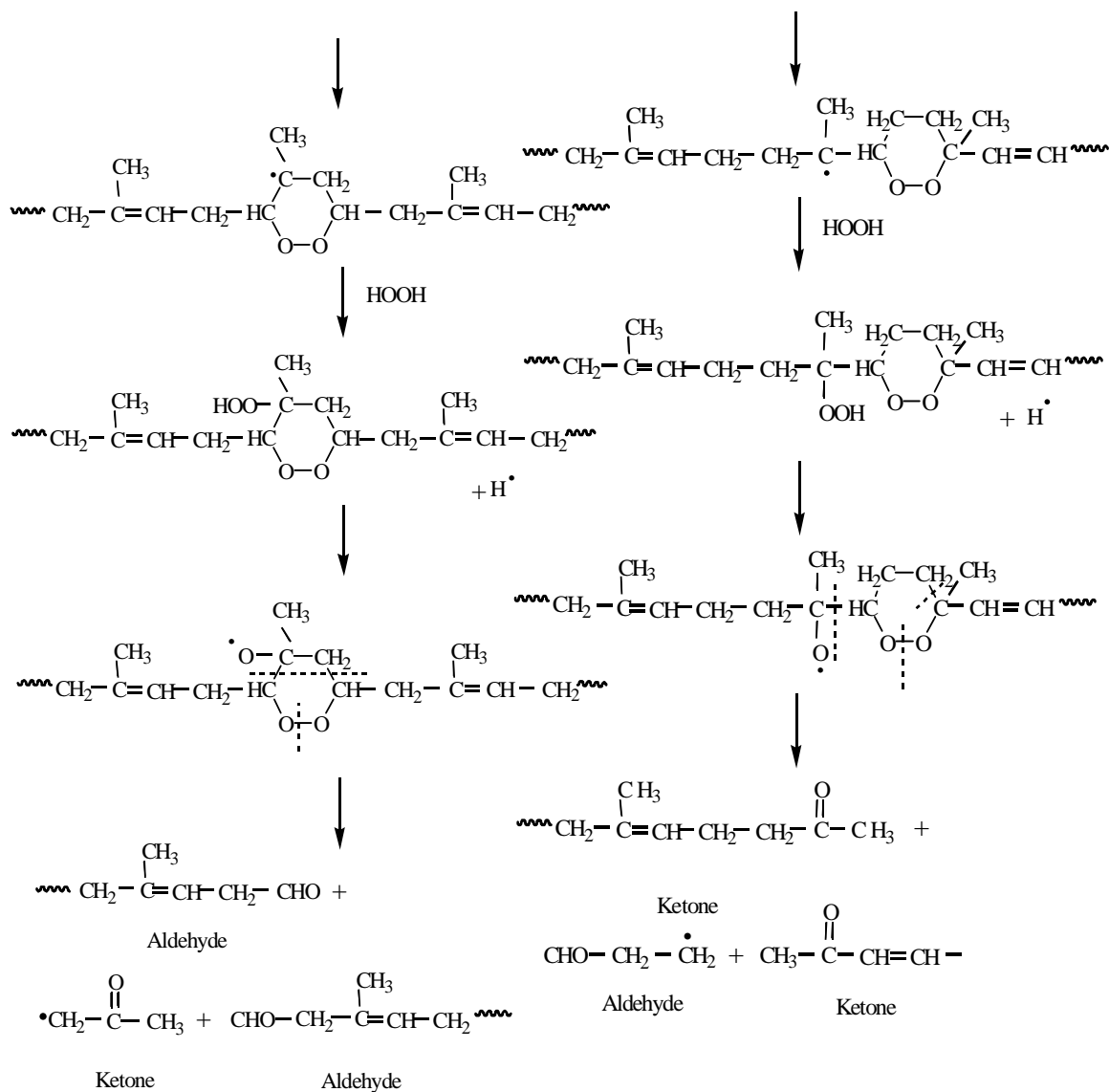
ตาราง 4.1 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลวที่ตรวจวัดด้วยเครื่อง GPC

Sample	\overline{M}_n	\overline{M}_w
ยางธรรมชาติ (NR)	412,300	2,833,380
ยางธรรมชาติเหลว (LNR)	19,700	56,980

\overline{M}_w : weight-average molecular weight

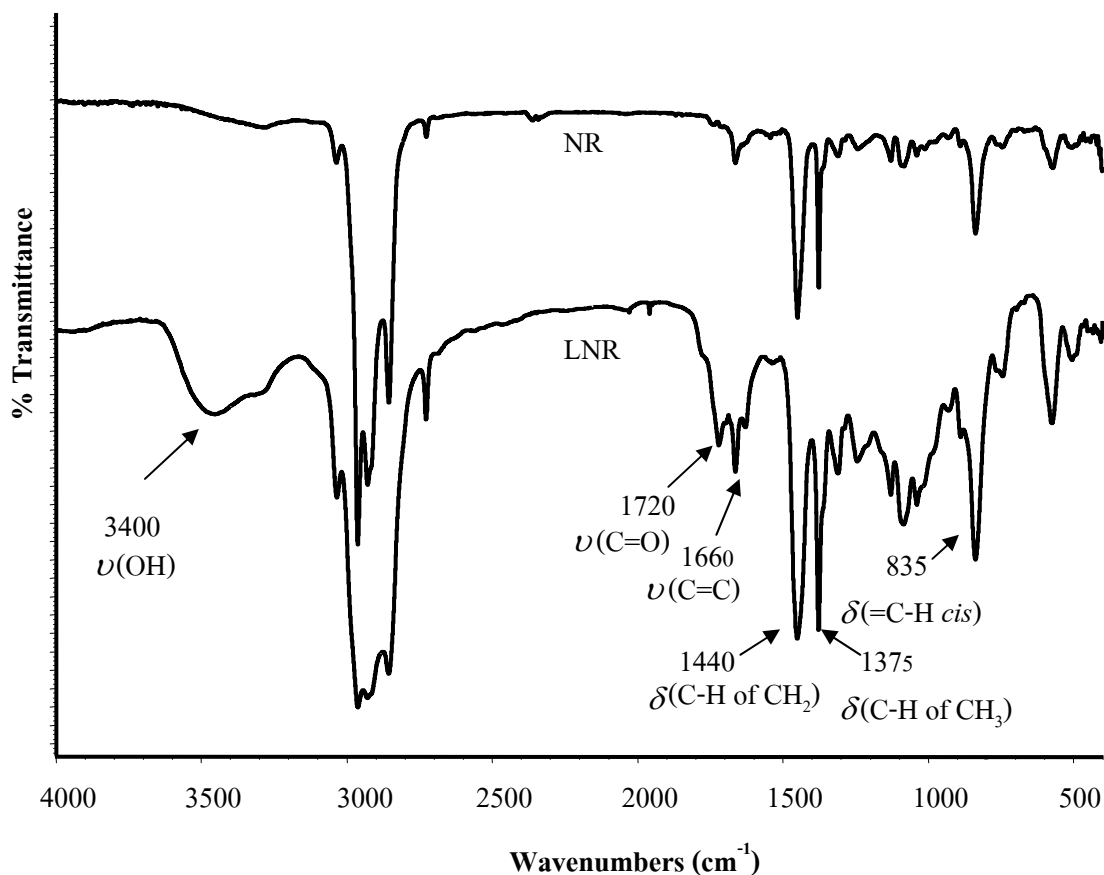
\overline{M}_n : number-average molecular weight

จากตาราง 4.1 เห็นได้ว่า \overline{M}_n และ \overline{M}_w ของยางธรรมชาติเหลวลดลงเหลือ 19,700 และ 56,980 เมื่อเทียบกับ \overline{M}_n และ \overline{M}_w ของยางธรรมชาติก่อนผ่านกระบวนการตัดสลายสายโซ่ซึ่งมีค่าเท่ากับ 412,300 และ 2,833,380 เกิดจากปฏิกิริยาการตัดสลายภายในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวตัดสลายสายโซ่ โดยอนุมูลอิสระปฏิกิริยาเริ่มจากเมื่อได้รับความร้อนโคบอลต์อะซีติลอะซีโตน ส่วนที่เป็นโลหะไอออน (Co^{2+}) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวโดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ แล้วเกิดเป็นอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($HOO\cdot$) ดังสมการ (1) และ (2) ซึ่งทำหน้าที่ดึงโปรตอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติ ทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ (Shelton, 1971) ปฏิกิริยาดำเนินภายใต้สภาวะแก๊สออกซิเจน ทำให้ออกซิเจนไปจับอยู่บนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติตรงตำแหน่งที่เกิดเป็นอนุมูลอิสระ และสามารถเกิดโครงสร้างเป็นวง และเมื่อผ่านการ



รูปที่ 4.1 กลไกปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์อะซิโตน (Shelton, 1971)

จากการนำยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเหลว พิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ปรากฏสเปกตรัม และ Vibration modes ที่สำคัญของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเหลว แสดงดังรูปที่ 4.2 และตาราง 4.2 ตามลำดับ

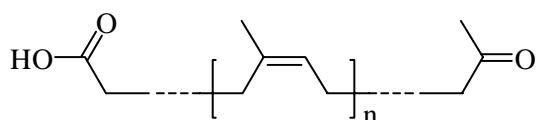


รูปที่ 4.2 IR spectrum ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลว

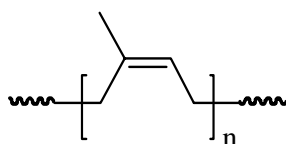
ตาราง 4.2 Wavenumber และ Vibration modes ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลว

NR		LNR	
Wavenumbers (cm^{-1})	Vibration modes	Wavenumbers (cm^{-1})	Vibration modes
1660	C=C stretching	3400	-OH stretching
1440	C-H bending of CH_2	1720	C=O stretching
1375	C-H bending of CH_3	1660	C=C stretching
835	C-H wagging of isoprene unit	1440	C-H bending of CH_2
		1375	C-H bending of CH_3
		835	C-H wagging of isoprene unit

จาก FTIR สเปกตรัมปรากฏเลขคลื่นที่ 1660, 1720 และ 3400 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของ C=C, C=O และ OH แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวมีหมู่ฟังก์ชันของ พันธะคู่, คาร์บอนิล และไฮดรอกซิล ตามลำดับ คาดว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้ เป็นดังนี้



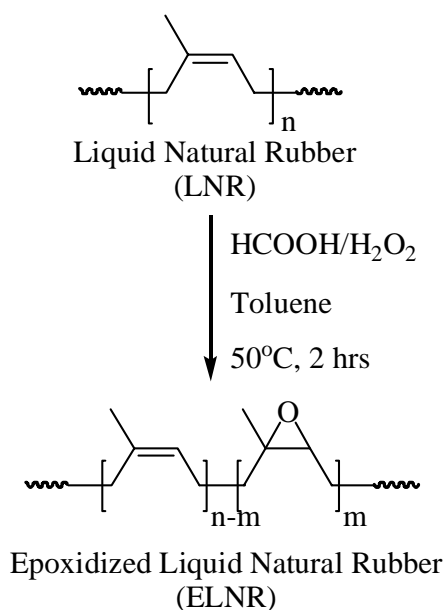
อย่างไรก็ตามเพื่อความสะดวกในการเขียนปฏิกิริยาในขั้นตอนต่าง ๆ จะแสดงเฉพาะส่วนไอโซพรีนเท่านั้น ดังโครงสร้าง

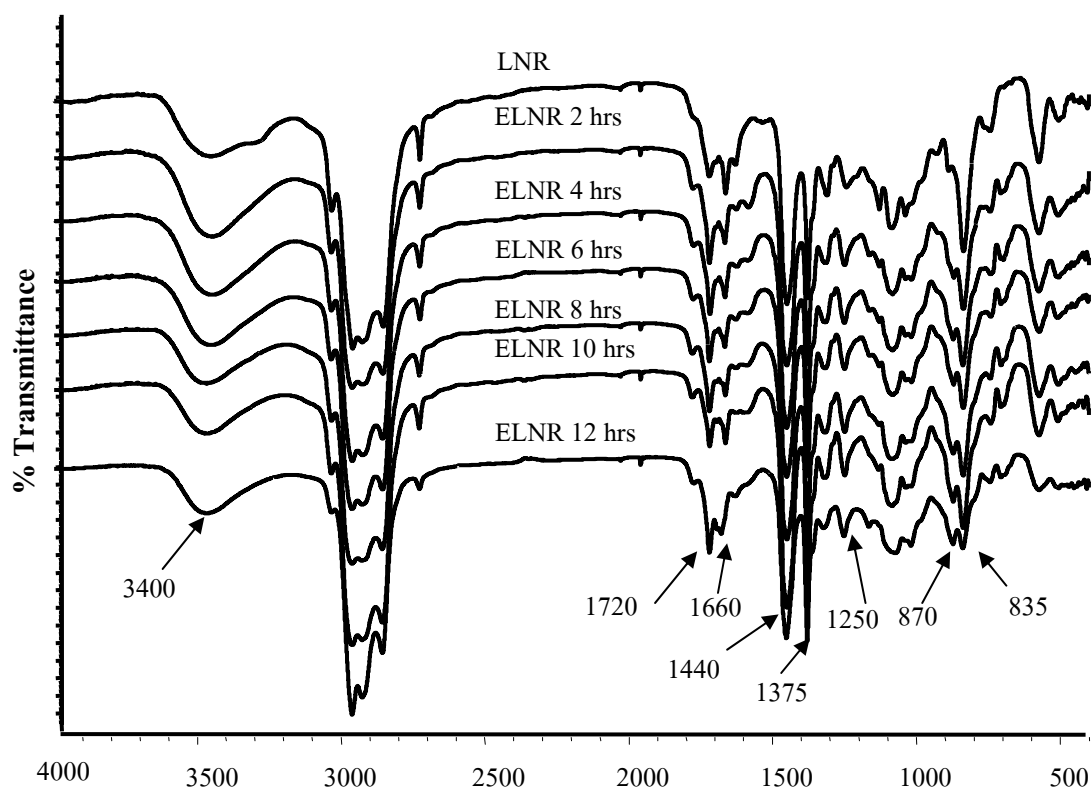


4.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว

ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์เตรียมจากยางธรรมชาติเหลว ปรากฏสเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ ดังตาราง 4.3

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว แสดงได้ดังนี้





รูปที่ 4.3 IR spectra ของยารวมชาติเหลวอีพอกไซด์ ที่เวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.3 เห็นได้ว่าสเปกตรัม ของยารวมชาติเหลวอีพอกไซด์ที่เวลาต่างๆ จะปรากฏหมู่ฟังก์ชัน ของวงแหวนอีพอกไซด์ ที่เลขคลื่น 870 และ 1250 cm^{-1} เพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับยารวมชาติเหลว แสดงให้เห็นว่าหลังจากการทำปฏิกิริยาระหว่างยารวมชาติเหลวกับกรดเปอร์ฟอร์มิกจะเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ซึ่งจะปรากฏพีคของวงแหวนอีพอกไซด์ขึ้น

เมื่อคำนวณหาร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์จาก FTIR spectrum โดยใช้ค่า ความสูงของพีคที่ได้จากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ 870 cm^{-1} (*cis*-epoxy) และ 835 cm^{-1} (*cis*-double bond) คำนวณค่า Absorbance ratio (Ar) เพื่อหาร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ของยารวมชาติเหลวอีพอกไซด์ที่เวลาต่างๆ ได้ดังนี้ (Davey and Loadman, 1984)

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{870} + a_{835}}$$

โดย Ar = Absorbance ratio

a_{870} = ค่าความสูงของพีคของยารวมชาติอีพอกไซด์ที่ 870 cm^{-1}

a_{835} = ค่าความสูงพีคของยารวมชาติอีพอกไซด์ที่ 835 cm^{-1}

ตาราง 4.3 Wavenumber และ Vibration modes ของยางธรรมชาติเหลว และยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์

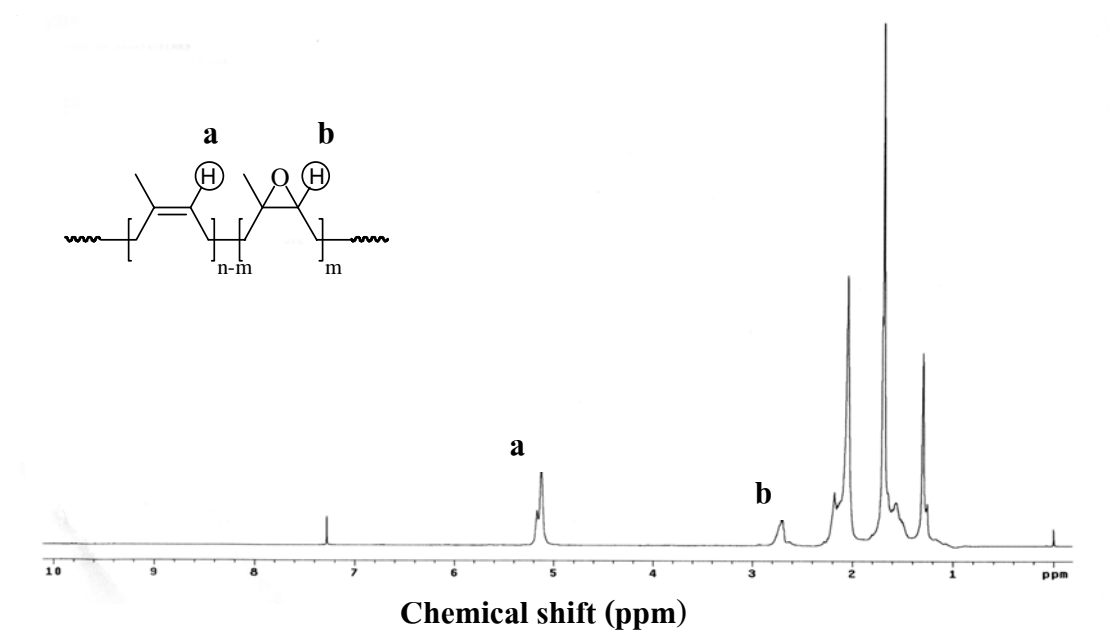
LNR		ELNR	
Wavenumbers (cm^{-1})	Vibration modes	Wavenumbers (cm^{-1})	Vibration modes
3400	-OH stretching	3400	OH stretching
1720	C=O stretching	1720	C=O stretching
1660	C= C stretching	1660	C= C stretching
1440	C-H bending of CH_2	1440	C-H bending of CH_2
1375	C-H bending of CH_3	1375	C-H bending of CH_3
835	C-H wagging of isoprene unit	1251	Epoxide symmetric stretching
		870	Epoxide asymmetric stretching
		835	C-H wagging of isoprene unit

จากการหาปริมาณร้อยละโดยโมลของพอกไซค์ของยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์ที่เวลา 2 , 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ดังตาราง 4.4 จะเห็นได้ว่าร้อยละโดยโมลของพอกไซค์ของยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์ เท่ากับ 23, 25, 26, 27, 27 และ 28 ที่เวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ แสดงว่าที่เวลาการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ร้อยละโดยโมลของพอกไซค์ก็จะจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย

ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีของยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ปรากฏสเปกตรัม แสดงดังรูปที่ 4.4

ตาราง 4.4 ร้อยละโดยโมลของไอโซเมอร์ของยางธรรมชาติเหลวไอพอกไซค์ที่เวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง โดยเทคนิค FT-IR

เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละโดยโมลของไอโซเมอร์
2	23
4	25
6	26
8	27
10	27
12	28



รูปที่ 4.4 สัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ ของ ELNR ที่เตรียมจาก LNR และ $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ อุณหภูมิ 50°C เวลา 2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.4 ปรากฏสัญญาณที่ 5.14 ppm (Olefinic proton) สำหรับของยางไอพอกไซค์เดซัน ปรากฏที่สัญญาณ 2.70 ppm (Proton adjacent to epoxide ring) ซึ่งเกิดจากโปรตอนที่เกาะอยู่กับวงออกซิเรน ทำให้เกิดการซ้อนทับกันบางส่วนในการเรโซแนนซ์ของหมู่เมทิล สามารถคำนวณหา ร้อยละโดยโมลของไอโซเมอร์จากพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณ โปรตอนของ และ Olefinic proton (Burfield *et al.*, 1983

$$\text{Mol\%epoxy} = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}} \times 100$$

$A_{2.70}$ = Integration area สัญญาณที่ 2.70 ppm (Proton adjacent to epoxide ring)

$A_{5.14}$ = Integration area สัญญาณที่ 5.14 ppm (Olefinic proton)

จากผลการคำนวณสามารถแสดงร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ที่เวลา 2, 6, 10 และ 12 ชั่วโมงดังตาราง 4.5

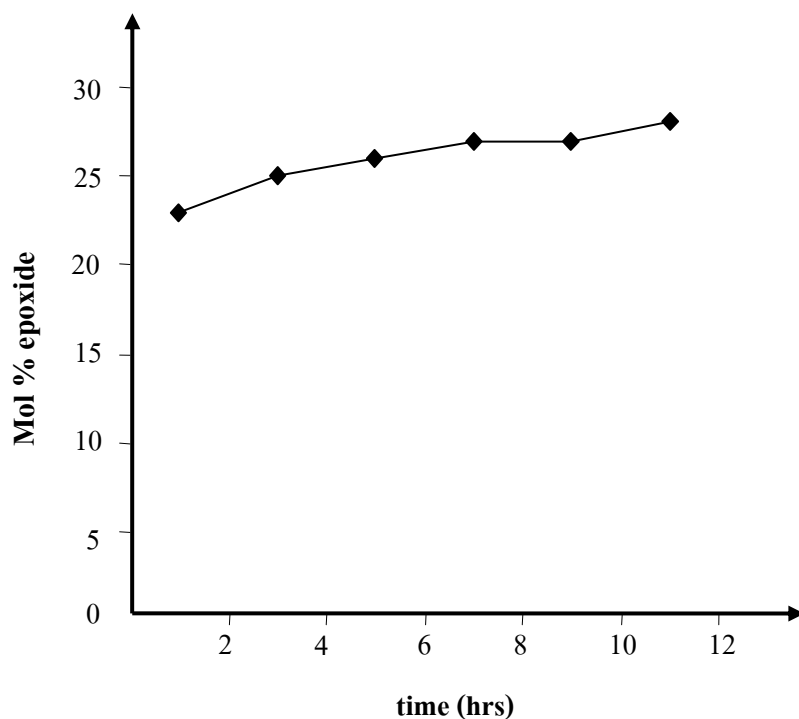
ตาราง 4.5 ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ ที่เวลา 2, 6, 10 และ 12 ชั่วโมง โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์
2	25
6	29
10	29
12	28

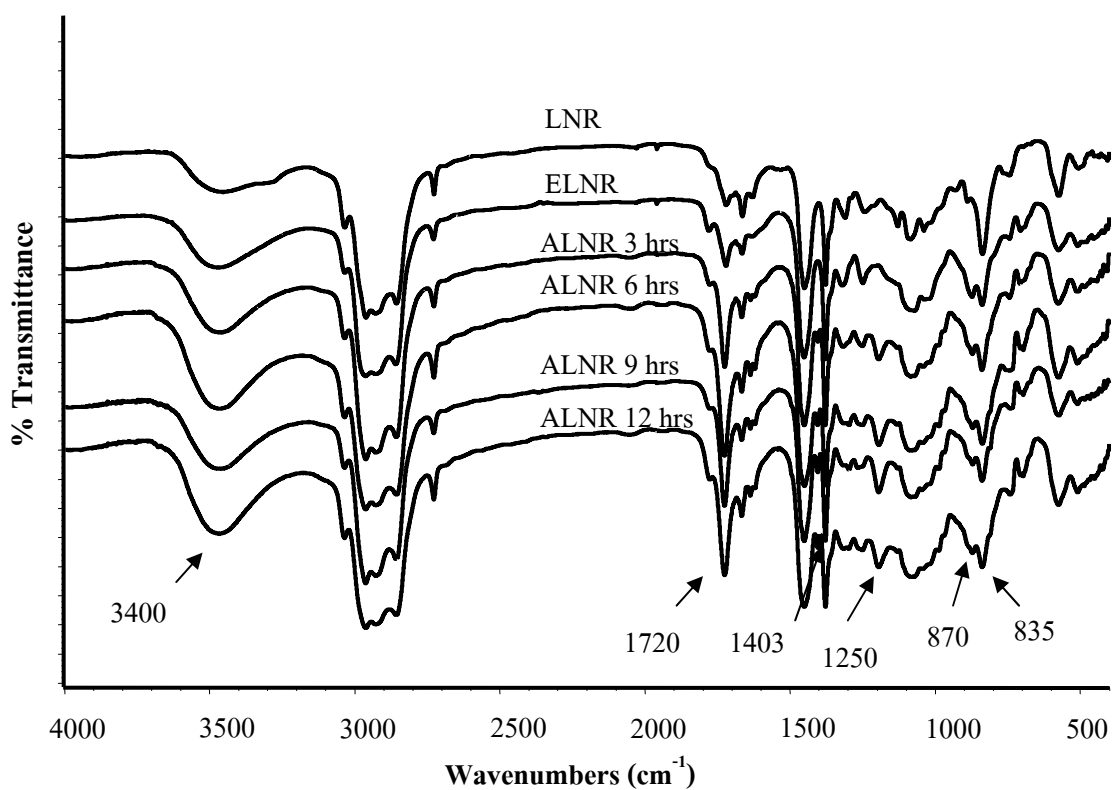
จากตาราง 4.4 ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์เท่ากับ 25, 29, 29 และ 28 ที่เวลา 2, 6, 10, และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งได้ผลใกล้เคียงกับรายงานผลการวิจัยของ Phinyocheep and Duangthong (2000) จากขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ได้ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ในช่วง 22-25 และจากผลการทดลองเห็นได้ว่า แนวโน้มร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 2 ถึง 12 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.5

4.3 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรดอะคริลิก

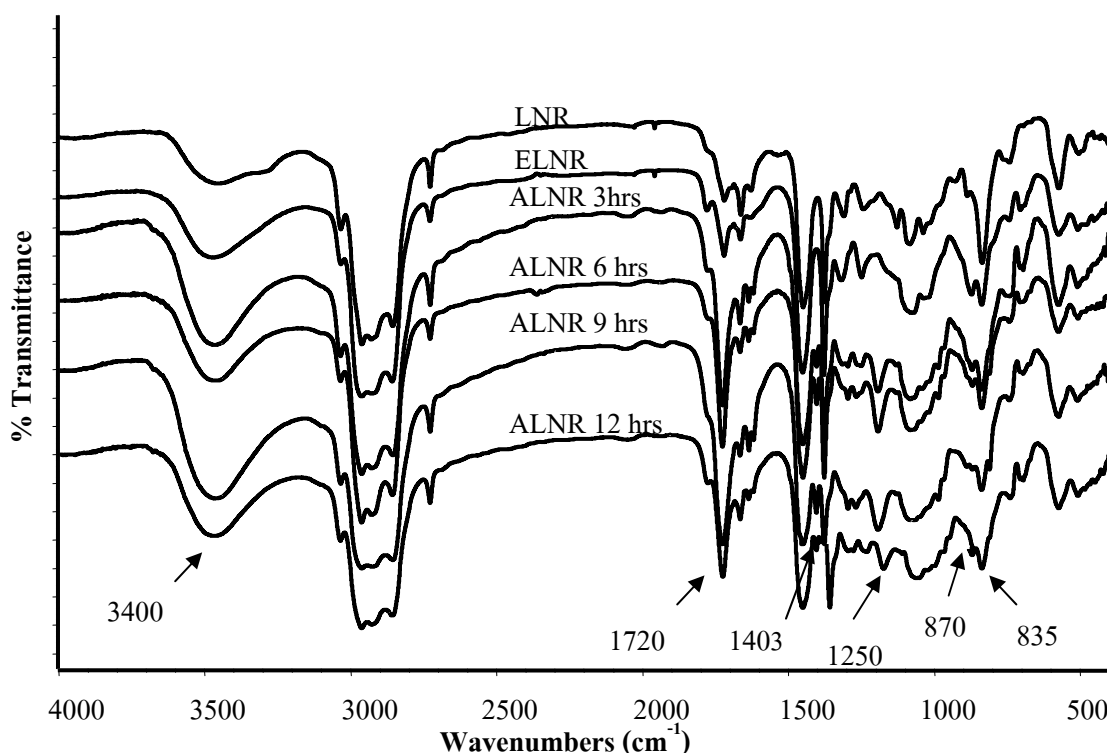
จากการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรดอะคริลิก (ในปริมาณสัดส่วน 1: 2 โดยน้ำหนัก) แสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยมวลของเอพอกไซด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา



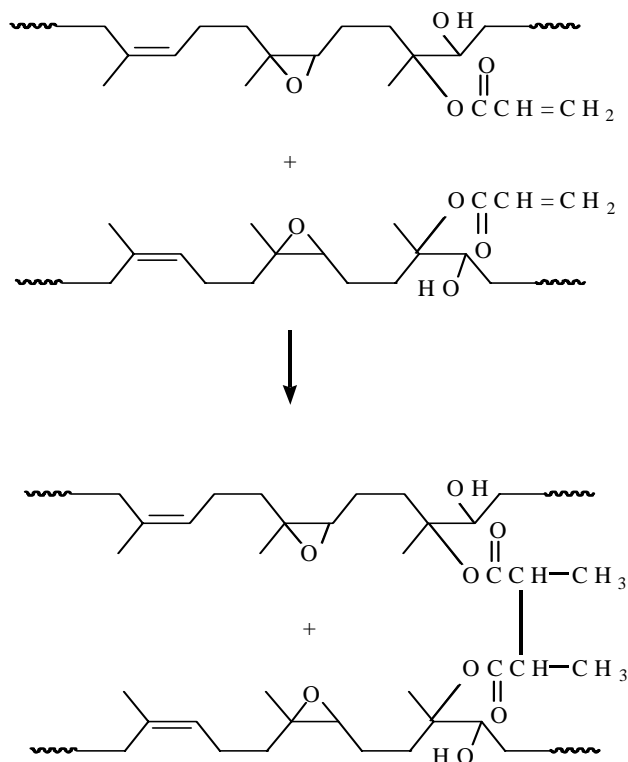
รูปที่ 4.6 IR spectra ของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่อุณหภูมิ 80°C ที่เวลา 3, 6, 9, และ 12 ชั่วโมง



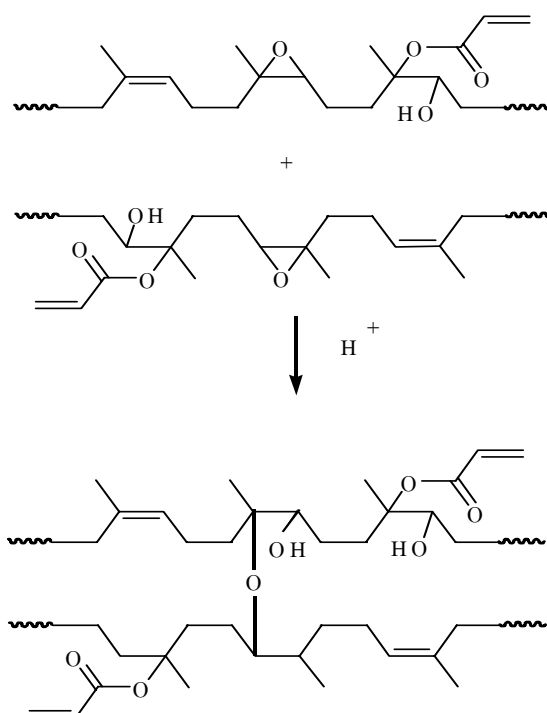
รูปที่ 4.7 IR spectra ของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่อุณหภูมิ 100°C ที่เวลา 3, 6, 9 และ 12 ชั่วโมง

จาก FT-IR สเปกตร้าสามารถติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาอะคริเลชัน โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงสัญญาณการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่เอพอกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของหมู่เอพอกไซด์กับหมู่เมทิล (Phinyocheep and Duangthong, 2000) เมื่อคำนวณอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคของหมู่เอพอกไซด์กับหมู่เมทิล พบว่าอุณหภูมิ 80°C ได้ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนรังสีที่เปลี่ยนแปลงแบบลดการดูดกลืนรังสีของหมู่เอพอกไซด์ได้เท่ากับ 0.42, 0.27, 0.22 และ 0.12 ที่เวลา 3, 6, 9 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ ในขณะที่อุณหภูมิ 100°C การเปลี่ยนแปลง เท่ากับ 0.22, 0.20, 0.17 และ 0.15 ที่เวลา 3, 6, 9 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 80°C การดำเนินไปของปฏิกิริยาอะคริเลชันเกิดขึ้นได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 100°C ดังนั้นจึงเลือกสภาวะที่อุณหภูมิ 80°C ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาอะคริเลชัน เพื่อเตรียมยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทในการศึกษาปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้แสงต่อไป จากงานวิจัยของ Phinyocheep and Duangthong (2000) ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาอะคริเลชันที่อุณหภูมิ 60°C และ 80°C ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาอะคริเลชันจะเกิดได้ดีเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่งานวิจัยนี้ปฏิกิริยาอะคริเลชันเกิดที่อุณหภูมิ 80°C ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 100°C อาจเนื่องมาจากที่อุณหภูมิ 100°C มีโอกาสเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่สูง ซึ่งเกิด

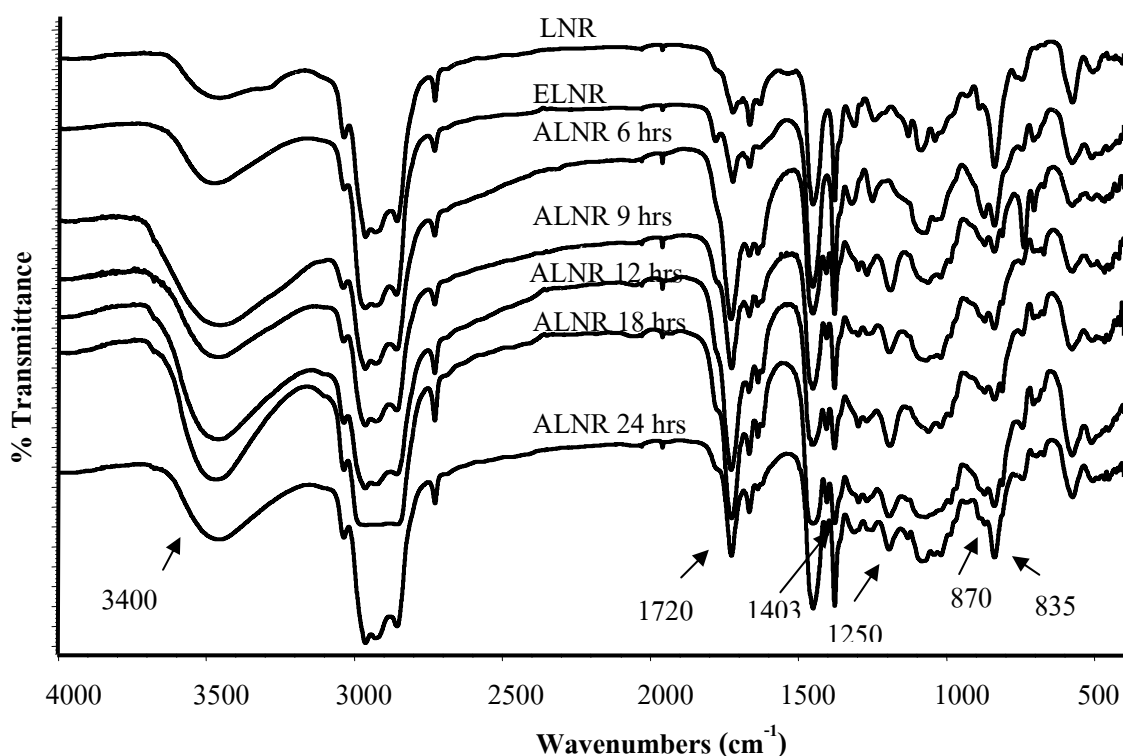
จากการเชื่อมโยงสายโซ่ระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลตเอง ซึ่งส่งผลให้เกิดเจลมากกว่าที่อุณหภูมิ 80°C ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



หรือเกิดการเชื่อม โยงของหมู่อีพอกไซด์ที่เหลืออยู่ในสภาวะที่เป็นกรด (Ng and Gan, 1981)



ปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่เกิดขึ้นนี้เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงส่งผลให้ปฏิกิริยาอะคริเลชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักเกิดได้น้อยลง เมื่อสังเกตลักษณะของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่อุณหภูมิ 100°C จะเกิดเจลเร็วกว่า และแทบจะไม่ละลายในโทลูอีนเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่อุณหภูมิ 80°C จากผลการเกิดเจลนี้สนับสนุนผลการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่อุณหภูมิ 100°C ด้วยเหตุนี้จึงเลือกทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80°C โดยการทำซ้ำที่เวลา 6, 9, 12, 18 และ 24 ชั่วโมง ปรากฏสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.8 และได้แสดงเลขคลื่น และ Vibration mode แสดงดังตาราง 4.6

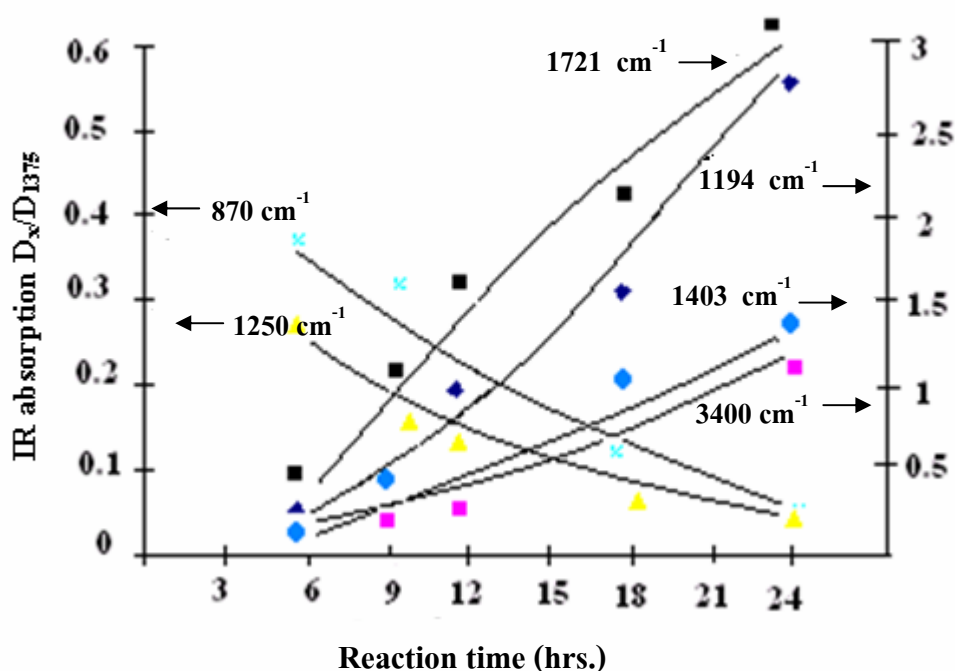


รูปที่ 4.8 IR spectra ของยาง LNR, ELNR และ ALNR ที่เวลา 6, 9, 12, 18 และ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 80°C

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ต่อค่าการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 1375 cm⁻¹ เกิดจากการสั่นแบบงอของ CH₃ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ความเข้มของสัญญาณไม่เปลี่ยนแปลง กับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาอะคริเลชัน แสดงในรูปที่ 4.9

ตาราง 4.6 Wavenumber และ Vibration modes ของธรรมชาติเหลวอะคริเลท

Wavenumber (cm^{-1})	Vibration modes
3400	-OH stretching
1721	C=O stretching
1403	=CH ₂ deformation
1194	C-O stretching
1250	Epoxide symmetric stretching
870	Epoxide asymmetric stretching
835	C-H wagging of isoprene unit

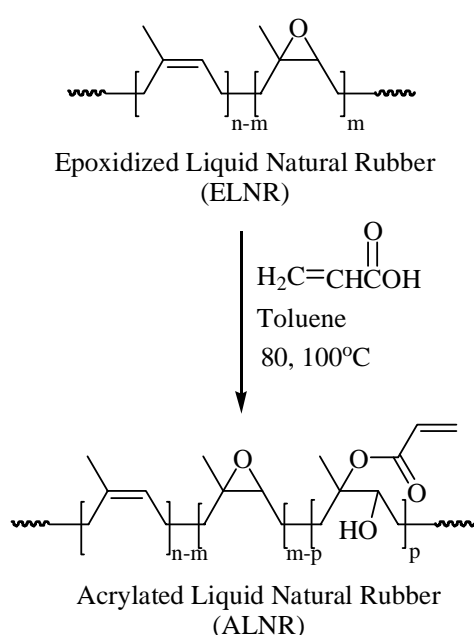


รูปที่ 4.9 Absorbance ratio ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆในระหว่างการเกิดอะคริเลชันที่อุณหภูมิ 80°C

จากรูปที่ 4.9 เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นพบว่า ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนรังสีของหมู่ -OH stretching (3420 cm^{-1}), C=O stretching (1721 cm^{-1}), =CH₂ deformation (1403 cm^{-1}) และ C-O stretching (1194 cm^{-1}) ต่อพื้นที่ที่ได้ฟีดของหมู่ CH₃ เพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามค่าการดูดกลืนแสงของหมู่เอพอกซี (1250 และ 870 cm^{-1}) จะลดลงเมื่อเวลาในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการอะคริเลชันเข้า

มาทำปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของหมู่เอพอกไซด์ขึ้น ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนรังสีของหมู่เอพอกไซด์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของ Le Xuan and Decker (1993) พิกที่ค่าการดูดกลืนรังสีของวงแหวนเอพอกไซด์ (1250 และ 870 cm^{-1}) ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป

การเกิดปฏิกิริยาอะคริเลชัน โดยเริ่มจาก โมเลกุลของยางธรรมชาติเอพอกไซด์ (ซึ่งประกอบด้วยวงเอพอกไซด์ และจะเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงเอพอกไซด์โดยการกระตุ้นด้วยกรดอะคริลิกซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงเอพอกไซด์ขึ้น ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ธรรมชาติเหลวอะคริเลท ดังนี้



ร้อยละอะคริเลชันของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่เกิดขึ้นหาได้โดยเทคนิค ¹H-NMR ดังนี้

$$\% \text{ Acrylation} = \frac{A_{6.42}}{A_{6.42} + A_{2.70}} \times 100$$

$A_{6.42}$ = พื้นที่สัญญาณที่ 6.42 ppm (H of 1-ethylene, *cis*)

$A_{2.70}$ = พื้นที่สัญญาณที่ 2.70 ppm (Proton adjacent to epoxide ring)

ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละอะคริเลชันของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่เวลาต่างๆ แสดงดังตาราง 4.7

ตาราง 4.7 ร้อยละอะคริเลชันของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ที่เวลา 6, 9, 12, 18 และ 24 ชั่วโมง

เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละอะคริเลชัน
6	0.32
9	0.44
12	0.71
18	2.90
24	0.28

จากตาราง 4.7 ร้อยละอะคริเลชันของยางธรรมชาติเหลวอะคริเลท เท่ากับ 0.32, 0.44, 0.71, 2.90 และ 0.28 ที่เวลา 6, 9, 12, 18 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ จะเห็นได้ว่าร้อยละอะคริเลชันที่สูงสุดที่เวลา 18 ชั่วโมง คือ 2.90% ดังนั้นจึงเลือกสถานะที่ 18 ชั่วโมงทำปฏิกิริยาต่อไป ซึ่งเป็นสภาวะใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Le Xuan and Decker (1993) ซึ่งปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ที่เวลา 16 ชั่วโมงในขณะที่ Phinyocheep and Duangthong (2000) พบว่าปฏิกิริยาอะคริเลชันเกิดสมบูรณ์ที่เวลา 2 ชั่วโมงอาจเนื่องมาจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่นำมาทำปฏิกิริยาอะคริเลชันกับกรดอะคริลิกมีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 5000-7000 ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนย้ายได้ง่ายขึ้น ดังนั้น โมเลกุลของอีพอกไซด์ และกรดอะคริลิกเกิดการชนกันได้มากขึ้น ทำให้อัตราเร็วปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

จากการเตรียมยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทที่เวลา 18 ชั่วโมงโดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงสเปกตรัมที่สำคัญ 5.12 ppm (Olefinic proton) 2.70 ppm (Proton adjacent to epoxide ring) และ 6.42 ppm (H of 1-ethylene, *cis*) ดังรูปที่ 4.10

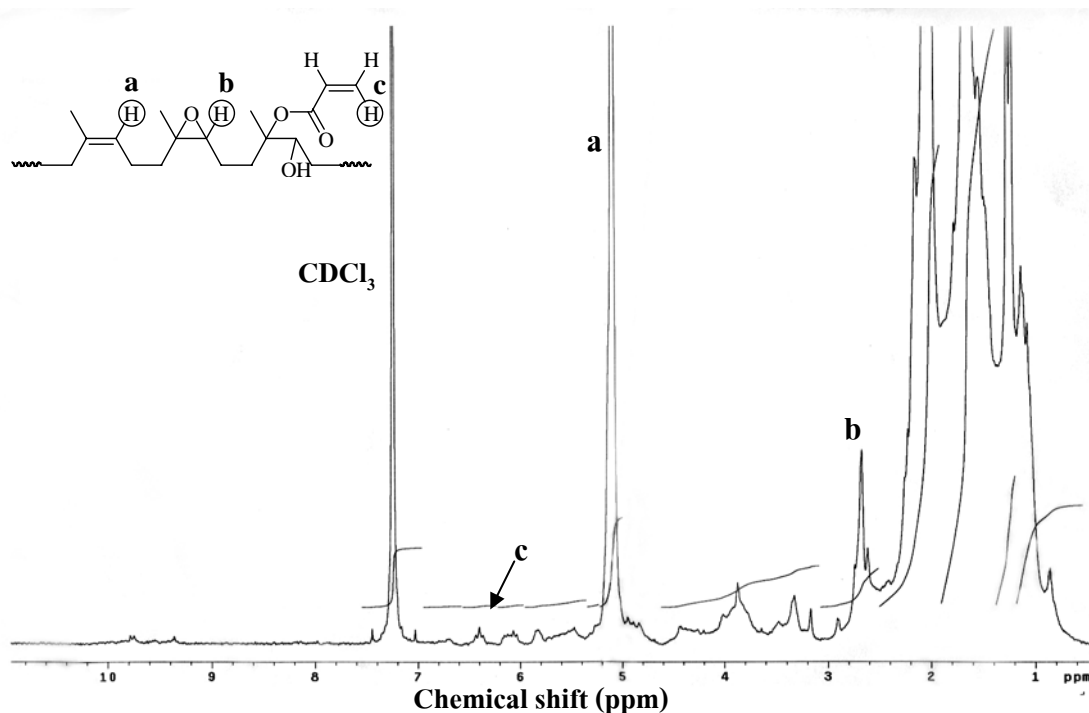
4.4 การทดสอบสมบัติของสารเคลือบผิว

จากการเตรียมสารเคลือบผิวโดยใช้ยางธรรมชาติเหลวอะคริเลทเติม 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA) หรือ Tripropylene glycol diacrylate (TPGDA) เป็นตัวเชื่อมโยงสายโซ่ (Crosslinker) และ Irgacure 184 หรือ Irgacure 651 เป็นโฟโตอินิเชียเตอร์ (Photoinitiator) ภายใต้การฉายแสงด้วยหลอดรังสียูวี เป็นเวลา 30, 60 และ 90 วินาที นำสารเคลือบผิวที่เตรียมบนแผ่นกระจกมาทดสอบความแข็ง และการทนทานต่อสารละลาย ได้ผลดังนี้

4.4.1 การทดสอบความแข็ง

การทดสอบความแข็งโดยการใช้ดินสอ (Pencil hardness test) ตามมาตรฐาน ASTM D3363 โดยการนำดินสอที่มีความแข็งต่างกัน ซึ่งความแข็งของดินสอจะลดลงจากเบอร์ 6H-5H-

4H-3H-2H-6B-5B-4B-3B-2B (ดินสอเบอร์ 6H จะมีความแข็งสูงสุด) กดลงบนฟิล์มที่ผ่านการเคลือบด้วยสูตรต่างๆ ได้ผลของความแข็งของแผ่นฟิล์ม แสดงดังตาราง 4.8



รูปที่ 4.10 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ ALNR ที่อุณหภูมิ 80°C เวลา 18 ชั่วโมง (CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย)

ตาราง 4.8 ผลการทดสอบความแข็งของสารเคลือบโดย Pencil hardness test

Samples	UV exposure time (s)	Pencil hardness
$\text{AH}_{20}\text{Ir } 651_5$	30	3B
	60	3B
	90	3B
$\text{AH}_{40}\text{Ir } 651_5$	30	2H
	60	2H
	90	3H
$\text{AH}_{60}\text{Ir } 651_5$	30	3H
	60	3H
	90	3H

ตาราง 4.8 (ต่อ) ผลการทดสอบความแข็งของสารเคลือบ โดย Pencil hardness test

Samples	UV exposure time (s)	Pencil hardness
AH ₈₀ Ir 651 ₅	30	2H
	60	2H
	90	3H
AT ₂₀ Ir 651 ₅	30	3B
	60	4B
	90	4B
AT ₄₀ Ir 651 ₅	30	5B
	60	5B
	90	5B
AT ₆₀ Ir 651 ₅	30	3H
	60	3H
	90	3H
AT ₈₀ Ir 651 ₅	30	3H
	60	3H
	90	3H
AH ₂₀ Ir 651 ₁₀	30	3B
	60	2B
	90	6B
AH ₄₀ Ir 651 ₁₀	30	6B
	60	6B
	90	2H
AH ₆₀ Ir 651 ₁₀	30	3H
	60	3H
	90	3H
AH ₈₀ Ir 651 ₁₀	30	3H
	60	3H
	90	3H

ตาราง 4.8 (ต่อ) ผลการทดสอบความแข็งของสารเคลือบ โดย Pencil hardness test

Samples	UV exposure time (s)	Pencil hardness
AT ₂₀ Ir 651 ₁₀	30	5B
	60	5B
	90	2H
AT ₄₀ Ir 651 ₁₀	30	3H
	60	2H
	90	2H
AT ₆₀ Ir 651 ₁₀	30	3H
	60	2H
	90	3H
AT ₈₀ Ir 651 ₁₀	30	3H
	60	4H
	90	4H
AH ₂₀ Ir184 ₅	30	3B
	60	3B
	90	4B
AH ₄₀ Ir184 ₅	30	4B
	60	6B
	90	2H
AH ₆₀ Ir184 ₅	30	2H
	60	2H
	90	3H
AH ₈₀ Ir184 ₅	30	2H
	60	3H
	90	3H
AT ₂₀ Ir184 ₅	30	4B
	60	5B
	90	5B

ตาราง 4.8 (ต่อ) ผลการทดสอบความแข็งของสารเคลือบ โดย Pencil hardness test

Samples	UV exposure time (s)	Pencil hardness
AT ₄₀ Ir184 ₅	30	6B
	60	2H
	90	3H
AT ₆₀ Ir184 ₅	30	3H
	60	3H
	90	3H
AT ₈₀ Ir184 ₅	30	3H
	60	3H
	90	3H
AH ₂₀ Ir184 ₁₀	30	5B
	60	5B
	90	6B
AH ₄₀ Ir184 ₁₀	30	2H
	60	3H
	90	3H
AH ₆₀ Ir184 ₁₀	30	3H
	60	3H
	90	3H
AH ₈₀ Ir184 ₁₀	30	3H
	60	3H
	90	2H
AT ₂₀ Ir184 ₁₀	30	2H
	60	3H
	90	2H
AT ₄₀ Ir184 ₁₀	30	3H
	60	3H
	90	3H

ตาราง 4.8 (ต่อ) ผลการทดสอบความแข็งของสารเคลือบ โดย Pencil hardness test

Samples	UV exposure time (s)	Pencil hardness
AT ₆₀ Ir184 ₁₀	30	2H
	60	2H
	90	3H
AT ₈₀ Ir184 ₁₀	30	3H
	60	3H
	90	3H

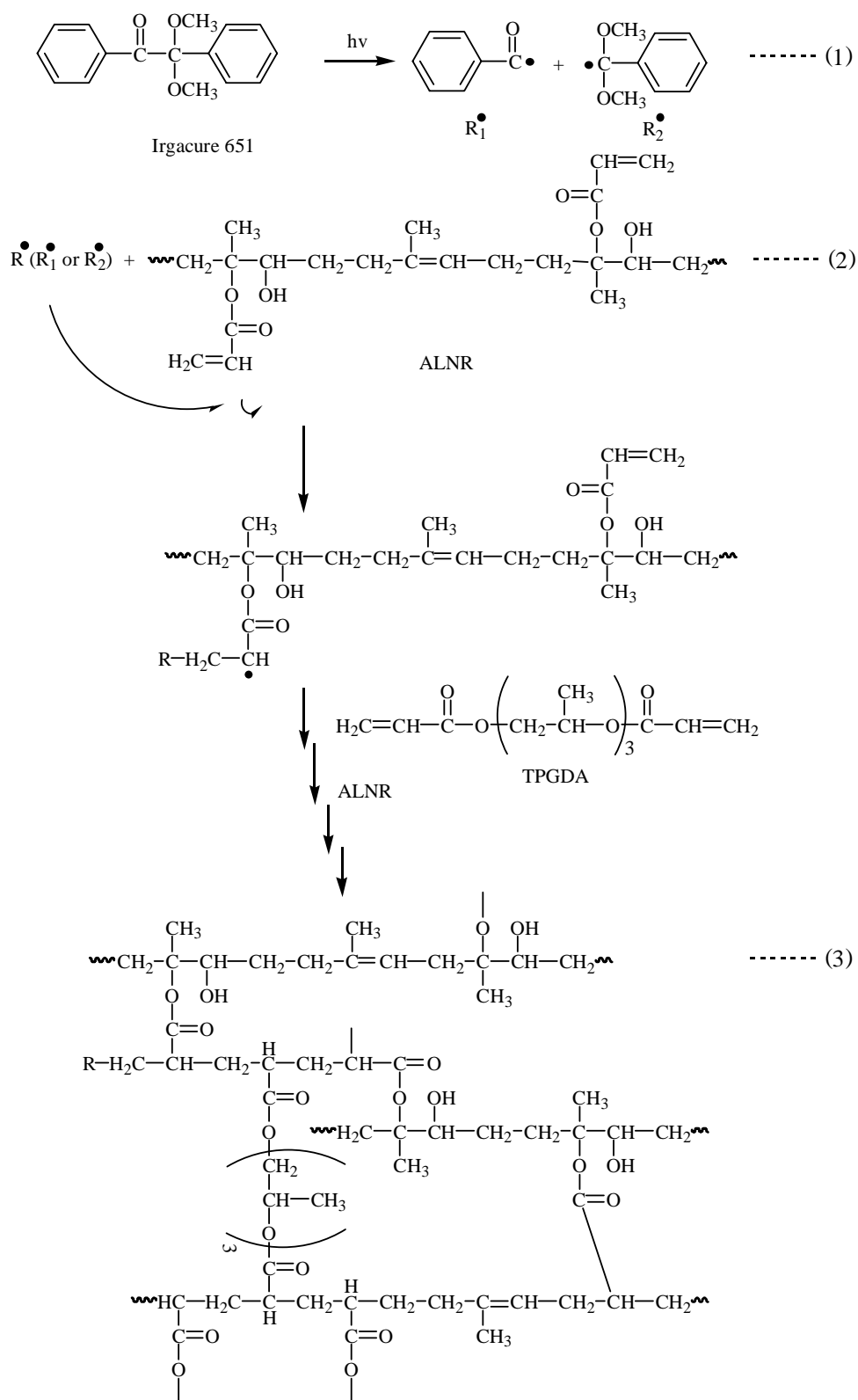
จากตาราง 4.8 ผลทดสอบความแข็งสารเคลือบผิวด้วย Pencil hardness test ที่ระดับของดินสอดตั้งแต่ 6H ถึง 2B จากการทดลองพบว่า สารเคลือบผิวที่มีความแข็งสูงสุดเท่ากับดินสอดเบอร์ 4H เมื่อใช้ TPGDA และ Irgacure 651 ในอัตราส่วน 80 : 10 phr (ซึ่งเป็นสูตรที่ดีที่สุดในการเตรียมสารเคลือบผิวครั้งนี้) ที่เวลา 90 วินาที ซึ่งแสดงให้เห็นว่า เมื่อปริมาณ Crosslinker (ซึ่งเป็นตัวพลาสติกไซเซออร์ที่มีความว่องไว โดยทำให้การทำงานในขั้นริเริ่มและขั้นการแผ่ขยายในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น) และโฟโตอินิเชียเตอร์ปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้แสงเพิ่มขึ้น เนื่องจากทำให้เกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นร่างตาข่ายสูงขึ้น โดยจะแสดงให้เห็นสายโซ่ของยางจะถูกเชื่อมต่อกันในทิศทางเดียวกัน โดยผ่านสายโซ่อะคริเลท หรือไม่ก็เกิดการพอลิเมอไรเซชัน ของ TPGDA ส่งผลให้ความแข็งของสารเคลือบผิวเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Phinyocheep and Duangthong (2000) ซึ่งรายงานว่าเมื่อใช้ปริมาณโฟโตอินิเชียเตอร์สูงขึ้น ส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาที่เกิดโดยผ่านการฉายแสง (Photoreaction) สูงขึ้นด้วย และจากทดสอบความแข็งสารเคลือบผิวที่มีความแข็งสูง เมื่อใช้ TPGDA จะมีความแข็งสูงกว่าเมื่อใช้ HDDA อาจเนื่องมาจาก HDDA มีสายโซ่ที่หมุนได้ง่ายกว่า เนื่องจากมีหมู่เมทิลีน [-CH₂-] ต่อกันทำให้โมเลกุลหมุนได้ง่าย ในขณะที่ TPGDA โครงสร้างโมเลกุลจะมีออกซิเจนอะตอมอยู่มาก ซึ่งจะค่อนข้างแข็ง ทำให้โมเลกุลหมุนได้ยากกว่า ทำให้เกิดการเชื่อมโยงสายโซ่ได้สูงกว่า ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความแข็งกว่าการใช้ HDDA กลไกปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดในขั้นการเตรียมสารเคลือบผิวโดยการฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่เวลาต่างๆ โดยการเข้าร่วมของ TPGDA และ Irgacure 651 ดังรูปที่ 4.11 ปฏิกิริยาเริ่มต้นจากโฟโตอินิเชียเตอร์เมื่อได้รับความร้อน จะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (R[•]) ที่มีความว่องไว (1) เมื่อนำโฟโตอินิเชียเตอร์มาเติมในยางอะคริเลท (ALNR) จะเกิดการเชื่อมโยงกันเข้าด้วยกันระหว่าง ALNR กับ R[•] ที่ตำแหน่งพันธะคู่ในยางอะคริเลท (H₂C = CH) จากนั้นที่ตำแหน่ง

ของพันธะคู่ในยางอะคริเลทจะเกิดเป็นอนุมูลอิสระที่มีความว่องไว (2) เมื่อเติม TPGDA จะเกิดการเชื่อมโงสายโซ่เข้าด้วยกันที่ตำแหน่งของพันธะคู่ในยางอะคริเลทที่เกิดเป็นอนุมูลอิสระ (3) ซึ่งจะเกิดการเชื่อมโงสายโซ่ระหว่าง TPGDA และ ALNR และอาจเป็นไปได้ที่จะเกิดการเชื่อมโงสายโซ่ของ ALNR เข้าด้วยกัน ผลจากการเชื่อมโงสายโซ่เหล่านี้ทำให้เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่มีความแข็งแรง

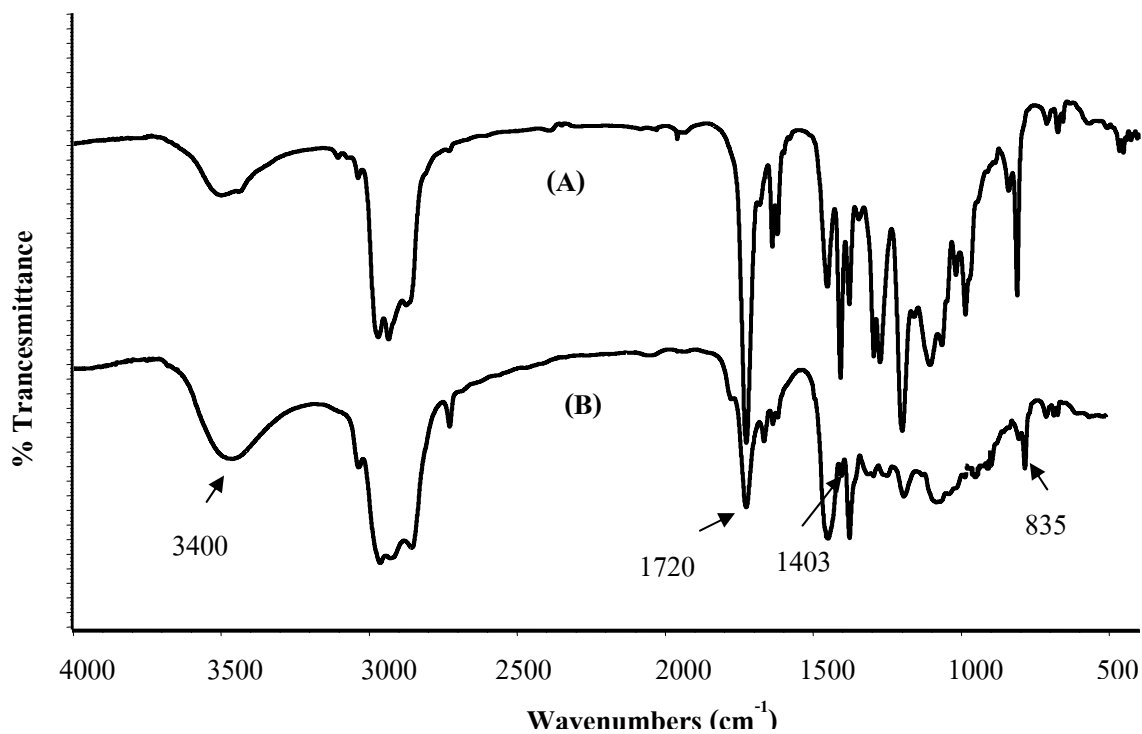
เมื่อนำสารเคลือบผิวก่อน และหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตไปพิสูจน์โครงสร้างด้วย FT-IR ปรากฏสเปกตรัม ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และ 4.13 ซึ่งพบว่าหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต พิกที่การดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 3400 cm^{-1} (-OH stretching), 1721 cm^{-1} (C=O stretching), 1194 cm^{-1} (C-O stretching) ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่พิกที่การดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 1403 cm^{-1} (=CH₂ deformation) ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Le Xuan and Decker (1993) และ Phinyocheep and Duangthong (2000) ที่มีการลดลงของการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 1403 cm^{-1} (=CH₂ deformation) แสดงว่าตำแหน่งพันธะคู่ในยางอะคริเลทถูกเชื่อมโงด้วยหมู่ของ TPGDA เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายดังแสดงดังรูปที่ 4.11

4.4.2 การทดสอบการทนต่อสารละลาย

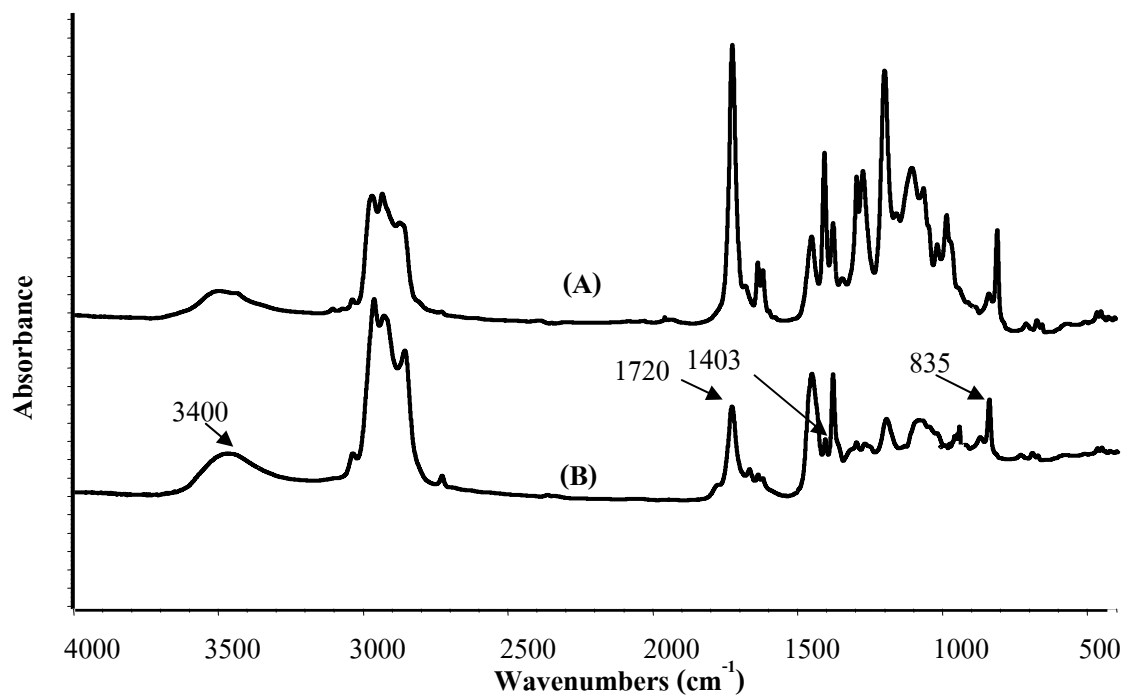
จากการนำแผ่นกระจกที่ผ่านการเคลือบผิวสูตรต่างๆทดสอบการทนต่อสารละลายตามมาตรฐาน ASTM D 1647-89 โดยแช่ลงในสารละลาย 2 % H₂SO₄ สารละลาย 2 % NH₄OH โดยปริมาตร และน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง ภายในเวลา 20 นาที, เมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที, ที่เวลา 2 ชั่วโมง และ ที่เวลา 24 ชั่วโมง ผลการตรวจสอบพื้นผิวกระจกมีความทนทานต่อสารละลายดังกล่าวในระดับต่างๆ แสดงดังตาราง 4.9 ซึ่งจากการทดสอบความทนทานของสารเคลือบผิวต่อสารละลายในสภาวะกรด กลาง และเบสที่ประกอบด้วยสารละลาย 2 % H₂SO₄ สารละลาย 2 % NH₄OH โดยปริมาตร และน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง พบว่าในสภาวะกลาง และสภาวะกรดสารเคลือบผิวสามารถทนต่อสารละลายในระดับ 4 ขณะที่ในสภาวะเบส สารเคลือบผิวสามารถทนทานต่อสารละลายในระดับ 2 ซึ่งอาจเนื่องมาจากสารเคลือบผิวที่เตรียมได้ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของเอสเทอร์ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้ดีในสารละลายเบส จึงทำให้มีความทนทานน้อยกว่า แต่สารเคลือบผิวจะไม่ละลายตัวในตัวทำละลายโทลูอิน เนื่องจากการเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายที่มีความแข็งแรงของสารเคลือบผิวนั่นเอง



รูปที่ 4.11 กลไกปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการเตรียมสารเคลือบผิวจาก ALNR, TPGDA และ Irgacure 651 ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต



รูปที่ 4.12 IR spectra ของสารเคลือบผิวก่อน (A) และหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (B)



รูปที่ 4.13 การดูดกลืนแสงของสารเคลือบผิวก่อน (A) และหลังการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (B)

ตาราง 4.9 ผลการทดสอบการทนต่อสารละลายของสารเคลือบผิว

Samples	UV exposure	Resistance level		
	time (s)	2% NH ₄ OH	2% H ₂ SO ₄	Dilstilled water
		v/v	v/v	
AH ₂₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₄₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₆₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₈₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₂₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₄₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₆₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₈₀ Ir 651 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4

ตาราง 4.9 (ต่อ) ผลการทดสอบการทนต่อสารละลายของสารเคลือบผิว

Samples	UV exposure	Resistance level		
	time	2% NH ₄ OH	2% H ₂ SO ₄	Dilstilled water
	(s)	v/v	v/v	
AH ₂₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₄₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₆₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₈₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₂₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₄₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₆₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₈₀ Ir 651 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4

ตาราง 4.9 (ต่อ) ผลการทดสอบการทนต่อสารละลายของสารเคลือบผิว

Samples	UV exposure	Resistance level		
	time	2 % NH ₄ OH	2% H ₂ SO ₄	Dilstilled water
	(s)	v/v	v/v	
AH ₂₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₄₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₆₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₈₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₂₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₄₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₆₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₈₀ Ir184 ₅	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4

ตาราง 4.9 (ต่อ) ผลการทดสอบการทนต่อสารละลายของสารเคลือบผิว

Samples	UV exposure	Resistance level		
	time	2 % NH ₄ OH	2% H ₂ SO ₄	Dilstilled water
	(s)	v/v	v/v	
AH ₂₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₄₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₆₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AH ₈₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₂₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₄₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₆₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4
AT ₈₀ Ir184 ₁₀	30	2	4	4
	60	2	4	4
	90	2	4	4

หมายเหตุ

การรายงานผลแบ่งออกเป็น 4 ระดับ ดังนี้

1. เลข 1 หมายถึง ระดับที่ 1 คือ ภายในระยะเวลา 20 นาที สารเคลือบผิวเกิดเป็นฝ้าสีขาวหรือเกิดการพองเกิดขึ้นหรือเกิดข้อบกพร่องอื่นๆ
2. เลข 2 หมายถึง ระดับที่ 2 คือ เมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที ยังไม่เกิดข้อบกพร่อง แต่ภายในระยะเวลา 2 ชั่วโมงเกิดข้อบกพร่องของสารเคลือบผิวตามข้อ 1.
3. เลข 3 หมายถึง ระดับที่ 3 คือ เมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง ยังไม่เกิดข้อบกพร่อง แต่ภายในระยะเวลา 24 ชั่วโมงเกิดข้อบกพร่องของสารเคลือบผิวตามข้อ 1.
4. เลข 4 หมายถึง ระดับที่ 4 คือ เมื่อเวลาผ่านไปครบ 24 ชั่วโมงสารเคลือบผิวไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

ตัวอย่างสารเคลือบผิวบนวัสดุไม้ที่เป็นสูตรที่ดีที่สุดสำหรับการเตรียมสารเคลือบผิวครั้งนี้ (ALNR : TPGDA : Irgacure 651 คือ 100 : 80 : 10 phr) โดยผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 90 วินาที แสดงดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.14 ตัวอย่างสารเคลือบผิวบนวัสดุไม้ที่ได้สูตรที่ดีที่สุดจากการใช้ TPGDA : Irgacure 651 = 80 : 10 (phr) โดยผ่านการฉายแสง อัลตราไวโอเล็ตเวลา 90 วินาที