

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

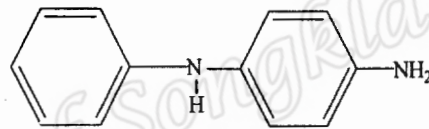
3.1 สารเคมี

3.1.1 น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High Ammonia Concentrated Latex, HA)

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอพอกไซต์ มีเนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC) ประมาณ 60% ผลิตโดยบริษัท ปัตตานีอุตสาหกรรม (1971) จำกัด

3.1.2 4-อะมิโนไดฟีนิลามีน (4-Aminodiphenylamine)

เป็นสารต้านออกซิเดชัน สารต้านออกซิเดชัน 4-Aminodiphenylamine (4-ADPA) ต่อไปนี้เรียกว่า "4-ADPA" ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน ลักษณะเป็นผงสีดำ ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิดเซอร์แลนด์ มีสูตรโครงสร้างดังนี้



3.1.3 เทอร์ริก เอ็น 10 (Teric N10)

เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทนอนไอออนิก (Non-ionic surfactant) จัดอยู่ในกลุ่ม Nonylphenol ethoxylate มี pH ประมาณ 6-8 มีค่า Cloud point (1% solution) เท่ากับ 65-69 °C ผลิตโดยบริษัท Huntsman ประเทศออสเตรเลีย จัดจำหน่ายโดย บริษัท The Asiatic (Thailand) Public Company Limited

3.1.4 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เข้มข้น 50%

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอพอกไซต์ มีสูตรโครงสร้างทางเคมี H_2O_2 ผลิตโดยบริษัท Ried-de Haen ประเทศเยอรมัน

3.1.5 กรดฟอร์มิก (Formic acid) เข้มข้น 94%

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอพอกไซต์ มีสูตรโครงสร้างทางเคมี $HCOOH$ น้ำหนักโมเลกุล 46.03 g/mol ผลิตโดยบริษัท Ried-de Haen ประเทศเยอรมัน

3.1.6 เมทานอล (Methanol)

ใช้สำหรับจับตัวน้ำยางหลังจากทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน มีสูตรโครงสร้างทางเคมี CH_3OH น้ำหนักโมเลกุล 32.04 g/mol ช่วงจุดเดือดอยู่ระหว่าง 64-65 °C ผลิตโดยบริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.7 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium Hydroxide, NH_4OH)

มีลักษณะเป็นของเหลว ความถ่วงจำเพาะ 0.91 เตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายที่มีความเข้มข้น 10%v/v เพื่อใช้ในการเก็บรักษาสภาพน้ำยาง ผลิตโดยบริษัท Merck KGaA ประเทศเยอรมัน

3.1.8 คลอโรฟอร์ม (Chloroform)

ใช้เป็นตัวทำละลายยางธรรมชาติอีพอกซิเดต์เพื่อทดสอบหาปริมาณหมู่อีพอกซิเดต์ มีสูตรโครงสร้างทางเคมี CHCl_3 น้ำหนักโมเลกุล 119.38 g/mol ชนิด AR-grade จุดเดือดเท่ากับ 145 °C ผลิตโดยบริษัท J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.9 กำมะถัน (Sulphur)

ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ มีสูตรโมเลกุลคือ S_8 ลักษณะเป็นผงสีเหลือง มีจุดหลอมเหลว 115.21 °C ผลิตโดยบริษัท Siam Chemicals Co., Ltd. ประเทศไทย

3.1.10 กรดสเตียริก (Stearic acid)

ใช้เป็นสารกระตุ้นในการวัลคาไนซ์ มีสูตรโมเลกุล $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ น้ำหนักโมเลกุล 284.47 g/mol ลักษณะเป็นเกล็ดสีขาวขุ่น มีความหนาแน่น 0.85 g/cm³ (ที่ 70°C) มีจุดหลอมเหลว 69-70°C ผลิตโดยบริษัท Imperial Chemical Co., Ltd. ประเทศไทย

3.1.11 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO)

ใช้เป็นสารกระตุ้นในการวัลคาไนซ์ เป็นชนิด white seal น้ำหนักโมเลกุล 81.41 g/mol ลักษณะเป็นผงสีขาว มีความหนาแน่น 5.57 g/cm³ ผลิตโดยบริษัท Global Chemical Co., Ltd. ประเทศไทย

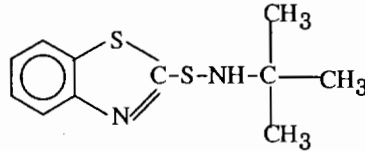
3.1.12 ฟีนอล (Phenol)

ใช้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมยางธรรมชาติเกาะติดสารด้านออกซิเดชัน 4-ADPA ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ

3.1.13 เอ็น-เทอเชียรี่-บิวทิล-2-เบนโซไทอาโซลซัลฟีนามาไมด์

(N-tert-butyl-2-benzothiazole sulphenamide, TBBS)

ใช้เป็นสารตัวเร่งการวัลคาไนซ์ในระบบที่ใช้กำมะถัน ปริมาณการใช้ทั่วไป 0.5-2 phr จัดอยู่ในกลุ่มของซัลฟีนามาไมด์ ซึ่งใช้เป็นสารตัวเร่งที่ช่วยให้เวลาสกอช (Scorch time) ยาวขึ้น และเป็นสารช่วยเสริมสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง สูตรโมเลกุล $C_{11}H_{14}N_2S_2$ น้ำหนักโมเลกุล 238.37 g/mol มีจุดหลอมเหลว $105^{\circ}C$ ผลิตโดยบริษัท Flexsys America L.P. ประเทศสหรัฐอเมริกา มีสูตรโครงสร้างดังนี้



3.1.14 โทลูอีน (Toluene)

ใช้เป็นตัวทำละลายยางธรรมชาติ สูตรโมเลกุล คือ $C_6H_5(CH_3)$ น้ำหนักโมเลกุล 92.14 g/mol ความหนาแน่น 0.8669 g/cm^3 มีจุดเดือดเท่ากับ $111.0^{\circ}C$ ผลิตโดยบริษัท Labscan Co.,Ltd. ประเทศสาธารณรัฐไอร์แลนด์

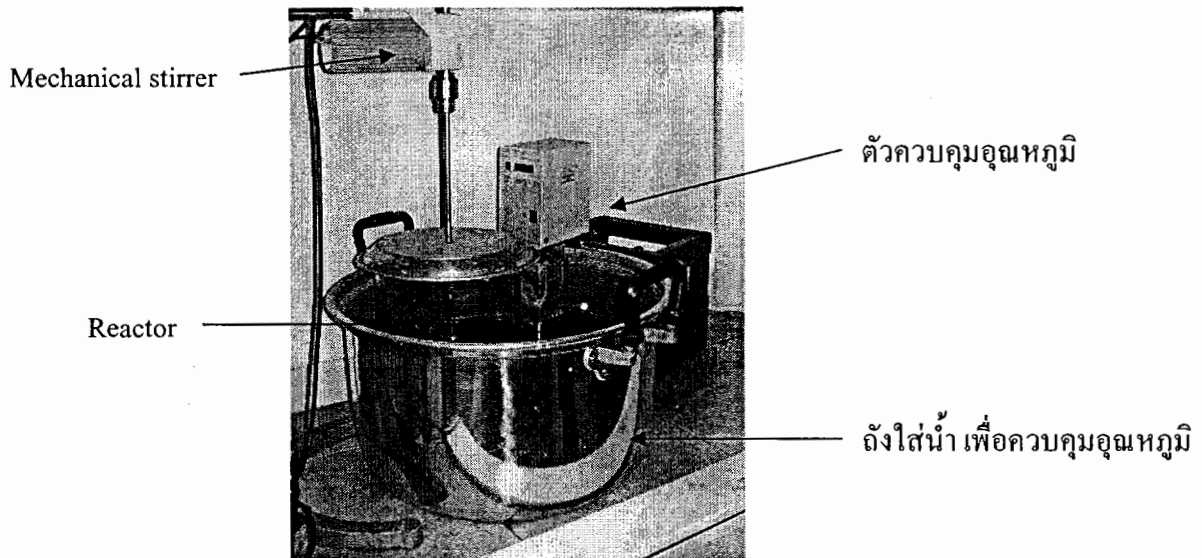
3.1.15 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

ใช้ในการเตรียมชั้นทดสอบยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นยางแผ่นผึ่งแห้ง (Air dry sheet, ADS) ผลิตโดย สหกรณ์บ้านควนบันแค จ.พัทลุง จำกัด

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

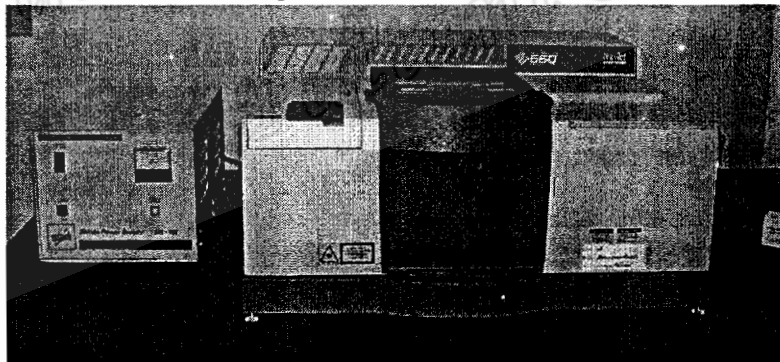
ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.1 ประกอบด้วยภาชนะอลูมิเนียมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 51.30 cm สูง 28.50 cm สำหรับใส่น้ำเพื่อควบคุมอุณหภูมิ ภาชนะแก้วมีความจุประมาณ 10 L พร้อมฝาปิดเจาะรูตรงกลางสำหรับใส่ใบพัดกวน และเจาะรูด้านข้างสำหรับใส่สารเคมี อุณหภูมิของปฏิกิริยาควบคุมโดยเครื่อง Immersion circulator ที่อุณหภูมิ $50^{\circ}C$ มีใบพัดสำหรับกวนของผสมโดยใช้ชุด Mechanical stirrer ความเร็วของใบพัดกวนประมาณ 150 รอบต่อนาที รายละเอียดของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมยางอีพอกไซด์

3.2.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

เป็นเครื่องรุ่น Omnic ESP Magna-IR 560 Spectrometer, Nicolet ผลิตโดยบริษัท Cooperation ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ โดยอาศัยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ในช่วงรังสีอินฟราเรดความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.8-200 μm ซึ่งมีเลขคลื่นอยู่ในช่วง 12500-50 cm^{-1} รายละเอียดของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.2

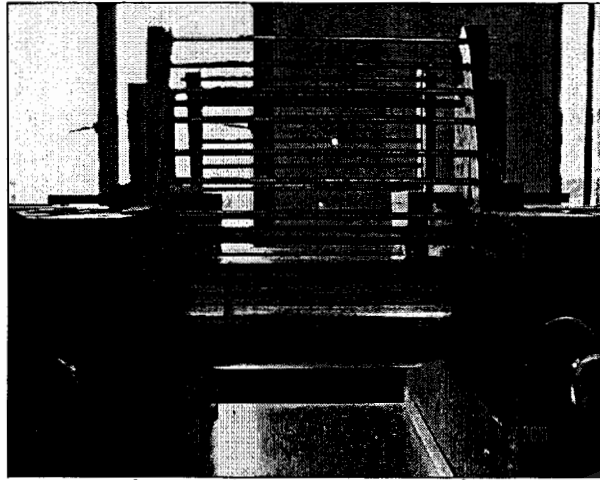


รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.2.3 เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (Two Roll Mill)

มีลูกกลิ้งขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 inch ยาว 14 inch ความเร็วผิวลูกกลิ้งหน้า 21.4 รอบ/นาที ความเร็วผิวลูกกลิ้งหลัง 25.7 รอบ/นาที อัตราส่วนความเร็วเท่ากับ 1:1.21 สามารถปรับอุณหภูมิได้สูงสุดที่ 399 $^{\circ}\text{C}$ ใช้ผสมยางคอมปาวด์ ลูกกลิ้งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 inch ความ

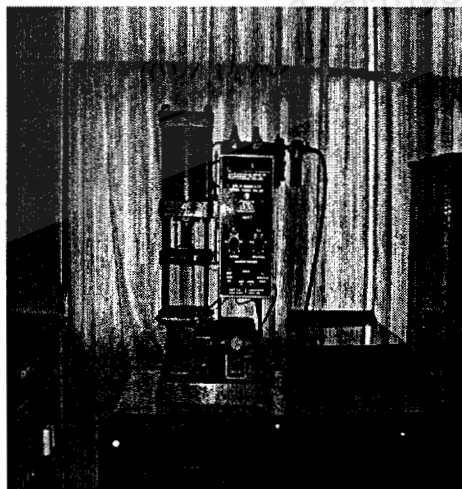
ยาว 15 inch อัตราความเร็วของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (Friction ratio) เท่ากับ 1/1.35 ผลิตโดย ห้างหุ้นส่วนจำกัดชัยเจริญการช่าง กรุงเทพมหานคร ลักษณะเครื่องมือแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง

3.2.4 เครื่องมูนนี่วิสโคมิเตอร์ (Mooney viscometer) รุ่น 2000

เป็นเครื่องที่วัดความหนืดมูนนี่ของยาง ประกอบด้วยแผ่นโลหะที่หมุนในยาง ซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตามต้องการ วัดแรงบิดที่เกิดขึ้นในการหมุนแผ่นโลหะในยางด้วยความเร็วคงที่ 2 รอบ/นาที โดยเครื่องสามารถตั้งอุณหภูมิสูงสุดได้ 200 °C ผลิตโดยบริษัท TechPro จำกัด ประเทศสหรัฐอเมริกา แสดงดังรูปที่ 3.4

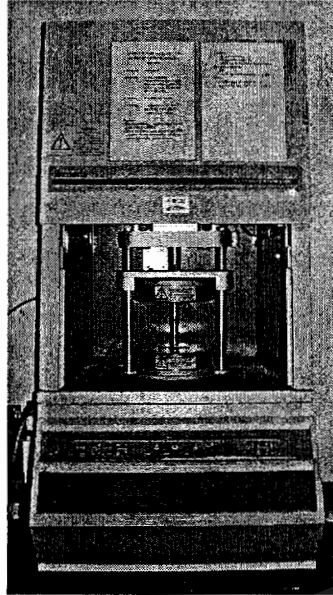


รูปที่ 3.4 เครื่องมูนนี่วิสโคมิเตอร์

3.2.5 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน (Oscillating Disk Rheometer)

เป็นเครื่องรุ่น ODR 2000 ผลิตโดยบริษัท Monsanto ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นเครื่องมือสำหรับใช้หาสมบัติวัลคาไนซ์ของยาง (Cure characteristics) ใช้จานโลหะแบบ Biconical

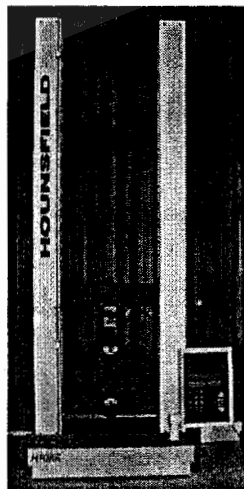
Disk ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.3996 inch การหมุนของจานใช้มุมแกว่งกลับไปกลับมาด้วยมุมบิด 1 องศา ความถี่ 100 รอบต่อนาที แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน

3.2.6 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensometer)

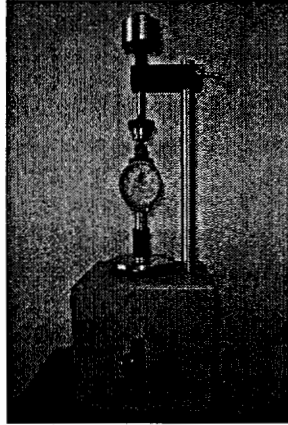
เป็นเครื่องยี่ห้อ Hounsfield รุ่น H 10KS ผลิตโดยบริษัท Hounsfield test equipment ประเทศอังกฤษ เป็นเครื่องที่ใช้วัดแรงกดหรือแรงดึง สามารถรับแรงได้สูงสุด 10 kN มี Load cell ทำหน้าที่แปลงสัญญาณจากค่าแรงที่ได้ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์เป็นค่าแรงดึงหรือแรงกดในหน่วยนิวตัน สามารถตั้งความเร็วในการเคลื่อนที่ 0.01 ถึง 1000 mm/min ดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensometer)

3.2.7 เครื่องทดสอบความแข็ง (Hardness Tensometer)

เป็นเครื่องวัดความแข็งแบบชอร์ดูโรมิเตอร์ (Shore durometer) ยี่ห้อ AFFRI ประเทศอิตาลี ใช้วัดความแข็งชั้นทดสอบ แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความแข็งแบบ Shore A

3.2.8 เครื่องอัดเบ้า (Compression moulding)

เป็นเครื่องอัดโดยใช้แรงดันไฮดรอลิกแบบ 2 ชั้น ใช้สำหรับอัดยาง แผ่นอัดขนาด 15x15 inch เส้นผ่านศูนย์กลางกระบอกลไฮดรอลิก 10 inch สามารถกำหนดแรงดันสูงสุด 6000 lb/inch² และปรับอุณหภูมิได้ถึง 399 ±10 °C ผลิตโดย หจก.ชัยเจริญการช่าง กรุงเทพฯ ประเทศไทย ลักษณะของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องอัดเบ้า

3.2.9 เครื่องชั่งไฟฟ้า (Electronic balance)

เครื่องชั่งไฟฟ้าที่ใช้มี 2 ขนาด คือ ER-120 A มีตุนิยม 4 ตำแหน่ง น้ำหนักสูงสุด 120 g และ FX-5000 มีตุนิยม 2 ตำแหน่ง น้ำหนักสูงสุด 5000 g ผลิตโดยบริษัท A&D Company Limited ประเทศญี่ปุ่น

3.2.10 เครื่องกวน (Mechanical stirrer)

สำหรับกวนน้ำยางธรรมชาติ กับสารเคมีต่างๆ เพื่อผลิตยางธรรมชาติอิพอกไซค์เป็นเครื่องรุ่น SL 2400 ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศญี่ปุ่น

3.2.11 ตู้อบ (Oven)

ใช้สำหรับอบไล่ไอน้ำออกจากยางธรรมชาติอิพอกไซค์ขนาด $40 \times 60 \times 48$ cm³ มีพัดลมภายในช่วยในการรักษาอุณหภูมิให้คงที่ สามารถตั้งอุณหภูมิได้สูงสุด 220 °C ตั้งเวลาได้ 0 ถึง 24 hr

3.2.12 เครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) รุ่น TGA-50

ใช้ในการศึกษาน้ำหนักที่เปลี่ยนไปของวัสดุเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามเวลาในบรรยากาศที่ควบคุมได้อันเป็นผลจากปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) การสลายตัว (Decomposition) ออกซิเดชัน (Oxidation) การระเหย (Evaporation) และการดูดกลืน (Absorption) ผลิตโดยบริษัท Shimadzu

3.2.13 เครื่องบ่มเร่งยางแบบเกียร์ (GEER OVEN) รุ่น GPHH-200

ใช้สำหรับทดสอบสมบัติการบ่มเร่ง (Aging Test) ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 1 วัน ผลิตโดย บริษัท TABAI ESPEC CORP. จัดจำหน่ายโดยบริษัท สิทธิพรแอสโซซิเอต จำกัด

3.2.14 เครื่องวัดความหนา (Micrometer)

วัดได้ละเอียดถูกต้อง 0.01 mm ผลิตโดยบริษัท Mitutoyo ประเทศญี่ปุ่น

3.2.15 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรา

(Nuclear magnetic resonance spectroscopy)

เป็นเครื่องรุ่น UNITY INOVA 500 MHz ผลิตโดยบริษัท VARIAN ประเทศเยอรมัน เครื่องมือประกอบด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (¹H-NMR 500 MHz) ซึ่งเป็นตัวผลิตสนามแม่เหล็กขนาด 11.74 tesla และ CONSOLE ซึ่งเป็นตัวผลิตคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่คลื่นวิทยุ แล้วส่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังสารที่บรรจุอยู่ใน probe เพื่อให้สารเกิดการเรโซแนนซ์ภายในเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ probe จะมีรูที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 mm สำหรับใส่ตัวอย่าง โดยที่ probe จะมีตัวตรวจวัดสัญญาณติดอยู่ หลังจากนั้นสัญญาณที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปยัง CONSOLE อีกครั้งหนึ่งเพื่อประมวลสัญญาณที่ปล่อยออกมาและส่งสัญญาณไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

นำน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia concentrated latex, HA) มาเจือจางให้มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC) เท่ากับ 20%DRC โดยการเติมน้ำกลั่นลงไป เติมน้ำสบู่ Terric N-10 เพื่อให้อนุภาคของยางเสถียร กวนของผสมเป็นเวลา 30 min ที่อุณหภูมิ 50 °C หลังจากนั้นเติมน้ำฟอสฟอริกอย่างช้าๆ แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นลำดับสุดท้าย สูตรที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์แสดงดังตารางที่ 3.1 โดยนำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่เก็บมาจับตัวด้วยเมทานอล หลังจากนั้นนำไปรีดเป็นแผ่นบางๆ ด้วยเครื่องบีบยาง แล้วนำไปล้างน้ำให้สะอาดเพื่อขจัดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไป นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40 °C (วัชรินทร์, 2545)

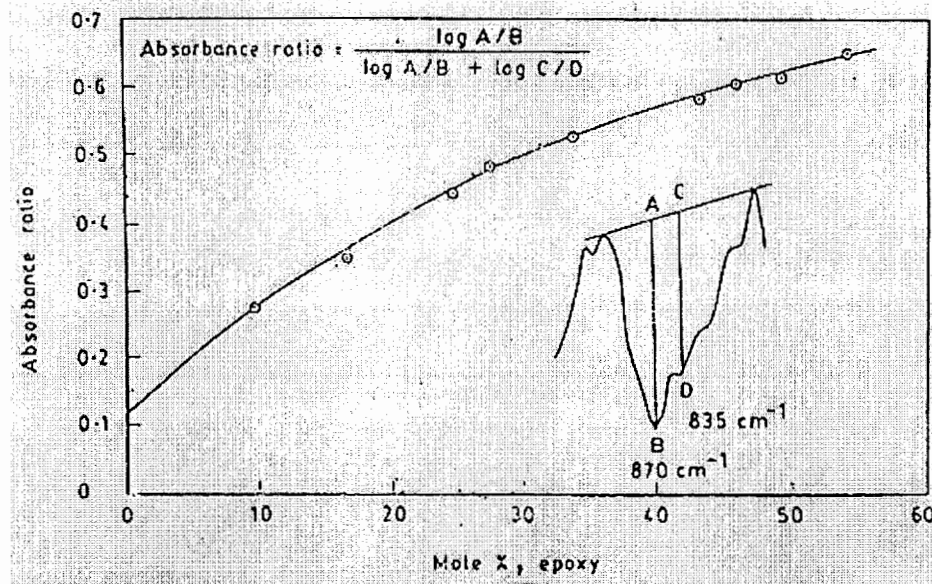
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

Ingredients	Quantities
Latex (mole repeating unit of NR)	1.7
Hydrogen peroxide (mole/l)	2.6
Formic acid (mole/l)	0.9
10% Teric N30 (g/l)	13.0

3.3.1.1 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพอกไซด์ที่เกิดบนยางธรรมชาติด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

นำตัวอย่างที่แห้งแล้วประมาณ 1 g มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ไปละลายในคลอโรฟอร์ม หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปทำเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ บนเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด สังเกตสเปกตรัมอินฟราเรดแล้วประยุกต์เทคนิค FTIR เพื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพอกไซด์โดยสังเกตจากสเปกตรัมอินฟราเรด ซึ่งจะได้ลักษณะของพีคที่แสดงลักษณะเฉพาะของหมู่อิพอกไซด์ จากนั้นนำไปคำนวณหาค่า absorbance ratio (Ar) โดยใช้สมการที่ 3.1 เพื่อเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Davey and Loadman, 1984) ดังแสดงในรูปที่ 3.9

$$\text{Absorbance ratio (Ar)} = \frac{\log A/B}{\log A/B + \log C/D} \quad (3.1)$$



รูปที่ 3.9 ตำแหน่งของพีคอินฟราเรดและกราฟมาตรฐานในการหาปริมาณหมู่เอพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติ (Davey and Loadman, 1984)

3.3.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ในยางธรรมชาติอิพอกไซด์ด้วยเทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

นำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ มาละลายในสารละลายดีวเทอเรท คลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl_3) ซึ่งความเข้มข้นสารของละลายที่ใช้มีค่าไม่เกิน 0.01% w/v หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ที่เกาะติดบนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพอกไซด์สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงดังรูปที่ 2.5 และสามารถคำนวณค่าโมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่เอพอกไซด์ได้ โดยการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคโดยสามารถคำนวณค่าร้อยละการเกิดอิพอกซิเดชันของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ จากสมการที่ 3.1 (Gan and Hamid, 1997)

$$\text{mole\% Epoxide} = \frac{A_{2.70}}{A_{2.780} + A_{5.14}} \times 100 \quad (3.2)$$

โดยที่ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง chemical shift 2.70 ppm
 $A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง chemical shift 5.10 ppm

3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA

3.3.2.1 การสร้างกราฟมาตรฐาน (Standard curve) ปริมาณการเกาะติดของสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ

สร้างกราฟมาตรฐานเพื่อหาปริมาณการเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA บนยางธรรมชาติโดยผสมแบบไม่เกิดพันธะทางเคมี (Physical mixture) โดยการละลายยาง ENR-30 ที่ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ และเติมสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA ที่แปรปริมาณสาร 1, 2, 3, 4 และ 5 phr ละลายในโทลูอีน ทำการกวนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาหยดลงบนผลึกโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) อบที่ 40 °C เพื่อให้ตัวทำละลายระเหยออกไป แล้ววิเคราะห์ผลด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

วิเคราะห์หาปริมาณการเกาะติดของสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ บนโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยเปรียบเทียบค่าอัตราส่วนการดูดกลืน (Absorbance ratio, Ar) ของหมู่ฟังก์ชันของหมู่เอมีนที่เกาะบนโมเลกุลยางต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ โดยคำนวณหาค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แถบการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 1596 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ N-H ของหมู่เอมีน ต่อค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แถบการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นประมาณ 1376 cm^{-1} ซึ่งแสดงการสั่นแบบงอในระนาบของพันธะ C-H ที่ต่ออยู่กับ CH_3 ของยางธรรมชาติ โดยใช้สูตรในการคำนวณหาอัตราส่วนการดูดกลืน (Absorbance ratio) การดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ดังสมการที่ 3.3

$$\text{Absorbance ratio} = \frac{A_{1596}}{A_{1376}} \quad (3.3)$$

เมื่อ

$$A_{1596} = \text{ค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น } 1596 \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{1376} = \text{ค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น } 1376 \text{ cm}^{-1}$$

จากการคำนวณหาอัตราส่วนการดูดกลืน (Absorbance ratio) ที่ได้จากสมการที่ 3.3 สร้างกราฟของปริมาณการเกาะติดของสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสาร 4-ADPA กับ Absorbance ratio (ดัดแปลงจาก Barra *et al*, 1999)

3.3.2.2 การเตรียมยางธรรมชาติเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA

ยางธรรมชาติเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA (NR-bound 4-ADPA) โดยใช้เทคนิคแบบสารละลาย ดังขั้นตอนการทำปฏิริยามีดังต่อไปนี้

1. เติมโทลูอีน 150 g ลงในขวดก้นกลมของชุดปฏิกรณ์ขนาด 250 mL วางในอ่างน้ำที่อุณหภูมิ 80 °C

2. ใส่ยาง ENR-30 ที่ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ปริมาณ 5 g ลงในขวดก้นกลมของชุดปฏิกรณ์ จนยางละลายหมดจากนั้นเติมฟีนอล 5 g และเติมสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA 5 g ลงในขวดก้นกลม ผ่านก๊าซไนโตรเจนลงในปฏิกรณ์

3. ควบคุมอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 80 °C แต่ละชุดเป็นเวลา 3, 6, 12 และ 24 ชั่วโมง

4. นำยางที่ผ่านการทำปฏิกิริยาออกจากขวดก้นกลม ยางธรรมชาติเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามาทำให้บริสุทธิ์โดยนำไปจับตัวในเมทานอลเพื่อนำไปทดสอบการเกาะติดของ 4-ADPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

3.3.2.3 การหาปริมาณการเกาะติดของสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ

หาปริมาณการเกาะติดของสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยการเทียบกับกราฟมาตรฐานที่ได้จากหัวข้อ 3.3.2.1 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่า Absorbance ratio กับปริมาณสาร 4-ADPA ที่เกาะติดกับยางธรรมชาติ เมื่อทราบค่า Absorbance ratio ของสารตัวอย่างก็สามารถคำนวณหาปริมาณของสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA ที่เกาะติดบนโมเลกุลยางธรรมชาติได้

3.3.2.4 การหาปริมาณเจล (Gel content)

นำสารตัวอย่างประมาณ 3 g ของยางธรรมชาติเกาะติดสารต้านออกซิเดชัน 4-ADPA ที่ได้จากข้อ 3.3.2.3 ไปรีฟลักซ์ในโทลูอีน เป็นเวลา 10 ชั่วโมง กรองด้วยกระดาษกรอง นำส่วนที่กรองได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 hr ทิ้งไว้ให้เย็น แล้วชั่งน้ำหนักยาง คำนวณหาปริมาณเจลได้จากสมการดังนี้

$$\% \text{Gel} = \frac{B}{A} \times 100 \quad (3.4)$$

โดยที่ A = น้ำหนักยางทั้งหมด (3 g)

B = น้ำหนักยางที่กรองได้เมื่ออบแห้งแล้ว

3.3.3 ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติเกาะติดสาร 4-ADPA ที่ไม่มีสารวัลคาไนซ์

3.3.3.1 ทดสอบค่าความต้านทานต่อการถูกออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติ

(Plasticity Retention Index) (ASTM D 3194)

หาค่าความต้านทานต่อการถูกออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติ (Plasticity Retention Index) (ASTM D 3194) ของยางธรรมชาติอิพอกไซต์ และยางธรรมชาติเกาะติดสาร 4-ADPA โดยการนำยางมาตัดเป็นชิ้นทดสอบ ชั้นแรกนำชิ้นทดสอบหาค่า Plasticity Retention Index ด้วยเครื่อง Wallace Rapid Plastometer ชั้นที่สองนำชิ้นทดสอบไปอบที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 30 min แล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Wallace Rapid Plastometer จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่า Plasticity Retention Index (PRI) ต่อไป

ค่า Plasticity Retention Index (PRI) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$PRI = \frac{P_{30}}{P_0} \times 100 \quad (3.5)$$

ในเมื่อ

P_{30} คือ ค่า Plasticity ของยางหลังอบที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 30 นาที

P_0 คือ ค่า Plasticity ของยางก่อนอบ

3.3.3.2 ทดสอบความเหนียว (ASTM D 1646-1981)

ทดสอบหาค่าความเหนียวของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเกาะติดสาร 4-ADPA โดยทดสอบด้วยโรเตอร์ขนาดใหญ่ ใช้เวลาในการอุ่นยาง 1 min เดินเครื่อง 4 min ที่อุณหภูมิ 100 °C แล้วอ่านค่าที่ได้เป็น ML (1+4), 100 °C

3.3.3.3 ทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

ทดสอบสมบัติการสลายตัวโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) โดยนำยางธรรมชาติ (NR) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR-30) และ NR-bound 4-ADPA มาตัดเป็นชิ้นทดสอบ น้ำหนักประมาณ 10.00 mg ใส่ลงใน Platinum cell ตั้งโปรแกรมอุณหภูมิ เพิ่มความร้อนด้วยอัตรา 10°C/min เริ่มจากอุณหภูมิ 30 °C ถึงอุณหภูมิ 800 °C นำค่าที่ได้จากการทดสอบมาวิเคราะห์ความเสถียรต่อความร้อนเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของยาง (%) กับอุณหภูมิ

3.3.4 ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเกาะติดสาร 4-ADPA โดยการผสมสารเคมีชนิดต่าง ๆ ในยางธรรมชาติที่เกาะติดสารด้านออกซิเดชันตามมาตรฐาน ASTM D3184-89

การผสมสารเคมีชนิดต่าง ๆ ในยางธรรมชาติที่เกาะติดสารตัวด้านออกซิเดชันดังตารางที่ 3.2 โดยใช้เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง มีขั้นตอนการผสมยางและสารเคมีในระบบก้ำมะกัก ดังตารางที่ 3.3 ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการคอมปาวด์ตามมาตรฐาน ASTM D3184-89

Ingredient	Quantities (phr)
NR-bound-4-ADPA	100.00
ZnO	6.00
Stearic acid	0.50
TBBS	0.70
Sulfur	3.50

ตารางที่ 3.3 ขั้นตอนการผสมยางและสารเคมีในระบบก้ำมะถัน

Ingredient	Mixing time (min)
NR-bound-4-ADPA	5
ZnO	2
Stearic acid	1
TBBS	1
Sulfur	1

ตั้งยางคอมปาวด์ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 16 hr ก่อนนำไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง ODR 2000 ตามหัวข้อที่ 3.4.1 ขึ้นรูปด้วยการอัดเบ้า แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ตามหัวข้อที่ 3

3.3.5 ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR-30) ที่ใช้ 4-ADPA เป็นสารต้านออกซิเดชันผสมโดยตรงโดยวิธีปกติ

สารเคมีที่ใช้ในการคอมปาวด์ แสดงดังตารางที่ 3.4 โดยใช้เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง มีขั้นตอนการผสมยางคอมปาวด์ ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.4 สารเคมีที่ใช้ในการคอมปาวด์

Ingredient	Quantities (phr)
NR/ENR-30	100.00
ZnO	6.00
Stearic acid	0.50
TBBS	0.70
4-ADPA	1.00
Sulfur	3.50

ตารางที่ 3.5 ขั้นตอนการผสมยางและสารเคมีในระบบก้ำมะถัน

Ingredient	Mixing time (min)
ENR-30	5
ZnO	2
Stearic acid	1
TBBS	1
4-ADPA	1
Sulfur	1

วางยางคอมปาวด์ทั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 16 hr ก่อนนำไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง ODR 2000 ตามหัวข้อที่ 3.4.1 ขึ้นรูปด้วยการอัดเบ้า แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ตามหัวข้อที่ 3.4

3.4 วิธีการทดสอบ

ศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเกาะติดสาร 4-ADPA เปรียบเทียบกับยางที่ใช้ 4-ADPA ผสมโดยตรงโดยวิธีปกติ ตามมาตรฐาน ASTM D3184-89 โดยการทดสอบสมบัติต่างๆ ดังนี้

3.4.1. การทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์

นำคอมเปาต์ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.7 และ 3.3.8 ทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องทดสอบการวัลคาไนซ์ (Oscillating Disk Rheometer) รุ่น 2000 ตามมาตรฐาน ASTM D 2084-95 อุณหภูมิทดสอบ 180 °C มุมบิด 1° ความถี่ในการหมุน 100 rpm เป็นเวลา 15 min ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแรงบิด (torque) กับเวลา เรียกว่า Cure curve แล้วรายงานช่วงระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time, tc_{90})

$$tc_{90} = \frac{M_L + 90(M_H - M_L)}{100} \quad (3.6)$$

โดยที่

tc_{90} = เวลาที่วัลคาไนซ์ (min)

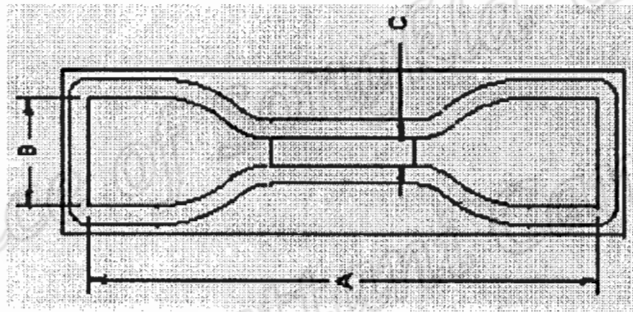
M_L = แรงบิดต่ำสุด (lb-inch)

M_H = แรงบิดสูงสุด (lb-inch)

3.4.2 การทดสอบสมบัติเชิงกล

เตรียมตัวอย่างชิ้นทดสอบโดยนำคอมเปาต์รีดผ่านลูกกลิ้งให้ได้ความหนาประมาณ 3 mm โดยทำเครื่องหมายตามทิศที่รีดยางออกจากลูกกลิ้ง แล้วตัดให้ได้ขนาดใกล้เคียงกับเบ้า นำแผ่นยางที่ได้ไปอัดเป็นชิ้นทดสอบด้วยเครื่องอัดเบ้าแบบไฮดรอลิก ที่อุณหภูมิ 180 °C ตามระยะเวลาของ Optimum Cure (t_{c90}) ที่ได้จากการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ โดยใช้เบ้ามีขนาด 11x11x1.25 inch ตั้งความดันของกระบอกไฮดรอลิกเท่ากับ 1500 psi ความดันที่ใช้ในการอัดยางเท่ากับ 500 psi จากนั้นตั้งยางวัลคาไนซ์ไว้เป็นระยะเวลาอย่างน้อย 16 hr

สำหรับชิ้นทดสอบรูปดัมเบล (dumb-bell die C) ดังรูปที่ 3.11 ตัดตามทิศที่รีดยางออกจากลูกกลิ้ง วัดความหนาด้วยไมโครมิเตอร์ กำหนดขีดตรงกลางของชิ้นทดสอบ (gauge length) ระยะ 20 มิลลิเมตร นำชิ้นตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องทดสอบเทนไซล์ (Tensile tester) ตามมาตรฐาน ASTM 0412-98c ใช้ความเร็วในการดึง 500 mm/min บันทึกค่าแรงที่ระยะยืดที่ 100%, 200% และ 300% แรงที่ดึงจนชิ้นทดสอบขาดและระยะยืดสูงสุดที่ชิ้นทดสอบขาด แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าโมดูลัสที่ 100% 200% และ 300% ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด ตามสมการที่ (3.7), (3.8) และ (3.9) ตามลำดับ



รูปที่ 3.11 ลักษณะของชิ้นทดสอบรูปดัมเบล (Die C)

การคำนวณ

$$(I) \quad \text{Modulus (MPa หรือ N/mm}^2) = F/A \quad (3.7)$$

โดยที่

F = แรงที่ใช้ดึงชิ้นทดสอบให้ยืดตามระยะที่ต้องการ (N)

A = พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (mm^2)

$$(II) \quad \text{Tensile strength (MPa หรือ N/mm}^2) = F/A \quad (3.8)$$

โดยที่

F = แรงที่ใช้ดึงชิ้นทดสอบจนขาด (N)

A = พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (mm^2)

$$(III) \quad \text{Elongation at break}(\%) = \left\{ \frac{L-L_0}{L_0} \right\} \times 100 \quad (3.9)$$

โดยที่

L = ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนชิ้นทดสอบยางเมื่อยืดจนขาด (cm)

L₀ = ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนชิ้นทดสอบเริ่มต้น (guage length) (cm)

3.4.3 การทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness)

ทดสอบสมบัติด้านความแข็งโดยใช้ Durometer แบบ Shore A ตามมาตรฐาน ASTM D2240-86 ตัวอย่างที่ทดสอบชิ้นทดสอบมีความหนาประมาณ 8 mm กดให้แบนของเครื่องทดสอบสัมผัสกับหน้ายางโดยตลอด ทำการวัด 5 จุด ใช้ค่ากลางของข้อมูล (Median) เป็นความแข็งของตัวอย่างที่ทดสอบ

3.4.4 การทดสอบการผิดรูปจากการอัด (Compression set)

ทดสอบสมบัติความสามารถในการคืนตัวหลังการกด (Compression set) โดยใช้มาตรฐาน ASTM D395-85 โดยเตรียมชิ้นทดสอบให้มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 29.0+/-0.5 mm และหนา 12.5+/-0.5 mm นำตัวอย่างยางมาวัดความหนาและนำมาวางไว้ในแผ่นโลหะ เอาโลหะกั้นระยะ มาวัดความหนา โดยทั่วไปโลหะกั้นระยะหนาเท่ากับ 9.38+/-0.01 mm หรือเท่ากับ 25 % มาวางคั่นระหว่างแผ่นโลหะไว้จนกระทั่งแผ่นโลหะสัมผัสกับโลหะกั้นระยะ เมื่อขันสกรูได้ที่แล้วให้นำไปใส่ในกลางเตาอบที่ตั้งอุณหภูมิไว้แล้ว 100 °C เป็นระยะเวลา 24 hr เมื่อครบเวลาให้ถอดสกรูออก แล้วนำตัวอย่างยางมาวางไว้บนแผ่นไม้ เป็นระยะเวลา 30 นาที แล้วค่อยวัดความหนา คำนวณหา % Compression set ได้จากสมการที่ 3.10 ดังนี้

$$\% \text{Compression set} = \frac{t_0 - t_i}{t_0 - t_n} \times 100 \quad (3.10)$$

โดยที่

t₀ = ความหนาเดิมก่อนทดสอบ

t_i = ความหนาหลังอบด้วยความร้อน

t_n = ความหนาแผ่นกั้น

3.4.5 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อความร้อน

ใช้ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลที่เตรียมได้จากรูปที่ 3.11 เพื่อทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง เพื่อทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด แขนงในเครื่องบ่มแรงยางแบบเกียร์ (Geer Oven) โดยที่ชิ้นทดสอบจะต้องวางในเซลโดยไม่มีความเครียด ให้ผิวยางสัมผัสอากาศได้ตลอดเวลา และไม่ถูกแสง ใช้อุณหภูมิในการทดสอบ 100 °C ระยะเวลาในการบ่มแรงคือ 24 hr เมื่ออบยางได้ครบกำหนดเวลาแล้ว ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาไม่น้อยกว่า 16 hr ก่อนนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลตามหัวข้อที่ 3.3.3.2

เปรียบเทียบสมบัติที่ได้อีกกับชนิดทดสอบก่อนทำการบ่มเร่ง และเมื่อได้ค่าดังกล่าวนำมาหา % ที่เปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆของยาง สามารถคำนวณได้โดย

$$\% \text{ ที่เปลี่ยนแปลง} = \frac{[\text{สมบัติของยางหลังอบ} - \text{สมบัติของยางก่อนอบ}]}{\text{สมบัติของยางก่อนอบ}} \times 100 \quad (3.11)$$

Prince of Songkla University
Pattani Campus