

บทที่ 2

ทฤษฎี

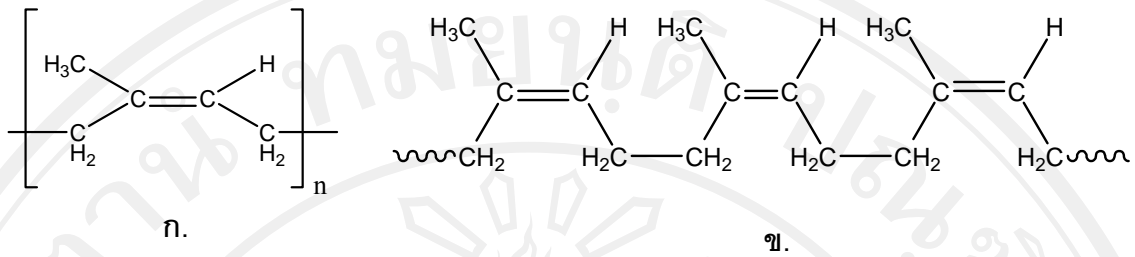
2.1 สมบัติของยางธรรมชาติและปฏิกิริยาการคงรูป (Properties of natural rubber and Vulcanization reaction) [1, 7, 8]

2.1.1 สมบัติของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ได้จากยางของต้น *Hevea brasiliensis* ซึ่งมีอยู่มากกว่า 200 ชนิดทั่วโลก ในปี ค.ศ. 1839 ความนิยมในการใช้ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติลดลง เนื่องจากมีการสังเคราะห์สารเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ออกมาใช้ซึ่งมีสมบัติที่ดีกว่ายางธรรมชาติ Thomas-Hancock ร่วมกับ Charles Goodyear ได้ริเริ่มคิดค้นการนำเอากัมมะถันมาใช้เป็นสารตัวเชื่อมในปฏิกิริยาการคงรูปของยางธรรมชาติ จนมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นและกลับมาได้รับความนิยมนิยมนอีกครั้ง

ยางธรรมชาติมีโครงสร้างในกลุ่มของเทอร์พีน (terpene) และเทอร์พีนอยด์ (terpenoid) ซึ่งโครงสร้างหลักคาร์บอนไอโซเพนเทน (isopentane carbon skeleton) ของไอโซพรีน (isoprene) นั้นมาจากการรวมกันของเทอร์พีนซึ่ง Michael Faraday เป็นคนแรกที่ศึกษาโครงสร้างของยางธรรมชาติ และสรุปว่าเป็นสารไอโซคาร์บอนที่มีสูตรโมเลกุล C_5H_8 และในปี ค.ศ. 1860 Williams ค้นพบไอโซพรีนในหน่วยที่ใหญ่ขึ้น และในปี ค.ศ. 1879 ก็ได้รับการยอมรับว่ายางธรรมชาตินั้นเกิดจากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) ของไอโซพรีนนั่นเอง

จากการศึกษาเกี่ยวกับยางธรรมชาติ พอจะสรุปสมบัติของยางธรรมชาติได้ว่ามีไอโซพรีนเป็นมอนอเมอร์ซึ่งมีชื่อทางเคมี คือ 2-methyl-1,3-butadiene ส่วนกลไกการเกิดเป็นพอลิเมอร์นั้นมาจากการแตกพันธะคู่ด้วยสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) หรือโอโซน (ozone) แล้วโมเลกุล 1, 4-isoprenoid จะมาต่อกันในทิศทางหัวต่อหาง (head-to-tail) จนเป็นพอลิเมอร์สายตรง (linear polymer) ที่เรียกว่า พอลิไอโซพรีน (polyisoprene) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ $3 \times 10^4 - 10^7$ ดาลตัน (Da) และยางธรรมชาติจะละลายได้ใน aliphatic/ aromatic/ chlorinated hydrocarbon และ ether แต่ไม่ละลายใน alcohol ketone และ ester บางชนิด ซึ่งสูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติแสดงในรูป 2.1



รูป 2.1 ก. สูตรโครงสร้างของ isoprene และ ข. สูตรโครงสร้างของ polyisoprene

ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (cis-1, 4-polyisoprene) เป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนล้วน ทำให้มีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมัน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี ใน 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรงใน 1 หน่วย ไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่แอลฟาเมทธิลีนที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ (vulcanize) ได้ด้วยกำมะถัน ยางธรรมชาติจึงถูกทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซนทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย ดังนั้นการออกสูตรยางจำเป็นจะต้องมีแอนตี้ออกซิแดนท์ และแอนตี้โอโซนเนตร่วมด้วย ยางธรรมชาติมีสายโซ่ที่เคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดีมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ประมาณ $-72^{\circ}C$ สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก สำหรับความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุลทำให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อยืด การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูดสูงขึ้น ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง อยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จะต้องมีการบดยาง ก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิต ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ในการบดยางโดยทั่วไปจะใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง

น้ำยางที่กรี๊ดได้จากต้นจะเรียกว่าน้ำยางสด (field latex) น้ำยางที่ได้จากต้นยางมีลักษณะเป็นเม็ดยางเล็กๆ กระจายอยู่ในน้ำ (emulsion) มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาว มีสภาพเป็นคอลลอยด์ มีปริมาณของแข็งประมาณร้อยละ 30-40 pH 6.5-7 น้ำยางมีความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีความหนืด 12-15 เซนติพอยส์ ส่วนประกอบในน้ำยางสดแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ

2.1.1.1 ส่วนประกอบของเนื้อมะพร้าวที่มีส่วนประกอบหลักๆดังนี้คือ

- **อนุภาคยาง** ถูกห่อหุ้มด้วยสารจำพวกไขมันและโปรตีน โดยโปรตีนนี้จะอยู่ชั้นนอก และอาจมีโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียม โพแทสเซียม และทองแดง ปะปนอยู่ปริมาณเล็กน้อย ประมาณ 0.5% โดยปกติอนุภาคยางจะแขวนลอยในน้ำ ประกอบด้วยสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนมีชื่อโครงสร้างทางเคมีว่าซิส 1, 4 พอลิไอโซพรีน (cis-1, 4-polyisoprene) ลักษณะอนุภาคแตกต่างกันมาก คืออยู่ระหว่าง 0.02 μm - 2 μm (200 Å - 20,000Å) อนุภาคยางส่วนใหญ่จะมีขนาดเกิน 0.4 μm (4000 Å) และขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.2 μm เมื่อนำน้ำยางสดมาปั่นด้วยความเร็วสูงพบว่า อนุภาคยางที่มีขนาดใหญ่จะแยกตัวออกจากชั้นน้ำขึ้นมาอยู่ด้านบนซึ่งสามารถแยกเป็นน้ำยางข้น ส่วนอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะปนอยู่กับหางน้ำยาง (Skim latex)

- **โปรตีน** ส่วนของโปรตีนทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำยาง จะแบ่งเป็น 3 ส่วนด้วยกันคือ ส่วนที่ห่อหุ้มอยู่ตรงผิวรอบนอกของอนุภาคยางซึ่งมีประมาณ 25% ส่วนที่อยู่ในชั้นน้ำซึ่งมีประมาณ 50% และส่วนของสารลูทอยด์ (lutoid) ซึ่งมีประมาณ 25% โปรตีนหลักๆที่มีอยู่ในน้ำยางมี 2 ประเภทคือ ประเภทแรกเรียกว่า แอลฟา-โกลบูลิน (α -Globulin) เป็นโปรตีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 200,000 ซึ่งเป็นโปรตีนที่มีสมบัติเป็น surface-active จะอยู่บนรอยต่อระหว่างน้ำกับอากาศและน้ำมันกับน้ำ ไม่ละลายในน้ำกลั่นแต่ละลายในน้ำกรด ต่าง และเกลือ มีค่า isoelectric point ที่ pH 4.8 ประเภทที่สองเรียกว่า ฮีวิน (Hevein) เป็นโปรตีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณ 10,000 โปรตีนชนิดนี้จะอยู่ที่อนุภาคของเนื้อมะพร้าว และละลายอยู่ในชั้นน้ำ มีค่า isoelectric point ที่ pH 4.5 ส่วนประกอบของฮีวิน มีกำมะถันอยู่ราว 5% และเป็นประเภท crystalline disulphide linkage เวลาน้ำยางบูดเน่า โปรตีนส่วนหนึ่งจะสลายตัวเป็นสารพวกไฮโดรซัลไฟด์ และสารเมอร์แคปแทน ซึ่งทำให้มีกลิ่นเหม็นได้ ฮีวินมีทั้งประจุบวกและลบอยู่ใน โมเลกุล ขึ้นอยู่กับค่า pH ของตัวกลาง โปรตีนชนิดนี้จัดเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด amphoteric stabilizer ซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนแปลงประจุของโปรตีนตามสภาวะแวดล้อม

- **ไขมัน** ไขมันที่อยู่กับอนุภาคของเม็ดยาง ส่วนใหญ่เป็นพวกฟอสโฟไลปิด (ประมาณ 2.0%) Eicosyl alcohol (ประมาณ 6.0%) พวกลูคอสเตอรอยด์ และเอสเทอร์ของสเตอรอยด์ (ประมาณ 0.4%) ฟอสโฟไลปิดนี้จะอยู่ระหว่างชั้นของโปรตีนและอนุภาคยาง โดยตัวมันเองทำหน้าที่ยึดโปรตีนให้เกาะติดกับอนุภาคของเม็ดยาง ฟอสโฟไลปิดที่สำคัญของน้ำยางเป็นชนิดเลซิทีน (Lecithin)

2.1.1.2 ส่วนที่ไม่ใช่น้ำยาง ซึ่งมีส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

- ส่วนที่เป็นน้ำหรือเซรัม เซรัมของน้ำยางมีความหนาแน่นประมาณ 1.02 กรัมต่อมิลลิลิตร ประกอบด้วยสารชนิดต่างๆ คือ คาร์โบไฮเดรต ซึ่งเป็นสารพวกแป้งและน้ำตาล มีอยู่ในน้ำยางประมาณ 1% น้ำตาลส่วนใหญ่เป็นชนิด คิวบาชิทอล (Quebarchitol)

- โปรตีนและกรดอะมิโน ส่วนที่อยู่ในเซรัมของน้ำยาง มีค่า isoelectric point หลายค่า โปรตีนที่มีค่า isoelectric point สูงสามารถสลายตัวให้ประจุบวกได้ เป็นสาเหตุให้น้ำยางสูญเสียสภาพ

- ส่วนของลูทอยด์และสารอื่นๆ เป็นอนุภาคค่อนข้างกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5-3.0 μm หุ้มด้วยเนื้อเยื่อชั้นเดียว สามารถเกิดการออสโมซิสได้ง่าย ดังนั้นการเติมลงในน้ำยางสด จะทำให้ลูทอยด์บวมและแตกง่าย สารอื่นๆ โดยมากเป็นอนุภาคเฟรย์-วิสลิง (Frey-wyssling) เป็นสารที่มีอนุภาคใหญ่กว่ายางแต่ความหนาแน่นน้อยกว่า ประกอบด้วยสารเม็ดสีพวกคาโรทีนอยด์

ตาราง 2.1 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ

Latex typical composition (% w/ v latex)	
Water	55-60 %
Poly (cis-1,4-isoprene)	30-45 %
Non isoprene component	5-6 %
Proteins	2.0 %
Lipids	1.6 %
Carbohydrates	1.3 %
others	0.5 %

น้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยาง จะคงสภาพความเป็นน้ำยางอยู่ได้ไม่เกิน 6 ชั่วโมง เนื่องจากแบคทีเรียในอากาศ และจากเปลือกของต้นยางขณะกรี๊ดยางจะลงไปในน้ำยาง และกินสารอาหารที่อยู่ในน้ำยาง เช่น โปรตีน น้ำตาล ฟอสโฟไลปิด โดยแบคทีเรียจะเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากแบคทีเรียกินสารอาหาร คือ จะเกิดการย่อยสลายได้เป็นก๊าซชนิดต่าง ๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน เริ่มเกิดการบูดเน่าและส่งกลิ่นเหม็น การที่มีกรดที่ระเหยง่ายเหล่านี้ในน้ำยางเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ค่า pH ของน้ำยางเปลี่ยนแปลงลดลง ดังนั้นน้ำยางจึงเกิดการสูญเสียสภาพ ซึ่งสังเกตได้จาก น้ำยางจะค่อย ๆ หนืดขึ้น เนื่องจากอนุภาคของยางเริ่มจับตัวเป็นเม็ดเล็ก ๆ และจับตัวเป็นก้อนใหญ่ขึ้น จนน้ำยางสูญเสียสภาพโดยน้ำยางจะแยกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่

เป็นเนื้อยาง และส่วนที่เป็นเซรุ่ม ดังนั้นเพื่อป้องกันการสูญเสียสภาพของน้ำยางไม่ให้อุณหภูมิของเม็ดยางเกิดการรวมตัวกันเองตามธรรมชาติ จึงมีการใส่สารเคมีลงไปใต้น้ำยางเพื่อเก็บรักษาน้ำยางให้คงสภาพเป็นของเหลว โดยสารเคมีที่ใช้ในการเก็บรักษาน้ำยางเรียกว่า สารป้องกันการจับตัว (Anticoagulant) ได้แก่ แอมโมเนีย โซเดียมซัลไฟด์ ฟอรัมาลดีไฮด์ เป็นต้น เพื่อที่รักษาน้ำยางไม่ให้สูญเสียสภาพ

สำหรับผลผลิตยางธรรมชาติในประเทศไทยนั้น จากข้อมูลสถิติของศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย พบว่า ในช่วงปี 2547-2551 ประเทศไทยสามารถผลิตยางธรรมชาติได้ประมาณ 2,000,000-3,000,000 ตัน/ปี คิดเป็นมูลค่ายางที่ส่งออก ประมาณ 70,000-150,000 ล้านบาท/ปี งานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้ยางธรรมชาติมาเป็นวัสดุเนื้อพื้นในการคอมโพสิต เนื่องจากผลิตได้มากในประเทศไทยมีราคาถูก และคุณภาพดี

2.1.2 สารเคมียาง

ในการทำให้ยางคงรูปจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใส่สารเคมีหลายชนิดเข้ามาช่วย ซึ่งสารเคมีเหล่านั้น จะมีหน้าที่แตกต่างกันไป เช่น ช่วยเร่งปฏิกิริยา ช่วยให้อย่างนุ่ม และช่วยเพิ่มความแข็งแรง เป็นต้น อีกประการหนึ่ง ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการผสม มักจะรายงานในหน่วยของ phr (part per hundred of rubber) นั่นคือจะใช้สารเคมีในปริมาณที่เทียบเท่ากับ 100 ส่วน (โดยน้ำหนัก) ของยาง เช่น ใช้กำมะถัน 2.5 phr หมายถึงใช้ยาง 100 กรัม และเติมกำมะถัน 2.5 กรัม เป็นต้น ซึ่งในหัวข้อนี้จะกล่าวถึง สมบัติและหน้าที่ของสารเคมียางที่ใช้ในงานวิจัย ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.1.2.1 กรดสเตียริก (Stearic acid)

กรดสเตียริก หรือ Octadecanodic acid ($C_{18}H_{36}O_2$) เป็นกรดไขมันชนิดหนึ่ง ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยา (activator) กล่าวคือ เป็นสารที่เติมลงไปใต้น้ำยาง เพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของรูป เพราะสารเหล่านี้จะไปกระตุ้นสารตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerator) ให้มีประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้น แม้ว่ากลไกการกระตุ้นปฏิกิริยาจะค่อนข้างซับซ้อนและยังไม่ทราบแน่ชัด แต่เชื่อว่าสารกระตุ้นจะไปทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่งเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่เสถียร ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันที่มีอยู่ในยางอย่างรวดเร็ว ทำให้อย่างมีอัตราการผลิตสูงขึ้น และกรดชนิดนี้ยังทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่น (lubricant) ทำให้อย่างมีความเหนียวลดลง ซึ่งโดยทั่วไปปริมาณกรดสเตียริกที่นิยมใช้ คือ 1-3 phr นอกจากกรดสเตียริกแล้วยังมี

น้ำมันชนิดอื่นๆ ที่ใช้แทนได้ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว เป็นต้น ซึ่งสูตรโครงสร้างทางเคมีของกรดสเตียริกแสดงในรูป 2.2



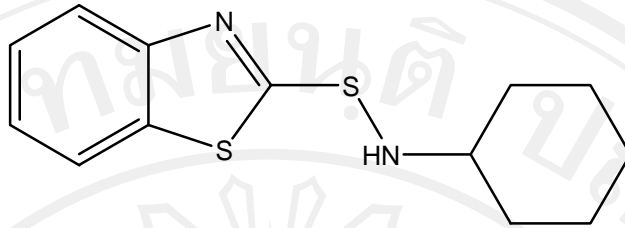
รูป 2.2 สูตรโครงสร้างของกรดสเตียริก ($C_{18}H_{36}O_2$)

2.1.2.2 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide)

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยา ประเภทสารอนินทรีย์ที่ใช้กันมากที่สุดในโรงงานอุตสาหกรรม แม้ว่าการใช้ ZnO เพียงอย่างเดียวจะสามารถเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาควบรูปได้ แต่ประสิทธิภาพในการกระตุ้นจะสูงขึ้น หากใช้ร่วมกับกรดไขมัน เช่น สเตียริก เพราะเมื่อสารทั้งสองทำปฏิกิริยากันจะเกิดสารประกอบที่สามารถละลายในยางได้ง่าย (เช่น ซิงค์สเตียเรต) จึงทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น ในอดีตปริมาณของ ZnO ที่นิยมใช้คือ 5 phr แต่ในปัจจุบันปริมาณที่ใช้มีแนวโน้มลดลง คือส่วนใหญ่จะลดลงไปประมาณ 2-4 phr ทั้งนี้เนื่องจากการศึกษาและพบว่า การเติม ZnO มากกว่า 4 phr แทบจะไม่มีผลหรืออาจมีผลเพียงเล็กน้อยต่อประสิทธิภาพการกระตุ้นปฏิกิริยา ซึ่งการลดปริมาณการใช้ ZnO ลงนั้น ส่งผลดีในด้านการลดต้นทุนและลดปัญหาด้านมลพิษอีกด้วย นอกจากนี้ ZnO แล้ว ยังสามารถใช้สารอนินทรีย์ชนิดอื่นแทนได้ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ลิทาร์จ (PbO) ตะกั่วแดง (Pb_3O_4) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) เป็นต้น

2.1.2.3 N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide (CBS)

เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerator) แบบเร็ว ที่มีผล delayed action คือ สารตัวเร่งต้องการเวลาที่นานกว่าในการที่จะกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาควบรูปขึ้น มักใช้กับยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ เช่น SBR IR NBR และ EPDM เป็นต้น ทำให้ช่วยลดเวลาที่ใช้ในการควบรูปยางทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้กำมะถันในปริมาณที่มากเกินไปและยางควบรูปที่ได้นั้นจะมีความหนาแน่นในการเชื่อมโยงกันสูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น อาจกล่าวได้ว่า CBS เป็นตัวกำหนดอัตราและลักษณะการเชื่อมโยงของโมเลกุลยาง นอกจากนี้ CBS แล้วยังสามารถใช้ TBBS DCBS และ MBS แทนได้ ซึ่งสูตรโครงสร้างของ CBS แสดงในรูป 2.3



รูป 2.3 สูตร โครงสร้างของ N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide (CBS)

2.1.2.4 กำมะถัน (Sulfur หรือ Sulphur)

กำมะถัน (S_8) มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลือง ทำหน้าที่เป็นสารทำให้ยางคงรูป (vulcanizing หรือ curing agent) นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบัน เพราะทำให้ยางคงรูปได้ง่ายมีสมบัติเชิงกลที่ดี และมีราคาถูก มักจะใช้กับยางทุกชนิดที่มีพันธะคู่ เช่น NR SBR IR BR และ NBR เป็นต้น แต่ยังมีข้อเสียคือ ไม่สามารถใช้ในการคงรูปยางที่ไม่มีพันธะคู่ได้ เช่น EPM เนื่องจากพันธะคู่เป็นตำแหน่งที่กำมะถันจะเข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งก่อให้เกิดการเชื่อมโยงทางเคมีขึ้น ดังนั้นอัตราการคงรูปด้วยกำมะถัน จึงขึ้นกับปริมาณพันธะคู่ที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลของยางด้วย และสามารถแบ่งกำมะถันได้ 2 ชนิด คือ กำมะถันรอมบิก จะเป็นวงแหวนแปดเหลี่ยม นิยมใช้มากที่สุดและกำมะถันออสถูเนียนจะคล้ายพอลิเมอร์ โดยอะตอมของกำมะถันจะเรียงต่อกัน ทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และถ้าอุณหภูมิสูงเกิน $99-105^{\circ}\text{C}$ กำมะถันออสถูเนียนจะเปลี่ยนโครงสร้างกลายเป็นกำมะถันรอมบิก สำหรับปริมาณการใช้กำมะถันส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 0.5-3.0 phr ขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสมบัติของยางคงรูปที่ต้องการ

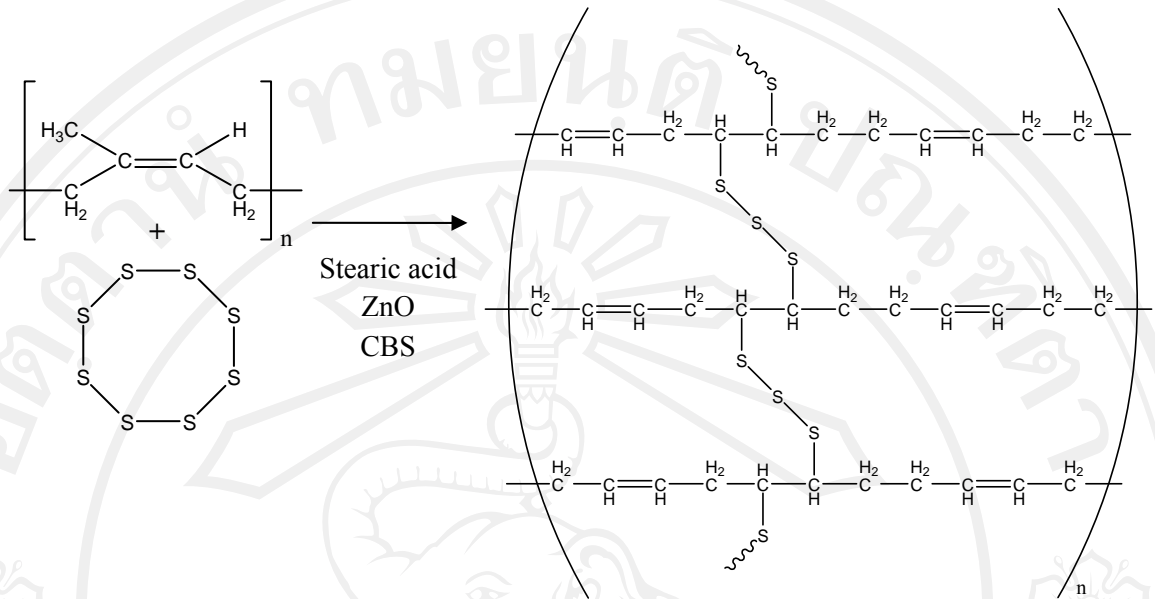
2.1.3 ปฏิกิริยาการคงรูป

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปนั้น เริ่มต้นด้วยการนำยางที่มีพันธะคู่ผสมกับกำมะถันและให้ความร้อน ปฏิกิริยาการคงรูปจะเริ่มเกิดขึ้นผ่านอนุมูลอิสระ โดยเริ่มแรกกำมะถัน (S_8) ที่มีโครงสร้างแบบวงแหวนจะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ อิเล็กตรอนของอนุมูลอิสระซึ่งอยู่ที่ปลายด้านหนึ่งก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยาง (สายโซ่ที่ 1) ในขณะที่อิเล็กตรอนซึ่งอยู่อีกปลายด้านหนึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางอีกสายโซ่หนึ่ง (สายโซ่ที่ 2) เกิดเป็นการเชื่อมโยงทางเคมีขึ้น แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นช้ามาก จึงจำเป็นต้องอาศัยสารกระตุ้นและสารตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาแล้ว เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น

เมื่อมีการเติมสารกระตุ้นและสารตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไป (เช่น ซิงค์ออกไซด์ และกรดสเตียริก) ปฏิกิริยาการคงรูปจะเริ่มด้วยการเข้าทำปฏิกิริยากันของซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริกได้เป็นซิงค์สเตียเรต (เกลือ) ที่สามารถละลายในยางได้ จากนั้นซิงค์สเตียเรตจึงเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของซิงค์ (I) สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของซิงค์ (II) และสุดท้ายก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับยางที่ตำแหน่งพันธะคู่หรือที่คาร์บอนตรงตำแหน่ง α -methylene ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างยาง-กำมะถัน-สารตัวเร่งปฏิกิริยา (III) ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อน (III) ที่เกิดขึ้นนี้ก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางอีกสายโซ่หนึ่ง เกิดเป็นการเชื่อมโยงทางเคมีแบบพันธะซัลฟิดิก (sulfidic bond) ซึ่งแสดงขั้นตอนโดยสรุปในรูป 2.4 และแสดงสมการปฏิกิริยาการคงรูปในรูป 2.5



รูป 2.4 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกำมะถัน



รูป 2.5 ปฏิกิริยาการคงรูป (Vulcanization reaction)

2.2 สมบัติของซิงค์ออกไซด์/ ซิงค์ออกไซด์เตตราพอด (ZnO/ Tetrapod shaped ZnO

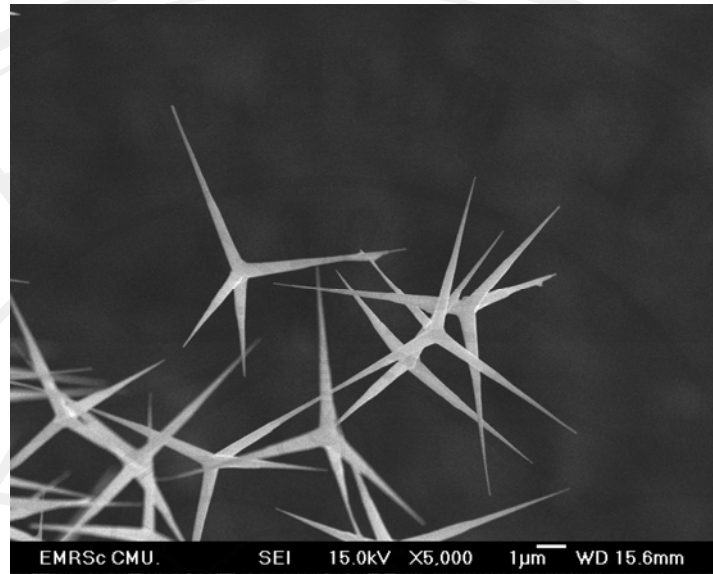
Whisker properties) [5, 6, 9-11]

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารรงควัตถุอนินทรีย์ (inorganic pigment) ที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ กว่า 100 ปีที่ผ่านมาซิงค์ออกไซด์ยังคงมีการใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมยางธรรมชาติอีกทั้งมีการศึกษาและพัฒนาเพื่อเพิ่มสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางเคมีอย่างต่อเนื่อง ขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติทั่วไปอยู่ระหว่าง 100-400 nm และมีพื้นที่ผิวจำเพาะอยู่ในช่วง 10-20 m²/g นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์ถูกประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางเนื่องจากมีสมบัติด้านเคมีเชิงแสง (photochemical properties) ที่ดี และเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาเคมี (Activator) ซึ่งจะเป็นสารที่ช่วยให้สารเร่งปฏิกิริยา (Accelerators) ทำงานมีประสิทธิภาพสูงขึ้นในปฏิกิริยารีดอกซ์ ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีมอดุลัสสูงขึ้น โดยทั่วไปนิยมใช้กรดสเตียริก (stearic acid) ผสมกับซิงค์ออกไซด์เพื่อเป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาในปริมาณตั้งแต่ 3-5 phr (part per hundred rubber) แต่ถ้าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็กก็สามารถลดปริมาณการใช้เหลือประมาณ 1 phr ปริมาณซิงค์ออกไซด์มีผลต่อสมบัติเชิงกลของยางคือ มอดุลัส (modulus) ความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear stress) ความแข็งแรงต่อแรงดึง (tensile strength) และความกระด้างตัวของยาง (resilience)

นอกจากนั้นซิงค์ออกไซด์ยังถูกใช้อย่างกว้างเพื่อเป็นสารตัวเติม (filler) ที่ช่วยป้องกันการสลายตัวด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV stabilizer) และยังช่วยควบคุมหรือป้องกันเชื้อรา (biocidal activity) ในยางธรรมชาติ ซิงค์ออกไซด์ถูกใช้เป็นส่วนประกอบในผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปที่สำคัญในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ เนื่องจากอนุภาคของซิงค์ออกไซด์เป็นตัวเสริมแรงและช่วยในการนำความร้อนในยางรถยนต์ที่ได้รับแรงกดอัดสูงได้ดี โดยยางรถยนต์ประเภทนี้มักถูกใช้ในรถบรรทุกที่ต้องแบกรับภาระหนัก และรถที่ต้องใช้ความเร็วสูง เป็นต้น

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาวิธีการและเทคนิคการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเมตรของซิงค์ออกไซด์ที่แตกต่างกันอย่างมากมาย ยกตัวอย่างดังนี้ high temperature solid-vapor deposition, solution phase methods, colloidal chemistry techniques, sol-gel method, phase transfer technique, precipitation method, spray pyrolysis, hydrothermal method, laser vaporization condensation และ Oxidation reaction ซึ่งในแต่ละวิธีการก็จะมีจุดเด่นจุดด้อย และลักษณะของอนุภาคที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น ลักษณะของอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่มีรายงานการสังเคราะห์ได้ เช่น nanorods, nanowires, nanonails, nanobelts, hierarchical ZnO nanowire, nanocombs, nanosaws, nanoring, nanospiral, nanohelices และ tetrapod เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ (Functionalized zinc oxide) โดยได้เลือกทำการศึกษาอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ที่มีลักษณะรูปร่างเหมือนเตตราพอด (Tetrapod shaped ZnO Whisker : T-ZnO) ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคปฏิกิริยาออกซิเดชันรีแอคชัน (Oxidation reaction technique) โดยการให้ความร้อนแก่สารละลายของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) กับซิงค์ (Zn) ที่อุณหภูมิ $1000^{\circ}C$ ภายใต้ความดันบรรยากาศปกติ จากห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ลักษณะและสมบัติทางกายภาพของ T-ZnO แสดงดังรูป 2.6 และตาราง 2.2



รูป 2.6 แสดงลักษณะของซิงค์ออกไซด์เตตราพอด (Tetrapod shaped ZnO Whisker : T-ZnO)

จากห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ตาราง 2.2 สมบัติทางกายภาพของซิงค์ออกไซด์เตตราพอด (Tetrapod shaped ZnO

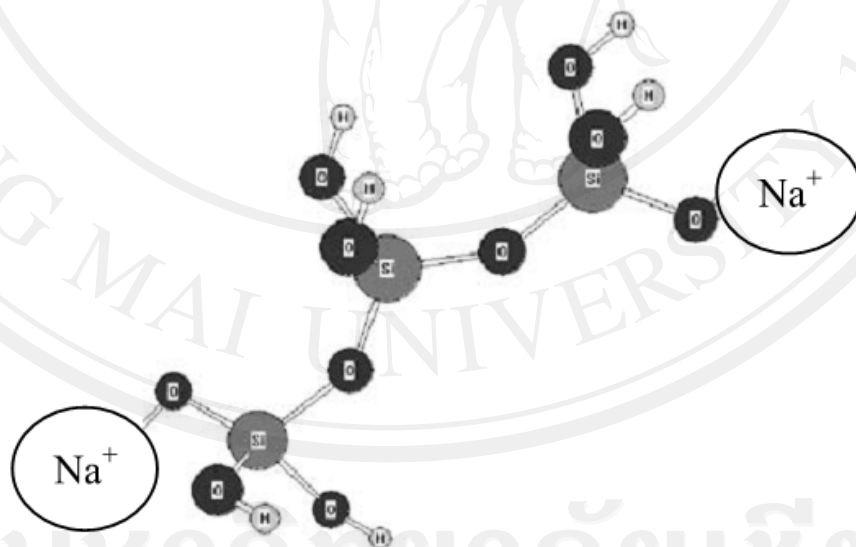
Whisker : T-ZnO) [3]

Properties	Descriptions
Content of ZnO (%)	≥ 99.99
Length of the needles (m)	$3.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-4}$
Width of the needles (m)	$2.0 \times 10^{-7} - 8.0 \times 10^{-6}$
Density (g/m^3)	5.96×10^6
Thermal stability	1720°C sublimation
Electrical resistivity ($\Omega \cdot \text{m}$)	7.14×10^{-2}
Tensile strength (MPa)	9.86×10^4
Modulus (MPa)	3.47×10^5
Thermal expanding constant ($\%/^\circ\text{C}$)	4.21×10^{-6}
Thermal conductivity [$\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{K})$]	24.5 (95°C)

2.3 พอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) [12,13]

พอลิอิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีหน่วยซ้ำ (repeating unit) จำพวกอิเล็กโทรไลต์ โดยสารกลุ่มนี้จะสามารถละลายในสารละลายน้ำ และเกิดเป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีประจุปรากฏตามสายโซ่โมเลกุล ซึ่งจะแตกต่างจากพอลิเมอร์ทั่วไปโดยจะมีประจุเพียงแค่ส่วนปลายของโมเลกุล ดังนั้นพอลิอิเล็กโทรไลต์จึงแสดงสมบัติทั้งอิเล็กโทรไลต์ (เกลือ) และพอลิเมอร์ (สารประกอบมวลโมเลกุลสูง)

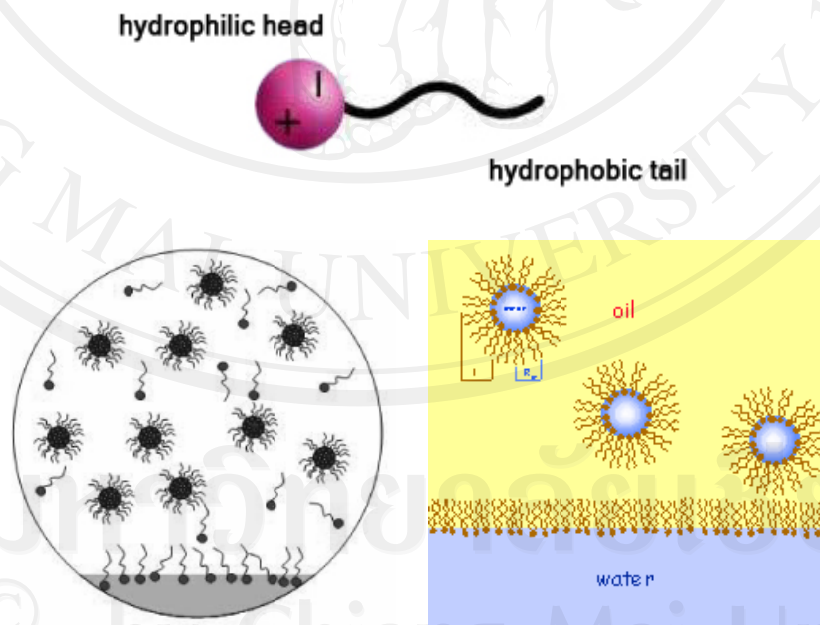
Sodium Silicate Solution, $(\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_x \cdot x\text{H}_2\text{O})$, เป็นสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่ใช้มานานในกลุ่มเคมีอุตสาหกรรม เนื่องจากมีสมบัติทางเคมีที่โดดเด่น เช่น ใช้เป็นสารบัฟเฟอร์ (buffering ability), ใช้เป็นตัวปรับเปลี่ยนประจุที่ผิว (surface charges modifying ability), ช่วยให้มีเสถียรทางความร้อนและทางเคมี (heat and chemical stability), เพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการทางพอลิเมอร์ (polymerizing capability) และ ใช้เป็นตัวปรับเปลี่ยนสมบัติความหนืด (viscosity regulating ability) เป็นต้น



รูป 2.7 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของ Sodium trisilicate solution, Water glass [12]

2.4 สารลดแรงตึงผิว (Surfactants) [14-17]

สารลดแรงตึงผิว หรือ Surface Active Agent มีชื่อเรียกโดยทั่วไปทางวิทยาศาสตร์ว่า “Surfactant” สารลดแรงตึงผิวเดิมทีเดิขมาจากภาษาเยอรมันว่า Tensid ซึ่งตั้งโดยนักเคมีชาวเยอรมันในปี ค.ศ. 1960 สารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic group) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic group) ที่ไม่ชอบน้ำมักจะเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน คือมีธาตุคาร์บอน และไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนใหญ่จะมาจากไขมันและน้ำมันตามธรรมชาติ รวมทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและโพลีเมอร์สังเคราะห์ ลักษณะที่สำคัญของสารลดแรงตึงผิวคือ เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเพียงเล็กน้อยลงในน้ำ สารลดแรงตึงผิวจะไปลดแรงตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดกระบวนการต่างๆง่ายขึ้น เช่น การเกิดฟอง การทำให้เปียก และกระบวนการทำความสะอาด เป็นต้น ส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะพยายามหนีน้ำโดยไปเกาะกับพื้นผิวที่ว่างเช่น อากาศ ส่วนที่ชอบน้ำจะยังคงอยู่ในน้ำซึ่งแสดงในรูป 2.8 สารลดแรงตึงผิวเมื่อละลายน้ำจะแตกตัวโดยส่วนหัว (hydrophilic group) ซึ่งเข้ากับน้ำได้ดีจะแสดงประจุและบ่งบอกคุณสมบัติของสารนั้นๆ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ชนิดดังนี้



รูป 2.8 แสดงโครงสร้างโมเลกุลและลักษณะการกระจายตัวของ Surface Active Agent

2.4.1 Anionic Surfactant

สารนี้เมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวและส่วนหัวจะมีประจุเป็นลบ เช่น Sodium dodecyl sulphate (SDS) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$ สารจำพวกนี้ถูกนำมาใช้ในการทำผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดต่างๆ เช่น น้ำยาล้างจาน ผงซักฟอก ตลอดจนผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น แชมพู ครีมนวดผม และอื่นๆ ทั้งนี้เพราะมีคุณสมบัติ ในการทำความสะอาดดีมาก และละลายน้ำได้ดี

2.4.2 Cationic Surfactant

สารในกลุ่มนี้เมื่อละลายน้ำแล้วส่วนหัวจะมีประจุบวก เช่น Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรม สิ่งทอ โดยใช้เคลือบผ้าเพื่อให้ความลื่น และป้องกันไฟฟ้าสถิต สารจำพวกนี้ไม่มีความสามารถในการทำความสะอาด และไม่มีฟอง แต่สามารถเกาะเส้นผม และพื้นผิวได้ดี ให้ความลื่นจึงนิยมนำมาใช้ใน ครีมนวดผม หรือปรับผ้านุ่ม สารตัวอย่างในกลุ่มนี้ที่ใช้ในครีมนวดผมได้แก่ Dyhyquat AC, Rinse compound

2.4.3 Nonionic Surfactant

สารชนิดนี้เมื่อละลายน้ำแล้วจะไม่แตกตัวจึงไม่มีประจุ เช่น Nonylphenol-9 (NP-9), Polyoxyethylene alcohol ซึ่งมีสูตรโมเลกุลคือ $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH})$ คุณสมบัติของสารกลุ่มนี้จะแตกต่างกันไป ตั้งแต่ละลายน้ำได้จนไม่ละลายน้ำ สารที่ไม่ละลายน้ำมักใช้เป็นตัวดับฟอง และ emulsifier ส่วนสารที่ละลายน้ำมักใช้เป็นสารทำความสะอาด แต่เนื่องจากมีฟองน้อยจึงมักใช้คู่กับ LAS หรือ Anionic Surfactant อื่นๆ ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ใช้สารนี้ได้แก่ ผงซักฟอก สารขจัดคราบฝังแน่น

2.4.4 Amphoteric Surfactant/ Zwitterionic surfactant

สารกลุ่มนี้มีทั้งประจุบวกและลบอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน เมื่อละลายน้ำจะแสดงประจุใด ขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อม โดยถ้าสภาพแวดล้อมเป็นกรดก็จะแสดงประจุบวก ถ้าสภาพแวดล้อมเป็นด่างก็จะแสดงประจุลบ คุณสมบัติหลักของสารกลุ่มนี้คือ สามารถทนน้ำกระด้าง อ่อนละมุนต่อผิว สามารถเข้ากับ SLES, SLS ได้ดี เมื่อใช้ร่วมกันจะทำให้สามารถทำให้ขึ้นได้ง่ายขึ้นมีคุณสมบัติการ เกิดป้องกันไฟฟ้าสถิต และให้ความนุ่มได้ ตัวอย่างสารในกลุ่มนี้ได้แก่สารกลุ่ม Betaine เช่น Mirataine BET C 30, Dehyton K นิยมใช้ร่วมกับ SLES-2EO ในผลิตภัณฑ์แชมพู

หนักลดลง สามารถไหลและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น ส่วนหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งอยู่ปลายอีกด้านหนึ่งจะช่วยให้ ซิลิกาเข้ากับยางได้ง่ายในระหว่างกระบวนการผสมเพราะหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์นี้มีความเป็นขั้วต่ำ นอกจากนี้หมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ของสารคู่ควบไซเลนส่วนใหญ่ยังมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบซึ่งในระหว่างการอบคงรูป กำมะถันในสารคู่ควบไซเลนจะเข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization reaction) เกิดเป็นการเชื่อมโยงทางเคมีขึ้นด้วยเหตุนี้ สารคู่ควบ ไซเลนจึงทำหน้าที่เปรียบเสมือนสะพานเชื่อมระหว่างสารตัวเดิมซิลิกากับยาง ทำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงสูงขึ้น ด้วยเหตุนี้การเติมสารคู่ควบไซเลนจึงส่งผลทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลต่างๆ ดีขึ้น โดยเฉพาะค่าโมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อแรงฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูดถู เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วการเติมสารคู่ควบไซเลนลงไปในยางปริมาณเล็กน้อยจะช่วยให้ยางคงรูปมีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยแตก (cut growth resistance) สูงสุด แต่ในกรณีที่ต้องการยางคงรูปที่มีความต้านทานต่อการขูดถูสูงสุดก็จำเป็นต้องเติมสารคู่ควบไซเลนลงไปปริมาณมากขึ้นนอกจากสมบัติเชิงกลแล้ว สารคู่ควบไซเลนยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ของยางคงรูปอีกด้วยโดยเฉพาะการลดความร้อนสะสม (heat build up) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการใช้งาน ตัวอย่างของสารคู่ควบไซเลนที่นิยมใช้กันมากในโรงงานอุตสาหกรรม ได้แก่ (bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide, Si-69), (mercaptopropyl-trimethoxysilane, A-189) และ (3-thiocyanato-propyl-triethoxysilane, Si-264) เป็นต้น

2.6 วัสดุผสม (Composite material) [7, 21]

วัสดุผสม คือ การนำเอาวัสดุ 2 ชนิดหรือมากกว่ามารวมกัน เพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการและมีประโยชน์ในการนำไปใช้งาน โดยจะรวมเอาข้อดีของวัสดุหลักเอาไว้ ซึ่งวัสดุหลักในวัสดุผสมที่นำมาประกอบเป็นวัสดุผสมนั้นจะเป็นวัสดุในกลุ่มเดียวกันหรือไม่เป็นก็ได้ ดังนั้นวัสดุผสมอาจประกอบขึ้นมาจากโลหะกับพอลิเมอร์ พอลิเมอร์กับเซรามิก หรืออาจเป็นวัสดุผสม

สำหรับวัสดุผสมถือได้ว่าเป็น multiphase material ที่ประกอบด้วยเฟส 2 เฟส คือ กลุ่มของ matrix phase และกลุ่มของ dispersed phase ซึ่งแต่ละเฟสจะแยกกันอย่างชัดเจนและให้สมบัติที่เกื้อกูลกัน โดยแต่ละเฟสจะทำหน้าที่ ดังนี้

matrix phase จะทำหน้าที่ห่อหุ้ม dispersed phase และเป็นตัวช่วยยึดให้ dispersed phase รวมอยู่ด้วยกันกับ matrix phase ซึ่งประกอบเป็นวัสดุก้อนเดียว ทำให้วัสดุผสมคงรูปร่างและทนแรงยึดได้ดี โดย matrix phase และ dispersed phase อาจเป็นพอลิเมอร์ โลหะ หรือเซรามิกก็ได้

dispersed phase เป็นเฟสที่กระจายตัวอยู่ใน matrix phase ส่วนใหญ่เป็นวัสดุที่มี strength สูง จึงทำหน้าที่เป็นตัวเสริมการนำไฟฟ้าและเสริมความแข็งแรงให้วัสดุผสม สำหรับการเรียงตัว ขนาด และรูปร่างของ dispersed phase ใน matrix phase จะเป็นตัวกำหนดสมบัติของวัสดุ

ประโยชน์ที่ได้รับจากวัสดุผสม

- เพิ่มความแข็งแรง (strength)
- เพิ่ม mechanical damping
- เพิ่มความต้านทานการสึกหรอ (wear) และการกัดกร่อน (corrosion) ทางเคมี
- ลดความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว
- ลดการดูดซึมของน้ำ
- น้ำหนักของวัสดุลดลง
- ลดการขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion)
- เปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า เช่น เพิ่มค่าสภาพความต้านทานทางไฟฟ้า
- ยังคงรักษาความแข็งแรง/stiffness ที่อุณหภูมิสูง ขณะอยู่ภายใต้ความเครียด
- สามารถปรับปรุงและออกแบบให้มีการบิดงอได้

2.6.1 ทฤษฎีของแรงยึดเหนี่ยว

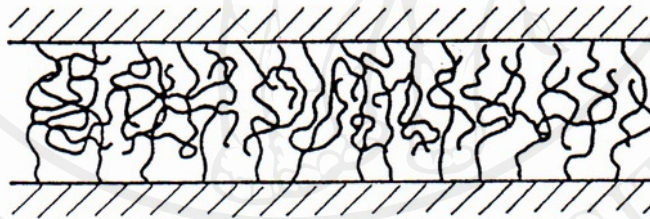
2.6.1.1 การดูดซับและการชุบ (Adsorption and Wetting) เมื่อผิวสัมผัสของวัสดุ

2 ชนิดที่มีลักษณะหยาบเขาใกล้กันดังรูป 2.10 จะเกิดแรงระหว่างโมเลกุลที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals force) ที่ประกอบด้วยแรงลอนดอน (London force) และแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole – dipole force) ซึ่งแรงยึดเหนี่ยวนี้จะมีค่ามากเมื่อผิวสัมผัสทั้งสองใกล้กันมากๆ คือ การทำให้สารตัวหนึ่งเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำๆ ซึ่งสามารถกระจายไปที่ผิวของอีกพื้นผิวหนึ่งได้ทำให้เกิดการสัมผัสระหว่างผิวสัมผัสสูงสุด (maximum interfacial contact)



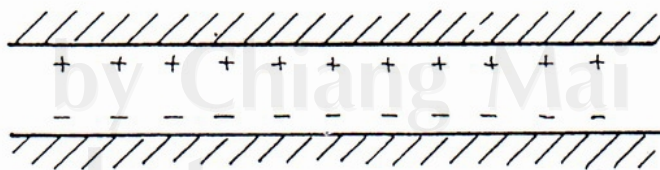
รูป 2.10 แรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวสัมผัสสองผิวที่หยาบ

2.6.1.2 การแพร่กระจาย (Diffusion) การยึดติดระหว่างผิวของพลาสติกสองชนิด อาจเกิดได้จากการแพร่กระจายระหว่างโมเลกุลของพลาสติกบนผิวสัมผัสหนึ่งไปยังตาข่ายโมเลกุลของอีกผิวสัมผัสหนึ่งดังรูป 2.11 ความแข็งแรงของการยึดเหนี่ยวขึ้นอยู่กับ ความยืดหยุ่น (Flexibility) และสภาพเคลื่อนที่ได้ (Mobility) ของสายโซ่โมเลกุลในพลาสติก การแพร่กระจายจะแบ่งเป็นสองชนิด คือ การแพร่กระจายของโมเลกุลในทิศทางเดียว และการแพร่กระจายของโมเลกุลในสองทิศทาง



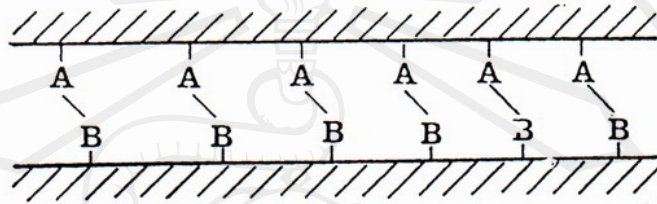
รูป 2.11 การแพร่กระจายระหว่างโมเลกุล

2.6.1.3 การดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic attraction) แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต จะทำให้การยึดติดระหว่างผิวสัมผัสที่มีขั้วทางไฟฟ้าต่างกันยึดติดกันดีขึ้น เช่นกรณีแรงกระทำระหว่างกรดและเบส หรือแรงดึงดูดไอออนิก แสดงดังรูป 2.12



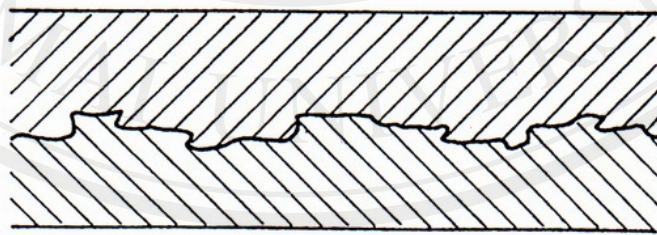
รูป 2.12 แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต

2.6.1.4 พันธะเคมีระหว่างผิวสัมผัส (Chemical bonds across the interface) การยึดติดแบบนี้โดยทั่วไปเกิดในกรณีที่มีการใช้ตัวประสานคู่ควบ (Coupling agent) คือพันธะเคมีถูกสร้างขึ้นโดยหมู่ทางเคมีที่มาจากผิวของเส้นใยและเมทริกซ์ ความแข็งแรงของพันธะขึ้นอยู่กับจำนวนและชนิดของพันธะที่เกิดขึ้นดังรูป 2.13



รูป 2.13 พันธะเคมีระหว่างผิวสัมผัส

2.6.1.5 การยึดติดเชิงกล (Mechanical adhesion) เกิดจากการแผ่กระจายของเมทริกซ์บนเส้นใยที่มีผิวเป็นรูพรุน เมทริกซ์จะทำหน้าที่เป็นตัวยึดเหนี่ยวเส้นใย โดยทั่วไปแล้วเส้นใยจะถูกปรับสภาพผิว ซึ่งจะทำให้ผิวของเส้นใยหยาบขึ้น โดยการละลายส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ที่ผิวออกไป ทำให้เมทริกซ์สามารถแผ่กระจายและแทรกตัวไปบนผิวของเส้นใยได้ดีขึ้น ดังนั้นกลไกนี้จะขึ้นกับระดับความหยาบของเส้นใยแสดงดังรูป 2.14

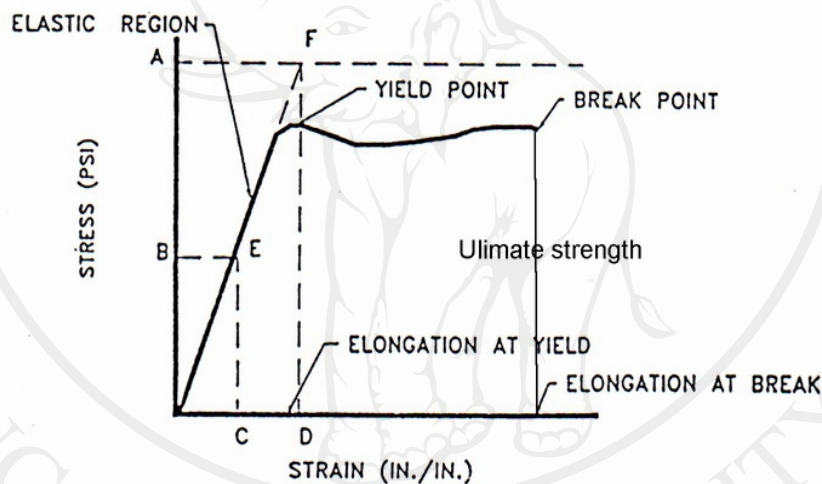


รูป 2.14 การยึดติดเชิงกล

2.7 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุผสมยางธรรมชาติ

2.7.1 ความทนแรงดึง (Tensile strength) [7, 21, 22]

ความทนแรงดึงของวัสดุคือ ความต้านทานของวัสดุนั้นต่อการยืด (Elongation) หรือการแตกหัก (Breaking) เมื่อมีแรงดึงวัสดุ พฤติกรรมความเค้นและความเครียดของวัสดุส่วนมากขึ้นอยู่กับเวลา ดังนั้นต้องคำนึงถึงความเร็วที่ทำให้ความเค้นด้วย เช่น ถ้าดึงวัสดุอย่างรวดเร็วทันทีทันใดอาจทำให้วัสดุขาดออกได้ แต่ถ้าใช้แรงเท่ากันแต่ดึงช้าๆ อาจทำให้วัสดุเพียงแต่ยืดออกเท่านั้น ความต้านทานต่อการขาดของวัสดุมีค่าสูงขึ้นในการทดสอบความทนแรงดึงมักเขียนกราฟระหว่างความเค้นกับความเครียด ดังรูป 2.15



รูป 2.15 แผนภาพแสดงความเค้น-ความเครียด (Stress-Strain)

คำจำกัดความทอมต่างๆ ของกราฟระหว่างความเค้นกับความเครียด

ความเค้น (Stress) คือ แรงที่ใช้เพื่อทำให้เกิดการเสียรูป (Deformation) ในหนึ่งหน่วยพื้นที่ของชิ้นทดสอบหรือบอกได้ว่า ความเค้นเป็นอัตราส่วนที่ใช้ต่อพื้นที่หน้าตัด

ความเครียด (Strain) คือ อัตราส่วนของส่วนที่เพิ่มขึ้นต่อความยาวเดิมของชิ้นทดสอบหรือความยาวที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยความยาวเริ่มต้น

จุดคราก (Yield point) คือ จุดแรกบนเส้นกราฟระหว่างความเค้น-ความเครียด ที่เกิดการเพิ่มความเครียดขึ้นในขณะที่ความเค้นไม่ได้เพิ่มขึ้น

ความเค้นที่จุดคราก (Yield stress) คือ ความเค้น ณ จุดที่ความชันเส้นกราฟระหว่างความเค้น-ความเครียดเป็นศูนย์

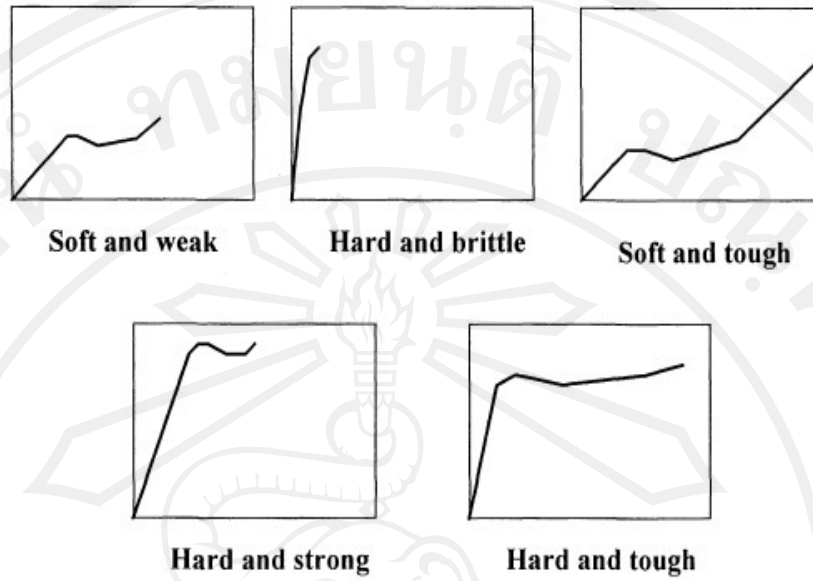
ความเค้นสูงสุด (Ultimate strength) คือ ค่ามากที่สุดของความเค้นซึ่งวัสดุสามารถทนอยู่ได้ภายใต้แรงดึง ค่านี้จะอยู่ที่จุดขาด (Break point) ซึ่งเป็นจุดที่วัสดุที่ใช้ทดสอบขาดหรือแยกออกจากกัน

ความทนแรงดึงสูงสุด (Tensile strength) คือ ค่าความเค้นที่มากที่สุดที่ชิ้นงานสามารถทนได้ระหว่างการทดสอบ เมื่อปรากฏความเค้นที่มากที่สุดที่จุดครากก็จะเป็นค่าความทนแรงดึงที่จุดคราก แต่เมื่อเกิดความเค้นมากที่สุดที่จุดขาดก็กำหนดว่าเป็นความทนแรงดึงที่จุดขาด สำหรับความทนแรงดึง คำนวณได้โดยค่าแรงสูงสุดหารด้วยพื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของชิ้นงาน

เปอร์เซ็นต์การยืดตัว (%Elongation) การยืดออกของชิ้นงานที่แสดงเป็นค่าเปอร์เซ็นต์ของความยาวเริ่มต้น ซึ่งเปอร์เซ็นต์การยืดตัวนี้เป็นการเพิ่มขึ้นของความยาวของชิ้นงานที่ถูกดึง ถ้าเป็นเปอร์เซ็นต์การยืดตัวที่จุดขาด (%Elongation at break) จะเป็นการคิดเปอร์เซ็นต์การยืดขณะที่ชิ้นงานขาดหรือแตกออก

มอดุลัส หรือมอดุลัสของยัง (Young's modulus) หรือมอดุลัสแบบยืดหยุ่น (Elastic modulus) คือ อัตราส่วนของความเค้นต่อความเครียดที่เกิดขึ้นในบริเวณที่ความเครียดเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเค้น ค่ามอดุลัสของยังเป็นสิ่งวัดความแข็งแกร่งหรือแข็งตึง (Stiffness) ของวัสดุ ซึ่งเป็นความสามารถในการต้านทานการแปรรูปหรือการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุในช่วงขีดจำกัดความยืดหยุ่น (Elastic limit) ขณะรับแรง การหาค่ามอดุลัสยังคงสามารถหาได้จากกราฟความเค้น-ความเครียด โดยมอดุลัสแบบยืดหยุ่นจะเป็นความชันในช่วงเริ่มต้นที่ความเค้นและความเครียดมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง

พื้นที่ภายใต้กราฟระหว่างความเค้น-ความเครียดเป็นสิ่งบ่งชี้ถึงความเหนียว (Toughness) ของวัสดุ ถ้าพื้นที่ใต้กราฟมากวัสดุชนิดนั้นจะมีความเหนียวมาก ส่วนวัสดุที่มีพื้นที่ใต้กราฟน้อยจะเป็นวัสดุที่เปราะ ซึ่งพลาสติกแต่ละประเภทมีลักษณะกราฟระหว่างความเค้นกับความเครียดที่แตกต่างกันดังรูป 2.16 ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นโค้งที่ปรากฏ ทำให้สามารถจำแนกสมบัติของพลาสติกได้ดังตาราง 2.3



รูป 2.16 ประเภทของกราฟความเค้น-ความเครียด

การคำนวณเกี่ยวกับสมบัติความทนแรงดึง

$$\text{ความทนแรงดึงสูงสุด} = \frac{\text{แรงดึงสูงสุด}}{\text{พื้นที่หน้าตัดที่น้อยที่สุดของชิ้นทดสอบ ณ จุดเริ่มต้น}}$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์ การยืดตัว} = \frac{\text{ความยาวเดิมของชิ้นทดสอบ} \times 100}{\text{ความยาวที่เพิ่มขึ้น ณ จุดขาด}}$$

$$\text{มอดุลัส} = \frac{\text{ความเค้น}}{\text{ความเครียด}} = \frac{\text{แรง} / \text{พื้นที่หน้าตัด}}{\text{ความยาวที่ยืดออก} / \text{ความยาวเดิม}}$$

ตาราง 2.3 ลักษณะของกราฟความเค้น-ความเครียดที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของพลาสติก

สมบัติของพลาสติก	ประเภทของกราฟความเค้น-ความเครียด			
	Modulus	Yield stress	Ultimate strength	Elongation at break
Soft, weak	Low	Low	Low	Moderate
Soft, tough	Low	Low	Yield stress	High
Hard, brittle	High	None	Moderate	Low
Hard, strong	High	High	High	Moderate
Hard, tough	High	High	High	High

ปัจจัยที่มีผลกระทบต่อค่าความทนแรงดึง การยืดตัว และมอดุลัสของยัง

(1) การเตรียมชิ้นทดสอบและขนาดชิ้นทดสอบการจัดเรียง โครงสร้างโมเลกุล มีผลกระทบมากต่อค่าความทนแรงดึง การให้แรงขนานกับทิศทางการจัดเรียงตัวของโมเลกุลอาจให้ผลการทดสอบที่ได้สูงกว่าให้แรงตั้งฉากกับการจัดเรียงตัวของโมเลกุล การกระบวนการเตรียมชิ้นทดสอบก็มีผลกระทบสำคัญ

(2) อัตราความเครียด (Rate of straining) ถ้าอัตราความเครียดเพิ่มขึ้นจะให้ค่าความทนแรงดึงและมอดุลัสของยังเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามการยืดยาวออกจะแปรผกผันกับสัดส่วนของอัตราความเครียด นั่นคือเมื่ออัตราความเครียดเพิ่มขึ้น การยืดตัวจะลดลง

(3) อุณหภูมิ (Temperature) สมบัติความทนแรงดึงของพลาสติกบางอย่างจะเปลี่ยนอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความทนแรงดึงและมอดุลัสจะลดลง ขณะที่การยืดยาวเพิ่มขึ้น

ตาราง 2.4 ค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดสำหรับพอลิเมอร์ทั่วไป

Polymer	Tensile Strength (psi)
Polyethylene (low to medium density)	1,000 - 2,400
Poly (tetrafluoroethylene)	3,500
Polyethylene (high density)	4,400
Poly (dimethylsiloxane)	5,000
Polypropylene	5,000
Poly (vinylidene chloride)	8,000
Polystyrene	8,000
ABS terpolymer	8,500
Polyamide	9,000 - 12,000
Polycarbonate	9,500
Polyesters (cast)	~ 10,000
Polysulfone	10,200 - 12,000
Poly (phenylene oxide)	10,500
Epoxy resin	
Cast	12,000
Molded	16,000
Glass-filled nylon	31,000
Fabric-reinforced epoxy resin	60,000 - 85,000

2.7.2 การทดสอบค่าความแข็ง (Hardness Test)

Hardness คือ ความต้านทานของวัสดุต่อการเสียดรูป โดยเฉพาะการเสียดรูปอย่างถาวร การกด (Indentation) หรือการขีดข่วน (Scratching) ความแข็ง (Hardness) เป็นคุณสมบัติที่ไม่เกี่ยวกับการต้านทานต่อการขีดสี และการเสียดสีของวัสดุพลาสติก ตัวอย่างเช่นพอลิสไตรีน (polystyrene) มีค่าความแข็งร็อกเวล (Rockwell hardness) สูงแต่ความต้านทาน การเสียดสีต่อการทดสอบความแข็งสามารถใช้ค่าความแข็งบอกรวดของพลาสติกได้ อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบความแข็งของพลาสติกชนิดต่างๆ ก็ไม่ถูกต้องเสมอไปเป็นเพียงพื้นฐานหนึ่งของการทดสอบเท่านั้น การทดสอบความแข็งของพลาสติกแข็งนิยมวัดแบบร็อกเวลล์ (Rockwell hardness test) เช่น อะซีตัล ไนลอนอะคริลิก และพอลิสไตรีน สำหรับพลาสติกที่อ่อนกว่าเช่น พีวีซีอ่อน ยางพอลิเอทิลีน มักนิยมวัดแบบคูโรมิเตอร์ (Durometer hardness) ค่าความแข็งพลาสติกต่างๆ มีรายการเปรียบเทียบ ดังแสดงในตาราง 2.5

ตาราง 2.5 ค่าความแข็งของวัสดุพลาสติกต่างๆ

Plastic material	Hardness		
	Rockwell		Durometer
	M	R	Shore D
ABS		75-115	
Acetal	94	120	
Acrylic	85-105		
Celluloseics		30-125	
Nylon		108-120	
Polycarbonate	72	118	
HDPE			
LDPE		115	60-70
Polypropylene		120	40-50
Polystyrene	68-70		75-85
PVC			

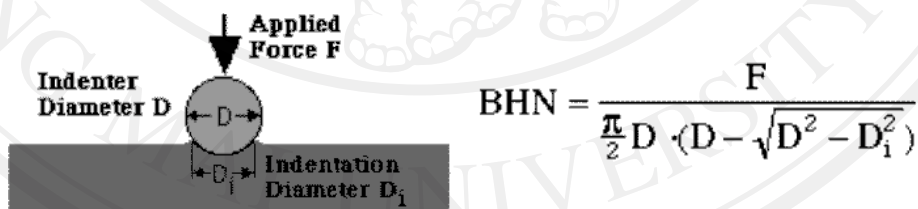
ความแข็งเป็นการต้านทานต่อการกดเป็นรอยลึก (Indentation) และความต้านทานการขีดข่วน (Scratch resistance) ของวัสดุ ส่วนใหญ่มักวัดค่าความแข็งของพลาสติกโดยการทดสอบการกดเป็นรอย (Indentation test) ค่าความแข็งที่ได้เป็นความแข็งเชิงกล (Indentation hardness) ใน

การหาค่าความแข็งจะใช้หัวกดบางอย่างกดบนชิ้นทดสอบถ้ารอยกดไม่ลึกมากแสดงว่าวัสดุมีความแข็งมาก เครื่องมือทดสอบความแข็งของวัสดุมีหลายแบบ ดังนี้

2.7.2.1 การทดสอบความแข็งมหภาค

เป็นการทดสอบความแข็งบนผิววัสดุ ซึ่งสามารถเห็นรอยกดได้ด้วยตาเปล่า ค่าความแข็งที่วัดได้จะเป็นค่าความแข็งโดยรวมของวัสดุชิ้นนั้น มีวิธีการทดสอบที่นิยมใช้ 2 วิธี คือการทดสอบความแข็งแบบบริเนลล์ (Brinell hardness test) การทดสอบความแข็งแบบร็อกเวลล์ (Rockwell hardness test)

- การทดสอบความแข็งแบบบริเนลล์ (Brinell Hardness Test) วิธีทดสอบความแข็งแบบบริเนลล์ประกอบด้วยการใช้ลูกบอลทดสอบด้วยลูกบอลเหล็กกล้าชุบแข็งหรือลูกบอลคาร์ไบด์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm. ภายใต้ภาระ 3000 กิโลกรัมแรง สำหรับวัสดุที่อ่อนสามารถลดภาระที่ 1500 กิโลกรัมแรง หรือ 500 กิโลกรัมแรง เพื่อหลีกเลี่ยงรอยกดที่มากเกินไป ปกติจะคงภาระไว้ 10-15 วินาที ในกรณีเหล็กหล่อและเหล็กกล้า และอย่างน้อย 30 วินาที ในกรณีโลหะอื่นๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรอยกดที่เหลืออยู่บนวัสดุทดสอบ จะถูกวัดโดยกล้องขยายกำลังต่ำ ค่าความแข็งคำนวณจากการหารภาระที่ใช้ด้วยพื้นที่ผิวของรอยกด

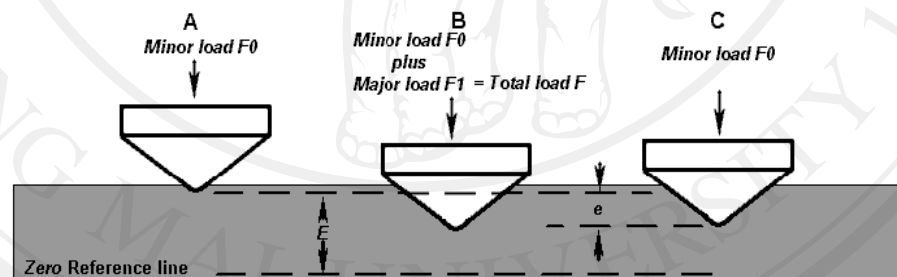


รูป 2.17 หลักการหาความแข็งแบบบริเนล

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรอยกดที่ใช้คำนวณ เป็นค่าเฉลี่ยจากการอ่านค่าสองครั้งตั้งฉากกัน การใช้ตารางค่าความแข็งบริเนลล์สามารถทำให้การหาค่าความแข็งบริเนลล์ง่ายขึ้น รูปการแสดงค่าความแข็ง บริเนลล์สามารถแสดงให้เห็นสถานะของการทดสอบ เช่น 75 HB 10/ 500/ 30 หมายความว่า ค่าความแข็ง 75 ใช้ลูกบอลเหล็กขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm. ภาระ 500 กิโลกรัมแรง เป็นระยะเวลา 30 วินาที สำหรับการทดสอบโลหะที่มีความแข็งมาก อาจใช้ลูกบอลทังสเตนคาร์ไบด์แทนลูกบอลเหล็ก เปรียบเทียบการทดสอบความแข็งบริเนลล์กับวิธีการทดสอบ

ความแข็งแบบอื่นๆ ลูกบอลเหล็กของบริเนลล์สามารถสร้างรอยกดที่ลึกและกว้าง ดังนั้นการทดสอบความแข็งจะเฉลี่ยความแข็งปริมาณเนื้อวัสดุที่มากกว่า ซึ่งจะทำให้ความถูกต้องกับโครงสร้างเกรนที่ซับซ้อนและไม่สม่ำเสมอในความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุ วิธีนี้ดีที่สุดเพื่อหาความแข็งมหภาค โดยเฉพาะวัสดุที่โครงสร้างไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

- การทดสอบความแข็งแบบร็อกเวลล์ (**Rockwell Hard Test**) วิธีทดสอบความแข็งแบบร็อกเวลล์ประกอบด้วยการกดวัสดุทดสอบด้วยหัวกดเพชรรูปกรวยหรือหัวกดลูกบอลเหล็กชุบแข็ง ให้ภาระหัวกดกดวัสดุทดสอบภายใต้ภาระเริ่มต้น 10 กิโลกรัมแรง เมื่อถึงภาวะคงที่ โดยเพิ่มขึ้นจะเคลื่อนที่ตามการเคลื่อนที่ของหัวกดและยังตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงความลึกของรอยกดจากหัวกด ถูกกำหนดให้เป็นตำแหน่งศูนย์ ในขณะที่ให้ภาระเริ่มต้นก็เพิ่มภาระหลักด้วย ส่งผลต่อการเพิ่มขนาดของรอยกด เมื่อถึงภาวะคงที่อีกครั้ง ภาระหลักได้ถูกเอาออก แต่ภาระเริ่มต้นยังคงไว้ การเอาภาระหลักออกส่งผลให้มีการคืนตัวบางส่วน เป็นผลให้ความลึกของรอยกดลดลง การเพิ่มขึ้นความลึกของรอยกดอย่างถาวรเป็นผลจากการเพิ่มและเอาภาระหลักออก ใช้คำนวณค่าความแข็งร็อกเวลล์



รูป 2.18 การหาความแข็งแบบร็อกเวลล์

$$HR = E - e$$

กำหนดให้ F_0 = ภาระเริ่มต้น หน่วย กิโลกรัมแรง

F_1 = ภาระหลัก หน่วย กิโลกรัมแรง

F = ภาระรวม หน่วย กิโลกรัมแรง

e = การเพิ่มขึ้นถาวรของความลึกจากการภาระหลัก หน่วยของ 0.002

มิลลิเมตร (0.002 มิลลิเมตรมีค่าเท่ากับ 1 หน่วย)

E = ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของหัวกด: 100 หน่วย สำหรับหัวกด

เพชร, 130 หน่วย สำหรับหัวกดลูกบอล เหล็ก

HR = ค่าความแข็งร็อคเวลล์

D = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลูกบอลเหล็ก

2.7.2.2 การทดสอบความแข็งแบบจุลภาค

เป็นการวัดค่าความแข็งในบริเวณเล็กๆ ระดับจุลภาคหรือระดับวิภาค (phase) และใช้น้ำหนักกดในระดับกรัม ซึ่งเหมาะสมสำหรับการทดสอบความแข็งของผิวเคลือบแบบบาง การวัดความแข็งระดับจุลภาคนี้ จะมีด้วยกัน 2 วิธี คือ แบบวิกเกอร์ (Vickers hardness test) และแบบนูปล (Knoop hardness test)

- การทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ (Vickers Hardness Test) วิธีทดสอบความแข็งแบบวิกเกอร์ประกอบด้วยการกดวัสดุทดสอบด้วยหัวกดเพชรรูปปิระมิดฐานสี่เหลี่ยม และมุม 136° ระหว่างผิวหน้าตรงกันข้าม ภายใต้ภาระ 1–100 กิโลกรัมแรง เป็นระยะเวลา 10–15 วินาที เส้นทแยงที่หลงเหลือบนผิวหน้าของวัสดุภายหลังการถอดออก จะถูกวัดโดยกล้องจุลทรรศน์ และคำนวณค่าเฉลี่ยของเส้นทแยง พื้นที่ผิวเอียงของรอยกดจะถูกคำนวณ ค่าความแข็งคำนวณจากผลการหาระต่อพื้นที่สี่เหลี่ยมของรอยกด

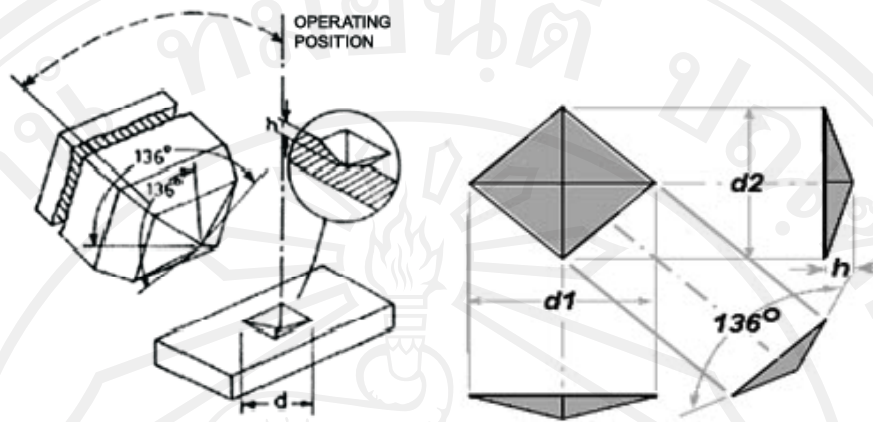
$$HV = \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2}$$

หรือ

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2}$$

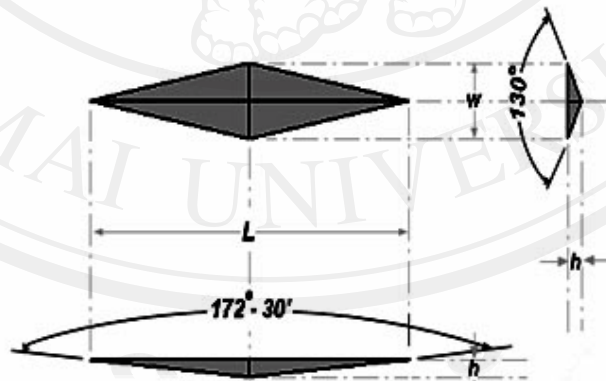
กำหนดให้ F = แรงที่ใช้กด (นิวตัน)

$$d = \text{เส้นทแยงมุมของรอยกด (มม.)} = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$$



รูป 2.19 การหาแบบวิกเกอร์

- การทดสอบความแข็งจุลภาคแบบนूप (Knoop hardness test) การทดสอบความแข็งจุลภาคแบบนूप (Knoop hardness test) เป็นวิธีการทดสอบหาค่าความแข็งในวัสดุภาคหรือพื้นที่ขนาดเล็ก โดยทดสอบด้วยหัวกดเพชรรูปทรงปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน มีมุมยอดด้านกว้าง 130° และมุมยอดด้านยาว $172^\circ 30'$ อัตราเส้นทแยงมุมด้านยาวต่อเส้นทแยงมุมด้านกว้างเท่ากับ 7.11 และเส้นทแยงมุมด้านยาวต่อความลึกเท่ากับ 4 แสดงดังรูป 2.20



รูป 2.20 ลักษณะหัวกดและรอยกดความแข็งแบบนूप

การหาค่าความแข็งแบบนूप (KHN) คือ อัตราส่วนของน้ำหนักที่ใช้ในการกด, P (นิวตัน) ต่อพื้นที่ผิวรอยกด, A (ตารางมิลลิเมตร) ตามสมการ

$$KHN = \frac{F}{A} = \frac{P}{CL^2}$$

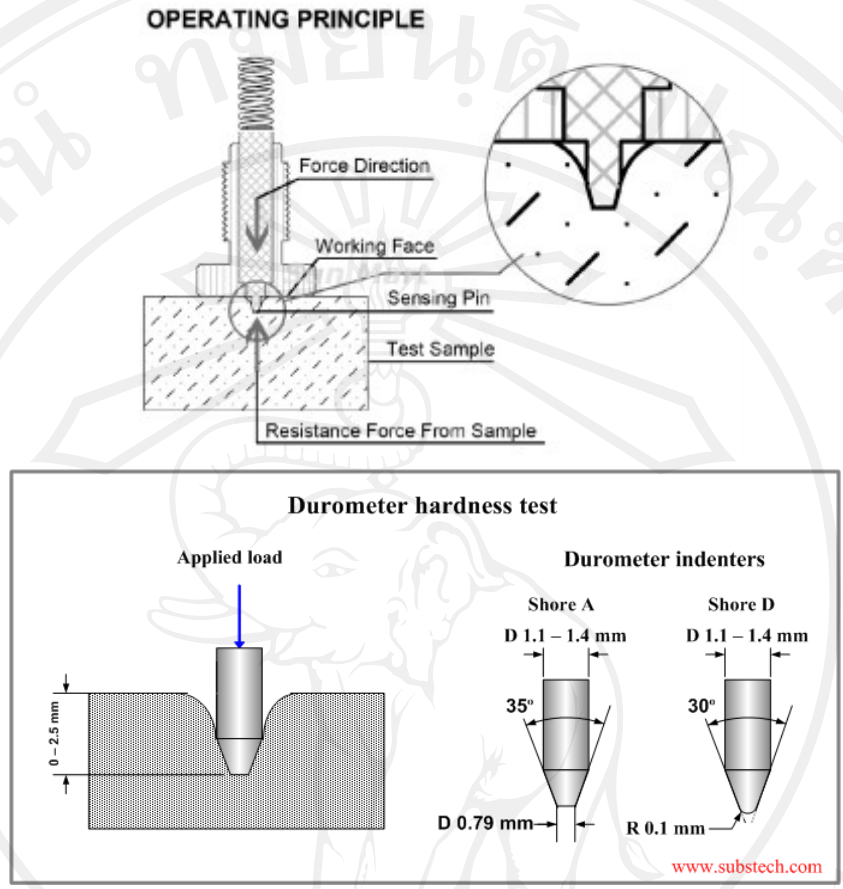
กำหนดให้ L = ความยาวของเส้นทแยงมุมด้านยาวของรอยกด (มิลลิเมตร)

C = ค่าคงที่ของรอยกด = 0.07028

2.7.2.3 การวัดความแข็งแบบชอร์ ดูโรมิเตอร์ (Shore Durometer)

การทดสอบความแข็งแบบชอร์ ดูโรมิเตอร์ มี 2 แบบ คือ แบบ A ใช้กับวัสดุอ่อน และแบบ D ใช้กับวัสดุแข็งเล็กน้อย ซึ่งใช้มากสุดในการวัดความแข็งของวัสดุอ่อน (Soft material) วิธีการทดสอบมีหลักพื้นฐาน คือการฝ่าเข้าไปของแรงกดจากหัวกดลงไปในวัสดุภายใต้เงื่อนไขเฉพาะ ฐานที่ตั้ง ซึ่งทดสอบควรมีความหนาอย่างน้อย 0.25 นิ้ว และสามารถใช้ได้ทั้งแบบพิมพ์เป็นรูปหรือตัดจากแผ่น อ่านค่าความแข็งแบบชอร์ ดูโรมิเตอร์ หลังจากให้แรงดันสัมผัสกับชิ้นงาน 1 วินาที

เครื่องวัดความแข็งในปัจจุบันมีหลายชนิดขึ้นกับลักษณะการใช้งานและการเลือกชนิดที่ใช้ ต้องมีความถูกต้องและเหมาะสมกับระบบการวัดวิเคราะห์ตัวอย่าง เครื่องวัดความแข็งของยางชนิดเอ (Type A) เป็นเครื่องวัดวิเคราะห์อีกชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นตัวชี้บอกค่าความแข็งทางด้านยางที่ใช้เป็นมาตรฐานในปัจจุบันและได้รับการผลิตตามมาตรฐาน ASTM D 2240, JIS K 6253 กับมาตรฐาน JIS K 6301 ซึ่งในข้อกำหนดที่เป็นมาตรฐานสากลเครื่องวัดความแข็งชนิดเดียวกันจะต้องแสดงหรือพิสูจน์ให้เห็นว่ามีความสอดคล้องของค่าบ่งชี้ และเป็นไปตามข้อกำหนดของคุณลักษณะเฉพาะของเครื่องมือชนิดนั้นๆ ซึ่งเครื่องวัดความแข็งของยางชนิด A แสดงให้เห็นดังรูป 2.21



รูป 2.21 แสดงคุณลักษณะหัวกดเครื่องวัดความแข็งของยางชนิด A

ตาราง 2.6 แสดงคุณสมบัติเครื่องวัดความแข็งชนิด A

ชนิด	การใช้/วัสดุ	มาตรฐาน	แรงสปริง นิวตัน (กรัม) ความแข็ง 0-100	ขนาดของหัวกด (มม.) ขนาด/ความสูง
A	สำหรับยาง ทั่วไป/วัสดุที่มีความยืดหยุ่น	ASTM D 2240 JIS K 6253	0.550-8.050 N (56.1-821.1 gf)	ทรงรูปกรวยปลายตัด เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.79 มม. , ทำมุม 35° / 2.50 +/-0.04
A	สำหรับยาง ทั่วไป/วัสดุที่มีความยืดหยุ่น	JIS K 6301	0.539-8.379 N (55-855 gf)	ทรงรูปกรวยปลายตัด เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.79 มม. , ทำมุม 35° / 2.50 +/-0.04

2.7.3 การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน [23]

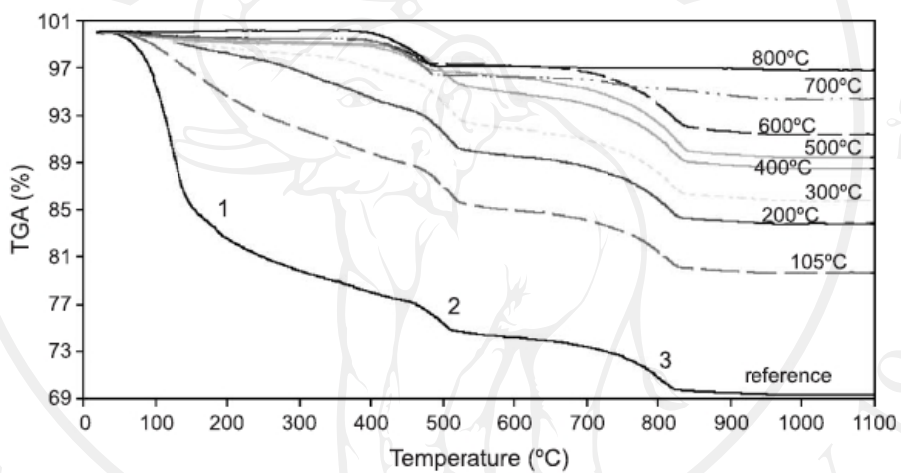
Thermogravimetric Analysis (TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุ โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนภายใต้บรรยากาศที่กำหนด โดยจะเป็นการวัดการสูญเสียน้ำหนัก (หรือวัดการเพิ่มขึ้นของน้ำหนัก) ของวัสดุ ซึ่งวัสดุเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักจากกระบวนการที่เกิดขึ้นในวัสดุ เช่น เกิดการแห้ง (Drying) หรือเกิดการทำปฏิกิริยาทางเคมีของตัววัสดุแล้วกลายเป็นก๊าซหลุดออกไป วัสดุบางชนิดสามารถทำปฏิกิริยากับอากาศภายใต้สภาวะบรรยากาศทั่วไปทำให้น้ำหนักของวัสดุเพิ่มขึ้นได้ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA โดยทั่วไปแล้วจะทำการทดสอบที่ภายใต้บรรยากาศทั่วไปหรือภายใต้บรรยากาศเฉื่อย เช่น ภายใต้บรรยากาศฮีเลียมหรืออาร์กอน และน้ำหนักจะถูกบันทึกเป็นฟังก์ชันกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ บางครั้งการทดสอบจะทำภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนต่ำๆ (1–5% ในบรรยากาศไนโตรเจนหรือฮีเลียม) ในการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุบางเครื่องจะทำวัดอุณหภูมิที่แตกต่างกันของวัสดุที่ทำการทดสอบกับวัสดุมาตรฐาน (เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบ Differential Thermal Analysis หรือ DTA) หรือทำการวัด Heat Flow ของวัสดุเทียบกับวัสดุมาตรฐาน (เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบ Differential Scanning Calorimetry หรือ DSC)

การวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analysis: TGA) จะเป็นการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ การทดลองจะทำในระบบปิด โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (Thermogravimetric Analyzer) เครื่องจะประกอบด้วยเตาเผา (Furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Programmer) ควบคุมบรรยากาศ ความดัน และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งโดยทั่วไปการทดสอบด้วยวิธีนี้ จะสามารถทดสอบได้ถึงอุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส และข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น การสูญเสียมวลประกอบ (Decomposition) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารใหม่ (Formation) การเกิด Desorption, Absorption, Vaporization หรือ Oxidation เป็นต้น

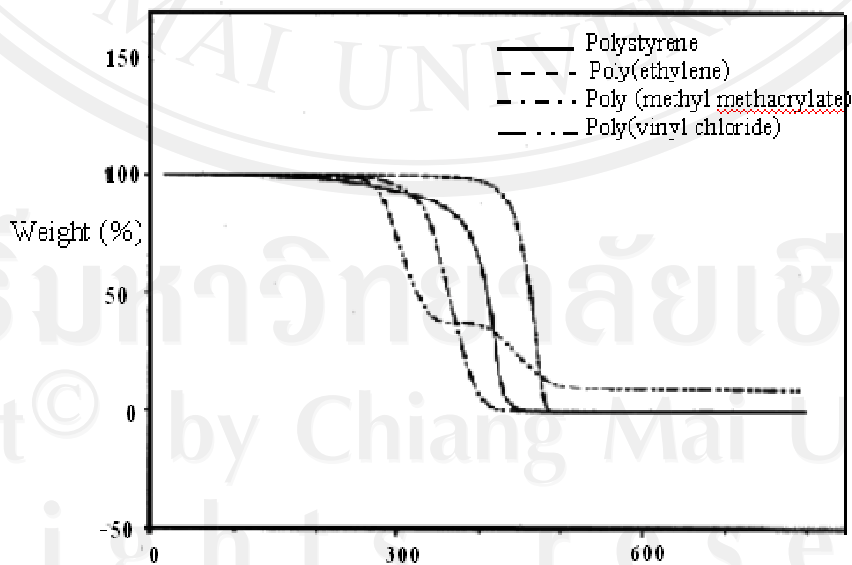
TGA ใช้วัดการสูญเสียน้ำหนักที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ มีทั้งแบบใช้ตัวอย่างแบบน้อย ๆ (Micro) วัดได้ในช่วง +20mg ถึง +2g และ ทั้งแบบอุณหภูมิธรรมดา (1000°C) และแบบ

อุณหภูมิสูง (1500°C) เหมาะสำหรับการศึกษาตัวอย่างที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบหรือมีการปนเปื้อนสารที่ระเหยได้

TGA เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน ดังรูป 2.23 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย



รูป 2.22 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์พูนซีเมนต์พลาสติก

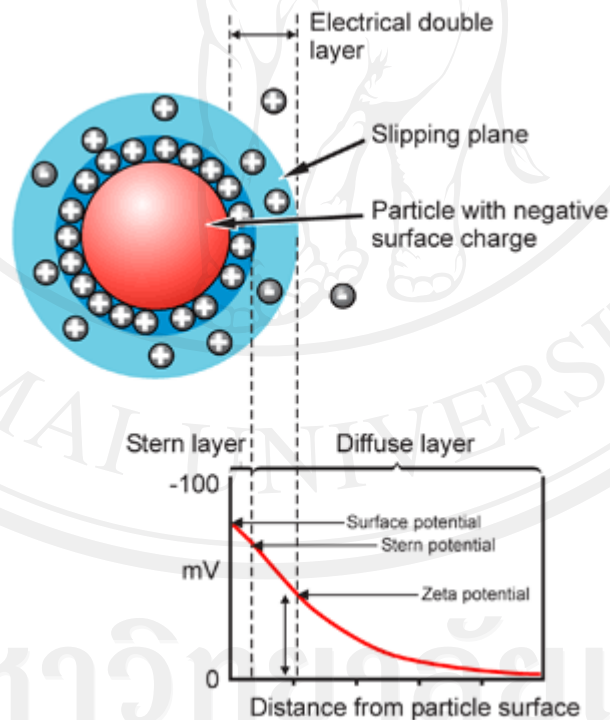


รูป 2.23 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ polymer

2.7.4 การวิเคราะห์ศักย์ซีตา (Zeta Potential) [24]

ศักย์ซีตา (Zeta Potential : ζ) เป็นค่าที่ใช้เพื่อบอกแนวโน้มว่าอนุภาคจะมีการเกาะตัวกันเป็นก้อนหรือไม่ เช่น เมื่อมีการปรับค่า pH โดยอาศัยหลักการวัดการอัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของอนุภาคเมื่อทำให้อยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าโดยใช้ Laser Doppler Velocimetry (LDV) ซึ่งหลักการนี้เรียกว่า Laser Doppler Electrophoresis

การบอกค่าศักย์ซีตาจำเป็นต้องบอกค่า pH กำกับด้วยเสมอเนื่องจากค่าศักย์ซีตาขึ้นกับ pH โดยในสภาวะที่ pH ต่ำ (กรด) จะให้ค่าศักย์ซีตาสูงกว่าสภาวะที่ pH สูง (เบส) โดยอนุภาคแขวนลอยจะเสถียรเมื่อศักย์ซีตามีค่ามากกว่า + 30 mV หรือ น้อยกว่า -30 mV แต่ถ้าศักย์ซีตามีค่าอยู่ระหว่างช่วง -30 mV ถึง +30 mV หรือประมาณศูนย์ สารแขวนลอยจะไม่เสถียรจะมีการเกาะตัวกันเป็นก้อนและตกตะกอนเรียกจุดที่ศักย์ซีตาเท่ากับศูนย์ว่า “Isoelectric point”



รูป 2.24 แสดงลักษณะประจุที่ผิวของอนุภาค และบริเวณศักย์ซีตา

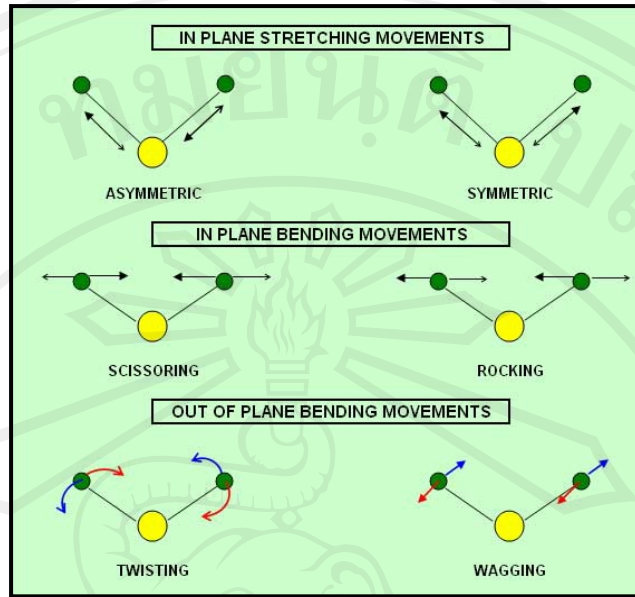
2.7.5 การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy) [25]

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ พิสูจน์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร โครงสร้าง และพันธะของสารประกอบอินทรีย์ สารประกอบอินทรีย์ และสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (Organometallic Compound) แต่โดยทั่วไปนิยมใช้วิเคราะห์สารอินทรีย์ ที่โมเลกุลของสารมีพันธะแบบโควาเลนต์ที่มีการเปลี่ยนแปลงไดโพลไดโพลเมนต์ (Dipole moment) ในโมเลกุล เนื่องจากเกิดการสั่น (Vibration) หรือการหมุน (Rotation) วิธีนี้ใช้ศึกษา ได้ทั้งสถานะของแข็งของเหลว หรือแก๊ส โดยที่เทคนิคนี้ไม่ทำลายสาร ตัวอย่าง สามารถที่จะกลับนำมาใช้ได้อีก

การศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับอินฟราเรดนี้ได้ดำเนินมาเป็นเวลานาน ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1800 Sir William Herschel ได้ศึกษาผลเกี่ยวกับความร้อน (Heating effect) ในช่วงต่างๆของสเปกตรัม และพบว่าผลของความร้อนมีมากที่สุดแถบของสเปกตรัมที่เลยสีแดงของย่านวิสิเบิลไปแล้ว ซึ่งถือว่าสเปกตรัมที่ค้นพบนี้เป็นอินฟราเรดสเปกตรัม ต่อมาในปี ค.ศ. 1910 William Coblent ได้ศึกษาการดูดกลืนแสงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารต่างๆ และได้สร้างความสัมพันธ์ของอินฟราเรดสเปกตรัมกับโครงสร้างสารขึ้น ซึ่งยังคงใช้อยู่ในปัจจุบันนี้

ในปี ค.ศ. 1939-1945 ได้มีการศึกษากระบวนการนำไปใช้ประโยชน์ของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ของผสมพวกไฮโดรเจนคาร์บอนและสารในกลุ่มใกล้เคียงกันได้ดี

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจะอาศัยอันตรกิริยาระหว่างรังสีอินฟราเรดกับมวลของสาร ตัวอย่าง เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะแบบยืด (Bond stretching vibration) หรือตรงกับความถี่ของการสั่นแบบงอของพันธะใด (bond bending vibration) จะทำให้แอมพลิจูด (Amplitude) ของการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงโมเลกุลอยู่ในภาวะการสั่นเร้า (Excited vibration state) เมื่อจะกลับคืนสู่ภาวะปกติ (Ground state) พลังงานที่ถูกดูดเข้าไปจะถูกปลดปล่อยออกมาในรูปความร้อนดังรูป 2.15



รูป 2.25 แสดงการสั่นของพันธะเมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

พันธะระหว่างอะตอมต่างชนิดกันเช่น C-H, C=C, C=O, O-H จะดูดกลืนพลังงานจากรังสีอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับมวลของอะตอมระหว่างพันธะ และขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะระหว่างอะตอมว่าเป็นพันธะชนิดใดด้วย

ในการเกิดการสั่นของโมเลกุลใดๆ เฉพาะการสั่นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ในโมเลกุลเท่านั้นจึงจะทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแล้วเกิดอินฟราเรดสเปกตรัมขึ้น ยิ่งมีความแตกต่างของโมเมนต์ขั้วคู่ในโมเลกุลมากก็ยิ่งทำให้การดูดกลืนมีความเข้มมาก (Strong intensity) ถ้ามีความแตกต่างระหว่างโมเมนต์ขั้วคู่ในโมเลกุลน้อยก็ยิ่งทำให้การดูดกลืนมีความเข้มน้อย (Strong intensity) อินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งมีจำนวนคลื่น (Wave number) อยู่ในช่วงประมาณ 12,800 ถึง 10 ต่อเซนติเมตร (cm^{-1}) หรือมีความยาวคลื่น (Wavelength) จาก 0.78 ถึง 1,000 ไมโครเมตร (μm) โดยอินฟราเรดแบ่งได้ 3 ช่วง คือ

ช่วงใกล้อินฟราเรด (Near infrared) ซึ่งเป็นช่วงที่อยู่ใกล้กับช่วงวิสิเบิล โดยมีจำนวนคลื่นอยู่ในช่วง 12,800-4,000 cm^{-1} แถบการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption band) เกิดจากโอเวอร์โทน (overtone) และมีแถบการดูดกลืนคลื่นแสงค่อนข้างต่ำ (Weak) มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สาร

พวกสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compound) หรือพวกกลุ่มแทนที่ในสารอะโรมาติก (Aromatic substitution)

ช่วงกลางอินฟราเรด (Middle infrared) มีจำนวนคลื่นอยู่ในช่วง $4,000-650\text{ cm}^{-1}$ และสามารถแบ่งออก

1.) ช่วงกลุ่มความถี่ (Group frequency) เป็นช่วงระหว่าง $4,000-1,300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากพวกหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) แต่ไม่ให้โครงสร้างที่สมบูรณ์ สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) แต่ไม่ให้โครงสร้างที่สมบูรณ์สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันคล้ายคลึงกัน จะให้สเปกตรัมในช่วงที่คล้ายคลึงกัน

2.) ช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือ (Finger print) เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง $1,300-650\text{ cm}^{-1}$ ช่วงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลสมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จึงค่อนข้างยุ่งยาก ช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือมีความสำคัญในการตรวจสอบสูตรโครงสร้าง เพราะว่าสารอินทรีย์แม้ว่าจะอยู่ในโฮโมโลกัส ซีรีส์ (Homologous series) เดียวกัน ถ้าสูตรโครงสร้างมีสิ่งแวดล้อมต่างกันแล้วจะวิเคราะห์ต้องมีสเปกตรัมในช่วงพิมพ์ลายนิ้วมือต่างกัน แต่ในช่วงกลุ่มความถี่อาจเหมือนกันได้ ดังนั้นการวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธีเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้วนิยมใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์คุณภาพ

ช่วงไกลอินฟราเรด (Far infrared) มีจำนวนคลื่นที่อยู่ในช่วงจำนวนคลื่น $650-10\text{ cm}^{-1}$ ช่วงนี้ไม่ค่อยจะได้ใช้ในการวิเคราะห์ เนื่องจากข้อมูลเกี่ยวกับการ ทรานซิชันที่เกี่ยวกับการหมุน (Rotational transition) รวมทั้งโหมดการสั่น (Vibrational mode) ของการจัดตัวของผลึก (Crystal lattice) และโครงสร้างการสั่น (Skeleton vibration) ของโมเลกุลขนาดใหญ่

ช่วงที่จะใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์นั้นเป็นช่วงกลางอินฟราเรด เพราะจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการสั่นของพันธะในโมเลกุล ในการบอกตำแหน่งของแถบการดูดกลืนที่เกิดจากการสั่นของพันธะในอินฟราเรดสเปกตรัม อาจแสดงเป็นความยาวคลื่นในหน่วยของไมโครเมตร หรือไมครอน (μm) แต่ที่นิยมมากคือแสดงเป็นจำนวนคลื่นในหน่วยของ cm^{-1} เนื่องจากจำนวนคลื่นมีค่าเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความถี่ จึงมักเรียกจำนวนคลื่นเป็นความถี่ในหน่วย cm^{-1}

อินฟราเรดสเปกตรัมที่ปรากฏบนกระดาษสเปกตรัม จะมีลักษณะเป็นพีค (peak) ซึ่งลงซึ่งเกิดจากการพลอตระหว่างเปอร์เซ็นต์ทรานส์มิตแทนซ์ (Percent transmittance; %T) กับความยาวคลื่น หรือความถี่ ที่เรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) ในบางช่วงของสเปกตรัม ถ้าไม่มีการดูดกลืนรังสีเลย %T จะมีค่าเป็น 100% ถ้าดูดกลืนรังสีมากที่สุด %T จะมีค่าเป็นศูนย์ นั่นคือ พีคจะลงไปต่ำสุดในกระดาษสเปกตรัม

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีนี้มีประโยชน์ในการหาข้อมูลเกี่ยวกับหมู่กับพันธะ หรือหมู่ที่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะชนิดต่างๆ ซึ่งจะเป็นข้อมูลเกี่ยวกับสูตร โครงสร้างของสาร ใช้สำหรับเปรียบเทียบเพื่อพิสูจน์สูตร โครงสร้างของสาร โดยการนำอินฟราเรดสเปกตรัมของสารตัวอย่างไปเปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของสารมาตรฐาน เมื่อเปรียบเทียบกันพีคต่อพีคแล้วเหมือนกันทุกพีค แสดงว่าสารนั้นเป็นสารตัวเดียวกัน เป็นเทคนิคที่ใช้ติดตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมี ใช้ในการทำนายค่าหาหายของหมู่ความถี่ชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในสารอินทรีย์ที่ทราบสูตร โครงสร้างแล้ว นอกจากนี้ยังใช้สูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์อย่างง่ายๆ ในโมเลกุลที่มีจำนวนอะตอมในหนึ่งโมเลกุลไม่มากนัก

อุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดอินฟราเรดสเปกตรัมเรียกว่า อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีมิเตอร์ (Infrared spectrophotometer) โดยแบ่งออกเป็นสองประเภท

1.) เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้ระบบกระจายแสง (Dispersive infrared spectrophotometer) ซึ่งมีทั้งชนิดลำแสงเดี่ยว (Single beam) และชนิดลำแสงคู่ (Double beam) แต่เครื่องที่เป็นลำแสงคู่ได้รับความนิยมมากกว่า สเปกตรัมที่เกิดขึ้นจะเป็นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่มีความถี่ต่างๆกันที่ละครั้งในช่วงระยะเวลาหนึ่ง

2.) เครื่องฟูริเยร์ ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared spectrophotometer, FT-IR) สเปกตรัมที่เกิดขึ้นจะเป็นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่มีความถี่ต่างๆกันพร้อมกันหมด เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมือที่ใช้ระบบกระจายแสงแล้วพบว่า FT-IR ช่วยให้ทำการวิเคราะห์รวดเร็วขึ้น และการแยก (resolution) ดีขึ้น