

การประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

ESTIMATION OF SURFACE TENSION FOR POLYMER BLENDS

นิกร เกิดทองหลาง

NIKORN KERDTONGLANG

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2551

KMITL-2008-EN-M-220-202

การประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

ESTIMATION OF SURFACE TENSION FOR POLYMER BLENDS

นิกร เกิดทองหลาง

NIKORN KERDTONGLANG

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....82729
วัน,เดือน,ปี..... 22 ก.ค. 2551

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2551

KMITL-2008-EN-M-220-202

ESTIMATION OF SURFACE TENSION FOR POLYMER BLENDS

NIKORN KERDTONGLANG

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
SCHOOL OF GRADUATE STUDIES
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2008

KMITL-2008-EN-M-220-202

COPYRIGHT 2008

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม
นักศึกษา	นายนิกร เกิดทองกลาง
รหัสนักศึกษา	48060105
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2551
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร. สุรัตน์ อารีรัตน์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ มาประมาณค่าแรงดึงผิวที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม และร่วมกับการพัฒนาเครื่องมือ สำหรับใช้วัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงในสภาวะหลอมเหลวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำ โดยการใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการประมวลผลภาพถ่าย สำหรับโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นสามารถคำนวณค่าแรงดึงผิวจากภาพหยดน้ำได้ โดยใช้สมการพื้นฐานของลาปลาซ-ยัง

งานวิจัยนี้ได้จัดสร้างเครื่องมือวัดแรงดึงผิวที่อุณหภูมิสูงที่สามารถวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน (NR/PS) และกึ่งพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับเอทิลีนไวนิลอะซิเตทโคพอลิเมอร์ (NR/EVA) ในช่วงอุณหภูมิ 185 - 205 องศาเซลเซียส และเพื่อเป็นการป้องกันการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงจึงทำการทดลองภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และนำตัวอย่างพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดไปทดสอบคุณสมบัติทางความร้อน โดยพบว่าเมื่อทดสอบพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Thermal Gravimetric Analyser (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 180-210 °C ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ มีการสลายตัวน้อยกว่า 1.50% และเมื่อทดสอบด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วค่าเดียว แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้ดีไม่มีการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นในระหว่างการวัด และการประมาณค่าแรงดึงผิวทำได้โดยประยุกต์ใช้สมการกฎการผสมแบบ Quadratic สามารถใช้ทำนายค่าแรงดึงผิวที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมได้ โดยพบว่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม NR/PS มีค่าอยู่ในช่วง 23.6 -29.3 mN/m สำหรับ NR/EVA มีค่าแรงดึงผิวในช่วง 19.5 – 28.7 mN/m ซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติ ในช่วง 0 – 70 % และแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมทั้ง 2 ชนิดลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Thesis Title	Estimation of Surface Tension for Polymer Blends
Student	Mr. Nikorn Kerdtonglang
Student ID.	48060105
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2008
Thesis Advisor	Asst. Prof.Dr. Surat Areerat

ABSTRACT

This research presents the method to estimate surface tension of polymer blends. The measurement has been developed using mathematical equations to estimate the surface tension as a function of temperature and ratio of polymer blend. This research also developed the equipment for measuring the surface tension of polymer blends at high temperature using pendant drop method and computer-aid image processing. The computerized program was developed to estimated surface tension based on the Laplace – Young equation.

This research developed the equipment for measuring surface tension of polymer blends between natural rubber/polystyrene (NR/PS) and natural rubber/ethylene vinyl acetate copolymer (NR/EVA). The experiment was carried out over a temperature rang of 185 – 205°C under N₂ atmosphere to prevent thermal decomposition due to the high temperature. The sample of polymer blend was then investigated thermal properties by TGA and DSC. The TGA results showed the percent lost weight of each blend ratio was less than 1.5 %wt at temperature ranging from 180 to 210 °C. The DSC results showed no phase separation occurred during measurement. The estimation of surface tension can be obtained by using the quadratic equation which was a function of temperature and ratio of polymer blends. The estimated surface tension of NR/PS blends were 23.6 to 29.3 mN/m and 19.5 to 28.7 mN/m for NR/EVA blends. The surface tension of polymer blends increased when increasing NR ratio from 0- 70% and decreased with increasing temperature.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. สุรัตน์ อารีรัตน์ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะช่วยแก้ปัญหาตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ ดร. พิทักษ์ ธรรมวาริน นายรัชณัฐ อัสสพันธ์ และนายอนุวัฒน์ ยศวงศ์ใจ อาจารย์และนักศึกษา ภาควิชาวิศวกรรมสารสนเทศ ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้าน Program Image Processing

ขอขอบคุณนักศึกษาภายใต้การดูแลของ ผศ.ดร. สุรัตน์ อารีรัตน์ และเพื่อนๆ ทุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือในการแก้ปัญหาต่างๆ ทั้งทางด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ และคำแนะนำทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปด้วยดี

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยี และวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทดสอบ TGA และ DSC

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดาซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

นิกร เกิดทองกลาง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
รายการสัญลักษณ์	XI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์การวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 พอลิเมอร์ผสม	3
2.1.1 ความสามารถในการละลายเข้ากันได้และความสามารถในการผสมเข้ากันได้	3
2.1.2 เคมีของพอลิเมอร์ผสม	3
2.1.3 กฎของวิฏภาค	4
2.1.4 สมบัติระหว่างผิวหน้ากับระหว่างวิฏภาคของพอลิเมอร์ผสม	5
2.1.5 สมบัติโดยทั่วไป	6
2.2 แรงตึงผิว	11
2.3 การวัดแรงตึงผิว	12
2.3.1 วิธีวงแหวนคูนอย	13
2.3.2 วิธีแบบแผ่น	14
2.3.3 วิธีแบบแท่งโลหะ	14
2.4 ความสัมพันธ์ของค่าแรงตึงผิวกับค่ามุมสัมผัส	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 การวัดแรงดึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำ.....	18
2.5.1 การคำนวณแรงดึงผิวจากภาพหยดน้ำ.....	18
2.6 การพัฒนาโปรแกรมสำหรับการคำนวณแรงดึงผิว	20
2.7 การคำนวณหาความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม.....	22
2.8 การประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม.....	24
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการทดลอง.....	28
3.1 พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในการทดลอง.....	28
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	28
3.3 การทดลอง.....	28
3.3.1 การสร้างเครื่องมือ.....	28
3.3.2 การวัดค่าแรงดึงผิว.....	30
3.3.3 วิธีการทดสอบวัดมุมสัมผัสระหว่างผิวพอลิเมอร์ผสม.....	31
บทที่ 4 ผลการทดลอง และอภิปรายผล.....	32
4.1 การเทียบค่าช่วงการวัดแรงดึงผิวของเครื่องมือวัด(validation method).....	32
4.2 การวัดค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม.....	33
4.3 ความสัมพันธ์ของมุมสัมผัส กับค่าแรงดึงผิว.....	35
4.4 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม.....	38
4.5 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว กับอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม.....	42
4.6 ผลการวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยวิธีการภาพถ่ายหยดน้ำ.....	42
4.6.1 ผลการศึกษาระยะเวลาการเข้าสู่สมดุลของหยดพอลิเมอร์ผสม.....	42
4.6.2 ผลของอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม.....	43
4.6.3 ผลของอุณหภูมิ.....	44

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7 ค่าการประมาณค่าแรงดึงผิวโดยใช้สมการที่พัฒนาขึ้น.....	45
4.7.1 ผลการคำนวณโดยใช้สมการ Quadratic mixing rule.....	45
4.7.2 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12}).....	46
4.7.3 ผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรง.....	48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ.....	53
5.1 การสร้างเครื่องมือวัดและการพัฒนาโปรแกรม.....	53
5.2 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม.....	53
5.3 ผลการวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยวิธีการภาพถ่ายหยดน้ำ.....	53
5.4 สมการที่พัฒนาขึ้นเพื่อทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม.....	54
5.5 ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม.....	54
เอกสารอ้างอิง.....	55
ภาคผนวก.....	57
ภาคผนวก ก. ผลการทดสอบการวัดค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม.....	58
ภาคผนวก ข. การคำนวณหาค่าแรงดึงผิวจากโพรไฟล์รูปหยดน้ำ.....	63
ภาคผนวก ค. คู่มือการใช้งาน โปรแกรม.....	66
ภาคผนวก ง. ผลการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อน.....	69
ภาคผนวก จ. ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์.....	77
ประวัติผู้เขียน.....	84

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงค่า Molar parachor ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ.....	25
3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	28
4.1 ผลการสอบเทียบเครื่องมือวัดแรงดึงผิวกับของเหลวมาตรฐาน	32
4.2 ผลของปริมาณ NR : PS ที่มีต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม (ทดสอบที่ อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส).....	36
4.3 ผลของปริมาณ NR : EVA ที่มีต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม (ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส).....	36
4.4 แสดงผลทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ กับพอลิสไตรีน ด้วยเครื่อง TGA และ DSC.....	41
4.5 แสดงผลทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ กับเอทิลีน ไวนิลอะซิเตท ด้วยเครื่อง TGA และ DSC.....	41
4.6 แสดงผลปริมาณ NR : PS ต่อค่าแรงดึงผิวพอลิเมอร์ผสม ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	44
4.7 แสดงค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ k_{12} ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	47
4.8 แสดงผลของค่า a_w และ b_w แต่ละอัตราส่วน.....	49
4.9 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการทดลองและผลการคำนวณ โดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของพอลิเมอร์ผสม NR : PS.....	51
4.10 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการทดลองและผลการคำนวณ โดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของพอลิเมอร์ผสม NR : EVA.....	52
ก.1 ค่าแรงดึงผิวของสารละลายที่ใช้ในการทดลอง	59
ก.2 ผลของชนิดสารละลายต่อค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม.....	59
ก.3 ผลการคำนวณหาค่า $\sqrt{(\gamma_L''/\gamma_L')}$ และ $\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1)/2\sqrt{\gamma_L'}$ ของพอลิเมอร์ผสม NR : PS.....	60
ก.4 ผลของปริมาณ ยางธรรมชาติต่อค่าแรงดึงผิว ของพอลิเมอร์ผสม (ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส).....	60
ก.5 ผลของชนิดสารละลายต่อค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม.....	61
ก.6 ผลการคำนวณหาค่า $\sqrt{(\gamma_L''/\gamma_L')}$ และ $\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1)/2\sqrt{\gamma_L'}$ ของพอลิเมอร์ผสมNR:EVA.....	62
ก.7 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อค่าแรง ดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม (ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส).....	62
ข.1 ขนาดและลักษณะรูปร่างที่วัดได้จากภาพหยดน้ำ.....	64

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กฎของวัฏภาค (phase rule).....	4
2.2 องค์ประกอบของวัฏภาค.....	5
2.3 การละลายเข้ากันได้.....	7
2.4 การผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง.....	8
2.5 ความไม่สามารถผสมเข้ากันได้.....	9
2.6 ระบบร่วมผสม.....	10
2.7 แรงระหว่างโมเลกุลในของไหล.....	11
2.8 การวัดแรงตึงผิวของของเหลว.....	12
2.9 การวัดโดยวงแหวน.....	13
2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงและระยะการค้ำวงแหวน.....	13
2.11 การวัดโดยวิธีแบบแผ่น.....	14
2.12 ทิศทางของแรงตึงผิว ระหว่างของแข็ง-ของเหลว ในรูปเวกเตอร์.....	15
2.13 กราฟที่ใช้คำนวณหาค่าแรงตึงผิวของแผ่นพอลิเมอร์.....	17
2.14 รูปทั่วไปแสดงคุณแรงของหยดวัสดุ.....	18
2.15 ลักษณะรูปร่างของหยดวัสดุ.....	19
2.16 ขั้นตอนการทำงานของโปรแกรมการคำนวณ.....	21
2.17 ค่าปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	23
3.1 อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อวัดแรงตึงผิวจากภาพหยดน้ำที่อุณหภูมิสูง.....	29
3.2 ส่วนบรรจุตัวอย่างอุณหภูมิสูง.....	29
3.3 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้วัดแรงตึงผิวแบบถ่ายภาพหยดน้ำ.....	30
3.4 เครื่องวัด Contact Angle.....	31
4.1 ผลของแรงตึงผิวต่อการเกิดลักษณะหยดน้ำที่ผิวพลาสติกฟิล์ม.....	33
4.2 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม.....	34
4.3 ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.10 ของคู่พอลิเมอร์ผสม NR : PS.....	35
4.4 ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.10 ของคู่พอลิเมอร์ผสม NR : EVA.....	35
4.5 ผลของปริมาณNR ต่อค่าแรงตึงผิวของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	37
4.6 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม (NR : PS) ด้วย TGA.....	39
4.7 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม (NR:EVA) ด้วย TGA.....	39

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน โดยเครื่อง DSC (NR : PS).....	40
4.9 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน โดยเครื่อง DSC (NR :EVA).....	40
4.10 ผลของปริมาณ NR ต่อค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม.....	42
4.11 ผลของเวลาและแรงดึงผิวที่เวลาต่างๆ.....	43
4.12 ผลของอัตราส่วน NR ต่อค่าแรงดึงผิว.....	44
4.13 ผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่วัดได้จากการทดลอง และผลการคำนวณของพอลิเมอร์ผสม NR : PS.....	45
4.14 ผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่วัดได้จากการทดลอง และผลการคำนวณของพอลิเมอร์ผสม NR : EVA.....	46
4.15 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	47
4.16 ผลของอุณหภูมิรีดิวส์ต่อค่าแรงดึงผิวที่อัตราส่วนต่างๆ.....	48
4.17 แสดงสมการเส้นตรงของ a_w ที่อัตราส่วนใดๆ.....	49
4.18 แสดงสมการเส้นตรงของ b_w ที่อัตราส่วนใดๆ.....	50
4.19 ผลการคำนวณ โดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรง ของกลุ่มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR : PS.....	50
4.20 ผลการคำนวณ โดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของกลุ่มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR :EVA.....	51
ข.1 การทำกราฟพิตติงเพื่อหาสมการเส้นตรงของกราฟ.....	64
ค.1 แสดงผลการคำนวณค่าแรงดึงผิว.....	67
ค.2 แสดงข้อความแจ้งเตือนเมื่อ ไม่ได้เชื่อมต่อกำลังวิดีโอ.....	67
ง.1 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (100:0).....	70
ง.2 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (70 : 30).....	70
ง.3 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (50 : 50).....	71
ง.4 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (30 : 70).....	71
ง.5 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA (70 : 30).....	72

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
ง.6 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA (50 : 50).....	72
ง.7 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA (30 : 70).....	73
ง.8 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (100 : 0).....	74
ง.9 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (70 : 30).....	74
ง.10 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (50 : 50).....	75
ง.11 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (30 : 70).....	75
ง.12 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (0 : 100).....	76

รายการสัญลักษณ์

a	ค่าคงที่ของท่อแคพพิลลารี
B	Shape parameter
g	ความเร่งอันเนื่องมาจากแรงโน้มถ่วงของโลก (m/s^2)
K	สัมประสิทธิ์การอัดที่อุณหภูมิคงที่
k_{12}	พารามิเตอร์ปรับแก้
n	จำนวนของข้อมูล
P	ความดัน (atm)
P_s	Molar parachor [(cc/mole)*(dyne/cm) ^{1/4}]
r	สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์
SD_x	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ x
SD_y	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ y
s	ความยาวตามแนวเส้นโค้งรูปหยดพอลิเมอร์ผสม(mm)
T	อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)
V	ปริมาตรจำเพาะ (cm^3/g)
W_a	งานที่เกิดขึ้นระหว่างของแข็ง-ของเหลว
w_f	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์
β	สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร
ϕ	มุมสัมผัสโพสไฟล์ของหยดวัสดุ (องศา)
γ	ค่าแรงตึงผิวของวัสดุ (mN/m)
γ_1	ค่าแรงตึงผิวพอลิเมอร์ตัวที่หนึ่ง(mN/m)
γ_2	ค่าแรงตึงผิวพอลิเมอร์ตัวที่สอง(mN/m)
γ_{12}	Interaction parameter(mN/m)
γ_{mix}	แรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม (mN/m)
γ_L^d	ค่าแรงตึงผิวของของเหลวในส่วน Dispersive Component (mN/m)
γ_{SV}^d	ค่าแรงตึงผิวที่เกิดขึ้นระหว่างของแข็ง-ไอ ในส่วน Dispersive Component(mN/m)
γ_{SV}^d	ค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็ง-ไอ ณ สภาวะสมดุล ในส่วน Dispersive Component(mN/m)

รายการสัญลักษณ์(ต่อ)

γ_{SV}^{nd}	ค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็ง - ของเหลว ณ สภาวะสมดุลในส่วน Non Dispersive Component (mN/m)
γ_{SL}	ค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็ง-ของเหลว ณ สภาวะสมดุล(mN/m)
γ_{SV}	ค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็ง-ไอ ณ สภาวะสมดุล(mN/m)
γ_L	ค่าแรงตึงผิวของของเหลว ณ สภาวะสมดุล(mN/m)
v	Molar volume (cc/mole)
θ	มุมสัมผัสที่วัดได้จากหยดของของเหลวบนของแข็ง(องศา)
$\Delta\rho$	ผลต่างของความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมและอากาศ(kg/m ³)
ρ_i	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ i (kg/m ³)
ρ_{mix}	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม (kg/m ³)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ หรือเม็ดพลาสติกนั้น จะต้องมีการควบคุมขั้นตอนหรือกระบวนการผลิตให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ ดังนั้นในกระบวนการผลิตจึงต้องมีการตรวจสอบคุณสมบัติของตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ผลิตได้ตลอด แต่กระบวนการนำตัวอย่างพอลิเมอร์ไปตรวจสอบ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบมีความซับซ้อน และใช้เวลานาน ทำให้ไม่สามารถทราบผลการทดสอบได้อย่างรวดเร็ว ทำให้กระบวนการควบคุมผลิตภัณฑ์ทำได้ไม่ดีเท่าที่ควร

แรงตึงผิวของพอลิเมอร์ เป็นสมบัติหนึ่งของพอลิเมอร์ที่มีความสำคัญทางอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากค่าแรงตึงผิวจะเป็นตัวกำหนดลักษณะการออกแบบ และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ กระบวนการผลิต รวมไปถึงอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่าง ๆ กัน อีกทั้งยังบอกถึงความเข้ากันของพอลิเมอร์ผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปได้อีกด้วย ดังนั้นการวัดแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ จึงเป็นวิธีการที่สามารถนำมาใช้ในการควบคุมคุณภาพของเม็ดพลาสติกที่ผลิตในอุตสาหกรรมได้ การพัฒนาวิธีการวัดแรงตึงผิวที่สะดวกรวดเร็ว และให้ผลที่แม่นยำจึงจำเป็นอย่างยิ่งในการควบคุมกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ ในอดีตวิธีการวัดแรงตึงผิวที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมและห้องปฏิบัติการ คือ วิธีการวงแหวนดูนอย(DuNouy ring) วิธีเพลทวิลเฮล์ม (Wilhelmy plate) และวิธีการคำนวณแรงตึงผิวจากรูปหยดน้ำ (Pendant drop) แต่วิธีการดังกล่าวต้องใช้เวลา และมีการคำนวณที่ซับซ้อน ต่อมาเมื่อมีการพัฒนาของเทคโนโลยีการถ่ายภาพ และคอมพิวเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง ทำให้วิธีการวัดแบบภาพหยดน้ำเริ่มได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากสามารถอาศัยเทคโนโลยีที่ทันสมัยในการช่วยตรวจวัดและคำนวณค่าแรงตึงผิวได้อย่างรวดเร็วและแม่นยำ ดังนั้นวิธีการนี้จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการวัดแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ โดยเฉพาะการหาแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ ชนิดเทอร์โมพลาสติกที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกโดยส่วนมากเป็นสารที่หลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง และเมื่อใช้ปริมาณของพอลิเมอร์ที่เหมาะสม จะทำให้พอลิเมอร์ที่ติดไว้กับปลายท่อขนาดเล็ก (Micro tube) มีลักษณะเป็นรูปหยดน้ำ และมีความเสถียร จากนั้นจะใช้ชุดอุปกรณ์สำหรับบันทึกภาพ เพื่อนำภาพถ่ายรูปหยดน้ำไปวิเคราะห์ และคำนวณหาแรงตึงผิว ซึ่งในกระบวนการคำนวณจะใช้เวลาค่อนข้างมาก และมีความคลาดเคลื่อนจากการวัดสูง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวความคิดที่จะใช้

คอมพิวเตอร์มาใช้ในการวิเคราะห์ และการคำนวณ ซึ่งจะทำให้ขั้นตอนการหาค่าแรงดึงผิวใช้เวลา น้อยลง และมีความแม่นยำสูง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการวัดค่าแรงดึงผิวจากภาพหยดน้ำที่อุณหภูมิสูง
- 1.2.2 นำสมการทางคณิตศาสตร์มาอธิบายการหาแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมจากภาพหยดน้ำได้
- 1.2.3 เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิ และอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่มีต่อค่าแรงดึงผิว

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ทำการสร้างเครื่องมือวัดแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมแบบรูปหยดน้ำ
- 1.3.2 ศึกษาถึงวิธีการคำนวณแรงดึงผิวจากภาพหยดน้ำ
- 1.3.3 สร้างโปรแกรมเพื่อความสะดวกในการใช้งานเครื่องมือ
- 1.3.4 ทำการทดลองเพื่อวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถสร้างเครื่องมือวัดแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงซึ่งมีความน่าเชื่อถือ และมีต้นทุนต่ำได้
- 1.4.2 สามารถนำสมการทางคณิตศาสตร์มาประยุกต์ใช้ อธิบายการหาแรงดึงผิวจากภาพหยดน้ำได้
- 1.4.3 สามารถพัฒนาโปรแกรมเพื่อใช้ร่วมกับเครื่องมือที่สร้างได้และให้ผลการคำนวณที่แม่นยำ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอร์ผสม [1]

ปัจจุบันได้มีการวิจัยพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) และพัฒนาขึ้นมาอย่างกว้างขวาง เพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ผสมระบบใหม่ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากขึ้น โดยนำเอาข้อดีของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ มาผสมรวมตัวกันเพื่อให้ได้ระบบที่มีสมบัติตามต้องการ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีอยู่มากกว่า 15 เปอร์เซ็นต์ของพลาสติกทั้งหมดและนับวันจะมีสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น โดยทั่วไปกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ผสมจำเป็นคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.1.1 ความสามารถในการละลายเข้ากันได้และความสามารถในการผสมเข้ากันได้

ความสามารถในการละลายเข้ากันได้ (Miscibility) ในระดับโมเลกุล จัดเป็นมโนทัศน์ทางทฤษฎีเทอร์โมไดนามิกส์กล่าวคือ เมื่อเกิดขึ้นจะทำให้เกิดระบบวิฤภาคเดี่ยวเนื้อเดียวมีสมบัติอยู่ระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด องค์ประกอบมีส่วนเกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลายเข้ากันได้ของโมเลกุลได้แก่ น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ความเป็นผลึกมีค่าเท่ากับศูนย์ ความมีขั้วคล้ายกัน และพันธะไฮโดรเจนร่วมกัน เป็นต้น

ความสามารถในการผสมเข้ากันได้ (Compatibility) จัดเป็นสมบัติในทางปฏิบัติของพอลิเมอร์ผสมบางชนิดซึ่งละลายได้ในระดับโมเลกุลและมีประโยชน์ในทางการค้า อย่างไรก็ตามระบบพอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่ในทางการค้าเป็นระบบที่ไม่ละลายในระดับโมเลกุล และแยกออกเป็นระบบหลายวิฤภาค

2.1.2 เคมีของพอลิเมอร์ผสม

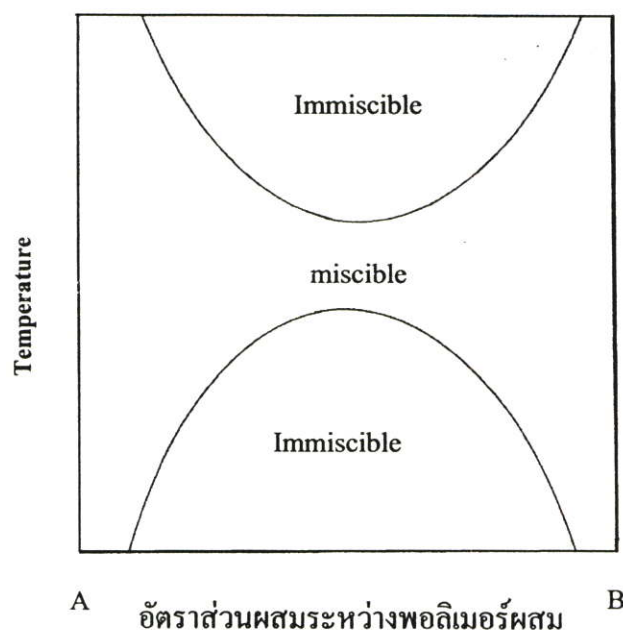
ระบบพอลิเมอร์แบบหลายวิฤภาคอาจเกิดขึ้นได้หลายวิธีดังนี้

- พอลิเมอร์ผลึก (Crystalline Polymer) ในทางปฏิบัติไม่มีผลึก 100 เปอร์เซ็นต์ แต่จะเป็นระบบ 2 วิฤภาคที่เป็นผลึกและอสัณฐาน โดยในแต่ละวิฤภาคมีส่วนทำให้เกิดการกระจายตัวของสมบัติทั้งหมด
- พอลิเมอร์ผสม (Polymer Blends) เกิดจากการผสมพอลิเมอร์ที่แตกต่าง 2 ชนิด เพื่อให้เกิดความสามารถในการละลายเข้ากันได้ของโมเลกุลที่สมบูรณ์ แต่โดยส่วนมากการละลายเกิดได้ในบางส่วนหรือไม่ละลายและแยกวิฤภาคออกเป็น 2 หรือมากกว่า 2 วิฤภาค ด้วยเหตุนี้จึงใช้คำว่าพอลิเมอร์ผสมและระบบหลายวิฤภาคเรียกระบบประเภทนี้

- พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกและต่อกิ่ง (Block and graft Copolymer) ประกอบด้วยโครงสร้างพอลิเมอร์ที่ไม่เหมือนกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปซึ่งไม่สามารถละลายเข้ากันได้ ถ้าพอลิเมอร์ถูกทำให้แยกออกจากกันหรือแม้แต่การเกิดพันธะโคเวเลนต์เป็น โมเลกุลเดี่ยวก็ตาม จะมีแนวโน้มแยกออกจากกันเป็นแต่ละวัฏภาคทำให้เกิดโครงสร้างเป็นแบบหลายวัฏภาคได้

2.1.3 กฎของวัฏภาค

เมื่อพอลิเมอร์ 2 ชนิดไม่ละลายซึ่งกันและกันในระดับโมเลกุล ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ทำนายว่าพอลิเมอร์ทั้งสองจะแยกออกจากกันเป็นวัฏภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.1

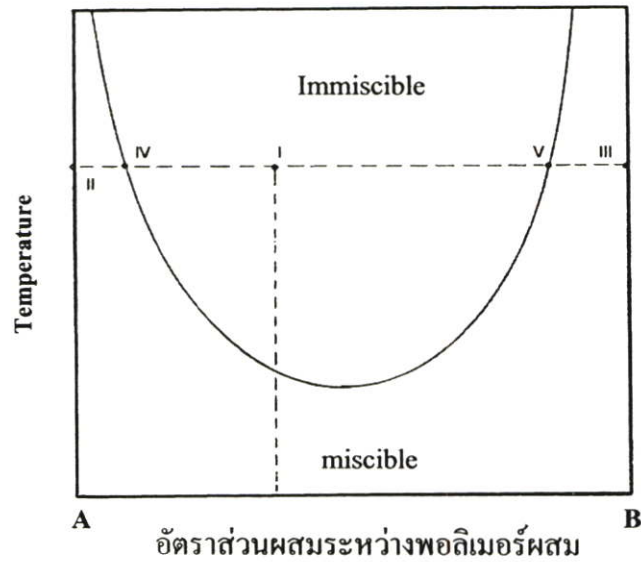


รูปที่ 2.1 กฎของวัฏภาค (phase rule) [1]

จากรูปที่ 2.1 จะเห็นได้ว่าในบางช่วงอุณหภูมิพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถละลายเข้ากันได้ตลอดอัตราส่วนของ พอลิเมอร์ A/B อุณหภูมิที่ต่ำกว่าหรือสูงขึ้นจะมีแนวโน้มแยกออกเป็น 2 วัฏภาคโดยปริมาณของพอลิเมอร์ A และ B ที่เท่ากันจะแยกออกมาก่อน ในขณะที่อัตราส่วน A/B ที่ต่ำมากหรือสูงจะยังคงละลายอยู่ได้นานจากแผนภาพส่วนที่อยู่ด้านบนหรือล่างมีความเป็นไปได้ในทางทฤษฎี แต่ในทางปฏิบัติส่วนมากจะสังเกตเห็นเพียงส่วนใดส่วนหนึ่งเท่านั้น สำหรับการผสมตัวทำละลายที่เป็นของเหลวส่วนที่อยู่ด้านล่างของแผนภาพจะเป็นส่วนที่ใช้มากที่สุด ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมของพวกที่เป็นพอลิเมอร์สูง จะเห็นเป็นสัดส่วนอยู่ด้านบน

ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องระวังการเข้าใจผิดที่อาจเกิดขึ้น เช่นเมื่อเห็นพอลิเมอร์ผสม (I) แยกออกเป็น 2 วัฏภาค (ดังรูปที่ 2.2) จะสรุปทันทีว่าวัฏภาคหนึ่งเป็นพอลิเมอร์ A (II) และอีกวัฏภาคหนึ่งเป็นพอลิเมอร์ B (III) ซึ่งสิ่งนี้กฎของวัฏภาคไม่ได้กล่าวถึง แต่กล่าวถึงวัฏภาค 2 วัฏภาคที่เห็นควรเป็น IV และ V โดยวัฏภาคที่ IV คือสารละลายของ B ใน A และวัฏภาคที่ V คือ

สารละลายของ A ใน B ด้วยเหตุนี้สมบัติที่เด่นชัดของวัฏภาคทั้งสองจึงไม่ใช่สมบัติของสาร A บริสุทธิ์และ B บริสุทธิ์ แต่จะมีแนวโน้มเป็นส่วนหนึ่งของอัตราส่วนระหว่าง A กับ B ในแต่ละวัฏภาคของสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ถ้าสามารถจําโน้ตที่สําคัญนี้ไว้ได้จะช่วยทำให้เข้าใจสมบัติของระบบหลายวัฏภาคได้



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบของวัฏภาค [1]

2.1.4 สมบัติระหว่างผิวหน้ากับระหว่างวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม (Interface and Interphase Properties of Polymer Blends)

ถ้าพอลิเมอร์ไม่ละลายเข้ากัน (immiscible) และพอลิเมอร์ทั้งสองไม่ชอบซึ่งกันและกันจะเกิดการแยกเป็นวัฏภาคที่ไม่ขึ้นแก่กันและกัน ดังนั้นในทางปฏิบัติพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าน้อยและถูกพิจารณาเป็นพวกที่ไม่ละลายเข้ากันและไม่มีประโยชน์ ด้วยเหตุนี้พอลิเมอร์ผสมที่ประสบผลสำเร็จในทางการค้าจึงเป็นระบบ 2 วัฏภาค(Two phase systems) โดยมีการยึดเหนี่ยวที่ดีและสมบัติในทางปฏิบัติที่ดี เนื่องจากระหว่างผิวหน้านี้มีขนาดที่บางมากจึงทำให้ศึกษาได้ยาก โดยทั่วไปได้ข้อสมมติฐานที่นำมาใช้อธิบายความเป็นไปได้ของพอลิเมอร์ระหว่างผิวหน้าที่แข็งแรง และไม่ละลายเข้ากันมีดังนี้

- การละลายได้บางส่วน(Partial Miscibility) จากกฎของวัฏภาคแม้ว่าพอลิเมอร์สองชนิดจะไม่ละลายเข้ากันและแยกออกจากกันเป็นแต่ละวัฏภาค แต่ก็ยังมีความสามารถในการละลายของแต่ละพอลิเมอร์ในวัฏภาคอื่นๆได้บางส่วน ด้วยเหตุนี้จึงมีความเป็นไปได้ที่จะมีการผสมโมเลกุล A และ B ข้ามระหว่างผิว(Interface) เกิดเป็นบริเวณทรานซิชัน ที่เรียกว่าวัฏภาคที่สาม(Third phase) ซึ่งมีลักษณะบางหรือเรียกว่าระหว่างวัฏภาค (Interphase) สิ่งนี้สามารถเอาชนะความอ่อนแอที่มีอยู่เดิมระหว่างผิว A และ B ได้

- พอลิเมอร์ร่วมชนิดบล็อกและต่อกิ่ง (Block and Graft Copolymer) เมื่อพอลิเมอร์ร่วมชนิดบล็อกและต่อกิ่งแยกออกเป็นวัฏภาคเล็กๆ ซึ่งเป็น โมเลกุลเดียวกับที่มีอยู่ในวัฏภาคทั้งสองและข้ามระหว่างผิวเกิดเป็นพันธะโคเวเลนต์ที่แข็งแรงเต็มที่ เพื่อยึดวัฏภาคเข้าด้วยกันและเกิดเป็นระหว่างผิวที่แข็งแรง เมื่อพอลิเมอร์ A และพอลิเมอร์ B ไม่ละลายเข้ากันและแยกออกเป็นวัฏภาคที่อยู่ระหว่างผิวทั้งสองที่อ่อนแอทำให้เกิดการผสมที่ไม่ละลายเข้ากัน จึงเป็นไปได้ที่จะสังเคราะห์บล็อกหรือต่อกิ่งพอลิเมอร์ร่วมระหว่าง A และ B และเติมลงในพอลิเมอร์ผสมโดยมีแนวโน้มนเคลื่อนย้ายออกจากระหว่างผิวที่บล็อก A ซึ่งจะเข้ากันกับพอลิเมอร์บล็อก A ส่วนบล็อก B จะละลายกับพอลิเมอร์ B ด้วยเหตุนี้จึงเกิดการเตรียมพันธะโคเวเลนต์ที่แข็งแรงตรงระหว่างผิวทำให้นักวิจัยศึกษาถึงสารช่วยผสมในการผสมเข้ากันได้(Compatibilizers) ซึ่งอาศัยหลักการนี้ได้ โดยไม่จำเป็นที่บล็อก A จะต้องเหมือนกับพอลิเมอร์ A หรือ บล็อก B จะต้องเหมือนกับพอลิเมอร์ B แต่บล็อก A จะต้องสามารถละลายเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ A และบล็อก B จะต้องละลายเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ B พบว่าในปัจจุบันสารช่วยในการผสมหลายๆชนิดที่สามารถเข้ากันได้อาศัยหลักการของมโนทัศน์

- สารลดแรงตึงผิว (Surfactants) การผสมของของเหลวที่ไม่ละลายเข้ากันจะปรับปรุงโดยการเติมสารลดแรงตึงผิวซึ่งช่วยลดความตึงผิว(surface tension) ระหว่างผิวในสถานะหลอมเหลว โดยจากมโนทัศน์เดียวกันนี้สามารถนำไปใช้พอลิเมอร์ที่ไม่ละลายเข้ากันได้ ซึ่งในบางครั้งอาจใช้สารลดแรงตึงผิวแทนสารช่วยกันการผสมได้

- ชั้นระหว่างวัฏภาค(Graded Interphase) ในการเคลือบที่ข้ามระหว่างผิวของพอลิเมอร์ A ไปยังพอลิเมอร์ B อาจทำให้เกิดความไม่เข้ากันของสมบัติที่ได้ เช่น ความมีขี้ และมอดูลัส เมื่อความเค้นถูกนำมาใช้กับความไม่ต่อเนื่องของชั้นผิวทำให้เกิดความล้มเหลว จึงมีข้อเสนอแนะว่าวิธีที่ดีที่สุดในการทำให้ระหว่างผิวมีความแข็งแรงสามารถทำได้โดยการค่อยๆ ปรับเปลี่ยนชั้นระหว่างวัฏภาค(Modulated interphas) ในเรื่องความมีขี้และมอดูลัส

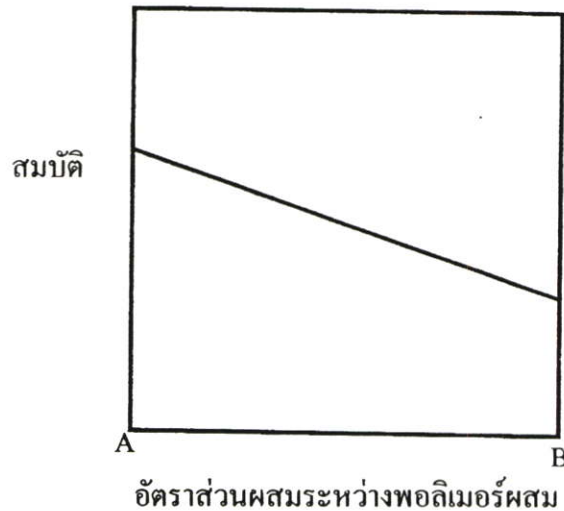
2.1.5 สมบัติโดยทั่วไป

เมื่อพอลิเมอร์ A และ B นำมาผสมในอัตราส่วน 100/0 ถึง 0/100 และเขียนกราฟระหว่างสมบัติกับอัตราส่วน A/B อาจสังเกตพฤติกรรมได้เป็นลักษณะใดลักษณะหนึ่งใน 4 แบบ ต่อไปนี้

แบบที่ 1 ละลายเข้ากันได้ (Miscible)

ถ้าพอลิเมอร์ละลายซึ่งกันและกันได้อย่างสมบูรณ์ในระดับโมเลกุล และเกิดเป็น วัฏภาคเนื้อเดียว โดยทั่วไปสมบัติที่ได้จะเป็นสัดส่วนกับอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมทำให้ได้กราฟเป็นเส้นตรงหรืออย่างน้อยที่สุดเป็นเส้นโค้งที่สม่ำเสมอ (Simple monotonic curve) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับหน่วยที่ใช้ในการวัดหรือการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ เส้นโค้งแบบนี้อาจใช้ได้ในทางทฤษฎีเพื่อใช้คำจำกัดความเป็นระบบเนื้อเดียว(Homogeneous system) หรืออย่างน้อยเพื่อจำกัดพฤติกรรมแบบ

เนื้อเดียวกัน (Homogeneous behavior) ในทางปฏิบัติมีประโยชน์สำหรับการทำสเปกตรัมสมดุลของคุณสมบัติต่างๆ (spectrum of balance of properties) อย่างง่ายๆ จากพอลิเมอร์สองชนิด พบว่าระบบพอลิเมอร์ผสมในทางการค้าที่สำคัญหลายชนิดแสดงพฤติกรรมเช่นนี้ ซึ่งลักษณะการละลายเข้ากันสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การละลายเข้ากันได้ [1]

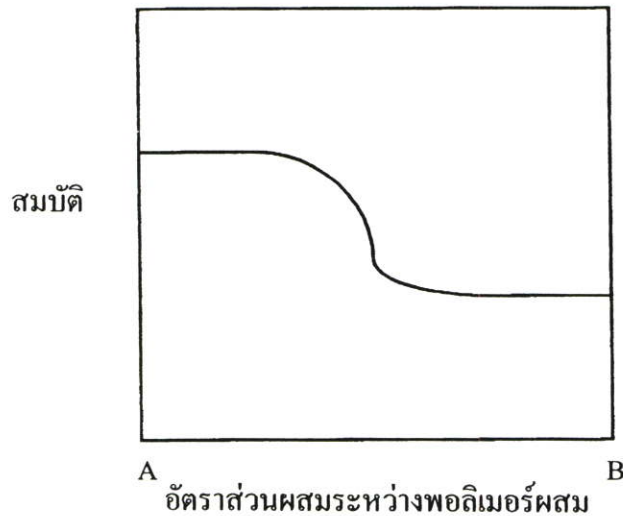
พฤติกรรมแบบเนื้อเดียวกันนี้อาจจะสังเกตได้แม้ว่าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่ละลายซึ่งกันและกันในระดับโมเลกุล โดยสามารถอธิบายโดยใช้เหตุผล 2 ประการ

1) สมบัติต่างๆขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างที่สำคัญ และไม่ไวต่อโครงสร้างในระดับไมโคร (fine-detail microstructure) ดังนั้นการทดสอบอย่างง่าย ๆ เพื่อที่จะเห็นการแยกตัวของวัฏภาคเล็กๆ จึงทำไม่ได้ผล โดยทั่วไปการทดสอบด้วยอัตราที่ต่ำ (convention low-rate test) เช่น มอดูลัส และการทดสอบการเบี่ยงเบนทางความร้อน (HDT) เป็นวิธีที่ใช้กันสำหรับพฤติกรรมแบบนี้ ในขณะที่ทำให้การวิเคราะห์ในทางทฤษฎีเกิดความผิดพลาดแต่ก็เป็นที่ยอมรับใช้กันสำหรับนักผลิตสารประกอบ และการประยุกต์ใช้ทางพอลิเมอร์ผสม

2) การไหลของการหลอมเหลวที่อัตราความเฉือนสูงจะเป็นแบบทิศทางเดียว โดยเฉพาะในการอัดรีด จะทำให้เกิดโครงสร้างแบบลามลลา ซึ่งพอลิเมอร์ที่ไม่ละลาย 2 ชนิดเกิดเป็นอนุกรมสลับกับอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง จากนั้นเป็นการทดสอบตามแนวแกน (axial tests) เช่น สมบัติแรงดึงที่ใช้วัดสมบัติเฉลี่ยที่คำนวณจากพื้นที่ภาคตัดขวางสัมพัทธ์ของวัฏภาคทั้งสองในส่วนผสมซึ่งจุดนี้เป็นส่วนที่ทำให้เกิดข้อผิดพลาดในทางทฤษฎีได้ แต่สมบัติที่ได้จะมีประโยชน์ในทางปฏิบัติสำหรับผลิตภัณฑ์เฉพาะทาง

แบบที่ 2 การผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง (Semi-Compatible)

เมื่อพอลิเมอร์สองชนิดผสมกันแล้วไม่ละลายเข้ากันและแยกออกเป็นวัฏภาค (separate phase) โดยพอลิเมอร์หลักจะเกิดเป็นวัฏภาคเมตริกซ์แบบต่อเนื่อง และควบคุมสมบัติทั้งหมดไว้ในขณะที่พอลิเมอร์รองจะเกิดเป็น โดเมนกระจายตัว (dispersed domain) และกระทำหน้าที่เหมือนเป็นสารเติมซึ่งมีผลเพียงส่วนน้อยต่อสมบัติที่ได้ ด้วยเหตุนี้อัตราส่วนระหว่าง A และ B ที่สูงจะมีคุณสมบัติคล้ายพอลิเมอร์ A และอัตราส่วนระหว่าง B และ A สูงจะมีคุณสมบัติคล้ายพอลิเมอร์ B และแน่นอนเมื่ออัตราส่วนระหว่าง A และ B เท่ากันจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาค (phase inversion) ด้วยการเปลี่ยนแปลงสมบัติอย่างรวดเร็วจากช่วงระยะหนึ่ง ไปอีกระยะหนึ่ง ด้วยเหตุผลนี้จึงได้เส้นโค้งรูปตัวเอสแสดงหลักฐานของระบบที่มี 2 วัฏภาค (Two-phase system) ดังแสดงในรูป 2.4



รูปที่ 2.4 การผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง [1]

ความสำคัญของระบบนี้คือการสังเกตเห็นวัฏภาครอง (minor phase) ของโดเมนกระจายตัว โดยใช้ผลของส่วนผสมหลักร่วมที่มีต่อสมบัติเฉพาะและไม่เกิดการหักเหอย่างรุนแรงไปจากสมบัติที่ใช้ของวัฏภาคเมตริกซ์ชนิดต่อเนื่องหลักมากนัก ด้วยเหตุนี้การกระจายตัวของโดเมนขนาดเล็กหลายๆ ในเมตริกซ์พลาสติกชนิดแข็งจึงสามารถทำให้เกิดส่วนผสมเพิ่มขึ้นอย่างมากทางด้านความทนทานต่อแรงกระแทก โดยไม่มีผลมากนักจากความแข็งแรง ความแข็ง อุณหภูมิเย็บเบนทางความร้อนและความต้านทานต่อสารเคมีของวัฏภาคเมตริกซ์ชนิดต่อเนื่อง สิ่งนี้จึงเป็นพื้นฐานของพลาสติกชนิดแข็งและทนทานต่อแรงกระแทกสูง ซึ่งเป็นสัดส่วนสำคัญของพอลิเมอร์ผสมในทางการค้า ในทางตรงข้ามการกระจายของโดเมนเทอร์พลาติกชนิดแข็งและมีขนาดเล็กมาก ในวัฏภาคเมตริกซ์ชนิดต่อเนื่องประเภทเทอร์โมพลาติก จะสามารถเชื่อมพันธะโมเลกุลของเข้าด้วยกัน โดยการเชื่อมทางกายภาพทำให้เกิดความแข็งแรงและความยืดหยุ่นที่ดี โดยไม่มีการเสีย

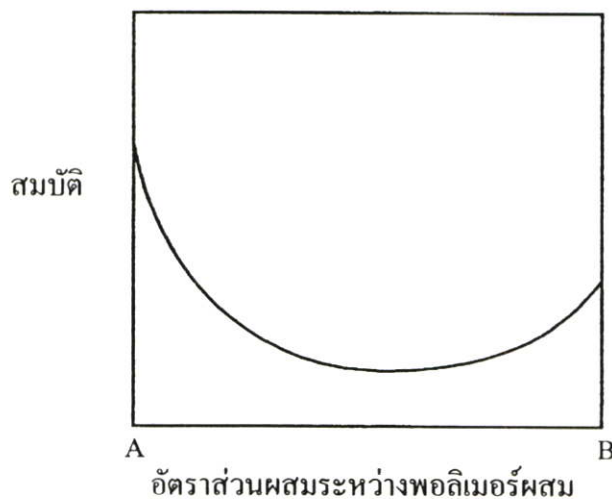
สมบัติของความสามารถทางกระบวนการเทอร์โมพลาสติก และด้วยเหตุนี้จึงเกิดสาขาทางด้านอิลาสโตเมอร์เทอร์โมพลาสติก

ตามทฤษฎีทั่วไปพอลิเมอร์หลักเกิดเป็นวัฏภาคเมตริกซ์แบบต่อเนื่องและเกิดเป็นช่วงของสมบัติ (property plateau) โดยส่วน โดเมนชนิดกระจายตัวจะช่วยปรับปรุงช่วงของสมบัติให้เป็นสัดส่วนกับพื้นที่ภาคตัดขวาง โดยทำหน้าที่เหมือนเป็นอนุภาคของสารเติมแบบไม่ต่อเนื่องที่แน่นอนในช่วงของสมบัติที่ไม่ได้มีลักษณะแบนราบทั้งหมด

ในทางทฤษฎีอาจมีความซับซ้อนมากขึ้น เนื่องจากกฎของวัฏภาคจะกล่าวถึงการละลายของพอลิเมอร์รองในวัฏภาคเมตริกซ์แบบต่อเนื่องของพอลิเมอร์หลัก สิ่งนี้ทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติให้แข็งแรงมากขึ้นเหมือนพฤติกรรมแบบที่ 1 ด้วยเหตุนี้ความเค้นชั่วคราวระหว่างแบบที่ 1 และ แบบที่ 2 จึงไม่มีความแตกต่างด้านคุณภาพอย่างแน่นอนเพียงแต่อยู่ในระดับหนึ่งเท่านั้น จากการศึกษาอนุกรมของพอลิเมอร์ A และ B ด้วยสเปกตรัมของการละลายได้บางส่วน ในบางครั้งระบุให้เห็นว่าสเปกตรัมของเส้นโค้งสอดคล้องกันระหว่าง พฤติกรรมแบบที่ 1 และ แบบที่ 2

แบบที่ 3 ไม่สามารถผสมเข้ากัน (Incompatible)

เมื่อพอลิเมอร์สองชนิดไม่ละลายซึ่งกันและกันอย่างสมบูรณ์ และแยกออกเป็นวัฏภาคโดยอาจมีการดึงดูระหว่างกันเล็กน้อย โดยระหว่างผิว(interface) ของวัฏภาคทั้งสอง อ่อนแอมาก ด้วยเหตุนี้จึงอาจเกิดความล้มเหลวได้แม้ที่ความเค้นต่ำมากๆทั้งทางกล ทางความร้อนหรือทางเคมี ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ความไม่สามารถผสมเข้ากันได้ [1]

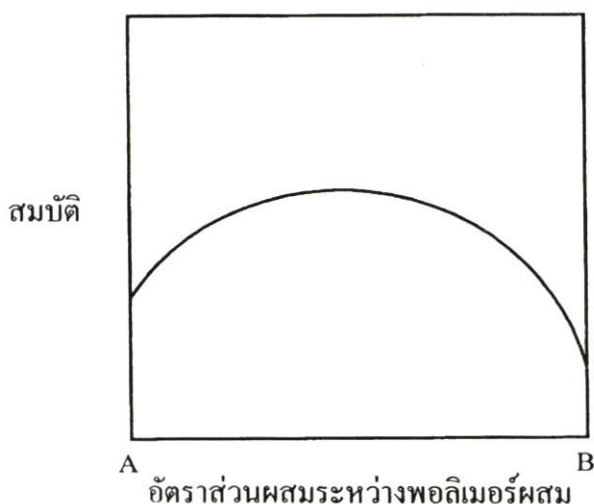
จากนั้นสมบัติของผสมอาจจะลดต่ำลงมากกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่มีอยู่ในของผสม สมบัติที่ว่องไวในเรื่องนี้คือความแข็งแรงดึงสุดต้านและการดึงยืด ณ จุดขาดซึ่งบ่งบอกให้ทราบถึงความไม่

สามารถละลายเข้ากันได้ ในทางปฏิบัติสถานะที่คล้ายกันจะมีผลต่อความว่องไวของสารเคมี เช่น การแตกหักเนื่องจากความเค้นทางสิ่งแวดล้อมอาจมีผลเนื่องจากการที่ระหว่างผิวอ่อนแอลง

ในทางปฏิบัติมีวิธีพิสูจน์ประโยชน์ที่ได้คือความสามารถในการหลอมเหลวในบางระบบที่ไม่สามารถละลายเข้ากันมากๆ ทำให้ขาดการดึงดูดระหว่างผิวเกิดการไหลของหลอมเหลวได้ง่ายมากและอาจจะใช้ปรับความสามารถในการหลอมเหลว ในทางปฏิบัติมีโน้ตที่สนใจว่าค่อนข้างใหม่และไม่ได้มีการศึกษากันโดยตลอดเพื่อบ่งบอกถึงประโยชน์สุดท้าย

แบบที่ 4 ร่วมผสม (Synergistic)

พอลิเมอร์ผสมอาจแสดงสมบัติที่ดีกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่นำมาผสมเนื่องจากการปรับปรุงส่วนผสมที่สำคัญในทางปฏิบัติ ตัวอย่างหนึ่งของปรากฏการณ์นั้นคือการใช้โคเมนยางชนิดกระจายตัวเพิ่มความทนทานต่อแรงกระแทกของเมตริกซ์ที่มีลักษณะคล้ายแก้วและเปราะ ตัวอย่างที่นำมาใช้กันได้แก่ พอลิสไตรีนชนิดทนทานต่อแรงกระแทกสูง พอลิเมอร์ร่วมระหว่างอะครีโลไนไตรล์บิวทาไดอีนสไตรีน พอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดแข็ง และพอลิพรอพิลีนชนิดทนทานต่อแรงกระแทกสูง นอกจากนี้ยังมีพลาสติกในทางวิศวกรรม ได้แก่ เรซินเอพอกซีและไนลอนเป็นต้น ในระบบทั้งหมดพอลิเมอร์ประเภทยางเป็นพวกที่ไม่ละลายเข้ากันทำให้เกิดเป็นโคเมนยางที่ไม่ต่อเนื่องและไม่ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนอย่างรุนแรงในด้านความแข็งแรง ความแข็ง ความเบี่ยงเบนทางความร้อนและความต้านทานต่อสารเคมีของเมตริกซ์ต่อเนื่อง แต่พันธะระหว่างผิว(interface bonding) แข็งแรงพอที่จะส่งผ่านความเค้นระหว่างวัสดุทั้งสองและด้วยเหตุผลนี้จึงเกิดการรวมสมบัติที่ดีที่สุดในแต่ละวัสดุ ดังแสดงในรูป 2.6

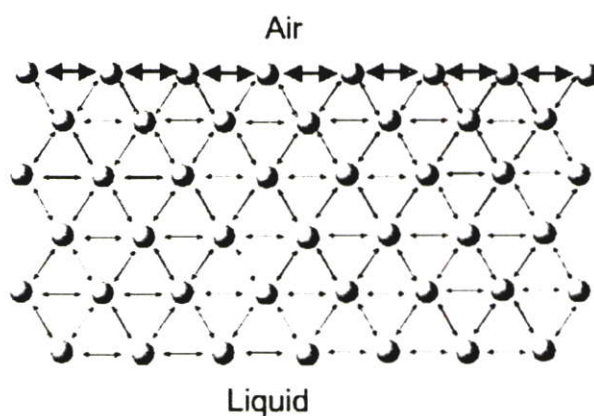


รูป 2.6 ระบบร่วมผสม [1]

ความสำคัญของระบบร่วมผสมในทางปฏิบัติเห็นได้อย่างชัดเจน การอธิบายทางทฤษฎีมีปัญหามากมายและมีทฤษฎีมากมายที่น่าสนใจที่นำมาใช้อธิบายปรากฏการณ์นี้ จึงเป็นงานที่สำคัญงานหนึ่งของารวิจัยในปัจจุบันได้แก่เรื่องกลศาสตร์ของการแตกหัก(fracture mechanics) เมื่อเกิดความเข้าใจในทฤษฎีมากขึ้นจึงหวังว่าจะสามารถนำการร่วมผสมมาใช้ให้เกิดประโยชน์มากยิ่งขึ้น

2.2 แรงตึงผิว [2]

แรงตึงผิวคือการวัดแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวของของไหล โมเลกุลของของไหลจะดึงดูดกับโมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง แรงของโมเลกุลที่อยู่ในของเหลวคุดจากแรงกระทำของโมเลกุลอื่นๆที่อยู่โดยรอบในขณะที่โมเลกุลที่อยู่บนพื้นผิวเกิดการไม่สมดุลดังรูปที่ 2.7

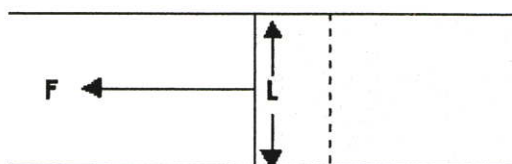


รูปที่ 2.7 แรงระหว่างโมเลกุลในของไหล [2]

ผลจากปรากฏการณ์ดังกล่าวคือจะเกิดพลังงานอิสระที่ผิวของของไหล พลังงานที่มากเกินไปนี้เรียกว่าพลังงานอิสระที่พื้นผิว (surface free energy) มักถูกบอกปริมาณในรูปของพลังงาน/พื้นที่ นอกจากนี้ยังสามารถลดทอนให้เหลืออยู่ในรูปของ พลังงาน/ระยะทาง โดยทั่วไปหน่วยที่นิยมใช้ในการวัดแรงตึงผิวของ dyne/cm หรือ mN/m พลังงานที่เกินพอนี้เกิดขึ้นที่ระหว่างผิวของของไหลสองชนิด ถ้าหากของไหลชนิดหนึ่งอยู่ในสถานะแก๊ส พลังงานที่วัดได้จากผิวของของไหลจะถูกเรียกว่าแรงตึงผิว (surface tension) แต่ถ้าหากการวัดเกิดขึ้นที่ระหว่างผิวของของเหลวสองชนิดจะเรียกพลังงานนี้ว่าแรงระหว่างผิว (interfacial tension) ผลจากการที่โมเลกุลจะถูกดึงดูดเข้าสู่ศูนย์กลางทำให้ของเหลวมีแนวโน้มที่จะมีรูปร่างซึ่งมีโมเลกุลอยู่บริเวณศูนย์กลางมากที่สุด โดยมีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด นั่นก็คือจะมีรูปร่างเป็นทรงกลมซึ่งเป็นรูปร่างที่มีพื้นที่ผิวน้อยที่สุด [3] แรงตึงผิวของของเหลวสามารถหาได้จากอุปกรณ์ที่มีลักษณะเป็นกรวยหลอดซึ่งมีด้านหนึ่งที่เคลื่อนที่ได้จุ่มลงในของไหล และค่อยๆดึงออกโดยมีฟิล์มของของเหลวเกิดขึ้นในช่องว่างของหลอดที่

เคลื่อนที่ ฟิล์มจะพยายามเปลี่ยนรูปร่างเป็นทรงกลม แต่เมื่อฟิล์มติดอยู่กับหลอดฟิล์มจะพยายามดึงหลอดให้เคลื่อนที่ย้อนกลับ แรงที่เพียงพอในการต้านทานการเคลื่อนที่นี้ถูกวัดในรูปของน้ำหนัก จากการทดลองพบว่า อัตราส่วนระหว่างแรงต่อระยะทางที่หลอดเคลื่อนที่จะมีค่าเท่ากันสำหรับของเหลวชนิดเดียวกันที่อุณหภูมิเดียวกัน ไม่ว่าชุดการทดลองจะมีขนาดใหญ่แค่ไหนก็ตาม ฟิล์มที่เกิดขึ้นจะมีผิวสองด้านคือด้านหน้าและด้านหลัง ดังนั้นแรงต่อต่อหน่วยความยาวของพื้นผิวด้านหนึ่งจะมีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของแรงที่วัดได้ทั้งหมด จะสามารถหาแรงดึงผิวของของเหลวได้จากสมการ 2.1

$$\text{แรงดึงผิว} = \frac{\text{แรงดึงผิว (F)}}{\text{ระยะทาง (L)}} \quad (2.1)$$



รูปที่ 2.8 การวัดแรงดึงผิวของของเหลว [2]

ของเหลวจะสามารถยึดติดกับสารบางชนิดได้ดี แต่อาจไม่ยึดติดกับสารชนิดอื่นเช่นน้ำสามารถยึดติดได้ดีกับแก้วแต่ไม่ยึดติดกับพอลิเอทิลีน ปรากฏการณ์อื่นๆ ที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากแรงดึงผิวคือการเกิดแรงกระปิตลารีของของเหลวที่ไหลในท่อขนาดเล็ก และการที่สายของของเหลวมีแนวโน้มที่จะกลายเป็นทรงกลม แรงดึงผิวจะมีผลอย่างมากในระบบที่มีพื้นที่ผิวมาก เช่นระบบที่เกี่ยวข้องกับอิมัลชัน และในระบบที่มีสารหลายเฟสไหลผ่านสารตัวกลางที่มีรูพรุนเช่นระบบที่เกี่ยวข้องกับน้ำมันในทางพอลิเมอร์ แรงดึงผิวมีความสำคัญคือ

- แรงดึงผิวเป็นหนึ่งในสมบัติที่เป็นตัวกำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ผสมโดยพอลิเมอร์ 2 ชนิดที่มี แรงดึงผิวใกล้เคียงกันจะสามารถรวมตัวกันได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีแรงดึงผิวแตกต่างกันมาก
- แรงดึงผิวเป็นตัวกำหนดความสามารถในการเปียกของสารชนิดหนึ่งบนสารอีกชนิดหนึ่ง
- ในการขึ้นรูปพอลิเมอร์จำเป็นที่จะต้องมีการป้องกันการเกาะติดกับพิมพ์ของเครื่องฉีดพลาสติกซึ่งแรงดึงผิวมีส่วนเกี่ยวข้องในการเกาะติดของพอลิเมอร์

2.3 การวัดแรงดึงผิว [2]

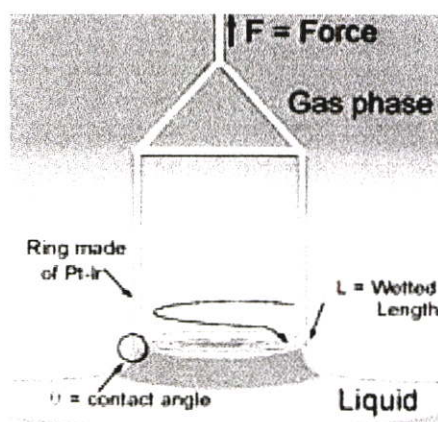
การวัดแรงดึงผิวโดยใช้เครื่องวัดแรงดึงผิว (Tensiometer) มีพื้นฐานบนการวัดแรงกระทำระหว่างขั้ว (Probe) และผิวระหว่างของไหลสองชนิดซึ่งวิธีการดังที่จะกล่าวต่อไปนี้สามารถใช้ในการวัดแรงระหว่างผิว (interfacial tension) ได้เช่นเดียวกับในการวัดแรงดึงผิว ในการทดลองขั้วจะ

ถูกแขวนไว้ในสภาพสมดุล และถูกนำไปสัมผัสกับผิวของของเหลวที่ต้องการทดสอบ แรงที่เกิดขึ้นที่สมดุลที่ขั้วทำกับผิวของของเหลวจะสามารถนำมาใช้ในการคำนวณค่าแรงตึงผิวได้ แรงที่เกิดขึ้นนี้จะขึ้นกับตัวแปรคือ ขนาดและรูปร่างของขั้ว มุมสัมผัสระหว่างของแข็งและของเหลว และแรงตึงผิวของของเหลว

วิธีการวัดแรงตึงผิวที่ใช้โดยทั่วไปมีดังนี้

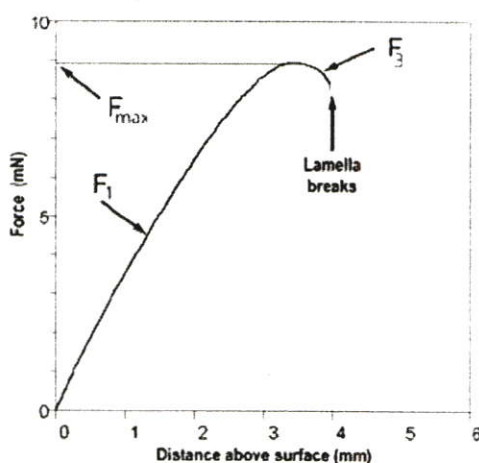
2.3.1 วิธีวงแหวนดุนอย (Dunouy's Ring Method)

การวัดแรงตึงผิวด้วยวิธีวงแหวนดุนอยเป็นวิธีการแรกที่ถูกพัฒนาขึ้น โดยในวิธีการนี้ทำโดยจุ่มวงแหวนลงในของเหลวตัวอย่างที่ต้องการทำการวัด จากนั้นจะทำการดึงวงแหวนขึ้นและเกิดเป็นฟิล์มของตัวอย่างที่หึงแหวนขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การวัดโดยวงแหวน [2]

ในขณะที่ฟิล์มของตัวอย่างถูกดึงจะสามารถวัดแรงตึงผิวสูงสุดของตัวอย่างได้ ที่จุดที่แรงตึงผิวสูงสุดเวกเตอร์ของแรงจะอยู่ในทิศทางที่ขนานกับการเคลื่อนที่ ดังแสดงในภาพที่ 2.10

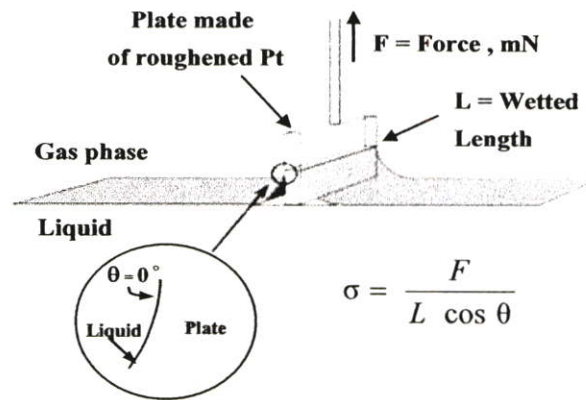


รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงและระยะการดึงวงแหวน [2]

ในการทำการวัด ระยะการคืบวงแหวนจะถูกเพิ่มมากขึ้นจนกระทั่งผ่านจุดที่แรงที่ผิวของสารมีค่าสูงสุดไป จากนั้นจะทำการลดระยะการคืบวงแหวนลงและผ่านจุดที่แรงสูงสุดอีกครั้งซึ่งการบันทึกค่าจะทำในขั้นตอนนี้จากนั้นจากค่าที่ได้จะสามารถนำไปทำการคำนวณหาค่าแรงคืบผิวต่อไป

2.3.2 วิธีแบบแผ่น (Plate Method)

ในวิธีการวัดแบบเพลท จะทำการวัดโดยการทำการจุ่มแผ่นลงในของเหลวตัวอย่าง จากนั้นแรงคืบผิวของตัวอย่างจะทำให้เกิดเป็นส่วนโค้งขึ้นบริเวณผิวของแผ่น ซึ่งระยะที่ของเหลวตัวอย่างเกิดเป็นส่วนโค้งและแรงที่ใช้ในการคืบเพลทจะถูกนำไปใช้ในการคำนวณค่าแรงคืบผิวต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 การวัดโดยวิธีแบบแผ่น [2]

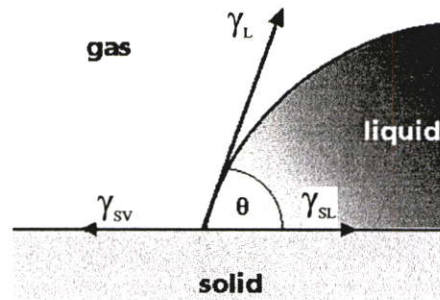
2.3.3 วิธีแบบแท่งโลหะ (Metal Rod)

ในการวัดแรงคืบผิวของสารเมื่อสารมีปริมาณจำกัดอาจใช้วิธีการนำเพลททินมาใช้เป็นขั้ว แต่จากวิธีการที่ได้กล่าวมาแล้วนั้นจะต้องมีปริมาณของสารที่เพียงพอในการวัด เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาปริมาณของสารไม่เพียงพอต่อการวัดอาจใช้วิธีการใช้แท่งโลหะเป็นขั้ว ซึ่งวิธีการนี้จะใช้ปริมาณของสารที่น้อยมาก

2.4 ความสัมพันธ์ของค่าแรงคืบผิวกับค่ามุมสัมผัส [2,4]

วิธีการวัดมุมสัมผัส (contact angle) เป็นการวัดแรงคืบผิวที่อุณหภูมิค่าโดยทั่วไปแล้วค่าแรงคืบผิวสามารถคำนวณได้เฉพาะวัสดุที่อยู่ในสถานะเป็นของเหลว ดังนั้นจึงมีผู้เสนอสมการเพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าแรงคืบผิวของของแข็ง (แผ่นพอลิเมอร์) ดังนี้

Young แสดงสมการความสัมพันธ์ของค่าแรงคืบผิวระหว่างของแข็ง-ของเหลว โดยสามารถเขียนในรูปเวกเตอร์ ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ทิศทางของแรงตึงผิว ระหว่างของแข็ง-ของเหลว ในรูปเวกเตอร์[2]

จากรูปที่ 2.12 คูณแรงของเวกเตอร์ทั้ง 3 ทิศทาง จะได้ สมการที่ 2.2

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_L \cdot \cos\theta \quad (2.2)$$

- เมื่อ γ_{SL} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็ง-ของเหลว ณ สภาวะสมดุล
 γ_{SV} คือ แรงตึงผิวระหว่างของแข็ง-ไอ ณ สภาวะสมดุล
 γ_L คือ แรงตึงผิวของของเหลว ณ สภาวะสมดุล
 θ คือ มุมสัมผัสที่วัดได้จากหยดของของเหลวบนของแข็ง

ในการคำนวณค่าแรงตึงผิวของแผ่นพอลิเมอร์ Dupre ได้เสนอสมการในการคำนวณงานที่เกิดขึ้นระหว่างของแข็ง-ของเหลว (Work of Adhesion, W_a) จากการขจัดลัทธิของเวกเตอร์ใน 3 ทิศทางที่เกี่ยวข้อง ดังสมการที่ 2.3

$$W_a = \gamma_L + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

เมื่รวมสมการ 2.2 กับ 2.3 จะได้

$$W_a = \gamma_L \cdot (\cos\theta + 1) \quad (2.4)$$

สมการนี้เป็นสมการที่ใช้คำนวณงานที่เกิดจากการยึดเหนี่ยวระหว่างของแข็ง-ของเหลว ได้โดยวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างผิวแผ่นพอลิเมอร์ กับของเหลว และค่า γ_L สามารถหาได้จาก Marie C.M. [4]

Fowkes เสนอวิธีการหาค่างานที่เกิดจากการยึดเหนี่ยวระหว่างของแข็ง - ของเหลว ดังแสดงในสมการที่ 2.5

$$Wa=2\sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_{SV}^d} \quad (2.5)$$

เมื่อ γ_L^d คือ ค่าแรงตึงผิวของของเหลวในส่วน Dispersive Component

γ_{SV}^d คือ ค่าแรงตึงผิวที่เกิดขึ้นระหว่างของแข็ง-ไอ ในส่วน Dispersive Component

Dispersive Component คือ ส่วนที่เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของแข็ง - ของเหลวที่เกิดขึ้นเนื่องจากสภาพความเป็นขั้ว

Owens และ Wendt เสนอว่าการยึดเหนี่ยวระหว่างของแข็ง-ของเหลว ไม่ได้เกิดขึ้นจากส่วน Dispersive Component เพียงส่วนเดียว แต่ยังเกิดจากส่วน Non Dispersive Component ด้วย ดังแสดงในสมการที่ 2.6

$$Wa=2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_{SV}^d} + 2\sqrt{\gamma_L^{nd} + \gamma_{SV}^{nd}} \quad (2.6)$$

Fowkes เสนอว่าค่าแรงตึงผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสมหาได้จาก ผลรวมของค่าแรงตึงผิวของส่วนที่เป็น Dispersive Component กับส่วนที่เป็น Non Dispersive Component ดังสมการที่ 2.7

$$\gamma_{SV} = (\sqrt{\gamma_{SV}^d})^2 + (\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}})^2 \quad (2.7)$$

เมื่อ γ_{SV}^d คือ ค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็ง-ไอ ณ สภาวะสมดุล ในส่วน Dispersive Component

γ_{SV}^{nd} คือ ค่าแรงตึงผิวระหว่างของแข็ง - ของเหลว ณ สภาวะสมดุลในส่วน Non

Dispersive Component

จากสมการที่ 2.4 แทนค่า Wa ในสมการที่ 2.6 จะได้

$$\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_{SV}^d} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_L^{nd} \times \gamma_{SV}^{nd}} \quad (2.8)$$

เมื่อเอา $2\sqrt{\gamma_L^d}$ หารตลอดทั้งสมการจะได้ สมการที่ 2.9

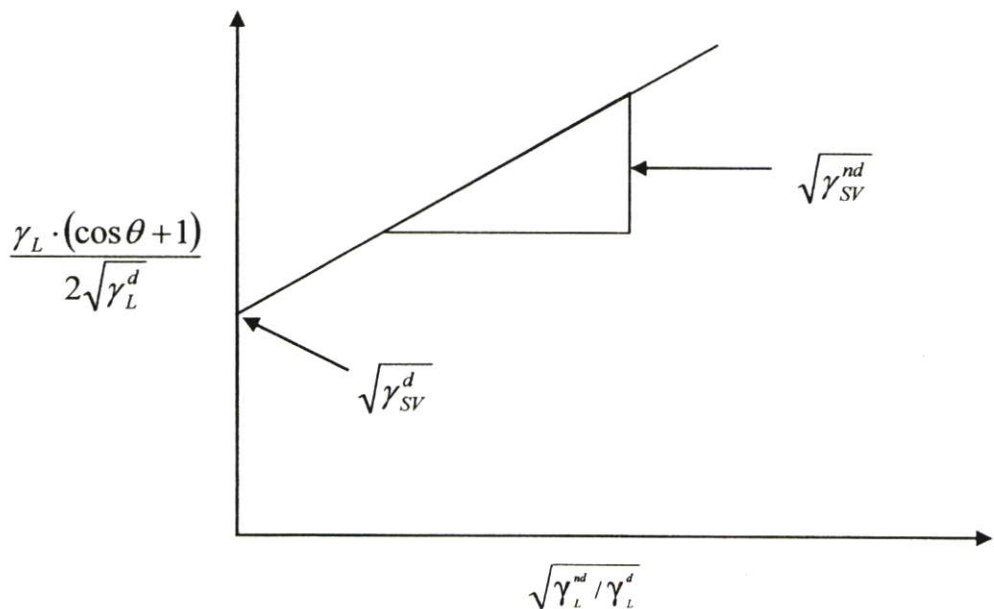
$$\frac{\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_{SV}^d}}{2\sqrt{\gamma_L^d}} + \frac{2 \cdot \sqrt{\gamma_L^{nd} \times \gamma_{SV}^{nd}}}{2\sqrt{\gamma_L^d}} \quad (2.9)$$

จัดให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรงจะได้สมการที่ 2.10

$$\frac{\gamma_L \cdot (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_{SV}^{nd}} \times \sqrt{\frac{\gamma_L^{nd}}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_{SV}^d} \quad (2.10)$$

ซึ่งสามารถนำมาใช้คำนวณหาค่าแรงดึงผิวของแผ่นพอลิเมอร์โดยวิธี Multiple Liquids Graphical Method ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

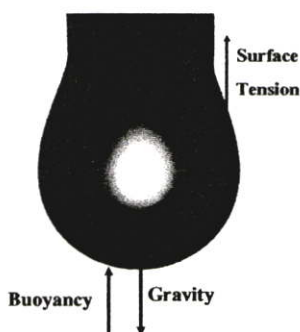
1. ทำการทดสอบวัดค่ามุมสัมผัสระหว่าง น้ำ กลีเซอรอล และ เอทิลีนไกลคอล กับแผ่นพอลิเมอร์
2. เขียนกราฟโดยกำหนดให้ แกน Y คือ $\gamma_L \cdot (\cos \theta + 1) / 2\sqrt{\gamma_L^d}$ และแกน X คือ $\sqrt{\gamma_L^{nd} / \gamma_L^d}$
3. จุดตัดแกน Y คือ ค่า $\sqrt{\gamma_{SV}^d}$ และความชัน คือ ค่า $\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.13
4. นำค่า $\sqrt{\gamma_{SV}^d}$ และ $\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}}$ แทนในสมการที่ 2.7 จะได้ค่า γ_{SV} (ค่าแรงดึงผิวของแผ่นพอลิเมอร์)



รูปที่ 2.13 กราฟที่ใช้คำนวณหาค่าแรงดึงผิวของแผ่นพอลิเมอร์ [4]

2.5 การวัดแรงตึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำ

การวัดแรงตึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพแบบรูปหยดน้ำอาศัยหลักการดุลของแรง เมื่อหยดของสารอยู่ในสถานะที่เสถียรจะมีแรงที่กระทำต่อหยดในขณะนั้น 3 แรงคือ แรงตึงผิว (surface tension) แรงโน้มถ่วงของโลก (gravity force) และแรงลอยตัว (Buoyancy force) อันเนื่องมาจากอากาศ ซึ่งทั้ง 3 แรงนี้จะอยู่ในสถานะสมดุล ดังแสดงในรูปที่ 2.14



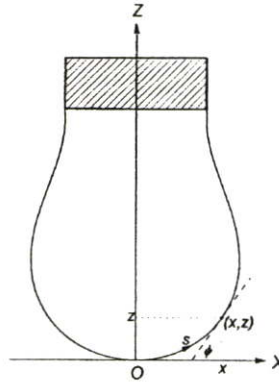
รูปที่ 2.14 รูปทั่วไปแสดงดุลแรงของหยดวัสดุ

โดยแรงโน้มถ่วงของโลกทำให้หยดของพอลิเมอร์หลอมเหลวตกลงสู่พื้นโลกตามแนวตั้ง ในขณะที่แรงตึงผิวของพอลิเมอร์และแรงลอยตัว พยายามต้านทานการตกสู่พื้นโลก โดยทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวก่อตัวเป็นหยดที่มีรูปทรงสมมาตรและเสถียรในช่วงเวลาหนึ่ง ซึ่งแรงตึงผิวมีค่าแตกต่างกันตามชนิด และโครงสร้างทางโมเลกุลของพอลิเมอร์ แต่อย่างไรก็ตามการวัดแรงตึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำนี้ยังมีข้อจำกัดคือ

- การวัดแบบถ่ายภาพหยดน้ำจำเป็นต้องให้ระบบเข้าสู่สถานะสมดุลซึ่งสารจำพวกพอลิเมอร์จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงในการหลอมเหลว ดังนั้นสารที่จะนำมาวัดจะต้องมีหยด ที่เสถียรในอุณหภูมิสูงและไม่สลายตัว หรือเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันในระหว่างการทดลอง
- พอลิเมอร์ผสมอาจเกิดปัญหาในการนำมาวัดด้วยวิธีถ่ายภาพหยดน้ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงพอลิเมอร์ผสมอาจเกิดการแยกวัฏภาคทำให้ค่าแรงตึงผิวที่วัดได้ไม่ถูกต้อง

2.5.1 การคำนวณแรงตึงผิวจากภาพหยดน้ำ

การคำนวณแรงตึงผิวด้วยวิธี การสร้างโปรไฟล์ของรูปหยดน้ำเป็นวิธีการ คำนวณจากสมการลาปลาซ-ยัง โดยอาศัยข้อมูลขนาดและลักษณะรูปร่างของภาพหยด ของพอลิเมอร์ วิธีการนี้เป็นวิธีการที่เหมาะสมสำหรับการวัดค่าแรงตึงผิวที่อุณหภูมิสูงของพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติก เมื่อทำการทดลองจนกระทั่งได้ภาพหยดวัสดุจะสามารถทำการสร้างโปรไฟล์ของรูปหยดวัสดุได้ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ลักษณะรูปร่างของหยดวัสดุ [5]

จากภาพดังกล่าวโปรไฟล์ของรูปหยดในสองมิติตามแนวแกน x และ z สามารถเขียนในรูปของฟังก์ชัน $p(x,z)$ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการดังนี้ [5]

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin \phi}{X} \quad (2.11)$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos \phi \quad (2.12)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin \phi \quad (2.13)$$

โดยมีเงื่อนไขขอบเขตคือที่จุดยอดของหยดวัสดุ

$$X = Z = S = \phi = 0$$

$$\frac{\sin \phi}{X} = \frac{1}{B} \quad (2.14)$$

$$B = \frac{1}{ak_{apex}}, \quad k_{apex} = \left(\frac{x}{\sin \phi} \right)_{apex} \quad (2.15)$$

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta \rho g}} \quad (2.16)$$

เมื่อ $\Delta \rho$ = ผลต่างของความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมและอากาศ

ϕ = มุมสัมผัสโปรไฟล์ของหยดวัสดุ (องศา)

g = ความเร่งอันเนื่องมาจากแรงโน้มถ่วงของโลก (m/s^2)

γ = แรงตึงผิวของวัสดุ (mN/m)

B = Shape parameter

X, Z และ S เป็นรูปไร้หน่วยของพิกัด x, z และ s ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งหาได้จาก

$$x = X \cdot a, \quad z = Z \cdot a, \quad s = S \cdot a \quad (2.17)$$

โดยที่สมการ (2.11) – (2.13) เป็นรูปหนึ่งของสมการลาปลาซ-ยัง (Laplace – Young Equation) สำหรับกรณีของรูปหยดน้ำ และจากลักษณะทางกายภาพของสมการ (2.14) – (2.16) จะสังเกตเห็น

ว่าค่า Shape parameter (B) ของรูปหยดจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักของสารตัวอย่างที่นำมาวัดค่าแรงตึงผิว โดยน้ำหนักของสารที่น้อยจะให้ขนาดของหยดเล็กทำให้ค่า B มีค่ามากส่งผลให้ค่าแรงตึงผิวมีค่าน้อย และในทางกลับกันถ้าเพิ่มปริมาณน้ำหนักของสารก็จะทำให้ขนาดของหยดใหญ่ขึ้นทำให้ค่า B มีค่าน้อยส่งผลให้ค่าแรงตึงผิวมีค่ามาก แต่อย่างไรก็ตามน้ำหนักของสารที่นำมาวัดค่าแรงตึงผิวจะต้องเหมาะสมกับแท่งแคปพิลลารีและที่สภาวะสมดุลรูปหยดจะมีลักษณะดังรูป 2.15 ดังนั้นจากลักษณะรูปร่างที่ได้จากการทดลอง และความหนาแน่นของพอลิเมอร์ซึ่งได้จาก P. Zoller and D.J. Walsh [6] จะสามารถหาค่าแรงตึงผิวได้

2.6 การพัฒนาโปรแกรมสำหรับการคำนวณแรงตึงผิว

โปรแกรมสำหรับทำการคำนวณนี้พัฒนาขึ้นโดยใช้โปรแกรม Microsoft Visual Basic 6.0 เพื่อให้ผู้ใช้งานเครื่องมือสามารถคำนวณค่าแรงตึงผิวได้สะดวกมากขึ้น โดยโปรแกรมนี้ ใช้วิธีการคำนวณแบบการหาลักษณะรูปร่าง (Profile) ของหยดตัวอย่างซึ่งอาศัยสมการของลาปลาซ-ยัง และขั้นตอนการทำงานของโปรแกรมการคำนวณดังรูปที่ 2.16 เมื่อเริ่มต้นโปรแกรม ผู้ใช้งาน ต้องทำการระบุค่า x , z , s และ ϕ โดยโปรแกรมจะทำการคำนวณหาค่าความชันและจุดตัดแกน y ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง s และ ϕ ด้วยวิธีการถดถอยเชิงเส้น (linear regression method) [7] สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ (coefficient of correlation) ดังสมการ

$$r = \frac{\sum(s - \bar{s})(\phi - \bar{\phi})}{(n-1)SD_x SD_y} \quad (2.18)$$

เมื่อ $r =$ สัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์

$n =$ จำนวนของข้อมูล

$SD_x, SD_y =$ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของ x และ y ตามลำดับ

จากค่าสัมประสิทธิ์ความสัมพันธ์ที่ได้นำไปคำนวณหาค่าความชันของกราฟได้จาก

$$b = r \frac{SD_y}{SD_x} \quad (2.19)$$

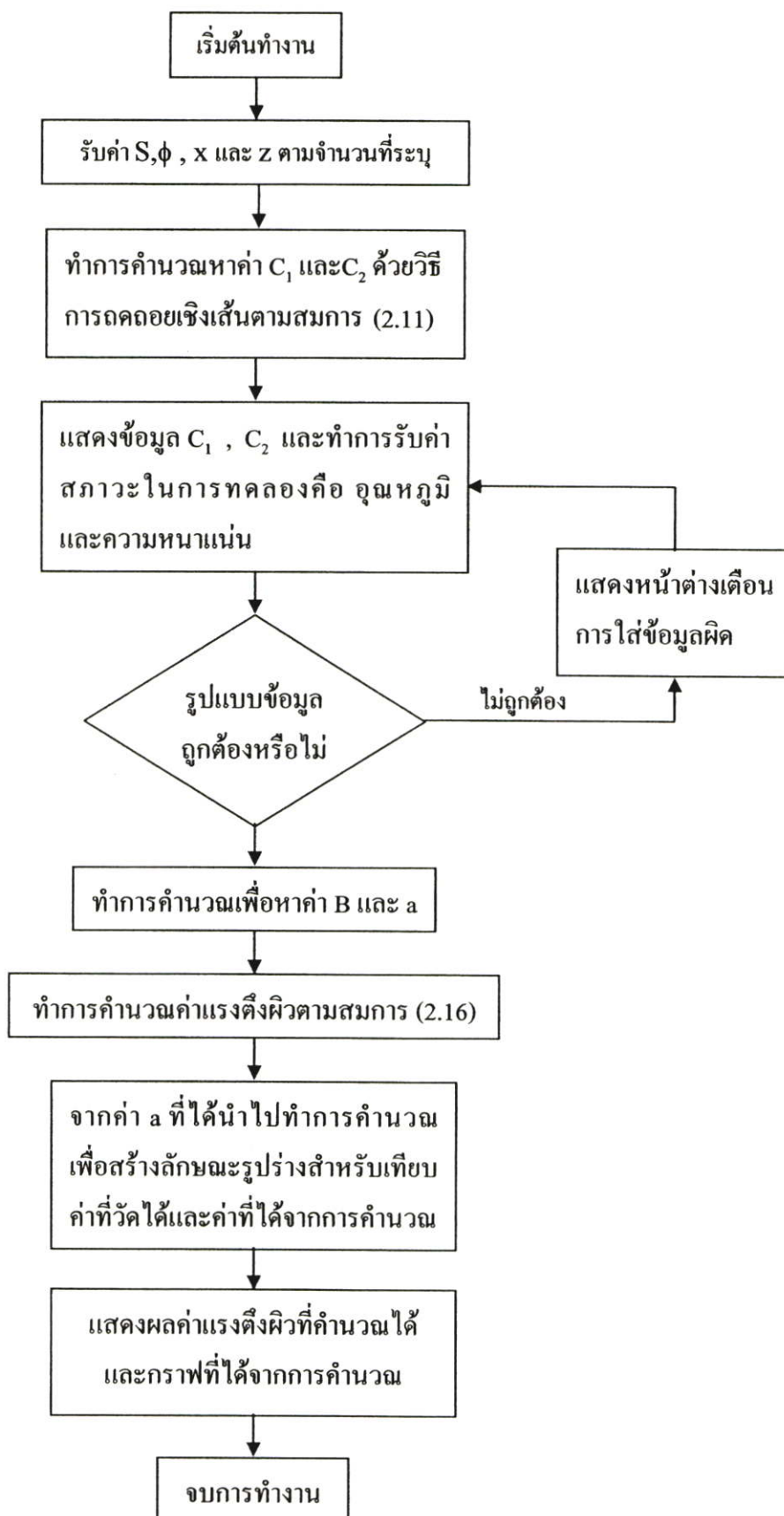
เมื่อ $b =$ ความชันของกราฟ

และหาจุดที่กราฟตัดแกน y ได้จาก

$$a = \bar{\phi} - b\bar{s} \quad (2.20)$$

เมื่อ $a =$ จุดที่กราฟตัดแกน y

จากการคำนวณนำค่าที่ได้ไปทำการคำนวณหาค่าแรงตึงผิวจากสมการของ ลาปลาซ-ยัง โดยผู้ใช้งานต้องทำการระบุค่า x ค่า z และมุมสัมผัสโดย 3 ค่าที่ระบุ นี้คือค่าที่จุดที่ใกล้กับจุดยอดของหยดมากที่สุด และผู้ใช้งานต้องระบุค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิที่ใช้ในการวัด พร้อม



รูปที่ 2. 16 ขั้นตอนการทำงานของโปรแกรมการคำนวณ [8]

ทั้งป้อนค่าอุณหภูมิที่วัดได้ลงในโปรแกรมเพื่อทำการคำนวณค่าความหนาแน่นของอากาศ จากนั้นโปรแกรมจะคำนวณค่า a และนำค่าที่ได้นำไปทำการคำนวณเพื่อสร้างโพรไฟล์ความสัมพันธ์ระหว่าง x และ z โดยความสัมพันธ์ดังสมการ 2.21

$$z = \frac{-a \cos\left(\sin^{-1}\left(\frac{xC_1}{a}\right)\right)}{C_1} + \frac{a}{C_1} \quad (2.21)$$

จากนั้นโปรแกรมจึงทำการแสดงผลออกมาคือค่าพารามิเตอร์รูปร่าง a และ B ของหยด สมการกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง S และ ϕ โดยค่าแรงตึงผิวที่คำนวณได้แสดงในหน่วยมิลลินิวตัน/เมตร (mN/m)

2.7 การคำนวณหาความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม

จากสมการของลาปลาซ-ยัง ในหัวข้อที่ 2.5.2 เมื่อทำการคำนวณหาค่าแรงตึงผิวต้องทราบความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม ทำให้ต้องมีการคำนวณค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ตัวอย่าง ดังนั้นในหัวข้อนี้เป็นการแสดงวิธีการประมาณค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้ข้อมูล PVT จากพอลิเมอร์คู่ผสม โดยทั่วไปพอลิเมอร์ผสมที่มีลักษณะทางกายภาพของหยดมีสภาพเป็นวัฏภาคเดียวทำให้สามารถประยุกต์ใช้ความสัมพันธ์ที่เกี่ยวข้องกับ PVT ของพอลิเมอร์คู่ผสมมาใช้ประมาณหาค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมได้ [8] จากความสัมพันธ์ของ PVT ซึ่งก็คือ ความดัน (P) ปริมาตรจำเพาะ (V) และอุณหภูมิ (T) สำหรับของไหลที่อยู่ในสภาวะสมดุลในการหาความหนาแน่นจะพิจารณา V เป็นฟังก์ชันกับ T และ P เมื่อ $V = V(T, P)$ จะได้

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.22)$$

สมการอนุพันธ์ย่อยนี้มีความหมายชัดเจนทางกายภาพและแสดงได้ดังสัมประสิทธิ์ดังนี้

2.7.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร (Volume expansivity coefficient) :

$$\beta \equiv \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (2.23)$$

เมื่อ V_0 คือปริมาตรจำเพาะที่อุณหภูมิอ้างอิง (T_0)

2.7.2 สัมประสิทธิ์การอัดที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal compressibility coefficient)

$$K = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.24)$$

เมื่อ V_0 คือคือปริมาตรจำเพาะที่ความดันอ้างอิง (P_0)

เมื่อแทนสมการ (2.23) และ (2.24) ลงในสมการ (2.22) และอินทิเกรตจะได้

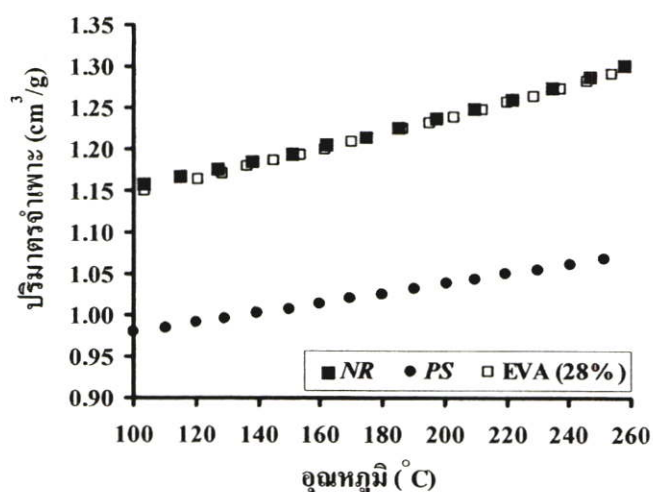
$$\ln \frac{V}{V_0} = \beta(T-T_0) - K(P-P_0) \quad (2.25)$$

โดยที่ค่า β หาได้จากความชันของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ของ V และ T ดังแสดงในรูปที่ 2.17 เมื่อสามารถประมาณค่าปริมาตรจำเพาะ (V) ของพอลิเมอร์ได้จากสมการที่ (2.25) ทำให้สามารถประมาณหาค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ ได้จากสมการของกฎการผสมดังแสดงในสมการที่ (2.26)

$$\rho_{mix} = \sum w_i \rho_i ; \sum w_i = 1 \quad (2.26)$$

เมื่อ $\rho_i = \frac{1}{V_i}$

ρ_i = ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ “i”



รูปที่ 2.17 ค่าปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ [6]

2.8 การประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

เนื่องจากการวัดค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม มีขั้นตอนที่ซับซ้อน และต้องมีวิธีการประมาณค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ตัวอย่าง ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิอีกด้วย ทำให้การพัฒนาสมการที่สามารถทำนายค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่มีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนการผสมและอุณหภูมิจากค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์คู่ผสมจึงมีความสำคัญและทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ง่ายอีกด้วย งานวิจัยนี้จึงได้ประยุกต์ใช้สมการกฎการผสมแบบ Quadratic (Quadratic mixing rule) ในการทำนายค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม เมื่อทราบค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์คู่ผสมแต่ละชนิดที่นำมาผสมกันที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังสมการที่ (2.27)

$$\gamma_{\text{mix}}(T, w_i) = w_1^2 \gamma_1(T) + w_2^2 \gamma_2(T) + 2w_1 w_2 \gamma_{12} \quad (2.27)$$

$$\text{โดยที่ } \gamma_{12} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} (1 - k_{12})$$

- เมื่อ γ_{mix} = แรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม
 w_i = สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์
 γ_{12} = Interaction parameter
 k_{12} = พารามิเตอร์ปรับแก้

สำหรับค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12}) หาได้จากการทดลอง โดยสมมุติให้ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้เป็นค่าคงที่ ซึ่งไม่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และการหาค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ชนิดที่หนึ่ง (γ_1) และพอลิเมอร์ชนิดที่สอง (γ_2) ในสมการกฎการผสมแบบ Quadratic หาได้จากสมการ Fourth power law ซึ่ง J. Bicerano [10] เสนอไว้ดังสมการที่ (2.28)

$$\gamma(T) = \left[\frac{Ps}{v(T)} \right]^4 \quad (2.28)$$

- เมื่อ $\gamma(T)$ = แรงตึงผิว (dyne/cm)
 Ps = Molar parachor [(cc/mole)*(dyne/cm)^{1/4}]
 v = Molar volume (cc/mole)

ดังนั้นเมื่อทราบค่า Ps ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งเป็นค่าคงที่ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดก็สามารถคำนวณหาแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิได้

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า Molar parachor (Ps) ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ [10]

Polymer	Ps
Polyoxymethylene	52.0
Polyethylene	78.0
Poly(vinyl chloride)	115.2
Polypropylene	117.0
Poly(vinyl acetate)	182.0
Polyisoprene	184.0
Polystyrene	250.9
Polychloroprene	182.2
Polyisobutylene	156.0
Polyoxyethylene	98.0
Polytrifluoroethylene	103.8
Polyepichlorohydrin	174.2
Polyfumaronitrile	171.2

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Pötschke และคณะ[11]ได้ทำการศึกษาลักษณะสัญญาณ และแรงดึงผิวรวมไปถึงแรงดึงระหว่างผิวของโพลิเมอร์ผสมระหว่าง thermoplastics polyurethanes (TPU) และ polyolefins (PO) โดยในการทดลอง Pötschke ได้ทำการจับภาพที่ได้จากกล้อง Sony XC 77 CE ผ่านตัวอย่าง TPU ชนิดแข็ง(hard segment,HS)และชนิดอ่อน(soft segment,SS)ซึ่งภาพที่ได้จะถูกนำมาร่างเทียบกับลักษณะการกระจายความโค้งของลักษณะหยดของไหลที่ได้จากสมการของลาปลาซ (Laplace equation) โดย Pötschke พบว่าค่า reproducibility ของแรงดึงผิวที่ได้ในแต่ละอุณหภูมิมีค่าในช่วง 0.2 mN/m

Rotenberg และคณะ [12] ได้ทดลองวัดค่าแรงดึงผิวและมุมสัมผัสระหว่างผิวของของไหลจากรูปทรงที่สมมาตร โดยปรับปรุงสมการลาปลาซ-ยัง (Young-Laplace) ให้มีความเหมาะสมโดยใช้วิธีลดค่ากำลังสองน้อยที่สุด

Anastasiadis และคณะ [13] หาแรงตึงผิวจากรูปภาพวิดีโอของรูปหยดของไหล ซึ่งได้นำรูปภาพดิจิทัลและสมการลาปลาซ-ยัง มาประยุกต์ใช้ในคอมพิวเตอร์ ทำให้สามารถเปรียบเทียบรูปร่างกับรูปโครงสร้างของหยดที่ได้จากรูปภาพและสมการลาปลาซ-ยังได้ สำหรับการประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

Yoshihisa และคณะ [14] ได้ประมาณค่าแรงตึงผิวของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง Poly (ethyl acrylate) ; (PEA) กับ พอลิเมอร์เชิงวิศวกรรม poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro acetone) ; (Poly(VDF-HFA) โดยใช้วิธีวัดมุมสัมผัสและคุณสมบัติ *PVT* ในการหาค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม พบว่าแรงตึงผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Poly(VDF-HFA)

Baltazar และ Fadrique [15] ได้ทำการหาความสัมพันธ์ระหว่างรัศมีความโค้งกับตัวแปรค่าวงรีที่ทำให้ได้ค่าแรงตึงผิวในช่วงที่กำหนดสำหรับจุดที่บริเวณปลายของหยดของไหล ผ่านการแก้สมการเชิงวงรีควบคู่กับสมการของลาปลาซ-ยัง(Young-Laplace equation)ในรูปของสมการเชิงอนุพันธ์ในช่วงมุมสัมผัสระหว่างผิวในช่วง 0-90 องศาโดยอาศัยเทคนิควิธีการเชิงตัวเลข(numerical method)และการทำการถดถอยของข้อมูล(linear regression)ที่ได้จากการทดลอง ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบว่าสมการผลเฉลยที่ได้สามารถนำไปทำนายลักษณะของหยดของไหลลักษณะต่างๆไม่ว่าจะเป็น pendant drop, sessile drop, spinning drop หรือ rising bubble โดยให้ค่าความคลาดเคลื่อนต่ำกว่า 2.5 % ของข้อมูลการทดลอง

M. Wulf และคณะ [16] หาค่าแรงตึงผิวและความหนาแน่นของพอลิเมอร์หลอมเหลวโดยการวิเคราะห์รูปหยดที่สมมาตร โดยปรับปรุงวิธีการคำนวณซึ่งใช้ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ capillary และความแตกต่างของความหนาแน่นระหว่างผิวของเหลว ซึ่งทำให้ได้ค่าแรงตึงผิวมีความถูกต้องแม่นยำมาก

Song และคณะ[5] ได้ทำการศึกษาการกระจายตัวของความโค้งของผิวหยดโพลีเมอร์หลอมและได้ทำการประมาณค่าตัวแปรที่จะใช้ในการอธิบายลักษณะของหยดโพลีเมอร์หลอม โดยวิธีที่ใช้วิธีนี้มีความคลาดเคลื่อนขึ้นกับลักษณะของหยดที่สังเกตได้ จากการทดลองพบว่าผลของความชันของความโค้งของหยดโพลีเมอร์ มีผลต่อความคลาดเคลื่อนของการหาแรงตึงระหว่างผิวสัมผัสเป็นอย่างมากโดยสังเกตได้จากค่า aspect ratio จากผลการวิเคราะห์พบว่าวิธีนี้ให้ค่าใกล้เคียงกับแบบจำลองที่ใช้ถึง 95% และคลาดเคลื่อนเพียง 0.12% จากวิธีการทางสถิติของข้อมูลที่ใช้

Girault และคณะ [17] ได้ทำการวัดค่าแรงตึงระหว่างผิวของลักษณะหยดของไหลย่อยโดยใช้การจับภาพจากกล้องดิจิทัลวิดีโอ (digital image video) ที่ความคมชัด 1066×575 พิกเซล โดย Girault ได้นำการประยุกต์ของสมการของลาปลาซ (Laplace equation) เข้ามาช่วยในการหาแรงตึงผิวที่ระนาบเว้าของหยดของไหลผ่านเทคนิคการทำ polynomial fitting โดย Girault พบว่าผลที่ได้จากวิธีนี้จะมีค่าความเที่ยงตรงของเครื่องมือมากกว่าการใช้กล้องธรรมดาจับภาพ 1% สำหรับผิวสัมผัสระหว่างสารอินทรีย์กับน้ำที่สภาวะต่างๆกัน

Jennings และคณะ [18] นำเสนอการหาแรงดึงผิวที่มีประสิทธิภาพจากรูปโครงร่างหยด โดยการปรับปรุงวิธีของ Newton-Raphson ซึ่งไม่ต้องการคำนวณสมการอนุพันธ์อันดับสองของ Objective Function ซึ่งได้พิจารณาถึงความเหมาะสมของตัวแปร โดยวิธีนี้เหมือนกับเป็นการป้องกันการแปรปรวนของตัวแปรให้น้อยที่สุด และได้ค่าแรงดึงผิวมีความแม่นยำ

Lin และคณะ [19] ได้ใช้ระบบที่มีความละเอียดของภาพ (resolution) 480 x 512 pixel ซึ่งปรับระดับความสว่างภาพได้ทำให้สามารถหาเส้นขอบของรูปหยดได้แม่นยำขึ้น และได้ใช้เทคนิคการประมาณค่าในการกำหนดรูปโครงร่างของหยด คือ เริ่มต้นด้วยการเลือกตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างความเข้มข้นของแสงสว่างที่มากที่สุดและน้อยที่สุด ซึ่งอยู่ใกล้กันระหว่างผิวของหยด แต่อย่างไรก็ตามเขาก็ได้พบปัญหาเนื่องจากเขาใช้วิธีของ Newton – Raphson ในการหาค่าตัวแปร 4 ตัว รวมไปถึงความเหมาะสมของสมการ Young – Laplace เนื่องจากผลการทดลองรูปโครงร่างของหยด

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการทดลอง

3.1 พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในการทดลอง

งานวิจัยนี้ใช้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) กับโคพอลิเมอร์เอทิลีนไวนิลอะซิเตท (Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, EVA) และ พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) กับยางธรรมชาติโดยที่ยางธรรมชาติได้ผ่านกรรมวิธีการปรับปรุง เพื่อช่วยในการผสมเข้ากับพอลิเมอร์ผสมซึ่งใช้เทคนิค graft copolymerization ของยางธรรมชาติ โดยใช้ สไตรีนมอนอเมอร์จะให้ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกเป็นผลิตภัณฑ์หรือเรียกว่า Styrene-g-natural rubber (St- g- NR)

3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 เครื่องมือ ที่ใช้ในงานทดลอง

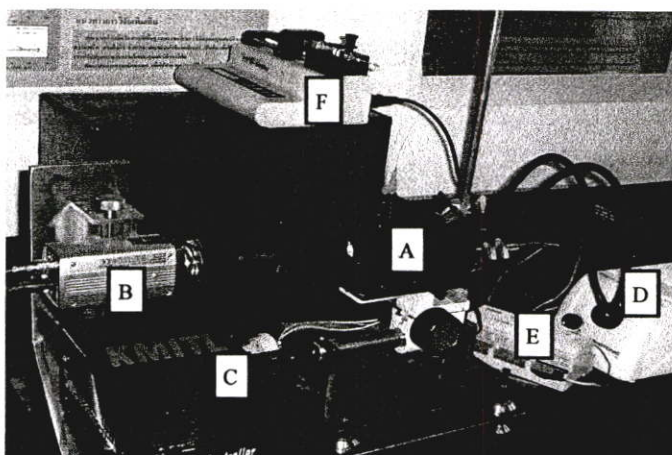
ชื่ออุปกรณ์	บริษัท	ชื่อรุ่น
เครื่อง Contact Angle Meter	Krüss Co., Ltd.	G-23
เครื่องบันทึกอุณหภูมิ Datalogger	วิศณุและสุภักดิ์ จำกัด	AI210
เครื่อง Thermogravimetric Analysis	Mettler Toledo	TGA/SDTA 851°
เครื่อง Differential Scanning Calorimetry	Mettler Toledo	DSC822°
กล้องสำหรับบันทึกภาพเคลื่อนไหว	SONY Co., Ltd	SSC-DC398P
เครื่องชั่งน้ำหนักอิเล็กทรอนิกส์	Diethelm Co., Ltd	HR-200

3.3 การทดลอง

สำหรับการดำเนินงานวิจัยได้แบ่งขั้นตอนการทดลองดังนี้

3.3.1 การสร้างเครื่องมือ

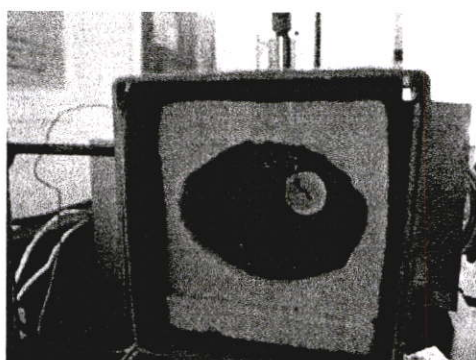
เครื่องมือสำหรับวัดแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูงประกอบด้วยชุดป้อนตัวอย่างซึ่งมีการติดตั้งเครื่องทำความร้อนสำหรับให้ความร้อนและ เครื่องควบคุมอุณหภูมิ กล้องบันทึกภาพซึ่งติดตั้งเลนส์กำลังขยายสูงทำหน้าที่บันทึกภาพ และชุดคอมพิวเตอร์สำหรับการประมวลผล สำหรับเครื่องมือที่สร้างขึ้นมีลักษณะดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อวัดแรงดึงผิวจากภาพหยดน้ำที่อุณหภูมิสูง

โดยที่ส่วน A คือส่วนบรรจุตัวอย่าง B คือส่วนบันทึกภาพ C คือเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (heater) D คือเครื่องให้แสงสว่าง E คือเครื่องบันทึกอุณหภูมิ (Data logger) และ F คือ เครื่อง Micro feeder ใช้ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของเหลวซึ่งรายละเอียดของส่วนบรรจุและส่วนบันทึกภาพมีดังต่อไปนี้

1. ส่วนบรรจุตัวอย่าง มีลักษณะเป็นกล่องสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ปิด ด้านหนึ่งสามารถเปิดได้เพื่อทำการบรรจุตัวอย่างและทำการเจาะรูสองด้าน ด้านหนึ่งเพื่อใช้ในการบันทึกภาพ ส่วนอีกด้านหนึ่งมีไว้สำหรับให้แสงจากแหล่งกำเนิดแสงผ่าน ที่บริเวณส่วนที่เปิด-ปิดได้ทางด้านหน้า ได้ทำการเจาะรูขนาดเล็ก เพื่อทำการต่อท่อแก๊สในโครเจนเข้าสู่ส่วนบรรจุตัวอย่างในส่วนของจุดยึดสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นท่อแคปพิลลารี โดยให้ปลายอยู่บริเวณกึ่งกลางของกล่องบรรจุตัวอย่างซึ่งโดยรอบมีอุปกรณ์สำหรับควบคุมอุณหภูมิ(heater) และในส่วนนี้มีการติดตั้งเครื่องวัดอุณหภูมิไว้ด้วย



รูปที่ 3.2 ส่วนบรรจุตัวอย่างอุณหภูมิสูง

2. ส่วนบันทึกภาพ เป็นกล่องสำหรับบันทึกภาพเคลื่อนไหวยี่ห้อ Sony รุ่น SSC-DC398P ซึ่งติดตั้งเลนส์ชนิดกำลังขยายสูง (Microscope lens) เพื่อใช้ในการถ่ายภาพขยายจากส่วนทำการทดลองและทำการเชื่อมต่อสายเข้าไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อบันทึกผล

3.3.2 การวัดค่าแรงดึงผิว

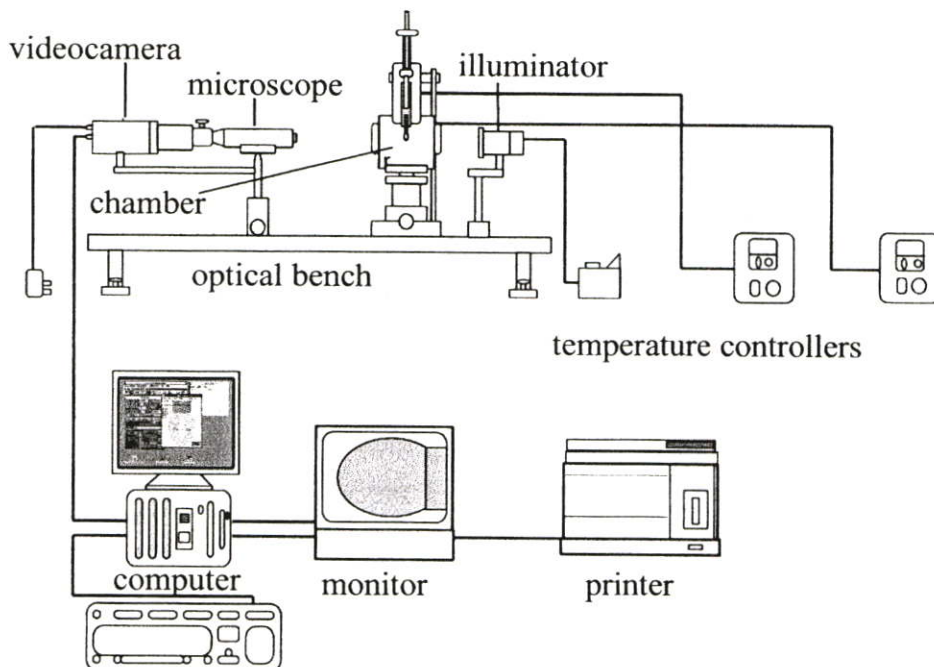
การวัดค่าแรงดึงผิวกระทำโดยมีขั้นตอนดังนี้

1) การเตรียมเครื่องมือและปรับตั้งค่า เป็นขั้นตอนในการเตรียมเครื่องมือให้พร้อมในการทดลอง โดยทำการปรับตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ทำการเปิดแก๊สไนโตรเจนเข้าสู่บริเวณส่วนบรรจุตัวอย่างและปรับแสง และปรับโฟกัสของภาพเพื่อให้ได้ภาพที่คมชัดของจนกระทั่งอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้เริ่มมีค่าคงที่

2) บรรจุตัวอย่าง ทำการบรรจุตัวอย่างซึ่งถูกตัดขนาดให้เหมาะสมแล้วเข้าไปในส่วนบรรจุตัวอย่างของเครื่องมือ จนกระทั่งตัวอย่างยึดติดกับปลายของแท่งยึดตัวอย่างแล้วจึงทำการปิดช่องบรรจุตัวอย่าง พร้อมทั้งป้อนแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในกล่องอุณหภูมิสูงเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์

3) สังเกตและบันทึกผล โดยการทำการบันทึกภาพเคลื่อนไหวของหยดพอลิเมอร์ที่เริ่มหลอมเหลวแล้วทำการบันทึกอุณหภูมิด้วยเครื่อง Datalogger เพื่อนำมาเฉลี่ยเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลอง ทำต่อเนื่องเป็นเวลาประมาณ 60 นาที

4) การวิเคราะห์ผลการทดลอง โดยการนำภาพที่บันทึกได้มาหาค่ามิติของรูปแล้วทำการคำนวณโดยใช้โปรแกรมที่พัฒนาขึ้น เพื่อหาค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นสามารถเขียนเป็นแผนภาพเครื่องมือ ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้วัดแรงดึงผิวแบบถ่ายภาพหยดน้ำ

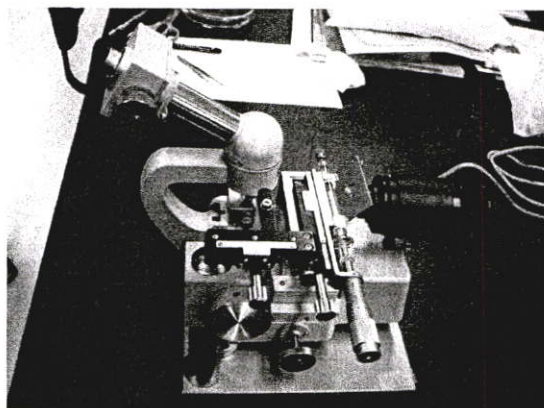
วิธีการทดลองวัดค่าแรงดึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำที่อุณหภูมิสูงมีขั้นตอนดังนี้

- ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่าง (6-7 mg)
- เปิดเครื่องให้ความร้อนและเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง พร้อมทั้งป้อนแก๊สใน โตรเจนเข้าไปในกล่องอุณหภูมิสูงเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์
- เปิดเครื่องบันทึกอุณหภูมิ Datalogger
- เปิดกล้องวิดีโอ ทำการปรับโฟกัสให้ภาพชัดเจน
- ทำการติดพอลิเมอร์ตัวอย่าง ที่ปลายแท่งแคพพิลลารี
- เปิดโปรแกรมสำหรับบันทึกภาพ Lifestream TVR เลือก record เพื่อบันทึกภาพ
- หยุดการบันทึกภาพและนำสารตัวอย่างออกจากปลายแท่งแคพพิลลารี
- นำภาพนิ่งที่ได้ไปทำการวัดค่ามิติของรูปหยดน้ำ ด้วยโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น เพื่อหาค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์

3.3.3 วิธีการทดสอบวัดมุมสัมผัสระหว่างผิวพอลิเมอร์ผสม

ทำการวัดมุมสัมผัสระหว่างผิวฟิล์มพลาสติก กับหยดน้ำ โดยใช้เครื่อง Contact Angle Meter

ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องวัด Contact Angle

โดยมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

- นำตัวอย่าง (แผ่นพอลิเมอร์) มาตัด ให้ได้ขนาด 1 x 1 นิ้ว
- นำมาแผ่นพอลิเมอร์ตัวอย่าง วางบนแผ่นกระจกสไลด์
- นำแผ่นกระจกสไลด์วางบนเครื่อง Contact Angle
- หยดน้ำลงบนผิวแผ่นพอลิเมอร์
- ทำการวัดค่ามุมสัมผัสบนแผ่นพอลิเมอร์

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในการนำเสนอผลการทดลองของงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้เครื่องมือวัดและ โปรแกรมที่พัฒนาซึ่งได้ผลดังนี้

4.1 การสอบเทียบช่วงการวัดแรงดึงผิวของเครื่องมือวัด (Validation method)

เนื่องจากงานวิจัยนี้เป็นการสร้างเครื่องมือวัดและพัฒนาโปรแกรม เพื่อใช้ในการวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันความน่าเชื่อถือ และความถูกต้องของผลการวัดค่าจากเครื่องมือที่พัฒนาขึ้น ทำให้จำเป็นต้องมีการสอบเทียบ (validation method) ช่วงการวัดแรงดึงผิวของเครื่องมือ โดยนำค่าที่วัดได้มาเปรียบเทียบกับของเหลวมาตรฐาน 4 ชนิด คือ น้ำมันซิลิโคน กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และน้ำ โดยทั่วไปการเลือกของเหลวมาตรฐานเพื่อทำการสอบเทียบเครื่องมือวัด จะนิยมเลือกใช้ของเหลวมาตรฐานที่มีช่วงค่าแรงดึงผิวครอบคลุม ช่วงความสามารถของเครื่องมือวัดที่พัฒนาขึ้น และนอกจากนี้ยังต้องพิจารณาช่วงความหนาแน่นของเหลวด้วย โดยที่ความหนาแน่นจะมีผลต่อการวัดค่าแรงดึงผิว เพราะว่าความหนาแน่นจะสัมพันธ์กับน้ำหนักของหยดของเหลว ทำให้มีผลต่อลักษณะรูปร่าง (profile) ของหยดของเหลว ซึ่งมีผลทำให้ได้ค่าแรงดึงผิวมีค่าแตกต่างกัน ผลจากการวัดค่าแรงดึงผิวเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่แสดงได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการสอบเทียบเครื่องมือวัดแรงดึงผิวกับของเหลวมาตรฐาน

ของเหลว มาตรฐาน	ความหนาแน่น (25°C) (kg/m ³)	แรงดึงผิว (mN/m)		เปอร์เซ็นต์ความ คลาดเคลื่อน (% error)
		Marie C. M. [4]	ผลการทดลอง	
น้ำมันซิลิโคน	959.60	20.9*	27	29
กลีเซอรอล	1126.10	64.0	63.1	1.4
เอทิลีน ไกลคอล	1096.78	48.0	47.1	1.9
น้ำ	998.20	72.8	71.3	2.1

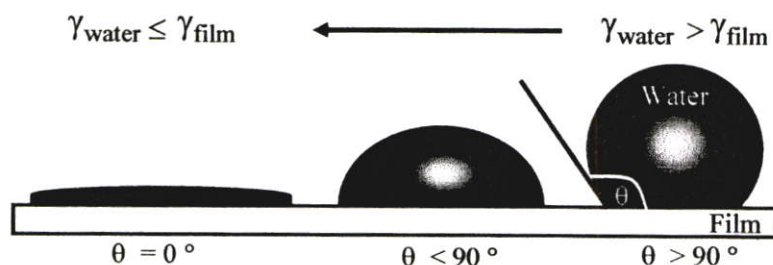
* ข้อมูลจาก J.Bicerano [10]

จากผลการทดลอง พบว่าค่าแรงดึงผิวของกลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และน้ำ มีเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน (% error) น้อยมากคืออยู่ในช่วง 1 - 2 % เท่านั้น ซึ่งใกล้เคียงกับ

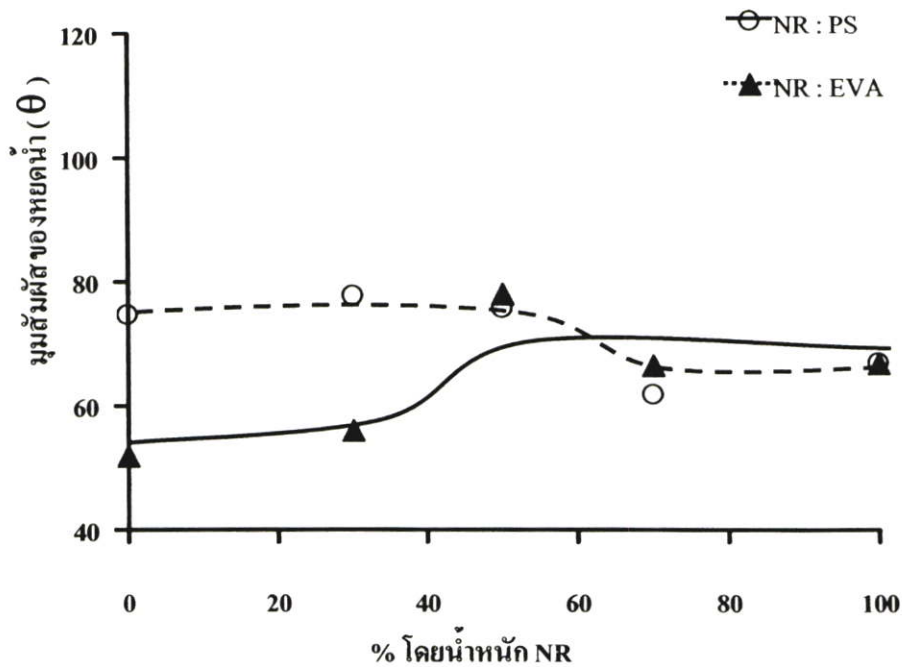
งานวิจัยของ Marie C. M. และคณะ [4] แต่น้ำมันซิลิโคนพบว่า มีเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนสูงถึง 29 % อาจเกิดเนื่องมาจากน้ำมันซิลิโคนที่นำมาวัดค่าแรงดึงผิวเป็นสารที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ดังนั้นเมื่อนำมาวัดค่าแรงดึงผิวจึงทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนของข้อมูลได้

4.2 การวัดค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม

โดยทั่วไปการวัดค่าแรงดึงผิวของฟิล์มพลาสติกที่อุณหภูมิห้อง สามารถประมาณค่าแรงดึงผิวได้จากการวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำบนผิวฟิล์มพอลิเมอร์ตัวอย่าง โดยลักษณะรูปทรงของหยดน้ำบนพื้นผิวฟิล์มพลาสติกจะขึ้นอยู่กับค่าความแตกต่างระหว่างแรงดึงผิวของน้ำกับฟิล์มพลาสติก ซึ่งรูปทรงของหยดน้ำที่เปลี่ยนแปลงนี้ สามารถแสดงได้จากค่ามุมสัมผัสที่เกิดขึ้น สำหรับฟิล์มพลาสติกโดยทั่วไปที่จัดเป็นพอลิเมอร์ ประเภทไม่ชอบน้ำ (hydrophobic polymer) จะให้รูปทรงของหยดน้ำบนผิวฟิล์มที่มีลักษณะของทรงกลมอย่างชัดเจน โดยลักษณะดังกล่าวนี้จะมีค่ามุมสัมผัสที่มากกว่า 90 องศา ซึ่งแสดงว่าค่าแรงดึงผิววิกฤตของพลาสติกฟิล์มชนิดนี้มีค่าน้อยกว่าค่าแรงดึงผิวของน้ำที่มีค่าเท่ากับ 72.8 มิลลินิวตันต่อเมตร และเมื่อพอลิเมอร์มีการปรับปรุงสมบัติหรือมีหมู่โครงสร้างที่มีความชอบน้ำมากขึ้น ค่าแรงดึงผิววิกฤตของพอลิเมอร์จะมีค่าเพิ่มมากขึ้น มีผลทำให้ค่ามุมสัมผัสมีค่าลดลง ดังนั้นหยดน้ำที่ผิวฟิล์มพลาสติกจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงจากรูปทรงที่เป็นหยดน้ำที่ชัดเจนเป็นหยดลักษณะครึ่งวงกลม และกลายเป็นแผ่นฟิล์มน้ำในที่สุดเมื่อพอลิเมอร์ฟิล์มจัดเป็นประเภทพอลิเมอร์ชอบน้ำ (hydrophilic polymer) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ในหัวข้อนี้จะนำเสนอผลการทดลองการวัดค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนการผสมยางธรรมชาติที่มีผลต่อค่ามุมสัมผัส และในหัวข้อที่ 4.3 เป็นการนำเสนอผลการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการทดสอบวัดมุมสัมผัสระหว่างผิวพอลิเมอร์ผสม 2 คู่คือ NR : PS และ NR : EVA ที่อัตราส่วนต่างๆ กัน โดยใช้หยดน้ำกลั่นบริสุทธิ์ปริมาตร 5 ไมโครลิตร และทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ผลการทดลองที่ได้สามารถแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.1 ผลของแรงดึงผิวต่อการเกิดลักษณะหยดน้ำที่ผิวพลาสติกฟิล์ม

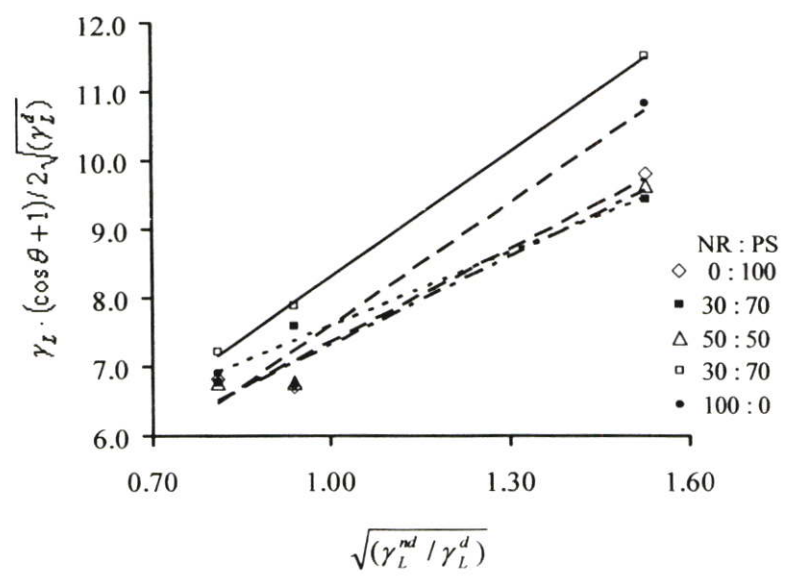


รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม

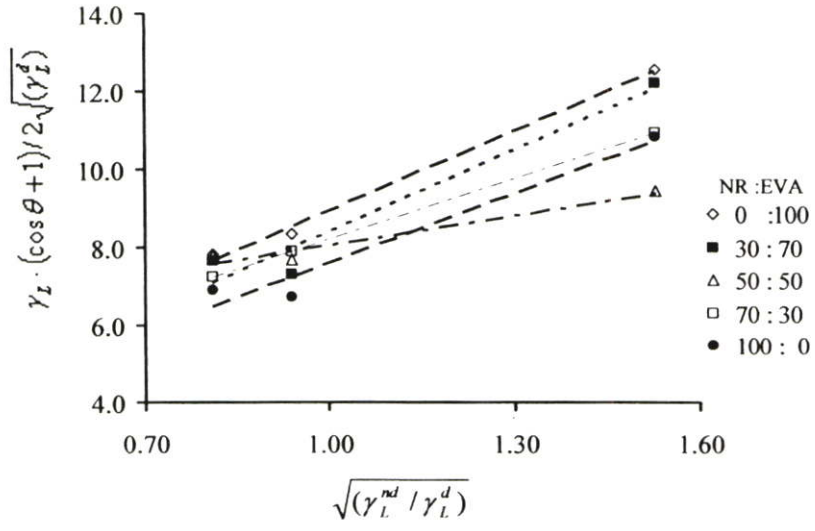
พบว่าหยดน้ำบนแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม NR:PS มีลักษณะเป็นหยดน้ำครึ่งวงกลม มีค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผิวพอลิเมอร์ผสมค่อนข้างคงที่ที่ปริมาณ NR ต่ำกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และลดลงเมื่อปริมาณ NR มากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โดยมีค่ามุมสัมผัสอยู่ในช่วง $61^{\circ} - 78^{\circ}$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณของยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสม NR:PS ทำให้มีผลทำให้สมบัติด้านความชอบน้ำของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จึงทำให้ค่ามุมสัมผัสหรือลักษณะรูปทรงของหยดน้ำเปลี่ยนแปลงไม่มาก เมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสม ขณะที่คู่พอลิเมอร์ระหว่าง NR : EVA มีค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ NR โดยมีค่าอยู่ในช่วง $52^{\circ} - 78^{\circ}$ แสดงว่าปริมาณยางธรรมชาติที่ใส่ลงไปมีผลทำให้ความชอบน้ำของพอลิเมอร์ผสมลดลงหู่ EVA ทำให้ มีลักษณะการเกาะของหยดน้ำเป็นแผ่นฟิล์มน้ำอย่างชัดเจน (มุมสัมผัสมีค่าน้อยมาก) เพราะหู่ไวนิลอะซิเตทซึ่งมีสมบัติความเป็นขั้ว สามารถจับความชื้นจากอากาศโดยรอบแผ่นพอลิเมอร์ด้วยพันธะไฮโดรเจน เป็นผลให้ผิวของแผ่นพอลิเมอร์ EVA มีความชื้น ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไวนิลอะซิเตทกับของน้ำ จึงทำให้เกิดลักษณะแผ่นฟิล์มน้ำเกิดขึ้นอย่างชัดเจน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดสอบเพื่อหาค่าความสัมพันธ์ของมุมสัมผัส กับค่าแรงดึงผิว เพื่อทดสอบผลของปริมาณ NR ต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยทำการทดสอบแบบ Multiple Liquids Graphical Method ซึ่งจะได้อีกกล่าวในหัวข้อต่อไป

4.3 ความสัมพันธ์ของมุมสัมผัส กับค่าแรงตึงผิว

ในการศึกษาความสัมพันธ์ของมุมสัมผัส กับค่าแรงตึงผิว ได้ใช้เทคนิคการทดสอบแบบ Multiple Liquids Graphical (MLG) ซึ่งเป็นการวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างผิวแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมกับของเหลวมากกว่าสองชนิดขึ้นไปที่ทราบค่าแรงตึงผิว โดยทั่วไปนิยมใช้ น้ำ กลีเซอรอล และเอทิลีนไกลคอล เพื่อนำค่ามุมสัมผัสมาคำนวณหาค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิห้อง โดยวิธีการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมสัมผัสในเทอมของ $\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1) / 2\sqrt{\gamma_L^d}$ กับเทอมของ $\sqrt{\gamma_L^{nd} / \gamma_L^d}$ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และ รูปที่ 4.4 สำหรับพอลิเมอร์ผสม NR : PS และ NR : EVA ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.10 ของกลุ่มพอลิเมอร์ผสม NR : PS



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.10 ของกลุ่มพอลิเมอร์ผสม NR : EVA

จากกราฟในรูปที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 จะได้ค่าเทอมของ $\sqrt{\gamma_{SV}^d}$ จากจุดตัดแกนตั้งและค่าเทอมของ $\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}}$ จากค่าความชัน (สมการ 2.10) และสามารถคำนวณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมตามสมการที่ 2.7 ซึ่งผลการคำนวณสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.2 และตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณ NR : PS ที่มีต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม
(ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

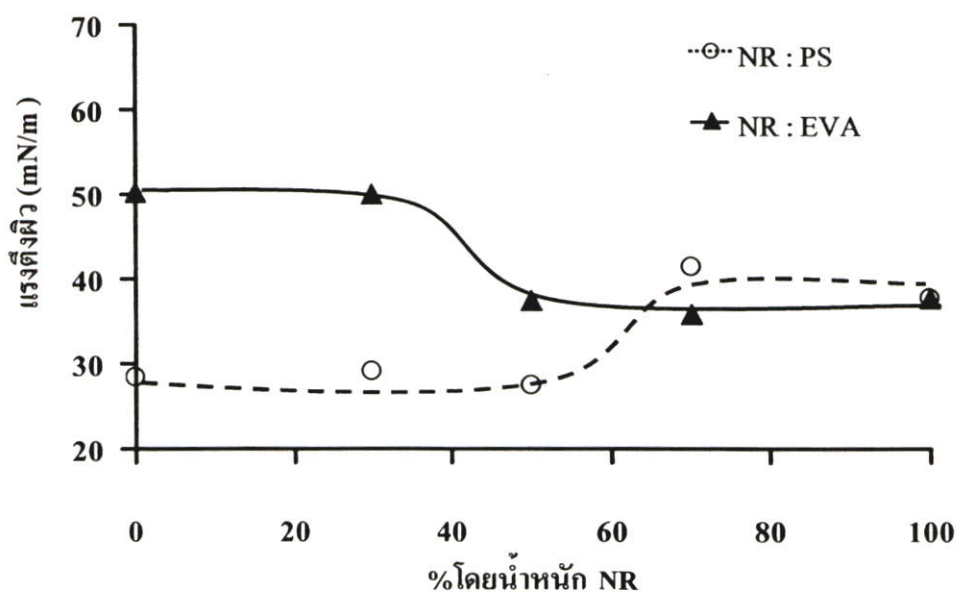
อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม	$\sqrt{\gamma_{SV}^d}$ (mN/m)	$\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}}$ (mN/m)	γ_{SV} (mN/m)
NR : PS			
0 : 100	2.87	4.48	28.34
30 : 70	4.07	3.53	29.01
50 : 50	3.07	4.25	27.51
70 : 30	2.29	6.01	41.41
100 : 0	1.70	5.90	37.71

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณ NR : EVA ที่มีต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม
(ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม	$\sqrt{\gamma_{SV}^d}$ (mN/m)	$\sqrt{\gamma_{SV}^{nd}}$ (mN/m)	γ_{SV} (mN/m)
NR : EVA			
0 : 100	2.21	6.72	50.12
30 : 70	1.50	6.91	50.04
50 : 50	5.58	2.20	37.34
70 : 30	5.13	5.13	35.81
100 : 0	1.70	5.90	37.71

ผลจากการคำนวณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิห้องด้วยวิธี MLG ทำให้สามารถศึกษาผลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมอนอเมอร์ต่อการเปลี่ยนแปลงค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมในลักษณะแผ่นฟิล์มได้ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.5 จากรูปพบว่า ค่าแรงดึงผิวของกลุ่มพอลิเมอร์ผสม NR : PS จะมีค่าแรงดึงผิวใกล้เคียงกันในช่วงปริมาณ NR 0 – 50 % โดยน้ำหนัก และเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและใกล้เคียงกับค่าแรงดึงผิวของ NR 100% โดยค่าแรงดึงผิวมีค่าอยู่ในช่วง 28 – 41 มิลลินิวตันต่อเมตร ซึ่งเป็นค่าที่อยู่ในช่วงที่ไม่กว้างมาก มีลักษณะการเปลี่ยนของแรงดึงผิวอันเนื่องมาจากปริมาณ NR จะสามารถอธิบายได้เช่นเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงค่ามุม

สัมพัทธ์ที่ได้แสดงในรูปที่ 4.2 เนื่องจากเมื่อพอลิเมอร์สองชนิดผสมกันแล้ว โดยที่พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์หลักจะเกิดเป็นวัฏภาคเมตริกซ์แบบต่อเนื่องและควบคุมสมบัติทั้งหมดไว้ ในขณะที่ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์รองจะเกิดเป็นโดเมนกระจายตัว (dispersed domain) และทำหน้าที่เหมือนเป็นสารเติมซึ่งมีผลเพียงส่วนน้อยต่อสมบัติที่ได้ ด้วยเหตุนี้อัตราส่วนผสมที่มีพอลิสไตรีนสูง และปริมาณยางธรรมชาติที่น้อยจะได้พอลิเมอร์ผสมที่มีคุณสมบัติคล้ายพอลิสไตรีน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติให้มากขึ้น พอลิเมอร์ผสมจะมีคุณสมบัติคล้ายยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมอนอเมอร์ จึงทำให้ค่าแรงดึงผิวมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพอลิสไตรีน ซึ่งแสดงถึงสมบัติความชอบน้ำที่เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาตินั่นเอง และเป็นที่น่าสนใจว่าเมื่ออัตราส่วนระหว่างพอลิสไตรีนและยางธรรมชาติในสัดส่วนที่เท่ากัน จะมีการเกิดการเปลี่ยนกลับของวัฏภาค (phase inversion) ในช่วงแคบ ๆ ด้วยการเปลี่ยนแปลงสมบัติอย่างรวดเร็วจากช่วงระยะหนึ่งไปอีกระยะหนึ่ง ด้วยเหตุผลนี้จึงได้เส้นโค้งรูปตัวเอส [1]



รูปที่ 4.5 ผลของปริมาณ NR ต่อค่าแรงดึงผิวของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

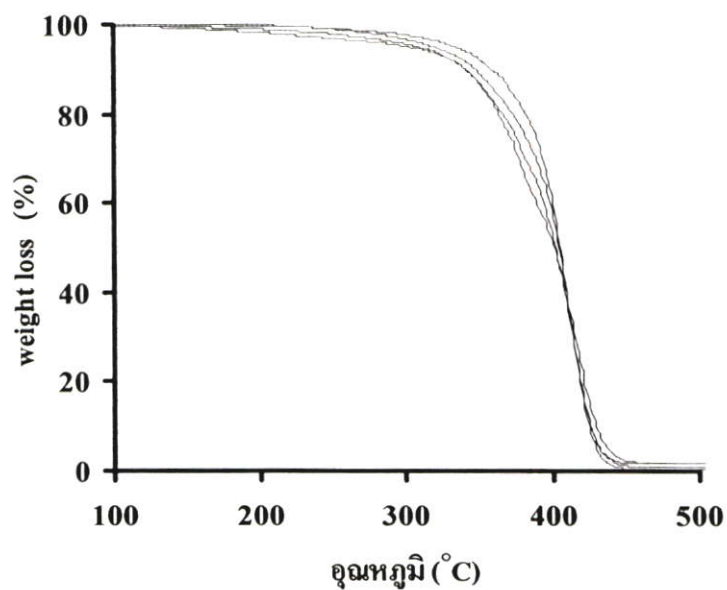
ขณะที่เมื่อพิจารณาคู่พอลิเมอร์ผสม NR : EVA ซึ่งมีค่าแรงดึงผิวอยู่ในช่วง 35- 50 มิลลินิวตันต่อเมตร และมีลักษณะการเปลี่ยนของแรงดึงผิวอันเนื่องมาจากปริมาณ NR เช่นเดียวกับกับการเปลี่ยนแปลงของคู่พอลิเมอร์ผสม NR : PS โดยช่วงปริมาณ NR 0 – 30 % โดยน้ำหนักเอทิลีนไวนิลอะซิเตทเป็นพอลิเมอร์หลักจะเกิดเป็นวัฏภาคเมตริกซ์แบบต่อเนื่อง และควบคุมสมบัติทั้งหมดไว้ ในขณะที่ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์รองทำหน้าที่เหมือนเป็นสารเติมซึ่งมีผลเพียงส่วนน้อยต่อสมบัติที่ได้จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีคุณสมบัติคล้ายเอทิลีนไวนิลอะซิเตท แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติให้มากขึ้น ทำให้พอลิเมอร์ผสมจะมี

คุณสมบัติคล้ายยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมอนอเมอร์ จึงทำให้ค่าแรงดึงผิวมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิสไตรีน และ ใกล้เคียงกับค่าแรงดึงผิวของ NR 100%

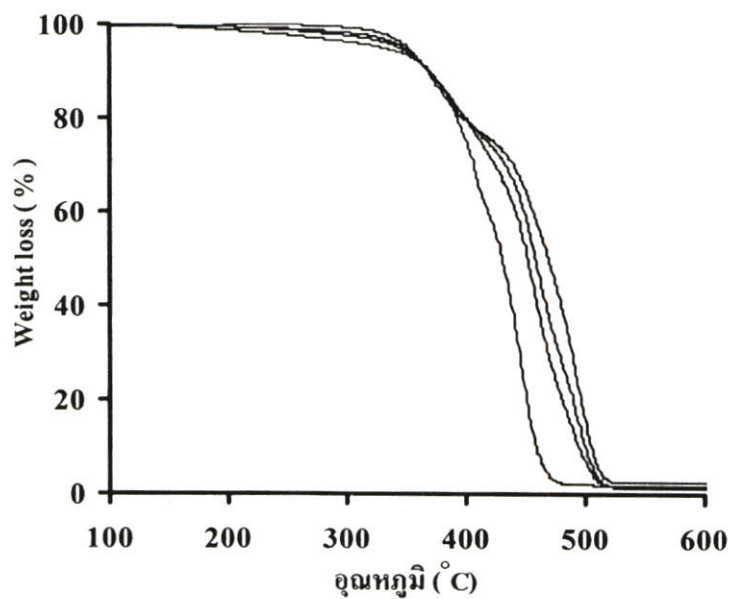
4.4 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

จากข้อจำกัดของการวัดแรงดึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำที่อุณหภูมิสูงมีข้อจำกัด คือ สารหรือพอลิเมอร์ตัวอย่างที่จะนำมาวัดค่าต้องมีหยดที่เสถียร ณ. อุณหภูมิสูง และไม่สลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างการวัดค่า และสำหรับพอลิเมอร์ผสมแล้วต้องไม่เกิดการแยกวัฏภาคเมื่อได้รับความร้อน (thermal induced phase separation) ซึ่งจะมีผลทำให้ค่าแรงดึงผิวที่วัดได้ไม่ถูกต้อง โดยทั่วไปแล้วสามารถป้องกันปัญหาดังกล่าวได้จากการทำการวัดค่าแรงดึงผิวที่อุณหภูมิสูงภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน แต่อย่างไรก็ตามยังมีความจำเป็นต้องพิจารณาสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วย เพื่อช่วยยืนยันผลการทดลองและสามารถประยุกต์ใช้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่เป็นสมบัติเชิงความร้อนชนิดหนึ่งมาใช้ในการทำนายค่าแรงดึงผิว ซึ่งจะได้กล่าวในหัวข้อผลการทดลองที่ 4.5 ต่อไป

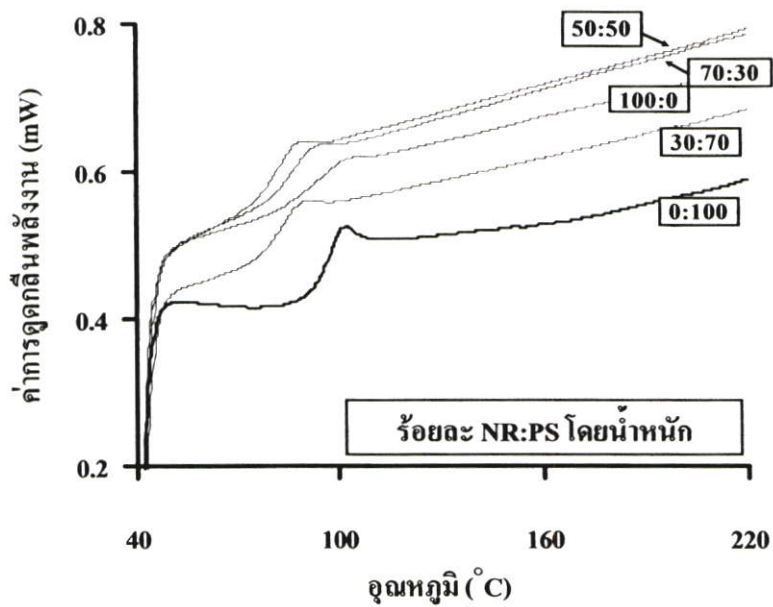
สำหรับเทคนิคที่ใช้ในการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ Thermal Gravimetric Analyser (TGA) เพื่อทดสอบความเสถียรของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูง และใช้เครื่องมือ Differential Scanning Calorimeter (DSC) เพื่อทดสอบการแยกวัฏภาคเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งพบว่าเมื่อทดสอบพอลิเมอร์ผสมทั้งสองคู่ด้วยเครื่อง TGA ในช่วงอุณหภูมิ 180 - 210 °C ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ ของคู่พอลิเมอร์ผสมทั้งสองชนิด NR : PS และ NR : EVA มีการสลายตัวเนื่องด้วยความร้อนน้อยกว่า 1.50% ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 ตามลำดับ และเมื่อทดสอบด้วยเครื่อง DSC ดังรูปที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) ค่าเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้ดี และไม่มีการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นในระหว่างการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง โดยผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR : PS และพอลิเมอร์ผสม NR : EVA แสดงได้ดังตารางที่ 4.4 และตารางที่ 4.5 ตามลำดับ



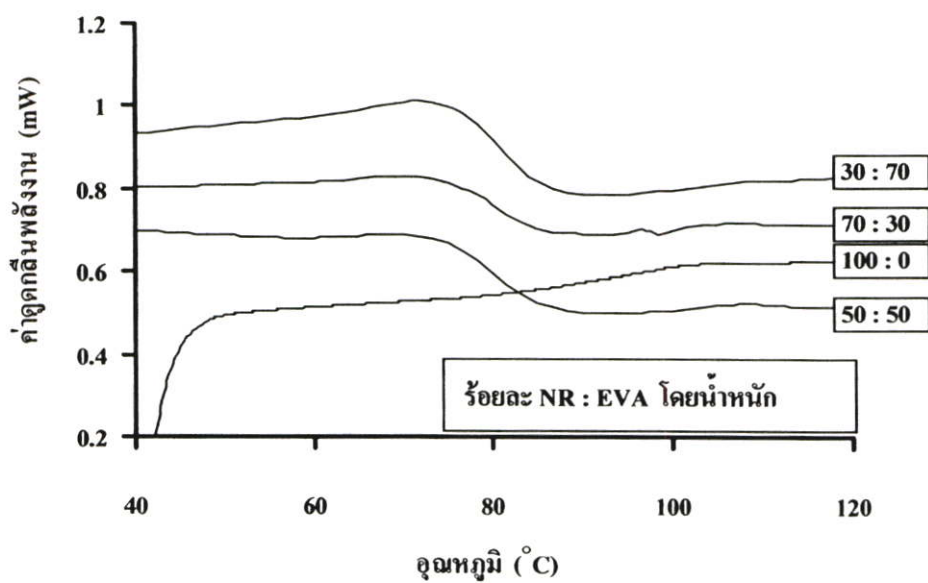
รูปที่ 4.6 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR : PS ด้วย TGA



รูปที่ 4.7 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA ด้วย TGA



รูปที่ 4.8 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยเครื่อง DSC (NR : PS)



รูปที่ 4.9 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยเครื่อง DSC (NR : EVA)

ตารางที่ 4.4 ผลทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน ด้วยเครื่อง TGA และ DSC

อัตราส่วน NR : PS	% weight loss ที่ 180 -210 °C	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ คล้ายแก้ว Tg
0 : 100	0	94.6
30 : 70	0.15-0.21	81.3
50 : 50	0.51-0.71	80.3
70 : 30	0.90-1.28	83.0
100 : 0	0.90-1.28	57.0

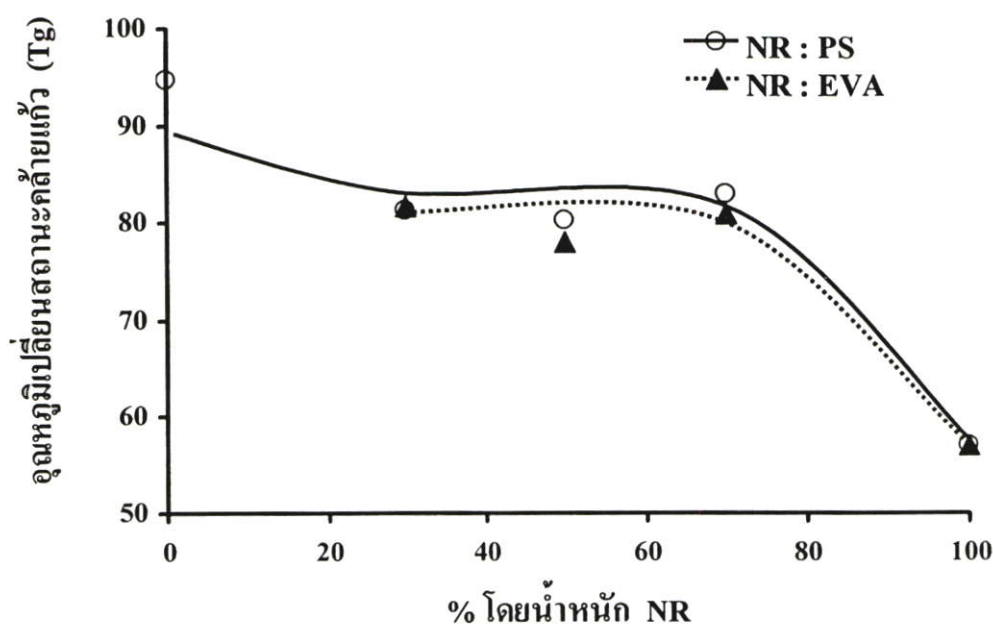
ตารางที่ 4.5 ผลทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับเอทิลีนไวนิลอะซิเตท ด้วยเครื่อง TGA และ DSC

อัตราส่วน NR : EVA	% weight loss ที่ 180 -210 °C	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ คล้ายแก้ว Tg
0 : 100	0	-
30 : 70	0.17-0.26	81.7
50 : 50	0.47-0.67	78.0
70 : 30	0.35-0.69	80.8
100 : 0	0.90-1.28	57.0

หมายเหตุ : สภาวะที่ใช้วิเคราะห์ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 20°C/min และทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 60 ml/min

4.5 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วกับอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม

จากผลการวัดค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้แสดงในหัวข้อที่ 4.4 พบว่าเมื่อวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ T_g กับปริมาณ NR ของคู่พอลิเมอร์ผสมทั้งสองชนิดดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าค่าอุณหภูมิ T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณ NR โดยค่าอุณหภูมิ T_g มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากพอลิเมอร์ แสดงคุณสมบัติเป็นแบบการผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง (Semi-Compatible)



รูปที่ 4.10 ผลของปริมาณ NR ต่อค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม

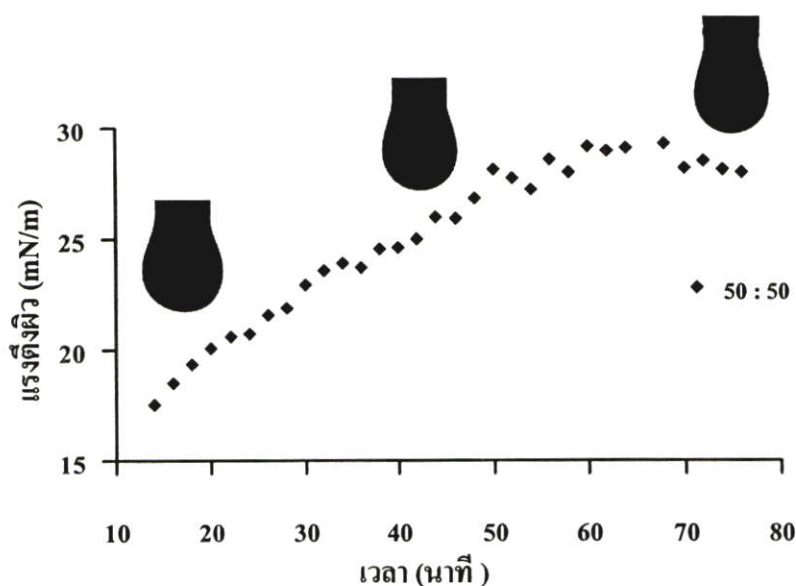
4.6 ผลการวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยวิธีการภาพถ่ายหยดน้ำ

จากผลการทดสอบของสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมไม่มีการสลายตัวและผสมเข้ากันได้ดีในช่วงอุณหภูมิการทดลอง ดังนั้นจึงทำให้แน่ใจว่าค่าแรงดึงผิวที่วัดค่าได้เป็นแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งผลการทดลองมีดังนี้

4.6.1 ผลการศึกษาระยะเวลาการเข้าสู่สมดุลของหยดพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาพฤติกรรมของการเข้าสู่สมดุลของหยดพอลิเมอร์ผสมที่แปรผันไปตามเวลา โดยการวัดแรงดึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพแบบรูปหยดน้ำ อาศัยหลักการดุลของแรง กล่าวคือ เมื่อหยดของ

สารอยู่ในสภาวะที่เสถียรจะมีแรงที่กระทำต่อหยดในขณะนั้น 3 แรงคือ แรงตึงผิว (surface tension) แรงโน้มถ่วงของโลก (gravity force) และแรงลอยตัว (Buoyancy force) อันเนื่องมาจากอากาศ ซึ่งเมื่อแรงทั้ง 3 อยู่ในสภาวะสมดุล โดยทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวก่อตัวเป็นหยดที่มีรูปทรงสมมาตรและเสถียรในช่วงเวลาหนึ่ง ผลของค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม NR : PS ที่อัตราส่วน 50:50 ที่เวลาต่างๆ เทียบกับรูปร่างของหยดพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ผลของเวลาและแรงตึงผิวที่เวลาต่างๆ

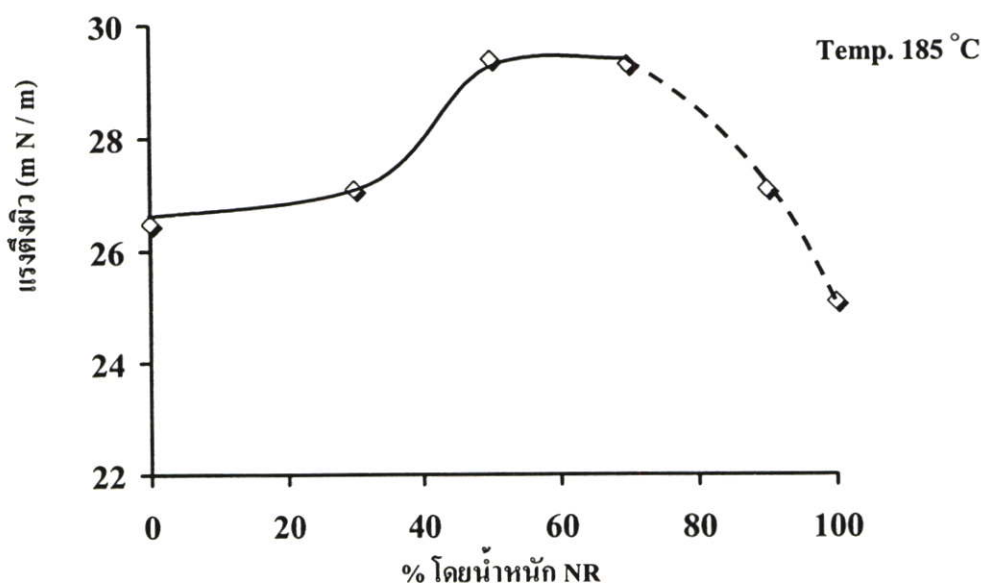
พบว่าในช่วงระยะเวลาเริ่มต้นค่าแรงตึงผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและเมื่อเวลาผ่านไปค่าแรงตึงผิวจะมีค่าคงที่อยู่ที่ 28 mN/m เนื่องจากช่วงเวลาที่เริ่มต้นหยดพอลิเมอร์ผสมพยายามปรับรูปร่างของหยดให้มีรูปทรงสมมาตรและเสถียรที่สุดจึงทำให้ค่าแรงตึงผิวมีค่าเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา แต่เมื่อถึงเวลาประมาณ 55 นาทีรูปทรงของหยดพอลิเมอร์ผสมจะสมมาตรหรือเข้าสู่สภาวะสมดุล ก็จะทำให้ค่าแรงตึงผิวมีค่าคงที่ และยังเป็นที่ยืนยันว่าพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างการทดลอง

4.6.2 ผลของอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม

ผลการคำนวณหาค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมด้วยโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังในตารางที่ 4.6 และกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงแรงตึงผิวเทียบกับ % โดยน้ำหนัก NR ที่อุณหภูมิ 185 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.6 แสดงผลปริมาณ NR : PS ต่อค่าแรงดึงผิวพอลิเมอร์ผสม ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อัตราส่วน	แรงดึงผิวของพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์ผสม mN/m			
	NR:PS	185 °C	195 °C	205 °C
0:100		26.5	25.5	24.2
30:70		27.1	26.1	24.9
50:50		29.4	28.7	27.4
70:30		29.3	28.8	27.6
90:10		27.1	26.8	26.4
100:0		25.1	24.3	23.6



รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วน NR ต่อค่าแรงดึงผิว

พบว่าแรงดึงผิวพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติจาก 0- 70 % โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมแสดงคุณสมบัติเป็นแบบการผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง (Semi-Compatible) ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับรูปที่ 4.10 และเมื่อเพิ่มปริมาณ NR มากกว่า 70 % โดยน้ำหนัก พบว่าแรงดึงผิวมีค่าลดลง เนื่องจากเกิดความไม่เสถียรของรูปหยด เพราะยางธรรมชาติเกิดการออกซิเดชันได้ง่าย ดังนั้นข้อจำกัดของเครื่องมือวัดนี้ อาจมีความถูกต้องอยู่ที่ 0-70 % โดยน้ำหนัก NR

4.6.3 ผลของอุณหภูมิ

จากการนำเอาพอลิเมอร์ผสมมาทดลองหาค่าแรงดึงผิวที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่ำค่าแรงดึงผิวจะลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีและจากการสังเกตพฤติกรรมของ

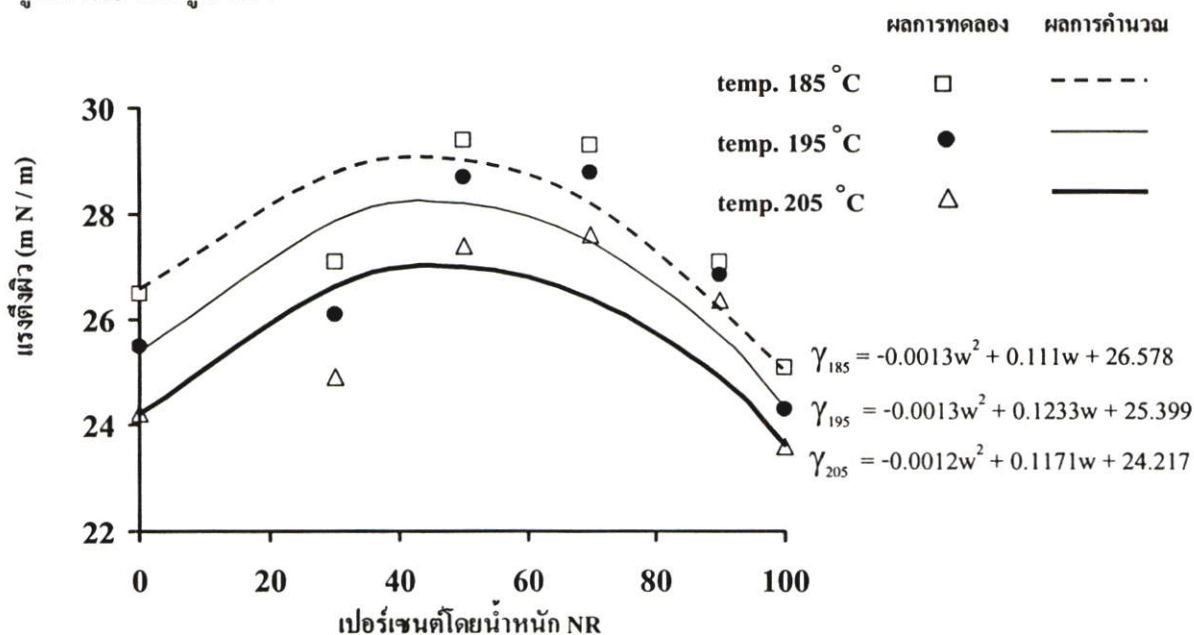
ค่าแรงดึงผิวที่อุณหภูมิต่างๆ ในตารางที่ 4.6 จะมีลักษณะแนวโน้มเหมือนกัน เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมอาจแสดงสมบัติที่ดีกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่นำมาผสมกัน

4.7 ค่าการประมาณค่าแรงดึงผิวโดยใช้สมการที่พัฒนาขึ้น

4.7.1 ผลการคำนวณโดยใช้สมการ Quadratic mixing rule

ในการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมในงานวิจัยได้ประยุกต์ใช้สมการกฎการผสมแบบ Quadratic (Quadratic mixing rule) ในการทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม ดังสมการที่ 2.27 เมื่อแรงดึงผิวเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม โดยมีค่าเท่ากับแรงดึงผิวของสารตัวที่หนึ่ง (γ_1) และตัวที่สอง (γ_2) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมด้วย แต่เนื่องจากชิ้นงานเป็นพอลิเมอร์ผสมกันสองชนิดทำให้ต้องพิจารณาเทอมของ Interaction parameter (γ_{12}) ด้วย ซึ่งหาได้จากสมการ 2.28 โดยที่ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12}) หาได้จากการทดลอง ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

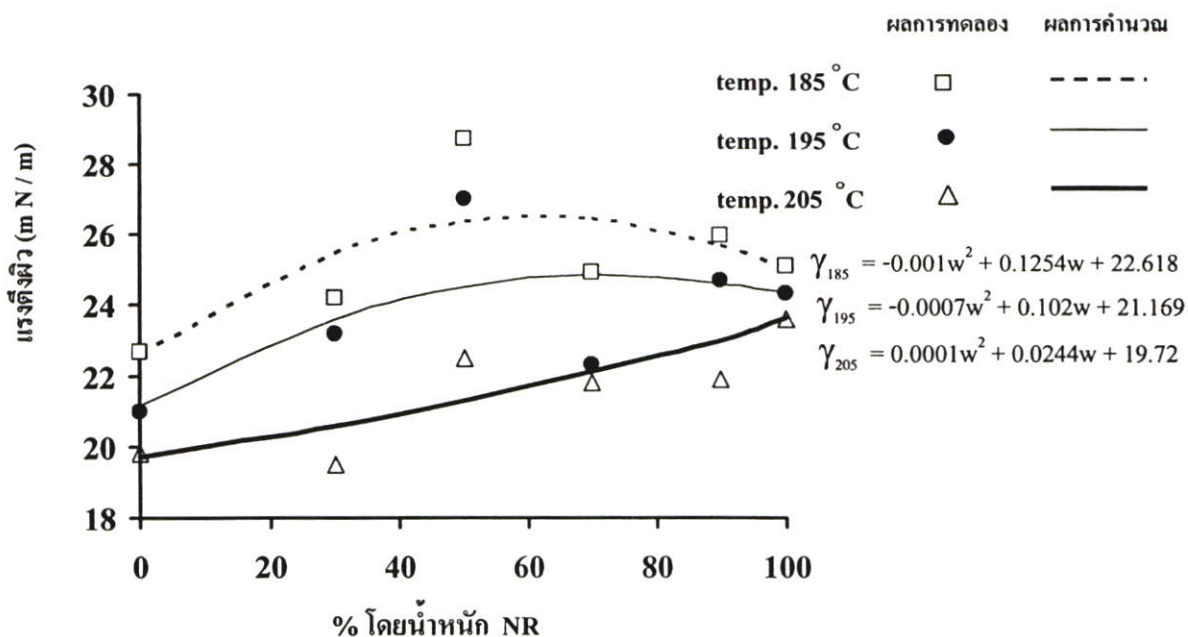
สำหรับการหาแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ชนิดที่หนึ่ง (γ_1) และพอลิเมอร์ชนิดที่สอง (γ_2) ในสมการกฎการผสมแบบ Quadratic หาได้จากสมการที่ 2.29 (Fourth power law) ดังนั้นเมื่อทราบค่า Molar parachor, Ps ซึ่งเป็นค่าคงที่ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดก็สามารถคำนวณหาแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิได้ โดยค่า Ps หาได้จากตารางที่ 2.1 จากค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการทดลองนำมาเปรียบเทียบกับค่าแรงดึงผิวที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์ที่พัฒนาขึ้น ดังรูปที่ 4.13 และรูป 4.14



รูปที่ 4.13 ผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่วัดได้จากการทดลองและผลการคำนวณของ คู่พอลิ

เมอร์ผสมระหว่าง NR : PS

จากรูปที่ 4.13 พบว่า ผลการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากสมการกฎการผสมแบบ Quadratic พบว่ามีแนวโน้มเดียวกับผลการทดลอง และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.14 พบว่าผลการทำนายค่าแรงดึงผิวที่ได้จากสมการ Quadratic มีการเปลี่ยนแปลง 2 ช่วง กล่าวคือ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 185 -195 °C ค่าแรงดึงผิวมีแนวโน้มเหมือนกันคือเป็นพาราโบลาคว่ำและเมื่อพิจารณาที่อัตราส่วน 50 -70 % โดยน้ำหนัก NR ค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการทดลองและคำนวณยังมีความแตกต่างกัน ซึ่งอาจเป็นเครื่องบ่งชี้ให้เห็นว่าสมการนี้ยังไม่เหมาะสมกับคู่พอลิเมอร์ผสม NR : EVA ขณะที่ช่วงที่สองที่อุณหภูมิ 205 °C ค่าแรงดึงผิวมีลักษณะเป็นเส้นตรงที่มีความชันเป็นบวก



รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่วัดได้จากการทดลองและผลการคำนวณของพอลิเมอร์ผสม NR : EVA

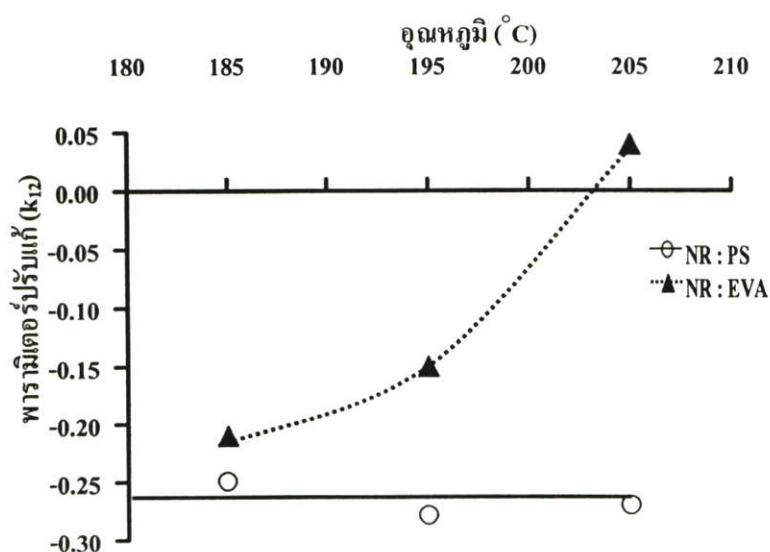
4.7.2 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12})

จากการนำข้อมูลผลการทดลองมาทำ fitting curve ระหว่างค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการทดลองและสมการกฎการผสม Quadratic ทำให้ได้ค่า k_{12} ดังแสดงในตารางที่ 4.7 และเมื่อนำมาวาดกราฟเพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ และค่า k_{12} ดังแสดง ในรูปที่ 4.15

ตารางที่ 4.7 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ k_{12} ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	พารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12})		เปอร์เซ็นต์เฉลี่ยเบี่ยงเบน สัมบูรณ์ (%ADD)	
	NR:PS	NR:EVA	NR:PS	NR:EVA
185	-0.25	-0.21	2.38	3.47
195	-0.28	-0.15	2.85	3.92
205	-0.27	0.04	3.01	2.93

พบว่าค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12}) ในช่วงอุณหภูมิ 185 – 205 °C ของคู่พอลิเมอร์ผสม NR : PS มีการเปลี่ยนแปลงต่ออุณหภูมิน้อยมากคืออยู่ในช่วง -0.25 ถึง -0.28 ซึ่งสอดคล้องกับสมมุติฐาน (หัวข้อ 2.2) ว่าค่าพารามิเตอร์ปรับแก้เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ แต่สำหรับผลของค่า k_{12} ของคู่พอลิเมอร์ผสม NR :EVA มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสมการ Quadratic ยังไม่สามารถอธิบายค่าแรงดึงผิวได้ครอบคลุมทุกคู่พอลิเมอร์ ทำให้จำเป็นต้องหาวิธีการทำนายค่าแรงผิวโดยใช้สมการอื่นดังจะได้กล่าวในหัวข้อต่อไป

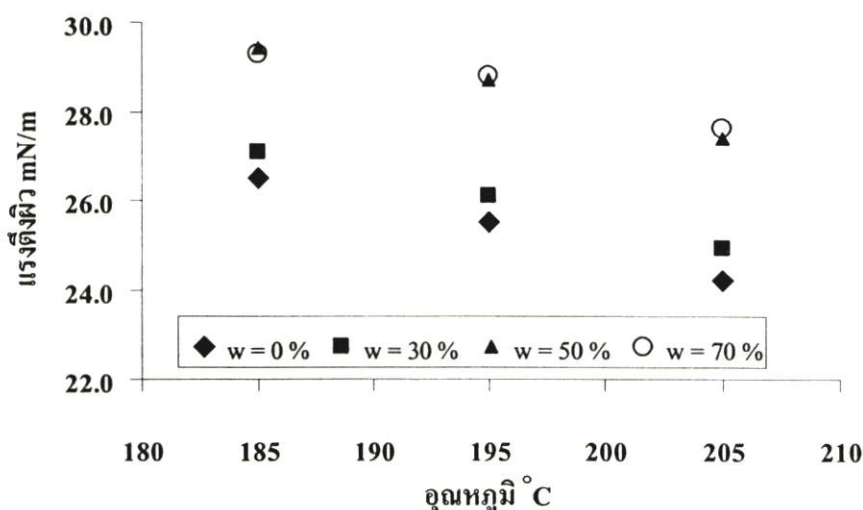


รูปที่ 4.15 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.7.3 ผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรง

จากผลการทดลองใช้สมการ Quadratic mixing rule มาทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนผสม ยังไม่สามารถใช้อธิบายได้ครอบคลุมทุกคู่ พอลิเมอร์ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 4.16 ค่า k_{12} ของคู่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR : EVA ไม่ได้เป็นค่าคงที่กล่าวคือยังเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ทำให้จำเป็นต้องพิจารณาสมการทางคณิตศาสตร์แบบอื่นมาทำนายค่าแรงดึงผิว ซึ่งในหัวข้อนี้จึงได้เสนอผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor

เมื่อนำข้อมูลค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมแต่ละอัตราส่วนมาพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงผิวกับอุณหภูมิที่แสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ผลของอุณหภูมิต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS ที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูป 4.16 พบว่าแรงดึงผิวเป็นฟังก์ชันกับอัตราส่วนผสมและอุณหภูมิ(T) เมื่อ $\gamma = \gamma(w_i, T)$ จะได้

$$\gamma_{\text{mix}} = a_w T_r + b_w \quad 4.1$$

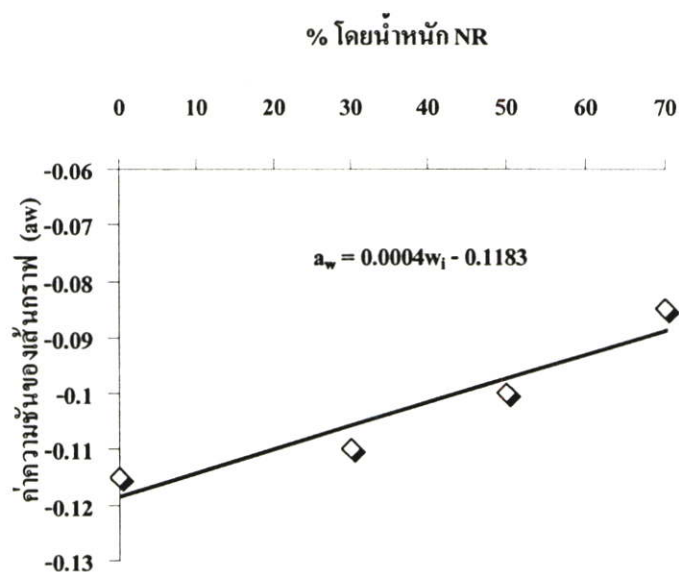
- เมื่อ
- γ_{mix} = แรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม
 - a_w = ความชันของเส้นกราฟ
 - T = อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
 - b_w = ค่า จุดตัดแกน y

และสามารถคำนวณ a_w และ b_w ของพอลิเมอร์ผสม NR : PS ในแต่ละอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 4.8

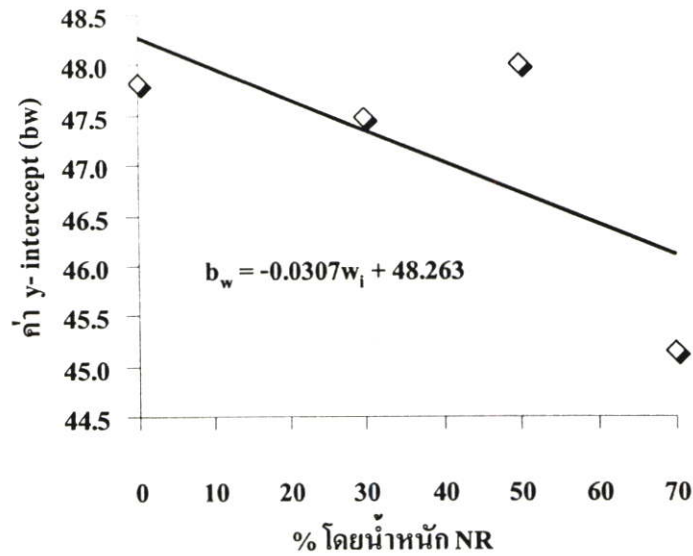
ตารางที่ 4.8 ผลของค่า a_w และ b_w แต่ละอัตราส่วน

อัตราส่วน NR : PS (w_i)	ค่าความชันของเส้นกราฟ (a_w)	ค่า y - intercept (b_w)
0 : 100	-0.12	47.82
30 : 70	-0.11	47.48
50 : 50	-0.10	48.20
70 : 30	0.09	45.15

จากนั้นได้สร้างสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % โดยน้ำหนัก NR กับ a_w และ b_w มาวาดกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.17 และ 4.18 ตามลำดับ



รูปที่ 4.17 แสดงสมการเส้นตรงของ a_w ที่อัตราส่วนใดๆ



รูปที่ 4.18 แสดงสมการเส้นตรงของ b_w ที่อัตราส่วนใดๆ

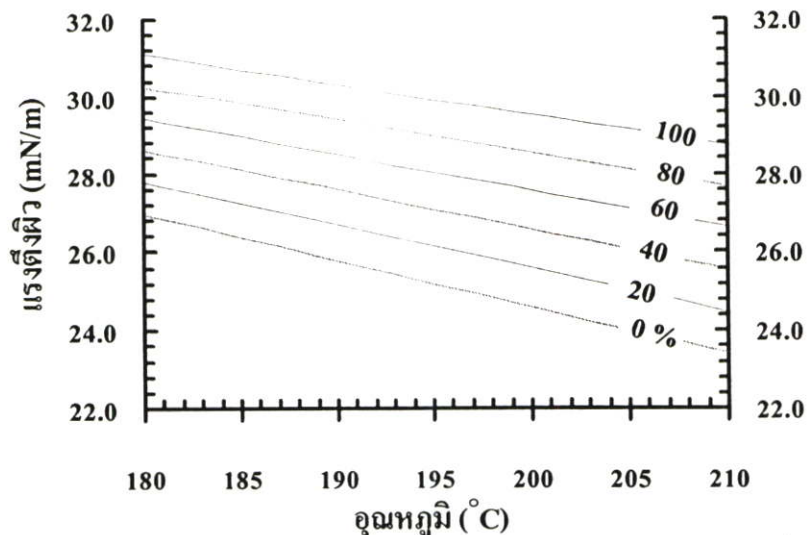
จากรูปจะสามารถสร้างสมการเชิงเส้นได้

จากการหาค่า a_w และ b_w ดังที่ได้กล่าวมาสรุปได้ดังนี้

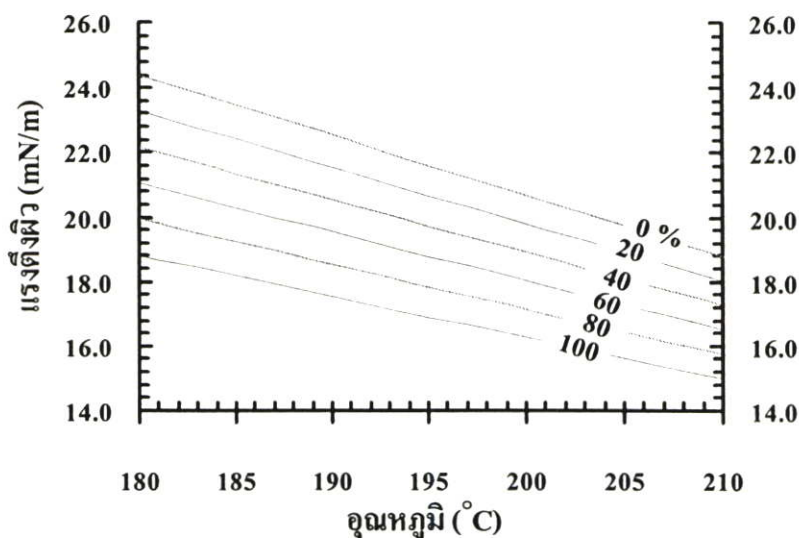
$$a_w = 0.0004 w_i - 0.1183 \quad 4.2$$

$$b_w = -0.0307 w_i + 48.263 \quad 4.3$$

แทนค่า a_w และ b_w ในสมการ (4.1) ก็จะได้ค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม (γ_{mix}) และนำข้อมูลมาวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง แรงดึงผิวกับอุณหภูมิรีดิวส์ดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 เมื่อพิจารณา คู่พอลิเมอร์ NR : EVA ก็ทำในลักษณะเดียวกัน



รูปที่ 4.19 ผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของกลุ่มพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง NR : PS



รูปที่ 4.20 ผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของกลุ่มพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง NR : EVA

จากรูปที่ 4.19 และรูปที่ 4.20 เป็นรูปแบบหนึ่งที่ยำต่อการหาค่าแรงดึงผิวจากสมการเส้นตรง ดังแสดงในตารางที่ 4.9 และตารางที่ 4.10 พบว่าผลการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่วัดได้จากเครื่องมือวัดแบบหยดของเหลว

ตารางที่ 4.9 ผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการทดลองและผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของพอลิเมอร์ผสม NR : PS

อัตราส่วน	ค่าแรงดึงผิว (mN/m)					
	185 °C		195 °C		205 °C	
	ทดลอง	ค่าประมาณ	ทดลอง	ค่าประมาณ	ทดลอง	ค่าประมาณ
NR : EVA						
30 : 70	28.8	27.7	27.9	26.6	26.6	25.6
50 : 50	29.0	28.5	28.2	27.6	27.0	26.6
70 : 30	28.2	29.4	27.5	28.5	26.4	27.6

ตารางที่ 4.10 ผลการเปรียบเทียบค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการทดลองและผลการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรงของพอลิเมอร์ผสม NR : EVA

อัตราส่วน NR : EVA	ค่าแรงดึงผิว (mN/m)					
	185 °C		195 °C		205 °C	
	ทดลอง	ค่าประมาณ	ทดลอง	ค่าประมาณ	ทดลอง	ค่าประมาณ
30 : 70	24.2	21.9	23.2	20.2	19.5	18.5
50 : 50	28.7	20.8	27	19.3	22.5	17.7
70 : 30	24.9	19.8	22.3	18.3	21.8	16.9

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1 การสร้างเครื่องมือวัดและการพัฒนาโปรแกรม

จากผลการวิจัยนี้สามารถพัฒนาเครื่องมือวัดแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงด้วยวิธีการถ่ายภาพแบบรูปหยดน้ำ สามารถตั้งค่าอุณหภูมิได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 160 ถึง 210 องศาเซลเซียส เครื่องจะทำงานโดยทำการหลอมเหลวตัวอย่างที่อยู่ปลายท่อแคปพิลลารี จากนั้นพอลิเมอร์ตัวอย่างหลอมเหลวเป็นรูปหยด ปล่อยให้หยดเสถียรจากนั้นทำการบันทึกภาพรูปหยดพอลิเมอร์ตัวอย่างที่หลอมเหลวด้วยกล้องวิดีโอกำลังขยายสูง แล้วนำภาพที่ได้ไปทำการคำนวณหาค่าแรงดึงผิวโดยใช้โปรแกรมที่พัฒนาขึ้น ซึ่งโปรแกรมจะแสดงผลในลักษณะ Real Time ทำให้สามารถติดตามผลการทดลองและสังเกตพฤติกรรมของแรงดึงผิวได้ตลอดเวลา ซึ่งโปรแกรมจะคำนวณจากลักษณะรูปร่างของหยดโดยอาศัยสมการของลาปลาซ-ยัง ซึ่งวิธีการคำนวณนี้เป็นวิธีการที่เหมาะสมสำหรับวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

5.2 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ TGA เพื่อทดสอบความเสถียรของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูง พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 180 - 210 °C ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ ของคู่พอลิเมอร์ผสมทั้งสองชนิด NR : PS และ NR : EVA มีการสลายตัวเนื่องด้วยความร้อนน้อยกว่า 1.50% และใช้เครื่องมือ DSC เพื่อทดสอบการแยกวัฏภาคเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) ค่าเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้ดี และไม่มีการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นในระหว่างการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง

5.3 ผลการวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยวิธีการภาพถ่ายหยดน้ำ

ผลการทดลองวัดค่าแรงดึงผิวของคู่พอลิเมอร์ผสม NR : EVA ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่า Tg ของพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธี Multiple Liquids Graphical method มีค่าแรงดึงผิวอยู่ในช่วง 35- 50 มิลลินิวตันต่อเมตร ขณะที่คู่พอลิเมอร์ผสม NR : PS จะมีค่าแรงดึงผิวใกล้เคียงกันในช่วงปริมาณ NR 0 - 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีค่าแรงดึงผิวมีค่าอยู่ในช่วง 28 – 41 มิลลินิวตันต่อเมตร

และสมบัติพอลิเมอร์ผสมทั้ง 2 คู่ เป็นแบบการผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง (Semi-Compatible) ในขณะที่ผลการทดลองวัดแรงดึงผิวที่อุณหภูมิสูงด้วยวิธีการถ่ายภาพแบบรูปหยดน้ำ สามารถวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนในช่วงอุณหภูมิ 185 - 205 องศาเซลเซียส โดยพบว่าพอลิเมอร์ผสมแสดงสมบัติเป็นแบบการผสมเข้ากันได้แบบกึ่งหนึ่ง (Semi-Compatible) ในช่วงอัตราส่วนของยางธรรมชาติ 0 – 70 % และเมื่อเพิ่มปริมาณ NR พบว่าแรงดึงผิวลดลงเนื่องจากการเสื่อมสภาพของส่วนที่เป็นยางธรรมชาติ

5.4 สมการที่พัฒนาขึ้นเพื่อทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

จากการประยุกต์ใช้สมการกฎการผสมแบบ Quadratic (Quadratic mixing rule) ในการทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม NR : PS พบว่าสมการที่พัฒนาขึ้นสามารถใช้ทำนายแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและอัตราส่วนการผสมได้ โดยมีเปอร์เซ็นต์เฉลี่ยค่าเบี่ยงเบนสัมบูรณ์ (%AAD) อยู่ในช่วง 2.38 – 3.01 ซึ่งถือว่ามีค่าน้อยมาก สำหรับพอลิเมอร์ผสม NR : EVA สมการนี้ยังไม่สามารถอธิบายได้เนื่องจากค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12}) ยังเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิอยู่ ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์เฉลี่ยค่าเบี่ยงเบนสัมบูรณ์ (%AAD) อยู่ในช่วง 2.93 – 3.92 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสมการ Quadratic ยังไม่สามารถอธิบายค่าแรงดึงผิวได้ครอบคลุมทุกคู่พอลิเมอร์ ทำให้จำเป็นต้องหาวิธีการทำนายค่าแรงดึงผิวโดยใช้สมการอื่น

เทคนิคการคำนวณโดยใช้วิธี Shift factor จากสมการเส้นตรง ซึ่งเป็นเทคนิคที่นำมาใช้แก้ไขปัญหสมการ Quadratic ที่ยังไม่สามารถใช้อธิบายได้ครอบคลุมทุกคู่พอลิเมอร์ได้ จากการทดลองพบว่า วิธีนี้สามารถทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่สภาวะหลอมเหลวได้

5.5 ข้อเสนอแนะเพิ่มเติม

5.6.1 ปรับปรุงอุปกรณ์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เช่นการออกแบบเพื่อลดการรั่วไหลของความร้อนของส่วนบรรจุตัวอย่าง อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ

5.6.2 พัฒนสมการทางคณิตศาสตร์ที่สามารถทำนายค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมแบบอื่น

เอกสารอ้างอิง

- [1] สมศักดิ์ วรมงคลชัย, **สารปรับแต่งโพลีเมอร์**, สำนักพิมพ์บู๊คเน็ต, กรุงเทพมหานคร, 2547
- [2] “**Surface and Interfacial Tension.**” [Online]. Available :
http://www.ksvinc.com/surface_tension1.htm.2005
- [3] Noel de Nevers, **Fluid Mechanics for Chemical Engineers**. Singapore, McGraw-Hill Inc., 1991
- [4] Marie C. M., Joel H. and Benilde J.V., “On the Surface Free Energy of PVC/EVA Polymer Blends: Comparison of Different Calculation Methods.”, **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol.208, pp. 319-328, 1998
- [5] B. Song and J. Springer “Determination of Interfacial Tension from the profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing” **J. Colloid and Interface Science**, vol.184, pp. 64-76, 1996
- [6] P. Zoller and D. J. Walsh, **Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers**. Pennsylvania, Technomic publication, 1995.
- [7] Douglas A. Lind, William G. Marchal and Samuel A. Wathen, **Statistical Techniques in Business & Economics** , McGraw-Hill Inc., 2005
- [8] อนุรักษ์ อุดมชัยภานิช , การวัดค่าแรงตึงผิวของพอลิโอเลฟินส์หลอมเหลวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดน้ำโดยใช้คอมพิวเตอร์, วิทยุณานุกรณวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, สจล., 2548
- [9] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics 6th Ed.** Singapore, McGraw-hill Inc., 2001.
- [10] J. Bicerano, **Prediction of Polymer Properties 2nd Ed.** New York, Marcel Dekker Inc., 1996
- [11] P. Pötschke, J. Pionteck and H. Stutz “Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins” **Polymer**, vol.43, pp. 6965-6972, 2002.
- [12] Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann “Determination of Surface Tension and Contact Angle from the shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces” **J. Colloid and Interface Science**, vol. 93, pp. 169-183, 1983.

- [13] S.H. Anastasiadis, J.K. Chen, J.T. Koberstein, A.F. Siegel, J.E. Sohn and J.A. Emerson
“The Determination of Interfacial Tension by Video Image Processing of Pendant
Fluid Drop” **J. Colloid and Interface Science**, vol. 119, pp. 55-56, 1987.
- [14] Y. Kano and S. Akiyama “Estimation of surface tension and surface segregation of poly
(ethyl acrylate) /poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoro acetone) blends” **Polymer**,
vol.37, pp.4497-4503, 1996.
- [15] E. Hernández-Baltazar, J. Gracia-Fadrique “Elliptic solution to the Young-Laplace
differential equation” **J. Colloid and Interface Science** vol.287, pp. 213-216, 2005
- [16] M. Wulf, S. Michel, K. Grundke, O.I. del Rio, D. Y. Kwok, and A. W. Neumann
“Simultaneous Determination of polymer Melts Using Axisymmetric Drop Shape
Analysis” **J. Colloid and Interface Science**, vol.210, pp. 172-181, 1999
- [17] H.H.J. Girault, D.J. Schiffrin and B.D.V. Smith “The Measurement of Interface Tension of
Pendant Drops Using a Video Image Profile Digitalizer” **J. Colloid and Interface
Science**, vol.101, pp. 257-266, 1984
- [18] James W. Jennings, Jr. N. R. Pallas, “An efficient method for the determination of
interfacial tensions from drop profiles” **Langmuir**, Vol. 4, pp. 959-967, 1988
- [19] Shi-Yow Lin, K. McKeigue, C. Maldarelli, “Diffusion-controlled surfactant adsorption
studied by pendant drop digitization”, **J.AIChE** ,Vol. 36, pp. 1785-1795, 1990

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ผลการทดสอบการวัดค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม

ตารางที่ ก.1 ค่าแรงดึงผิวของสารละลายที่ใช้ในการทดลอง [4]

ชนิดของของเหลว	γ_L (mN/m)	γ'_{sv} (mN/m)	γ''_{sv} (mN/m)
น้ำ	72.8	21.8	51.0
เอทิลีนไกลคอล	48.0	29.0	19.0
กลีเซอรอล	64.0	34.0	30.0

คู่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR : PS

ตารางที่ ก.2 ผลของชนิดสารละลายต่อค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม

ชนิดของสารละลาย	ทดสอบครั้งที่	ค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม NR : PS				
		0 : 100	30 : 70	50 : 0	70 : 30	0 : 100
น้ำ	1	76.0	79.0	78.0	66.8	69.5
	2	76.0	79.0	78.0	61.5	68.0
	3	75.5	78.0	76.8	60.5	67.5
	4	75.0	78.0	76.5	60.8	67.0
	5	75.0	77.5	76.0	61.0	66.5
	6	74.0	77.0	74.5	65.5	66.0
	7	73.5	77.0	73.0	58.6	65.0
	8	73.0	76.0	73.0	58.0	65.0
	ค่าเฉลี่ย	74.8	77.6	75.7	61.6	66.8
	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.1	1.0	2.0	3.1	1.5
เอทิลีนไกลคอล	1	60.5	61.0	61.5	52.3	60.5
	2	60.0	60.8	60.0	51.1	58.5
	3	59.5	60.5	60.0	52.4	58.0
	4	58.0	60.5	60.0	50.4	57.5
	5	57.5	60.3	59.8	52.1	56.5
	6	57.3	60.0	58.3	52.4	55.5
	7	57.0	58.0	58.0	49.3	55.5
	8	57.0	55.5	57.5	49.3	55.0
	ค่าเฉลี่ย	58.3	59.6	59.4	51.4	57.1
	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.4	1.9	1.3	1.4	1.9

ตารางที่ ก.2 (ต่อ)

ชนิดสารละลาย	ทดสอบครั้งที่	ค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม NR : PS				
		0 : 100	30 : 70	50 : 0	70 : 30	0 : 100
กลีเซอรอล	1	79.0	63.5	78.0	64.5	81.0
	2	78.3	63.0	78.0	63.5	80.0
	3	78.0	62.5	77.5	65.0	78.5
	4	78.0	62.0	77.0	64.0	78.0
	5	77.5	61.0	76.5	64.3	78.0
	6	77.3	60.0	76.0	64.5	77.5
	7	77.0	60.0	75.5	63.8	77.0
	8	72.5	58.5	75.0	63.8	75.5
	ค่าเฉลี่ย	77.2	61.3	76.7	64.2	78.2
	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	2.0	1.7	1.1	0.5	1.7

ตารางที่ ก.3 ผลการคำนวณหาค่า $\sqrt{(\gamma_L^m / \gamma_L^d)}$ และ $\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1) / 2\sqrt{\gamma_L^d}$ ของพอลิเมอร์ผสม NR : PS

ชนิดของของเหลว	$\sqrt{(\gamma_L^{nd} / \gamma_L^d)}$	$\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1) / 2\sqrt{\gamma_L^d}$				
		0 : 100	30 : 70	50 : 0	70 : 30	0 : 100
น้ำ	1.53	9.80	9.43	9.63	11.50	10.82
เอทิลีนไกลคอล	0.81	6.82	6.76	6.76	7.21	6.90
กลีเซอรอล	0.94	6.70	7.59	6.77	7.88	6.73

ตารางที่ ก.4 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม (ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม NR : PS	$\sqrt{\gamma_{sv}^m}$ (mN/m)	$\sqrt{\gamma_{sv}^d}$ (mN/m)	γ_{sv} (mN/m)
0 : 100	2.87	4.48	28.34
30 : 70	4.07	3.53	29.01
50 : 50	3.07	4.25	27.51
70 : 30	2.29	6.01	41.41
100 : 0	1.70	5.90	37.71

คู่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR : EVA

ตารางที่ ก.5 ผลของชนิดสารละลายต่อค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม

ชนิดของ สารละลาย	ทดสอบครั้งที่	ค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม NR : EVA				
		0 : 100	30 : 70	50 : 0	70 : 30	0 : 100
น้ำ	1	112.0	58.3	81.0	70.5	53.0
	2	112.0	56.5	79.5	69.0	52.5
	3	112.0	56.3	78.5	66.0	52.0
	4	112.0	55.5	78.0	65.5	51.5
	5	112.0	55.5	78.0	65.5	54.5
	6	110.0	55.3	76.8	65.0	53.0
	7	110.0	55.3	76.5	64.5	53.0
	8	110.0	54.5	76.0	64.0	50.0
	ค่าเฉลี่ย	111.3	55.9	78.0	66.3	52.5
	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.0	1.1	1.7	2.3	1.4
เอทิลีนไกลคอล	1	68.0	46.5	45.0	52.3	40.0
	2	67.0	45.5	43.0	52.3	40.5
	3	67.0	45.0	43.0	52.0	39.5
	4	66.0	44.8	41.0	51.8	43.0
	5	66.0	43.5	40.5	51.3	43.0
	6	66.0	43.5	40.0	50.3	39.5
	7	66.0	43.0	40.0	49.5	39.0
	8	66.0	41.8	40.0	49.5	43.0
	ค่าเฉลี่ย	66.5	44.2	41.6	51.1	40.9
	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.8	1.5	1.9	1.2	1.8

ตารางที่ ก.5 (ต่อ)

ชนิดสารละลาย	ทดสอบครั้งที่	ค่ามุมสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม NR : EVA				
		0 : 100	30 : 70	50 : 0	70 : 30	0 : 100
กลีเซอรอล	1	89.0	75.0	68.5	65.0	58.0
	2	88.0	70.8	68.0	64.5	57.5
	3	88.0	69.0	68.0	64.5	56.0
	4	87.0	69.5	67.5	64.3	61.5
	5	86.0	69.0	66.3	64.0	60.5
	6	86.0	71.0	65.0	63.8	58.0
	7	86.0	73.5	63.5	63.8	59.5
	8	85.0	73.8	63.0	63.5	58.5
	ค่าเฉลี่ย	86.9	71.4	66.2	64.2	58.7
	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.4	2.3	2.2	0.5	1.8

ตารางที่ ก.6 ผลการคำนวณหาค่า $\sqrt{(\gamma_L^{nd}/\gamma_L^d)}$ และ $\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1)/2\sqrt{\gamma_L^d}$ ของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA

ชนิดของของเหลว	$\sqrt{(\gamma_L^{nd}/\gamma_L^d)}$	$\gamma_L \cdot (\cos\theta + 1)/2\sqrt{\gamma_L^d}$				
		0 : 100	30 : 70	50 : 0	70 : 30	0 : 100
น้ำ	1.53	12.54	12.20	9.43	10.93	10.82
เอทิลีนไกลคอล	0.81	7.83	7.65	7.79	7.26	6.90
กลีเซอรอล	0.94	8.33	7.32	7.69	7.88	6.73

ตารางที่ ก.7 ผลของปริมาณขงธรรมชาติต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม(ทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส)

อัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม NR : EVA	$\sqrt{\gamma_{sv}^d}$ (mN/m)	$\sqrt{\gamma_{sv}^{nd}}$ (mN/m)	γ_{sv} (mN/m)
0 : 100	2.21	6.72	50.12
30 : 70	1.49	6.91	50.04
50 : 50	5.58	2.19	37.34
70 : 30	5.13	5.13	35.81
100 : 0	1.69	5.90	37.71

ภาคผนวก ข.

การคำนวณหาค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม
จากโพรไฟล์รูปหยดน้ำ

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมจากสมการลาปลาซ-ยัง

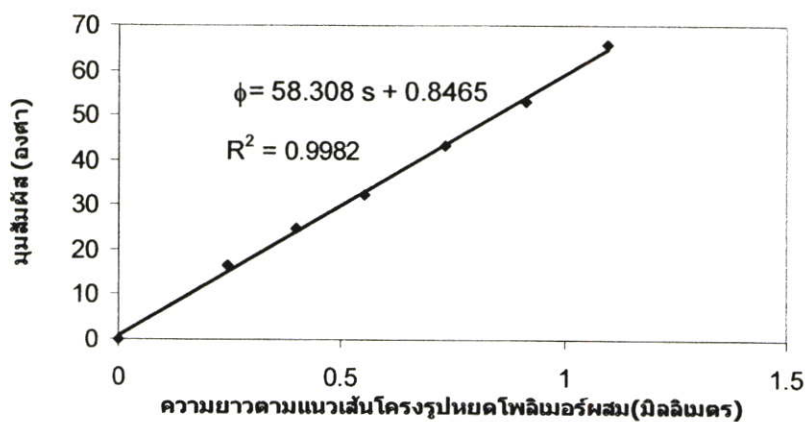
ในการคำนวณค่าแรงดึงผิวจากรูปหยดน้ำ เริ่มต้นจากการวัดค่าพารามิเตอร์รูปร่างของหยด โดยในที่นี้แสดงตัวอย่าง การหาค่าแรงดึงผิวของสารพอลิเมอร์ผสมตัวอย่าง NR:PS ที่ 40 : 60 ที่ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส

ตารางที่ ข.1 ขนาดและลักษณะรูปร่างที่วัดได้จากภาพหยดน้ำ



ความยาวตามแนวรูป หยดน้ำ ,s (มิลลิเมตร)	x (มิลลิเมตร)	z (มิลลิเมตร)	มุมสัมผัส ϕ , (องศา)
0	0	0	0
0.244	0.244	0.033	16.4
0.399	0.391	0.083	24.8
0.554	0.526	0.155	32.5
0.734	0.662	0.272	43.2
0.914	0.787	0.404	53.2
1.097	0.875	0.562	65.7

จากค่าที่วัดได้นำมาไปทำการคำนวณ โดยใช้วิธีถดถอยเชิงเส้นเพื่อหาค่าความชันของกราฟ และจุดตัดแกน y ของกราฟระหว่างมุมสัมผัสและความยาวตามแนวรูปหยดน้ำ (s)



รูปที่ ข.1 การทำฟิตติงเพื่อหาสมการเส้นตรงของกราฟ

จากกราฟได้ค่าความชันกราฟและค่าจุดตัดแกน y ซึ่งกำหนดให้เป็นค่า C_1 และ C_2 ตามลำดับ จากสมการของกราฟได้

$$\frac{d\phi}{ds} = 58.308 \quad (\text{ข.1})$$

และจากสมการลาปลาซ-ซังที่เงื่อนไขขอบเขตได้

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{1}{B} - \frac{z}{a} \quad (\text{ข.2})$$

แทนค่าข้อมูลที่จุดที่ใกล้กับจุดยอดของหยดมากที่สุดในสมการ (ข.2) โดยในที่นี้คือ $z = 0.033 \text{ mm}$ จะได้

$$58.308 = \frac{1}{B} - \frac{0.033}{a} \quad (\text{ข.3})$$

หาค่า a จาก

$$\frac{1}{a} = \frac{B \cdot x}{\sin \phi} \quad (\text{ข.4})$$

แทนค่า $x = 0.244 \text{ mm}$ และ $\sin \phi = 0.282$ ในสมการ (ข.4) จะได้

$$\frac{1}{a} = 0.865B \quad (\text{ข.5})$$

นำ (ข.5) ไปแทนค่าในสมการ (ข.3) จะได้

$$58.308 = \frac{1}{B} - 0.0381B \quad (\text{ข.6})$$

B x (ข.6) แล้วจัดรูปใหม่จะได้

$$0.0381B^2 + 58.308B - 1 = 0 \quad (\text{ข.7})$$

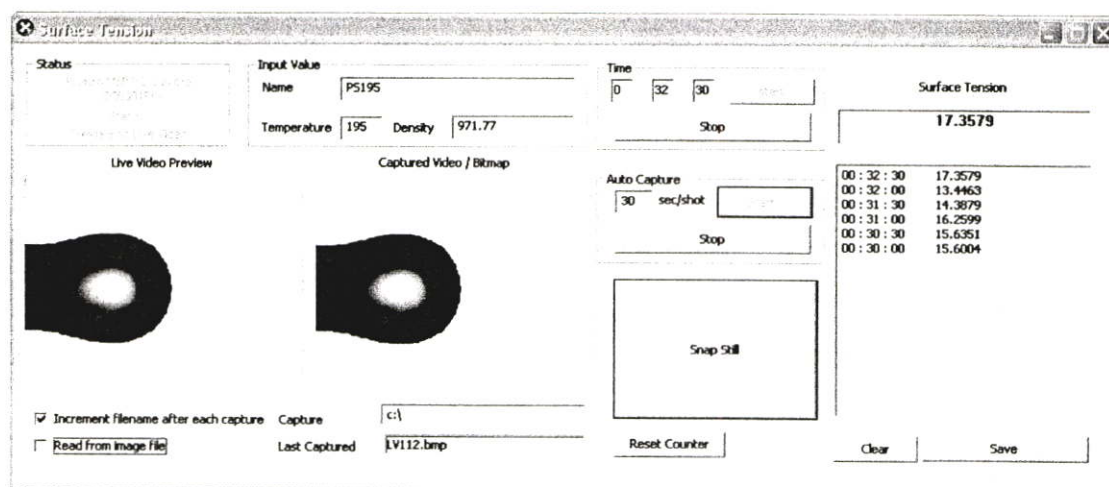
หาค่า B และนำไปแทนในสมการ (ข.4) เพื่อหาค่า a ซึ่งคำนวณหา $\gamma = 40 \text{ mN/m}$ ที่อุณหภูมิ 185°C

ภาคผนวก ค.

คู่มือการใช้งานโปรแกรม

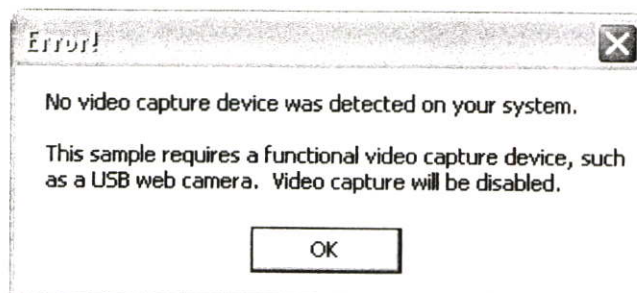
วิธีการใช้งานโปรแกรม ในส่วนติดต่อกับผู้ใช้

เมื่อผู้ใช้ทำการเปิด โปรแกรมจะพบหน้าต่าง ดังรูปที่ ก.1 ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้



รูปที่ ก.1 แสดงผลการคำนวณค่าแรงตึงผิว

ส่วนที่ 1 Status คือส่วนของการแสดงสถานะการเชื่อมต่อกับกล้องวิดีโอ เป็นส่วนที่แสดงให้รู้ว่าเครื่องเชื่อมต่อกับกล้องอยู่หรือไม่ และแสดงข้อมูลและสถานะของกล้อง หากไม่ได้เชื่อมต่องจะมีหน้าต่างเตือนขึ้นมาดังรูป ก.2



รูปที่ ก.2แสดงข้อความแจ้งเตือนเมื่อ ได้เชื่อมต่อกับกล้องวิดีโอ

ส่วนที่ 2 Input Value คือส่วนของการรับค่าอินพุต ประกอบไปด้วย ส่วนของการรับค่าต่างๆที่ใช้ในการคำนวณ ได้แก่ อุณหภูมิ ค่าความหนาแน่นเฉพาะของสาร รวมไปถึงส่วนของการตั้งชื่อในการทดลอง รายละเอียดดังนี้

- Name ชื่อการทดลอง
- Temperature ใส่ค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง
- Density ค่าความหนาแน่นของสารที่ใช้ในการทดลอง

ส่วนที่ 3 คือส่วนของการแสดงผลภาพที่ได้จากกล้องวิดีโอ (Live Video Preview) และ ส่วนแสดงภาพที่ได้จากการจับภาพ (Capture video / Bitmap)

ส่วนที่ 4 Time คือส่วนของการแสดงเวลาในการทดลอง

ส่วนที่ 5 ส่วนของการกำหนดรายละเอียดในการจับภาพ ประกอบด้วย

- Increment filename after each capture หากคลิกเลือกในส่วนนี้จะเป็นการบันทึกไฟล์ภาพทุกภาพที่ทำการจับภาพ หากไม่เลือกจะเป็นการบันทึกไฟล์ภาพใหม่ทับภาพเดิม
- Read form image file หากคลิกเลือกให้โปรแกรมอ่านค่าจากไฟล์ Bitmap ที่เรากำหนดแทนไฟล์วิดีโอ
- Capture คือส่วนกำหนดที่เก็บไฟล์ภาพที่ได้จากการจับภาพ หรือกำหนดเป็นที่กำหนดไฟล์ภาพที่ต้องให้โปรแกรมอ่าน เมื่อคลิกเลือก Read form image file
- Last Capture แสดงชื่อไฟล์ล่าสุดที่ได้จากการจับภาพ
- Reset Counter คือปุ่มรีเซ็ตให้มีการเริ่มบันทึกไฟล์ภาพใหม่

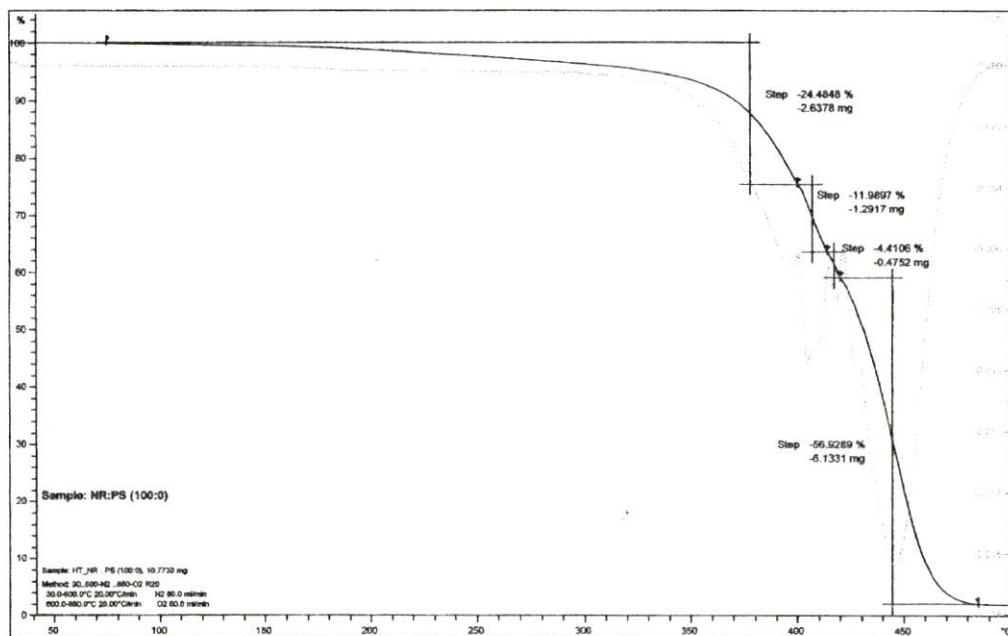
ส่วนที่ 6 ปุ่มที่ใช้ในการสั่งให้มีการจับภาพ (Snap still) และส่วนของการกำหนดระยะเวลาที่จะให้มีการจับภาพ ว่าให้จับภาพทุกๆวินาที (Auto Capture)

ส่วนที่ 7 ส่วนแสดงค่าแรงดึงผิวที่ได้จากการคำนวณ โดยในส่วนนี้รวมไปถึงปุ่ม Clear ซึ่งใช้ในการเคลียร์หน้าต่างที่ใช้แสดงข้อมูลค่าแรงดึงผิว และปุ่มในการบันทึกไฟล์ผลการคำนวณด้วย

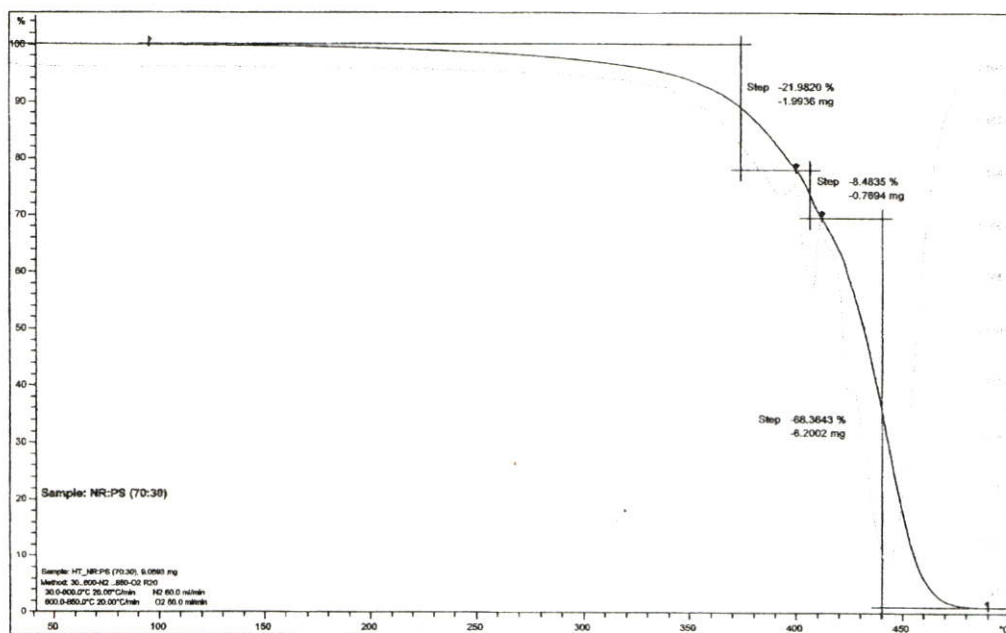
ภาคผนวก ง.

ผลการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อน

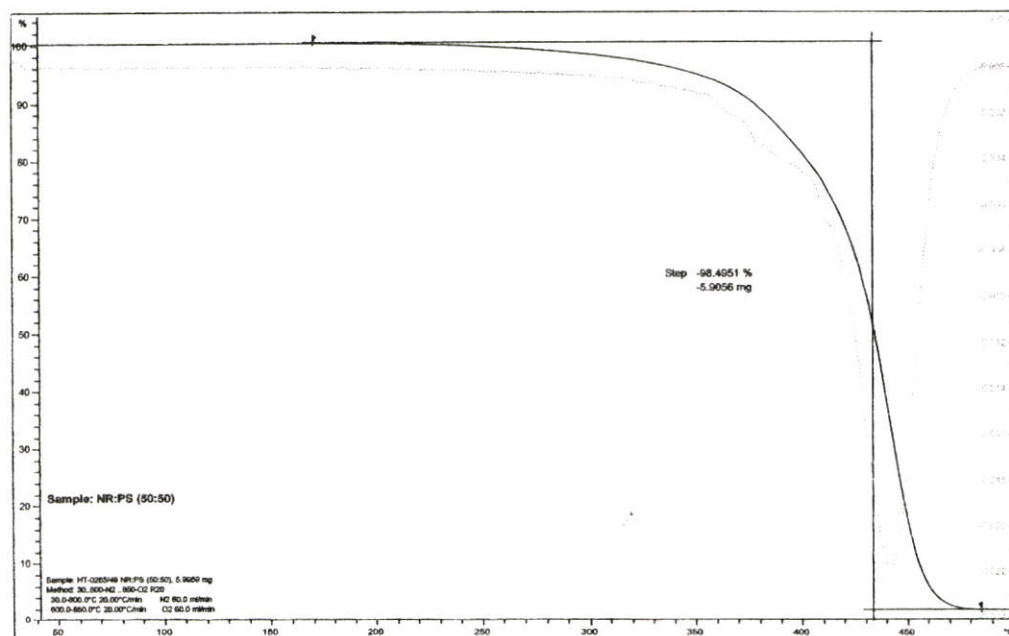
ผลการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้เทคนิค
Thermal Gravimetric Analyser (TGA)



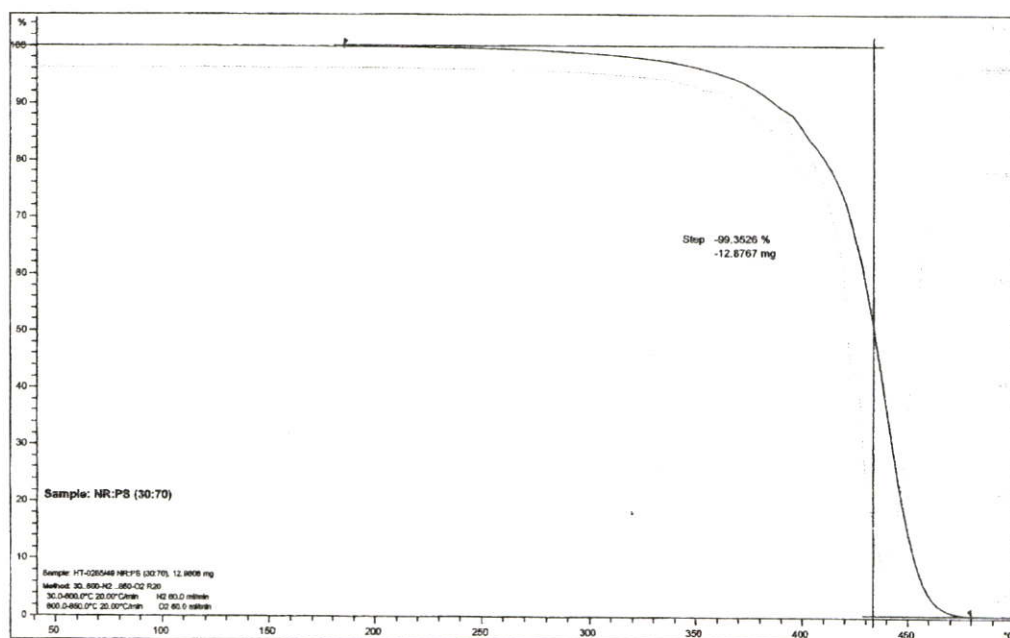
รูปที่ ง.1 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (100:0)



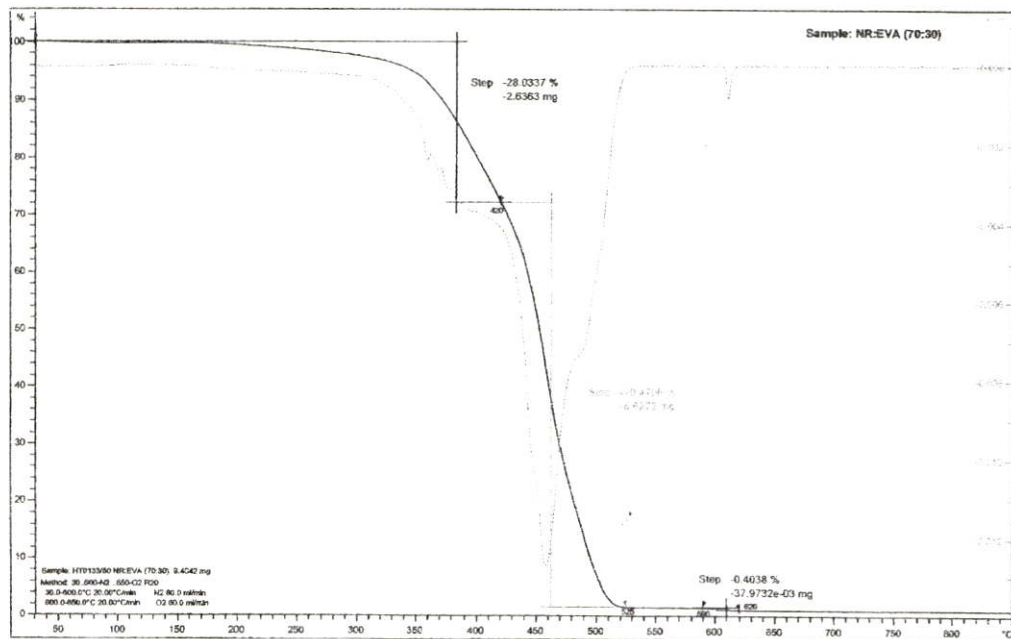
รูปที่ ง.2 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (70 : 30)



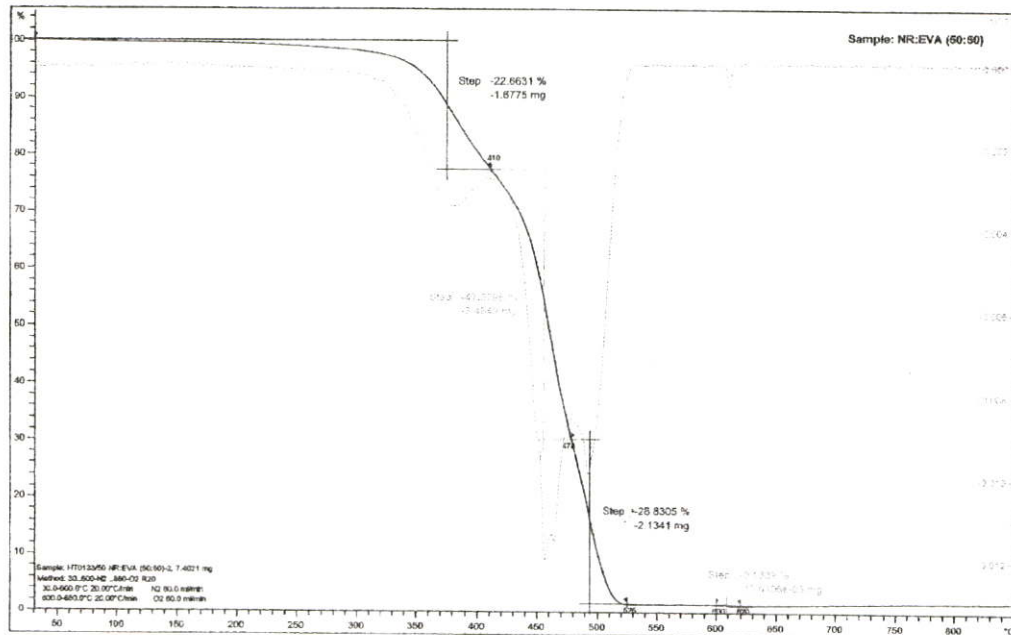
รูปที่ 3.3 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (50 : 50)



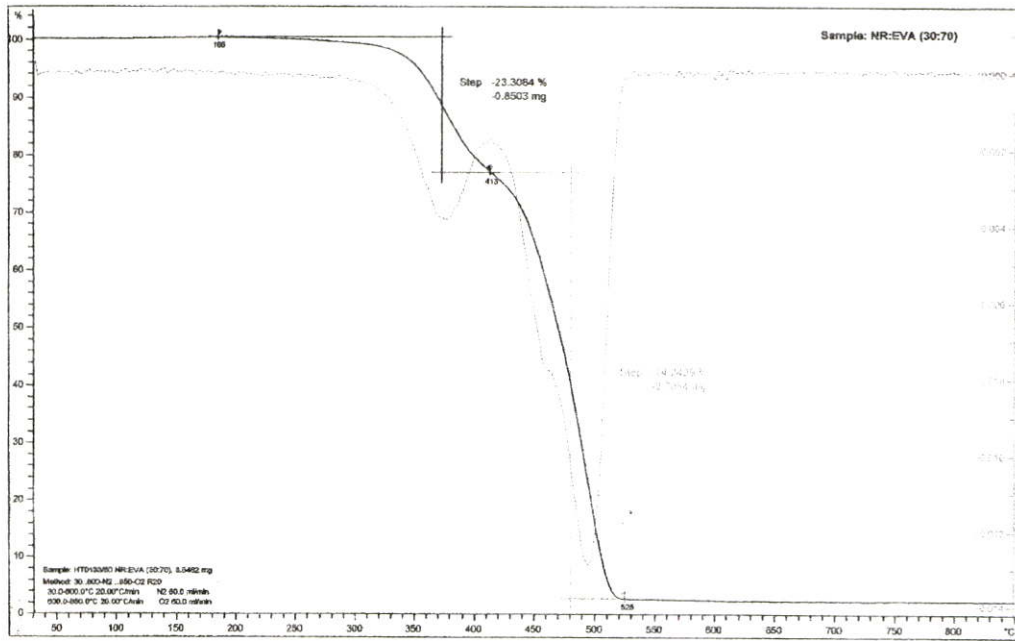
รูปที่ 3.4 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:PS (30 : 70)



รูปที่ ๖.5 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA (70 : 30)

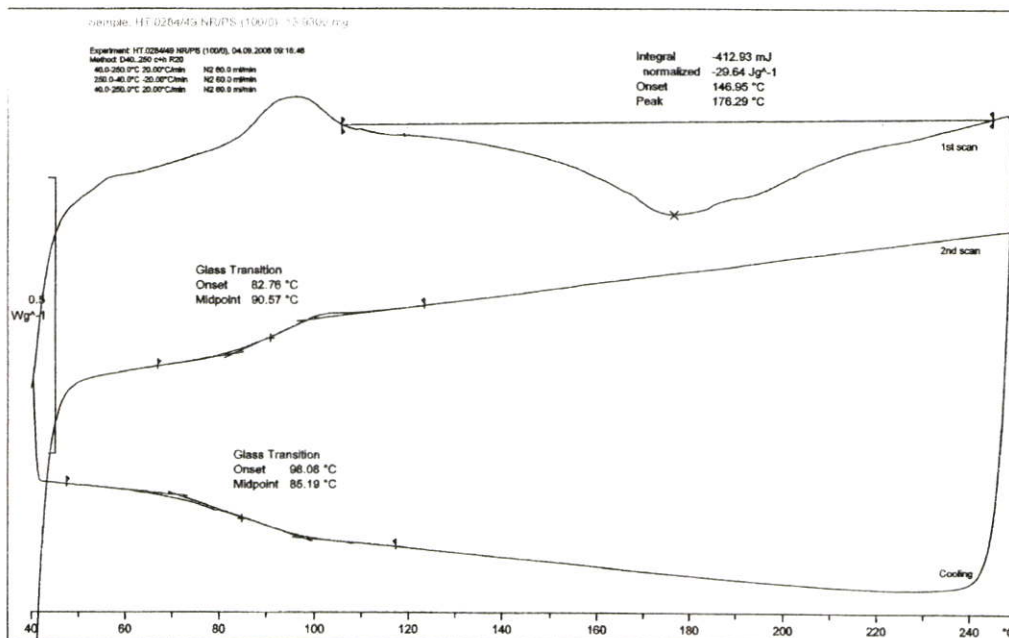


รูปที่ ๖.6 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA (50 : 50)

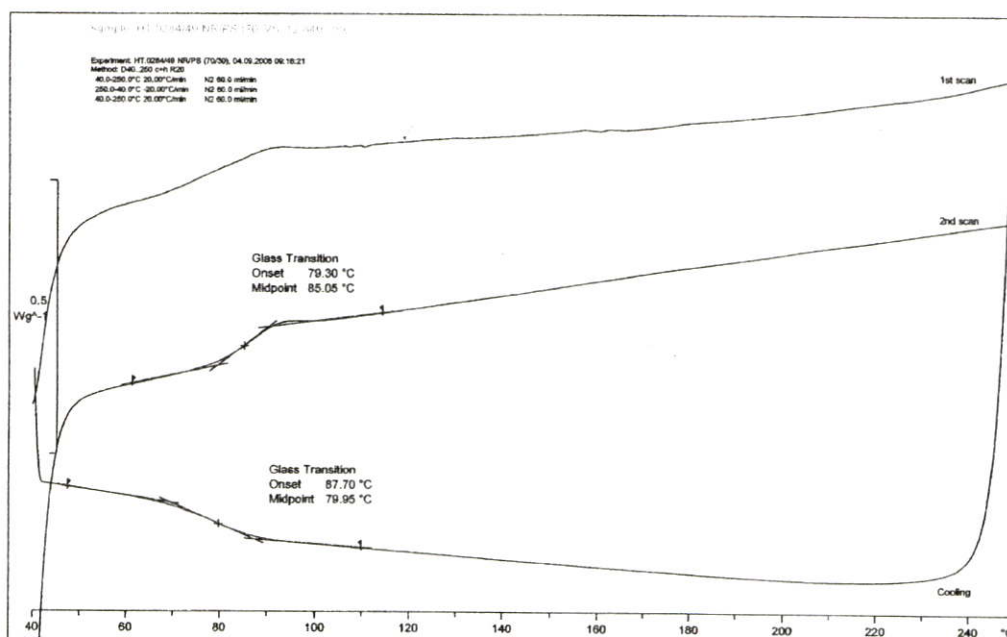


รูปที่ ง.7 ผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม NR:EVA (30 : 70)

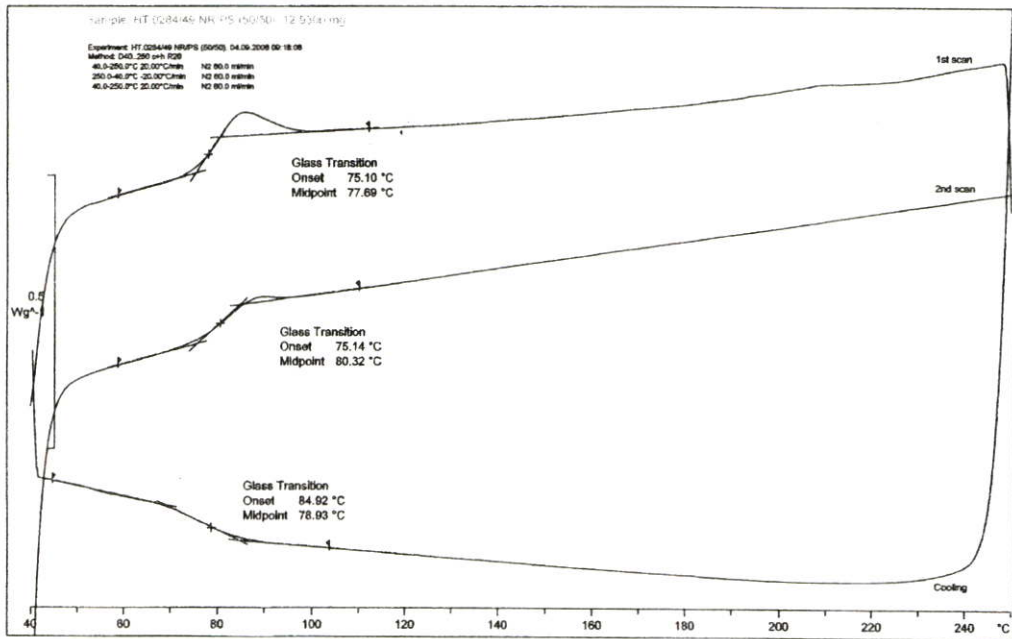
การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC)



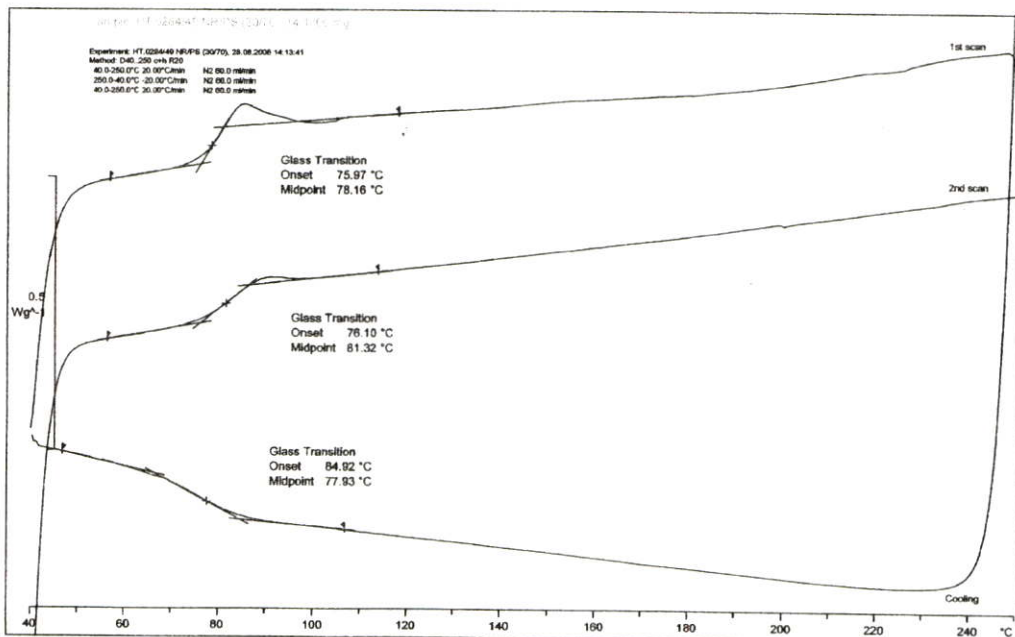
รูปที่ ๖.8 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (100 : 0)



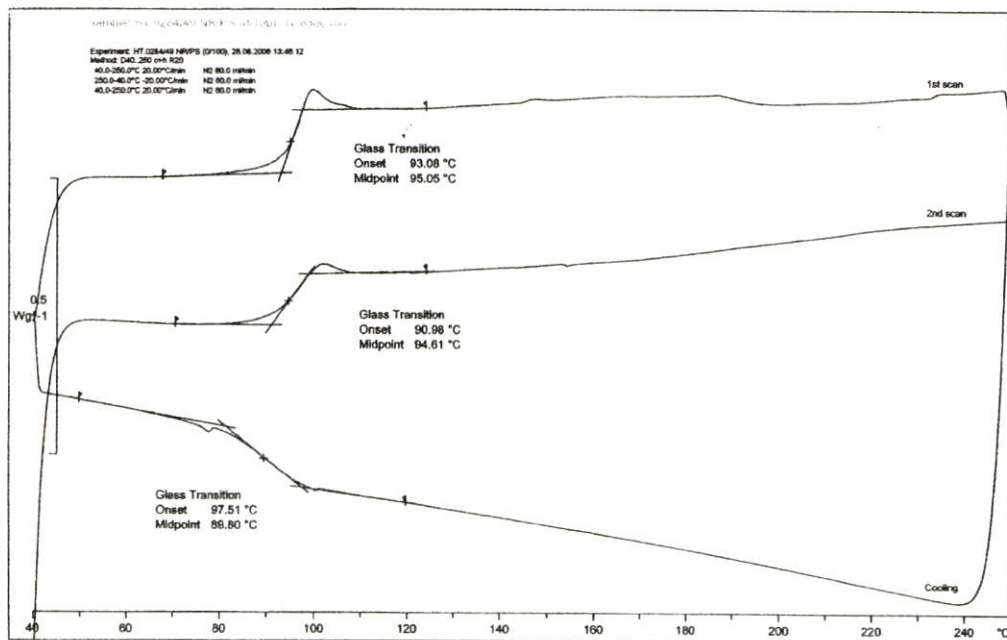
รูปที่ ๖.9 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (70 : 30)



รูปที่ ง.10 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (50 : 50)



รูปที่ ง.11 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (30 : 70)



รูปที่ 12 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม NR: PS (0 : 100)

ภาคผนวก จ.

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

การประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

Estimation of Surface Tension for Polymer Blends

นิกร เกิดทองกลาง พงศ์ประกาศ ปิยมโนชา ณัฐพล อุคมชัยพานิช และ สุรัตน์ อารีรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

บทความนี้นำเสนอวิธีการประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม โดยพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์มาประมาณค่าแรงตึงผิวที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม และการพัฒนาเครื่องมือสำหรับใช้วัดค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูง ด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดของเหลวโดยการใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการประมวลผล สำหรับโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นสามารถคำนวณค่าแรงตึงผิวจากภาพถ่ายของเหลวได้ โดยใช้สมการพื้นฐานของลาปลาซ-ยัง

จากผลการทดลองสามารถสร้างเครื่องมือวัดแรงตึงผิวที่อุณหภูมิสูง สามารถวัดค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนในช่วงอุณหภูมิ 185 - 205 องศาเซลเซียส และการประมาณค่าแรงตึงผิวทำได้โดยประยุกต์ใช้สมการกฎการผสมแบบ Quadratic สามารถใช้ทำนายแรงตึงผิวที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมได้ โดยพบว่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติในช่วง 0 - 70 % และแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

Abstract

This paper present the estimation of surface tension for polymer blends. The measurement has been developed using mathematical equations to estimate the surface tension as function of temperature and blend ratios. The computer-aided image processing method of pendant drop was used to measure and calculate the surface tension of polymer blends at high temperature. The computerized calculation program was developed which based on the Laplace – Young equation. These apparatus and in-house software can be conducted to the industry which accomplished the easier, faster and better accuracy measurement. From this study, the simple surface tension measuring apparatus was built up. This apparatus is available to measure surface tension of polymer blends between natural rubber grafted styrene (NR-g-St) and polystyrene (PS) at various NR-g-St blend ratios from 0 to 100, and measuring temperature range 185 to 205°C. Estimation of surface tension for NR/PS blends was carried out by applying the quadratic mixing rule. The proposed equation enables us to estimate surface tension as function of temperature and blends ratio. It was found that surface tension of NR/PS blends increases within the range of containing NR up to 70%, and surface tension decreases when measuring temperature is increased

1. บทนำ

แรงตึงผิว (surface tension) จัดเป็นสมบัติชนิดหนึ่งของพอลิเมอร์ที่มีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากค่าแรงตึงผิวจะเป็นตัวกำหนดลักษณะการออกแบบ และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ มีส่วนช่วยเป็นข้อมูลสำหรับกระบวนการผลิตและขึ้นรูปพลาสติก อีกทั้งยังบอกถึงความเข้ากันของพอลิเมอร์ผสมตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปได้อีกด้วย [1] ดังนั้นการวัดแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ จึงเป็นวิธีการที่สามารถนำมาใช้ในการควบคุมคุณภาพของเม็ดพลาสติกที่ผลิตในอุตสาหกรรมได้ การพัฒนาวิธีการวัดแรงตึงผิวที่สะดวกรวดเร็วและให้ผลที่แม่นยำ จึงมีประโยชน์และสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการควบคุมกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ได้

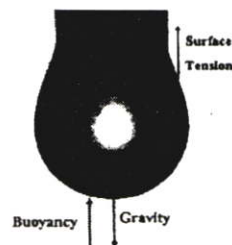
Rotenberg และคณะ [2] ได้ทดลองวัดค่าแรงตึงผิวและมุมสัมผัสระหว่างผิวของของไหลจากรูปทรงที่สมมาตร โดยปรับปรุงสมการลาปลาซ-ยัง (Young-Laplace) ให้มีความเหมาะสมโดยใช้วิธีลดค่ากำลังสองน้อยที่สุด ในขณะที่ Anastasiadis และคณะ [3] หาแรงตึงผิวจากรูปภาพวิดีโอของรูปหยดของไหล ซึ่งได้นำรูปภาคตัดฉากและสมการลาปลาซ-ยัง มาประยุกต์ใช้คอมพิวเตอร์ ทำให้สามารถเปรียบเทียบรูปร่างกับรูปโครงสร้างของหยดที่ได้จากรูปภาพและสมการลาปลาซ-ยังได้ สำหรับการประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม Yoshihisa และคณะ [4] ได้ประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Poly (ethyl acrylate) ; (PEA) กับพอลิเมอร์เชิงวิศวกรรม poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro acetone) ; (Poly(VDF-HFA) โดยใช้วิธีวัดมุมสัมผัสและคุณสมบัติ PVT ในการหาค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม พบว่าแรงตึงผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Poly(VDF-HFA)

2. ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 หลักการ

การวัดแรงตึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพแบบรูปหยดของเหลวอาศัยหลักการดุลของแรง เมื่อหยดของสารอยู่ในสถานะที่เสถียรจะมีแรงที่กระทำต่อหยดในขณะนั้น 3 แรงคือ แรงตึงผิว (surface tension) แรงโน้มถ่วงของโลก

(gravity force) และแรงลอยตัว (Buoyancy force) อันเนื่องมาจากอากาศ ซึ่งทั้ง 3 แรงนี้จะอยู่ในสภาวะสมดุล ดังแสดงในรูปที่ 1



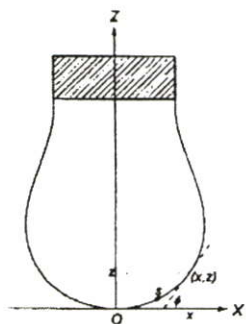
รูปที่ 1 รูปทั่วไปแสดงดุลแรงของหยดวัสดุ

โดยแรงโน้มถ่วงของโลก ทำให้หยดของพอลิเมอร์หลอมเหลวตกลงสู่พื้นโลกตามแนวตั้ง ในขณะที่แรงตึงผิวของพอลิเมอร์และแรงลอยตัว พยายามต้านทานการตกลงพื้นโลก โดยทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวก่อตัวเป็นหยดที่มีรูปทรงสมมาตรและเสถียรในช่วงเวลาหนึ่ง ซึ่งแรงตึงผิวมีค่าแตกต่างกันตามชนิด และโครงสร้างทางโมเลกุลของพอลิเมอร์ แต่อย่างไรก็ตามการวัดแรงตึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดของเหลวนี้ยังมีข้อจำกัดคือ

- การวัดแบบถ่ายภาพหยดของเหลวจำเป็นต้องให้ระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล ซึ่งสารจำพวกพอลิเมอร์จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงในการหลอมเหลว ดังนั้นสารที่จะนำมาวัดจะต้องมีหยดที่เสถียรในอุณหภูมิสูงและไม่แตกตัว หรือเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันในระหว่างการทดลอง
- พอลิเมอร์ผสมอาจเกิดปัญหาในการนำมาวัดด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดของเหลว เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงพอลิเมอร์ผสมอาจเกิดการแยกวัฏภาค ทำให้ค่าแรงตึงผิวที่วัดได้ไม่ถูกต้อง

2.2 การคำนวณแรงตึงผิวจากภาพหยดของเหลว

การคำนวณแรงตึงผิวด้วยวิธี การสร้างโปรไฟล์ของรูปหยดของเหลวเป็นวิธีการคำนวณจากสมการลาปลาซ-ยัง โดยอาศัยข้อมูลขนาดและลักษณะรูปร่างของภาพหยดของพอลิเมอร์ วิธีการนี้เป็นวิธีการที่เหมาะสมสำหรับการวัดค่าแรงตึงผิวที่อุณหภูมิสูงของพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติก เมื่อทำการทดลองจนกระทั่งได้ภาพหยดวัสดุจะสามารถทำการสร้างโปรไฟล์ของรูปหยดวัสดุได้ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะรูปร่างของหยดควัด

จากภาพดังกล่าว โพรไฟล์ของรูปหยดในสองมิติตามแนวแกน x และ z สามารถเขียนในรูปของฟังก์ชัน $p(x, z)$ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการดังนี้ [5]

$$\frac{d\phi}{dS} = \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin\phi}{X} \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dS} = \cos\phi \quad (2)$$

$$\frac{dZ}{dS} = \sin\phi \quad (3)$$

โดยมีเงื่อนไขขอบเขตคือที่จุดยอดของหยดควัด

$$X = Z = S = \phi = 0$$

$$\frac{\sin\phi}{X} = \frac{1}{B} \quad (4)$$

$$B = \frac{1}{ak_{\text{apex}}}, \quad k_{\text{apex}} = \left(\frac{x}{\sin\phi}\right)_{\text{apex}} \quad (5)$$

$$a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta\rho g}} \quad (6)$$

เมื่อ $\Delta\rho$ = ผลต่างของความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม และอากาศ (kg/m^3)

ϕ = มุมสัมผัสโพรไฟล์ของหยดควัด (องศา)

g = ความเร่งอันเนื่องมาจากแรงโน้มถ่วงของโลก (m/s^2)

γ = แรงตึงผิวของวัสดุ (mN/m)

X, Z และ S เป็นรูปไร้หน่วยของพิกัด x, z และ s ดังแสดงในรูปที่ 2 หาได้จาก

$$x = X.a, \quad z = Z.a, \quad s = S.a$$

สมการที่ (1) - (3) เป็นรูปหนึ่งของสมการลาปลาซ-ยัง (Laplace - Young Equation) สำหรับกรณีของรูปหยดของเหลว ดังนั้นจากลักษณะรูปร่างที่ได้จากการทดลองและความหนาแน่นของพอลิเมอร์ซึ่งได้จากเอกสารอ้างอิง [6] จะสามารถหาค่าแรงตึงผิวได้

2.3 การคำนวณหาความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม

จากสมการของลาปลาซ-ยัง ในหัวข้อที่ 2.2 เมื่อทำการคำนวณหาค่าแรงตึงผิวต้องทราบความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม ทำให้ต้องมีการคำนวณค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ตัวอย่าง ดังนั้นในหัวข้อนี้เป็นการแสดงวิธีการประมาณค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้ข้อมูล PVT จากพอลิเมอร์คู่ผสม โดยทั่วไปพอลิเมอร์ผสมที่มีลักษณะทางกายภาพของหอคมีสภาพเป็นวัฏภาคเดียวทำให้สามารถประยุกต์ใช้ความสัมพันธ์ที่เกี่ยวข้องกับ PVT ของพอลิเมอร์คู่ผสมมาใช้ประมาณหาค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมได้ [7] จากความสัมพันธ์ของ PVT ซึ่งก็คือ ความดัน (P) ปริมาตรจำเพาะ (V) และ อุณหภูมิ (T) สำหรับของไหลที่อยู่ในสภาวะสมดุลในการหาความหนาแน่นจะพิจารณา V เป็นฟังก์ชันกับ T และ P เมื่อ $V = V(T, P)$ จะได้

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (7)$$

สมการอนุพันธ์ย่อยนี้มีความหมายชัดเจนทางกายภาพและแสดงได้ดังสัมประสิทธิ์ดังนี้

2.3.1 สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร (Volume expansivity coefficient)

$$\beta = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

เมื่อ V_0 คือปริมาตรจำเพาะที่อุณหภูมิอ้างอิง (T_0)

2.3.2 สัมประสิทธิ์การอัดที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal compressibility coefficient)

$$K = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (9)$$

เมื่อ V_0 คือปริมาตรจำเพาะที่ความดันอ้างอิง (P_0)

เมื่อแทนสมการ (8) และ (9) ลงในสมการ (7) และอินทิเกรตจะได้

$$\ln \frac{V}{V_0} = \beta(T - T_0) - K(P - P_0) \quad (10)$$

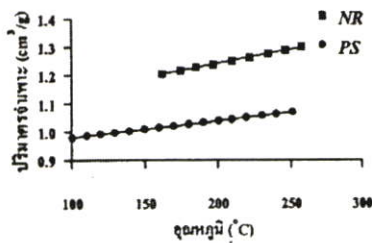
โดยที่ค่า β หาได้จากความชันของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ของ V และ T ดังแสดงในรูปที่ 3

เมื่อสามารถประมาณค่าปริมาตรจำเพาะ (V) ของพอลิเมอร์ได้จากสมการที่ (10) ทำให้สามารถประมาณหา

ค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ ได้ จากสมการของกฎการผสมซึ่งแสดงในสมการที่ (11)

$$\rho_{mix} = \sum w_i \rho_i ; \sum w_i = 1 \quad (11)$$

เมื่อ $\rho_i = \frac{1}{V_i}$
 ρ_i = ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ "i"



รูปที่ 3 ค่าปริมาตรจำเพาะของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ [6]

2.4 การประมาณค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

เนื่องจากการวัดค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม มีขั้นตอนที่ซับซ้อน และต้องมีวิธีการประมาณค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ตัวอย่าง ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิอีกด้วย ทำให้การพัฒนาสมการที่สามารถทำนายค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่มีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนการผสมและอุณหภูมิ จากค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์คู่ผสมจึงมีความสำคัญและทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ง่ายอีกด้วย งานวิจัยนี้จึงได้ประยุกต์ใช้สมการกฎการผสมแบบ Quadratic (Quadratic mixing rule) ในการทำนายค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม เมื่อทราบค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์คู่ผสมแต่ละชนิดที่นำมาผสมกันที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ดังสมการที่ (12)

$$\gamma_{mix}(T, w_i) = w_1^2 \gamma_1(T) + w_2^2 \gamma_2(T) + 2w_1 w_2 \gamma_{12} \quad (12)$$

$$\gamma_{12} = \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} (1 - k_{12}) \quad (13)$$

เมื่อ γ_{mix} = แรงตึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

w_i = สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์

γ_{12} = Interaction parameter

k_{12} = พารามิเตอร์ปรับแก้

สำหรับค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ (k_{12}) หาได้จากการทดลอง โดยสมมุติให้ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้เป็นค่าคงที่ ซึ่งไม่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และการหาค่าแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ชนิดที่หนึ่ง (γ_1) และพอลิเมอร์ชนิดที่สอง (γ_2) ใน

สมการกฎการผสมแบบ Quadratic หาได้จากสมการ Fourth power law ซึ่ง J. Bicerano [8] เสนอไว้ดังสมการที่ (14)

$$\gamma(T) = \left[\frac{Ps}{v(T)} \right]^4 \quad (14)$$

เมื่อ $\gamma(T)$ = แรงตึงผิว (dyne/cm)

Ps = Molar parachor [(cc/mole)*(dyne/cm)^{1/4}]

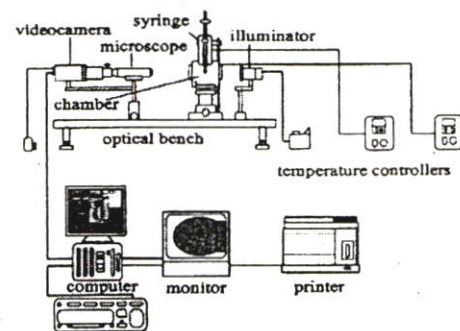
v = Molar volume (cc/mole)

ดังนั้นเมื่อทราบค่า Ps ซึ่งเป็นค่าคงที่ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดก็สามารถคำนวณหาแรงตึงผิวของพอลิเมอร์ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิได้ โดยค่า Ps ของยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนมีค่าเท่ากับ 187.0 และ 249.3 ตามลำดับ [8]

3. การทดลอง

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

งานวิจัยนี้ใช้พอลิสไตรีน (polystyrene) และ ยางธรรมชาติ (natural rubber) ที่ผ่านกรรมวิธีการปรับปรุงเพื่อช่วยในการผสมเข้ากับพอลิสไตรีน ซึ่งใช้เทคนิค graft copolymerization ของยางธรรมชาติ โดยใช้สไตรีนมอนอเมอร์ จะให้ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกเป็นผลิตภัณฑ์ หรือเรียกว่า Styrene-g-Natural rubber (NR-g-St) [9] และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังแสดงแผนภาพในรูปที่ 4 คือ



รูปที่ 4 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในการวัดแรงตึงผิวของพอลิเมอร์แบบรูปหยดของเหลว

ส่วนที่ 1 ชุดบรรจุตัวอย่างประกอบด้วย ถังอุณหภูมิสูง ชุดอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ นอกจากนี้มีการติดตั้งอุปกรณ์ให้แสงสว่างเพื่อให้การบันทึกภาพทำให้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น

ส่วนที่ 2 ชุดบันทึกภาพ ประกอบด้วยกล้องวิดีโอซึ่งติดตั้งชุดเลนส์กำลังขยายสูงสำหรับบันทึกภาพหยดของเหลว ส่วนที่ 3 ชุดประมวลผลประกอบด้วยคอมพิวเตอร์ซึ่งทำการบันทึกภาพเก็บเป็นข้อมูลและทำการประมวลผล โดยการสอบเทียบ (Validation method) ช่วงการวัดแรงดึงผิวของเครื่องมือโดยใช้ของเหลวมาตรฐาน 3 ชนิด คือ น้ำ เอทิลีนไกลคอล และ กลีเซอรอล [10]

3.2 การทดลอง

3.2.1 เปิดเครื่องให้ความร้อนและเครื่องควบคุมอุณหภูมิ ตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองพร้อมทั้งป้อนก๊าซไนโตรเจนเข้าไปในกล่องอุณหภูมิสูงเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์

3.2.2 ทำการติดพอลิเมอร์ตัวอย่าง (6-7 mg) ที่ปลาย

3.2.3 แท่งแคปพิลลารีและเปิดโปรแกรมบันทึกภาพ

3.2.4 นำภาพนิ่งที่ได้มาหามิติของรูปหยดและป้อนค่าที่ได้ลงในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นเพื่อคำนวณหาแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

4. ผลการทดลองและอภิปราย

4.1 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

เนื่องจากการวัดแรงดึงผิวด้วยวิธีการถ่ายภาพหยดของเหลวที่อุณหภูมิสูงยังมีข้อจำกัดซึ่งได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 2.1 ทำให้จำเป็นต้องพิจารณาสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในตารางที่ 1

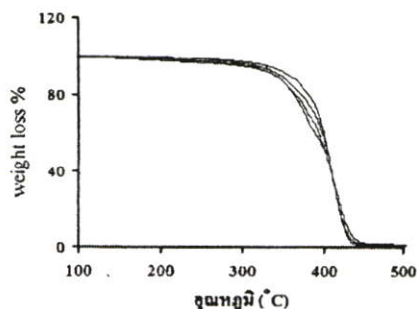
ตารางที่ 1 แสดงผลทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง TGA และ DSC

อัตราส่วน NR : PS	% weight loss ที่ 180 - 210 °C	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว T _g
0 : 100	0	94.6
30 : 70	0.15 - 0.21	81.3
50 : 50	0	80.3
70 : 30	0.51 - 0.71	85.1
100 : 0	0.90 - 1.28	90.6

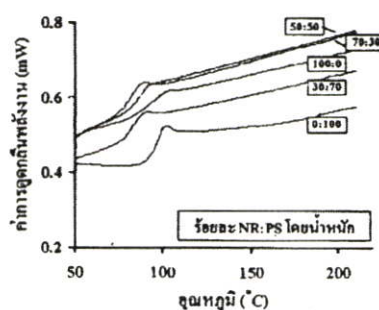
หมายเหตุ : สภาวะที่ใช้วิเคราะห์ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 20 °C/min และทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน 60 ml/min

โดยพบว่าเมื่อทดสอบพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Thermal Gravimetric Analyser (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 180-210 °C ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ มีการสลายตัวน้อยกว่า 1.50% ตามรูปที่ 5 และเมื่อทดสอบด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ตามรูปที่ 6 พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วค่า

เดียว แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมเข้ากัน ไม่มีการแยกวัฏภาคเกิดขึ้นในระหว่างการวัด



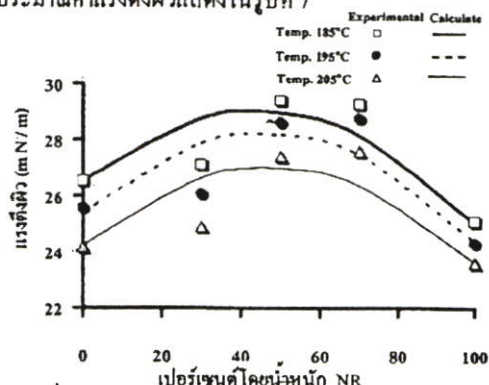
รูปที่ 5 แสดงผลการทดสอบการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมด้วย TGA



รูปที่ 6 แสดงผลการวัดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสมด้วย DSC

4.2 ผลการวัดแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

นำข้อมูลมิติของรูปหยดพอลิเมอร์ตัวอย่างมาคำนวณหาแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมด้วยโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นที่อุณหภูมิในช่วง 185 - 205 °C และผลการประมาณค่าแรงดึงผิวแสดงในรูปที่ 7

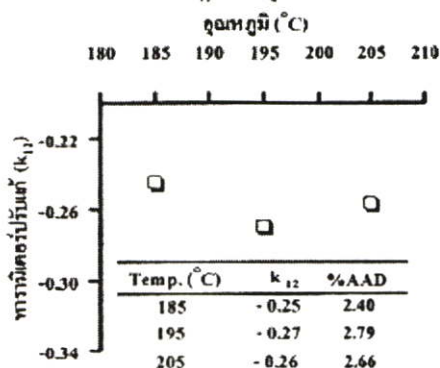


รูปที่ 7 แสดงผลของอัตราส่วนของยางธรรมชาติและอุณหภูมิที่มีต่อค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 7 พบว่าแรงดึงผิวเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของธรรมชาติจาก 0- 70 % โดยน้ำหนัก จากนั้นจะเริ่มลดลงจนถึง 100% โดยน้ำหนัก และแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมจะลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทุกอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม จากผลการประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากสมการกฎการผสมแบบ Quadratic พบว่ามีแนวโน้มใกล้เคียงกับผลการทดลองมาก สมการสามารถใช้ทำนายแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและอัตราส่วนการผสมได้เป็นอย่างดี

4.3 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้

ผลจากการ fitting curve ระหว่างค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากทดลองและสมการกฎการผสม ดังแสดงในรูปที่ 7 โดยมีเปอร์เซ็นต์เฉลี่ยค่าเบี่ยงเบนสัมบูรณ์ (%AAD) อยู่ในช่วง 2.40 - 2.70 ทำให้สามารถคำนวณค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ k_{12} ได้ดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากรูปที่ 8 พบว่าค่าพารามิเตอร์ปรับแก้ในช่วงอุณหภูมิ 185 - 205 °C มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากอยู่ในช่วง -0.25 ถึง -0.27 ซึ่งสอดคล้องกับสมมุติฐานที่กล่าวไว้ข้างต้นว่าค่าพารามิเตอร์ปรับแก้เป็นค่าคงที่ไม่ว่าอุณหภูมิ

5. สรุปผลการทดลอง

จากผลการวิจัยนี้สามารถพัฒนาเครื่องมือสำหรับใช้ในการวัดค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงด้วยวิธีการถ่ายภาพของเหลว โดยใช้คอมพิวเตอร์ช่วยในการประมวลผลและ โปรแกรมการคำนวณที่พัฒนาขึ้นสามารถคำนวณค่าแรงดึงผิวได้จากลักษณะรูปร่างของหอคดตามหลักการของสมการลาปลาซ - ยัง พบว่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วน

ของยางธรรมชาติ ในช่วงอัตราส่วนยางธรรมชาติ 0-70% โดยน้ำหนัก และแรงดึงผิวพอลิเมอร์ผสมจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สมการที่พัฒนาขึ้นจากกฎการผสมแบบ Quadratic สามารถใช้ทำนายแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสมที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและอัตราส่วนการผสมได้

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ดร.พิทักษ์ ชรรณวริน ภาควิชาวิศวกรรมสารสนเทศ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จสจ. และการสนับสนุนทุนวิจัยจากโครงการ IRPUS 2549 สำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.)

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Pötschke, J. Pionteck and H. Stutz, *Polymer*, vol.43, no.25, pp. 6965-6972, 2002.
- [2] Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 93, no. 1, pp. 169-183, 1983.
- [3] S.H. Anastasiadis, J.K. Chen, J.T. Koberstein, A.F. Siegel, J.E. Sohn and J.A. Emerson, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 119, no. 1, pp. 55-56, 1987.
- [4] Y. Kano and S. Akiyama, *Polymer*, vol.37, no.20, pp.4497-4503, 1996.
- [5] B. Song and Jürgen, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 184,v no. 1. pp. 64-76, 1996.
- [6] P. Zoller and D. J. Walsh, "Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers" Technomic publication, Pennsylvania, 1995.
- [7] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics" 6th Ed., McGraw-hill, Singapore, 2001.
- [8] J. Bicerano, "Prediction of Polymer Properties" 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
- [9] ชัยวัฒน์ สักคิฤฎ และ ปิณฑิตา บัวจันทร์, "การใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติของไทย" วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต, สาขาวิทยาศาสตร์เคมี, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2548.
- [10] นิกธ เกิดทองหลาง, "การประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม" วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี, บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2550.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นิกร เกิดทองกลาง
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 25 กันยายน 2523
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
ปีที่สำเร็จการศึกษา	2548

ผลงานทางวิชาการ

1. นิกร เกิดทองกลาง พงศ์ประภาส ปิยมโนชา อนุรักษ์ อุคมชัยพานิช และสุรัตน์ อารีรัตน์ “การประมาณค่าแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ผสม” วิศวกรรมลาดกระบัง, ปีที่ 24, ฉบับที่ 1., มีนาคม หน้า 1-6, 2550
2. Nikorn kerdtonglang, Pongprapaat Piyamanocha, and Surat Areerat “Measurement and Prediction of Surface Tension of Molten Polymer Blends” The 2nd International Conference on Advances in Petrochemical and Polymer, Bangkok, Thailand, June 25 – 28, 2007