

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 พอลิเมอร์เบลนด์

พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blend) คือ จากการนำพอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมกัน เกิดพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่อาจจะมีเนื้อเดียวหรือเนื้อผสม ทำให้มีสมบัติเหมาะกับการใช้งานลักษณะต่างๆ พอลิเมอร์เบลนด์มักจะมีชื่อเรียกอื่น เช่น พอลิเมอร์อัลลอยด์ (Polymer alloys) ปัจจุบันมีการผลิตพอลิเมอร์ในเชิงพาณิชย์จะมีการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ในปริมาณสูงมาก กล่าวคือประมาณ 40 % ของปริมาณพอลิเมอร์ทั้งหมด (Harper, 2006) วัตถุประสงค์ในการเบลนด์ เพื่อปรับปรุงสมบัติ โดยการนำสมบัติเด่นของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมาผสมผสานกันเพื่อให้เหมาะกับการใช้งานมากยิ่งขึ้น โดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ซึ่งมีความซับซ้อนมากกว่า และประหยัดต้นทุน

ปัจจัยหลักในการเบลนด์ คือ ความเข้ากันได้ (Compatibilisation) ซึ่งหมายถึง การผสมเข้ากันได้ในระดับโมเลกุลของพอลิเมอร์หรืออาจจะเป็นการเข้ากันได้บางส่วน ซึ่งจะทำให้เกิดการแยกเฟสแต่ก็มีศักยภาพในผลิตพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานได้ การเบลนด์ที่ไม่เข้ากันจะทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติดีกว่าพอลิเมอร์เดิมก่อนนำไปเบลนด์ ปัจจัยที่เกื้อหนุนให้เกิดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ คือ จลศาสตร์ของกระบวนการผสม อุณหภูมิของการผสม และการมีตัวทำละลายหรือสารเติมแต่งอื่นๆอยู่ในระบบ เป็นต้น

ระดับความเข้ากันได้ซึ่งสังเกตจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ มี 3 ลักษณะ คือ

1) พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (Miscible blend) พอลิเมอร์ที่ผสมเข้ากันได้ได้อย่างเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลเกิดเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่และมีสมบัติผสมผสานของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม โดยสมบัติต่างๆจะขึ้นกับอัตราส่วนการเบลนด์ ความเข้ากันได้ในลักษณะนี้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์สูง ในรูปแบบพันธะไฮโดรเจน หรือการเกิดผลึกร่วมกัน เป็นต้น ตัวอย่าง พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ เช่น พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิฟีนิลีนออกไซด์กับพอลิสไตรีน พอลิไวนิลคลอไรด์กับยางไนไตรล์ และ พอลิบิวทิลีนเทอเรพทาเลทกับพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลท ซึ่งพอลิเมอร์เบลนด์เหล่านี้แสดงค่าอุณหภูมิกลาสรานซีชัน ( $T_g$ ) เพียงค่าเดียว และมีสมบัติขึ้นกับอัตราส่วนของการเบลนด์

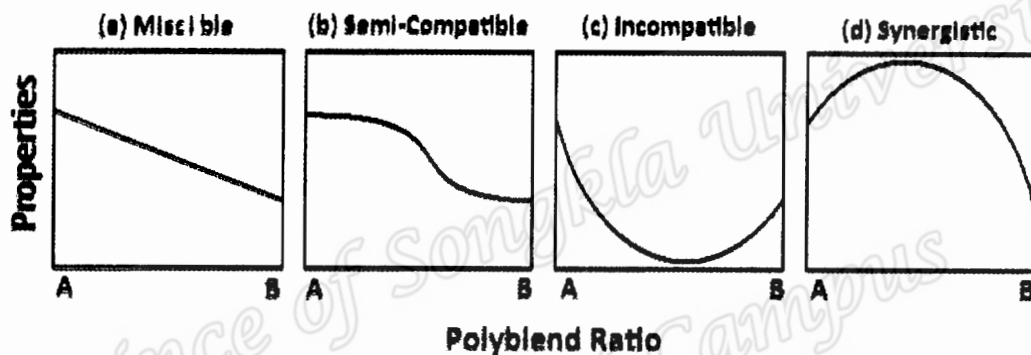
2) พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันได้บางส่วน (Partly compatible blend) เนื่องจากความแตกต่างทางด้านเคมีและฟิสิกส์ พอลิเมอร์จึงไม่เข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ แต่จะเกิดการการแยกเฟส โดยมีพอลิเมอร์ที่ใช้ในปริมาณมากกว่าเป็นเฟสต่อเนื่อง (Continuous matrix phase) และแสดงสมบัติเด่นกว่าพอลิเมอร์ที่มีปริมาณน้อยกว่าซึ่งเป็นเฟสกระจาย (Dispersed phase) ถ้าเฟสทั้งสองกระจายอย่างดีและมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันดี จะส่งผลให้สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ดีขึ้น แต่หากเฟสกระจายมีขนาดอนุภาคใหญ่และกระจายอย่างไม่สม่ำเสมอจะทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ไม่ดี

3) พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ (Incompatible blend) เป็นพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เข้ากัน ทำให้ได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติด้อย เนื่องจากเกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์แต่ละชนิดอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นผลมาจากการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสต่ำ สมบัติเชิงกลแย่ และทำให้ตัวทำละลายแพร่เข้าไปได้ง่าย เนื่องจากการมีช่องว่างหรือปริมาตรอิสระมาก

โดยทั่วไปสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ขึ้นกับปริมาณของพอลิเมอร์องค์ประกอบแต่ละชนิดและความเข้ากันได้ของการเบลนด์ ซึ่งเมื่อติดตามสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ ของพอลิเมอร์ A กับ B ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ มีความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติกับอัตราส่วนการเบลนด์ 4 ลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีความเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (รูปที่ 2.1(a)) มีสมบัติที่ผสมผสานของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบเริ่มต้น พอลิเมอร์เบลนด์รูปแบบนี้มักนิยมใช้ในงานที่ต้องการสมบัติร่วมจากคู่เบลนด์โดยไม่จำเป็นต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีราคาแพงเพียงชนิดเดียวเพื่อลดต้นทุน

หากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไม่สามารถเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์แต่มีการกระจายตัวได้ดีในระดับหนึ่งหรือเข้ากันได้บางส่วน (รูปที่ 2.1(b)) และมีแรงดึงดูดระหว่างเฟสระดับหนึ่ง จะได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติเด่นจากเฟสต่อเนื่องหรือเฟสหลักซึ่งเป็นองค์ประกอบที่มีปริมาณมากกว่า แต่เมื่อองค์ประกอบทั้งสองชนิดมีปริมาณเท่าหรือใกล้เคียงกันจะทำให้สมบัติเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนและเกิดการกลับเฟส ซึ่งส่งผลให้ได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเมอร์อีกชนิดที่เปลี่ยนเป็นเฟสหลัก พอลิเมอร์เบลนด์ลักษณะนี้มักพบในการเตรียมวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ ส่วนพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีความเข้ากันได้เล็กน้อยหรือไม่เข้ากัน (รูปที่ 2.1(c)) จะได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติด้อยกว่าพอลิเมอร์องค์ประกอบเริ่มต้น เนื่องจากบริเวณผิวประจัญของเฟสทั้งสองมีแรงยึดเหนี่ยวต่ำ ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์เกิดการขาดหรือถูกทำลายจากแรงได้ง่าย แต่พอลิเมอร์เบลนด์ประเภทนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์โดยการเติมเป็นส่วนประกอบในคอมพาวนด์ชนิดอื่นเพื่อลดความเหนียวหรือความเหนียว ซึ่งเป็นการปรับปรุงสมบัติการแปรรูป หรือเพื่อลดความแข็งแรง

ในบางกรณีพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้มีสมบัติที่เด่นกว่าพอลิเมอร์เริ่มต้น (รูปที่ 2.1(d)) กล่าวคือ เกิดการเสริมสมบัติ (Synergistic) ระหว่างพอลิเมอร์ที่เป็นคู่เบลนด์ ซึ่งจะได้พอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่มีสมบัติโดดเด่นเหนือพอลิเมอร์เดิม พอลิเมอร์ประเภทนี้มักพบในลักษณะของการเพิ่มความเหนียวทน (Toughness) และความทนทานต่อการกระแทก (Impact strength) ให้กับพอลิเมอร์หรือพลาสติกที่มีความแข็งแรงเปราะ โดยการเบลนด์พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง (ยาง) ให้เกิดเป็นอนุภาคกระจายตัวในเฟสพลาสติก เช่น การเตรียมพอลิสไตรีนทนการกระแทกสูง (High-impact Polystyrene) โคลิพอลิเมอร์ของอะครีโลไนไตรล์-บิวตะไดอิน-สไตรีน (ABS) พอลิโพรไพลีนทนการกระแทกสูง (High-impact Polypropylene) อีพอกซีเรซินเหนียวทนสูง (Toughened Epoxy resin) และไนลอนเหนียวทนสูง (Super-tough Nylon) เป็นต้น



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติกับอัตราส่วนการเบลนด์ของพอลิเมอร์เบลนด์ (Harper, 2006)

## 2.2 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

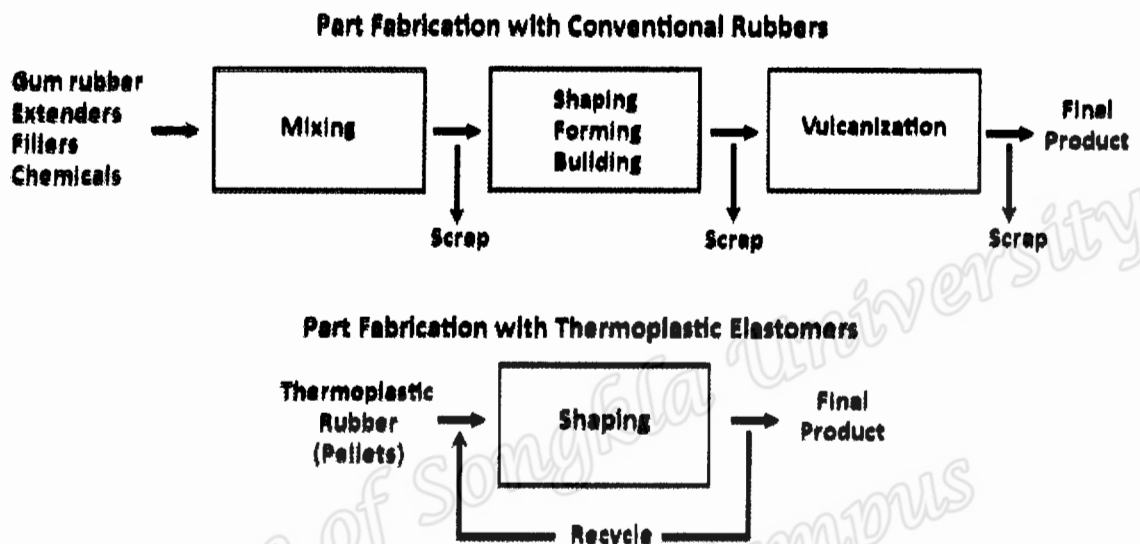
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ เป็นวัสดุคล้ายยางแต่สามารถแปรรูปและนำกลับมาใช้ใหม่ได้เหมือนเทอร์โมพลาสติก (ASTM D1566) นอกจากนี้เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถฉีดรูปได้มากแต่สามารถคืนรูปได้เร็ว กล่าวคือมีความสามารถในการยืดมากกว่า 100% และมีความสามารถในการคืนรูปในรูปแบบค่า Tension set น้อยกว่า 50% ดังนั้นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เป็นวัสดุที่มีสมบัติของยางและพลาสติกที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิใช้งาน

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ประกอบด้วยส่วนแข็ง (Hard domain) ซึ่งเป็นส่วนของพลาสติก และส่วนที่นิ่ม (Soft domain) ซึ่งเป็นส่วนของอิลาสโตเมอร์ โดยทั้งสองส่วนมีลักษณะแยกเฟส เฟสแข็งจะให้สมบัติด้านความแข็งแรง ส่วนนิ่มจะให้สมบัติความเป็นยาง เมื่อได้รับความร้อนเฟสแข็งเกิดการหลอมและไหลได้ง่าย เมื่อทำให้เย็นเฟสแข็งก็มีสภาพที่แข็งแรงอีกครั้ง ส่วนเฟสอิลาสโตเมอร์แสดงลักษณะด้านความยืดหยุ่น (Elasticity, flexibility)

เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการแปรรูปยางกับเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ พบว่าเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีข้อดีและข้อด้อย ดังนี้

#### ข้อดี

1) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีกระบวนการแปรรูปง่ายและมีขั้นตอนน้อยกว่าการแปรรูปยางดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 เปรียบเทียบกระบวนการแปรรูปยางกับการแปรรูปเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Harper, 2006)

2) ใช้เวลาในการแปรรูปเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์น้อยกว่ายาง เนื่องจากไม่มีขั้นตอนการบดผสมและการวัลคาไนเซชัน

3) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีส่วนประกอบในคอมพาวนด์น้อยกว่ายาง โดยไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีหลายชนิด เช่น สารวัลคาไนซ์ สารตัวเร่ง และสารกระตุ้น เป็นต้น

4) เศษเหลือทิ้ง (Scraps) จากกระบวนการแปรรูปเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช้งานแล้วหรือชำรุด สามารถนำไปขึ้นรูปใหม่ได้ โดยสมบัติไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ส่วนเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ยางไม่สามารถนำมาแปรรูปใหม่ได้ ดังนั้นการใช้เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จึงช่วยลดต้นทุนและรักษาสิ่งแวดล้อม

5) ผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถควบคุมให้ได้ความเสถียรของรูปทรงที่แน่นอนกว่ายาง

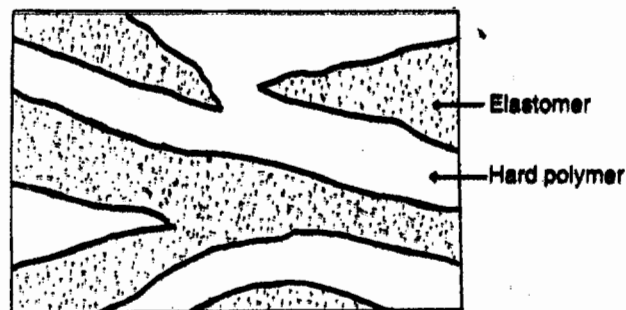
6) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถขึ้นรูปได้ด้วยเครื่องมือทางเทอร์โมพลาสติกที่มีรูปแบบหลากหลายและสะดวกรวดเร็ว

### ข้อเสีย

- 1) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เป็นวัสดุชนิดใหม่ในตลาด ผู้แปรรูปร่างเดิมจึงต้องเรียนรู้เทคนิคและเครื่องมือแปรรูปใหม่ นอกจากนั้นต้องเพิ่มการลงทุนเพื่อจัดซื้อเครื่องมือแปรรูปทางเทอร์โมพลาสติก
- 2) ก่อนนำเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มาใช้งานต้องอบแห้ง โดยทั่วไปการแปรรูปร่างไม่ต้องผ่านขั้นตอนนี้
- 3) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีอุณหภูมิอ่อนตัวขึ้นอยู่กับชนิดของเทอร์โมพลาสติก ซึ่งมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์เสียรูปทรงที่อุณหภูมิสูง

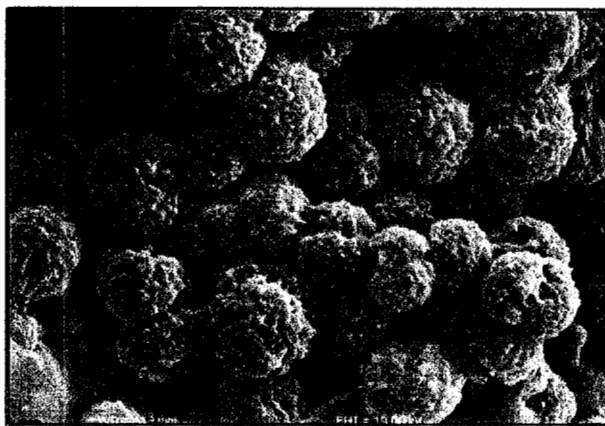
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ชนิดนี้เตรียมจากการเบลนด์ยางและพลาสติก แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ การเบลนด์แบบปกติ (Simple blend) และการเบลนด์ที่ผสมสารวัลคาไนซ์เพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ในระหว่างกระบวนการผสม (Dynamic vulcanization) ซึ่งมักเรียกวัดุดกลุ่มนี้ว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic Vulcanizate, TPV) หรือไดนามิกส์วัลคาไนซ์ (Dynamic Vulcanizate, DV) ซึ่งผลผลิตที่ได้จะมีความแตกต่างกับการเบลนด์แบบปกติ คือเฟสของอิลาสโตเมอร์จะเกิดการเชื่อมโยง และกระจายอยู่ในเฟสพลาสติกซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่องภายใต้แรงเฉือนสูงและอุณหภูมิที่เหมาะสม

การเบลนด์แบบปกติเป็นการเบลนด์พลาสติกกับยางในสภาวะที่มีอุณหภูมิเพียงพอแก่การหลอมพลาสติกและมีแรงเฉือนสูง โดยการบังคับสัณฐานวิทยาของการเบลนด์เป็นแบบเฟสร่วม (Co-continuous phase morphology) ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้จะมีความแข็งแรงของพลาสติก และมีความยืดหยุ่นจากยางที่ไม่เชื่อมโยง ดังสัณฐานวิทยาที่แสดงในรูปที่ 2.3



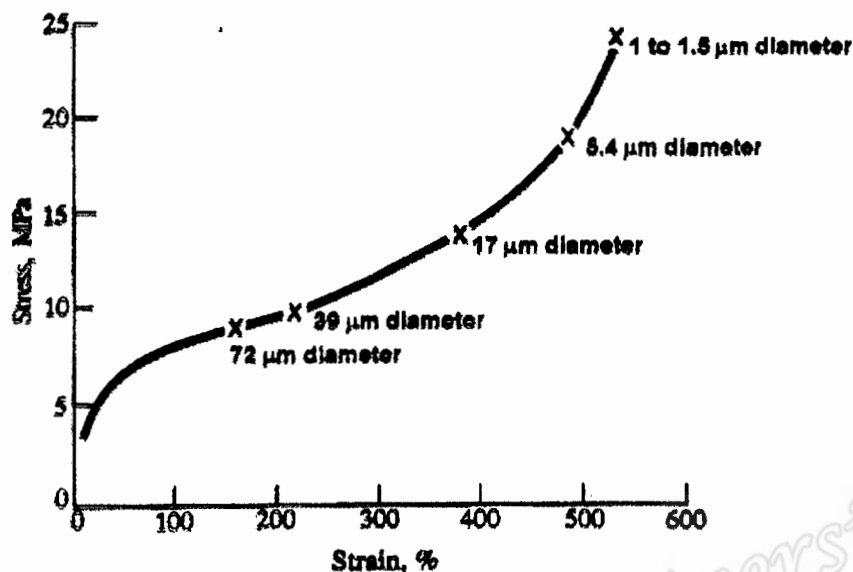
รูปที่ 2.3 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Holden, 2000)

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยกระบวนการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ส่งผลให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ขึ้นในระหว่างการผสมแล้วก็กระจายตัวในเฟสต่อเนื่องของพลาสติก ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 สัณฐานวิทยาของการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ (Nakason *et al*, 2006d)

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ทำการบดผสมยางและพลาสติกภายใต้แรงเฉือนที่สูง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งวิธีแบบเบซโดยใช้เครื่องผสมแบบปิดและแบบต่อเนื่อง โดยการใช้เครื่องเอ็กซ์ทรูดแบบสกรูคู่ ที่อุณหภูมิสูงที่สามารถหลอมเทอร์โมพลาสติกได้ การวัลคาไนซ์เกิดขึ้นในระหว่างการบดผสม ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ความหนืดระหว่างเฟสอีลาสโตเมอร์กับเฟสพลาสติกต่างกัน ทำให้เฟสอีลาสโตเมอร์เกิดการฉีกขาดและกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ ในเฟสพลาสติก ให้แรงเฉือนจนกระทั่งเกิดการวัลคาไนซ์ที่สมบูรณ์ เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคยางรวมตัวเป็นก้อน อนุภาคขนาดเล็กที่กระจายตัวในเฟสพลาสติกทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ คือ สมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการฉีก ความทนทานต่อน้ำมัน สมบัติด้านการคืนตัว ความสามารถในการใช้งานที่อุณหภูมิสูง และความแข็งแรงขณะหลอม ดังความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืด แสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งพบว่าขนาดอนุภาคขนาดเล็กจะช่วยปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืดขาดสูงขึ้น



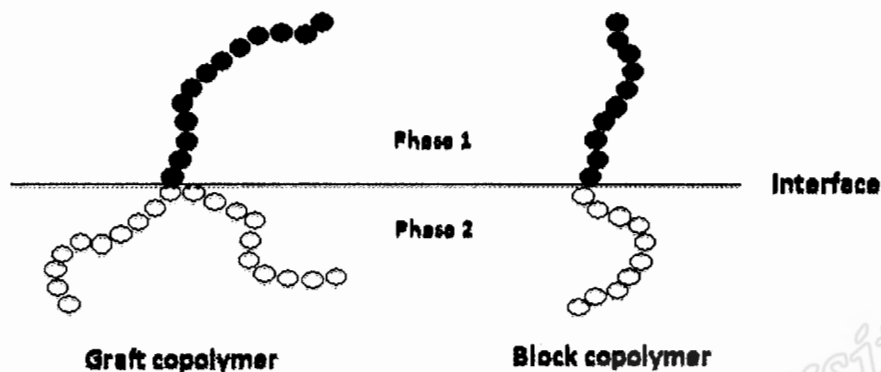
รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยางอีพดีเอ็มกับพอลิโพรพิลีน (Holden, 2000)

### 2.3 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Blend compatibilizer)

โดยทั่วไปการเบลนด์พลาสติกกับอีลาสโตเมอร์มักจะเข้ากัน เนื่องจากความแตกต่างของสมบัติทางเคมีของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์จึงทำให้เกิดการแยกเฟส ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลด้อยลง ดังนั้นการวิจัยพัฒนาการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้จึงมีความสำคัญ เช่น การดัดแปลงโมเลกุลพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เข้ากันได้กับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ทำให้เกิด “รีแอ็กทีฟเบลนด์” เพื่อปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ให้ดีขึ้น

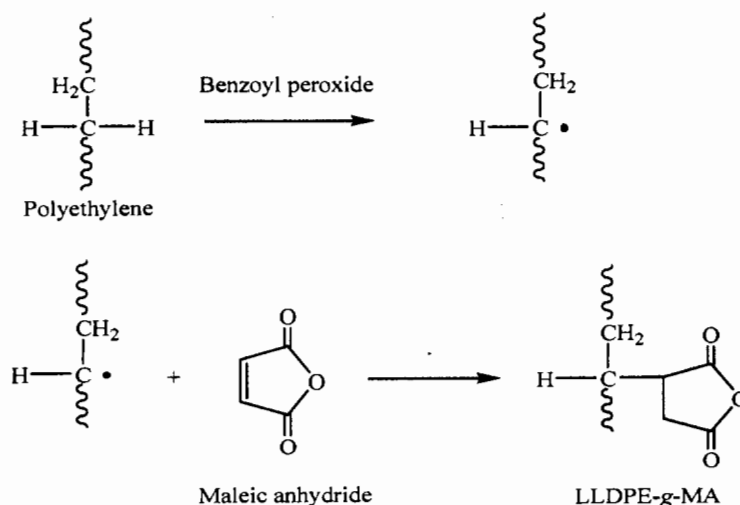
สารเพิ่มความเข้ากันได้ หมายถึง สารเคมีที่ผสมลงในพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้โดยให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟส ซึ่งทำหน้าที่คล้ายสารลดแรงตึงผิว โดยทั่วไปโครงสร้างโมเลกุลของสารเพิ่มความเข้ากันได้ประกอบด้วยส่วนประกอบทางเคมีคล้ายกับพอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์เข้าด้วยกัน ซึ่งสามารถเตรียมได้หลายวิธี คือ การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์แบบบล็อกและแบบกราฟต์ และการดัดแปลงโมเลกุลของพอลิเมอร์ให้มีสภาพทางเคมีที่เข้ากันได้กับพอลิเมอร์อีกชนิด เป็นต้น สารเพิ่มความเข้ากันได้จะทำหน้าที่เป็นตัวประสานที่ผิวประจัญของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดที่นำมาเบลนด์ ซึ่งในกรณีที่เป็นโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์และบล็อก มีลักษณะแสดงในรูปที่ 2.6 จะเห็นว่าโคพอลิเมอร์มีส่วนของโครงสร้างที่มีธรรมชาติทางเคมีเหมือนกันกับพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์ เช่น กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) สามารถใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท

(NR/PMMA) (Oommen and Thomas, 1997) หรือการใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของมาลิกแอนไฮไดรด์บน โมเลกุลของยางอีพีดีเอ็ม (EPDM-g-MA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเบลนด์ยางอีพีดีเอ็มกับ ไนลอน (EPDM/nylon) (Huang *et al.*, 2002) เป็นต้น



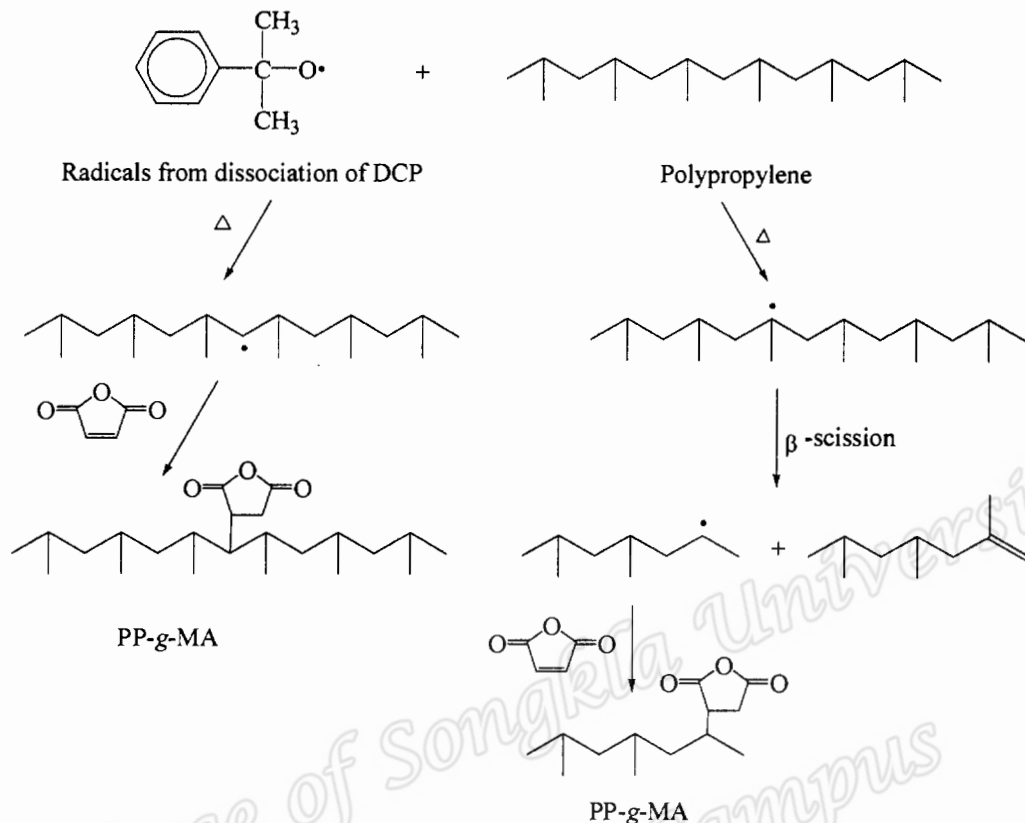
รูปที่ 2.6 แสดงการทำหน้าเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์และบล็อก (Bonner and Hope, 1993)

กราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิโอลิฟินด์กับมาลิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่างกว้างขวาง เตรียมได้ทั้งในสภาวะหลอมและสภาวะสารละลาย การเตรียมในสภาวะสารละลาย ทำโดยละลายพอลิโอลิฟินด์ในตัวทำละลายที่อุณหภูมิสูง แล้วเติมมาลิกแอนไฮไดรด์กับตัวริเริ่มปฏิกิริยา นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาทำให้บริสุทธิ์ การเตรียมในสภาวะหลอม ทำโดยผสมพอลิเมอร์ มาลิกแอนไฮไดรด์และสารริเริ่มปฏิกิริยาเข้าด้วยกันในเครื่องผสมที่อุณหภูมิสูง ตัวอย่างกลไกการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บน โมเลกุล LLDPE (Moly *et al.*, 2002) และ PP (Nakason *et al.*, 2006c) ในสภาวะหลอม แสดงดังรูปที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ



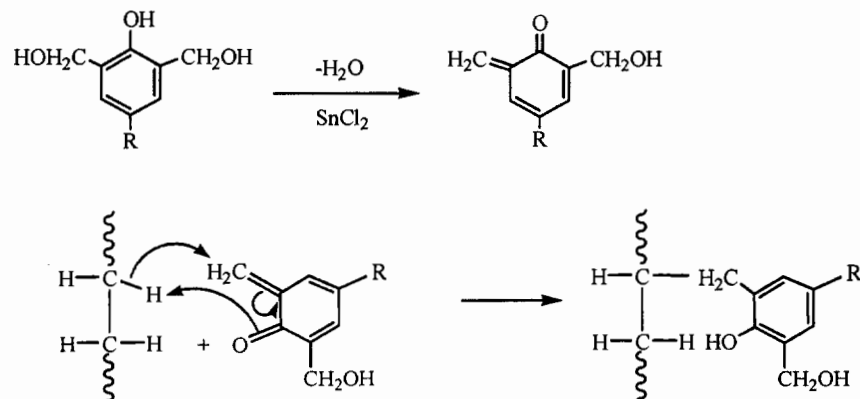
รูปที่ 2.7 กลไกการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บน โมเลกุลของ LLDPE (Moly *et al.*, 2002)



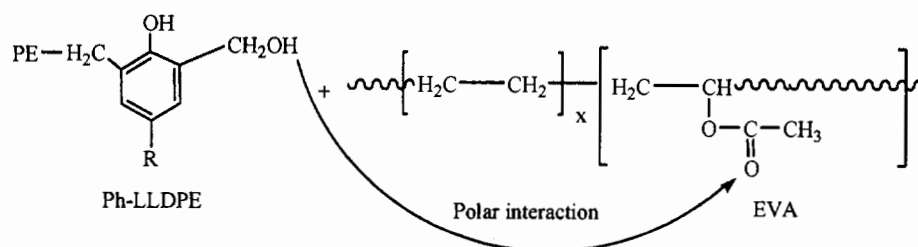


รูปที่ 2.8 กลไกการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลของพอลิโพรพิลีน (Nakason *et al.*, 2006c)

ฟีนอลิกเรซินสามารถนำมาใช้ในการตัดแปลงโมเลกุลของพอลิโอเลฟินส์ เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่น การใช้ไดเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน กลไกการตัดแปลงโมเลกุล LLDPE ด้วยไดเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน (Ph-LLDPE) และการใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้การเบลนด์ LLDPE/EVA แสดงดังรูปที่ 2.9 และ 2.10



รูปที่ 2.9 การตัดแปลงโมเลกุล LLDPE ด้วย Ph-LLDPE (Moly *et al.*, 2002)

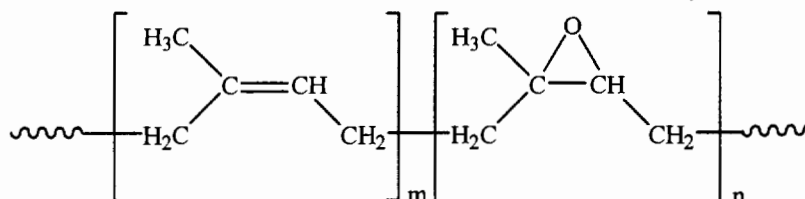


รูปที่ 2.10 การเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง LLDPE/EVA ด้วย Ph-LLDPE (Moly *et al.*, 2002)

#### 2.4 ยางธรรมชาติอิพอกไซค์

ยางธรรมชาติอิพอกไซค์เตรียมจากการดัดแปลง โมเลกุลของยางธรรมชาติโดยปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน ทำให้เกิดวงแหวนอิพอกไซค์หรือวงแหวนออกซิเรนตรงตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งเพิ่มสมบัติความต้านทานต่อน้ำมันและความต้านทานต่อการซึมผ่านของก๊าซ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้กว้างขวางขึ้น โดยพบว่ายางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซค์ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR-50) สามารถทนทานต่อน้ำมันและต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศได้เทียบเท่ากับยางสังเคราะห์บางชนิด เช่น ยางคลอโรพรีน ยางไนไตรล์ และยางบิวไทล์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ยังสามารถเกิดการจัดเรียงตัวขณะดึงยึดเป็นผลึกได้เช่นเดียวกับยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปลง โมเลกุล ทำให้ยางธรรมชาติอิพอกไซค์มีความต้านทานต่อแรงดึงและทนทานต่อการฉีกขาดได้ดี

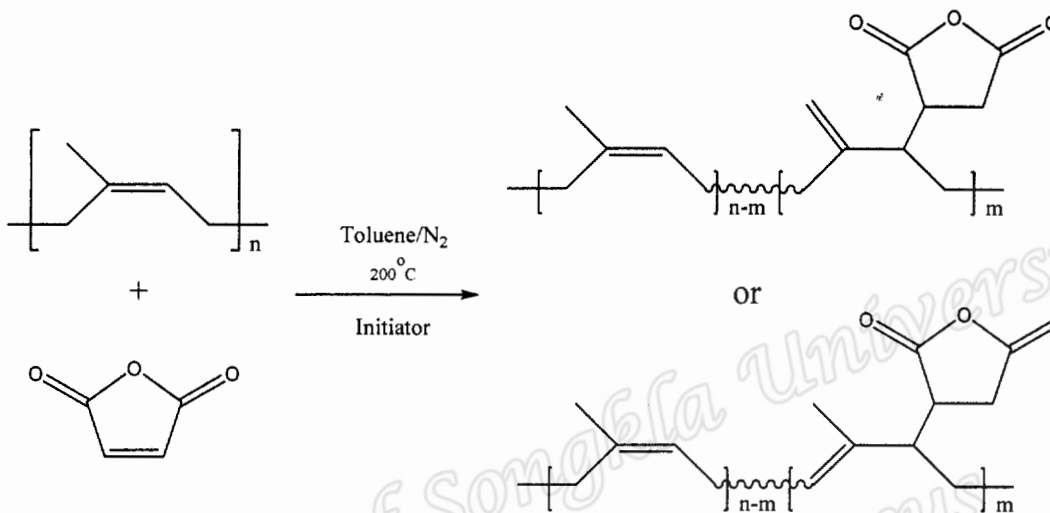
การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซค์จากปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันสามารถทำได้หลายวิธี คือ โดยปฏิกิริยากับกรดเปอร์เบนโซอิก กรดเปอร์ฟาทาลิกหรือ กรดเปอร์อะซิติกในสถานะสารละลาย นอกจากนี้สามารถใช้กรดเปอร์ออกซีหรือเปอร์เอซิด ได้แก่ เปอร์อะซิติกหรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งในการเตรียมเตรียมเปอร์เอซิดก่อนหรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์เอซิดในขณะที่ทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน (*In-situ epoxidation*) ได้ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีโครงสร้าง โมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพอกไซค์

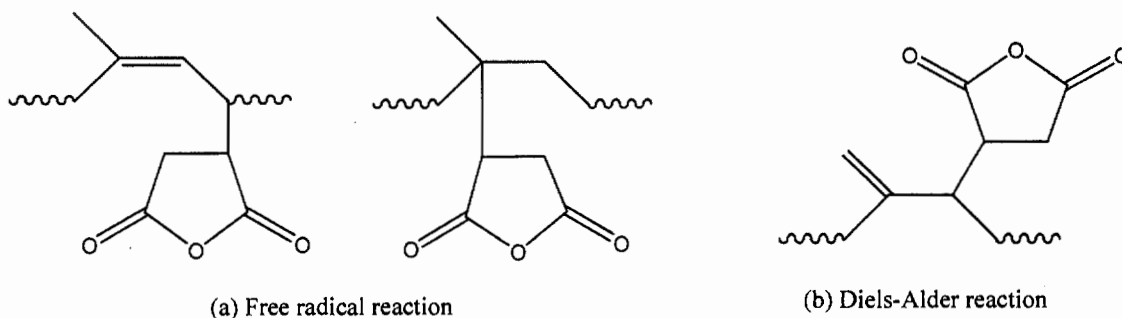
## 2.5 ยางธรรมชาติมาลีเอต

ยางธรรมชาติมาลีเอตเตรียมจากปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซพรีนของมาลีอิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติในสถานะสารละลายหรือสถานะหลอม Derouet *et al.* (1990) และ Phinyocheep (1995) เตรียมยางธรรมชาติมาลีเอตในสถานะสารละลาย ได้เสนอปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาการกราฟต์มาลีอิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ (Derouet *et al.*, 1990 และ Phinyocheep, 1995)

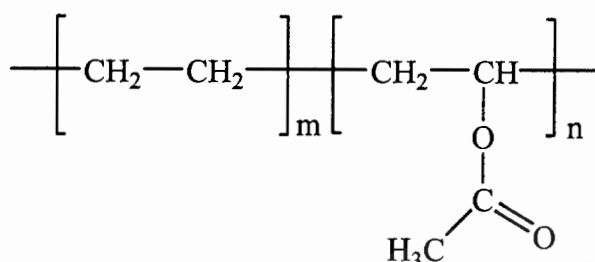
Nakason *et al.* (2006f) เตรียมยางธรรมชาติมาลีเอตในสถานะหลอมด้วยเครื่องผสมแบบปิดภายใต้สภาวะความร้อนและแรงเฉือนสูง (อุณหภูมิ 135°C และความเร็วโรเตอร์ 60 rpm) และเสนอโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติมาลีเอต ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติมาลีเอตที่เกิดจากกลไก 2 แบบคือ (a) ปฏิกิริยาเกิดผ่านอนุมูลอิสระ และ (b) ปฏิกิริยาการแทนที่แบบ Diels-Alder (Nakason *et al.*, 2006f)

## 2.6 โคลิเมอร์ของเอทิลีนกับไวนิลอะซิเตท (EVA)

EVA เป็นพอลิเมอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสายไฟฟ้าและเคเบิล เนื่องจากมีสมบัติเป็นฉนวนที่ดีและต้านทานการติดไฟได้ดี EVA มีสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.14 ในช่วงแรกผลิต EVA ที่มีพอลิไวนิลอะซิเตทปริมาณต่ำเท่านั้น จนกระทั่งปี 1950 ได้สังเคราะห์ EVA ที่มีปริมาณพอลิไวนิลอะซิเตทหลายระดับทำให้การใช้งานของ EVA มีความหลากหลายและเป็นวัสดุที่มีคุณค่าเป็นที่นิยมจนถึงปัจจุบัน

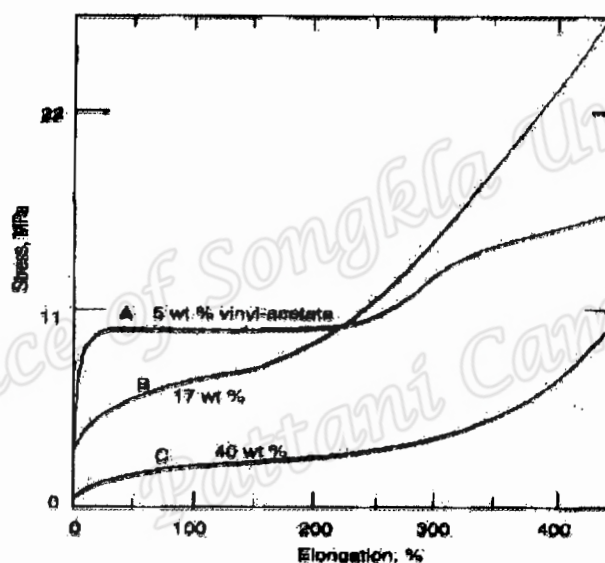


รูปที่ 2.14 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของโคลิเมอร์ของเอทิลีนกับไวนิลอะซิเตท

EVA สังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของ เอทิลีนกับไวนิลอะซิเตท โดยกลไกแบบอนุมูลอิสระที่สามารถเตรียมได้หลายวิธี ได้แก่ แบบบัลค์ แบบสารละลาย และแบบอิมัลชัน การทำปฏิกิริยาแบบบัลค์เป็นวิธีที่นิยมและสามารถ EVA ที่มีพอลิไวนิลอะซิเตทได้ถึง 50 % โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ EVA ใช้ความดันสูง (1,000 – 3,000 bar) และเกิดปฏิกิริยาแบบคายความร้อน จึงต้องควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 150 – 250°C โครงสร้างโมเลกุลของ EVA ประกอบด้วยส่วนของพอลิเอทิลีนซึ่งเป็นส่วนที่สามารถเกิดผลึกได้ ดังนั้น โมดูลัสและความแข็งแรงจึงมีอิทธิพลมาเฟสนี้ การเพิ่มปริมาณพอลิไวนิลอะซิเตททำให้ปริมาณผลึกของ EVA ลดลงเนื่องจากพอลิไวนิลอะซิเตทเป็นพอลิเมอร์อสัณฐานที่ไม่เกิดผลึก ทำให้อุณหภูมิการหลอมผลึกของ EVA ลดลงตามการเพิ่มปริมาณพอลิไวนิลอะซิเตท ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และกราฟความเค้นกับความเครียดของ EVA ดังแสดงในรูปที่ 2.15 จะเห็นว่าโมดูลัสลดลงตามการเพิ่มปริมาณพอลิไวนิลอะซิเตท และจากรูปที่ 2.15 พบว่าเมื่อดึงยืด EVA ที่มีพอลิไวนิลอะซิเตทปริมาณต่ำๆ (2 - 5 wt %) วัสดุจะเกิดการครากคล้ายกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ เนื่องจาก EVA ยังมีปริมาณผลึกสูงในส่วนของพอลิเอทิลีน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณพอลิไวนิลอะซิเตทสูงขึ้นทำให้ไม่เกิดพฤติกรรมการคราก กล่าวคือ EVA มีพฤติกรรมคล้ายวัสดุประเภทยางมากขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าถ้าให้ความเครียดเกินกว่า 100 % ทำให้ EVA กลับคืนรูปได้น้อยกว่ายางมาก EVA ที่มีพอลิไวนิลอะซิเตทปริมาณ 17-18 % โดยน้ำหนัก มีสมบัติด้านความเหนียวทน (Toughness) สูงมาก

ตารางที่ 2.1 อุณหภูมิการหลอมผลึกและมอดูลัสจากการยืดของ EVA ที่ปริมาณพอลิไวนิลอะซิเตท ระดับต่างๆ (Handerson, 1993)

VA Content (wt %)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tensile modulus (MPa)
7.5	103	160
12	97	105
18	88	60
28	70	20



รูปที่ 2.15 ความเค้น-ความเครียดของ EVA ที่ปริมาณ พอลิไวนิลอะซิเตทระดับต่างๆ (Handerson, 1993)

การมีสภาพขั้วเพิ่มขึ้นในโครงสร้างของ EVA ส่งผลให้สมบัติบางประการด้อยลง ได้แก่ ความต้านทานต่อการซึมผ่านของสารโมเลกุลเล็ก (เช่น ก๊าซและไอน้ำ) ความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพจากความร้อน และความต้านทานต่อสารเคมี (เช่น กรด ด่าง แอลกอฮอล์ ไขมัน น้ำมัน และสารซักฟอก) แต่สมบัติบางประการของ EVA เพิ่มขึ้น ได้แก่ ความทนทานต่อการกระแทก ความสามารถในการตีประสาน และความสามารถในการนำไฟฟ้า

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การวิจัยการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ชนิดที่เตรียมจากการเบลนด้อีลาสโตเมอร์กับเทอร์โมพลาสติก นิยมใช้ยางสังเคราะห์เบลนดกับเทอร์โมพลาสติกเช่น จาก Polypropylene (PP)/Nitrile rubber

(NBR) (George, *et al.*, 1995a, 1995b, 1999 และ 2000c), High-density polyethylene (HDPE)/NBR (George, *et al.*, 2000a, 200b), Nylon-6/NBR (Kumar, *et al.*, 1996, 2003 และ Mehrabzadeh and Delfan, 2000), Poly(ethylene terephthalate), PET]/NBR (Papke and Karger-Kocsis, 2001), [Poly(oxyethylene), POM]/NBR (Zhang, *et al.*, 2000), [Poly(vinylidene fluoride), PVDF]/NBR (Coran, 1978) PP/Ethylene Propylene Diene monomer (EPDM) (Coran, *et al.*, 1978a, Han *et al.*, 1998, Yang *et al.*, 1998, Katbab, *et al.*, 2000, Ramanujam, *et al.*, 2000, Wang and Chang, 2000, Lesser and Jones, 2000, Lopez-Manchado, *et al.*, 2001 และ Gohapey, *et al.*, 2001), PET/EPDM และ PET/Ethylene Propylene Rubber (EPR) (Papke and Karger-Kocsis, 2001), Nylon-6/EPR (Okada *et al.*, 1999 และ 2001), Poly(butylene terephthalate), PBT]/Acrylate Rubber (ACM) (Jha and Bhowmick, 2000) และ Nylon-6/ACM (Jha, *et al.*, 1999) เป็นต้น

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกยางธรรมชาติ (TPNR) ไม่เป็นที่แพร่หลายดังการเตรียม TPE จากยางสังเคราะห์แต่ก็มีการวิจัยโดยใช้ยางธรรมชาติเบลนด์กับเทอร์โมพลาสติกชนิดต่างๆ เช่น โพลีโพรพิลีน (Elliott, 1982, Coran, 1987, และ Azhari, *et al.*, 1998), โพลีสไตรีน (Coran, 1987 และ Asaletha, *et al.*, 1999) โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (Elliott, 1982 และ Coran, 1987), เอทิลีนไวนิลอะซิเตท (EVA) (Banyopadhyay *et al.*, 1999), อะคริโลไนไตรล์-บิวตาไดอีน-สไตรีน เทอร์พอลิเมอร์ (ABS), สไตรีน-อะคริโลไนไตรน์ (SAN), โพลีเอไมด์ (PA) และ โพลีคาร์บอเนต (PC) (Coran, 1987) เป็นต้น นอกจากนี้การใช้วิธีการเบลนด์แล้วยังมีรายงานการวิจัยว่าสามารถเตรียม TPNR จากการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับโพลีสไตรีน (NR-g-PS) หลังจากทำการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ ปรากฏว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น TPNR (Xavier, *et al.*, 2001).