ผลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ต่อสมบัติของฟิล์มและการยึดติดของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

Effect of Epoxidized Natural Rubber on Film and Adhesive Properties of Polyvinyl Alcohol

วรเวทย์ กาญจนานันท์

Voaraweth Kanjanarnun

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science in Packaging Technology
Prince of Songkla University
2555

ชื่อวิทยานิพนธ์	ผลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ต่อสมบัติของฟิล์มและการยึดติดของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
ผู้เขียน	นาย วรเวทย์ กาญจนานันท์
สาขาวิชา	เทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธรรมนูญ โปรดปราน)

คณะกรรมการสอบ

....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรัญญู ศรีเดช)

....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธรรมนูญ โปรดปราน)

....กรรมการ

(ดร.พีริยาธร สุวรรณมาลา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์

....

(ศาสตราจารย์ ดร.อมรรัตน์ พงศ์ดารา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ ผลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ต่อสมบัติของฟิล์มและการยึดติดของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
ผู้เขียน นาย วรเวทย์ กาญจนานันท์
สาขาวิชา เทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์
ปีการศึกษา 2554

บทคัดย่อ

จากการศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ (ENR) ชนิดต่างๆ (ENR-12, ENR-27 และ ENR-42) ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน (PVA/ENR = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) ต่อสมบัติของ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ชนิดต่างๆ (PVA-BF17, PVA-BP17 และ PVA-BF26) พบว่าการผสมยาง ENR ในปริมาณร้อยละ 10 – 30 ให้สมบัติของฟิล์มดีขึ้น (ความต้านทานแรงดึง และระยะยืดเมื่อขาดสูงขึ้น) และสมบัติการยึดติดดีขึ้น (ความแข็งแรงของการยึดติดและระยะยืดของการยึดติดสูงขึ้น) โดยเฉพาะพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR-12 ในอัตราส่วนผสม 80/20 ให้สมบัติการยึดติดดีที่สุด (ความแข็งแรงของการยึดติดเท่ากับ 2.77±0.15 นิวตันต่อตารางมิลลิเมตร, ระยะยืดสูงสุดเท่ากับ 2.45±0.35 มิลลิเมตร) และให้ฟิล์มที่มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด (ความต้านทานแรงดึง เท่ากับ 105.45±1.45 เมกะปาสคาล, ร้อยละการยืดตัวเมื่อขาดเท่ากับ 137.34±1.84) เมื่อเปรียบเทียบกับ PVA ที่ไม่เติม ENR

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิการติดประกบ (อุณหภูมิห้อง และ 50 องศาเซลเซียส) ต่อการพัฒนาความแข็งแรงของการยึดติดไม้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR12 (80/20) พบว่า การติดประกบที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ให้ค่าความแข็งแรงของการยึดติดสูงสุดที่ระยะเวลาการติดประกบภายใน 24 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR12 (80/20) กับกาวทางการค้าชนิดต่างๆ พบว่า พอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความแข็งแรงของการยึดติดใกล้เคียงกับกาวยางทางการค้า (Scotch®) แต่ต่ำกว่ากาวลาเท็กซ์ (TOA®) และกาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (Aswood®) และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) กับฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความต้านทานแรงดึงใกล้เคียงกับฟิล์ม LDPE และฟิล์ม PP แต่มีค่าต่ำกว่าฟิล์มลามิเนต Nylon/LLDPE และ PET/LDPE นอกจากนี้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความต้านทานต่อการซึมผ่านไอน้ำและการละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วเพิ่มขึ้น จึงทำให้ฟิล์มผสม

ดังกล่าวมีความคงตัวระหว่างการเก็บรักษาและใช้งานที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์สูงได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PVA ที่ไม่เติม ENR (PVA-BF26)

ดังนั้นการเติมยาง ENR ชนิดและปริมาณที่เหมาะสมใน PVA สามารถปรับปรุงสมบัติการยึดติดและสมบัติของฟิล์มตลอดจนความคงตัวของฟิล์ม PVA ได้ อันเป็นผลมาจากความเข้ากันได้ของโมเลกุล PVA และ ENR ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาที่ดีระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์, พอลิไวนิลแอลกอฮอล์, พอลิเมอร์ผสม, สมบัติการยึดติด, ฟิล์ม

Thesis Title Effect of Epoxidized Natural Rubber on Film and Adhesive Properties of Polyvinyl Alcohol

Author Mr. Voaraweth Kanjanarnun

Major program Packaging Technology

Academic Year 2011

ABSTRACT

Effect of epoxidized natural rubber (ENR) (ENR-12, ENR-27 and ENR-42) incorporated in polyvinyl alcohol (PVA) at various ratios (PVA/ENR = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 and 0/100) on adhesive and film properties of different PVA (BF-17, BP-17 and BF-26) was investigated. Incorporation of ENR at 10-30% could improve the film mechanical properties (i.e., increased tensile strength and elongation at break) and adhesion properties (i.e., increased adhesive shear strength and elongation) of the PVA. In particular, PVA/ENR blend prepared from PVA-BF26 and ENR-12 at PVA/ENR ratio of 80/20 exhibited the best adhesive properties (adhesive shear strength = 2.77± 0.15 N/mm^2 and breaking elongation = 2.45± 0.35 mm). This blend also showed the greatest improvement of mechanical properties of the resulting film (tensile strength = 105.45±1.45 MPa and elongation at break = 137.34 ± 1.84%), compared to the PVA without ENR incorporation.

The evolution of adhesive strength as a function of applied time of selected PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend was measured at different applied temperatures (room temperatures (RT) and 50 °C). The maximum adhesive strength was developed within 24 and 12 hours at applied temperature of RT and 50 °C, respectively. Moreover, adhesive property of PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend was also compared to that of different commercial glues. The PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend showed similar adhesive strength to that of the commercial solvent-based rubber adhesive (Scotch®) but lower than that of the commercial latex adhesive (TOA®) and urea-formaldehyde adhesive. The properties of PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend film and different commercial plastic films were comparatively investigated. Film from PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend exhibited similar tensile strength compared to that of LDPE and PP

films, but lower than that of Nylon/LLDPE and PET/LDPE laminated films. In addition, the PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend film had higher water vapor barrier and polar-solvent resistance, compared to the PVA-BF26 without ENR incorporation, which resulted in increasing the stability during storage and application at high relative humidity condition of the PVA/ENR blend film.

Therefore, incorporation of ENR with appropriate type and amount in PVA could improve the adhesive property and film properties as well as the stability of PVA. This was mostly contributable to good compatibility of PVA and ENR molecules, resulted from intermolecular interactions of both polymers.

Keywords : Epoxidized natural rubber ,Polyvinyl alcohol, Polymer blend, Adhesive property, Film

สารบัญ

สารบัญ(ต่อ)

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

LIST OF TABLES

Table **Page**

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

LIST OF FIGURES (Cont.)

Figure **Page**

LIST OF FIGURES (Cont.)

Figure **Page**

LIST OF FIGURES (Cont.)

บทที่ 1
บทนำ

บทนำต้นเรื่อง

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol: PVA) เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่สามารถละลายน้ำได้ ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี มีสมบัติการเกิดฟิล์มและการยึดติด (adhesion)ได้ดี มีความยืดหยุ่น ทนต่อแรงดึงได้ดี และมีความต้านทานต่อการซึมผ่านของออกซิเจนที่ดี (Schellekens and Bastiaansen, 1991) จึงนิยมนำ PVA มาผลิตเป็นแผ่นฟิล์มห่อหุ้มอาหารและกาวหรือสารยึดติดกระดาษและไม้ PVA สามารถเกิดผลึกได้และมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลสูง ทำให้ฟิล์มหรือกาวจาก PVA เมื่อแห้งมีลักษณะค่อนข้างแข็งเปราะ นอกจากนี้ PVA มีความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของน้ำและความชื้นต่ำเนื่องจากเป็นโมเลกุลที่มีขั้วทำให้เมื่อนำไปใช้งานในรูปของฟิล์มหรือกาวในสภาวะที่มีความชื้นสัมพัทธ์สูงๆอาจทำให้เกิดปัญหาการบวมพองและหลุดล่อนได้

ดังนั้นการเติมพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความยืดหยุ่นสูงและมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ต่ำกว่าเข้าไปผสมกับ PVA อาจทำให้ PVA มีสมบัติการใช้งานได้ดีขึ้น ซึ่งยางธรรมชาติ (Natural rubber: NR) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจาก PVA เป็นโมเลกุลที่มีสภาพขั้วสูงในขณะที่ยางธรรมชาติเป็นโมเลกุลที่มีสภาพขั้วต่ำ ดังนั้นการผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวเข้าด้วยกันอาจทำให้ไม่สามารถเข้ากันได้และทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมไม่ดี จึงจำเป็นต้องมีการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติก่อนนำมาใช้ ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber: ENR) เป็นยางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรทำให้มีหมู่อิพอกซี (Epoxy group) อยู่ในโครงสร้างยางธรรมชาติ สภาพขั้วของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ขึ้นอยู่กับปริมาณหมู่อิพ็อกซีในยางธรรมชาติอิพอกไซด์ ดังนั้นการใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกซีแตกต่างกันผสมใน PVA ในสัดส่วนต่างๆอาจมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และยางธรรมชาติอิพอกไซด์ด้วย ซึ่งการนำยางธรรมชาติอิพอกไซด์มาผสมกับ PVA น่าจะทำ

ให้ PVA มีสมบัติความยืดหยุ่นรวมทั้งการป้องกันการซึมผ่านหรือความต้านทานต่อการดูดซับน้ำความชื้นดีขึ้นด้วย

การตรวจเอกสาร

1. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์

พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol: PVA) เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีความสามารถละลายน้ำได้ที่มีการผลิตมาก (Ramaraj, 2007 อ้างโดย Chen et al., 2008) เป็นเทอร์โมพลาสติกประเภทพอลิโอเลฟินที่มีสมบัติพิเศษคือ สามารถย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ด้วยวิธีชีวภาพโดยแบคทีเรียในดิน เช่น *Pseudomonads* (Lenz, 1993 อ้างโดย Chen et al., 2008) จึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีสมบัติการเกิดฟิล์มได้ดี ติดไฟได้คล้ายกระดาษ นอกจากนี้ยังสามารถละลายในน้ำ มีสมบัติการยึดติดและทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีมาก และยังต้านทานการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนได้ดี สามารถใช้ในงานด้านสิ่งทอ กระดาษ กาวและสารยึดติด และเป็นสารเพิ่มความคงตัวของระบบแขวนลอย เป็นต้น (Skeist, 1990) พอลิเมอร์ชนิดนี้มีลักษณะเป็นผงสีขาวจนถึงครีม นิยมเตรียม PVA จากปฏิกิริยาการดัดแปรโมเลกุลของพอลิไวนิลอะซีเทต (Polyvinyl acetate: PVAc)ในภาวะกรดหรือเบส แต่ตัวเร่งโดยเบสแก่เกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่า (รูปที่ 1) ในทางปฏิบัติโดยทั่วไปจะละลายพอลิไวนิลอะซิเตตในแอลกอฮอล์ แล้วเติมตัวเร่ง และให้ความร้อน PVA ที่เกิดขึ้นจะตกตะกอนออกจากสารละลาย (Fromageau et al., 2003)

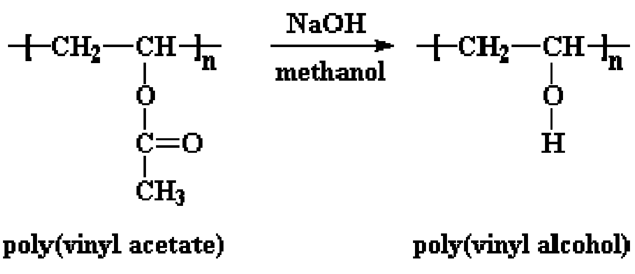


Figure 1. Preparation reaction of polyvinyl alcohol from polyvinyl acetate

Source : Fromageau et al. (2003)

1.1 สมบัติทั่วไปของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

สมบัติของ PVA ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและระดับการไฮโดรไลซิส (degree of hydrolysis) (รูปที่ 2) PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสสูง จะมีความสามารถทนต่อแรงกระทำได้ดีกว่า PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสต่ำ เพราะ PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสสูงมีความเป็นผลึกสูงกว่า และสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้มากกว่า นอกจากนี้สมบัติทางกายภาพของ PVA ยังขึ้นกับความชื้นของสิ่งแวดล้อมด้วย เพราะน้ำทำหน้าที่เป็นพลาสติไซเซอร์ เมื่ออากาศมีความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ความสามารถในการทนต่อแรงดึงของ PVA จะลดลง แต่ความสามารถในการยืดตัวออกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PVA ที่อยู่ในสิ่งแวดล้อมที่มีความชื้นต่ำ สำหรับความสามารถในการละลายน้ำ PVA สามารถละลายในน้ำได้ โดยละลายอย่างช้าๆ ในน้ำเย็น แต่จะละลายเร็วขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และทั่วไปสามารถละลายได้หมดที่อุณหภูมิสูงกว่า 90 องศาเซลเซียส และความสามารถในการละลายขึ้นกับระดับการไฮโดรไลซิสของโมเลกุลเช่นกัน โดย PVA สามารถละลายในน้ำได้ดีที่สุดเมื่อมีระดับการไฮโดรไลซิสประมาณร้อยละ 80 สำหรับผลของน้ำหนักโมเลกุล PVA จะละลายน้ำได้มากขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดลง แต่ความแข็งแรง ความต้านทานต่อการดึงยืด ความทนต่อการฉีกขาด และความสามารถในการอ่อนตัวดีขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ส่วนความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ PVA สามารถต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้เป็นอย่างดี และความสามารถนี้จะเพิ่มขึ้นตามระดับการไฮโดรไลซิสที่สูงขึ้น PVA ที่มีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูง (มีระดับการไฮโดรไลซิสสูง) จะไม่ละลายในไฮโดรคาร์บอน เอสเตอร์ และ คีโตน เป็นต้น เนื่องจากสภาพขั้วที่แตกต่างกัน แต่จะละลายใน เอทิลีนไกลคอล และกลีเซอรอล เป็นต้น (Skeist, 1990)

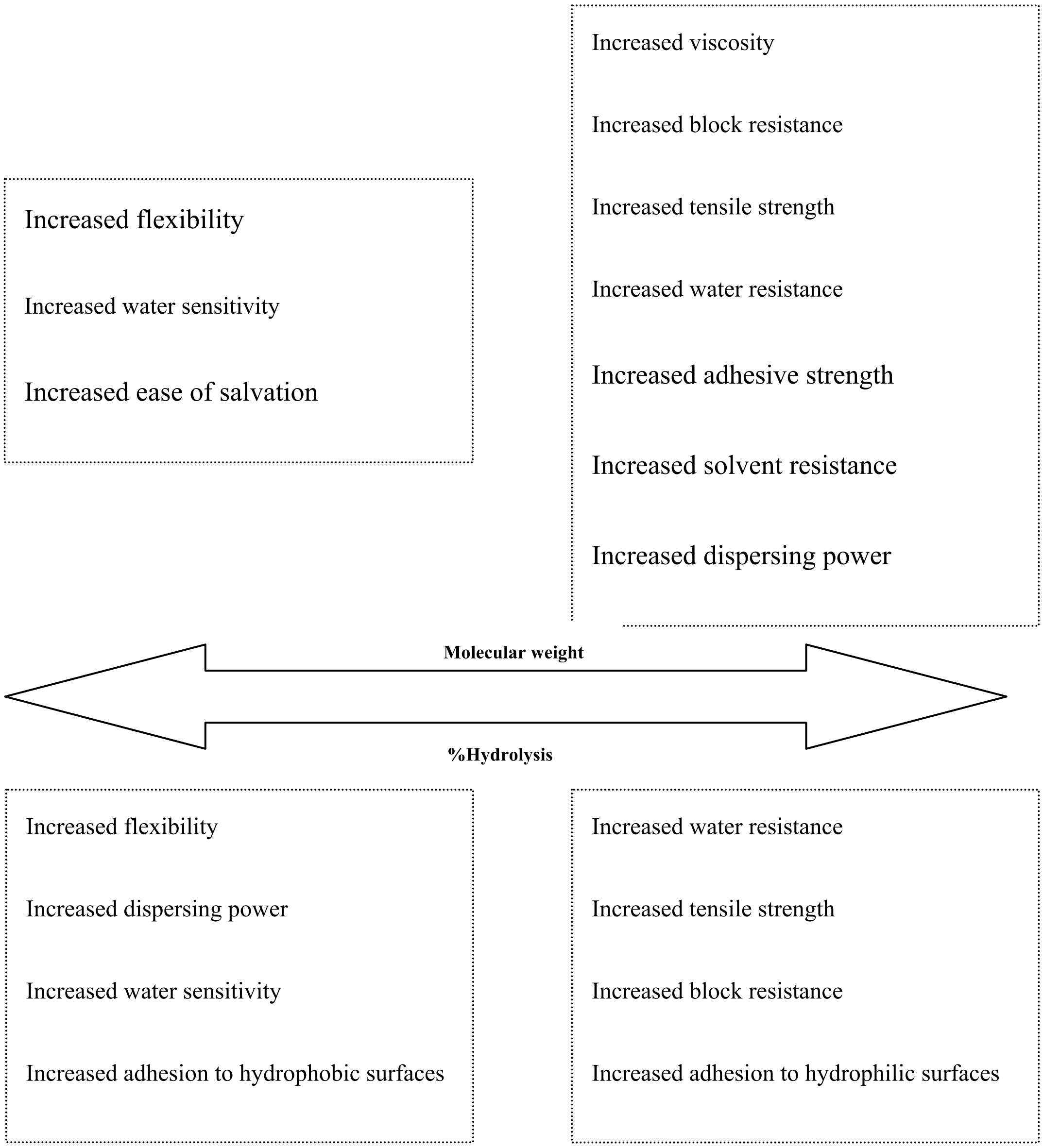


Figure 2. Properties of Poly(vinyl alcohol)

Source : Skeist (1990)

1.2 การใช้งานของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

การใช้งานของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ คือ

1.2.1 การใช้งานที่อาศัยสมบัติการละลายในน้ำ เช่น ใช้เป็นตัวช่วยทำให้ระบบอิมัลชัน และระบบแขวนลอยต่างๆ มีความคงตัว ใช้เป็นสารยึดติด (adhesive) สำหรับกระดาษและไม้ ใช้ทำแผ่นฟิล์มเคลือบกระดาษซึ่งมีความใสเหนียว และทนต่อการขีดข่วน (DeMerlis and Schoneker, 2003; Moritani and Kajitani, 1997)

1.2.2 การใช้งานเมื่อนำพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ไปทำปฏิกิริยาเคมีแล้วทำให้ไม่สามารถละลายน้ำ จึงนำมาใช้งาน ซึ่งพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ไม่ละลายในน้ำนี้สามารถดูดน้ำและความชื้นได้เป็นอย่างดี (ประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก) จึงใช้เป็นเส้นใยแทนฝ้ายได้ ผ้าที่ทำด้วยเส้นใยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สวมใส่สบาย ซักง่าย ทนทานต่อการสึกหรอ และสามารถคงรูปได้เป็นอย่างดี มักใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 50,000 – 100,000 และระดับการไฮโดรไลซิส 98-99% (Skeist, 1990; Srinivasa, 2003)

2. ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติหรือยางพาราเมื่อต้นโตเต็มที่แล้วจะถูกเก็บน้ำยาง โดยการกรีดเปลือกของลำต้นให้น้ำยางซึมออกมาเป็นของเหลวมีสีขาวขุ่นข้นคล้ายน้ำนม หรือมีสีครีม มีกลิ่นหอมเล็กน้อย ส่วนประกอบของยางแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นยาง 35% และส่วนที่ไม่ใช่ยาง 65% ซึ่งจะถูกแบ่งออกเป็นส่วนที่เป็นน้ำ 55% และส่วนที่เป็นสารอื่น 10% ความหนาแน่นของน้ำยางธรรมชาติประมาณ 0.98 g/cm^3 มีค่า pH อยู่ในช่วง 6.5 ถึง 7.0 (เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร,2550) น้ำยางธรรมชาติที่ได้จะมีองค์ประกอบที่เปลี่ยนแปลงไปตามฤดูกาล สภาพดินฟ้าอากาศ ชนิดของดิน สภาพแวดล้อมของแปลงปลูกยาง พันธุ์ของยาง อายุของต้นยาง การกรีด ความยาวของรอยกรีด ความถี่ของการกรีด ช่วงเวลาของการกรีดยาง เป็นต้น องค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญของยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบไปด้วยหน่วยย่อยซ้ำๆ กันที่มีชื่อทางเคมีว่า cis-2-methylbutene หรือ Isoprene เมื่ออยู่ในรูปของพอลิเมอร์มีชื่อทางเคมีว่า cis-1,4-polyisoprene (ดังรูปที่ 3)

cis-1,4-polyisoprene Isoprene

Figure 3. Chemical structure of natural rubber.

Source : Franco et al. (2009)

น้ำยางธรรมชาติสดจะมีโปรตีนและไขมันเป็นตัวรักษาความเสถียรตามธรรมชาติ โดยถ้าไม่มีการเติมแอมโมเนียลงไป โปรตีนนี้จะถูกทำลายโดยแบคทีเรียภายใน 2-3 ชั่วโมง สารเหล่านี้จะ กระจายอยู่ในส่วนต่างๆ ของน้ำยาง หรือบางส่วนอาจเกาะยึดกับโมเลกุลของยางด้วยพันธะทางเคมีได้ด้วยเช่นกัน ส่วนประกอบของสารต่างๆ ในน้ำยางแสดงไว้ในตารางที่ 1 น้ำยางธรรมชาติที่ใช้แอมโมเนียเป็นสารเคมีเพียงชนิดเดียวในการรักษาเสถียรภาพจะเรียกว่า น้ำยางธรรมชาติชนิดปริมาณแอมโมเนียสูง (High ammonia latex) ซึ่งมักจะมีการกำจัดแอมโมเนียออกก่อนการนำไปใช้งาน นอกจากนั้นยังมีสารเคมีที่ใช้ในการรักษาเสถียรภาพตัวอื่นๆ เช่น โซเดียมเพนตะคลอโรฟีเนต (Sodium pentachloro phenate) เกลือโซเดียมของกรดเอธิลีนไดอามีนเตตระอะซิติก (Sodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid) กรดบอริก (Boric acid) หรือซิงค์อัลคิลไดไธโอคาร์บาเมต (Zinc alkyl dithiocarbamates) โดยใช้ร่วมกับแอมโมเนียในปริมาณที่น้อยกว่าน้ำยางธรรมชาติชนิดปริมาณแอมโมเนียสูง ซึ่งจะเรียกน้ำยางธรรมชาติที่มีการเติมสารเหล่านี้ร่วมกับแอมโมเนียว่า น้ำยางธรรมชาติชนิดปริมาณแอมโมเนียต่ำ (Low ammonia latex) ซึ่งน้ำยางชนิดนี้จะมีข้อดีทางด้านราคาถูกกว่า และไม่จำเป็นต้องกำจัดแอมโมเนียก่อนการนำไปใช้งาน

ยางธรรมชาติเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนล้วน ทำให้มีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมัน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี ใน 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรงใน 1 หน่วยไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่อัลฟาเมทธิลีนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และทำให้ยางทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซนทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายเช่นเดียวกัน ดังนั้นการออกสูตรยางจำเป็นจะต้องมีแอนตีออกซิแดนท์และแอนตีโอโซแนนท์ร่วมด้วย (พรพรรณ นิธิอุทัย, 2540) ยางธรรมชาติมีสายโซ่ที่เคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดี มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ประมาณ -72 °C สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก

สำหรับความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้เมื่อยืด การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขัดถูสูงขึ้น ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง อยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 (พงษ์ธร แซ่อุย, 2547) และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จึงจำเป็นต้องมีการบดยางก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิต ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ในการบดยางโดยทั่วไปจะใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง

การนำยางธรรมชาติไปใช้งานมีอยู่ 2 รูปแบบคือ รูปแบบน้ำยาง และรูปแบบยางแห้ง ในรูปแบบน้ำยางนั้นน้ำยางสดจะถูกนำมาแยกน้ำออกเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของเนื้อยางขั้นตอนหนึ่งก่อนด้วยวิธีการต่างๆ แต่ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือการใช้เครื่องเซนตริฟิวส์ ในขณะที่การเตรียมยางแห้งนั้นมักจะใช้วิธีการใส่กรดอะซิติกลงในน้ำยางสด การใส่กรดอะซิติกเจือจางลงในน้ำยาง ทำให้น้ำยางจับตัวเป็นก้อน เกิดการแยกชั้นระหว่างเนื้อยางและน้ำ ส่วนน้ำที่ปนอยู่ในยางจะถูกกำจัดออกไปโดยการรีดด้วยลูกกลิ้ง 2 ลูกกลิ้ง วิธีการหลักๆ ที่จะทำให้ยางแห้งสนิทมี 2 วิธีคือ การรมควันยาง และการทำยางเครพ แต่เนื่องจากยางผลิตได้มาจากเกษตรกรจากแหล่งที่แตกต่างกัน ทำให้ต้องมีการแบ่งชั้นของยางตามความบริสุทธิ์ของยางนั้นๆ

Table 1. Composition of natural ruber latex

Component	Amount (%by wt.)
Total solid content	36
Dry rubber content	33
Protein	1-1.5
Resin	1-2.5
Ash	≤ 1
Sugar	1
Water	25

Source : Franco et al. (2009)

3. ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์

ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เป็นยางที่ได้จากการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยาง ตรงบริเวณพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอิพ็อกไซด์ (ดังรูปที่4) โดยผ่านปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชั่น (Epoxidation) โดยมีระดับของการเกิดอิพ็อกซิเดชั่นตั้งแต่ร้อยละ 10-50 ยาง ENR ที่ได้จึงมีความเป็นขั้วสูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไป ทำให้ทนต่อความร้อนและน้ำมันได้ดีขึ้น โดยยาง ENR เกรดที่มีระดับอิพ็อกซิเดชั่น สูงถึงร้อยละ 50 จะมีความเป็นขั้วสูง การเตรียมยาง ENR นี้สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของน้ำยางและยางแห้ง

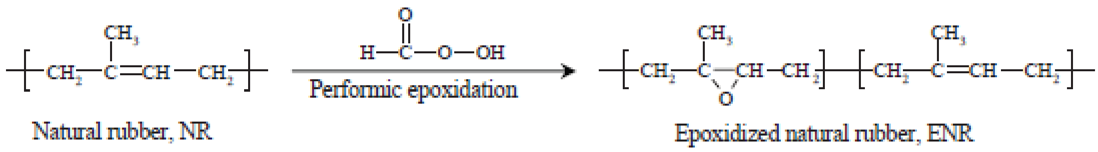


Figure 4. Performic epoxidation of Natural rubber.

Source : Rangrong (2008)

3.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพอกไซด์

ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันของยางธรรมชาติหมายถึง การทำให้เกิดหมู่อิพอกซี (Epoxy) หรือออกซิเรน (Oxirane) ที่ตำแหน่งพันธะคู่ โดยวิธีการทำปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุดคือการเติมกรดเปอร์แอซิดลงไปทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในยางธรรมชาติ โดยกรดเปอร์แอซิดที่นิยมใช้ได้แก่ กรดเปอร์อะซิติก (Gelling, 1983; Gelling, 1985) และกรดเปอร์ฟอร์มิค (Bradbury and Perera, 1985; Roy et al., 1988; Fong, 1985; Gelling, 1983; Perera et al., 1987; Roy et al., 1993) ซึ่งกรดเหล่านี้จะได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิคกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ (ดังรูปที่ 5) (Cheremisinoff, 1993)

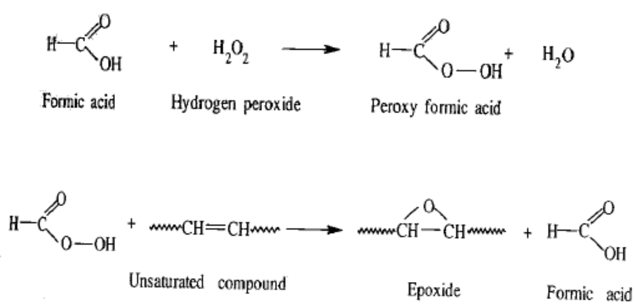


Figure 5. Epoxidation reaction using hydrogen peroxide.

Source : Cheremisinoff (1993)

3.1.1 กลไกปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันด้วยกรดเปอร์แอซิด อาจเป็นไปได้ 2 แบบ คือ (ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์, 2534))

3.1.1.1 Molecular mechanism หรือ 1,1-addition mechanism

กลไกนี้ถูกเสนอครั้งแรกโดย Bartlett เมื่อ ค.ศ.1950 โดยจะเป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการเข้าทำปฏิกิริยาของอิเล็กตรอนในพันธะคู่ของโอเลฟินกับอะตอมออกซิเจนของกรดเปอร์อะซีติกดังรูปที่ 6

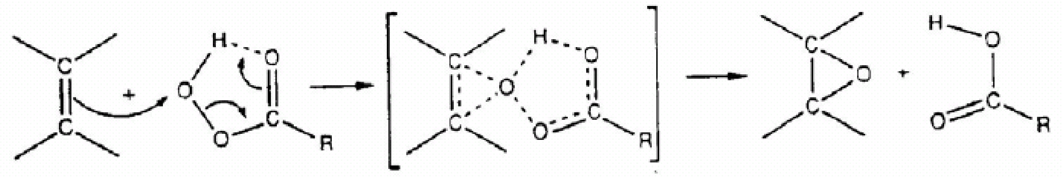


Figure 6. Mechanism of epoxidation reaction by 1,1-addition mechanism.

Source : ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ (2534)

3.1.1.2 1,3-dipolar mechanism หรือ 1,3-addition mechanism

กลไกนี้เกี่ยวข้องโดยเริ่มจากการที่กรดเปอร์อะซีติกเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ แล้วทำปฏิกิริยาต่อกับพันธะคู่ในโอเลฟิน ในลักษณะของการเพิ่มเข้าที่ตำแหน่ง 1,3-dipolar ดังรูปที่ 7

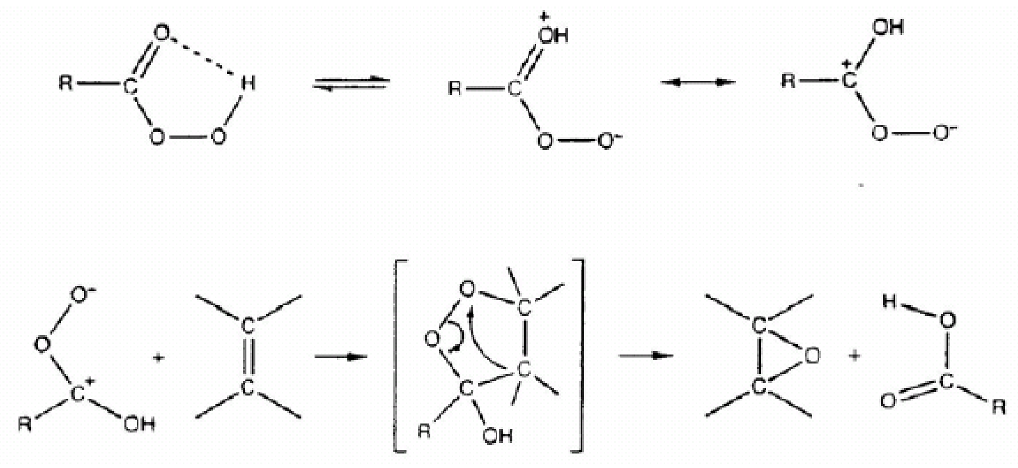


Figure 7. Mechanism of epoxidation reaction by 1,3-addition mechanism.

Source : ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ (2534)

เมื่อปริมาณหมู่อิพอกซีในโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้มีโอกาสที่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปริมาณกรดที่เติมลงไปมากขึ้น บางส่วนจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่อิพ็อกซีทำให้วงแหวนอิพ็อกไซด์เปิดออก (Epoxide Ring opening) กลายเป็นสารประกอบ ไฮดรอกซีเอสเทอร์และประจุบวกเกิดขึ้นที่ตำแหน่งคาร์บอนถัดไป ซึ่งประจุบวกนี้

จะดึงอิเล็กตรอนจากออกซิเจนของหมู่อิพ็อกซีที่ตำแหน่งวงแหวนอิพอกไซด์ถัดไปทำให้วงแหวนอิพ็อกไซด์เปิดออกและเกิดปฏิกิริยาต่อกันกลายเป็น Tetrahydrofuran (ดังรูปที่ 8) ดังนั้นในทางปฏิบัติแล้วไม่ควรปล่อยให้ปฏิกิริยาข้างเคียงนี้เกิดขึ้นเพราะจะทำให้ระดับของหมู่แทนที่อิพอกซีลดลงต่ำกว่าที่ควรจะเป็น

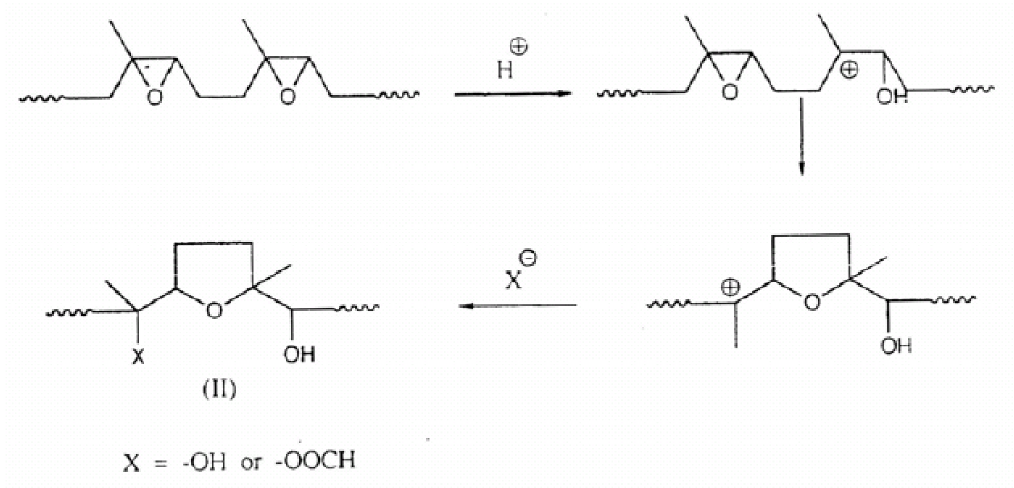


Figure 8. Tetrahydrofuran derivative formation by epoxide ring opening reaction.
Source : ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ (2534)

3.2. การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอิพอกไซด์

3.2.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณโดยการวิเคราะห์ในเชิงปริมาณ โดยจะต้องทำกราฟเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ส่วนในเชิงคุณภาพจะสังเกตพบสัญญาณการดูดกลืนคลื่นแสงที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} ที่เป็นสัญญาณของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (ดังรูปที่ 9) และในบางกรณีอาจจะพบสัญญาณการดูดกลืนคลื่นแสงของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3500 ถึง 3250 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ที่เกิดจากการแตกออกของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (Kuriacose and Rajaram, 1989; Davey and Loadman, 1984)

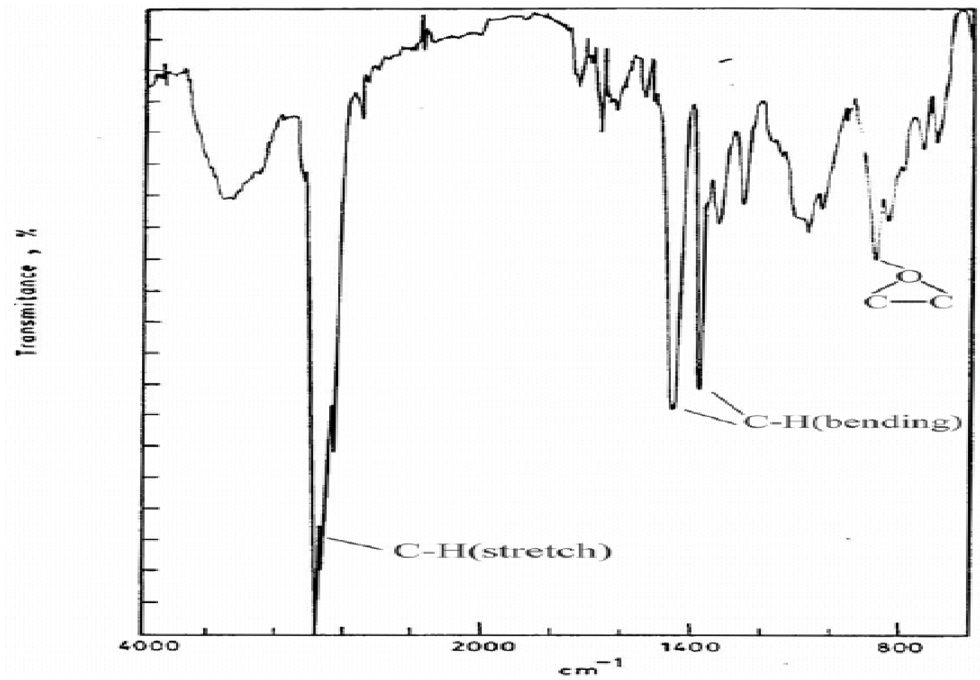


Figure 9. FTIR spectrum of epoxidized natural rubber.

Source : Davey and Loadman (1984)

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์จากเทคนิค FTIR สามารถทำได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่าง absorbance ratio (Ar) กับปริมาณร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกซี (ดังรูปที่ 10) โดยค่า absorbance ratio สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1 (Kuriacose and Rajaram, 1989; Davey and Loadman, 1984)

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{836} + a_{870}} \qquad (1)$$

เมื่อ Ar = Relative absorbance ratio

a_{870} = ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นของวงแหวนอิพ็อกไซด์(หมู่อิพ็อกซี)

a_{836} = ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ตำแหน่ง 836 cm^{-1} ซึ่งเป็นของพันธะคู่ของยางธรรมชาติ

ซึ่งจากกราฟที่ได้สามารถนำมาประกอบการพิจารณาร่วมกับสเปกตรัม FTIR ของสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกซีได้ต่อไป

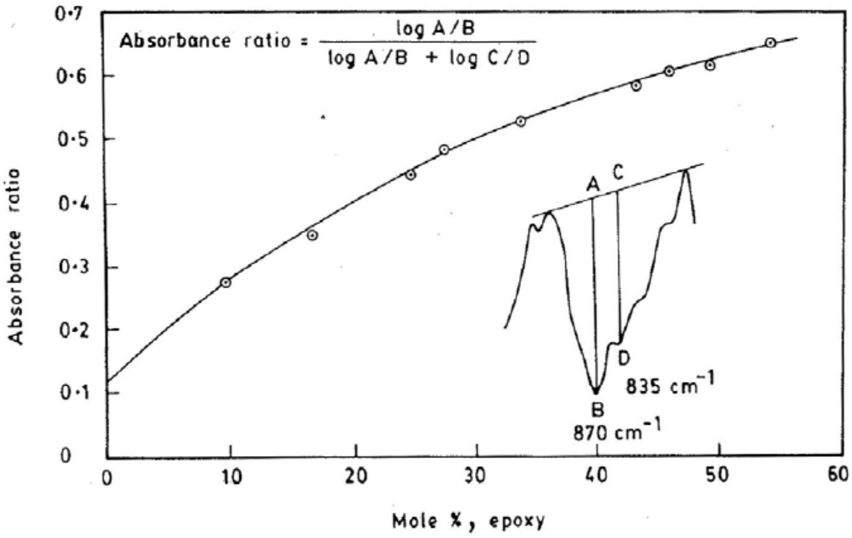


Figure 10. Standard curve of absorbance ratio and %mol of epoxy group of ENR as determined by infrared spectroscopy.

Source : Davey and Loadman (1984)

3.2.2 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (^{1}H-NMR)

เทคนิค ^{1}H-NMR นี้เป็นวิธีที่สำคัญในการหาโครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยสามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบอิพ็อกไซด์ได้ โดยพิจารณาจากสัญญาณโปรตอนของโอเลฟินจะพบที่ตำแหน่ง 5.14 ppm และสัญญาณโปรตอนที่อยู่ติดกับวงแหวนอิพ็อกไซด์จะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm (ดังรูปที่ 11) โดยปริมาณของหมู่อิพ็อกซีจะหาได้จากการหาพื้นที่ใต้พีคที่เกี่ยวข้องทั้งสองตำแหน่งข้างต้น แล้วนำมาคำนวณตามสมการที่ (2) (Cheremisinoff, 1993)

$$Mol\%epoxy = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}} \times 100 \qquad (2)$$

เมื่อ $A_{2.70}$ = พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งสัญญาณ 2.70 ppm

$A_{5.14}$ = พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งสัญญาณ 5.14 ppm

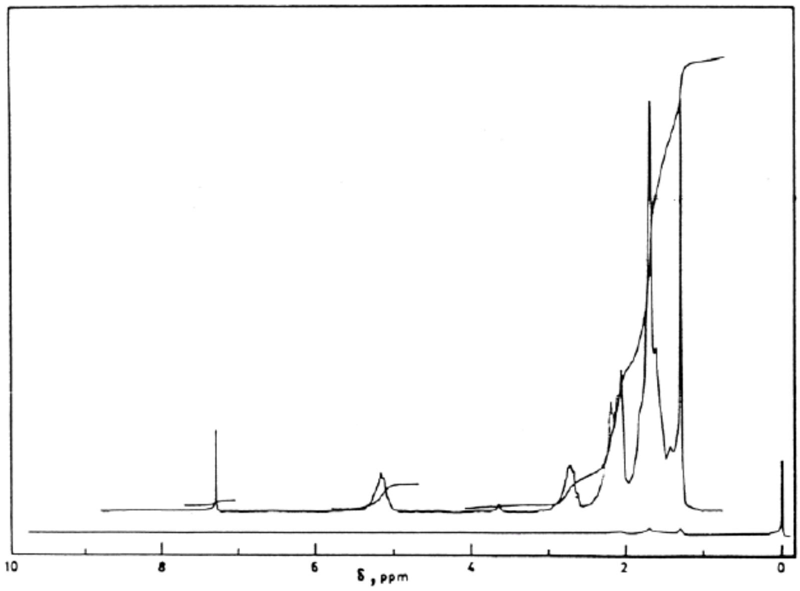


Figure 11. [1]H-NMR spectrum of epoxidized natural rubber.

Source : Cheremisinoff (1993)

3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

เทคนิค DSC สามารถนำมาประยุกต์ใช้วิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกซีในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ได้โดยอาศัยหลักการที่ว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์เพิ่มขึ้น เมื่อระดับการอิพ็อกซิเดชั่นของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นเราจึงสามารถวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ได้จากกราฟมาตรฐาน ระหว่างปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์กับอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน ณ ระดับของการอิพ็อกซิเดชันนั้น ๆ (Roberts, 1990) (ดังรูปที่ 12)

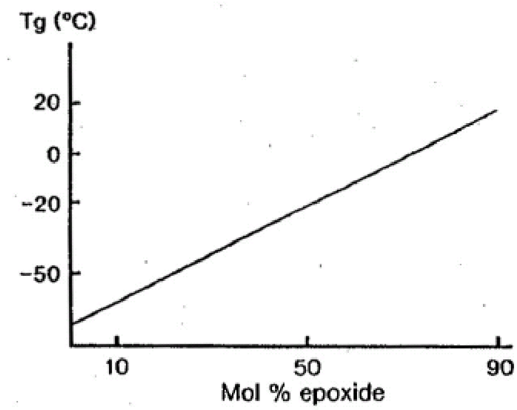


Figure 12. Relationship of Tg and %mol epoxide group of ENR.

Source : Roberts (1990)

3.2.4 ข้อจำกัดของวิธีการวิเคราะห์คุณลักษณะของยาง ENR ด้วยวิธีต่าง ๆ

การหาปริมาณของหมู่อิพอกซีทำได้หลายวิธีแต่ละวิธีมีความถูกต้องแม่นยำต่างกัน โดยความถูกต้องในการหาปริมาณของหมู่อิพอกซีด้วยวิธี ^{1}H-NMR จะขึ้นอยู่กับระดับของปริมาณอิพ็อกไซด์ กล่าวคือ ถ้าระดับของการอิพอกซิเดชันมีค่าสูงหรือต่ำเกินไปจะทำให้เกิดความผิดพลาดในการหาพื้นที่ใต้พีค เช่น ระดับของการอิพอกซิเดชันมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 20 ถึง 70 โดยโมล พบว่าจะมีค่าผิดพลาดของการวัดเพียงประมาณร้อยละ 1 โดยโมล แต่ถ้าปริมาณหมู่แทนที่สูงหรือต่ำกว่าช่วงนั้นจะเกิดความผิดพลาดในการวัดและคำนวณได้มากขึ้น เนื่องจากผลของปฏิกิริยาข้างเคียง ในขณะที่เทคนิค DSC และอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีมีความแม่นยำสูงก็จริงแต่ผลที่ได้จากเทคนิคเหล่านี้ยังต้องเพิ่มขั้นตอนของการนำมาทำการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน อย่างไรก็ตามที่ระดับของการอิพ็อกซิเดชันสูงจะทำให้ผลจากการเกิดปฏิกิริยา hydrofuranization มีผลกระทบต่อผลที่ได้จากเทคนิค DSC เนื่องจากจำนวนของหมู่ hydrofuran เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า T_g เพิ่มตาม ส่วนเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีจะได้ผลที่ถูกต้องเมื่อระดับของการอิพ็อกซิเดชันมีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 10 ถึง 75 โดยโมล นอกจากนี้การซ้อนทับกันของพีคจนทำให้เห็น baseline ไม่ชัดเจนก็เป็นอีกหนึ่งปัญหาของการวิเคราะห์ปริมาณหมู่ อิพ็อกซีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคอินฟราเรดก็ยังเป็นเทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการหาปริมาณหมู่อิพ็อกซีในยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (Cheremisinoff, 1993)

3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชั่นของยางธรรมชาติ

Hayashi และคณะ (1985) ได้ค้นพบการดัดแปรโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่ให้กลายเป็น hydrophilic polymer ด้วยการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน ซึ่งในที่นี้ได้รวมถึงยางธรรมชาติด้วย ในการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันยางธรรมชาติจะใช้สารคาร์บอกซิลิคเปอร์แอซิดที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิคกับสารประกอบเปอร์ออกไซด์ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยตัวอย่างของกรดคาร์บอกซิลิคได้แก่ กรดฟอร์มิค กรดอะซีติก และกรดโพรพิโอนิค เป็นต้น ในการค้นพบครั้งนี้สามารถทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันยางธรรมชาติจนได้ปริมาณหมู่อิพ็อกซีอยู่ในช่วงร้อยละ 5 ถึง 60

Roy และคณะ (1990) ได้ทำการศึกษาการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติข้นโดยการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิค แบบ *in-situ* ที่อุณหภูมิห้อง (30^{o}C) พบว่าการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันที่มีปริมาณหมู่อิพอกซีมากกว่าร้อยละ 65 จะเริ่มเกิดการลดลงอย่างรวดเร็วของปริมาณหมู่อิพ็อกซี ทั้งนี้เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา furanisation จึงทำให้หมู่อิพ็อกซีเกิดการแตกออกกลายเป็นสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูราน

บุศรินทร์ เฒษะปะบุตร และคณะ (2539) ได้ทำการศึกษาการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติข้นโดยการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันด้วยกรดเปอร์อะซีติก พบว่าร้อยละของหมู่อิพ็อกซีที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของยางธรรมชาติจะแปรผันตามอุณหภูมิและปริมาณกรดเปอร์อะซีติกที่ใช้นอกจากนี้ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่ได้ยังมีสมบัติการทนต่อแรงดึง และการต้านทานต่อตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วดีขึ้นตามปริมาณของหมู่อิพ็อกซีที่เพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงระดับหนึ่งความต้านทานต่อตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้วยังคงเพิ่มขึ้น แต่การทนต่อแรงดึงจะมีค่าลดลง

ประวีณา ติระ (2540) ได้ทำการศึกษาการดัดแปรยางธรรมชาติให้เป็นยางเรซินด้วยการทำปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางที่มีหมู่อิพ็อกซีตามต้องการ จากการศึกษาพบว่า อุณหภูมิ ปริมาณและชนิดของกรดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันความเข้มข้นของน้ำยางธรรมชาติ และค่าความเป็นกรดมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันเพิ่มขึ้นส่วนชนิดของน้ำยางธรรมชาติ และชนิดของสารเคมีที่ทำให้น้ำยางเสถียรไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชัน

4. พอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) หมายถึง โครงสร้างที่มีสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิดมาอยู่รวมกันและระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์สองชนิดมักจะเชื่อมต่อกันโดยแรงทางฟิสิกส์มากกว่าที่จะเป็นพันธะเคมี เว้นเสียแต่ว่าจะมีการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลตรงรอยต่อระหว่างเฟส ดังเช่นในกรณีของ reactive blending สำหรับวัตถุประสงค์ของการทำพอลิเมอร์ผสมนั้น ส่วนใหญ่จะเป็นการทำเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการ เช่น ด้านความเหนียว ด้านความสะดวกในกระบวนการผลิตขึ้นรูปหรือเพื่อลดปริมาณการใช้พอลิเมอร์ที่มีราคาแพง (Abdellah, 2002) การเตรียมพอลิเมอร์ผสมเพื่อให้ได้สมบัติที่ดี พอลิเมอร์ที่นำมาผสมควรมีความเข้ากันได้ในระดับโมเลกุล (miscibility) ซึ่งจำเป็นต้องพิจารณาเกี่ยวกับหลักการของเทอร์โมไดนามิกส์ของการผสม

4.1 เทอร์โมไดนามิกส์ของการผสม (Thermodynamics of mixing) (Folkes, 1993)

ความสามารถในการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscibility) พิจารณาได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ที่ประกอบด้วยความสมดุลระหว่างเอนโทรปีและเอนทาลปีของการผสม ซึ่งนำไปสู่ค่าพลังงานอิสระของการผสม ดังสมการที่ (3)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \qquad (3)$$

โดยที่ ΔG_m = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสม

ΔH_m = การเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีของการผสม

ΔS_m = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการผสม

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์

โดยเงื่อนไขเบื้องต้นในการที่พอลิเมอร์ผสมจะเป็นเนื้อเดียวกันได้นั้น ค่า ΔG_m จะต้องเป็นลบ ซึ่งค่า ΔG_m จะสัมพันธ์กับสัดส่วนปริมาตรของพอลิเมอร์ผสม (Volume fration, ϕ) ดังสมการที่ (4)

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2}\right)_{P,T} > 0 \qquad (4)$$

แม้ว่าบางกรณี ΔG_m ของการผสมจะมีค่าเป็นลบ แต่ถ้าไม่เป็นไปตามเงื่อนไขของสมการที่ (4) พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะยังคงไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 13 จะเห็นว่าเส้นกราฟ I เป็นช่วงของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันอย่างชัดเจน (Total immiscibility) เนื่องจาก $\Delta G_m > 0$ เส้นกราฟ II แสดงถึงพอลิเมอร์ผสมที่มีลักษณะผสมเป็นเนื้อเดียวกันบางส่วน (Partial miscibility) กล่าวคือ $\Delta G_m < 0$ แต่ความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG_m กับสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสมไม่เป็นไปตามสมการที่ (4) ซึ่งพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีการแยกเฟสกัน โดยที่ตำแหน่ง O แสดงส่วนผสมของ ϕ_2^A หมายถึงมีส่วนผสม A เป็นส่วนผสมหลัก และ ϕ_2^B หมายถึงมีส่วนผสม B เป็นส่วนผสมหลัก และ × เป็นตำแหน่งของ spinodal point และเส้นกราฟ III แสดงถึงพอลิเมอร์ผสมที่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน (Total miscibility) ซึ่ง $\Delta G_m < 0$ และความสัมพันธ์ระหว่าง ΔG_m กับสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสมเป็นไปตามสมการที่ (4)

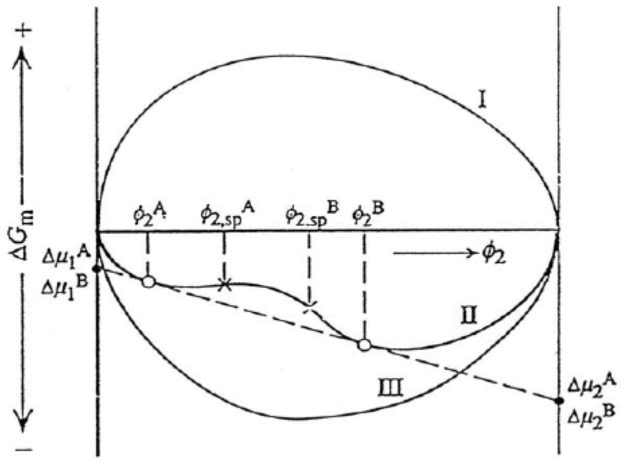


Figure 13. Change of free energy (ΔG_m) versus polymer volumn fraction (ϕ_2^B) at constant temperature and pressure. I: Total immiscibility, II: Partial miscibility and III: Total miscibility.

Source : Folkes et al. (1993)

จากเงื่อนไขทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ความเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสมจะต้องมีค่า ΔG_m เป็นลบ ดังนั้นสมการที่ (3) สามารถเขียนใหม่ได้เป็นสมการที่ (5)

$$\Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \qquad (5)$$

โดยทั่วไปสำหรับการผสมพอลิเมอร์ซึ่งโมเลกุลยาวมาก ความไม่เป็นระเบียบที่เกิดจากการผสมจะเพิ่มขึ้นน้อยมาก ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่าเอนโทรปีจะมากกว่าศูนย์เล็กน้อย ดังนั้นความเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสมจึงขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบ หรือ ΔH_m ซึ่งค่า ΔH_mนี้จะสัมพันธ์กับค่าพารามิเตอร์ในการละลายของพอลิเมอร์ (Solubility parameter, δ) ดังสมการที่ (6)

$$\Delta H_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \qquad (6)$$

โดยที่ V คือ molar volume ของของผสม

δ_1 และ δ_2 คือ ค่าพารามิเตอร์การละลายของพอลิเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ϕ_1 และ ϕ_2 คือสัดส่วนของพอลิเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

การที่พอลิเมอร์ผสมจะเป็นเนื้อเดียวกันตามสมการที่ 3 นั้นค่า ΔH_m จะต้องมีค่าน้อยหรือเป็นลบ ดังนั้นพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันจะต้องมีค่าพารามิเตอร์ในการละลาย (Solubility parameter) ที่ใกล้เคียงกันซึ่งจะทำให้มีแนวโน้มที่จะผสมเข้ากันได้ ค่า ΔS_m ระหว่างพอลิเมอร์ผสมสามารถจัดอยู่ในรูปของสัดส่วนโมล (*n*) และสัดส่วนปริมาตรของพอลิเมอร์ (ϕ) ดังสมการที่ (7)

$$\Delta S_m^* = -R(n_1 In\phi_1 + n_2 In\phi_2) \qquad (7)$$

เมื่อนำสมการที่ (6) และ (7) แทนค่าในสมการที่ (3) จะได้สมการการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสมดังนี้

$$\Delta G_m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1\phi_2 + RT(n_1 In\phi_1 + n_2 In\phi_2) \qquad (8)$$

สมการนี้เป็นพื้นฐานของการหาค่าพารามิเตอร์ในการละลาย อีกทั้งยังแสดงถึงความแข็งแรงและความอ่อนแอของพอลิเมอร์ผสม โดยสมการที่ (8) นี้สามารถทำนายการเพิ่มขึ้นของพลังงานอิสระของพอลิเมอร์ผสม เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น (แฝงอยู่ในรูปของ molar volume, V) ดังนั้นความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มที่จะไม่เข้ากัน โครงสร้างสัณฐานของพอลิเมอร์ผสมโดยทั่วไปแล้วจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมและอุณหภูมิของการผสม พอลิเมอร์ผสมส่วนมากนิยมเตรียมโดยใช้วิธีกระบวนการผสมในสภาวะหลอม (Melt blending) ซึ่งสามารถพิจารณาโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมได้จากเฟสไดอะแกรม ดังรูปที่ 14

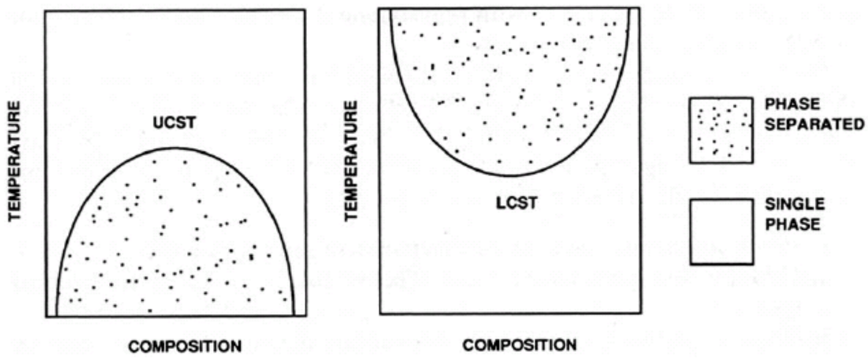


Figure 14 Phase diagram of typical polymer blend.

Source : Folkes et al. (1993)

ในรูปที่ 14 เมื่อทำการผสมพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเส้น Low critical solution temperature (LCST) และสูงกว่าเส้น Upper critical solution temperature (UCST) พอลิเมอร์ผสมจะมีเฟสเดียวที่ทุกสัดส่วนของการผสม และเนื่องจากพอลิเมอร์ส่วนมากเป็นของแข็ง ดังนั้นเฟสไดอะแกรมที่พบโดยทั่วไปของพอลิเมอร์ผสมจึงเป็นแบบ LCST ซึ่งถ้าทำการผสมพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเส้น LCST จะได้พอลิเมอร์ผสมที่มีเฟสเดียว แต่เมื่อผสมพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า LCST จะเกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสม

4.2 แนวทางการปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม

เทคนิคที่ใช้ในการผสมเพื่อความสามารถในการเข้ากันได้และทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติตามต้องการนั้นมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี ได้แก่

4.2.1 การเติมบล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Addition of block or graft copolymers)

การเติมบล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความนิยมในการผสมเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ บล็อกโคพอลิเมอร์จะได้รับความนิยมมากกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์โดยเฉพาะบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยบล็อกของพอลิเมอร์ที่เหมือนกันกับพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน โดยโคพอลิเมอร์ที่ใช้ต้องมีโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมที่จะไปอยู่ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์แต่ละชนิด โครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของโคพอลิเมอร์จะมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพของการเป็นสารช่วยผสม (compatibilizer) (Folkes et al., 1993) เช่น

- บล็อคโคพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพมากกว่ากราฟโคพอลิเมอร์
- ไดบล็อกโคพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพมากกว่าไตรบล็อกโคพอลิเมอร์
- ไดบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยบล็อกที่มีความยาวลดหลั่นลงมามีประสิทธิภาพสูงกว่า
- ไดบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยบล็อกที่มีความยาวเท่ากัน

4.2.2 การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือส่วนที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Addition of Functional/Reactive Polymers)

การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเพื่อทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสมส่วนใหญ่เป็นการนำพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งที่จะทำการผสมมาดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา โดยหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยา หรือมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เช่น พันธะไอออนิก กับพอลิเมอร์ชนิดที่สองได้ กระบวนการดัดแปรพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันสามารถทำได้ในเครื่องปฏิกรณ์หรือโดยผ่านกระบวนการอัดรีด เช่น มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์บนสายโซ่ของพอลิโอเลฟินส์โดยหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับหมู่อะมิโนของพอลิเอไมด์ได้ (Folkes et al., 1993)

4.2.3 การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอไรเซชันในระหว่างการ ผสม (In-Situ Grafting Polymerization)

การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอไรเซชันในระหว่างการผสม หรือ reactive blending เป็นวิธีใหม่ที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ให้เข้ากันได้โดยต่างจากวิธีอื่นๆ คือ องค์ประกอบที่ทำการผสมจะถูกนำมาดัดแปรเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งได้โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยผสม ตัวอย่างเช่น การผสมระหว่างพอลิคาร์บอเนตกับพอลิเอสเทอร์ แม้ว่าในบางครั้งการผสมแบบไม่ต่อเนื่องสามารถนำมาใช้กับการผสมแบบ reactive blending ได้ แต่การใช้กระบวนการผสมแบบต่อเนื่อง เช่น การอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) และการอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) ก็ ได้รับความนิยมเช่นกัน เพราะกระบวนการดังกล่าวสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ดี

5. พอลิเมอร์ผสมที่มียางธรรมชาติอิพ็อกไซด์เป็นส่วนประกอบ

Mousa และคณะ (2000) ได้ศึกษาพฤติกรรมการไหลของ PVC/ENR thermoplastic elastomers (TPEs) ที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์แบบ dynamic โดยเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC กับยาง ENR ด้วยเครื่อง twin screw extruder พบว่า ค่าความหนืดปรากฏ (apparent viscosity) ของพอลิเมอร์ผสมลดลง เมื่ออัตราเฉือน (apparent shear rate) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นพฤติกรรมการไหลแบบซูโดพลาสติก (Pseudoplastic behavior) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาปรากฏการณ์ทางด้านความยืดหยุ่น (Elastic phenomena) โดยพิจารณาค่า die swell ที่อุณหภูมิ 150 °C พบว่าเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น ทำให้ค่า die swell ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อค่าอัตราเฉือนเพิ่มมากยิ่งขึ้นจะส่งผลให้ผิวของextrudate มีการเสียรูปสูง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณความเข้มข้นของซัลเฟอร์ที่ใช้ด้วย

วันทนา สุขแก้ว (2543) ศึกษาการปรับปรุงสมบัติรับแรงกระแทกของพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) โดยผสมกับยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (ENR-50) โดยผสมด้วยเครื่อง twin screw extruder พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC กับ NR ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ (Incompatible) และไม่สามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบได้ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC กับ ENR-50 สามารถผสมเข้ากันได้จนเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscible blend) และเมื่อทำการผสม PVC กับ NR โดยใช้ ENR-50 เป็นสารช่วยผสม (Compatibilizer) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยมีโครงสร้างเป็นแบบ immiscible blend และพบว่าส่วนผสมที่มีปริมาณยาง ENR เท่ากับยาง NR ให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่าส่วนผสมที่มีปริมาณยาง ENR น้อยลง (ที่ปริมาณยาง NR คงที่) และพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติด้านความเหนียวสูงที่สุดเมื่อมีปริมาณยางโดยรวมเท่ากับร้อยละ 20

Ishiaku และคณะ (1994) ศึกษาการผสม PVC/ENR ด้วยเทคนิค FTIR พบการดูดกลืนของความยาวคลื่นที่ 3400 cm^{-1} เนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจน นั่นหมายถึงโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC/ENR เป็นแบบ miscible blend โดยพบว่า PVC/ENR ที่ส่วนผสม 50/50 ทำให้การกระจายตัวเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ ในแง่ของสมบัติทางกลของ PVC/ENR พบว่าเมื่อปริมาณของ PVCเพิ่มขึ้นทำให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็ง และความหนาแน่นสูงขึ้น ในขณะที่สมบัติการยืดตัว ณ จุดขาดลดลง ส่วนสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก พบว่าที่ปริมาณยาง ENR ร้อยละ 7-9

ให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงสุด เนื่องจากยาง ENR บางส่วนที่ไม่ผสมเข้ากับ PVC อย่างสมบูรณ์และได้กระจายตัวอยู่ในเนื้อ PVC ในลักษณะ microgel ซึ่งการยึดเกาะระหว่างยาง ENR และPVC ดีมาก ดังนั้นจึงทำให้ความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC/ENR เพิ่มขึ้น

Lee และคณะ (1997) ได้ศึกษาการผสมยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์กับยางธรรมชาติด้วยเครื่อง two roll mill ที่อุณหภูมิ 25°C พบว่ายางผสมที่ได้มีลักษณะเป็นแบบ immiscible blend โดยสังเกตได้จากการที่ยางผสมค่ามีอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (Tg) สองค่า และพบว่าค่า mooney viscosity ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะลดลงอย่างรวดเร็วจนกระทั่งมีค่าเท่ากับยางธรรมชาติเมื่อผ่านการบดเป็นเวลา 3.5 นาที ส่วนความสามารถในการทนตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว และสมบัติเชิงกลหลังผ่านการอบบ่ม (Aging) ของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าลดลง เมื่อสัดส่วนยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่ผสมลดลงทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความจริงที่ว่ายางธรรมชาติไม่ทนความร้อนและน้ำมันดังนั้นพอลิเมอร์ผสมที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกับของยางธรรมชาติมากขึ้นก็ย่อมจะมีสมบัติดังกล่าวแย่ลง

Poh และคณะ (2001) ได้ทำการศึกษาสมบัติทางกล เช่น ความล้า การเสียรูป และความแข็งของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง natural rubber/epoxidized natural rubber (ENR-25) และ natural rubber/styrene-butadiene rubber พบว่าสมบัติทางด้านความล้าดีขึ้นโดย ENR-25/NR มีความสามารถในการทนต่อความล้ามากกว่า natural rubber/styrene-butadiene rubber แต่การเสียรูปมีมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยาง ENR

Imam และคณะ (2001) ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมกาวสำหรับติดไม้จากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA)โดยทำการเชื่อมโยงโมเลกุล PVA กับแป้งข้าวโพด (Corn starch) ด้วยสารเชื่อมโยงhexamethoxymethylmelamine ปริมาณ 58.8 กรัม และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กรดซิตริก พบว่าการเชื่อมโยงโมเลกุลระหว่าง PVA กับแป้งข้าวโพด มีผลให้ค่าทนต่อแรงเฉือน (Shear force) สูงถึง 2750 kg ซึ่งมีค่ามากกว่ากาวจาก PVA เพียงอย่างเดียว (1000 kg) นอกจากนี้ยังมีการเปรียบเทียบผลของการเติมน้ำยางธรรมชาติลงในกาวที่ผ่านการเชื่อมโยงปริมาณร้อยละ 7 โดยการเติมน้ำยางธรรมชาติลงไปจะทำให้ค่าความต้านทานต่อความชื้นของกาวสูงขึ้น รวมทั้งยังทำให้ค่าความหนืดของกาวต่ำลง ซึ่งเป็นการปรับปรุงสมบัติการไหลของกาวที่ผ่านการเชื่อมโยงนี้

Poh และ Khok (2000) ได้ศึกษาสมบัติด้านความต้านทานต่อการดึง (Tensile strength) และระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ผสมกับยาง

ธรรมชาติ (ENR-25/SMR-L และ ENR-50/SMR-L) พบว่ายางผสมระหว่าง ENR-25/SMR-L ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดสูงกว่า ENR-50/SMR-L ที่ทุกสัดส่วนผสม ทั้งนี้เนื่องจากยาง ENR-25 มีปริมาณพันธะคู่มากกว่ายาง ENR-50 ซึ่งส่งผลให้เกิด strain-induced crystallization ได้มากกว่า นอกจากนี้ยังพบว่ายางผสมทั้ง ENR-25/SMR-L และ ENR-50/SMR-L มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดสูงสุดที่ปริมาณการใช้ยาง ENR ร้อยละ 50

Johnson และ Thomas (2000) ศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างสัญฐาน (Morphology) ต่อสมบัติการแพร่และการซึมผ่านของแผ่นเยื่อ (Membranes) ที่ทำจากยางธรรมชาติผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (NR/ENR) พบว่าเมื่อสัดส่วนผสมเปลี่ยนไปจะทำให้โครงสร้างจุลภาคของยางผสมแตกต่างกันออกไป และส่งผลให้ค่าความสามารถในการซึมผ่านเปลี่ยนไปด้วย โดยค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (permeation coefficient) ของยางผสมจะต่ำสุดที่อัตราส่วนผสม (NR/ENR) เท่ากับ 70/30 เนื่องจากเกิดโครงสร้างที่เป็นแบบ heterogeneous ส่วนโครงสร้างของยางผสมที่อัตราส่วน NR/ENR เท่ากัน 50/50 เป็นแบบ co-continuous ซึ่งให้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านสูงที่สุด

Nakason และคณะ (2003) ทำการศึกษาลักษณะการวัลคาไนซ์และความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ (33% โดยโมล) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ โดยใช้การวัลคาไนซ์แบบปกติ กับสารตัวเร่ง 3 ชนิด คือ MBT (Mercaptobenzothiazole), MBTS (Dibenzothiazoledisulfide) และ TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfonamide) ทดสอบการวัลคาไนส์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบจานหมุนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และทดสอบความต้านทานการฉีกขาดก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมงโดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติการต้านแรงดึงที่ความเร็ว 500 มม./นาที พบว่ายางธรรมชาติมีระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและระยะเวลาการวัลคาไนซ์นานกว่ายางธรรมชาติอิพอกไซด์ แต่มีค่าแรงบิดสูงสุดและผลต่างระหว่างแรงบิดต่ำสุดน้อยกว่ายางธรรมชาติอิพอกไซด์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดต่ำกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ แต่หลังบ่มเร่งยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่ายางธรรมชาติ

Nakason และคณะ (2006) ได้ทำการศึกษาการเบลนด์ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์กับพอลิโพรพิลีน โดยทำการเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ด้วยวิธีการใช้กรดเปอร์โครมิก โดยให้มีปริมาณหมู่อิพ็อกซีบนโมเลกุลยางธรรมชาติประมาณร้อยละ 10, 20, 30, 40 และ 50 โดยโมล โดย

ทำการทดลองเบลนด์ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ชนิดต่างๆกับพอลิโพรพิลีนโดยใช้กราฟโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนกับมาลิอิกแอนไฮไดรด์ (PP-g-MA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าการเบลนด์พอลิโพรพิลีน กับ ENR-30 ในอัตราส่วน 60/40 โดยน้ำหนัก ที่ปริมาณการใช้ PP-g-MA ปริมาณร้อยละ 12 โดยน้ำหนักพอลิโพรพิลีน ให้พอลิเมอร์ผสมที่มีการเข้ากันมากที่สุด ส่งผลให้สมบัติการต้านแรงดึงดีขึ้น

Tanrattanakul และคณะ (2003) ได้ทำการศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เตรียมจากยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์และไนลอน-6 ที่อัตราส่วน 50/50 และ 60/40 โดยน้ำหนัก (ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์มีหมู่อิพอกซีเท่ากับร้อยละ 50 โดยโมล โดยมีการใช้สารเชื่อมโยง ได้แก่ ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์และฟีนอลิกเรซินผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบปิดและเครื่องอัดรีดสกรูคู่ พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางอิพอกซิไดซ์และไนลอน-6 ในอัตราส่วน 50/50 และใช้สารเชื่อมโยงฟีนอลิกเรซิน (6-8 phr) มีความสามารถในการทนต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นจาก 99.53 N/M^2 เป็น 117.77 N/M^2

6. กาวและการยึดติด (Adhesive and adhesion)

6.1 ศัพท์เทคนิคด้านกาว

กาว (adhesive) เป็นวัสดุที่ใช้สำหรับยึดติดวัตถุตั้งแต่สองชิ้นเข้าด้วยกัน ส่วนใหญ่เป็นวัสดุประเภทพอลิเมอร์ ในอดีตเราใช้กาวที่ได้จากธรรมชาติ เช่น เคซีนในน้ำนม น้ำยางจากต้นไม้ แป้ง หรือสารที่สกัดจากเกล็ดปลา ไข่ขาว หรือเขาสัตว์ แต่กาวที่ใช้กันมากในปัจจุบันนี้ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ทั้งที่เป็นชนิดเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แข็งมีการยึดติดที่ดีที่อุณหภูมิห้อง อ่อนตัวได้เมื่อโดนความร้อน และชนิดเทอร์โมเซตติง(thermosetting) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แข็งที่มีความคงทนต่อความร้อน และไม่ละลายในตัวทำละลาย

การยึดติดหรือการติดประสาน (adhesion) เป็นกรรมวิธีที่ทำให้วัสดุที่เป็นของแข็งติดกันด้วยวัสดุเชื่อมติด (หรือกาว) ซึ่งมักจะเป็นแผ่นบางต่อเนื่อง ในการติดกาวส่วนใหญ่ต้องเตรียมผิวให้สะอาดและขรุขระหรือเรียบเสมอกัน ความแข็งแรงของกาวนั้นอาจต้องใช้เวลา ความร้อน แรงกด หรือการแนบของวัสดุทั้งสองชิ้นเข้าด้วยกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของงานและชนิดของกาว การเชื่อมติดด้วยกาวมีทั้งแบบถาวรซึ่งกาวจะใช้ได้ครั้งเดียวและจะเสียไปเมื่อถูกลอกหรือหักออก และแบบไม่ถาวรซึ่งใช้ซ้ำได้ วัสดุติดกาวหลุดออกจากกันได้ในสองลักษณะ คือ กาวหลุดจากวัสดุที่เชื่อมติด (adhesive failure) และเนื้อกาวแยกหลุดออกจากกัน (cohesive failure)

Cure กาวเกิดปฏิกิริยา โดยจะเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งโดยการคงรูปของกาว ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเนื่องจาก ความเย็น ตัวทำละลายระเหย หรือสารเคมีในส่วนประกอบเกิดปฏิกิริยา โดยส่งผลให้กาวเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ และทางเคมี

Green Strength เป็นความแข็งแรงของกาวในการยึดติดวัสดุเข้าด้วยกันในช่วงแรกที่กาวเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็ง (ในช่วง green time) Green Time (open time) เป็นระยะเวลาที่กาวเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งโดยนับจากการทากาวลงบนผิววัสดุที่ต้องการจะยึดติด

Kick Over เป็นการเพิ่มขึ้นของความหนืดอย่างทันทีทันใดในขณะที่กาวกำลัง cure โดยกาวจะเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งอย่างทันทีทันใดจึงจำเป็นต้องทากาวอย่างรวดเร็ว

Pot Life เป็นระยะเวลาที่กาวสามารถคงอยู่ในสถานะของเหลวในระหว่างการผสมซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญ

Shelf Life เป็นระยะของกาวที่สามารถเก็บไว้ก่อนการใช้งาน โดยไม่เสียสภาพ ซึ่งกาวโดยส่วนใหญ่มีอายุ 6-12 เดือน ซึ่งอายุมากขึ้นเมื่อเก็บไว้ในที่เย็น และอายุน้อยลงเมื่อวางไว้ใกล้แหล่งที่มีความร้อน

Viscosity เป็นค่าความหนืดที่ต้านการไหลของกาวและทำให้กาวมีความเข้มข้นขึ้น กาวบางชนิดไหลได้ดี ในขณะที่กาวบางชนิดจะไหลยากเนื่องจากความเข้มข้นสูง

Wetting การเปียกผิวของหยดของเหลวบนวัสดุที่เป็นของแข็ง การเปียกผิวดีส่งผลให้การ ดึงดูดระหว่างผิววัสดุดี ซึ่งเป็นสิ่งที่จำเป็นสำหรับการยึดติด

6.2 ประเภทของกาว

แบ่งกาวได้เป็น 3 ประเภทหลักๆ ตามหลักการทำงานของกาวดังนี้

6.2.1 เป็นพวกที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวอยู่แล้ว แต่จะละลายหรือแขวนลอยอยู่ในตัวทำละลาย อย่างเช่น กาวน้ำ (ใสๆ) กาวลาเท็กซ์ (สีขาวขุ่นๆ) หรือกาวยาง (สีเหลืองขุ่นๆ) กาวพวกนี้ต้องรอให้ตัวทำละลายแห้งออกไปหมดเสียก่อนจึงจะแข็งและยึดติดสิ่งของบางอย่างได้ กาวประเภทนี้มีจุดเด่น คือ ราคาถูก ใช้งานง่าย แต่มีจุดอ่อนคือ ไม่แข็งแรงมากนัก ไม่ทนความร้อน หากไปโดนสารละลายที่เข้ากันได้ จะเยิ้มกลับมาไหลใหม่ได้

6.2.2 เป็นพวกที่เริ่มจากโมเลกุลเล็กๆ ซึ่งอาจจะเป็นมอนอเมอร์ตัวเดียว หรือไม่กี่ตัวมาต่อกัน เรียกว่าพรีพอลิเมอร์ (prepolymer) กาวประเภทนี้จะใช้ปฏิกิริยาเคมีเพื่อทำให้ได้สายโซ่ยาว ตัวอย่างที่รู้จักกันดี คือ ซูเปอร์กลู (แบบหลอดเดียว) (ชื่อเคมีคือไซยาโนอะคริเลท, cyanoacrylate) ตอนที่กาวอยู่ในหลอดจะเป็นของเหลวใสไหลง่าย(เพราะเป็นโมเลกุลเล็กๆ) แต่พอ

บีบออกมากาวจะแข็งตัวเนื่องจากโดนความชื้นโดยความชื้นนี้เองที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้โมเลกุลเล็กๆ มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวๆ กาวชนิดนี้มีข้อดี คือ แข็งตัวเร็ว และยึดติดได้แน่นมาก แต่ก็มีจุดอ่อนคือ กาวแบบนี้ไม่ทนความร้อน และละลายได้ในสารละลายบางชนิดอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีกาวอีกแบบหนึ่ง คือ กาวอีพอกซี (epoxy) จะมี 2 หลอด หลอดหนึ่งมีชื่อเรียกว่าเรซิน (resin) ส่วนอีกหลอดหนึ่งเรียกว่าตัวทำให้แข็ง (hardener) กาวอีพอกซีนี้ถ้าใช้แค่หลอดเดียวจะไม่เหนียว ต้องใช้ 2 หลอดผสมกันอย่างเหมาะสม เนื่องจากสารเคมีในหลอดแรกที่เรียกว่าเรซินนั้นมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายโซ่สั้นๆ (หรือพรีพอลิเมอร์) ซึ่งยังไม่เป็นกาวแข็งแต่ถ้าเติมตัวทำให้แข็งเข้าไป ตัวทำให้แข็งจะไปยึดสายโซ่สั้นๆ เข้าด้วยกันทำให้ได้โมเลกุลใหญ่คล้ายร่างแห ส่งผลให้กาวอีพอกซีแข็งแรงมาก

6.2.3 เป็นพวกที่มาในรูปของแข็งเป็นแท่งพลาสติกยาวๆ และต้องใช้ปืนที่ให้ความร้อนทำให้หลอม กาวพวกนี้เริ่มต้นเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาวๆ แต่เนื่องจากไม่มีตัวทำละลายจึงมีสภาพเป็นของแข็ง เวลาใช้ต้องให้ความร้อนทำให้กาวหลอมเหลวแล้วปล่อยให้เย็นตัวแข็งใหม่อีกครั้ง ตัวอย่างในเชิงพานิชย์ เช่น กาวแท่งพอลิเอไมด์ (polyamide) และกาวแท่งพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเทต (polyethylene vinyl acetate) กาวพวกนี้มีจุดเด่น คือ ไม่ค่อยหดตัว แต่มีจุดอ่อน คือ ไม่ทนความร้อน

6.3 กลไกการยึดติดของกาว

กลไกการยึดติดของกาวกับวัสดุมีด้วยกันหลายกลไก/ทฤษฎีที่สำคัญ คือ (SpecialChem, 2005)

6.3.1 Mechanical Interlocking เป็นแรงยึดติดทางกลซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดจากการยึดติดระหว่างโมเลกุลของกาวกับวัสดุ เนื่องจากการไหลของกาวเข้าไปแทนที่อากาศในช่องว่างบนพื้นผิวของวัสดุ หรือมีการแพร่ผ่านลงไปในผิวของวัสดุ ซึ่งการยึดติดทางกลนี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อผิวหน้าของวัสดุมีความขรุขระ ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของกาวและวัสดุแสดงได้ดังรูปที่ 15(a)

6.3.2 Electrostatic Theory เป็นการยึดติดด้วยแรงทางประจุไฟฟ้า ซึ่งเป็นแรงดึงดูดจากการแยกชั้นของประจุไฟฟ้าที่แตกต่างกันที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างกาวกับวัสดุ เช่น การยึดติดของพอลิเมอร์กับโลหะ อิเล็กตรอนจากโลหะจะเคลื่อนย้ายไปยังพอลิเมอร์เกิดเป็นประจุไฟฟ้าที่ต่างกันขึ้นที่ผิววัสดุทั้งสองชนิด แสดงได้ดังรูปที่ 15(b)

6.3.3 Adsorption Mechanism เป็นการยึดติดด้วยแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของกาวและวัสดุ เช่น เนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waal) แรงกระทำที่เกิดจากความเป็นกรด-ด่างหรือ ความสามารถในการเปียกผิวของกาวบนผิวสัมผัสของผิววัสดุ แสดงได้ดังรูปที่ 15(c)

6.3.4 Chemisorption Theory การยึดติดที่เกิดจากพันธะเคมีระหว่างผิวสัมผัสระหว่างกาวกับวัสดุ ซึ่งพันธะทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างกาวและผิวสัมผัสมีด้วยกันหลายแบบ และพลังงานพันธะไม่เท่ากัน ส่งผลต่อความแข็งแรงของการยึดติด โดยหากพลังงานพันธะสูงแสดงว่าพันธะมีความแข็งแรงมาก ลักษณะการยึดติดที่เกิดจากพันธะเคมีแสดงได้ดังรูปที่ 15(d)

6.3.5 Diffusion Theory เป็นการยึดติดที่เกิดจากการเคลื่อนไหวของโมเลกุลแทรกผ่าน

รวมเข้าอยู่ด้วยกันของโมเลกุลที่อยู่ระหว่างพื้นผิวของกาวและวัสดุ แสดงได้ดังรูปที่ 15(e) ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการแทรกผ่านของโมเลกุล คือ เวลาที่ใช้ในการเชื่อมติด,อุณหภูมิ,น้ำหนักโมเลกุลและความมีขั้วของโมเลกุล

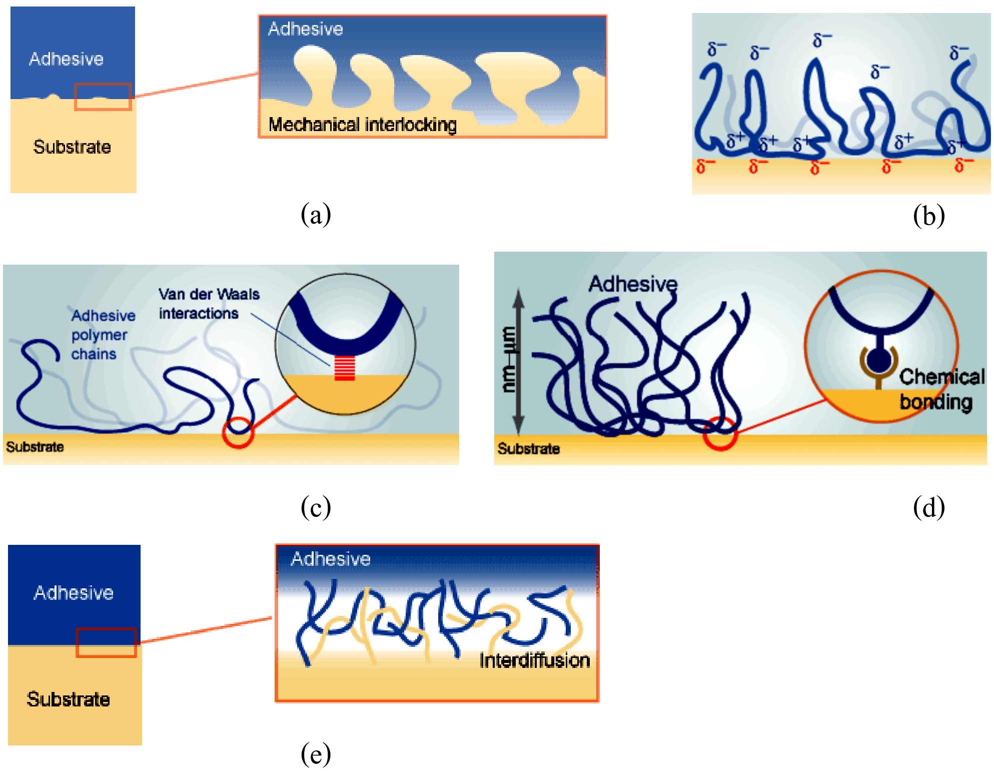


Figure 15. Adhesion mechanism of adhesive.

(a) Mechanical interlocking

(b) Electrostatic adhesion

(c) Adsorption (Van der waals interaction)

(d) Chemisorption

(e) Interdiffusion

Source : SpecialChem (2005)

6.4 การทดสอบความแข็งแรงในการยึดติด

กาวที่ดีจะต้องมีความต้านทานการแยกกันเนื่องมาจากแรงกระทำในลักษณะต่างๆ ตามสภาพการใช้งาน การทดสอบความแข็งแรงของการยึดติดสามารถทดสอบภายใต้แรงดึงแบบต่างๆ ได้แก่ (ธนาวดี ลี้จากภัย, 2546)

6.4.1 การดึงในแนวตั้งฉากกับการยึดติด (tensile) โดยใช้แรงดึงกระจายไปทั่วพื้นที่ที่เกิดการยึดติดทั้งหมด ดังรูปที่ 16(a)

6.4.2 การดึงในแนวระนาบที่ขนานกับการยึดติด (shear) โดยให้แรงดึงกระจายทั่วพื้นที่ที่เกิดการยึดติดทั้งหมด ดังรูปที่ 16(b)

6.4.3 แรงแยก (cleavage) โดยให้แรงในการแยกเฉพาะบริเวณขอบของการยึดติดเท่านั้น ดังรูปที่ 16(c)

6.4.4 การดึงลอก (peel) มักใช้เมื่อมีวัสดุอย่างน้อยหนึ่งชนิดมีผิวที่มีความยืดหยุ่นสูง ดังรูปที่ 16(d)

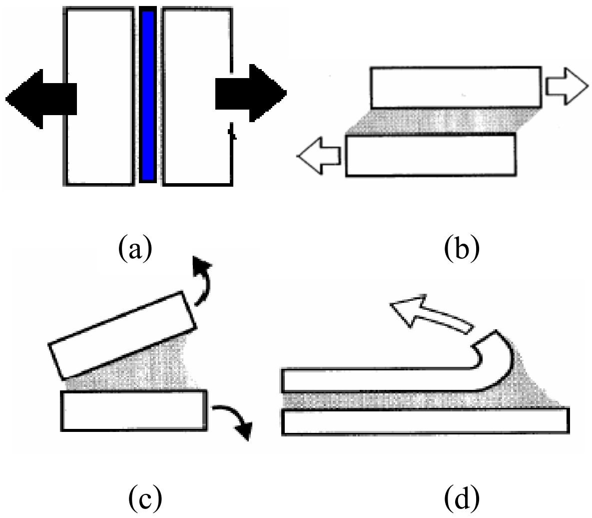


Figure 16. Adhesion test under different modes.

(a) Tensile

(b) Shear

(c) Cleavage

(d) Peel

Source : ธนาวดี ลี้จากภัย (2546)

6.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการยึดติดระหว่างกาวกับวัสดุ

6.5.1 การเตรียมผิวพื้นวัสดุ ลักษณะพื้นผิววัสดุมีผลต่อความสามารถในการยึดติดระหว่างกาวและวัสดุ เนื่องจากถ้าผิววัสดุมีความสกปรก เช่น ฝุ่นละออง คราบน้ำมันหรือความชื้น จะทำให้พันธะในการยึดติดระหว่างกาวและพื้นผิววัสดุลดน้อยลง ทำให้การยึดติดไม่ดี

6.5.2 มุมสัมผัสระหว่างกาวและพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งความสามารถในการยึดติดระหว่างกาวกับพื้นผิววัสดุจะดีถ้ามุมสัมผัสระหว่างกาวและพื้นผิวของวัสดุไม่เกิน 90° แสดงได้ดังรูปที่ 17 โดยมุมสัมผัสจะขึ้นกับแรงตึงผิวและความหนืดของกาว ซึ่งกาวที่มีความหนืดต่ำจะสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวได้ง่าย ดังนั้นสมบัติการไหลของกาวจึงเป็นสิ่งจำเป็นที่จะต้องใช้ให้เหมาะสมกับสภาวะการใช้งาน

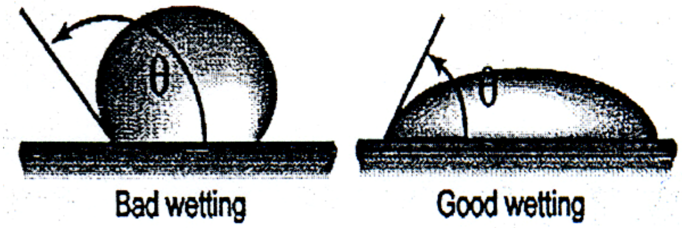


Figure 17. Contact angle between adhesive and substrate.

Source : SpecialChem (2005)

6.5.3 พลังงานพื้นผิว (surface energy) ถ้าของเหลว (เช่นกาว) สามารถเปียกบนพื้นผิวที่มีพลังงานพื้นผิวสูงกว่าเท่านั้น(พลังงานพื้นผิวของของแข็งมีความหมายเทียบเท่ากับความตึงผิว (หรือ surface tension ของของเหลว) โดยความสามารถในการเปียกผิวของกาวบนผิวสัมผัสของผิววัสดุ อธิบายได้ตามสมการของยังค์ (young's equation)

$$\gamma_{GS} = \gamma_{LS} + \gamma_{GL}.\cos\theta \qquad (9)$$

เมื่อ

γ_{GS} คือ ความตึงผิว vapor/solid

γ_{LS} คือ ความตึงผิว liquid/solid

γ_{GL} คือ ความตึงผิว vapor/ liquid

5.5.4 โครงสร้างของวัสดุเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการยึดติดของกาว ดังนั้นจึงต้องเลือกใช้กาวให้เหมาะสมกับโครงสร้างของวัสดุ วัสดุที่โครงสร้างมีรู เช่น ไม้และกระดาษจะเหมาะกับกาวที่มีความหนืดต่ำ เนื่องจากทำให้กาวสามารถไหลแทรกซึมเข้าไปได้ดี ทำให้การยึดติดระหว่างกาวและพื้นผิวของวัสดุดี

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์
2. เพื่อศึกษาผลของชนิด PVA ชนิดของ ENR และ อัตราส่วนระหว่าง PVA และ ENR ต่อสมบัติของฟิล์มและสมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR
3. เพื่อศึกษาผลของปัจจัยบางประการ (อุณหภูมิและเวลา) ต่อสมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR
4. เพื่อศึกษาผลของสภาวะการเก็บรักษาต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์มและการยึดติดของ พอลิเมอร์ผสม PVA/ENR

บทที่ 2
วัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

1.1 น้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง (High Ammonia Concentrated Latex, HA)

ใช้สำหรับเตรียมแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติ แผ่นฟิล์มยางธรรมชาติผสม รวมทั้งใช้สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและอิพอกไซด์ มีปริมาณเนื้อยางแห้ง (Dry Rubber content, DRC) ประมาณ 60 % ผลิตโดยบริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้นจำกัด (Chalong Latex Industry Co., Ltd.) อ. จะนะ จ.สงขลา

1.2 เทอริค เอ็น 30 (Teric N30)

เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทนอนไอออนิค (non-ionic surfactant) มีสูตรทางเคมีคือ$C_{30}H_{15}O_{24}$ จัดอยู่ในกลุ่ม Nonyl phenol ethylene oxide ผลิตโดยบริษัท Lucky four เขต คลองสามวา กรุงเทพ มีสมบัติทั่วไปดังตารางที่ 2

Table 2. Properties of Terric N30.

Properties	**Value**
Viscosity (cP)	150 @50°C
Melting Point/Range (°C)	38-42
Specific Gravity:	1.07 @50°C
pH	6-8 (1% aqueous solution)

1.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ มีสูตรทางเคมีคือ H_2O_2 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี

1.4 กรดฟอร์มิค (Formic acid) เข้มข้น 94 %

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ มีสูตรทางเคมีคือ HCOOH มีน้ำหนักโมเลกุล 46.03 กรัม/โมล ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี

1.5 เมทานอล (Methanol)

ใช้สำหรับจับตัวน้ำยางหลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีสูตรทางเคมี CH_3OH มีน้ำหนักโมเลกุล 32.04 กรัม/โมล ช่วงจุดเดือด 64-65 °C ผลิตโดยบริษัท J.T Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.6 พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly (vinyl alcohol), PVA)

ใช้สำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสม ผลิตโดยบริษัท ดุสิตเคมีภัณฑ์ มีโครงสร้างดังรูปที่ 18 PVA ที่ใช้ในการทดลองมีชนิด Fully hydrolyzed PVA (BF type) และ Partially hydrolyzed PVA (BP type) ที่มีระดับการไฮโดรไลซิส (degree of hydrolysis, DH) และน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ดังแสดงในตาราง ที่ 3

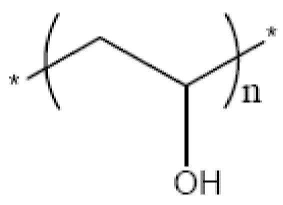


Figure 18. Chemical structure of polyvinyl alcohol (PVA).

Table 3. Properties of polyvinyl alcohol (PVA) used in this work.

PVA type	Degree of hydrolysis (mol%)	Degree of polymerization	Molecular Weight
BF-17*	98.5-99.2%	1700	75,000 – 80,000
BP-17*	86-89%	1700	84,000 – 89,000
BF-26*	98.5-99.2%	2600	112,000-120,000

*BF (Fully hydrolyzed PVA); BP (Partially hydrolyzed PVA); The number denotes degree of polymerization.

Source : : ดุสิตเคมีภัณฑ์ (2544)

1.7 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

ใช้ในการปรับพีเอชของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ให้เป็นกลาง มีน้ำหนักโมเลกุล 56.1056 g/mol มีค่า pH 13.5 มีสูตรทางเคมี KOH ความหนาแน่น 2.044 g/cm^3 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี

1.8 เฮกเซน (Hexane)

ใช้ในการทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลาย มีน้ำหนักโมเลกุล 86.18 g/mol มีสูตรทางเคมี C_6H_{14} มีความหนาแน่น 0.6548 g/cm^3 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมนี

1.9 โทลูอีน (Toluene)

ใช้สำหรับทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลาย โทลูอีนเกรดที่ใช้มีความบริสุทธิ์ 99.90% มีค่า Acidity/Alkalinity 0.000033 meq/g มีสูตรทางเคมี $C_6H_5CH_3$ มีน้ำหนักโมเลกุล 92.14 g/mol มีความหนาแน่น 0.867 g/cm^3 ผลิตโดยบริษัท Fisher Sciencetific ประเทศอังกฤษ

2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

2.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

ประกอบด้วย อ่างน้ำควบคุณอุณหภูมิ (Water bath) ขวดทำปฏิกิริยาชนิด 3 คอ ขนาด 2,000 mL ชุดกวนพร้อมแกนใบพัด (Overhead stirrer) และอุปกรณ์รีฟลักซ์ (reflux condenser) (รูปที่ 19)

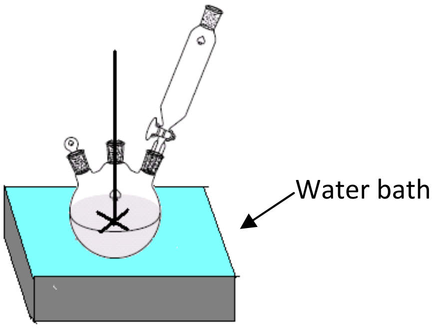


Figure 19. Setting up of reactor used for ENR latex preparation.

2.2 เครื่องกวนสารแบบใบกวน (Overhead stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น MD 09-002

2.3 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) ขนาด 100°C

2.4 เครื่องชั่ง ความละเอียด 2 ตำแหน่ง และ 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Mettler Co., Ltd.

(รุ่นTE1502s และ TE214s ตามลำดับ)

2.5 เบ้าพิมพ์กระจก ขนาด 15 × 15 cm^2 สำหรับขึ้นรูปฟิล์มทดสอบ

2.6 ชุดอุปกรณ์วัดการซึมผ่านไอน้ำ

2.7 เครื่องทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ ยี่ห้อ LLOYD instrument รุ่น LR 30 K

2.8 เครื่องตัดชิ้นทดสอบรูปดัมเบล ตามมาตรฐาน ASTM D412 die C

2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning ElectronMicroscope, SEM)

ยี่ห้อ JEOL รุ่น SEM-5200 และ SEM-5800

2.10 เครื่องยูวี-วิสสิเบล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer) ยี่ห้อ

Shimadzu รุ่น 1601

2.11 ตู้อบความร้อน ยี่ห้อ Binder รุ่น FED

2.12 เครื่องวัดความหนืด ยี่ห้อ Effem รุ่น DV II+

2.13 ตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ ยี่ห้อ Binder รุ่น KBF115

3. วิธีดำเนินการ

3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

เตรียมน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกซีแตกต่างกันคือประมาณ 10% mol (ENR-10), 25% mol (ENR – 25) และ 50 % mol (ENR – 50) โดยดัดแปลงวิธีการของ จารุณี จิรุพันธ์ (2546) โดยมีส่วนผสมดังแสดงในตารางที่ 4 เติมน้ำยางธรรมชาติ (20% DRC) 1000 ml ในชุด reactor กวนน้ำยางที่ความเร็วรอบประมาณ 150 รอบ/นาที เพื่อไล่แอมโมเนีย ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เติมสารละลาย 10% Terric – N30 ปริมาณ 60 ml กวนต่อเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 30% และกรดฟอร์มิกความเข้มข้น 98% ในปริมาณต่างๆ (ดังตารางที่ 4) ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนและ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นกวนผสมต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และหยุดปฏิกิริยาโดยปรับค่าพีเอชของน้ำยางให้เป็นกลางด้วยสารละลายโพแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 10 %

Table 4. Recipes for preparation of ENR latexes containing different amounts of epoxy group.

Ingredients	ENR -10	ENR - 25	ENR – 50
NR latex (20%DRC) (ml)	1,000	1,000	1,000
10% Terric-N 30 (ml)	60	60	60
98% Formic acid (ml)	12	21	37
30% H_2O_2 (ml)	100	175	300

3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์

3.2.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

นำยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์แห้งที่ได้จากการดัดแปรยางธรรมชาติในข้อ 3.1 มาละลายด้วยคลอโรฟอร์ม จากนั้นแผ่สารละลายลงบนแผ่นซิงค์ซิลิไนด์ (ZnSe) แล้วระเหยตัวทำละลายออก จากนั้นจึงนำไปใส่ในเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ เพื่อวิเคราะห์หาสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ในช่วงเลขคลื่น 650 - 4000 cm^{-1} การวิเคราะห์ปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์จากเทคนิคอินฟาเรดสเปกโตรสโคปี สามารถทำได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐานระหว่าง relative absorbance ratio (Ar) กับปริมาณร้อยละโดยโมลของหมู่อิพ็อกซี ดังแสดงในรูปที่ 20 โดยค่า Ar คำนวณได้จากสมการที่ 2.1 (Kuriacose and Rajaram, 1989; Davey and Loadman, 1984) ดังนี้

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{835} + a_{870}} \qquad (2.1)$$

เมื่อ Ar = Relative absorbance ratio

a_{870} = ค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นของวงแหวนอิพ็อกไซด์ (หมู่อิพ็อกซี)

a_{835} = ค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 835 cm^{-1} ซึ่งเป็นของพันธะคู่ของยางธรรมชาติ ซึ่งจากกราฟที่ได้สามารถนำมาประกอบการพิจารณาร่วมกับสเปกตรัม FTIR ของสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกซีได้ต่อไป

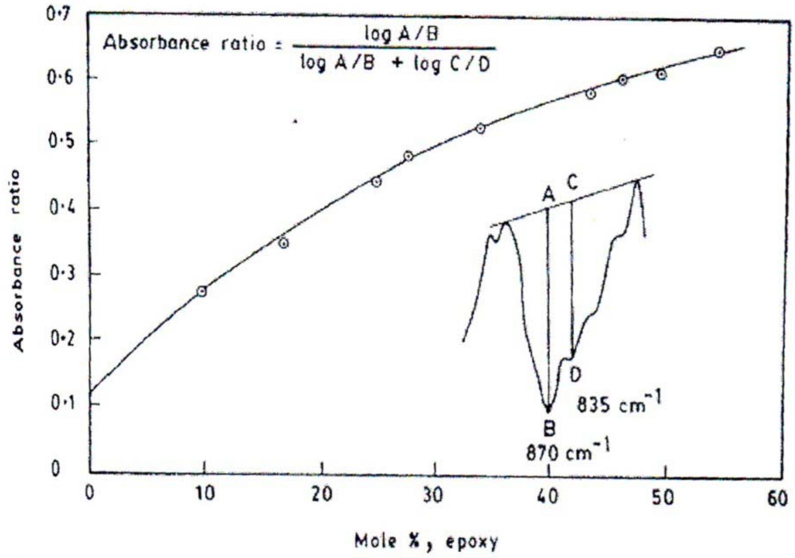


Figure 20. Standard curve for determination of epoxy group content of ENR as measured by FTIR spectroscopy.

Source : Davey and Loadman (1984)

3.2.2 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (^{1}H-NMR)

นำยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่ได้จากการดัดแปรยางธรรมชาติในข้อ 3.1 ปริมาณ 15 มิลลิกรัม มาละลายด้วยดิวเทอร์เรดเตด คลอโรฟอร์ม ($CDCl_3$) ประมาณ 1 มิลลิลิตร ทิ้งไว้จนยางละลาย จากนั้นถ่ายสารละลายใส่หลอดเพื่อนำไปทดสอบ ^{1}H-NMR ซึ่งปริมาณหมู่อิพอกซีของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์สามารถวิเคราะห์ได้จากการหาพื้นที่ใต้พีค (Integrated area) ของสัญญาณโปรตอนที่อยู่ติดกับวงแหวนอิพอกไซด์ ที่ตำแหน่ง 2.70 ppm (cis-double bond) และพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนโอเลฟิน (Olefinic proton) ที่ตำแหน่ง 5.14 ppm (cis-epoxy) ดังสมการที่ 2.2

$$\%Mol\ \ epoxy\ = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14}+A_{2.70}} \times 100 \qquad (2.2)$$

เมื่อ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งสัญญาณ 2.70 ppm

$A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งสัญญาณ 5.14 ppm

3.3 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และ ENR ในสภาวะลาเท็กซ์

3.3.1 การเตรียมสารละลาย PVA

ผสม PVA ในน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 10% (w/v) แล้วทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 85°C พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่ง PVA ละลายหมด ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

3.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิการผสม

นำน้ำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (ENR) ที่มีปริมาณหมู่อิพอกซี 25%mol (ENR-25) ที่เตรียมไว้ (ปรับให้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 10% DRC) มาผสมกับสารละลาย PVA ชนิด BF-17 ความเข้มข้น 10% ที่อัตราส่วน PVA:ENR เท่ากับ 50:50 โดยน้ำหนักแห้ง ที่อุณหภูมิการผสมแตกต่างกันได้แก่ 25, 40, 55 และ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาทดสอบเวลาในการแยกชั้นของพอลิเมอร์ผสม คัดเลือกอุณหภูมิการผสมที่ไม่สังเกตเห็นการแยกชั้นของของผสมเพื่อไปใช้ในการศึกษาต่อไป

3.3.3 ศึกษาผลของระยะเวลาในการผสม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.3.2 โดยใช้อุณหภูมิในการผสมที่เหมาะสมที่คัดเลือกได้จากข้อ 3.3.2 ทำการผสมที่ระยะเวลาการผสมต่างๆได้แก่ 15, 30, 45, 60, 75 และ 90 นาที นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาทดสอบเวลาในการแยกชั้นของพอลิเมอร์ผสม เลือกเวลาที่น้อยที่สุดในการผสม ที่ไม่สังเกตเห็นการแยกชั้นของของผสม เพื่อไปใช้ในการศึกษาต่อไป

3.4 ศึกษาผลของการใช้ ENR ชนิดต่างๆ ต่อสมบัติของ PVA

3.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และ ENR ในสภาวะลาเท็กซ์

นำน้ำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (ENR) ที่มีปริมาณหมู่อิพอกซีต่างๆ (ENR-10, ENR-25 และ ENR-50) ที่เตรียมไว้ (ปรับให้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 10% DRC) มาผสมกับสารละลาย PVA ชนิดต่างๆคือ BF-17, BP-17 และ BF-26 ที่อัตราส่วนผสมระหว่าง PVA/ENR ต่างๆ โดยให้ได้อัตราส่วนระหว่าง PVA/ENR เท่ากับ 100/0 , 90/10 , 80/20 , 70/30 , 60/40 , 50/50 และ 0/100 โดยน้ำหนักแห้ง และความเข้มข้นของสารผสมเป็น 10% (w/v) กวนผสมให้เข้ากันที่สภาวะการผสมที่คัดเลือกได้จากข้อ 3.3 นำของผสมส่วนหนึ่งไปวิเคราะห์สมบัติในข้อ 3.4.2.1

และ 3.4.2.2 และของผสมส่วนที่เหลือนำมาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มหนาประมาณ 35 μm แล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มตามข้อ 3.4.2.3

3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิเมอร์ผสม

วิเคราะห์สมบัติของพอลิเมอร์ผสมเปรียบเทียบกับชุดควบคุมคือ PVA และ ENR ดังนี้

3.4.2.1 ความหนืด (Viscosity)

ใช้เครื่องวัดความหนืดชนิด Brookfield เพื่อทดสอบสมบัติการไหลของสารผสมระหว่าง PVA/ENR ที่อุณหภูมิ 30°C

3.4.2.2 สมบัติการยึดติด (Adhesive test)

ทดสอบสมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม โดยวิธี Lap shear test (ดัดแปลงจาก ASTM-D1002) โดยวัสดุที่ใช้คือไม้อัดหนาประมาณ 2 มิลลิเมตรโดยมีการเตรียมตัวอย่างดังรูปที่ 21 ใช้ปริมาณสารยึดติดประมาณ 2 มิลลิลิตร ปาดกระจายทั่วผิวหน้าวัสดุโดยให้มีพื้นที่ของการยึดติดเท่ากับ 1 x 0.5 นิ้ว^2 (รูปที่ 21) กดทับด้วยน้ำหนัก 5 กิโลกรัม ทิ้งไว้ให้กาวแห้ง 24 ชั่วโมง ก่อนการทดสอบโดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ ผลการทดสอบแสดงอยู่ในรูปของความเค้นเฉือนที่ให้กับชิ้นงานและระยะที่พอลิเมอร์ยืดออกจากกัน ซึ่งสามารถคำนวณความเค้นเฉือนได้โดยใช้สมการที่ 2.3

$$\tau = \frac{F}{A} \qquad (2.3)$$

เมื่อ τ คือ ความเค้นเฉือน ซึ่งเป็นอัตราส่วนของแรงดึงต่อพื้นที่หน้าตัด

F คือ แรงดึง ที่ให้ต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานที่รับแรงมีหน่วยเป็นนิวตัน

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานที่มีการติดประสานมีหน่วยเป็นตารางเมตร

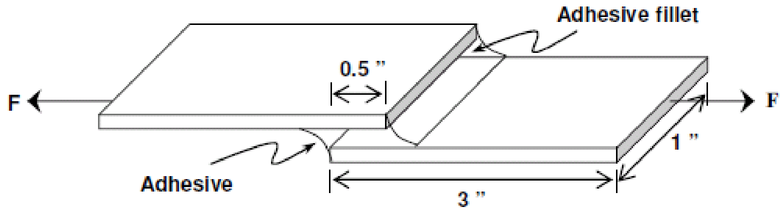


Figure 21. Specimen for adhesive testing under shear.

Source : Modified from ASTM-D1002 (2007)

3.4.2.3 สมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึง (Tensile properties) ของฟิล์ม

สมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึงเป็นสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง เป็นการทดสอบที่บอกถึงความแข็งแรงและความสามารถในการรับแรงดึง โดยชิ้นงานทดสอบเป็นรูปดัมเบลมาตรฐาน ASTM D638 ดังรูปที่ 20 แบบ IV และช่วงความยาวเกจ (Gage length) ของชิ้นงานกำหนดไว้ 50 มิลลิเมตร นำชิ้นทดสอบมาทดสอบสมบัติความต้านทานแรงดึง โดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine และใช้ load cell ขนาด 500 นิวตัน อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วที่ใช้ในการดึง 5 มิลลิเมตรต่อนาที มีการปรับสภาพของฟิล์มที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ก่อนการทดสอบ ผลการทดสอบแสดงอยู่ในรูปของแรงดึงที่ให้กับชิ้นงานและระยะที่พอลิเมอร์ยืดออกจากกัน ซึ่งสามารถคำนวณเป็นความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) ได้โดยใช้สมการที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ

$$\sigma = \frac{F}{A_o} \tag{2.4}$$

$$\varepsilon = \frac{L_i - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} \tag{2.5}$$

เมื่อ σ คือ ความเค้น ซึ่งเป็นอัตราส่วนของแรงดึงที่ให้ (F) ต่อพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานที่รับ แรง (A_0)

ε คือ ความเครียด ซึ่งเป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงความยาวของชิ้นงาน

L_i คือ ความยาวของชิ้นงานที่ระยะยืดตัวใด ๆ

L_o คือ ความยาวของชิ้นงานเริ่มต้นในช่วงความยาวเกจ

คำนวณหาค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Tensile strength: TS) ซึ่งเป็นอัตราส่วนของแรงดึงที่ชิ้นงานรับได้สูงสุดต่อพื้นที่หน้าตัดเริ่มต้น ได้จากสมการที่ (2.6) และความสามารถในการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break: EAB) เป็นระยะการยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาดโดยคำนวณเป็นร้อยละ ดังสมการที่ (2.7)

$$TS = \frac{F_{max}}{A_o} \qquad (2.6)$$

$$EAB = \frac{\Delta L}{L_o} \times 100 \qquad (2.7)$$

โดยที่ F_{max} คือ แรงดึงสูงสุดที่ชิ้นงานสามารถรับได้

ΔL คือ ระยะยืด ณ จุดขาด

คัดเลือกชนิดและอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ENR/PVA ที่ให้สมบัติทางกลของฟิล์มและสมบัติการยึดติดที่ดีที่สุด เพื่อใช้ศึกษาต่อไป

3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาการติดประกบต่อสมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม

นำพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ชุดการทดลองที่คัดเลือกได้จากข้อ 3.4 มาศึกษาปัจจัยบางประการที่อาจมีผลต่อความแข็งแรงของการยึดติดไม้อัด โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่

- ระยะเวลาที่ใช้สำหรับการติดประกบ: 12, 24 และ 48 ชั่วโมง
- อุณหภูมิที่ใช้ในการติดประกบ: อุณหภูมิห้อง และ 50 องศาเซลเซียส

นำตัวอย่างไม้อัดมาติดประกบด้วยพอลิเมอร์ผสม (ที่คัดเลือกได้จากข้อ 3.4) ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆข้างต้น แล้วนำมาทดสอบความแข็งแรงในการยึดติด เช่นเดียวกับการทดลองในข้อ 3.4.2.2

3.6 การวิเคราะห์ทางโครงสร้างและสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR

3.6.1 การวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy

นำตัวอย่างแผ่นฟิล์มที่ผ่านการทำให้แห้งในโถดูดความชื้นเป็นเวลา 2 สัปดาห์ มาวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค ATR-FTIR spectroscopy ในช่วงเลขคลื่นระหว่าง 650 – 4000 cm^{-1} ตามวิธีการของ (Braun, 1989)

3.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure or morphology)

นำตัวอย่างแผ่นฟิล์มที่แห้งไปทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

3.6.3 สมบัติบางประการของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR

3.6.3.1. สมบัติการยึดติด

ทำการทดสอบสมบัติการยึดติด ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR (จากข้อ 2.3.4) เปรียบเทียบกับกาวทางการค้า ได้แก่ กาวยางน้ำ (Rubber cement) (ยี่ห้อ กาวยางน้ำตราไก่ บริษัทผู้ผลิต BK group ประเทศไทย) กาวลาเท็กซ์ (Polyvinylacetate emulsion) (ยี่ห้อ TOA® บริษัทผู้ผลิต TOA group of company ประเทศไทย) กาวยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (Urea-formaldehyde glue) (บริษัทผู้ผลิต Dynea krabi ประเทศไทย) และกาวน้ำใส (Polyvinyl alcohol glue) (ยี่ห้อ Horse® บริษัทผู้ผลิต นานมีอุตสาหกรรม ประเทศไทย) ดังนี้

-สมบัติการยึดติดภายใต้แรงเฉือน ทดสอบเช่นเดียวกับข้อ 3.4.2.2

-สมบัติการยึดติดภายใต้แรงดึง (แรงลอก) (Peel test) วัสดุที่ใช้ทดสอบเป็นแผ่นไม้ขนาด 305x 105 ตารางมิลลิเมตร (ดัดแปลงมาจาก ASTM D1876) นำแผ่นไม้มายึดติดด้วยสารยึดติดต่างๆ โดยมีพื้นที่ยึดติดกาวเท่ากับ 241x105 ตารางมิลลิเมตร จากนั้นตัดชิ้นงานตามยาวให้มีขนาด 25x305 ตารางมิลลิเมตรส่วนที่ไม่ได้ทากาวประมาณ 76 มิลลิเมตรจากนั้นทำการแยกออกจากกัน โดยใช้โหมดแรงดึง (Tension mode) ด้วยความเร็ว 250 mm/min ดังรูปที่ 22

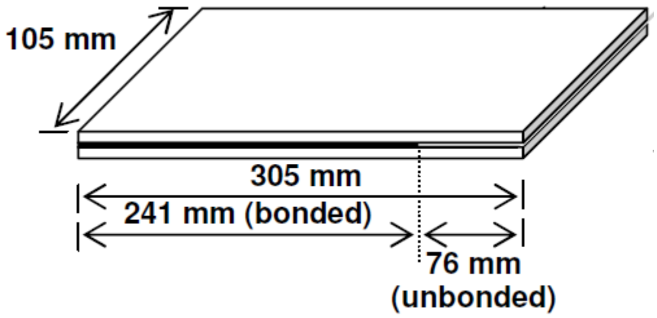


Figure 22. Specimen for adhesive peel strength test.

Source : Modified from ASTM D1876 (1990)

3.6.3.2. สมบัติของฟิล์ม

ทำการทดสอบสมบัติบางประการของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ที่คัดเลือกได้จากข้อ 3.4 เปรียบเทียบกับฟิล์มชนิดต่างๆทางการค้า ได้แก่ ฟิล์มพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) ฟิล์มพอลิโพรพิลีน (PP) ฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และฟิล์มไนลอน (Nylon) ดังต่อไปนี้

ก. สมบัติเชิงกล

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.4.2.3

ข. ความใสของฟิล์ม

ทดสอบความใสของฟิล์มต่างๆ ตามมาตรฐาน ASTM-D1003 (1995)โดยใช้เครื่อง UV–Visible spectrophotometer วัดการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 600 nm คำนวณค่า transparency value ดังสมการที่ (2.9)

$$\text{Transparency value} = \frac{\log \% T_{600}}{x} \qquad (2.9)$$

เมื่อ $\%T_{600}$ คือ ร้อยละการส่องผ่านแสงที่ความยาวคลื่น 600 nm

X คือ ความหนาของฟิล์มตัวอย่าง (mm)

ค. สมบัติการดูดซับและการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์ม

1) สมบัติการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์ม

ทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability: WVP) ของฟิล์มต่างๆ ตามมาตรฐาน ASTM-D895 (1999) ที่อุณหภูมิ 30 °C ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 คำนวณหาค่าการซึมผ่านไอน้ำได้ดังสมการที่ (2.10)

$$WVP = \frac{Wvtr \times Thickness}{P_{A1} - P_{A2}} \qquad (2.10)$$

เมื่อ Wvtr คือ อัตราการซึมผ่านไอน้ำ (water vapor transmission rate)

P_{A1} และ P_{A2} คือ ความดันไอน้ำภายในและภายนอกถ้วยทดสอบ

2) สมบัติการดูดซับไอน้ำของฟิล์ม

ทดสอบการดูดซับไอน้ำของฟิล์มต่างๆ โดยตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างให้มีขนาด 1 x 1 cm^2 ชั่งน้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นทดสอบละเอียด 0.0001 กรัม จากนั้นนำไปวางในภาชนะปิดที่มีน้ำบรรจุอยู่ที่อุณหภูมิการทดสอบ 30 °C นำตัวอย่างออกมาชั่งน้ำหนักทุกๆ 2 ชั่วโมง แล้วหาร้อยละการดูดซับไอน้ำจากสมการที่ (2.11)

$$\text{Sorption (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \qquad (2.11)$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (g)

W_2 คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังการดูดซับไอน้ำที่เวลาต่างๆ (g)

ง. สมบัติการต้านทานต่อตัวทำละลาย (solvent resistance)

ทดสอบสมบัติความต้านทานต่อตัวทำละลายชนิดต่างๆของฟิล์มต่างๆ โดยดัดแปลงวิธี ASTM-D471 (1981) โดยนำแผ่นฟิล์มตัวอย่าง ขนาดกว้าง 1 x 1 cm^2 ชั่งน้ำหนักของชิ้นทดสอบละเอียด 0.0001 กรัม (W_1) จากนั้นนำไปแช่ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ได้แก่ น้ำกลั่น เมธานอล เฮกเซน และโทลูอีน ปริมาณ 25 ml เป็นเวลา 48 ชั่วโมง นำชิ้นทดสอบออกจากตัวทำละลายแล้วซับตัวทำละลายส่วนเกินที่ผิวของตัวอย่างด้วยกระดาษกรองแล้วรีบชั่งน้ำหนักตัวอย่าง (W_2) หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปอบให้แห้งที่ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วชั่งน้ำหนักชิ้น

ทดสอบหลังอบแห้ง (W_3) คำนวณหาค่าการบวมตัว (swelling) และค่าการละลาย (solubility) ของตัวอย่าง ดังสมการที่ 2.12 และ 2.13

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \qquad (2.12)$$

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_1} \times 100 \qquad (2.13)$$

3.7 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ที่เก็บไว้ที่เวลาและความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ

เตรียมแผ่นฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ที่คัดเลือกได้จากข้อ 2.3.4 นำแผ่นฟิล์มมาเก็บไว้ในภาชนะที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ โดยใช้สารละลายเกลืออิ่มตัวต่างๆ คือ $KC_2H_3O_2$ (23%RH), $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (54%RH) และ KCl (90%RH) และเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง (28-30 °C) ทำการสุ่มตัวอย่างฟิล์มที่ระยะเวลาต่างๆ คือ 0, 1, 2, 4, 6 และ 8 สัปดาห์ เพื่อตรวจสอบสมบัติต่างๆ ดังนี้ คือ

3.7.1 ความชื้น ตามวิธีของ AOAC (2000)

3.7.2 สมบัติเชิงกล ตามวิธีการในข้อ 3.4.2.3

3.7.3 การส่องผ่านแสงของฟิล์ม ตามวิธีการในข้อ 3.4.2.3

3.7.4 สมบัติการต้านทานต่อตัวทำละลาย ตามวิธีการในข้อ 3.4.3.2(ง)

บทที่ 3

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1. การวิเคราะห์ทางโครงสร้างและปริมาณหมู่อิพ็อกซีของน้ำยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์

1.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FTIR)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR เป็นวิธีที่ใช้สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิพ็อกซีที่เกิดขึ้นภายในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์เทคนิคนี้สามารถพิสูจน์โครงสร้างของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จากสเปกตรัมอินฟราเรด โดยใช้ค่าการดูดกลืนกลืนแสงอินฟราเรด (Absorbance) คำนวณหาค่าอัตราการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้เส้นโค้งระหว่างสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 และ 1240 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่วงแหวนอิพ็อกไซด์ และ 835 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ –C-H ที่เกาะอยู่กับหมู่ C=C เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน จากรูปที่ 23 แสดงตัวอย่างสเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติ (NR) เปรียบเทียบกับยาง ENR ที่เตรียมได้ ซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะของยาง ENR โดยพบพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 870 และ 1240 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งการดูดกลืนของวงแหวนออกซิเรน (อิพ็อกซี) (Davey et al.,1984*)* จากการจากการคำนวณพบว่า ยาง ENR ที่ได้มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 12 27 และ 42 โดยโมล ดังแสดงในตารางที่ 5

นอกจากนี้ในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์มากขึ้นจะเห็นว่าสเปกตรัมของยาง ENR มีพีคการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ 3,400 cm^{-1} มากขึ้น ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ –OH ที่อาจเกิดจากการเปิดวงแหวนอิพอกไซด์ ในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์มากเช่น ENR-42 ความร้อนจะทำให้เกิดการเปิดวงอิพอกไซด์เป็นแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิและตติยภูมิเป็นผลทำให้เกิดการเชื่อมโยงด้วย พันธะอีเทอร์และไซคลิกอีเทอร์ และการเพิ่มของหมู่อิพ็อกไซด์ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์มีขนาดสั้นลง(Gelling et al., 1984) พบว่าร้อยละการเชื่อมขวางโมเลกุล (% gel fraction) ภายในยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ส่งผลให้มีความแข็งเปราะกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์น้อยกว่า โดยอดุลย์และคณะ (2545) พบว่ายาง ENR-50 มีร้อยละการเชื่อมขวางโมเลกุลมากกว่ายาง ENR-15 ร้อยละ 10

1.2 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (^{1}H-NMR)

ยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ สามารถนำมาตรวจสอบหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่เกิดขึ้นภายในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR โดยเทคนิคนี้เป็นการพิสูจน์สัญญาณของโปรตอนที่ตำแหน่ง 2.7 และ 5.1 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนของวงแหวนอิพ็อกไซด์และโปรตอนของพันธะคู่ของยางธรรมชาติ ตามลำดับ จากการคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ โดยการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้เส้นโค้งระหว่างสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 และ 5.1 ppm ดังรูปที่ 24 นำมาคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์พบว่าพบว่ายาง ENR ที่ได้มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 15 25 และ 42 โดยโมล ดังแสดงในตารางที่ 5

Table 5. Epoxy group content of ENR.

Sample	Approximate epoxy group content (%mol)	Measured epoxy group content (%mol)	
		FTIR	^{1}H-NMR
ENR-12	10	12.11±0.50	15.23±0.75
ENR-27	25	27.05±3.41	25.18±1.25
ENR-42	50	42.50±2.33	42.31±1.89

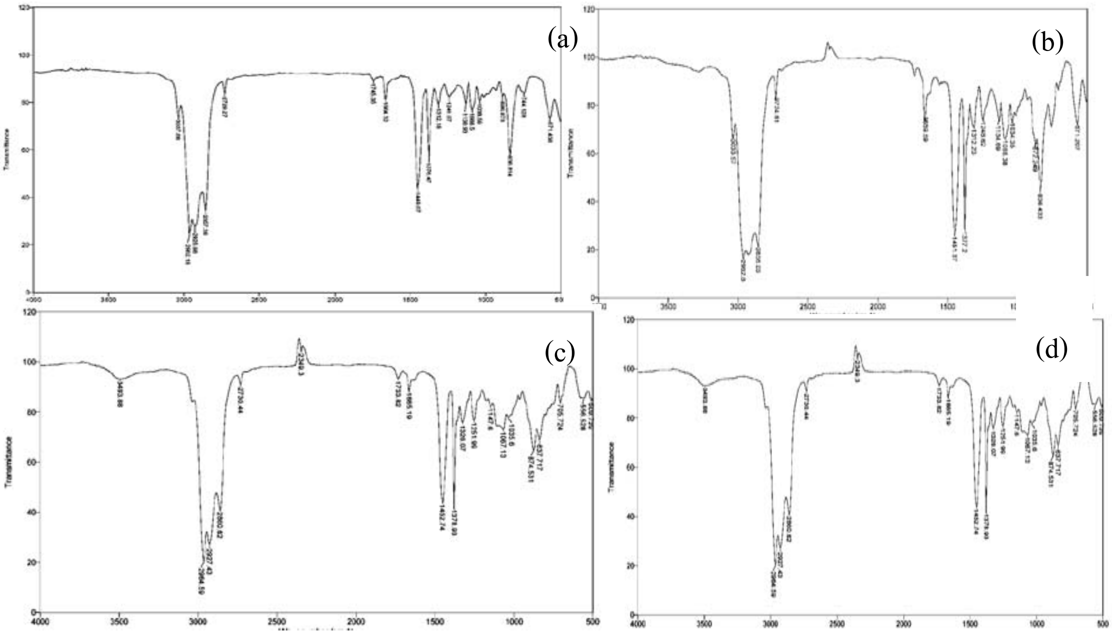


Figure 23. FTIR spectra of NR (a) and ENR containing various epoxy group contents of 12% mol (ENR-12) (b), 27%mol (ENR-27) (c) and 42%mol (ENR-42) (d).

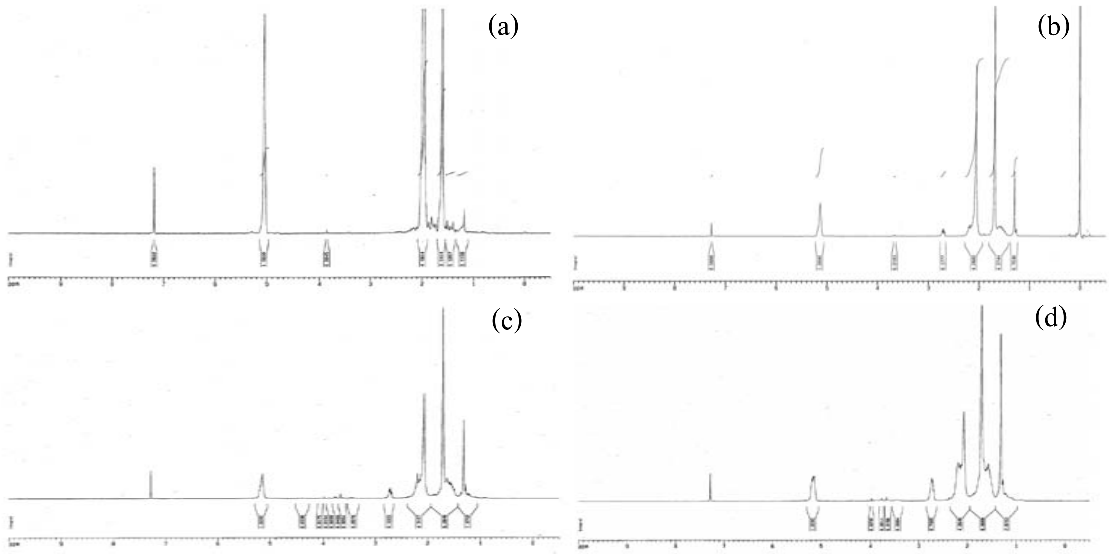


Figure 24. ^{1}H-NMR spectra of NR (a) and ENR containing various epoxy group contents of12% mol (ENR-12) (b), 27%mol (ENR-27) (c) and 42% mol (ENR-42) (d).

2. การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ในสภาวะ แขวนลอย

ในการผสม PVA และ ENR ในสภาวะของเหลวเข้าด้วยกัน อาจเกิดการแยกชั้นของสารทั้งสองเกิดขึ้น เนื่องจากเป็นสารที่มีธรรมชาติ (สมบัติ) ต่างกัน ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ในสภาวะแขวนลอยนี้ ต้องการของผสมที่ไม่เกิดการแยกชั้นในระดับมหาภาคที่สังเกตเห็นได้ เพื่อนำไปใช้สำหรับการทดสอบความสามารถในการยึดติดและสมบัติของฟิล์มต่อไป จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิและเวลาของการผสมระหว่าง PVA และ ENR ในสภาวะแขวนลอยต่อลักษณะดังกล่าว ดังนี้

2.1 ผลของอุณหภูมิในการผสม

จากการศึกษาการผสม PVA-BF17 และ ENR-12 ที่อุณหภูมิต่างๆคือ อุณหภูมิห้อง (28-30 °C), 45, 60 และ 75 °C (ที่ระยะการผสม 1 ชั่วโมง) อุณหภูมิการผสมดังกล่าวมีผลต่อระยะเวลาการแยกชั้นของสารผสม ดังแสดงในรูปที่ 25 เมื่ออุณหภูมิของการผสมเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องเป็น 60 °C ระยะเวลาการแยกชั้นของสารผสมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3 ชั่วโมง เป็น 83 ชั่วโมง สารผสมระหว่าง PVA-BF17/ENR-12 ที่ผสมที่อุณหภูมิ 60 °C มีระยะเวลาการแยกชั้นไม่แตกต่างกับการผสมที่อุณหภูมิ 75 °C ดังนั้นการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองในสภาวะสารแขวนลอยที่อุณหภูมิ 60 °C ให้สารผสมที่มีความคงตัวที่ดีไม่เกิดการแยกชั้นให้เห็นภายในเวลามากกว่า 3 วัน

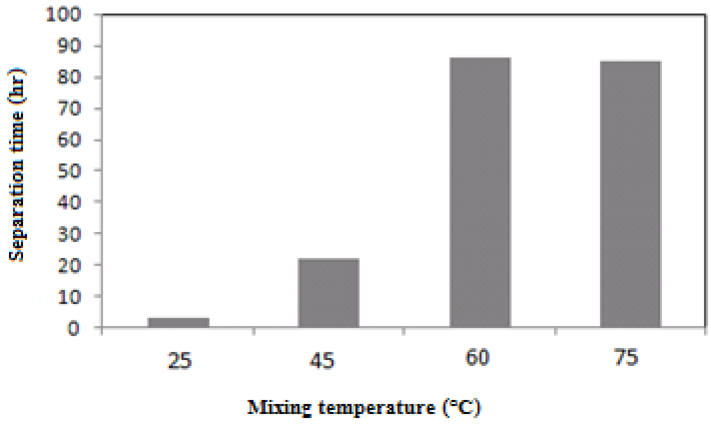


Figure 25. Effect of mixing temperature on separation time of PVA-BF17/ENR-12 mixture (at mixing time of 1 hr).

2.2 ผลของระยะเวลาการผสม

จากการศึกษาการผสมสารละลาย PVA-BF17 และน้ำยาง ENR-12 ที่อุณหภูมิการผสม 60 °C เป็นเวลาต่างๆ คือ 15, 30, 45, 60, 75 และ 90 นาที พบว่า ระยะเวลาการผสมมีผลต่อระยะเวลาการแยกชั้นของสารผสม ดังรูปที่ 26 พบว่าการผสมเป็นเวลา 30 – 90 นาที ให้ของผสมระหว่าง PVA/ENR ที่มีความคงตัวมากกว่าการผสมที่ระยะเวลา 15 นาที จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการผสมที่อุณหภูมิ 60 °C ระยะเวลา 30 นาที มีความเหมาะสม ทำให้ได้ของผสมที่มีความคงตัวโดยไม่เกิดการแยกชั้นเป็นเวลามากกว่า 3 วัน

ดังนั้นจึงเลือกสภาวะการผสมที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และ ENR ในสภาวะแขวนลอยต่อไป

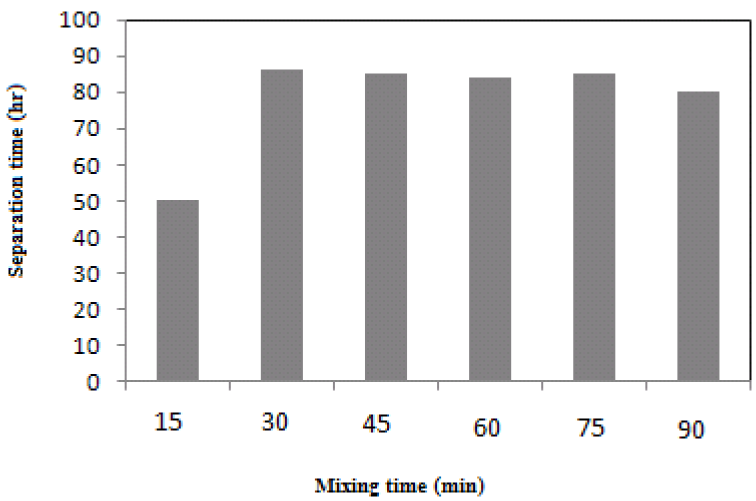


Figure 26. Effect of mixing time at 60 °C on separation time of PVA-BF17/ENR-12 mixture.

3. ผลของการเติม ENR ต่อสมบัติของ PVA

3.1 ความหนืดของพอลิเมอร์ผสม

จากการวัดค่าความหนืด (ที่อุณหภูมิ 25 °C) ของสารผสม PVA/ENR ในสภาวะสารแขวนลอยที่ชนิดและอัตราส่วนผสมต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 27 พบว่า ความหนืดของสารละลาย PVA มีค่าสูงกว่าความหนืดของน้ำยาง ENR ทั้งนี้เนื่องจากยาง ENR อยู่ในสภาพลาเท็กซ์ (สารแขวนลอย) จึงมีความหนืดต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ PVA ซึ่งอยู่ในสภาพสารละลาย ดังนั้นเมื่อนำน้ำยาง ENR มาเติมในสารละลาย PVA จึงมีผลให้สารผสม PVA/ENR มีความหนืดลดลงตามปริมาณ ENR ที่เพิ่มขึ้น

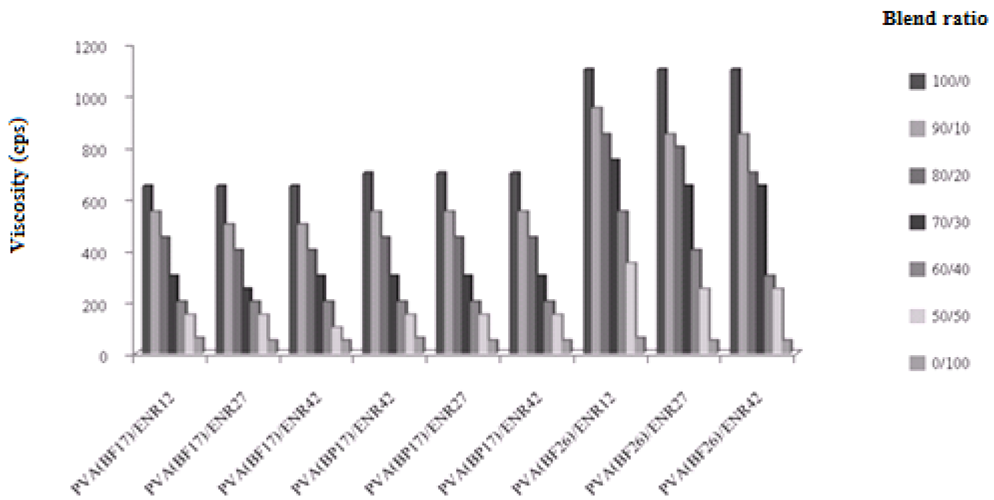


Figure 27. Viscosity of PVA/ENR blend at different types and blend ratios.

3.2 ผลของชนิดและปริมาณ ENR ต่อสมบัติของ PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสแตกต่างกัน

จากการศึกษาผลของการใช้ ENR ชนิด (ENR-12, ENR-27 และ ENR-42) และอัตราส่วนต่างๆ (PVA/ENR = 100:0, 90:10 80:20, 60:40, 50:50 และ 0:100) ต่อสมบัติของ PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสสูง (Fully-hydrolyzed PVA BF-17, DH ~ 98.5-99.2%mol) และ PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสปานกลาง (partially-hydrolyzed PVA BP-17, DH ~ 86-89%mol) ให้ผลดังต่อไปนี้

3.2.1 สมบัติการยึดติด (Adhesive property)

ผลของการใช้ ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆต่อสมบัติการยึดติดไม้อัดของ PVA ชนิดที่มีระดับการไฮโดรไลซิสสูง (Fully-hydrolyzed PVA: BF-17) และที่มีระดับการไฮโดรไลซิสปานกลาง (partially-hydrprolyzed PVA: BP-17) แสดงดังรูปที่ 28 พบว่า การเติมยาง ENR ชนิดต่างๆ (ENR12, ENR27, ENR42) ใน PVA ชนิด BF17 และ BP17 ในปริมาณที่สูงขึ้นในช่วงอัตราส่วน PVA/ENR เท่ากับ 90/10, 80/20 และ 70/30 มีผลให้ความแข็งแรงของการยึดติด (ค่าความต้านทานแรงเฉือน) สูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบการใช้ยาง ENR ต่างชนิดกัน และ PVA ชนิดเดียวกันที่อัตราส่วนผสมเดียวกัน พบว่า การใช้ยาง ENR-42 ให้พอลิเมอร์ผสมที่มีค่าความต้านทานแรงเฉือนสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมยาง ENR-12 และ ENR-27 ตามลำดับ ($p<0.05$) อาจเนื่องจากยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกซีสูงมีโอกาสเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของ PVA ได้มากกว่าความแข็งแรงจึงสูงกว่าหากเปรียบเทียบพอลิเมอร์ผสมที่มีการใช้ยาง ENR ชนิดเดียวกัน พบว่า พอลิเมอร์ผสม PVA-BF17/ENR จะมีค่าความต้านทานแรงเฉือนที่มากกว่าพอลิเมอร์ผสม PVA-BP17/ENR ($p<0.05$) แสดงให้เห็นว่า PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสสูงกว่ามีโอกาสเกิดอันตรกิริยากับหมู่อิพ็อกซีของยาง ENR ได้มากกว่า

สำหรับค่าระยะยืดเมื่อขาดของการยึดติด (รูปที่ 28B) พบว่า การเติมยาง ENR ใน PVA (ทั้งชนิด BF17 และ BP17) จะให้การยึดติดมีค่าระยะยืดเมื่อขาดเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมยาง ENR มากขึ้น แต่การใช้ยางชนิด ENR-42 เมื่อการเติมยาง ENR มากขึ้น เป็นอัตราส่วน 60/40 และ 50/50 ทำให้ระยะยืดของการยึดติดลดลง และเมื่อเปรียบเทียบการเติมยาง ENR ชนิดเดียวกันแต่ PVA ต่างชนิดกัน (BF17, BP17) พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA ชนิด BF17 มีระยะยืดเมื่อขาดของการยึดติดสูงกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ใน PVA-BF17 มีปริมาณมากกว่าใน PVA-BP17 ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ออกซิเรน (อิพ็อกซี) ของยาง ENR ได้มากกว่า (Nakason et al., 2003) รวมทั้งสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของเนื้อไม้ได้มากกว่า การยึดติดจึงมีความแข็งแรงมากกว่า Nakason และคณะ (2003) พบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกไซด์มีหมู่อิพ็อกซีซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้ว สามารถเกิดพันธะเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้งมันสำปะหลังได้ การเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังทำให้มีหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นและสามารถเกิดพันธะเคมีได้มากขึ้นมีผลให้มีค่าความหนืดมูนนี่ ความ เค้นเฉือนและความหนืดเฉือนสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ

แป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้ Wannachart และคณะ (2010) รายงานว่าการเพิ่มปริมาณกาวฟีนอลฟอร์มัลดีไฮด์ในอัตราส่วนการผสมมากขึ้น สามารถเกิดพันธะกับยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ได้มากขึ้นช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดติดดีขึ้นและลดกาวบวมตัวของกาวได้ดียิ่งขึ้น

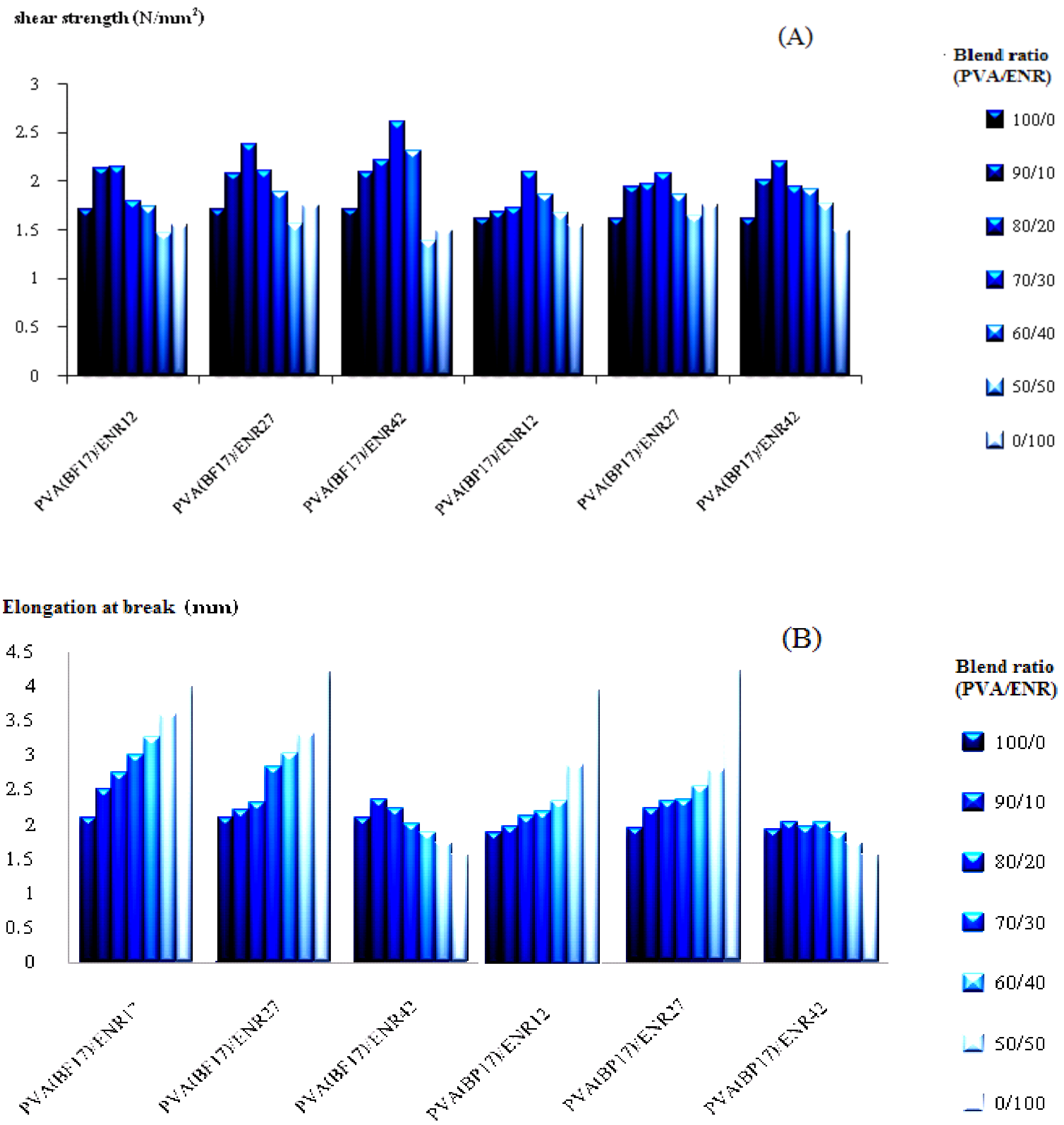


Figure 28. Adhesive shear strength (A) and elongation at break (B) of adhesion on plywood of PVA-BF17 and PVA-BP17 added without and with different ENR at various blend ratios.

3.2.2 สมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึงของฟิล์ม

ผลของการใช้ยาง ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PVA ชนิดที่มีการไฮโดรไลซิสสูง (PVA-BF17) และที่มีการไฮโดรไลซิสปานกลาง (PVA-BP17) ดังแสดงในรูปที่ 29 พบว่า การเติมยาง ENR ชนิดต่างๆ (ENR12, ENR27, ENR42) ใน PVA ชนิด BF17 และ BP17 ในปริมาณสูงขึ้นในอัตราส่วน PVA/ENR เท่ากับ 90/10, 80/20 และ 70/30 มีผลให้ค่าความต้านทานแรงดึง (TS) ของฟิล์มสูงขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนผสม PVA/ENR สูงกว่า 70/30 ทำให้ค่า TS มีค่าต่ำลง เมื่อเปรียบการใช้ยาง ENR ต่างชนิดกันแต่ชนิด PVA และอัตราส่วนผสมเดียวกัน พบว่า จะให้สมบัติการทนต่อแรงดึงที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ($p<0.05$) เมื่อเปรียบเทียบชุดการทดลองที่ใช้ยาง ENR ชนิดเดียวกันแต่ PVA ต่างชนิดกัน (BF17 และ BP17) พบว่า ฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA- BF17 มีค่า TS สูงกว่าฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA-BP17 ($p<0.05$) สำหรับค่าระยะยืดเมื่อขาด (EAB) ของฟิล์ม (รูปที่ 29B) พบว่า การเติมยาง ENR ชนิด ENR-12 และ ENR-27 ใน PVA ทั้งสองชนิดจะให้ระยะยืดเมื่อขาดเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเติมยาง ENR ในปริมาณมากขึ้น แต่สำหรับการใช้ยางชนิด ENR-42 เมื่อมีการเติมยาง ENR-42 ในปริมาณมากขึ้นค่า EAB มีแนวโน้มลดลงโดยเฉพาะที่อัตราส่วน 60/40 และ 50/50 ทั้งนี้อาจเนื่องจากในการเตรียมยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกซีสูงมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) ที่เกิดจากความร้อนจากการผสมทำให้เกิดการเปิดวงของหมู่ออกซิเรนในยาง ENR-42 เป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูมิส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางของหมู่อ็อกซิเรนด้วยพันธะอีเทอร์และไซคลิกอีเทอร์ (อดุลย์ และคณะ 2552) ทำให้ยาง ENR-42 มีความยืดหยุ่นลดลง ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีลักษณะแข็งเปราะ เมื่อเปรียบเทียบชุดการทดลองที่มีการเติมยาง ENR ชนิดและปริมาณเดียวกันแต่ PVA ต่างชนิดกัน (BF17 และ BP17) พบว่า ฟิล์ม PVA และ ฟิล์มผสม PVA/ENR ที่ใช้ PVA ชนิด BF17 จะให้ค่า EAB ที่สูงกว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVA ชนิด BF17 เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ใน PVA-BF17 มีปริมาณมากกว่า ใน PVA-BP17 ทำให้เกิดปฏิกิริยากับหมู่ออกซิเรนในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ได้มากกว่า (Nakason et al., 2003) ฟิล์มจึงมีความแข็งแรงและความเหนียวมากกว่า

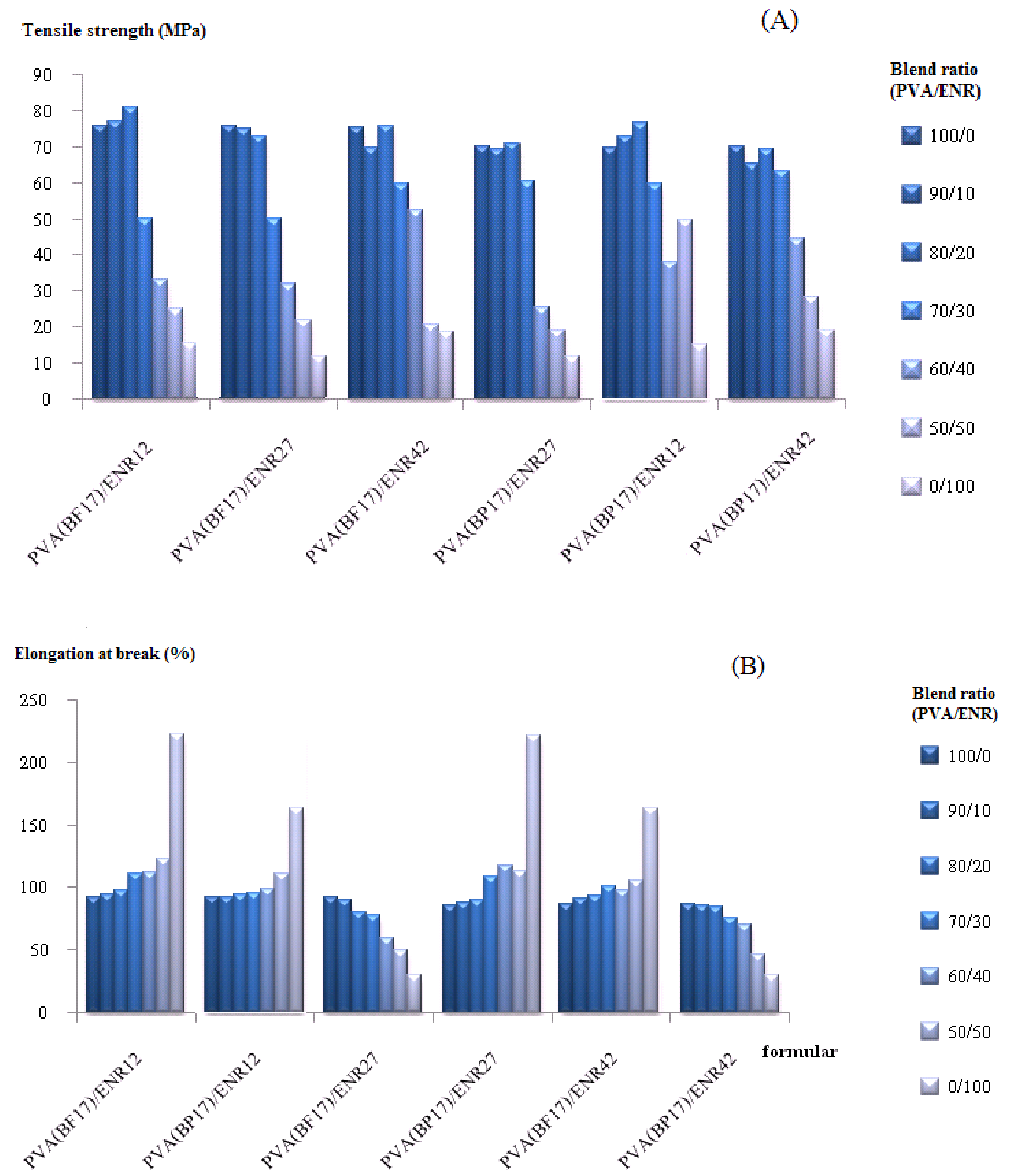


Figure 29. Tensile strength (A) and elongation at break (B) of films from PVA-BF17 and BP-17 added wihout and with different ENR at various blend ratios.

3.3 ผลของ ENR ต่อสมบัติของ PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

จากการศึกษาผลของการใช้ยาง ENR ชนิด (ENR-12, ENR-25 และ ENR-42) และอัตราส่วนต่างๆ (PVA/ENR = 100:0, 90:10 80:20, 60:40, 50:50 และ 0:100) ต่อสมบัติการยึดติดและสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PVA ชนิด BF ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันคือ 80,000 (BF17) และ 120,000 (BF26) ให้ผลดังต่อไปนี้

3.3.1 สมบัติการยึดติด

จากการศึกษาผลของการใช้ยาง ENR ชนิดและปริมาณต่างๆต่อสมบัติการยึดติดตัวอย่างไม้อัดของ PVA (BF17 และ BF26) ให้ผลดังรูปที่ 30 พบว่า การเติมยาง ENR ชนิดต่างๆ (ENR-12, ENR-27, ENR-42) ใน PVA ชนิด BF17 และ BF26 ในปริมาณสูงขึ้นในช่วงอัตราส่วน PVA/ENR เท่ากับ 90/10, 80/20 และ 70/30 มีผลให้ความแข็งแรงของการยึดติด (ค่าความต้านทานแรงเฉือนมากขึ้น) สูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณของ ENR ที่ใช้เพิ่มขึ้นค่าความแข็งแรงของการยึดติดลดลง เมื่อเปรียบเทียบการใช้ยาง ENR ต่างชนิดกันแต่ชนิด PVA และอัตราส่วนการผสมเดียวกัน พบว่าการใช้ยาง ENR-12 ให้ค่าความต้านทานแรงเฉือนมากที่สุด ($p<0.05$) หากเปรียบเทียบการใช้ยาง ENR ชนิดเดียวกันแต่ PVA ที่น้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (BF17 และ BF26) พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA-BF26 (น้ำหนักโมเลกุลสูง) มีค่าความต้านทานแรงเฉือนมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA-BF17 (น้ำหนักโมเลกุลต่ำ) ($p<0.05$) เนื่องจาก PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีโอกาสเกิดอันตรกิริยาทั้งทางเคมีและทางกายภาพตลอดสายโซ่โมเลกุลกับโมเลกุลยาง ENR ได้มากกว่าความแข็งแรงของการยึดติดจึงสูงกว่า นอกจากนี้จากการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและ ENR ที่มีหมู่อิพ็อกซีต่ำ (PVA-BF26/ENR-12) ให้ความแข็งแรงของการยึดติดสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและ ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกซีสูง (PVA-BF17/ENR-42) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลหรือความยาวของสายโซ่ของ PVA ที่สูงกว่าส่งผลต่อการเกิดอัตรกิริยาทางเคมี(พันธะไฮโดรเจน)และทางกายภาพ (การพันเกี่ยวกันทางโมเลกุล) ระหว่างโมเลกุล PVA และ ENR ได้มากกว่าแม้จะใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกซีต่ำกว่าความแข็งแรงของการยึดติดของ PVA มีค่ามากขึ้นเมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น (Skeist, 1990)

สำหรับค่าระยะยืดของการยึดติด (รูปที่ 30B) พบว่า การเติมยาง ENR ชนิด ENR-12 และ ENR-27 ใน PVA ทั้งสองชนิดให้ระยะยืดเมื่อขาดเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมยาง ENR ในปริมาณมากขึ้น แต่สำหรับการใช้ยางชนิด ENR-42 เมื่อมีการเติมยาง ENR มากขึ้นเป็นอัตราส่วน 60/40 และ 50/50 มีผลให้ระยะยืดของการยึดติดลดลงอาจเนื่องจากยาง ENR-42 มีความยืดหยุ่นน้อยกว่ายาง ENR-12 และ ENR-27 เนื่องจากการเชื่อมขวางโมเลกุลของยาง ENR-42 เองดังที่อธิบายในหัวข้อ 3.3.2 เมื่อเปรียบเทียบการเติมยาง ENR ชนิดเดียวกันแต่ PVA ต่างชนิดกัน (BF17, BF26) พอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVA-BF26 ให้ระยะยืดของการยึดติดที่สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVA-BF17 เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ใน PVA-BF26 มีมากกว่า ใน PVA-BF17 ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ออกซิเรนในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ได้มากกว่า (สุวิทย์ ไชยพลบาล, 2552) นอกจากนี้หมู่ไฮดรอกซิลก็ยังสามารถที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอกซิล (C=O) ของเซลลูโลสได้ดี (ฉัตรปกรณ์ นันทวงศ์, 2549)

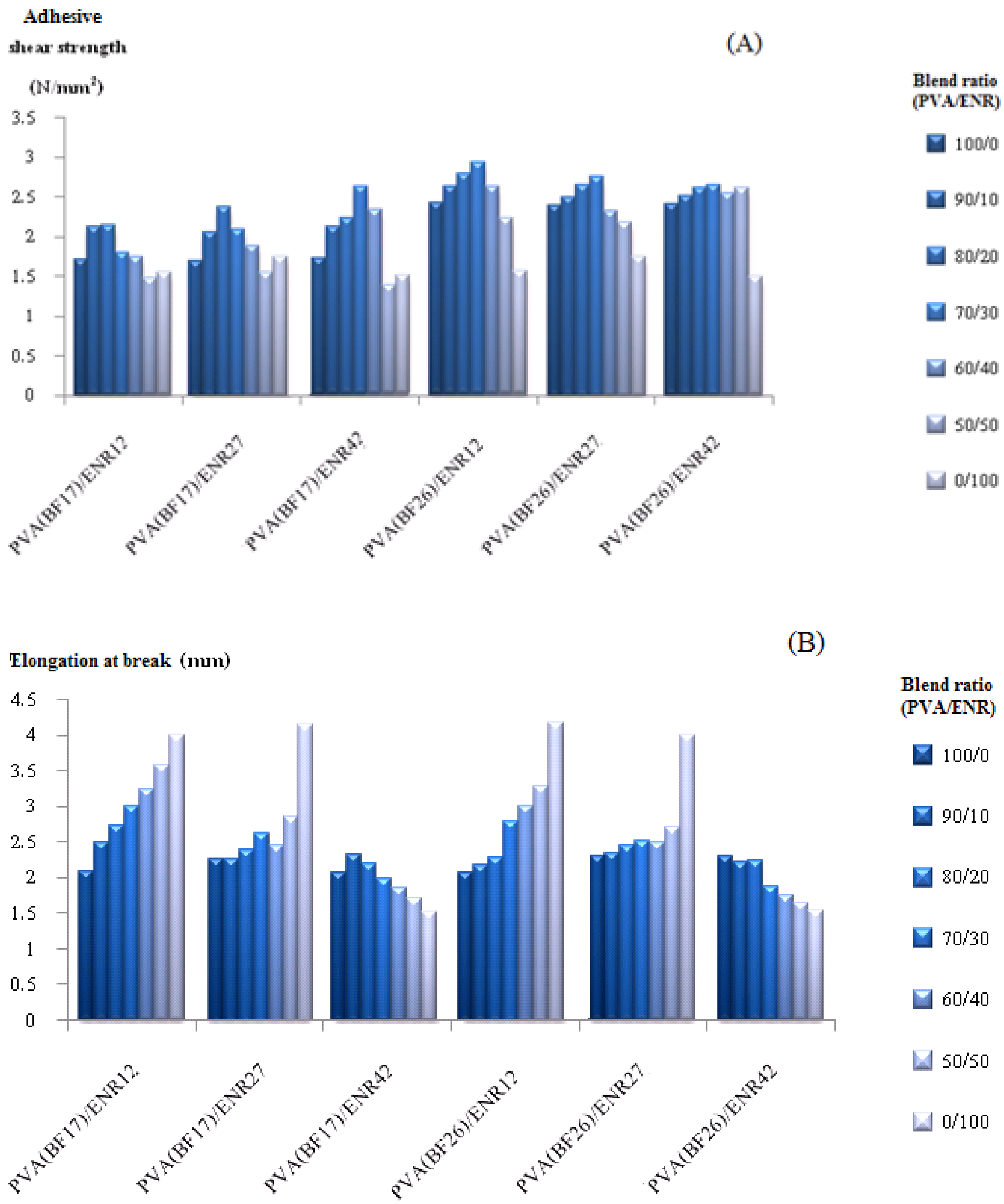


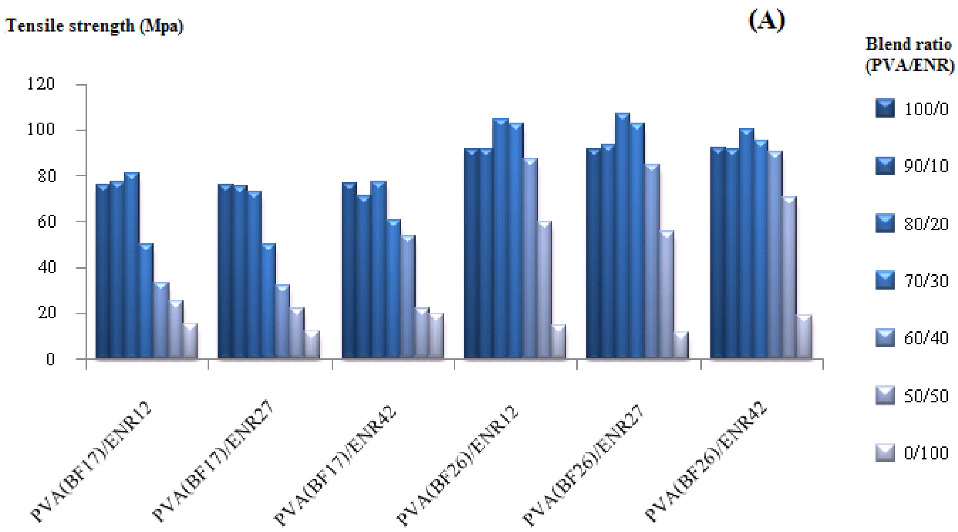
Figure 30. Adhesive shear strength (A) and elongation at break (B) of adhesion on ply-wood of PVA-BF17 and BF-26 added without and with different ENR at various blend ratios.

3.3.2 สมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึงของฟิล์ม

ผลของการใช้ ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PVA ชนิด BF ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (BF17 และ BF26) แสดงดังรูปที่ 31 พบว่า เมื่อมีการเติมยาง ENR ชนิดต่างๆ (ENR12, ENR27, ENR42) ใน PVA ชนิด BF17 และ BF26 ในปริมาณสูงขึ้นในช่วงอัตราส่วน PVA/ENR = 90/10, 80/20 และ 70/30 มีผลให้ค่าความต้านทานแรงดึง (TS) ของฟิล์มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบการใช้ยาง ENR ต่างชนิดกันแต่ PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนการผสมเดียวกัน พบว่า การใช้ยาง ENR ต่างชนิดกันจะมีผลให้ค่า TS ของฟิล์มที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบการใช้ยาง ENR ชนิดและปริมาณเดียวกันแต่ PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (BF17 และ BP17) พบว่า ฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสามที่ใช้ PVA-BF26 (น้ำหนักโมเลกุลสูง) มีค่า TS มากกว่าฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVA-BP17 (น้ำหนักโมเลกุลต่ำ) สำหรับค่าระยะยืดเมื่อขาด (EAB) ของฟิล์ม (ดังรูปที่ 31B) พบว่า การเติมยาง ENR ชนิด ENR-12 และ ENR-27 ใน PVA (BF17 และ BF26) ในปริมาณมากขึ้นค่า EAB ของฟิล์มมีค่าสูงขึ้นขึ้น แต่ในการใช้ยาง ENR-42 พบว่า เมื่อมีการเติมยาง ENR-42 ในปริมาณมากขึ้นในอัตราส่วน 60/40 และ 50/50 ทำให้ค่า EAB ของฟิล์มลดลงเนื่องจากความร้อนจากการผสมทำให้เกิดการเปิดวงของหมู่ออกซิเรนในยาง ENR-42 เป็นแอลกอฮอล์ทุติยภูทิส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางของหมู่อ็อกซิเรนด้วยพันธะอีเทอร์และไซคลิกอีเทอร์ (อดุลย์ และ คณะ 2552) ทำให้พอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีลักษณะแข็งเปราะ และเมื่อเปรียบเทียบกรณีที่มีการเติมยาง ENR ชนิดและปริมาณเดียวกันใน PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (BF17, BF26) ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVA-BF26 (น้ำหนักโมเลกุลสูง) มีค่า EAB ที่สูงกว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ PVA-BF17 เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ใน PVA-BF26 มีมากกว่า ใน PVA-BF17 ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ออกซิเรนในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ได้มากกว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ได้จึงมีความแข็งแรงทนต่อแรงดึงได้มากกว่า

จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลของ PVA และ ระดับการไฮโดรไลซิสที่สูงขึ้นส่งผลให้พอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ที่อัตราส่วนการผสม 90/10, 80/20 และ 70/30 มีความแข็งแรงการยึดติดและการต้านแรงดึงของฟิล์มสูงขึ้น ยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกซีเพิ่มขึ้นส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีระยะยืดเมื่อขาดของการยึดติดและฟิล์มลดลงเนื่องจากยาง ENR ดังกล่าวมีความยืดหยุ่นต่ำกว่าอันเป็นผลมาจากการเปิดออกของหมู่ออกซิเรนทำให้เกิด

การเชื่อมขวางภายในยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ในระหว่างการเตรียมทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีการยืดตัวเมื่อขาดของการยึดติดและฟิล์มลดลง จากการทดลองพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR-12 ที่อัตราส่วนผสมเท่ากับ 80/20 มีสมบัติการยึดติดและสมบัติเชิงกลของฟิล์มดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกชนิดและอัตราส่วนผสมดังกล่าวของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR เพื่อศึกษาต่อไป



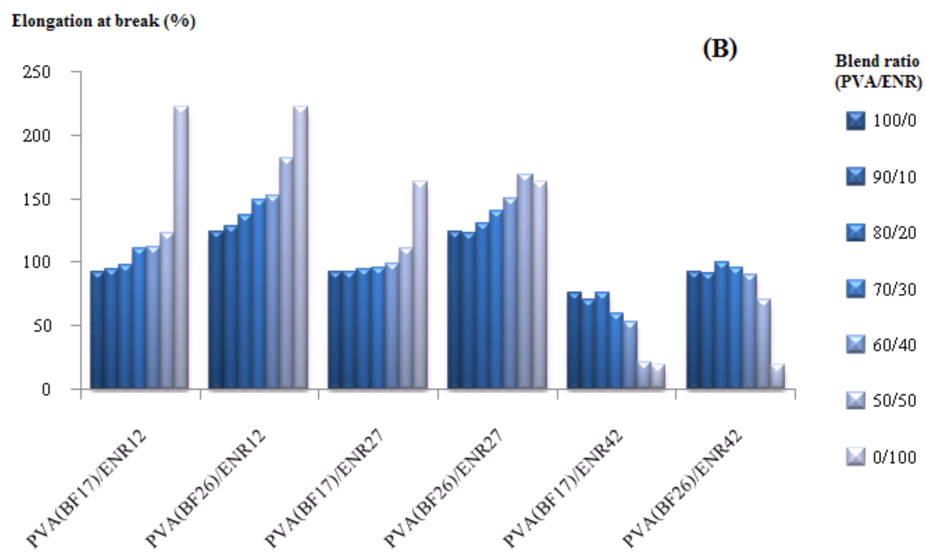


Figure 31. Tensile strength (A) and elongation at break (B) of films from PVA-BF17 and PVA-BF26 added without and with different ENR at various blend ratios.

4. ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาการติดประกบต่อความแข็งแรงการยึดติดพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR

จากการทดสอบเปรียบเทียบค่าการต้านทานแรงเฉือนของการยึดติดไม้ของพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) ที่ติดประกบด้วยอุณหภูมิ (25 และ 50 °C) และเวลา (12, 24 และ 48 ชั่วโมง) การติดประกบต่างๆ ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 32 พบว่า การติดประกบที่อุณหภูมิ 25 °C ค่าความแข็งแรงของการยึดติดมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วงระยะเวลาที่ทำการทดสอบ ซึ่งแสดงถึงการแพร่ของโมเลกุลของพอลิเมอร์แทรกเข้าไปในโครงสร้างรูพรุนของผิวไม้และเกิดอัตรกิริยาระหว่างโมเลกุลและที่บริเวณผิวรอยต่อที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในช่วงเวลาการติดประกบดังกล่าว ในขณะที่การติดประกบที่อุณหภูมิ 50 °C ให้ความแข็งแรงของการยึดติดในช่วงเวลา 12-48 ชั่วโมง ที่ไม่แตกต่างกัน นั่นคือการพัฒนาความแข็งแรงของการยึดติดที่อุณหภูมิ 50 °C มีอัตราการเกิดที่รวดเร็วกว่าที่อุณหภูมิ 25 °C โดยที่ความแข็งแรงของการยึดติดเกิดขึ้นมากที่สุดภายในระยะเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบที่ระยะเวลาการติดประกบที่เท่ากันภายในเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า การติดประกบที่อุณหภูมิ 50 °C ให้ความแข็งแรงของการยึดติดที่สูงกว่าที่อุณหภูมิ 25 °C แต่มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเวลาการติดประกบนานขึ้นเป็น 48 ชั่วโมง การติดประกบที่อุณหภูมิสูงอาจช่วยส่งเสริมให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เคลื่อนตัวและแทรกตัวเข้าไปในเนื้อไม้ได้เร็วกว่า ตลอดจนอาจสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์และระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์และเนื้อไม้ได้มากขึ้น ความแข็งแรงของการยึดติดจึงสูงกว่าการติดประกบที่อุณหภูมิต่ำกว่า

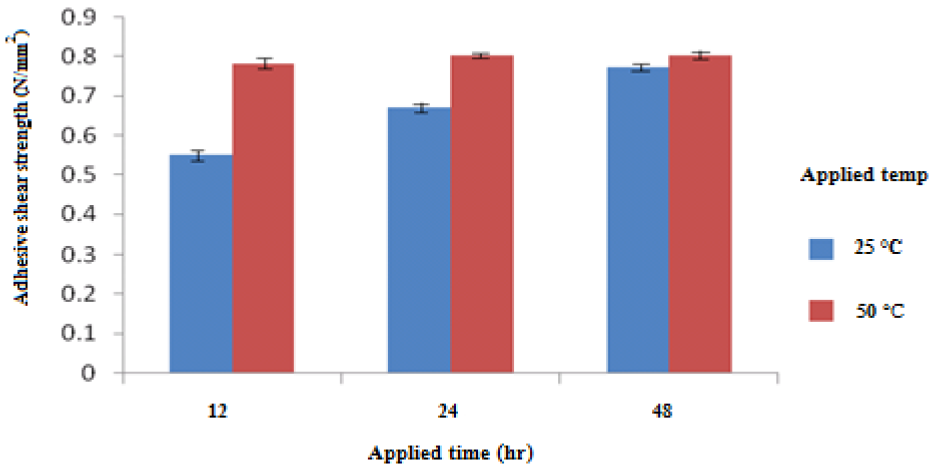


Figure 32. Effect of applied temperature and time on adhesive strength of adhesion on ply-wood of PVA-BF26/ENR-12(80/20) blend.

5. การวิเคราะห์ทางโครงสร้างและสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR

5.1 การวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR

รูปที่ 33 แสดงอินฟราเรดสเปกตราของพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) เปรียบเทียบกับ ENR-12 และ PVA-BF26 พบว่าพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 นำไปตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR พบว่ามีสัญญาณที่ตำแหน่งประมาณ 870 และ 1250 cm^{-1} เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นสัญญาณของวงแหวนอิพ็อกไซด์ ซึ่งไม่พบในฟิล์มชนิด PVA-BF26 นอกจากนั้นยังสังเกต พบสัญญาณการดูดกลืนคลื่นแสงของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3400 cm^{-1} (-OH stetching) ซึ่งเป็นตำแหน่งสัญญาณที่พบได้มากใน PVA (Gohil et al., 2006) มีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับ PVA ที่ไม่ผสมยาง ENR แสดงถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง PVA และ ENR ทำให้ ENR และ PVA มีความเข้ากันได้ระดับล ซึ่งสอดคล้องกับ สุวิทย์ และคณะ (2009) พบว่าการลดลงของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3500 cm^{-1} และการเพิ่มขึ้นของสัญญาณที่ตำแหน่งประมาณ 870 และ 1250 cm^{-1} แสดงว่ามีการอันตรกิริยาเกิดขึ้นจริง

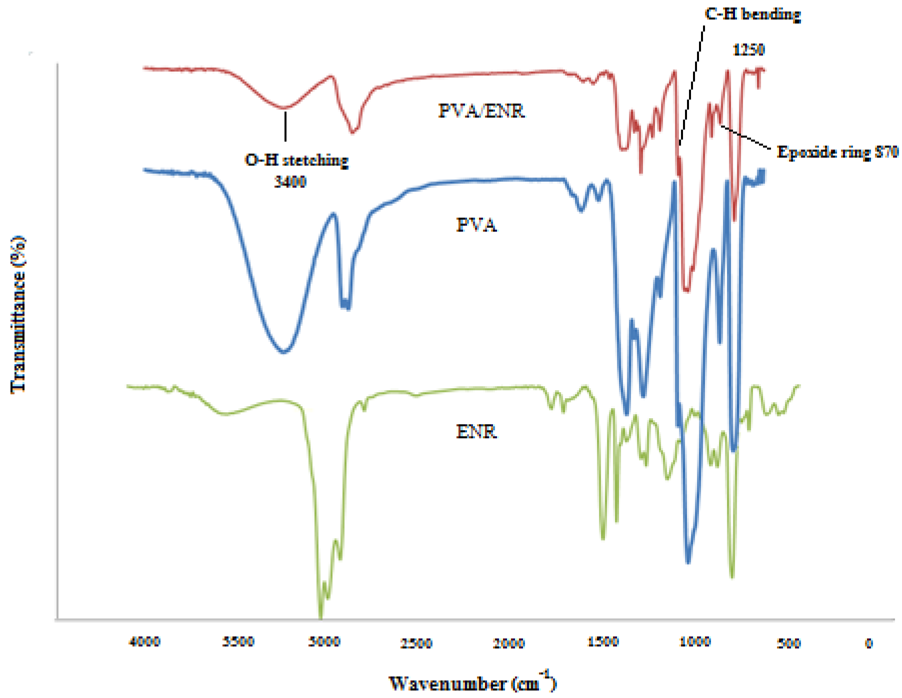


Figure 33. FTIR spectra of PVA-BF26, PVA-BF26/ENR-12(80/20) and ENR-12.

5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค (Microstructure or morphology)

เมื่อนำตัวอย่าง PVA-BF26, ENR-12 และ PVA-BF26/ENR-12 ไปทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 34 ในตัวอย่าง PVA จะมีพื้นผิวที่เรียบ ในขณะที่ตัวอย่าง ENR และ PVA/ENR จะมีพื้นผิวที่ไม่เรียบ อาจเนื่องจากลักษณะที่ยืดหยุ่นสูงของตัวอย่างที่อาจมีการยืดตัวในระหว่างการเตรียมตัวอย่าง อย่างไรก็ตามไม่เห็นรอยแยกที่ชัดเจนระหว่างรอยต่อของเฟสในพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR แสดงถึงความเข้ากันได้ดีระหว่าง PVA และ ENR อันเป็นผลมาจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสอง โดยอันตรกิริยาระหว่าง PVA/ENR อาจเกิดจากการแตกออกของหมู่วงแหวนออกซิเรนในยาง ENR เกิดเป็นหมู่อีเทอร์ (R-C-O-) ซึ่งว่องไวต่อการเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ใน PVA ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nakason และคณะ (2003) ที่ทำการผสมยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์กับแป้งมันสำปะหลังซึ่งแป้งมันสำปะหลังมีหมู่ไฮดรอกซิลเช่นเดียวกับ PVA

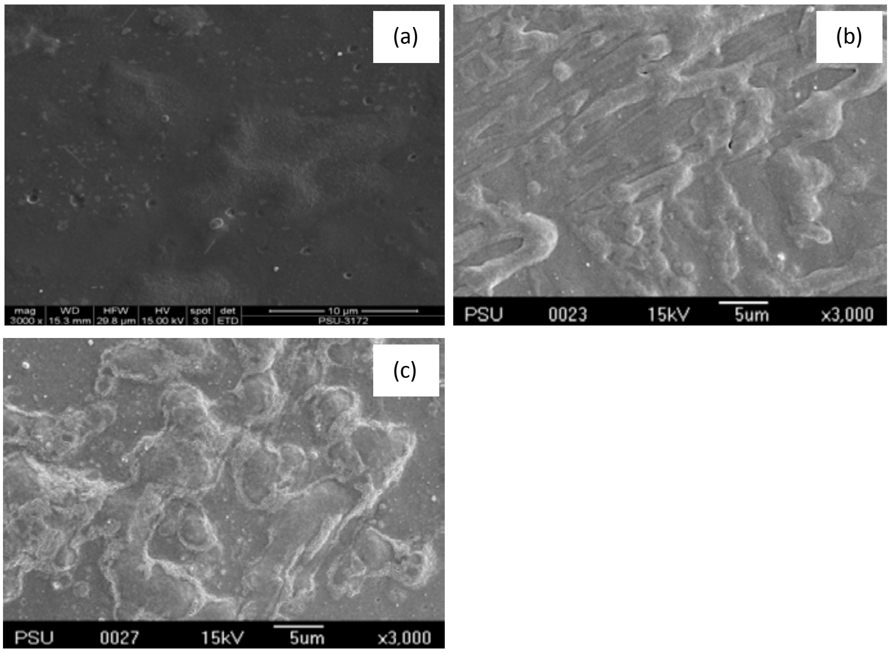


Figure 34. SEM micrographs of films from PVA-BF26 (a), PVA-BF26/ENR-12(80/20) (b), and ENR- 12 (c).

5.3 สมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR เปรียบเทียบกับกาวทางการค้าชนิดต่างๆ

เมื่อนำตัวอย่างพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 อัตราส่วนผสม 80/20 มาทดสอบสมบัติการยึดติดไม้เปรียบเทียบกับกาวชนิดต่างๆทางการค้า ได้แก่ กาว UF (urea-formaldehyde) กาวยาง (rubber glue) และกาวลาเท็กซ์ ภายใต้แรงเฉือนโดยวิธี Single-Lap shear test ให้ผลดังแสดงในรูปที่ 35 พบว่า พอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 มีความแข็งแรงการยึดติดไม้ต่ำกว่ากาวลาเท็กซ์และกาว UF แต่มีค่าใกล้เคียงกับกาวยางทางการค้า โดยชิ้นทดสอบที่ติดกาวลาเท็กซ์ และกาว UF ภายหลังการดึงมีส่วนของเศษไม้ของชิ้นทดสอบด้านหนึ่งติดอยู่กับชิ้นทดสอบอีกด้าน แสดงให้เห็นว่ากาวลาเท็กซ์และกาว UF มีความสามารถในการซึมผ่านไปตามรูพรุนของเนื้อไม้ได้ดี ทำให้เกิดการยึดเกาะระหว่างกาวและเนื้อไม้สูง ส่งผลให้ความต้านทานแรงเฉือนของการยึดติดมากกว่าพอลิเมอร์ผสม PVA BF-26/ENR-12 (80/20) และกาวยางซึ่งชิ้นไม้ทดสอบทั้งสองแยกออกจากกันโดยไม่มีเศษไม้ติดมาด้วยมีแต่คราบกาวที่แห้งอยู่บนชิ้นทดสอบทั้ง

สองด้าน ทั้งนี้อาจเนื่องจากอนุภาคของพอลิเมอร์ผสม PVA BF-26/ENR-12 (80/20) และกาวยางมีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนในเนื้อไม้ทำให้แรงยึดเกาะระหว่างกาวกับเนื้อไม้ต่ำ นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสม PVA BF-26/ENR-12 (80/20) ไม่ได้มีการผสมสารช่วยในการยึดติดและสารเชื่อมขวางโมเลกุลทำให้ความแข็งแรงในการยึดติดต่ำกว่ากาวลาเท็กซ์และกาว UF ทางการค้า

รูปที่ 36 แสดงค่าความต้านทานแรงลอกของการยึดติดไม้ของพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) เปรียบเทียบกับกาวชนิดต่างๆทางการค้า และลักษณะของชิ้นตัวอย่างภายหลังการทดสอบ โดยทั่วไปผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกันกับการทดสอบการยึดติดภายใต้แรงเฉือน

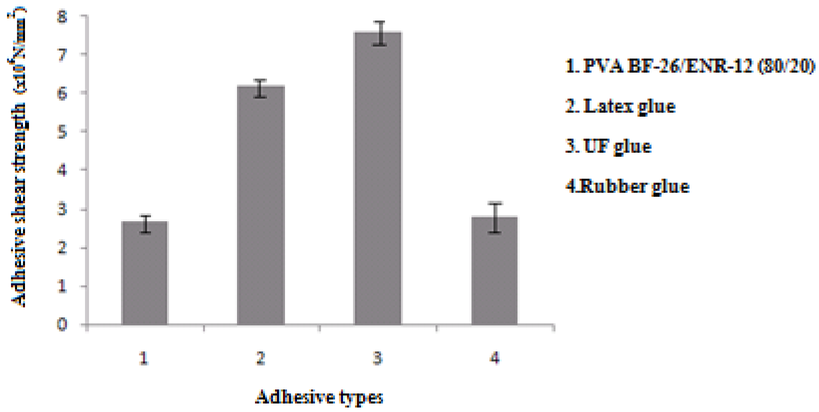


Figure 35. Adhesive shear strength of adhesion on wood of PVA-BF26/ENR-12 (80/20) blend and different commercial adhesives.

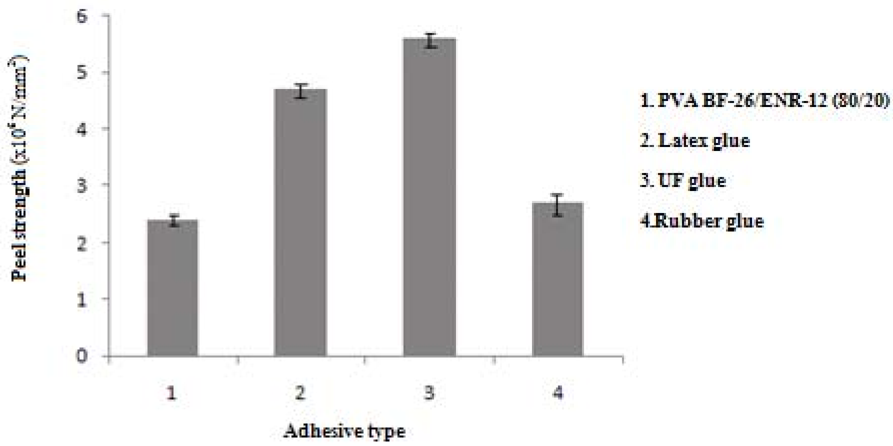


Figure 36. Adhesive peel strength of adhesion on wood of PVA BF-26/ENR-12(80/20) blend and different commercial adhesives.

5.4 สมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR เปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

จากการศึกษาสมบัติของฟิล์มของพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 ที่อัตราส่วนผสม 80/20 เปรียบเทียบกับฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ ได้แก่ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE), พอลิพอพิลีน (PP), ไนลอนลามิเนทพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Nylon/LDPE) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตลามิเนตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (PET/LDPE) โดยทดสอบเปรียบเทียบสมบัติเชิงกล ความใส การดูดซับและการซึมผ่านไอน้ำ และการต้านทานต่อตัวทำละลายชนิดต่างๆ ให้ผลดังนี้

5.4.1 สมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึง (Tensile properties)

5.4.1.1 ค่าความต้านทานแรงดึง

รูปที่ 37(a) แสดงค่าความต้านทานแรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR และฟิล์มพลาสติกต่างๆ พบว่า ฟิล์ม PVA/ENR มีความต้านทานแรงดึงใกล้เคียงฟิล์ม LDPE และฟิล์ม PP แต่มีค่าต่ำกว่าฟิล์ม Nylon/LLDPE และฟิล์ม PET/LDPE อันเป็นผลมาจากความแตกต่างทางโครงสร้างของพอลิเมอร์ หมู่เอไมด์ของโมเลกุลไนลอนมีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มากกว่า(Gordon, 2006) จึงมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่า และพอลิเอทิลีนเทเรฟทารตเป็น

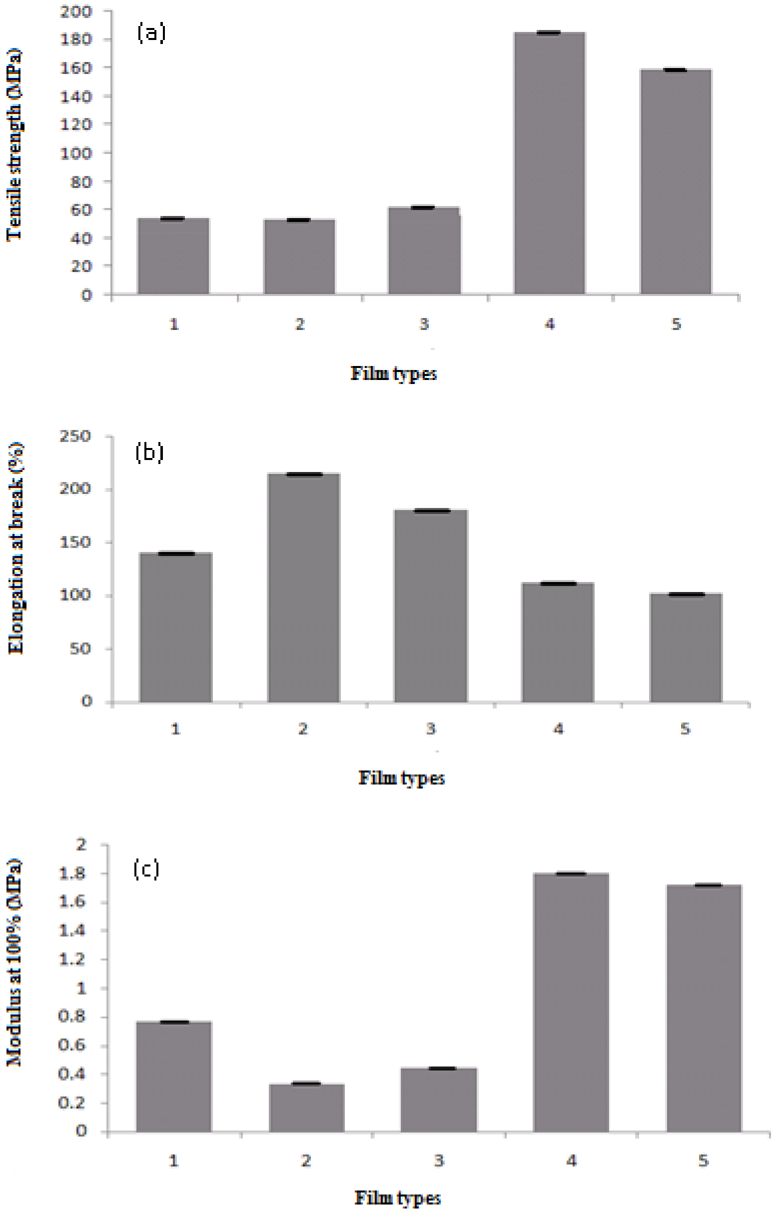
พอลิเมอร์เชิงเส้นตรงที่มีการจัดตัวเป็นระเบียบ มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงมีความเป็นผลึกสูง ทำให้มีความต้านทานแรงดึงสูง (Gordon, 2006)

5.4.1.2 การยืดตัวเมื่อขาด

รูปที่ 37(b) แสดงค่าการยืดตัวเมื่อขาดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR และฟิล์มพลาสติกชนิดต่างๆ พบว่า ฟิล์ม PVA/ENR มีค่าการยืดตัวเมื่อขาดน้อยกว่าฟิล์ม LDPE และฟิล์ม PP ทั้งนี้อาจเนื่องจากการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสม อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลน้อยกว่า ทำให้โมเลกุลเคลื่อนตัวออกจากกันได้ง่ายในระหว่างได้รับแรงดึง ส่งผลให้ฟิล์มขาดได้ง่ายกว่าระยะยืดจึงน้อยกว่าและความแข็งแรงต่ำกว่า แต่ฟิล์ม PVA/ENR มีค่าการยืดตัวเมื่อขาดสูงกว่าฟิล์ม Nylon/LLPDE และ PET/LLDPE เล็กน้อย ทั้งนี้เป็นผลมาจากฟิล์มลามิเนตทั้งสองมีความแข็งแกร่งและมีความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าฟิล์ม PVA/ENR รวมทั้งฟิล์ม LDPE และ PP จึงต้านทานต่อการเสียรูปได้ดีกว่า(Gordon, 2006)

5.4.1.3 มอดูลัสที่ระยะยืด 100%

รูปที่ 37(c) แสดงค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% ของฟิล์มพอลิมเมอร์ผสม PVA/ENR และฟิล์มพลาสติกชนิดต่างๆ พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ PVA/ENR มีค่ามอดูลัสสูงกว่าฟิล์ม PP และ LDPE แสดงให้เห็นว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าความแข็งตึง (Stiffness) สูงกว่าฟิล์ม PP และ LDPE แต่มีค่าต่ำกว่าฟิล์มลามิเนตทั้งสองชนิด

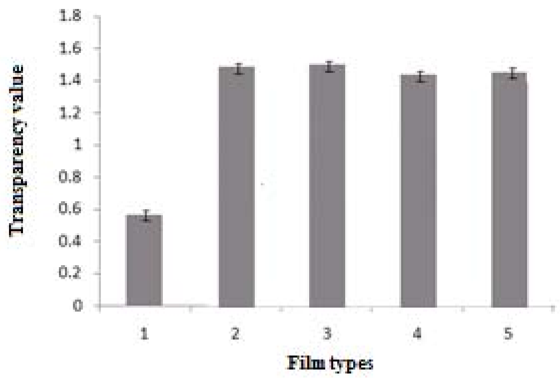


1. PVA BF-26/ENR-12(80/20) 2. LDPE 3. PP
4. Nylon/LLDPE 5.PET/LLDPE

Figure 37. Tensile properties of film from PVA BF-26/ENR-12(80/20) blend and various commercial plastic films.

5.4.2 ความใสของฟิล์ม

รูปที่ 38 แสดงค่าความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR และฟิล์มพลาสติกชนิดต่างๆ พบว่า ฟิล์ม PVA BF-26/ENR-12(80/20) มีค่าความใสต่ำที่สุด ในขณะที่ฟิล์ม PVA มีความใสมากที่สุด ส่วนฟิล์มชนิดอื่น (LDPE, PP, Nylon/LDPE, PET/LDPE) มีความใสไม่แตกต่างกันและใสน้อยกว่าฟิล์ม PVA เล็กน้อย จะเห็นว่าการเติมยาง ENR ใน PVA ในปริมาณร้อยละ 20 มีผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีความใสลดลงมาก ทั้งนี้อาจเนื่องจากการแยกเฟสระหว่างยาง ENR และ PVA ทำให้เกิดการหักเหของแสงที่บริเวณรอยต่อระหว่างเฟส นอกจากนี้อาจเกิดจากรงควัตถุต่างๆ ที่อยู่ในยางธรรมชาติที่อาจมีผลขัดขวางการส่องผ่านของแสง (พิไลพร, 2551)



1. PVA BF-26/ENR-12(80/20) 2. LDPE 3. Polypropylene
4. Nylon/LLDPE 6. PET/LLDPE

Figure 38. Transparency value of film from PVA BF-26/ENR-12(80/20) blend and various commercial plastic films.

5.4.3 สมบัติการดูดซับและการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์ม

การดูดซับและการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์ม PVA/ENR เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PVA ที่ไม่มีการผสมยาง ENR และฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 39 และ 40 ตามลำดับ พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีความสามารถในการต้านทานต่อการดูดซับและการซึมผ่านไอน้ำได้ดียิ่งขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PVA เป็นผลมาจากฟิล์มมีสภาพขั้วลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลใน PVA เกิดอันตรกิริยากับหมู่ออกซิเรนในยาง ENR ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลใน PVA ลดลง สภาพขั้วและความชอบน้ำจึงลดลง แต่เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ชนิด

อื่นๆได้แก่ LDPE และ PP นั้นมีสภาพขั้วต่ำซึ่งมีความสามารถในการทนต่อการดูดซับและซึมผ่านไอน้ำได้ดีมาก ฟิล์ม PET/LLDPE และ Nylon/LLDPE นั้นเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงมีการจัดเรียงตัวได้ดี และยังมีการลามิเนตด้วย LLDPE ทำให้มีความสามารถในการต้านทานต่อการดูดซับและการซึมผ่านของไอน้ำได้ดียิ่งขึ้น

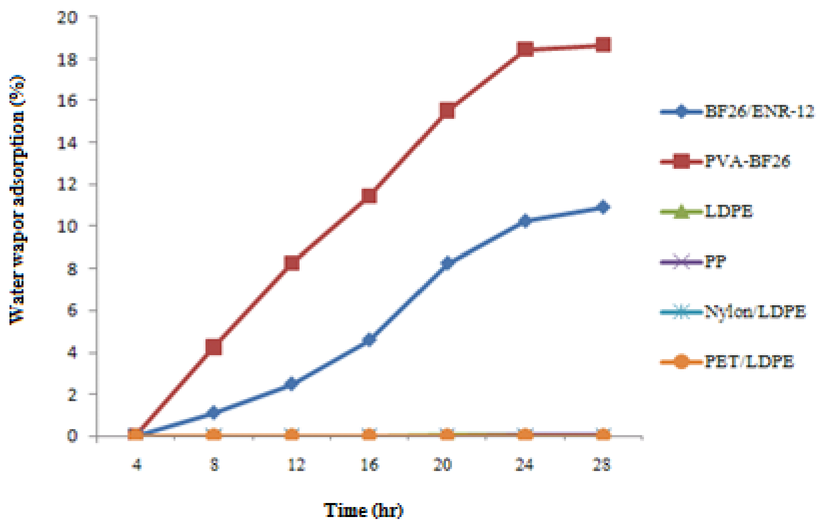
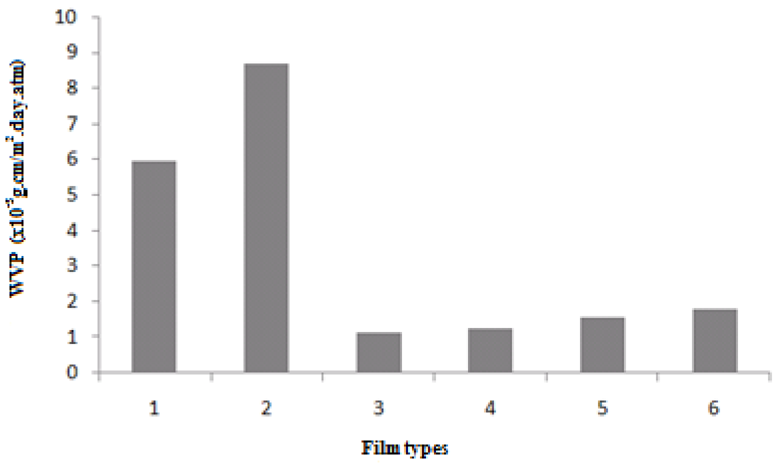


Figure 39. Water vapor adsorption (90% RH, 30 °C) at various times of film from PVA/ENR(80/20) blend and different commercial plastic films.



1. PVA BF-26/ENR-12(80/20) 2. PVA BF-26 3. LDPE
4. Polypropylene 5. Nylon/LLDPE 6. PET/LLDPE

Figure 40. Water vaper permeability (WVP) (90% RH, 30 °C) of film from PVA/ENR (80/20) blend and different commercial plastic films

5.4.4 สมบัติการต้านทานตัวทำละลาย (solvent resistance) ของฟิล์ม

5.4.4.1 การบวมตัวของฟิล์มพอลิเมอร์ในตัวทำละลายต่างๆ

รูปที่ 41 แสดงการบวมตัวของฟิล์มต่างๆเมื่อแช่ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ (น้ำ เมทานอล โทลูอีน และ เฮกเซน) พบว่า พอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีร้อยละการบวมตัวในน้ำมากที่สุด และมีร้อยละการบวมตัวลดลงเมื่อแช่ในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วต่ำลง ในสารละลายเมทานอล โทลูอีน และ เฮกเซนตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีสภาพขั้วสูง แต่เมื่อเปรียบเทียบการบวมตัวของฟิล์ม PVA ในตัวทำละลาย พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีการบวมตัวมากกว่าเล็กน้อย โดยเฉพาะในตัวทำละลายที่มีขั้วสูง เช่น น้ำ และ เมทานอล ทั้งนี้อาจเกิดจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และ ENR อาจเกิดอันตรกิริยาและเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหกันอย่างหลวมๆเมื่อแช่ในตัวทำละลายเป็นเวลานาน โมเลกุลของตัวทำละลายสามารถแพร่และดูดซับในโครงสร้างร่างแหนั้นได้

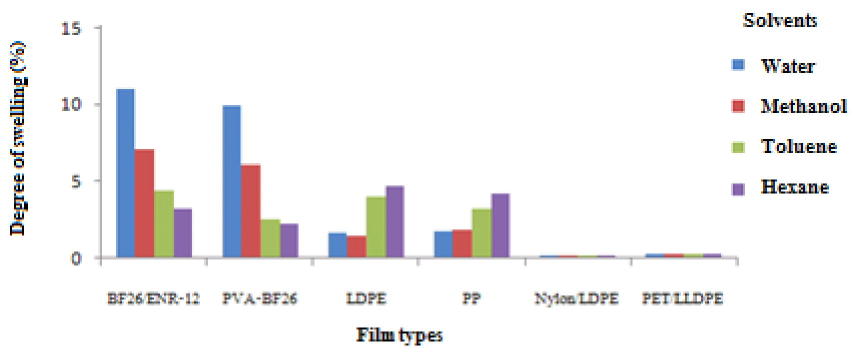


Figure 41. Degree of swelling in various solvents of film from PVA/ENR (80/20) blend and different commercial plastic films.

5.4.4.2 การละลายของฟิล์มพอลิเมอร์ในตัวทำละลายต่างๆ

รูปที่ 42 แสดงการละลายของฟิล์มต่างๆเมื่อแช่ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ (น้ำ เมทานอล โทลูอีน และเฮกเซน) พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีร้อยละการละลายในตัวทำละลายมีขั้ว (น้ำ และเมทานอล) สูงกว่าในตัวทำลละลายที่ไม่มีขั้ว (โทลูอีน และเฮกเซน) เนื่องจากทั้ง PVA และ ENR เป็นโมเลกุลที่มีขั้ว อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PVA พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีการละลายของฟิล์มในน้ำและเมทานอลต่ำกว่าฟิล์ม PVA แสดง

ให้เห็นว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR มีสภาพขั้วที่ลดลง เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลใน PVA เกิดอันตรกิริยากับหมู่ออกซิเรนในยาง ENR ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลลดลง ส่งผลทำให้สภาพขั้วลดลง ดังนั้นการเติม ENR สามารถช่วยเพิ่มการต้านทานต่อตัวทำละลายของ PVA ได้ (สุวิทย์ และคณะ, 2551) แต่เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดอื่นมีร้อยละการละลายในน้ำและเมทานอลน้อยมากเนื่องจากฟิล์ม LDPE และ PP มีสภาพขั้วต่ำ ส่วนฟิล์ม PET/LLDPE และ Nylon/LLDPE มีการลามิเนตด้วย LLDPE ทำให้ความสามารถในการละลายของฟิล์มในตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำแต่ฟิล์มดังกล่าวมีการละลายในตัวทำละลายในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดีกว่า

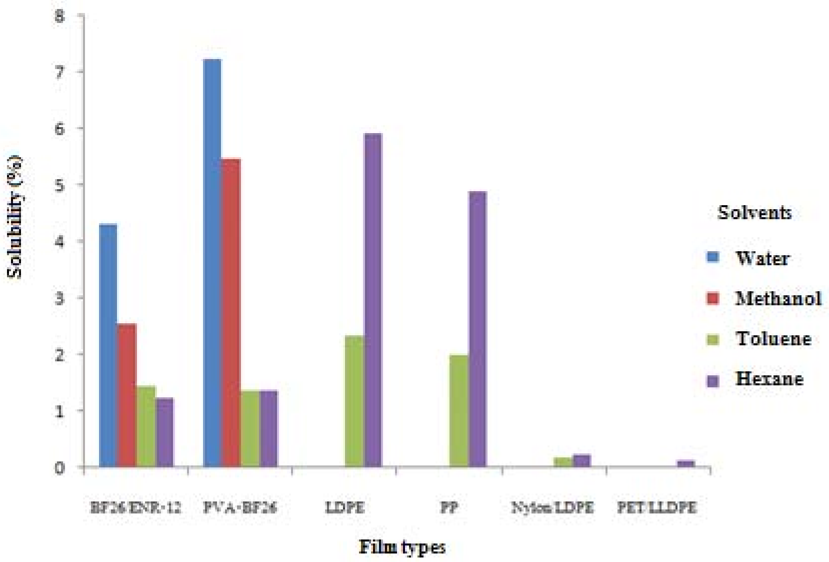


Figure 42. Solubilities in various solvents of film from PVA BF-26/ENR-12 (80/20) blend and different commercial plastic films.

6. การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ระหว่างการเก็บรักษาที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ

จากการศึกษาการการเปลี่ยนแปลงสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) ระหว่างการเก็บที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 20 50 และ 90 เป็นเวลา 8 สัปดาห์ ให้ผลดังนี้

6.1 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม

รูปที่ 43 แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล (ค่าการต้านทานแรงดึง และระยะยืดเมื่อขาด) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ระหว่างการเก็บรักษาเป็นเวลา 8 สัปดาห์ ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดเมื่อขาดไม่เปลี่ยนแปลงไปมากเมื่อเก็บรักษาที่ความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับร้อยละ 50 ในขณะที่เมื่อเก็บฟิล์มที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 25 ฟิล์มมีค่าความต้านทานแรงดึงสูงขึ้นแต่ระยะยืดเมื่อขาดมีค่าลดลง นั่นคือฟิล์มมีลักษณะแข็งมากขึ้น อาจเป็นเพราะการเก็บฟิล์มในสภาวะที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่ำ ฟิล์มมีความชื้นต่ำลงจากการสูญเสียน้ำออกจากฟิล์มในระหว่างการเก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่ำ รวมทั้งโมเลกุลพอลิเมอร์สามารถเกิดอัตรกิริยาและจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้นระหว่างการเก็บรักษา ส่งผลให้ฟิล์มมีความแข็งแรงขึ้นและความยืดหยุ่นลดลง แต่อย่างไรก็ตามในการเก็บรักษาฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 พบว่า ฟิล์มมีค่าการต้านทานแรงดึงลดลงและค่าระยะยืดเมื่อขาดสูงขึ้น นั่นคือฟิล์มมีความอ่อนตัวมากขึ้น โดยสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจนตั้งแต่สัปดาห์แรกจนถึงสัปดาห์ที่ 4 ของการเก็บรักษา การที่ฟิล์มมีความแข็งแรงลดลงนี้ อาจเนื่องมาจากฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะชอบน้ำ ดังนั้นการเก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์สูง ฟิล์มสามารถดูดซับความชื้นเข้าในฟิล์มได้มาก ทำให้อัตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากน้ำทำหน้าที่เป็นพลาสติไซเซอร์ที่ดีสำหรับพอลิเมอร์ที่มีขั้ว ทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงลดลงและนิ่มยืดหยุ่นมากขึ้น

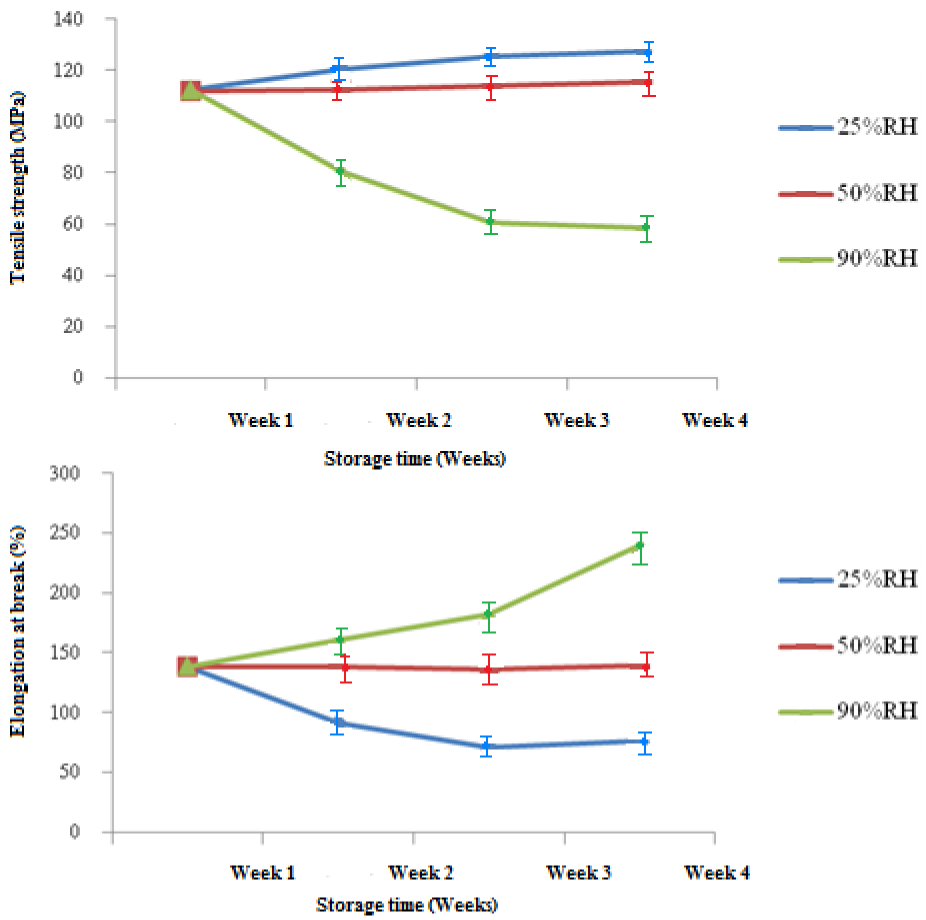


Figure 43. Changes in tensile strength and elongation at break of film from PVA-BF26/ENR-12 (80/20) blend during storage at room temperature and various RH.

6.2 การดูดซับไอน้ำ

รูปที่ 44 แสดงการดูดซับไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ระหว่างการเก็บรักษาเป็นเวลา 8 สัปดาห์ ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ พบว่า การดูดซับไอน้ำของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงสัปดาห์แรกของการเก็บรักษา และมีค่าค่อยๆเพิ่มขึ้นตลอดระยะเวลาการเก็บรักาที่มีความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ โดยที่การเก็บรักษาที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 ฟิล์มมีการดูดซับไอน้ำมากที่สุด โดยเฉพาะในช่วงสัปดาห์ที่ 1 ในขณะที่ฟิล์มที่เก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 และ 25 ฟิล์มมีค่าการดูดซับไอน้ำต่ำกว่าตามลำดับ และเริ่มมีค่าคงที่ในระยะเวลาการเก็บเป็นเวลา 4 ถึง 8 สัปดาห์

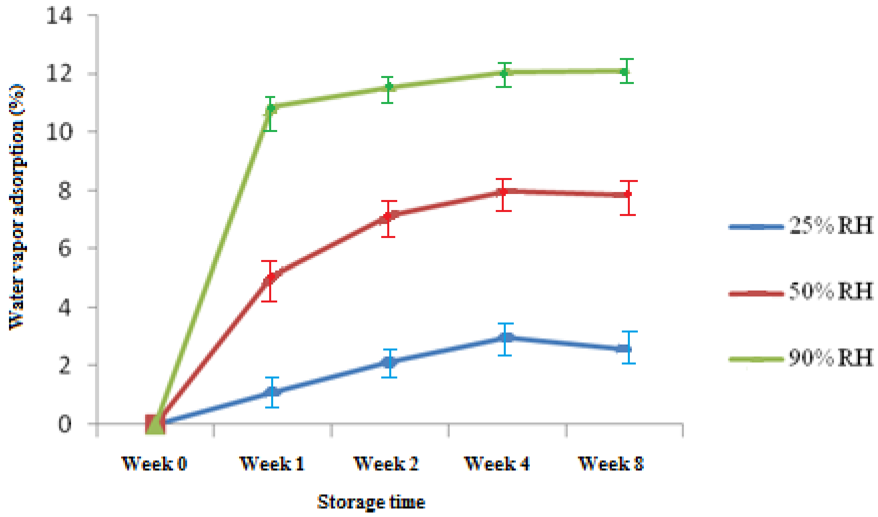


Figure 44. Water vapor adsorption of film from PVA-BF26/ENR-12 (80/20) blend during storage at room temperature and various RH.

6.3 การละลายของฟิล์ม

รูปที่ 45 แสดงการละลายของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ระหว่างการเก็บรักษาเป็นเวลา 8 สัปดาห์ ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ พบว่า การละลายน้ำของฟิล์มมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการดูดซับความชื้น (ไอน้ำ) โดยฟิล์มที่เก็บรักษาที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 มีการละลายมากที่สุดตลอดระยะเวลาการเก็บรักษา อาจเนื่องจากในระหว่างการเก็บรักษาที่ความชื้นสัมพัทธ์สูงโมเลกุลน้ำสามารถแทรกตัวระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ผสมได้มากขึ้นส่งผลต่อ อัตรกิริยาระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ลดลงทำให้โครงสร้างร่างแหของพอลิเมอร์ในฟิล์มหลวมมากขึ้น ฟิล์มที่เก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์สูงกว่าจึงละลายได้มากกว่า

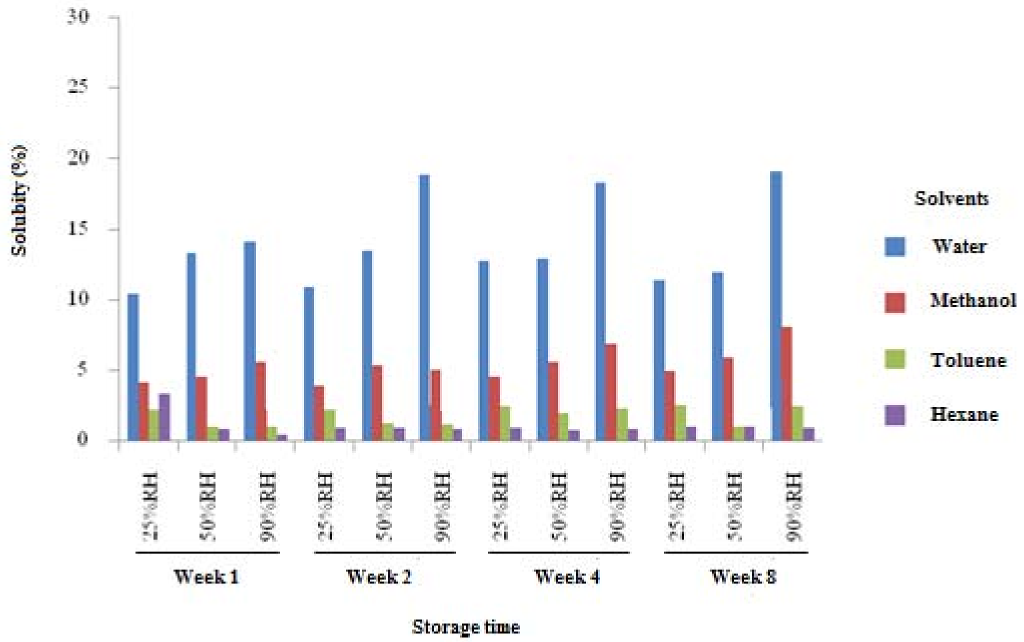


Figure 45. Change in solubilities in various solvents of film from PVA-BF26/ENR-12 (80/20) blend during storage at room temperature and different RH.

6.4 ความใสของฟิล์ม

รูปที่ 46 แสดงค่าความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ระหว่างการเก็บรักษาเป็นเวลา 8 สัปดาห์ ภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ พบว่า เมื่อเก็บรักษาฟิล์มภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 และ 90 ฟิล์มมีความใสเพิ่มขึ้น (แสงส่องผ่านได้มากขึ้น) ระหว่างการเก็บรักษา ทั้งนี้อาจเนื่องจากโมเลกุลของน้ำเข้าไปแทรกระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ในโครงสร้างฟิล์ม ส่งผลให้สายโมเลกุลอยู่ห่างกันมากขึ้น แสงจึงสามารถผ่านฟิล์มได้มากขึ้น แต่ในการเก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 25 เป็นเวลานานขึ้น ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีการเปลี่ยนแปลงของการส่องผ่านแสงเพียงเล็กน้อย

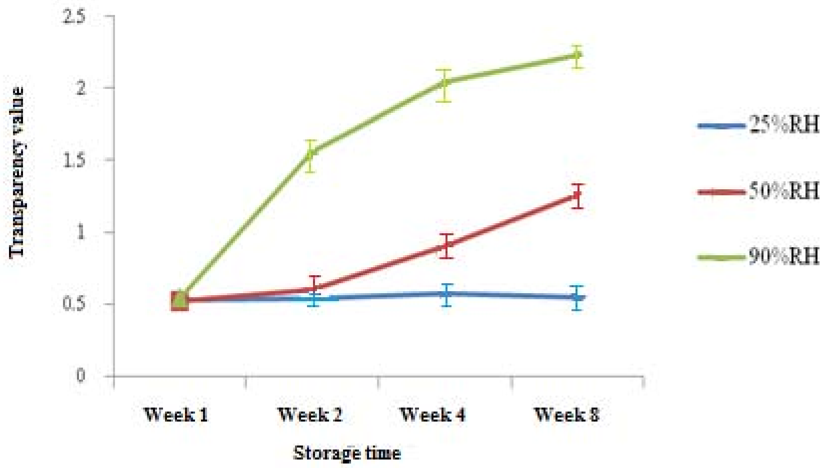


Figure 46. Change in transparency value of film from PVA-BF26/ENR-12 (80/20) blend during storage at room temperature and various RH.

บทที่ 4
บทสรุปและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของยาง ENR ต่อการยึดติดและสมบัติฟิล์มของพอลิไวนิลอัลกอฮอล์ (PVA) สามารถสรุปได้ดังนี้

- การผสมยาง ENR ชนิดและปริมาณที่เหมาะสมสามารถปรับปรุงสมบัติการยึดติดและสมบัติฟิล์มของ PVA ได้ โดยขึ้นอยู่กับระดับการไฮโดรไลซิส (DH) และน้ำหนักโมเลกุลของ PVA รวมทั้งปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยาง ENR ที่ใช้ โดยที่ PVA ที่มี DH และน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่ามีสมบัติการยึดติดและสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ดีกว่า PVA ที่มี DH และน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า ในขณะที่การใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อิพ็อกซี่ต่ำ ในปริมาณร้อยละ 20 ให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ที่มีสมบัติการยึดติดและสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ดีกว่าการใช้ยาง ENR ชนิดและปริมาณอื่นๆที่ทำการศึกษา
- พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR12 ที่อัตราส่วนผสม 80/20 ให้สมบัติการยึดติดและสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ดีที่สุด เนื่องจากความเข้ากันได้ดีของโมเลกุล PVA และ ENR ซึ่งเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งสอง
- ความแข็งแรงสูงสุดของการยึดติดไม้ของ PVA-BF26/ENR12 (80/20) ขึ้นกับอุณหภูมิและระยะเวลาการติดประกบ การติดประกบที่อุณหภูมิสูง (50 °C) ให้ความแข็งแรงการยึดติดสูงสุดได้เร็วกว่า (ภายในระยะเวลา 12 ชั่วโมง) การติดประกบที่อุณหภูมิห้อง (28-30 °C) ซึ่งให้ความแข็งแรงการยึดติดสูงสุดที่ระยะเวลาการติดประกบไม่น้อยกว่า 24 ชั่วโมง
- พอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความแข็งแรงการยึดติดใกล้เคียงกับกาวยางมาตรฐานแต่ต่ำกว่ากาวลาเท็กและกาวยูเรียฟอร์มาลดีไฮด์ทางการค้า
- พอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) ให้ฟิล์มที่มีความต้านทานการดูดซับและการซึมผ่านไอน้ำ และความต้านทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้วได้ดีกว่า แต่มีความใสน้อยกว่า เมื่อ

เปรียบเทียบกับฟิล์ม PVA ที่ไม่เติมยาง ENR ทำให้สามารถเพิ่มความคงตัวในการใช้งานฟิล์ม PVA ที่ความชื้นสัมพัทธ์สูงได้

ข้อเสนอแนะ

- ควรมีการศึกษาการใช้สารเชื่อมขวางโมเลกุลร่วมด้วย เพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ในการไปใช้งานเป็นกาว ตลอดจนเพิ่มความแข็งแรงและความคงตัวของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ในระหว่างการใช้งานที่ความชื้นสัมพัทธ์สูงได้ดีขึ้น

เอกสารอ้างอิง

ประวีณา ติระ. 2540. การดัดแปรยางธรรมชาติให้เป็นยางเรซิน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

พิไลพร หนูทองคำ. 2551. การเตรียมฟิล์มยางที่มีความใสจากน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยรังสี. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. ภาควิชา ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์

ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์. 2534. การอิพอกซิเดชันยางและการวิเคราะห์.วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. ปีที่ 6.ฉบับที่ 1-3. หน้า 147-151.

พรพรรณ นิธิอุทัย. 2540. สารเคมีสำหรับยาง ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

วันทนา สุขแก้ว. 2543. การปรับปรุงสมบัติรับแรงกระแทกของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยการผสมกับยางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, ภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

สุวิทย์ ไชยพลบาล. 2553. การปรับปรุงผิวและสมบัติทางกายภาพของแผ่นยางธรรมชาติดัดแปรโดยใช้ไอโซโฟโรน ไดไอโซไซยาเนต.วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์. 2543. เอกสารประกอบการสอน: เทคโนโลยีของยาง. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์.

บุศรินทร์ เฆษะปะบุตร. 2539. การดัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติโดยวิธีการอิพ็อกซิเดชั่น. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. ภาควิชาเทคโนโลยีและวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากรณ์.

พงษ์ธร แซ่อุย. 2547. ยาง : ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. กรุงเทพฯ.

อดุลย์ ณ วิเชียร. 2545. การผลิตยางธรรมชาติอิพอกไซด์จากน้ำยางสด. กลุ่มอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยาง สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตเกษตร.

American Society for Testing and Materials. 2007. ASTM D1002. Standard test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively boned metal specimens by tension . *In* Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. PA : 46-50.

American Society for Testing and Materials. 2005. ASTM D1003. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. *In* Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia. PA : 65-77.

American Society for Testing and Materials. 1997. ASTM D638 : Tensile Properties of Plastics *In* 1997 Annual Book of ASTM Standards. ASTM. Philadelphia. : 44-56.

Burfield, D.R., Lim, K.L. and Law, K.S. 1984. Epoxidation of natural rubber latices: methods of preparation and properties of modified rubbers. J. Appl. Polym. Sci. 29: 1661-1673.

Cheremisinoff, N. 1993. Epoxidized Rubbers. *In* Elastomer Technology Handbook. p.636-657. CRC Press. USA.

Davey, J.E. and Loadman, M.J.R. 1984. Chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. Br. Polym. J. 16: 134-138.

DeMerlis, C.C. and Schoneker, D.R. 2002. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). Food Chem. Toxic. 41: 319–326.

Folkes, M.J. and Hope, P.S. 1993. Polymer blends and alloys. Chapman & Hall. Great Britain.

Fromageau, J., Brusseau, E., Vray, D., Glimenez, G. and Delachartre, P. 2003. Characterization of PVA cryogel for intravascular ultrasound elasticity imaging. IEEE T.Ultrason Ferr. 50: 1318–1324

Gelling, I.R. 1985. Modification of natural latex with peracetic acid. Rubber. Chem. Tech. 58: 84-96.

Gelling, I. R. 1991. Epoxidised natural rubber. J. Nat Rub. Res. 6 : 184-205.

Heping, Y., Sidong, L., Zheng, P. 1999. Preparation and study of epoxidized natural rubber. J. Therm. Anal. Calorim. 58: 293-299.

Imam, S., Sherald, H., Gordon, L. and Mao, L. 2001. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization. Polym. Deg. 73: 529-533

Ishiaku, U.S., Shaharum, A.and Ishak, Z.A.M. 1998. The effect of an epoxidized plasticizer on the thermo-oxidative ageing of PVC/ENR thermoplastic elastomers. Polym. Int. 45: 83-91.

Johnson, T. and Thomas, S. 2000. Sorption, diffusion, and permeation of chlorinated hydrocarbon vapors through natural rubber, epoxidized natural rubber and their blends.Polym. Plas. Tech. Eng. 39: 363-380.

Kuriacose, J. and Rajaram, R. 1989. Chemistry in engineering and technology. New Delhi. 1: 1101-1120.

Lee, S.Y., Kim, J.H. and Kim, B.K. 1997. Natural rubber blends with epoxidized natural rubber. J. Macrom. Sci. B. B36: 579-594.

Lee, M.S., Lodge, T.P. and Macosko, C.W. 1997. Can random copolymers serve as effective polymeric compatibilizer. J. Polym. Sci. Polym. Phy. 35 :2835-2842.

Lenz, R.W. 1993. Biodegradable polymers. Adv. Polym. Sci. 107: 1–40.

Moritani, T. and Kajitani, K. 1997. Functional modification of poly(vinyl) alcohol by copolymerization. Polymer. 38: 2933-2945.

Mousa, A., Ishiaku U.S. and Mohd Ishak, Z.A. 2000. Rheological properties of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomer: effect of processing variables. J. Polym. Test. 19: 193-204.

Nakason, C., Sainumsai, W., Kaesaman, A. and Klinpituksa, P. 2003. Cure and physical properties of natural rubber and epoxidized natural rubber compounds using various types of accelerators. Songklanakarin J. Sci. Technol. 25: 63-73.

Nakason, C., Wannavilai, P. and Kaesaman, A. 2006 . Effect of vulcanization system on properties of thermoplastic vulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends Polym. Test. 25: 34- 41.

Poh, B.T. and Khok,G.K . 2000. Tensile property of epoxidized natural rubber/natural rubber blends. Polym.Plastics Tech. Eng. 39: 151-161.

Perera, M.C.S., Elix, J. A. and Bradbury, J.H. 1988. Furanized rubber Studied by NMR Spectroscopy. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 26: 637-651.

Ramaraj, B. 2007. Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films: physicomechanical, thermal properties and swelling studies. J. Polym. Sci. 103: 909– 916.

Roy, S., Gupta, B.R. and Maiti, B.R. 1990. Studies on the epoxidation of natural rubber. J. Elas. Plas. 22: 280-294.

Roberts, A.D. 1990. Natural Rubber Science and Technology. Oxford University Press. Wellington .

Schellekens, R. and Bastiansen, C.J. 1991. A drawing behaviour of polyvinyl alcohol fibers. J. Appl. Polym. Sci. 43: 2311–2315.

Skeist, I. 1990. Handbook of Adhesives. 3rdEd. Champman & Hall. New York.

Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N., Kumar, K.R. and Tharanathan, R.N. 2003. Properties and sorption studies of chitosan–polyvinyl alcohol blend films. Carbohydr. Polym. 53: 431- 438.

Sonia Vij. 2005. Adhesion guide (online). Avialable. http://www.specialchem4adhesives.com/resources/adhesionguide/index.aspx (18 November 2010)

Tanrattanakul, V., Wattanathai, B.,Tiangjunya, A. and Muhamud, P. 2003. In-situ epoidized natural rubber: improved oil resistance of natural rubber. J. Appl. Polym. Sci. 90: 261-269.

ภาคผนวก ก.

1 การดัดแปรยางธรรมชาติ

1.1 การคำนวณหาปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรยางธรรมชาติ

เนื่องจากในการดัดแปรยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ พบว่าปริมาณหมู่อิพอกซีที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยกว่าปริมาณหมู่อิพอกซีเริ่มต้นอยู่ประมาณร้อยละ 10 ดังนั้นในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ให้ได้ปริมาณหมู่อิพอกซีร้อยละ 12 27 และ 40 ตามต้องการ จึงต้องคำนวณหาปริมาณหมู่อิพอกซีให้มากกว่าปริมาณหมู่อิพอกซีที่ต้องการประมาณร้อยละ10 ดังเช่นการคำนวณหาปริมาณสารเคมี ที่ใช้ในการดัดแปรยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ ที่มีหมู่อิพอกซีร้อยละ 15 ซึ่งจะเตรียมจากการคำนวณปริมาณหมู่อิพอกซีเริ่มต้นที่ร้อยละ 25 ดังตัวอย่างต่อไปนี้

1. ความเข้มข้นของปริมาณเนื้อยางแห้ง

ความเข้มข้นของปริมาณเนื้อยางแห้ง = (ปริมาณเนื้อยางแห้ง x 100) / ปริมาตรสารละลายทั้งหมด

= 180 x 100/600

= 30%DRC

2. ปริมาณเนื้อยางในน้ำยาง 300 ml

ปริมาณเนื้อยางที่แท้จริงเท่ากับ 59.1%DRC (จากการทดสอบ)

ปริมาณเนื้อยาง = (59.1 x 300) / 100

= 177.3 g

3. ปริมาณสารที่ทำให้น้ำยางเสถียร Teric N30 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิด non-ionic surfactant และโดยทั่วไปใช้ 3 phr ปริมาณสารที่ทำให้น้ำยางเสถียร

= (3 x 177.3)/100

= 5.319 g

4. จำนวนโมลของพันธะคู่ในเนื้อยางในการทำปฏิกิริยา

จำนวนโมลของพันธะคู่ในเนื้อยาง = ปริมาณเนื้อยาง/หน่วยซ้ำของยางธรรมชาติ

= 177.3 g/68 g/mol

= 2.6074 mol

5. ปริมาณของกรดฟอร์มิคที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน ENR-25

ปริมาณการทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน = (2.6074 mol x 25)/100

= 0.6519 mol

ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันจะใช้ปริมาณกรดฟอร์มิคเป็น ½ เท่าของจำนวน mol% ENR เนื่องจากปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันเป็นแบบ in-situ ซึ่งกรดที่เติมลงไปจะกลับมาทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในยางธรรมชาติได้อีก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องเติมกรดในปริมาณมาก

ปริมาณของกรดฟอร์มิคที่ใช้ = 0.6519 mol x ½ x 46.03 g/mol x (100g/98g) x (1 ml/1.22g)

= 12.55 ml

6. ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน ENR-25

ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันจะใช้ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 2 เท่าของจำนวน mol% ENR เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สลายตัวได้ง่ายและรวดเร็ว ดังนั้นจึงต้องเติมในปริมาณมากเพื่อชดเชยบางส่วนของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่สลายตัวไป

ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้

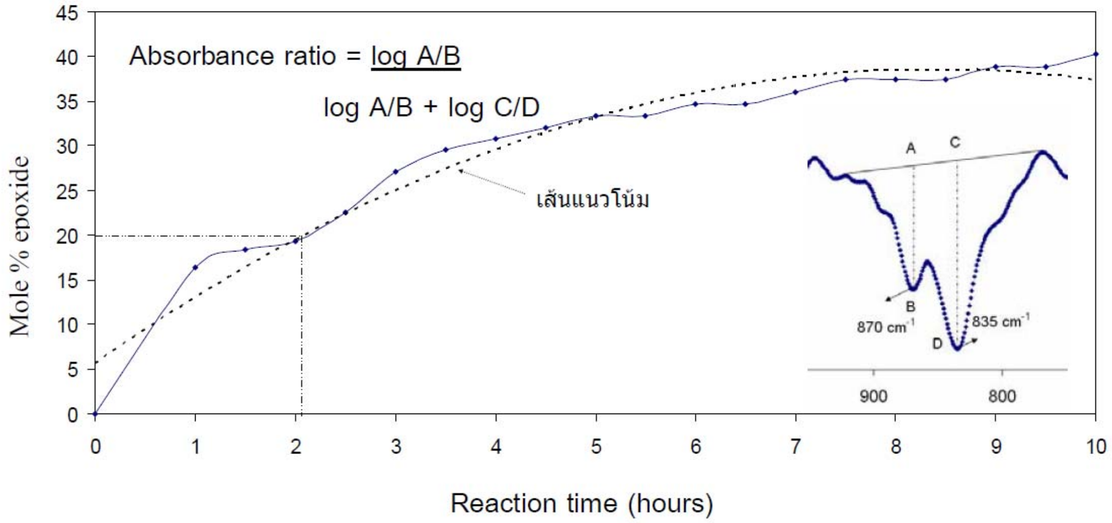
= 0.6519 mol x 2 x 34.01 g/mol x (100g/35g) x (1 ml/1.14g)

= 111.13 ml

1.2 การคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกซีโดยเทคนิค FTIR

คำนวณอัตราส่วนการดูดกลืนของแถบดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} ต่อแถบดูดกลืนรังสีที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} คำนวณหาอัตราส่วนการดูดกลืนจากสมการ (Davey and Loadman, 1984)

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



สามารถคำนวณหา %epoxide จากสมการ y = 123.28x2 + 5.5384 – 1.537 (Davey and Loadman 1984)

y = mol % epoxide

x = Absorbance ratio

1.3 การคำนวณหาปริมาณหมู่อิพ็อกซีของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์โดยเทคนิค ^{1}H-NMR

เทคนิค ^{1}H-NMR นี้เป็นวิธีที่สำคัญในการหาโครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยสามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์สารประกอบอิพ็อกไซด์ได้ โดยพิจารณาจากสัญญาณโปรตอนของโอเลฟินจะพบที่ตำแหน่ง 5.14 ppm และสัญญาณโปรตอนที่อยู่ติดกับวงแหวนอิพ็อกไซด์จะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm (ดังรูปที่ 10) โดยปริมาณของหมู่อิพ็อกซีจะหาได้จากการหาพื้นที่ใต้พีคที่เกี่ยวข้องทั้งสองตำแหน่งข้างต้น แล้วนำมาคำนวณตามสมการ (Cheremisinoff, 1993)

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

เมื่อ $A_{2.70}$ = พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งสัญญาณ 2.70 ppm

$A_{5.14}$ = พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งสัญญาณ 5.14 ppm\

ENR-12 (24 hr)% of epoxy = (0.1313 x 100) / 0.1313

= 12 %

ภาคผนวก ข.

Table 1 Tensile properties of film from PVA/ENR blend.

Samples	Tensile strength (MPa)*						
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
PVA(BF17)/ENR12	75.82±2.54^{m}	77.03±1.98^{mn}	80.94±1.87^{o}	50.12±2.01^{h}	33.32±1.12^{f}	25.23±3.11^{d}	15.56±2.34^{ab*}
PVA(BF17)/ENR27	75.82±2.54^{m}	75.11±1.13^{m}	73.23±3.11^{kl}	50.24±1.98^{h}	32.13±2.44^{f}	22.11±2.98^{e}	12.03±1.11^{a}
PVA(BF17)/ENR42	75.82±2.54^{m}	70.45±1.77^{k}	76.43±2.22^{m}	60.13±1.56^{j}	53.05±2.90^{h}	21.33±4.12^{e}	19.04±2.65^{c}
PVA(BP17)/ENR12	70.34±1.21^{k}	73.35±3.33^{kl}	77.23±4.12^{mn}	60.21±1.23^{j}	38.44±2.23^{fg}	50.34±2.44^{h}	15.56±2.34^{ab}
PVA(BP17)/ENR27	70.34±1.21^{k}	69.56±2.56^{k}	71.22±3.55^{k}	60.56±2.35^{j}	25.78±4.38^{d}	19.34±3.76^{c}	12.03±1.11^{a}
PVA(BP17)/ENR42	70.34±1.21^{k}	65.33±3.45^{jk}	69.59±2.11^{k}	63.32±3.14^{jk}	44.56±2.45^{g}	28.32±1.45^{e}	19.04±2.65^{c}
PVA(BF26)/ENR12	92.23±2.46^{q}	92.34±3.14^{q}	105.45±1.45^{s}	103.30±3.21^{r}	87.72±1.23^{p}	60.23±2.08^{j}	15.56±2.34^{ab}
PVA(BF26)/ENR27	92.23±2.46^{q}	93.89±2.51^{qr}	107.75±1.38^{s}	103.44±2.01^{r}	85.55±3.50^{p}	55.94±1.98^{i}	12.03±2.65^{a}
PVA(BF26)/ENR42	92.23±2.46^{q}	91.44±1.54^{q}	100.11±2.75^{r}	95.23±2.78^{qr}	90.24±1.35^{q}	70.66±2.56^{k}	19.04±1.11^{c}

All values are reported as mean ± SD

*The different superscripts indicate the significant difference ($p < 0.05$).

Table 2 Elongation at break of films from PVA/ENR blend.

Samples	Elongation at break (%)						
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
PVA(BF17)/ENR12	92.12±1.02^{g}	95.11±1.25^{h}	97.54±2.13^{h}	111.14±1.87^{j}	112.23±1.96^{j}	123.50±1.99^{l}	223.09±2.21^{s}
PVA(BF17)/ENR27	92.12±1.02^{g}	92.92±2.25^{g}	95.03±1.29^{h}	96.04±2.57^{h}	99.09±2.32^{h}	110.52±2.30^{j}	163.19±1.48^{p}
PVA(BF17)/ENR42	92.12±1.02^{g}	90.52±1.42^{g}	80.43±1.45^{ef}	78.13±1.82^{e}	60.05±1.60^{c}	50.33±1.23^{b}	30.04±2.82^{s}
PVA(BP17)/ENR12	87.12±2.20^{fg}	89.54±2.58^{g}	90.97±1.98^{g}	109.73±1.13^{j}	118.82±3.05^{k}	114.42±3.07^{jk}	223.09±2.21^{s}
PVA(BP17)/ENR27	87.12±2.20^{fg}	91.25±2.01^{g}	93.30±2.01^{gh}	101.56±3.04^{h}	97.78±2.55^{h}	105.34±3.45^{i}	163.19±1.48^{p}
PVA(BP17)/ENR42	87.12±2.20^{fg}	86.21±1.89^{f}	84.43±2.09^{f}	75.53±2.83^{e}	70.65±1.76^{d}	46.32±2.91^{b}	30.04±2.82^{a}
PVA(BF26)/ENR12	124.32±1.34^{l}	128.65±2.40^{m}	137.34±1.84^{n}	149.08±1.48^{o}	152.53±2.01^{o}	182.08±1.63^{r}	223.09±2.21^{s}
PVA(BF26)/ENR27	124.32±1.34^{l}	123.32±2.31^{l}	130.24±1.45^{m}	140.44±2.10^{n}	150.55±2.39^{o}	168.94±1.97^{q}	163.19±1.48^{p}
PVA(BF26)/ENR42	124.32±1.34^{l}	120.44±1.56^{k}	117.11±2.16^{k}	95.23±3.20^{h}	90.24±1.90^{g}	67.66±2.43^{r}	30.04±2.82^{a}

All values are reported as mean ± SD

*The different superscripts in the same table indicate the significant difference ($p<0.05$)

Table 3 Adhesive shear strength of PVA/ENR adhesion on ply wood.

Samples	Shear strength (N/mm^2)						
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	0/100
PVA(BF17)/ENR12	1.71 ± 0.17^{e}	2.13 ± 0.13^{hi}	2.15 ± 0.22^{h}	1.80 ± 0.12^{g}	1.74 ± 0.14^{e}	1.47 ± 0.23^{b}	1.55 ± 0.33^{e}
PVA(BF17)/ENR27	1.71 ± 0.17^{e}	2.08 ± 0.14^{hi}	2.38 ± 0.25^{i}	2.11 ± 0.36^{hij}	1.89 ± 0.33^{g}	1.56 ± 0.22^{cde}	1.75 ± 0.33^{ef}
PVA(BF17)/ENR42	1.71 ± 0.17^{e}	2.10 ± 0.27^{hi}	2.22 ± 0.18^{hi}	2.61 ± 0.39^{jkl}	2.31 ± 0.47^{hi}	1.38 ± 0.29^{d}	1.49 ± 0.15^{bc}
PVA(BP17)/ENR12	1.62 ± 0.27^{d}	1.69 ± 0.16^{de}	1.72 ± 0.19^{e}	2.09 ± 0.18^{k}	1.87 ± 0.19^{g}	1.67 ± 0.23^{de}	1.55 ± 0.33^{c}
PVA(BP17)/ENR27	1.62 ± 0.27^{d}	1.95 ± 0.35^{hij}	1.97 ± 0.23^{ghi}	2.08 ± 0.12^{i}	1.87 ± 0.23^{g}	1.65 ± 0.16^{de}	1.75 ± 0.33^{ef}
PVA(BP17)/ENR42	1.62 ± 0.27^{d}	2.01 ± 0.23^{hi}	2.20 ± 0.12^{h}	1.95 ± 0.09^{gh}	1.92 ± 0.15^{gh}	1.77 ± 0.25^{g}	1.49 ± 0.15^{bc}
PVA(BF26)/ENR12	2.40 ± 0.24^{i}	2.61 ± 0.13^{jk}	2.77 ± 0.15^{k}	2.91 ± 0.24^{l}	2.62 ± 0.35^{l}	2.22 ± 0.25^{hij}	1.55 ± 0.33^{e}
PVA(BF26)/ENR27	2.40 ± 0.24^{i}	2.52 ± 0.16^{j}	2.67 ± 0.25^{kl}	2.77 ± 0.33^{k}	2.33 ± 0.12^{k}	2.20 ± 0.23^{hij}	1.75 ± 0.33^{ef}
PVA(BF26)/ENR42	2.40 ± 0.24^{i}	2.51 ± 0.20^{jk}	2.62 ± 0.22^{kl}	2.65 ± 0.23^{k}	2.55 ± 0.24^{k}	2.61 ± 0.17^{jk}	1.49 ± 0.15^{bc}

All values are reported as mean ± SD

*The different superscripts in the same table indicate the significant difference ($p<0.05$)

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นาย วรเวทย์ กาญจนานันท์

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5111020021

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2549

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

วรเวทย์ กาญจนานันท์, ธรรมนูญ โปรดปราน, สุรสิทธิ์ ประสารปราน. 2553. ผลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ต่อสมบัติของฟิล์มและการยึดติดของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์. วารสารการประชุมวิชาการระดับชาติเพื่อนำเสนอผลงานวิจัย.มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี และ มหาวิทยาลัยมหิดล. สงขลา.หน้า 103-113.