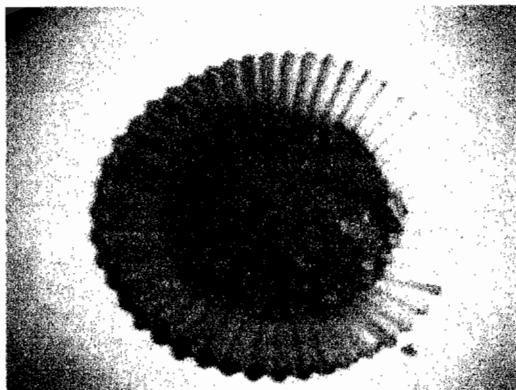


ภาคผนวก ก

ลักษณะของ เอ็น-(4-ไฮดรอกซีฟีนิล)มาลิอิมิด (HPM)

Prince of Songkla University
Pattani Campus



ลักษณะของ เฮ็ม-(4-ไฮดรอกซีนิล)มาลิอีไมด์ (HPM)

ภาคผนวก ข

นิพนธ์ต้นฉบับ (Manuscript) จากการเผยแพร่ผลงานวิทยานิพนธ์ในงานประชุม

การประชุมวิชาการและเสนอผลงานวิจัยมหาวิทยาลัยทักษิณครั้งที่ 21 ประจำปี 2554

ณ โรงแรม เจ บี หาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา

ระหว่างวันที่ 25-28 พฤษภาคม 2554

การเตรียมและสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ

คัดแปลงด้วย เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิดกับไนลอน 6

Preparation and Properties of Thermoplastic Elastomer from Polymer Blends between

Modified Natural Rubber with *N*-(4-Hydroxy phenyl)Maleimide and Nylon 6

สุวนันต์ พลิบัต^{1*} ธรณิศ นาวารัตน์² สมบัติ พุทธจักร² และเวอาแซ เวหามา³

Suwanun Pleebut^{1*}, Thoranit Navarat², Sombat Puttajukr² and Whasan Waehamad³

บทคัดย่อ

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติที่คัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็น-(4-ไฮดรอกซีฟีนิล)มาลิอิมิด (NR-g-HPM) กับพอลิเอไมด์ 6 (PA-6) ด้วยกระบวนการเบลนด์แบบปกติ โดยเตรียม NR-g-HPM ที่อุณหภูมิ 200°C ซึ่งจะได้ยางกราฟต์ที่มีความทนทานต่อความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติ การเบลนด์ PA-6 กับ NR-g-HPM เตรียมที่สัดส่วน 70/30, 60/40 และ 50/50 โดยใช้อุณหภูมิการผสมที่ 240 °C และเติมมาลิอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PA-6 กับ NR-g-HPM

คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ การเบลนด์ ยางธรรมชาติ พอลิเอไมด์ 6 และมาลิอิกแอนไฮไดรด์

Abstract

Thermoplastic elastomers (TPEs) based on *N*-(4-hydroxyphenyl)maleimide modified natural rubber (NR-g-HPM) and polyamide 6 (PA-6) blends were prepared via simple blends. The NR-g-HPM was prepared at 200°C, which clearly showed that heat resistance increase more than neat NR. The blends ratios of PA-6/NR-g-HPM with 70/30, 60/40 and 50/50 were prepared at various mixing temperature of 240 °C. Maleic anhydride (MA) at 0.5 wt% of the blends was added into the blends during mixing to increase compatibility between PA-6 and NR-g-HPM.

Keywords: Thermoplastic elastomers, Polymer blend, Natural rubber, Polyamide 6, Maleic anhydride

¹นิสิตปริญญาโท สาขาฟิสิกส์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี 94000

²อ.ดร., ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี 94000

³อ.ดร., ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี 94000

*Corresponding author: e-mail: munality@hotmail.com Tel. 081-8989177

บทนำ

“เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์” (Thermoplastic Elastomer, TPE) มีข้อดีกว่ายางที่สามารถแปรรูปด้วยกระบวนการปกติ (Conventional Process) กล่าวคือ เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีสมบัติเป็นยางที่อุณหภูมิการใช้งาน แต่สามารถใช้กระบวนการและเครื่องมือแปรรูปทำนองเดียวกับเทอร์โมพลาสติก เช่น กระบวนการฉีดเข้าเบ้า (Injection moulding process) และกระบวนการเอ็กซ์ทรูด (Extrusion Process) ทำให้มีความสะดวกรวดเร็ว และลดเวลาในการแปรรูป ลักษณะเด่นอีกประการหนึ่ง คือ สามารถนำเศษหรือผลิตภัณฑ์ที่แปรรูปแล้วมาหลอมใช้ใหม่ได้ (Recycle)

ปกติในลอนกับยางธรรมชาติไม่สามารถเบลนด์เข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากในลอนเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว ส่วนยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดไม่มีขั้ว ดังนั้นการเบลนด์เข้ากันจึงจำเป็นต้องใส่ตัวประสาน (Compatibilizer) เพื่อให้สมบัติเชิงกลของกลุ่มผสมนี้ดีและมีความเสถียร ตัวประสานในกรณีนี้เป็นโคพอลิเมอร์ PA-NR โดยที่กราฟโค-พอลิเมอร์นี้สามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอมีนปลายโซ่โมเลกุลของในลอน 6 กับหมู่แอนไฮไดรด์ของยางธรรมชาติที่เกาะติดด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ในกระบวนการเบลนด์ แล้วทำการวัลคาไนซ์เฟสยางเพื่อให้เกิดการกลับเฟส ให้ในลอน 6 เป็นเฟสต่อเนื่อง ได้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ซึ่งพอลิเมอร์เบลนด์นี้น่าสนใจมากเพราะในลอน 6 เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูง จึงมีความสามารถทนน้ำมัน และมีอุณหภูมิหลอมสูง ($T_m = 230^\circ$) จึงคาดหวังว่าจะได้วัสดุเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ทนน้ำมันและอุณหภูมิใช้งานที่สูงขึ้น

การเพิ่มสารความเข้ากันได้เติมลงในพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้โดย มีการศึกษา การเข้ากันได้ของการเบลนด์ยางธรรมชาติกับในลอน 6 โดยผสมยางธรรมชาติ ในลอน 6 และมาลิกแอนไฮไดรด์ พร้อมกันผสมที่อุณหภูมิ 240°C ใช้สัดส่วนยางธรรมชาติกับในลอน 6 15/85 และ 25/75 และใช้มาลิกแอนไฮไดรด์ 3% โดยน้ำหนักของยางธรรมชาติ ผลการทดลองพบว่ามาลิกแอนไฮไดรด์สามารถทำปฏิกิริยาของยางธรรมชาติกับในลอน 6 เกิดกราฟโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับในลอน 6 ได้ขึ้น Carone *et al.* (2000) และได้มีศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ในลอน 6 กับยางธรรมชาติ ขั้นตอนการเตรียม แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน กล่าวคือขั้นตอนที่ 1 เบลนด์ยางธรรมชาติกับในลอน 6 ในสัดส่วน 60/40 ด้วยกระบวนการรีเอกทีฟเบลนด์ในเครื่องเอ็กซ์ทรูดเคอร์สกรูเดี่ยว โดยใช้มาลิกแอนไฮไดรด์ในปริมาณ 1% โดยน้ำหนักของ พอลิเมอร์ทั้งหมดเป็นสารกระตุ้นและเกิดปฏิกิริยา ผลของปฏิกิริยารีเอกทีฟเบลนด์ ก่อให้เกิดการเกาะติดมาลิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติ และเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับในลอน 6 ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้นและมีลักษณะสัญญาณวิทยาที่ละเอียด ขั้นตอนที่ 2 ทำการไดนามิกวัลคาไนซ์เฟสยางพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยระบบฟีนอลิกเรซินที่อุณหภูมิ 240°C ในขั้นตอนนี้ก่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟส หมายถึงในลอน 6 เป็นเฟสต่อเนื่อง และเกิดการวัลคาไนซ์ในเฟสยาง ทำให้ความสามารถด้านสัญญาณวิทยาของการเบลนด์ดีขึ้น เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้สามารถแปรรูปได้ เช่นเดียวกับ โดยมีอุณหภูมิหลอมที่สูงโดยมีการเสื่อมของเฟสยางลดน้อยลง มีสมบัติด้านการยึดและ

ความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น ในขณะที่สมบัติการทนน้ำมันดีขึ้น มีการละลายในตัวทำละลายโทลูอีนน้อยมาก ไม่เกิดการบวมพองในตัวทำละลายโทลูอีน และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูง Rattanapan (2004)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความทนทานต่อความร้อนของยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติก (TPNR) ที่เตรียมโดยการเบลนด์อนุพันธ์ของยางธรรมชาติกับพอลิเอไมด์ผ่านกระบวนการโคเนมิกส์ เริ่มจากการดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ส่งผลให้โมเลกุลยางธรรมชาติทนต่อความร้อนได้สูงขึ้นโดยการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับสารเอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลอิไมด์ *N*-(4-Hydroxy phenyl) maleimide (HPM) หลังจากนั้นเตรียม TPNR ผ่านกระบวนการโคเนมิกส์ ทดสอบสมบัติต่างๆ คือ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน เชิงสัญญาณวิทยา และความทนทานต่อตัวทำละลาย งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อผลิตชิ้นส่วนยางที่ใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์และเครื่องยนตร์อื่นๆ เช่นการใช้งานใต้ฝากระโปรง (Under the Hood Application) ที่มีอุณหภูมิ สูงกว่าปกติ

วิธีการวิจัย

1. เตรียม เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลอิไมด์ (*N*-(4-Hydroxyphenyl) maleimide, HPM) Somkieowan (2009)

1.1 นำมาลิกแอนไฮไดรด์ ละลายในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ จากนั้นเติม พาราอะมิโนฟีนอล ตามด้วยการเติม กรดพอลิฟอสฟอริก รีฟลักซ์ขณะกวนผสมกันภายใต้สภาวะใน โครเจนที่อุณหภูมิ 80°C กวนเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง เกิดเป็นสารละลายสีส้ม

1.2 ทำการแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการเทสารละลายที่ได้ลงในน้ำเย็นเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ตกตะกอนเป็นผลึก แยกตัวออกมาได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสีส้ม จากนั้นนำสารที่ได้มาทำให้บริสุทธิ์ โดยการตกผลึกซ้ำด้วยไอโซโพรพานอล และนำไปอบให้แห้งด้วยตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40°C เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

2. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลอิไมด์ (NR-g-HPM)

2.1 บดยางให้นิ่มในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 200°C หลังจากนั้นเติมเอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลอิไมด์ บดต่ออีก 8-10 นาที

2.2 วิเคราะห์การเกาะติดของ เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลอิไมด์ โดยละลายพอลิเมอร์ที่กราฟได้ในโทลูอีน จนพอลิเมอร์ละลายหมด แล้วนำสารละลายยางจับตัวด้วยเอทานอล ล้างด้วยเอทานอลซ้ำอีก 4 ครั้ง แล้วทำให้เป็นแผ่นบางๆนำไปอบด้วยตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

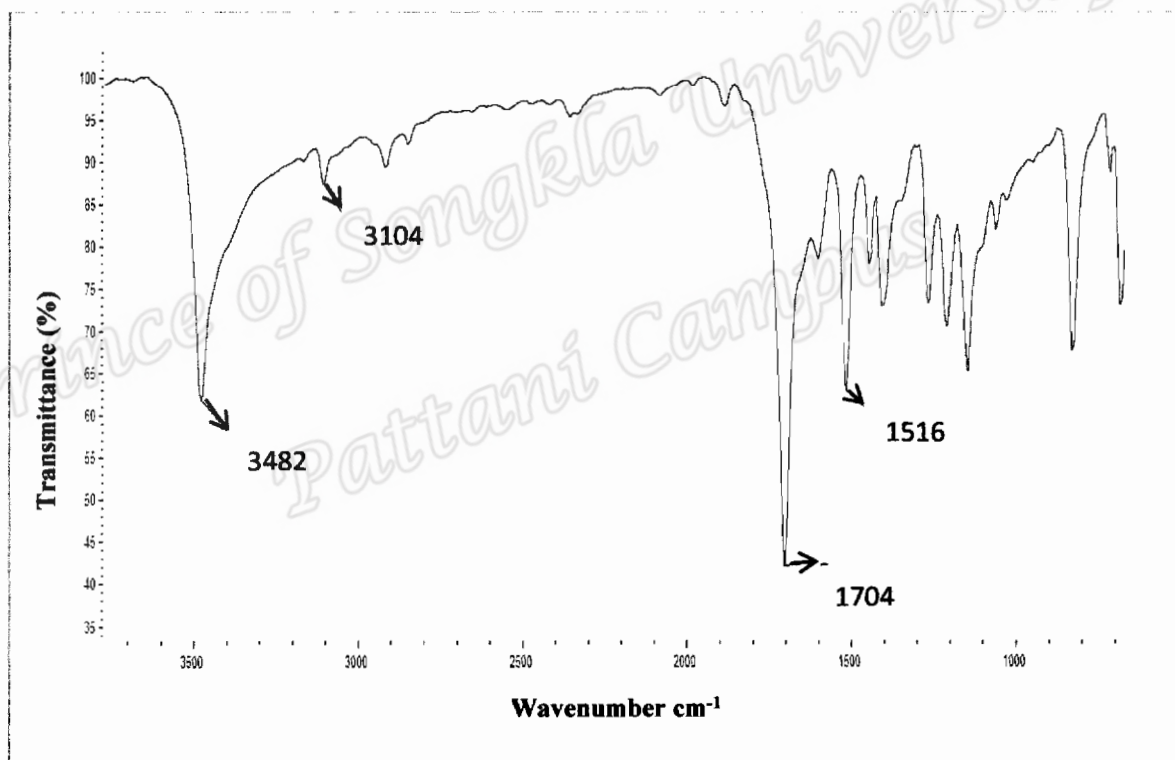
3. เตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยเบลนด์ยางธรรมชาติกับพอลิเอไมด์ 6 (NR/PA6)

3.1 เตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิด (NR-g-HPM) โคทำการศึกษาความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยเอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิดกับพอลิเอไมด์ 6

3.2 เมื่อทราบสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้ยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิดกับพอลิเอไมด์ 6 เข้ากันได้จึงทำการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ จากการเบลนด์ NR-g-HPM/PA6 โดยใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ระดับ 0.5 % โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ทั้งหมด ใช้อัตราส่วนระหว่าง NR-g-HPM:PA6 ในอัตราส่วนร้อยละ 50:50, 60:40 และ 70:30 โดยใช้อุณหภูมิการเบลนด์ ที่อุณหภูมิ 240 °C

ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

จากการเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิด แล้ววิเคราะห์ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ได้ผลแสดงดังรูปที่ 1 และสรุปแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆของ HPM แสดงในตารางที่ 1



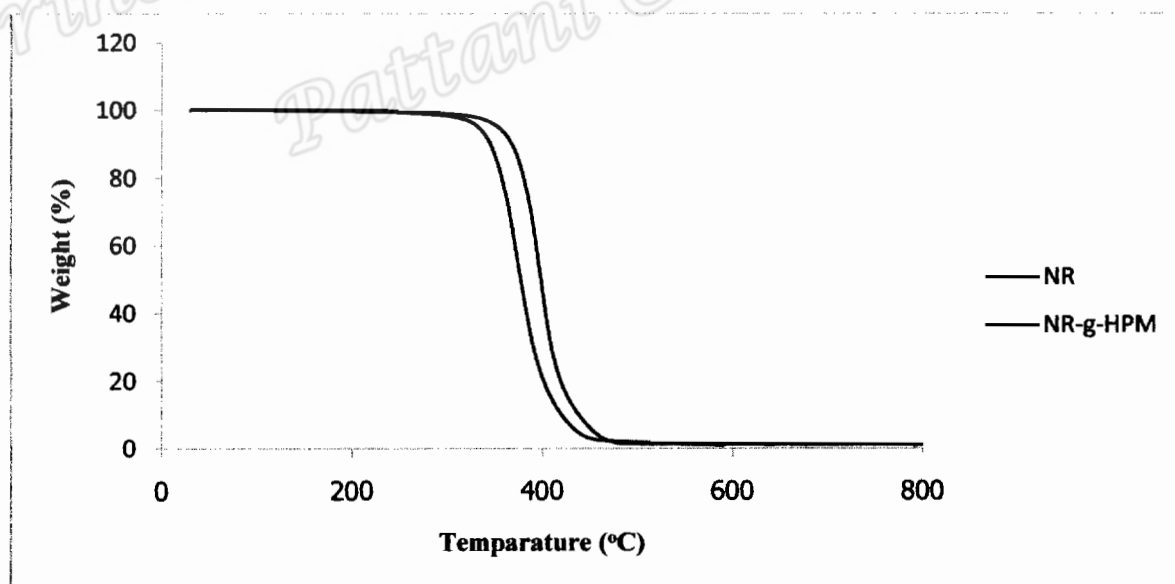
รูปที่ 1 สเปกตรัมอินฟราเรดของ เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิด

ตารางที่ 1 แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆของ เอ็ม-4-ไฮดรอกซิฟีนิลมาลิอิมิด

เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3482	O-H stretching
3104	C-H stretching
1704	C=O stretching
1516	C=C stretching

จากรูปที่ 1 และตารางที่ 1 พบสัญญาณที่เลขคลื่น 3482 cm⁻¹ เป็นสัญญาณที่แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นแบบยืดของพันธะ O-H สัญญาณที่เลขคลื่น 3104 cm⁻¹ เป็นสัญญาณที่แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นแบบไม่ยืดไม่สมมาตรของพันธะ C-H ของวงแหวนอะโรมาติก สัญญาณเลขที่คลื่น 1704 cm⁻¹ เป็นสัญญาณที่แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ของหมู่คาร์บอนิลในวงแหวนอิมิด สัญญาณเลขที่คลื่น 1516 cm⁻¹ เป็นสัญญาณที่แสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะ C=C ของวงแหวนอะโรมาติก ซึ่งเห็นได้ว่าเลขคลื่นที่ปรากฏตรงตามหมู่ฟังก์ชันต่างๆที่เป็นหมู่ฟังก์ชันของ เอ็ม-4-ไฮดรอกซิฟีนิลมาลิอิมิด

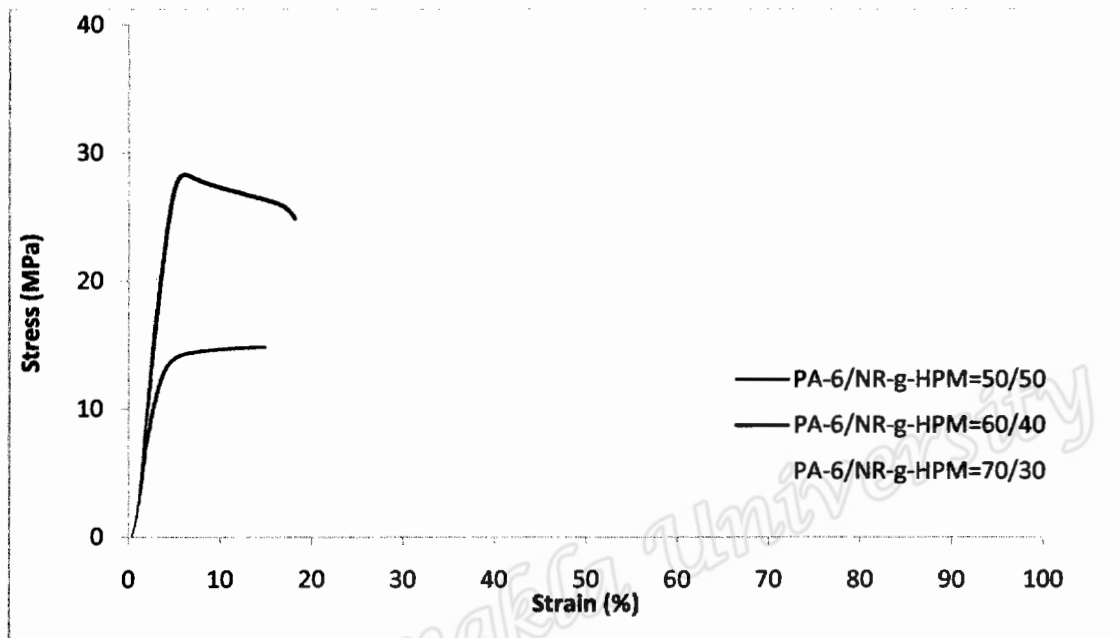
นำยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็ม-4-ไฮดรอกซิฟีนิลมาลิอิมิดไปทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA จะได้ผลแสดงดังรูปที่ 2



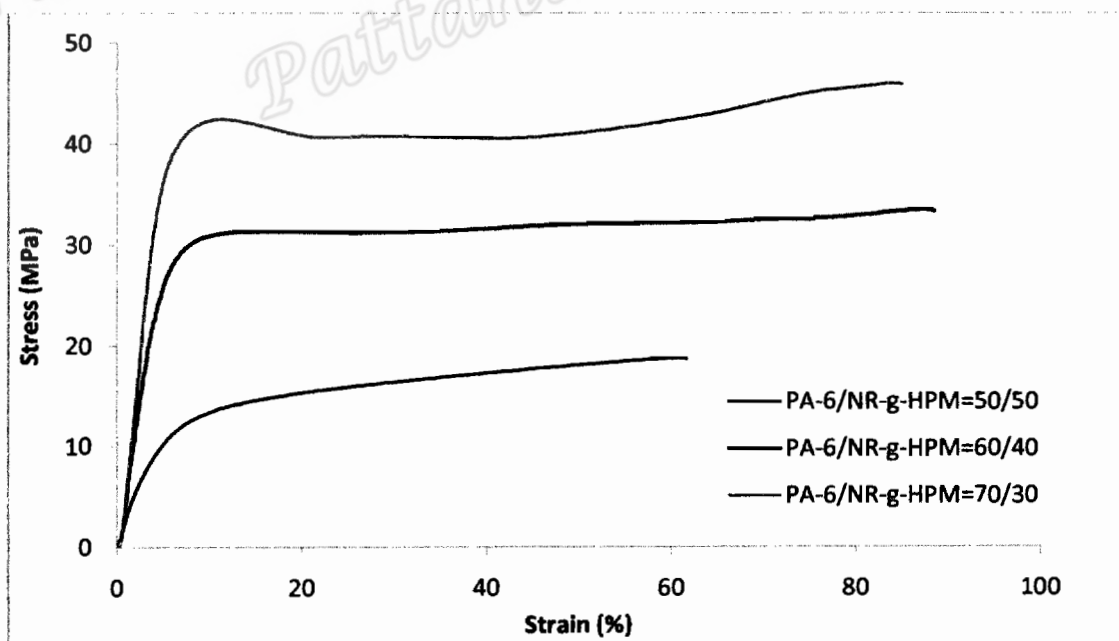
รูปที่ 2 เทอร์โมแกรม TGA ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย เอ็ม-4-ไฮดรอกซิฟีนิลมาลิอิมิด

เตรียมเทอร์โมพลาสติกโดยนำยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็ม-4-ไฮดรอกซิฟีนิลมาลิอิมิด เบลนค้กับพอลิเอไมด์6 โดยใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ระดับ 0.5 % โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ทั้งหมดใช้อัตราส่วน

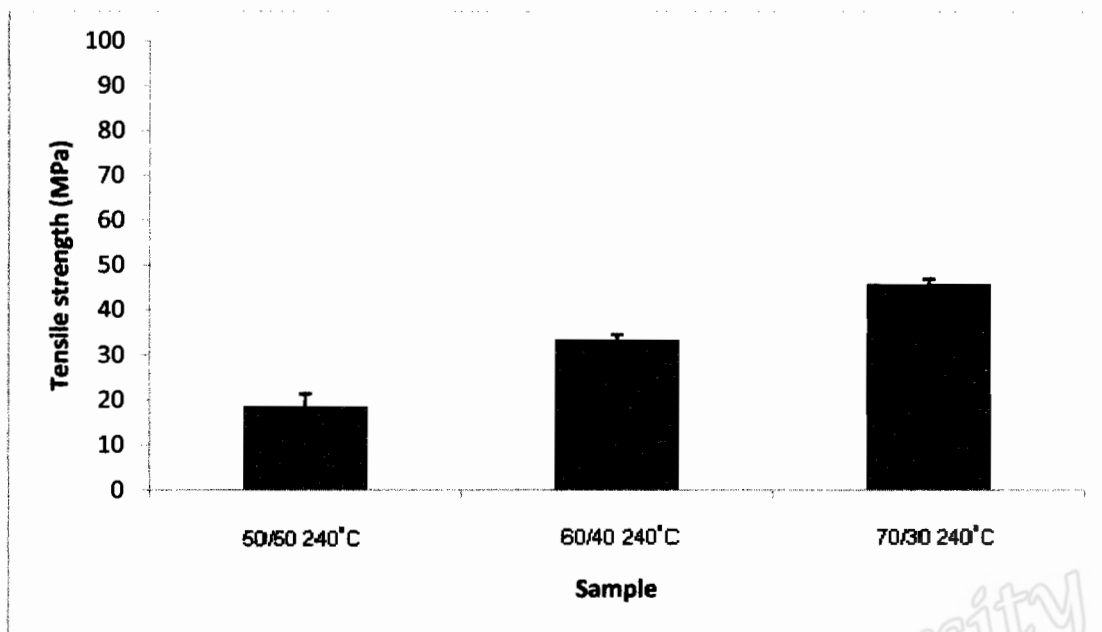
ระหว่าง NR-g-HPM:PA6 ในอัตราส่วนร้อยละ 50:50, 60:40 และ 70:30 โดยใช้อุณหภูมิการเบลนดที่อุณหภูมิ 240 °C แล้วนำไปฉีดขึ้นรูป จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล (ความต้านทานต่อแรงดึง, ความสามารถในการยืดจนขาด) จะได้ผลแสดงดังรูปที่ 3, 4, 5 และ 6



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PA-6/NR-g-HPM แบบฟิสิกัลเบลนด ที่อุณหภูมิ 240 °C โดยแปรอัตราส่วนการเบลนด

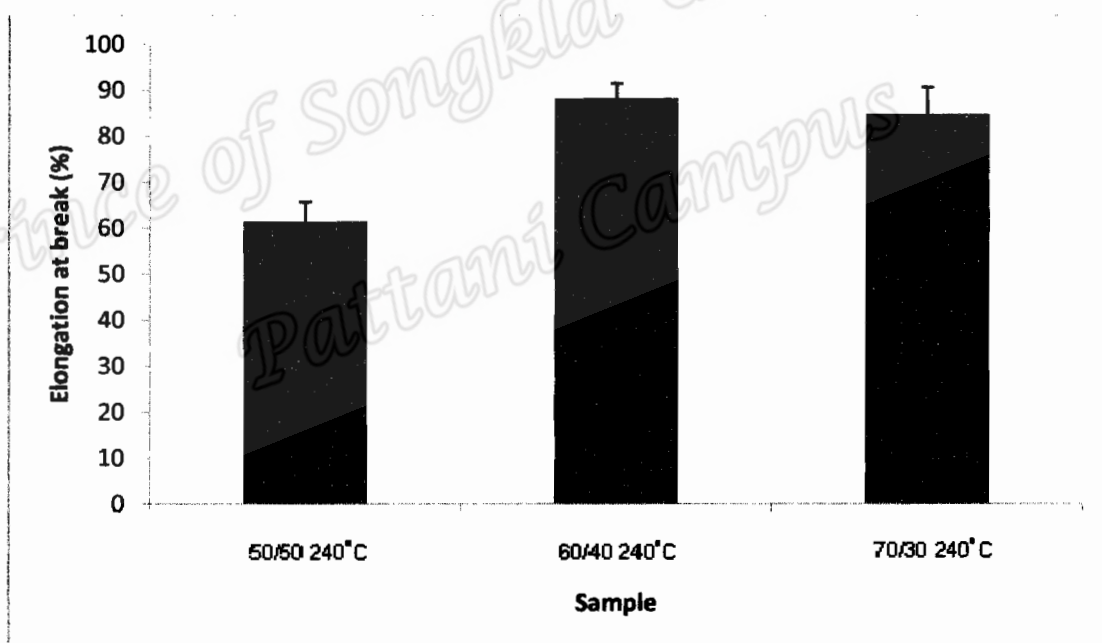


รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PA-6/NR-g-HPM แบบรีแอกทีฟเบลนด ที่อุณหภูมิ 240 °C โดยแปรอัตราส่วนการเบลนด



รูปที่ 5 ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของพอลิเมอร์เบลนค์ระหว่าง PA-6/NR-g-HPM ที่อุณหภูมิ 240 °C

โดยแปรอัตราส่วนการเบลนค์



รูปที่ 6 ค่าความสามารถในการยืดจนขาดของพอลิเมอร์เบลนค์ระหว่าง PA-6/NR-g-HPM ที่อุณหภูมิ 240 °C

โดยแปรอัตราส่วนการเบลนค์

สรุปผลการวิจัย

จากการเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วย เอ็น-4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาลิอิมิด พบว่าเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR มีการเกาะติดของหมู่ฟังก์ชันในตำแหน่งต่างๆบนยางธรรมชาติ และเมื่อนำยาง NR-g-HPM ไปทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA จะเห็นว่าเกิดการสลายของยาง NR-g-HPM ช้ากว่ายางธรรมชาติ จากนั้นนำ NR-g-HPM

ที่ได้เบสหนักกับ PA-6 ในอัตราส่วน 60/40 โดยใช้อุณหภูมิ 240 °C แล้วนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลจะพบว่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าดีที่สุดที่อัตราส่วน 70/30 และความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าดีที่สุดที่อัตราส่วน 60/40

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินสนับสนุนจากภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี ขอขอบคุณ อาจารย์และบุคลากร ภาควิชาฟิสิกส์ ภาควิชาเคมี และภาควิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี ที่ให้ความสะดวกในการใช้เครื่องมือสำหรับการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Carone, E., Kopcak, U., Goncalves, M.C., and Nunes, S.P. (2000). In-situ compatibilization of polyamide 6/Natural rubber blend with maleic anhydride. *Polymer*, 41: 5929-5935.
- Rattanapan, S. (2004). **Preparation of thermoplastic elastomer from polyamide and natural rubber blends by dynamic vulcanization.** Thesis, Prince of Songkla University
- Somkieowan, S. (2009). **Rubber bound antioxidant : natural rubber grafted with maleimide derivatives.** Thesis, Prince of Songkla University