



การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์
เป็นสารเชื่อมขวาง

Enhancing Properties of Vulcanized Natural Rubber using Glutaraldehyde
as Crosslinking Agent

วนิดา ยั่งอูน

Wanida Yung-Aoon

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์
เป็นสารเชื่อมขวาง

Enhancing Properties of Vulcanized Natural Rubber using Glutaraldehyde
as Crosslinking Agent

วนิดา ยั่งอูน

Wanida Yung-Aoon

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้กัฏตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

ผู้เขียน นางสาววนิดา ยั่งอุ๋น

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....

.....ประธานกรรมการ

(ดร. เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี)

(ดร. ประชิต สระโม่พี)

.....กรรมการ

(ดร. เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี)

.....กรรมการ

(ดร. นิธินาถ แซ่ตั้ง)

.....กรรมการ

(ดร. วิสุทธิ แก้วสกุล)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร. ธีระพล ศรีชนะ)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ

(ดร. เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ

(นางสาววนิดา ยังกุ่น)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน
และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ

(นางสาววนิดา ยั่งอุ้น)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง
ผู้เขียน	นางสาววนิดา ยั่งอุ้น
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2559

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติสามารถเตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนโมลระหว่างกลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียเท่ากับ 1:1 โมลที่ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 0.9 % โดยน้ำหนัก ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์เท่ากับ 12 % โดยปริมาตร ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 50 % โดยน้ำหนัก และวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งให้สมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้น จากนั้นนำสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองไปใช้กับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน ได้แก่ NR-g-PMMA, NR-g-PS และ NR-g-P(S-co-MMA) พบว่าสมบัติเชิงกล มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระดับการกราฟต์ และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ทุกชนิดให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล นอกจากนี้ทำการเปรียบเทียบสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ด้วยระบบที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์กับการคงรูปด้วยระบบกัมมะถัน (120 °C, 24 ชั่วโมง) พบว่าการคงรูปด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ให้สมบัติเชิงกลต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับระบบกัมมะถัน แต่มีสมบัติเชิงความร้อนดีกว่า จากการศึกษาทำให้ทราบข้อเด่นหลายประการในการปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

คำสำคัญ: การวัลคาไนซ์อุณหภูมิต่ำ การคงรูประบบกลูตารัลดีไฮด์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติกราฟต์

Thesis Title	Enhancing Properties of Vulcanized Natural Rubber using Glutaraldehyde as Crosslinking Agent
Author	Miss Wanida Yung-Aoon
Major Program	Polymer Science and Technology
Academic Year	2016

ABSTRACT

In this work, improvement of properties of cured NR using GA as curing agent were studied. Optimization of cure condition was investigated systemically. The result suggested that the optimized chemical formulation and cure conditions for vulcanizing natural rubber were 1:1 mole ratio of GA:NH₃, 0.9 wt% of ammonia in NR latex, 12 vol% of GA concentration, 50 wt% of total solid content in NR latex and vulcanized of 50 °C for 24 h, exhibited better physical properties. The obtained optimal condition and formulation were used for curing NR-*g*-PMMA with different grafting levels and various grafted forms, i.e., NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(MMA-co-S). It was found that the properties trend to increase with increasing the grafting level and all cured grafted NR forms provided better performance than that of unmodified NR vulcanizate. Moreover, the optimized formulation and condition from this study were also studied in comparison with sulfur cure system (120 °C, 24 h). It was found that the optimized GA cure system provided lower mechanical properties compared to sulfur cured system, but exhibited better thermal properties. This study has some advantages on improving material properties which can be applied for many industrial applications.

Keywords: Low temperature vulcanization, glutaraldehyde cured system, natural rubber, grafted NR

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ไปได้ด้วยดีต้องขอขอบพระคุณผู้ให้การช่วยเหลือ ความอนุเคราะห์ และความเสียสละของบุคคล ดังต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ดร. ประชิต สระโมฬี ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธานการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึง ดร. นิธินาถ แซ่ตั้ง และ ดร. วิสุทธิ แก้วสกุล ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ และช่วยตรวจทานวิทยานิพนธ์ให้แล้วเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนวิจัยวิทยานิพนธ์ (บว.) ที่ช่วยสนับสนุนเงินทุนในการทำงานวิจัยให้สำเร็จลุล่วง และทุนสนับสนุนไปเสนอผลงานวิชาการที่ช่วยสนับสนุนค่าเดินทาง ที่พัก และการเข้าร่วมงานประชุมในระดับนานาชาติ เพื่อช่วยเผยแพร่ผลงานวิจัยออกสู่สากลได้

ขอขอบคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ ที่คอยให้ความรู้ ความช่วยเหลือ คำปรึกษา และความร่วมมือต่าง ๆ ในการทำงานวิจัยให้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตศึกษาสาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ที่คอยสร้างเสียงหัวเราะ ช่วยบรรเทาความเครียดจากการทำวิทยานิพนธ์ ให้คำปรึกษาและกำลังใจที่ดีในตลอดระยะเวลาการศึกษา

ขอขอบคุณคุณยายและคุณน้าที่เลี้ยงดูและอบรมสั่งสอนมาแต่เล็ก ขอขอบคุณคุณพ่อ คุณแม่ พี่สาวและน้องชาย ที่สนับสนุนทุนการศึกษา ให้คำปรึกษาและเป็นกำลังใจที่ดีตลอดมา

วนิดา ยังอุ้น

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(8)
สารบัญตาราง	(15)
สารบัญรูปภาพ	(17)
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 น้ายางธรรมชาติ	5
2.1.1 ส่วนประกอบของน้ายางธรรมชาติ	5
2.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ	6
2.1.2.1 สมบัติทางเคมี	6
2.1.2.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ	6
2.2 การคงรูปยาง	8
2.2.1 ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน	9
2.2.2 ระบบการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์	11
2.2.3 ระบบการคงรูปด้วยวิธีการอื่น ๆ	12
2.2.4 การคงรูปด้วยยางธรรมชาติด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์	12
2.3 พอลิเมอไรเซชัน	14
2.3.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์	14
2.3.2 พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย	15
2.3.3 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย	15
2.3.4 พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน	16
2.4 กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับโวนิลมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ	17
2.4.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง ยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท	18

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง ยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน	21
2.4.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่าง ยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลท	22
บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	23
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	25
3.3 วิธีการวิจัย	28
3.3.1 ศึกษาสภาวะการเตรียมน้ำยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล	28
3.3.1.1 อิทธิพลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติเชิงกล ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	29
3.3.1.2 อิทธิพลของปริมาณแอมโมเนียต่อสมบัติเชิงกล ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	29
3.3.1.3 อิทธิพลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกล ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	30
3.3.1.4 อิทธิพลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติเชิงกล ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	30
3.3.2 ศึกษาสภาวะการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์	30
3.3.2.1 การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	31
3.3.3.2 การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีนและ พอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	33
3.3.3 การเปรียบเทียบระบบบกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางกับระบบกำมะถัน	34
3.3.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ	34
3.3.4.1 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง	35
3.3.4.2 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง	35

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.4.3 สมบัติการคืนตัวหลังการกด	36
3.3.4.4 สมบัติความแข็ง	36
3.3.4.5 การหาปริมาณการเกาะติดของเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุล ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี	36
3.3.4.6 การหาปริมาณของเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุล ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโกปีชนิดโปรตอน	37
3.3.4.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน	38
3.3.4.8 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อน	38
3.3.4.9 การวิเคราะห์หาความเป็นต่างในน้ำยาง	38
3.3.4.12 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมขวาง	39
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 ผลของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของน้ำยางธรรมชาติ ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	40
4.1.1 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์	40
4.1.1.1 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	41
4.1.1.2 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติเชิงกล	42
4.1.1.3 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	46
4.1.2 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์	47
4.1.2.1 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	48
4.1.2.2 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกล	49
4.1.2.3 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความหนาแน่นของ พันธะเชื่อมขวาง	53
4.1.3 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อสมบัติต่าง ๆ ของ ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	54
4.1.3.1 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อระยะเวลา การคงตัวของยาง	54

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.4.2 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อสมบัติเชิงกล	55
4.1.4.3 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อ ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	59
4.1.4 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	61
4.1.4.1 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติเชิงกล	61
4.1.4.2 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่น ของพันธะเชื่อมขวาง	66
4.2 ผลของการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ และสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	67
4.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ	67
4.2.1.1 กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของยางธรรมชาติกราฟต์ ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ	68
4.2.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วย เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	70
4.2.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วย เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน	72
4.2.1.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	75
4.2.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	76

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.3 สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ	80
4.2.3.1 การวิเคราะห์ความเสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติ กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	81
4.2.4 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวาง	83
4.3 ผลการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน และสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	85
4.3.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน	86
4.3.1.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน	86
4.3.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	88
4.3.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน	90
4.3.1.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่แตกต่างกันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	92
4.3.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	93
4.3.3 สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน แตกต่างกันโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	99
4.3.3.1 การวิเคราะห์ความเสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวาง	99

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3.4 ความต้านทานต่อตัวทำละลายและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันโดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	102
4.4 ศึกษาผลของการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติที่ใช้ระบบ กลูตารัลดีไฮด์และกำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง	103
4.4.1 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล	104
4.4.2 ความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อน	107
4.4.2.1 ความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อ ความเสถียรภาพเชิงความร้อน	108
4.4.3 ความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	111
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	113
5.1.1 สภาวะที่เหมาะสมของน้ำยางธรรมชาติในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ในการเชื่อมขวาง	113
5.1.2 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ และสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	113
5.1.3 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน และสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	114
5.1.4 การเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติที่ใช้ระบบกลูตารัลดีไฮด์ และกำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง	114
5.2 ข้อเสนอแนะ	115
บรรณานุกรม	116
ภาคผนวก	120
ก. สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์	121
ข. สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์	127

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ค. เอกสารเผยแพร่งานประชุมวิชาการ	133
ง. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	140
จ. การประกวดผลงาน	148
ประวัติผู้เขียน	150

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ตัวอย่างส่วนประกอบของน้ำยางสดและยางแห้ง	5
2.2	การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียในการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์	12
3.1	สูตรเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท อัตราส่วนระหว่าง ยาง/เมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 90/10	31
3.2	สูตรเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับสไตรีน และสไตรีน/เมทิลเมทาคริเลท	33
3.3	สูตรยางที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถัน	34
4.1	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	41
4.2	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติเชิงกล	42
4.3	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	46
4.4	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	48
4.5	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกล	49
4.6	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	53
4.7	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	55
4.8	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกล	56
4.9	ผลของปริมาณของแข็งในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	60
4.10	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติเชิงกล	62
4.11	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	66
4.12	ร้อยละของยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ และประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ	68
4.13	เลขหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท	70
4.14	ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท ต่อค่าอัตราการดูดกลืนของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1732\text{ cm}^{-1}/835\text{ cm}^{-1}$	71
4.15	ระดับการกราฟต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนต่างๆ	73

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.16 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	77
4.17 คุณสมบัติการสลายตัวของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	81
4.18 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวาง	84
4.19 ร้อยละของยางธรรมชาติและไฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์และ ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน	86
4.20 เลขหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ตัดแปรโมเลกุลเปรียบเทียบกับ ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน	89
4.21 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่แตกต่างกันที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	94
4.22 คุณสมบัติการสลายตัวของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	100
4.23 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	102
4.24 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล	104
4.25 คุณสมบัติการสลายตัวของยางธรรมชาติและยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน	108
4.26 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติและยางกราฟต์ โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน	111

สารบัญรูปร่าง

รูปที่		หน้า
2.1	สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ	6
2.2	โครงสร้างการเชื่อมขวางแบบต่าง ๆ	10
2.3	กลไกการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์ผ่านปฏิกิริยาอื่น	13
2.4	ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติกับโคพอลิเมอร์	18
2.5	ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลทโดยใช้กระบวนการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันแบบปรีดีออกซ์	20
3.1	ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน	25
3.2	ชุดอุปกรณ์สกัดด้วยตัวทำละลาย	26
3.3	เครื่องทดสอบความแข็ง	27
3.4	เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง และลักษณะของชิ้นทดสอบดัมเบล	27
3.5	เครื่องมือที่ใช้การทดสอบสมบัติการคืนตัวหลังการกด	28
4.1	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	41
4.2	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อค่ามอดุลัส	43
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติ วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลต่างๆ	43
4.4	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อความคงตัวของยางเนื่องจากแรงดึง	44
4.5	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อความแข็ง	45
4.6	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด	45
4.7	ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	46
4.8	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	48
4.9	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อค่ามอดุลัส	49
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติ วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่ปริมาณของแอมโมเนียต่างๆ	50
4.11	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความคงตัวของยางเนื่องจากแรงดึง	51
4.12	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความแข็ง	51
4.13	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อการคืนตัวหลังการกดอัด	52
4.14	ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	53

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.15	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง	55
4.16	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อค่ามอดุลัส	56
4.17	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่าง ๆ	57
4.18	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง	58
4.19	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อความแข็ง	58
4.20	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อการคืนตัวหลังการกดอัด	59
4.21	ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	60
4.22	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อค่ามอดุลัส	62
4.23	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	63
4.24	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง	64
4.25	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความแข็ง	64
4.26	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด	65
4.27	ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	66
4.28	ผลของอัตราส่วน NR/MMA ต่อปริมาณมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่	68
4.29	ผลของอัตราส่วน NR/MMA ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ NR-g-PMMA	69
4.30	สเปกตรานอินฟราเรดของ NR-g-PMMA	70
4.31	อัตราส่วนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ	71
4.32	สเปกตรานโปรตอนของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ	72
4.33	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ	75
4.34	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	77
4.35	ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อค่ามอดุลัส	78

สารบัญรูปรภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.36	ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง	79
4.37	ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความแข็ง	79
4.38	ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด	80
4.39	ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	82
4.40	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	82
4.41	ตำแหน่งที่เป็นไปได้ในการเกิดการเชื่อมขวางในยาง NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	83
4.42	ผลของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อความหนาแน่น ของพันธะเชื่อมขวาง	84
4.43	ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันต่อปริมาณ มอนอเมอร์ที่เหลืออยู่	87
4.44	ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันต่อ ประสิทธิภาพการกราฟต์	87
4.45	ตำแหน่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของเมทิลเมทาคริเลทและสไตรีน	88
4.46	สเปกตรานอินฟราเรดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน	89
4.47	สเปกตรานโปรตอนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน	91
4.48	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ	92

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.49	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	95
4.50	ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อค่ามอดุลัส	96
4.51	ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง	97
4.52	ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความแข็ง	98
4.53	ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด	98
4.54	ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์	100
4.55	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์	101
4.56	ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง	102
4.57	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน	105
4.58	ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อค่ามอดุลัส	105
4.59	ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง	106
4.60	ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อความแข็ง	107

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.61	ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน	109
4.62	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน	109
4.63	แบบจำลองลักษณะการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติด้วยระบบกัมมะถัน และระบบกลูตารัลดีไฮด์	110
4.64	ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อความหนาแน่น ของพันธะเชื่อมขวาง	111

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันมีการใช้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางธรรมชาติมากขึ้นเนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของยางธรรมชาติหลายประการ เช่น ความยืดหยุ่น ความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และการกระด้างตัว เป็นต้น อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติมีองค์ประกอบทางเคมีที่ไม่มีขี้ผึ้งส่งผลให้ขอบเขตการใช้งานยางธรรมชาติมีจำกัด การปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยการทำปฏิกิริยากภาพต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีกับไวนิลมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ เป็นทางเลือกหนึ่งในการขยายขอบเขตการใช้งานของยางธรรมชาติ โดยการดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติในลักษณะดังกล่าวเป็นการลดข้อด้อยของยางธรรมชาติ กล่าวคือ เพิ่มความเป็นขี้ผึ้ง ความแข็งแรง ความต้านทานต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง ความต้านทานต่อความร้อน ความต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการเพิ่มการยึดติดกับวัสดุต่าง ๆ ที่มีขี้ผึ้ง (จิตต์ลัดดา, 2553) จึงเป็นอีกทางหนึ่งในการเพิ่มขีดจำกัดความสามารถของยางธรรมชาติให้สามารถใช้งานได้กว้างขวางมากขึ้น

ยางที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพที่ต่ำ ไหลเยิ้มเมื่อได้รับความร้อนและแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นกระบวนการวัลคาไนเซชันจึงเป็นกระบวนการที่สำคัญในการแปรรูปผลิตภัณฑ์ยาง สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้ นอกจากนี้ชนิดและปริมาณของพันธะเชื่อมขวางเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดสมบัติต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ยาง โดยทั่วไปการวัลคาไนซ์ยางสามารถทำได้โดยการใช้สารเคมีหลากหลายชนิดเช่น กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิกเรซิน (Masa *et al.*, 2016) เป็นต้น อย่างไรก็ตามการวัลคาไนซ์ยางโดยใช้กำมะถันเป็นสารเชื่อมขวางได้รับความนิยมมากที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในยางธรรมชาติ เนื่องจากการวัลคาไนซ์ด้วยระบบนี้มีต้นทุนการผลิตต่ำและทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติเชิงกลดีเยี่ยม แต่การวัลคาไนซ์ด้วยระบบนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูง (มากกว่า 130 องศาเซลเซียส) เพื่อให้กำมะถันทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางหรือทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางได้ นอกจากนี้การวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจำเป็นต้องใช้สารเคมีอื่น ๆ ร่วมด้วยหลายชนิด คือ สารกระตุ้น และสารตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

ทางเลือกหนึ่งในการวัลคาไนซ์ยางโดยไม่ใช้สารเคมี คือกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยรังสี (Ratnam et al., 2014) วิธีนี้จำเป็นต้องใช้รังสีแกมมาที่มีพลังงานสูงพอที่จะทำให้เกิดการแตกของพันธะ -C-C- หรือ -C=C- ที่อยู่ในโมเลกุลยาง อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ยังไม่เป็นที่นิยม เนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตที่สูง ทำได้เฉพาะผลิตภัณฑ์ชนิดบาง และไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมของแหล่งฉายรังสี

กระบวนการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติแนวใหม่อย่างง่าย โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde) เป็นสารเชื่อมขวางถูกเสนอโดย Johns และคณะ (Johns et al., 2012) พบว่า น้ำยางธรรมชาติสามารถถูกเชื่อมขวางได้โดยกลูตารัลดีไฮด์และแอมโมเนียทำปฏิกิริยาเกิดเป็น เพนเทน-1,5-ไดอิลิดีนไดเอมีน (pentane-1,5-diylidenediamine) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวาง จากนั้นทำการเชื่อมขวางยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาอื่น (Ene reaction) โดยใช้อนุมูลในการวัลคาไนซ์ต่ำ (น้อยกว่า 50 องศาเซลเซียส) ซึ่งกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์มีข้อเด่นหลายประการ เช่น ใช้สารเคมีน้อย แปรรูปได้ด้วยอนุมูลต่ำ ต้นทุนการแปรรูปต่ำ มีความปลอดภัยในการแปรรูปสูง และประหยัดพลังงานในการผลิต เป็นต้น อย่างไรก็ตามพบว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนที่ไม่สูงมากนัก ปัจจุบันยังไม่มีรายงานและศึกษาเพิ่มเติมในเชิงลึกถึงสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ โดยศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยาง ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้น และอนุมูลที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ พร้อมกันนี้ยังสนใจในการใช้สภาวะที่เหมาะสมของการวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ร่วมกับยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ การทราบสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ยางด้วยระบบนี้จะเป็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติและการขยายขอบเขตในการใช้งานของยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมต่าง ๆ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ในการเชื่อมขวาง และปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติต่อมอนอเมอร์ที่เหมาะสมโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ในการเชื่อมขวาง และศึกษาสมบัติยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท

โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ในการเชื่อมขวาง และเปรียบเทียบสมบัติกับยางที่ทำการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ในการเชื่อมขวาง
- 1.2.2 เพื่อเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติของการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติทั้ง 3 ชนิด เปรียบเทียบกับการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน
- 1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยาง ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้น เวลาและอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง
- 1.3.2 เตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ร้อยละ 5, 10 และ 20 โดยน้ำหนัก
- 1.3.3 เตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลทที่ควบคุมระดับการกราฟต์
- 1.3.4 ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมอร์จากข้อ 1.3.2 และ 1.3.3 ที่วัลคาไนซ์จากสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 1.3.1
 - 1.3.4.1 สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set) การคืนตัวหลังการกด (Compression set) และความแข็ง (Hardness)
 - 1.3.4.2 สมบัติเชิงความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (Decomposition temperature)

- 1.3.4.3 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (Crosslink density)
- 1.3.5 เปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ที่ศึกษาแล้วจากข้อ 1.3.4 ของยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบแอลดีไฮด์กับน้ำยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลและกราฟต์โค-พอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ 3 ชนิด คือ พอลิเมทิลเมทาคริเลท พอลิสไตรีน และพอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้อุณหภูมิต่ำได้
- 1.4.2 ภาคอุตสาหกรรมสามารถนำเทคโนโลยีไปใช้จริงในเชิงพาณิชย์ได้ เพื่อเป็นแนวทางในการลดต้นทุนการผลิตและเพิ่มมูลค่าของการใช้งานยางธรรมชาติได้มากยิ่งขึ้น

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำยางธรรมชาติ

2.1.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติหลังการกรี๊ดทันทันทีจะมีค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ประมาณ 6 มีค่าแรงตึงผิว (Surface tension) 40.5 ดายน์ต่อเซนติเมตร (dyn/cm) ที่ 30 องศาเซลเซียส น้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยอนุภาคไฮโดรคาร์บอน และสารที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber) แขนงลอยอยู่ในตัวกลางที่เป็น Aqueous serum phase มีปริมาณเนื้อยางแห้ง (Dry rubber content; DRC) ประมาณ 30-45% ส่วนประกอบของน้ำยางสดและเนื้อยางแห้งแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างส่วนประกอบของน้ำยางสดและยางแห้ง (จิตต์ลัดดา, 2553)

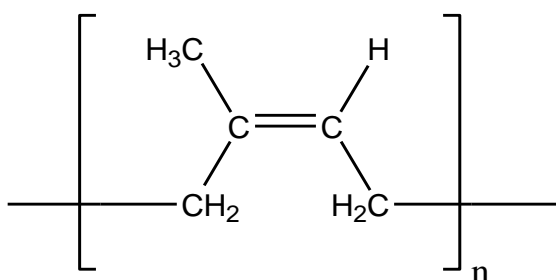
ส่วนประกอบ	น้ำยาง (%โดยน้ำหนัก)	ยางแห้ง (%โดยน้ำหนัก)
ยางไฮโดรคาร์บอน	36	93.7
โปรตีน	1.4	2.2
คาร์โบไฮเดรต	1.6	0.4
นิวทรอลไลปิด	1.0	2.4
ไกลโคไลปิด + ฟอสโฟไลปิด	0.6	1.0
อนินทรีย์สาร	0.5	0.2
อื่น ๆ	0.4	0.1
น้ำ	58.5	-

ในการทำให้ยางจับตัว (Coagulation) เพื่อทำยางแห้ง เป็นการแยกสารที่ไม่ใช่ยางแต่ละลายน้ำออกส่วนสารไลปิดยังคงอยู่ในยาง ซึ่งสารเหล่านี้มีผลต่อสมบัติของยางทั้งยางดิบที่ยังไม่ผ่านการทำให้คงรูปและยางที่ผ่านการทำให้คงรูปแล้ว (Raw and vulcanized state)

2.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ

2.1.2.1 สมบัติทางเคมี

ยางเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เขียนเป็นสูตรเคมีได้เป็น C_5H_8 และมีชื่อเรียกทางเคมีว่า ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยในโมเลกุลยางหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีนมาต่อกันเป็นสายเส้นตรง แต่ละหน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติมีพันธะคู่และหมู่แอลฟาเมทิลีน (α -methylene group) ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (Number average molecular weight; \overline{M}_n) อยู่ในช่วง $0.25-2.7 \times 10^6$ และมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (Weight average molecular weight; \overline{M}_w) อยู่ในช่วง $3.40-10.17 \times 10^6$ และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีสมบัติในการแปรรูปได้ง่าย โดยยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.93 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) ประมาณ -67°C หมายความว่าหากนำยางธรรมชาติไปเก็บไว้ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า -67 องศาเซลเซียส สมบัติของยางธรรมชาติเปลี่ยนจากที่เคยมีความยืดหยุ่นไปเป็นของแข็งเปราะคล้ายแก้ว (จิตต์ลัดดา, 2553)



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4 polyisoprene)

2.1.2.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ (จิตต์ลัดดา, 2553)

ความยืดหยุ่น (Elasticity) ยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง โดยสามารถกลับคืนรูปร่างที่มีขนาดเดิมหรือขนาดใกล้เคียงได้อย่างรวดเร็วภายหลังจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากมีแรงภายนอกมากกระทำ

ความเหนียวติดกัน (Tack) ยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านการคงรูปมีสมบัติในการด้านความเหนียวติดกันที่ดีเยี่ยม จึงสามารถใช้ในการยึดติดกับวัสดุอื่น ๆ หรือใช้ในการประกอบชิ้นส่วนต่างได้ เช่น โลหะ สิ่งทอ หรือยางล้อรถยนต์ เป็นต้น

ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูงได้สูง เนื่องจากยางธรรมชาติมีความสามารถในการเกิดผลึกเมื่อได้รับแรงดึง (Strain-induced crystallization) โดยผลึกที่เกิดขึ้นนี้จะมีการเรียงตัวในแนวเดียวกับแรงดึงและตั้งฉากกับรอยฉีกขาด ทำให้เกิดการขัดขวางการฉีกขาด และการเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางได้สูงขึ้นอีก

ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกดึงยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วยการเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงขึ้น

ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulation) ยางธรรมชาติมีความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (Specific resistivity) ประมาณ $1-2 \times 10^{15}$ โอห์ม/เซนติเมตร ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่สูงมาก

การกระด้างกระดอน (Rebound resilience) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างกระดอนที่สูงมาก และในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างยางจะมีการสูญเสียพลังงาน (Hysteresis) ที่ต่ำ โดยเมื่อถูกใช้งานทางไดนามิกส์ ยางธรรมชาติก็จะมีความร้อนสะสม (Heat build-up) ที่ต่ำอีกด้วย ทำให้ยางธรรมชาติเหมาะสำหรับการผลิตยางล้อรถที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางล้อรถบรรทุก หรือยางล้อเครื่องบิน เป็นต้น

สมบัติการเสื่อมสภาพ (Aging properties) เนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด ยางธรรมชาติมีความอ่อนไหวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ โดยเฉพาะเมื่อมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของยางได้ง่าย แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางไอโซพรีนสังเคราะห์แล้ว ยางธรรมชาติมีความทนต่อการเสื่อมสภาพที่มากกว่า ยางไอโซพรีนสังเคราะห์ เนื่องจากโปรตีนในยางธรรมชาติมีความสามารถในการยับยั้งการเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้แล้วยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนอีกด้วย ดังนั้นเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพและยืดอายุการใช้งาน จึงนิยมเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Anti-degradant) หรือสารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน (Antioxidant) ลงในยางธรรมชาติ

ความทนทานต่อสารเคมี (Chemical resistance) ยางธรรมชาติไม่สามารถทนทานต่อสารเคมีที่ไม่มีขี้ผึ้งได้ เช่น น้ำมันปิโตรเลียม หรือตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้งต่าง ๆ เช่น เบนซีน โทลูอีน และ เฮกเซน เป็นต้น เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนของยางธรรมชาติ ทำให้ถูกละลายได้ในตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง แต่ยางธรรมชาติจะทนต่อตัวทำละลายที่มีขี้ผึ้ง เช่น อะซิโตน (Acetone) และ แอลกอฮอล์ (Alcohol) เป็นต้น

2.2 การคงรูปยาง (พงษ์ธร, 2550)

ปฏิกิริยายางคงรูปหรือปฏิกิริยาควคาไนเซชัน (Vulcanization) เป็นศัพท์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเพื่ออธิบายถึงกระบวนการที่ยางเกิดปฏิกิริยาเคมี ทำให้ยางเปลี่ยนจากสถานะไม่คงรูปเป็นสถานะคงรูป ซึ่งทำให้ได้วัสดุที่มีความยืดหยุ่น (Elastic material) เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล เป็นผลให้เพิ่มความยืดหยุ่นตัวและลดการเสียรูปของยางเมื่อปล่อยยางให้เป็นอิสระจากแรงที่กระทำให้เสียรูป หรืออาจกล่าวว่าเป็นการเพิ่มความพยายามในการรักษารูปร่างแรกเริ่ม ซึ่งก็คือความยืดหยุ่น และลดความพยายามรักษารูปร่างที่เปลี่ยนแปลงไปตามแรงกระทำ ซึ่งอาจเป็นรูปร่างที่ถูกยืดออกหรือถูกกดก็ได้ ในระหว่างการคงรูปยางนั้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นดังนี้

- สายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมขวางกัน โดยเกิดปฏิกิริยากับสารควคาไนเซชันซึ่งเกิดโครงสร้างแบบสามมิติ จากการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้ยางเปลี่ยนจากลักษณะอ่อนแบบพลาสติกไปเป็นลักษณะแข็งแรงและยืดหยุ่นได้

- ยางจะสูญเสียสมบัติความเหนียวติดกันเองและจะมีความต้านทานต่อการละลายในตัวทำละลาย ตลอดจนมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อน แสง และกระบวนการเสื่อมสภาพอื่น

แม้ว่าการจะทำให้ยางคงรูปจะสามารถทำได้ด้วยการใช้รังสีที่มีพลังงานสูงโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารทำให้ยางคงรูป แต่วิธีการคงรูปยางดังกล่าวก็จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพงและใช้ได้ดีเฉพาะในกรณีที่ต้องการคงรูปยางที่บาง ๆ เท่านั้น ด้วยเหตุนี้ การทำให้ยางคงรูปด้วยรังสีที่มีพลังงานสูงจึงไม่เป็นที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม ปัจจุบันการคงรูปยางส่วนใหญ่เกิดจากการเติมสารกลุ่มที่ทำให้ยางคงรูป โดยทั่วไปแล้วการคงรูปยางที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบใหญ่ ๆ ได้แก่ ระบบที่ใช้กำมะถัน (Sulfur system) ระบบที่ใช้

เปอร์ออกไซด์ (Peroxide system) และระบบที่ใช้สารเคมีอื่น ๆ เช่น โลหะออกไซด์ (Metal oxide system) เป็นต้น

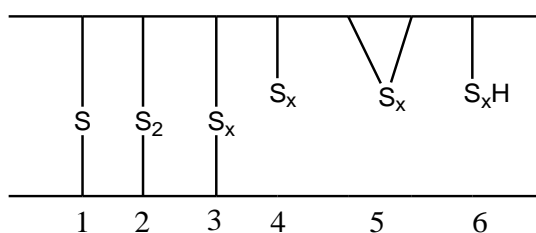
2.2.1 ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน

ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันเป็นระบบที่ใช้กันมากที่สุดในปัจจุบันเพราะเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ การคงรูปเกิดขึ้นได้เร็ว (เมื่อใช้กำมะถันร่วมกับสารตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม) และยางคงรูปที่ได้ก็มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น จึงทำให้ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันจึงนิยมใช้ในการคงรูปยางแทบทุกชนิดที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล อย่างไรก็ตามระบบการคงรูปด้วยกำมะถันก็มีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถใช้คงรูปยางที่ไม่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลได้ เช่น ยางซิลิโคน หรือ ยาง EPM ทั้งนี้เนื่องจากกำมะถันจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่และเกิดการเชื่อมขวางทางเคมีขึ้น ดังนั้นอัตราเร็วในการเชื่อมขวางของกำมะถันจะขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะคู่ที่มีอยู่ในสายโซ่โมเลกุลของยาง

ปริมาณการใช้กำมะถันในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์โดยทั่วไปจะอยู่ในช่วง 0.5-3.0 phr โดยปริมาณที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงสมบัติของยางคงรูปที่ต้องการ ยกเว้นในการผลิตยางแข็งที่เรียกว่า ยางอีโบไนต์ (Ebonite) ที่จะเป็นต้องใช้กำมะถันปริมาณสูงกว่า 25 phr แต่ในปัจจุบันอุตสาหกรรมได้เปลี่ยนมาใช้พลาสติกบางชนิดแทนยางแข็ง เช่น พอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP)

ในระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน การเชื่อมขวางอาจเกิดขึ้นได้หลายรูปแบบดังแสดงในรูปที่ 2.2 จากรูปจะเห็นว่า การเชื่อมโยงอาจเกิดผ่านพันธะมอนอซัลไฟดิก (Monosulfidic) ไดซัลไฟดิก (Disulfidic) หรือ พอลิซัลไฟดิก (Polysulfidic) ก็ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกำมะถันต่อปริมาณและชนิดของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น หากใช้ระบบที่มีกำมะถันในปริมาณมากหรือมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาสูง การเชื่อมขวางส่วนใหญ่ก็จะเกิดแบบพอลิซัลไฟดิก ยางคงรูปที่ได้ก็จะมีคุณสมบัติสูง มีสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัต และความทนทานต่อการล้า (Fatigue resistance) ที่ดี เรียกระบบการคงรูปนี้ว่าระบบการคงรูปแบบปกติ (Conventional vulcanization; CV) แต่ระบบที่มีกำมะถันอยู่น้อยมาก ๆ หรือมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำหรือบางครั้งไม่ได้เติมกำมะถันแต่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้กำมะถันออกมาระหว่างคงรูป (Sulfur donor accelerator) ระบบนี้การเชื่อมขวางส่วนใหญ่จะเป็นแบบมอนอซัลไฟดิกหรือไดซัลไฟดิก เรียกระบบการคงรูปนี้ว่า ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (Efficient vulcanization; EV) แม้ว่ายางที่คงรูปด้วยระบบ EV จะให้สมบัติ

เชิงกลและสมบัติเชิงพลวัตไม่ดีเท่าอย่างที่คงรูปด้วยระบบ CV แต่ยังคงรูปด้วยระบบ EV ที่ได้จะมีความทนทานต่อความร้อนที่ดีกว่าระบบ CV เนื่องจากพลังงานพันธะของ C-S (~279 kJ/mol) มีค่าสูงกว่าพลังงานพันธะของ S-S (~206 kJ/mol) ดังนั้นจึงส่งผลให้พันธะแบบมอนอซัลไฟดิกทนความร้อนได้ดีกว่าพันธะแบบพอลิซัลไฟดิก นอกจากนี้ระบบ EV ยังส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ยางมีการเสีรูปลงหลังการกดอัด (Compression set) ที่ต่ำกว่า (โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง ๆ) และมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเมื่ออบคงรูปนานเกินไปได้ดีกว่า



รูปที่ 2.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางแบบต่างๆ (1) มอนอซัลไฟดิก (2) ไดซัลไฟดิก (3) พอลิซัลไฟดิก เมื่อ $x > 3$ (4) สายโซ่กำมะถัน (5) โครงสร้างแบบวง (6) หมู่ไทออล (Thiol) (พงษ์ธร, 2550)

เนื่องจากการคงรูปด้วยระบบ CV และ EV ต่างมีข้อเด่นและข้อด้อยแตกต่างกันไป ดังนั้นจึงมีระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-efficient vulcanization; Semi-EV) ซึ่งมีอัตราส่วนของปริมาณกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 2 ระบบ โดยจะมีสมบัติอยู่กึ่งกลางของทั้ง 2 ระบบ

ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในระบบการคงรูปแบบต่าง ๆ เป็นดังต่อไปนี้คือ

- ระบบ CV นิยมใช้กำมะถันประมาณ 1.5-2.5 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5-1.0 phr
- ระบบ Semi-EV นิยมใช้กำมะถันประมาณ 0.5-1.2 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1.5-2.5 phr
- ระบบ EV นิยมใช้กำมะถันประมาณ 0-0.2 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่สามารถให้กำมะถันออกมาในระหว่างการคงรูปประมาณ 2.5-3.5 phr

2.2.2 ระบบการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ (Peroxide vulcanization)

ระบบการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์เป็นระบบที่สามารถใช้ได้กับยางทั้งที่มีพันธะคู่และไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุล แต่เนื่องจากระบบนี้มีต้นทุนสูงกว่าระบบการคงรูปด้วยกำมะถันและยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงพลวัตที่ดีกว่ายางที่ได้จากการคงรูปด้วยกำมะถัน นอกจากนี้แล้ว เปอร์ออกไซด์ยังเป็นสารเคมีที่ค่อนข้างอันตราย ทำให้มีอุปสรรคต่อการขนย้ายและการเก็บรักษา ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์จึงนิยมใช้ในการคงรูปยางที่ไม่มีพันธะคู่ (เช่น EPM, EVA, CPE หรือ Q เป็นต้น) หรือยางที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลต่ำมากเท่านั้น (เช่น HNBR และ EPDM) สำหรับยางได้อื่นอื่น ๆ ที่มีพันธะคู่จึงยังคงใช้ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน ยกเว้นในกรณีที่ต้องการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ทนความร้อนได้ดี และมีค่าการเสื่อยรูปหลังการกดอัดต่ำเท่านั้น โดยตารางที่ 2.2 ได้เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์เปรียบเทียบกับระบบกำมะถัน

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียในการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์เปรียบเทียบกับระบบกำมะถัน (พงษ์ธร, 2550)

ข้อดีของระบบเปอร์ออกไซด์	ข้อเสียของระบบเปอร์ออกไซด์
- ไม่เกิดการบวมของสารเคมี	- ไม่เหมาะกับการใช้คงรูปยางที่ใช้อากาศ
- ยางไม่เกิดการเปลี่ยนสี โดยเฉพาะยางใส เมื่อสัมผัสกับแสง UV	- ร้อนเป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน
- สามารถใช้เปอร์ออกไซด์ในการคงรูปร่วม (Co-vulcanization) ระหว่างยางกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้ง่าย ๆ	- เกิดการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดการตัดสายโซ่ของโมเลกุลยาง ส่งผลให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ
- สมบัติการเสื่อยรูปหลังการกดอัดต่ำ	- เกิดปฏิกิริยากับสารเคมีชนิดอื่นได้ง่ายทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่พึงประสงค์
- ทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน	

เมื่อเปอร์ออกไซด์ถูกกระตุ้นจากพลังงานภายนอก เช่น แสงแดด ความร้อนหรือแสง UV เปอร์ออกไซด์จะเกิดการสลายตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระโดยที่ยางที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลบางชนิด เช่น ยางธรรมชาติ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะไปเข้าทำปฏิกิริยากับยางที่ตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ (Polymer radical) ซึ่งเมื่ออนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ 2 ตัวมาทำปฏิกิริยากันก็ได้เกิดการเชื่อมขวางของสายโซ่ขึ้น

ปริมาณเปอร์ออกไซด์ที่แนะนำให้ใช้มักจะไม่เกิน 2.5 phr แต่ส่วนใหญ่จะใช้ในปริมาณที่ค่อนข้างน้อย (≤ 1 phr) เพราะการใช้เปอร์ออกไซด์ปริมาณมากเกินไปจะส่งผลให้ยางมีลักษณะแข็งกรอบและสูญเสียสมบัติการยืดหยุ่น และมีปัญหาสารเคมีที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาตกค้างอีกด้วย

เมื่อเพิ่มปริมาณของเปอร์ออกไซด์ ยางคงรูปที่ได้จะมีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดต่ำลง (Elongation at break) ในขณะที่ค่าความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) จะสูงขึ้นจนถึงจุดหนึ่งและจะเริ่มลดลง โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการคงรูปส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 160-190 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามก็ยิ่งขึ้นกับชนิดของเปอร์ออกไซด์อีกด้วย โดยยางคงรูปที่ได้จะมีค่าการเสียรูปหลังการกดอัดและค่าการยืดตัว ณ จุดขาดต่ำลงแต่จะมีความอดุลที่เพิ่มขึ้น

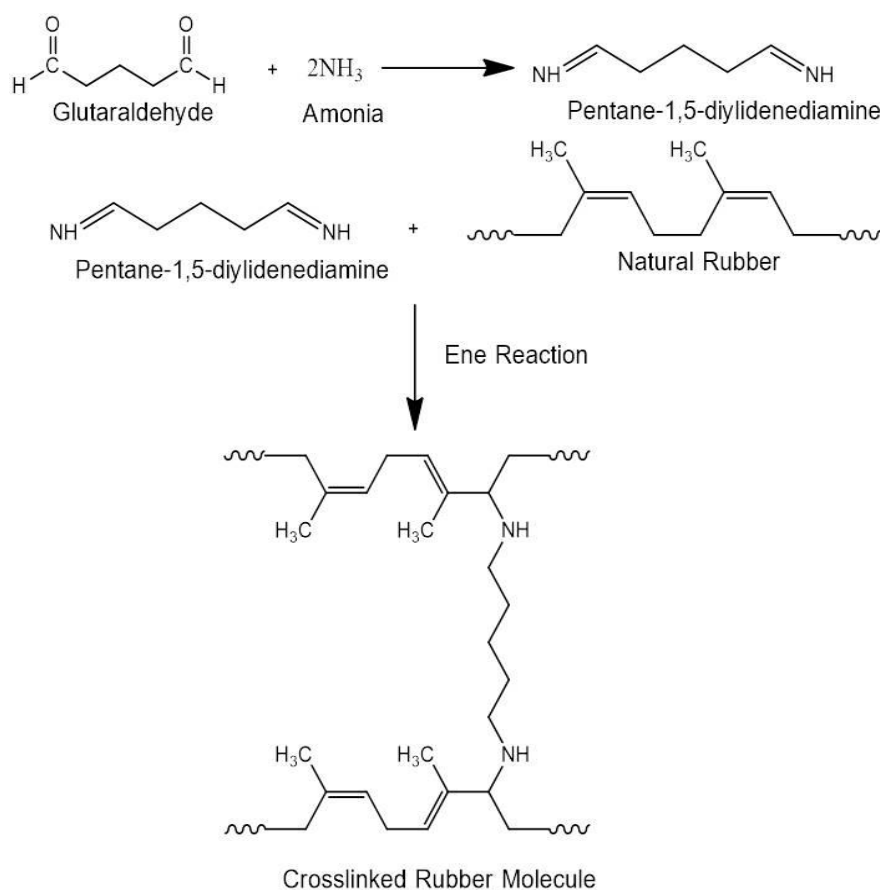
2.2.3 ระบบการคงรูปด้วยวิธีการอื่นๆ

นอกจากระบบหลัก ๆ ที่นิยมใช้ 2 ระบบ คือ ระบบกำมะถันและระบบเปอร์ออกไซด์ ยังมีการคงรูปยางด้วยระบบอื่น ๆ เช่น การคงรูปยางด้วยระบบรังสีเป็นระบบที่ฉายรังสีที่มีพลังงานสูง เช่น รังสีแกมมา โดยเมื่อถูกฉายรังสี โมเลกุลของยางจะแตกตัวให้อนุมูล (Radicals) และจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางแบบคาร์บอน-คาร์บอน ทำใหยางที่ได้มีความเสถียรต่อความร้อน มีความบริสุทธิ์สูงเพราะไม่มีสารเคมีอื่นใดเจือปน ไม่มีสารเคมีตกค้างในผลิตภัณฑ์ เหมาะสำหรับการผลิตอุปกรณ์หรือชิ้นส่วนยางที่ใช้ทางการแพทย์

2.2.4 การคงรูปด้วยยางธรรมชาติด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์

ในงานวิจัยของ Kim และคณะ (Kim *et al.*, 1994), Figueiredo และคณะ (Figueiredo *et al.*, 2009) และ Wang และ Hsieh (2010) ได้ศึกษาการใช้กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde) เป็นสารเชื่อมขวางของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol); PVA) ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลสูงขึ้น แต่ยังไม่มีการรายงานว่ากลูตารัลดีไฮด์ถูกใช้เป็นสารเชื่อมขวางในยางธรรมชาติจนกระทั่ง Johns และคณะ (Johns *et al.*, 2012) ได้ศึกษาการใช้กลูตารัลดีไฮด์ร่วมกับน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียระดับกลาง (medium ammonia latex) ที่ 0.47% โดยจากการศึกษาพบว่าระดับของพันธะเชื่อมขวางและความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ กลูตารัลดีไฮด์และพบว่าสมบัติเชิงกลจะสูงที่สุดเมื่อใช้น้ำยางชั้น 30 มิลลิลิตร ร่วมกับการใช้กลูตารัลดีไฮด์เข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ปริมาณ 12 มิลลิลิตร โดยกระบวนการ

ดังกล่าวใช้ข้อมูลหมุ่ในการวัดค่าไนซ์ที่ 45 องศาเซลเซียส และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีเพื่อยืนยันโครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ พบว่าปริมาณพันธะคู่ของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1662 cm^{-1} ลดลง และเกิดพีคใหม่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1652 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งเลขคลื่นของเอมีนทุติยภูมิ (secondary amine) ที่เกิดจากปฏิกิริยาอื่น (ene reaction) ของเพนเทน-1,5-ไดอิลิดีนไดเอมีน (pentane-1,5-diylidenediamine) ที่เป็นผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาของแอมโมเนียกับกลูตารัลดีไฮด์ และเกิดการเชื่อมขวางกับยางธรรมชาติ ดังปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้ยังยืนยันการเกิดพันธะเชื่อมขวางโดยการทดสอบความต้านทานต่อการบวมพองในตัวทำละลายเบนซีนและการตรวจสอบพันธะเชื่อมขวางด้วยวิธีของ Flory-Rehner



รูปที่ 2.3 กลไกการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์ผ่านปฏิกิริยาอื่น (Ene Reaction) (Johns *et al.*, 2012)

Johns และ Nakason (2012) ยังพบสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางวัลคาไนซ์ที่ได้ด้วยกระบวนการนี้ยังไม่สูงมากนัก (ค่าความทนทานต่อแรงดึง ~4 MPa) จึงได้ปรับปรุงสมบัติโดยการเตรียมเป็นพอลิเมอร์สอดไขว้แบบร่างแห (Interpenetrating Polymer Networks) โดยการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์โดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวางพบว่าการเบลนด์ยางธรรมชาติด้วยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่สัดส่วน 90/10 พบว่าสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลได้ถึง 1.5 เท่า และการเบลนด์ด้วยสัดส่วน 50/50 สามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลได้มากขึ้นถึง 4 เท่าตัว เมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

2.3 พอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) (วราภรณ์, 2555)

พอลิเมอไรเซชัน หมายถึง วิธีการที่จะทำให้มอนอเมอร์รวมกันเป็นพอลิเมอร์ ซึ่งมีการผสมมอนอเมอร์กับสารเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) เข้าด้วยกันและอาจใช้ตัวกลาง (Medium) หรือตัวทำละลายอื่น ๆ ผสมเข้าไปด้วย ซึ่งวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบ่งออกได้เป็น 4 วิธีคือ (1) พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization) (2) พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) (3) พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization) และ (4) พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) ในวิธีการทั้ง 4 วิธีนี้ การสังเคราะห์นี้ยานิยมใช้การสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

2.3.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization)

พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์เป็นวิธีการพอลิเมอไรเซชันที่ผสมมอนอเมอร์กับสารเริ่มปฏิกิริยาโดยปราศจากการใช้ตัวกลางหรือตัวทำละลายอื่น ดังนั้นจึงไม่เกิดปัญหาเรื่องการแยกพอลิเมอร์ที่ได้ออกจากตัวกลางหรือออกจากตัวทำละลาย และทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่วิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์มีข้อเสียหลายประการ คือ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจะเกิดความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากการพอลิเมอไรเซชันแบบไม่ใช้ตัวกลางหรือตัวทำละลายเพื่อช่วยในการถ่ายเทความร้อน และเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดความหนืดมากขึ้น ให้การกวนสารในปฏิกิริยาให้ทั่วถึงเป็นไปได้ยาก ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างโมเลกุลที่แปรปรวน เนื่องจากมีความร้อนระหว่างการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นหย่อม ๆ และพอลิเมอร์ที่เกิดช่วงหลัง ๆ ของปฏิกิริยาเกิดการเชื่อมขวาง (Crosslink) ดังนั้นการพอลิเมอไรเซชันด้วยวิธีนี้จึงมีข้อจำกัดของอัตราการพอลิเมอไรเซชัน ทำให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันเป็นพอลิเมอร์เพียง

40-60 % เท่านั้น ทั้งนี้เพราะมีปัญหาเกี่ยวกับการถ่ายเทความร้อนดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ซึ่งส่งผลต่อการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ (Degraded polymer) และการเปลี่ยนสี (Discolor) ของพอลิเมอร์ ตลอดจนทั้งปัญหาเกี่ยวกับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์

2.3.2 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization)

สืบเนื่องจากปัญหาเกี่ยวกับการถ่ายเทความร้อนและปัญหาเรื่องความหนืดที่เพิ่มขึ้นในการพอลิเมอร์ไรเซชันโดยวิธีบัลค์ จึงมักทำการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบใช้สารละลายนี้ว่า พอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นอาจละลายหรืออาจไม่ละลายในตัวทำละลายที่ใช้ และหากว่าพอลิเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในตัวทำละลาย พอลิเมอร์ก็จะตกตะกอนในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป แต่ถ้าหากว่าพอลิเมอร์ที่ได้ละลายในตัวทำละลาย พอลิเมอร์ก็จะมีสถานะเป็นของเหลว อย่างไรก็ตาม วิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลายยังมีข้อเสียได้แก่ ตัวทำละลายที่ใช้มักมีราคาแพง มีพิษ ไวไฟ มีความยุ่งยากขณะทำปฏิกิริยา เช่น จำเป็นต้องแยกพอลิเมอร์ออกจากตัวทำละลาย (หากต้องการพอลิเมอร์ที่อยู่ในรูปของสารละลายก็ไม่จำเป็นต้องแยกออกมา) ผลผลิตที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา radical transfer-to-solvent ในระหว่างการพอลิเมอร์ไรเซชัน

2.3.3 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอยเป็นวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบที่ให้มอนอเมอร์กระจายในตัวกลาง (ปกติใช้น้ำ) แต่มอนอเมอร์นี้จะไม่ละลายในตัวกลางที่ใช้ มอนอเมอร์ที่ถูกทำให้กระจายตัวจะอยู่ในรูปของหยดมอนอเมอร์ (Individual droplet) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.01-0.5 เซนติเมตร ใช้สารช่วยในการแขวนลอย (Suspending agent) เพื่อช่วยให้หยดมอนอเมอร์อยู่ในสถานะแขวนลอย และมีการใช้สารเริ่มปฏิกิริยาชนิดที่ละลายได้ในมอนอเมอร์ พอลิเมอร์ไรเซชันวิธีนี้มีข้อได้เปรียบหลายประการคือ ถ้าทำการควบคุมปฏิกิริยาเป็นอย่างดีจะทำให้สารในปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลวจนกระทั่งสิ้นสุดปฏิกิริยา การถ่ายเทความร้อนมีปัญหาเล็กน้อย ถึงแม้ว่าผลผลิตที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ที่น้อยกว่ากรณีที่ทำพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ก็ตาม แต่ผลผลิตที่ได้ก็ยังมีค่าความบริสุทธิ์สูงกว่าการทำพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน และหากใช้น้ำเป็นตัวกลาง จะทำให้มอนอเมอร์แตกกระจายเป็นหยดก็ไม่มีปัญหาเรื่องราคา ความเป็นพิษหรือความไวไฟ ถึงแม้ต้องมีการแยกพอลิเมอร์ออกจากตัวกลางแต่ก็ทำได้ไม่ยาก อย่างไรก็ตาม วิธีการ

พอลิเมอร์แบบสารละลายมีข้อเสียบางประการคือ มีปัญหาเกี่ยวกับการป้องกันไม่ให้หยดมอนอเมอร์รวมตัวกันในช่วงกลาง ๆ ของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งหากหยดมอนอเมอร์เกิดการรวมตัวขึ้นแล้วจะทำให้สารในปฏิกิริยาเหนียวหนืด ในช่วงแรกของปฏิกิริยาหากหยดมอนอเมอร์จับตัวกันก็ยังไม่เกิดปัญหายุ่งยากเพราะสารในปฏิกิริยายังเหลวและหยดมอนอเมอร์ที่จับตัวกันก็ยังสามารถแตกออกได้อีก และในช่วงสุดท้ายของปฏิกิริยา หยดมอนอเมอร์มีความแข็งแรงเกินกว่าที่จะเกิดการรวมตัวกันได้ แต่สำหรับช่วงกลาง ๆ ของปฏิกิริยานั้น สารในปฏิกิริยามีความเหลวและเหนียวปานกลาง ทำให้หยดมอนอเมอร์เกิดการจับตัวกันได้ง่าย แต่ยากต่อการที่หยดมอนอเมอร์ที่รวมตัวกันแล้วจะแตกกระจายออกอีก ฉะนั้นจึงจำเป็นต้องมีการกวนสารในปฏิกิริยาอย่างระมัดระวัง

2.3.4 พอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

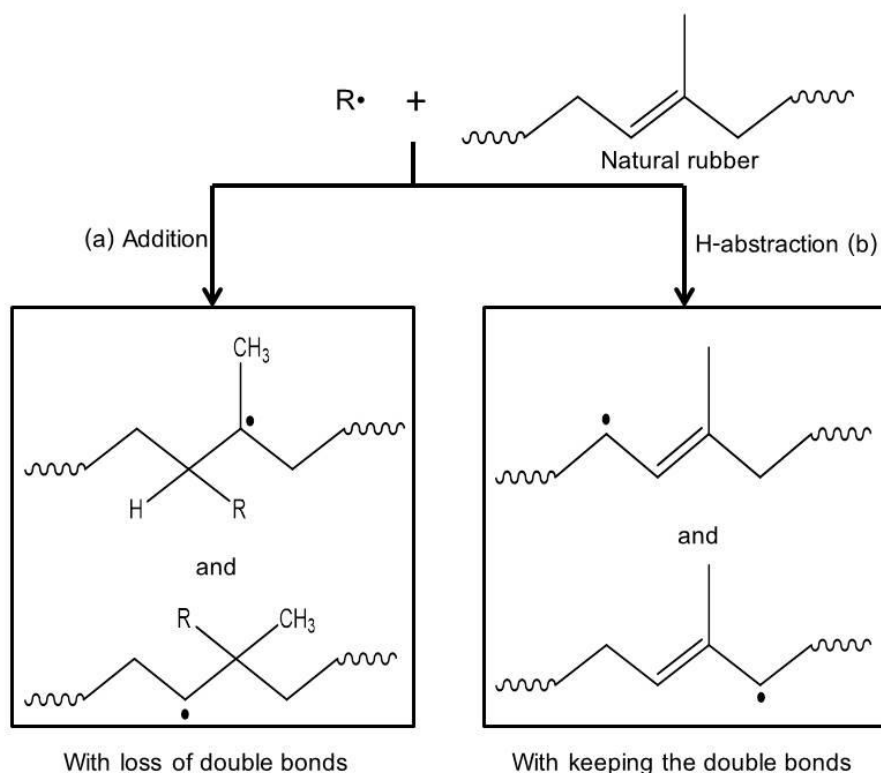
พอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชันเป็นวิธีการพอลิเมอร์ไรซ์ที่ประกอบด้วยสารจะเป็น 4 ชนิด คือ มอนอเมอร์ ตัวกลาง (ปกติเป็นน้ำ) ที่มอนอเมอร์ไม่ละลายหรือละลายได้น้อยมาก สารพวกที่เป็นตัวการให้เกิดไมเซลล์ (Micelle-generator) ซึ่งมักเป็นสารพวก Surface-active colloid electrolyte และสารริเริ่มปฏิกิริยาชนิดที่ละลายได้ในตัวกลาง (แตกต่างจากการพอลิเมอร์ไรซ์แบบแขวนลอยที่สารริเริ่มปฏิกิริยาละลายได้ในมอนอเมอร์) สำหรับการพอลิเมอร์ไรซ์แบบอิมัลชันนี้ คล้ายกับการพอลิเมอร์ไรซ์แบบแขวนลอยตรงที่สารที่ทำปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลวตั้งแต่ต้นจนปฏิกิริยาสิ้นสุด พอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชันมีข้อดีในด้านที่ไม่มีปัญหาเรื่องการถ่ายเทความร้อนออก และหากมีการเตรียมสูตรส่วนผสมของสารต่าง ๆ ได้เหมาะสมถูกต้องก็จะมีปัญหาเรื่องการรวมตัวของอนุภาคของมอนอเมอร์ขณะที่ปฏิกิริยากำลังดำเนินไปเรื่อย ๆ และข้อได้เปรียบที่สำคัญของพอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชัน คือ สามารถผลิตพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ภายในระยะเวลาอันรวดเร็ว ซึ่งในเรื่องของการสังเคราะห์ยางจะมีความต้องการพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติความยืดหยุ่นดี และการที่สามารถผลิตพอลิเมอร์ได้ภายในระยะเวลาอันรวดเร็วก็เป็นผลดีในแง่การลดต้นทุนการผลิตด้วย

อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชันก็มีข้อเสียอยู่หลายประการเช่นกัน คือ ในขั้นสุดท้ายของปฏิกิริยาจะได้พอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะของน้ำยาง (Latex) ดังนั้นหากต้องการพอลิเมอร์ในรูปของเนื้อพอลิเมอร์ก้อน (Bulk form) จำเป็นต้องมีการแยกเอาส่วนของพอลิเมอร์ออก ซึ่งวิธีการแยกพอลิเมอร์นั้นไม่ง่ายเสมอไป นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นอาจมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากเกินไป ซึ่งข้อเสียนี้อาจแก้ไขโดยการเติมสารที่เป็นตัวปรับสภาพ (Modifier) ลงในสูตร

ส่วนผสม แต่สารนี้มักก่อให้เกิดปัญหาเรื่องกลิ่น ข้อเสียอีกประการคือ พอลิเมอร์ที่แยกออกจากน้ำ ยางจะมีส่วนเจือปนของสารพวกที่ไม่ใช่พอลิเมอร์ (Non-polymer) ตัวอย่างเช่น สารสบู่ (Soap derivatives)

2.4 กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับไวนิลมอนอเมอร์

ยางธรรมชาติมีสมบัติเด่นหลายประการเช่น ความยืดหยุ่น การกระด้างกระดอง การเหนียวติดกัน เป็นต้น แต่เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ทำให้ไม่ทนทานต่อความร้อน (Heat resistance) และการปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ยางธรรมชาติมีโครงสร้างเป็นไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon) ทำให้ไม่มีขั้วจึงส่งผลให้ยางธรรมชาติไม่ทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว จึงเป็นการจำกัดขอบเขตในการใช้งานยางธรรมชาติ ดังนั้นการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติจึงเป็นอีกหนึ่งแนวทางในการขยายขอบเขตการใช้งานยางธรรมชาติ โดยที่ผ่านมามีการดัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติโดยการทำยางไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation rubber) หรือยางอีพ็อกไซด์ (Epoxy rubber) แต่อีกหนึ่งวิธีที่เป็นที่นิยมคือการทำกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับไวนิลมอนอเมอร์ (Vinyl monomer) เช่น อะคริโลไนไตรล์ (Acrylonitrile) (Manaila *et al.*, 2014) ไดเมทิลอะมิโนเอทิล อะคริเลท (Dimethylaminoethyl acrylate; DMAEA) ไดเมทิลอะมิโนเอทิล เมทาคริเลท (Dimethylaminoethyl methacrylate; DMAEMA) (Ren *et al.*, 2011) สไตรีน (Styrene; S) (Kreua-ongarjnucool *et al.*, 2012) เมทิลเมทาคริเลท (Methylmethacrylate; MMA) (Nakason *et al.*, 2003) เป็นต้น โดยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและโคพอลิเมอร์สามารถเกิดได้ 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 2.4 คือปฏิกิริยาแบบเติม (Addition reaction) และปฏิกิริยาการจับกับอะตอมไฮโดรเจน (H-abstraction reaction) โดยปฏิกิริยาการเติมทำให้เกิดการสูญเสียพันธะคู่ แต่ปฏิกิริยาการจับกับอะตอมไฮโดรเจนยังคงมีพันธะคู่ในโมเลกุล (Manaila *et al.*, 2014)



รูปที่ 2.4 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติกับโคพอลิเมอร์ (a) การเกิดปฏิกิริยาแบบเติม (Addition) และ (b) การเกิดปฏิกิริยาจับกับอะตอมไฮโดรเจน (H-abstraction) (Manaila *et al.*, 2014)

โดยงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน เนื่องจากมอนอเมอร์ที่แตกต่างกัน สามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้แตกต่างกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน และยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลท

2.4.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท

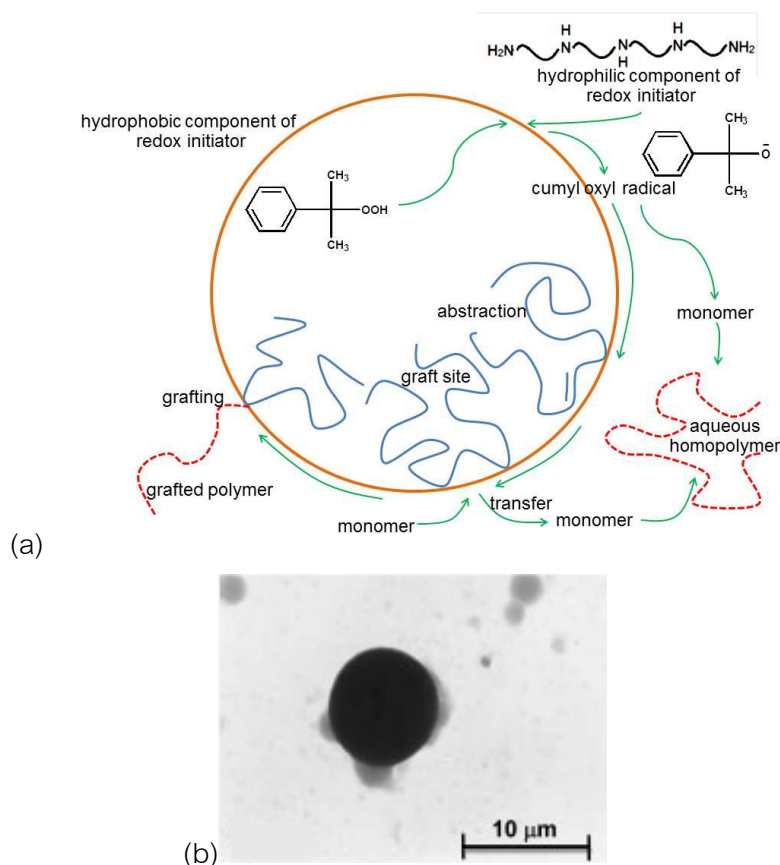
การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท เป็นแนวทางหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ ซึ่งได้มีรายงานจดสิทธิบัตรกระบวนการผลิตตั้งแต่ปี ค.ศ. 1964 ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบระบบ

รีด็อกซ์ (Redox initiator) เนื่องจากเป็นระบบที่สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ลดปัจจัยเสี่ยงจากการเสถียรภาพของน้ำยางในระหว่างการทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม ระบบรีด็อกซ์ที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมีอยู่หลายระบบ ซึ่ง Kochthongrasamee และคณะ (Kochthongrasamee *et al.*, 2006) ได้เน้นศึกษาการเปรียบเทียบการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาระบบรีด็อกซ์ 3 ระบบ ได้แก่ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนทามีน (CHP/TEPA) เทอเทียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนทามีน (*tert*-BuHP/TEPA) และโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับโซเดียมไฮโอซัลเฟต ($K_2S_2O_8/Na_2S_2O_3$) ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ พบว่าระบบที่คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนทามีน (CHP/TEPA) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะให้ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์สูงสุด โดยใช้ปริมาณ 0.5 phr ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $50^{\circ}C$ และทำปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง รองลงมาคือระบบที่ใช้เทอเทียรี-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนทามีน (*tert*-BuHP/TEPA) และระบบเปอร์ซัลเฟตที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับโซเดียมไฮโอซัลเฟต ($K_2S_2O_8/Na_2S_2O_3$) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังรายงานว่าปฏิกิริยาจะเกิดที่บริเวณผิวของอนุภาคยาง โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนสายโซ่ยางธรรมชาติเกิดผ่านกลไกแบบดึงอะตอมไฮโดรเจน (H-abstraction) แสดงในรูปที่ 2.5 (a) และ สันฐานวิทยาดังรูปที่ 2.5 (b) แสดงให้เห็นลักษณะการกราฟต์ติดของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนอนุภาคของยางธรรมชาติ

โดยทั่วไปยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลทมีลักษณะความไม่เข้ากัน จึงได้มีการศึกษาการปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ของเฟสยางกับเมทิลเมทาคริเลท เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกราฟต์ โดย Lee และคณะ (Lee *et al.*, 2002) โดยใช้ระบบเริ่มต้นปฏิกิริยาแบบรีด็อกซ์ CHP/TEPA และ *tert*-BuHP/TEPA ร่วมกับไวนิลนีโอเดคาโนเอต (Vinyl neo-decanoate; VneoD) ซึ่งใช้เป็นสารปรับปรุงการผสมระหว่างเฟสยางกับเมทิลเมทาคริเลท พบว่าระบบ CHP/TEPA ที่ใช้ VneoD ร่วม ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงกว่า เนื่องจาก VneoD มีค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) อยู่ระหว่างค่าของเฟสของยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท ดังนั้นเมื่อเกิดการกราฟต์โคพอลิเมอร์จะทำให้ส่วนโมเลกุลของ VneoD ทำหน้าที่เสมือนสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ซึ่งสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการกราฟต์ได้

นอกจากนี้ Kalkornsurapranee และคณะ (Kalkornsurapranee *et al.*, 2009) ศึกษาสภาพของน้ำยางหลังทำการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท พบว่าน้ำยางหลังผ่าน

กระบวนการกราฟต์จะมีความเสถียรทางกลสูงขึ้นเป็นอย่างมาก ถึงแม้ว่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ในน้ำยางจะลดลงก็ตาม แสดงว่าเสถียรภาพของน้ำยางหลังกระบวนการกราฟต์ดีขึ้น



รูปที่ 2.5 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กระบวนการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันแบบรีด็อกซ์ (a) กลไกการเกิดปฏิกิริยา และ (b) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Kochthongrasamee *et al.*, 2006)

อย่างไรก็ตามมีรายงานการใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดย Nakason และคณะ (Nakason *et al.*, 2006) ได้ศึกษาพฤติกรรมการวัลคาไนซ์และสมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันปกติที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส พบว่าเวลาการสกอ์ช (Scorch time) ของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทมีค่าต่ำกว่า 1 นาที การเพิ่มระดับการกราฟต์ส่งผลต่อการเพิ่มสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อการบวมพองด้วยตัวทำละลาย แต่มีระยะยืดจนขาดที่ลดลง ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับ Kalkornsrapanee และคณะ (Kalkornsrapanee *et al.*, 2009) ซึ่ง

พบว่ากราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทกับยางธรรมชาติที่อัตราส่วน 30/70 ส่งผลให้สมบัติเชิงความร้อนในรูปแบบอุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA เปลี่ยนไปอย่างมากเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ทำการดัดแปรโมเลกุล กล่าวคือ สามารถเพิ่มอุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) ขึ้นจากเดิมประมาณ 30°C โดยยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิเมทิลเมทาคริเลทดังกล่าวมีอุณหภูมิการเสื่อมสลาย (T_d) เท่ากับ 360 และ 391°C ตามลำดับ แสดงว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่กราฟต์ลงบนสายโซ่โมเลกุลยาง ลดหมู่ว่องไวหรือลดความไม่อิ่มตัวในสายโซ่ของยางธรรมชาติลง ส่งผลให้การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนเกิดได้ยากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความยืดหยุ่นของยางก็ลดลงเช่นกัน เมื่อมีโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติ โดยพบว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทเปลี่ยนจาก -63 เป็น -59 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของการยืดของขึ้นทอดสอปที่จุดขาด (Elongation at break) ที่ลดลง

2.4.2 การกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน

ความเป็นอสังฐานของยางธรรมชาติทำให้ยางมีลักษณะยืดหยุ่นเหมาะที่จะนำไปทำเป็นวัสดุที่รองรับแรงกระแทก แต่ยางธรรมชาติมีความคงตัวต่ำ เสียรูปได้ง่าย เนื่องจากโครงสร้างสายโซ่มีความยืดหยุ่น (Flexible) และไม่เป็นระเบียบทำให้ค่ามอดุลัส (Modulus) ต่ำกว่าพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลแข็งเกร็ง (Rigid) หรือมีความเป็นระเบียบอยู่มาก จึงมีการนำพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดอื่นมาเพิ่มคุณสมบัติให้กับยางธรรมชาติ เช่น พอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) เนื่องจากมีความแข็งแรงและความคงตัวสูงที่อุณหภูมิห้อง เพราะมีค่า T_g อยู่ประมาณ 105°C แต่พอลิสไตรีนมีความเปราะมาก ดังนั้นการนำยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนมาทำวัสดุเชิงประกอบจึงเป็นการนำข้อดีของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมารวมกัน ซึ่งจากรายงานของสิทธิพงษ์ (2547) ได้ศึกษาปริมาณสัดส่วนของสไตรีนต่อยางธรรมชาติและปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ทั้งแบบแตกตัวด้วยความร้อนซึ่งใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต และแบบรีดอกซ์ ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น *tert*-BuHP/TEPA โดยการนำสไตรีนมอนอเมอร์มาทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันบนพื้นผิวอนุภาคยางโดยอาศัยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันจากการศึกษาพบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนกับยางธรรมชาติสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแบทช์ (Batch emulsion polymerization) ซึ่งตัวริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบ ทำให้เกิดการกราฟต์ของพอลิสไตรีนบนยางธรรมชาติได้โดยใช้เทคนิค FT-IR

ในการวิเคราะห์โครงสร้าง และการศึกษาปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ (%Conversion) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting efficiency, %GE) พบว่าการสังเคราะห์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบแตกตัวด้วยความร้อนให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์สูงกว่า แต่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบปรีด์ออกซีให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ที่สูงกว่าสอดคล้องกับผลของ Arayapranee และ Rempel (2008) ซึ่งศึกษาสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน ซึ่งพบว่ายางธรรมชาติที่ถูกกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น ค่าความทนต่อแรงดึงและความทนทานต่อแรงฉีกขาดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิสไตรีน ขณะที่ค่ามอดูลัสของยังและความแข็งเพิ่มขึ้น

2.4.3 การกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลท

Kreua-ongarjnukool และคณะ (Kreua-ongarjnukool *et al.*, 2012) ได้ทำการกราฟต์ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำกับสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลท (DPNR-g-S/MMA) เพื่อการปรับปรุงสมบัติการกันกระแทก ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้ CHP/TEPA เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา DPNR-g-S/MMA ที่ได้ สามารถปรับปรุงสมบัติการกันกระแทกดี เนื่องจากมีความแข็งแกร่งต่อการกระแทก (Impact strength) ของโคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น แผ่น DPNR-g-S/MMA ทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 165 °C และทนรังสีอัลตราไวโอเล็ตเป็นเวลา 2 ปี เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่นอะคริลิกจากโรงงานอุตสาหกรรมพบว่าสามารถใช้แผ่น DPNR-g-S/MMA แทนได้และยังลดปริมาณการใช้เมทิลเมทาคริเลทได้อีกด้วยซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Arayapranee และคณะ (Arayapranee *et al.*, 2004) ที่ได้ทำการศึกษาการผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ (Poly(vinyl chloride; PVC) กับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA) เพื่อปรับปรุงความทนทานต่อแรงกระแทกโดยการสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแบทช์ (Batch emulsion polymerization) โดยพื้นผิวของยางธรรมชาติจะถูกเคลือบด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลท โดยโครงสร้างแกนเปลือกของโคพอลิเมอร์นี้จะช่วยให้ยางธรรมชาติเข้ากันได้ดีกับพอลิไวนิลคลอไรด์ และสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic mechanical properties) แสดงให้เห็นว่าพอลิไวนิลคลอไรด์เข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่อยู่ในยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลท

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 นำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia concentrated latex; HA Latex) สูตรโมเลกุล C_5H_8 มีปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 60% ทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์ ผลิตโดยจะนะน้ำยางชั้น จำกัด ประเทศไทย

3.1.2 กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde; GA) สูตรโมเลกุล $C_5H_8O_2$ เป็นสารอินทรีย์หมู่แอลดีไฮด์ ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางยางที่อุณหภูมิต่ำ ผลิตโดย Lobachemie ประเทศอินเดีย

3.1.3 กำมะถัน (Sulfur) สูตรโมเลกุลเป็น S_8 มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางช่วยในการคงรูปยางในระบบกำมะถันเพื่อเปรียบเทียบสมบัติของยางที่คงรูปด้วยระบบบกลูตารัลดีไฮด์ ผลิตโดย Siam chemicals Co., Ltd ประเทศไทย

3.1.4 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (28-30% Ammonium hydroxide) สูตรโมเลกุล NH_4OH น้ำหนักโมเลกุล 35.04 g/mol ใช้เพื่อปรับปริมาณแอมโมเนีย (NH_3) ในน้ำยาง เพื่อทำปฏิกิริยากับกลูตารัลดีไฮด์ให้เกิดเป็นสารเชื่อมขวางในสายโซ่พอลิเมอร์ ผลิตโดย J.T. Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.5 เมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylate, MMA) สูตรโมเลกุล $C_5H_8O_2$ ความบริสุทธิ์ประมาณ 99.0% ใช้เป็นมอนอเมอร์ในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย Sigma-Aldrich Chemie ประเทศเยอรมนี

3.1.6 สไตรีน (Styrene, S) สูตรโมเลกุล C_8H_8 ความบริสุทธิ์ประมาณ 99.0% ใช้เป็นมอนอเมอร์ในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย Sigma-Aldrich Chemie ประเทศเยอรมนี

3.1.7 เทอร์เทียรี-บิวทิล ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (*tert*-Butyl hydroperoxide, *tert*-BuHP) สูตรโมเลกุล $C_4H_{10}O_2$ น้ำหนักโมเลกุล 90.12 g/mol ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาหลักในการกราฟต์ยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ต่าง ๆ ผลิตโดย Sigma-Aldrich Chemie ประเทศเยอรมนี

3.1.8 เตตระเอทิลีนเพนตะมีน (Tetraethylenepentamine, TEPA) สูตรโมเลกุล $C_8H_{23}N_5$ ทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วมในการกราฟต์ยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ต่าง ๆ ผลิตโดย Sigma-Aldrich Chemie ประเทศเยอรมนี

3.1.9 กรดลอริก (Lauric acid) สูตรโมเลกุล $C_{12}H_{24}O_2$ ใช้ทำปฏิกิริยากับ KOH เพื่อให้เกิดเป็นโพแทสเซียมลอเรต (Potassium laurate (K-laurate); $C_{12}H_{23}KO_2$) ใช้ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเสถียรของน้ำยางขณะทำการกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย Permata Hijau Group ประเทศอินโดนีเซีย

3.1.10 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) 95% สูตรโมเลกุล KOH ใช้ทำปฏิกิริยากับกรดลอริกเพื่อให้เกิดเป็นโพแทสเซียมลอเรต (Potassium laurate; $C_{12}H_{23}KO_2$) ใช้ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเสถียรของน้ำยางขณะทำการกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย UNID ประเทศเกาหลีใต้

3.1.11 ปีโตรเลียมอีเธอร์ (Petroleum ether) สูตรโมเลกุล $C_6H_{10}O$ ใช้เพื่อเป็นสารตัวทำละลายในการสกัดยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.12 อะซิโตน (Acetone) สูตรโมเลกุล C_3H_6O ใช้เพื่อเป็นตัวทำละลายในการสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย Zen Point ประเทศไทย

3.1.13 เมทิล เอทิล คีโตน (Methyl ethyl ketone, MEK) สูตรโมเลกุล C_4H_8O ใช้เป็นสารตัวทำละลายในการสกัดพอลิสไตรีนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลิตโดย Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

3.1.14 โทลูอีน (Toluene) สูตรโมเลกุล $C_6H_5CH_3$ ทำหน้าที่เป็นสารทดสอบความต้านทานต่อการบวมตัวในตัวทำละลายไม่มีขั้ว ผลิตโดย Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา

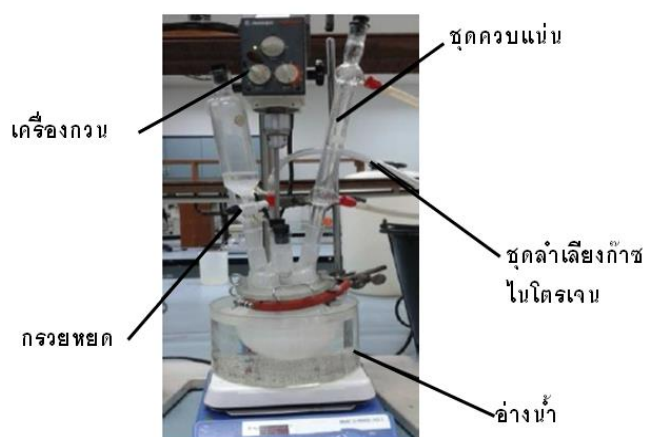
3.1.15 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) สูตรโมเลกุล ZnO ความถ่วงจำเพาะ 5.5 ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (Activator) มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ใช้สำหรับการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน

3.1.16 ซิงค์ไดบูทิลไดไธโอคาร์บาเมต (Zinc dibutyldithiocarbamate, ZDBC) ความถ่วงจำเพาะ 1.2 ทำหน้าที่เป็นสารเร่ง (Accelerator) การเกิดปฏิกิริยาการคงรูปของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน

3.1.17 วิงค์สเตย์ แอล (Wingstay L) ความถ่วงจำเพาะ 1.1 มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีครีม ทำหน้าที่เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน (Antioxidant) ป้องกันไม่ให้ยางเกิดการเสื่อมสลาย

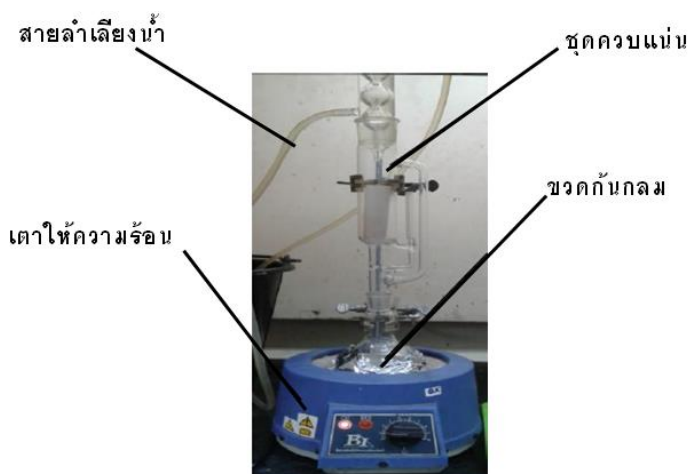
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 ชุดปฏิกรณ์ (Reactor) ประกอบด้วยปฏิกรณ์ขนาด 2000 มิลลิลิตรพร้อมฝา 5 คอ ชุดควบคุมแรง ชุดลำเลียงก๊าซไนโตรเจน เตาให้ความร้อน เครื่องกวนพร้อมใบพัดเหล็ก เทอร์โมมิเตอร์ และอ่างน้ำร้อน ใช้ในการสังเคราะห์ปฏิกิริยากกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน ส่วนประกอบต่าง ๆ ของชุดปฏิกรณ์แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน

3.2.2 ชุดอุปกรณ์ทำการสกัดซ็อกซ์ฮ็อลต์ (Soxhlet extractor) ประกอบด้วยเตาหลุมให้ความร้อน ขวดกั้นกลม ชุดสกัดแบบซ็อกซ์ฮ็อลต์ ใช้ในการสกัดยางธรรมชาติและไฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากากราฟต์ออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ ส่วนประกอบต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ชุดอุปกรณ์สกัดด้วยตัวทำละลาย

3.2.3 ชุดอุปกรณ์ทดสอบปริมาณแอมโมเนีย (Alkalinity Test) ประกอบด้วย ขวดรูปชมพู่ (Flask) ปีกเกอร์ (Beaker) บิวเรต (Burette) ปิเปต (Pipette) แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) ใช้ในการหาปริมาณแอมโมเนียในยางธรรมชาติและยางกราฟต์โคพอลิเมอร์

3.2.4 เครื่องชั่ง (Balance) ใช้ในการชั่งสารเคมีและตัวอย่าง ประกอบด้วย เครื่องชั่ง 2 ตำแหน่ง รุ่น Pioneer ผลิตโดย Ohaus ประเทศสหรัฐอเมริกา และเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง รุ่น AB 204 ผลิตโดย Mettler Teledo ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

3.2.5 ตู้อบอากาศร้อน (Hot air oven) ขนาดความจุ 53 ลิตร ผลิตโดย Memmert ประเทศเยอรมนี ใช้ในการวัดคาบไอน้ำยางธรรมชาติและยางกราฟต์โคพอลิเมอร์และใช้ในการทดสอบการบ่มเร่ง (Aging)

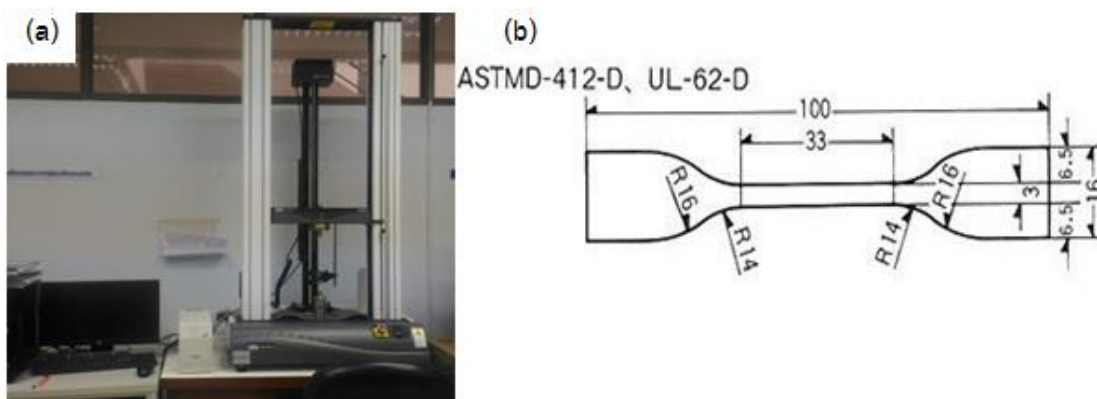
3.2.6 เครื่องวัดความหนา (Thickness gauge) ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร ใช้ในการวัดความหนาของชิ้นงานตัวอย่างที่ทดสอบ ผลิตโดย Mitutoyo ประเทศญี่ปุ่น

3.2.7 เครื่องทดสอบความแข็ง (Hardness tester) แบบ Shore durometer รุ่น P TC 408 ใช้ในการทดสอบความแข็งของตัวอย่างตามมาตรฐาน ASTM D2240 type A หน่วยที่ได้เป็น Shore A ดังรูปที่ 3.3



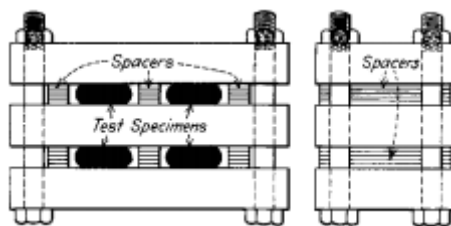
รูปที่ 3.3 เครื่องทดสอบความแข็ง

3.2.8 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Tester) รุ่น 5900 ใช้ Extensometer ในการวัดระยะยืด พร้อมโปรแกรมทดสอบตัวอย่าง Bluehill 3 ผลิตโดย Instron ประเทศสหรัฐอเมริกา แสดงในรูปที่ 3.4 (a) ใช้ในการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile properties) และสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set) ตามมาตรฐาน ASTM D412 ใช้ชิ้นตัวอย่างทดสอบแบบ Die D แสดงในรูปที่ 3.4 (b)



รูปที่ 3.4 (a) เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (b) ลักษณะของชิ้นทดสอบดัมเบลตามมาตรฐาน ASTM D412 ชนิด Die D

3.2.9 ชุดทดสอบสมบัติการคั้นตัวหลังการกด (Compression set) ตามมาตรฐาน ASTM D395 Method B โดยแท่งเหล็กที่กั้นระหว่างแผ่นเหล็กมีความหนา 0.6 เซนติเมตร แสดงดังรูป 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องมือทดสอบสมบัติการคืนตัวหลังการกดตามมาตรฐาน ASTM D395 Method B

3.2.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEM-2010 ผลิตโดย JOEL ประเทศญี่ปุ่น ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของน้ำยางและกราฟต์โคพอลิเมอร์

3.2.11 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) ด้วยเทคนิค ATR-FTIR รุ่น Tensor 207 ผลิตโดย Bruker ประเทศเยอรมนี เตรียมตัวอย่างโดยการนำยางตัวอย่างที่ได้จากการสกัดข้อกั้เล็ดไปวางลงบนแท่น โดยใช้เลขคลื่นในช่วง $4000-500\text{ cm}^{-1}$ สแกนจำนวน 64 ครั้ง

3.2.12 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectrometer; NMR) ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$) รุ่น Varian unity Inova ความถี่ 500 MHz ใช้ซอฟต์แวร์ mestec23 ในการประมวลผล

3.2.13 เครื่องวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA) รุ่น TGA 7 ผลิตโดย Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3 วิธีการวิจัย

3.3.1. ศึกษาสภาวะการเตรียมน้ำยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล

การศึกษากการเตรียมน้ำยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางเป็นการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเชื่อมขวางเพื่อให้ได้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด โดยทำการศึกษากการเตรียมน้ำยางต่าง ๆ ในการเตรียม ได้แก่ ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ ปริมาณของแอมโมเนีย ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยาง และอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ และทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่

ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความคืนตัว หลังการกด และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

3.3.1.1. อิทธิพลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ (GA) ต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

นำน้ำยางข้นมาทดสอบหาปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางโดยการหาปริมาณต่างในน้ำยาง (Alkalinity) ตามมาตรฐาน ASTM D-1076-02 จากนั้นเตรียมกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลเป็น 0.25, 0.33, 0.50 และ 1 โมล โดยทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย 1 โมล ซึ่งที่ได้จากการทดสอบข้างต้น โดยใช้สารละลายกลูตารัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยปริมาตร จากนั้นนำสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ที่คำนวณปริมาณแล้วมาผสมกับน้ำยางธรรมชาติ จากนั้นกวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารละลายที่ได้ลงในแบบพิมพ์เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่นยาง จับเวลาเพื่อศึกษาเวลาที่สารเริ่มจับตัวกันที่อุณหภูมิห้อง (Pot life) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนเป็นแผ่นยางแห้งและเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล นำแผ่นยางที่แห้งแล้วออกจากแบบพิมพ์ ตัดเป็นชิ้นตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่อไป

3.3.1.2. อิทธิพลของปริมาณแอมโมเนีย (NH₃) ในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

เตรียมน้ำยางข้นที่แปรปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเป็นร้อยละ 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0 โดยน้ำหนัก ผสมกับกลูตารัลดีไฮด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยปริมาตร โดยมีปริมาณของ กลูตารัลดีไฮด์ (GA) ที่มีจำนวนโมลที่เหมาะสม จากนั้นกวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารละลายที่ได้ลงในแบบพิมพ์เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่นยาง จับเวลาเพื่อศึกษาเวลาที่สารเริ่มจับตัวกันที่อุณหภูมิห้อง (Pot life) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนเป็นแผ่นยางแห้งและเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล นำแผ่นยางที่แห้งแล้วออกจากแบบพิมพ์ ตัดเป็นชิ้นตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่อไป

3.3.1.3. อิทธิพลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยาง (total solid content) เริ่มต้นต่อสมบัติยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

เตรียมน้ำยางชั้นที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเป็นร้อยละ 40, 50 และ 60 โดยน้ำหนัก ที่มีปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางที่เหมาะสมผสมกับกลูตารัลดีไฮด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยปริมาตร โดยมีปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ (GA) ที่มีจำนวนโมลที่เหมาะสม จากนั้นกวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารละลายที่ได้ลงในแบบพิมพ์เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่นยาง จับเวลาเพื่อศึกษาเวลาที่สารเริ่มจับตัวกันที่อุณหภูมิห้อง (Pot life) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนเป็นแผ่นยางแห้งและเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล นำแผ่นยางที่แห้งแล้วออกจากแบบพิมพ์ ตัดเป็นชิ้นตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่อไป

3.3.1.4. อิทธิพลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

เตรียมน้ำยางชั้นที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางและปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางที่เหมาะสมผสมกับกลูตารัลดีไฮด์ความเข้มข้นร้อยละ 12 โดยปริมาตร โดยมีปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ (GA) ที่มีจำนวนโมลที่เหมาะสม จากนั้นกวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วเทสารละลายที่ได้ลงในแบบพิมพ์เพื่อขึ้นรูปให้เป็นแผ่นยาง จับเวลาเพื่อศึกษาเวลาที่สารเริ่มจับตัวกันที่อุณหภูมิห้อง (Pot life) โดยแปรอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ได้แก่ 40, 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนเป็นแผ่นยางแห้งและเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล นำแผ่นยางที่แห้งแล้วออกจากแบบพิมพ์ ตัดเป็นชิ้นตัวอย่าง จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีต่อไป

3.3.2 ศึกษาสภาวะการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์

เตรียมการสังเคราะห์น้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง ยาง/เมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 95/5, 90/10 และ 80/20 และสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง ยาง/สไตรีน เท่ากับ 90/10 และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้อัตราส่วน

ระหว่าง ยาง/สไตรีน/เมทิลเมทาคริเลท เท่ากับ 90/5/5 ใช้วิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์-เซชัน โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีด็อกซ์ ทำการยืนยันโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ชนิดโปรตอน และทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จากนั้นเชื่อมขวางยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้กลูตา-รัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความคืนตัวหลังการกด และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และทดสอบคุณสมบัติการสลายตัวเนื่องจากความร้อน

3.3.2.1. การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

เตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-PMMA) โดยใช้อัตราส่วนระหว่าง ยางธรรมชาติ/เมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 95/5, 90/10 และ 80/20 โดยสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์-เซชัน โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีด็อกซ์ โดยใช้สารเคมีดังตารางที่ 3.1 โดยมีขั้นตอนการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.1 สูตรเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทอัตราส่วนระหว่าง ยาง/เมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 90/10

สารเคมี (Chemicals)	น้ำหนักแห้ง (Dry weight)
สารเคมีที่เติมลงในหม้อปฏิกรณ์ปฏิกิริยาหลัก (Main reactor)	
60% HA Latex	90 g*
85% TEPA	1.0 phr
20% K-Laurate	1.5 phr
น้ำกลั่น	ปรับให้ %TSC เท่ากับ 40
สารเคมีที่เติมลงในภาชนะป้อน (Feeding funnel)	
MMA monomer	10 g*
70% <i>tert</i> -BuHP	1.0 phr

*สัดส่วนของ ยาง/มอนอเมอร์ เท่ากับ 95/5, 90/10 และ 80/20

ในขั้นตอนการสังเคราะห์น้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท เตรียมได้ โดยวิธีการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบรีด็อกซ์ โดยการนำน้ำยางข้นมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นเพื่อให้ได้น้ำยางธรรมชาติที่มีเนื้อยางแห้ง 40 เปอร์เซ็นต์ ใส่งไปในห้องปฏิบัติการที่อุณหภูมิ 50°C จากนั้นเติมเตตระเอทิลีนเพนตะมีน (TEPA) และ โพแทสเซียมลอเรต (K-Laurate) ซึ่งปริมาณสารเคมีแสดงในตารางที่ 3.1 กวนด้วยความเร็ว 120 รอบต่อวินาที ให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นค่อย ๆ หยดเมทิลเมทาคริเลท (MMA) และ เทอร์เทียริบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (*tert*-BuHP) พร้อมกันลงไปในหม้อปฏิกรณ์ โดยใช้เวลาในการหยด 30 นาที แล้วปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นแบ่งน้ำยางไปเทลงในจานเพาะเชื้อ (Petri dish) ปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกไปบางส่วน แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาสกัดแบบซ็อกซ์ฮ์เลต (Soxhlet extraction) โดยสกัดครั้งที่ 1 ใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก สกัดครั้งที่ 2 โดยใช้ปิโตรเลียม อีเธอร์ เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเช่นกัน เพื่อสกัดยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก โดยที่บันทึกน้ำหนักก่อนและหลังการสกัดทุกครั้งเพื่อนำไปหาเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting efficiency, %GE) ดังแสดงในสมการที่ 3.1

$$\% \text{ประสิทธิภาพการกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักยางกราฟต์โคพอลิเมอร์หลังสกัด}}{\text{น้ำหนักยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ก่อนสกัด}} \times 100 \quad (3.1)$$

จากนั้นแบ่งตัวอย่างที่เหลือจากการสกัดไปวิเคราะห์โครงสร้างเพื่อยืนยันการกราฟต์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR และ แล้วยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ที่อัตราส่วน NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 80/20 ก็เตรียมเช่นเดียวกันกับอัตราส่วน NR/MMA เท่ากับ 90/10 ดังที่กล่าวไว้แล้วข้างต้น จากนั้นนำน้ำยางกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ มาทำให้คงรูปโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.3.1 และนำมาเตรียมและทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนต่อไป

3.3.2.2 การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีนและพอลิเมทิลเมทาคริเลทโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

เตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) โดยใช้อัตราส่วน ยาง/สไตรีน (NR/S) เท่ากับ 90/10 และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA) โดยใช้อัตราส่วน ยาง/สไตรีน/เมทิลเมทาคริเลท (NR/S/MMA) เท่ากับ 90/5/5 สารเคมีที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.2 โดยใช้วิธีการเตรียมเช่นเดียวกับข้อ 3.3.2 โดยเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นสไตรีน และสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท และในขั้นตอนการสกัดไฮโดรพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ใช้เมทิลเอทิลคีโตน (MEK) ในการสกัดพอลิสไตรีนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก จากนั้นนำไปคำนวณหาประสิทธิภาพการกราฟต์ดังสมการที่ 3.1 จากนั้นแบ่งตัวอย่างที่เหลือจากการสกัดไปวิเคราะห์โครงสร้างเพื่อยืนยันการกราฟต์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FTIR จากนั้นนำน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน มาทำให้คงรูปโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 3.3.1 และนำมาเตรียมและทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนต่อไป

ตารางที่ 3.2 สูตรเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับสไตรีนและสไตรีน/เมทิลเมทาคริเลท

สารเคมี (Chemicals)	น้ำหนักแห้ง (Dry weight)
สารเคมีที่เติมลงในหม้อปฏิกรณ์ปฏิกิริยาหลัก (Main reactor)	
60% HA Latex	90 g
85% TEPA	1.0 phr
20% K-Laurate	1.5 phr
น้ำกลั่น	ปรับให้ %TSC เท่ากับ 40
สารเคมีที่เติมลงในภาชนะป้อน (Feeding funnel)	
Monomer (S; S/MMA)	10 g, 5 g/5 g
70% <i>tert</i> -BuHP	1.0 phr

3.3.3 การเปรียบเทียบระบบกัฏดารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางกับระบบกำมะถัน

เตรียมยางธรรมชาติและยางกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ที่เชื่อมขวางด้วยระบบกัฏดารัลดีไฮด์ที่ได้จากข้อ 3.3.1 และ 3.3.2 เปรียบเทียบกับสมบัติยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันซึ่งเตรียมจากสูตรแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สูตรยางที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถัน (Blackley, 1997)

ส่วนประกอบ	ปริมาณแบบแห้ง (phr)	น้ำหนักแบบเปียก (g)
60% HA Latex	100	167
10% KOH	0.30	3.00
20% K-Laurate	0.20	1.00
50% Sulfur	0.50	1.00
50% ZDBC	0.75	1.50
50% ZnO	0.25	0.50
50% Antioxidant	0.50	1.00
Vulcanization at 120 °C, 24 h		

3.3.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ

นำแผ่นตัวอย่างยางธรรมชาติ แผ่นยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท แผ่นยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน และแผ่นยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท ที่ใช้กัฏดารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง และทำการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง มาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนกับแผ่นยางธรรมชาติที่ใช้กำมะถัน โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์แบบปกติตามสูตรตารางที่ 3.3 โดยใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ชนิดโปรตอน และทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และศึกษาสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะเวลายืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความคืนตัวหลังการกดความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และทดสอบอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อน

3.3.4.1 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile properties)

การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile properties) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยใช้เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างทดสอบแบบ Die D แสดงดังรูป 3.4 (b) เมื่อตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลแล้วนำชิ้นงานไปวัดความหนาโดยใช้เครื่องวัดความหนาวัดความหนาของชิ้นงาน จากนั้นนำทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง ซึ่งใช้แรงดึงขนาด 1000 นิวตัน ที่ความเร็วการดึง 500 มิลลิเมตร/นาที โดยหาค่า มอดุลัสที่ระยะยืด 100, 300 และ 500% ความเครียดที่จุดขาด (Strain at break) และระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) โดยผ่านการประมวลผลผ่านซอฟต์แวร์ Bluehill 3

3.3.4.2 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set)

สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยใช้เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างทดสอบแบบ Die V ทำเครื่องหมายไว้บนชิ้นตัวอย่าง โดยขีดเป็นเส้นห่างกัน 10 มิลลิเมตร จากนั้นยึดตัวอย่างไว้กับที่จับชิ้นตัวอย่างของเครื่องทดสอบการดึง ดึงยืดชิ้นตัวอย่างด้วยความเร็ว 200 มิลลิเมตร/นาที ให้มีระยะยืด 100 % ค้างไว้ 10 นาที จากนั้นปล่อยให้ชิ้นงานลงมาที่ระยะความยาวเดิม แล้วเอาชิ้นงานออกจากเครื่องทดสอบ ทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที ก่อนวัดระยะความยาวที่เปลี่ยนไปของเครื่องหมายที่ทำไว้บนชิ้นงาน บันทึกค่าที่วัดได้แล้วคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ความยาวที่เปลี่ยนแปลงไป ตามสมการที่ 3.2

$$\%E = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

- เมื่อ E เป็นค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของความยาว
 L เป็นระยะห่างของเครื่องหมายหลังดึงยืด (มิลลิเมตร)
 L_0 เป็นระยะห่างของเครื่องหมายก่อนดึงยืด (มิลลิเมตร)

3.3.4.3 สมบัติการคืนตัวหลังการกด (Compression set)

การทดสอบสมบัติการคืนตัวหลังการกด (Compression set) ตามมาตรฐาน ASTM D395 ขึ้นตัวอย่างหนา 8.0 ± 0.2 มิลลิเมตร โดยใช้แผ่นเหล็กที่มีลักษณะดังรูปที่ 3.8 โดยแท่งเหล็กที่กั้นระหว่างแผ่นเหล็กมีความหนา 0.6 เซนติเมตร ใส่ตัวอย่างระหว่างแผ่นเหล็ก กดทับไว้แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง แล้วนำออกมาวางที่อุณหภูมิห้องไว้ 30 นาที แล้ววัดความหนาที่เปลี่ยนแปลงไปโดยคำนวณได้จากสมการที่ 3.3

$$C_B = \left[\frac{t_0 - t_i}{t_0 - t_n} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ C_B คือ การคืนตัวหลังการกด
 t_0 คือ ความหนาเริ่มต้นของชิ้นงานตัวอย่าง
 t_i คือ ความหนาสุดท้ายของชิ้นงานตัวอย่าง
 t_n คือ ความหนาของแท่งเหล็กที่กั้นระหว่างแผ่นเหล็ก

3.3.4.4 สมบัติความแข็ง (Hardness)

การทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness) โดยใช้ Durometer แบบ Shore A ตามมาตรฐาน ASTM D2240-04 ขึ้นทดสอบมีความหนาประมาณ 8 มิลลิเมตร โดยการกดให้เข็มของเครื่องทดสอบสัมผัสกับผิวยางโดยตลอด ทำการวัด 5 จุด ใช้ค่าเฉลี่ยเป็นความแข็งของตัวอย่างทดสอบ

3.3.4.5 การหาปริมาณการเกาะติดของเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี (FTIR)

นำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาหล่อเป็นแผ่นในแบบพิมพ์หรือจานเพาะเชื้อ (Petri dish) นำไปสกัดยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก จากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโทรสโกปี ตรวจวัดในวิธี Attenuated total reflectance (ATR) ในช่วงเลขคลื่น $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ และจำนวนครั้งของการ

สแกน 128 ครั้ง จากนั้นคำนวณอัตราส่วนความสูงของสเปกตรัม (Peak height ratio) ที่แสดงหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ที่ตำแหน่ง 1732 cm^{-1} และความสูงของสเปกตรัมยางธรรมชาติที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} โดยคำนวณดังสมการที่ 3.5

$$\text{Peak height ratio} = \frac{T_{\text{MMA}}}{T_{\text{NR}}} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } T_{\text{MMA}} &= \text{ความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น } 1732\text{ cm}^{-1} \\ T_{\text{NR}} &= \text{ความสูงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น } 835\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

3.3.4.6 การหาปริมาณของเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectrometer; NMR) ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$)

นำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาหล่อเป็นแผ่นในแบบพิมพ์หรือจานเพาะเชื้อ (Petri dish) นำไปสกัดยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากนั้นนำไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectrometer; NMR) ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$) ละลายตัวอย่างในตัวทำละลาย CDCl_3 โดยสัญญาณจากการตรวจวัดปรากฏที่ค่าตำแหน่ง 3.6 ppm ซึ่งเป็นหมู่เมทอกซีโปรตอน (Methoxy proton) ของพอลิเมทิลเมทาคริเลท และตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นโอลีฟินิกโปรตอน (Olefinic proton) ของยางธรรมชาติ โดยคำนวณร้อยละโดยโมล (% mole of PMMA) และร้อยละโดยน้ำหนักของพอลิเมทิลเมทาคริเลท (% weight of PMMA) ดังสมการที่ 3.6 และ 3.7

$$\% \text{ mole of PMMA} = \frac{I_{3.6/3}}{(I_{3.6/3}) + I_{5.1}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\% \text{ weight of PMMA} = \frac{C_{\text{PMMA}} \times M_{\text{PMMA}}}{(C_{\text{PMMA}} \times M_{\text{PMMA}}) + (C_{\text{NR}} \times M_{\text{NR}})} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } I_{3.6} &= \text{อินทิเกรตพีคของโปรตอนตำแหน่ง } 3.6\text{ ppm} \\ I_{5.1} &= \text{อินทิเกรตพีคของโปรตอนตำแหน่ง } 5.1\text{ ppm} \\ C_{\text{PMMA}} &= \text{ร้อยละโดยโมลของ PMMA ในกราฟต์โคพอลิเมอร์} \\ C_{\text{NR}} &= \text{ร้อยละโดยโมลของยางธรรมชาติในกราฟต์โคพอลิเมอร์} \end{aligned}$$

$$M_{\text{PMMA}} = \text{น้ำหนักโมเลกุลของ PMMA}$$

$$M_{\text{NR}} = \text{น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ}$$

3.3.4.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

เตรียมตัวอย่างในการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยเจือจางตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 0.025% โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปหยดลงบนแผ่นตาข่ายทองแดง (Copper grid) แล้วนำไปดูดซับความชื้นด้วยเม็ดซิลิกา (Silica beads) จากนั้นนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาของตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยใช้กำลังขยาย 600 เท่า

3.3.4.8 การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermogravimetric analysis)

เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนโดยใช้ตัวอย่าง 4-9 มิลลิกรัม ในสภาวะออกซิเจน มีอัตราการไหลของก๊าซ 100 มิลลิลิตร/นาที ช่วงอุณหภูมิทดสอบ 60-700 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที

3.3.4.9 การวิเคราะห์หาความเป็นด่างในน้ำยาง (Alkalinity in latex)

การหาความเป็นด่างในน้ำยางเป็นการหาปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนียที่ใช้ในการรักษาความเสถียรภาพของน้ำยาง โดยมีวิธีการหาดังต่อไปนี้

เติมน้ำกลั่น 200 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร และเติม Non-ionic stabilizer เช่น Vulcastab LW ในรูปสารละลาย 5% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 10 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนแบบแม่เหล็ก จากนั้นเติมน้ำยางตัวอย่างที่ต้องการทดสอบที่ทราบน้ำหนักแน่นอน 5-10 กรัม (ซึ่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งความละเอียด 0.0001 กรัม) และหยดเมทิลเรดลงไป 6 หยด ได้น้ำยางที่มีสีเหลือง แล้วรีบปิดปากบีกเกอร์ด้วยอะลูมิเนียมฟอยด์เพื่อป้องกันการระเหยของแอมโมเนียที่อยู่ในน้ำยาง พร้อมกวนด้วยเครื่องกวนเบา ๆ ในขณะที่ทำการไทเทรตด้วยกรดมาตรฐาน (กรดเกลือหรือกรดซัลฟูริกมาตรฐาน 0.1 นอร์มัล) จนถึงจุดยุติที่น้ำยางเปลี่ยนเป็นสี

ชมพู และเริ่มบันทึกปริมาณกรดที่ใช้ตั้งแต่ใกล้ถึงจุดยุติจนถึงจุดยุติ ควรทำการทดสอบแต่ละตัวอย่างซ้ำ 2 ครั้ง เพื่อความแม่นยำของผลการทดสอบ จากนั้นนำไปคำนวณในสมการที่ 3.8

$$\% \text{NH}_3 \text{ in latex} = \frac{1.7 \times N \times V}{W} \quad (3.8)$$

เมื่อ N คือ นอร์มาลิตีของสารละลายกรดมาตรฐาน

V คือ ปริมาตรเป็นมิลลิลิตรของกรดที่ใช้

W คือ น้ำหนักเป็นกรัมของตัวอย่างน้ำยาง

3.3.4.10 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมขวาง (Crosslink density)

การทดสอบความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมขวางโดยเตรียมชิ้นงานตัวอย่างขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร โดยขึ้นตัวอย่างมีความหนา 2.0 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างแช่ในสารละลายโทลูอีนเป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยบันทึกผลน้ำหนักชิ้นงานก่อนและหลังแช่ในสารละลายโทลูอีน จากนั้นนำไปอบที่ 50°C แล้วชั่งน้ำหนักจนกว่าน้ำหนักไม่เปลี่ยนแปลง จากนั้นบันทึกน้ำหนักแล้วนำไปคำนวณตามสมการของ Flory-Rehner ดังสมการที่ 3.9

$$V = \frac{-\ln(1-V_r) + V_r + XV_r^2}{\frac{1}{V_s(V_r^3 - 0.5V_r)}} \quad (3.9)$$

เมื่อ V คือ ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

V_r คือ สัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่บวมตัว

V_s คือ ปริมาตรต่อโมลของตัวทำละลาย

X คือ ค่าพารามิเตอร์ของแรงที่กระทำกันระหว่างยางกับตัวทำละลาย

บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1. ผลของการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของน้ำยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์มีความจำเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยวิธีที่ใหม่และทำได้ง่าย (Johns et al., 2012) ดังนั้นจึงต้องพัฒนาสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ให้ดีขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ในการวัลคาไนซ์ที่ส่งผลต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพของยางธรรมชาติ ได้แก่ ปริมาณของ กลูตารัลดีไฮด์ ปริมาณของแอมโมเนียในน้ำยาง ของแข็งทั้งหมดในน้ำยาง และ อุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์

4.1.1. ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์

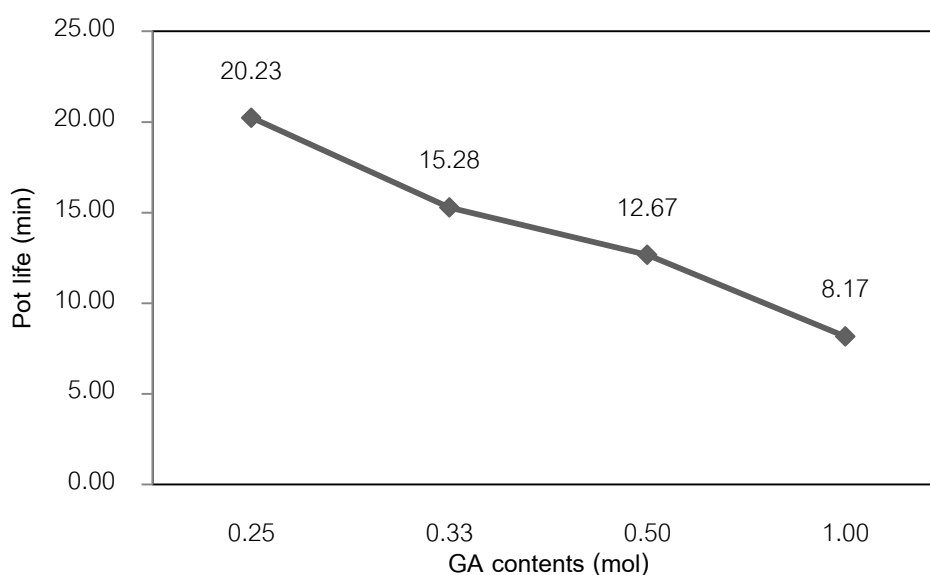
จากงานวิจัยที่ผ่านมา (Johns et al., 2012) มีการศึกษาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์พบว่าจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาอื่นดังแสดงในรูปที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่ากลูตารัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย เกิดเป็นสารเชื่อมขวาง เพนเทน-1,5-ไดอิลิดีนไดเอมีน (Pentane-1,5-diylidenediamene) แล้วจึงไปทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางในยางธรรมชาติ ดังนั้นอัตราส่วนระหว่าง กลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองโดยใช้น้ำยางแอมโมเนียสูงที่ทราบปริมาณแอมโมเนียที่แน่นอนแล้ว 30 มิลลิลิตร จากนั้นแปรปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลเป็น 0.25, 0.33, 0.50 และ 1 โมล โดยทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย 1 โมล ที่มีปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเป็น 0.6% โดยน้ำหนัก ผสมกลูตารัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้น 12% โดยปริมาตร ปริมาณของแข็งทั้งหมดในยางเป็น 60% จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.1.1.1 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

ในการศึกษาระยะเวลาการคงตัวของยาง (Pot life) ซึ่งเป็นระยะเวลาที่สารเปลี่ยนจากของเหลวที่ไหลตัวได้ไปสู่ระยะคงสภาพหลังผสม ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

Property	0.25	0.33	0.50	1.0
Pot life (min)	20.23	15.28	12.67	8.17



รูปที่ 4.1 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

จากตารางที่ 4.1 พบว่าปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวน 1 โมล ใช้เวลาในการเวลาการคงตัวของยางต่ำที่สุด และจากรูปที่ 4.1 พบว่าเวลาในการตัวของยางมีแนวโน้มต่ำลงเมื่อปริมาณกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์นั้นเกิดผ่านปฏิกิริยาอื่น (Ene reaction) คือกลูตารัลดีไฮด์เข้าไปทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดผลิตภัณฑ์เป็น เพนเทน-1,5-ไดอิลิดีนไดเอมีน (pentane-1,5-diylidinediamine) จากนั้นสารดังกล่าวเข้าไปทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ แต่แอมโมเนียเองก็เป็นสารที่ช่วย

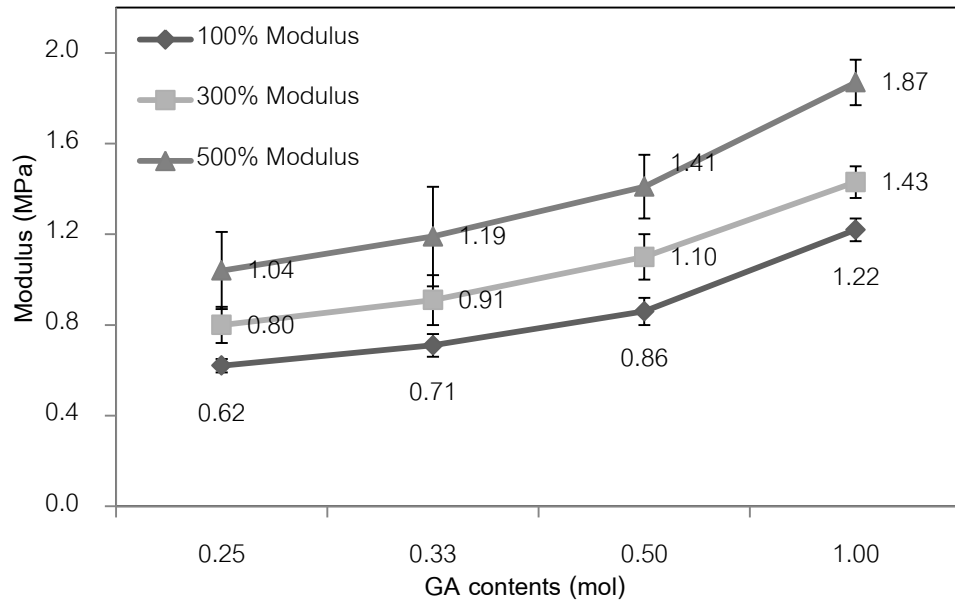
ในการรักษาเสถียรภาพ (Stabilizer) ของน้ำยางด้วย ดังนั้นจึงส่งผลให้เวลาในการคงตัวเป็นของเหลวของน้ำยางสูงขึ้นเมื่อมีจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มขึ้น

4.1.1.2 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติเชิงกล

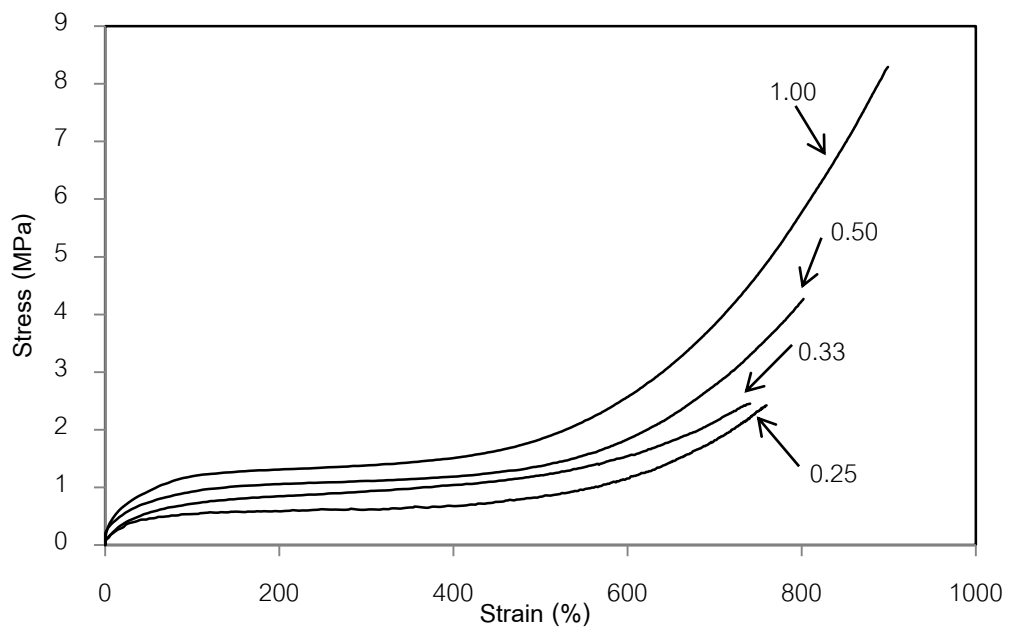
ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติเชิงกล ได้แก่ ค่ามอดุลัสที่ 100, 300 และ 500% สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง เบอริเซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง และการคืนตัวหลังการกด ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อสมบัติเชิงกล

properties	0.25	0.33	0.50	1.00
100% modulus (MPa)	0.62±0.03	0.71±0.05	0.86±0.06	1.22±0.05
300% modulus (MPa)	0.80±0.08	0.91±0.11	1.10±0.10	1.43±0.07
500% modulus (MPa)	1.04±0.17	1.19±0.22	1.41±0.14	1.87±0.10
Tensile strength (MPa)	2.47±0.65	2.75±0.54	3.61±0.39	7.78±0.76
Elongation at break (%)	739±60	756±58	783±42	888±18
Tension set (%)	17.17±0.29	16.33±0.58	14.50±0.50	9.50±0.71
Hardness (Shore A)	27	30	37	41
Compression set (%)	86.24±0.50	85.53±1.18	85.15±1.60	84.74±1.30



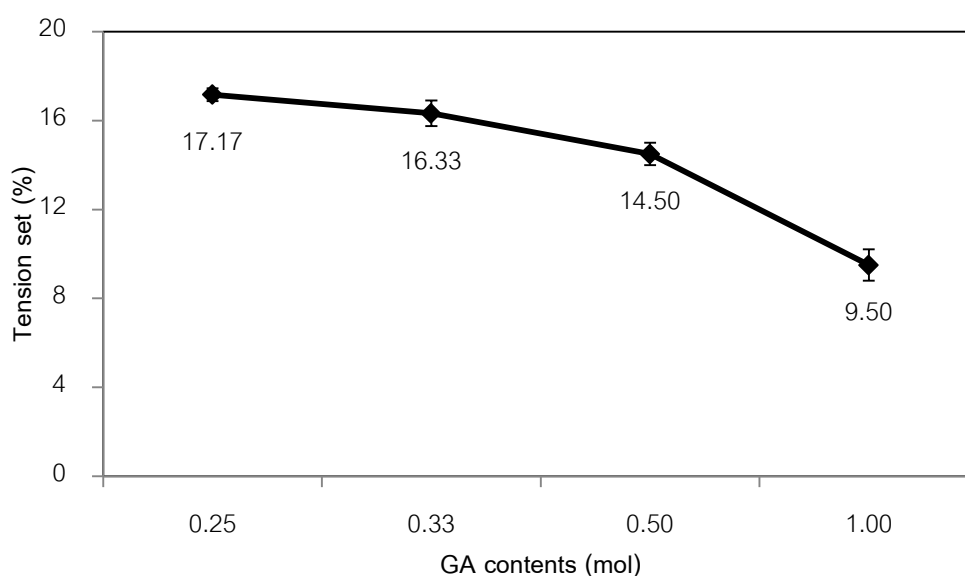
รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อค่ามอดุลัส



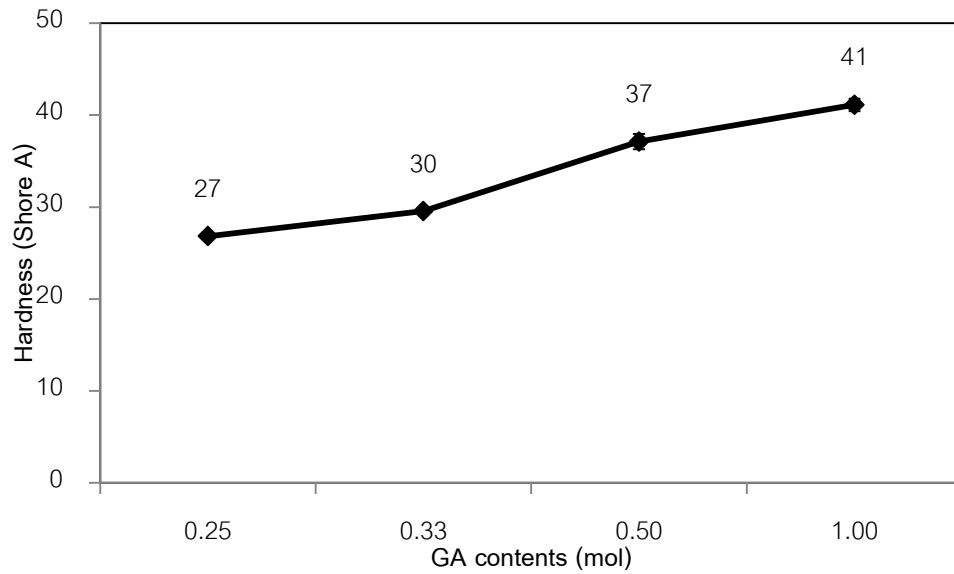
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่มีปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลต่าง ๆ

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.2 พบว่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100, 300 และ 500% ที่มีปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ 1 โมล ให้ค่าสูงที่สุดคือ 1.22 ± 0.05 , 1.43 ± 0.07 และ 1.87 ± 0.10 MPa

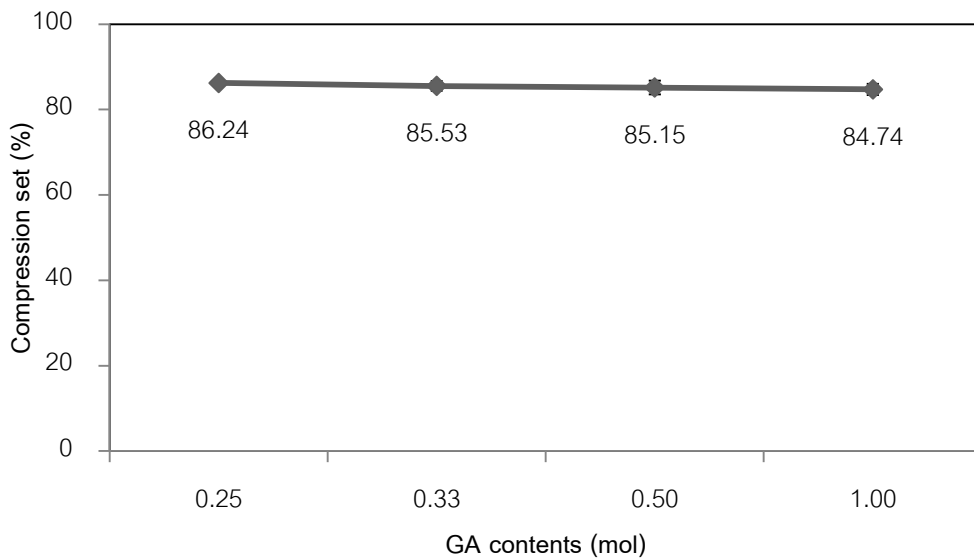
ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 เมื่อพิจารณาแล้วจะเห็นได้ว่าเมื่อจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น และความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดเมื่อปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียเท่ากับ 1:1 โมล (1.00 โมล) ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดเท่ากับ 7.78 ± 0.76 MPa และระยะยืด ณ จุดขาด ให้ระยะยืดสูงสุดเท่ากับ 888 ± 18 เมื่อพิจารณารูปกราฟความเค้น-ความเครียดแล้วพบว่าชิ้นงานที่ทุกตัวอย่างมีความเหนียว โดยปริมาณ กลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียเท่ากับ 1 โมล มีความเหนียวมากที่สุดดังแสดงในรูปที่ 4.3 ทั้งนี้เนื่องจากที่อัตราส่วนจำนวนโมล 1:1 กลูตารัลดีไฮด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดเป็น pentane-1,5-diylidenediamine (Curing agent) มีจำนวนมากที่สุด ซึ่งส่งผลให้สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ที่สูงขึ้น



รูปที่ 4.4 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.5 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อความแข็ง



รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

จากรูปที่ 4.4 พบว่าความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set) ที่ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมล 1.00 โมล มีความเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดเท่ากับ 9.50 ± 0.71 % อาจเนื่องมาจากมีปริมาณกลูตารัลดีไฮด์มากที่สุด ทำให้กลูตารัลดีไฮด์มีโอกาสในการทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดเป็นสารเชื่อมขวางได้มากที่สุด ยางจึงมีโอกาสในการเกิดการเชื่อมขวางได้สูง ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุด และผลที่ได้สอดคล้องกับผลการศึกษาคความ

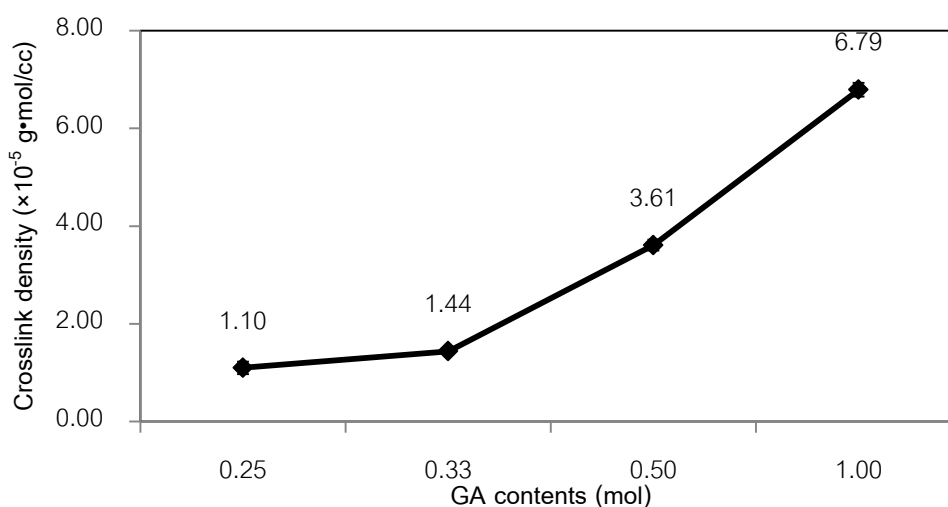
แข็งและสมบัติการคืนตัวหลังการกด ซึ่งพบว่าที่ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมล 1.00 โมลให้สมบัติที่ดีที่สุด คือ 41 Shore A และ 84.74 ± 1.30 % ดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ โดยความแข็งของยางมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มแอมโมเนียในระบบ แต่ผลของสมบัติการคืนตัวหลังการกดอัดในแต่ละตัวอย่างไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นในการพิจารณาสภาวะที่เหมาะสมจึงต้องอ้างอิงจากสมบัติอื่น ๆ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

4.1.1.3 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

ในการศึกษาผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง เพื่อศึกษาการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ของยางธรรมชาติ โดยแช่ตัวอย่างในสารละลายโทลูอีน เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จะได้ผลของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางแสดงผลดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.3 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

Property	0.25	0.33	0.50	1.00
Crosslink density ($\times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mol}/\text{cc}$)	1.10 ± 0.13	1.44 ± 0.06	3.61 ± 0.11	6.79 ± 0.14



รูปที่ 4.7 ผลของปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

จากรูปที่ 4.7 ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลเป็น 1.00 โมล มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงสุด เนื่องมาจากการเชื่อมขวางของพันธะคาร์บอนระหว่างสายโซ่ของยางมากขึ้นทำให้สารละลายเข้าไปสอดแทรกระหว่างสายโซ่ของยางธรรมชาติได้น้อยส่งผลให้เกิดการบวมพองของยางน้อยลง

ดังนั้นในการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์ในน้ำยางต่อจำนวนโมลของแอมโมเนียต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์สามารถสรุปได้ว่าที่อัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนีย 1:1 ให้สมบัติที่ดีที่สุด โดยผลเปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด และการคืนตัวหลังการกดไม่แตกต่างจากอัตราส่วนอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ แต่มีระยะเวลาในการคงตัวต่ำที่สุด ความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด มีค่าความคงตัวต่อแรงดึงต่ำที่สุด แข็งที่สุดและมีความต้านทานต่อสารละลายไม่มีขั้วดีที่สุด เนื่องจากมีปริมาณกลูตารัลดีไฮด์มากเกินไป โดยในการเตรียมสารละลายกลูตารัลดีไฮด์จะมีน้ำเป็นตัวกลาง การเติมกลูตารัลดีไฮด์มากขึ้นทำให้มีปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางน้อยลง ส่งผลให้ความหนืดต่ำลง ทำให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น ส่งผลให้กลูตารัลดีไฮด์มีโอกาสในการทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียเกิดเป็นสารเชื่อมขวางได้มากที่สุด ยางจึงมีโอกาสในการเกิดการเชื่อมขวางได้สูง ส่งผลให้สมบัติต่าง ๆ ดังที่กล่าวมาข้างต้นดีที่สุด

4.1.2 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์

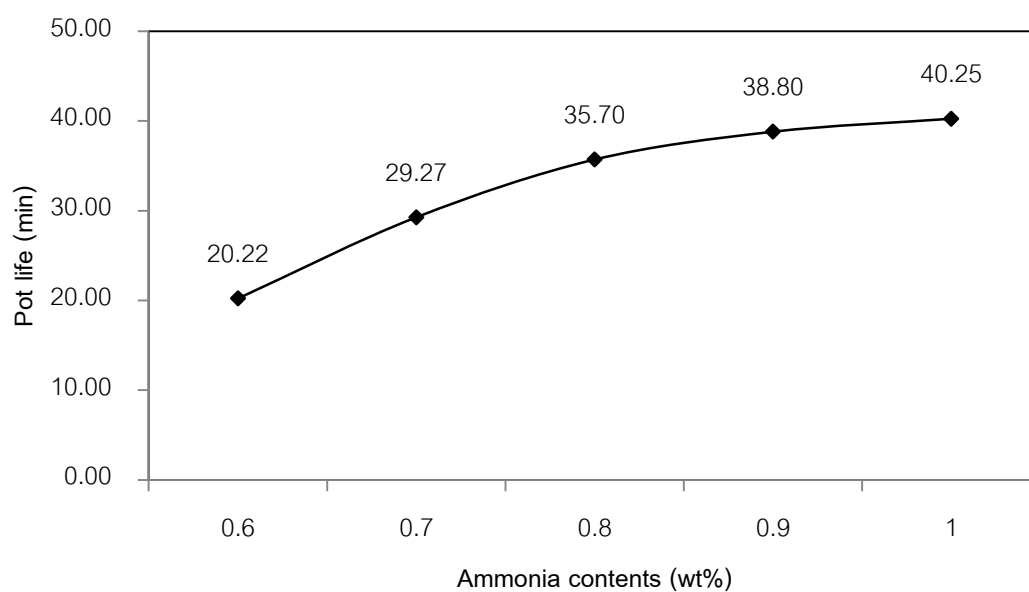
ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางมีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์ในระบบนี้โดยตรง เนื่องจากปริมาณของแอมโมเนียมีผลโดยตรงต่อการเกิดปฏิกิริยาอื่น (Ene reaction) ซึ่งปริมาณแอมโมเนียที่เหมาะสมทำให้ยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ได้สมบัติทางเคมีและกายภาพที่ดี โดยในการศึกษาผลของปริมาณแอมโมเนีย (NH_3) ในน้ำยางได้ทำการเตรียมน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูงที่ผ่านการทดสอบปริมาณแอมโมเนียที่ทราบปริมาณแอมโมเนียที่แน่นอน โดยทำการทดสอบดังแสดงในหัวข้อที่ 3.3.5.11 จากนั้นปรับปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเป็น 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0 % โดยน้ำหนัก ผสมกลูตารัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้น 12% โดยปริมาตร ซึ่งสัดส่วนจำนวนโมลระหว่าง $\text{GA}:\text{NH}_3$ ที่เหมาะสมเท่ากับ 1:1 จากที่ได้ศึกษามาแล้วจากหัวข้อที่ 4.1.1 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.1.2.1 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

ในการศึกษาระยะเวลาการคงตัวของยางที่แปรปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเป็นร้อยละ 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.8

ตารางที่ 4.4 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

Property	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Pot life (min)	20.22	29.27	35.70	38.80	40.25



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

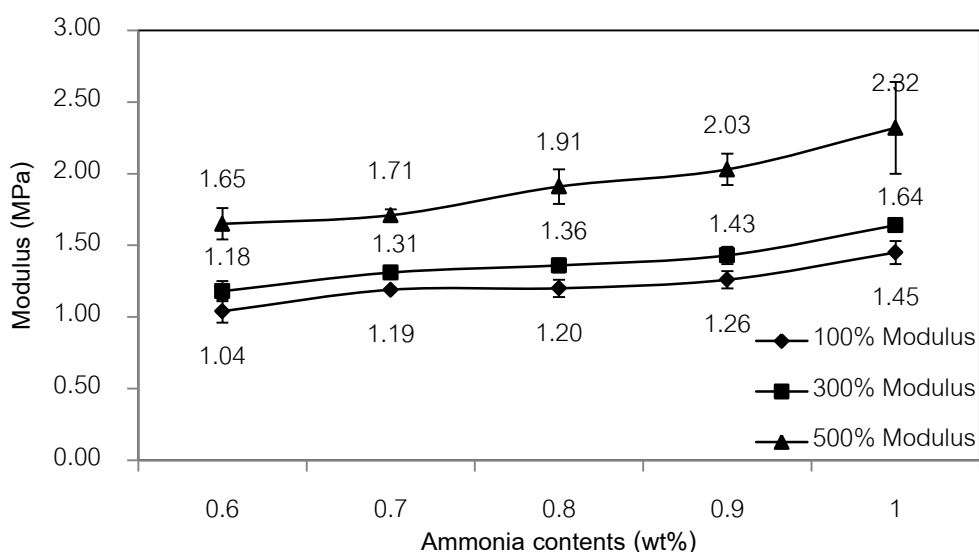
จากรูปที่ 4.8 พบว่าที่ปริมาณแอมโมเนียน้อยที่สุดคือ 0.6 % โดยน้ำหนัก ใช้ระยะเวลาการคงตัวของยางน้อยที่สุดคือ 20.22 วินาที และระยะเวลาการคงตัวของยางมีแนวโน้มสูงขึ้นตามลำดับเมื่อเพิ่มปริมาณของแอมโมเนีย เนื่องจากแอมโมเนียที่เหลือจากปฏิกิริยาทำหน้าที่รักษาเสถียรภาพให้กับน้ำยาง ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณของแอมโมเนียจึงส่งผลให้ระยะเวลาการคงตัวของยางเพิ่มขึ้นตามไปด้วย

4.1.2.2 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกล

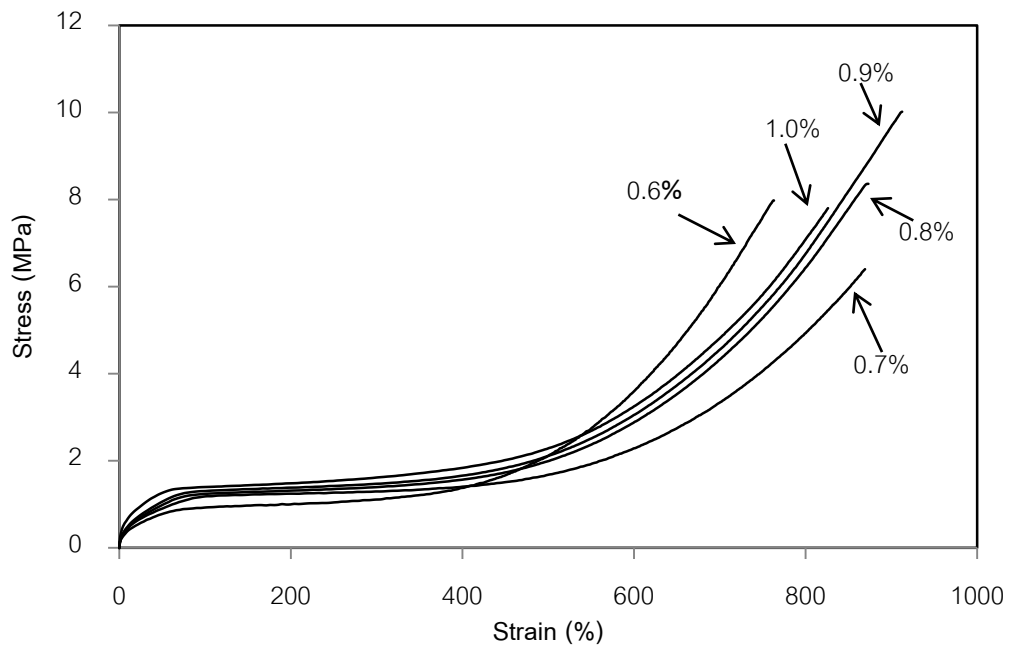
นอกจากปริมาณของแอมโมเนียจะมีผลต่อเวลาในการเกิดเจลแล้วยังมีผลต่อสมบัติเชิงกลด้วย เนื่องจากปริมาณของแอมโมเนียที่เหมาะสมจะเข้าไปทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางพอดีกับปริมาณของกลูตาไรลดีไฮด์ ซึ่งผลจากการทดสอบสมบัติเชิงกลได้แก่ ค่ามอดุลัสที่ 100%, 300% และ 500% ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง และการคืนตัวหลังการกด แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อสมบัติเชิงกล

Properties	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
100% modulus (MPa)	1.04±0.08	1.19±0.01	1.20±0.06	1.26±0.06	1.45±0.08
300% modulus (MPa)	1.18±0.07	1.31±0.02	1.36±0.05	1.43±0.06	1.64±0.04
500% modulus (MPa)	1.65±0.11	1.71±0.04	1.91±0.12	2.03±0.11	2.32±0.32
Tensile strength (MPa)	7.93±0.91	6.83±0.60	8.77±0.58	9.59±0.60	7.58±0.32
Elongation at break (%)	896±88	874±6	900±38	908±6	819±11
Tension set (%)	11.00±0.00	12.33±0.58	11.67±0.58	10.33±0.58	12.67±0.58
Hardness (Shore A)	42	49	51	52	54
Compression set (%)	82.88±1.13	82.04±0.42	82.46±0.13	82.70±2.76	87.21±1.82

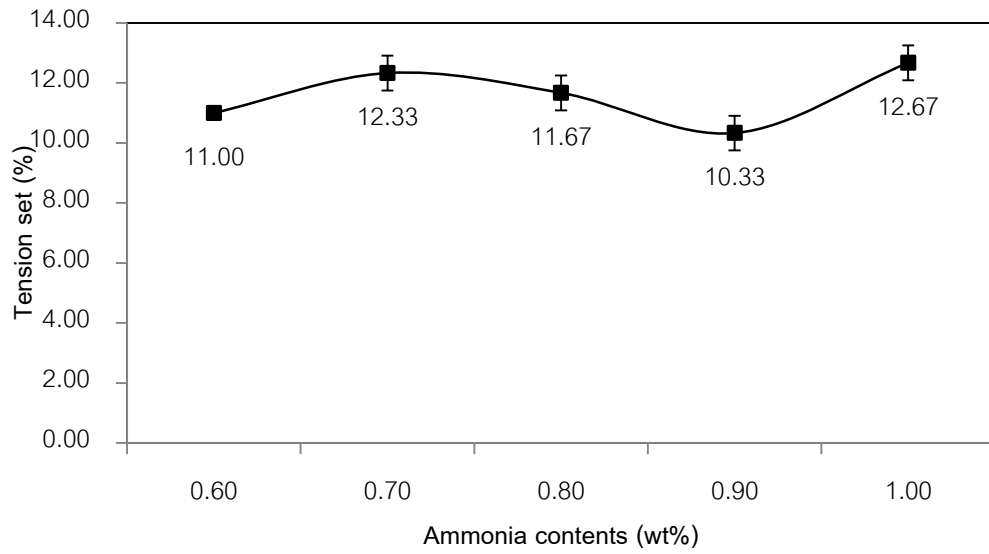


รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อมอดุลัส

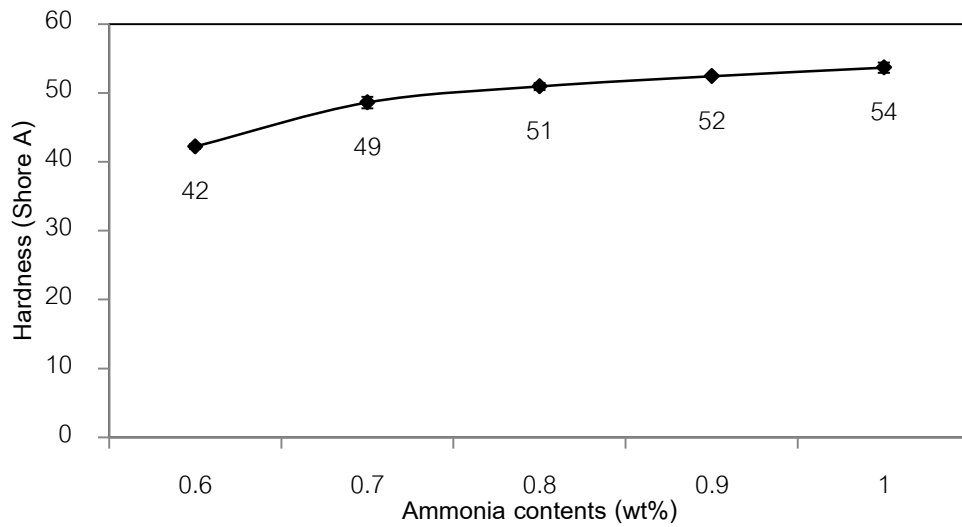


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่ปริมาณของแอมโมเนียต่างๆ

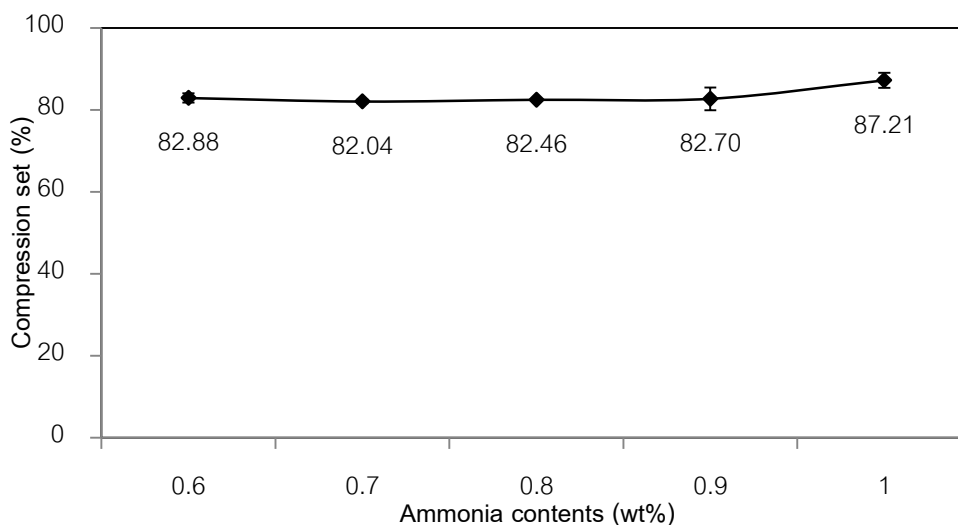
จากรูปที่ 4.9 พบว่าค่ามอดุลัสของยางวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่มีการปรับปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 1.0% โดยน้ำหนักที่ค่ามอดุลัสที่ 100%, 300% และ 500% สูงที่สุดคือ 1.45 ± 0.08 , 1.64 ± 0.04 และ 2.32 ± 0.32 MPa ตามลำดับ และมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อมีปริมาณของแอมโมเนียลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง พบว่าปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุดคือ 9.59 ± 0.60 MPa แต่เมื่อทดสอบระยะยืด ณ จุดขาด พบว่าค่าที่ได้ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ สอดคล้องกับความเค้น-ความเครียดในรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างชิ้นงานมีความเหนียวใกล้เคียงกัน แต่ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก มีความเหนียวและมีความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าเนื่องจากเมื่อปริมาณของแอมโมเนียเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยากับกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมากขึ้น ทำให้สมบัติเชิงกลสูงขึ้น



รูปที่ 4.11 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความแข็ง



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

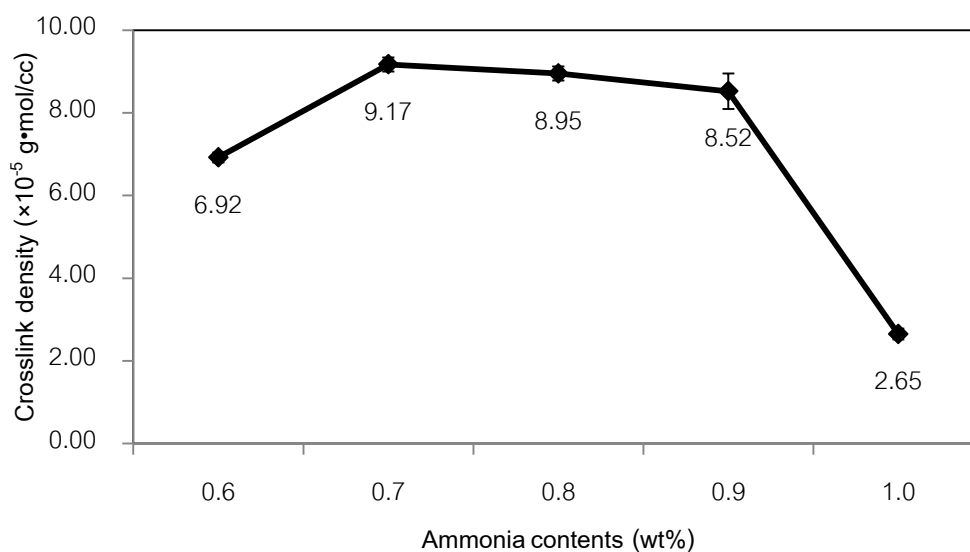
การทดสอบความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set) ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตาไรลดีไฮด์ที่แปรปริมาณของแอมโมเนียเป็น 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0% โดยน้ำหนัก พบว่าที่ปริมาณแอมโมเนียเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก มีการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุดหรือกล่าวได้ว่ามีการเสียรูปร่างของชิ้นงานน้อยที่สุดเท่ากับ $10.33 \pm 0.58\%$ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 และในการทดสอบความแข็ง (Hardness) ของชิ้นงานยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตาไรลดีไฮด์ที่แปรปริมาณแอมโมเนียพบว่าเมื่อปริมาณของแอมโมเนียในน้ำยางเพิ่มขึ้น ทำให้ความแข็งของยางเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยปริมาณแอมโมเนียเป็น 0.6% โดยน้ำหนัก มีความแข็งต่ำที่สุดเท่ากับ 42 shore A และที่ 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0% โดยน้ำหนัก มีความแข็งเพิ่มขึ้นเป็น 42, 49, 51, 52 และ 54 Shore A ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และในการศึกษาการคืนตัวหลังการกดอัด พบว่าที่ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 0.6, 0.7, 0.8 และ 0.9% โดยน้ำหนัก มีค่าการคืนตัวไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเท่ากับ 82.88 ± 1.13 , 82.04 ± 0.42 , 82.46 ± 0.13 และ $82.70 \pm 2.76\%$ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณแอมโมเนียในระบบเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดสารเชื่อมขวางมากขึ้น อย่างไรก็ตามชนิดของพันธะเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นจากระบบเดียวกัน อาจไม่ส่งผลต่อความต้านทานต่อการคืนตัวหลังการกดอัด ส่งผลให้ค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน

4.1.2.3 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

ผลของปริมาณแอมโมเนีย (NH_3) ในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางได้ทำการทดสอบโดยการให้ขึ้นตัวอย่างเกิดการบวมพองในโทลูอีน เพื่อศึกษาความต้านทานต่อสารละลายไม่มีขั้วของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตาไรลดีไฮด์ที่แปรปริมาณของแอมโมเนียเป็น 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.14

ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

Property	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
Crosslink density ($\times 10^{-5}$ g \cdot mol/cc)	6.92 \pm 0.12	9.17 \pm 0.17	8.95 \pm 0.17	8.52 \pm 0.43	2.65 \pm 0.13



รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

ผลจากการศึกษาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางดังแสดงในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.6 พบว่าปริมาณแอมโมเนีย 0.7, 0.8 และ 0.9% โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางใกล้เคียงกันคือ $9.17 \pm 0.17 \times 10^{-5}$, $8.95 \pm 0.17 \times 10^{-5}$ และ $8.52 \pm 0.43 \times 10^{-5}$ g \cdot mol/cc แต่ในปริมาณแอมโมเนีย 1.0% โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางต่ำ

ที่สุดเท่ากับ $2.65 \pm 0.13 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mol}/\text{cc}$ ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองเรื่องความต้านทานต่อแรงดึง

ดังนั้นในการศึกษาผลของปริมาณแอมโมเนีย (NH_3) ในน้ำยางต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์พบว่าที่ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 0.9 % ให้สมบัติของยางโดยรวมดีที่สุด แม้ว่าระยะเวลาการคงตัวของยางจะสูง เนื่องจากปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางพยายามคงสภาพน้ำยางให้เป็นของเหลวและเปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด และการคืนตัวหลังการกด ไม่แตกต่างกับปริมาณแอมโมเนียอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ แต่ก็มีมีความต้านทานต่อแรงดึงและความคงตัวเนื่องจากแรงดึงที่โดดเด่นกว่าที่แอมโมเนียปริมาณอื่น ๆ

4.1.3. ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

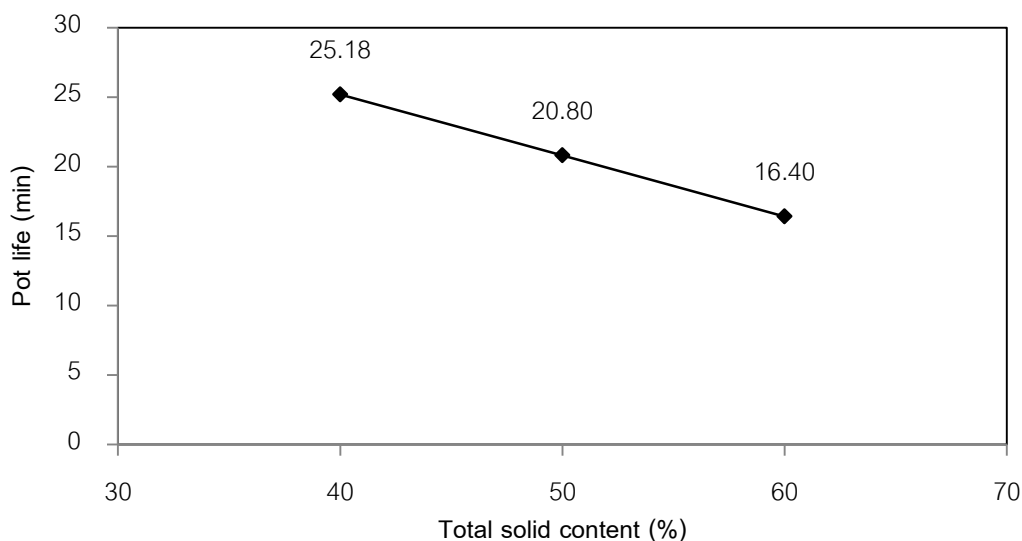
ในการประยุกต์ใช้กระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยการใช้กัลตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเชื่อมขวางกับยางที่ดัดแปรโมเลกุลซึ่งมีปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นน้อยกว่าน้ำยางชั้นอาจทำให้ชิ้นงานแตกและไม่สามารถขึ้นรูปได้ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นได้แก่ 40, 50 และ 60% โดยน้ำหนัก ต่อสมบัติต่าง ๆ เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางเคมีของยางวัลคาไนซ์ ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองโดยใช้น้ำยางแอมโมเนียสูงที่ทราบปริมาณแอมโมเนียที่แน่นอน 30 มิลลิลิตร แปรปริมาณของแข็งในยางเริ่มต้นเป็น 40, 50 และ 60% โดยน้ำหนัก ใช้ปริมาณของกัลตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลของกัลตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียในสภาวะที่เหมาะสมเท่ากับ 1:1 ที่ได้จากการศึกษาสภาวะจากหัวข้อที่ 4.1.1 ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางที่เหมาะสมเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก ที่ได้จากการศึกษาสภาวะในหัวข้อที่ 4.1.2 ปริมาณ กัลตารัลดีไฮด์เป็น 12% โดยปริมาตร จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.1.3.1 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

ในการศึกษาระยะเวลาการคงตัวของยางที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเป็นร้อยละ 40, 50 และ 60 โดยน้ำหนัก ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.15

ตารางที่ 4.7 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

Property	40	50	60
Pot life (min)	25.18	20.80	16.40



รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง

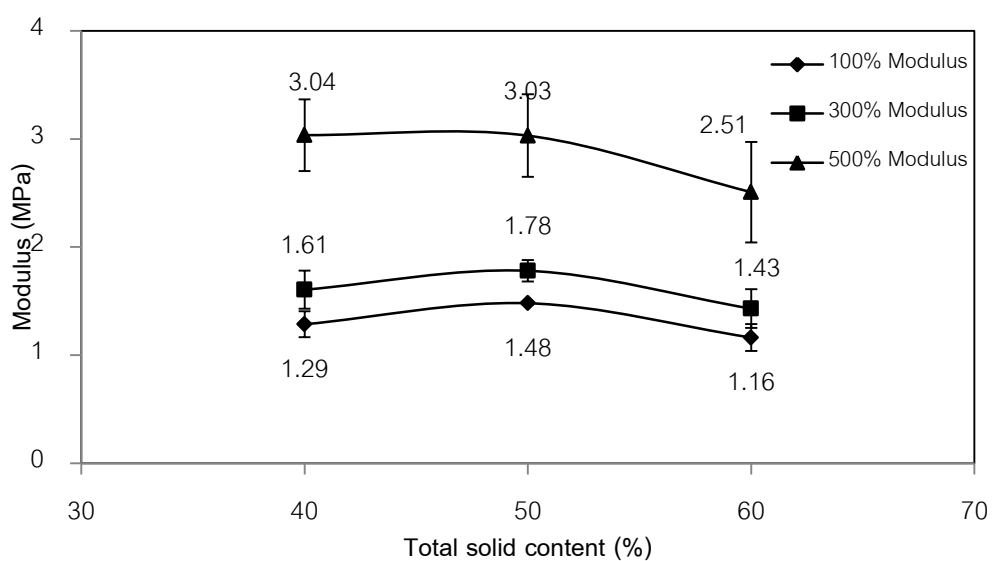
จากรูปที่ 4.15 พบว่าปริมาณของของแข็งทั้งหมดในน้ำยางมีผลต่อระยะเวลาการคงตัวของยาง เนื่องจากเมื่อปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นลดลงเนื่องจากมีน้ำอยู่ในน้ำยางมากขึ้นและปริมาณเนื้อยางที่น้อยลงจึงส่งผลทำให้การคงตัวของยางเกิดได้ช้าลง ดังนั้นยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 40% โดยน้ำหนักจึงใช้เวลาในการเกิดเจลนานที่สุด และปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้น 60% โดยน้ำหนักใช้เวลาในการเกิดเจลต่ำที่สุด

4.1.3.2 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อสมบัติเชิงกล

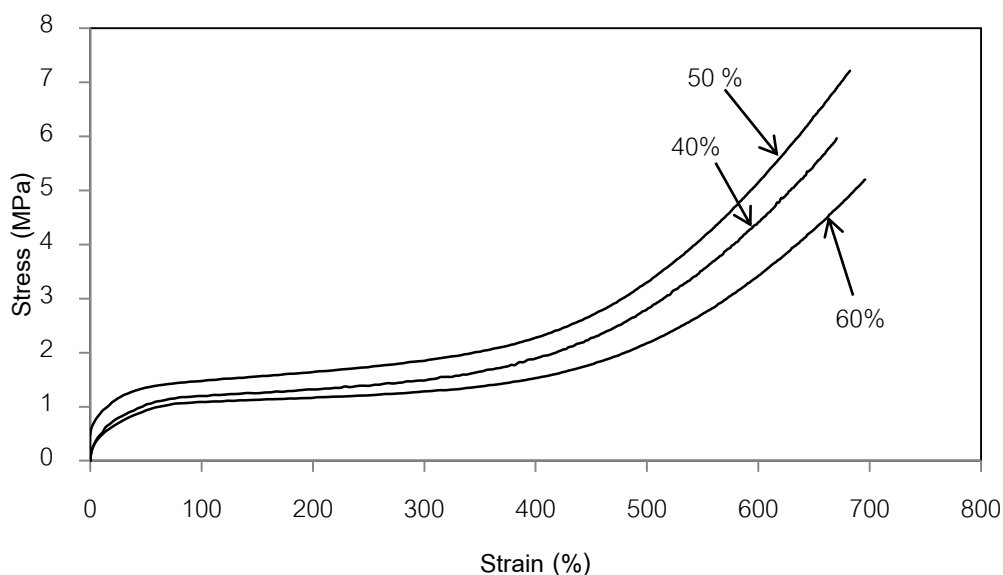
ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อสมบัติเชิงกลได้แก่ ค่ามอดุลัสที่ 100, 300 และ 500% สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง และการยุบตัวเนื่องจากการกด ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อสมบัติเชิงกล

Properties	40	50	60
100% modulus (MPa)	1.29±0.12	1.48±0.01	1.16±0.12
300% modulus (MPa)	1.61±0.18	1.78±0.10	1.43±0.18
500% modulus (MPa)	3.04±0.33	3.03±0.38	2.51±0.47
Tensile strength (MPa)	5.57±0.56	6.61±0.86	5.23±0.45
Elongation at break (%)	639±44	690±22	670±31
Tension set (%)	14.83±0.76	13.33±0.29	14.17±0.29
Hardness (Shore A)	47	53	56
Compression set (%)	77.52±0.05	77.18±1.62	75.03±1.16



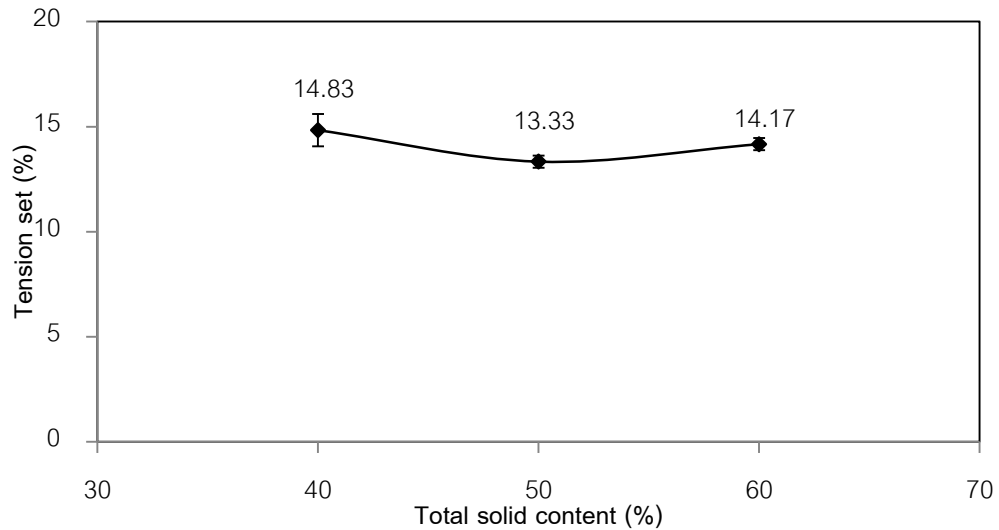
รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อค่ามอดุลัส



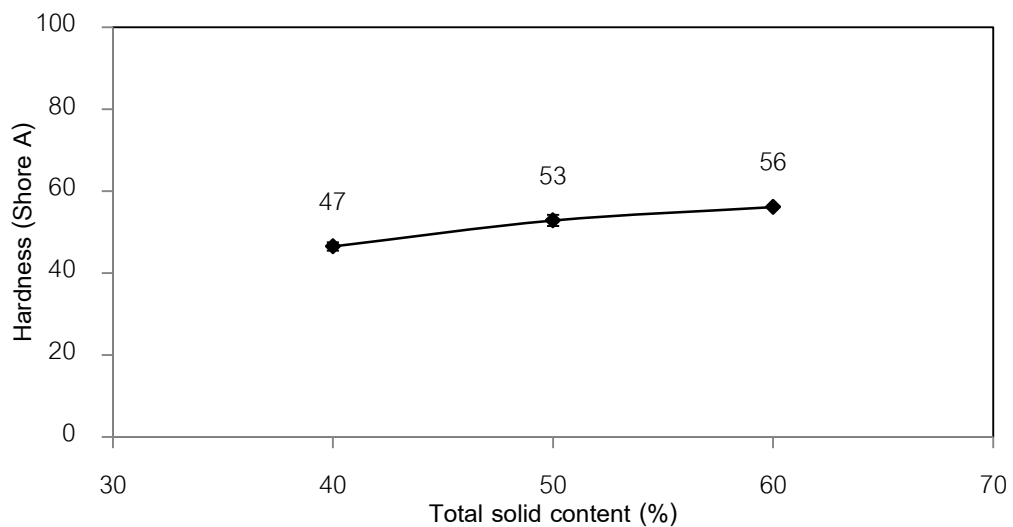
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่าง ๆ

จากผลการทดสอบ พบว่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100, 300 และ 500% ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณของแข็งในน้ำยางเริ่มต้น 50% โดยน้ำหนัก ใช้แรงในการทำให้ชิ้นงานเสียรูปที่ระยะยืด 100%, 300% และ 500% สูงที่สุด แต่ที่ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 60% ที่มีมอดุลัสระยะยืด 100, 300 และ 500% มีค่าต่ำสุด เท่ากับ 1.16 ± 0.12 , 1.43 ± 0.18 และ 2.51 ± 0.47 MPa ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 50% มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดเท่ากับ 6.61 ± 0.86 MPa และที่ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้น 40 และ 60% มีความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 5.57 ± 0.56 และ 5.23 ± 0.45 MPa ตามลำดับ เห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 60% ทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงต่ำลงอาจเนื่องมาจาก ปริมาณสารเชื่อมขวาง (pentane-1,5-diilydenediamone) มีจำกัด ในขณะที่ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเท่ากับเริ่มต้น 60% มีเนื้อยางมากที่สุด จึงทำให้สารเชื่อมขวางไม่เพียงพอต่อการเชื่อมขวางกับโมเลกุลของยางทั้งหมด แต่เปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในยางเริ่มต้น 50% และ 60% มีระยะยืด ณ จุดขาดใกล้เคียงกันคือ $689 \pm 9\%$ และ $670 \pm 31\%$ ตามลำดับ ยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมดในยางเริ่มต้น 40% ยืดได้น้อยที่สุดคือ $639 \pm 44\%$ เมื่อพิจารณาจากกราฟความเค้น-ความเครียดดังรูปที่ 4.17 จะเห็นได้ว่ายางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณของแข็งในน้ำยางเริ่มต้นเป็น 40, 50 และ 60% มีความเหนียวแต่ที่ปริมาณของแข็ง

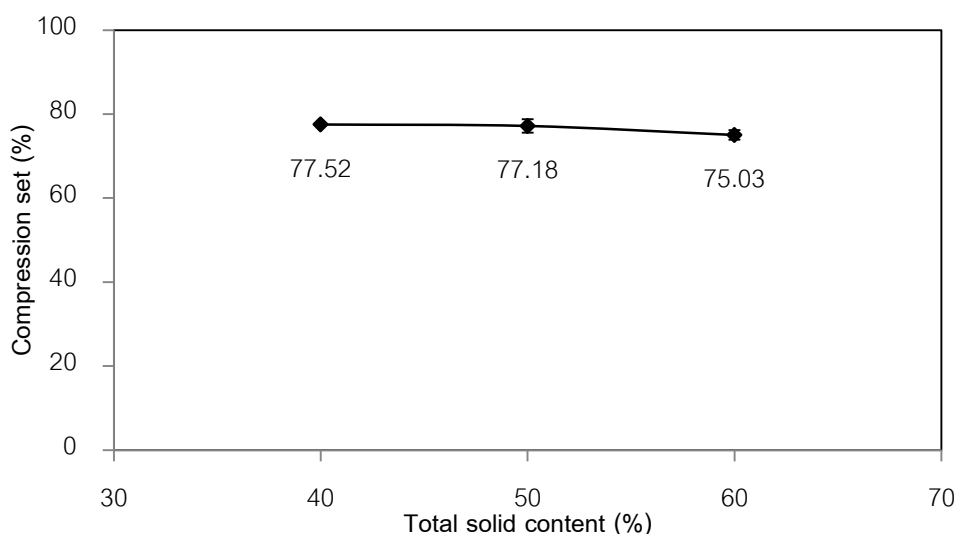
ทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 40% มีระยะยืด ณ จุดขาดน้อยที่สุด เนื่องจากปริมาณเนื้อยางที่น้อยลงส่งผลให้โอกาสเกิดปฏิกิริยาได้ยากมากขึ้น เป็นผลให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางต่ำลงส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่ำ



รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.19 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อความแข็ง



รูปที่ 4.20 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

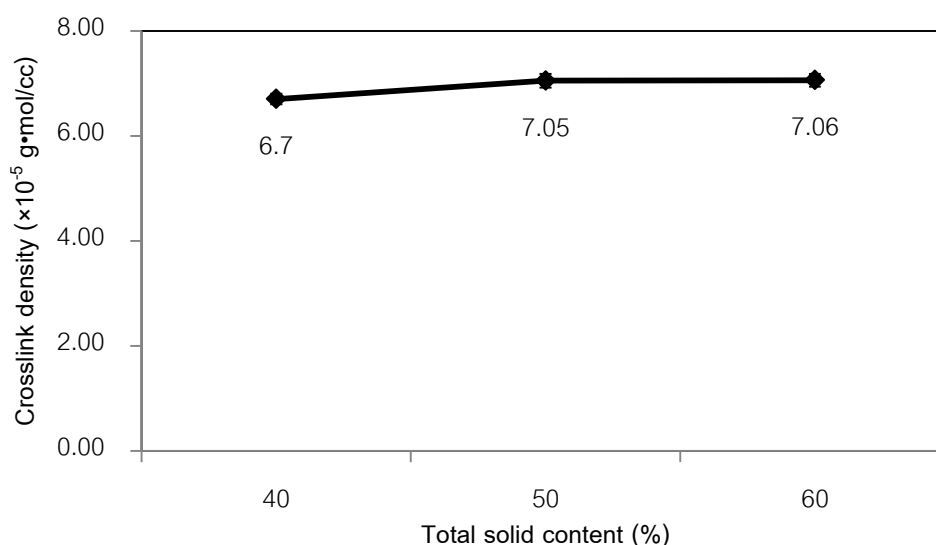
ในการศึกษาสมบัติการคงตัวของเนื้อจากแรงดึงเมื่อแปรปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเป็น 40, 50 และ 60% โดยน้ำหนัก มีค่าคงตัวของเนื้อจากแรงดึงเป็น 14.83 ± 0.76 , 13.33 ± 0.29 และ $14.17 \pm 0.29\%$ ตามลำดับ โดยที่ความคงตัวของเนื้อจากแรงดึงไม่ได้แตกต่างกันมากนัก ดังแสดงในรูปที่ 4.18 เมื่อพิจารณาความแข็งของยางวัลคาไนซ์ด้วยระบบแอลดีไฮด์ พบว่าเมื่อปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความแข็งของยางเพิ่มขึ้นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 4.19 กล่าวคือเมื่อปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 60% โดยน้ำหนัก จะได้ยางวัลคาไนซ์ที่มีความแข็งสูงที่สุดเท่ากับ 56.11 ± 0.19 Shore A และมีการคืนตัวหลังการกดอัดดีที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ $75.03 \pm 1.16\%$ แสดงดังรูปที่ 4.20 ซึ่งสอดคล้องกับความสัมพันธ์กันระหว่างปริมาณที่จำกัดของสารเชื่อมขวางกับเนื้อยาง

4.1.3.3 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

ในการศึกษาผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง แสดงผลดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.21

ตารางที่ 4.9 ผลของปริมาณของแข็งในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

Property	40	50	60
Crosslink density ($\times 10^{-5}$ g•mol/cc)	6.70 \pm 0.10	7.05 \pm 0.13	7.06 \pm 0.12



รูปที่ 4.21 ผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

จากรูปที่ 4.21 พบว่ายางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณของแข็งในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 40% มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยที่สุด เนื่องจากมีปริมาณของเนื้อยางน้อยที่สุด ส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางได้น้อยกว่า แต่ที่ปริมาณของแข็งในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 50 และ 60% พบว่ามีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากมีปริมาณของสารเชื่อมขวางที่เท่ากัน จึงสามารถเกิดการเชื่อมขวางกับยางธรรมชาติได้ใกล้เคียงกัน เมื่อมีเนื้อยางเพิ่มขึ้นก็ไม่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้เพิ่มขึ้นเนื่องจากสารเชื่อมขวางมีจำกัด

จากการศึกษาผลของปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเริ่มต้น 40, 50 และ 60% โดยน้ำหนัก สรุปได้ว่าปริมาณของแข็งในยางเริ่มต้นที่เหมาะสมคือ 50% โดยน้ำหนัก เนื่องจากให้ผลของความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และความทนทานต่อแรงดึงที่ดี และสมบัติอื่น ๆ เช่น การคืนตัวหลังการกด ความแข็ง ความทนทานต่อการบวมตัวต่อสารละลายไม่มีขั้ว ผลที่ได้ไม่แตกต่างจากปริมาณอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญ แต่ผลจากระยะเวลาในการคงตัวของยางแสดงให้เห็นถึงความเร็วในการแปรรูปไม่ช้าหรือเร็วจนเกินไป

4.1.4. ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์เป็นอีกตัวแปรที่ต้องควบคุม เนื่องจากส่งผลต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพของยางที่ต้องการ และเนื่องจากจุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้คือการวัลคาไนซ์ด้วยระบบแอลดีไฮด์ที่ยางสามารถคงรูปได้ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นจึงต้องทำการแปรอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ยางเพื่อให้ได้อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ชิ้นงานยางวัลคาไนซ์ให้สมบัติที่ดีที่สุด งานวิจัยนี้ได้สนใจศึกษาโดยใช้น้ำยางแอมโมเนียสูงที่ทราบปริมาณแอมโมเนียที่แน่นอนแล้ว 30 มิลลิลิตร มีปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางที่เหมาะสมเท่ากับ 50% โดยน้ำหนัก ที่ศึกษามาแล้วจากหัวข้อ 4.1.3 ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียในสภาวะที่เหมาะสมเท่ากับ 1:1 ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์เท่ากับ 12% โดยปริมาตร จากการศึกษาในหัวข้อ 4.1.1 ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางที่เหมาะสมเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก ซึ่งศึกษามาแล้วจากหัวข้อ 4.1.2 จากนั้นแปรอุณหภูมิในการอบที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 29 องศาเซลเซียส), 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

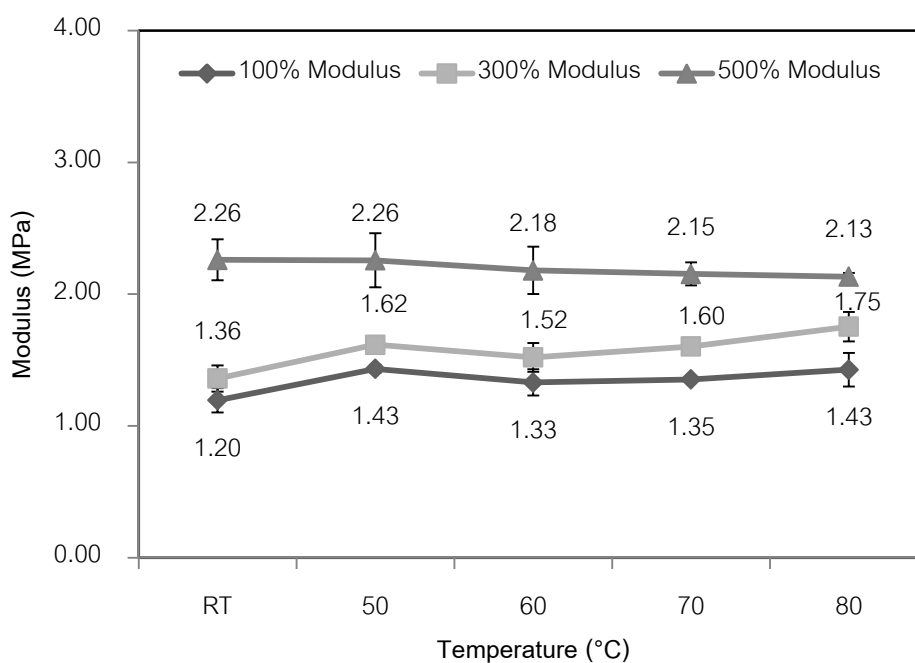
4.1.4.1 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติเชิงกล

ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติเชิงกล ได้แก่ ค่ามอดุลัสที่ 100, 300 และ 500% สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง และการคืนตัวหลังการกดอัด ดังแสดงในตารางที่ 4.10

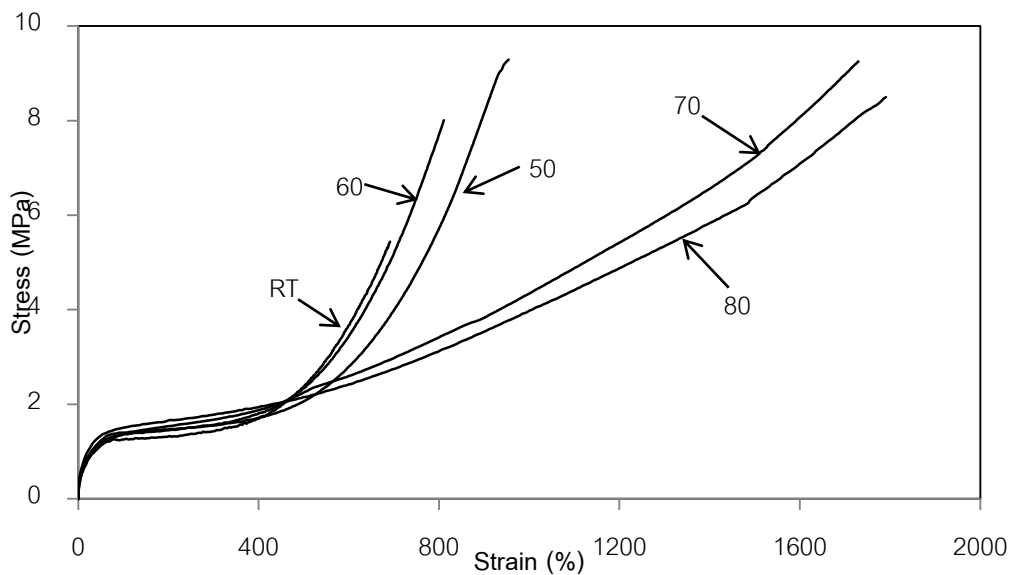
ตารางที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิในการวัดค่าโมดูลัสของวัสดุแข็ง

Properties	RT*	50	60	70	80
100% modulus (MPa)	1.20±0.09	1.43±0.03	1.33±0.10	1.35±0.02	1.37±0.12
300% modulus (MPa)	1.36±0.10	1.62±0.06	1.52±0.11	1.64±0.07	1.69±0.08
500% modulus (MPa)	2.26±0.16	2.26±0.21	2.18±0.18	2.25±0.22	2.11±0.01
Tensile strength (MPa)	5.32±0.18	8.76±0.66	8.18±0.37	9.12±0.25	8.91±0.59
Elongation at break (%)	696±7	984±91	843±33	1709±153	1878±25
Tension set (%)	12.83±0.29	11.33±0.58	14.00±1.00	18.00±1.00	16.00±0.87
Hardness (Shore A)	54	56	59	57	53
Compression set (%)	85.06±2.98	79.61±3.17	79.07±1.05	78.91±0.05	78.02±0.44

*RT = อุณหภูมิห้อง (Room temperature)

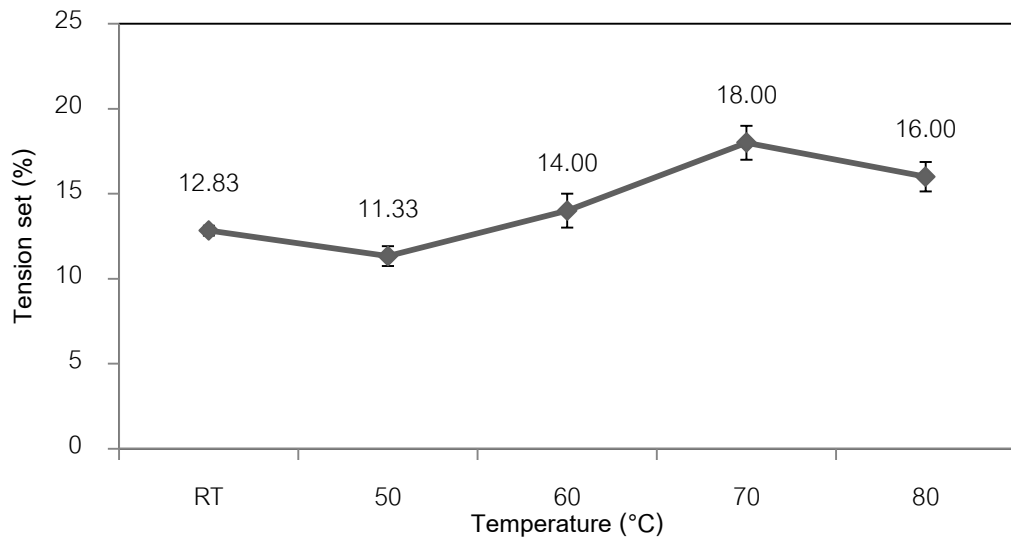


รูปที่ 4.22 ผลของอุณหภูมิในการวัดค่าโมดูลัสของวัสดุแข็ง

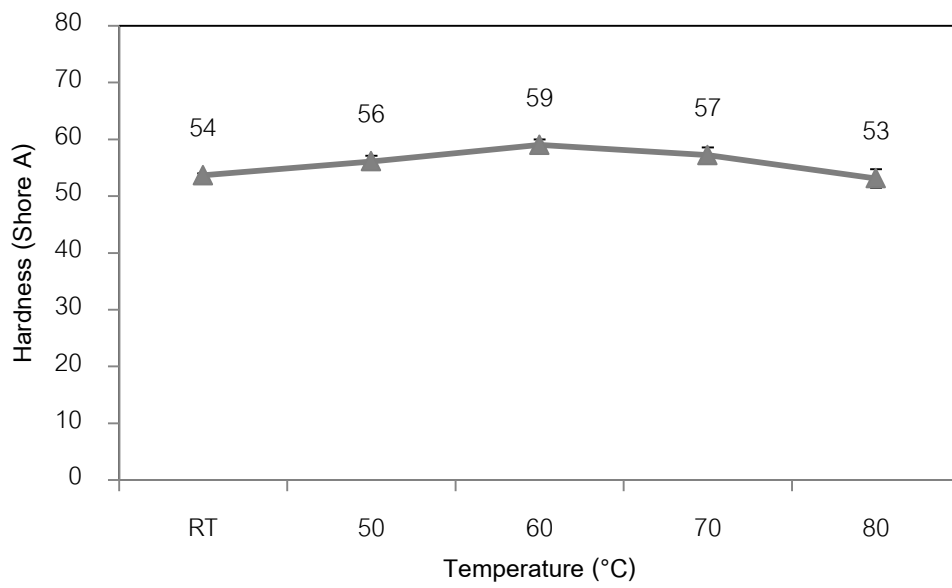


รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตาไรล-ดีไฮด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

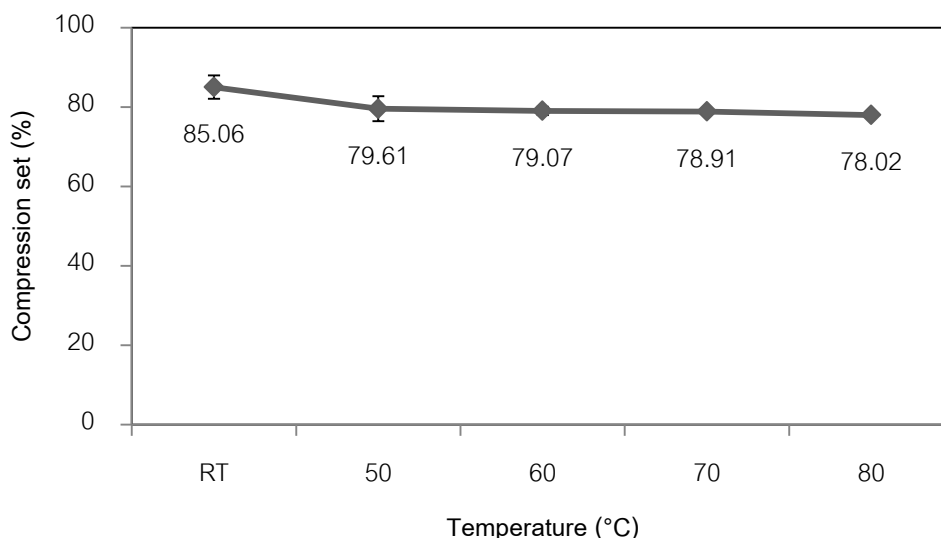
ผลการทดสอบพบว่าที่มอดุลัสระยะยืด 100, 300 และ 500% ของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ, 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส ใช้แรงในการดึงใกล้เคียงกัน แสดงดังรูปที่ 4.22 และเมื่อพิจารณาผลของความต้านทานต่อแรงดึง พบว่ายางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส มีความต้านทานต่อแรงดึงมากที่สุดเท่ากับ 9.12 ± 0.25 MPa และยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำมีความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุด เท่ากับ 5.32 ± 0.18 MPa ส่วนยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50, 60 และ 80 องศาเซลเซียส มีความต้านทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกันคือ 8.76 ± 0.66 , 8.18 ± 0.37 และ 8.91 ± 0.59 MPa ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อยางวัลคาไนซ์โดยใช้อุณหภูมิต่าง ๆ เหมาะสมความต้านทานต่อแรงดึงก็ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ที่อุณหภูมิต่ำมีความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุด เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำยางไม่สามารถเกิดการวัลคาไนซ์ได้สมบูรณ์ จึงส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่ำที่สุดและเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานต่อแรงดึงก็สูงขึ้น ซึ่งอธิบายได้จากสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์แปรผันตรงกับอุณหภูมิ และเมื่อพิจารณาระยะยืด ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการ์วัลคาไนซ์ให้สูงขึ้น ยางวัลคาไนซ์จะมีระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น ซึ่งยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 80 °C มีระยะยืด ณ จุดขาดสูงที่สุดเท่ากับ $1878 \pm 25\%$ สอดคล้องกับกราฟความเค้น-ความเครียดจากรูปที่ 4.23 คือเมื่อวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำ ยางที่ได้จะมีความเหนียวมากขึ้น เนื่องจากผลอัตราการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ที่แปรผันตรงกับอุณหภูมิ



รูปที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.25 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความแข็ง



รูปที่ 4.26 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

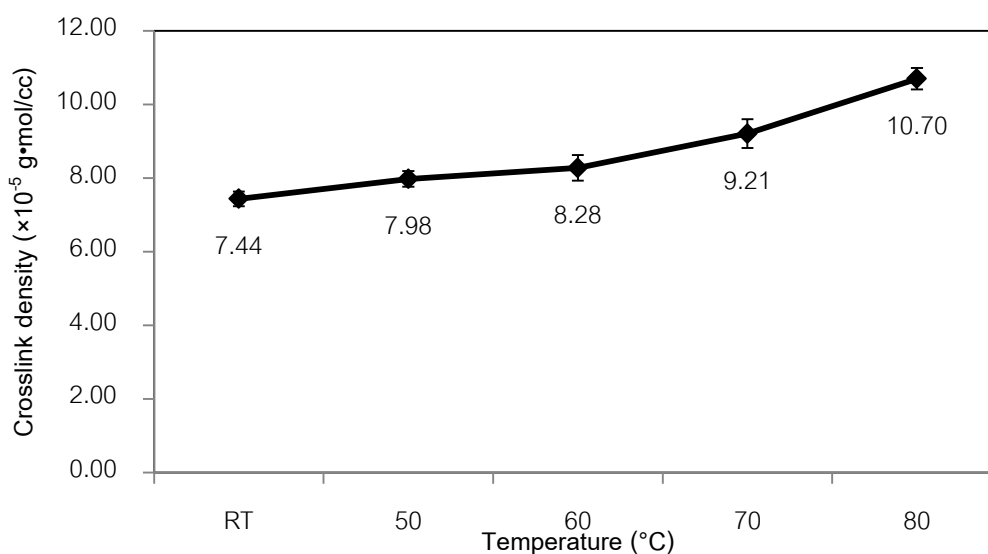
การศึกษาสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึงที่ศึกษาความยาวที่เปลี่ยนแปลงไปของตัวอย่างเมื่อทำการดึงค้างไว้เพื่อให้ชิ้นงานเกิดการเสียรูป ซึ่งจากการแปรอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ยังเป็นอุณหภูมิห้อง, 50, 60, 70 และ 80°C พบว่าอุณหภูมิ 50°C ยางมีความเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากแรงดึงต่ำที่สุดคือ $11.33 \pm 0.58\%$ ดังรูปที่ 4.24 กล่าวคือมีความคงตัวเนื่องจากแรงดึงมากที่สุด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ยางก็จะเกิดการเสียรูปเนื่องจากแรงดึงมากขึ้น และเมื่อพิจารณาความแข็งของยางวัลคาไนซ์ พบว่าเมื่อวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 60°C ยางที่ได้มีความแข็งมากที่สุดเท่ากับ 59 Shore A จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ สูงกว่า 70°C ยางสมบัติของความคงตัวเนื่องจากแรงดึงและความแข็งต่ำลง เนื่องจากเป็นอุณหภูมิจุดอ่อนตัว (softening point) (Frihart, 1994) ของสารเชื่อมขวาง (pentane-1,5-diylienediamine) จึงส่งผลให้สมบัติเชิงกลของยางลดต่ำลงดังแสดงในรูปที่ 4.25 และการคืนตัวหลังการกดพบว่ายางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50°C ขึ้นไป การคืนตัวหลังการกดอัดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงดังรูปที่ 4.26

4.1.4.2 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

ในการศึกษาการแปรอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิห้อง (ประมาณ 29 องศาเซลเซียส), 50, 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียสต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางแสดงดังตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.27

ตารางที่ 4.11 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

Property	RT	50	60	70	80
Crosslink density ($\times 10^{-5}$ g \cdot mol/cc)	7.44 \pm 0.20	7.98 \pm 0.21	8.28 \pm 0.35	9.21 \pm 0.39	10.70 \pm 0.29



รูปที่ 4.27 ผลของอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

จากรูปที่ 4.27 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ส่งผลให้สมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์เพิ่มสูงขึ้น แต่ไม่ได้เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับผลของความต้านทานต่อแรงดึง

จากการศึกษาผลของการแปรอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์ สามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 50°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการวัลคา-

ไนซ์ เนื่องจากให้สมบัติต่าง ๆ ที่เหมาะสมและตรงตามวัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยคือการวัลคาไนซ์โดยใช้อุณหภูมิที่ต่ำ แม้สมบัติอื่น ๆ จะใกล้เคียงกับยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่างอื่นไม่มากนัก แต่มีความทนทานต่อแรงดึงมากที่สุด

4.2 ผลของการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ และสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 ทำให้ทราบสถานะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งทำให้สมบัติโดยรวมของยางวัลคาไนซ์ดีที่สุด จึงได้นำมาใช้ในยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุล โดยในหัวข้อนี้ได้ศึกษายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยศึกษาอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 95/5, 90/10 และ 80/20 โดยน้ำหนัก ซึ่งได้สังเคราะห์ตามวิธีการในหัวข้อ 3.3.2 จากนั้นนำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ผ่านการวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่ได้มาศึกษาเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท สมบัติเชิงกล และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

4.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

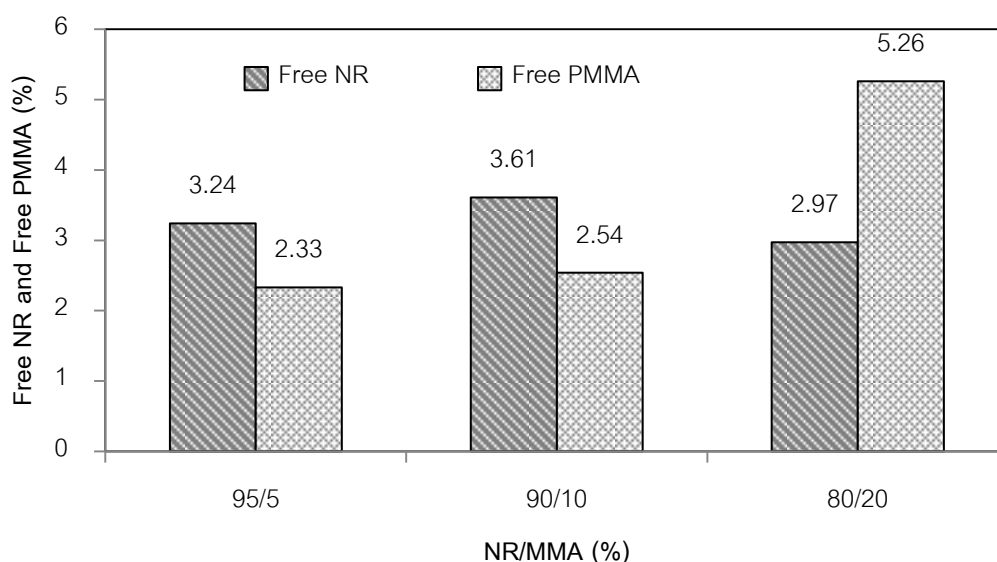
หลังจากที่สังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) ที่แตกต่างกันแล้วนำไปสกัดยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ตามวิธีการสกัดในหัวข้อที่ 3.3.2 แล้วทำการคำนวณหาร้อยละของยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จากนั้นนำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมาวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4.2.1.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซชันของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิ-เมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

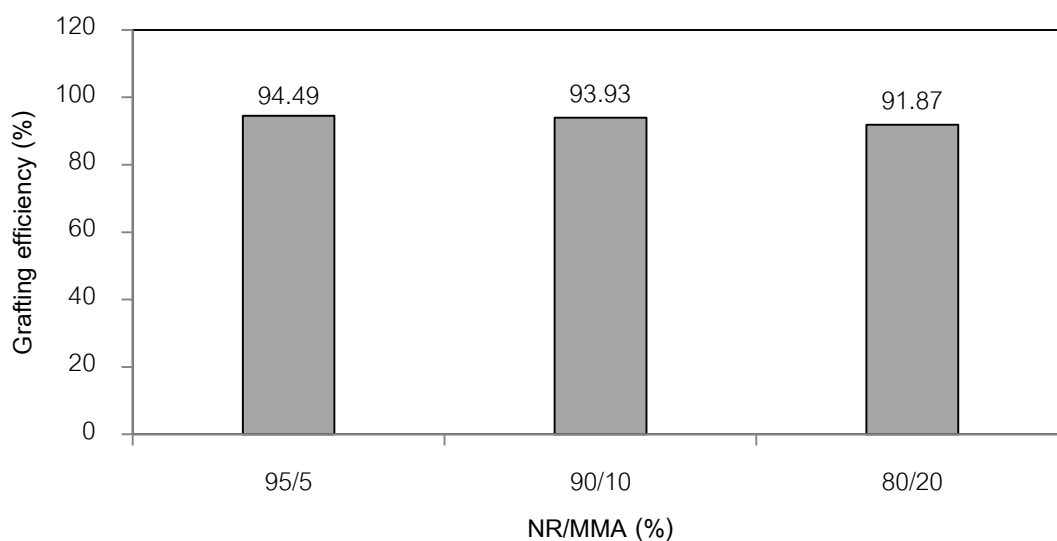
จากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลทที่มีระดับการกราฟต์ที่แตกต่างกัน ปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free NR) พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Free PMMA) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency) แสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ร้อยละของยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

NR/MMA (wt%)	Free NR (%)	Free PMMA (%)	Grafting efficiency (%)
95/5	3.24	2.33	94.49
90/10	3.61	2.54	93.93
80/20	2.97	5.26	91.87



รูปที่ 4.28 ผลของอัตราส่วน NR/MMA ต่อปริมาณมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่



รูปที่ 4.29 ผลของอัตราส่วน NR/MMA ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

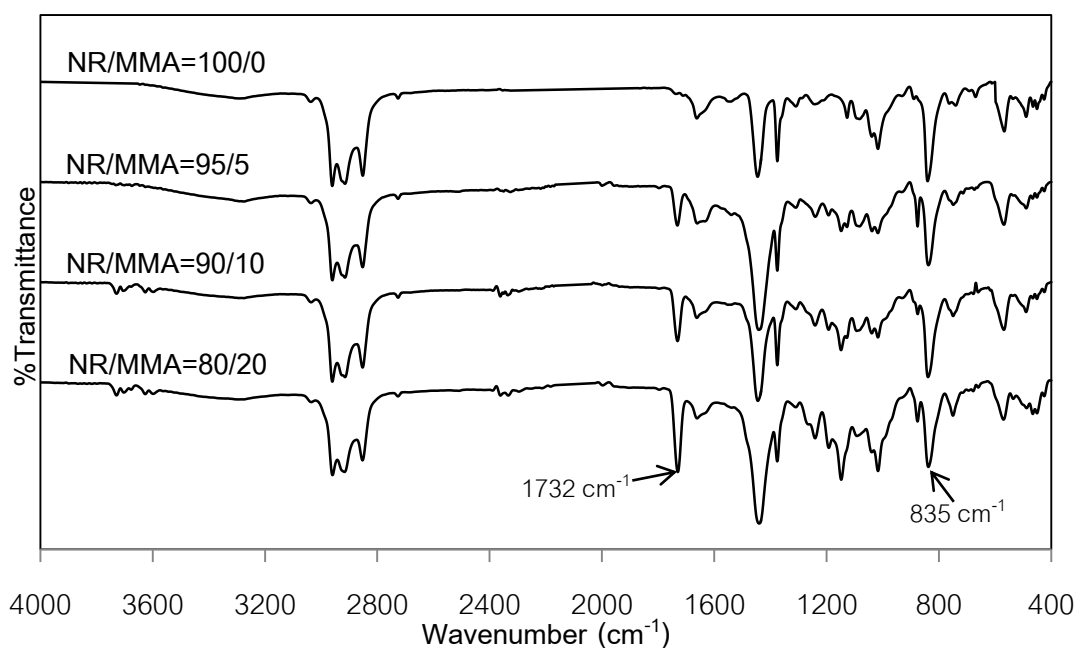
จากรูปที่ 4.28 และ 4.29 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลททำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มลดลง สามารถสังเกตได้ชัดเจนในกรณีที่อัตราส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 80/20 เนื่องจากโมเลกุลของเมทิลเมทาคริเลทที่เพิ่มขึ้นมีโอกาสเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับยางธรรมชาติได้น้อยลง ในขณะที่การเพิ่มปริมาณของเมทิลเมทาคริเลททำให้ปริมาณพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดปฏิกิริยากากราฟต์พอลิเมอไรซ์มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของยางมีจุดที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอยู่จำกัด ดังนั้นการเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์เข้าไปทำให้โอกาสที่เมทิลเมทาคริเลทเกิดการทำปฏิกิริยากันเองจนเกิดเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลทและไม่เกิดการเกาะติดบนโมเลกุลของยางธรรมชาติมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับประสิทธิภาพการกราฟต์ คือเมื่อเพิ่มปริมาณของเมทิลเมทาคริเลททำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยากราฟต์พอลิเมอไรซ์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยากันเองของเมทิลเมทาคริเลททำให้เกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เป็นไฮโมพอลิเมอร์มากขึ้น ผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Nakason และคณะ (Nakason *et al.*, 2006)

4.2.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR)

นำยางที่ผ่านการสกัดเอาส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกโดยวิธีการสกัดตัวทำละลายแบบซีออกซ์ให้เล็ดมาตรวจสอบเอกลักษณ์ โดยสัญญาณแสดงเอกลักษณ์ของสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 เลขหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท

Wave numbers (cm^{-1})	Functional groups	NR types	
		Unmodified NR	NR- <i>g</i> -PMMA
835	=C-H out of plane bending of NR	✓	✓
1448	-C-H bending of NR	✓	✓
1732	-C=O stretching of MMA	-	✓

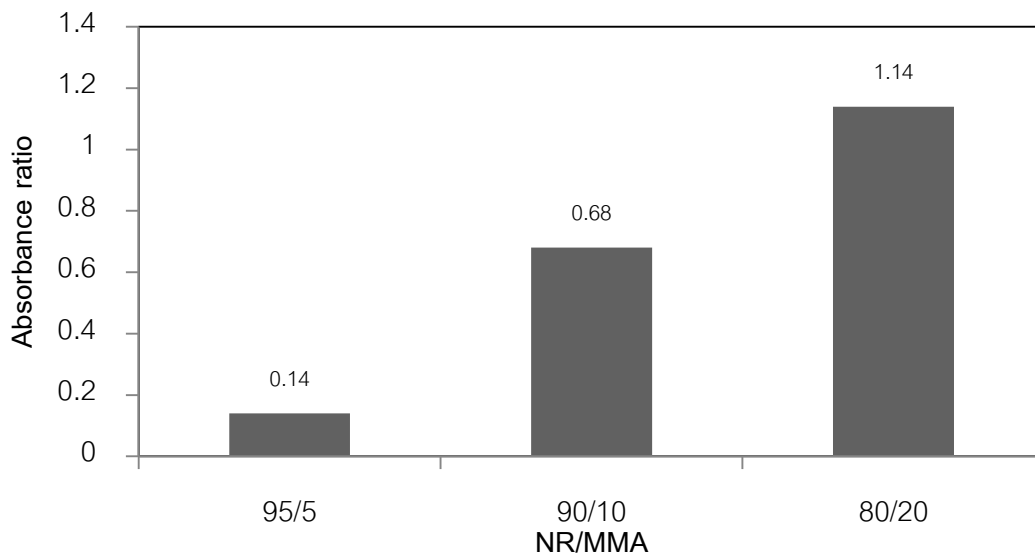


รูปที่ 4.30 สเปกตรานินฟราเรดของ NR-*g*-PMMA

จากรูปที่ 4.30 พบว่าสเปกตรัมของยางธรรมชาติปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ 1448 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ -C-H และที่เลขคลื่นประมาณ 835 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดแสดงการสั่นแบบยืดของพันธะคู่ (-C=C-) แต่ในยางธรรมชาติ กราฟต์เมทิลเม-ทาครีเลทปรากฏแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แตกต่างจากในยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลที่เลขคลื่นประมาณ 1732 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ในโครงสร้างของเมทิลเมทาครีเลท

ตารางที่ 4.14 ผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาครีเลทต่อค่าอัตราการดูดกลืนของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1732\text{ cm}^{-1}/835\text{ cm}^{-1}$

NR/MMA (by wt.)	Absorbance ratio
95/5	0.14
90/10	0.68
80/20	1.14



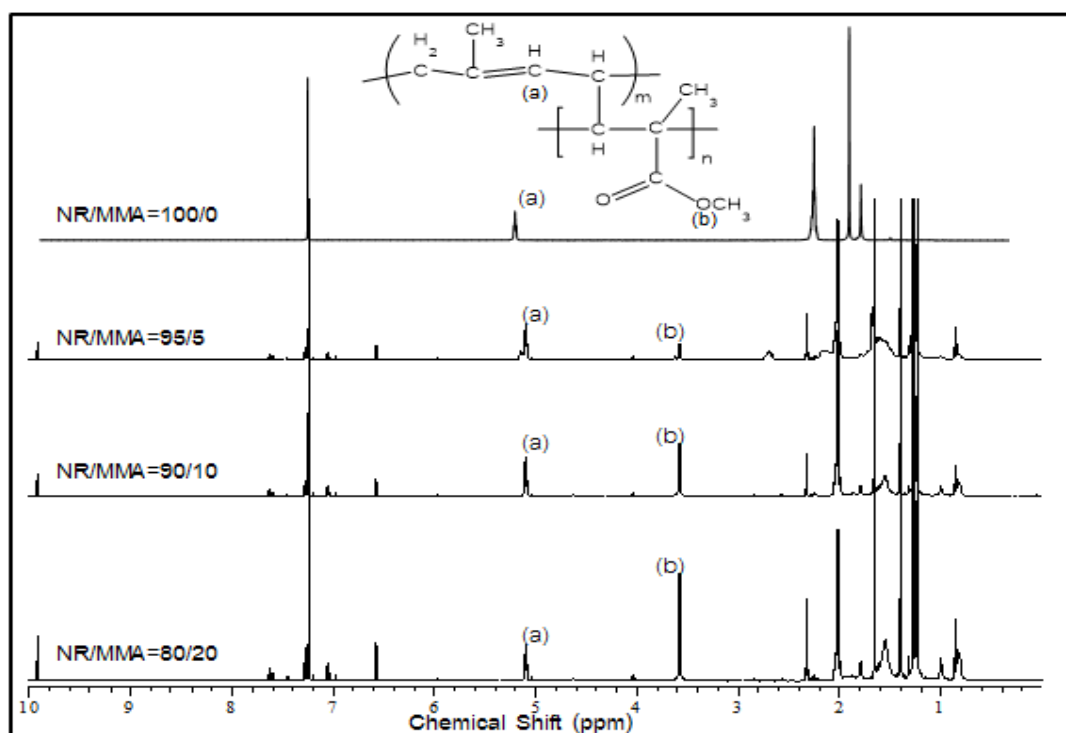
รูปที่ 4.31 อัตราส่วนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

เมื่อพิจารณาความสูงของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1732 cm^{-1} พบว่าความสูงของพีคมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของเมทิลเมทาครีเลทมากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ในโครงสร้างโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น เมื่อคำนวณอัตราการดูดกลืนของพีค (Absorbance ratio) ที่

ตำแหน่งเลขคลื่น 1732 cm^{-1} ต่อพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} ได้ผลดังตารางที่ 4.14 และรูปที่ 4.31

4.2.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$)

นำยางที่ผ่านการสกัดเอาส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากหัวข้อที่ 3.3.2 มาตรวจสอบเอกลักษณ์ โดยสัญญาณแสดงเอกลักษณ์ของสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอนของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.32



รูปที่ 4.32 สเปกตรัมโปรตอนของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

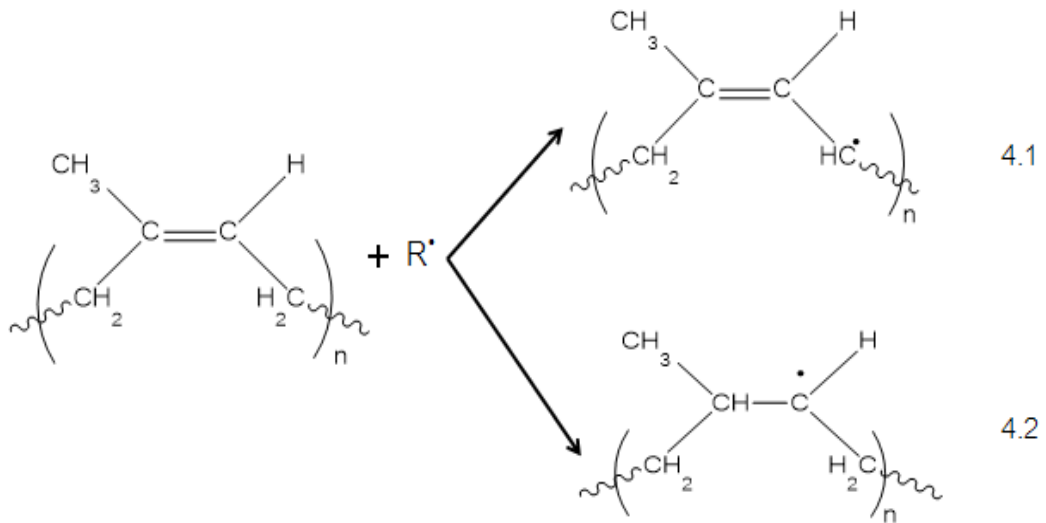
จากรูปที่ 4.32 สัญญาณแสดงเอกลักษณ์ของสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ หลังจากสกัดไฮโมพอลิเมอร์ (Free PMMA) และ ยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free NR) ออกแล้วพบว่า ยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีปริมาณการกราฟต์ทั้ง 3 ระดับ

คือ 95/5, 90/10 และ 80/20 โดยน้ำหนัก ปรากฏสัญญาณค่าเคมีคัลชิฟต์ (Chemical shift) ที่เป็นตำแหน่งหมู่โอเลฟินิกโปรตอน (=CH-) ของยางธรรมชาติที่ตำแหน่ง 5.1 ppm และในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ-เมทิลเมทาคริเลทพบตำแหน่งเคมีคัลชิฟต์เพิ่มเติมที่ตำแหน่ง 3.6 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่เมทอกซีโปรตอน (-OCH₃) ซึ่งบ่งบอกเอกลักษณ์ของ PMMA และเมื่อปริมาณของ PMMA เพิ่มขึ้นความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 3.6 ppm ก็เพิ่มสูงขึ้นด้วย จากรูปที่ 4.32 สามารถคำนวณปริมาณของพอลิเมทิลเมทา-คริเลทที่กราฟต์ลงบนโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้สมการที่ 3.6 และ 3.7 โดยแสดงผลที่ได้จากการคำนวณดังตารางที่ 4.15

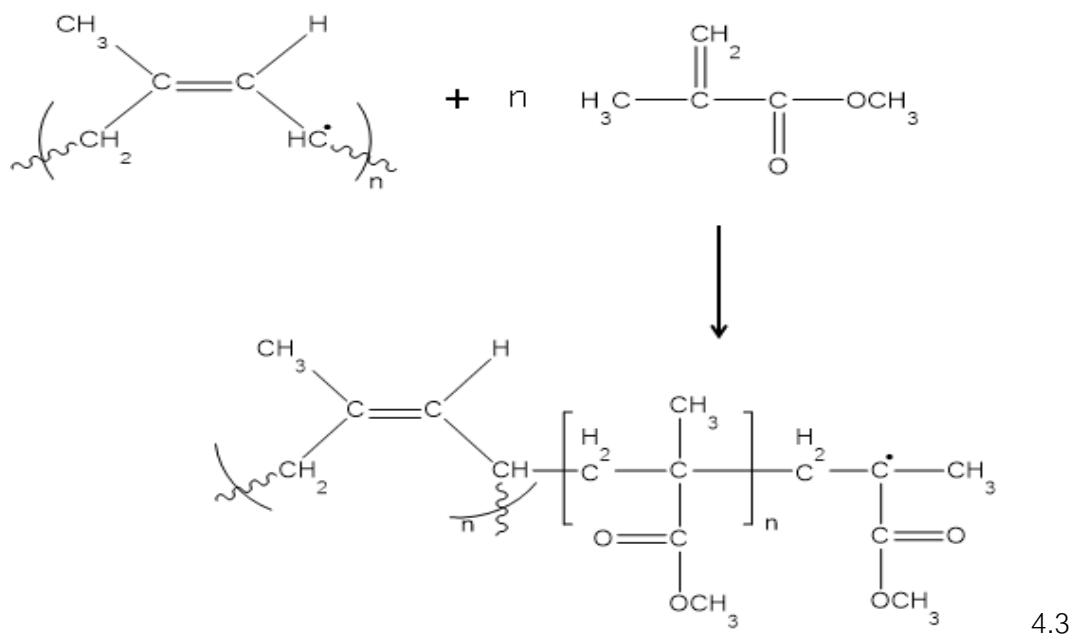
ตารางที่ 4.15 ระดับการกราฟต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลยางธรรมชาติที่อัตราส่วนต่าง ๆ

NR/MMA (by wt.)	Calculated value	Grafted PMMA	
	%wt	%mol	%wt
95/5	4.72	1.64	4.60
90/10	9.39	3.54	9.42
80/20	18.37	6.54	16.13

จากตารางที่ 4.15 พบว่าค่าที่ได้จากการคำนวณหลังจากสกัดส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาด้วยวิธีการสกัดแบบซ็อกซ์เฮ็ต (Soxhlet extraction) และการคำนวณจากเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน พบว่าการคำนวณทั้ง 2 แบบ ให้ผลที่ใกล้เคียงกันโดยร้อยละโดยน้ำหนักของปริมาณการเกาะติดของพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เกิดการกราฟต์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติน้อยกว่าร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเมทาคริเลทที่ใช้ตอนเริ่มต้น ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณของเมทิลเมทาคริเลท ส่งผลให้ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเมทาคริเลทสูงขึ้นไปด้วย เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณของมอนอเมอร์มากขึ้นจะเกิดการกราฟต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลของยางธรรมชาติมากขึ้น ส่งผลให้แสดงหมู่เมทอกซีโปรตอน มากตามไปด้วย โดยกลไกสามารถเกิดได้ 2 ลักษณะ ดังแสดงการเกิดปฏิกิริยาของระบบนี้

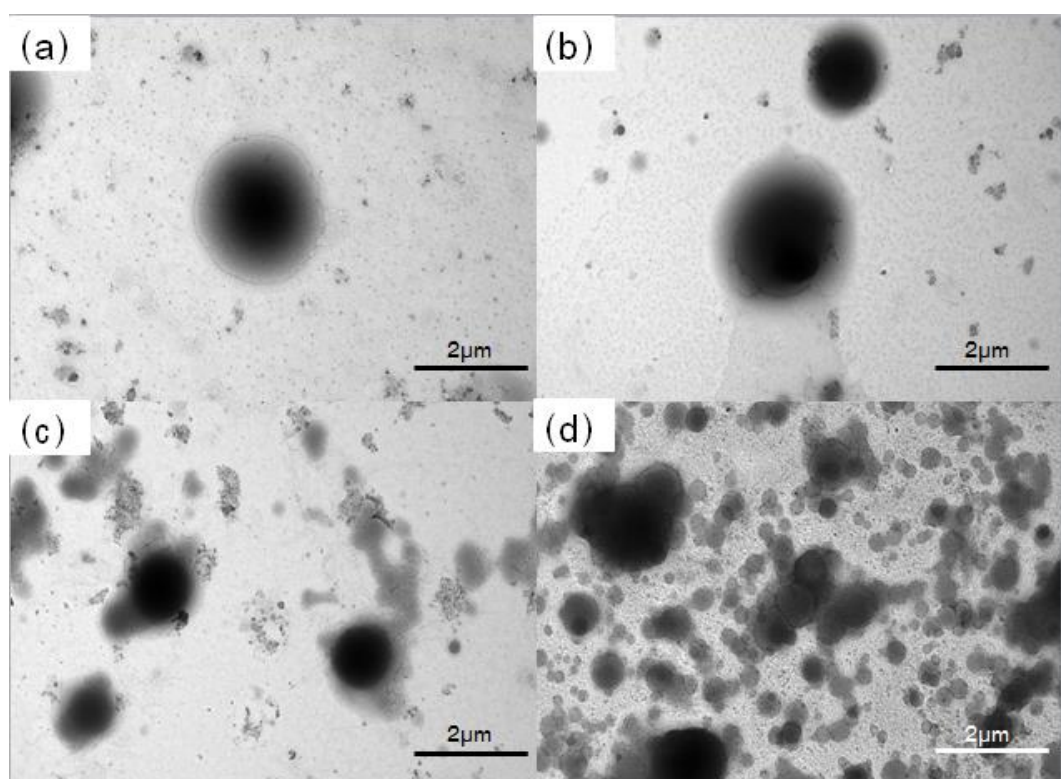


โดยจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาเกิดจากการเกิดอนุมูลอิสระในสายโซ่อย่างธรรมชาติซึ่งโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาในสมการที่ 4.2 มีมากกว่าในสมการที่ 4.1 เนื่องจากเป็นตำแหน่งที่มีความอ่อนไหว และง่ายต่อการเกิดอนุมูลอิสระมากกว่า เพราะใช้พลังงานในการสลายพันธะ $-C-H$ ที่ตำแหน่งอัลลิลิกคาร์บอน (Allylic carbon) สูงกว่าตำแหน่งพันธะคู่ โดยตำแหน่งอัลลิลิกและพันธะคู่ ใช้พลังงานในการสลายพันธะ $-C-H$ เท่ากับ 362.8 kJ/mol และ 464.8 kJ/mol ตามลำดับ โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยาต่อกับเมทิลเมทาคริเลท ทำให้เกิดการกราฟต์ของพอลิ-เมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลของยางธรรมชาติดังสมการที่ 4.3



4.2.1.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope)

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีกำลังขยาย 6000 เท่า ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของน้ำยาง NR-g-PMMA (a) น้ำยางธรรมชาติ (b) น้ำยาง NR-g-PMMA 95/5 (c) น้ำยาง NR-g-PMMA 90/10 (d) น้ำยาง NR-g-PMMA 80/20 (กำลังขยาย 6000 เท่า)

จากรูปที่ 4.33 เป็นภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านเปรียบเทียบระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 95/5, 90/10 และ 80/20 โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 4.33 (a), 4.33 (b), 4.33 (c) และ 4.33 (d) ตามลำดับ พบว่ายางธรรมชาติที่กราฟต์พอลิ-

เมทิลเมทาคริเลทที่สังเคราะห์โดยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์เชชันมีลักษณะเป็นคอร์เชลล์ (Core-shell) โดยที่มีอนุภาคของยางอยู่ตรงกลางมีขนาดใหญ่และเป็นสีทึบ และมีอนุภาคของพอลิเมอร์คือพอลิเมทิลเมทาคริเลท กระจายตัวอยู่รอบ ๆ อนุภาคของยางธรรมชาติซึ่งเป็นสีอ่อน ขนาด และเมื่อสัปดาห์ของเมทิลเมทาคริเลทในการสังเคราะห์มากขึ้น ทำให้อนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่กระจายตัวอยู่รอบ อนุภาคของยางเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยอนุภาคเล็ก ๆ รอบอนุภาคของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นสามารถยืนยันการเกาะติดของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนอนุภาคยางได้

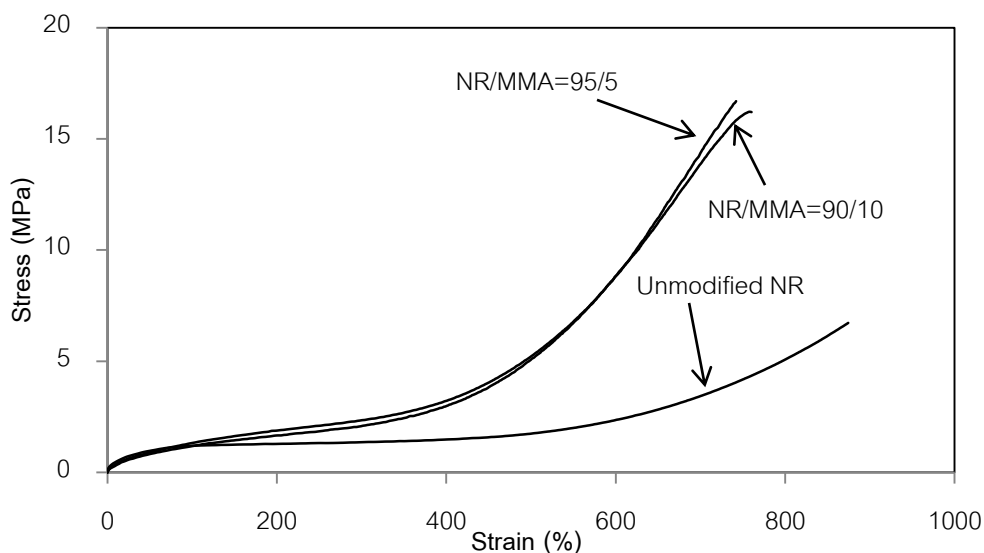
4.2.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เหมาะสมที่ใช้กัญตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กัญตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยใช้สัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก (ในกรณีสัดส่วน 80/20 ในตอนนี้ไม่นำมาใช้ทำการทดลอง เนื่องจากไม่สามารถเตรียมขึ้นทดสอบได้) จากนั้นนำมาวัลคาไนซ์ด้วยกัญตารัลดีไฮด์ในสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากหัวข้อที่ 4.1 คือปริมาณกัญตารัลดีไฮด์ที่จำนวนโมลของกัญตารัลดีไฮด์ต่อจำนวนโมลของแอมโมเนียเท่ากับ 1:1 โดยมีความเข้มข้นของกัญตารัลดีไฮด์เท่ากับ 12 % โดยปริมาตร ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 0.9 % โดยน้ำหนัก วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ มอดุลัสที่ระยะยืด 100, 300 และ 500% ความต้านทานต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง และการคืนตัวหลังการกด ซึ่งได้ผลจากการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.16

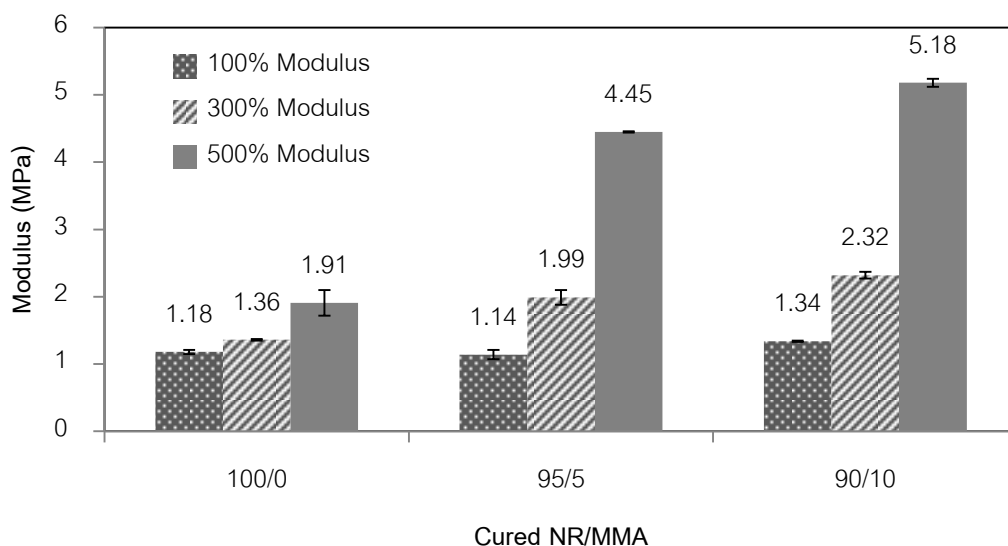
ตารางที่ 4.16 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

Properties	100/0	95/5	90/10
100% modulus (MPa)	1.18±0.03	1.14±0.07	1.34±0.01
300% modulus (MPa)	1.36±0.01	1.99±0.11	2.32±0.05
500% modulus (MPa)	1.91±0.19	4.45±0.01	3.18±0.06
Tensile strength (MPa)	8.39±0.56	16.64±0.81	16.11±0.16
Elongation at break (%)	896±52	745±17	745±18
Tension set (%)	12.83±0.29	4.33±0.29	2.83±0.29
Hardness (Shore A)	56.11±1.02	61.33±0.47	63.17±0.24
Compression set (%)	79.61±3.17	50.85±2.68	50.59±3.57

การเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ ที่มีสัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 95/5 และ 90/10 แสดงดังรูปที่ 4.34



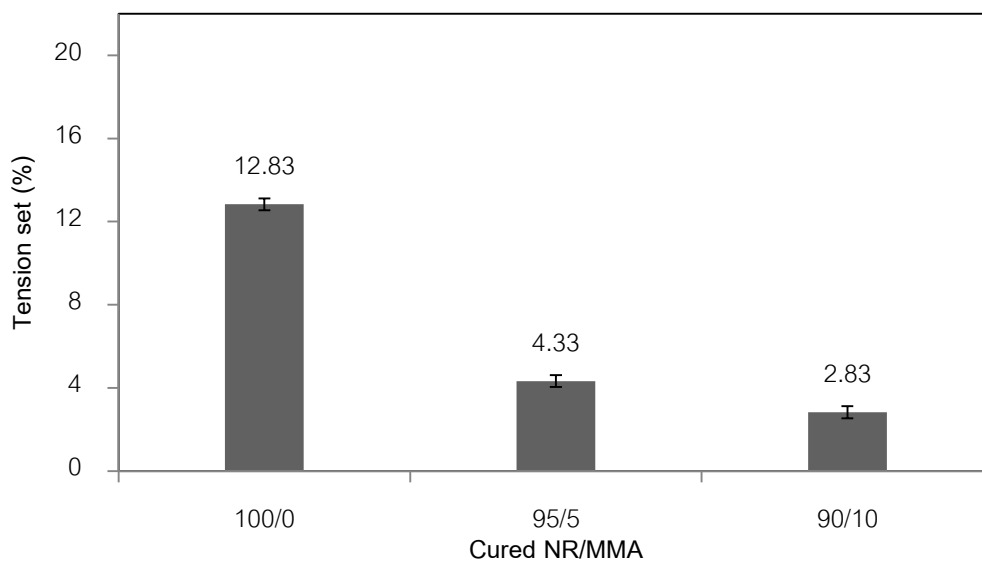
รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง



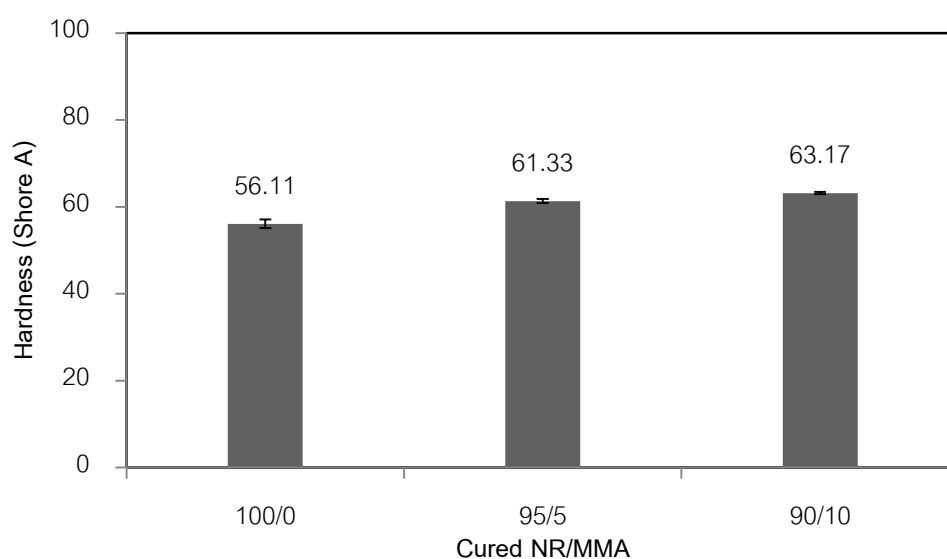
รูปที่ 4.35 ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อค่ามอดุลัส

จากรูปที่ 4.34 พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ มีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่ากรณีของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟสามารถบ่งบอกความเหนียว (Toughness) ของยาง เนื่องจากผลของหมู่คาร์บอนิลบนสายโซ่เมทิลเมทาคริเลทเกิดอันตรกิริยาดึงดูดซึ่งกัน จึงต้องใช้แรงในการดึงมากกว่าในยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโครงสร้างโมเลกุล จากรูป 4.35 เมื่อศึกษามอดุลัสที่ร้อยละ 100%, 300% และ 500% พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทใช้แรงในการดึงช่วง 100% ใกล้เคียงกัน แต่เมื่อร้อยละเพิ่มขึ้นจะใช้แรงในการดึงสูงขึ้น ความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมีความทนทานมากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล เนื่องจากอิทธิพลของพันธะคาร์บอนจากโครงสร้างของยางธรรมชาติและหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ที่เกิดจากการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลเกิดการยึดเหนี่ยวกันมากขึ้น ส่งผลให้ต้องใช้แรงในการดึงมากขึ้น โดยความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทระหว่าง 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก มีค่าใกล้เคียงกัน การทดสอบร้อยละ ณ จุดขาด พบว่าร้อยละ ณ จุดขาด ของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทต่ำกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลทให้มากขึ้น เนื่องจากความแข็งแรงของพอลิเมทิลเมทาคริเลททำให้ยางยืดหยุ่นได้น้อยลง แต่มีความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากความต้านทานต่อแรงดึง

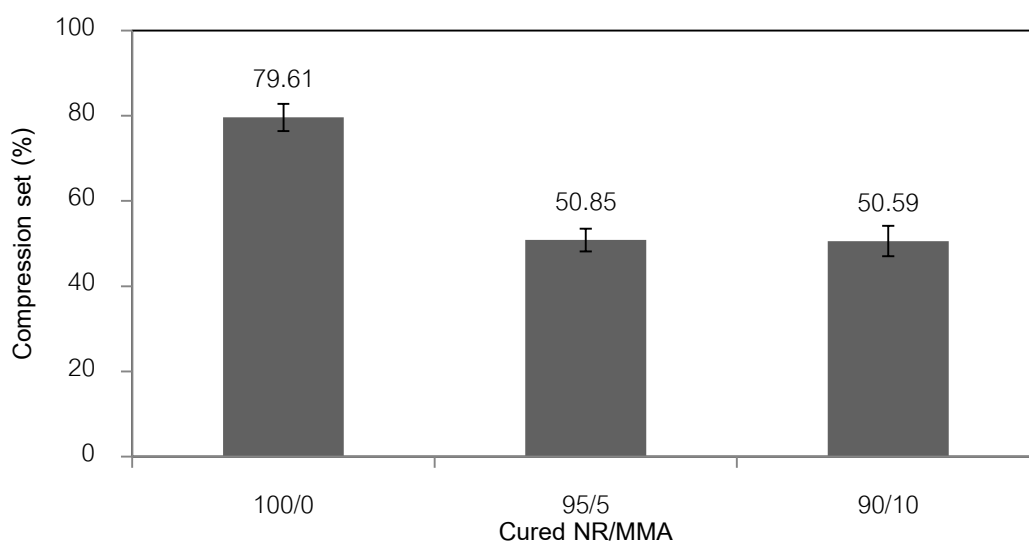
การทดสอบยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีการแปรสัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุล โดยวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ นำมาทดสอบสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง และการคืนตัวหลังการกดอัด แสดงดังรูปที่ 4.36 , 4.37 และ 4.38



รูปที่ 4.36 ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.37 ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความแข็ง



รูปที่ 4.38 ผลของแผ่นยาง NR-g-PMMA ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์มีความคงตัวเนื่องจากแรงดึงและกดอัดน้อยกว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท และค่าที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของเมทิลเมทาคริเลท ดังแสดงในรูปที่ 4.36 และรูปที่ 4.38 เนื่องจากผลของจำนวนหมู่คาร์บอนิลที่มากขึ้น ส่งผลให้จุดที่เกิดอันตรกิริยาในสายโซ่มีมากขึ้น นอกจากนี้ผลที่ได้สอดคล้องกับความแข็ง ดังแสดงในรูปที่ 4.37 เนื่องจากพันธะคาร์บอนและหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริเลทมีความแข็งมากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล จึงส่งผลให้มีค่าความแข็งมากกว่า

4.2.3 สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

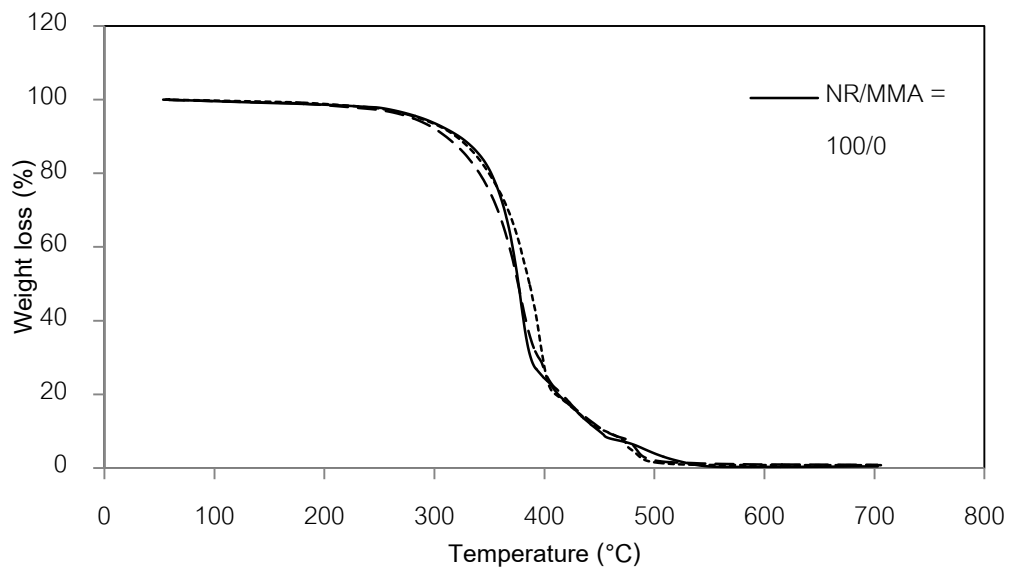
การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยทดสอบความเสถียรภาพเชิงความร้อนโดยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA)

4.2.3.1 การวิเคราะห์ความเสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

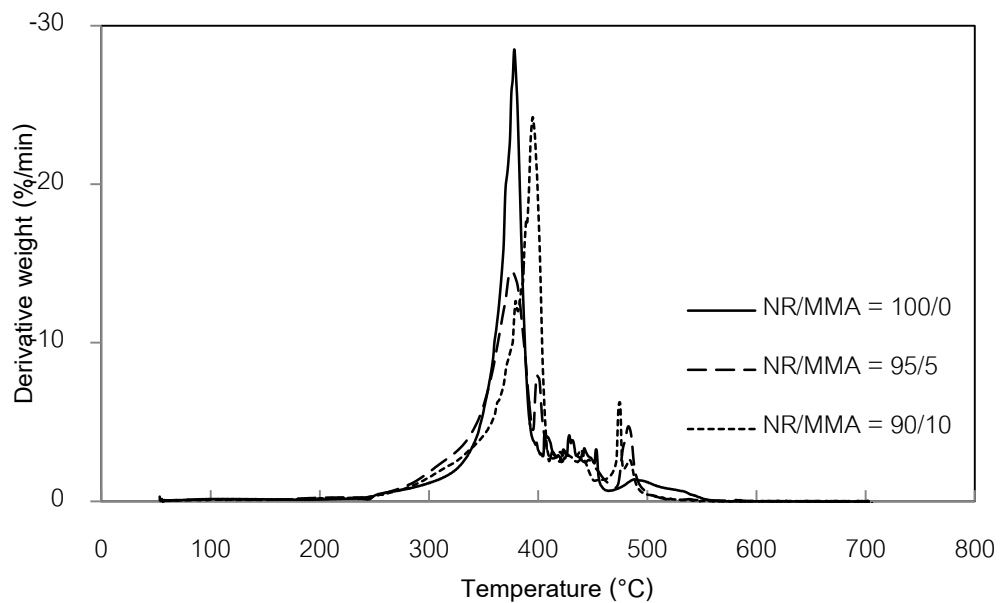
ในการวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่มีสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (Thermal gravitational analysis) ซึ่งบอกอุณหภูมิในการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (Degradation temperature; T_d) ดังแสดงในตารางที่ 4.17 และรูปที่ 4.39 และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่มีสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.40 โดยศึกษาอุณหภูมิที่ตัวอย่างเกิดการสลายตัวสูงที่สุด (The peak of derivative weight loss; T_p)

ตารางที่ 4.17 อุณหภูมิการสลายตัวของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

NR/MMA	T_d
100/0	378
95/5	376
90/10	395



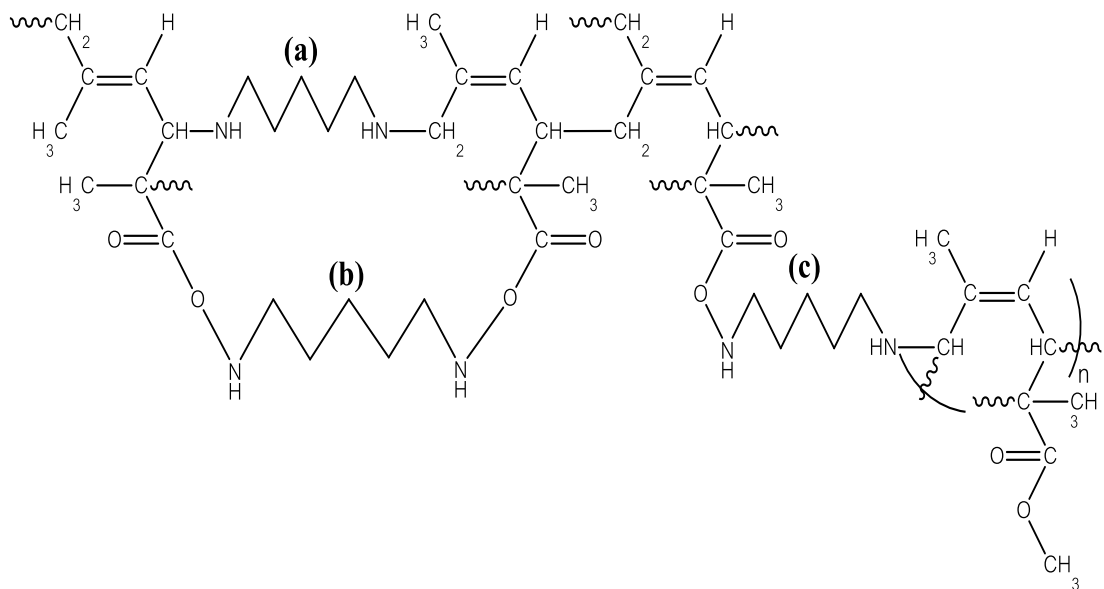
รูปที่ 4.39 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง



รูปที่ 4.40 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของ NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

จากตารางที่ 4.17 และ รูปที่ 4.39 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างยางและเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก โดยสัมพันธ์กับน้ำหนักที่หายไปของสาร พิจารณารูปที่ 4.40

พบว่าอุณหภูมิที่มีอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุด (T_d) คือ NR/MMA 90/10 มีอุณหภูมิที่สูงที่สุดเท่ากับ 395°C เนื่องจากเมื่อเพิ่มการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลททำให้พันธะคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น และการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทส่งผลให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขี้วและเกิด อันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น (Saramolee et al., 2014) ทำให้เกิดการเชื่อมขวางหลายตำแหน่งด้วยพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond) ดังรูปที่ 4.41 คือ เกิดการเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติ พอลิเมทิลเมทาคริเลทกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท และยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท ส่งผลให้ยางเกิดการทนความร้อนมากขึ้นเนื่องจากต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นให้พันธะเกิดการสลายตัวมากกว่า



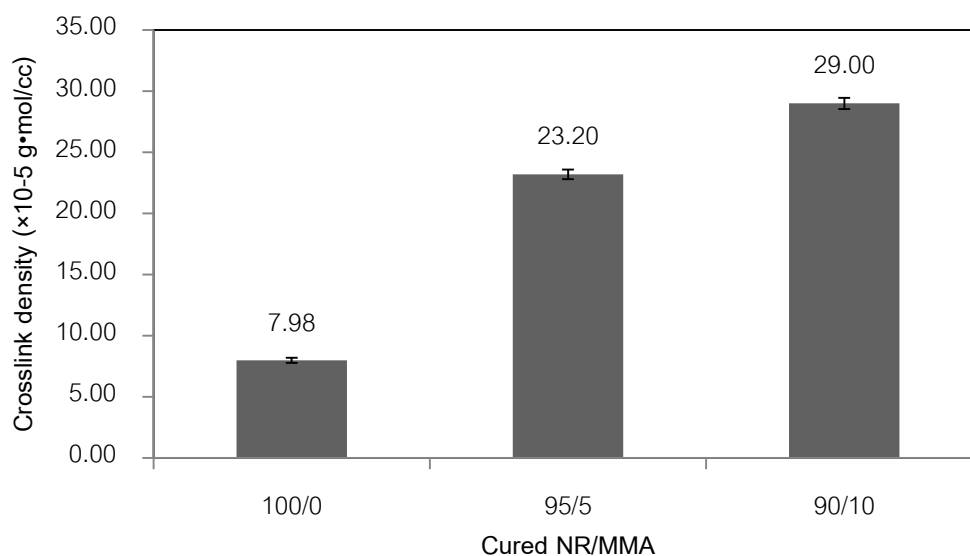
รูปที่ 4.41 ตำแหน่งที่เป็นไปได้ในการเกิดการเชื่อมขวางในยาง NR-g-PMMA ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (a) ยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติ (b) พอลิเมทิลเมทาคริเลทกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท และ (c) ยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท

4.2.4. ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การศึกษาค้นคว้าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง แสดงดังตารางที่ 4.18 และ รูปที่ 4.42

ตารางที่ 4.18 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของ NR-g-PMMA ที่ใช้กอลลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

Properties	100/0	95/5	90/10
Crosslink density ($\times 10^{-5}$ g \cdot mol/cc)	7.98 \pm 0.21	23.20 \pm 0.40	29.00 \pm 0.46



รูปที่ 4.42 ผลของ NR-g-PMMA ที่ใช้กอลลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

จากรูปที่ 4.42 และตารางที่ 4.18 แสดงสมบัติความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ โดยใช้ กอลลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนของเมทิลเมทาคริเลททำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มความแข็งให้กับยางธรรมชาติทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ตัวทำละลายเกิดการแทรกสอดระหว่างสายโซ่ได้ยากขึ้นส่งผลให้การบวมพองน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลทในระบบ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลททำให้ยางธรรมชาติเกิดความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุล โดยยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลสามารถเกิดการเชื่อมขวางเพียงตำแหน่งเดียวคือการเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติ-ยางธรรมชาติที่ตำแหน่งอัลลิลิกคาร์บอน (Allylic carbon) (Johns *et al.*, 2012) แต่ในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมีความเป็นไปได้ที่จะเกิดการวัลคาไนซ์ของยางได้ 3 ตำแหน่ง ดังรูป

ที่ 4.87 คือ ตำแหน่ง (a) เกิดการเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติ ตำแหน่ง (b) เกิดการเชื่อมขวางระหว่างพอลิเมทิลเมทาคริเลทกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่คาร์บอนตำแหน่งหมู่เมทอกซี (Methoxy group) (Cerdeira Ferreira *et al.*, 2013) และ ตำแหน่ง (c) เกิดการเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่เกิดการเชื่อมขวางระหว่างตำแหน่งอัลลิลิกคาร์บอนของยางธรรมชาติกับตำแหน่งหมู่เมทอกซีของพอลิเมทิลเมทาคริเลท ดังนั้นความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของกราฟต์โคพอลิเมอร์มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อเชื่อมขวางยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์แล้วเกิดการเชื่อมขวางได้ทั้ง 3 ตำแหน่งดังที่กล่าวไว้ข้างต้น เมื่อปริมาณกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ตำแหน่งที่เกิดการเชื่อมขวางก็เกิดมากขึ้นไปด้วย

จากผลที่กล่าวมาข้างต้น ในการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท 90/10 โดยน้ำหนัก ให้สมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนที่ดีที่สุด ดังนั้นจึงเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ และนำไปเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ชนิดอื่น ๆ ในหัวข้อต่อไป

4.3 ผลการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันและสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

จากผลการทดลองในตอนๆ 4.1 ที่ทำให้ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่ทำให้สมบัติโดยรวมของยางธรรมชาติให้ผลดีที่สุด จากนั้นนำมาใช้ในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีระดับการกราฟต์ที่แตกต่างกัน โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ดังหัวข้อที่ 4.2 และในหัวข้อนี้ได้ศึกษาเรื่องความแตกต่างของโคพอลิเมอร์ที่นำมากราฟต์กับยางธรรมชาติ ซึ่งมีการเปรียบเทียบกัน 3 ชนิดคือ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) โดยสภาวะในการสังเคราะห์แสดงดังหัวข้อที่ 3.3.3 โดยกำหนดสัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อมอนอเมอร์ (NR/monomer) ที่เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก จากหัวข้อที่ 4.3 จากนั้นศึกษาเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิ-เมอร์ที่แตกต่างกัน สมบัติเชิงกล และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

4.3.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน

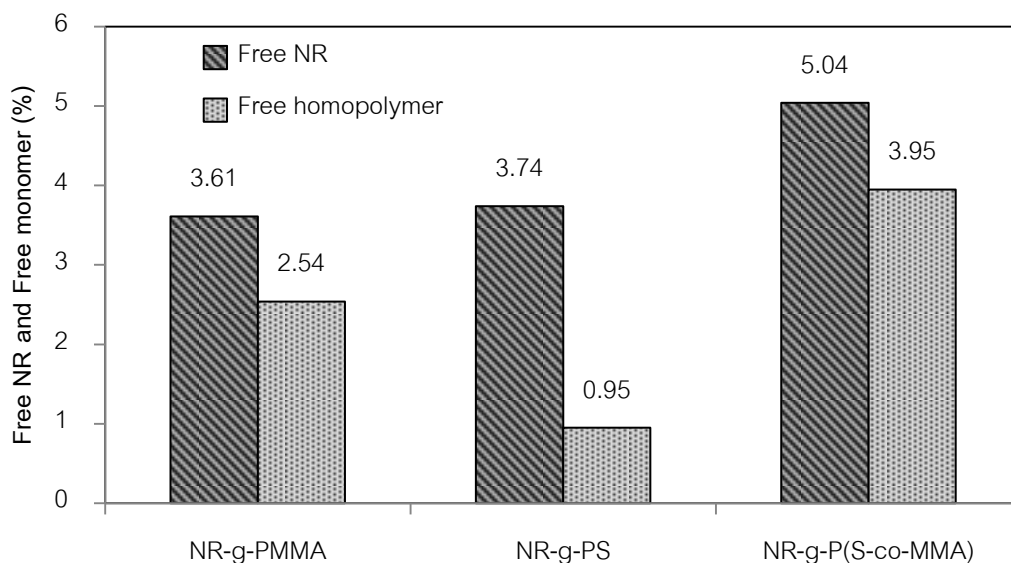
จากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) ดังหัวข้อที่ 3.3.3 จากนั้นนำมาสกัดยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ ดังหัวข้อที่ 3.3.2 และนำมาคำนวณหาร้อยละของยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จากนั้นนำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด มาวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน และตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องผ่าน

4.3.1.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน

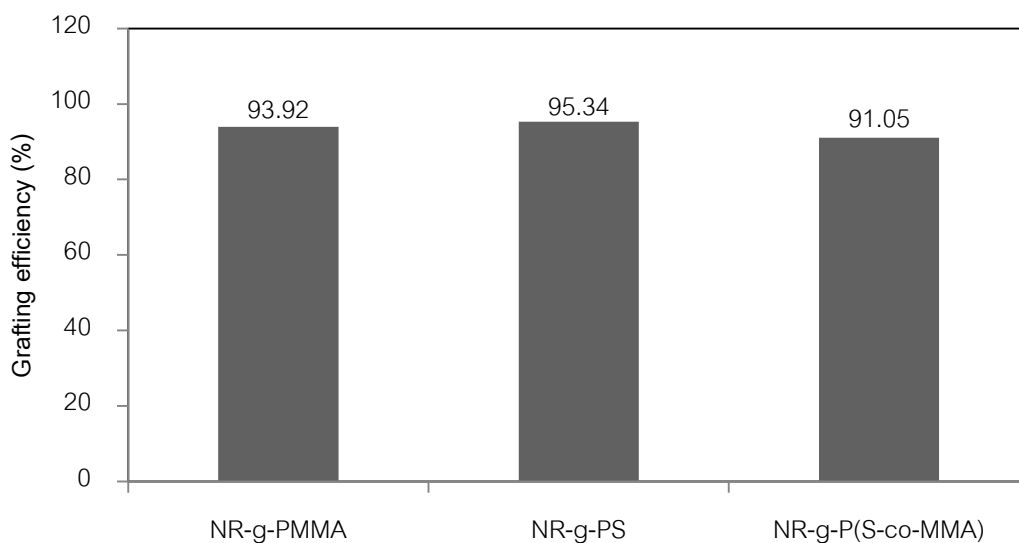
ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด นำมาคำนวณปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free NR) ปริมาณโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์กับโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Free homopolymer) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency) ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.19 ร้อยละของยางธรรมชาติและโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน

Grafted NR	Free NR (%)	Free homopolymer (%)	Grafting efficiency (%)
NR-g-PMMA	3.61	2.54	93.92
NR-g-PS	3.74	0.95	95.34
NR-g-P(S-co-MMA)	5.04	3.95	91.05



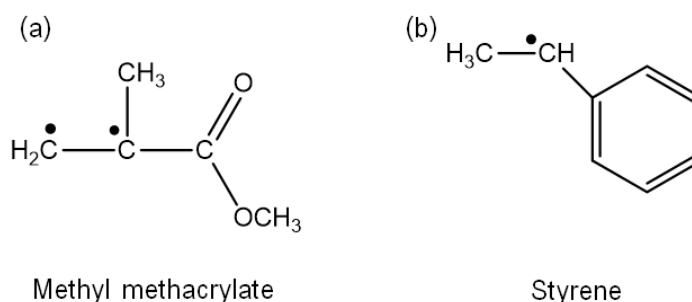
รูปที่ 4.43 ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันต่อปริมาณมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่



รูปที่ 4.44 ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

จากรูปที่ 4.43 และ 4.44 พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน และ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ (Redox initiator) ทำให้ได้ประสิทธิภาพการกราฟต์ที่สูง โดยมีค่าสูงกว่า 90% ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลทให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ได้ต่ำที่สุดคือ 91.05% รองลงมาคือยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทและ

ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาที่ใช้มอนอเมอร์ร่วม ได้แก่ สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลทอาจมีความง่ายในการเกิดปฏิกิริยากันเองมากกว่าเนื่องจากตำแหน่งหมู่วงไวของมอนอเมอร์ 2 ชนิด สามารถเข้าทำปฏิกิริยากันเองได้ง่ายกว่าการเข้าทำปฏิกิริยาที่สายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งสามารถสังเกตได้จากปริมาณไฮโมพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุด ทั้งนี้สอดคล้องกับปริมาณไฮโมพอลิเมอร์ที่มีน้อยที่สุด อาจเนื่องมาจากส่วนที่วงไว (Active sites) ของสไตรีนมีเพียงตำแหน่งเดียว (Ford *et al.*, 1993) เมื่อเทียบกับส่วนวงไวของเมทิลเมทาคริเลทที่มี 2 ตำแหน่ง (Kuzina *et al.*, 2006) จึงเป็นไปได้ว่าระหว่างทำปฏิกิริยา เมทิลเมทาคริเลทเกิดปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลทด้วยกันเองมากกว่ากรณีของสไตรีน ดังรูปที่ 4.45



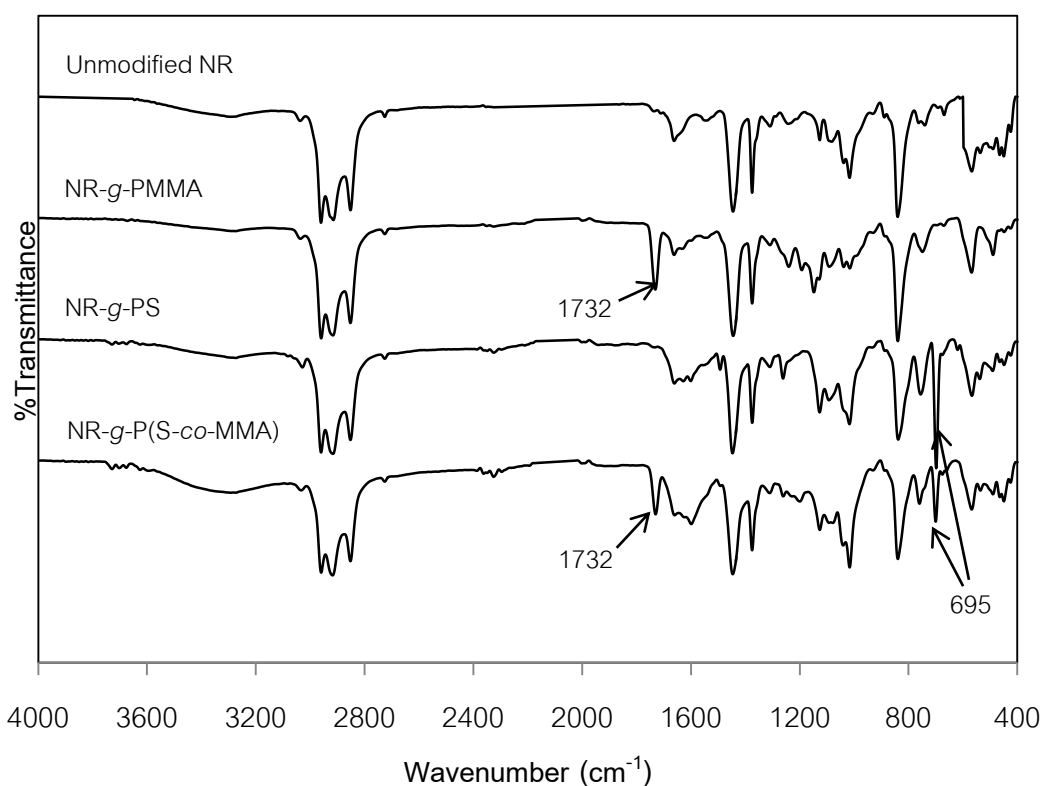
รูปที่ 4.45 ตำแหน่งวงไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของ (a) เมทิลเมทาคริเลท (Kuzina *et al.*, 2006) และ (b) สไตรีน (Endo and Yamamoto, 2000)

4.3.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR)

หลังจากที่สกัดเอาส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก ดังหัวข้อที่ 3.3.2 จากนั้นตรวจสอบเอกลักษณ์ โดยสัญญาณแสดงเอกลักษณ์ของสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) แสดงดังตารางที่ 4.20 และรูปที่ 4.46

ตารางที่ 4.20 เลขหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

Wave numbers (cm ⁻¹)	Functional groups	NR types			
		Unmodified NR	NR-g-PMMA	NR-g-PS	NR-g-P(S-co-MMA)
695	-C-H out of plane bending in aromatics of styrene	-	-	✓	✓
835	-C-H out of plane bending of NR	✓	✓	✓	✓
1448	-C-H bending of NR	✓	✓	✓	✓
1670	-C=C stretching of NR	✓	✓	✓	✓
1732	-C=O stretching of MMA	-	✓	-	✓

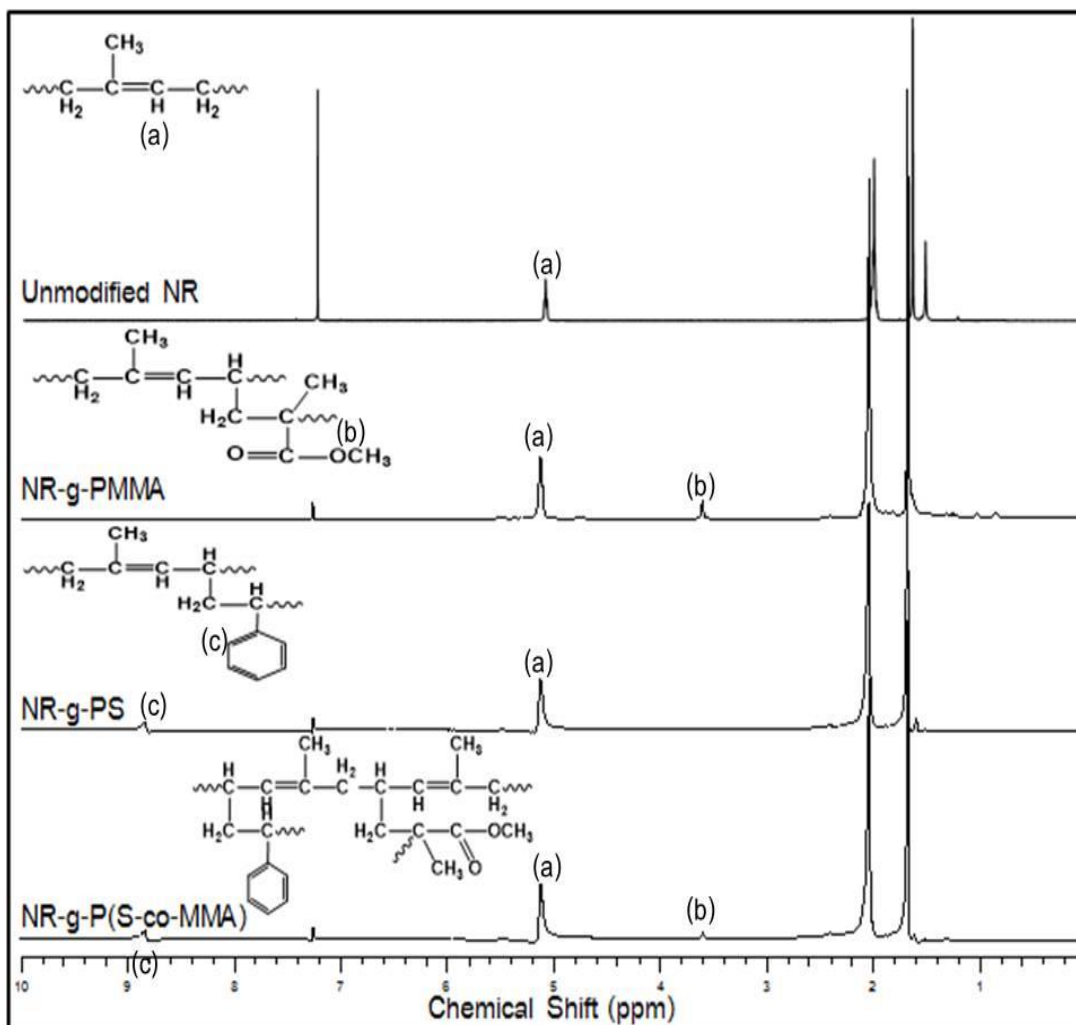


รูปที่ 4.46 สเปกตรานอินฟราเรดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.46 พบว่าสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) และยางที่ดัดแปรโมเลกุล (Modified NR) ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ประมาณ 835 cm^{-1} และ 1448 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบดูดกลืนแสงอินฟราเรดของ $-C-H$ และที่เลขคลื่นประมาณ 1670 cm^{-1} เป็นแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แสดงการสั่นแบบยืดของพันธะคู่ ($-C=C-$) ของยางธรรมชาติ โดยกรณีของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเพิ่มเติมจากสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1732 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่คาร์บอนิล ($-C=O$) ในโครงสร้างของเมทิลเมทาคริเลท ส่วนในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) พบตำแหน่งของแถบดูดกลืนแสงอินฟราเรดของแถบการงอของ $-C-H$ ในหมู่อะโรมาติกของวงแหวนเบนซีนในโครงสร้างของสไตรีนที่ตำแหน่ง 695 cm^{-1} และสามารถพบทุกแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดในทุกตำแหน่งที่กล่าวมาข้างต้นในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) เนื่องจากมีองค์ประกอบของสารทุกชนิดร่วมกัน (Kreua-ongarjnukool *et al.*, 2012) จากการวิเคราะห์ข้างต้นสามารถยืนยันโครงสร้างยางธรรมชาติที่ถูกกราฟต์ด้วยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ได้

4.3.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$)

นำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สกัดเอาส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากหัวข้อที่ 3.3.2 มาตรวจสอบเอกลักษณ์ของสเปกตรัมโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอนของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) แสดงดังรูปที่ 4.47



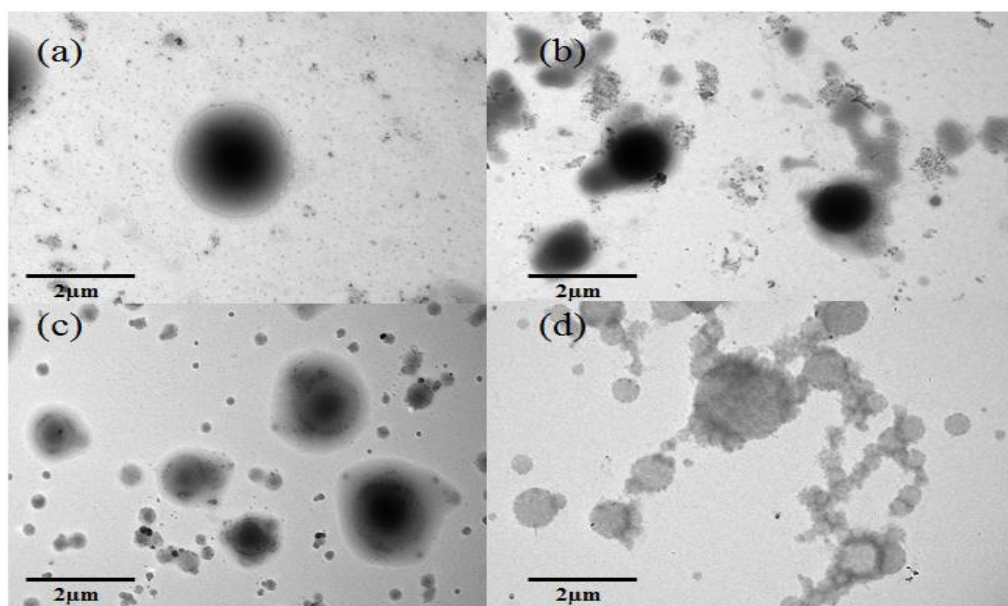
รูปที่ 4.47 สเปกตราโปรตอนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ต่างกัน

จากรูปที่ 4.47 สัญญาณแสดงเอกลักษณ์ของสเปกตรา $^1\text{H-NMR}$ หลังจากสกัดมอนอเมอร์ (Free monomer) และยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free NR) พบว่ายางธรรมชาติทุกชนิดปรากฏสัญญาณเมทิลโปรตอน ($-\text{CH}_3$) ที่ตำแหน่งเคมีคัลชิฟท์ 1.70 ppm เมทิลีนโปรตอน (CH_2) ที่ตำแหน่ง 2.10 ppm และเมทไนด์โปรตอน ($-\text{CH}$) ที่ไม่เชื่อมตัวที่ตำแหน่ง 5.13 ppm (Kreua-ongarjnucool *et al.*, 2012) และพบตำแหน่งเพิ่มเติมของหมู่เมทอกซีโปรตอน ($-\text{OCH}_3$) ในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ตำแหน่ง 3.50 ppm ซึ่งบ่งบอกเอกลักษณ์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Saramolee *et al.*, 2014) นอกจากนี้ยังพบหมู่ฟีนิล (phenyl group) ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของพอลิสไตรีนที่ตำแหน่ง 8.90 ppm ในกรณีของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (Hu *et al.*, 2008) และพบทุกสัญญาณที่กล่าวมาข้างต้นในยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน

ร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท ซึ่งจากการวิเคราะห์ยืนยันว่ายางธรรมชาติถูกกราฟต์ด้วยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ดังที่กล่าวมาข้างต้น

4.3.1.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีกำลังขยาย 6000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.48



รูปที่ 4.48 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ (a) น้ำยางธรรมชาติ (b) น้ำยาง NR-g-PMMA (c) น้ำยาง NR-g-PS (d) น้ำยาง NR-g-P(S-co-MMA) (กำลังขยาย 6000 เท่า)

จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านรูปที่ 4.48 ที่เปรียบเทียบระหว่างและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด พบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลมีลักษณะเป็นอนุภาคสี่ที่บขนาดใหญ่ดังรูปที่ 4.48 (a) และยาง

ธรรมชาติที่กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) ดังรูปที่ 4.48 (b), 4.48(c) และ 4.48(d) ตามลำดับ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันมีลักษณะเป็นคอร์เชลล์ (Core-shell) ซึ่งมีอนุภาคขนาดใหญ่อยู่ตรงกลางและมีอนุภาคของพอลิเมอร์เล็ก ๆ กระจายตัวอยู่รอบ ๆ อนุภาคของยางธรรมชาติ เทคนิคนี้สามารถยืนยันลักษณะปรากฏของอนุภาคน้ำยางที่ถูกร่างด้วยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ได้

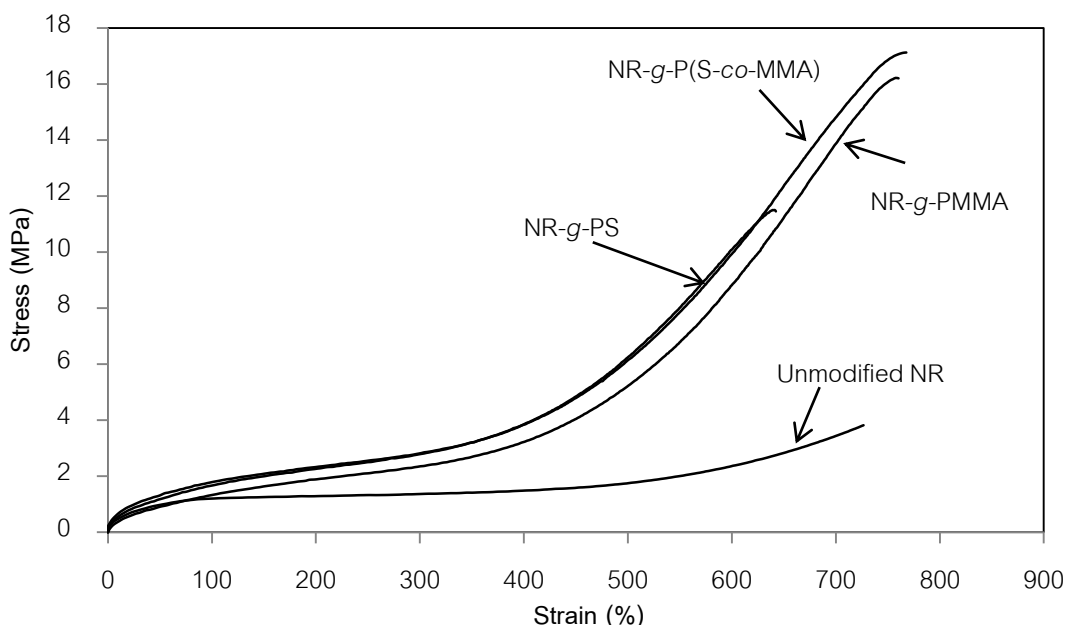
4.3.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันโดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ-เมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ที่ได้ศึกษาแล้ว ในหัวข้อที่ 4.1 นำมาทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุล ได้แก่ มอดุลัสระยะยืดที่ 100%, 300% และ 500%, ความต้านทานต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง และการคืนตัวหลังการกด ซึ่งได้ผลจากการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน
ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

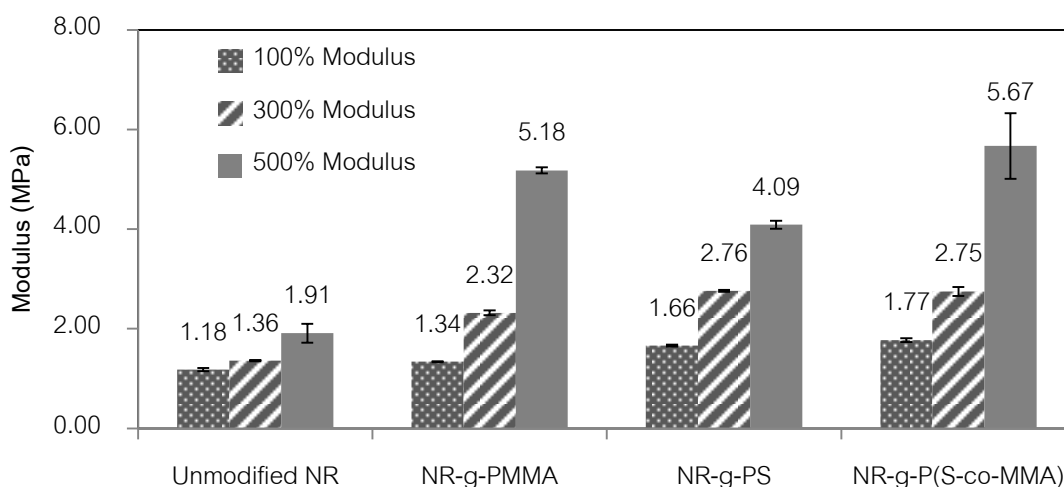
Properties	Unmodified NR	NR- <i>g</i> -PMMA	NR- <i>g</i> -PS	NR- <i>g</i> -P(S-co-MMA)
100% modulus (MPa)	1.18±0.03	1.34±0.01	1.66±0.02	1.77±0.04
300% modulus (MPa)	1.36±0.01	2.32±0.05	2.76±0.02	2.75±0.09
500% modulus (MPa)	1.91±0.19	5.18±0.06	4.09±0.08	5.67±0.66
Tensile strength (MPa)	8.39±0.56	16.11±0.16	11.53±0.28	17.02±0.14
Elongation at break (%)	896±52	745±18	672±35	786±26
Tension set (%)	12.83±0.29	2.83±0.29	3.17±0.29	2.67±0.29
Hardness (Shore A)	56.11±1.02	63.17±0.24	65.50±0.71	67.00±0.00
Compression set (%)	79.61±3.17	50.59±3.57	59.78±2.95	68.48±5.99

การเปรียบเทียบระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-*g*-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-P(S-co-MMA)) โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง แสดงดังรูปที่ 4.49



รูปที่ 4.49 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่ใช้กลุ่มคาร์ลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

จากรูปที่ 4.49 พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) มีพื้นที่ใต้กราฟมากที่สุด รองลงมาคือยางธรรมชาติกราฟต์เมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) ตามลำดับ ซึ่งพื้นที่ใต้กราฟบ่งบอกถึงความเหนียว (Toughness) ของยาง จากกราฟอธิบายได้ว่า ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลทมีความเหนียวใกล้เคียงกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท อาจเนื่องมาจากผลของการเกิดอันตรกิริยาที่ดึงดูดกันระหว่างหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของเมทิลเมทาคริเลท ในขณะที่ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน มีความเหนียวต่ำกว่ายางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ทำการทดสอบ เนื่องจากโครงสร้างของสไตรีนที่มีหมู่เบนซีนซึ่งทำให้มีความแข็งตึง (Stiffness) มากกว่า ทำให้มีความเหนียวน้อยกว่า จึงเกิดการยืดได้ต่ำกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดอื่นและผลที่ได้แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญระหว่างยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์และยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล สามารถสรุปได้ว่าสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบคาร์ลดีไฮด์สามารถปรับปรุงได้ด้วยการใช้กลุ่มคาร์ลดีไฮด์ร่วมกับการใช้ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ทุกชนิด

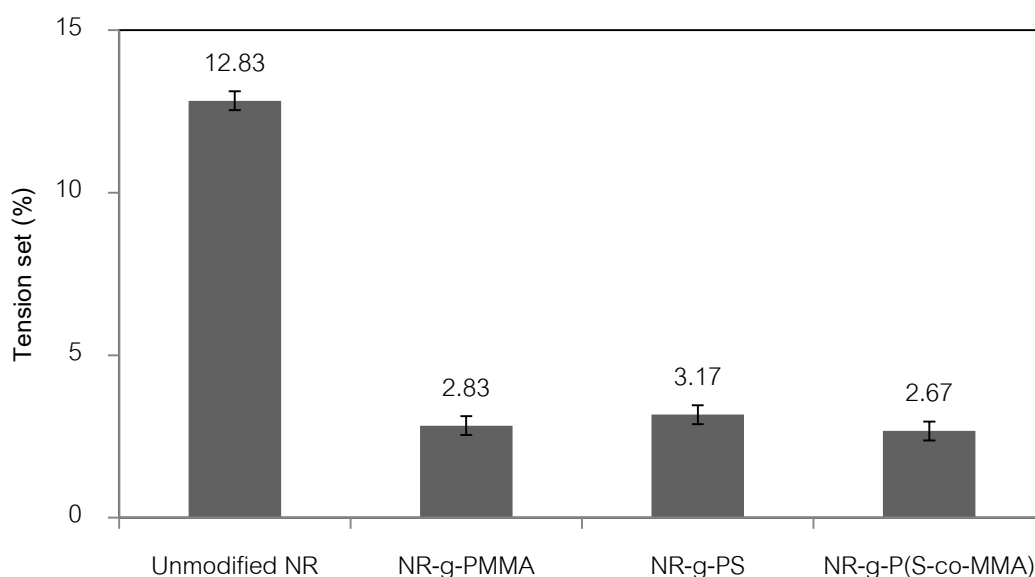


รูปที่ 4.50 ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อค่ามอดุลัส

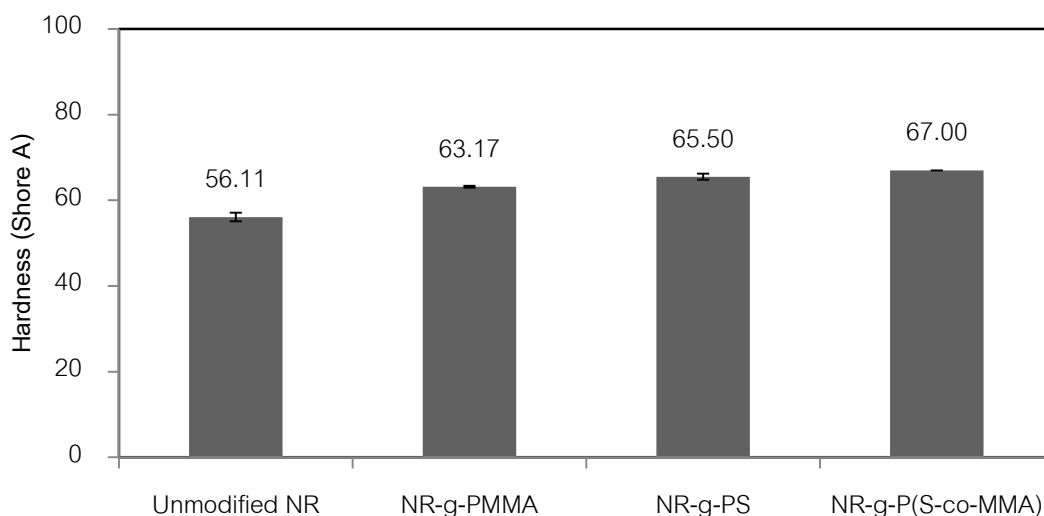
จากรูปที่ 4.50 เมื่อศึกษามอดุลัสที่ระยะยืด 100%, 300% และ 500% และจากรูปที่ 4.50 พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลทมีค่ามอดุลัสและความต้านทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกันกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมากกว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน และยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล ตามลำดับ เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีส่วนโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลทอยู่ในโครงสร้างประกอบด้วยหมู่คาร์บอนิลจากเมทิลเมทาคริเลทซึ่งให้ความเหนียวและสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้วร่วมด้วย ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนเพียงอย่างเดียว อาจเนื่องมาจากโครงสร้างที่เป็นระเบียบของวงแหวนเบนซีนในโครงสร้างของสไตรีนที่มีความเป็นระเบียบ จึงส่งผลให้ยางกราฟต์ที่ได้มีลักษณะแข็ง และจากการทดสอบพบว่า ระยะยืด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลมีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ เนื่องจากการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลทและ สไตรีนส่งผลให้ลดพฤติกรรมความเป็นยางลงและเพิ่มพฤติกรรมคล้ายพลาสติกในวัสดุ จึงส่งผลให้มอดุลัสที่ระยะยืดต่าง ๆ และความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น แต่มีระยะยืด ณ จุดขาดต่ำลง และจากการทดสอบระยะยืด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันพบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนให้ค่าต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง ซึ่งอธิบายได้ว่าโครงสร้างของสไตรีนมีผลให้ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนเนื่องจากโครงสร้างของสไตรีนเป็นวงใหญ่ทำให้เกิดการบิดตัวได้ยากกว่า แต่ก็ยังมีความเหนียวที่เป็นส่วนของยางธรรมชาติอยู่ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ

เมทิลเมทาคริเลทและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลทซึ่งมีระยะยึด ณ จุดขาดที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากผลของแรงระหว่างขั้วและการเชื่อมขวางระหว่างพอลิเมทิลเมทาคริเลทส่งผลให้โครงสร้างมีความเหนียวมากกว่าสไตรีน

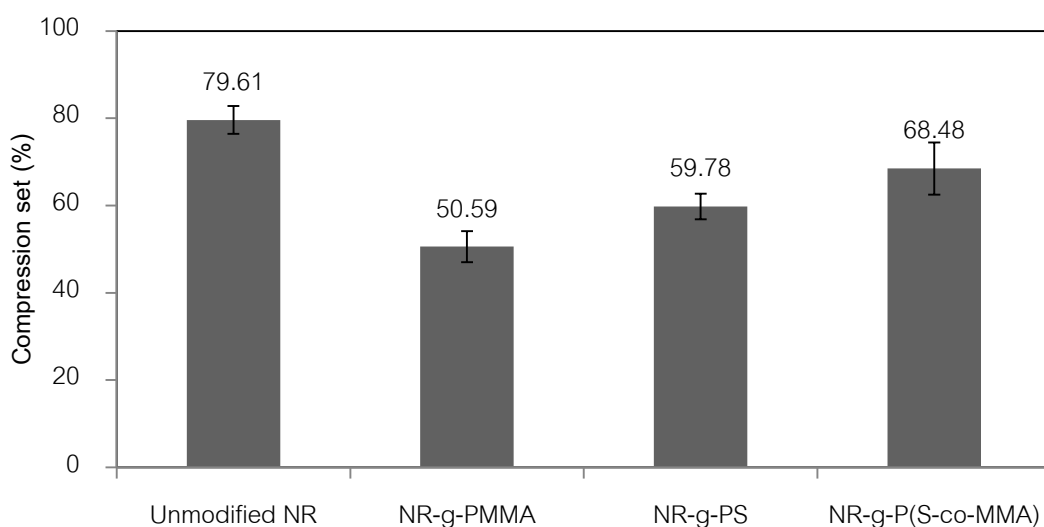
การทดสอบยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) ที่วัดค่าในช้ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ นำมาทดสอบสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง และการคืนตัวหลังการกดอัด แสดงดังรูปที่ 4.51, 4.52 และ 4.53



รูปที่ 4.51 ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัดค่าในช้ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.52 ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความแข็ง



รูปที่ 4.53 ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

จากการทดสอบความคงตัวของยางเนื่องจากแรงดึง ดังแสดงในรูปที่ 4.51 แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลมีความคงตัวเนื่องจากแรงดึงสูงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์มีความคงตัวเนื่องจากแรงดึงใกล้เคียงกัน อาจเนื่องมาจากผลของแรงดึงดูคของหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์ ทำให้เกิดการคืนตัวหลังจากการดึงได้ดีกว่า และจากรูปที่ 4.52 การทดสอบความแข็งของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปร

โมเลกุลและยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุล พบว่าเมื่อดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ได้แก่ เมทิลเมทาคริเลท สไตรีนและสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท ส่งผลให้ยางธรรมชาติที่ถูกดัดแปรโมเลกุลด้วยพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด มีความแข็งเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกัน และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีสไตรีนเป็นส่วนประกอบมีความแข็งของชิ้นงานสูงกว่า เนื่องจากลักษณะเฉพาะของโครงสร้างที่ประกอบด้วยวงเบนซีนและความเป็นระเบียบในโครงสร้างของสไตรีนส่งผลให้ตัวอย่างที่มีสไตรีนมีความแข็งสูงที่สุด และจากรูปที่ 4.53 แสดงผลการคืนตัวหลังจากการกดอัดของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุล แสดงให้เห็นว่า สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลทมีผลให้สมบัติการคืนตัวหลังการกดของยางธรรมชาติดีขึ้น และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมีการคืนตัวหลังจากการกดดีที่สุด เนื่องจากความแข็งแรงของหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของเมทิลเมทาคริเลทซึ่งมีพลังงานพันธะเท่ากับ 799 kJ/mol มีความแข็งแรงมากกว่าหมู่ เบนซีนของสไตรีนที่มีพลังงานพันธะเท่ากับ 346 kJ/mol (Bond Energies, 2006) ส่งผลให้ต้องใช้ความร้อนที่มากกว่าจึงจะทำให้หมู่คาร์บอนิลผิดรูปได้

4.3.3 สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

ในการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท, ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยทดสอบความเสถียรภาพเชิงความร้อนโดยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนัก (Thermalgravimetric analysis; TGA)

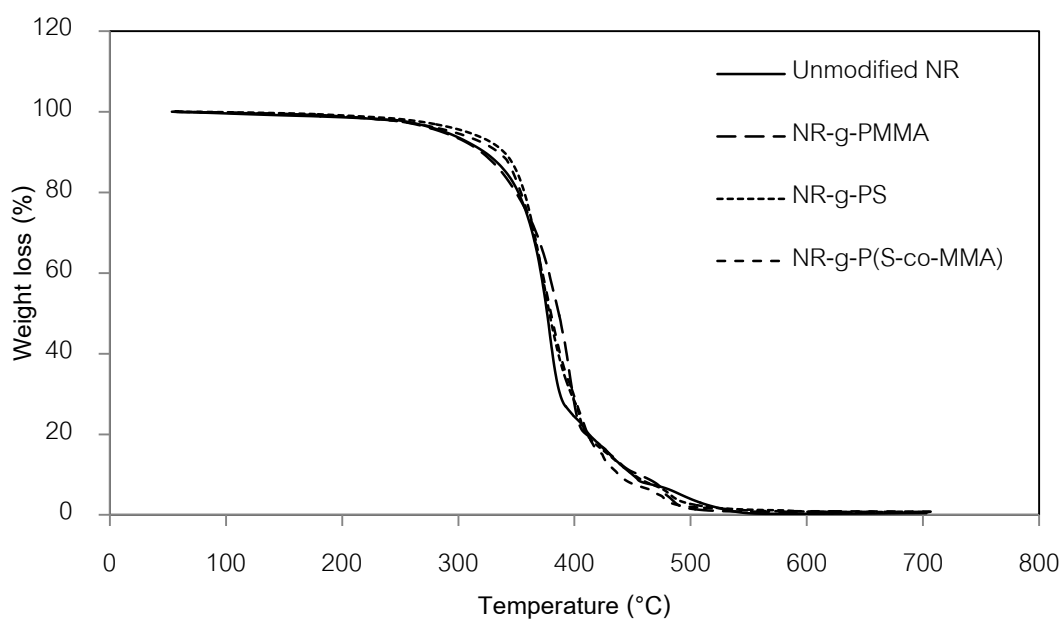
4.3.3.1 การวิเคราะห์ความเสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA) ที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้แรงโน้มถ่วงที่บอกคุณสมบัติในการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน

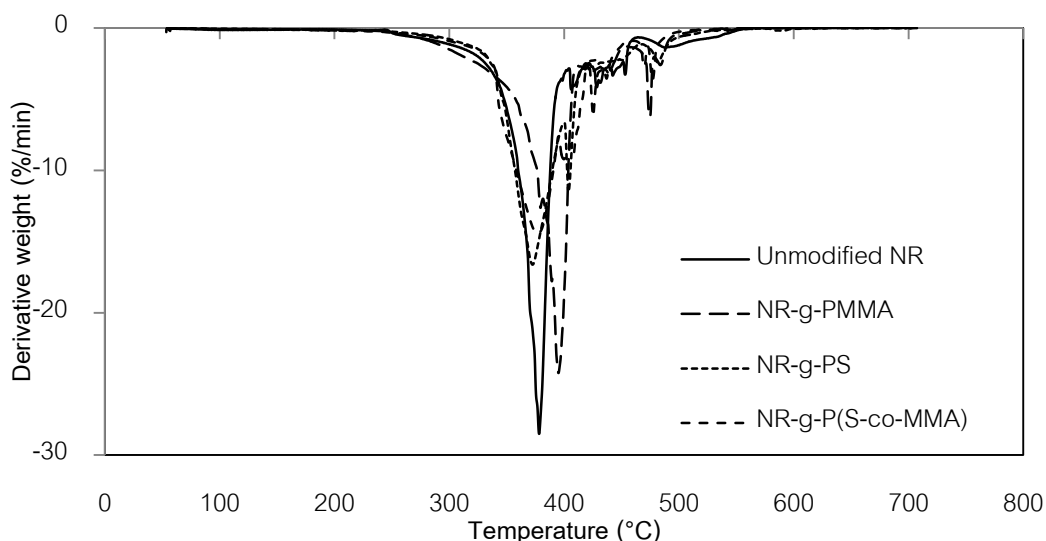
(Degradation temperature; T_d) ดังแสดงในรูปที่ 4.54 และ ตารางที่ 4.22 โดยศึกษาอุณหภูมิที่ ตัวอย่างเกิดการสลายตัวสูงที่สุด (The peak of derivative weight loss; T_p) และรูปที่ 4.55 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนัที่สูญเสียนและอุณหภูมิของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์

ตารางที่ 4.22 อุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ แตกต่างกันในที่วัดค่าไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์

NR types	T_d
Unmodified NR	378
NR-g-PMMA	395
NR-g-PS	373
NR-g-P(S-co-MMA)	377



รูปที่ 4.54 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนัที่สูญเสียนและอุณหภูมิผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันในที่วัดค่าไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์



รูปที่ 4.55 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัดค่าในซีด้วยกลูตารัลดีไฮด์

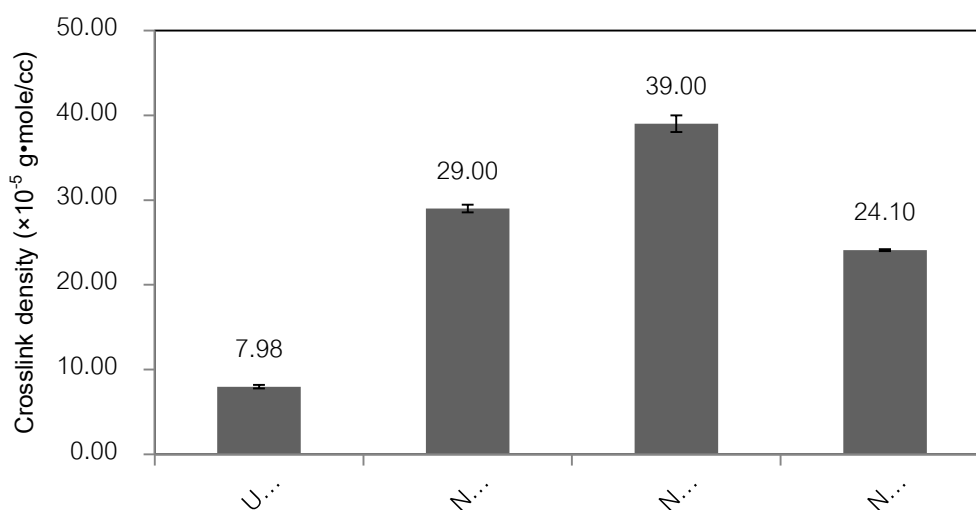
จากตารางที่ 4.22, รูปที่ 4.54 และรูปที่ 4.55 พบว่าเมื่อเปรียบเทียบยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลพบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลทมี T_d ต่ำกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลเนื่องจากโครงสร้างของสไตรีนเป็นวงใหญ่ทำให้มีปริมาตรอิสระ (Free volume) มากกว่า ทำให้ความร้อนแทรกตัวเข้าไปทำลายพันธะได้ง่ายกว่า และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิ-เมทิลเมทาคริเลทมีอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนสูงสุดเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของหมู่คาร์บอนิลของเมทิลเมทาคริเลทมีความแข็งแรงของพันธะมากกว่าสไตรีนที่มีหมู่เบนซีนในโครงสร้าง นอกจากนี้เมทิลเมทาคริเลทมีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าสไตรีน ดังแสดงในรูปที่ 4.45 และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลททำให้เกิดการเชื่อมขวางได้ 3 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 4.41 ทำให้ความร้อนแทรกเข้าไปทำลายสายโซ่ได้ยากกว่า ดังนั้นยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทใช้พลังงานในการสลายพันธะสูงกว่าส่งผลให้มีความทนทานต่อความร้อนสูงสุด

4.3.4 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

ในการศึกษาผลของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-*g*-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-P(S-co-MMA)) ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์แสดงดังตารางที่ 4.23 และรูปที่ 4.56

ตารางที่ 4.23 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์

NR types	Crosslink density ($\times 10^{-5}$ g•mole/cc)
Unmodified NR	7.98 \pm 0.21
NR- <i>g</i> -PMMA	29.00 \pm 0.46
NR- <i>g</i> -PS	39.00 \pm 0.99
NR- <i>g</i> -P(S-co-MMA)	24.10 \pm 0.11



รูปที่ 4.56 ผลของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

จากตารางที่ 4.23 และ รูปที่ 4.56 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของโมเลกุล พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากที่สุด เนื่องจากค่าความสามารถในการละลาย (solubility parameter) ของโทลูอีน เท่ากับ $18.2 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ ใกล้เคียงกับค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เท่ากับ $17.9 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ มากกว่าค่าความสามารถในการละลายของพอลิสไตรีนที่มีค่าเท่ากับ $19.0 \text{ MPa}^{\frac{1}{2}}$ (Wohlfarth, 2010) ดังนั้นโทลูอีนจึงสามารถทำละลายยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทได้มากกว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน

จากผลที่กล่าวมาข้างต้นพบว่ายางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS), และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) ที่วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ให้สมบัติโดดเด่นที่แตกต่างกัน โดยที่ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทให้สมบัติเด่นในการคืนตัวหลังจากการกดอัด และมีความทนทานต่อความร้อนสูงที่สุด ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนมีสมบัติเด่นด้านความต้านทานต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลทมีสมบัติเด่นด้านความทนทานต่อแรงดึง ระยะเวลา ๓ จุดขาด ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง และความแข็ง

4.4 ศึกษาผลของการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติที่ใช้ระบบกลูตารัลดีไฮด์และกำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง

เปรียบเทียบสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้ระบบกลูตารัลดีไฮด์และระบบกำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง โดยเปรียบเทียบยาง 4 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิล-เมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR) โดยศึกษาสมบัติเชิงกล, สมบัติเชิงความร้อน ความต้านทานต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

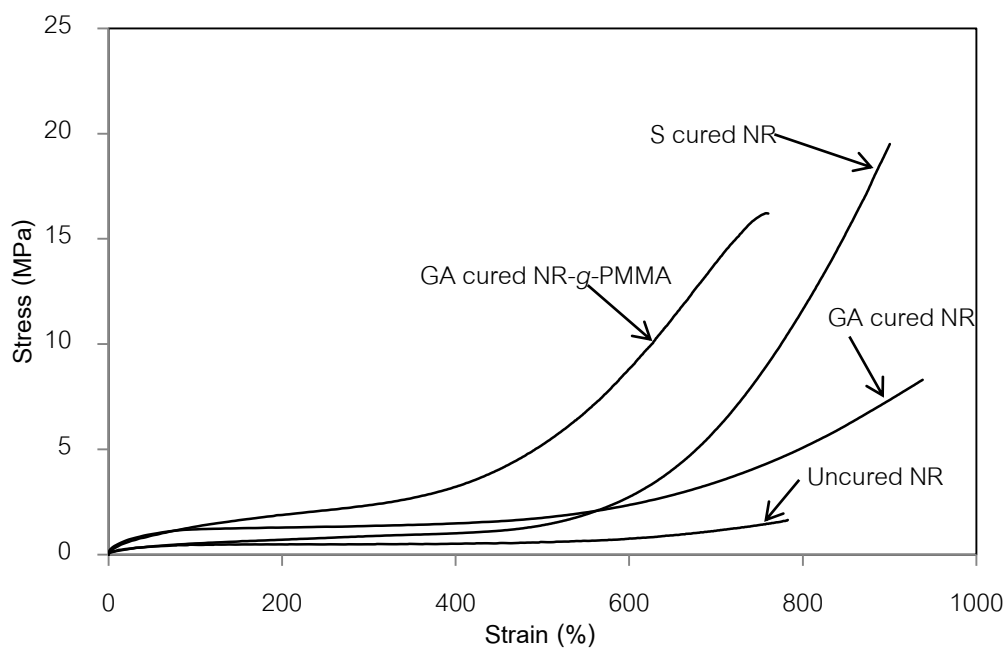
4.4.1 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR;) โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการศึกษาที่ได้ในหัวข้อที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันที่เตรียมการผสมดังหัวข้อที่ 3.3.4 โดยทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ สมบัติมอดูลัสระยะยืดที่ 100%, 300% และ 500% ความต้านทานต่อแรงดึง เปอร์เซ็นต์ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง และการคืนตัวหลังการกด ซึ่งได้ผลจากการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4.24

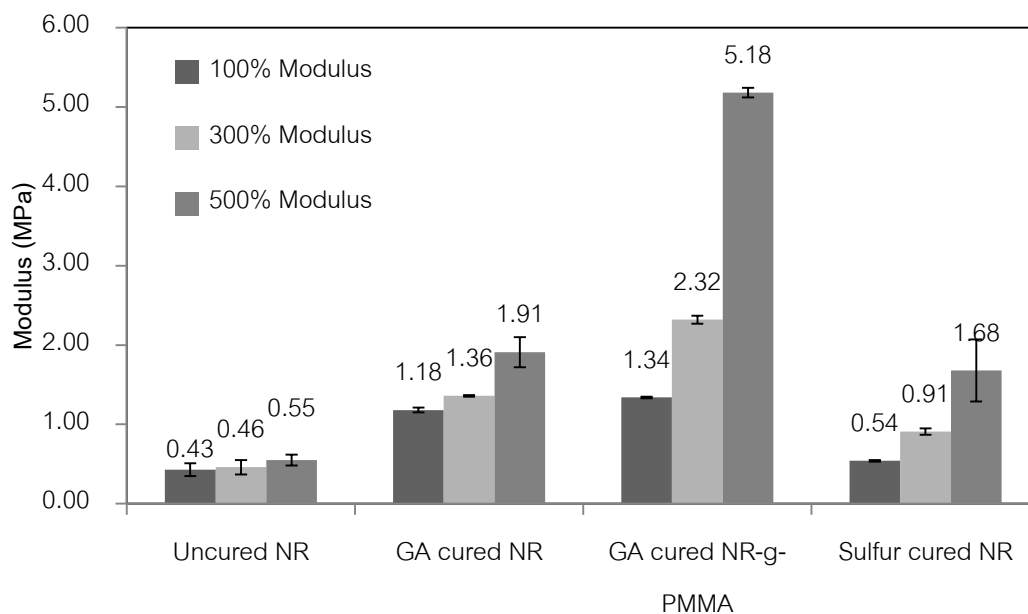
ตารางที่ 4.24 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล

Properties	Uncured NR	GA cured NR	GA cured NR-g-PMMA	Sulfur cured NR
100% modulus (MPa)	0.43±0.08	1.18±0.03	1.34±0.01	0.54±0.01
300% modulus (MPa)	0.46±0.09	1.36±0.01	2.32±0.05	0.91±0.04
500% modulus (MPa)	0.55±0.07	1.91±0.19	5.18±0.06	1.68±0.39
Tensile strength (MPa)	1.70±0.23	8.39±0.56	16.11±0.16	20.03±0.75
Elongation at break (%)	787±24	896±52	745±18	867±47
Tension set (%)	20.83±0.29	12.83±0.29	2.83±0.29	8.83±0.29
Hardness (Shore A)	28	56	63	45

การเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR) แสดงดังรูปที่ 4.57



รูปที่ 4.57 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน

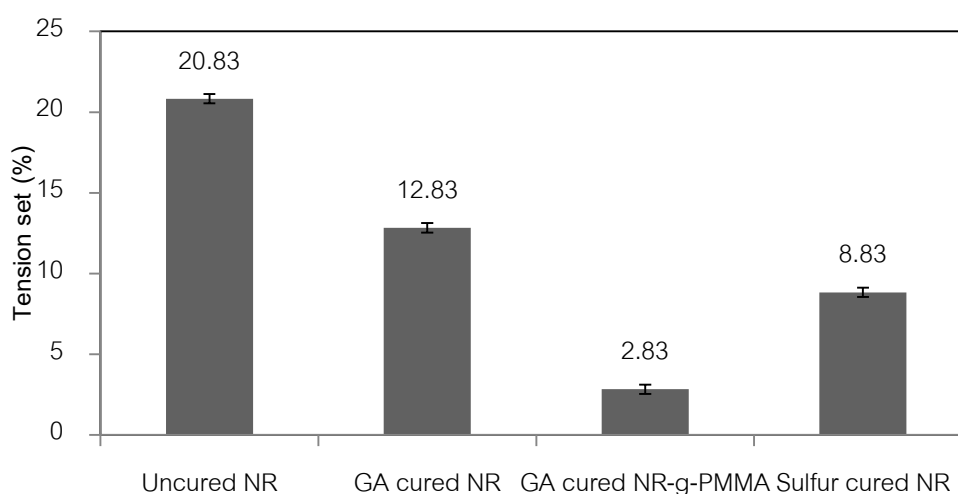


รูปที่ 4.58 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อค่ามอดุลัส

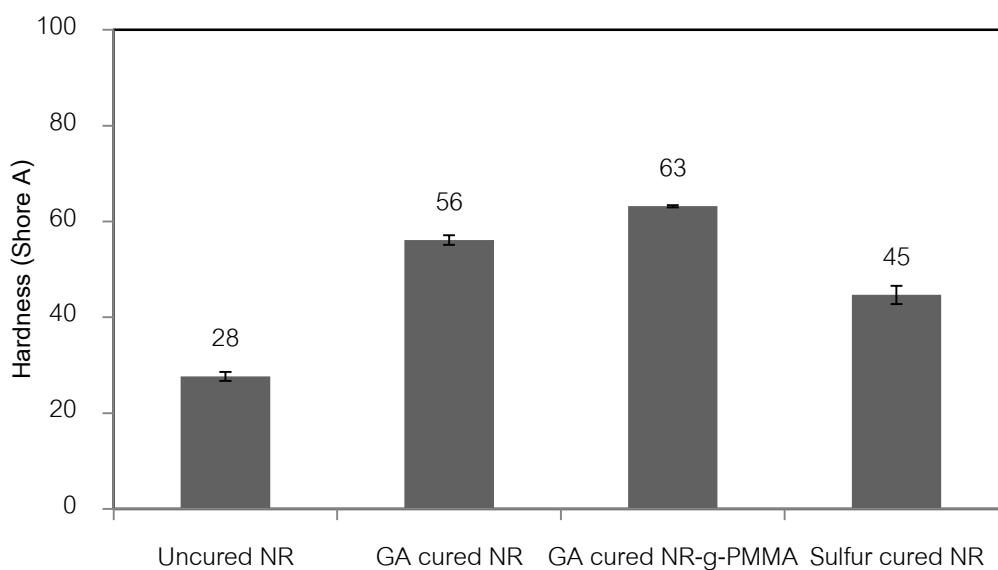
จากรูปที่ 4.57 พบว่ายางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ बहुतरादीไฮโดรใช้พลังงานในการดึงช่วงเริ่มต้นสูงกว่ายางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมะถัน แต่ยางที่วัลคา-

ไนซ์ด้วยระบบกำมะถันมีความสามารถในการยึดได้มากกว่าและใช้แรงในการดึงจนขาดได้มากกว่ายางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ สอดคล้องกับรูปที่ 4.58 เมื่อศึกษามอดูลัสที่ระยะยืด 100%, 300% และ 500% พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ใช้แรงในการดึงที่ระยะยืดต่ำ ๆ สูงที่สุด รองลงมาคือยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันตามลำดับ จะเห็นได้ว่ายางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ใช้พลังงานในการดึงในช่วงเริ่มต้นสูงกว่าระบบกำมะถัน เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะคาร์บอนที่เชื่อมขวาง แต่เมื่อพิจารณาความต้านทานต่อแรงดึง พบว่ายางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด จากนั้นเป็นยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันให้ความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าระบบกลูตารัลดีไฮด์ และเมื่อพิจารณาระยะยืด ณ จุดขาด พบว่ายางที่เชื่อมขวางในระบบกำมะถันมีระยะยืดไม่แตกต่างจากระบบกลูตารัลดีไฮด์อย่างมีนัยสำคัญ แต่ยึดได้มากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวางและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์

การทดสอบยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR) นำมาทดสอบสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set) และความแข็ง (Hardness) แสดงดังรูปที่ 4.59 และ 4.60



รูปที่ 4.59 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ 4.60 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางต่อความแข็ง

จากรูปที่ 4.59 เป็นการศึกษาศักยภาพการคงตัวเนื่องจากแรงดึง พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทและยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์เกิดการเสียรูปเนื่องจากการดึงต่ำ ซึ่งผลที่ได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันและยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการมีพันธะคาร์บอนที่เพิ่มขึ้นจากการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ส่งผลให้มีความสามารถในการหดตัวและมีความแข็งมากกว่า ดังรูปที่ 4.60 และคืนตัวได้ดีกว่าเมื่อเทียบการเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน

4.4.2 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อน

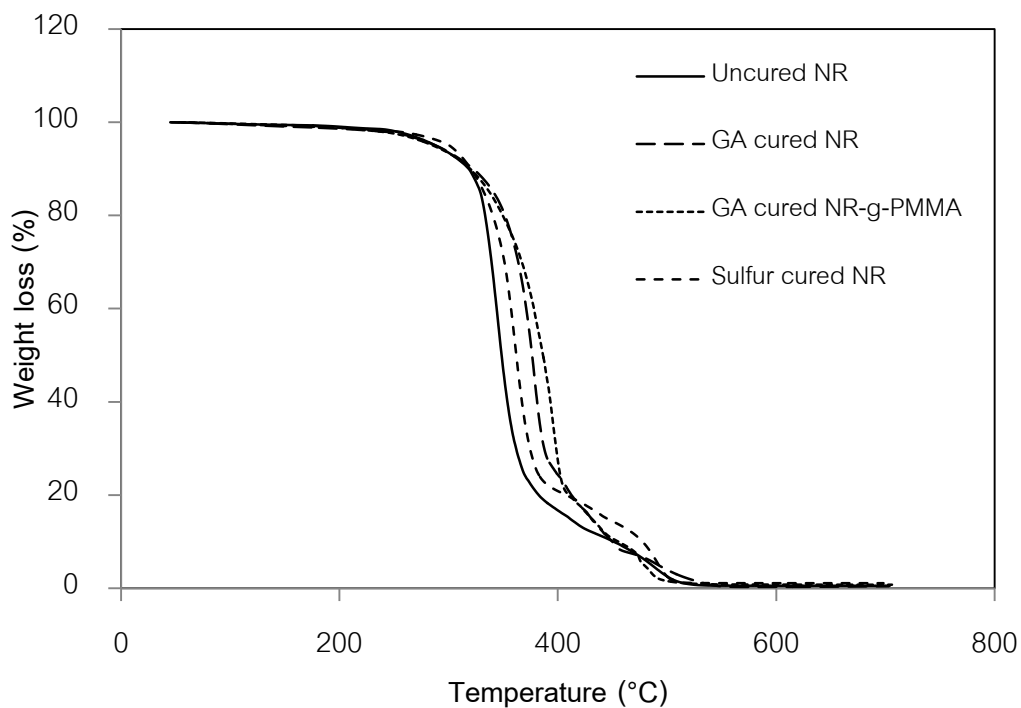
การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR) โดยทดสอบความเสถียรภาพเชิงความร้อนโดยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนัก (Thermal gravimetric analysis; TGA)

4.4.2.1 ความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อความเสถียรภาพเชิงความร้อน

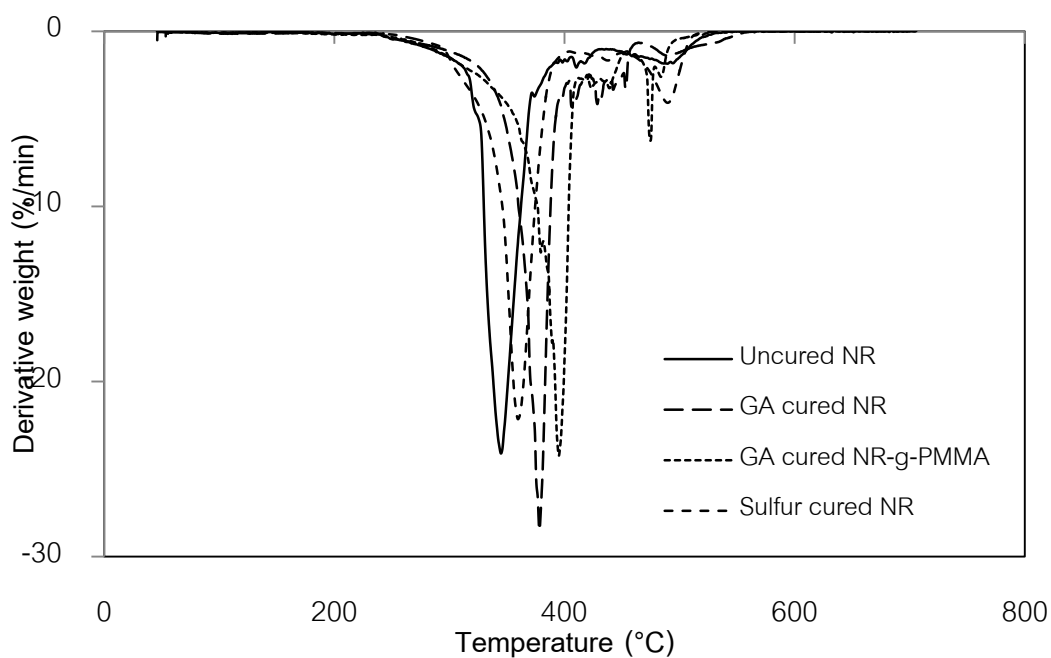
การวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตาวัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตาวัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR) โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนัก (Thermal gravimetric analysis) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.61 และ ตารางที่ 4.25 และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.62

ตารางที่ 4.25 อุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน

NR types	T_d (°C)
Uncured NR	345
GA cured NR	378
GA cured NR-g-PMMA	395
Sulfur cured NR	360

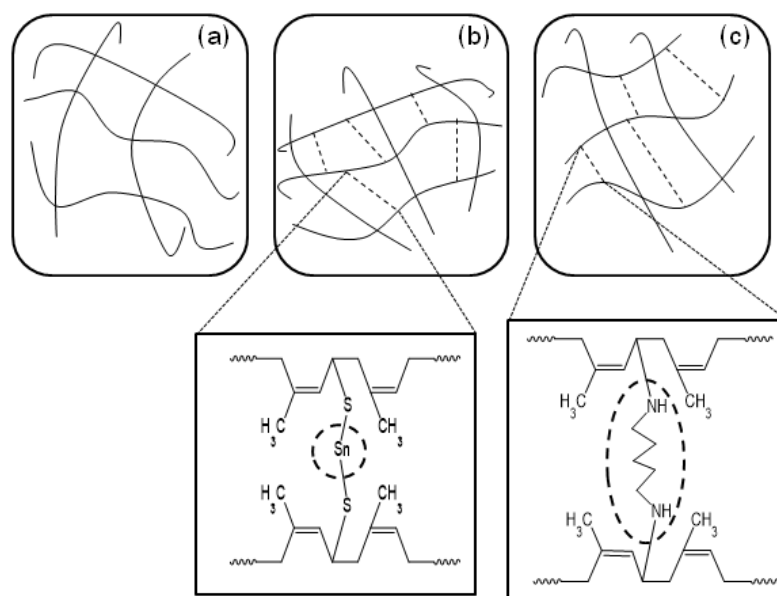


รูปที่ 4.61 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน



รูปที่ 4.62 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน

จากตารางที่ 4.25 รูปที่ 4.61 และรูปที่ 4.62 แสดงอัตราการลดลงของน้ำหนักยางธรรมชาติสูงสุด (T_p) และอุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (S cured NR) โดยสัมพันธ์กับน้ำหนักที่หายไปของสารพบว่ายางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีอุณหภูมิในการสลายตัวเนื่องจากความร้อน (T_d) สูงกว่ายางที่ถูกเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน เนื่องจากพันธะ $-C-N-C-$ ใช้พลังงานในการสลายพันธะ 305 kJ/mole ซึ่งระบบกำมะถันใช้พลังงานในการสลายพันธะ $-C-S_n-C-$ เท่ากับ 267-285 kJ/mole (Bond Energies, 2006) ซึ่งจากลักษณะโครงสร้างที่ถูกเชื่อมขวางแสดงดังรูปที่ 4.63 และเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ พบว่าอุณหภูมิที่ตัวอย่างเกิดการสลายตัวสูงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ตัดแปรโมเลกุลที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ เนื่องจากเมื่อเพิ่มการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทส่งผลให้จำนวนพันธะคาร์บอนในโครงสร้างมากขึ้นและเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ยางมีความสามารถในการทนความร้อนมากขึ้น



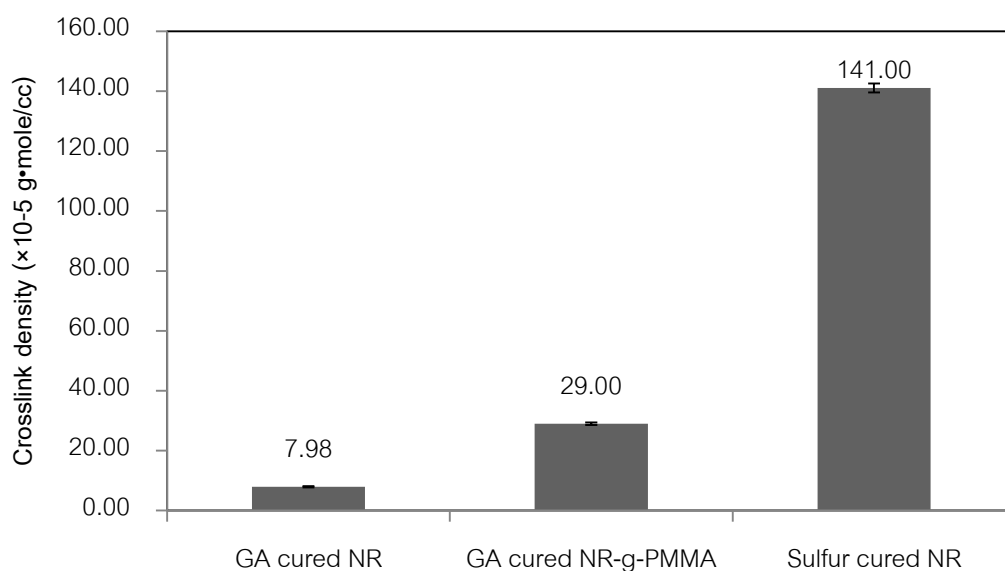
รูปที่ 4.63 แบบจำลองลักษณะการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ (a) ยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการเชื่อมขวาง (b) ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน และ (c) ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (Johns et al., 2012)

4.4.3 ความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

ในการศึกษาผลของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบ กลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (Sulfur cured NR) แสดงดังตารางที่ 4.26 และรูปที่ 4.64

ตารางที่ 4.26 ความหนาแน่นของของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เชื่อมขวางแตกต่างกัน

NR types	Crosslink density ($\times 10^{-5}$ g•mole/cc)
Uncured NR	-
GA cured NR	7.98 \pm 0.21
GA cured NR-g-PMMA	29.00 \pm 0.46
Sulfur cured NR	141.00 \pm 1.50



รูปที่ 4.64 ผลของความแตกต่างของสารเชื่อมขวางที่มีผลต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

จากตารางที่ 4.26 และรูปที่ 4.64 แสดงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติที่ไม่ได้เชื่อมขวาง (Uncured NR), ยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR), ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ (GA cured NR-g-PMMA) และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน (S cured NR) พบว่ายางธรรมชาติที่ทำการเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงกว่ายางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของการเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันเกิดการเชื่อมขวางสูง ส่งผลให้ตัวทำละลายเข้าไปแทรกในระหว่างสายโซ่ได้ยาก ดังนั้นยางธรรมชาติเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันมีหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงที่สุด

จากการเปรียบเทียบสมบัติของของยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์และยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันพบว่าการเชื่อมขวางแต่ละระบบให้สมบัติที่โดดเด่นแตกต่างกัน โดยยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถันมีสมบัติเด่นในด้านความต้านทานต่อแรงดึง และ ระยะเวลา ณ จุดขาด ส่วนยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์มีสมบัติเด่นในด้านความคงตัวเนื่องจากแรงดึง ความแข็ง สามารถทนความร้อนได้สูงกว่าระบบกำมะถันถึง 20 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเชื่อมขวางด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์มีจุดเด่นที่สามารถเตรียมง่าย สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ ไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องจักรและสารเคมี สามารถลดอัตราการปลดปล่อยสารพิษออกสู่สิ่งแวดล้อม และสามารถประยุกต์ใช้กับยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอไรต์เนื่องจากสามารถเตรียมได้ในระบบน้ำอย่าง ง่ายดายตามในการเลือกใช้ระบบการวัลคาไนซ์ยางควรเลือกระบบที่เหมาะสมกับสมบัติของแต่ละผลิตภัณฑ์ที่ต้องการด้วย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 สภาวะที่เหมาะสมของน้ำยางธรรมชาติในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ในการเชื่อมขวาง

สามารถเชื่อมขวางยางธรรมชาติโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ได้โดยสภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ การใช้ปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีจำนวนโมลของกลูตารัลดีไฮด์ต่อจำนวนโมลของแอมโมเนียเท่ากับ 1:1 ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ 12% โดยปริมาตร ปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางเริ่มต้นเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก ปริมาณของแข็งทั้งหมดในยาง 50% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์เท่ากับ 50 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการวัลคาไนซ์ 24 ชั่วโมง

5.1.2 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ และสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

สามารถเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ ได้ ยืนยันผลการทดลองได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด-สเปกโตรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน และตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน นอกจากนี้การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการกราฟต์ด้วยเทคนิคนี้ ด้วยวิธีการสกัดด้วยตัวทำละลาย พบว่าที่ทุกระดับการกราฟต์มีประสิทธิภาพสูง (มากกว่าร้อยละ 90)

เมื่อนำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลวัลคาไนซ์ด้วยสภาวะที่ดีที่สุดด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทมีสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความทนทานต่อสารละลายที่ไม่มีขั้วดีกว่าโดยสัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 90/10 ให้สมบัติโดยรวมดีที่สุด

5.1.3 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันและสมบัติของยางที่เตรียมได้โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันได้แก่ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) โดยใช้สัดส่วนยางธรรมชาติต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 90/10 สามารถยืนยันผลการทดลองได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน และสัญญาณวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน นอกจากนี้การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการกราฟต์ด้วยเทคนิคนี้ด้วยวิธีการสกัด พบว่าที่ทุกระดับการกราฟต์มีประสิทธิภาพมากกว่าร้อยละ 90

เมื่อนำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์วัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์เปรียบเทียบกับ พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมีสมบัติเด่นในการคืนตัวหลังการกดและความทนทานต่อความร้อนสูงที่สุด และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนมีความต้านทานต่อสารละลายไม่มีขี้และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากที่สุด ในขณะที่ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลทมีความต้านทานต่อแรงดึง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง และความแข็งสูงที่สุด

5.1.4 การเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติที่ใช้ระบบกลูตารัลดีไฮด์และกำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง

ยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด รองลงมาคือยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์ ตามลำดับ ยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกลูตารัลดีไฮด์มีความทนทานต่อความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันและสมบัติด้านความร้อนสามารถปรับปรุงได้โดยการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ระยะเวลาในการคงตัวของยางขึ้นกับอุณหภูมิ ความชื้น และสภาพภูมิอากาศในแต่ละวัน ดังนั้นการทดสอบเวลาในการเกิดเจลในแต่ละหัวข้อของการแปรปริมาณจึงต้องทดสอบในวัน เวลา และสถานที่เดียวกัน เพื่อความแม่นยำของผลการทดลอง

บรรณานุกรม

- จิตต์ลัดดา ศักดาภิพาณิชย์. 2553. เทคโนโลยียางธรรมชาติ : ความรู้ใหม่เกี่ยวกับยางธรรมชาติ จากโครงสร้างโมเลกุลถึงการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม = Natural rubber technology; เทคโนโลยี คอมมิวนิเคชั่นส์: กรุงเทพฯ; 13-15.
- พงษ์ธร แซ่อู่ย. 2550. สารเคมียาง; สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี: กรุงเทพฯ; 4-19.
- วราภรณ์ ขจรไชยกุล. 2555. น้ำยางสังเคราะห์; สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.): กรุงเทพฯ; 60-63.
- สิทธิพงษ์ อำนวยพานิชย์. 2547. กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน. วารสารวิจัย มข., 9 (2), 82-96.
- Arayapranee, W.; Prasassarakich, P.; Rempel, G. L. 2004. Blends of Poly(Vinyl Chloride) PVQ/natural Rubber-G-(Styrene-Co-Methyl Methacrylate) for Improved Impact Resistance of PVC. J. Appl. Polym. Sci., 93 (4), 1666–1672.
- Arayapranee, W.; Rempel, G. L. 2008. Morphology and Mechanical Properties of Natural Rubber and Styrene grafted Natural Rubber Latex Compounds. J. Appl. Polym. Sci., 109 (3), 1395–1402.
- Blackley, D. C. 1997. Latex Compounding Ingredients. In Polymer Latices: Science and Technology Volume 3: Applications of latices; Springer Netherlands: Dordrecht,; pp 34–154.
- Bond Energies. 2006. Encyclopedia of Inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Ltd,
- Cerdeira Ferreira, L. M.; da Costa, E. T.; do Lago, C. L.; Angnes, L. 2013. Miniaturized Flow System Based on Enzyme Modified PMMA Microreactor for Amperometric Determination of Glucose. Biosens. Bioelectron., 47, 539–544.
- Endo, K.; Yamamoto, M. 2000. Synthesis of Block Copolymer of Ethylene with Styrene and Isoprene by Means of Active Site Transformation from Anionic to Coordination Route. Eur. Polym. J., 36 (6), 1175–1181.

- Figueiredo, K. C. S.; Alves, T. L. M.; Borges, C. P. 2009. Poly(vinyl Alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde under Mild Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 111 (6), 3074–3080.
- Ford, W. T.; Yu, H.; Lee, J. J.; El-Hamshary, H. 1993. Synthesis of Monodisperse Crosslinked Polystyrene Latexes Containing (Vinylbenzyl)trimethylammonium Chloride Units. *Langmuir*, 9 (7), 1698–1703.
- Frihart, C. R. 1994. Two-Component Curable Hot Melt Compositions. U.S. Patents no. 52965574 A
- Hu, K.; Wu, X.; Shen, J.; Zhou, Y.; Jiang, Z.; Cheng, G. 2008. ¹H NMR Spectrum Simplification of Phenyl Compounds Containing Electronegative Groups by Intermolecular Interactions. *Tetrahedron Lett.*, 49 (14), 2324–2328.
- Johns, J.; Nakason, C. 2012. Novel Interpenetrating Polymer Networks Based on Natural Rubber/Poly(vinyl Alcohol)., *Polym. Plast. Technol. Eng.* 51 (10), 1046–1053.
- Johns, J.; Nakason, C.; Thitithammawong, A.; Klinpituksa, P. 2012. Method To Vulcanize Natural Rubber From Medium Ammonia Latex By Using Glutaraldehyde. *Rubber Chem. Technol.*, 85 (4), 565–575.
- Kalkornsurapranee, E.; Sahakaro, K.; Kaesaman, A.; Nakason, C. 2009. Influence of Reaction Volume on the Properties of Natural Rubber-G-Methyl Methacrylate. *J. Elastomers Plast.*, 42 (1), 17–34.
- Kim, K.-J.; Lee, S.-B.; Han, N.-W. 1994. Kinetics of Crosslinking Reaction of PVA Membrane with Glutaraldehyde. *Korean J. Chem. Eng.*, 11 (1), 41–47.
- Kochthongrasamee, T.; Prasassarakich, P.; Kiatkamjornwong, S. 2006. Effects of Redox Initiator on Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 101 (4), 2587–2601.
- Kreua-ongarjnukool, N.; Pittayavinai, P.; Tuampoemsab, S. 2012. Grafted Deproteinized Natural Rubber as an Impact Modifier in Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer Sheet., 6, 698–707.

- Kuzina, S. I.; Kim, I. P.; Kiryukhin, D. P.; Mikhailov, A. I. 2006. Low-Temperature Radiation-Assisted Polymerization and the Nature of Active Site in the Methyl Methacrylate-Silica System. *Russ. J. Phys. Chem.*, 80 (4), 639–648.
- Lee, D. Y.; Subramaniam, N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G. 2002. Structure-Property Relationships in Modified Natural Rubber Latexes Grafted with Methyl Methacrylate and Vinyl Neo-Decanoate. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 40 (7), 809–822.
- Manaila, E.; Craciun, G.; Stelescu, M. D.; Ighigeanu, D.; Ficai, M. 2014. Radiation Vulcanization of Natural Rubber with Polyfunctional Monomers. *Polym. Bull.*, 71 (1), 57–82.
- Masa, A.; Saito, R.; Saito, H.; Sakai, T.; Kaesaman, A.; Lopattananon, N. 2016. Phenolic Resin-crosslinked Natural Rubber/clay Nanocomposites: Influence of Clay Loading and Interfacial Adhesion on Strain-induced Crystallization Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133 (12), 1-11.
- Nakason, C.; Kaesaman, A.; Yimwan, N. 2003. Preparation of Graft Copolymers from Deproteinized and High Ammonia Concentrated Natural Rubber Latices with Methyl Methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 68–75.
- Nakason, C.; Pechurai, W.; Sahakaro, K.; Kaesaman, A. 2006. Rheological, Thermal, and Curing Properties of Natural Rubber-G-Poly(methyl Methacrylate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 99 (4), 1600–1614.
- Ratnam, C. T.; Mohamad, Z.; Siddiqui, M. K. 2014. CHAPTER 12 Radiation Processing of Natural Rubber with Vinyl Plastics. *Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs*; The Royal Society of Chemistry,; 1, 284–299.
- Ren, Y.; Yang, R.; Liu, X.; Liu, F. 2011. Study on Miscibility of Poly(vinyl Chloride) and Polyepichlorohydrin by Viscometric and Thermal Analysis. *Eur. Polym. J.*, 47 (10), 2016–2021.

- Saramolee, P.; Lopattananon, N.; Sahakaro, K. 2014. Preparation and Some Properties of Modified Natural Rubber Bearing Grafted Poly(methyl Methacrylate) and Epoxide Groups. *Eur. Polym. J.*, 56, 1–10.
- Wang, Y.; Hsieh, Y. 2010. Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) Fibrous Membranes with Glutaraldehyde and PEG Diacylchloride. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 3249-3255.
- Wohlfarth, C. 2010. Solubility Parameter of Polystyrene. *Polymer Solutions: Physical Properties and their Relations I (Thermodynamic Properties: pVT data and miscellaneous properties of polymer solutions)*; Lechner, M. D., Arndt, K. F., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg,; 1648.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

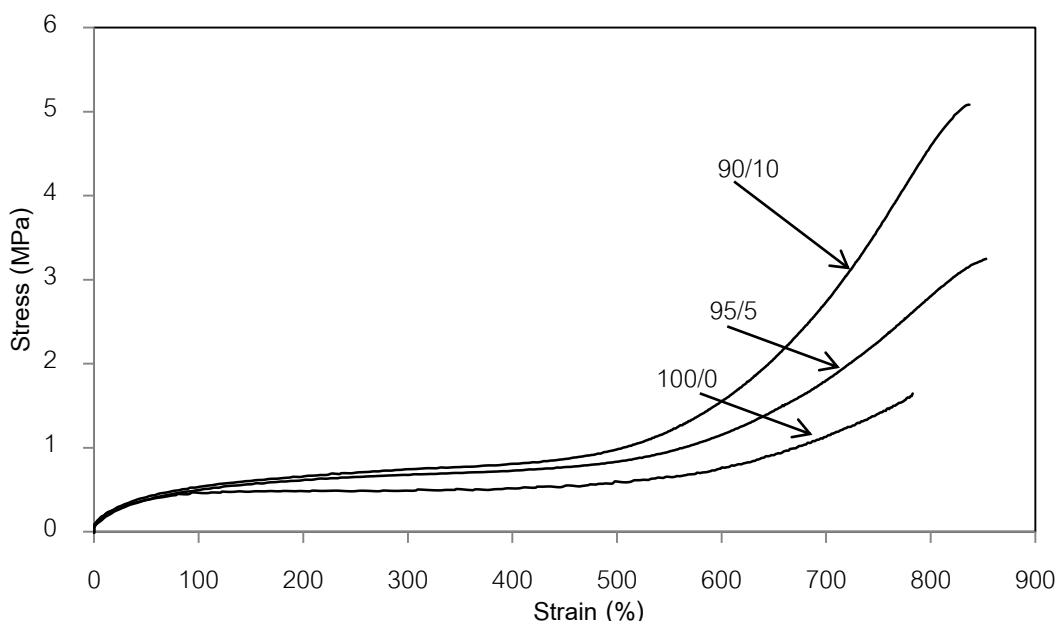
สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์

(i) สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนของยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เป็น 95/5, 90/10, 80/20 โดยน้ำหนัก โดยทดสอบสมบัติมอดุลัสระยะยืดที่ 100, 300 และ 500% ความต้านทานต่อแรงดึง เบอริ่งชั่นต์ ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง การคืนตัวหลังการกด แสดงดังตารางที่ ก.1

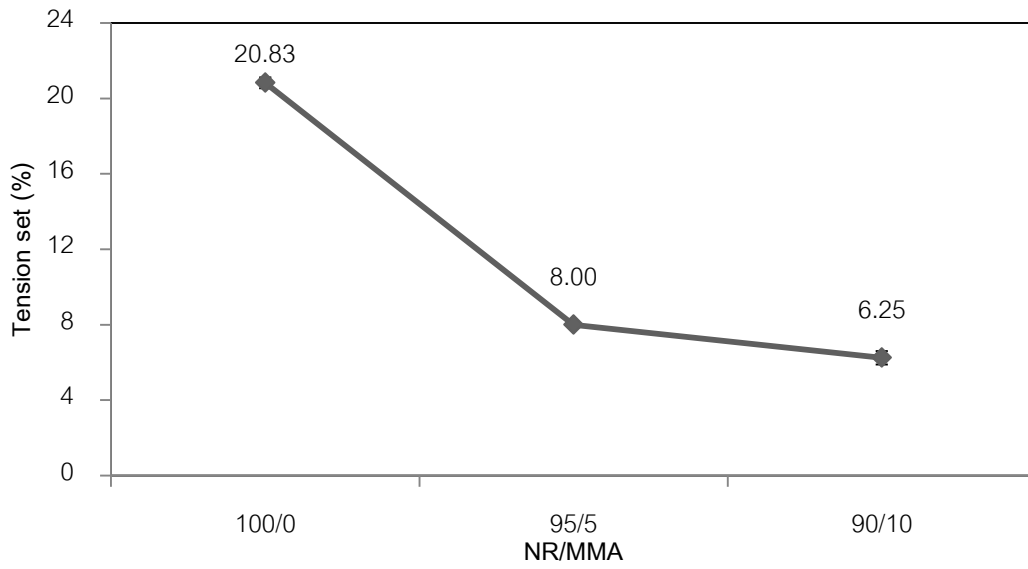
ตารางที่ ก.1 ผลของปริมาณการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทต่อสมบัติเชิงกล

Properties	100/0	95/5	90/10
100% modulus (MPa)	0.43±0.08	0.48±0.04	0.52±0.02
300% modulus (MPa)	0.46±0.09	0.66±0.03	0.72±0.03
500% modulus (MPa)	0.55±0.07	0.83±0.00	0.97±0.02
Tensile strength (MPa)	1.70±0.23	3.25±0.01	5.06±0.04
Elongation at break (%)	787±24	829±34	835±4
Tension set (%)	20.83±0.29	8.00±0.00	6.25±0.35
Hardness (Shore A)	28	33	40
Compression set (%)	84.81±0.68	62.49±2.75	61.14±0.04

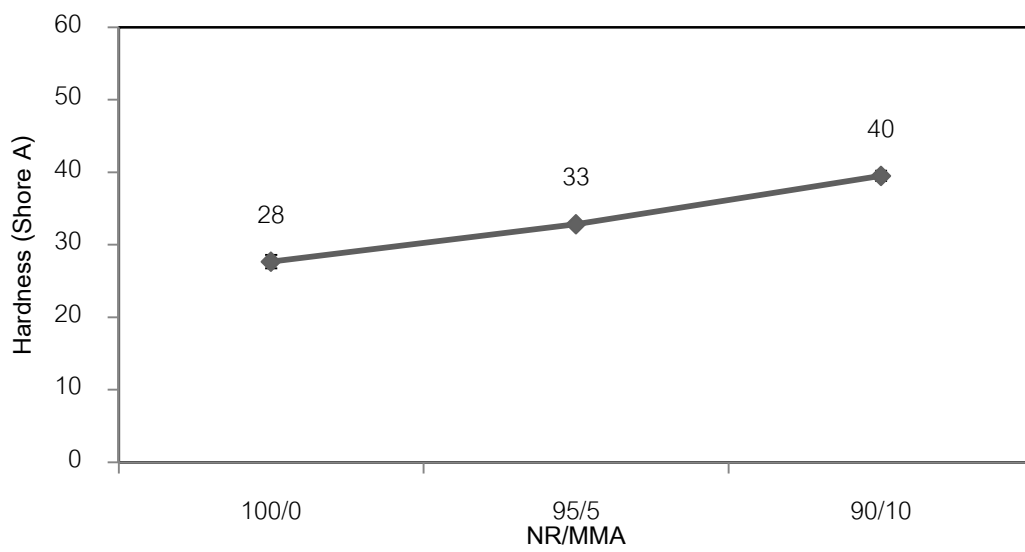


รูปที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่อัตราส่วนต่าง ๆ

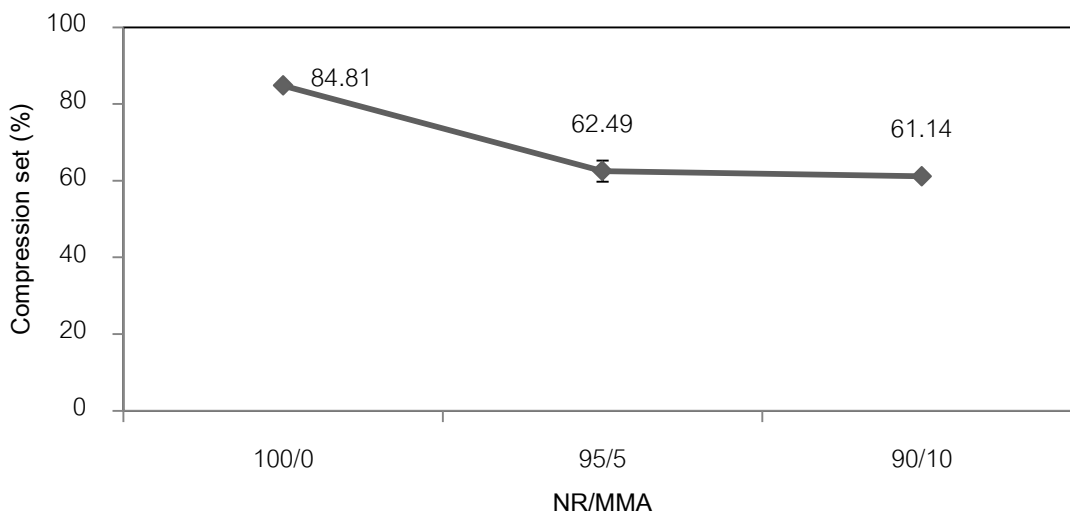
จากการทดสอบพบว่า NR/MMA เท่ากับ 80/20 เมื่อนำมาขึ้นรูปโดยการหล่อลงเบ้ากระจก จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งงานเกิดการแตกละเอียดเป็นชิ้นเล็กๆ เนื่องจากปริมาณมอนอเมอร์ที่มากขึ้นทำให้ชิ้นงานตัวอย่างมีความแข็งเปราะมากขึ้น เพราะพอลิเมทิล-เมทาคริเลทเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ มีความแข็งมาก จึงไม่สามารถเตรียมเป็นชิ้นตัวอย่างเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกลได้ ดังนั้นจึงทำการทดสอบได้เพียง 2 ชนิด คือ NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 จากผลการทดสอบพบว่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100, 300 และ 500% ของสัดส่วน NR/MMA เท่ากับ 90/10 ใช้พลังงานในการดึงสูงกว่า NR/MMA เท่ากับ 100/0 และ 95/5 ซึ่งสอดคล้องกับความต้านทานต่อแรงดึงที่เพิ่มขึ้นเป็น 5.06 ± 0.04 MPa แต่ระยะยืด ณ จุดขาดไม่แตกต่างกันมีนัยสำคัญ เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟความเค้น-ความเครียด ดังแสดงในรูปที่ ก.1 พบว่ายางทั้ง 3 ชนิดมีการขาดแบบเหนียวที่ระยะยืดใกล้เคียงกันแต่ใช้ความเค้นมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ MMA สูงขึ้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMA ความต้านทานต่อแรงดึงของยางกราฟต์จะมีแนวโน้มสูงขึ้นแต่ไม่มีผลต่อระยะยืดของยาง แต่หากเพิ่มปริมาณ MMA จะส่งผลต่อการขึ้นรูปของยางได้เนื่องจากชิ้นตัวอย่างเกิดการแตกไม่สามารถนำมาตัดทดสอบได้



รูปที่ ก.2 ผลของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ ก.3 ผลของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ต่อความแข็ง



รูปที่ ก.4 ผลของ NR-g-PMMA ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ต่อการคืนตัวหลังการกดอัด

การศึกษาศสมบัติการคงตัวของยางเนื่องจากแรงดึงเมื่อทำการดึงตัวอย่างค้างไว้เพื่อให้เห็นงานเกิดการเสียรูป พบว่าเมื่อสัดส่วนของ NR/MMA เพิ่มขึ้นเป็น 95/5 และ 90/10 ค่าความคงตัวของยางเนื่องจากแรงดึงต่ำลงเป็น 8.00 ± 0.00 และ $6.25 \pm 0.35\%$ ตามลำดับ เมื่อเทียบกับ NR/MMA เท่ากับ 100/0 ซึ่งมีความคงตัวของยางเนื่องจากแรงดึงเป็น $20.83 \pm 0.29\%$ ดังแสดงในรูปที่ ก.2 และเมื่อพิจารณาจากความแข็งที่แสดงในรูปที่ ก.3 พบว่า NR/MMA เท่ากับ 90/10 มีความแข็งสูงที่สุดเท่ากับ 40 Shore A และ NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 100/0 มีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ MMA ความแข็งของยางก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อพิจารณาผลของการคืนตัวหลังจากการกดดังแสดงในรูปที่ ก.4 พบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลมีร้อยละการยุบตัวสูงกว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท แต่เมื่อมีการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลททำให้มีการคืนตัวของยางได้ดีขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทเข้าไปในยางธรรมชาติส่งผลให้ยางสามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นได้ดีขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 พบว่าค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

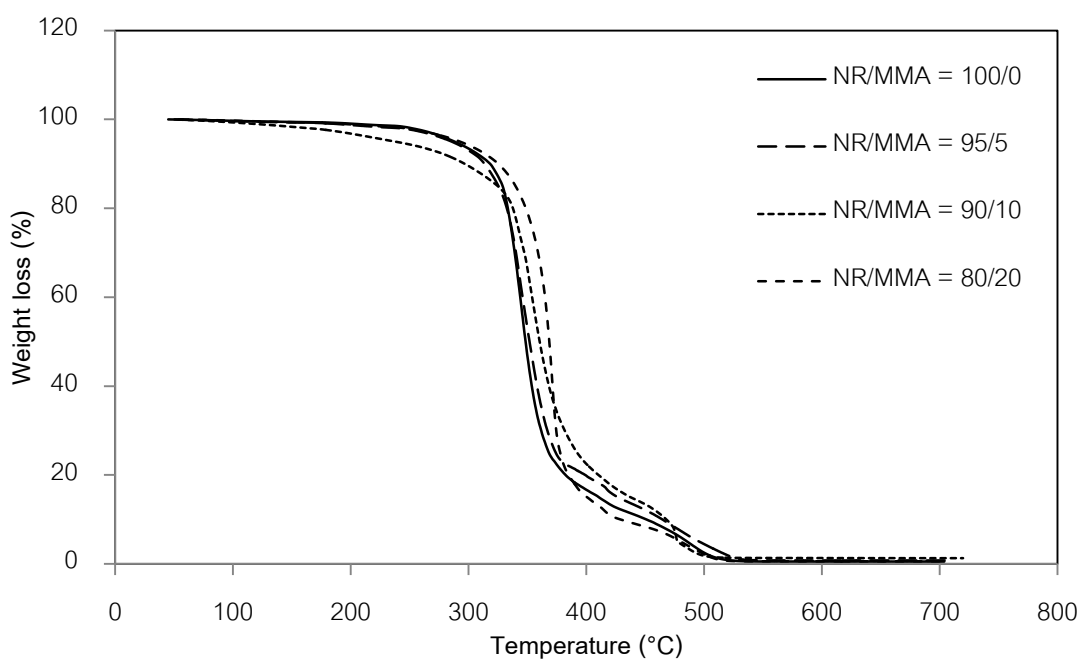
(ii) สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์

ในการวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท

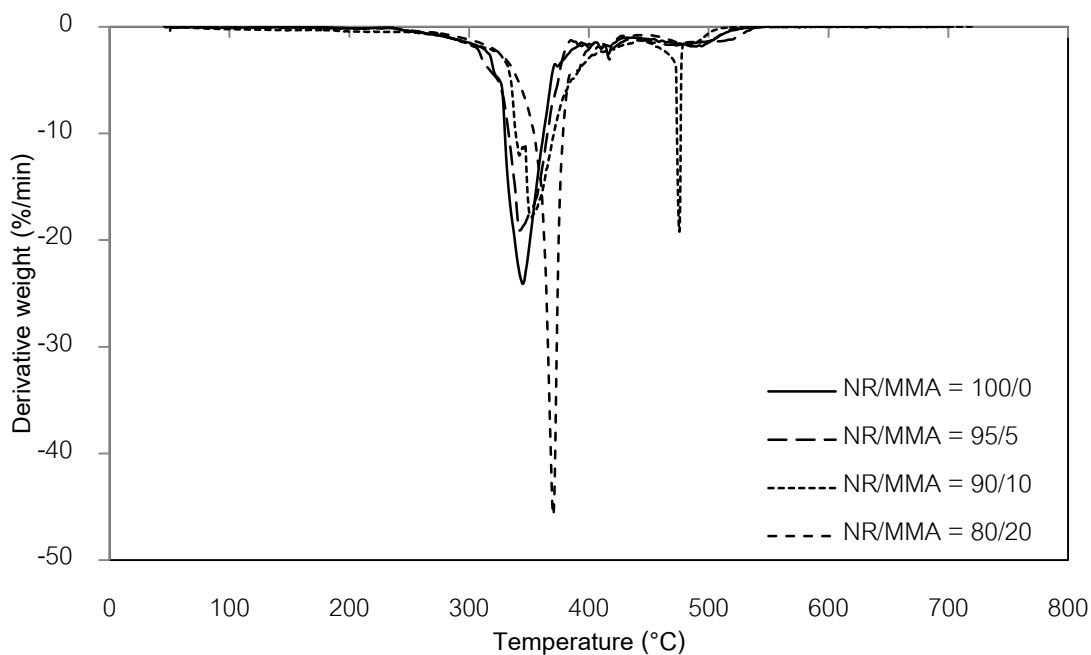
เท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (Thermal gravitational analysis) ซึ่งบอกอุณหภูมิในการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (Degradation temperature; T_d) ดังแสดงในตารางที่ ก.2 และ รูปที่ ก.5 และ ก.6

ตารางที่ ก.2 อุณหภูมิการสลายตัวของน้ำหนักต่าง ๆ ของยางธรรมชาติเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

NR/MMA	T_d 50 (°C)
100/0	345
95/5	352
90/10	360
80/20	368



รูปที่ ก.5 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ



รูปที่ ก.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

จากตารางที่ ก.2, รูปที่ ก.5 และรูปที่ ก.6 พบว่าเมื่อเพิ่มการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลททำให้พันธะคาร์บอนเพิ่มมากขึ้น และการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทส่งผลให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขี้และเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการเชื่อมขวางหลายตำแหน่งด้วยพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond) จึงเห็นได้ว่าอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล

ภาคผนวก ข

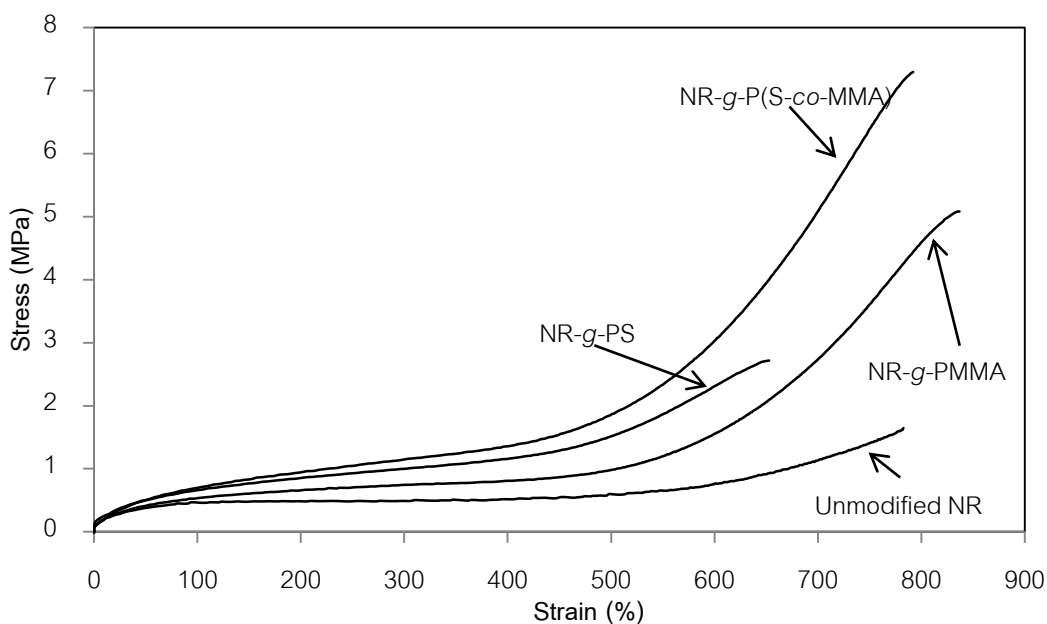
**สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มี
หมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์**

(i) สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-*g*-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-P(S-co-MMA)) นำมาทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุล ได้แก่ มอดุลัสระยะยืดที่ 100%, 300% และ 500% ความต้านทานต่อแรงดึง เบร็คเซ้นต์ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง ความคงตัวเนื่องจากแรงดึง และการคืนตัวหลังการกด ซึ่งได้ผลจากการทดสอบดังแสดงในตารางที่ ข.1

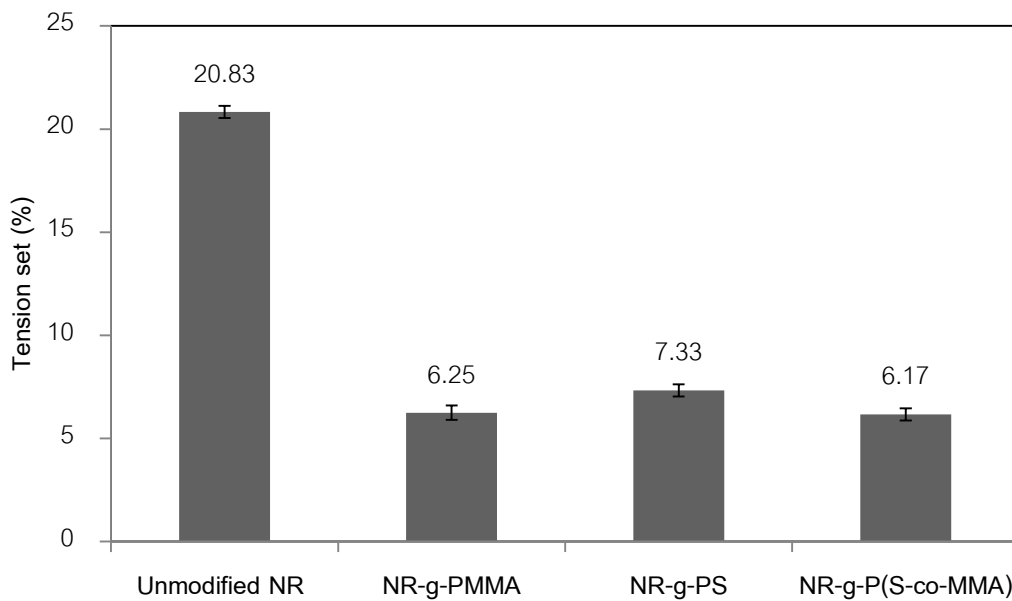
ตารางที่ ข.1 ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันต่อสมบัติเชิงกล

Properties	Unmodified NR	NR- <i>g</i> -PMMA	NR- <i>g</i> -PS	NR- <i>g</i> -P(S-co-MMA)
100% modulus (MPa)	0.43±0.08	0.52±0.02	0.67±0.01	0.73±0.04
300% modulus (MPa)	0.46±0.09	0.72±0.03	1.00±0.01	1.17±0.02
500% modulus (MPa)	0.55±0.07	0.97±0.02	1.48±0.05	1.86±0.03
Tensile strength (MPa)	1.70±0.23	5.06±0.04	2.50±0.27	7.38±0.11
Elongation at break (%)	787±24	835±4	651±2	797±6
Tension set (%)	20.83±0.29	6.25±0.35	7.33±0.29	6.17±0.29
Hardness (Shore A)	28	40	37	38
Compression set (%)	84.81±0.68	61.14±0.04	70.28±1.79	77.95±1.45

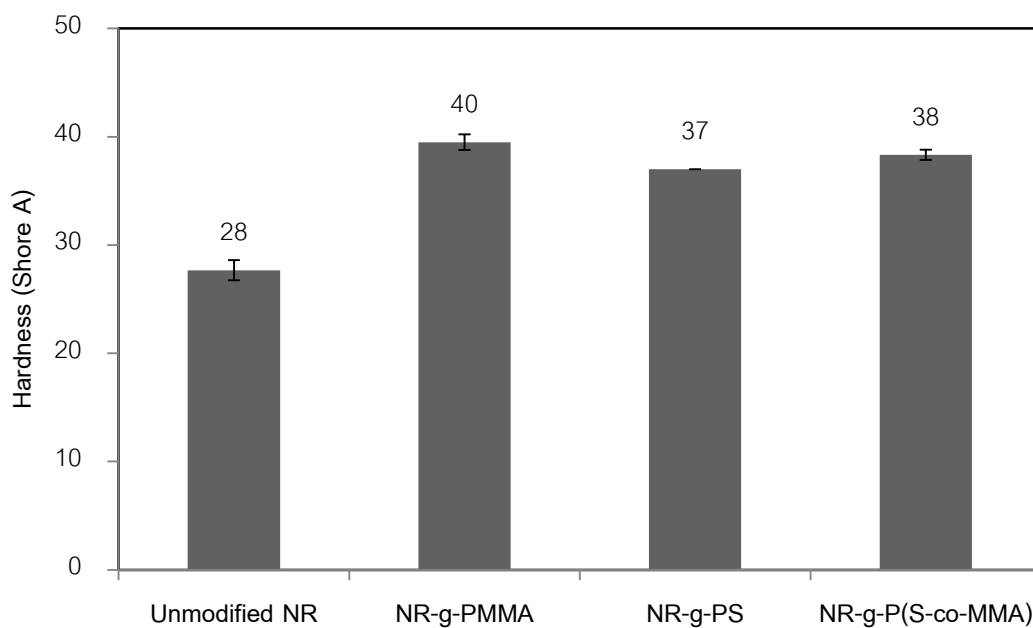


รูปที่ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

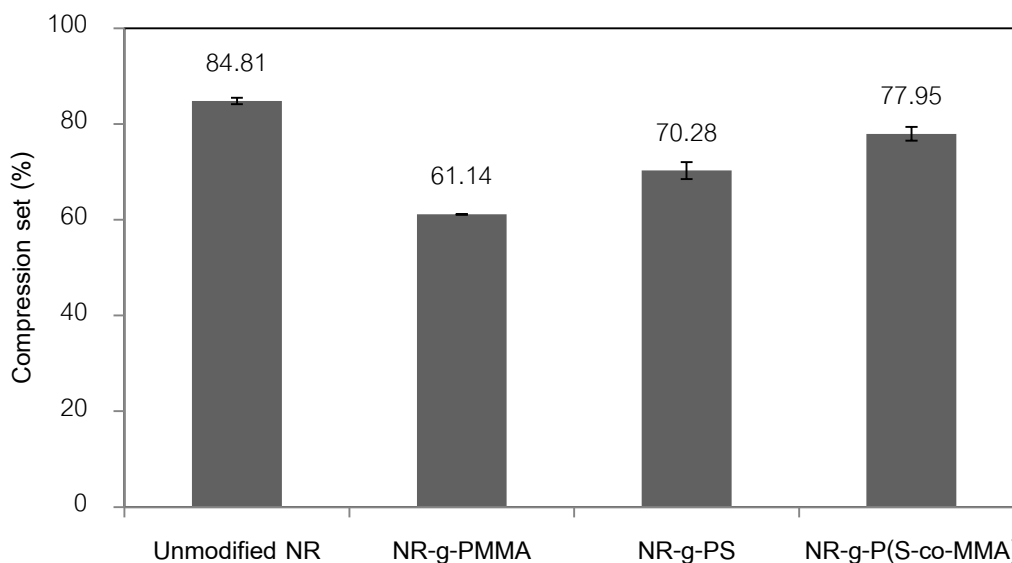
จากผลการทดสอบพบว่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100, 300 และ 500% ของ NR-g-P(S-co-MMA) ใช้พลังงานในการดึงสูงกว่า Unmodified NR, NR-g-PMMA และ NR-g-PS ซึ่งสอดคล้องกับความต้านทานต่อแรงดึงที่เพิ่มขึ้นเป็น 7.38 ± 0.11 MPa แต่ NR-g-PS ให้ความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติกราฟต์มอนอเมอร์ชนิดอื่น ซึ่งให้ความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 2.50 ± 0.27 MPa แต่ระยะยืด ณ จุดขาดของ NR-g-PMMA มีระยะยืดสูงสุดเท่ากับ $835 \pm 4\%$ และ NR-g-PS มีระยะยืด ณ จุดขาดต่ำที่สุดเท่ากับ $651 \pm 2\%$ เมื่อเปรียบเทียบกับกราฟความเค้น-ความเครียด ดังแสดงในรูป ข.1 พบว่าทั้ง 4 ชนิดมีการขาดแบบเหนียวที่ระยะยืดใกล้เคียงกันแต่ใช้ความเค้นมากขึ้นใน NR-g-PMMA และ NR-g-P(S-co-MMA) ซึ่งอาจเป็นผลจากโครงสร้างของ MMA แต่ NR-g-P(S-co-MMA) มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าเมื่อเทียบกับ NR-g-PMMA อาจเป็นผลมาจาก NR-g-PMMA และ NR-g-PS มีโครงสร้างที่อยู่ชิดกันอย่างเป็นระเบียบทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนไหวได้ยากกว่า



รูปที่ ๒.๒ ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ต่างกันต่อความคงตัวเนื่องจากแรงดึง



รูปที่ ๒.๓ ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ต่างกันต่อความแข็ง



รูปที่ ๔.๔ ผลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันต่อการคืนตัวหลังการกด

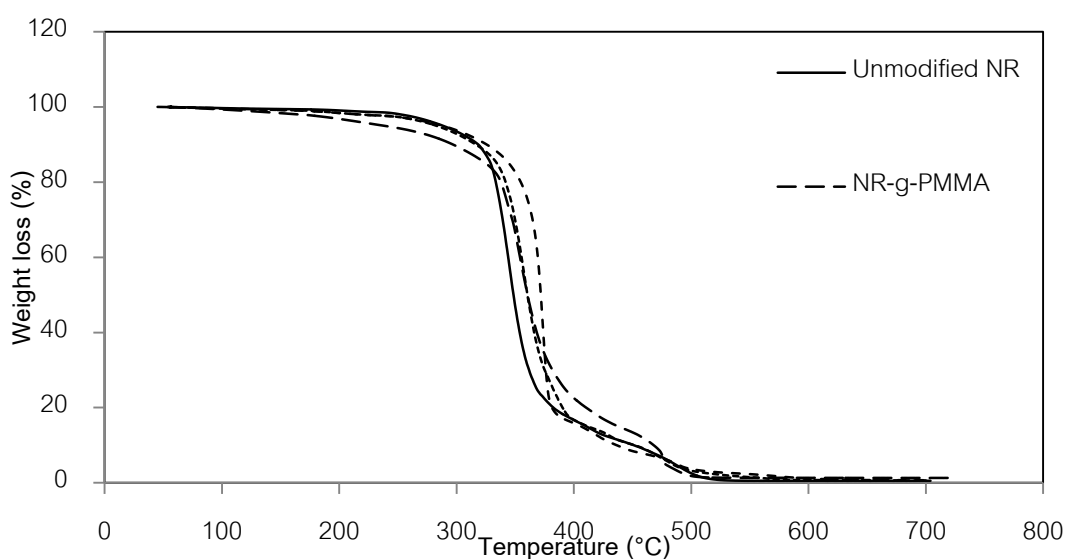
การศึกษสมบัติการคงตัวเนื่องจากแรงดึงเมื่อทำการดึงตัวอย่างค้างไว้เพื่อให้น้ำมันงานเกิดการเสียนรูป พบว่า NR-g-PMMA, NR-g-PS และ NR-g-P(S-co-MMA) ความคงตัวเนื่องจากแรงดึงก็ดีขึ้นเท่ากับ 6.25 ± 0.35 , 7.33 ± 0.29 และ $6.17 \pm 0.29\%$ ตามลำดับ เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุลซึ่งมีความคงตัวเนื่องจากแรงดึงเป็น $20.83 \pm 0.29\%$ ดังแสดงในรูปที่ ๔.๒ และเมื่อพิจารณาจากความแข็งที่แสดงในรูปที่ ๔.๓ พบว่า NR-g-PMMA มีความแข็งสูงที่สุดเท่ากับ 39.50 ± 0.71 Shore A และ NR-g-P(S-co-MMA), NR-g-PS และ Unmodified NR มีค่าลดลงเท่ากับ 38, 37 และ 28 Shore A ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อกราฟต์โคพอลิเมอร์ทำให้ยางแข็งขึ้นแต่ก็ไม่ได้แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อพิจารณาผลของการคืนตัวหลังจากการกดดังแสดงในรูปที่ ๔.๔ พบว่า Unmodified NR มี %การยุบตัวสูงกว่ายางกราฟต์โคพอลิเมอร์เท่ากับ $84.81 \pm 0.68\%$ แต่ NR-g-PMMA ทำให้มีการคืนตัวของยางได้ดีที่สุดเท่ากับ $61.14 \pm 0.04\%$ แสดงให้เห็นว่าเมื่อกราฟต์ MMA เข้าไปในยางธรรมชาติส่งผลให้ยางสามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นได้ดีที่สุด

(i) สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกันที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์

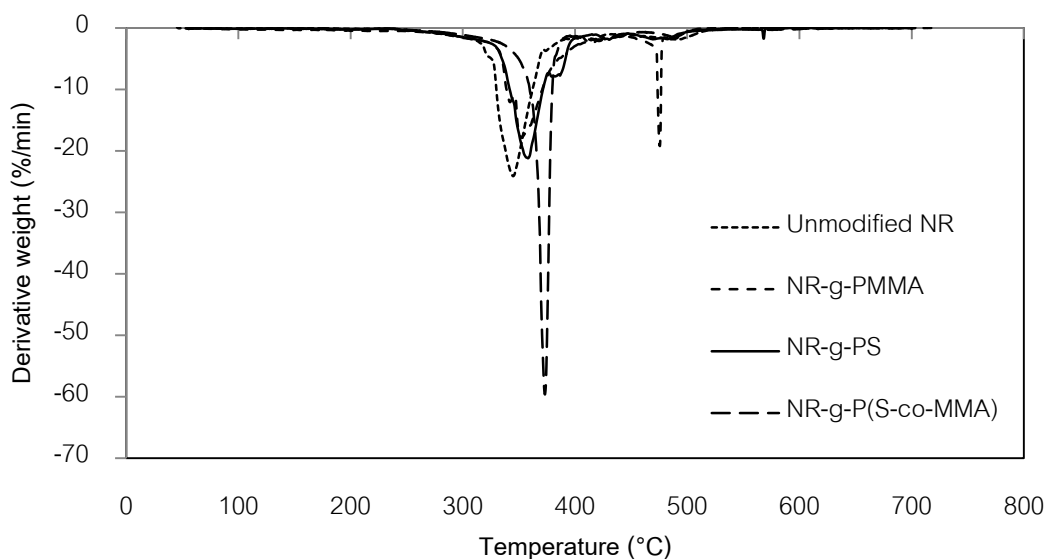
การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์โค-พอลิเมอร์ 3 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-PMMA) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-*g*-PS) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-*g*-P(S-co-MMA)) โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้แรงโน้มถ่วงที่บอกคุณสมบัติในการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (Degradation temperature; T_d) ดังแสดง ตารางที่ ข.2

ตารางที่ ข.2 คุณสมบัติการสลายตัวของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

NR types	T_d ($^{\circ}\text{C}$)
Unmodified NR	345
NR- <i>g</i> -PMMA	360
NR- <i>g</i> -PS	360
NR- <i>g</i> -P(S-co-MMA)	373



รูปที่ ข.5 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 1.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการน้ำหนักที่สูญเสียและอุณหภูมิของยางธรรมชาติกราฟต์โค-พอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน


จากตารางที่ 1.2, รูปที่ 1.5 และ รูปที่ 1.6 พบว่าอัตราการลดลงของน้ำหนักยางธรรมชาติสูงที่สุดอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 345 °C และ NR-g-PMMA, NR-g-PS และ NR-g-P(S-co-MMA) เกิดการสลายตัวจนน้ำหนักลดลง 50% ที่อุณหภูมิ 360, 360 และ 372 °C ตามลำดับสังเกตได้ว่าเมื่อดัดแปรโมเลกุลของยางด้วยมอนอเมอร์ที่แตกต่างกันส่งผลให้อุณหภูมิในการสลายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปรโมเลกุล และ NR-g-P(S-co-MMA) มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงที่สุด

ภาคผนวก ค

งานประชุมวิชาการ 2nd International Conference on Plastics, Rubber and Composites
(ICPRC 2015). Adya Hotel Langkawi Kedah, Malaysia 5-6/6/2015

Advances in Environmental Biology, 9(13) Special 2015, Pages: 14-19

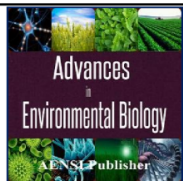
AENSI Journals



Advances in Environmental Biology

ISSN-1995-0756 EISSN-1998-1066

Journal home page: <http://www.aensiweb.com/AEB/>



Some studies on the preparation and characterization of Natural rubber Grafted poly (methyl methacrylate), polystyrene and poly (styrene-co-methyl methacrylate)

¹Wanida Yung-Aoon, ¹Preeyaporn Khunmaung, ¹Parichat Chaisongkram, ¹Nitinart Seating, ²Jobish Johns, ¹Ekwipoo Kalkornsuraprane

¹Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand

²Research & Development Center, Department of Physics, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore-74, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2015

Accepted 28 April 2015

Available online 6 June 2015

Keywords:

Natural rubber Graft copolymer
Rubber modification Methyl
methacrylate Styrene
Oil resistance

ABSTRACT

Background: Natural rubber sensitive to heat, oxidation and poor oil and solvent resistance due to its unsaturated structure and hydrocarbon. **Objective:** To improve thermal and oil resistant properties of natural rubber by chemical modification. **Results:** Graft copolymerization of natural rubber with poly (methyl methacrylate), polystyrene and poly (styrene-co-methyl methacrylate) were successfully prepared by using emulsion polymerization. The chemical structures of grafted NRs were confirmed using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) technique. The grafted NRs exhibited better heat and oil resistant properties than that of unmodified NR. Among the four different types of natural rubbers, NR-g-PMMA exhibited the highest oil resistance properties and NR-g-P(S-co-MMA) exhibited the highest thermal stability. **Conclusion:** A synergistic improvement in the properties of NR by grafting leads the resulting material can be used widely in industrial applications.

© 2015 AENSI Publisher All rights reserved.

To Cite This Article: Wanida Yung-Aoon, Preeyaporn Khunmaung, Parichat Chaisongkram, Nitinart Seating, Jobish Johns, Ekwipoo Kalkornsuraprane., Some studies on the preparation and characterization of Natural rubber Grafted poly (methyl methacrylate), polystyrene and poly (styrene-co-methyl methacrylate). *Adv. Environ. Biol.*, 9(13), 14-19, 2015

INTRODUCTION

Natural rubber (NR) is one of the most important and renewable materials with excellent physical properties (i.e., elasticity, high resilience, tacking and tensile strength). Thus, NR has been used in wide range of applications such as the manufacturing of tires, rubber glove, shoes and adhesive etc. However, NR contains double bond in the main chain. This leads NR sensitive to heat and oxidation due to its unsaturated structure. It has poor oil and solvent resistance because of the presence of hydrocarbons. These drawbacks limit its use in several applications including the production of elastomeric parts for engineering applications (i.e., engine mount, seal and O-ring etc.). It is known that modification of NR is a choice to overcome its drawbacks. Many attempts have been done to modify natural rubber with various forms such as hydrogenated NR (HNR) [1], epoxidized NR (ENR) [2,3], graft copolymerization of NR with various vinyl monomers i.e., acrylonitrile [4], dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) [5], styrene [6-9], methyl methacrylate [2,10-12] and styrene-methyl methacrylate copolymer [13-16]. Grafting by emulsion polymerization using redox initiators is one of the most famous methods to modify NR [5,6,12]. A low temperature (40-50 °C) is sufficient for the processing and the efficiency of grafting is high. Modification of NRs using a redox emulsion polymerization has been used to develop NR with better physical properties. The outcome of this work is expected to extend the uses of NR widely in industries.

In this work, NR grafted with difference types of monomer were prepared by emulsion polymerization with the ratio of 80/20, 80/20 and 80/10/10 for NR/MMA, NR/S and NR/S/MMA respectively. The chemical structures of the grafted NRs were first confirmed by FTIR. Morphological, thermal and oil resistance properties of the grafted NRs were then investigated. Thermal stability of NR was determined using thermogravimetric analysis (TGA). The properties of unmodified natural rubber were also studied for

Corresponding Author: Ekwipoo Kalkornsuraprane, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-yai, Thailand.
Tel: +668-41986578; E-mail: Ekwipoo@gmail.com

comparison purpose.

MATERIALS AND METHODS

Materials:

The commercial high ammonia latex (HA Latex) with 60 % dry rubber content (DRC) was purchased from Chana Latex Industry, Thailand. Methyl methacrylate (MMA) and styrene (S) monomer with purity ~99.0% (both from Sigma- Aldrich Chemie, Germany) were used for the graft copolymerization. *tert*-butyl hydroperoxide (*tert*-BuHP) and tetraethylene pentamine (TEPA) were used as redox initiators (both from Sigma-Aldrich Chemie, Germany). Sodium dodecyl sulfate (SDS) used to stabilize the latex was received from Sigma-Aldrich Chemie, Germany. The solvents, petroleum ether, methyl ethyl ketone (MEK) and acetone were purchased by Fisher Scientific, UK, Ajax Finechem, Australia and Zen Point, Thailand, respectively. Engine oil (from PTT, Thailand) was used for the swelling measurement.

Preparation of NR grafted with difference types of monomer:

Graft copolymerization of the NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) was carried out by the emulsion polymerization using weight ratio of NR/MMA, NR/S and NR/S/MMA for 80/20, 80/20 and 80/10/10, respectively. The chemicals used in reaction are listed in Table 1. The HA latex, TEPA (85 wt %), SDS (20 wt %), and distilled water were initially added into the main reactor according the formulation shown in Table 1. The mixture was then thoroughly stirred under a nitrogen atmosphere at 50 °C for 30 min. The monomer (MMA) and *tert*-BuHP (80 wt %) were then incorporated into a feeding funnel and subsequently added drop-wise into the main reactor. The mixture was then kept for 3 h. After completing the reaction, a small amount of graft copolymer was poured into Petri dish and dried the samples in oven at 40°C for 48 h. Soxhlet extraction procedures were carried out to assess the amounts of free NR and free homopolymers in the graft copolymer. Free NR was first extracted by light petroleum ether at 60-80°C for 24 h. To remove the free PMMA and PS the residue were further extracted in 60°C for 24 h by acetone and MEK, respectively. The grafting efficiency was determined by the residual weight of NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) after extraction by using the following equation [2]:

$$\% \text{ Grafting efficiency} = \frac{\text{weight of grafted copolymer}}{\text{total weight of polymer formed}} \times 100 \quad (1)$$

Table 1: Formulation used in grafting reaction.

Chemical	Dry weight
Chemical used in main reactor	
HA Latex	80 g
TEPA	1.0 phr*
SDS	1.5 phr
Distilled water	To adjust TSC equaling to 40%
Chemical used in dropping funnel	
MMA or S monomer	20 g
Mixed MMA/S monomer	10/10 g**
<i>tert</i> -BuHP	1.00 phr

* phr is part per hundred parts by weight of rubber

** For NR-*g*-P(S-*co*-MMA)

FTIR and TEM:

The samples with various NR graft copolymers were characterized by using a Bruker (Model Tensor 207, Germany) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis. The samples were scanned in a spectral range of 4000 to 500 cm^{-1}

¹The morphology was analyzed by using a JOEL transmission electron microscope (TEM) (JEM-2010, Japan) at 160 kV

with a magnification of 6000 \times . The NRs were diluted 400 times with distilled water (approx. 0.025 wt. %) and then dropped the solutions on the copper grid and dried with silica beads.

Thermal properties:

The thermal behavior of all NR graft copolymers were characterized using a thermogravimetric analysis (TGA) (Perkin Elmer, USA). A sample of 4-9 mg was placed in a ceramic cup under oxygen atmosphere with a gas flow rate of 100 ml. /min, at a heating rate of 10 °C/min, from 60°C to 700°C.

Swelling measurement:

Swelling measurement was carried on at room temperature for 6 h. In this case, engine oil was used as a test liquid. The swollen samples were taken out from the oil and surface cleaned by dipping in acetone followed by wiping with tissue paper. The degree of swelling was calculated by using the equation [2]:

$$\text{Change in weight (\%)} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

where W_0 and W_s are the weight of the specimen before and after immersion in the test liquid, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of grafting efficiency:

Figure 1 shows the grafting efficiency of the grafted NR with various monomers. It is seen that all grafted NR samples exhibited higher grafting efficiency (>90%). The grafting efficiency of NR-g-PMMA, NR-g-PS and NR-g-P(S-co-PMMA) are 91.87, 91.71 and 90.32 %, respectively. Graft copolymerization using redox initiators can be confirmed from the higher level of grafting. Moreover, all grafted NR samples exhibit almost similar grafting efficiency. Therefore it can be concluded that the grafting level of NR with all monomers are equal.

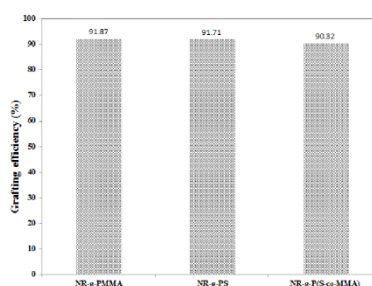


Fig. 1: Grafting efficiency of grafted NRs (i.e., NR-g-PMMA, NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA)).

FTIR analysis:

Figure 2 shows the FTIR spectra of NR-g-PMMA, NR-g-PS, NR-g-P(S-co-MMA) and unmodified NR. It is seen that all the NR samples show absorption peaks at wavenumbers 835, 1448 and 1670 cm^{-1} . It indicates -C-H out of plane bending, -C-H bending and -C=C stretching of NR molecules, respectively. However, new absorption peaks are appeared at wavenumbers of 695 and 1732 cm^{-1} in the infrared spectra of NR-g-PS and NR-g-PMMA, respectively and both absorption peaks for NR-g-P(S-co-MMA). These peaks are assigned to -C-H out of plane bending in aromatics of styrene and carbonyl groups in PMMA molecules respectively. All important peaks which are observed in NRs in Figure 2 are summarized in Table 2. The formation and presence of functional groups in NR molecules have been confirmed from FTIR analysis.

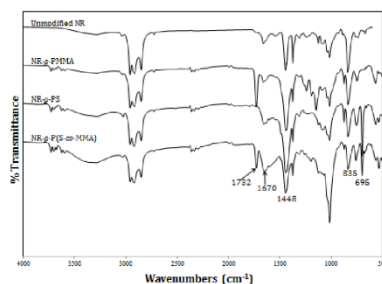


Fig. 2: FTIR spectra of unmodified NR, NR-g-PMMA, NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA) samples.

Morphological property:

The morphology of unmodified and grafted NR samples (i.e., NR-g-PMMA, NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA)) has been studied by TEM and compared the grafted samples with the unmodified NR as shown in Figure 3. The darker spots represent the NR core regions while the lighter nodules are the copolymer as shell [7]. The lighter nodules in the micrograph were not appeared in unmodified NR (Figure 3 (a)). In contrast, the lighter areas or small nodules are appeared on the surface of darker phase in all the grafted NR samples

(i.e., NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(*S-co*-MMA)), as shown in Figure. It indicates that the functional group of the grafted NRs generated at the surface of the NR particles by forming core-shell particles. The existence of functional groups on the grafted NR can be clearly confirmed from this well-known analysis.

Table 2: Various absorption peaks for unmodified NR, NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(*S-co*-MMA).

Wave numbers (cm ⁻¹)	Functionals	NR types			
		Unmodified NR	NR- <i>g</i> -PMMA	NR- <i>g</i> -PS	NR- <i>g</i> -P(<i>S-co</i> -MMA)
695	-C-H out of phase bending in aromatics of styrene	-	✓	✓	✓
815	-C-H out of phase bending of NR	✓	✓	✓	✓
1448	-C-H bending of NR	✓	✓	✓	✓
1670	-C=C stretching of NR	✓	✓	✓	✓
1732	-C=O stretching of methyl methacrylate	-	✓	-	✓

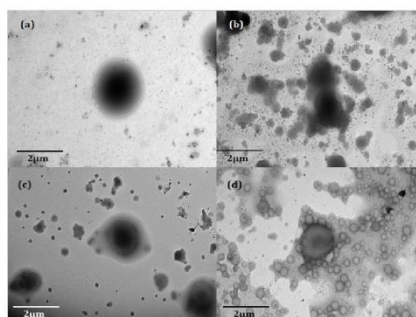
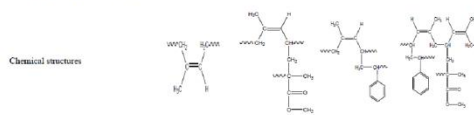


Fig. 3: TEM micrographs of (a) Unmodified NR, (b) NR-*g*-PMMA, (c) NR-*g*-PS, (d) NR-*g*-P(*S-co*-MMA).

Thermal properties:

TGA curves of NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS, NR-*g*-P(*S-co*-MMA) and unmodified NR are shown in Figure 4. The temperatures at 50 % weight loss (Td) of unmodified NR, NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(*S-co*-MMA) are 348, 368, 362 and 376°C, respectively. An increase in decomposition temperature is observed for all the grafted NRs. The thermal stability in descending order as follows: NR-*g*-P(*S-co*-MMA), NR-*g*-PMMA > NR-*g*-PS > unmodified NR. NR-*g*-P(*S-co*-MMA) exhibits higher decomposition temperature among all the grafted NR samples. This is due to the unique properties of its functional groups present in the grafted NR. The grafted molecule contains two functional groups (i.e., PMMA and PS) and there is a polar-polar interaction between its functional groups. Furthermore, the delocalized electron nature in aromatic group of styrene acts as an antioxidant. It is capable of scavenging and destroying chain propagation especially in the form of peroxy, alkoxy and hydroxyl radicals by donating active hydrogen atoms. Therefore, it is seen that NR-*g*-P(*S-co*-MMA) provides the highest thermal stability among the series of various grafted forms of natural rubber studied.

Oil resistance:

Figure 5 shows the degree of swelling of the grafted NRs (i.e., NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(*S-co*-MMA)) and compared with the unmodified NR in engine oil. It is seen that the degree of swelling for all grafted NRs showed lower values compared to unmodified NR. Lower value indicates the material with better oil resistance. This can be attributed in terms of chemical interaction between polar functional groups in its molecules. Among three different grafted NR samples, NR-*g*-PMMA exhibited higher oil resistance which is followed by NR-*g*-P(*S-co*-MMA) and NR-*g*-PS, respectively. This can be attributed by the higher dipole moment of PMMA ($\mu = 1.6-1.97$ D) [15] compared to the dipole moment of styrene ($\mu = 0.13$ D) molecule in the grafted forms. Higher dipole moment corresponds to higher polar-polar interactions in its molecule, as schematically shown in Figure 6. The higher interaction between polar functional groups behaves as a barrier which does not allow the chains to rearrange easily under oil stress. Therefore, the NR-*g*-PMMA provides superior oil resistance properties.

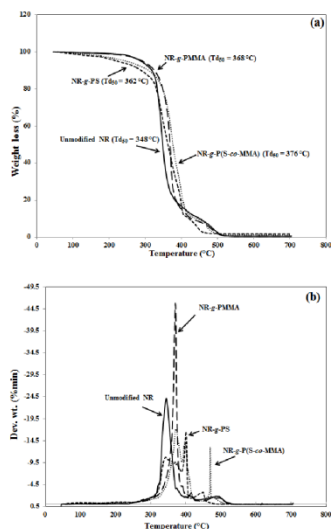


Fig. 4: (a) TGA and (b) DTG thermograms under oxygen atmosphere of unmodified NR and NR grafted with PMMA, PS and P(S-co-MMA).

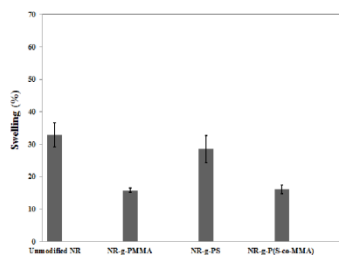


Fig. 5: Degree of swelling of unmodified NR, NR-g-PMMA, NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA) in engine oil.

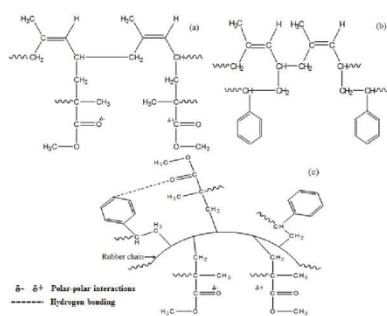


Fig. 6: Polar-polar intermolecular interaction of (a) NR-g-PMMA, (b) NR-g-PS and (c) NR-g-P(S-co-MMA).

Conclusion:

Grafted natural rubber in the form of NR-*g*-PMMA, NR-*g*-PS and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) were successfully prepared using redox emulsion polymerization method. The grafting mechanisms for all grafted NR samples have been confirmed by FT-IR technique. An improvement in thermal stability and oil resistance was observed for grafted natural rubbers. Among the four different natural rubbers, NR-*g*-PMMA exhibited the highest oil resistance and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) exhibited higher thermal stability.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support from Graduate School and faculty of science, Prince of Songkla University.

REFERENCE

- [1] Inoue, S.I., T. Nishio, 2007. Synthesis and properties of hydrogenated natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(6): 3957-3963.
- [2] Saramolee, P., N. Lopattananon, K. Sahakaro, 2014. Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly(methyl methacrylate) and epoxide groups. *European Polymer Journal*, 56(0): 1-10.
- [3] She, X., C. He, Z. Peng, L. Kong, 2014. Molecular-level dispersion of graphene into epoxidized natural rubber: Morphology, interfacial interaction and mechanical reinforcement. *Polymer*, 55(26): 6803-6810.
- [4] Okieimen, F.E., I.N. Urhoghide, 1996. Studies on miscibility of poly(vinyl chloride) with natural rubber-graft-polyacrylonitrile and natural rubber-graft-poly(methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 59(11): 1803-1808.
- [5] de Oliveira, P.C., A.M. de Oliveira, A. Garcia, J.C. de Souza Barboza, C. A. de Carvalho Zavaglia, A.M. dos Santos, 2005. Modification of natural rubber: A study by ¹H NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator. *European Polymer Journal*, 41(8): 1883-1892.
- [6] Arayaprane, W., P. Prasassarakich, G.L. Rempel, 2002. Synthesis of graft copolymers from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(14): 2993-3001.
- [7] Arayaprane, W., G.L. Rempel, 2008. Preparation of a natural rubber core/polymer shell in a nanomatrix by graft copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(4): 2475-2482.
- [8] Hourston, D.J., J. Romaine, 1989. Modification of natural rubber latex—I. Natural rubber- polystyrene composite latices synthesized using an amine-activated hydroperoxide. *European Polymer Journal*, 25(7-8): 695-700.
- [9] Hourston, D.J., J. Romaine, 1991. Modification of natural rubber latex. III. Natural rubber- polystyrene composite latices synthesized using azobisisobutyronitrile as initiator. *Journal of Applied Polymer Science*, 43(12): 2207-2211.
- [10] Hourston, D.J., J. Romaine, 1990. Modification of natural rubber latex. II. Natural rubber poly(methyl methacrylate) composite latices synthesized using an amine-activated hydroperoxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(7): 1587-1594.
- [11] Kalkornsuraprane, E., K. Sahakaro, A. Kaesaman, C. Nakason, 2009. From a laboratory to a pilot scale production of natural rubber grafted with PMMA. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1): 587-597.
- [12] Kochthongrasamee, T., P. Prasassarakich, S. Kiatkamjornwong, 2006. Effects of redox initiator on graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(4): 2587-2601.
- [13] Arayaprane, W., P. Prasassarakich, G.L. Rempel, 2003. Process variables and their effects on grafting reactions of styrene and methyl methacrylate onto natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(1): 63-74.
- [14] Kreua-ongarjukool, N., P. Pittayavinai, S. Tuampoemsab, 2012. Grafted deproteinized natural rubber as an impact modifier in styrene-methyl methacrylate copolymer sheet. *Journal of Chemical and Chemical Engineering*, 6: 698-707.
- [15] Rana, D., H. Mounach, J.L. Halary, L. Monnerie, 2005. Differences in mechanical behavior between alternating and random styrene-methyl methacrylate copolymers. *Journal of Materials Science*, 40: 943-953.
- [16] Arayaprane, W., P. Prasassarakich, G.L. Rempel, 2004. Blends of poly(vinyl chloride) (PVC)/natural rubber-*g*-(styrene-*co*-methyl methacrylate) for improved impact resistance of PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4): 1666-1672.



IPN.org
International Postgraduate Network

IPN Network

BEST PRESENTER AWARD

**WANIDA YUNG-AOON
PRINCE OF SONGKLA UNIVERSITY**

Some Studies On The Preparation And Characterization Of Natural Rubber Grafted Poly (Methyl Methacrylate), Polystyrene And Poly (Styrene-Co-Methyl Methacrylate)

during the

IPN - IWNEST Conferences 2015

5 - 6 June 2015

Langkawi, Malaysia



Abdel Rahman Al-Tawaha

Prof. Dr. Abdel Rahman Al-Tawaha

President

Islamic World Network for Environmental Science and Technology

Honorary Advisor International Postgraduate Network

ภาคผนวก ง


ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

Received: 25 August 2016 | Accepted: 5 January 2017
 DOI: 10.1002/adv.21806

RESEARCH ARTICLE

WILEY

Influence of grafting content on the properties of cured natural rubber grafted with PMMAs using glutaraldehyde as a cross-linking agent

Ekwipoo Kalkornsurapranee¹  | Wanida Yung-Aoon¹ | Bencha Thongnuanchan² | Anoma Thitithammawong² | Charoen Nakason³ | Jobish Johns⁴

¹Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand

²Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, Thailand

³Faculty of Science and Industry Technology, Prince of Songkla University, Surat Thani, Thailand

⁴R&D Center, Department of Physics, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore, India

Correspondence

Ekwipoo Kalkornsurapranee, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand.
 Email: ekwipoo.k@psu.ac.th

Funding information

Thailand Research Fund (TRF), Grant/Award Number: RAP59K0020; Rubber Product Development Group, Faculty of Science, Grant/Award Number: ACDS5910-01

Abstract

In this work, we present an easy way to vulcanize natural rubber using glutaraldehyde as a cross-linking agent. The effect of poly(methyl methacrylate) (PMMA) grafting along with cross-linking of natural rubber on the mechanical, thermal, and oil resistance properties was studied. The main objective of this work was to improve the properties of cured natural rubber (NR) based on glutaraldehyde (GA) as a curing agent by using modified NR. Cured NR-g-PMMA with different grafting levels were studied systematically and compared with cured natural rubber. A remarkable improvement in the properties of natural rubber was obtained by grafting PMMA. Higher tensile strength without much reduction in elongation at break can be achieved by curing NR-g-PMMA with glutaraldehyde. The natural rubber grafted with PMMA and subsequently cured with glutaraldehyde as a cross-linking agent was found to be a useful technique for improving the properties of natural rubber products.

KEYWORDS

glutaraldehyde, graft copolymer, grafted PMMA, natural rubber, poly(methyl methacrylate), vulcanization

1 | INTRODUCTION

Natural rubber (NR) is an important material since it is a renewable resource which provides outstanding elastic properties.^[1] However, the applications of NR are limited especially when the product is directly in contact with oil and heat. This is due to its structure which is mainly *cis*-1,4 poly(isoprene), which is an unsaturated non-polar hydrocarbon polymer. So NR exhibits poor oil and heat resistance.^[2] These drawbacks can be easily improved by modifying the natural rubber molecules. NR-g-PMMA,^[2,3] NR-g-styrene,^[4] NR-g-maleic anhydride,^[5,6] NR-g-(PMMA-co-styrene),^[7,8]

NR-g-amine derivatives,^[9,10] and epoxidized natural rubber.^[11–13] A remarkable improvement in the properties is observed by modification of rubber. However, uncured rubber cannot be used to make any rubber articles due to its sticky (at warm conditions) and brittle (at cold conditions) nature.^[11] Vulcanization is an important process in rubber compounding which determines the final properties of the rubber. In general, there are many potential vulcanization techniques^[14] including sulfur, peroxide, and phenolic resin curing. These curing systems are exploited in the combination of various chemical ingredients together with curing state at high energy and temperature.^[15–17] A novel and inexpensive method

to vulcanize natural rubber at low temperature by using glutaraldehyde (GA) has been reported recently.^[18,19] According to this method, glutaraldehyde initially reacts with the ammonia present in natural rubber latex and generates pentane-1,5-diylidenediamine, which cross-links natural rubber via *ene* reaction^[18] as shown in mechanism.

Ammonia + Glutaraldehyde → Pentane – 1,5 – diylidenediamine

Pentane – 1,5 – diylidenediamine + Natural Rubber
→ Vulcanized Natural Rubber

However, the final properties of natural rubber vulcanizates obtained by this method are defensive to those of the NR vulcanizates based on the conventional vulcanization systems. It is well known that the vulcanizing agents form different types of bonds during curing. The final properties of the rubber material mainly depend on the nature of those bonds. Nowadays, the most popular vulcanizing agent for rubber is sulfur due to its low cost and the resulting good elastic properties of the vulcanizates. But the drawback of this system is its poor thermal resistance. A sulfur-cured system consists of $-C-S_x-C-$ ^[19] bonds in between the polymer chains. This kind of bond has low bond energy and reduces the thermal stability of rubber. The $-C-C-$ bond in rubber products is essential to enhance the thermal stability. Selection of peroxide is one of the ways to obtain this kind of cross-linking with higher thermal stability. However, this system must be cured at high temperature and it can produce an irritating smell by generating a toxic by-product called acetophenone.^[11] The GA-cured system has been successfully developed and reported in our previous works.^[20–22] It has been shown that, this curing system provides better thermal stability than that of the sulfur-cured system with greater ease of processing. However, it may be noted that the rubber cured from glutaraldehyde exhibits defensive mechanical properties. In this study, we have made an attempt to improve the stability of natural rubber by combining glutaraldehyde as a curing agent along with NR-*g*-PMMA as a raw material. NR-*g*-PMMA with various grafting levels were prepared and characterized using Fourier Transformed Infrared (FTIR) Spectroscopy, Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) spectroscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM). Mechanical, thermal, and oil resistance properties of the cured NR-*g*-PMMA were studied and also compared with glutaraldehyde-cured natural rubber.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 | Materials

The commercial high ammonia latex (HA Latex) with 60% dry rubber content (DRC) having ammonia content

0.7% was collected from Chana Latex Industry, Thailand. Methyl methacrylate (MMA) monomer was supplied by Sigma-Aldrich Chemie, Germany. *Tert*-butyl hydroperoxide (*tert*-BuHP) and tetraethylenepentamine (TEPA) manufactured by Fluka (Steinheim, Swizerland) were used as redox initiators. Sodium dodecyl sulfate (SDS) used to stabilize the latex during polymerization was purchased from Sigma-Aldrich Chemie, Germany. Glutaraldehyde (GA) was purchased from Boss Optical Limited Partnership, Songkhla, Thailand. Engine oil (from PTT, Thailand) was used for the swelling measurement. The solvents, petroleum ether and acetone were purchased from Fisher Scientific, UK.

2.2 | Preparation of NR-*g*-PMMA

Emulsion polymerization using redox initiators (*tert*-BuHP and TEPA) was used to prepare the NR-*g*-PMMA. HA latex with 60% DRC, 85% TEPA, 10% SDS, and deionized water were first added into a main reactor. The mixture was then stirred under a nitrogen atmosphere at 55°C. 99% MMA monomer and 80% *t*-BuHP were taken in a feeding funnel, and continuously dropped into the main reactor. The mixture was kept for 3 hr to complete the polymerization reaction. The samples of NR-*g*-PMMA with different weight ratios NR/MMA 95/5, 90/10, and 80/20 were prepared according to the formulation given in Table 1.

2.3 | Determination of conversion and grafting efficiency

A known weight of graft copolymer latex was first dried to a constant weight at 80°C for 24 hr. The dried weight was then used to calculate a percentage of monomer conversion into polymer using the following equation,^[2,23]

$$\text{Conversion (CV, \%)} = \frac{\text{Mass of dried sample} - \text{Mass of solid NR}}{\text{Mass of inital monomer}} \times 100 \quad (1)$$

TABLE 1 Formulation used in grafting reaction

Ingredients	Dry weight
Chemicals used in main reactor	
60% HA Latex	95, 90, and 80 g, respectively
85% TEPA	1.0 phr
10% SDS	1.5 phr
Deionized water	To adjust TSC equaling to 50%
Chemicals used in dropping funnel	
99% MMA monomer	5, 10, and 20 g, respectively
80% <i>tert</i> -BuHP	1.0 phr

The graft copolymer latex was first coagulated and then dried in a hot air oven at 40°C for 24 hr to remove the residual monomer. Soxhlet extraction method was used to extract unreacted NR and PMMA. Unreacted NR was first extracted using light petroleum ether for 24 hr and the unreacted PMMA (i.e. homopolymer) was later extracted using acetone for 24 hr and dried at 40°C. The grafting efficiency was calculated using the following equation^[2,23] based on the weight difference before and after extraction;

$$\text{Grafting efficiency (GE, \%)} = \frac{\text{Weight of grafted copolymer}}{\text{Total Weight of the polymer}} \times 100 \quad (2)$$

2.4 | ATR-FTIR and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR)

After extracting unreacted NR and PMMA, the samples of NR-g-PMMA were characterized using FTIR and ¹H-NMR. ATR-FTIR, Thermo Nicolet AVATAR 360 FTIR [Thermo Electron Corporation (Thermo Nicolet), Wisconsin, USA] was employed to analyze the grafted samples in the wavenumber ranging from 400 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹. For ¹H-NMR analysis, NR-g-PMMA were dissolved in CDCl₃ and then characterized by the 500 MHz NMR spectrometer (Varian, Germany). The mole and weight percentages of grafted PMMA on NR molecules were calculated based on the integrated peak area corresponding to methoxy protons (-OCH₃) of grafted PMMA and olefinic proton (=CH-) of NR, using the following relationships:^[11,23]

$$\text{Mole percentage of PMMA in the copolymer} = \frac{B}{A+B} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Mass percentage of PMMA in the copolymer} = \frac{C \times C'}{(C \times C') + (D \times D')} \times 100 \quad (4)$$

where *A* is the area under the curve for the peak of olefinic proton of NR; *B* is the area under the curve for the peak of methoxy proton of PMMA; *C* is the mole percentage of PMMA in the copolymer; *C'* is the molecular mass of repeating unit in PMMA; *D* is the mole percentage of NR in the copolymer; *D'* is the molecular mass of repeating unit in NR.

2.5 | Transmission electron microscopy (TEM)

The morphology was analyzed by using a JOEL transmission electron microscope (TEM) (JEM-2010, Japan) at 160 kV with a magnification of 6000x. The pure and grafted NR latex were diluted 400 times with distilled water (approx.

0.025 wt.%) and then dropped the resulting solution on a copper grid and dried with silica beads.

2.6 | Preparation of cured NR-g-PMMA using glutaraldehyde

A 12.5% Glutaraldehyde (GA) solution was prepared by diluting in distilled water. The ammonia content present in NR-g-PMMA latex was estimated according to ASTM D-1076-02. Glutaraldehyde solution was slowly added into the graft copolymer latex and stirred continuously. A mole ratio of 1:1 between ammonia and glutaraldehyde was maintained during the period of entire investigation. The combinations of graft copolymer latex and glutaraldehyde were then taken in a glass mold and kept in an hot air oven at 50°C for 24 hr.^[14] Later, the samples were taken out from the oven and cooled down to room temperature. The resulting samples were introduced for testing and characterization.

2.7 | Testing and characterization

2.7.1 | Mechanical properties

The tensile strength of the NR was performed at room temperature according to the ASTM D 412 method using dumbbell-shaped test specimens at a crosshead speed of 500 mm/min using a universal testing machine (Hounsfield, model H10KS, England). All the values reported are obtained from at least five test results. Indentation hardness was tested using a Shore A durometer (Frank GmbH, Hamburg, Germany) according to ASTM D2240.

2.7.2 | Compression set and oil swelling

The determination of compression set is a method used to measure the elastomeric properties of rubbery materials. The test specimens were conducted with a compressive strain of 25% in accordance with ISO 815 at a temperature of 100°C for a period of 24 hr and for a subsequent relaxation time of 30 min. Dimensions of the samples were then determined compared to their original shapes. The degree of swelling was calculated from the mass change in the specimen before and after immersion in the test liquid. In this work, engine oil (motor oil, PTT, Thailand) was used as a test liquid. The degree of swelling was calculated by using the following equation:^[11]

$$\text{Change in weight (\%)} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (5)$$

where *W*₀ and *W*_s are the weight of the specimen before and after immersion in the test liquid, respectively.

2.8 | Thermal properties

Two techniques of thermal analysis were performed on the samples: TGA and DMTA. Thermal analysis was performed using thermogravimetric analysis (TGA) (Perkin Elmer Co.Ltd., Massachusetts, USA). A small amount (1–10 mg) of sample was taken in a crucible and placed inside the machine from 40°C to 800°C at a rate of 10°C/min in oxygen atmosphere. DMTA was performed using Perkin Elmer DMTA V, (Perkin Elmer Co. Ltd, Massachusetts, USA). The experiment was conducted in a dual cantilever bending mode at a frequency of 1 Hz and strain magnitude of 0.1% with a heating rate of 10°C/min over the range of temperature of –100 to 80°C/min.

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 | Molecular level characterization of NR-g-PMMA

Elastomeric samples of NR-g-PMMA were prepared using NR/MMA with 95/5, 90/10, and 80/20 compositions. These grafted natural rubber specimens were initially characterized by the extraction method in order to determine the grafting efficiency. Table 2 shows the variation in grafting efficiency of NR-g-PMMA prepared with different compositions. A decreasing trend has been noticed on the grafting efficiency with increase in MMA content. The higher content of MMA increases the level of unreacted NR and PMMA. Figure 1 shows the FTIR spectra of NR-g-PMMA with different weight ratios of NR/MMA and compared with unreacted pure NR. The new absorption peaks appeared at wavenumbers of 1732 and 1140 cm⁻¹ in the spectra of all the grafted copolymers. It clearly indicates that the stretching vibrations correspond to C=O and C–O of PMMA graft chain in the grafted copolymers, respectively.

Figure 2 exhibits the absorbance ratio of absorption peaks of carbonyl groups at 1732 cm⁻¹ to out-of-plane bending vibration of –C–H bonding of the *cis*-1,4-polyisoprene at

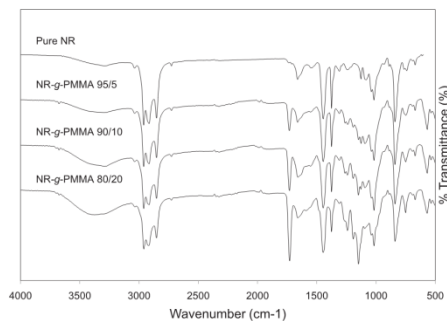


FIGURE 1 FTIR spectra of pure NR and NR-g-PMMA prepared using various weight percentages of NR and MMA

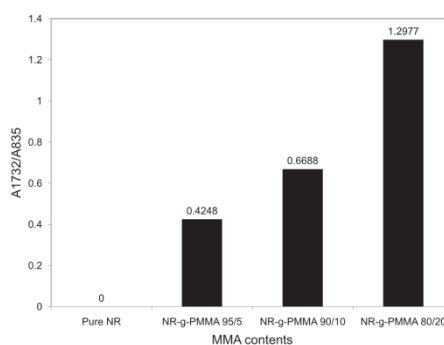


FIGURE 2 Absorbance ratios of FTIR peaks at 1732 and 835 cm⁻¹ of pure NR and NR-g-PMMA at various weight combinations of NR and MMA

835 cm⁻¹. The grafting level of PMMA in the NR-g-PMMA can be roughly quantified from the figure. It is seen that the absorbance ratio or level of grafted PMMA has been increased by increasing the amount of MMA. This confirms

TABLE 2 Grafting Efficiency and percentage of Grafted PMMA during the graft copolymerization at various NR/MMA weight ratios

NR/MMA (by weight)	Initial MMA (%wt)	Conversion (%) ^a	Grafting efficiency (%) ^b	Percentage of grafted PMMA	
				Extraction method ^c	¹ H-NMR method ^d
100/00	0	0	0	0	0
95/05	5	97.61	95.21	4.76	4.60
90/10	10	95.85	95.84	9.58	9.42
80/20	20	92.77	93.35	18.67	16.13

^aCalculated by equation (1).

^bCalculated by equation (2).

^cCalculated by %GE compared with initial monomer.

^dCalculated by equation (4).

that the material with higher MMA content provides more PMMA on NR chain.

Figure 3 shows $^1\text{H-NMR}$ spectra of NR-g-PMMA with different weight ratios of NR/MMA and was also compared with the pure NR. The chemical shifts can be seen at 3.6 and 5.1 ppm corresponding to the signals of $-\text{OCH}_3$ protons in the grafted PMMA and the signals of $-\text{CH}$ protons in the isoprene unit. But the chemical shift of 3.6 ppm disappears in the case of NR. The grafting of PMMA onto NR molecules can be easily confirmed from $^1\text{H-NMR}$ spectra.

Table 2 summarizes the percentage of grafted PMMA onto NR calculated based on the extraction technique and $^1\text{H-NMR}$ methods. The grafting level of PMMA is measured by extraction method based on GE and compared with the initial weight of monomer. In addition to this, the grafting level based on $^1\text{H-NMR}$ technique has been determined from the area under the peak of protons according to equation (4). It is seen that the grafting level from both the techniques are in good agreement.

The morphology of NR-g-PMMA latex was analyzed and compared with the unmodified NR (Figure 4). The dark spots on the microphotographs represent the core regions of NR and bright spots on NR which appeared from the copolymer as shells. The bright nodules in the micrograph have not appeared in the unmodified NR (Figure 4a). In contrast, the bright areas or small nodules which appeared on the surface of the dark phase in each level of grafted NR samples is shown in Figure 4(b–d). It indicates that the functional group of grafted NR formed at the surface of NR particles by generating core-shell particles. The existence of functional groups on the grafted NR can be clearly confirmed from the morphology obtained from TEM analysis.

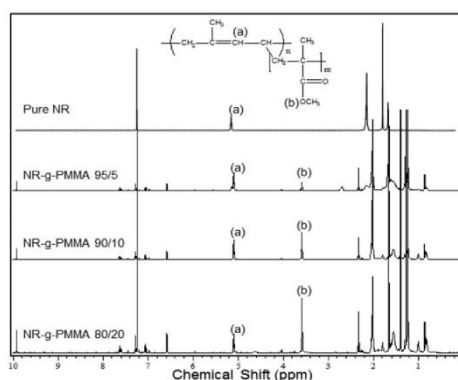


FIGURE 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of pure NR and NR-g-PMMA prepared using various weight percentages of NR and MMA

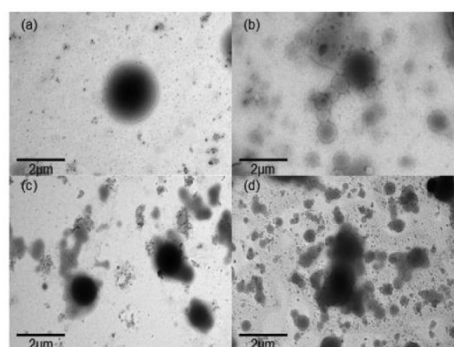


FIGURE 4 TEM micrographs of pure NR and NR-g-PMMA prepared using various weight percentages of NR and MMA (a) cured NR (b) NR-g-PMMA 95/5 (c) NR-g-PMMA 90/10 (d) NR-g-PMMA 80/20

3.2 | Glutaraldehyde-cured NR and NR-g-PMMA

Table 3 shows the overall properties of cured NR-g-PMMA with different weight ratios of NR/MMA. The physical properties such as modulus, tensile strength, hardness, compression set, and oil resistance of natural rubber are enhanced by grafting with PMMA. This can be attributed to the presence of NR-g-PMMA molecules with polar functional groups in the NR chain which enhances the chemical interaction between its molecules. Consequently, the improvement in terms of hardness, tensile strength, and oil resistance of the materials has been observed. On the other hand, the elongation at break is reduced by increasing the slip resistance of rubber chain during the formation of NR-g-PMMA as shown in Figure 5. Some data of NR-g-PMMA with 20% MMA was missing due to the cracks which occurred during sample preparation. Oil resistance showed a significant improvement among the other properties (i.e. 100% modulus, tensile strength, elongation at break, and compression set). There was no significant change after increasing the content of MMA in the graft copolymer. Therefore, the cured NR-g-PMMA with a composition 95/5 has been selected as the main graft copolymer to compare with cured NR and the pure NR in the next section of this work.

The effect of glutaraldehyde as a curing agent on the properties of NR-g-PMMA was extensively studied. Table 4 shows the overall properties of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA. Compared to the pure form of NR, the cured NR and cured NR-g-PMMA clearly exhibits better mechanical properties and thermal stability. From these improvements, it can be concluded that GA acts as an excellent cross-linking agent for NR latex system. This can be supported by the comparative tensile range value of the cured NR-g-PMMA based on

Properties	Cured NR types			
	Cured NR	NR-g-PMMA (NR/MMA)		
		95/5	90/10	80/20 ^a
100% modulus (MPa)	1.30 ± 0.10	1.14 ± 0.07	1.34 ± 0.01	–
Tensile strength (MPa)	8.51 ± 0.37	16.64 ± 0.81	16.11 ± 0.16	–
Elongation at break (%)	1367 ± 14	746 ± 17	750 ± 11	–
Hardness (shore A)	56.11 ± 1.02	61.33 ± 0.47	63.17 ± 0.24	–
Compression set (%)	79.61 ± 3.17	50.85 ± 2.68	50.58 ± 3.57	–
Swelling in engine oil (%)	77.83 ± 2.11	30.72 ± 2.36	30.85 ± 0.78	19.66 ± 0.95

^aCracked sample after vulcanization.

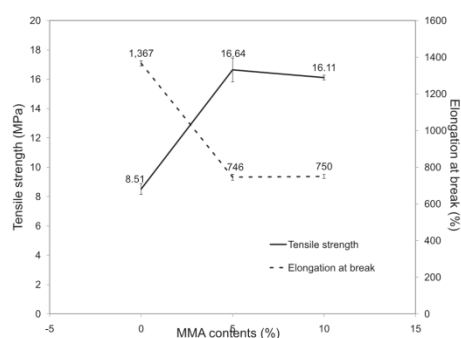


FIGURE 5 Tensile strength and elongation at break of the cured NR and NR-g-PMMA with various weight percentages of NR and MMA using glutaraldehyde as a curing agent

GA and the cured natural rubber based on sulfur in previous reports (i.e. without other fillers and oils).^[24,25]

To gain some knowledge about the mechanical properties of cured NR-g-PMMA, the stress–strain behavior was examined for different compositions and also compared with the uncured NR and cured NR. Figure 6 shows stress–strain behavior of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA samples. There is a considerable difference in the deformed behavior of grafted natural rubber samples compared to the material without PMMA. A deviation from rubbery to plastic nature can be clearly seen in the stress–strain curves for the PMMA grafted NR molecules. The toughness of the material increases by grafting PMMA onto natural rubber. It is seen that the cured NR-g-PMMA shows the highest tensile strength and pure NR exhibits the least tensile strength. The area under the stress–strain curve of cured NR-g-PMMA exhibits higher value compared to both cured and pure NR. The stiffness of rubber is increased by grafting PMMA onto NR molecules by enhancing the tensile strength. It can be seen that the cured NR-g-PMMA exhibits twice the tensile strength value than that of cured NR. It may be due to the synergistic effect of cross-linking and chemical interaction of

TABLE 3 Properties of the cured NR compared with NR-g-PMMA using glutaraldehyde as curing agent

the polar functional group in the graft copolymer. The studies on thermal properties, compression set, and oil resistance also provides good agreement on the grafted NR. A better stability is observed for the rubber grafted with PMMA and cured with glutaraldehyde.

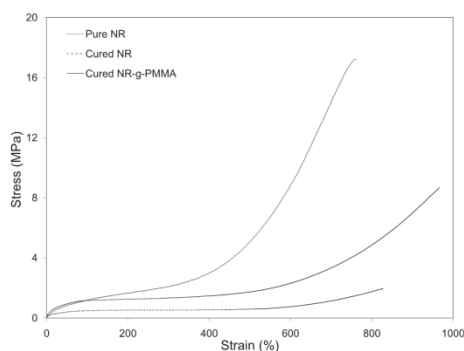
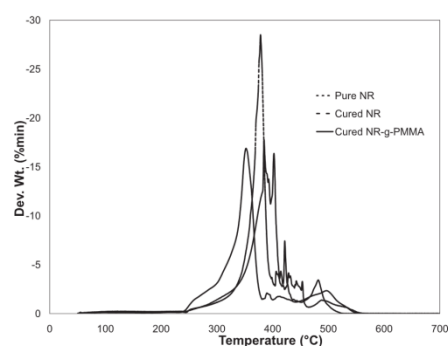
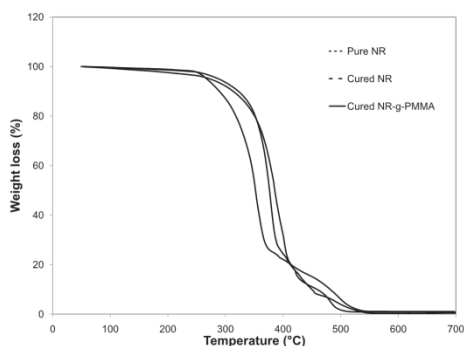
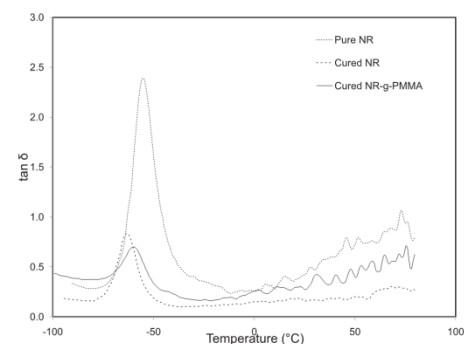
Thermogravimetric analysis and DTG curves of the cured NR-g-PMMA are shown in Figures 7 and 8, respectively. The thermal degradation behavior of the grafted samples is also compared with that of cured NR and pure NR. The temperatures at 50% weight loss (T_d) for the pure NR, GA cured NR, and NR-g-PMMA cured with GA are 350, 376, and 385°C, respectively. A tremendous increase in decomposition temperature is observed for the cured NR-g-PMMA. The thermal stability of grafted NR exhibited higher decomposition temperature among the other material samples studied. This can be attributed to the increase in chemical interaction between the functional groups present in the grafted copolymer and lower unsaturated chain in its structure. More energy is required to decompose the grafted NR and hence it provides better thermal stability. Figure 9 shows the tan delta-based DMTA characterization. It can be seen that the cured NR with GA shows the lower glass transition temperature (T_g) at -64°C , while the NR-g-PMMA and pure NR exhibited higher glass transition temperature (i.e. -60 and -56°C , respectively). The pure NR exhibits higher T_g due to the uncured nature of rubber, hence there are no linkages between the rubber chains which reduce the elastic behavior. The higher T_g of cured NR-g-PMMA than the cured NR can also be attributed to the lower chain mobility in case of NR-g-PMMA due to the interaction between the polar functional groups. From the overall characterizations, it is concluded that NR cured using glutaraldehyde with excellent stability can be successfully developed by adding only a small amount of polar functional group onto NR molecule.

4 | CONCLUSIONS

Grafted natural rubbers in the form of NR-g-PMMA with different grafting levels were successfully prepared using

TABLE 4 Overall properties of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA

Properties	Pure NR	Cured NR	Cured NR-g-PMMA
100% modulus (MPa)	0.40 ± 0.08	1.30 ± 0.10	1.14 ± 0.07
Tensile strength (MPa)	1.58 ± 0.11	8.51 ± 0.37	16.64 ± 0.81
Elongation at break (%)	767 ± 22	1367 ± 14	745 ± 16
Hardness (shore A)	27.78 ± 0.19	56.11 ± 1.02	61.33 ± 0.47
TGA, T_{50}	352	378	385
DMTA, T_g	-56	-64	-60
Compression set (%)	84.81 ± 0.68	79.61 ± 3.17	50.85 ± 2.68
Swelling in engine oil (%)	104.46 ± 13.31	77.83 ± 2.11	30.72 ± 2.36

**FIGURE 6** Stress-strain behavior of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA**FIGURE 8** DTG curves of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA**FIGURE 7** TGA curves of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA**FIGURE 9** Tan delta of pure NR, cured NR, and cured NR-g-PMMA

redox emulsion polymerization method. The chemical structure of grafted NR samples has been confirmed using FT-IR and ^1H NMR techniques. The cured NR-g-PMMA prepared using glutaraldehyde exhibited better mechanical-, thermal-, and oil-resistant properties than that of the cured NR. The

NR-g-PMMA with 5% MMA is a suitable combination due to the optimal and comparatively better properties. There is no significant change in the properties by increasing the weight percentage of MMA. The cured NR and NR-g-PMMA exhibit better mechanical-, thermal-, and oil-resistant properties

than that of pure NR. The NR cured using glutaraldehyde as a cross-linking agent is an effective curing system. The elastomeric material with excellent properties can be easily prepared from NR using GA-cured system by grafting a small amount of PMMA. The cured NR-g-PMMA system reported in this investigation can be definitely exploited in various industrial applications.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge financial support by a grant from Thailand Research Fund (TRF), (contact number RAP59K0020) and thank the Rubber Product Development Group, Faculty of Science (ACDS5910-01) and Medical Products Innovations from Polymer in Clinical Use Research Unit, Prince of Songkla University for providing the facilities. The authors also thank The Management, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore for the support and encouragement.

REFERENCES

- [1] A. D. Roberts, *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford University Press, New York **1990**.
- [2] E. Kalkornsurapranee, K. Sahakaro, A. Kaesaman, C. Nakason, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 587.
- [3] K. Teeranuch, P. Pattarapan, K. Suda, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 2587.
- [4] W. Arayapranee, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 1395.
- [5] E. Kalkornsurapranee, W. Phetwarotai, J. Johns, *Am-Eurasian J. Sustain Agric.* **2014**, *8*, 92.
- [6] E. Kalkornsurapranee, N. Vennemann, C. Kummerlöwe, C. Nakason, *Iran. Polym. J.* **2012**, *21*, 689.
- [7] W. Arayapranee, P. Prasassarakich, G. L. Rempel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1666.
- [8] S. Thawornwisit, K. Charmondusit, G. L. Rempel, N. Hinchiranan, P. Prasassarakich, *J. Elast. Plast.* **2010**, *42*, 35.
- [9] K. Sasdipan, A. Kaesaman, N. Vennemann, C. Nakason, *Iran. Polym. J.* **2014**, *23*, 965.
- [10] C. Nakason, K. Sasdipan, A. Kaesaman, *Iran. Polym. J.* **2014**, *23*, 1.
- [11] P. Saramolee, N. Lopattananon, K. Sahakaro, *Eur. Polym. J.* **2014**, *56*, 1.
- [12] I. M. Alwaan, A. Hassan, *Iran. Polym. J.* **2014**, *23*, 277.
- [13] Z. X. Ooi, H. Ismail, A. A. Bakar, *Polym. Test* **2014**, *37*, 156.
- [14] C. Nakason, P. Wannavilai, A. Kaesaman, *Polym. Test* **2006**, *25*, 34.
- [15] C. G. Soney, K. Manfred, T. Sabu, *J. Membr. Sci.* **1999**, *163*, 1.
- [16] A. Mousa, U. S. Ishiaku, Z. A. Mohd, *Polym. Test* **2000**, *19*, 193.
- [17] H. Chirinos, F. Yoshii, K. Makuuchi, A. Lugao, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2003**, *208*, 256.
- [18] J. Jobish, C. Nakason, A. Thitithammawong, P. Klinpituksa, *Rubber Chem. Tech.* **2012**, *85*, 565.
- [19] E. Kalkornsurapranee, C. Nakason, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 2358.
- [20] A. Johns, M. P. S. Aan, J. Johns, M. S. Bhagyashekar, C. Nakason, E. Kalkornsurapranee, *Iran. Polym. J.* **2015**, *24*, 901.
- [21] J. Johns, C. Nakason, *Polym-Plast. Tech. Eng.* **2012**, *51*.
- [22] J. Johns, C. Nakason, P. Praveen, *J. Non-Cryst.* **2012**, *358*, 1113.
- [23] E. Kalkornsurapranee, K. Sahakaro, A. Kaesaman, C. Nakason, *J. Elast. Plast.* **2009**, *42*, 17.
- [24] H. H. Cai, S. D. Li, G. R. Tian, H. B. Wang, J. H. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 982.
- [25] Z. X. Ooi, H. Ismail, A. A. Bakar, *Iran. Polym. J.* **2014**, *23*, 723.

How to cite this article: Kalkornsurapranee E, Yung-Aoon W, Thongnuanchan B, Thitithammawong A, Nakason C, Johns J. Influence of grafting content on the properties of cured natural rubber grafted with PMMAs using glutaraldehyde as a cross-linking agent. *Adv Polym Technol.* 2017;00:1–8.

ภาคผนวก จ

การประกวดรางวัลนวัตกรรมสงขลานครินทร์

ณ ศูนย์ประชุมนานาชาติฉลองสิริราชสมบัติครบ ๖๐ ปี อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา, 17 สิงหาคม 2559

NOVEL NATURAL RUBBER PROCESSING BY USING GLUTARALDEHYDE AS CURING AGENT

กระบวนการแปรรูปยางธรรมชาติแนวใหม่โดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง



Princess of Songkha University

ดร.เอกวิฑู กาลกรณ์สุปราณี, วนิดา ย่างอุ่น, ปิยะรัตน์ จูตเกลี้ยง
ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ความเป็นมาของงานวิจัย

การเชื่อมขวางด้วยระบบกำมะถัน



Machine -internal mixer
-Two roll mill

Machine -Compression molding
Temperature 120-180 C

GUM RUBBER
ACTIVATORS
ACCELERATORS
SULPHUR

MIXING

SHAPING
FORMING
BUILDING

VULCANIZATION

FINAL PRODUCT

SCRAP



✗ ใช้สารเคมีมากเกินไป
✗ สารเคมีเป็นอันตราย
✗ เกิดการบวมของกำมะถัน
✗ วัสดุราคาขึ้นโดยใช้อุณหภูมิสูง (120°C)

จุดเด่นของนวัตกรรม

- ✓ ขั้นตอนการผลิตน้อยกว่า
- ✓ ไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องจักร
- ✓ สูญเสียพลังงานน้อยกว่า
- ✓ แรงงานไม่จำเป็นต้องมีทักษะสูง
- ✓ ใช้สารเคมีน้อยกว่า
- ✓ ราคาถูก




วิธีการเตรียม



เตรียมยางธรรมชาติ, กลูตารัลดีไฮด์ และสารปรับความหนืด



ผสมสารละลายเข้าด้วยกัน



กวนให้เข้ากัน

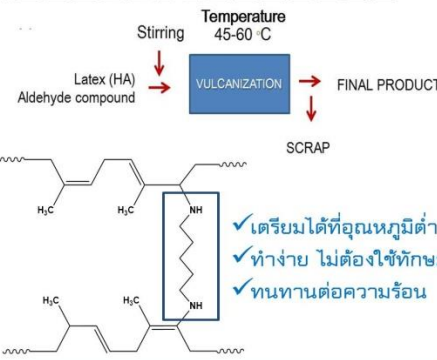


เทลงบนวัตถุหรือเบ้าพิมพ์ที่ต้องการ



ตากแดดหรือนำไปอบที่อุณหภูมิ 45-60 °C แล้วนำไปใช้งาน

การเชื่อมขวางด้วยระบบแอลดีไฮด์



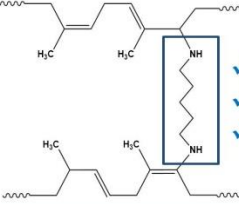
Stirring Temperature 45-60 °C

Latex (HA)
Aldehyde compound

VULCANIZATION

FINAL PRODUCT

SCRAP



✓ เตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ
✓ ทำง่าย ไม่ต้องใช้ทักษะสูง
✓ ทนทานต่อความร้อน

กิตติกรรมประกาศ

❖ ทุนอุดหนุนอาจารย์ Contract number SC15705155
❖ ทุนอุดหนุนวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ (บว.)
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ขอมอบเกียรติบัตรนี้เพื่อประกาศเกียรติคุณ

นางสาววนิดา ยั่งอู่่น

ในฐานะนักศึกษาที่ได้รับรางวัลนวัตกรรมสงขลานครินทร์ ประจำปี 2558
“รางวัลชมเชย สาขาวิทยาศาสตร์ ระดับบัณฑิตศึกษา”
ชื่อผลงาน: กระบวนการแปรรูปยางธรรมชาติแนวใหม่โดยการใช้กรดาร์ลด์ไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

สมควรยกย่องชมเชยเพื่อเป็นเกียรติประวัติและแบบอย่าง
แก่นักศึกษาในมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สืบไป
ให้ไว้ ณ วันที่ 13 เดือนมีนาคม พุทธศักราช 2560
งานคุณค่าสงขลานครินทร์ (PRIDE OF PSU)
เนื่องในวันสถาปนามหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปี 2560

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชูศักดิ์ ลิ้มสกุล)
อธิการบดี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาววนิดา ยั่งอุ้น

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5610220130

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.เคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2553

ทุนการศึกษา

-ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ บัณฑิตวิทยาลัย พ.ศ.2556

-ทุนสนับสนุนไปเสนอผลงานวิชาการ คณะวิทยาศาสตร์ พ.ศ. 2558

การนำเสนอผลงานวิจัย

Yung-Aoon, W., Khunmaung, P., Chaisongkram, P., Seatung, N., Johns, J., and Kalkornsurapranee, E. Some Studies on the Preparation and Characterization of Natural Rubber Grafted Poly(methyl methacrylate), Polystyrene and Poly(styrene-co-methylmethacrylate). 2nd International Conference on Plastics, Rubber and Composites (ICPRC 2015). Adya Hotel Langkawi Kedah, Malaysia 5-6/6/2015. (Best Presenter Award)

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Kalkornsurapranee, E., Yung-Aoon, W., Thongnuanchan, B., Thitithammawong, A., Nakason, C., Johns, J., 2017. Influence of Grafting Content on the Properties of Cured Natural Rubber Grafted with PMMAs using Glutaraldehyde as a Cross-linking Agent. Advance of Applied Polymer Technology. DOI: 10.1002/adv.21806.

Kalkornsurapranee, E.; Yung-Aoon, W.; Songtipya, L.; Johns, J., 2017. Effect of Processing Parameters on the Vulcanisation of Natural Rubber Using Glutaraldehyde. Plastic, rubber and composite. (accepted)

รางวัลที่ได้รับ

วนิดา ยังอุ้น, ปิยะรัตน์ จูดเกลี้ยง และดร. เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี. กระบวนการแปรรูปยางธรรมชาติแนวใหม่โดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง. การประกวดรางวัลนวัตกรรมสงขลานครินทร์ ณ ศูนย์ประชุมนานาชาติฉลองสิริราชสมบัติครบ ๖๐ ปี อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา, 17 สิงหาคม 2559, (รางวัลชมเชย สาขาวิทยาศาสตร์ ระดับบัณฑิตศึกษา)