



เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์อย่างธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโต
อะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลทกับพอลิเอไมด์-12

Thermoplastic Vulcanizates based on Blends of Natural Rubber Grafted
with Poly(acetoacetoxyethyl methacrylate) and Polyamide-12

วนิดา นันตะยศ

Wanida Nantayot

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

2560

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์	เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด้อยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิอะซิโตะอะซิโตกซีเอทิลเมทาคริเลทกับพอลิเอไมด์-12
ผู้เขียน	นางสาววนิดา นันต๊ะยศ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก**คณะกรรมการสอบ**

.....ประธานกรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เบญจ ทองนวลจันทร์) (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ญัฐินี โล่ห์พัฒนานนท์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เบญจ ทองนวลจันทร์)
กรรมการ
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อโนมา ธิติธรรมวงศ์) (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อโนมา ธิติธรรมวงศ์)

.....กรรมการ
 (อาจารย์ ดร. สุวัฒน์ รัตนพันธ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ
 การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....
 (รองศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งแสง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เบญจ ทอณวจันทร์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ.....

(นางสาวนิตา นันต๊ะยศ)

นักศึกษา

Prince of Songkla University
Pattani Campus

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาววนิดา นันต๊ะยศ)

นักศึกษา

Prince of Songkla University
Pattani Campus

ชื่อวิทยานิพนธ์	เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย พอลิอะซิโตะซิเทกซีเอทิลเมทาคริเลทกับพอลิเอไมด์-12
ผู้เขียน	นางสาววนิดา นันตะยศ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2560

บทคัดย่อ

เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPV) จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตะซิเทกซีเอทิล เมทาคริเลท (NR-g-PAAEM) และพอลิเอไมด์-12 (PA-12) โดยวัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้ คือ ศึกษาอิทธิพลของการเติมสารตัวเติมเข้ามาต่อสมบัติของ NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า TPV ที่เตรียมได้มีสัณฐานแบบเฟสกระจายที่ประกอบด้วยอนุภาคของยางวัลคาไนซ์กระจายในเฟสต่อเนื่องของ PA-12 อีกทั้งพบว่า TPV ที่ผสมเข้ามาดำมีขนาดอนุภาคของยางวัลคาไนซ์เล็กกว่า TPV ที่ไม่ผสมเข้ามาดำ โดยอนุภาคยางวัลคาไนซ์ใน TPV ที่ไม่ผสมเข้ามาดำมีขนาดอยู่ในช่วง 0.2-0.8 μm ในขณะที่ใน TPV ที่ผสมเข้ามาดำมีขนาดอยู่ในช่วง 0.5-2.0 μm การเติมสารตัวเติมเข้ามาดำปกติมีผลทำให้ความหนืดขณะหลอมของพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้น ดังนั้นแรงเฉือนที่เกิดขึ้นในขณะผสมจึงเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้การผสมมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นและอนุภาคของยางวัลคาไนซ์มีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมเข้ามาดำมีผลทำให้สมบัติด้านการดึงของ TPV เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ และจากการศึกษากระจายตัวของเข้ามาดำใน TPV อาศัยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าเข้ามาดำส่วนใหญ่กระจายตัวอยู่ในเฟสยางวัลคาไนซ์ ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติของ NR-g-PAAEM/PA-12 ที่ผสมเข้ามาดำเชื่อว่าเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟสของ NR-g-PAAEM และสารตัวเติมเข้ามาดำ โดยปริมาณเข้ามาดำที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการปรับปรุงสมบัติของ TPV คือ 20 phr

Thesis Title	Thermoplastic Elastomer based on Blends of Natural Rubber Grafted with Poly(acetoacetoxyethyl methacrylate) and Polyamide-12
Author	Miss. Wanida Nantayot
Major Program	Polymer Technology
Academic Year	2017

ABSTRACT

Thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on the blends of natural rubber grafted with poly(acetoacetoxyethylmethacrylate), NR-g-PAAEM, and polyamide12 (PA12) were prepared by dynamic vulcanization technique. The focus of this work was on studying the effects of carbon black addition on the properties of the NR-g-PAAEM/PA12 TPVs. The results revealed that TPVs exhibited dispersed phase morphology. However, the TPVs filled with carbon black showed much smaller dispersed rubber particles when compared to the unfilled TPV. The size of vulcanized rubber particles in the range of 0.2-0.8 μm was observed for the carbon black-filled TPVs whereas the rubber particle size in the unfilled TPVs varied in the range of 0.5-2.0 μm . The presence of carbon black generally raised melt viscosity and increased shear during the melt mixing. The increase in shear viscosity consequently resulted in finer dispersion of rubber particles. Additionally, a significant enhancement in the tensile properties of TPV is obtained by the incorporation of carbon black. Transmission electron microscopy was used to locate carbon black in the TPV. The result reveals that carbon black was mainly located in the NR-g-PAAEM phase. Therefore, the improvement in the properties of NR-g-PAAEM/PA-12 TPV containing carbon black is likely to be a result of the interaction developed between the NR-g-PAAEM phase and carbon black. The optimum tensile properties were attained by addition of 20 phr carbon black.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ในหัวข้อ “เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลทกับพอลิเอไมด์-12” บรรลุล่วงวัตถุประสงค์ของงานวิจัยและสำเร็จสมบูรณ์โดยความอนุเคราะห์ของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เบญจ ทองนวลจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้แนวทางการดำเนินการวิจัย ตลอดจนให้คำแนะนำปรึกษาและช่วยเหลือแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินการวิจัย อีกทั้งยังช่วยตรวจทานวิทยานิพนธ์ให้มีความถูกต้องสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อโนมา ธิติธรรมวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐนิ โล่ห์พัฒนานนท์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. สุวัฒน์ รัตนพันธ์ กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิ และคณาจารย์ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ ที่กรุณาให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย ทำให้วิทยานิพนธ์มีความถูกต้องสมบูรณ์มากขึ้น

ขอขอบพระคุณทางสาขาวิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย จังหวัดนครศรีธรรมราช ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ นักวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ ทุกท่านที่ช่วยเหลือ ทุกท่านที่ช่วยเหลืออำนวยความสะดวกในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณทุกคนในครอบครัวที่เป็นกำลังใจตลอดช่วงระยะเวลาการศึกษาและวิจัย ขอขอบคุณ พี่ เพื่อน และน้อง ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ที่ให้คำปรึกษา แนะนำ และให้กำลังใจให้ในตลอดช่วงการศึกษา

คุณค่าและประโยชน์ใดๆ อันพึงจะเกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูบูชาคุณแต่ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เบญจ ทองนวลจันทร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

วนิดา นันต๊ะยศ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	(5)
Abstract.....	(6)
กิตติกรรมประกาศ.....	(7)
สารบัญ.....	(8)
รายการตาราง.....	(12)
รายการรูปภาพ.....	(13)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ยางธรรมชาติ.....	5
2.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	6
2.3 ยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุล (Modified natural rubber).....	8
2.3.1 การดัดแปรโมเลกุลทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	8
2.3.2 การดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติอาศัยปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแนซ.....	9
2.3.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM).....	11
2.4 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer, TPE).....	13
2.4.1 การจำแนกประเภทเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์.....	13
2.4.2 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ของพอลิเอไมด์.....	16
บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	21

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.1 สารเคมี.....	21
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	27
3.3 วิธีการทดลอง.....	38
3.3.1. การเตรียมน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิไดอะอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (Graft copolymers of natural rubber and poly(acetoacetoxy-ethyl methacrylate), NR-g-PAAEM).....	38
3.3.2 การเตรียมายางคอมพาวด์ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ.....	39
3.3.3 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ (Carbon black, CB เกรด N330).....	40
3.3.4 ศึกษาการความเป็นไปได้ในการเตรียมเบลนด์ของ NR-g-PAAEM/PA-12 ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder).....	41
3.4 วิธีการทดสอบ.....	43
3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR).....	43
3.4.2 การวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ปริมาณ free NR, free PAAEM และ Grafting efficiency.....	43
3.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีชนิดโปรตรอน ($^1\text{H-NMR}$).....	44
3.4.4 การทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืดจนขาด.....	45
3.4.5 การทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness).....	46
3.4.6 การทดสอบความสามารถในการคืนรูป (Tension set).....	46
3.4.7 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	46
3.4.8 การทดสอบ Contact angle measurement.....	47
3.4.9 การบวมพองในตัวทำละลาย (Swelling).....	47
3.4.10 การทดสอบอัตราการไหลของพอลิเมอร์.....	48

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	49
4.1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท.....	49
4.1.1 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและอะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM).....	49
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM) ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR).....	50
4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตร สโคปี ชนิด โปรตรอน (¹ H-NMR)	52
4.1.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคน้ำยาง NR-g-PAAEM20.....	55
4.2 สมบัติพื้นฐานของยาง NR-g-PAAEM.....	56
4.2.1 มุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle) บนแผ่นฟิล์ม.....	56
4.2.2 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20.....	60
4.2.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties).....	63
4.3 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12.....	65
4.3.1 แรงเฉือนและอุณหภูมิในขณะผสม (Mixing torque and mixing temperature).....	65
4.3.2 สัณฐานวิทยา (Morphological properties).....	68
4.3.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties).....	69
4.3.4 การบวมพองในตัวทำละลาย (Swelling)	74
4.3.5 สมบัติการไหล (Rheology properties).....	75
4.4 ความเสถียรต่อความร้อน (Thermal stability) ด้วยการทดสอบอัตราการไหลของพอลิเมอร์ Melt Flow Index.....	78
4.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียม NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder).....	80
4.5.1 สัณฐานวิทยา (Morphological properties).....	80

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.5.2 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties).....	82
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	84
5.1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท	84
5.1.1 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM).....	84
5.2 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20.....	84
5.2.1 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)	84
5.3 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12	85
5.3.1 แรงเฉือนและอุณหภูมิในขณะผสม (Mixing torque and mixing temperature).....	85
5.3.2 สัณฐานวิทยา (Morphological properties).....	85
5.3.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties).....	85
5.3.4 การบวมพองในตัวทำละลาย (Swelling)	86
5.3.5 สมบัติการไหล (Rheology properties).....	86
5.4 ความเสถียรต่อความร้อน (Thermal stability).....	86
5.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียม NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-Screw extruder)	87
5.5.1 สัณฐานวิทยา (Morphological properties)	87
5.5.2 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties).....	87
บรรณานุกรม.....	88
ภาคผนวก	
ประวัติผู้เขียน	

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบของส่วนอนุภาคน้ำยางสด.....	6
3.1 สมบัติของไฮดรอกซีเมทิลอลฟินอลิกเรซิน (HRJ-10518)	25
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมน้ำยาง NR-g-PAAEM.....	38
3.3 แสดงสารเคมีที่ใช้เตรียมยางคอมพาวด์ของยาง NR และ NR-g-PAAEM20.....	39
3.4 เวลาและลำดับการผสมในการเตรียมคอมพาวด์ของ NR และ NR-g-PAAEM20.....	40
3.5 สารเคมีและปริมาณสารตัวเติมที่ใช้เตรียมยางคอมพาวด์.....	40
3.6 เวลาและลำดับการผสมในการเตรียมคอมพาวด์ของ NR-g-PAAEM20 ผสม CB.....	41
4.1 หมู่ฟังก์ชันที่แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ NR-g-PAAEM20.....	51
4.2 ชนิดของโปรตอน และตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์ในโมเลกุลยาง.....	53
4.3 % Grafting efficiency และปริมาณ mole % และ wt% ของ PAAEM ที่กราฟต์อยู่บน สายโซ่ของยางธรรมชาติของยาง NR-g-PAAEM.....	54
4.4 ค่า Contact angle ของของเหลวชนิดต่างๆ บนพื้นผิวของ NR, NR-g-PAAEM20 และ PA-12.....	59
4.5 ค่า SFE, ค่า Dispersion และ Polar ของ NR, NR-g-PAAEM และ PA-12.....	59
4.6 สมบัติการวัลคาไนซ์ของ NR-g-PAAEM20 ผสม CB ที่ปริมาณต่างๆ ที่อุณหภูมิ 180°C.....	62
4.7 ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของยาง NR-g-PAAEM ที่ผสมสารตัวเติม CB ที่ปริมาณต่างๆ.....	64
4.8 ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของ TPV ที่อัตราส่วน การเบลนด์ NR-g-PAAEM20/PA-12 60/40 ที่ผสมสารตัวเติม CB อัตราส่วนต่างๆ.....	71
4.9 สมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 และ ผสม CB 20 phr ที่เตรียมโดยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ที่ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับต่างๆ.....	83

รายการรูปภาพ

รูปที่	หน้า
1.1 โครงสร้างของอะซิโตะอะซิโทกซี เอทิลเมทาคริเลท (AAEM).....	2
1.2 แรงกระทำที่เป็นไปได้ระหว่างโมเลกุลของ NR-g-PAAEM และ Nylon-12 ผ่านพันธะไฮโดรเจน.....	3
2.1 ส่วนต่างๆ ของน้ำยางธรรมชาติที่ปั่นด้วยความเร็วรอบสูง.....	5
2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (<i>cis</i> -1,4-Polyisoprene).....	6
2.3 หมู่อะซิโตะอะซิโทกซีในโครงสร้างของ AAEM.....	11
2.4 ปฏิกริยาการเกิดคีโตเอนอลเทอโทเมอริซึม (Keto-enol tautomerism) ของหมู่อะซิโตะอะซิโตน.....	11
2.5 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติและ NR-g-PAAEM10.....	12
2.6 สันฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์.....	15
2.7 ลักษณะสันฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์.....	15
2.8 ปฏิกริยาที่เป็นไปได้ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลยาง ENR-50 กับหมู่คาร์บอกซิล ที่ปลายสายโซ่ของพอลิเอไมด์-12 ในระหว่างการผสม.....	18
3.1 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ.....	21
3.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิล เมทาคริเลท (AAEM).....	22
3.3 โครงสร้างโมเลกุลของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์.....	22
3.4 โครงสร้างโมเลกุลโซเดียมโคเดซิลซัลเฟต.....	22
3.5 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไฮดรอกซีเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน.....	24
3.6 แสดงโครงสร้างโมเลกุลเอ็น-1,3-ไดเมทิล-เอ็น-ฟีนิล-พี-ฟีนิลีนไดอะมีน.....	25
3.7 แสดงโครงสร้างโมเลกุลไดเมทิลซัลฟอกไซด์.....	26
3.8 ชุดเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์.....	27
3.9 ชุดสกัดตัวทาลละลายโดยวิธี Soxhlet extraction.....	28
3.10 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	28
3.11 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน.....	29
3.12 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง.....	30

รายการรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.13 เครื่องผสมแบบปิด.....	31
3.14 เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง.....	31
3.15 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่.....	32
3.16 เครื่องอัดเข้าแบบหล่อเย็น.....	32
3.17 เครื่องทดสอบความแข็ง.....	33
3.18 เครื่องทดสอบการไหล.....	34
3.19 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	35
3.20 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM).....	36
3.21 เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder).....	36
3.22 เครื่องวัดอัตราการไหลของพอลิเมอร์ Melt Flow Index.....	37
3.23 การตั้งอุณหภูมิในกระบอกหลอมของเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่.....	42
3.24 ลักษณะของเอ็กซ์ทรูเดต (Extrudate) ของเบลนด์ระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12.....	42
4.1 %Conversion และ %Grafting efficiency ของน้ำยาง NR-g-PAAEM ที่เตรียมโดย ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันที่อุณหภูมิ 65°C เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง โดยทำการแปรอัตราส่วน NR/AAEM ที่ 90/10, 80/20 และ 70/30 ตามลำดับ.....	49
4.2 สเปกตรัม FTIR ของ NR-g-PAAEM ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR/AAEM เท่ากับ 80/20.....	51
4.3 สเปกตรัม ¹ H-NMR ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับ NR-g-PAAEM เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนัก NR/PAAEM เท่ากับ 80/20.....	52
4.4 TEM ไมโครกราฟของอนุภาคน้ำยาง (a) NR และ (b) NR-g-PAAEM20, Scale bar ขนาด 500 nm.....	55
4.5 ลักษณะของหยดน้ำบนพื้นผิวของชิ้นทดสอบ (a) NR, (b) NR-g-PAAEM20 และ (c) PA-12..	56
4.6 รูปโครงสร้างโมเลกุลของ (a) NR-g-PAAEM และ (b) PA 12.....	57

รายการรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสม CB ที่ปริมาณ 0, 20, 30 และ 40 phr ที่อุณหภูมิ 180°C.....	60
4.8 ปฏิกริยาการเชื่อมโยงที่เป็นไปได้ระหว่าง HRJ-10518 และ NR-g-PAAEM ผ่านวงแหวน Chroman.....	61
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสม CB ที่ปริมาณ 0, 20, 30 และ 40 phr.....	63
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าทอร์ก และ (b) อุณหภูมิในห้องผสมกับเวลาการผสมของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ NR-g-PAAEM/PA-12 อัตราส่วน 60/40 ที่ เขม่าดำปริมาณต่างๆ.....	66
4.11 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 โดยน้ำหนักและผสม CB ที่ระดับ (a) 0, (b) 20, (c) 30 และ (d) 40 phr.....	68
4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Stress และ Strain ของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสม CB ที่ระดับ 0, 20, 30 และ 40 phr.....	70
4.13 TEM ไมโครกราฟแสดงลักษณะการกระจายตัวของ CB ใน NR-g-PAAEM20/TPV ที่ผสม CB ที่ระดับ (a) 30 และ (b) 40 phr.....	72
4.14 ลักษณะการกระจายตัวของ CB ใน NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ที่ผสมสารตัวเติม CB ที่ระดับ (a) 20, (b) 30 และ (c) 40 phr.....	73
4.15 ระดับการบวมพองของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสม CB ที่ระดับต่าง ในตัวทำลาย ผสมระหว่างไอโซออกเทนและโทลูอีน เป็นเวลา 7 วัน.....	74
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนปรากฏกับอัตราเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ไม่ผสมและผสมสารตัวเติม CB ที่ปริมาณ 20, 30 และ 40 phr.....	76
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนปรากฏกับอัตราเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ไม่ผสมและผสมสารตัวเติม CB ที่ปริมาณ 20, 30 และ 40 phr.....	77
4.18 ค่าดัชนีการไหลของ NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ผสม CB ที่ระดับต่างๆ เมื่อแปรระยะเวลาการบ่มตัวอย่างในกระบอกหลอมที่อุณหภูมิ 275°C.....	79

รายการรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 ที่เตรียมโดยใช้เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่และแปรความเร็วรอบของสกรูที่ (a) 40, (b) 50 และ (c) 60 rpm (กำลังขยาย 10000x).....	81
4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง Stress และ Strain ของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 และผสม CB 20 phr ที่เตรียมโดยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ที่ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับต่างๆ.....	82

Prince of Songkla University
Pattani Campus

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

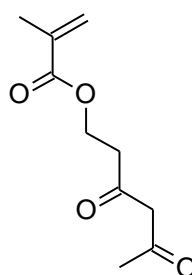
เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers, TPEs) เป็นกลุ่มวัสดุที่มีสมบัติคล้ายยางวัลคาไนซ์ ใช้งาน อุณหภูมิใช้งาน แต่สามารถหลอมและแปรรูปได้อาศัยกระบวนการแปรรูปพลาสติกเมื่อได้รับความร้อนจนถึงจุดๆ หนึ่ง เช่น กระบวนการฉีด (Injection molding) กระบวนการเป่า (Blow molding process) หรือ กระบวนการอัดรีดหรือการเอกซ์ทรูด (Extrusion process) อีกทั้งสามารถนำกลับมารีไซเคิล (Recycle) ใหม่ได้ ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า TPEs เป็นวัสดุที่รวมสมบัติเด่นของเทอร์โมพลาสติกและยางเข้าด้วยกัน

ลักษณะทั่วไปของ TPEs จะประกอบด้วยสองเฟส คือ ส่วนที่เป็นเฟสแข็ง (Hard phase) ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) และส่วนที่เป็นเฟสนิ่ม (Soft phase) ซึ่งเป็นอีลาสโตเมอร์หรือยาง (Elastomer or rubber) โดยส่วนเฟสแข็งจะให้คุณสมบัติด้านความแข็งแรงและช่วยไม่ให้ส่วนเฟสยางเกิดการไหลอย่างอิสระภายใต้แรงกระทำ ใช้งาน อุณหภูมิใช้งาน โดยเฟสแข็งสามารถหลอมและไหลเมื่อให้ความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิหลอมหรือละลายในตัวทำละลาย และเมื่อทำให้เย็นหรือระเหยตัวทำละลายออก เฟสแข็งก็จะกลับสู่สภาพที่แข็งแรงอีกครั้ง ส่วนเฟสยางจะแสดงลักษณะความเป็นยางที่มีคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่น (Elasticity)

TPEs สามารถแบ่งออกได้เป็นหลายกลุ่ม ขึ้นอยู่กับเกณฑ์ที่ใช้ในการจำแนก โดย TPEs ที่ได้จากการเบลนด์เทอร์โมพลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ ถือว่าเป็น TPEs กลุ่มที่มีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเตรียมได้ง่าย รวดเร็วและสามารถใช้วัสดุตั้งต้นจากยางและพลาสติกได้หลากหลาย (Holden, 2000) เทอร์โมพลาสติกกลุ่มนี้ทั่วไปสามารถเตรียมได้ 2 วิธี หลักๆ คือ การเบลนด์แบบปกติ (Simple blend) ซึ่งเป็นการเบลนด์ยางและพลาสติกที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของพลาสติกโดยไม่ใช้สารวัลคาไนซ์ เพื่อให้ได้สัณฐานวิทยาแบบเฟสร่วม (Co-continuous phase morphology) และการเบลนด์อาศัยการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (Dynamic vulcanization) ซึ่งเป็นการเบลนด์ยางและพลาสติกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมของพลาสติก โดยทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ในขณะผสมภายใต้สภาวะที่มีแรงเฉือนสูง ส่งผลให้เกิด

ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบกระจาย (Dispersed phase or droplets morphology) กล่าวคืออนุภาคยางวัลคาไนซ์กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของเทอร์โมพลาสติก

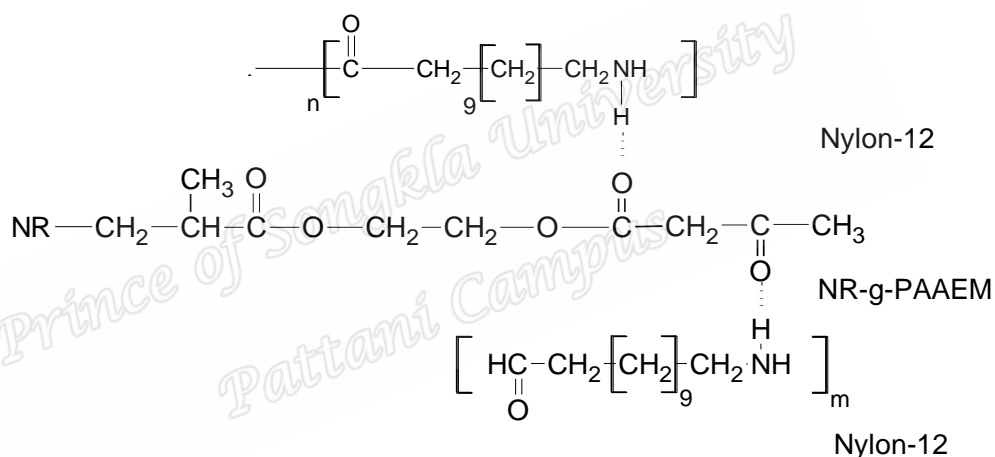
การนำยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ซึ่งมีสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่นและการกระด้างตัวที่ดีมาเบลนด์กับเทอร์โมพลาสติกได้เป็น TPEs ประเภทหนึ่งซึ่งเรียกว่า ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic natural rubber, TPNR) อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติจะมีสมบัติด้อยในเรื่องความเข้ากันได้กับเทอร์โมพลาสติกที่มีขี้ เนื่องจากความแตกต่างกันของโครงสร้างโมเลกุลและสภาพขี้ (Ibrahim and Dahlan, 1998) ทำให้ TPNR ที่ได้มีสมบัติด้อยกว่าที่ควรเป็นการตัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงสภาพขี้ หรือให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาและสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (Intermolecular interaction) ได้กับเฟสเทอร์โมพลาสติกเป็นแนวทางหนึ่งที่น่าจะใช้สำหรับปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติกที่มีสภาพขี้ เช่น พอลิเอไมด์ (Polyamide, PA) การตัดแปลงโมเลกุลของ NR อาศัยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ซึ่งทำให้เกิดวงแหวนอีพอกไซด์หรือวงแหวนออกซิเรน (Oxirane ring) ตรงตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุล NR หรือที่เรียกว่า ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR) (Narathicha *et al.*, 2011a and 2011b) เป็นตัวอย่างหนึ่งของปรับปรุงสมบัติการยึดติดระหว่างเฟสทั้งสอง (Interfacial adhesion) ของ NR กับ PA-12



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของอะซิโตอะซิโทกซี เอทิลเมทาคริเลท (AAEM)

ด้วยเหตุที่กล่าวมาข้างต้นทำให้มีแนวคิดในการตัดแปรโครงสร้างของ NR โดยการกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (Graft copolymers of natural rubber and poly(acetoacetoxyethyl methacrylate), NR-g-PAAEM) ในสถานะน้ำยางเพื่อเพิ่มสภาพ

ขั้วของ NR ก่อนนำไปเตรียมเป็น TPNR โดยการเบลนด์กับ PA-12 อะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (AAEM, โครงรูปที่ 1) AAEM เป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่อะซิโตอะซิโทกซี (Aceto-acetoxy, AcAc) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพขั้วและว่องไวปฏิกิริยา อีกทั้ง AAEM ยังเป็นเมทาคริลิกมอนอเมอร์ในกลุ่มเดียวกับเมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylate, MMA) ซึ่งมีการรายงานว่าเป็นหนึ่งของมอนอเมอร์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติค่อนข้างสูง ทั้งนี้เชื่อว่าส่วนของ AAEM ที่เกิดการกราฟต์อยู่บนโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถเกิดอันตรกริยากับโมเลกุลของ PA-12 ผ่านพันธะไฮโดรเจนได้ ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ซึ่งเป็นสภาวะที่ส่งเสริมความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด



รูปที่ 1.2 แรงกระทำที่เป็นไปได้ระหว่างโมเลกุลของ NR-g-PAAEM และ Nylon-12 ผ่านพันธะไฮโดรเจน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM)
- 1.2.2 เพื่อหาสถานะและเทคนิคที่เหมาะสมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR-g-PAAEM กับ PA-12
- 1.2.3 เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมยาง NR-g-PAAEM อาศัยเทคนิคซีดเดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (Seeded emulsion polymerization) โดยทำการแปรอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง NR/PDAAM ที่ 90/10, 80/20, และ 70/30
- 1.3.2 พอลิเอไมด์ ที่ใช้ในการทดลอง คือ PA-12 เกรด Grilamid L20G ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้งานฉีดขึ้นรูป มีค่าดัชนีการไหล (Melt flow index, MFI) เท่ากับ 125 g/10 min (5 kg, 275°C)
- 1.3.3 เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (TPV) โดยวัลคาไนซ์ด้วยระบบฟีนอลิก
- 1.3.4 สารตัวเติมที่ใช้ในการทดลอง คือ เขม่าดำเกรด N330

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการเตรียม NR-g-PAAEM
- 1.4.2 ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการเตรียม TPNR จากเบลนด์ของ NR-g-PAAEM กับ PA-12
- 1.4.3 ทราบถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้

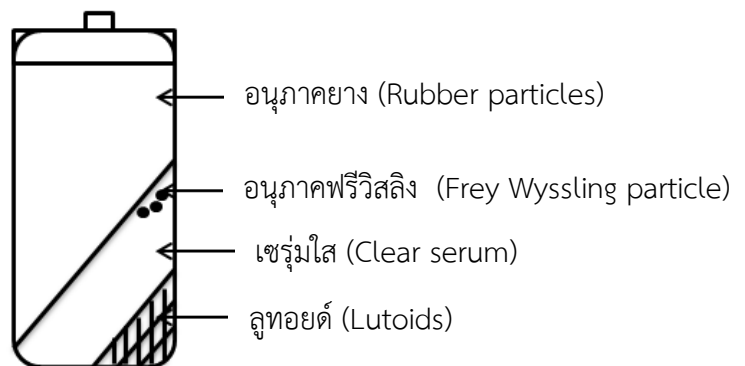
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติ หรือ น้ำยางสดที่ได้จากการกรีดจากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวเหมือนน้ำนม มีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 0.975 ถึง 0.980 g/cm³ มีค่า pH ประมาณ 6.5 ถึง 7.0 ความหนืดของน้ำยางมีค่าประมาณ 12-15 เซนติพอยส์ (Centipoise, cP) และอาจมีความแปรปรวนขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนประกอบในน้ำยาง นอกจากนั้นยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น พันธุ์ยาง อายุยาง ฤดูกาลกรีดยาง เป็นต้น

น้ำยางธรรมชาติเป็นคอลลอยด์ของพอลิไอโซพรีนที่ได้จากต้นยาง มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.04 ถึง 4 μm และมีค่ากระจายตัวของอนุภาคเป็น 2 ช่วง กล่าวคือ ช่วงแรกมีขนาดอนุภาค ตั้งแต่ 0.4 μm ขึ้นไป และอีกช่วงหนึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.4 μm โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยของน้ำยางธรรมชาติประมาณ 0.1 μm (Lamp, 1999) น้ำยางสดทั่วไปมีปริมาณของเนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC) อยู่ในช่วง 25-45% โดยความแตกต่างระหว่างปริมาณของแข็งที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber content, NRC) และปริมาณส่วนที่เป็นเนื้อยาง มีค่าประมาณ 3% (เสาวนีย์, 2545) ส่วนประกอบของยางธรรมชาติแสดงดังรูปที่ 2.1 และตารางที่ 2.1



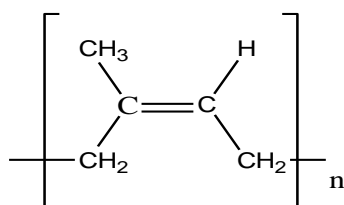
รูปที่ 2.1 ส่วนต่างๆ ของน้ำยางธรรมชาติที่ปั่นด้วยความเร็วรอบสูง (วรารกรณ์, 2555)

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของส่วนอนุภาคน้ำยางสด (วารสาร, 2555)

องค์ประกอบ	ปริมาณ (% โดยน้ำหนัก)
ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon)	86%
สารประเภทโปรตีน (Protein substances)	1%
สารประเภทไขมัน (Lipid substances)	3%
น้ำ	10%

2.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติ (พงษ์ธร, 2548)

สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติมีการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งโมเลกุลจะประกอบด้วย C_5H_8 เรียงต่อกันเป็นสายยาวแบบเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อถูกดึงให้ยืด สายโซ่โมเลกุลบางส่วนของยางธรรมชาติสามารถจัดเรียงตัวได้อย่างเป็นระเบียบ ทำให้สามารถเกิดผลึกได้ (Strain-induced crystallization) ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูด แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติมีสมบัติด้อยบางประการ เช่น ความต้านทานต่อตัวทำละลายไม่มีขั้วและความต้านทานต่อการเผาไหม้ต่ำ รวมทั้งการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจน โอโซน ความร้อนและแสงแดดได้ง่าย เนื่องจากการมีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอยู่บนสายโซ่โมเลกุล ซึ่งทำให้ยางธรรมชาติมีข้อจำกัดในการใช้งาน โดยผลของลักษณะโครงสร้างต่อสมบัติของยางธรรมชาติสามารถสรุปได้ดังนี้



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4-Polyisoprene)

โครงสร้างทางเคมีที่มีผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติประกอบด้วย

- (1) โครงสร้างของยางธรรมชาติ ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ไม่มีหมู่หรืออะตอมที่มีสภาพขั้วในโครงสร้างทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติไม่ทนน้ำมันปิโตรเลียม
- (2) มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ทำให้วัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และทำให้ยางเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกับออกซิเจน และโอโซน ซึ่งเป็นสาเหตุของการเสื่อมของยาง
- (3) มีพันธะคู่และพันธะเดี่ยวในโมเลกุล ทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติมีสภาพยืดหยุ่น และมีความกระด้างตัวสูง
- (4) ยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลที่สมำเสมอ ดังนั้นจึงสามารถตกผลึกได้เมื่อดึงยืด โดยผลึกที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวเสริมแรงส่งผลทำให้ยางธรรมชาติ มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงมาก
- (5) ยางธรรมชาติมีความกระด้างตัวสูง มีความร้อนสะสม (Heat build up) ต่ำ ทำให้ยางธรรมชาตินิยมใช้ในการทำยางรถบรรทุก ซึ่งต้องรับน้ำหนักมาก
- (6) มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้ยางมีความหนืดสูง และแปรรูปได้ยาก ดังนั้นจึงต้องมีการบดเพื่อตัดสายโซ่โมเลกุลให้ยางธรรมชาติมีความหนืด และน้ำหนักโมเลกุลลดลงก่อนนำไปใช้งาน

จากสมบัติดังกล่าวข้างต้น ซึ่งเป็นข้อเด่นและด้อยของยางธรรมชาติ ทำให้การประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติยังคงมีขีดจำกัด ด้วยเหตุนี้ จึงได้มีความพยายามที่จะศึกษาและดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติที่เป็นข้อด้อยของยางธรรมชาติ

2.3 ยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุล (Modified natural rubber) (พร้อมศักดิ์, 2551)

2.3.1 การดัดแปรโมเลกุลทางเคมีของยางธรรมชาติ

การปรับปรุงสมบัติด้อยบางประการของยางธรรมชาติ ทวีไปทำโดยอาศัยการดัดแปรโมเลกุลทางเคมีของยางธรรมชาติ ทั้งในรูปของน้ำยางและยางแห้ง โดยการดัดแปรโมเลกุลทางเคมีของยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทหลักๆ คือ การจัดเรียงพันธะทางเคมีโดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่ การเพิ่มกลุ่มอะตอมหรือการแทนที่ในโมเลกุลยาง และทำการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน

2.3.1.1 การดัดแปรโครงสร้างทางเคมี โดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่

การดัดแปรโครงสร้างประเภทนี้เป็นการทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ในยาง ตัวอย่างการดัดแปรประเภทนี้ ได้แก่ ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุล (Depolymerization) และการรวมตัวกันเป็นวง (Cyclization)

2.3.1.2 การเพิ่มกลุ่มอะตอม หรือการแทนที่พันธะคู่ในโมเลกุลยาง

การเพิ่มกลุ่มอะตอมที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางธรรมชาติทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติมีจำนวนพันธะคู่ลดลง ยางที่ได้จึงมีความว่องไวต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากแสงแดด ออกซิเจน ความร้อน และโอโซนลดลง และหากอะตอมที่เพิ่มเข้าไปนั้นมีความเป็นขั้ว เช่น อะตอมของออกซิเจนหรือคลอรีน จะส่งผลทำให้ยางที่ได้มีความเป็นขั้วสูงขึ้น ส่งผลให้ยางมีความทนทานต่อน้ำมัน ไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้นด้วย ตัวอย่างการดัดแปรประเภทนี้ ได้แก่ การเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน ปฏิกิริยาคลอรีเนชัน และปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

2.3.1.3 การกราฟต์พอลิเมอร์ลงบนสายโซ่โมเลกุลยาง

การดัดแปรโมเลกุลยางด้วยวิธีนี้เริ่มต้นมาตั้งแต่ช่วงปี ค.ศ. 1930 ปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของยางธรรมชาติสามารถทำได้ทั้งในรูปยางแห้ง สารละลายยาง และน้ำยาง โดยมอนอเมอร์ที่นิยมใช้ในการกราฟต์ร่วมกับยางธรรมชาติจะเป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่ไวนิล เช่น อะครีโลไนไตรล์ เมทิลเมทาคริเลต (MMA) เมทิลไวโนลคีโตน และสไตรีน (Styrene) อย่างไรก็ตาม การกราฟต์เมทิลเมทาคริเลต หรือสไตรีนลงบนโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติที่นิยมทำการอย่างแพร่หลาย เนื่องจากปฏิกิริยาการกราฟต์มีประสิทธิภาพการกราฟต์ค่อนข้างสูง อีกทั้งพอลิเมอร์ที่กราฟต์ลงไปบนโครงสร้างของยางธรรมชาติสามารถเสริมความแข็งแรงและปรับปรุงสมบัติบางประการของยาง เช่นความทนต่อการฉีกขาด (Tear strength)

2.3.2 การดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติอาศัยปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน

การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยไวนิลมอนอเมอร์ (Vinyl monomers) ในสถานะน้ำยาง เป็นวิธีที่สะดวกและนิยมใช้สำหรับปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ ตัวอย่างที่สำคัญ คือกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุลชนิดนี้มีการผลิตออกมาในเชิงการค้าและใช้ชื่อเรียกว่า Heaveplus MG โดยแต่ละเกรดจะมีสัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลท (PMMA) ต่อยางธรรมชาติแตกต่างกัน เกรดที่ผลิตโดยทั่วไป คือ MG30 และ MG49 ซึ่งเป็น NR-g-PMMA ที่มีปริมาณการกราฟต์ของ PMMA อยู่ที่ 30 และ 49% ตามลำดับ (Hashim *et al.*, 2002) นอกจากนี้ NR-g-PMMA จะมีสมบัติการยึดติดกับวัสดุที่มีสภาพขี้ดดีกว่าสมบัติดังกล่าวของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดนี้ยังมีสมบัติบางประการของเทอร์โมพลาสติก เช่น สมบัติด้านความแข็ง และโมดูลัส ด้วยเหตุนี้สารละลายของ NR-g-PMMA ในตัวทำละลายที่เหมาะสมจึงได้ถูกนำไปพัฒนาเป็นกาวในอุตสาหกรรมรองเท้า (Enyiegbulam and Aloka, 1992)

การปรับปรุงสภาพขี้ดของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ที่มีสภาพขี้ด (Hydrophilic monomers) เช่น พอลิไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลท, Poly(dimethylaminoethyl ethacrylate), DMAEMA ลงบนยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง ถูกรายงานโดย Kangwan-supamongkon *et al.* (2005) ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันทำที่อุณหภูมิ 25°C โดยใช้สารริเริ่มปฏิกิริยา แบบรีดอกซ์ระหว่าง เตตระเอทิลีนเพนทามีน (Tetraethylene pentamine, TEPA) และ คิวมีน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) นอกจากนี้ Oliveira *et al.* (2004) ได้รายงานว่าปฏิกิริยาการกราฟต์ของ DMAEMA บนน้ำยางธรรมชาติ ส่วนเกิดขึ้นบนอนุภาคที่มีขนาดเล็ก ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวต่ออนุภาค (Surface area per particle) มากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่

นอกจากนี้รัตนาวดี (2558) ยังรายงานถึงการกราฟต์ไดอะซิโตนอะคริลาไมด์ (Diacetone acrylamide, DAAM) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่มีสภาพขี้ดบนโมเลกุลยางธรรมชาติ การมีสายโซ่ของ DAAM บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ นอกจากจะเพิ่มสภาพความเป็นขี้ด หมู่ DAAM ยังสามารถใช้เป็นจุดเชื่อมโยง (Crosslinking site) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง โดยปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้องเมื่อใช้อะดิพิค เอซิด ไดไฮดราไซด์ (Adipic acid dihydrazide, ADH) เป็นสารเชื่อมโยง

การกราฟต์มาลีอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA) บนโมเลกุลยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงสภาพขี้ดถูกรายงานโดย Wongthong *et al.* (2014) กราฟต์โคพอลิเมอร์ถูกเตรียมอาศัย

เทคนิคไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน และใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide, BPO) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 60°C โดยผลที่ได้ให้เห็นว่าการลดปริมาณโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency) และลดปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาการกราฟต์ของ MA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ

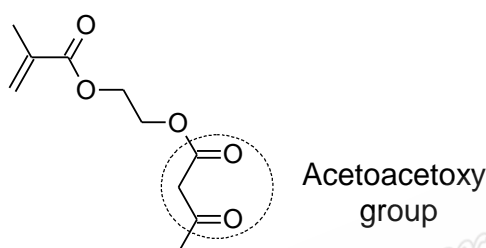
Yusof *et al.* (2016) ได้รายงานถึงการกราฟต์พอลิสเตียริลเมทาคริเลท, Poly(stearyl methacrylate, PSMA) บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber, DPNR) ในสภาวะน้ำยางโดยใช้เทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Tertbutyl hydroperoxide) ร่วมกับ TEPA โดยวัตถุประสงค์ของการกราฟต์ PSMA บนโมเลกุลยางธรรมชาติ คือ ปรับปรุงสมบัติทางกล (Mechanical Properties) ของยางธรรมชาติ ทั้งนี้นอกจากส่วนสายโซ่ PSMA จะสามารถตกผลึกได้ สายโซ่ PSMA ยังช่วยส่งเสริมการตกผลึกขณะยืด (Strain-induced crystallization) ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ผลจากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาพบว่า อนุภาคของยางธรรมชาติซึ่งมีขนาดประมาณ 1 μm เกิดการกระจายตัวในนาโนเมทริกซ์ PSMA อีกทั้งพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและ PSMA มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติไม่ดัดแปรประมาณ 3 เท่า

Prince of Songkla University
Pattani Campus

2.3.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท

(NR-g-PAAEM)

อะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (AAEM) เป็นเมทาคริลิกมอนอเมอร์ที่สภาพความเป็นขั้วสูง เช่นเดียวกับเมทิลเมทาคริเลท (ดูรูปที่ 2.3) โดยภายในโครงสร้างของ AAEM จะมีหมู่อะซิโตอะซิโทกซี (Acetoacetoxy, AcAc) ซึ่งเป็นหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเนื่องจากสามารถเกิดคีโตเอนอลเทโทเมอริซึม (keto-enol tautomerism) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 หมู่อะซิโตอะซิโทกซีในโครงสร้างของ AAEM (Thongnuanchan *et al.*, 2016)



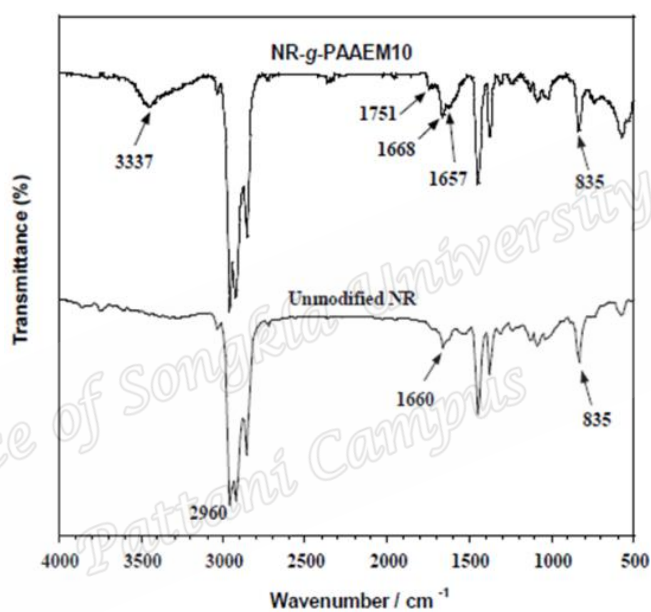
The keto-enol tautomerism in acetoacetyl group

รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดคีโตเอนอลเทโทเมอริซึม (Keto-enol tautomerism) ของหมู่อะซิโทกซีในอะซิโตน

Thongnuanchan *et al.* (2017) รายงานถึงการปรับปรุงสภาพขั้วของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วย AAEM อาศัยเทคนิคซิดเดตอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 65°C และใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide, BPO) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของ NR-g-PAAEM โดยเทคนิค FTIR พบว่าปรากฏพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1751 cm^{-1} และ 1657 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่คาร์บอนิลและหมู่ไดคีโตนในโครงสร้างของ NR-g-AAEM ดังแสดงดังรูปที่ 2.5 การคำนวณประสิทธิภาพการกราฟต์ทำโดยอาศัยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ

พบว่าปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซไซแนมีมีประสิทธิภาพเท่ากับ 63% และ 68% สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ สัดส่วนของ NR/AAEM ที่ระดับ 90/10 และ 80/20 ตามลำดับ

นอกจากนี้ผลการวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าค่ามุมสัมผัส ของน้ำบนแผ่นฟิล์มของน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าต่ำกว่าค่าดังกล่าวที่ได้จากการทดสอบบน แผ่นฟิล์มของน้ำยางธรรมชาติ โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของสภาพขี้ของยางธรรมชาติ หลังจากการกราฟต์ด้วย AAEM



รูปที่ 2.5 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติและ NR-g-PAAEM10 (Thongnuanchan, 2017)

2.4 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer, TPE)

เป็นวัสดุที่มีสมบัติคล้ายยางที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิการใช้งาน สามารถแปรรูปได้ด้วยกระบวนการแปรรูปแบบพลาสติกทั่วไป TPE มีองค์ประกอบสำคัญ 2 เฟส คือ

(1) เฟสแข็งซึ่งมักจะเป็นพลาสติกที่มีผลึกในโครงสร้าง ทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงแก่วัสดุ สามารถหลอมและไหลได้ เมื่อได้รับความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิหลอม เมื่อเย็นตัวลงจะกลับสู่สภาพเป็นของแข็งอีกครั้ง ดังนั้นจึงทำให้สามารถแปรรูปได้ด้วยกระบวนการแปรรูปของเทอร์โมพลาสติก

(2) เฟสนิ่ม ซึ่งมักจะเป็นส่วนของอีลาสโตเมอร์ทำหน้าที่แสดงสมบัติด้านความยืดหยุ่น (Flexible) และสมบัติด้านอีลาสติก (Elasticity) เช่น มีความสามารถในการยืดและหดกลับคืนสู่รูปร่างเดิม หักงอได้ เป็นต้น

2.4.1 การจำแนกประเภทเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ทั่วไปสามารถจำแนกอาศัยเทคนิคการเตรียมออกเป็น 2 ประเภท คือ TPE ประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymers) และ TPE ที่เตรียมจากการเบลนด์อีลาสโตเมอร์กับเทอร์โมพลาสติก

2.4.1.1 TPE ประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์

TPE ประเภทนี้มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายโซ่ยาว โดยในสายโซ่โมเลกุลจะประกอบด้วย 2 ส่วนคือส่วนแข็ง (Hard segment) สายโซ่โมเลกุลมีการมาอยู่รวมกันเป็นระเบียบ และส่วนอ่อน (Soft segment) สายโซ่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐานมีสมบัติเป็นอีลาสติก สามารถหักงอได้ง่าย มีค่า T_g ต่ำ สมบัติโดยทั่วไปของ TPE แบบบล็อกโคพอลิเมอร์จะขึ้นกับอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์และสัดส่วนของส่วนแข็งและส่วนอ่อนที่มีอยู่ในสายโซ่โมเลกุลชนิดของ TPE แบบบล็อกโคพอลิเมอร์ ได้แก่

(1) บล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (Styrenic thermoplastic elastomer, S-TPEs) โครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยพอลิสไตรีนเป็นส่วนแข็งและพอลิไดอีนที่เป็นส่วนอ่อน เทอร์โมพลาสติกชนิดนี้มีพอลิไดอีนต่างกัน แบ่งได้เป็น Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene (SEBS)

(2) เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (Thermoplastic polyurethanes, TPUs) เป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่งที่มีลักษณะเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ ประกอบด้วยส่วนแข็งของพันธะยูรีเทน

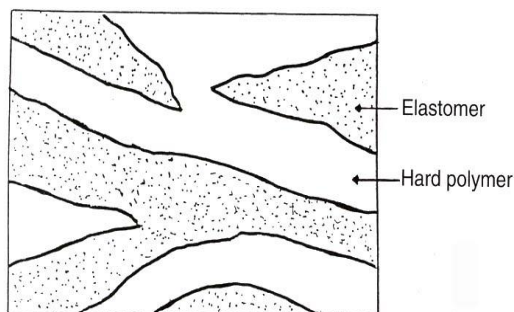
ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่าง ไดไอโซไซยาเนตและสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และส่วนอ่อน เป็นพันธะเคมีของพอลิเอสเทอร์หรือพอลิอีเทอร์

(3) เทอร์โมพลาสติกพอลิอีเทอร์-เอสเทอร์ (Thermoplastic polyether-ester elastomers) หรือ โคพอลิเอสเทอร์ (Copolyester, COPEs) โครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยสายโซ่พอลิอีเทอร์ที่ไม่มีวงแหวน (Aliphatic polyester) เป็นองค์ประกอบที่เป็นส่วนอ่อน ส่วนแข็งประกอบด้วยพอลิเอสเทอร์ที่มีวงแหวนเป็นองค์ประกอบ (Aromatic polyester) เทอร์โมพลาสติกพอลิเอไมด์ (Thermoplastic polyamides elastomer) หรือโคพอลิเอไมด์ (Copolyamide, COPAs) โครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยบล็อกพอลิอีเทอร์ที่มีส่วนอ่อนและบล็อกพอลิเอไมด์เป็นส่วนแข็ง ได้แก่ พอลิเอไมด์ และส่วนอ่อน ได้แก่ พอลิเอสเทอร์หรือ พอลิอีเทอร์ จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกเชิงวิศวกรรม ที่มีสมบัติทนความร้อนได้สูง ทนทานสารเคมีได้ดี และต้านทานต่อการหักงอได้ดี

2.4.1.2 TPE จากการเบลนด์อีลาสโตเมอร์กับเทอร์โมพลาสติก

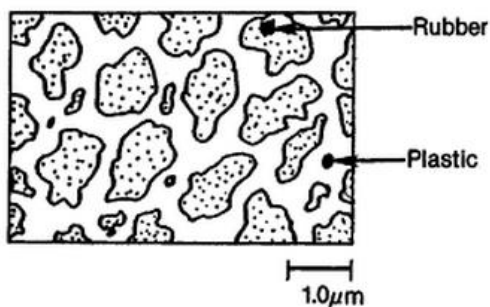
การเตรียม TPE จากการเบลนด์พลาสติกกับอีลาสโตเมอร์โดยทั่วไปทำได้ 2 วิธี คือ การเบลนด์แบบปกติ (Simple blend) และการเบลนด์แบบไดนามิกส์วัลคาไนซ์ (Dynamic vulcanization)

(1) การเบลนด์แบบปกติ เป็นการเตรียม TPE ในรูปแบบการเบลนด์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับอีลาสโตเมอร์โดยไม่ใช้สารวัลคาไนซ์ในการผสม มีจุดมุ่งหมายเพื่อให้ได้สัญญาณวิทยาแบบเฟสรวม โดยเฟสต่อเนื่องของเทอร์โมพลาสติกและเฟสต่อเนื่องของอีลาสโตเมอร์จะกระจายตัวซึ่งกันและกันในลักษณะ 3 มิติซึ่งมีลักษณะคล้ายโครงสร้างแบบเซลล์เปิดของฟองน้ำ (Open cell foam) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 พอลิเมอร์เบลนด์ชนิดนี้จะมีสมบัติที่ผสมผสานระหว่างอีลาสโตเมอร์กับเทอร์โมพลาสติก กล่าวคือ มีสมบัติความเป็นยางที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิการใช้งาน แต่สามารถหลอมและแปรรูปได้เช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติก สมบัติความแข็งแรงของวัสดุจะได้อาจมาจากเฟสต่อเนื่องของเทอร์โมพลาสติก และสมบัติด้านความยืดหยุ่นได้จากเฟสต่อเนื่องของอีลาสโตเมอร์



รูปที่ 2.6 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Holden, 2000)

(2) การวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (Dynamic vulcanization) เป็นการเตรียม TPE วิธีหนึ่ง โดยวัสดุที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีนี้เรียกว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ซึ่งเป็นกระบวนการผสมระหว่างยางกับเทอร์โมพลาสติก และใช้สารวัลคาไนซ์เพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงขึ้นในเฟสของยาง ในขณะที่ทำการผสมภายใต้แรงเฉือนสูงและอุณหภูมิหลอมของเทอร์โมพลาสติกในขณะที่เกิดการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ ความหนืดของเฟสยางจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งถึงจุดที่ความหนืดของสองเฟสแตกต่างกันภายใต้แรงเฉือนและแรงตึงสูงทำให้เฟสยางแตกออกเป็นอนุภาคเล็กๆ กระจายในเฟสต่อเนื่องของพลาสติก จนกระทั่งเกิดการวัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ ภายใต้สภาวะที่มีแรงเฉือนและแรงตึงสูงจะป้องกันการกลับมารวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคยางเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ TPV ประกอบด้วยอนุภาคของเฟสอีลาสโตเมอร์ที่เกิดการวัลคาไนซ์กระจายอย่างต่อเนื่องในเมทริกซ์ของเฟสพลาสติกดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Holden, 2000)

2.4.2 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ของพอลิเอไมด์

2.4.2.1 พอลิเอไมด์ (Polyamide, PA)

พอลิเอไมด์ (Polyamide, PA) มีชื่อเรียกทางการค้าว่า ไนลอน เป็นพลาสติกเชิงวิศวกรรมที่ผลิตขึ้นชนิดแรก และเป็นกลุ่มพลาสติกวิศวกรรมที่มีปริมาณการผลิตที่สูงที่สุดในบรรดาพลาสติกวิศวกรรมทั้งหมด เนื่องจากมีการใช้ประโยชน์จากพลาสติกชนิดนี้อย่างกว้างขวาง

สมบัติของพอลิเอไมด์มีอิทธิพลมาจากการมีหมู่เอไมด์ การมีพันธะ $-N-H$ และ $-C=O$ ทำให้โมเลกุลพอลิเอไมด์มีสภาพที่เป็นขั้วสูงจึงสามารถเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของพอลิเอไมด์ได้ ส่งผลให้โมเลกุลจัดเรียงตัวกันแน่นและเป็นระเบียบ ทำให้พอลิเอไมด์เป็นพอลิเมอร์ที่มีระดับของผลึกสูง ส่งผลต่อสมบัติด้านความแข็งแรง ความเหนียว ความแข็ง ทนต่อการสึกหรอและความล้าสูง นอกจากนี้ยังลดการแพร่ผ่านของโมเลกุลก๊าซและไอ มีลักษณะโปร่งแสง มีช่วงอุณหภูมิการหลอมแคบแต่หลอมที่อุณหภูมิสูง เช่น พอลิเอไมด์-12 (PA-12) และพอลิเอไมด์-6 (PA-6) ที่มีอุณหภูมิหลอมผลึก (Crystalline Melting Temperature, T_m) ที่ $178^{\circ}C$ และ $223^{\circ}C$ ตามลำดับ เป็นต้น

การมีสภาพขั้วของพอลิเอไมด์ ยังส่งผลให้พอลิเอไมด์ไม่ทนทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้ว โดยพอลิเอไมด์จะดูดความชื้นในอากาศหรือน้ำได้ดีมาก ดังนั้นจึงควรอบพอลิเอไมด์ให้แห้งก่อนนำไปแปรรูปเสมอ ข้อดีของการมีสภาพขั้วของพอลิเอไมด์ คือมีความทนทานต่อตัวทำละลายชนิดไม่มีสภาพขั้วดีเยี่ยม จึงมักจะนิยมประยุกต์ใช้พอลิเอไมด์ในงานที่ต้องสัมผัสกับน้ำมัน หรือตัวทำละลายอินทรีย์มากกว่าที่จะใช้งานที่เกี่ยวข้องกับน้ำ

2.4.2.2 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์อย่างร่วมกับพอลิเอไมด์

พอลิเอไมด์เป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติเด่นในหลายด้าน เช่น ความทนทานต่อแรงดึง ความแข็งแรงเหนียว ความทนทานต่อการขีดถู ความทนทานต่อสารเคมี และสามารถกักเก็บแก๊สได้ดี แต่สมบัติด้านการรับแรงกระแทกของ PA นั้นอยู่ในระดับต่ำโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิต่ำ วิธีที่ง่ายที่สุดในการปรับปรุงข้อด้อยดังกล่าวคือ การเบลนด์ PA ร่วมกับยาง (Huang *et al.*, 2002)

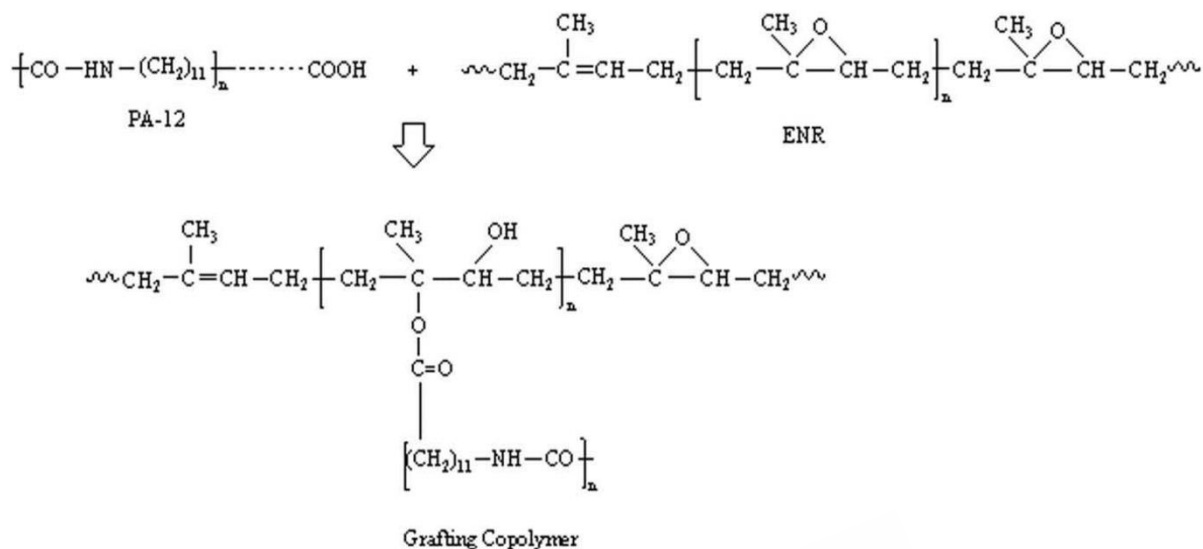
Tang *et al.* (1995) ได้ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการเกิดผลึกของโพลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) ที่เบลนด์กับ PA-12 โดยใช้เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) จากการวิเคราะห์รูปถ่ายลักษณะพื้นผิวพบว่า PA-12 เป็นเฟสกระจายที่มีขนาดอนุภาคเล็กและการกระจายตัวน้อยในเฟสต่อเนื่องของ PP จึงส่งผลต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของเฟส PP การเกิด

อันตรกิริยาระหว่าง PP กับ PA-12 จะเกิดได้ดีขึ้นเมื่อมีการใช้โพลิโพรพิลีนกราฟต์ด้วย มาลิกแอนไฮไดรด์ (PP-g-MA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

Fornes *et al.* (2004) ได้ศึกษาผลของโครงสร้างของพอลิเอไมด์ต่อสัมพันธภาพและสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตนาโนจาก PA-6, 11 และ 12 พบว่าการกระจายตัวของเคลย์ในคอมโพสิตนาโนที่ใช้ PA-6 เป็นเมทริกซ์จะดีกว่านาโนคอมโพสิตที่ใช้ PA-11 และ 12 ซึ่งส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลต่างๆ เช่น ค่าโมดูลัส (Modulus) และ ความแข็งแรง ณ จุดคราก (Yield strength) มีค่าสูงที่สุด การที่นาโนคอมโพสิตจาก PA-6 แสดงสมบัติต่างๆ ดีที่สุดเนื่องจาก PA-6 มีความเป็นขี้้วมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ PA-11 และ 12 การมีสายโซ่อะลิฟาติกระหว่างหมู่เอไมด์ที่ยาวขึ้นใน PA-11 และ 12 ทำให้ความเป็นขี้้วของ PA ลดลง ส่งผลทำให้ความเข้ากันได้ระหว่าง PA-11 และ 12 กับเคลย์ลดลง

Kim (2004) ได้ศึกษาการเบลนด์ PA-6 ร่วมกับยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (PA-6/EPDM) และใช้โพลิโพรพิลีนกราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ (MAH-g-PP) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และเชื่อว่า MAH-g-PP จะเกิดการกราฟต์บนโมเลกุลของ PA เกิดเป็นโคพอลิเมอร์ของ MAH-g-PP-co-PA-6 โดยกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นสามารถปรับปรุงสมบัติยึดติดระหว่าง PA กับยาง EPDM ให้ดีขึ้น

Narathichat *et al.*, (2011) เตรียมยาง TPNR จากการเบลนด์ของยาง NR หรือ ENR ที่ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 50% โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ (ENR-50) กับ PA-12 (Polyamide-12, PA-12) โดยพบว่าสมบัติเชิงกลของ TPNR ที่เตรียมได้จากการเบลนด์ของ ENR-50/PA-12 มีค่าสูงกว่าสมบัติดังกล่าวของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จาก NR/PA-12 เมื่อเปรียบเทียบที่อัตราส่วนการเบลนด์เดียวกัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่คาร์บอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ PA-12 กับหมู่อีพอกไซด์ของยาง ENR-50 ส่งผลให้เกิดการกราฟต์ของ PA-12 บางส่วนลงบนโมเลกุลของยาง ENR-50 ในขณะที่ผลแสดงในรูปที่ 2.8 โดยกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นพบว่าช่วยปรับปรุงแรงยึดติดระหว่างเฟสของยาง ENR-50 กับ PA-12 ซึ่งส่งผลทำให้สมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้มีค่าสูงกว่าคู่เบลนด์ของ NR/PA-12



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ระหว่างหมู่อิพอกไซด์ในโมเลกุลยาง ENR-50 กับหมู่คาร์บอกซิลที่ปลายสายโซ่ของ PA-12 ในระหว่างการผสม (Narathichat *et al.*, 2011b)

Banerjee *et al.* (2013) ได้ศึกษาเทอร์โมพลาสติกชนิดใหม่จากการเบลนด์ระหว่าง PA-6 กับยางฟลูออโรคาร์บอน (FKM) ผลจากการทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่า PA-6 เป็นเฟสต่อเนื่อง ในขณะที่ยาง FKM เป็นเฟสกระจายซึ่งมีขนาดระดับนาโนอีกทั้งมีการรายงานว่าอัตราส่วนของความหนืดระหว่างยางกับพลาสติก ความเร็วโรเตอร์และระยะเวลาในการผสมเป็นปัจจัยมีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาสัณฐานวิทยาของการเบลนด์เพื่อให้ได้โครงสร้างโมเลกุลระดับนาโน โดยผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่า PA กับยาง FKM มีความเข้ากันได้ และสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ ส่งผลทำให้ความสามารถในการต้านทานแรงดึงของยางเบลนด์ที่ได้สูงขึ้น เมื่อเทียบกับ PA-6 อย่างเดียว

Choi *et al.* (2013) ได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่สามารถจัดจํารูปร่างได้จากการเบลนด์ของยางมาลิเอตพอลิโอะเลฟิน (mPOE) ร่วมกับ PA-12 และพบว่าปฏิกิริยาการกราฟต์ของ mPOE ลงบนสายโซ่ของ PA-12 สามารถเกิดขึ้นได้ในระหว่างการผสม ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ส่งเสริมความเข้ากันได้ของคู่เบลนด์ อีกทั้งพบว่าวัสดุที่เตรียมได้มีความสามารถในการคืนรูปเกือบ 100% เมื่อนำวัสดุไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า T_m ของเฟส mPOE

Lu *et al.* (2014) ได้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุนาโนคอมโพสิตจากเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เซตของไนลอน 1010 ผสมกับยางเอทิลีนไวนิลอะซิเตต (ethylene-vinyl

acetate rubber) ที่เสริมแรงด้วยซิลิกา ที่ซึ่งใช้เอทิลีนไวนิลอะซิเตตกราฟด้วยมาเลอิกแอนด์ไฮโดรด์ เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ และใช้ 3-ไตรเอทอกซีซิลิล โพรพิลลามีน (3-triethoxysilyl-propylamine) เป็นสารช่วยกระจายตัวของซิลิกา ผลการทดลองพบว่าการใช้เอทิลีนไวนิลอะซิเตตกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนด์ไฮโดรด์เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ ทำให้ความเข้ากันระหว่างไนลอน 1010 กับยางเอทิลีนไวนิลอะซิเตตดีขึ้น การเพิ่มปริมาณซิลิกาและสารเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้วัสดุนาโนคอมโพสิตมีความทนแรงดึงเพิ่มขึ้น โดยที่ค่าความทนแรงดึงของนาโนคอมโพสิตมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณซิลิกา 40 phr และสารเพิ่มความเข้ากันได้ 15 phr

Nakason *et al.* (2014) ได้ศึกษาผลของระบบการวัลคาไนซ์แบบใช้กำมะถันและเพอร์ออกไซด์ ต่อสมบัติของยางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) เบลนด์ร่วมกับ PA-12 ผลจากการทดลองพบว่าค่าทอร์กในการผสม ความหนืดในขณะผสม สมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็ง ความทนต่อความร้อน และความทนต่อการบวมพองในน้ำมันของยางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยาง ENR เบลนด์ร่วมกับ PA-12 มีค่าสูงกว่ายางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติเบลนด์ร่วมกับ PA-12 เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยาง ENR เบลนด์กับ PA-12 ก่อให้เกิดการกราฟต์ของยาง ENR บนสายโซ่ของ PA-12 (ENR-g-PA12) นอกจากนี้คณะผู้วิจัยยังพบว่าการใช้ซิลเพอร์เป็นสารวัลคาไนซ์ ทำให้เฟสกระจายของ ENR ในเมทริกซ์ของ PA-12 มีขนาดเล็กกว่าการใช้เพอร์ออกไซด์เป็นสารวัลคาไนซ์ ซึ่งส่งผลทำให้สมบัติต่างๆ ของยางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยาง ENR เบลนด์ร่วมกับ PA-12 มีค่าสูงกว่ายางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติเบลนด์ร่วมกับ PA-12 อีกด้วย

กอสาลี (2015) ศึกษาการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเบลนด์ของยางธรรมชาติ (NR) กับ PA-12 โดยการกราฟต์พอลิไดอะซิโตนอะคริลาไมด์ (PDAAM) ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ ชั้นแรกเป็นการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ PDAAM ที่เตรียมโดยใช้ 10 wt% ของ DAAM (NR-g-PDAAM10) จากนั้นนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปเบลนด์ร่วมกับ PA-12 ที่อัตราส่วน 60/40 wt% อาศัยเทคนิคการเบลนด์แบบปกติ และการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ และทำการศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติการไหลของเบลนด์ที่เตรียมได้ เปรียบเทียบกับสมบัติดังกล่าวของเบลนด์ระหว่าง NR/PA-12 ผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่าเบลนด์ที่เตรียมโดยกระบวนการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ มีสมบัติเชิงกลและสมบัติการไหลดีกว่าเบลนด์ที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคการเบลนด์แบบปกติ อีกทั้งพบว่าขนาดอนุภาคยางวัลคาไนซ์ในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPVs)

ที่เตรียมจากเบลนด์ระหว่าง NR-g-PDAAM10/PA-12 มีขนาดเล็กกว่าเบลนด์ระหว่าง NR/PA-12 ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลจากการที่หมู่ไดอะซิโตนอะคริลาไมด์ในโครงสร้างของ NR-g-PDAAM10 ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้จากระหว่างเฟสของ NR-g-PDAAM10 กับ PA-12 นอกจากนี้ยังพบว่าเบลนด์ระหว่าง NR-g-PDAAM10/PA-12 มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดสูงกว่า คู่เบลนด์ NR/PA-12 โดยผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการมีหมู่ DAAM อยู่ในโครงสร้างสามารถปรับปรุงแรงยึดติดระหว่างเฟสของยาง NR กับ PA-12

*Prince of Songkla University
Pattani Campus*

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

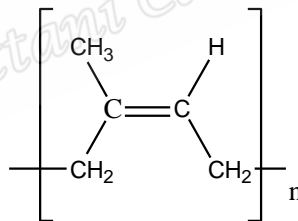
3.1 สารเคมี

3.1.1 น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia concentrated latex, HA latex)

มีปริมาณเนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC) 60.74% มีปริมาณของแข็งทั้งหมดในยาง (Total solid content, TSC) 61.44% ผลิตโดยบริษัทอุตสาหกรรมน้ำยางข้นยะลา

3.1.2 ยางแผ่นรมควัน (Ribbed smoke sheet, RSS#3)

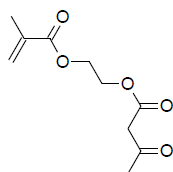
ใช้สำหรับเบลนด์ร่วมกับพอลิเอไมด์ 12 เพื่อเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เตรียมโดยนำน้ำยางสดมาจับตัวเป็นก้อนแล้วนำไปรีดแผ่น จากนั้นนำไปรมควันที่อุณหภูมิประมาณ 45-46°C มีลักษณะเป็นแผ่นสีเหลืองสีน้ำตาลเข้ม ความหนาแน่น 0.92 g/cm³ ผลิตโดยชมรมสหกรณ์สวนยางอำเภอโคกโพธิ์-แม่ลาน จังหวัดปัตตานี มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ

3.1.3 อะซิโตอะซิโทกซีเอทิล เมทาคริเลท (2-Acetoacetoxyethyl methacrylate)

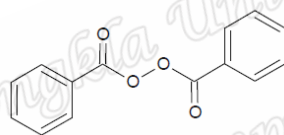
เป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ มีสูตรโมเลกุล คือ C₁₀H₁₄O₅ น้ำหนักโมเลกุล 214.22 g/mol ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich Chemie ประเทศสวีตเซอร์แลนด์ มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลดังรูป 3.2



รูปที่ 3.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะซีโตอะซิโทกซีเอทิล เมทาคริเลท (AAEM)

3.1.4 เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide, BPO)

มีความบริสุทธิ์ 98% มีสูตรโมเลกุล คือ $(C_6H_5CO)_2O_2$ น้ำหนักโมเลกุล 242.23 g/mol ใช้เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน มีสูตรโครงสร้างโมเลกุล ดังรูป 3.3 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich Chemica ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

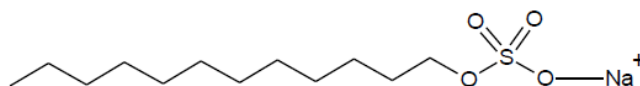


รูปที่ 3.3 โครงสร้างโมเลกุลของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์

3.1.5 โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate, SDS)

เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทแอนไอออนิก มีความบริสุทธิ์ 96% มีสูตรโมเลกุล คือ $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ ผลิตโดยบริษัท Riedel-Haen ประเทศเยอรมัน มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลดัง

รูป 3.4



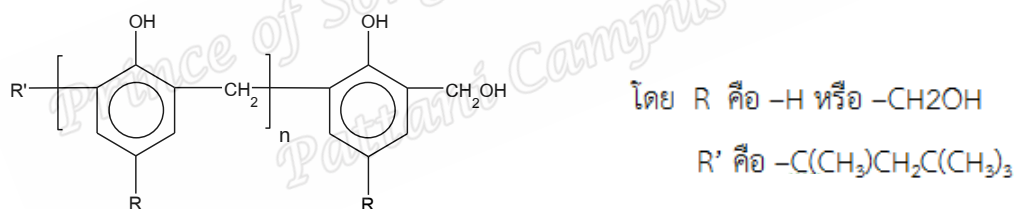
รูปที่ 3.4 โครงสร้างโมเลกุลโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต

3.1.12 สแตนนัสคลอไรด์ (Stannous chloride)

ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาระหว่างฟีนอลิกเรซินและโมเลกุลยางธรรมชาติ มีสูตรโมเลกุลคือ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีน้ำหนักโมเลกุล 226.63 g/mol ความหนาแน่น 2.71 g/cm³ และมีจุดหลอมเหลว 37-38°C ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba Reagent ประเทศฝรั่งเศส

3.1.13 ไฮดรอกซีเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน (Hydroxymethylol phenolic resin, HRJ-10518)

ใช้เป็นสารคงรูปในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เป็นสารเคมีในกลุ่มฟีนอลิกเรซินที่มีหมู่เมทิลอล (CH_2OH) อยู่ในช่วง 6-9 % ลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอำพัน ช่วงจุดหลอมเหลวอยู่ระหว่าง 60-70°C จุดอ่อนตัวอยู่ระหว่าง 80-95% มีความหนาแน่น 1.05 g/cm³ ผลิตโดยบริษัท Schenectady International Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูป 3.5 และสมบัติต่างๆ แสดงดังตาราง



รูปที่ 3.5 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของไฮดรอกซีเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน

ตารางที่ 3.1 สมบัติของไฮดรอกซีเมทิลอลฟินอลิกเรซิน (HRJ-10518)

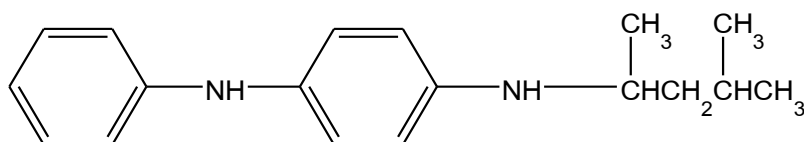
Properties	min	Max	Test method
Melting point, Capillary, (°C)	60	65.5	T06M01.01
Softening Point, (°C)	80	95	T06M02.01
Methylol Content, (°C)	6	9	T06M01.02
Color, Gardner	4	8	T06M01.03
Viscosity, Gurdner-Holdt	A	E	T06M01.03

3.1.14 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO)

ใช้เป็นสารกระตุ้นในการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน เกรดที่ใช้คือ White seal มีน้ำหนักโมเลกุล 81.41 g/mol ลักษณะเป็นผงสีขาว ความหนาแน่น 5.57 g/cm³ อุณหภูมิสลายตัวที่ 1975°C ผลิตโดยบริษัท Global Chemical Co., Ltd. จำกัด ประเทศไทย

3.1.15 เอ็น-1,3-ไดเมทิล-เอ็น-ฟีนิล-พี-ฟีนิลีนไดอะมีน (*N*-(1,3-Dimethyl butyl) – *N*-phenyl-*p*-phenylenediamine, 6PPD)

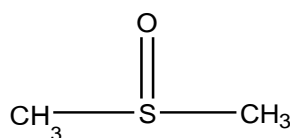
เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มเอมีน มีลักษณะเป็นเม็ดสีดำ ความหนาแน่น 0.986-1.000 g/cm³ จุดหลอมเหลว 46-51°C น้ำหนักโมเลกุล 268 g/mol มีความบริสุทธิ์ 97% ผลิตโดยบริษัท Flexsys America L.P. ประเทศสหรัฐอเมริกา มีโครงสร้างดังแสดงในรูป 3.6 ต่อไปนี้



รูปที่ 3.6 แสดงโครงสร้างโมเลกุลเอ็น-1,3-ไดเมทิล-เอ็น-ฟีนิล-พี-ฟีนิลีนไดอะมีน

3.1.16 ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl sulfoxide, DMSO)

ใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดเฟสพอลิเอไมด์ออกจากเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ในขั้นตอนการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิค SEM มีสูตรโมเลกุลคือ C_2H_6SO มีสถานะเป็นของเหลวความบริสุทธิ์ 99.98% น้ำหนักโมเลกุล 78.13 g/mol ความหนาแน่น 1.10 g/cm³ และมีจุดเดือดประมาณ 189°C ผลิตโดยบริษัท Fisher Chemical Co., Ltd. สหราชอาณาจักรอังกฤษ มีสูตรโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูป 3.7



รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างโมเลกุลไดเมทิลซัลฟอกไซด์

3.1.17 พอลิเอไมด์ 12 (Polyamide 12, PA-12)

เป็นเทอร์โมพลาสติกที่ใช้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ มีการดูดซึมน้ำต่ำกว่าพอลิเอไมด์ชนิดอื่นๆ อีกทั้งยังมีสมบัติที่โดดเด่นในหลายๆด้าน เช่น ทนทานต่อตัวทำละลาย ทนทานต่อการขีดถู ต้านทานความล้าได้ดี และทนทานต่อสภาพแวดล้อม PA-12 มีจุดหลอมเหลว (T_m) ประมาณ 178°C เกรดที่ใช้คือ Grilamid L20G ผลิตโดยบริษัท EMS-CHEMIE ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

3.1.18 ตัวทำละลายไอโซออกเทน (Isoctane)

ใช้ผสมกับโทลูอีนสำหรับทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลายของ เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เป็นชนิด Analytical reagent grade มีสูตรโครงสร้างโมเลกุล คือ C_8H_{18} มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 114.23 g/mole ผลิตโดยบริษัท AjexFinechem ประเทศออสเตรเลีย

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 ชุดเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft copolymerization reactor)

ประกอบด้วยชุดปฏิกิริยาหลัก (Main reactor) ขนาด 250 cm³ ที่มีระบบน้ำหล่อ สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ กรวยหยด (Dropper funnel) ท่อผ่านก๊าซไนโตรเจน ตัวกวน (Mechanical stirrer) ชุดควบคุมอุณหภูมิ และคอนเดนเซอร์ (Condenser) ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 ชุดเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์

3.2.2 ชุดสกัดตัวทำละลายโดยวิธี (Soxhlet extraction)

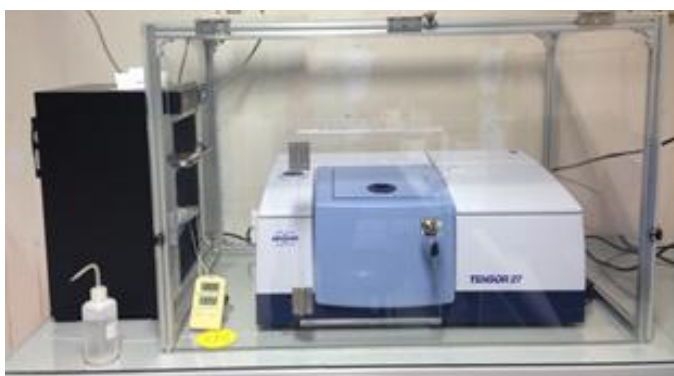
ชุดสกัดประกอบด้วยขวดก้นกลม (Round bottle flask) และตัวให้ความร้อน (Heating mantle) ซึ่งใช้ในการสกัดโฮโมพอลิเมอร์ และยางธรรมชาติที่ไม่เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซเชนออกจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ แสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 ชุดสกัดตัวทำละลายโดยวิธี Soxhlet extraction

3.2.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier-transform infrared spectrophotometer, FT-IR) รุ่น FTIR-1600

เป็นเครื่องรุ่น Tensor27/Hyperion ผลิตโดยบริษัท Bruker ประเทศเยอรมัน ใช้สำหรับวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ มีช่วงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ 0.8-200 μm ซึ่งมีช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 4000-400 cm^{-1} ใช้สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีโดยใช้เทคนิค Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (ATR) ทำโดยนำแผ่นฟิล์มของชิ้นตัวอย่างวางบนแผ่น ZnSe ในชุด Variable angle ATR ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

3.2.4 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear magnetic resonance, NMR)

เป็นเครื่องรุ่น Unity Inova 500 MHz ผลิตโดยบริษัท Varian ประเทศเยอรมัน ใช้สำหรับวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ประกอบด้วยส่วนของแม่เหล็กตัวนำยิ่งยวดโซเลนอยด์ (Superconducting solenoid) เป็นตัวผลิตสนามแม่เหล็กขนาด 11.74 Tesla และ Console ซึ่งเป็นตัวผลิตรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าความถี่คลื่นวิทยุ ส่งไปยังสารตัวอย่างที่บรรจุอยู่ในหลอดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 mm ซึ่งวางอยู่ใน Probe เพื่อให้สารเกิดเรโซแนนซ์โดยที่ Probe จะมีตัวตรวจวัดสัญญาณติดอยู่ หลังจากนั้นสัญญาณคลื่นวิทยุที่เกิดขึ้นจะถูกส่งไปยัง Console อีกครั้งเพื่อประมวลสัญญาณปล่อยออกมา และส่งสัญญาณไปยังคอมพิวเตอร์ ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน

3.2.5 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile machine)

เป็นเครื่องที่ใช้ทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาด ยี่ห้อ Hounsfield รุ่น H 10KS ผลิตโดยบริษัท Hounsfield Test Equipment ประเทศอังกฤษ สามารถรับแรงได้สูงสุด 10 kN มี load cell ทำหน้าที่แปลงสัญญาณจากค่าแรงที่วัดได้ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์ เป็นค่าแรงดึงหรือกดในหน่วยนิวตัน สามารถตั้งความเร็วในการเคลื่อนที่ 0.01 ถึง 1000 mm/min ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง

3.2.6 เครื่องผสมแบบปิดชนิดบราเบนเดอร์ พลาสติกอร์เดอร์ (Brabender plasticorder)

เป็นเครื่องผสมแบบปิดขนาดเล็ก รุ่น Mixer 50EHT 3Z ประกอบด้วยโรเตอร์ 2 ตัวมีปริมาตรความจุของห้องผสม 50 cm^3 สามารถควบคุมความเร็วโรเตอร์ และอุณหภูมิขณะผสมได้ อุปกรณ์หลักประกอบด้วย ห้องผสม และชุดให้ความร้อนแบบใช้ไฟฟ้าเพื่อควบคุมอุณหภูมิผสมด้วยตัวควบคุมอุณหภูมิ (Thermostat) โดยใช้ตัวเครื่องจะเชื่อมต่อกับเครื่องรับสัญญาณข้อมูล (Data acquisition system) เพื่อวัดค่าทอร์กและอุณหภูมิของการผสม ซึ่งเครื่องบราเบนเดอร์จัดเป็นอุปกรณ์ประเภท Torque Rheometer โดยเครื่องจะบันทึกกราฟที่แสดงลักษณะตามการเปลี่ยนแปลงขณะการผสมที่สำคัญ คือกราฟระหว่างค่าทอร์กกับเวลาและกราฟระหว่างอุณหภูมิกับเวลา ผลิตโดยบริษัท Brabender® GmbH & Co. KG ประเทศเยอรมัน ดังแสดงในรูป 3.13



รูปที่ 3.13 เครื่องผสมแบบปิด

3.2.7 เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)

เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับบดผสมยางกับสารเคมี ในงานวิจัยใช้เพื่อรีดยางคอมพาวนด์และเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากเครื่องผสมแบบปิดให้เป็นแผ่น ประกอบด้วยลูกกลิ้งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 inch ความยาว 14 inch ความเร็วลูกกลิ้งหน้า 21.4 รอบต่อนาที (rpm) ความเร็วลูกกลิ้งหลังหลัง 25.7 rpm อัตราความเร็วของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (Friction ratio) เท่ากับ 1/1.21 สามารถปรับอุณหภูมิสูงสุดที่ 399°C ผลิตโดย ห้างหุ้นส่วนจำกัด ชัยเจริญการช่าง จังหวัดกรุงเทพมหานคร ประเทศไทยดังแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง

3.2.8 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR)

เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับทดสอบพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวนด์รุ่น Mini-MDR โดยค่าที่ทดสอบได้คือ เวลาในการไหลของยาง (Scorch time) เวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time) ค่าแรงบิดสูงสุด ค่าแรงบิดต่ำสุด และผลต่างของค่าแรงบิดสูงสุดและแรงบิดต่ำสุด ผลิตโดยบริษัท Prescott Instruments Ltd ประเทศอังกฤษ ดังแสดงในรูปที่ 3.15



รูปที่ 3.15 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่

3.2.9 เครื่องอัดเข้า (Compression moulding machine)

เครื่องอัดเข้าแบบมีระบบหล่อเย็นรุ่น PR2D-W300L350-PM-WCL-HMI เป็นเครื่องอัดขึ้นรูปในแม่พิมพ์ โดยการกดอัดเข้าด้วยระบบไฮดรอลิก ตัวเครื่องประกอบด้วยแผ่นให้ความร้อนที่มีขนาดเท่ากับ $300 \times 350 \text{ cm}^2$ จำนวน 2 แผ่น ซึ่งแต่ละแผ่นจะตั้งอุณหภูมิได้ถึง 300°C สำหรับแผ่นอัดล่างสามารถลดอุณหภูมิด้วยระบบน้ำหล่อเย็น ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด จังหวัดสมุทรปราการ ประเทศไทย ดังแสดงดังรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 เครื่องอัดเข้าแบบหล่อเย็น

3.2.10 เครื่องทดสอบความแข็ง (Digital Hardness Tester)

เป็นเครื่องวัดความแข็งดิจิทัล แบบชอร์ดูโรมิเตอร์ (Shore durometer) ใช้วัดความแข็งขึ้นทดสอบ โดยใช้แรงกดจากสปริง ผลิตโดยบริษัท Toyosetki Co., Ltd ประเทศญี่ปุ่น ดังแสดงในรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 เครื่องทดสอบความแข็ง

3.2.11 เครื่องทดสอบสมบัติการไหล (Capillary rheometer)

ใช้ในการทดสอบสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ ประกอบด้วยบาร์เรล 2 ตัว มีความยาวตลอดแนวของกระบอก ส่วนปลายกระบอกจะมีร่องเกลียวที่สามารถติดตั้งหัวตายได้ ความเร็วในการอัดกระบอกสูบอยู่ในช่วง 0.0001-40 mm/s สามารถปรับเปลี่ยนอุณหภูมิได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 400°C สามารถปรับความดันได้ตั้งแต่ 20 ถึง 2,000 bar เครื่องที่ใช้คือ Goettfert รุ่น RG 20 ผลิตโดยบริษัท Goettfert Inc. ประเทศเยอรมัน ดังแสดงในรูปที่ 3.18



รูปที่ 3.18 เครื่องทดสอบการไหล

3.2.12 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

ใช้ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยมีกำลังขยายสูงสุด 300,000 เท่า เหมาะสำหรับทั้งตัวอย่างทางวัสดุและชีววิทยา สามารถถ่ายภาพตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้า มีความชื้นและมีลักษณะเปียก ตัวอย่างที่มีไอระเหย ตัวอย่างสดหรือไม่ผ่านการเตรียมเบื้องต้นมาก่อน โดยสามารถเลือกสภาวะการทดสอบได้ทั้งสภาวะสุญญากาศสูง (น้อยกว่า 1.3×10^{-2} Pa) สภาวะสุญญากาศต่ำ (10 ถึง 30 Pa) และสภาวะใกล้ความดันบรรยากาศ (130 ถึง 2600 Pa) นอกจากนี้ยังสามารถถ่ายวิดีโอบันทึกการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างการเคลื่อนที่ของตัวอย่างในช่วงระยะเวลาหนึ่งได้ ส่วนประกอบของเครื่องประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ระบบเลนส์ (Electromagnetic lens) หัวดักจับสัญญาณ (Signal detectors) และส่วนแสดงภาพ จอคอมพิวเตอร์ ควบคุมกำลังขยาย ได้ 35-200,000 เท่า เป็นเครื่องยี่ห้อ FEI รุ่น Quanta 400 ผลิตโดยบริษัท FEI Company ประเทศสหรัฐอเมริกา ลักษณะของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmitting electron microscopy, TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-2000 ใช้ถ่ายภาพ ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ สามารถขยายได้สูงสุดถึง 1,500,000 เท่า ใช้ปริมาณสารน้อย โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้ามีพลังงานจลน์สูง (100-300 keV) จนสามารถทะลุผ่านชิ้นตัวอย่างได้ การเกิดภาพใน TEM เกิดจากการส่องลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงผ่านแผ่นฟิล์มของชิ้นตัวอย่างที่มีความบางเป็นพิเศษ ซึ่งในขณะที่อิเล็กตรอนส่องผ่านตัวอย่างลำแสงอิเล็กตรอนอาจเกิดการเบี่ยงเบน (Deflection) หรือไม่เบี่ยงเบนก่อนจะถูกโฟกัสและขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้นด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เหมือนเลนส์ใกล้ สูดทำลำอิเล็กตรอนจะถูกฉายไปยังจอรับภาพที่ฉาบด้วยสารเรืองแสง (Fluorescent viewing screen) โดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าอีกชุดที่ทำหน้าที่เป็นโปรเจคเตอร์เลนส์ (Projector lens) เกิดเป็นภาพ 2 มิติ ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 แสดงกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

3.2.14 เครื่องทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle meter)

เครื่องทดสอบมุมสัมผัส รุ่น DM 300 ผลิตโดยบริษัท Kyowa Interface Science จำกัด ประเทศญี่ปุ่น ใช้เพื่อทดสอบหาความเป็นขั้วของวัสดุด้วยวิธีวัดความโค้งของหยดของเหลว ซึ่งบันทึกภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์ CCD camera

3.2.15 เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder)

เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) รุ่น MX 500-CTE-D25L756 ความยาวสกรู 750 mm ($L/D = 30$) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสกรู 75 mm บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ใช้ในการบดผสม แสดงดังรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder)

3.2.16 เครื่องวัดอัตราการไหลของพอลิเมอร์ Melt Flow Index

เครื่องวัดอัตราการไหลของพอลิเมอร์ รุ่น Davenport ผลิตโดยบริษัท Loyd instruments ประเทศ สหราชอาณาจักรอังกฤษ (UK) แรงดันไฟฟ้า 230V AC +/- 10% ช่วงความถี่ 50/60 Hz กำลังไฟฟ้า 1000 VA กระจกหกลมมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9.55 mm ความยาว 162 mm. สามารถตั้งอุณหภูมิทดสอบให้อยู่ในช่วง 40 - 400°C มีหัวขึ้นรูป (die) ยาว 8 mm เส้นผ่าศูนย์กลาง 9.47 mm และมีขนาดรู (bore diameter) ขนาด 2.095 mm แท่งกด (Piston) มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 9.47 mm และยาว 6.35 mm



รูปที่ 3.22 เครื่องวัดอัตราการไหลของพอลิเมอร์ Melt Flow Index

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิไดอะซีโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (Graft copolymers of natural rubber and poly(acetoacetoxy-ethyl methacrylate), NR-g-PAAEM)

เตรียมน้ำยาง NR-g-PAAEM ที่อุณหภูมิ 65°C อาศัยเทคนิคซีดเดดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยแปรอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR/PAAEM ที่ระดับ 90/10, 80/20 และ 70/30 ใช้ BPO เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ปริมาณ 0.5 phr และใช้ SDS เป็นสารเพิ่มความเสถียร ที่ปริมาณ 1 phr ของเนื้อยางแห้ง สารเคมีที่ใช้แสดงดังในตารางที่ 3.2 ขั้นแรกทำโดยนำน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูงมาเจือจางด้วยน้ำ เติมสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) SDS แล้วกวนต่อไปเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการหยุด BPO ร่วมกับ AAEM โดยใช้ระยะเวลาในการหยุดประมาณ 3 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาต่ออีก 5 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 65°C หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา นำน้ำยางที่ได้ไปจับตัวด้วยเมทานอลและล้างด้วยน้ำสะอาดไหลผ่าน 3-4 ครั้งแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 50°C จากนั้นทำการทดสอบคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% Conversion) และวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ (% Grafting efficiency) วิเคราะห์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยอาศัยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ($^1\text{H-NMR}$) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) รวมทั้งวัดมุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างแผ่นฟิล์มของกราฟต์โคพอลิเมอร์กับน้ำ

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมน้ำยาง NR-g-PAAEM

Ingredients	Quantity (g)		
	(90/10)	(80/20)	(70/30)
NR (60% DRC)	150	133	116
AAEM (95%)	10.52	21.05	31.58
SDS	0.9	0.8	0.74
BPO	0.45	0.41	0.35
Water	To adjust total solids content equaling to 30%		

3.3.2 การเตรียมยางคอมพาวนด์ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ (Carbon black, CB)

เกรด N330

เตรียมยางคอมพาวนด์จากยาง NR และ NR-g-PAAEM20 มาบดผสมโดยแปรปริมาณสารตัวเติมเขม่าดำ เกรด N330 ที่ปริมาณ 0, 20, 30 และ 40 phr ในเครื่องบราเบนเดอร์พลาสติกคอเดอร์ที่อุณหภูมิ 40°C ความเร็วโรเตอร์ 60 rpm โดยใช้ไฮดรอกซีเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน HRJ-10518 เป็นสารวัลคาไนซ์ และผสมสารช่วยแปรรูป TDAE ในปริมาณ 10% ของสารตัวเติม ปริมาณสารเคมีแสดงดังตารางที่ 3.3 ขั้นตอน และเวลาการผสมแสดงในตารางที่ 3.4 ตามลำดับ

จากนั้นนำไปรีดเป็นแผ่น ศึกษาพฤติกรรมการวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR) ก่อนนำไปขึ้นรูปด้วยการอัดเข้าและเตรียมขึ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติเชิงกล

ตารางที่ 3.3 แสดงสารเคมีที่ใช้เตรียมยางคอมพาวนด์ของยาง NR และ NR-g-PAAEM20

Ingredients	Quantity (phr)				
	1	2	3	4	5
NR	100	0	0	0	0
NR-g-PAAEM20	0	100	100	100	100
6PPD	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5
SnCl ₂	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Carbon black N330	20	0	20	30	40
TDAE oil	2	0	2	3	4
HRJ-10518	14	14	14	14	14

ตารางที่ 3.4 เวลาและลำดับการผสมในการเตรียมคอมพาวนด์ของ NR และ NR-g-PAAEM20

Ingredients	Mixing time (min)
NR/NR-g-PAAEM20	2
6PPD	1
ZnO	1
Carbon black (N330)	2
TDAE oil	1
SnCl ₂	1
HRJ-10518	2
Total time	10

3.3.3 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ (Carbon black, CB)**เกรด N330**

เลือกสูตรยางคอมพาวนด์ที่ให้สมบัติที่ดีที่สุดจากหัวข้อที่ 3.3.2 มาทดสอบโดยแปรปริมาณสารตัวเติม CB เกรด N330 ที่ปริมาณ 0, 10, 20 และ 30 phr และผสมสารช่วยแปรรูป TDAE ในปริมาณ 10% ของสารตัวเติม ปริมาณสารเคมีแสดงดังตารางที่ 3.5 ขั้นตอน และเวลาการผสมแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.5 สารเคมีและปริมาณสารตัวเติมที่ใช้เตรียมยางคอมพาวนด์

Ingredients	Quantity (phr)				
	1	2	3	4	5
NR	100	0	0	0	0
NR-g-PAAEM20	0	100	100	100	100
6PPD	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5
SnCl ₂	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Carbon black N330	20	0	10	20	30
TDAE oil	2	0	1	2	3
HRJ-10518	14	14	14	14	14

ตารางที่ 3.6 เวลาและลำดับการผสมในการเตรียมคอมพาวนด์ของยาง NR และ NR-g-PAAEM20 ผสม CB

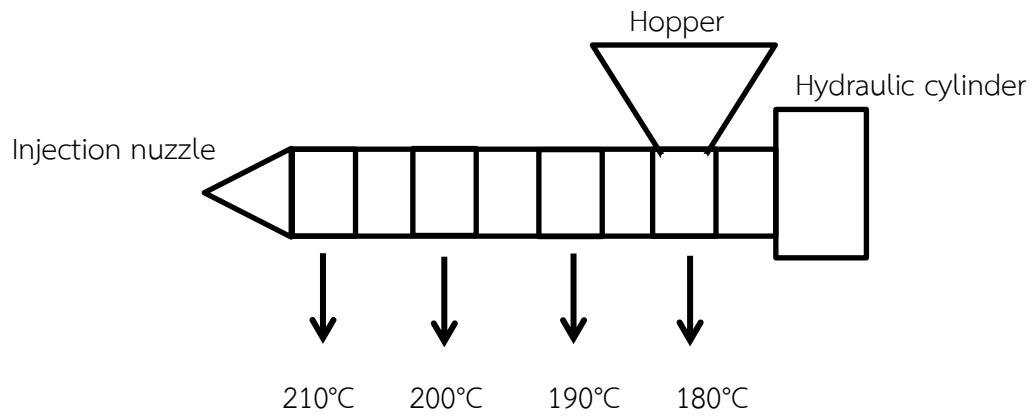
Ingredients	Mixing time (min)
NR/NR-g-PAAEM20	2
6PPD	1
ZnO	1
Carbon black (N330)	2
TDAE oil	1
SnCl ₂	1
HRJ-10518	2
Total time	10

จากนั้นยางคอมพาวนด์ที่พักไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปผสมกับ PA-12 เตรียมเป็นเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยการเบลนด์กับ PA-12 โดยใช้อัตราส่วนการเบลนด์ NR-g-PAAEM/PA-12 เท่ากับ 60/40 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในเครื่องผสมบราเวนเดอร์ โดยใช้สภาวะในการผสม ความเร็วโรเตอร์ 60 rpm Fill factor 0.8 และอุณหภูมิการผสม 160°C

3.3.4 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมเบลนด์ของ NR-g-PAAEM/PA-12 ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder)

เลือกสูตรที่ให้สมบัติที่ดีที่สุดจากหัวข้อที่ 3.3.3 มาเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ ขั้นแรกทำโดยเตรียมยางคอมพาวนด์โดยใช้สภาวะในการผสมเช่นเดียวกับในหัวข้อ 3.3.3 จากนั้นนำยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ มารีดเป็นแผ่นกว้างประมาณ 2 cm และหนาประมาณ 0.5 cm ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง

หลังจากนั้นตั้งยางคอมพาวนด์พักไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปผสมกับ PA-12 ในเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) โดยตั้งอุณหภูมิของกระบอก (Barrel) หลอมที่อุณหภูมิ 190, 200, 210 และ 220°C ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.24 และแปรความเร็วโรเตอร์ (Rotor speed) ที่ระดับ 40, 50 และ 60 rpm ในการผสม โดยลักษณะของเอ็กซ์ทรูเดต (Extrudate) ที่เตรียมได้แสดงในรูปที่ 3.25



รูปที่ 3.23 การตั้งอุณหภูมิในกระบอกลอมของเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่



รูปที่ 3.24 ลักษณะของเอ็กซ์ทรูเดต (Extrudate) ของเบลนด์ระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12

จากนั้นนำเอ็กซ์ทรูเดตที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบ ด้วยการอัดเข้าและการฉีดเข้า (Injection moulding) ที่ 190°C และศึกษาสมบัติเชิงกลเปรียบเทียบกับ TPV ที่เตรียมโดยใช้เครื่องผสมแบบปิด

3.4 วิธีการทดสอบ

3.4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR)

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PAAEM) ที่ผ่านการสกัด Free NR และ Free PAAEM ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับกราฟต์โคพอลิเมอร์โรเซชัน มาละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนและเมทิลเอทิลคีโตน โดยปริมาตร 100 ml ในอัตราส่วน 50:50 นำสารละลายที่ได้หยดลงบนแผ่นผลึกเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) แล้วระเหยตัวทำละลายออก เพื่อให้เกิดเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ ของกราฟต์โคพอลิเมอร์บนแผ่นเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ ก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) ในช่วงความยาวคลื่น 4000-400 cm^{-1}

3.4.2 การวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ปริมาณ free NR, free PAAEM และ grafting efficiency

นำน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ เทลงบนจานอลูมิเนียม ซึ่งน้ำหนักของจานอะลูมิเนียมและน้ำยาง (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) จากนั้นนำน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ไปอบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่อบแล้วประมาณ 2 g (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ไปสกัดด้วยวิธีที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Free NR) ด้วยชุด Soxhlet extension โดยใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์ (Petroleum ether) เป็นตัวทำละลาย ใช้เวลาสกัด 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 50°C จนแห้ง ก่อนที่จะนำกลับมาชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำมาสกัด AAEM ที่ไม่เกิดปฏิกิริยากับกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Free AAEM) ด้วยชุดสกัด Soxhlet โดยใช้อะซิโตน (Acetone) เป็นตัวทำละลาย ใช้เวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหา % free NR, % free AAEM และ grafting efficiency (%GE) ตามสมการที่ 3.1, 3.2 และ 3.3

$$\text{Free NR(\%)} = \left[\frac{M_0 - M_1}{M_0} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Free PAAEM(\%)} = \left[\frac{M_2 - M_3}{M_2} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

โดยที่ M_0 = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ (g)

M_1 = น้ำหนักของตัวอย่างหลังสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ (g)

M_2 = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนสกัดด้วยอะซิโตน (g)

M_3 = น้ำหนักของตัวอย่างหลังสกัดด้วยอะซิโตน (g)

$$\text{Grafting efficiency} = \left[\frac{M_a}{M_b} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

โดยที่ M_a = น้ำหนักของตัวอย่างหลังสกัดด้วยอะซิโตน (g)

M_b = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ (g)

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.4

$$\text{Free NR(\%)} = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_0} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

โดยที่ M_0 = น้ำหนักมอนอเมอร์ก่อนทำการปฏิกิริยา (g)

M_1 = น้ำหนักเนื้อเยื่อในน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ (g)

M_2 = น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์หลังอบ (g)

3.4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีชนิดโปรตรอน ($^1\text{H-NMR}$)

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ผ่านการสกัดด้วยเทคนิค Soxhlet extension มาละลายด้วยดิคลอโรมีเทนคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีชนิดโปรตรอน ($^1\text{H-NMR}$) เพื่อคำนวณ mol% และ wt% ของ AAEM ที่กราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ ตามลำดับดังสมการที่ 3.5 และ 3.6

$$\text{Mol\% of PAAEM} = \left[\frac{I_{2.18}/3}{(I_{2.18}/3) + I_{5.12}} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

โดยที่ $I_{2.18}$ = ค่าอินทิเกรตพื้นที่ได้กราฟของ Methyl proton ($-\text{CH}_3$) ที่ตำแหน่ง 2.18

$I_{5.12}$ = ค่าอินทิเกรตพื้นที่ได้กราฟของ Olefinic proton ($=\text{CH}$) ที่ตำแหน่ง 5.12

$$\text{Wt\% of PAAEM} = \left(\frac{\text{mol\%}_{\text{PAAEM}} \times M_{\text{AAEM}}}{(\text{mol\%}_{\text{AAEM}} \times M_{\text{AAEM}}) + (\text{mol\%} \times M_{\text{NR}})} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

โดยที่ $\text{mol\%}_{\text{PAAEM}}$ = เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ PAAEM ในกราฟต์โคพอลิเมอร์
 M_{AAEM} = มวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำของ AAEM (214.22 g/mol)
 mol\%_{NR} = เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ NR ในกราฟต์โคพอลิเมอร์
 M_{NR} = มวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำของยางธรรมชาติ (68 g/mol)

3.4.4 การทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืดจนขาด

ทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยขึ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ (Dumb-bell) ขนาดความยาว 115 mm กว้าง 6 ± 0.4 mm มีความหนาไม่ต่ำกว่า 1.5 mm นำไปทดสอบด้วยเครื่อง Tensile testing machine ที่อัตราการดึง 500 ± 50 mm ต่อนาที รายงานผลเป็น N/mm^2 หรือ MPa คำนวณดังสมการที่ 3.7

$$\text{Tensile strength} = \frac{F}{A} \quad (3.7)$$

โดยที่ F = แรงที่ใช้ในการดึงจนขึ้นทดสอบขาด (N)
 A = พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของขึ้นทดสอบ (mm^2)

ทดสอบความสามารถในการยืดจนขาด ค่าที่ได้จะวัดโดยการอ่านระยะที่ขึ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด รายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์ความสามารถในการยืดตัว คำนวณดังสมการที่ 3.8

$$\text{Elongation at break (\%)} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3.8)$$

โดยที่ L = ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนขึ้นทดสอบเมื่อยืดจนขาด (cm)
 L_0 = ระยะห่างระหว่างเส้นเริ่มต้นก่อนทำการทดสอบ (cm)

3.4.5 การทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness)

ทดสอบสมบัติด้านความแข็งโดยใช้ Durometer แบบ Shore A ตามมาตรฐาน ASTM D2240 ตัวอย่างชิ้นทดสอบมีความหนาประมาณ 8 mm กดให้แบนของเครื่องทดสอบสัมผัสกับหน้ายางโดยตลอด ทำการวัด 5 จุด ใช้ค่ากลางของข้อมูล เป็นความแข็งของตัวอย่างที่ทดสอบ

3.4.6 การทดสอบความสามารถในการคืนรูป (Tension set)

การทดสอบหาค่าการเสียรูปเนื่องจากการดึงภายหลังการยืด ในรูปแบบของ Tension set โดยใช้มาตรฐาน ASTM D 412 โดยเตรียมชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ ขนาดความยาว 115 mm กว้าง 6 ± 0.4 mm มีความหนาไม่ต่ำกว่า 1.5 mm หน่วยระยะที่ใช้วัด (Gauge length) มีระยะห่าง 20 mm นำชิ้นทดสอบมาจับ (Grip) เครื่อง Tensile testing machine โดยวางตัวอย่างให้ได้แนวกลางของที่จับเพื่อให้แรงกระจายสมดุล ยืดออกด้วยความเร็ว 500 ± 50 mm ต่อนาที จนยืดออกได้ระยะ 100% ปล่อยให้ตัวอย่างยืดในระยะนี้เป็นเวลานาน 10 นาที เมื่อครบกำหนดเวลา 10 นาที ปล่อยให้ grip ให้ชิ้นทดสอบคืนตัวกลับสู่รูปเดิม ตั้งตัวทิ้งไว้ 10 นาที แล้ววัดระยะห่างระหว่างรอยที่ขีดไว้ตั้งแต่ต้น คำนวณหา % Tension set ดังสมการที่ 3.9

$$\text{Tension set (\%)} = (L - L_0) \times 100 \quad (3.9)$$

โดยที่ L = ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนชิ้นทดสอบหลังจากตั้งทิ้งไว้ 10 นาที (cm)

L_0 = ระยะห่างระหว่างเส้นเริ่มต้นก่อนทำการทดสอบ (cm)

3.4.7 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้จากการเบลนด์แบบปกติและเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยนำชิ้นทดสอบแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วหักเพื่อให้ได้ผิวทดสอบใหม่ ในกรณีที่เตรียมด้วยเทคนิคการเบลนด์แบบปกติทำการสกัดวัฏภาคของยางออกโดยแช่ในของผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทิลเอทิลคีโตนที่อัตราส่วน 50:50 โดยปริมาตรที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วันจากนั้นตั้งทิ้งไว้จนแห้ง ส่วนกรณีที่เตรียมด้วยเทคนิคไดนามิกวัลคาไนซ์ซึ่งต้องสกัด วัฏภาคของ PA-12 ออก โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl

sulfoxide, DMSO) ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลาประมาณ 20 – 30 นาที อบให้แห้ง แล้วนำชิ้นทดสอบที่ผ่านการสกัดมาเคลือบด้วยทองคำโดยนำตัวอย่างวางในเครื่องสำหรับเคลือบทองคำภายใต้สุญญากาศ ปล่องก๊าซอาร์กอน (Ar) เข้ามาและปรับกระแสไฟฟ้า ก๊าซจะเกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนวิ่งไปชนแผ่นทองทำให้ทองลงมาเคลือบที่ชิ้นตัวอย่าง แล้วส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น Quanta 400 เพื่อสังเกตลักษณะทางสัณฐานวิทยา

3.4.8 การทดสอบ Contact angle measurement

ทดสอบสมบัติ Contact angle ของวัสดุ โดยการหยดของเหลว 3 ชนิด ได้แก่ น้ำ เอทิลีนไกลคอล และฟอร์มมาไมด์ลงบนผิวของวัสดุที่เรียบ (ซึ่งเตรียมด้วยวิธีระเหยตัวกลาง ส่วนกรณีของ PA-12 เตรียมโดยการอัดเบ้า) จากนั้นทำการบันทึกรูปลักษณ์ของเหลวด้วยกล้องจุลทรรศน์ CCD camera แล้ววัดมุมที่สัมผัสพื้นผิวของเหลว ทำการทดสอบซ้ำ 5 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง

3.4.9 การบวมพองในตัวทำละลาย (Swelling)

ทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลาย โดยนำชิ้นทดสอบมาทำการทดสอบการบวมพอง (Swelling test) ในตัวทำละลาย ทูโลอิน และไอโซออกเทน ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยชิ้นทดสอบมีความกว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 1 เซนติเมตร และความหนาประมาณ 3 mm. แخذในตัวทำละลายประมาณ 20 ml ซึ่งบรรจุในภาชนะปิดมิดชิด ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นทดสอบมาชั่งน้ำหนักอีกครั้ง คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การบวมพองตามสมการที่ 3.10

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.10)$$

เมื่อ W_s = น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังแช่ในตัวทำละลาย (g)
 W_0 = น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่ในตัวทำละลาย (g)

3.4.10 การทดสอบอัตราการไหลของพอลิเมอร์

ทำการทดสอบคุณสมบัติการไหลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ Thermoplastic (TPVs) ที่ได้ตามมาตรฐาน ASTM D 1238 เป็นการหลอมเหลวพลาสติกในกระบอกทดสอบ (cyclinder) ตั้งอุณหภูมิเครื่องทดสอบที่ 275°C โดยใช้น้ำหนักกด 5 kg และแปรระยะเวลาที่ปล่อยให้ TPV อยู่ในกระบอกหลอมของเครื่องทดสอบในช่วง 20 ถึง 60 นาที โดยทำการบรรจุสารตัวอย่างประมาณ 8 กรัม ลงในกระบอกสูบ จากนั้นนำน้ำหนักกด 5 kg มาวางลงบนก้านกดน้ำหนัก และเริ่มจับเวลาเมื่อพอลิเมอร์ผสมเริ่มไหลออกมาจากหัวดายน์ ทำการเก็บตัวอย่างที่ออกมาจากหัวดายน์อย่างน้อย 3 ครั้ง ชั่งน้ำหนักและคำนวณหาค่า ดัชนีการไหล คำนวณค่า MFR จากสมการ

$$MFR = 10W / T \quad (3.11)$$

โดยที่ MFR = ค่าดัชนีการหลอมไหล (Melt Flow Rate in grams / 10 minutes.)

W = ค่าน้ำหนักเฉลี่ยของพลาสติกหลอมไหล (average weigh of extrudated in gram)

T = ช่วงเวลาที่ตัดของพลาสติกหลอมไหล (the extrusion time per sample in minutes)

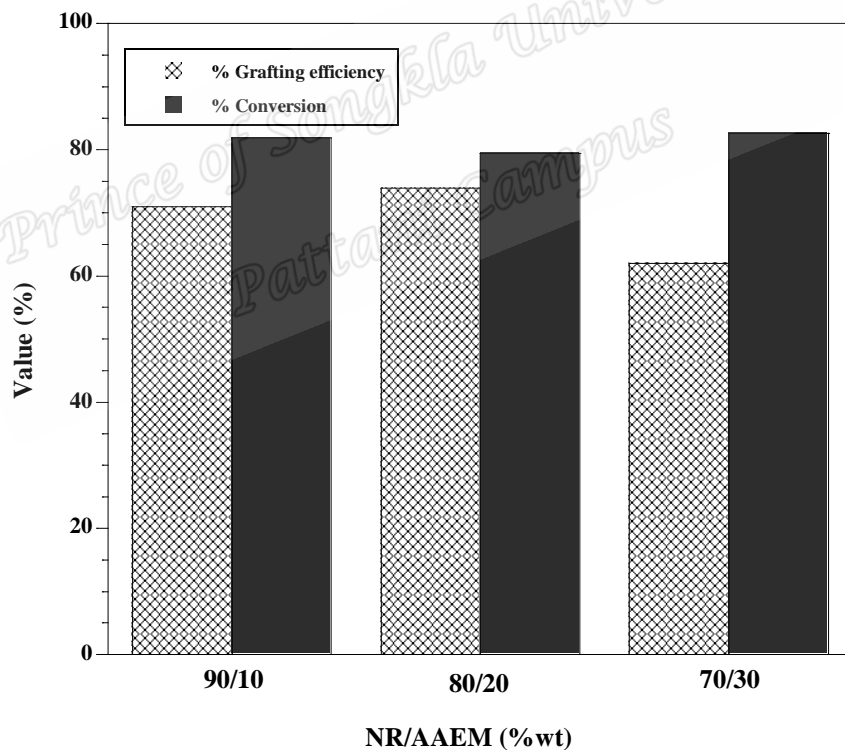
บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตะซิโทอกซีเอทิลเมทาคริเลท

4.1.1 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและอะซิโตะซิโทอกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM)

จากการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ NR-g-PAAEM โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยทำการแปรอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ NR/AAEM ที่ 90/10, 80/20 และ 70/30 และใช้เบนโซิลเปอร์ออกไซด์ (BPO) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ได้ผลการทดลองดังรูปภาพที่ 4.1



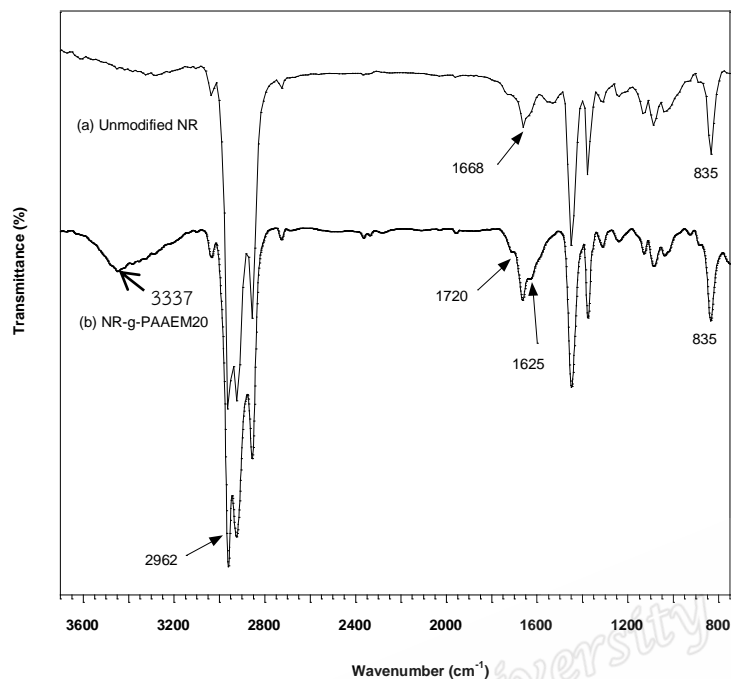
รูปที่ 4.1 %Conversion และ %Grafting efficiency ของยาง NR-g-PAAEM ที่เตรียมโดยปฏิกิริยา กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิ 65°C เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง โดยทำการแปรอัตราส่วน NR/AAEM ที่ 90/10, 80/20 และ 70/30 ตามลำดับ

จากผลการทดลองที่ได้จะเห็นได้ว่า %Conversion ของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซนเมื่อแปรอัตราส่วนระหว่าง NR/AAEM ที่ระดับ 90/10, 80/20 และ 70/30 มีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 79-83% ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงของ %Grafting efficiency พบว่ามีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อใช้ NR/AAEM ที่ระดับ 70/30 เนื่องจากเมื่อความเข้มข้นของ AAEM ในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเชื่อว่าส่งผลทำให้โอกาสที่ AAEM จะทำปฏิกิริยากันเองและเกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ของ PAAEM (Free PAAEM) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ของ AAEM บนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลง

4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตะซิโทกซีเอทิลเม

ทาคริลเลท (NR-g-PAAEM) ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR)

จากการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ NR-g-PAAEM โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไซน โดยทำการแปรอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ NR/AAEM ที่อัตราส่วน 90/10, 80/20 และ 70/30 (NR-g-PAAEM10, NR-g-PAAEM20 และ NR-g-PAAEM30) โดยใช้ BPO เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา วิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM ด้วยเทคนิค FTIR ได้สเปกตรัมของ NR-g-PAAEM ดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของ NR-g-PAAEM ที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR/AAEM เท่ากับ 80/20

ตารางที่ 4.1 หมู่ฟังก์ชันที่แสดงแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ NR-g-PAAEM20

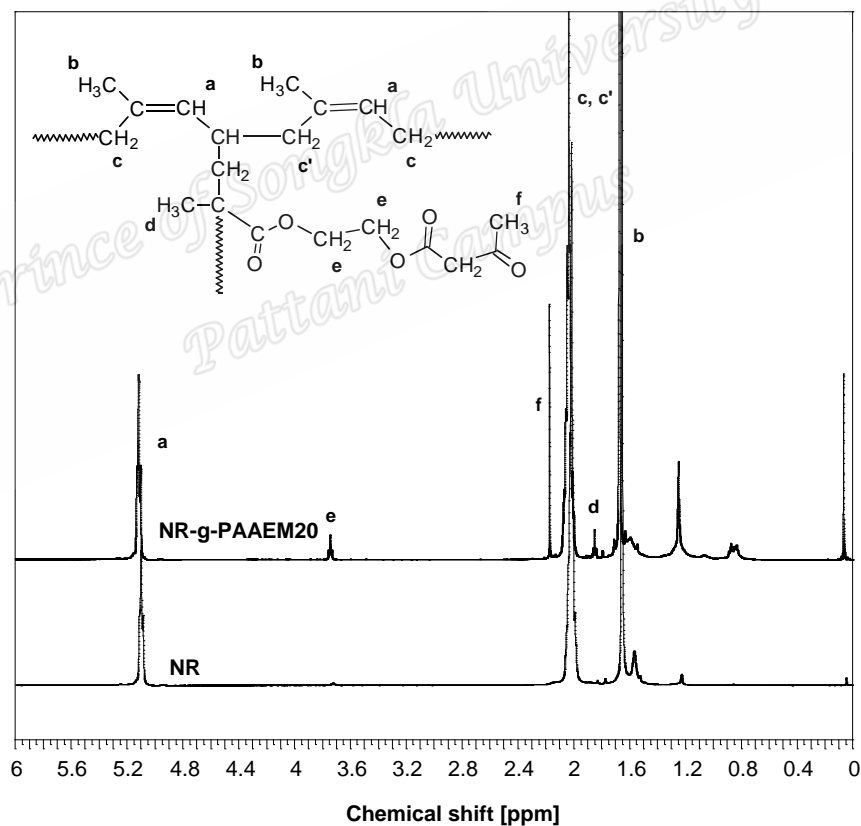
Wavenumber (cm ⁻¹)	Functional group
3337	-OH stretch in PAAEM
1720	C=O stretch in PAAEM
1625	-C=O stretch in PAAEM
1668	-C=C stretch in NR
835	=C-H out of plane bend in NR

จากการวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM 20 เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุล (Unmodified NR) ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูป 4.2 พบว่าปรากฏแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1720 cm⁻¹ ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืด (Stretching vibration) ของพันธะ C=O ในโครงสร้างโมเลกุลของ PAAEM สำหรับพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1625 cm⁻¹ เชื่อว่าเกิดจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ไดคีโตนที่เกิดปฏิกิริยาทาโทเมอริซึม

(Tautomerism) เปลี่ยนเป็นอินอล ซึ่งสอดคล้องกับการพบแถบการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่นประมาณ 3337 cm^{-1} โดยผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นถึงการมีปริมาณ AAEM กราฟต์อยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติ

4.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซีโตะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM) ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนท์สเปกโตรสโคปี ชนิด โปรตอน ($^1\text{H-NMR}$)

จากการตรวจสอบยืนยันโครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนท์สเปกโตรสโคปี ชนิดโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$) ได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.3 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับ NR-g-PAAEM เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนัก NR/PAAEM เท่ากับ 80/20

การวิเคราะห์โครงสร้างของ NR-g-PAAEM20 เปรียบเทียบกับยาง NR ได้ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม แสดงดังรูป 4.3 จะเห็นได้ว่าทั้ง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ NR และ NR-g-PAAEM20 แสดงสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.13, 2.07 และ 1.67 ppm ซึ่งแสดงถึงโอลิฟินิกโปรตอน (Olefinic proton, $-\text{C}=\text{CH}-$) เมทิลีนโปรตอน (Methyl proton, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$) และเมทิลโปรตอน (Methyl proton, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างของยางธรรมชาติ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ตาม สัญญาณที่ตำแหน่ง 2.18 และ 3.75 ppm พบว่าปรากฏเฉพาะในสเปกตรัมของ NR-g-PAAEM20 ซึ่งเป็นสัญญาณของเมทิลโปรตอน (Methyl proton, $-\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$) ของหมู่อะซิโตนอกซี (Acetylacetoxy group) และเมทอกซีโปรตอน (Methoxy proton, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) ในโครงสร้างโมเลกุลของ NR-g-PAAEM ซึ่งผลการทดลองที่ได้ยืนยันถึงการมีสายโซ่ของ PAAEM กราฟที่อยู่บนโมเลกุลยางธรรมชาติ ตำแหน่งของพีคที่ต่าง ๆ ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ชนิดของโปรตอน และตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์ในโมเลกุลยาง

Chemical shift (ppm)	Type of proton
1.6	$-\text{CH}_3$ methyl proton in NR
2.0	$-\text{CH}_2$ methylene proton in NR
5.1	$=\text{C}-\text{H}$ olefinic proton in NR
2.1	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-$ in PAAEM
3.7	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ in PAAEM

การวิเคราะห์หา mol% และ wt% ของ PAAEM ที่กราฟที่อยู่บนสายโซ่ของยางธรรมชาติ สามารถทำได้โดยการหาพื้นที่ใต้กราฟของพีคที่ตำแหน่ง 2.18 และ 5.13 ppm จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ NR-g-PAAEM ตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ โดยทำการคำนวณปริมาณ wt% ของ PAAEM ที่กราฟ อยู่บนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ

$$\text{mol\% of PAAEM} = \left[\frac{I_{2.18}/3}{I_{2.18}/3 + I_{5.13}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

เมื่อ $I_{2.18}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลโปรตอนของหมู่คีโตนที่ 2.18 ppm

และ $I_{5.13}$ คือ พื้นที่ใต้กราฟของโอลิฟินิกโปรตอนของ NR ที่ 5.13 ppm

$$\text{Wt\% of PAAEM} + \left[\frac{\text{mol\%}_{\text{PAAEM}} \times M_{\text{AAEM}}}{(\text{mol\%}_{\text{AAEM}} \times M_{\text{AAEM}}) + (\text{mol\%}_{\text{NR}} \times M_{\text{NR}})} \times 100 \right] \quad (4.2)$$

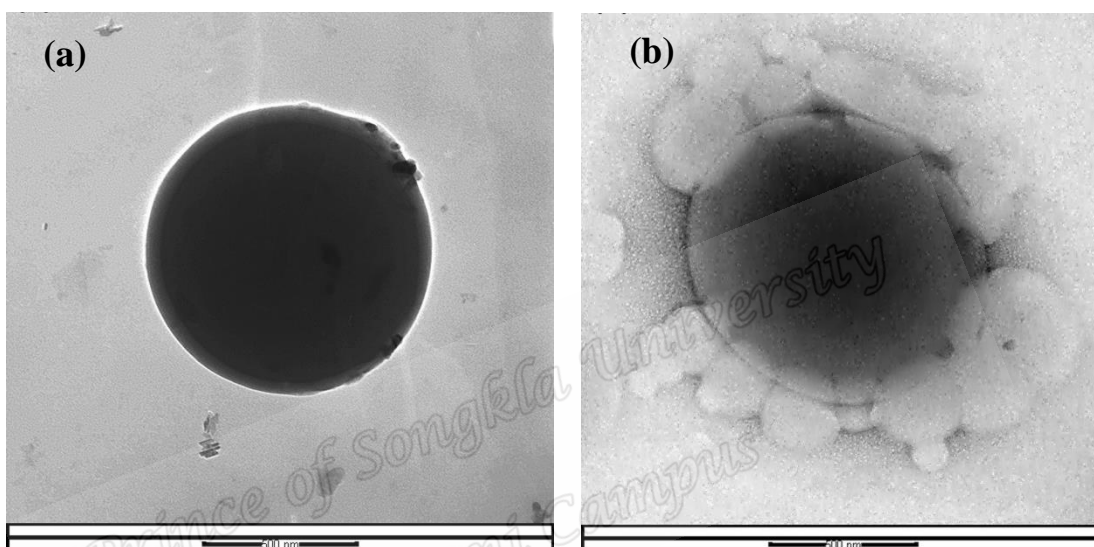
เมื่อ mol% PAAEM และ mol% NR คือ mol% ของ PAAEM และ NR ในกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ตามลำดับ โดยที่ M_{AAEM} และ M_{NR} แทนมวลโมเลกุลของหน่วยซ้ำของ PAAEM และ NR ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 % Grafting efficiency และปริมาณ mole % และ wt% ของ PAAEM ที่กราฟต์อยู่บนสายโซ่ของยางธรรมชาติของยาง NR-g-PAAEM

Copolymers	Initial AAEM (wt%)	Conversion (%)	mol% PAAEM	wt% PAAEM	GE (%)
NR-g-PAAEM10	10	81.9	0.96	2.96	72.01
NR-g-PAAEM20	20	79.4	3.93	11.74	73.92
NR-g-PAAEM30	30	82.6	5.14	15.37	61.97

4.1.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคน้ำยาง NR-g-PAAEM20

จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคน้ำยาง NR-g-PAAEM ที่เตรียมโดยใช้ อัตราส่วนระหว่าง NR/AAEM เท่ากับ 80/20 (NR-g-PAAEM20) ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) โดยผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปแบบที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคน้ำยาง (a) NR และ (b) NR-g-PAAEM20 (Scale bar ขนาด 500 nm)

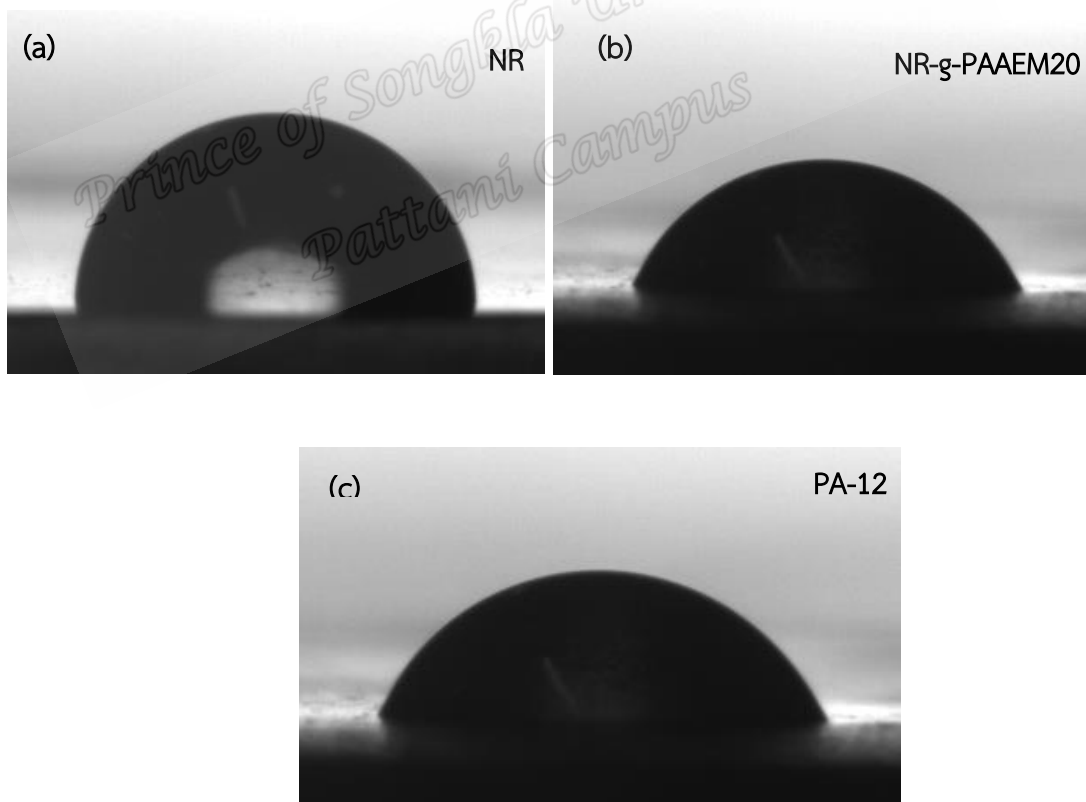
รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคน้ำยาง NR-g-PAAEM20 ที่ทำการย้อมเฟส NR ด้วยออสเมียมเตตระออกไซด์ (OsO_4) เพื่อเพิ่มความต่างของเฟส (Phase contrast) เนื่องจาก OsO_4 สามารถทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในโครงสร้าง NR เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะหนัก ด้วยเหตุนี้เฟสของ NR ที่ถูกย้อมจึงปรากฏเป็นสีดำในภาพถ่าย TEM สำหรับส่วนพอลิอะซิโตะอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท (PAAEM) ที่กราฟต์อยู่บนสายโซ่ของ NR จะปรากฏเป็นสีที่อ่อนกว่า เนื่องจากไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับ OsO_4 ซึ่งผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่ากลุ่มของสายโซ่โมเลกุล (Cluster) ของ PAAEM ส่วนใหญ่เกิดการกราฟต์อยู่บนผิวของอนุภาคน้ำยาง NR

4.2 สมบัติพื้นฐานของยาง NR-g-PAAEM

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 จะเห็นยาง NR-g-PAAEM ที่เตรียมโดยใช้สัดส่วนโดยน้ำหนักของ NR/AAEM เท่ากับ 80/20 มีประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงที่สุด คือ 76% ด้วยเหตุนี้ กราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดดังกล่าวจึงถูกเลือกเพื่อศึกษาสมบัติพื้นฐานซึ่งประกอบด้วย ค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ระหว่างหยดน้ำกับผิวของแผ่นฟิล์มกราฟต์โคพอลิเมอร์ พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ (Cure characteristics) และสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile properties)

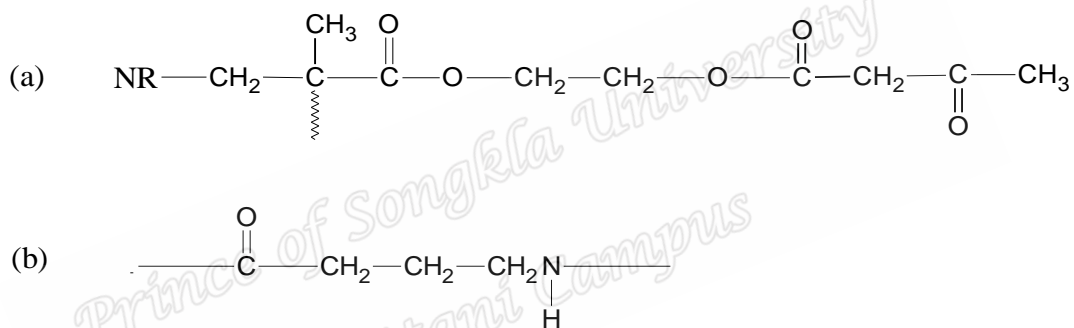
4.2.1 มุมสัมผัสของน้ำ (Water contact angle) บนแผ่นฟิล์ม

วัดมุมสัมผัสของน้ำบนแผ่นฟิล์ม NR-g-PAAEM20 เปรียบเทียบกับค่าดังกล่าวของแผ่นฟิล์ม NR และ PA-12 เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสภาพผิวหลังการดัดแปรโมเลกุล NR โดยผลการทดลองที่ได้ แสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ลักษณะของหยดน้ำบนพื้นผิวของชิ้นทดสอบ (a) NR, (b) NR-g-PAAEM20 และ (c) PA-12

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าหยดน้ำบนพื้นผิวของ NR มีลักษณะโค้งงอสูงมากกว่าลักษณะของหยดน้ำบนพื้นผิวของ NR-g-PAAEM20 และ PA-12 และปรากฏมุมสัมผัสวัดได้ประมาณ 93.2° ซึ่งมีค่ามากกว่ามุมสัมผัสของน้ำบนผิวของ NR-g-PAAEM20 ($81.5^\circ \pm 4.36$) และ PA-12 (80.4°) ทั้งนี้เนื่องจาก NR เป็นวัสดุไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้วและไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ด้วยเหตุนี้เมื่อหยดน้ำลงบนผิวของ NR จะเห็นได้ว่าหยดน้ำเปียกผิว NR ได้น้อยกว่าพื้นผิวของ NR-g-PAAEM20 และ PA-12 ซึ่งภายในโมเลกุลมีหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพขั้ว คือ หมู่อะซิโตะอะซิโทกซี (Acetoacetoxy, $-O-CO-CH_2-CO-CH_3$) และหมู่เอไมด์ (Amide group, $CO-NH$) ตามลำดับ (ดูรูปที่ 4.6) ส่งผลทำให้ค่ามุมสัมผัสระหว่างน้ำกับพื้นผิวดังกล่าวมีค่าลดลง



รูปที่ 4.6 รูปโครงสร้างโมเลกุลของ (a) NR-g-PAAEM และ (b) PA 12

นอกจากนี้ค่ามุมสัมผัสของของเหลวบนพื้นผิวของวัสดุสามารถนำไปใช้ในการประมาณค่าพลังงานพื้นผิวอิสระ (Surface free energy, SFE) โดยความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสกับค่า SFE สามารถอธิบาย

อาศัยความสัมพันธ์จาก Young's equation ดังนี้

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos\theta \quad (4.3)$$

เมื่อ γ_s และ γ_L คือ SFE ของเฟสของแข็ง และเฟสของเหลว ตามลำดับ

γ_{sL} คือ SFE ตรงบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของแข็งและเฟสของเหลว

เป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่า SFE (γ) ของของแข็งและของเหลว เป็นผลรวมของค่า 2 ส่วน คือ ส่วนที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างขั้ว (Polar interaction, γ_s^p) และส่วนจากการกระจายตัว (Dispersive component, γ_s^d) ซึ่งเกิดจากแรงลอนดอน (ไม่มีผลจากสภาพขั้ว) แสดงความสัมพันธ์ ดังสมการที่ 4.4 และ 4.5

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (4.4)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (4.5)$$

โดยการประมาณค่า SFE ของพอลิเมอร์ซึ่งโดยทั่วไปมีค่า SFE ค่อนข้างต่ำ และอยู่ในช่วงประมาณ 30-40 mN/m นิยมทำอาศัยสมการของ Wu (1982) โดยใช้ค่ามุมสัมผัสของของเหลว 2 ชนิด บนพื้นผิวของวัสดุ ดังแสดงในสมการที่ 4.6 และ 4.7 สำหรับในการทดลองนี้ได้ทำการวัดมุมสัมผัสของน้ำ และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) บนพื้นผิวของวัสดุทั้ง 3 ชนิด เพื่อใช้ในการประมาณค่า SFE โดยค่า Contact angle ของของเหลวทั้งสองชนิดบนวัสดุแสดงดังตารางที่ 4.3

$$0.25(1 + \cos\theta_1)\gamma_{L1} = \left(\frac{\gamma_{L1}^d \gamma_s^d}{\gamma_{L1}^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_{L1}^p \gamma_s^p}{\gamma_{L1}^p + \gamma_s^p} \right) \quad (4.6)$$

$$0.25(1 + \cos\theta_2)\gamma_{L2} = \left(\frac{\gamma_{L2}^d \gamma_s^d}{\gamma_{L2}^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_{L2}^p \gamma_s^p}{\gamma_{L2}^p + \gamma_s^p} \right) \quad (4.7)$$

เมื่อ γ_{L1} , γ_{L1}^d และ γ_{L1}^p คือ ค่าแรงตึงผิว (Surface tension) และค่าขององค์ประกอบที่ไม่มีขั้ว และมีขั้วของน้ำ

θ_1 คือ มุมสัมผัสของน้ำบนผิววัสดุ γ_{L2} , γ_{L2}^d และ γ_{L2}^p คือ ค่าแรงตึงผิว และค่าขององค์ประกอบที่ไม่มีขั้วและมีขั้วของเอทิลีนไกลคอล

θ_2 คือ มุมสัมผัสของเอทิลีนไกลคอลบนผิววัสดุ

ตารางที่ 4.4 ค่า Contact angle ของของเหลวชนิดต่างๆ บนพื้นผิวของ NR, NR-g-PAAEM20 และ PA-12

Materials	Contact angle (degree)	
	Distilled water	Ethylene glycol
NR	93.2	56.2
NR-g-PAAEM20	81.5	42.5
PA 12	80.4	39.6

จากค่า Contact angle ในตารางที่ 4.4 นำมาวิเคราะห์หาค่า SFE ได้ผลแสดงตามตารางที่ 4.5

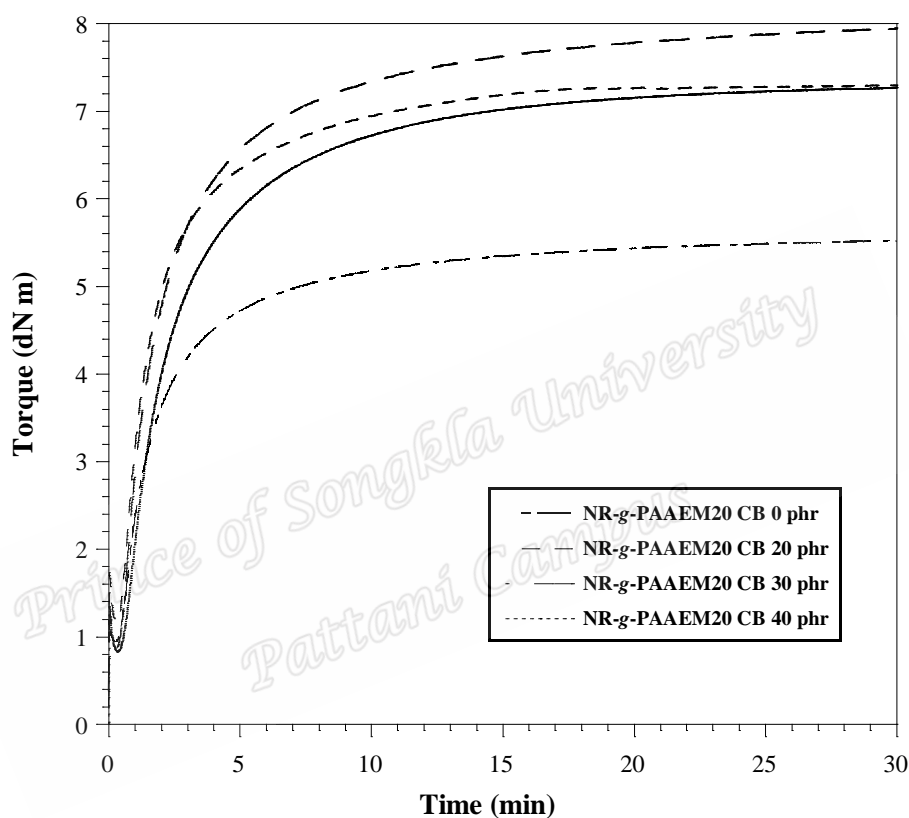
ตารางที่ 4.5 ค่า SFE, ค่า Dispersion และ Polar ของ NR, NR-g-PAAEM และ PA-12

Materials	Surface free energy (mJ.m^{-2})		
	γ_s	Dispersion, γ_s^D	Polar, γ_s^P
NR	39.53	37.42	2.11
NR-g-PAAEM20	41.02	33.88	7.14
PA 12	42.82	35.46	7.36

ผลการทดลองในตารางที่ 4.5 ชี้ให้เห็นว่าค่าขององค์ประกอบที่มีขั้ว γ_s^P ของ NR มีค่าเพิ่มขึ้นจากประมาณ 1.16 เป็น 7.14 หลังผ่านดัดแปรโมเลกุลด้วยการกราฟต์ด้วย PAAEM นอกจากนี้ยังพบว่าค่าดังกล่าวของ NR-g-PAAEM20 ค่าใกล้เคียงกับค่า γ_s^P ของ PA-12 ด้วยเหตุนี้จึงอาจกล่าวได้ว่า คู่เบรนด์ระหว่าง NR-g-PAAEM20/PA-12 น่าจะมีความเข้ากันได้มากกว่าคู่เบรนด์ระหว่าง NR/PA-12 เนื่องจากมีสภาพความเป็นขั้วใกล้เคียงกัน

4.2.2 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20

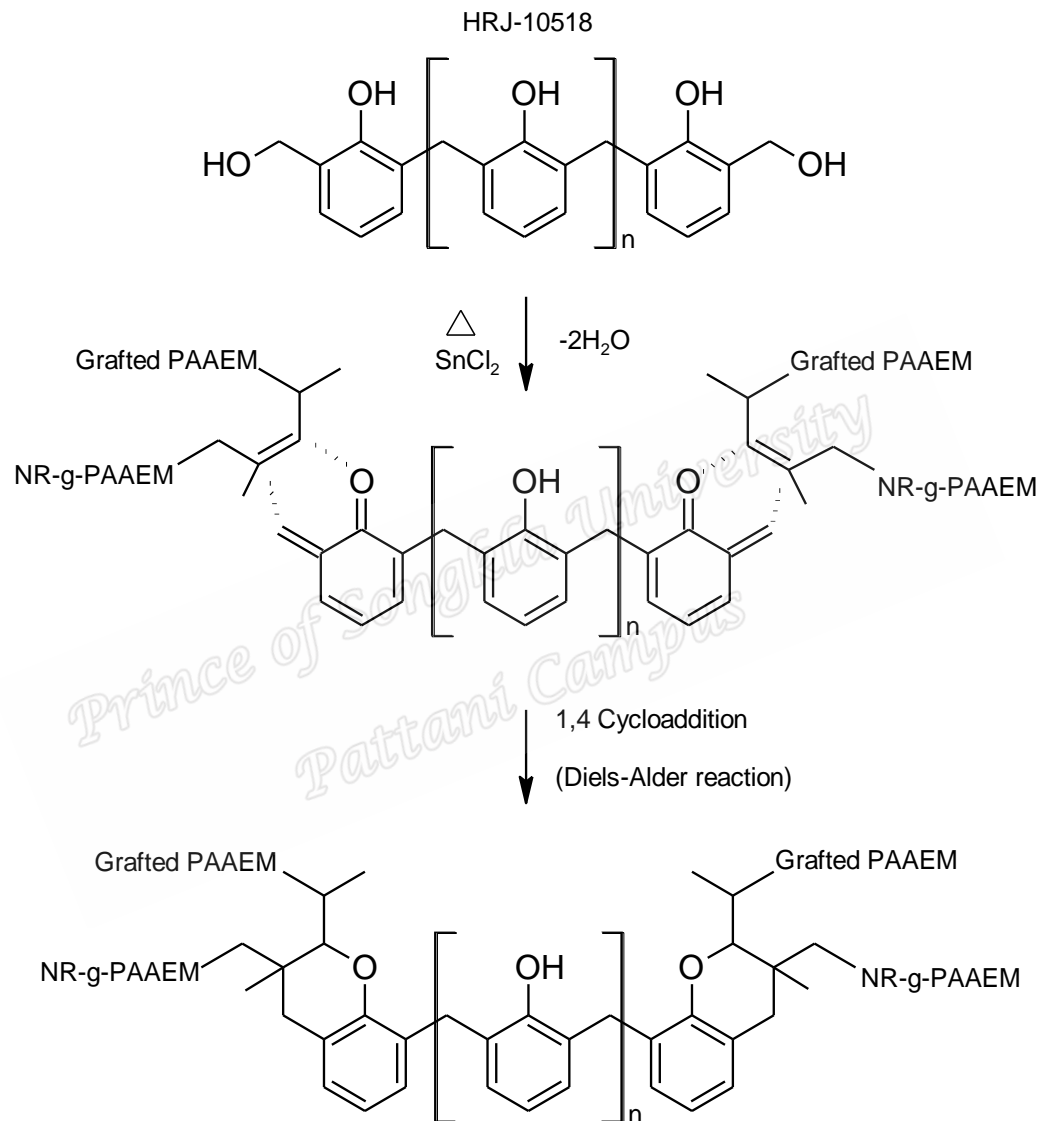
ศึกษาพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ (Carbon black, CB) เมื่อใช้ฟีนอลิก (Phenolic resin, HRJ-10518) เป็นสารวัลคาไนซ์ ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมเขม่าดำที่ปริมาณ 0, 20, 30 และ 40 phr ที่อุณหภูมิ 180°C

จากรูปที่ 4.7 จะพบว่าทั้งยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ แสดงพฤติกรรมการวัลคาไนซ์แบบพลาโต (Plateau หรือ flat cure) กล่าวคือ ยางวัลคาไนซ์สามารถรักษาค่าแรงบิดหรือโมดูลัสไม่ให้เกิดลดลง หลังจากปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เกิดสมบูรณ์แล้ว ซึ่งถือว่าเป็นจุดเด่นของการวัลคาไนซ์โดยใช้ระบบฟีนอลิกเรซิน โดยการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุล NR-g-PAAEM20 จากการใช้ฟีนอลิกเรซิน HRJ-10518 ร่วมกับ สแตนนัสคลอไรด์ (SnCl_2) เชื่อว่าเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอล (Methylol group) ของ HRJ-10518 กับพันธะคู่ (Double bond) ในโมเลกุล

ของยาง NR เกิดเป็นวงแหวนโครแมน (Chroman ring, รูปที่ 4.8) สมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ได้สรุปไว้ในแสดงดังตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.8 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงที่เป็นไปได้ระหว่าง HRJ-10518 และ NR-g-PAAEM ผ่านวงแหวน Chroman

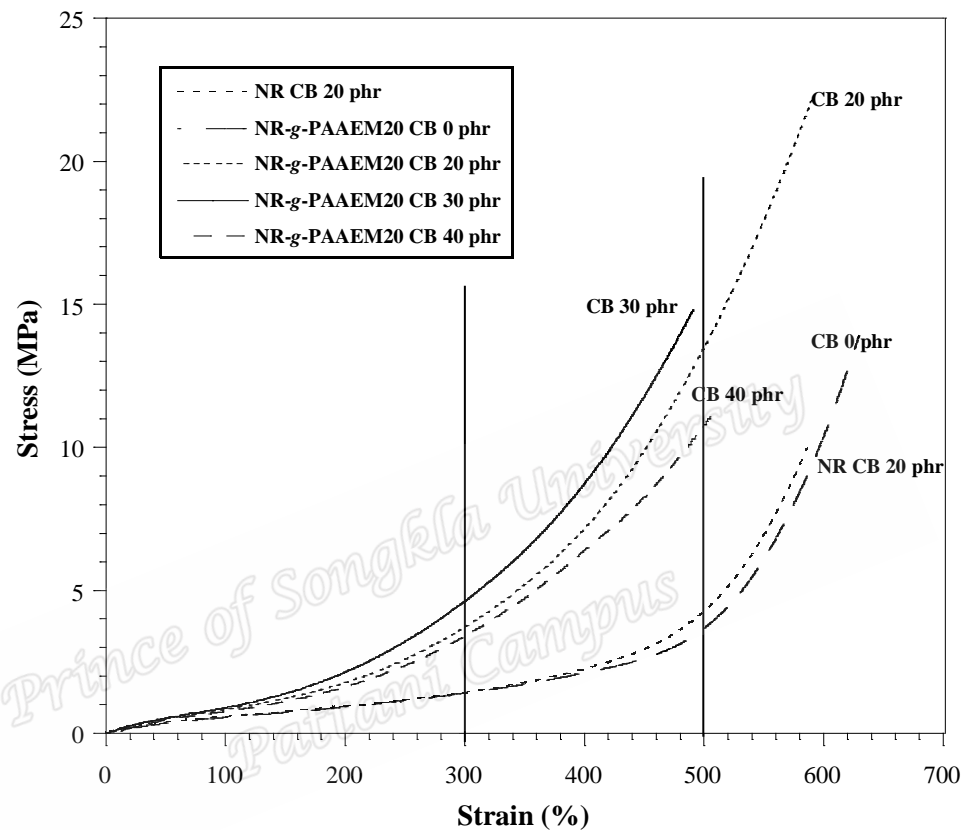
ตารางที่ 4.6 สมบัติการวัลคาไนซ์ของ NR-g-PAAEM20 ผสมเขม่าดำที่ปริมาณต่างๆ ที่อุณหภูมิ 180°C

Compound	Cure characteristics					
	M_L (dNm)	M_H (dNm)	$M_H - M_L$ (dNm)	Scorch time, t_{s2} (min)	Cure time, t_{90} (min)	Cure rate index (min^{-1})
NR-g-PAAEM	0.93	5.52	4.59	1.24	8.18	14.41
NR-g-PAAEM Cb20	1.16	7.30	6.14	1.10	7.34	16.03
NR-g-PAAEM Cb30	0.87	7.95	7.08	1.12	9.29	12.34
NR-g-PAAEM Cb40	0.83	7.27	6.44	1.30	9.34	12.44

จากผลในตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าระยะเวลาของการวัลคาไนซ์ (Cure time, t_{90}) ระยะเวลาสกอร์ช (Scorch time, t_{s2}) และดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure rate index, CRI) ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมและไม่ผสมเขม่าดำ มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลต่างของค่าทอร์คสูงสุด (Maximum torque, M_H) และค่าทอร์คต่ำสุด (Minimum torque, M_L) หรือ $M_H - M_L = \Delta M$ จะเห็นว่ายาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมเขม่าดำ มีค่า ΔM มากกว่าสูตรยางที่ไม่ผสมเขม่าดำ นอกจากนี้ยังเป็นที่ยอมรับกันว่าค่า ΔM มีความสัมพันธ์กับระดับของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในระหว่างการวัลคาไนซ์ กล่าวคือ ΔM จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของพันธะเชื่อมโยง ด้วยเหตุนี้ ผลการทดลองที่ได้ อาจเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง สายโซ่โมเลกุลของยางกับเขม่าดำ (Filler-rubber interactions) ที่อาจเกิดได้ทั้งในลักษณะทางกายภาพ หรือ ทางเคมี อย่างไรก็ตาม ผลของปริมาณเขม่าดำต่อค่า ΔM พบว่าไม่มีแนวโน้มที่แน่นอน โดยพบว่า NR-g-PAAEM20 ที่ผสม เขม่าดำที่ปริมาณ 30 phr มีค่า ΔM สูงที่สุด

4.2.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)

ศึกษาอิทธิพลของปริมาณเขม่าดำ ต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของยาง NR-g-PAAEM20 เมื่อใช้ฟีนอลิก HRJ-10518 เป็นสารวัลคาไนซ์ ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมเขม่าดำที่ปริมาณ 0, 20, 30 และ 40 phr

จากรูปที่ 4.9 จะพบว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ 20 phr จะมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงประมาณ 9 MPa และมีค่าความสามารถในการยืดประมาณ 600% เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ 20 phr กับยาง NR-g-PAAEM20 ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ พบว่า ยาง NR-g-PAAEM20 มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าความสามารถในการยืดจนขาดสูงกว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ 20 phr โดยพฤติกรรมของกราฟที่พล็อตระหว่างแรงกับระยะยืดไม่แตกต่างกันมากนักโดยเฉพาะในช่วงระยะยืดที่ต่ำกว่า 500% นอกจากนี้จะเห็นว่ายาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ จะมีค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 300% (300% modulus) สูง

กว่าสูตรยางที่ไม่มีผสมเขม่าดำ อย่างมีนัยสำคัญ ดังผลแสดงในตารางที่ 4.7 การผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ซึ่งเป็นของแข็งที่มีลักษณะเป็นอนุภาค (Particulate filler) เข้าไปในสูตรยางทั่วไปมีผลทำให้ยางวัลคาไนซ์มีความอดุลัสเพิ่มขึ้นและความสามารถในการยืดลดลงทั้งนี้เนื่องจากเฟสยางที่ให้สมบัติความยืดหยุ่นในสูตรมีสัดส่วนลดลง

นอกจากนี้ยังพบว่า การผสมเขม่าดำ ในปริมาณที่เหมาะสมในสูตรยาง สำหรับการทดลองนี้คือ ที่ 20 phr มีผลทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงของยาง NR-g-PAAEM20 ค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากการเสริมแรงของเขม่าดำ ในเมทริกซ์ยาง NR-g-PAAEM20 โดยกลไกการเสริมแรงของเขม่าดำ เชื่อว่าเป็นผลจากการดูดซับ (Adsorption) ของสายโซ่พอลิเมอร์บนผิวของเขม่าดำ เกิดเป็นยางบาวด์ (Bound rubber) ที่ไม่สามารถสกัดออกมาได้โดยใช้สารละลายที่ละลายยางอย่างไรก็ตามการผสมเขม่าดำ เข้าไปในสูตรยางในปริมาณที่มากกว่า 20 phr พบว่ามีผลทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) และความสามารถในการยืดจนขาด (Elongation at break) ของยางวัลคาไนซ์ลดลง ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลจากการเกิดการยึดเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerate) ของเขม่าดำ และเกิดเป็นจุดอ่อนแอภายในวัสดุ ส่งผลให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติด้อยกว่าที่ควรจะเป็น (Fukahori, 2008)

ตารางที่ 4.7 ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของยาง NR-g-PAAEM ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ปริมาณต่างๆ

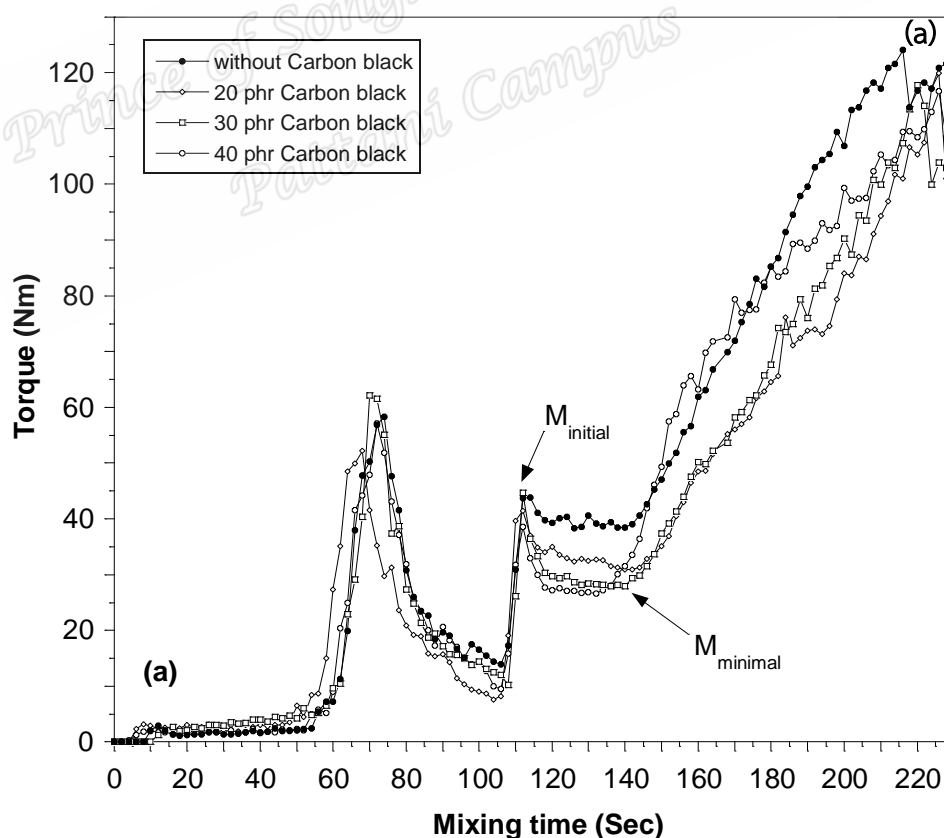
Tensile properties	Carbon black loading (phr)				
	NR CB 20	0	20	30	40
Tensile strength (MPa)	9.96 ± 0.5	13.90 ± 1.0	22.13 ± 0.7	14.79 ± 0.7	11.43 ± 0.3
Elongation at break (%)	586 ± 16	692 ± 20	589 ± 15	490 ± 25	511 ± 18
Modulus 300%	1.40 ± 0.2	1.41 ± 0.1	3.72 ± 0.5	4.65 ± 0.7	3.40 ± 0.4

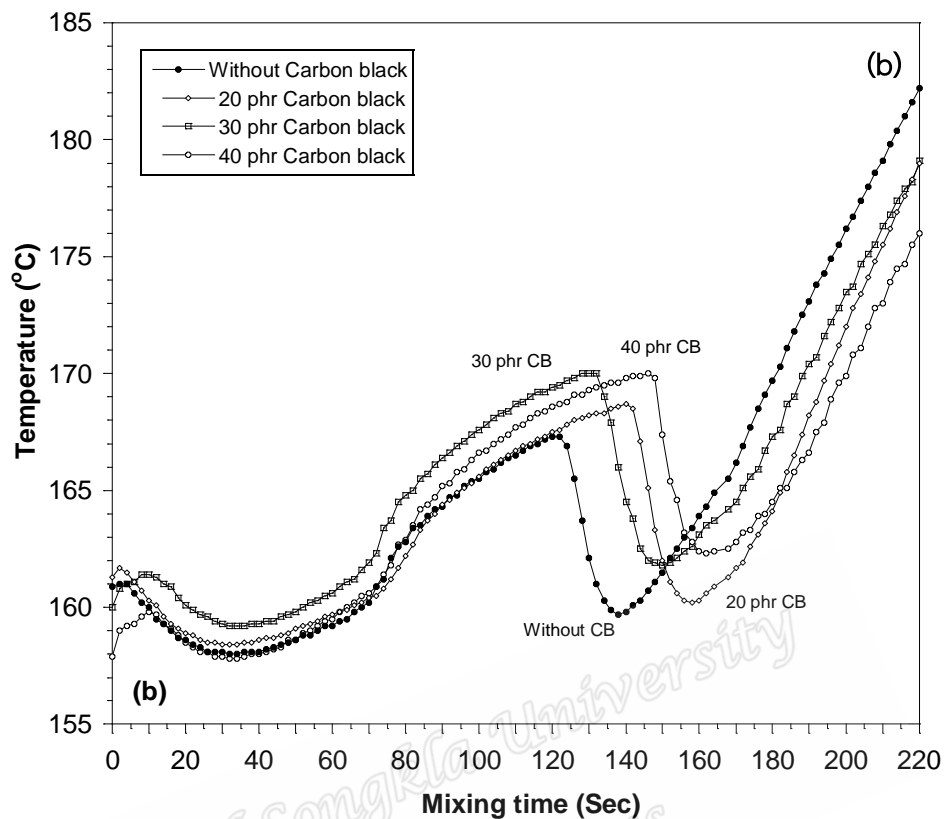
4.3 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12

เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic vulcanizates, TPVs) จากการเบลนดระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12 ที่อัตราส่วนการเบลนดอย่างต่อเนื่องต่อพลาสติกเท่ากับ 60/40 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก โดยใช้ยาง NR-g-PAAEM20 เนื่องจากมีค่า%การกราฟต์ติดที่สูงที่สุดในเครื่องผสมบราเบนเดอร์ อาศัยกระบวนการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกซ์ (Dynamic vulcanization, DV) โดยใช้ฟีนอลิก HRJ-10518 เป็นสารวัลคาไนซ์ ได้ผลการทดลองดังนี้

4.3.1 แรงเฉือนและอุณหภูมิในขณะผสม (Mixing torque and mixing temperature)

หลังจากบดผสมยาง NR-g-PAAEM20 กับสารวัลคาไนซ์ สารป้องกันการเสื่อ และสารตัวเติม เขม่าดำ ที่อุณหภูมิ 40°C โดยทำการแปรปริมาณสารตัวเติม เขม่าดำที่ปริมาณ 20 30 และ 40 phr ตามรายละเอียดในหัวข้อที่ 4.2 จากนั้นนำยางคอมพาวนด์ที่ได้มาเบลนดร่วมกับ PA-12 ในเครื่องผสมบราเบนเดอร์ ที่อุณหภูมิ 160°C และความเร็วโรเตอร์ 60 rpm จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการผสม ดังแสดงในรูป 4.10





รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ค่าทอร์ก และ (b) อุณหภูมิในห้องผสมกับเวลาการผสมของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ NR-g-PAAEM/PA-12 อัตราส่วน 60/40 ที่ เขม่าดำปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 4.10a จะเห็นว่าในช่วงแรกของการผสม (นาทีที่ 0-100s) ทุกสูตรแสดงพฤติกรรมคล้ายๆกัน หลังจาก PA-12 ถูกเติมลงไปในห้องผสม (Mixing chamber) กล่าวคือ ค่าทอร์กค่อยๆ ลดลงเมื่อ PA-12 เกิดการหลอมหลอม จากนั้นค่าทอร์กจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหลังจากเติมยางคอมพาวนด์ที่มีความหนืดสูงลงในห้องผสม ซึ่งเป็นผลจากการต้านการหมุนหรือการบิดโรเตอร์ของยางคอมพาวนด์ อย่างไรก็ตามเมื่อยางคอมพาวนด์ได้รับแรงเฉือนที่อุณหภูมิสูงระหว่างการผสม สายโซ่โมเลกุลยางจะถูกตัดขาดส่งผลให้ค่าทอร์กของการผสมมีค่าลดลง และเมื่อเปรียบเทียบผลต่างระหว่างค่าทอร์กสูงสุด ($M_{initial}$) และค่าทอร์กต่ำสุด ($M_{minimal}$) หลังจากเติมยางคอมพาวนด์เข้าไปในห้องผสม (ดูรูปที่ 4.10) โดยผลต่างระหว่างค่า $M_{initial}$ และ $M_{minimal}$ สามารถบ่งบอกถึงระดับการตัดขาดของสายโมเลกุล พอลิเมอร์ (Polymer breakdown) ในระหว่างการบดผสม

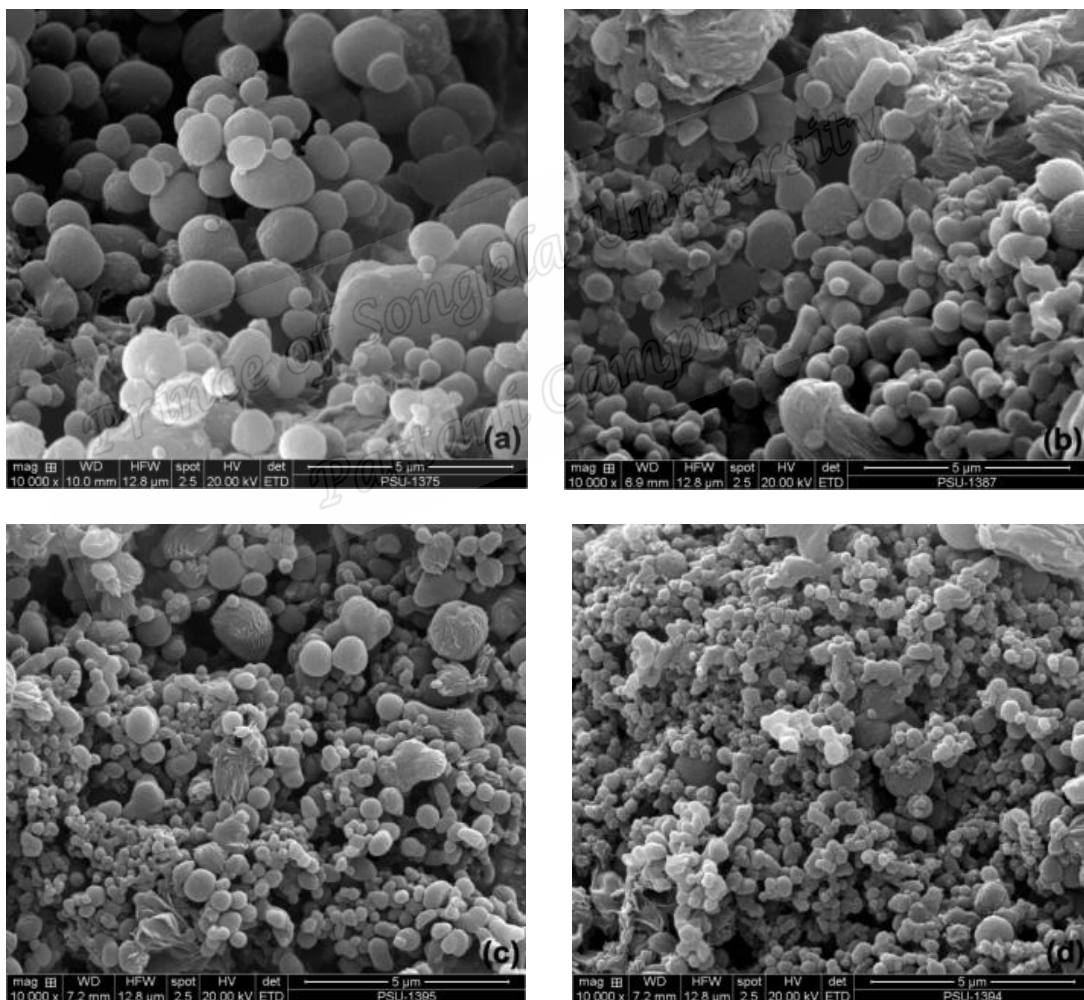
ผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่าเบลนด์ที่ผสม 40 phr สารตัวเติมเขม่าดำ มีค่าผลต่างระหว่าง $M_{initial}$ และ $M_{minimal}$ (16.560 Nm) มากที่สุด รองลงมาเป็นเบลนด์ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 30 phr (15.905 Nm) และ 20 phr (12.045 Nm) ตามลำดับ สำหรับเบลนด์ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำพบว่ามีค่าผลต่างระหว่าง $M_{initial}$ และ $M_{minimal}$ แค่ 5.380 Nm ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่าดังกล่าว

ของเบลนด์ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ อย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลเนื่องจากความหนืดขณะหลอม (Melt viscosity) ของเบลนด์ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ มีค่ามากกว่าค่าดังกล่าวของเบลนด์ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ดังนั้นแรงเฉือนที่เกิดขึ้นระหว่างการบดผสมจึงมีค่ามากกว่า ซึ่งจะเห็นได้ว่า อุณหภูมิในห้องผสมของเบลนด์ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำมีค่ามากกว่าอุณหภูมิดังกล่าวที่เกิดจากการผสมเบลนด์ไม่ผสมสารตัวเติม (รูป 4.10b) และผลที่ตามมาคือ โมเลกุลยางถูกตัดขาดมากกว่า ด้วยเหตุนี้ระดับของผสม (Degree of mixing) ระหว่างเฟสของ NR-g-PAAEM กับ PA-12 เชื่อว่าเกิดได้ดีกว่าสำหรับเบลนด์ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ

นอกจากนี้เมื่อบดผสม NR-g-PAAEM กับ PA-12 ต่อไปเฟสยางจะเกิดการวัลคาไนซ์ในขณะผสมและมีความหนืดสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าทอร์กของการผสมสูงขึ้น เนื่องด้วยการวัลคาไนซ์ของเฟสยางเกิดขึ้นในขณะบดผสม กระบวนการวัลคาไนซ์แบบนี้จึงเรียกว่า การวัลคาไนซ์แบบไดนามิกซ์ (DV) และเบลนด์ที่เตรียมได้จากการกระบวนการนี้ จึงถูกเรียกว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPVs) การที่สายโซ่โมเลกุลยางเกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างกระบวนการผสม ส่งผลให้เฟสของยางมีความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและขาดออกเป็นอนุภาคเล็กๆ ภายใต้อิทธิพลของแรงเฉือน ด้วยเหตุนี้ TPVs จึงมีลักษณะสัณฐานวิทยาแบบกระจาย (Dispersed phase morphology) กล่าวคือ จะมีอนุภาคยางวัลคาไนซ์ขนาดเล็กกระจายอยู่ในเฟสต่อเนื่องของเทอร์โมพลาสติก โดยอิทธิพลของปริมาณเขม่าดำ ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM/PA-12 TPV จะมีการรายงานในหัวข้อถัดไป

4.3.2 สัณฐานวิทยา (Morphological properties)

ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) โดยขึ้นตัวอย่างจะถูกเปิดผิวใหม่ด้วยการแช่ในไนโตรเจนเหลวและหักชิ้นตัวอย่างในขณะที่แข็งตัว จากนั้นขึ้นตัวอย่างจะถูกนำไปสกัดเอาเฟส PA-12 ออกโดยใช้ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) ที่อุณหภูมิประมาณ 100°C เป็นเวลา 25 นาที และนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50°C ก่อนนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาโดยผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.11



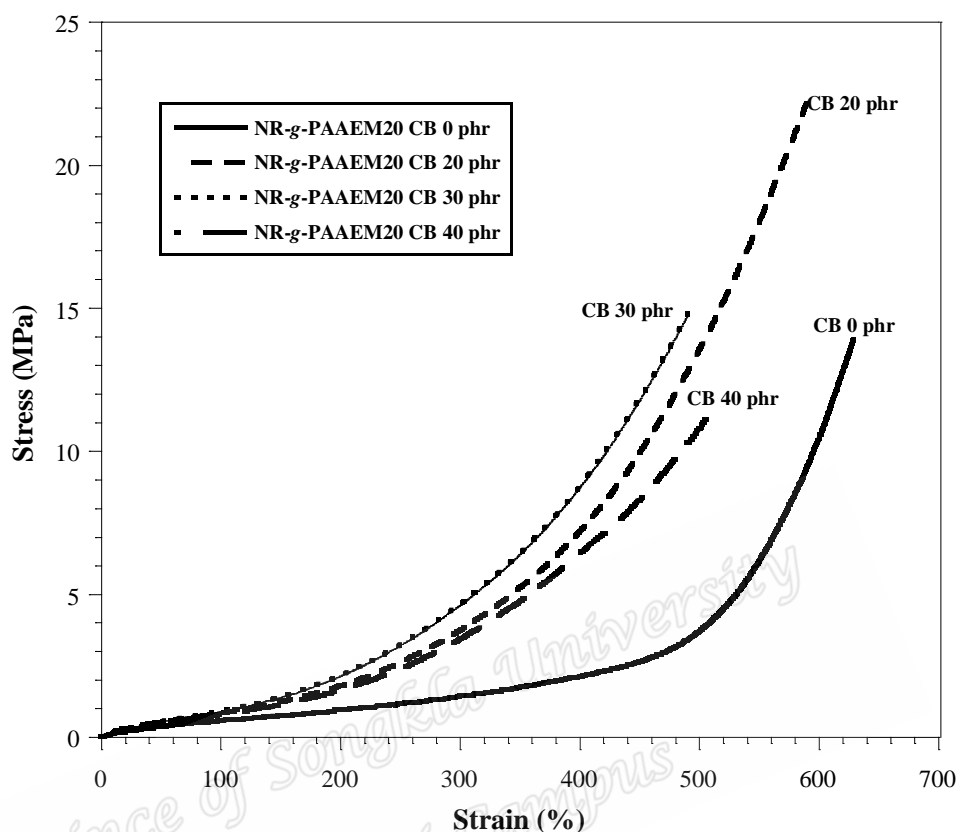
รูปที่ 4.11 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 โดยน้ำหนักและผสมสารตัวเติม เขม่าดำ ที่ระดับ (a) 0, (b) 20, (c) 30 และ (d) 40 phr

จากรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ทั้งที่เติมและไม่เติมสารตัวเติม เขม่าดำ แสดงสัญญาณวิทยาแบบเฟสกระจาย โดยมีเฟสของยาง NR-g-PAAEM20 วัลคาไนซ์กระจายตัวอยู่ใน PA-12 ซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง ด้วยเหตุนี้ TPV ที่เตรียมได้จึงสามารถแปรรูปได้เหมือนเทอร์โมพลาสติกภายใต้แรงเฉือน ณ อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิหลอมของ PA-12

นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคยางวัลคาไนซ์ที่กระจายตัวอยู่ใน PA-12 สำหรับ TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำมีขนาดเล็กกว่าขนาดดังกล่าวที่พบใน TPV ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำโดยอนุภาคยางวัลคาไนซ์ใน TPV ที่เติมสารตัวเติมเขม่าดำมีขนาดอยู่ในช่วง 0.2 - 0.8 μm สำหรับ TPV ที่ไม่เติมสารตัวเติมเขม่าดำ พบว่ามีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.5 - 2 μm ทั้งนี้เชื่อว่าผลการทดลองที่ได้มีความเกี่ยวข้องกับการเพิ่มขึ้นของความหนืดหลอมขณะบดผสมพอลิเมอร์เบลนด์เมื่อมีสารตัวเติมเขม่าดำ

4.3.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

นำเบลนด์ของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับ 0, 20, 30 และ 40 phr มาขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดแบบหล่อเย็นที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้เวลาในการ Pre-heating 10 นาทีและเวลาการหล่อเย็น 10 นาที ก่อนนำขึ้นทดสอบออกจากเบ้า และนำ TPV ที่ได้ไปตัดเป็นชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์เพื่อทดสอบสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง โดยผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) ของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสม สารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับ 0, 20, 30 และ 40 phr

ผลการทดลองในรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าการผสมสารตัวเติมเขม่าดำ สามารถปรับรูปร่างสมบัติค่าความต้านทานต่อแรงดึงของ TPV ได้ โดยจะพบว่าที่ทุกระดับของการเติมสารตัวเติมเขม่าดำ (20, 30 และ 40 phr) TPV มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าค่าดังกล่าวของ TPV ที่ไม่ผสมสารตัวเติม เขม่าดำโดยผลที่ได้พบว่า สอดคล้องกับลักษณะสัญญาณวิทยาของ TPV กล่าวคือ

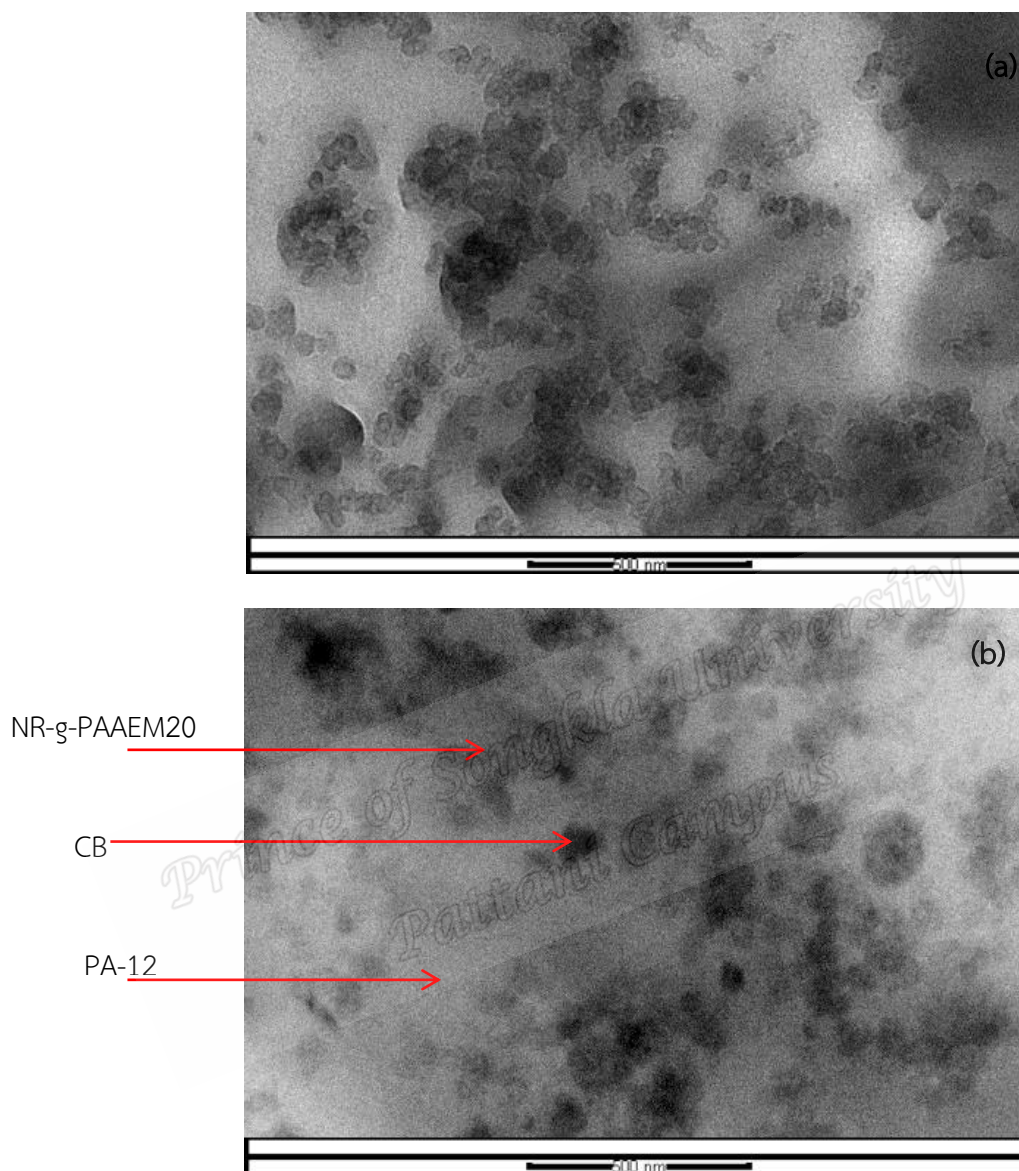
อนุภาควัสดุคาร์บอนที่พบใน NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ผสมสารตัวเติม เขม่าดำมีขนาดเล็กกว่าอนุภาควัสดุคาร์บอนที่กระจายอยู่ในเฟสของ PA-12 ของ TPV ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ เป็นที่ยอมรับกันทั่วไปว่าขนาดของอนุภาควัสดุคาร์บอนที่กระจายตัวอยู่ในเฟสต่อเนื่องของเทอร์โมพลาสติกเป็นปัจจัยที่สำคัญปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อ สมบัติเชิงกลของ TPV ดังที่อธิบายไว้โดย Coran *et al.* กล่าวคือ เมื่ออนุภาควัสดุคาร์บอนมีขนาดเล็ก อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (The surface area to volume ratio) ของอนุภาควัสดุคาร์บอนจะเพิ่มขึ้น การที่อนุภาควัสดุคาร์บอนมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เป็นการเพิ่มโอกาสที่อนุภาควัสดุคาร์บอนจะเกิดอันตรกิริยากับเฟสของเทอร์โมพลาสติกซึ่งเป็นเฟส

ต่อเนื่อง นอกจากนี้การเติมสารตัวเติมเขม่าดำในปริมาณที่เหมาะสม คือ ที่ระดับ 20 phr พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติความสามารถในการยืดจนขาด (Elongation at break) ดังผลแสดงในตารางที่ 4.8 อีกทั้งพบว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 30 phr มีค่าความต้านทานต่อแรงดึง (22.4 MPa) และความสามารถในการยืดจนขาด (260.7%) สูงที่สุด

ตารางที่ 4.8 ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของ TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NR-g-PAAEM20/PA-12 60/40 ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำอัตราส่วนต่างๆ

Tensile properties	Carbon black loading (phr)			
	0	20	30	40
Tensile strength (MPa)	13.4 ± 1.2	19.8 ± 0.8	22.4 ± 1.3	16.1 ± 1.6
Elongation at break (%)	242.6 ± 14	236.3 ± 17	260.7 ± 20	153.7 ± 13
Tension set (%)	21.1	29.0	30.3	31.3
Hardness (Shore A)	89.8 ± 0.5	90.3 ± 0.4	91.4 ± 0.7	92.1 ± 0.5

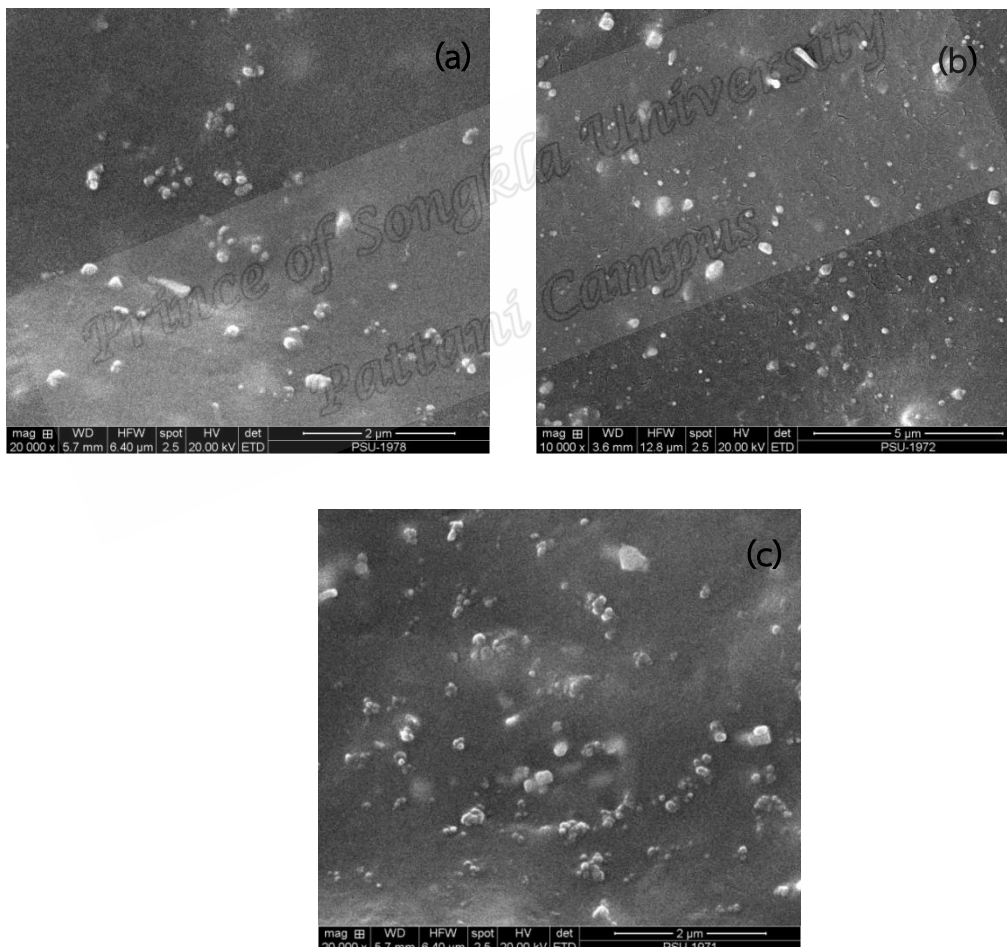
อันตรกิริยา (Interactions) ระหว่างสารตัวเติมเขม่าดำและพอลิเมอร์เบลนด์เป็นปัจจัยที่ผลโดยตรงต่อความสามารถในการเสริมแรง (Reinforcement) ของ เขม่าดำโดยอันตรกิริยาระหว่างเขม่าดำและพอลิเมอร์เบลนด์อาจเกิดได้ทั้งในลักษณะการยึดเกาะทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ chemisorption) ส่งผลให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการยึดเกาะบนพื้นผิวหรือภายในช่องว่างของโครงสร้างเขม่าดำการกระจายตัวของเขม่าดำในพอลิเมอร์เบลนด์ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ระดับความไม่อิ่มตัว (Degree of unsaturation) สภาพขั้ว (Polarity) ความหนืด (Viscosity) รวมทั้งลำดับและเทคนิคการผสมเขม่าดำ สำหรับในกรณีของการเบลนด์พอลิเมอร์ 2 ชนิด ที่มีความแตกต่างของระดับความไม่อิ่มตัวสารตัวเติมเขม่าดำ มีแนวโน้มที่จะกระจายตัวอยู่ในเฟสของยางที่มีระดับความไม่อิ่มตัวสูง อีกทั้งในการทดลองนี้ได้บดผสม NR-g-PAAEM20 กับเขม่าดำ ก่อนที่จะนำยางคอมพาวนด์ที่ได้ไปเบลนด์กับ PA-12 ด้วยเหตุนี้ สารตัวเติมเขม่าดำ ส่วนใหญ่เชื่อว่ากระจายตัวอยู่ในเฟสของ NR-g-PAAEM20 และจากการศึกษาการกระจายตัวของเขม่าดำ อาศัยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) ได้ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 TEM ไมโครกราฟแสดงลักษณะการกระจายตัวของสารตัวเติมเขม่าดำ ใน NR-g-PAAEM20/TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับ (a) 30 และ (b) 40 phr (กำลังขยาย 20000 เท่า)

เนื่องด้วยเฟสของ NR-g-PAAEM20 ถูกย้อมด้วย OsO_4 ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM เพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟสยางและ PA-12 ดังนั้นเฟสของ NR-g-PAAEM20 จึงปรากฏเป็นพื้นที่มีสีเข้มกว่าเฟสของ PA-12 ใน TEM ไมโครกราฟ และจากรูปที่ 4.13 จะเห็นว่า TEM

ไมโครกราฟปรากฏพื้นที่ที่มีความเข้มต่างกัน 3 ระดับ กล่าวคือ บริเวณย้อมไม่ติดด้วย OsO_4 และปรากฏเป็นสีสว่าง (Bright area) แสดงถึงเฟส PA-12 สำหรับบริเวณที่มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนสีเทา แสดงถึงเฟส NR-g-PAAEM20 และบริเวณที่มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนสีดำ คือ บริเวณที่มีสารตัวเติมเขม่าดำกระจายตัวอยู่ โดยผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารตัวเติมเขม่าดำส่วนใหญ่กระจายตัวอยู่ในเฟสของ NR-g-PAAEM20 ด้วยเหตุนี้จึงอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/TPV เมื่อผสมสารตัวเติมเขม่าดำ การเสริมแรงของ TPV มาจากเฟสพลาสติกเป็นหลัก การเติมสารตัวเติมเขม่าดำซึ่งอยู่ในเฟส NR ไม่น่าจะส่งผลดีแต่ทำให้สัณฐานวิทยาดีขึ้น สาเหตุที่ TPV 30 กับ 40 มีขนาดอนุภาคไม่ต่างกัน แต่ที่ 40 phr โมเลกุลยางถูกตัดขาดมากทำให้ TPV เขม่าดำ 30 phr ชัดเจนกว่า

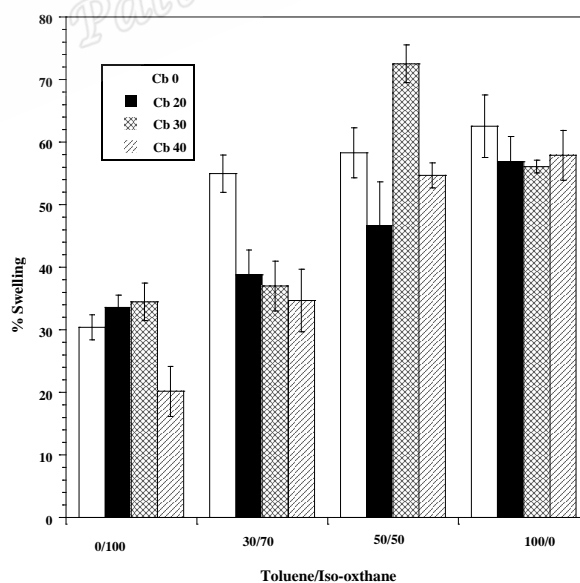


รูปที่ 4.14 ลักษณะการกระจายตัวของสารตัวเติมเขม่าดำ ใน NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับ (a) 20, (b) 30 และ (c) 40 phr

สำหรับในกรณีที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ในปริมาณมากเกินไปพบว่ามีผลทำให้สมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ลดลง โดยจะเห็นว่า TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 40 phr มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดต่ำกว่าค่าดังกล่าวของ TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 20 และ 30 phr (ดูตารางที่ 4.8) ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารตัวเติมเขม่าดำเป็นการเพิ่มโอกาสให้อนุภาคของเขม่าดำเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ (Agglomerate) ซึ่งส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างเขม่าดำและยางเกิดได้ลดลง จากรูปที่ 4.14 จะเห็นว่าสารตัวเติมเขม่าดำเกิดการแตกตัวและกระจายของเขม่าดำ ใน NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการผสม โดยการเกาะกลุ่มเป็นก้อนของเขม่าดำ จะเห็นได้ชัดสำหรับในกรณีของ TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 40 phr

4.3.4 การบวมพองในตัวทำละลาย (Swelling)

ทดสอบการบวมพองในตัวทำละลายของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 ทั้งในกรณีที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ อาศัยการวัดการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักขึ้นตัวอย่างหลังแช่ในสารละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีนที่อัตราส่วน 0/100, 30/70, 50/50, 70/30 และ 100/0 โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.15



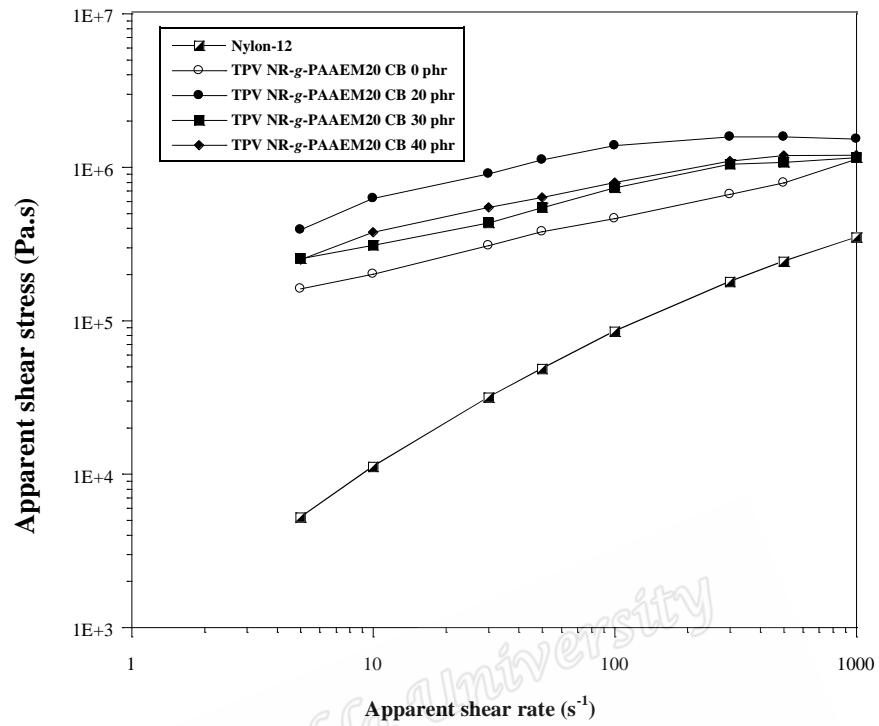
รูปที่ 4.15 ระดับการบวมพองของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับต่างๆ ในตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนและโทลูอีน เป็นเวลา 7 วัน

รูปที่ 4.15 แสดงระดับการบวมพองของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ หลังแช่ไว้ในตัวทำละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีนที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นเวลา 3 วัน จากผลการทดลองจะเห็นว่า TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ มีระดับการบวมพองน้อยกว่า TPV ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ จากการทดสอบการบวมพองของ PA-12 พบว่า PA 12 มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักหลังแช่ในตัวทำละลายผสมที่ทุกอัตราส่วนน้อยมาก กล่าวคือ น้อยกว่า 1% ดังนั้นเฟสหลักที่เกิดการบวมพองในพอลิเมอร์เบลนด์ คือ เฟสของยาง NR-g-PAAEM ด้วยเหตุนี้ผลการทดลองที่ได้เชื่อว่าเป็นผลเนื่องจากเฟสของ NR-g-PAAEM20 ใน TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ สามารถเกิดอันตรกิริยาได้กับสารตัวเติมเขม่าดำ เกิดเป็นยางบาวด์ (Bound rubber) โดยส่วนของยางดังกล่าวที่ติดกับอนุภาคของเขม่าดำ ไม่สามารถสกัดหรือละลายออกมาได้โดยใช้สารละลาย และส่งผลทำให้เฟสของยางเกิดการบวมพองลดลง การที่ยางเป็นอนุภาคกระจายในเฟสของ PA-12 ส่งผลให้ตัวทำละลายสัมผัสกับเฟสของยางได้น้อยลงเพราะเฟสของ PA-12 เป็นเฟสต่อเนื่องและสัมผัสกับตัวทำละลายโดยตรง

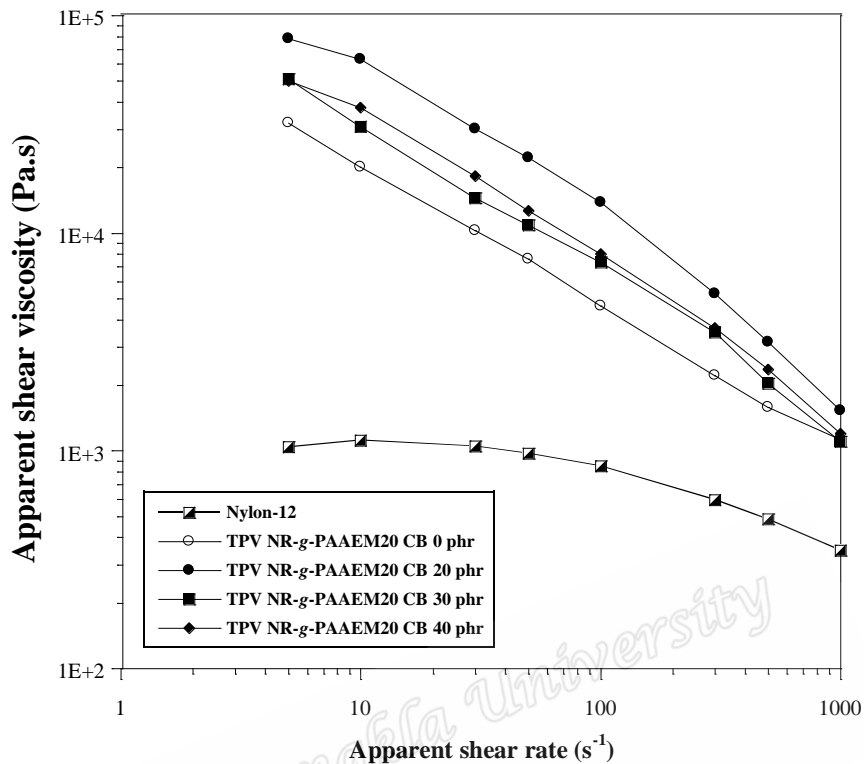
นอกจากนี้ยังพบว่า TPV ทั้งที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ เกิดการบวมพองน้อยที่สุดในไอโซออกเทนและเกิดการบวมพองมากที่สุดในโทลูอีน โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นว่ายาง NR-g-PAAEM มีค่าพารามิเตอร์การละลาย (Solubility parameter) ใกล้เคียงกับค่าดังกล่าวของโทลูอีนซึ่งมีค่าเท่ากับ $8.97 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ สำหรับค่าพารามิเตอร์การละลายของไอโซออกเทนมีค่าเท่ากับ $6.90 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$

4.3.5 สมบัติการไหล (Rheology properties)

ทดสอบสมบัติการไหลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมสารตัวเติมเขม่าดำ โดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารีที่อุณหภูมิ 200°C โดยใช้อัตราเฉือนในช่วง $5\text{-}1200 \text{ s}^{-1}$ ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดแบบเฉือนปรากฏ (Apparent shear viscosity) และความเค้นเฉือนปรากฏ (Apparent shear stress) ต่ออัตราเฉือนปรากฏ (Apparent shear rate) แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนปรากฏกับอัตราเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ไม่ผสมและผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ปริมาณ 20, 30 และ 40 phr



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนปรากฏกับอัตราเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ไม่ผสมและผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ปริมาณ 20, 30 และ 40 phr

จากรูปที่ 4.16 และ 4.17 จะเห็นว่าความเค้นเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ทั้งที่ไม่ผสมและผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ปริมาณต่างๆ มีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราเฉือน ในขณะที่ความหนืดเฉือนปรากฏมีค่าลดลงเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น กล่าวคือ TPV ทุกสูตรแสดงพฤติกรรมแบบเชียร์ทินนิง (Shear-thinning behavior) ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการคลายตัว (Disentanglement) ภายใต้แรงเฉือน โดยระดับของการคลายตัวของสายโซ่พอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับอัตราเฉือน นอกจากนี้ยังพบว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV มีความหนืดสูงกว่า PA-12 อย่างมีนัยสำคัญที่ทุกอัตราเฉือน โดยผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่าการมีอนุภาคของยางวัลคาไนซ์กระจายในเมทริกซ์ของ PA-12 ส่งผลให้ PA-12 มีความหนืดขณะหลอมเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามผลต่างของความหนืดระหว่าง PA-12 และ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV จะมีค่าลดลงเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงอาจ

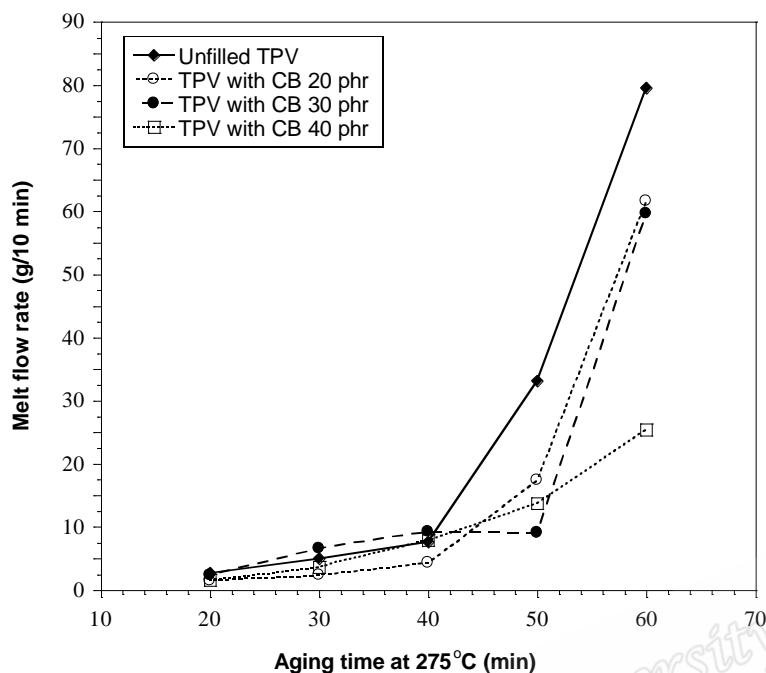
กล่าวได้ว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV มีสมบัติการไหลใกล้เคียงกับ PA-12 เมื่อทำการแปรรูปภาวะอัตราเร็วสูงๆ

เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนืดเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ พบว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ มีความหนืดเฉือนสูง TPV ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ อีกทั้งพบว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมเขม่าดำ 20 phr มีค่าความหนืดเฉือนสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราเฉือนเดียวกัน ทั้งนี้เชื่อว่าการกระจายของอนุภาคยางวัลคาไนซีใน TPV ดังกล่าวเกิดได้สมำเสมอมากกว่าใน TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 30 และ 40 phr เนื่องด้วยอนุภาคยางวัลคาไนซีเหล่านี้เชื่อว่าสามารถเกิดอันตรกิริยาได้กับ PA-12 ดังนั้นจึงส่งผล PA-12 มีความสามารถในการต้านทานการไหลเพิ่มขึ้น

4.4 ความเสถียรต่อความร้อน (Thermal stability) ด้วยการทดสอบอัตราการไหลของพอลิเมอร์

Melt Flow Index

ทดสอบสมบัติด้านความเสถียรต่อความร้อนของ NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับต่างๆ โดยการติดตามการเปลี่ยนแปลงของค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index, MFI) ค่า MFI จะบ่งบอกถึงความสามารถในการไหลของ TPV ขณะหลอม ณ อุณหภูมิหนึ่งเมื่อทำการกดโดยใช้น้ำหนักคงที่ ในการทดสอบความเสถียรต่อความร้อนของ TPV ที่อุณหภูมิ 275°C โดยใช้ น้ำหนักกด 5 kg และแปรระยะเวลาที่ปล่อยให้ TPV อยู่ในกระบอกลอมของเครื่องทดสอบในช่วง 20 ถึง 60 นาที ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.18 ค่าดัชนีการไหลของ NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับต่างๆ เมื่อแปรระยะเวลาการบ่มตัวอย่างในกระบอกลอมที่อุณหภูมิ 275°C

จากรูปที่ 4.18 จะเห็นว่า ค่า MFI ของ NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับ 20 และ 30 phr มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดหลังจากการแช่ในกระบอกลอมที่อุณหภูมิ 275°C เป็นเวลา 50 นาที เป็นที่ทราบกันดีว่าค่า MFI จะแปรผกผันกับความหนืดขณะหลอมของ TPV ในขณะที่ความหนืดขณะหลอมของ TPV จะแปรผันตรงกับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เบลนด์

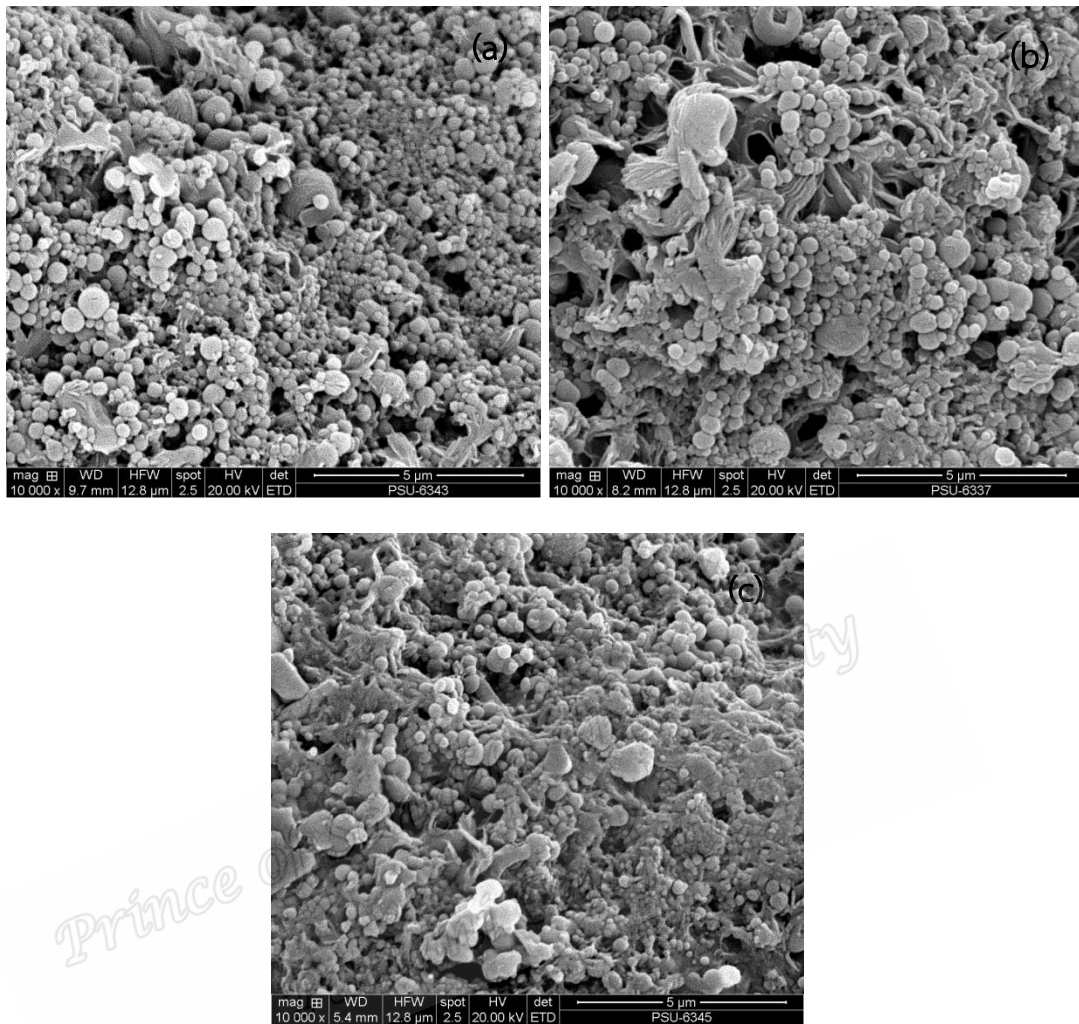
ด้วยเหตุนี้การเพิ่มขึ้นของค่า MFI แสดงให้เห็นว่าความหนืดขณะหลอมของพอลิเมอร์เบลนด์ ลดลง ซึ่งเป็นผลจากการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลเนื่องจากการเสื่อมสลายด้วยความร้อน โดยระยะเวลาการบ่มด้วยความร้อนที่ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีค่า MFI เพิ่มขึ้นชัดเจน ชี้ให้เห็นถึงจุดที่พอลิเมอร์เริ่มเกิดการเสื่อมสลายด้วยความร้อน นอกจากนี้ยังพบว่า NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ มีค่า MFI มากกว่า TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลเนื่องจาก TPV ที่เติมเขม่าดำมีความหนืดขณะหลอมมากกว่า ดังจะเห็นได้ว่า TPV ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ระดับ 40 phr มีค่า MFI น้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาการบ่มด้วยความร้อนเดียวกัน

4.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียม NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Twin-Screw extruder)

เตรียมยางคอมพาวนด์ของ NR-g-PAAEM ผสมสารวัลคาไนซ์ สารป้องกันการเสื่อมและสารตัวเติมเขม่าดำ 20 phr ด้วยเครื่องผสมแบบปิด นำยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ มารีดเป็นแผ่นกว้างประมาณ 2 cm และหนาประมาณ 0.5 cm ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้งก่อนนำไปผสมกับ PA-12 ในเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ และใช้สภาวะในการผสมดังรายละเอียดในหัวข้อที่ 4.3 หลังจากนั้น นำ TPV ที่เตรียมได้มาขึ้นรูปขึ้นทดสอบและทดสอบสมบัติเชิงกลได้ผลการทดลองดังนี้

4.5.1 สัณฐานวิทยา (Morphological properties)

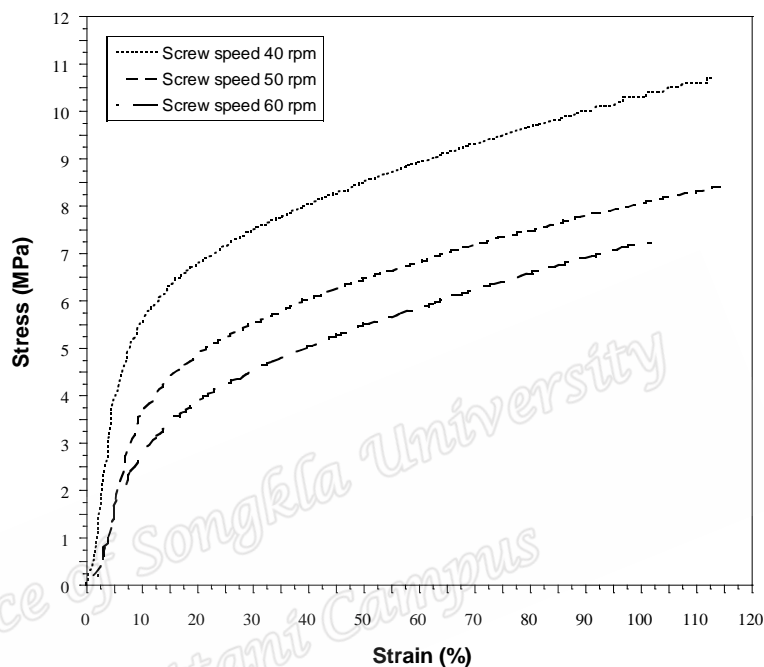
ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ โดยทำการแปรความเร็วรอบของสกรูที่ 40, 50 และ 60 rpm และได้ผลแสดงในรูปที่ 4.19 จากผลการทดลองจะเห็นว่า TPV ที่เตรียมได้ที่ทุกความเร็วรอบของสกรู แสดงสัณฐานวิทยาแบบกระจาย โดยผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเกิดไดนามิกสวัลคาไนเซชันของเฟสยางในขณะบดผสมกับ PA-12 ภายใต้แรงเฉือน ส่งผลให้เฟสยางวัลคาไนซ์ที่มีความหนืดสูงแตกออกเป็นอนุภาคเล็กและกระจายตัวในเมทริกซ์ของ PA-12 โดยอนุภาคของยาง NR-g-PAAEM20 ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบฟิสิกส์สามารถเห็นได้ชัดเจนหลังจากสกัดเฟสของ PA-12 ออกโดยใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) อีกทั้งยังพบว่าขนาดอนุภาคของยางวัลคาไนซ์ใน TPV ที่เตรียมโดยใช้ความเร็วรอบสกรูต่างๆ มีขนาดใกล้เคียงกัน (อยู่ในช่วงประมาณ 0.171 - 0.684, 0.174 - 0.921 และ 0.091 - 0.769 μm ที่ความเร็วรอบของสกรู 40, 50 และ 60 rpm ตามลำดับ)



รูปที่ 4.19 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 ที่เตรียมโดยใช้เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่และแปรความเร็วรอบของสกรูที่ (a) 40, (b) 50 และ (c) 60 rpm (กำลังขยาย 10000x)

4.5.2 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

นำเบลนด์ของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ โดยทำการแปรความเร็วรอบของสกรูที่ 40, 50 และ 60 rpm มาขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดเข้าแบบหล่อเย็นที่อุณหภูมิ 190°C และทดสอบสมบัติเชิงกล โดยผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง Stress และ Strain ของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 และผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 20 phr ที่เตรียมโดยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ที่ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับต่างๆ

จากรูป 4.20 จะเห็นได้ว่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบของสกรูในขณะผสม ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความเร็วรอบของสกรูมีผลให้ระยะเวลาที่พอลิเมอร์เบลนด์อยู่ภายในเครื่องอัดรีด (Residence time) ลดลง โดยพบว่าเมื่อใช้ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับ 40, 50, และ 60 rpm พอลิเมอร์เบลนด์มีระยะเวลาการผสมภายในเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่เป็นเวลา 5.16, 4.47, และ 3.95 นาที ตามลำดับ (ดูตารางที่ 4.9)

ด้วยเหตุนี้การใช้ความเร็วรอบของสกรูในการบดผสมที่ไม่เหมาะสมอาจส่งผลให้ประสิทธิภาพในการผสมลดลง ซึ่งส่งผลให้ TPV ที่เตรียมได้มีสมบัติด้อยกว่าที่ควรจะเป็น สำหรับการทดลองนี้

พบว่าการใช้ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับ 40 rpm ในการบดผสม NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 และผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 20 phr เป็นสถานะที่เหมาะสม แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า TPV ที่เตรียมโดยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่มีสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดต่ำกว่า TPV ในสูตรเดียวกันที่เตรียมโดยใช้เครื่องผสมแบบปิด ซึ่งน่าจะเป็นผลจากความแตกต่างของประสิทธิภาพการผสม หรือ เฟสยางของ TPV ที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่บางส่วนเกิดการเชื่อมสภาพขณะผสม เนื่องจากถูกบดผสมภายใต้แรงเฉือนและอุณหภูมิสูง

ตารางที่ 4.9 สมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 60/40 และผสมสารตัวเติมเขม่าดำ 20 phr ที่เตรียมโดยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ที่ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับต่างๆ

Properties	Screw Speed (rpm)		
	40	50	60
Tensile strength (MPa)	10.67 ± 0.99	8.396 ± 0.37	7.22 ± 0.44
Elongation at break (%)	112.15 ± 22.34	113.23 ± 11.56	99.48 ± 10.35
Hardness	93.4 ± 0.65	91.1 ± 1.14	86.6 ± 5.68
Residence time (min)	5.16	4.47	3.95

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตะซิโตนอกซีเอทิลเมทาคริเลท

5.1.1 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและอะซิโตะซิโตนอกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PAAEM)

จากการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ NR-g-PAAEM โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยทำการแปรอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ NR/AAEM ที่ 90/10, 80/20 และ 70/30 และใช้เบนโซซิลเปอร์ออกไซด์ (BPO) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิ 65°C เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง ผลการทดลองวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹H-NMR และลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM ยืนยันถึงการกราฟต์ของ PAAEM บนโมเลกุลยาง NR โดยพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนระหว่าง NR/AAEM เท่ากับ 80/20 กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ NR-g-PAAEM20 มี %grafting efficiency มีค่าสูงสุด คือ 76%

5.2 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20

จากการศึกษาพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมและไม่ผสมเขม่าดำ เมื่อใช้ฟีนอลิกเรซิน HRJ 10518 ร่วมกับ สแตนนัสคลอไรด์ (SnCl₂) เป็นสารวัลคาไนซ์ พบว่าทั้งยาง NR-g-PAAEM20 ทั้งที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ แสดงพฤติกรรมการวัลคาไนซ์แบบพลาโต อีกทั้งพบว่ายาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสม CB ที่ทุกระดับ มีค่า ΔM มากกว่าสูตรยางที่ไม่ผสมเขม่าดำ อย่างไรก็ตามผลของปริมาณ CB ต่อค่า ΔM พบว่าไม่มีแนวโน้มที่แน่นอน โดยพบว่า NR-g-PAAEM20 ที่ผสมเขม่าดำ 30 phr มีค่า ΔM สูงที่สุด

5.2.1 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)

จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณเขม่าดำ ต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของยาง NR-g-PAAEM20 เมื่อใช้ฟีนอลิก HRJ-10518 เป็นสารวัลคาไนซ์ พบว่ายาง NR-g-PAAEM20 ที่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ ที่ทุกระดับจะมีค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 300% สูงกว่าสูตรยางที่ไม่มีผสมเขม่าดำ

นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมเขม่าดำ ในปริมาณที่เหมาะสมในสูตรยาง สำหรับในการทดลองนี้ คือ ที่ 20 phr มีผลทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาด ของยางวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น

5.3 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่าง NR-g-PAAEM/PA-12

5.3.1 ค่าทอร์กและอุณหภูมิในขณะผสม (Mixing torque and mixing temperature)

จากการติดตามค่าทอร์กและอุณหภูมิในขณะผสมยางคอมพาวนด์ NR-g-PAAEM20 ที่ผสมเขม่าดำ ที่ระดับต่างๆ กับ PA-12 พบว่าเบลนดที่ผสมเขม่าดำ 40 phr มีค่าผลต่างระหว่าง $M_{initial}$ และ $M_{minimal}$ (16.560 Nm) มากที่สุด รองลงมาเป็นเบลนดที่ผสมเขม่าดำ 30 phr (15.905 Nm) และ 20 phr ตามลำดับ (12.045 Nm) ตามลำดับ สำหรับเบลนดที่ไม่ผสมเขม่าดำ พบว่ามีค่าผลต่างระหว่าง $M_{initial}$ และ $M_{minimal}$ แค่ 5.380 Nm โดยผลต่างระหว่างค่า $M_{initial}$ และ $M_{minimal}$ สามารถบ่งบอกถึงระดับการตัดขาดของสายโมเลกุลพอลิเมอร์ในระหว่างการบดผสม

ด้วยเหตุนี้จึงอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มปริมาณเขม่าดำมีผลทำให้ความหนืดของเบลนดขณะผสมเพิ่มขึ้น ดังนั้นแรงเฉือนที่เกิดขึ้นในขณะผสมจึงเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลทำให้การผสมมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

5.3.2 สัณฐานวิทยา (Morphological properties)

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมได้อาศัยเทคนิค SEM พบว่าNR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ทั้งที่เติมและไม่เติมสารตัวเติมเขม่าดำ แสดงสัณฐานวิทยาแบบเฟสกระจาย โดยมีเฟสของยาง NR-g-PAAEM20 วัลคาไนซ์กระจายตัวอยู่ใน PA-12 ซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามพบว่าอนุภาคยางวัลคาไนซ์ที่กระจายตัวอยู่ใน PA-12 สำหรับ TPV ที่ผสมเขม่าดำ มีขนาดเล็กกว่าขนาดดังกล่าวที่พบใน TPV ที่ไม่ผสมเขม่าดำ โดยอนุภาคยางวัลคาไนซ์ใน TPV ที่เติมเขม่าดำ มีขนาดอยู่ในช่วง 0.2 - 0.8 μm สำหรับ TPV ที่ไม่เติมเขม่าดำ พบว่ามีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.5 - 2.0 μm

5.3.3 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมและไม่ผสมเขม่าดำ พบว่าที่ทุกระดับของการผสมเขม่าดำ (20, 30 และ 40 phr) TPV มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าค่าดังกล่าวของ TPV ที่ไม่ผสมเขม่าดำ ซึ่งสอดคล้องกับการพบอนุภาคยางวัลคาไนซ์ใน

NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ผสมเขม่าดำ มีขนาดเล็กกว่าอนุภาคยางวัลคาไนซ์ที่กระจายอยู่ในเฟสของ PA-12 ของ TPV ที่ไม่ผสมเขม่าดำ

นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของเขม่าดำ อาศัยเทคนิค TEM แสดงให้เห็นว่าเขม่าดำ ส่วนใหญ่กระจายตัวอยู่ในเฟสของ NR-g-PAAEM20 ด้วยเหตุนี้จึงอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/TPV เมื่อผสมเขม่าดำ หลักๆ น่าจะเป็นผลจากการเสริมแรงของเขม่าดำ ในเฟส NR-g-PAAEM20 อย่างไรก็ตามการผสมเขม่าดำ ในปริมาณมากเกินไปพบว่ามีผลทำให้สมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ลดลง

5.3.4 การบวมพองในตัวทำละลาย (Swelling)

จากการทดสอบสมบัติการบวมพองของ NR-g-PAAEM20/TPV อาศัยการวัดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักหลังแช่ในตัวทำละลายผสม ระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีนที่อัตราส่วน 0/100, 30/70, 50/50, 70/30 และ 100/0 เป็นเวลา 3 วัน พบว่า TPV ที่ผสมเขม่าดำ มีระดับการบวมพองน้อยกว่า TPV ที่ไม่ผสมเขม่าดำ อีกทั้งพบว่า TPV ทั้งที่ผสมและไม่ผสมเขม่าดำ เกิดการบวมพองน้อยที่สุดในไอโซออกเทนและเกิดการบวมพองมากที่สุดในโทลูอีน

5.3.5 สมบัติการไหล (Rheology properties)

ผลการทดสอบสมบัติการไหลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมและไม่ผสมสารตัวเติมเขม่าดำ โดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารีที่อุณหภูมิ 200°C โดยใช้อัตราเฉือนในช่วง 5-1200 s⁻¹ แสดงให้เห็นว่า TPV ทุกสูตรแสดงพฤติกรรมแบบเชียร์ทินนิง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนืดเฉือนปรากฏของ NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ที่ผสมและไม่ผสมเขม่าดำ พบว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมเขม่าดำ มีความหนืดเฉือนสูง TPV ที่ไม่ผสมเขม่าดำ อีกทั้งพบว่า NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่ผสมเขม่าดำปริมาณ 20 phr มีค่าความหนืดเฉือนสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราเฉือนเดียวกัน

5.4 ความเสถียรต่อความร้อน (Thermal stability)

จากการทดสอบสมบัติด้านความเสถียรต่อความร้อนของ NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ผสมเขม่าดำ ที่ระดับต่างๆ โดยการติดตามการเปลี่ยนแปลงของค่า MFI เมื่อทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 275°C และใช้น้ำหนักกด 5 kg โดยแปรระยะเวลาที่ปล่อยให้ TPV อยู่ในกระบอกหลอมของเครื่อง

ทดสอบในช่วง 20 ถึง 60 นาที จะเห็นว่าค่า MFI มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อพอลิเมอร์เริ่มเกิดการเสื่อมสลายด้วยความร้อน ซึ่งในการทดลองพบว่าเป็นเวลา 50 นาที

อย่างไรก็ตาม พบว่า NR-g-PAAEM/PA12 TPV ที่ไม่ผสมเขม่าดำ เกิดการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลเนื่องจากการเสื่อมสลายด้วยความร้อน มากกว่า TPV ที่ผสมเขม่าดำ

5.5 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียม NR-g-PAAEM/PA-12 TPV ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่

5.5.1 ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphological properties)

ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ ชี้ให้เห็นว่า TPV ที่เตรียมได้ที่แสดงสัณฐานวิทยาแบบกระจาย อีกทั้งพบว่าขนาดอนุภาคของยางวัลคาไนซ์ใน TPV ที่เตรียมเมื่อความเร็วรอบสกรูต่างๆ (40, 50 และ 60 rpm) มีขนาดใกล้เคียงกัน กล่าวคือ อยู่ในช่วงประมาณ 0.091-0.92 μm

5.5.2 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV ที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ จะเห็นได้ว่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของ NR-g-PAAEM20/PA-12 TPV มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วรอบของสกรูในขณะผสม โดยพบว่าการใช้ความเร็วรอบของสกรูที่ระดับ 40 rpm ในการบดผสม เป็นสภาวะที่เหมาะสม

บรรณานุกรม

- กอสาลี เพอสะและ. 2558. เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด้อย่างธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิไคโอะซิโตนอะคริลาไมด์กับพอลิเอไมด์12และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิอะซิโตนอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลทกับพอลิเอไมด์-12. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- บริพัตร ศรีพรสวัสดิ์. 2556. ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกจากการเบลนด้อย่างธรรมชาติมาลีเอตกับโคพอลิเอไมด์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- พจนานุกรมศัพท์พอลิเมอร์ฉบับราชบัณฑิตยสถาน. 2551. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: ราชบัณฑิตสถาน.
- พงษ์ธร แซ่ฮ้อย. 2548. ยาง สมบัติ และการใช้งาน, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะวัสดุ แห่งชาติ(เอ็มเทค).
- พร้อมศักดิ์ สงวนธำรงค์. 2551. ยางธรรมชาติดัดแปร, วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมไทย. 3, 35-37.
- รัตนาวดี นิลจันทร์. 2558. กาวน้ำยางจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิไคโอะซิโตนอะคริลาไมด์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ที่อุณหภูมิห้อง. วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- วรารณณ์ ขจรไชยกูล. 2555. เทคโนโลยีน้ำยาง (Latex technology). สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.).
- วิชชุดา นาคะสรรค์. 2559. การปรับปรุงความเข้ากันได้ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่างยางธรรมชาติยางรีเคลม และโพรพิลีนเอทิลีนโคพอลิเมอร์. วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- วรวรรณ เพชรอุไร. 2555. เอกสารประกอบการสอนรายวิชา อย 332 การทดสอบยางทางฟิสิกส์, ภาควิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้, เชียงใหม่
- วินิช พรหมอารักษ์. 2551. พอลิเมอร์เบื้องต้น. ห้องปฏิบัติการวัสดุอินทรีย์ขั้นสูงและอุปกรณ์ประดิษฐ์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี, อุบลราชธานี, 104-105.
- รอวิยานีย์ โรมินทร์. 2556. ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกจากการเบลนด้อย่างธรรมชาติอิพอกไซด์กับโคพอลิเอไมด์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

- เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังสี. 2548. เอกสารคำสอน วิชาเทคโนโลยีน้ำยางและอิมัลชัน. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, ปัตตานี, 32-35
- สุวัฒน์ รัตน์พันธ์. 2547. การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ระหว่างพอลิเอไมด์ กับยางธรรมชาติโดยกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- อรรพา นุ้ยโซ๊ะ. 2557. สมบัติของแผ่นฟิล์มจากน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและพอลิอะซิโตอะซิโทกซีเอทิลเมทาคริเลท. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Abraham, J., Muraleedharan, K., Kumar, C.R., Thomas, S. and George, S.C. 2017. Solvent Transport Characteristics of Thermoplastic Elastomer Blends Based on Nylon and NBR. *Polymer Engineering and Science*. 57, 231–236.
- Avgeropoulos, G.N., Weissert, F.C., Biddison, P.H. and Böhm, G.G. A. 1976. Heterogeneous blends of polymer. *Rheology and morphology*. *Rubber Chemistry and Technology*. 49, 93-104.
- Banerjee, S.S. and Bhowmick, A.K. 2013. Novel nanostructured polyamide-6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties. *Polymer*. 54, 6561-6571.
- Carone, Jr. E., Kopcak, U., Gonc, M.C. and Nunes, S.P. 2000. In-situ compatibilization of copolyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. *Polymer*. 41, 5929-5935.
- Choi, M.C., Jung, J-Y. and Chang, Y-W. 2013. Shape memory thermoplastic elastomer from maleated polyolefin elastomer and nylon 12 blends. *Polymer Bulletin*. 71, 625-635.
- Coran, A.Y. and Patel, R. 1980. Rubber-thermoplastic composition. Part I. EPDM-polyethylene thermoplastic vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*. 53, 141-150

- Donnet, J.B. and Custodero, E. 2005. Reinforcement of elastomers by particulate fillers. In Science and Technology of Rubber, third ed. Mark, J.E., Erman, B. and Eirich, F.R., editors. Elsevier Academic Press, San Diego, pp. 367-400.
- Falsafi, A., Mangipudi, S. and Owen, M.J. 2007. Surface and Interfacial Properties. In Properties of Polymers Handbook 2nd, Mark, J.E., editor. Springer Science Business Media LLC, New York, pp. 1012-1018.
- Fornes, T.D. and Paul, D.R. 2004. Structure and properties of nanocomposites based on nylon 11 and -12 compared with those based on nylon-6. *Macromolecules*. 37, 7698-7709.
- Fowke, F.M. 1964. Attractive forces at interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*. 56 (12), 40-52.
- Fukahori, Y. 2008. Mechanism of the carbon black reinforcement of rubbers. In *Current Topics in Elastomers Research*. Bhowmick, A.K. editor. CRC Press, Boca Raton, pp. 518.
- George, S., Ramamurthy, K., Anand, J. S., Groeninckx, G., Varughese, K. T. and Thomas, S. 1999. Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization. *Polymer*. 40, 4325-4344.
- Holden, G. 2000. *Understanding Thermoplastic Elastomers*. Hanser Publishers, Munich, Germany. pp. 9-63.
- Holden, G. 2004. *Thermoplastic Elastomers*. Hanser Publishers, Munich, Germany. pp. 217-243.
- Kangwansuparonko, W., Gillbert, R. and Kiatkamjornwong, S. 2005. Modification of Natural Rubber by Grafting with Hydrophilic Vinyl Monomer. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206, 2450-2460.
- Kochthongrasamee, T., Prasassarakich, P. and Kiatkamjornwong, S. 2005. Effect of Redox Initiator on Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 101(4), 2587-2601.

- Lehrle, R.S. and Willist, S.L. 1997. Modification of natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile. *Polymer*. 38(24), 5937-5946.
- Lu, X., Zhang, H. and Zhang, Y. 2014. Structure and Properties of Nylon 1010/Ethylene-vinyl acetate Rubber-Based Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Filled With SiO₂. *Polymer Engineering And Science*. DOI: 10.1002/pen.23920.
- Nakason, C., Tobprakorn, A. and Keasaman, A. 2005. Thermoplastic vulcanizates based on poly(methyl methacrylate)/epoxidized natural rubber blend: mechanical, thermal, and morphology properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 98, 1251-1261.
- Narathichat, M., Kummerlowe, C., Vennemann, N. and Nakason, C. 2010. Thermoplastic natural rubber based on polyamide-12: influence of blending technique and type of rubber on temperature scanning stress relaxation and other related properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 121, 805–814.
- Nakason, C., Narathichat, M., Kummerlowe, C. and Vennemann, N. 2014. Novel thermoplastic natural rubber based on polyamide 12 blends: Influence of vulcanization system. *Elastomers and Plastics*. DOI: 10.1177/0095244314534101.
- Oliveiraa, P.C., Guimaraesa, A., Cavaille, J., Chazeauc, L., Robert, G., Gilbertb., Amilton, M. and Santosa. 2005. Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *Polymer* 46, 1105–1111
- Oommen, Z. and Thomas, S. 1996. Mechanical Properties and Failure Mode of Thermoplastic Elastomer from Natural Rubber/Poly (methylmethacrylate)/Natural Rubber-g-Poly (methyl methacrylate) Blend
- Tanrattanukul, V., Sungthong, N. and Raksa, P. 2008. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber. *Polymer Testing*. 27, 794-800.

- Thongnuanchan, B. Ninjan, R. and Nakasan, C. 2016. Acetoacetoxy functionalized natural rubber latex capable to forming cross-linkable film under ambient conditions. Iranian Polymer Journal. 26(1), 41-53.
- Wongthong, P., Nakason, C., Pan, Q., Garry, L., Rempel. And Kiatkamjornwong, S. 2014. Styrene-assisted grafting of maleic anhydride onto deproteinized natural rubber. European Polymer Journal 59, 144–155.
- Wu, S. 1971. Calculation of interfacial tension in polymer systems. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 34(1), 19-30.

Prince of Songkla University
Pattani Campus

ภาคผนวก

*Prince of Songkla University
Pattani Campus*

Carbon Black-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates based on Graft Copolymers of Natural Rubber and Poly(Acetoacetoxyethyl methacrylate)/Polyamide12

Wanida Nantayos¹, Bencha Thongnuanchan^{1*}, Natinee Lopattananon¹,

Anoma Titithammawong¹ and Charoen Nakason²

¹Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology,

Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand

²Faculty of Science and Industrial Technology, Prince of Songkla University, Surat Thani, 84000, Thailand

Phone +66 07331 2213, *E-Mail: jjthongnuanchan@hotmail.com

Abstract

Thermoplastic vulcanizates (TPVs) based on the blends of natural rubber grafted with poly(acetoacetoxy ethylmethacrylate), NR-g-PAAEM, and polyamide12 (PA12) were prepared by dynamic vulcanization technique. The focus of this work was on studying the effects of carbon black addition on the properties of the NR-g-PAAEM/PA12 TPVs. The results revealed that TPVs exhibited dispersed phase morphology. However, the TPVs filled with carbon black showed much smaller dispersed rubber particles when compared to the unfilled TPV. The size of vulcanized rubber particles in the range of 0.2-0.8 μm was observed for the carbon black-filled TPVs whereas the rubber particle size in the unfilled TPV varied in the range of 0.5-2.0 μm . The presence of carbon black generally raised melt viscosity and increased shear during the melt mixing. The increase in shear viscosity consequently resulted in finer dispersion of rubber particles. Additionally, a significant enhancement in the tensile properties of TPV is obtained by the incorporation of carbon black. The optimum tensile properties were attained by addition of 30 phr carbon black.

Keywords: Thermoplastic vulcanizate; Natural rubber; Polyamide12; Acetoacetoxyethyl methacrylate

1. Introduction

The main objective of this work is to develop TPVs with good mechanical properties and high service temperature by blending polyamide (PA) with natural rubber (NR). However, the difference in polarity between PA and NR is relatively large. It is widely accepted that that poor mechanical properties can arise from blends of two polymers with a wide difference in polarity due to a lack in interfacial adhesion between the blend partners. One of the common methods for compatibilization of blends between dissimilar polymers is to reduce the interfacial tension between the phases. Covalent attachment of polar groups to NR molecule can be considered as the most effective and convenient way to increase the polarity of NR. As the mismatch between the

polarities of NR and PA is reduced, the interfacial tension between the two polymers is also expected to decrease.

Epoxidized natural rubber (ENR) is one of successful examples as it has been proposed that the epoxide groups of ENR can interact chemically with the polar functional groups of polyamide12, PA12, (i.e., -NH-CO-, -NH₂ and -COOH) [1]. Additionally, it has also been reported that the presence of diacetone acrylamide (DAAM) groups in NR molecule can improve the interfacial adhesion between NR and PA12 phases [2]. This leads to considerable improvement in the mechanical properties of the TPVs obtained from the corresponding pair of polymers. The probable reason for these improvements is because DAAM repeat units contain

amide groups, which are capable of hydrogen bonding with amide groups present in the backbone of PA12.

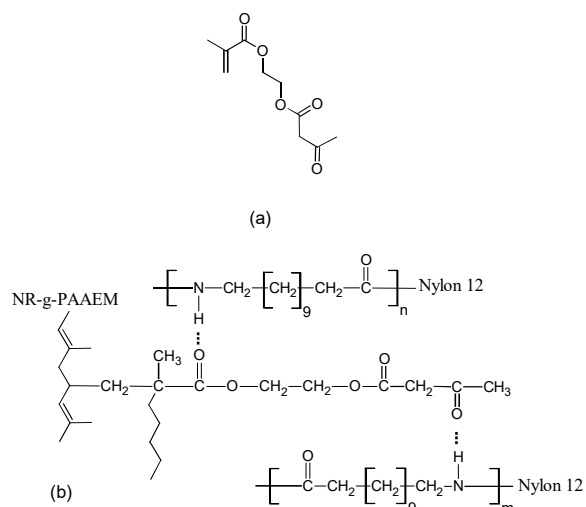


Figure 1. Proposed hydrogen bonding interactions between NR-g-PAAEM and PA12 chains.

In the present work, acetoacetoxy ethylmethacrylate (AAEM, see Fig.1a) was chemically grafted onto NR molecules in order to decrease the difference between the surface energies of NR and PA12. AAEM has been selected for this purpose because its repeat units contain both the ester and ketone carbonyl groups, which can participate in hydrogen bonding with the amide groups of PA12 (see Fig. 1b). This is expected to improve the compatibility between NR and PA12 phases. After that, TPVs based on blends of natural rubber grafted with poly(acetoacetoxy ethylmethacrylate) (NR-g-PAAEM) and PA12 were prepared at a fixed blend ratio of 60/40 (wt%) and added with carbon black. The effect of carbon black addition on the properties of the NR-g-PAAEM/PA12 TPVs was investigated.

2. Experimental Section

2.1 Materials

NR-g-PAAEM20 was prepared in-house via seeded emulsion polymerization, using an NR/AAEM ratio of 80/20 by weight. Details for the preparation and characterization procedures of the NR-g-PAAEM20 have been described elsewhere [**]. The level of AAEM grafted

on NR molecule, as estimated from ¹H-NMR spectrum of NR-g-PAAEM20, is about 8.69 wt%. Injection molding grade of PA12, Grilamid L20G with a melting temperature of 178°C, was employed as thermoplastic component for the preparation of TPVs. Grilamid L20G was manufactured by EMS-Grivory GmbH, Gross-Umstadt, Germany. All chemicals were used as received.

2.2 Preparation of NR-g-PAAEM20/PA12 blends

TPVs based on NR-g-PAAEM20/PA12 blends were prepared at a fixed blend ratio of 60/40. Two mixing steps were employed for the preparation of TPVs, using an internal mixer with a mixing chamber of 50 cm³ (Brabender® GmbH & Co.KG, Germany). The first step was carried out by feeding the NR-g-PAAEM into the preheated mixing chamber at 50°C and a rotor speed of 60 rpm. After 2 min, antioxidant (i.e., 1 phr of 6PPD) was added and mixing was continued for 1 min. Then, carbon black at different loading levels (i.e., 20, 30, and 40 phr) were incorporated along with the processing oil (TEAD) and mixed for another 3 min. After that, a curing agent (i.e., 14 phr of HRJ-10518) and a catalyst (i.e., 1.4 phr of stannous chloride) were charged into the mixing chamber and the mixing was continued for 1 min.

In the second step, PA12 was first incorporated into the preheated mixing chamber at 160°C. It is important to note that PA12 was dried at 40°C for 24 h prior to blending. After the PA12 was completely melted, the NR-g-PAAEM compound was fed into the mixing chamber and mixing was continued until the mixing temperature reached 200°C. The blend was then removed from the mixing chamber and allowed to cool naturally to room temperature before being pelletized for fabrication.

3. Characterizations

3.3 Morphological characterization

The morphologies of the NR-g-PAAEM20/PA12 TPVs were examined using Leo Scanning Electron Microscope (SEM model VP 1450, Leo, UK). The TPVs were first cryo-fractured in liquid nitrogen and the PA12 was then selectively extracted using hot dimethyl

sulfoxide ($\sim 100^\circ\text{C}$). After that, the extracted TPV samples were dried in a hot-air oven at 40°C for 24 h before being subjected to prior to SEM analyses.

3.2 Mechanical testing

Tensile testing of NR-g-PAAEM20/PA12 TPVs were conducted at $25\pm 2^\circ\text{C}$, using a crosshead speed of 500 mm/min and dumbbell-shaped specimens according to ASTM D412. The testing machine used was Hounsfield Tensometer H 10 KS (the Hounsfield Test Equipment Co., Ltd, U.K.). The tension set test was performed by stretching the samples to 100% extension and holding at that position for 10 min. The tension set was measured after the samples were unloaded and allowed to relax for 10 min, as specified by ISO 2285.

3.3 Contact angle measurement

Water contact angles on the surfaces of NR and NR-g-PDAAM10 were measured by the sessile drop method at ambient humidity, using a contact angle meter (DM300, Kyoma Interface Science Co., Japan). The water drop profile was observed using a microscope equipped with a CCD camera. The water contact angle was taken as the average value of at least 10 different measurements at different locations of the same sample.

4. Results and Discussion

4.1 Contact angle measurement

The contact angle of water on a surface can be used as an indicator of the relative hydrophilicity of the corresponding surface. As the hydrophilicity increases, the contact angle of water droplet on the surface decreases. If the water contact angle on a surface is less than 30° , the surface can be designated as hydrophilic [3, 4].

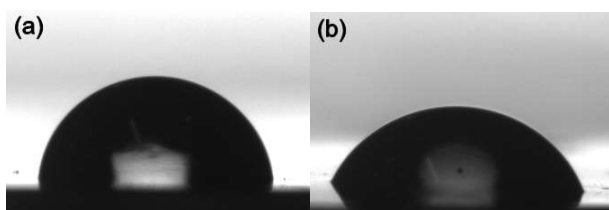


Figure 2. Water droplets formed on the surfaces of (a) natural rubber (NR) and (b) NR-g-PAAEM20 films.

The results obtained from contact angle measurement are shown in Figure 2. It can be clearly seen from Figure 2 that the contact angle of water on the NR-g-PAAEM20 surface ($78.53^\circ\pm 4.36$) was smaller than that on the NR film ($87.79^\circ\pm 7.25$). This observation indicates an increase in the hydrophilicity of NR after being grafted with poly (acetoacetoxy ethylmethacrylate), PAAEM. Hence, the presence of grafted PAAEM chains in the NR molecule should be advantage to the compatibility between NR-g-PAAEM and polar PA12.

4.1 Morphological studies

Investigation of the phase morphology was performed on the solvent-etched cryogenic fractured surfaces of NR-g-PAAEM/PA12 TPVs. SEM micrographs of the NR-g-PAAEM/PA12 TPVs with different carbon black loadings are presented in Figure 3.

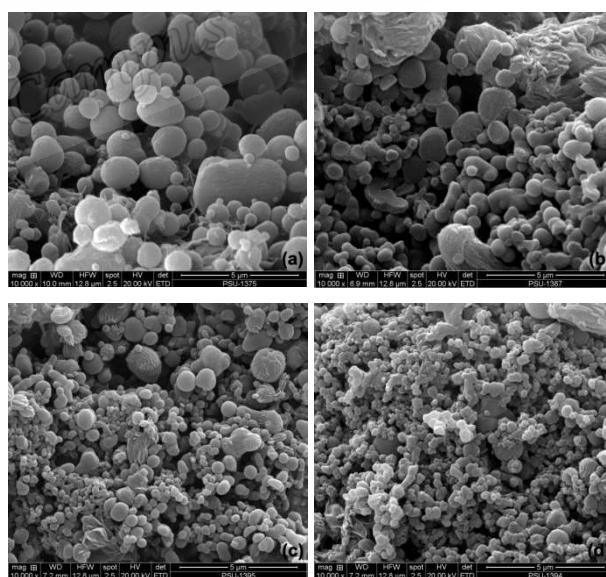


Figure 3. SEM micrographs of NR-g-PAAEM/PA12 blends with different levels of carbon black (CB) loading: (a) without CB, (b) 20 phr CB, (c) 30 phr CB, and (4) 40 phr CB.

It is clear that all the prepared TPVs, with or without addition of carbon black, exhibited dispersed phase morphology in which the vulcanized rubber phase

was dispersed in the matrix phase of PA12. This type of morphology allows the TPVs to flow when they are subjected to shearing forces at temperature above the melting point of PA12. The result also reveals that the size of dispersed rubber phase decreased significantly when carbon black was incorporated in to the TPV. The size of vulcanized rubber particles in the range of 0.2-0.8 μm was observed for the carbon black-filled TPVs whereas the rubber particle size in the unfilled TPV varied in the range of 0.5-2.0 μm . This observation could be related to an increase in melt viscosity of the blends in the presence of carbon black.

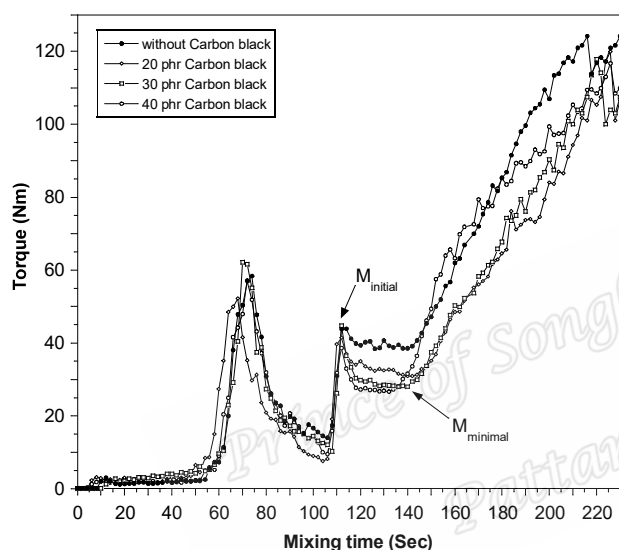


Figure 4. Mixing torque-time of TPVs based on 60/40 NR-g-PAAEM/PA12 with different levels of carbon black loading.

Curves of torque as a function of time for the NR-g-PAAEM/PA12 blends with different levels of carbon black are shown in Figure 4. PA12 was first introduced into the preheated mixing chamber at 160 $^{\circ}\text{C}$ with a rotor speed of 60 rpm. The rise in the mixing torque was observed when the plastic began to melt. A gradual reduction in the mixing torque was later seen when the plastic was completely melted. The torque began to rise again after the rubber compound was added to the mixing chamber. This is due to the resistance exerted on the rotors mainly by the rubber compound. As the rubber chains were

broken down by mechanical shear during mixing, the mixing torque decreased progressively as mixing continued.

However, different degrees of polymer breakdown were observed between the filled and unfilled mixtures. The maximum torque (M_{initial}) produced after the addition of rubber compound is primarily related to the initial viscosity of compound. After the compound absorbed heat from the mixing chamber and underwent mastication, it softened. This resulted in a decrease in the mixing torque until it reached a minimum value. The minimal torque (M_{minimal}) at this stage can be considered as the viscosity of the compound prior to the onset of dynamic curing. Hence, the difference between M_{initial} and M_{minimal} can be used as an indirect indicator of the degree of polymer breakdown. The blend containing 40 phr of carbon black had the highest torque difference (16.56 Nm), followed by the blend with 30 phr (15.905 Nm), the blend with 20 phr (12.045 Nm), and then the unfilled blend (5.380 Nm), respectively. This is probably a result of the increase in the melt viscosity of the blends with addition of carbon black. Therefore, higher shear stress is expected to generate during mixing in the presence of carbon black. This leads to a greater degree of mixing between NR-g-PAAEM20 and PA12 and, thus, a finer phase morphology (Figure 3). The co-continuous phase morphology of NR-g-PAAEM20/PA12 should be obtained at this stage of dynamic vulcanization.

The formation of crosslinks in NR-g-PAAEM phase could be signified by a second dramatic increase in the mixing torque after the addition of rubber compound. As vulcanization took place under high dynamic shear, the rubber phase became elongated and then broke up into small particles due to the dramatic increase in the viscosity of the rubber phase. Since the major rubber component was transformed into the rubber particles, the minor PA12 component then became the continuous phase, maintaining the thermoplastic processing characteristics of the blend. The dynamic curing was allowed to proceed until the mixing temperature reached 200 $^{\circ}\text{C}$, which is evidenced by a gradual increase in the torque with increasing mixing time.

Analysis of these torque data suggests that the formation of submicron rubber particles, as observed in the carbon black-filled TPVs, is probably because the co-continuous phase of these TPVs prior to the crosslinking formation is finer than that of the unfilled TPV. The hypothesis is that the finer the co-continuous morphology, the easier it is to obtain the TPV with smaller dispersed particles. Additionally, the stiffness of NR-g-PAAEM phase in the presence of carbon black is expected to significantly increase after dynamic vulcanization starts. Thus, this rubber phase is unlikely to break up easily into fine dispersed particles during dynamic curing.

4.2 Tensile properties

Influence of carbon black loading on tensile properties of NR-g-PAAEM/PA12 TPV is shown in Figure 5. It can be seen that the incorporation of carbon black leads to considerable improvement in tensile properties of NR-g-PAAEM/PA12 TPV.

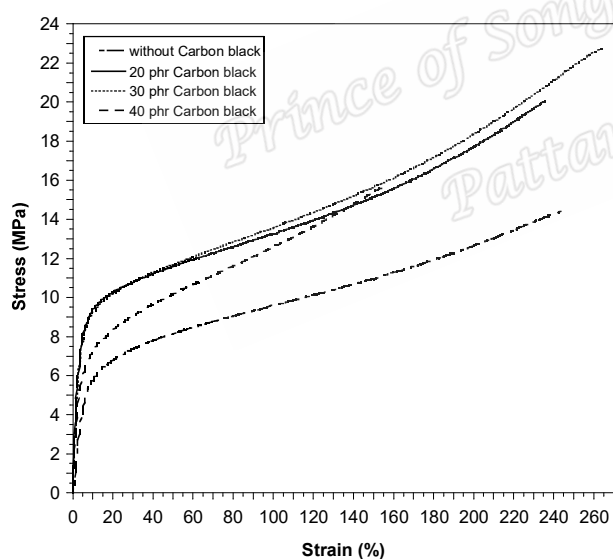


Figure 5. Stress–strain curves of TPVs based on 60/40 NR-g-PAAEM/PA12 with different levels of carbon black loading.

When the carbon black (i.e., 20, 30 and 40 phr) are added, the tensile strength of the TPVs can be improved over that of the unfilled TPV, whereas the elongation at break may increase or decrease. By comparing with the

unfilled TPV, the improvement in tensile strength of the carbon black-filled blends is in agreement with their observed morphologies. The highest tensile strength (22.7 MPa) and elongation at break (261.7%) were observed in the TPV containing 30 phr of carbon black.

The TPVs in the presence of 30 phr carbon black also exhibited the finest dispersion of crosslinked NR-g-PAAEM particles in the PA12 matrix. It has been well established that the size of rubber dispersed particles is one of the important factors in determining the mechanical properties of TPVs, as demonstrated by Coran *et al* [5]. As the size of vulcanized rubber particle decreases, the surface area to volume ratio of the particle increases [6] while the interparticle distance between vulcanized rubber particles decreases [7]. A large surface area of small NR-g-PAAEM particles provides more opportunity for interfacial interaction (e.g., hydrogen bonding) of the rubber particles with the PA12 matrix.

In addition, a reduction in distance between rubber particles also increases the extent of physical contact between the rubber dispersed-phase, which should enhance the elastic properties of TPV.

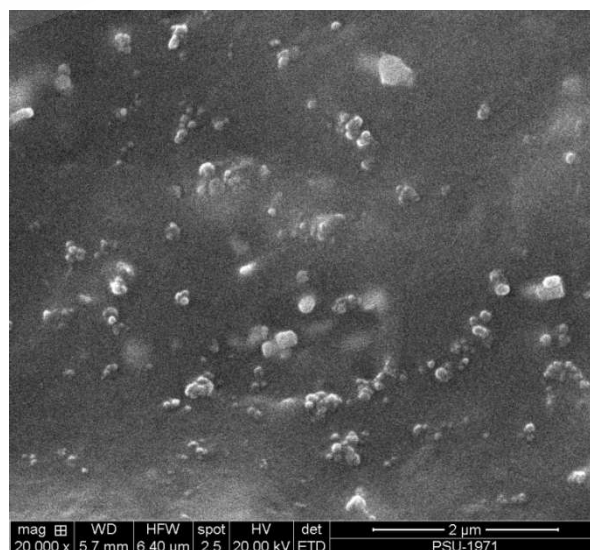


Figure 6. SEM photograph of cryo-fracture surfaces of NR-g-PAAEM/PA12 TPVs with 40 phr carbon black.

The result also indicates that when the carbon black addition was further increased beyond 30 phr, tensile properties of the carbon black-filled TPVs noticeably

decreased (see Figure 5). This observation is probably attributed to an increase in the degree of carbon black agglomeration. Evidence for the formation of agglomeration in the TPV filled with 40 phr carbon black can be seen in Figure 6. It is well accepted that an increase in the carbon black loading increases the possibility of carbon black to agglomerate. This inversely results in poor rubber-filler interaction due to a reduction in the wettability of carbon black surfaces by the rubber chains. The decline in tensile properties of the TPV is likely to be a consequence of the presence of carbon black agglomeration.

5. Conclusion

Comparative studies of the phase morphology and tensile properties between the unfilled and carbon black-filled NR-g-PAAEM20/PA12 TPVs were conducted. Two-phase morphology was observed for all the prepared TPVs. However, the TPVs filled with carbon black showed much smaller particle size of vulcanized rubber dispersed in the PA12 matrix, as compared to the unfilled TPV. Hence, higher tensile properties were observed in the carbon black-filled TPVs than for the unfilled TPV. The optimum level of carbon black loading in the TPVs was found at 30 phr. The thermal stability of the resulting TPV was also evaluated by measuring the change in MFR as a function of aging time at 275°C. It was observed that the

TPV filled with 30 phr carbon black had much higher thermal stability in terms of MFR when compared to the unfilled TPV.

Acknowledgments

This work was supported by the Research Fund of Prince of Songkla University, SIT590171M.

References

- [1] Narathichat, M., Kummerlöwe, C., Vennemann, N. and Nakason, C. J. Appl. Polym. Sci. 2011, 12, 805-814.
- [2] Thongnuanchan, B., Rattanapanb, S., Persaleaa, K., Thitithammawonga, A., Pichaiyut, S. and Nakason, C. Polym. Adv. Technol. 2017, DOI: 10.1002/pat.4007.
- [3] Alghunaim, A., Kirdponpattara, S. and Newby, B. M. Z. Powder Technol. 2016, 287, 201-215.
- [4] Yuan, Y. and Lee, T. R., "Contact Angle and Wetting Properties", In: Bracco, G. and Holst, B. (ed.s) *Surface Science Techniques, Springer Series in Surface Sciences 51*, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 3-34 (2013).
- [5] Coran, A. Y. and Patel, R. P. Rubber Chem. Technol. 1980, 53, 141-150.
- [6] Nakason, C., Worlee, A. and Salaeh, S. Polym. Test. 2008, 27, 858-869.
- [7] L'Abee, R. M. A., Duin, M. V., Spoelstra, A. B. and Goossens, J. G. P. Soft Matter. 2010, 6, 1758-1768.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาววนิดา นันต๊ะยศ

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5720320106

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตรบัณฑิต (วท.บ. วัสดุศาสตร์ อุตสาหกรรมการยาง)	มหาวิทยาลัยแม่โจ้	2557

ทุนที่ได้รับระหว่างการศึกษา

- ทุน สนับสนุนค่าธรรมเนียมการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาปริญญาโท ประจำปีการศึกษา 2558
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
- ทุน บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Nantayos, W., Thongnuanchan, B., Lopattananon, N., Titithammawong, A. and Nakason, C.
2017. Carbon Black-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates based on Graft
Copolymer of Natural Rubber and Poly(Acetoacetoxyethyl methacrylate)/Polyamide
12. The International Polymer Conference of Thailand. June 1st – 2nd, 2017