



การปรับปรุงสมบัติน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ด้วย  
กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางและการประยุกต์ใช้

Enhancing Properties of Vulcanized NR-g-PMMA Latex Using  
Glutaraldehyde as Crosslinking Agent and Its Applications

นุสนา แหละหมั่น

Nussana Lehman

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การปรับปรุงสมบัติน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ด้วย  
กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางและการประยุกต์ใช้

Enhancing Properties of Vulcanized NR-g-PMMA Latex Using  
Glutaraldehyde as Crosslinking Agent and Its Applications

นุสนา แหละหมั่น

Nussana Lehman

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

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

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงสมบัติน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางและการประยุกต์ใช้
ผู้เขียน	นางสาวนุสนา แทะละหมั่น
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

---

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี) (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประชิด สระโมฬี)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิธินาถ แซ่ตั้ง)

.....กรรมการ  
(ดร.เยี่ยมพล นัครามนตรี)

.....กรรมการ  
(ดร.ชวนพิศ ขาวคง)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และ  
เทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งแสง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มี  
ส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกวิฑู กาลกรณ์สุรปราณี)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นางสาวนุสนา แหละหมั่น)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวนุสนา แหะหมั่น)

นักศึกษา

**ชื่อวิทยานิพนธ์** การปรับปรุงสมบัติน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ด้วย  
กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางและการประยุกต์ใช้

**ผู้เขียน** นางสาวนุสนา แหละหมั่น

**สาขาวิชา** วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

**ปีการศึกษา** 2561

### บทคัดย่อ

กระบวนการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติแนวทางใหม่ที่มีราคาถูกและเตรียมได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางสามารถพัฒนาและเตรียมได้สำเร็จ วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ทำการศึกษาผลของการตัดแปรโมเลกุล การเบลนด์ และการเสริมแรงในน้ำยางธรรมชาติต่อสมบัติต่าง ๆ (ได้แก่ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อน้ำมัน) จากผลการศึกษาพบว่าสมบัติต่าง ๆ ของน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณของหมู่ฟังก์ชันเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่การผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เข้าไปในน้ำยางธรรมชาติ พบข้อดีในการปรับปรุงกระบวนการแปรรูปและการเติมนาโนเคลย์สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อน้ำมันได้ นอกจากนี้ยังพบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีสมบัติที่ดีกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสองเฟส โดยสถานะที่เหมาะสมจากการศึกษานี้ คือ การใช้น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทเบลนด์กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่สัดส่วนการผสมเท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ร่วมกับการเติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1 phr ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับการกระจายตัวที่ดี สามารถยืนยันได้จากการการตรวจสอบลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค SEM-EDX สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุที่พัฒนาขึ้นใหม่ชนิดนี้ ให้สมบัติที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของแผ่นยางปูพื้นจากมาตรฐานอุตสาหกรรมไทย (มอก. 2377-2551) และความรู้ที่ได้จากการศึกษานี้จะเป็นอีกหนึ่งแนวทางสำหรับการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมยางที่หลากหลายมากขึ้น

**คำสำคัญ** น้ำยางธรรมชาติ การวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำ กลูตารัลดีไฮด์ น้ำยางธรรมชาติกราฟต์  
น้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ นาโนเคลย์

**Thesis Title** Enhancing Properties of Vulcanized *NR-g-PMMA* Latex Using Glutaraldehyde as Crosslinking Agent and Its Applications

**Author** Miss Nussana Lehman

**Major Program** Polymer Science and Technology

**Academic Year** 2018

### ABSTRACT

A novel and inexpensive method to vulcanize natural rubber latex (NRL) at low temperature by using glutaraldehyde (GA) was successfully prepared and developed. The main objective of this work is to improve the mechanical and other related properties. The effect of natural rubber modification, blending, and reinforcing by using GA as curing agent on the properties (i.e., mechanical, thermal and oil resistant properties) has been investigated. It was found that the properties of cured grafted NR increased with increasing of functional group contents while blending the poly(vinyl alcohol) (PVA) into NRL gained the advantages in term of processing and the addition of nano-clay can improved the mechanical, thermal and oil resistant properties. Furthermore, it was found that cured grafted NR/PVA blend gave better properties than that of cured unmodified NR/PVA blend due to beneficial of the interaction between both phases. The most suitable condition obtained from this work is blending NR-g-PMMA/PVA of 90/10 wt% together with adding 1 phr of nano-clay. The results showed well agreement with dispersion from supporting characterization (i.e., SEM-EDX). The properties of newly developed material exhibited better than the benchmarking properties of the rubber flooring sheets from Thai Industrial Standard (TIS 2377-2551). This obtained knowledge would be an alternative way to applied for various rubber industrial applications.

**Keywords** Natural Latex, low temperature vulcanization, glutaraldehyde, grafted NR latex, NR/PVA blend, nano-clay

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องด้วยได้รับความช่วยเหลือ และสนับสนุนจากหน่วยงานรวมทั้งความเสียสละของบุคคลหลายฝ่ายด้วยกัน ผู้จัดทำขอขอบพระคุณในความกรุณาของทุกท่านมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกวิภู กาลกรณ์สุรปราณี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้ความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน คอยส่งเสริมและสนับสนุนพร้อมทั้งเพิ่มพลังความคิดบวกเพื่อปรับใช้ในชีวิต เสียสละเวลาเพื่อดูแลด้วยความเอาใจใส่และเมตตาต่อผู้จัดทำเสมอมา จนกระทั่งงานวิจัยนี้บรรลุผลสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และได้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประชิด สระโมหี ที่กรุณาให้เกียรติเป็นประธานการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิธินาถ แซ่ตั้ง ดร.เยียมพล นัครามนตรี และ ดร.ชวนพิศ ขาวคง ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการการสอบวิทยานิพนธ์ และกรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะข้อบกพร่องและแก้ไขข้อผิดพลาดในการเขียนวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปีการศึกษา 2559 ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ บัณฑิตวิทยาลัย ประจำปีงบประมาณ 2561 ที่ช่วยสนับสนุนงบประมาณด้านการวิจัย และทุนสนับสนุนไปเสนอผลงานวิชาการ ที่ช่วยสนับสนุนค่าเดินทาง ที่พัก และการเข้าร่วมงานประชุมในระดับนานาชาติ เพื่อช่วยเผยแพร่ผลงานวิจัยออกสู่สากลได้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์และบุคลากรทุกท่านในสาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี พอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่คอยให้คำปรึกษา และได้อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยที่ให้ความช่วยเหลือทั้งด้านเอกสารสำคัญเพื่องานวิจัยและด้านเครื่องมือ อุปกรณ์ ทำให้การทำงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ท้ายสุดนี้ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ ที่คอยเป็นกำลังใจ คอยรับฟังและให้คำปรึกษาที่ดีตลอดมา ขอขอบคุณแม่ที่เฝ้ามองอยู่บนฟ้าทำให้ได้รับรู้ถึงแรงผลักดันในการดำเนินชีวิตต่อ ขอใจน้องชายทั้งสองคนที่ไม่ค่อยเชื่อฟังแต่ยังคอยให้กำลังใจตลอดมา รวมทั้งขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตศึกษาสาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ที่คอยช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา สร้างความประทับใจและให้กำลังใจที่ดีตลอดระยะเวลาการศึกษา

นุสนา แหละหมั่น



## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	(5)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(7)
สารบัญ	(8)
สารบัญตาราง	(10)
สารบัญรูปภาพ	(11)
สัญลักษณ์และคำย่อ	(12)
รายงานผลงานตีพิมพ์และการประชุมวิชาการ	(14)
สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์บทความในวารสารวิชาการ	(15)
สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ	(16)
1. บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 นัยทางธรรมชาติ	4
2.2 แนวทางการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ	4
2.2.1 การดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ	4
2.2.2 การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่น	7
2.2.3 วัสดุเชิงประกอบจากยางธรรมชาติ	9
2.3 กระบวนการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ	15
2.3.1 ระบบกำมะถัน	15
2.3.2 ระบบเปอร์ออกไซด์	16
2.3.3 ระบบที่ใช้สารเคมีอื่น	16
2.3.4 ระบบที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	16

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	20
3.1 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่แปรสัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลท	20
3.2 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติต่าง ๆ	25
3.3 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ต่างชนิดกันวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติต่าง ๆ	34
3.4 ผลของการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติต่าง ๆ ที่สัดส่วนการผสมต่างกัน	36
3.5 ผลของการเติมนาโนเคลย์ต่อสมบัติของน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	37
3.6 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ 1 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	39
สรุปผลการทดลอง	42
บรรณานุกรม	44
ภาคผนวก	48
ก. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	49
ข. ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการ	59
ค. ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับงานประชุมวิชาการ	65
ง. ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับวารสารวิชาการ	74
ประวัติผู้เขียน	99

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	สูตรที่ใช้เตรียม NR-g-PMMA ที่สัดส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก	20
3.2	ร้อยละของยางธรรมชาติ ร้อยละของพอลิเมทิลเมทาคริเลท ร้อยละของ โโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ และประสิทธิภาพการกราฟต์ของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์กัน	21
3.3	สมบัติเชิงกลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับ การกราฟต์กัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	26
3.4	อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์ ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	29
3.5	ความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการ วัลคาไนซ์ (Uncured NR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารเชื่อมขวาง (GA cured NR)	32

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างของเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite, MMT)	10
2.2	ลักษณะการกระจายตัวของเคลย์ในวัสดุคอมพอสิต	11
2.3	กลไกการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์ผ่านปฏิกิริยาอื่น	17
3.1	อินฟราเรดสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์และ NR-g-PMMA ที่สัดส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก	22
3.2	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของอินฟราเรดสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์และ NR-g-PMMA ที่สัดส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก	23
3.3	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์และ NR-g-PMMA	24
3.4	มอดูลัสที่ระยะยืด 100% และความแข็งของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	27
3.5	ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	27
3.6	ร้อยละการบวมพองในน้ำมันของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	28
3.7	TGA และ DTG เทอร์โมแกรม ของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง	30
3.8	FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ (Uncured NR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (GA cured NR)	33

### สัญลักษณ์และคำย่อ

$^1\text{H-NMR}$	นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์แบบโปรตอน (Proton nuclear magnetic resonance)
$\text{CaCO}_3$	แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate)
CBS	ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทโอะโซลซัลฟิनाไมด์ (N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfonamide)
$\text{CDCl}_3$	ดิวเทอเรียมคลอโรฟอร์ม (Deuteriochloroform)
CHP	คิวมิน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide)
DSC	เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนแบบ Differential scanning calorimetry
DTG	การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแบบ Derivative thermogravimetric analysis
ENR	ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber)
EPDM	ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (Ethylene-propylene diene rubber)
FT-IR	ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy)
GA	กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde)
GE	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency)
MBT	เมอร์แคปโตเบนโซไทโอะโซล โซล (2-Mercaptobenzothiazole)
MMA	เมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylate)
MMT	เคลย์ซินติมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite)
NR	ยางธรรมชาติ (Natural rubber)
NR-g-P(S-co-MMA)	ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Natural rubber grafted polystyrene-comethyl methacrylate)
NR-g-PMMA	ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (Natural rubber grafted polymethyl methacrylate)
NR-g-PS	ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (Natural rubber grafted polystyrene)
PAM	พอลิอะคริลาไมด์ (Polyacrylamide)
PEG	พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol)
phr	ส่วนในร้อยละของยาง (Part per hundred of rubber)
PMMA	พอลิเมทิลเมทาคริเลท (Poly(methyl methacrylate))
PVA	พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol))

### สัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

SBR	ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (Styrene butadiene rubber)
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)
SEM-EDX	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดวิเคราะห์ธาตุในเชิงคุณภาพ (Scanning electron microscope - energy dispersive x-ray analysis )
$T_d$	อุณหภูมิการเสื่อมสภาพ (Degradation temperature)
$T_o$	อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (The onset temperature of thermal decomposition)
TEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy)
TEPA	เตตระเอทิลีนเพนตะมีน (Tetraethylene pentamene)
$T_g$	อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature)
TGA	เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนแบบ Thermogravimetric analysis
$T_{max}$	อุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว (The maximum temperature of thermal decomposition)
TSC	ปริมาณของแข็งทั้งหมด (Total solid content)
TSSR	เครื่องทดสอบการพักความเค้น (Temperature scanning stress relaxation)
XRD	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer)

## รายงานผลงานตีพิมพ์และการประชุมวิชาการ

### 1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

Ekwipoo Kalkornsurapraneea, **Nussana Lehman**, Piyarat Judklaing, Ladawan Songtipya, Sham Aan MP, Jobish Johns , Curing of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Blends Using Glutaraldehyde, *Materials Today: Proceedings* 5 (2018) 15115–15119.

**Nussana Lehman**, Wanida Yung-Aoon, Ladawan Songtipya, Jobish Johns, Nitinart Saetung, Ekwipoo Kalkornsurapranee, Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent, *Journal of Vinyl and Additive Technology*: DOI: 10.1002/vnl.21700.

### 2 การนำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 3<sup>rd</sup> International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2017) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Curing of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Blends Using Glutaraldehyde วันที่ 31 พ.ค.- 2 มิ.ย. 2560 ณ การ์เด้น คลิฟ รีสอร์ท แอนด์ สปา (Garden Cliff Resort & Spa) จังหวัดชลบุรี

ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 19<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia Bali – Indonesia (IUMRS-ICA 2018) ประเภทบรรยาย ชื่อเรื่อง Enhancing properties of cured NR/PVA blends using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent: Effect of Nano-Clay Loading วันที่ 31 ต.ค. – 2 พ.ย. 2561 ณ ANVAYA HOTEL, BALI – INDONESIA ประเทศอินโดนีเซีย

## สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์บทความในวารสารวิชาการ

### Production: Your article accepted in Journal of Vinyl & Additive Technology



cs-author@wiley.com  
 พ. 9/1/2019, 19:55  
 nus\_na1708@hotmail.com



Dear Nussana Lehman,

Article ID: VNL21700  
 Article DOI: 10.1002/vnl.21700  
 Internal Article ID: 16288091  
 Article: Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent  
 Journal: Journal of Vinyl & Additive Technology

**Congratulations** on the acceptance of your article for publication in Journal of Vinyl & Additive Technology.

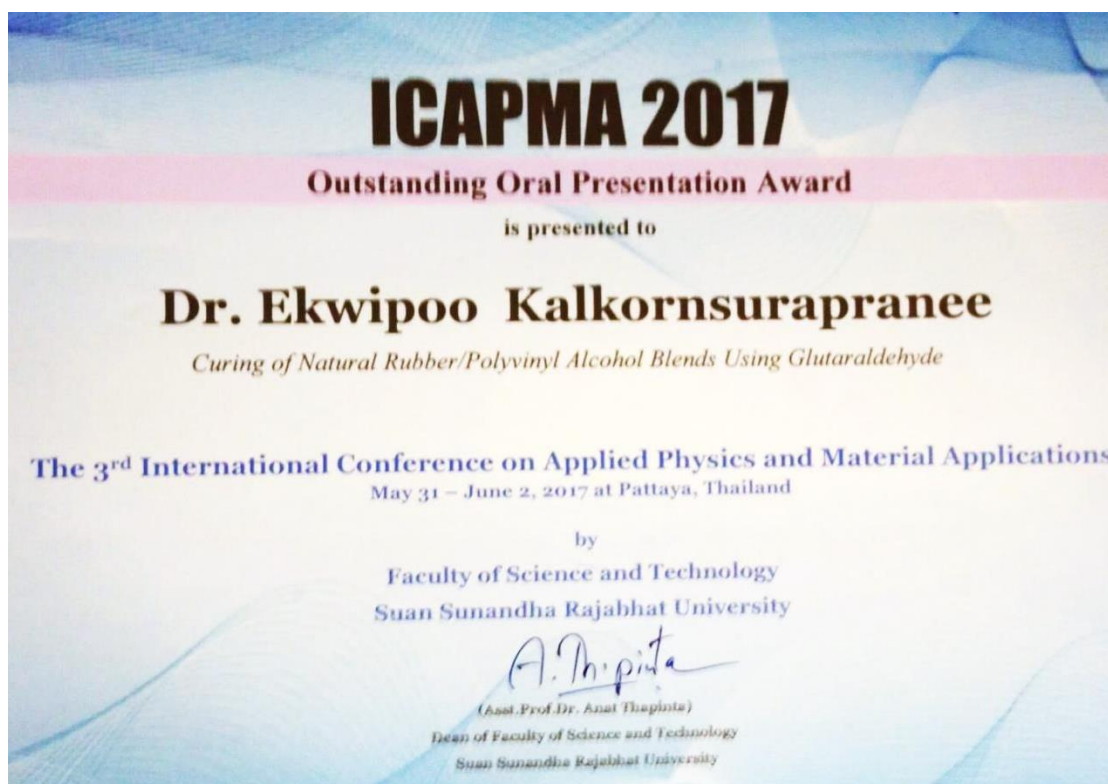
Your article has been received and the production process is now underway. We look forward to working with you and publishing your article. Using Wiley Author Services, you can track your article's progress.

## Manuscripts with Decisions

ACTION	STATUS	ID	TITLE	SUBMITTED	DECISIONED
	RE: <a href="#">Brown, Randy</a> EE: <a href="#">Lesser, Alan</a>	VNL-18-120.R1	Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent <a href="#">View Submission</a>	24-Nov-2018	11-Dec-2018
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Accept (11-Dec-2018)</li> <li>In Production</li> </ul>				



สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ



## สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ

### IUMRS-ICA 2018 #114 Review Result IOP



paper-iumrs-ica2018 <paper-iumrs-ica2018@mrs-ina.org>

อา 16/12/2018, 20:36

nus\_na1708@hotmail.com; ekwipoo.k@psu.ac.th



ดาวน์โหลด บันทึกไปยัง OneDrive

ID#114 for IOP submission

Dear Authors,

IUMRS-ICA2018 committee would like to thank you for your contribution to the successful conference in Bali. The publication committee would like to inform you the result of reviewing processes as follows:

1. We are glad to inform you that your paper has been selected to be included in the IOP Conference Series: Material Science and Engineering indexed in SCOPUS.
2. However, you still need to revise the paper according to the reviewer comments (as attached).
3. Authors shall adhere to publisher's publication requirements, including, but not limited to, length of papers and format. Please prepare your revised paper according to guideline at <https://conferenceseries.iop.org/content/authors> or using the attached template.
4. The camera ready paper should be submitted to paper-iumrs-ica2018@mrs-ina.org as soon possible or by a week after this email sent. Authors have to send the revised paper in Ms. Word and PDF (2 files).

Please write the subject in all corresponding email as follow.

Subject:IOP\_ID#\_revision1

5. The committee has provided its best efforts to assist the publication process at Scopus-indexed publication. Due to the cost of publication imposed to us, and the IOP still has the right to reject the paper when it is not appropriate, therefore the author has to fulfill all the requirement mentioned above.

สำเนาต้นฉบับที่ได้รับการตอบรับให้นำเสนอบทความในงานประชุมวิชาการ



## 1. บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย

ยางธรรมชาติหรือยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ซึ่งสายพันธุ์ที่พบมากในประเทศไทย คือ *Hevea Brasiliensis* ซึ่งมีสมบัติเชิงกลโดดเด่นหลายประการ เช่น สมบัติด้านความยืดหยุ่น การกระด้างกระดอน และการทนทานต่อการฉีกขาด เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติมีสมบัติบางประการที่ส่งผลให้การใช้งานถูกใช้อย่างจำกัด เช่น เสื่อมสภาพเมื่อถูกแสงแดดและความร้อน หรือบวมตัวเมื่อสัมผัสตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ เป็นต้น เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัวสูง โดยประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอน ( $-C=C-$ ) ในสายโซ่โมเลกุลเป็นจำนวนมาก ทำให้ขอบเขตการใช้งานยางธรรมชาติลดลง ดังนั้น การปรับปรุงข้อด้อยของยางธรรมชาติจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างมาก เพราะสามารถช่วยขยายขอบเขตการใช้งานยางธรรมชาติให้มีความหลากหลายมากขึ้น การปรับปรุงคุณสมบัติยางธรรมชาติสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การกราฟต์หมู่ฟังก์ชันบนสายโซ่ยางธรรมชาติ (กราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซิล) การผสมยางธรรมชาติกับยางหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดอื่น หรือการเติมสารตัวเติม ซึ่งทำให้คุณสมบัติยางธรรมชาติที่ได้มีลักษณะแตกต่างกันขึ้นกับลักษณะหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ [1] โดยวิธีการที่นิยมคือ การนำน้ำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซิลกับไวนิลมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ เพื่อเพิ่มความเป็นสภาพขี้ ความแข็ง ความต้านทานต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ ความต้านทานต่อความร้อน ความต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการเพิ่มการยึดติดกับวัสดุต่าง ๆ ที่มีสภาพขี้แก่ยางธรรมชาติ ทำให้สามารถนำยางธรรมชาติไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมหลากหลายรูปแบบได้แก่ การทำเป็นวัสดุหลักในการทำสำหรับรองเท้าหนังแท้เพื่อยืดอายุการใช้งาน ทำกาเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอและกระดาษ ทำไฟเบอร์และกาในการทำเทปกาวที่ใช้เทปพอลิไวนิลคลอไรด์ ทำไฟเบอร์ในกรณีการใช้ยางติดกับวัสดุต่าง ๆ และใช้เป็นตัวปรับความแข็งของผลิตภัณฑ์แบบชุบ (Dipped latex products) และยางคอมพาวนด์ พร้อมกับการลดการเสื่อมสภาพของยาง เป็นต้น [2] โดยสามารถประยุกต์ควบคู่กับการปรับปรุงสมบัติยางธรรมชาติด้วยวิธีการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น หรือการเติมสารตัวเติมชนิดต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมในการนำไปใช้งาน

อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันจะไม่สามารถนำมาใช้งานได้ เนื่องจาก ยางมีความแข็งแรงที่อ่อนหภูมิต่ำและสามารถไหลอย่างอิสระที่อุณหภูมิสูงกระบวนการวัลคาไนเซชันต้องอาศัยสารเคมีที่ทำให้เกิดการคงรูป (Curing agent) เช่น กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ หรือสารประกอบกลุ่มที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ (กลุ่มไดเอมีน กลุ่มไดไฮโดรอะมิโน) โดยอาศัยความร้อนเพื่อสารเคมีดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลยางได้

การวัลคาไนซ์ด้วยกัมมันต์จัดเป็นระบบที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความยืดหยุ่น ทนทานและไม่เหนียวติด กระบวนการวัลคาไนเซชันต้องใช้อุณหภูมิสูง (มากกว่า 100 °C) และจำเป็นต้องมีการเติมสารเคมีอื่น ๆ ร่วมด้วย ได้แก่ สารเร่งปฏิกิริยา (Accelerator) และสารกระตุ้น (Activator) เป็นต้น เพื่อลดระยะเวลาการวัลคาไนซ์ [3] อีกทางเลือกในการวัลคาไนซ์โดยไม่ใช้สารเคมี คือ กระบวนการวัลคาไนเซชันด้วยรังสี ซึ่งต้องใช้รังสีแกมมาที่มีพลังงานสูง เพื่อให้พันธะ -C-C- หรือ -C=C- ที่อยู่ในโมเลกุลยางเกิดการแตกออก อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้ยังไม่เป็นที่นิยม เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตสูง และความไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [4]

กระบวนการวัลคาไนเซชันยางธรรมชาติอย่างง่ายด้วยอุณหภูมิต่ำโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde) เป็นสารเชื่อมขวาง ถูกรายงานโดย Johns และคณะ (2012) [5] พบว่า สายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติสามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ต่ำ (น้อยกว่า 50 °C) ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อเด่นหลายประการ เช่น ใช้สารเคมีน้อย แปรรูปได้ ณ อุณหภูมิต่ำ ต้นทุนการแปรรูปต่ำ มีความปลอดภัยในการแปรรูปสูง ประหยัดพลังงาน และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ด้วยกระบวนการดังกล่าวมีสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนไม่สูงมากนัก Kalkornsurapranee และคณะ (2017) [6] ศึกษากระบวนการแปรรูปยางธรรมชาติโดยใช้กระบวนการวัลคาไนเซชันที่อุณหภูมิต่ำซึ่งใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางเปรียบเทียบกับกระบวนการวัลคาไนเซชันด้วยระบบกัมมันต์ พบว่า ยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลบางประการได้ เช่น ความแข็ง โดยความต้านทานต่อแรงดึงยังต่ำกว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมันต์ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงความร้อน พบว่า ยางธรรมชาติที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีความต้านทานต่อความร้อนได้ดีกว่า ดังนั้น ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุที่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้

งานวิจัยนี้จึงต้องการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางจากการศึกษาผลการนำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และศึกษาผลการเติมสารตัวเติม (นาโนเคลย์) และสามารถนำสถานะที่เหมาะสมจากเทคโนโลยีมาขึ้นรูปเป็นแผ่นยางปูพื้นต้นแบบ (นอกอาคาร) โดยใช้มาตรฐานอุตสาหกรรมไทยของยางปูพื้น (มอก.) เป็นเกณฑ์เปรียบเทียบ

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อดัดแปรโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) ที่สัดส่วนน้ำยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทต่างกัน

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและสมบัติความต้านทานต่อน้ำมัน

1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและสมบัติความต้านทานต่อน้ำมัน

1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารตัวเติม (นาโนเคลย์) ต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและสมบัติความต้านทานต่อน้ำมัน ของน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

1.2.5 เพื่อเพิ่มมูลค่าและขยายขอบเขตการใช้งานของยางธรรมชาติ

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 เตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่สัดส่วนน้ำยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทต่างกัน วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ  $^1\text{H-NMR}$  และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM

1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนการผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

1.3.3 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารตัวเติมชนิดนาโนเคลย์ต่อสมบัติน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

1.3.4 ศึกษาสมบัติเชิงกล (ความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็ง และระยะยืด ณ จุดขาด) สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อน้ำมันของน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านและไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

1.3.5 เปรียบเทียบสมบัติของยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยอุณหภูมิต่ำ โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (ที่ให้ผลที่เหมาะสมใน 1.3.1-1.3.4) เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานแผ่นยางปูพื้นของมาตรฐานอุตสาหกรรมไทย (มอก. 2377-2551)

## 2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 น้้ายางธรรมชาติ

น้้ายางธรรมชาติจากต้นยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำมัน สภาพเป็นคอลลอยด์ที่มีความหนาแน่น 0.975–0.980 กรัม/มิลลิลิตร มีความเป็นกรด-ด่าง (pH) ประมาณ 6.5–7.0 [7] องค์ประกอบหลักในน้้ายาง ประกอบด้วยอนุภาคยางประมาณ 35% สารอื่น ๆ 5% เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และน้ำอีก 60% ขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุต้นยาง วิธีการกรีด และฤดูกาล ยางธรรมชาติมีสมบัติทางกายภาพที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อแรงดึงได้ดี มีการยึดเกาะต่อวัสดุได้สูง และการสะสมความร้อนต่ำ อย่างไรก็ตาม จากโครงสร้างโมเลกุลที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยของพอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีพันธะคู่ของคาร์บอน ( $-C=C-$ ) เป็นจำนวนมาก ทำให้มีความไม่อิ่มตัวสูงและมีความเป็นขี้ตัวต่ำ ส่งผลให้ยางเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับความร้อน โอโซน หรือแสงแดด และไม่คงทนต่อสารเคมีหรือตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นการนำยางธรรมชาติมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายในอุตสาหกรรม การปรับปรุงหรือพัฒนาคุณสมบัติยางธรรมชาติให้ดีขึ้นจึงถือเป็นวัตถุประสงค์หลัก อาทิเช่น การตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่น หรือการเตรียมวัสดุเชิงประกอบจากยางธรรมชาติที่ผสมกับสารตัวเติมชนิดต่าง ๆ

### 2.2 แนวทางการปรับปรุงสมบัติยางธรรมชาติ

#### 2.2.1 การตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

การปรับปรุงหรือพัฒนาคุณสมบัติยางธรรมชาติที่มีการวิจัยอย่างแพร่หลายคือ การศึกษาและวิจัยการปรับปรุงคุณภาพผ่านกระบวนการทางเคมี เนื่องจากโครงสร้างยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัวสูง ทำให้สายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติสามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่บริเวณพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนได้ง่าย ซึ่งเกิดขึ้นภายในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยเป็นการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลหรือการเติมหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมเพื่อทำปฏิกิริยาที่บริเวณพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอนเกิดเป็นพันธะเคมีขึ้นใหม่ที่มีลักษณะร่วมกันระหว่างยางธรรมชาติและหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว [8]

การตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโดยทั่วไป สามารถทำได้ทั้งในระบบน้้ายางและยางแห้ง ซึ่งโดยส่วนใหญ่การตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ สามารถแบ่งเป็น 3 รูปแบบ คือ

การตัดแปรรูปโครงสร้างทางเคมีโดยไม่มี การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่ เช่น การเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวน (Cyclization) การเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุล (Depolymerization) หรือการเตรียมเป็นยางธรรมชาติเหลว (Liquid natural rubber; LNR) เป็นต้น

การเพิ่มหมู่อะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง การเพิ่มหมู่อะตอมทำโดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) หรือปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) ซึ่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นที่ตำแหน่งพันธะคู่ อาทิเช่น การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxydized natural rubber; ENR) ซึ่งเป็นการเติมอะตอมออกซิเจนบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติที่ตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ (Epoxide ring) โดยผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) เพื่อให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขี้ผึ้งมากขึ้น มีความต้านทานต่อน้ำมัน สารละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง และโอโซนได้ดี การเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (Hydrogenated natural rubber; HNR) เป็นการเติมอะตอมไฮโดรเจนบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของยางซึ่งมีความไม่อิ่มตัวสูงให้มีโครงสร้างอิ่มตัวมากขึ้น ทำให้มีสมบัติต้านทานต่อแสงและความร้อนได้ดี หรือการเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนต (Chlorinated natural rubber; CNR) ซึ่งเป็นการเติมอะตอมคลอรีน โดยผ่านกระบวนการคลอรีเนชัน (Chlorination) เพื่อเพิ่มสมบัติความเสถียรทางความร้อนมากขึ้น และมีความทนทานต่อการซึมผ่านของน้ำและสารละลายกรด-เบสได้ดี เป็นต้น

การกราฟต์หมู่ฟังก์ชันหรือพอลิเมอร์บนสายโซ่โมเลกุลยางหรือการกราฟต์โคพอลิเมอร์-เซชัน (Graft copolymerization) โดยการกราฟต์ดังกล่าวเป็นกระบวนการตัดแปรรูปโครงสร้างภายในสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ จากการนำยางธรรมชาติทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติยางธรรมชาติให้เหมาะสมต่อการใช้งานในรูปแบบต่าง ๆ [9] ปัจจุบันวิธีการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันระหว่างยางธรรมชาติกับไวนิลมอนอเมอร์ถูกใช้กันอย่างแพร่หลาย โดยไวนิลมอนอเมอร์ที่นิยมนำมากราฟต์กับยางธรรมชาติ ได้แก่ สไตรีน (Styrene) มาลิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride (MA)) อะคริโลไนไตรล์ (Acrylonitrile (AN)) เมทิลเมทาคริเลท (Methyl methacrylate (MMA)) [10] เป็นต้น ขึ้นกับการประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างตามลักษณะเฉพาะของไวนิลมอนอเมอร์ที่กราฟต์ อย่างไรก็ตาม สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลทได้รับความนิยมที่สุด เนื่องจากการให้ประสิทธิภาพการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติสูง สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย โดยนิยมเตรียมด้วยเทคนิคัลชันพอลิเมอร์เซชัน เนื่องจากการมีตัวทำละลายเป็นน้ำ ซึ่งถือว่าเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและไม่พบปัญหาเรื่องการถ่ายเทความร้อนระหว่างการทำปฏิกิริยา และนิยมใช้เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบระบบรีดอกซ์ (Redox initiator) ซึ่งเป็นระบบที่สามารถสังเคราะห์หรือเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำและลดปัญหาการเสถียรภาพของน้ำยางในระหว่างการทำปฏิกิริยาได้



ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติด้วยวิธีการกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเมทิลเมทาคริเลท เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ โดยใช้ระบบอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันและใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ในการสังเคราะห์

จากงานวิจัยของ Yung-Aoon (2015) [11] ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท และกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท สังเคราะห์โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันและใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ พบว่า สามารถเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ได้สำเร็จ ยืนยันได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และลักษณะสัณฐานวิทยาจากเทคนิค TEM จากการศึกษาประสิทธิภาพการกราฟต์ต่อชนิดของมอนอเมอร์ พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์ของโคพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด มีค่าประมาณ 92% ซึ่งมีค่าสูงใกล้เคียงกัน และจากการศึกษาสมบัติความต้านทานต่อน้ำมันและความร้อน พบว่า ยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์โคพอลิเมอร์ สามารถต้านทานต่อน้ำมันและความร้อนได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ โดยกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลทสามารถต้านทานต่อน้ำมันและความร้อนได้สูงที่สุด

Kalkornsurapranee และคณะ (2010) [12] ศึกษาวิธีการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลท โดยใช้น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงและเมทิลเมทาคริเลทเป็นสารตั้งต้น ใช้ CHP/TEPA เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสบู่โพแทสเซียมลอเรทหรือโพแทสเซียมโอเลอเตเป็นสารรักษาความเสถียรของน้ำยาง พบว่า สามารถเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ได้สำเร็จยืนยันได้จากเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  และ FT-IR จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่า ยางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลดังกล่าวมีอุณหภูมิการสลายตัว ( $T_d \sim 391^\circ\text{C}$ ) สูงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุล ( $T_d \sim 360^\circ\text{C}$ ) นอกจากนี้จากการศึกษาอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของยางธรรมชาติซึ่งเปลี่ยนแปลงเมื่อมีโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลทอยู่บนสายโซ่ยาง โดยเปลี่ยนจาก  $-63.4^\circ\text{C}$  เป็น  $-59.0^\circ\text{C}$  แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นลดน้อยลง

Saramolee และคณะ (2014) [13] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ซึ่งยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถต้านทานต่อความร้อนได้สูง เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลเช่นเดียวกัน โดยวิธีเตรียมการกราฟต์พอลิเมอร์โรเซชันจะใช้สัดส่วนยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) ที่ 90/10 และใช้ CHP/TEPA เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งให้ปฏิกิริยาเป็นกลางด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และทำการยืนยันโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DSC พบว่า ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทมีความเสถียร

ทางความร้อนสูงขึ้นและสามารถต้านทานต่อน้ำมันได้ดีเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุล ซึ่งสามารถนำมาใช้กับงานประเภทต่าง ๆ ได้ เช่น การนำมาผสมกับสารตัวเติมมีขี้ เช่น ซิลิกาและนาโนเคลย์ เพื่อขยายขอบเขตการขึ้นรูปของผลิตภัณฑ์

### 2.2.2 การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่น

การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่น เป็นการปรับปรุงข้อดีของยางธรรมชาติ โดยการเลือกเอาสมบัติเด่นจากยางสังเคราะห์หรือพอลิเมอร์อื่นมาทดแทน เพื่อใช้งานยางธรรมชาติได้หลากหลายมากขึ้น เช่น การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ไนไตรล์ เพื่อเพิ่มสมบัติด้านความทนทานต่อน้ำมัน การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์อีพดีเอ็ม (EPDM) เพื่อเพิ่มสมบัติการทนทานต่อความร้อนและโอโซน โดยทั่วไปการผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์นิยมเตรียมโดยกระบวนการขึ้นรูปแบบยางแห้งมากกว่ารูปแบบน้ำยาง ดังนั้น กรณีการเตรียมยางผสมด้วยรูปแบบน้ำยางจะนิยมนำน้ำยางธรรมชาติมาผสมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดอื่นที่สามารถละลายน้ำได้ เนื่องจากง่ายต่อการเตรียมให้อยู่ในสภาพของเหลว เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) พอลิอะคริลาไมด์ (PAM) เป็นต้น โดยพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จะได้รับความนิยมในการนำมาผสมกับน้ำยางธรรมชาติมากที่สุด เนื่องจาก พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นเทอร์โมพลาสติกประเภทพอลิโอเลฟินที่มีสมบัติพิเศษ คือ สามารถย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ด้วยกระบวนการทางชีวภาพจากแบคทีเรียในดิน จึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม พอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีสมบัติเกิดฟิล์มได้ และมีสมบัติยึดติดและทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีมาก รวมทั้งสามารถต้านทานการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนได้ดี เป็นกาวและสารยึดติด [14] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ มีโครงสร้างโมเลกุลที่มีสภาพขี้สูง ในขณะที่ยางธรรมชาติเป็นโมเลกุลที่มีสภาพขี้ต่ำ ดังนั้น การผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวเข้าด้วยกันอาจทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดไม่สามารถเข้ากันได้และทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมไม่ดี จึงจำเป็นต้องมีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติก่อนนำมาใช้ เช่น ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เชื่อมกับไวนิลมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ เป็นต้น

Haque และคณะ (2007) [15] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยใช้น้ำยางธรรมชาติที่ปริมาณของแข็งทั้งหมด 50% ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก ที่ปริมาณ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 3.0 phr วัลคาไนซ์ด้วยระบบการใช้รังสี ซึ่งแปรปริมาณรังสีที่ 0-20 kGy จากนั้นทำการศึกษาอัตราการบวมตัว (Swelling ratio) ความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมขวาง (Crosslink density) และสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) พบว่า อัตราการบวมตัวและระยะยึด ณ จุดขาดของยางผสมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณรังสีที่ใส่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้น โดยยางที่ผสม พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ปริมาณ 2.0 phr วัลคาไนซ์ที่ปริมาณรังสี 12 kGy มีความหนาแน่น

ของพันธะเชื่อมขวางสูงสุด สำหรับการวัลคาไนซ์ที่ปริมาณรังสี 10 kGy ยางผสมมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงประมาณ 18.00 MPa และค่ามอดูลัสประมาณ 8.00 MPa และเมื่อให้ปริมาณรังสีมากกว่า 10 kGy ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดูลัสมีแนวโน้มคงที่

Riyajan และคณะ (2012) [16] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เข้มข้น 20% โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 60/40 โดยใช้กรดมาลิก (Maleic acid) เป็นสารเชื่อมขวางซึ่งแปรความเข้มข้นของกรดมาลิกที่ 0-60% โดยน้ำหนัก และแปรอุณหภูมิการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 32, 100, 120, 140 และ 160 °C พร้อมทั้งศึกษาระยะเวลาการวัลคาไนซ์ที่ 0, 1, 5, 9, และ 24 ชั่วโมง พบว่า ยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีกรดมาลิกเข้มข้น 40% โดยน้ำหนัก วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงสมบัติที่ดีที่สุด โดยมีอัตราการบวมตัวน้อยประมาณ 21 % และมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงประมาณ 6.8 MPa ค่าระยะยืด ณ จุดขาดประมาณ 500% โดยสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของกรดมาลิก อุณหภูมิและเวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มสูงขึ้น

Chen และคณะ (2014) [17] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุลชนิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท และยางธรรมชาติกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์ ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เข้มข้น 25% โดยน้ำหนัก ผสมเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง วัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมะถันที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยา สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อน พบว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ สามารถผสมเข้ากันได้ดีที่สุด ส่งผลให้สมบัติเชิงกลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงประมาณ 18.30 MPa ซึ่งใกล้เคียงกับค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ประมาณ 17.20 MPa สำหรับยางธรรมชาติกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ มีค่าต่ำที่สุดประมาณ 15.80 MPa อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ มีความต้านทานต่อการฉีกขาดและมีความแข็งแรงสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุลผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ประมาณ 12.20 MPa สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงความร้อน พบว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และยางธรรมชาติกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ แสดงอุณหภูมิการย่อยสลายที่ใกล้เคียงกัน ( $T_d$ ) คือ 345, 343 และ 338 °C ตามลำดับ ซึ่งมีความต้านทานต่อความร้อนได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการดัดแปรโมเลกุล ( $T_d \sim 340$  °C)

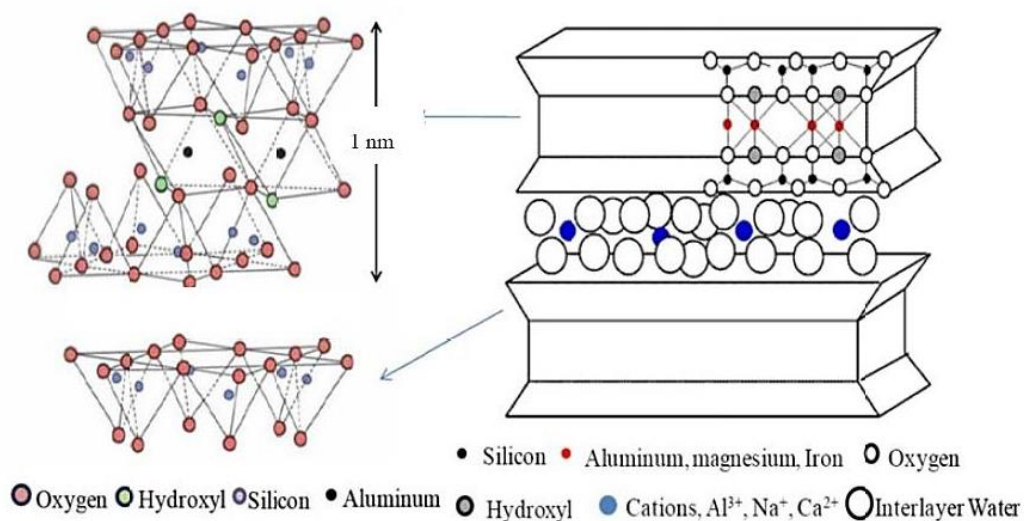
นอกจากนี้ Chen และคณะ (2015) [18] ศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติการบ่มเร่งของยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (NR/PVA) โดยใช้ยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ซึ่งกำหนดปริมาณ ENR ที่ 3% โดยน้ำหนัก และแปรปริมาณพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ความเข้มข้น 0, 5, 10, 15, 20 และ 25% โดยน้ำหนัก พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเท่ากับ 24.19, 23.81, 23.21, 16.92, 10.20 และ 9.23 MPa ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด ขณะที่ค่าความแข็งแรงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น สำหรับผลการทดสอบสมบัติของยางหลังการบ่มเร่ง พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และความแข็งแรงของยางผสมมีแนวโน้มลดลง โดยการเติมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก แสดงสมบัติต่าง ๆ ดีที่สุด

### 2.2.3 วัสดุเชิงประกอบจากยางธรรมชาติ

วัสดุเชิงประกอบได้รับการพัฒนาในช่วงปี ค.ศ. 2002-2003 โดยการนำยางธรรมชาติมาผสมกับเคลย์อนุภาคนาโนเมตร โดยเรียกวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวว่ายางธรรมชาติ/เคลย์นาโนคอมโพสิต (Rubber/clay nanocomposite) จากนั้นปี ค.ศ. 2006 มีการศึกษาวัสดุยางนาโนคอมโพสิตอย่างต่อเนื่องโดยการผสมยางกับท่อนาโนคาร์บอน (Rubber/carbon nanotubes) และปี ค.ศ. 2009 มีการศึกษาการผสมของยางกับนาโนเซลลูโลส (Rubber/cellulose nanocrystal) และวัสดุนาโนคอมโพสิตอื่นๆ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตขนาดอนุภาคนาโนเมตร (Nano-CaCO<sub>3</sub>) ซิงก์ออกไซด์ (Nano-ZnO) [19] และมีการพัฒนามาตลอดจนถึงปัจจุบัน โดยวัสดุนาโนคอมโพสิต เป็นวัสดุที่เกิดจากการผสมกันระหว่างวัสดุ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งโดยทั่วไปวัสดุนาโนคอมโพสิตจากยางหรือยางธรรมชาติจะเป็นการผสมระหว่างยางหรือยางธรรมชาติกับสารตัวเติมซึ่งมีระดับของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (100 นาโนเมตรหรือต่ำกว่า) ลักษณะเด่นที่สำคัญ คือ สมบัติเชิงกลสูง ค่ามอดูลัสสูง สมบัติการซึมผ่านของก๊าซและของเหลวได้ดี สามารถนำไฟฟ้าได้ มีสมบัติเชิงแสงที่ดี ขึ้นกับชนิดของยางและสารตัวเติมที่ใช้เพื่อความเหมาะสมต่อการนำไปเสริมแรงในวัสดุเนื้อพื้นชนิดต่าง ๆ เพื่อพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายมากขึ้น ปัจจุบันวัสดุนาโนคอมโพสิตที่นิยมใช้เพื่อเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติ คือ นาโนเคลย์หรือเคลย์ขนาดอนุภาคนาโนเมตร (Nano-clay) ซึ่งได้รับการพัฒนาจากการปรับปรุงเคลย์ให้มีประสิทธิภาพการเสริมแรงสูงขึ้น โดยการปรับปรุงโครงสร้างเพื่อให้เกิดการแตกตัวหรือเกิดการแยกชั้น (Delamination) จนมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร [20] โดยทั่วไปมีสมบัติ คือ เป็นสารอนินทรีย์ที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว ขนาดอนุภาคเล็กในระดับไมโครเมตรหรือนาโนเมตร และมีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) สูง พื้นที่ผิวสูง ซึ่งเหมาะสมต่อการนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในพอลิเมอร์ โดยการเติมนาโนเคลย์ในปริมาณที่น้อยมาก (น้อยกว่า 5% โดยน้ำหนัก) สามารถเพิ่มสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติการต้านทานการติดไฟของวัสดุนาโนคอมโพสิตได้ [3]

### 2.2.3.1 โครงสร้างโมเลกุลของเคลย์อนุภาคนาโนเมตร

เคลย์ประกอบไปด้วยชั้นซิลิเกต (Layered silicates) และจัดอยู่ในระดับสารเสริมแรงสำหรับวัสดุนาโนคอมโพสิตซึ่งจะมีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลแบบ 2:1 ฟิลโลซิลิเกต (Phyllosilicates) โดยมีลักษณะเป็นผลึก โดยผลึกดังกล่าวประกอบด้วยโครงร่างผลึก 2 ชั้น ส่วนกลางของชั้นออกตะฮีดรอลเป็นไอออนของอลูมินาหรือแมกนีเซียมและมีชั้นของซิลิกาเตตระฮีดรอล 2 ชั้นประกบอยู่ภายนอก โดยมีออกซิเจนไอออนของออกตะฮีดรอลเป็นตัวเชื่อมกับชั้นของเตตระฮีดรอล แสดงดังรูปที่ 2.1 ชั้นของซิลิเกตจัดเรียงเป็นระนาบซ้อนกัน โดยระหว่างชั้นของซิลิเกตจะถูกยึดเหนี่ยวด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ การแทนที่ของธาตุภายในชั้น เช่น  $Al^{3+}$  ถูกแทนที่โดย  $Mg^{2+}$  หรือ  $Fe^{2+}$  หรือ  $Mg^{2+}$  ถูกแทนที่โดย  $Li^+$  ทำให้เกิดประจุลบขึ้น ซึ่งจะถูกทำให้สมดุลประจุโดยธาตุประจุบวกของหมู่ 1 และ 2 แทรกอยู่ระหว่างชั้นซิลิเกต เนื่องจากแรงซึ่งทำให้ชั้นของซิลิเกตสามารถรวมตัวเป็นแรงที่อ่อน ดังนั้นจึงสามารถแทรกโมเลกุลขนาดเล็กเข้าไประหว่างชั้นได้ง่าย นอกจากนี้ การตัดแปรพื้นผิวของเคลย์โดยการแลกเปลี่ยนประจุที่เคยมีอยู่เดิมในเคลย์ด้วยประจุบวกของอัลคิลแอมโมเนียมไอออนจะทำให้ชั้นเคลย์ขยายขึ้น ลดความเป็นขั้วของพื้นผิวลงและทำให้เคลย์สามารถกระจายตัวได้ดีขึ้นในเมทริกซ์ของยางหรือพอลิเมอร์ [21]

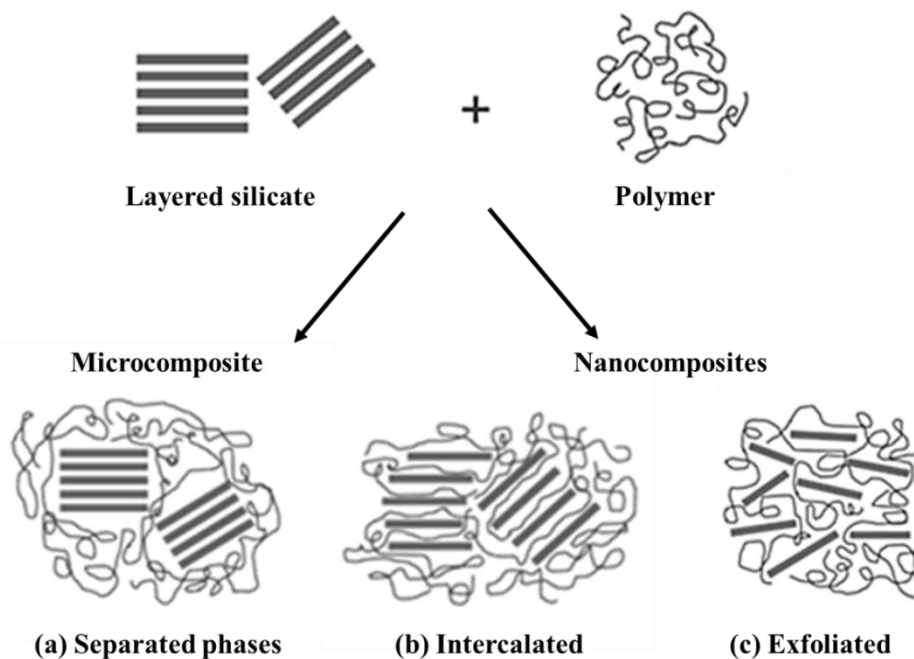


รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT) [21]

### 2.2.3.2 วัสดุนาโนคอมโพสิตจากพอลิเมอร์และเคลย์อนุภาคนาโนเมตร

โครงสร้างของวัสดุนาโนคอมโพสิตขึ้นอยู่กับธรรมชาติของสารประกอบที่ใช้ทั้งชั้นของซิลิเกต ไอออนบวกของอินทรีย์ และชนิดพอลิเมอร์เมทริกซ์ รวมถึงวิธีและขั้นตอนการเตรียมโดยคอมโพสิตที่ได้จะมีชั้นของซิลิเกตแทรกอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์แสดงดังรูปที่ 2.2 เมื่อพอลิเมอร์ไม่สามารถแทรกระหว่างชั้นของซิลิเกตจะเกิดการแยกเฟสระหว่างกัน (Separated phases) ดังรูปที่ 2.2 (a) สมบัติของคอมโพสิตจะมีแนวโน้มเป็นแบบวัสดุคอมโพสิตที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเคลย์

ขนาดอนุภาคระดับไมโครเมตร เนื่องจากชั้นซิลิเกตไม่สามารถกระจายตัวได้ในเมทริกซ์พอลิเมอร์ที่ใช้ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดการกระจายตัวเป็นลักษณะวัสดุคอมพอสิตอีก 2 รูปแบบ ดังรูปที่ 2.2 (b) คือสารตัวเติมจะมีการกระจายตัวในพอลิเมอร์ในระดับนาโนเมตร โดยโมเลกุลพอลิเมอร์บางส่วนสามารถแทรกอยู่ระหว่างชั้นของซิลิเกตทำให้โครงสร้างเกิดการจัดเรียงสลับกันระหว่างพอลิเมอร์และชั้นซิลิเกตอย่างเป็นระเบียบ (Intercalated) เมื่อชั้นซิลิเกตสามารถแยกออกได้อย่างสมบูรณ์และกระจายตัวอย่างไม่เป็นรูปแบบในพอลิเมอร์เมทริกซ์อย่างทั่วถึงเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า Exfoliated ดังรูปที่ 2.2 (c) [3]



รูปที่ 2.2 ลักษณะการกระจายตัวของเคลย์ในวัสดุคอมพอสิต (a) Phase separated microcomposite; (b) Intercalated nanocomposite และ (c) Exfoliated nanocomposite

### 2.2.3.3 การเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตจากพอลิเมอร์กับเคลย์

โดยทั่วไปวัสดุนาโนคอมพอสิตจากพอลิเมอร์และเคลย์ สามารถเตรียมได้ 4 วิธี คือ

- การเตรียมด้วยเทคนิคการผสมในสารละลาย (Solution blending)

การนำพอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วนำสารละลายที่ได้ผสมกับสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และระเหยตัวทำละลายออก ซึ่งการกระจายตัวของสารตัวเติมขึ้นกับชนิดสารที่เติม ตัวทำละลายที่ใช้ และอัตราการแข็งตัว (Rate of solidification)

- การเตรียมผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (In-situ polymerization)

เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้ตัวทำละลายโดยที่สามารถละลายพอลิเมอร์หรือพรีพอลิเมอร์ได้กับชั้นซิลิเกตทำให้เกิดการบวมตัวในตัวทำละลาย เมื่อพอลิเมอร์กับชั้นซิลิเกตผสมกันในสารละลาย สายโซ่พอลิเมอร์จะแทรกเข้าไปแทนที่ตัวทำละลายในระหว่างชั้นซิลิเกต

- การเตรียมด้วยเทคนิคการดูดซับให้เกิดการกระจายตัวผ่านลาเท็กซ์คอมพาวนด์ (Latex mixing)

การเตรียมสารตัวเติมขนาดอนุภาคนาโนเมตรให้เป็นสารแขวนลอย ก่อนผสมกับลาเท็กซ์ ซึ่งการกระจายตัวขึ้นกับอัตราการจับตัว (Rate of coagulation) ของลาเท็กซ์และสารตัวเติมที่เลือกใช้

- การเตรียมด้วยเทคนิคการหลอมเหลว (Melt compounding)

เทคนิคนี้เป็นการผสมพอลิเมอร์และเคลย์ภายใต้แรงเฉือน เป็นวิธีที่ได้รับการยอมรับสำหรับวัสดุเทอร์โมพลาสติกนาโนคอมพอสิต เนื่องจากแรงเฉือนและอุณหภูมิในการผสมเทอร์โมพลาสติกสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกที่เสริมแรงด้วยเคลย์ได้

จากรายงานของ Wang และคณะ (2000) [22] ศึกษาการเตรียมและลักษณะเฉพาะของยางเอสบีอาร์ (SBR) เติมสารตัวเติมชนิดเคลย์อนุภาคนาโนเมตร ซึ่งเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยวิธีการกระจายเคลย์ในน้ำ จากนั้นเติมลงในน้ำยาง SBR กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จับตัวส่วนผสมในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง และล้างด้วยน้ำกลั่นจนค่า pH เท่ากับ 7 จากนั้นอบจนน้ำหนักคงที่ ที่อุณหภูมิ 50 °C โดยทำการแปรปริมาณเคลย์ที่ 10, 20, 30, 40, และ 60 phr จากนั้นทำการวิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของเคลย์ พบว่า เคลย์สามารถแยกออกจากกันโดยมีสายโซ่ยางแทรกสอดระหว่างชั้นของเคลย์สลับไปมา (Intercalated) และจากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่เคลย์ 40 phr มีค่าสูงสุดประมาณ 15.8 MPa แต่เมื่อเติมเคลย์มากกว่า 40 phr สมบัติดังกล่าวจะมีค่าลดลง ขณะที่ค่าความแข็งและค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น

Pojanavaraphan และคณะ (2008) [23] ศึกษาอิทธิพลของการเติมเคลย์ในน้ำยางธรรมชาติ ซึ่งวัลคาไนซ์ด้วยระบบที่ใช้ความร้อนและระบบที่ใช้ไมโครเวฟ โดยแปรปริมาณเคลย์ที่ 1, 2 และ 3 phr พบว่า การกระจายตัวของเคลย์ในน้ำยางมีลักษณะเกิดการแทรกสอดของสายโซ่โมเลกุลยางในระหว่างชั้นของเคลย์เกิดขึ้นในยางที่เติมเคลย์ 1 และ 2 phr ส่วนที่ 3 phr วัสดุมีการการกระจายตัวของเคลย์แบบเกิดการแยกออกจากกัน (Exfoliation) ยืนยันโดยการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และจากการตรวจสอบความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง พบว่า ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น และระบบการวัลคาไนซ์ด้วยความร้อนจะแสดงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงในยางธรรมชาติที่ไม่เติมเคลย์และที่เติมเคลย์ 1 phr และระบบการวัลคาไนซ์ด้วยไมโครเวฟจะแสดงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงในยางที่เติมเคลย์ 2

และ 3 phr จากการทดสอบสมบัติเชิงความร้อน พบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวของยางธรรมชาติที่เติมเคลย์มีค่าลดลง ( $T_{0\sim 350}^{\circ}\text{C}$ ) เล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่เติมเคลย์ ( $T_{0\sim 353}^{\circ}\text{C}$ ) และสำหรับการทดสอบความแข็ง พบว่า ยางธรรมชาติที่เติมเคลย์ทำให้ความแข็งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณเคลย์ 0, 1, 2 และ 3 phr มีค่า 25, 35, 40 และ 50 ตามลำดับ ซึ่งจากงานวิจัยนี้การเติมเคลย์ในปริมาณ 3 phr วัลคาไนซ์ด้วยระบบที่ใช้ความร้อนช่วยเพิ่มสมบัติให้กับยางธรรมชาติที่ดีที่สุด

Rezende และคณะ (2010) [24] ศึกษาลักษณะโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่เติมเคลย์ในปริมาณแตกต่างกัน เตรียมโดยการกระจายตัวของเคลย์ในน้ำก่ล้นและกวนตลอดเป็นเวลา 30 นาที เติมน้ำยางและกวนส่วนผสมต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งเป็นการเตรียมแบบลาเท็กซ์ (Latex-mixing) จากนั้น ขึ้นรูปด้วยวิธีการหล่อเป็นแผ่นฟิล์มยาง อบที่อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เมื่อศึกษาลักษณะการกระจายตัวของชั้นเคลย์ในเนื้อยาง พบว่า ชั้นของเคลย์สามารถแยกออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์และกระจายอย่างไม่เป็นรูปแบบ ยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่า การเติมเคลย์ 4% โดยน้ำหนัก แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงประมาณ 11 MPa เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่เติมเคลย์ประมาณ 4.5 MPa อย่างไรก็ตามการเติมเคลย์ในปริมาณเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มทำให้ระยะยึด ณ จุดขาดของยางลดลง

Amarasiri และคณะ (2013) [25] ศึกษาการเตรียมน้ำยางธรรมชาติที่เติมสารตัวเติมเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT) และแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ซึ่งเตรียมเคลย์โดยวิธีการกระจายในน้ำ และเติม 0.5% โดยน้ำหนักซัลโฟเนต ผสมที่อุณหภูมิ  $50^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นผสมกับน้ำยางธรรมชาติที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมด (%TSC) 62% และขึ้นรูปด้วยวิธีการหล่อเป็นแผ่นฟิล์มยาง ที่มีปริมาณเคลย์และแคลเซียมคาร์บอเนต 1-6 phr วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน พบว่า ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น ( $7.27 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ) ซึ่งสูงกว่ากรณีเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ( $5.23 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ) เมื่อพิจารณาที่ปริมาณ 6 phr และการกระจายตัวของเคลย์เป็นสภาพที่แยกออกจากกันได้ดีในเนื้อยาง ยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ SEM ส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงดึงที่ปริมาณเคลย์ 0, 1, 2, 3, 4, 5, และ 6 phr มีค่า 19, 21, 23, 26, 28, 29 และ 30 MPa ตามลำดับ ซึ่งมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด ขณะที่ระยะยึด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติมเคลย์ในยางธรรมชาติสามารถเพิ่มประสิทธิภาพความต้านทานต่อการซึมผ่านของก๊าซได้ดี เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติเติมชนิดแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ซึ่งจากการเตรียมน้ำยางธรรมชาติที่เติมเคลย์นี้สามารถทดแทนการเตรียมน้ำยางธรรมชาติที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตสำหรับการผลิตถุงมือยางได้



นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาวัสดุนาโนคอมพอลิธจากยางและยางธรรมชาติ โดยการเตรียม มาสเตอร์แบทช์ยางผสมเคลย์ในสภาวะน้ำยางมากขึ้น เพื่อช่วยลดขั้นตอนหรือเวลาของการผสมยาง แห่งกับเคลย์ได้ ทำให้การแปรรูปยางมีประสิทธิภาพและรวดเร็วขึ้น จากรายงานของ Bao และคณะ (2014) [26] เตรียมวัสดุนาโนคอมพอลิธระหว่างยางเอสบีอาร์ (SBR) และออร์กาโนเคลย์ ที่มีปริมาณ ออร์กาโนเคลย์แตกต่างกัน ซึ่งเตรียมด้วยวิธีแบบลาเทกซ์ และใช้เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic) ช่วยในการผสม เพื่อเตรียมเป็นมาสเตอร์แบทช์ (Master batch) พบว่า วัสดุนาโนคอมพอลิธมีการ กระจายของชั้นเคลย์ในเนื้อยางเป็นแบบการแทรกสอดของสายโซ่ยางในระหว่างชั้นของเคลย์ โดยมี ระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์เพิ่มขึ้น ( $d = 4.2 \text{ nm}$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับเตรียมออร์กาโนเคลย์ที่ไม่ ผ่านการใช้อัลตราโซนิค ( $d = 2.0 \text{ nm}$ ) ยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD สำหรับการ ทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความแข็ง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น

Ewulonu และคณะ (2015) [27] เตรียมวัสดุนาโนคอมพอลิธจากยางธรรมชาติและเคลย์ ซึ่ง แปรปริมาณเคลย์ที่ 0, 5, 10, 20 และ 30 phr โดยใช้วิธีการเตรียม 2 วิธี คือ การเตรียมมาสเตอร์ แบทช์และการผสมโดยตรง (Direct melt blending) ซึ่งการเตรียมแบบมาสเตอร์แบทช์เตรียมโดย การผสมเคลย์ในน้ำยางกวนผสมนาน 1 ชั่วโมง จากนั้นจับตัวด้วยกรดแอสซิดิก และล้างด้วยน้ำจนค่า pH เท่ากับ 7 อบแห้งที่อุณหภูมิ  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และวิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัว ของเคลย์ในเนื้อยาง พบว่า เคลย์สามารถกระจายตัวในเนื้อยางได้อย่างสม่ำเสมอในรูปแบบการแทรก สอดของสายโซ่ยางในระหว่างชั้นของเคลย์ และจากการทดสอบสมบัติเชิงกล เมื่อพิจารณาวัสดุนาโน คอมพอลิธที่เติมเคลย์ปริมาณ 30 phr พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ( $\sim 34 \text{ MPa}$ ) ความแข็ง ( $\sim 56 \text{ IRHD}$ ) และความต้านทานต่อการสึกหรอ ( $\sim 34.5\%$ ) ซึ่งมีค่าสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเตรียม ด้วยวิธีการผสมโดยตรง นั่นคือ  $\sim 23 \text{ MPa}$ ,  $\sim 38 \text{ IRHD}$  และ  $\sim 27\%$  ตามลำดับ นอกจากนี้ทำให้ทราบว่าสมบัติต่าง ๆ มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณเคลย์เพิ่มขึ้น

Ratnayake และคณะ (2015) [28] ศึกษาการกระจายตัวของเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโรไนต์ ในพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ด้วยวิธีการผสมอุณหภูมิ  $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อเตรียมเป็น มาสเตอร์แบทช์ และวิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของเคลย์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า ระยะห่าง ระหว่างชั้นเคลย์เพิ่มมากขึ้น ( $d = 33.1 \text{ \AA}$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับเคลย์ที่ไม่ผสม PEG ( $d = 23.8 \text{ \AA}$ ) และ แสดงลักษณะการกระจายตัวของเคลย์เป็นแบบการแทรกสอดของโมเลกุล PEG ในระหว่างชั้นของ เคลย์ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการเติมเคลย์ต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ ซึ่งจากการศึกษา ความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ไม่เติมเคลย์ ยางที่เติมเคลย์ชนิดไม่ผสม PEG และยางที่เติมเคลย์ ผสม PEG มีค่าเท่ากับ 15.40, 19.39 และ 22.93 MPa ตามลำดับ ซึ่งยางที่เติมเคลย์ชนิดที่ผสม PEG จะมีค่าสูงที่สุด เช่นเดียวกับผลของมอดูลัส ความแข็ง และความต้านทานต่อการฉีกขาด เนื่องจากเป็น

ผลจากการกระจายตัวของชั้นเคลือบที่มีลักษณะการกระจายออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์และกระจายอย่างไม่เป็นรูปแบบ

### 2.3 กระบวนการวัลคาไนซ์เซชันที่ใช้กับยางธรรมชาติ

กระบวนการวัลคาไนซ์เซชัน คือ การทำให้ยางเกิดปฏิกิริยาทางเคมีหรือปฏิกิริยาการคงรูปที่ส่งผลให้โมเลกุลยางเกิดการเชื่อมขวางเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ เป็นผลให้ยางธรรมชาติมีความเสถียรต่อสภาพการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เพิ่มความยืดหยุ่นและลดความเสียหายของยางเมื่อมีแรงกระทำให้เสียรูป ทำให้สามารถนำยางไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง [7] อย่างไรก็ตาม กระบวนการวัลคาไนซ์เซชันจะเกิดขึ้นได้จำเป็นต้องอาศัยความร้อนและสารที่ทำให้ยางคงรูปได้ (Vulcanizing agent) เช่น กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ โลหะออกไซด์ หรือสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ เป็นต้น อย่างไรก็ตามการคงรูปยางที่ต้องเติมสารเหล่านี้ยังคงนิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมแม้ว่าการคงรูปยางในปัจจุบันจะสามารถทำได้หลากหลายวิธีโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารที่ทำให้ยางคงรูป นั่นคือ สามารถทำได้ด้วยการใช้รังสีที่มีพลังงานสูง แต่วิธีการดังกล่าวจำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง แหล่งกำเนิดรังสีซึ่งไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และใช้งานได้ดีเฉพาะกรณีที่ต้องการการคงรูปผลิตภัณฑ์ยางความหนาต่ำเท่านั้น ดังนั้น วิธีการดังกล่าวจึงไม่เป็นที่นิยมในอุตสาหกรรม

การคงรูปยางที่นิยมในอุตสาหกรรมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบ ได้แก่ ระบบกำมะถัน ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบที่ใช้สารเคมีอื่นๆ เช่น โลหะออกไซด์ หรือสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันว่องไวสองหมู่

#### 2.3.1 ระบบกำมะถัน

เป็นระบบการวัลคาไนซ์ยางที่ใช้มากที่สุดในปัจจุบัน เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ เกิดการคงรูปได้เร็ว และยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี ระบบนี้จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงหรือมากกว่า 120 °C และมีการใช้สารเคมีชนิดอื่นร่วมด้วย คือ สารกระตุ้นปฏิกิริยา (Activator) และสารเร่งปฏิกิริยา (Accelerator) ซึ่งมีหลายชนิด ตัวอย่างสารกระตุ้นปฏิกิริยาที่สำคัญ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ และกรดสเตียริก เป็นต้น ส่วนสารเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญ ได้แก่ เมอร์แคปโตเบนโซโทอะโซล (MBT) และไซโคลเฮกซิลเบนโซโทอะโซลซัลฟิनाไมด์ (CBS) เป็นต้น โดยชนิดและปริมาณสารดังกล่าวจะแบ่งตามอัตราเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ อย่างไรก็ตาม การคงรูปยางด้วยระบบกำมะถันไม่สามารถใช้ในการคงรูปยางที่ไม่มีพันธะคู่ภายในโครงสร้างโมเลกุลได้ เช่น ยางซิลิโคนหรือยาง EPM เนื่องจากกำมะถันจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งอะไลลิก (Allylic) และตำแหน่งพันธะคู่ภายในโครงสร้างโมเลกุลยางทำให้เกิดการเชื่อมขวางทางเคมีขึ้น ดังนั้น อัตราเร็วการคงรูปยางด้วยกำมะถันขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะคู่ที่มีในสายโซ่โมเลกุลของยาง นอกจากนี้ การใช้ปริมาณกำมะถันมากเกินไปก่อให้เกิดปรากฏการณ์กำมะถันบลูม (Blooming) ก่อให้เกิดผลเสียในแง่ของความสวยงามของผลิตภัณฑ์ [29]

### 2.3.2 ระบบเปอร์ออกไซด์

เป็นระบบที่สำคัญและได้รับความนิยมเพิ่มขึ้น เนื่องจากสามารถใช้กับยางชนิดมีพันธะคู่ และไม่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุล พันธะการเชื่อมโยงเป็นแบบ C-C bonds โดยสารเปอร์ออกไซด์ จะไม่เข้าไปทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยาง แต่จะเริ่มจากการทำให้โมเลกุลยาง เกิดอนุมูลอิสระ (Free radicals) และเกิดพันธะการเชื่อมโยงขึ้น ส่งผลให้ยางที่ขึ้นรูปด้วยวิธีดังกล่าวมีความทนทานต่อความร้อนและมีการเสื่อยรูปหลังการกดอัดที่ดี นอกจากนี้ การขึ้นรูปด้วยระบบการวัลคาไนซ์แบบเปอร์ออกไซด์ไม่ก่อให้เกิดปัญหาเรื่องการบวมของสารเคมี อย่างไรก็ตาม ระบบจะก่อให้เกิดข้อเสียหลายประการเมื่อเปรียบเทียบกับระบบกำมะถัน เช่น ต้นทุนสูง สมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตต่ำ นอกจากนี้ สารเปอร์ออกไซด์จัดเป็นสารเคมีที่อันตราย โดยบางชนิดอาจมีกลิ่นไม่พึงประสงค์ของอะเซโทฟีโนน (Acetophenone) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยาภายใต้ความร้อน ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องมีการกำจัดสารที่เกิดขึ้นโดยนำยางคงรูปผ่านอุณหภูมิสูงอีกครั้ง ส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีอายุการใช้งานลดลง

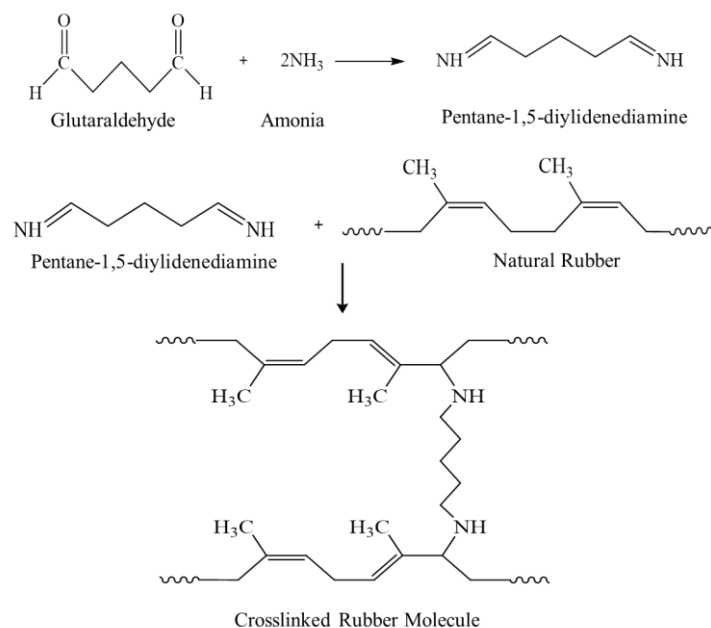
### 2.3.3 ระบบที่ใช้สารเคมีอื่น [29]

นอกจากกำมะถันและเปอร์ออกไซด์ที่นิยมนำมาเป็นสารคงรูปสายโซ่โมเลกุลยาง ยังมีสารเคมีชนิดอื่นที่สามารถนำมาใช้ในการคงรูปได้ เช่น การใช้โลหะออกไซด์สำหรับยางคลอโรพรีน ซึ่งเป็นยางที่มีพันธะคู่แต่ไม่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วยกำมะถัน เนื่องจากการมีอะตอมของคลอรีนภายในโมเลกุลซึ่งขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของสารเคมี นอกจากนี้การใช้สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ เป็นอีกหนึ่งวิธีที่สามารถประยุกต์ใช้ในการขึ้นรูปของสายโซ่โมเลกุลยางได้ เนื่องจากการหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ด้านหนึ่งซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลยาง (สายที่ 1) ขณะที่หมู่ฟังก์ชันที่ปลายอีกด้านหนึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลยางใกล้เคียง (สายที่ 2) สารประกอบดังกล่าวจึงทำหน้าที่เหมือนสะพานเชื่อมสายโซ่โมเลกุลยางเข้าด้วยกัน ตัวอย่างสารประกอบกลุ่มนี้ได้แก่ ควิโนนไดออกไซด์ ไดไฮโดรควิโนน และไดเอมีน เป็นต้น ซึ่งปัจจุบันสารประกอบเหล่านี้มีการใช้งานจำกัด เนื่องจากมีราคาแพง มีระยะเวลาสกอร์ช (Scorch) สั้นมาก ทำให้กระบวนการผลิตค่อนข้างยาก และมีความซับซ้อนในการจัดเก็บยางคอมพาวด์อีกด้วย อย่างไรก็ตาม ข้อด้อยดังกล่าวได้รับการวิจัยพัฒนาและคิดค้นในการหาสารคงรูปสายโซ่โมเลกุลยางชนิดใหม่อย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งปัจจุบันพบรายงานการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติอย่างง่าย ณ อุณหภูมิต่ำ (~ 50 °C) โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ (Glutaraldehyde ; GA) เป็นสารเชื่อมขวาง [5]

### 2.3.4 ระบบที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์ถูกรายงานขึ้นครั้งแรกเมื่อปีค.ศ. 2012 โดย Johns และคณะ [5] พบว่า ยางธรรมชาติสามารถเชื่อมขวางได้ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ โดยใช้อุณหภูมิการวัลคาไนซ์ต่ำ (45-50 °C) ซึ่งคณะวิจัยทำการศึกษาโดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์ร่วมกับน้ำยาง

ธรรมชาติชนิดแอมโมเนียระดับกลาง (Medium ammonia latex, 0.47%) พบการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของแอมโมเนียในน้ำยางธรรมชาติกับกลูตารัลดีไฮด์ เรียกว่า ปฏิกิริยาอีน (Ene reaction) โดยจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเพนเทน-1,5-ไดอิลิเดนไดเอมีน (Pentane-1,5-diylidenediamine) ดังปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.3 และจากการศึกษาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ซึ่งวัดจากการทดสอบการบวมตัวของยางธรรมชาติในตัวทำละลายเบนซีน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบว่าระดับของพันธะเชื่อมขวางมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ โดยการเตรียมตัวอย่างจะใช้น้ำยางชั้น 30 มิลลิลิตร ร่วมกับกลูตารัลดีไฮด์เข้มข้น 10% โดยปริมาตร ปริมาณ 12 มิลลิลิตร วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 45 °C ทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติเพิ่มสูงขึ้น และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีสามารถยืนยันโครงสร้างของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ชั้นดังกล่าว พบว่า ปริมาณพันธะคู่ของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1662  $\text{cm}^{-1}$  ลดลง และเกิดพีคใหม่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1652  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งเลขคลื่นของเอมีนทุติยภูมิ (Secondary amine) ที่เกิดจากปฏิกิริยาอีนดังกล่าวข้างต้น



**รูปที่ 2.3** กลไกการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์ผ่านปฏิกิริยาอีน (Ene reaction) [5]

ในปีเดียวกัน Johns และคณะ (2012) [30] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และวัลคาไนซ์ยางผสมที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง เตรียมโดยผสมน้ำยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (NR/PVA) แปรความเข้มข้นที่ 10, 20, 30, 40 และ 50% โดยน้ำหนัก และแปรสัดส่วน NR/PVA ที่ 90/10, 70/30 และ 50/50 ทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อตัวทำละลาย พบว่า ยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิล-

แอลกอฮอล์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและมอดูลัสเพิ่มสูงขึ้น ขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาดลดลงตามความเข้มข้นและสัดส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ดังนั้นการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในยางธรรมชาติสามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้

อย่างไรก็ตาม จากผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่ได้ พบว่า มีค่าค่อนข้างต่ำ ได้แก่ ค่าความต้านทานต่อแรงดึงประมาณ 5.00 MPa ซึ่งเป็นผลจากปริมาณแอมโมเนียและกลูตารัลดีไฮด์ ดังนั้น Johns และคณะ (2015) [31] จึงทำการศึกษาต่อเนื่อง เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม โดยแปรความเข้มข้นของแอมโมเนียในน้ำยาล้างที่ 0.5, 0.7 และ 0.9% โดยน้ำหนัก และแปรปริมาณกลูตารัลดีไฮด์เข้มข้น 10% โดยปริมาตร ที่ปริมาณ 5, 10, 15 และ 20 มิลลิลิตร พบว่า ยางวัลคาไนซ์ที่ความเข้มข้นของแอมโมเนีย 0.9% โดยน้ำหนัก และปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ 15 มิลลิลิตร มีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีที่สุด และค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด (7.00 MPa) แต่เมื่อใช้ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ในปริมาณมากกว่า 15 มิลลิลิตร ค่าความต้านทานต่อแรงดึงจะมีค่าลดลง และจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ยางวัลคาไนซ์ที่มีกลูตารัลดีไฮด์ 15 มิลลิลิตร แสดงค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงที่สุด

Kalkornsurapranee และคณะ (2017) [6] ปรับปรุงการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติซึ่งวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางเปรียบเทียบกับการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน พบว่า ยางวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางที่อัตราส่วนระหว่างแอมโมเนียกับกลูตารัลดีไฮด์ 1:1 (หรือ 1.0 mole ratios) แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด (~8.00 MPa) ซึ่งยังดีกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน (~24.00 MPa) แต่จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อน พบว่า ยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางสามารถต้านทานต่อความร้อนได้สูงขึ้น ( $T_{50} \sim 387^{\circ}\text{C}$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับระบบกำมะถัน ( $T_{50} \sim 362^{\circ}\text{C}$ ) จากผลการรายงานดังกล่าว ในปีเดียวกัน Kalkornsurapranee และคณะ (2017) [32] จึงสนใจศึกษากระบวนการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อ โดยการใช้ยางธรรมชาติตัดแปรโมเลกุลจากการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) และวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่า สมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า (~16.00 MPa) นอกจากนี้ยังเพิ่มสมบัติเชิงความร้อน ( $T_{50} \sim 385^{\circ}\text{C}$ ) ได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรโมเลกุล ( $T_{50} \sim 378^{\circ}\text{C}$ ) และสามารถต้านทานต่อการบวมตัวในน้ำมัน (~50%) ได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรโมเลกุล (~78%) ซึ่งจากผลการรายงานดังกล่าวทำให้ทราบว่ายางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) มีแนวโน้มทำให้สมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ตาม จากรายงานต่าง ๆ เหล่านี้ ผลของสมบัติเชิงกลที่ได้ยังไม่เทียบเท่ากับระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน (ระบบวัลคาไนซ์แบบปกติ) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบดังกล่าว โดยวิธีการตัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติ การผสมยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และการเตรียมยางนาโนคอมพอสิตด้วยการเติมนาโนเคลย์ซึ่งวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

### 3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 3.1 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่แปรสัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลท

เตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่อัตราส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบปรีดอกซ์ ซึ่งใช้สารเคมีดังตารางที่ 3.1 จากนั้นแบ่งน้ำยางที่สังเคราะห์ได้เทลงในจานเพาะเชื้อ (Petri dish) ปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกไปบางส่วน และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อมาสกัดแบบซ็อกซ์เลต (Soxhlet extraction) โดยการสกัดครั้งที่ 1 ใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก และสกัดครั้งที่ 2 โดยใช้ปิโตรเลียมอีเธอร์เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเช่นกัน เพื่อสกัดน้ำยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก บันทึกน้ำหนักก่อนและหลังการสกัดทุกครั้ง เพื่อคำนวณหาปริมาณยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free NR) ปริมาณพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free PMMA) ปริมาณโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ (Free homopolymer) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency, %GE) พร้อมวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR และลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM เพื่อยืนยันการกราฟต์ (รายละเอียดเพิ่มเติมของวิธีการสังเคราะห์ได้นำเสนอในต้นฉบับบทความวิชาการ (Manuscript) ตามเอกสารแนบในภาคผนวก ง. ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับวารสารวิชาการ)

**ตารางที่ 3.1** สูตรที่ใช้เตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก

สารเคมี (Chemicals)	น้ำหนักแบบแห้ง (Dry weight)
สารเคมีที่เติมในปฏิกรณ์ปฏิกิริยาหลัก (Main reactor)	
60% HA Latex	95 และ 90 g
85% TEPA	1.00 phr
20% SDS	1.50 phr
Water	ปรับให้ %TSC เท่ากับ 50
สารเคมีที่เติมในภาชนะป้อน (Feeding funnel)	
MMA monomer	5 และ 10 g
70% <i>tert</i> -BuHP	1.00 phr

### 3.1.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency; %GE)

จากการสังเคราะห์น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลทที่มีระดับการกราฟต์ที่แตกต่างกัน ปริมาณน้ำยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ไม่เกิดการกราฟต์ กับโมเลกุลของยางธรรมชาติ ปริมาณไฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ และประสิทธิภาพการกราฟต์ แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ร้อยละของน้ำยางธรรมชาติ ร้อยละของพอลิเมทิลเมทาคริเลท ร้อยละของไฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ และประสิทธิภาพการกราฟต์ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่าง ๆ

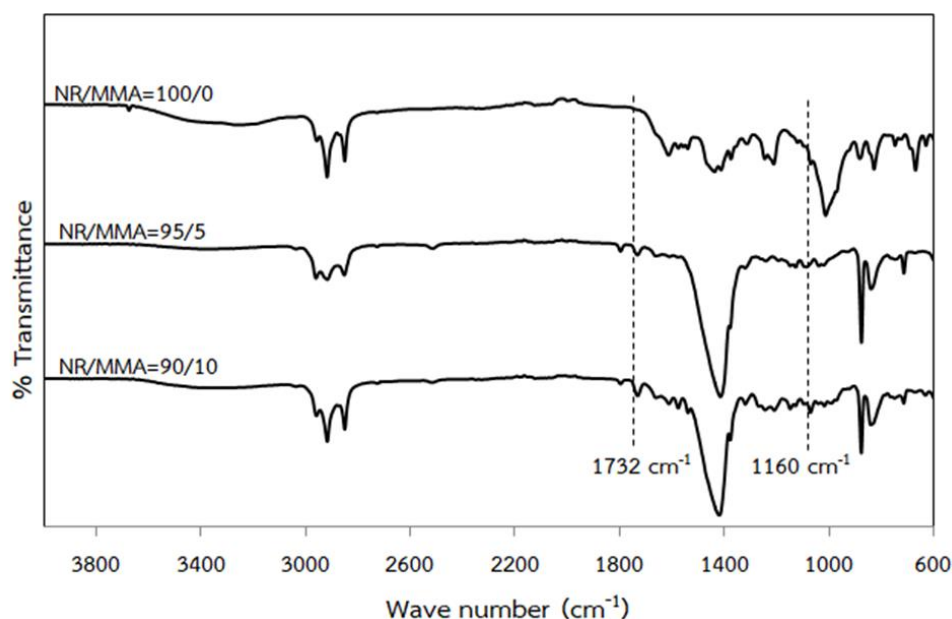
NR/MMA (wt%)	Free NR (%)	Free PMMA (%)	Homopolymer (%)	GE (%)
95/5	5.22	0.92	6.10	93.89
90/10	6.07	0.88	6.90	93.10

จากตารางที่ 3.2 เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเมทิลเมทาคริเลท พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์ ของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ร้อยละของไฮโมพอลิเมอร์ (% Homopolymer) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก เมื่อปริมาณของมอนอเมอร์ในระบบเพิ่มมากขึ้น ชั้นโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เข้าไปล้อมรอบอนุภาคอย่างมีความหนาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้โอกาสที่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเข้าไปยังบริเวณผิวของอนุภาคยากเพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์เป็นไปได้ยาก ดังนั้น ตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังกล่าวจึงเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแทน (Side reaction) โดยอาจเกิดการถ่ายโอนอนุมูลอิสระไปยังสายโซ่มอนอเมอร์ (Chain transfer to monomer) ส่งผลให้มอนอเมอร์เกิดการทำปฏิกิริยากันเองเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่เป็นไฮโมพอลิเมอร์มากขึ้น ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์บนสายโซ่ยางจึงลดลง ประสิทธิภาพการกราฟต์ จึงมีแนวโน้มลดลงด้วย ซึ่งผลดังกล่าวเหล่านี้สอดคล้องกับงานวิจัยของกลุ่มวิจัยเดียวกัน (Kalkornsurapranee *et al.*, 2017) [32]



### 3.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลตต่างกัน ด้วยเทคนิค FT-IR

การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยเทคนิค FT-IR ทำได้โดยการนำชิ้นตัวอย่างน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ผ่านกระบวนการสกัดแบบซอกท์เล็ท วิเคราะห์โดยใช้โหมด ATR (Attenuated total reflectance) ช่วงความยาวคลื่น  $4000-600\text{ cm}^{-1}$  ที่มีอัตราการสแกนเท่ากับ 32 ครั้งต่อนาที ปรากฏสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต ดังแสดงในรูปที่ 3.1

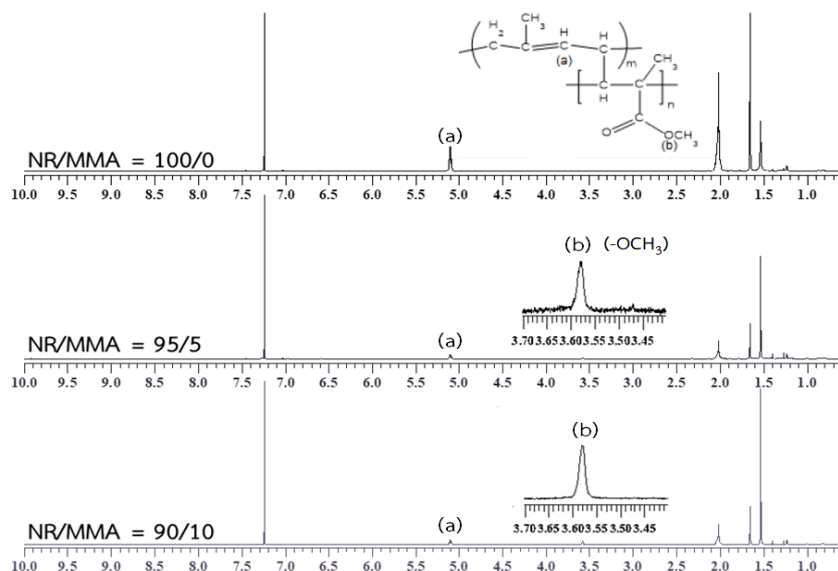


รูปที่ 3.1 FT-IR สเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (NR/MMA 100/0) และน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สัดส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 3.1 พบการปรากฏแถบดูดกลืนที่สำคัญในโครงสร้างยางธรรมชาติ ได้แก่ ตำแหน่งเลขคลื่น  $842\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ =C-H bending ที่ต่อกับ -C=C-, ตำแหน่งเลขคลื่น  $1376\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ C-H bending ของหมู่เมทิล ( $\text{CH}_3$ ) ตำแหน่งเลขคลื่น  $1452\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ C-H bending ของหมู่เมทิลีน ( $\text{CH}_2$ ) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1660\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ -C=C- ของหมู่แอลคีน และตำแหน่งเลขคลื่น  $2975\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ =C-H stretching ของหมู่อะลิฟาติก นอกจากนี้ พบแถบดูดกลืนใหม่ที่ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต นั่นคือตำแหน่งเลขคลื่น  $1732\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของหมู่คาร์บอนิล (C=O) และตำแหน่งเลขคลื่น  $1160\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของหมู่เอสเทอร์ (C-O-C) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยแถบดูดกลืนดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนขึ้นเมื่อสัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น

### 3.1.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลตต่างกันด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตโดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ ชนิดโปรตอน ( $^1\text{H-NMR}$ ) เป็นวิธีวิเคราะห์ที่สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่สำคัญของน้ำยางธรรมชาติหรือสามารถยืนยันหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่ปรากฏขึ้นใหม่จากปฏิกิริยาการกราฟต์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถตรวจสอบเอกลักษณ์โดยนำขึ้นตัวอย่างน้ำยางธรรมชาติและน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ผ่านกระบวนการสกัดแบบซอกท์เล็ท ละลายในตัวทำละลายดีวเทอเรียมคลอไรด์ ( $\text{CDCl}_3$ ) และวิเคราะห์สัญญาณ NMR ของโปรตอนในช่วงเคมีคัลชิฟ ที่ 0–10 ppm สเปกตรัมของ  $^1\text{H-NMR}$  ที่ปรากฏแสดงดังรูปที่ 3.2



**รูปที่ 3.2**  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของอินฟราเรดสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (NR/MMA 100/0) และน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สัดส่วนระหว่าง NR/MMA เท่ากับ 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก

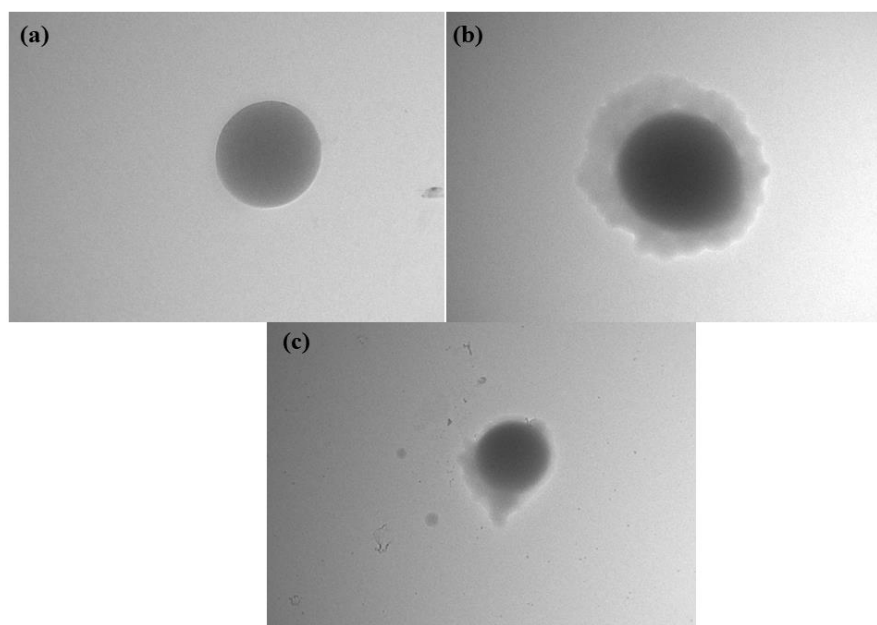
จากรูปที่ 3.2 พบว่า สัญญาณสเปกตรัมของ  $^1\text{H-NMR}$  ปรากฏพีคที่ค่าเคมีคัลชิฟที่แตกต่างกัน โดยพบที่ตำแหน่ง 5.1 ppm ซึ่งเป็นพีคแสดงโปรตอนของหมู่โวลีฟีนิก ( $=\text{CH}$ ) ตำแหน่ง 2.02 ppm เป็นพีคแสดงโปรตอนของหมู่  $\text{C}=\text{CH}_2$  และตำแหน่ง 1.66 ppm เป็นพีคแสดงโปรตอนของหมู่เมทิล ( $\text{C}=\text{CH}_3$ ) ซึ่งสัญญาณค่าเคมีคัลชิฟที่ปรากฏดังกล่าว เป็นพีคที่แสดงโปรตอนที่สำคัญของหน่วยย่อยไอโซพรีนจากโครงสร้างของน้ำยางธรรมชาติ สำหรับน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตจะปรากฏพีคค่าเคมีคัลชิฟใหม่ที่ตำแหน่ง 3.57 ppm ซึ่งเป็นพีคแสดงโปรตอนของหมู่เมทอกซี

(-OCH<sub>3</sub>) ที่บ่งบอกเอกลักษณ์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยพีคค่าเคมีคัลชิฟใหม่นี้จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทโดยทั้งสองเทคนิคข้างต้น มีการปรากฏหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาตินั้น สามารถยืนยันได้ว่าน้ำยางธรรมชาติเกิดการดัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติได้สำเร็จ

### 3.1.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลทต่างกันด้วยเทคนิค TEM

การศึกษาสัณฐานวิทยาของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลทต่างกันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ลักษณะที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.3



**รูปที่ 3.3** ลักษณะสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท (a) น้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (NR/MMA=100/0) (b) NR-g-PMMA (NR/MMA=95/5) และ (c) NR-g-PMMA (NR/MMA=90/10)

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ดังรูปที่ 3.3 พบว่า น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สังเคราะห์ได้ มีสัณฐานวิทยาแบบแกน-เปลือก หรือเป็นโครงสร้างแบบ Core-shell โดยอนุภาคของน้ำยางธรรมชาติจะเป็นแกน (Core) (สีเข้ม) และอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลทจะเป็นเปลือก (Shell) (สีอ่อน) โดยจะกระจายตัวล้อมรอบอนุภาคของยางธรรมชาติ ซึ่งที่สัดส่วนน้ำยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 95/5 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 3.3 (b) ) พบว่า อนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลทเกาะอยู่บนบริเวณผิวของอนุภาคยางธรรมชาติมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสัดส่วนน้ำยางธรรมชาติต่อเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 3.3 (c) ) ลักษณะสัณฐานวิทยาดังกล่าวสอดคล้องกับผลของประสิทธิภาพการกราฟต์ จากที่กล่าวมาในหัวข้อ 3.1.1 อย่างไรก็ตาม อนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลท (สีอ่อน) ที่ล้อมรอบบริเวณผิวอนุภาคยางธรรมชาติ สามารถยืนยันได้ว่าน้ำยางธรรมชาติเกิดการตัดแปรโมเลกุล โดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติได้สำเร็จ

จากผลการทดลองในหัวข้อ 3.1 ดังกล่าวข้างต้น สามารถยืนยันได้ว่าน้ำยางธรรมชาติเกิดการตัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติที่แปรสัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลทได้สำเร็จ จึงนำน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก ที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาต่อ โดยศึกษาการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ประสิทธิภาพการกราฟต์ต่างกัน ขึ้นรูปโดยการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งใช้สภาวะการเตรียมที่เหมาะสมจากงานวิจัยกลุ่มวิจัยของ Yung-Aoon., 2017 [33] จากนั้นทดสอบสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) สมบัติความต้านทานต่อตัวทาละลาย (Swelling properties) และสมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties)

### 3.2 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

#### 3.2.1 สมบัติเชิงกลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การศึกษาผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของการเตรียมการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ในสภาวะการเตรียมการวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมจากงานวิจัยของ Yung-Aoon., 2017 [33] นั่นคือ ใช้อัตราส่วนต่อโมลระหว่างกลูตารัลดีไฮด์ต่อแอมโมเนียเท่ากับ 1:1 ที่ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์เท่ากับ 12.5% โดยปริมาตร และความเข้มข้นของแอมโมเนียในน้ำยางเท่ากับ 0.9% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตาม ระบบการวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางนั้น จะสามารถเกิดการเชื่อมขวางได้

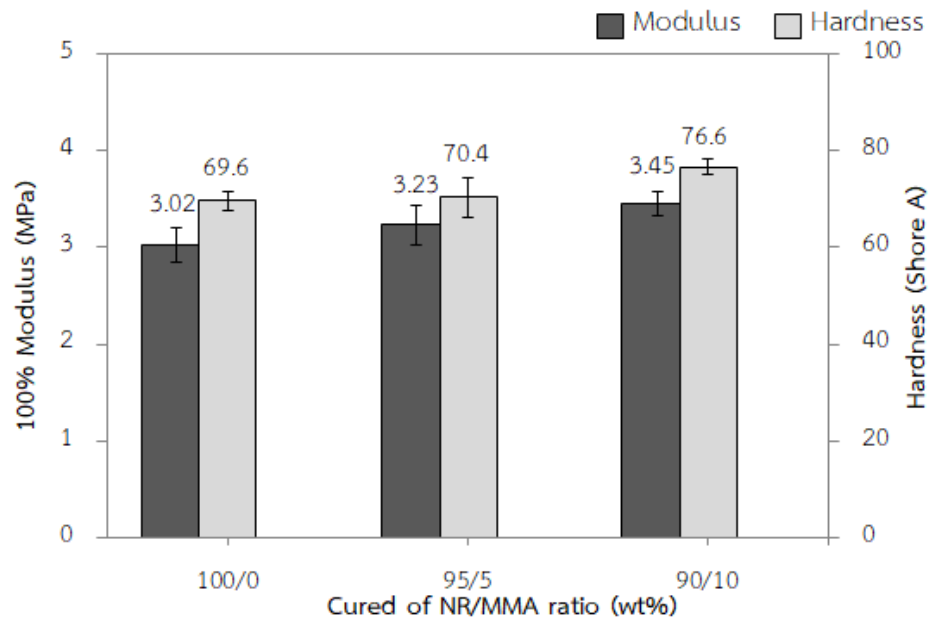
ต้องอาศัยปฏิกิริยาอื่น ซึ่งเกิดขึ้นเมื่อกลูตารัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย เกิดเป็นสารเชื่อมขวางชนิด เพนเทน-1,5-ไดอิลิดีนไดเอมีน (Pentane-1,5-diylidenediamene) และจะเข้าทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับสายโซ่อย่างธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.3 การวัลคาไนซ์เกิดขึ้นภายใต้อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ มอดูลัส (100% Modulus) ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ความสามารถในการยืดจนขาด (Elongation at break) ความแข็ง (Hardness) และการคืนตัวหลังการกด (Compression set) ซึ่งผลการทดสอบที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.3

**ตารางที่ 3.3** สมบัติเชิงกลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

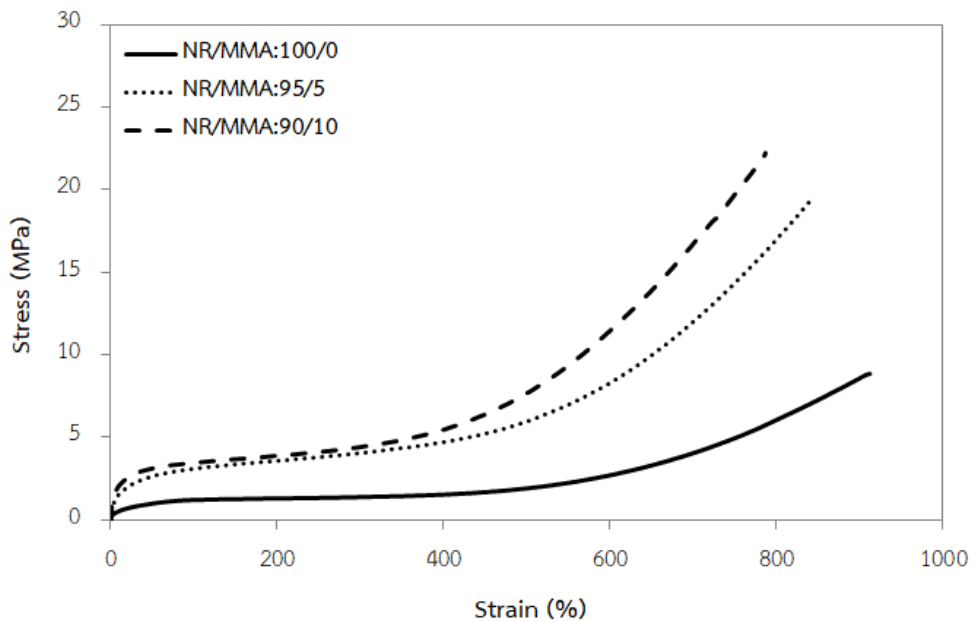
Mechanical properties	NR/MMA (wt%)		
	100/0	95/5	90/10
100% Modulus (MPa)	3.02±0.18	3.23±0.20	3.45±0.12
Tensile strength (MPa)	10.23±1.41	19.89±3.52	23.20±1.14
Elongation at break (%)	877±51.00	820±89.00	766±25.00
Hardness (Shore A)	69.60±1.81	70.40±4.15	76.60±1.51
Compression set (%)	76.14±2.62	65.74±0.29	68.02±3.28

จากตาราง 3.3 พบว่า น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (NR/MMA 100/0) ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% และค่าความแข็ง มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มขึ้น (ดังรูปที่ 3.4) ทั้งนี้เนื่องจาก โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลทซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วสูงจากหมู่คาร์บอนิล (-C=O) บนสายโซ่ ดังนั้น การนำพอลิเมทิลเมทาคริเลทกราฟต์บนสายโซ่ของยางธรรมชาติจึงสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้วภายในโมเลกุล โดยแรงดึงดูดจะเพิ่มขึ้นเมื่อโมเลกุลความเป็นขั้วมีปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้สายโซ่ของยางธรรมชาติมีโอกาสเคลื่อนไหวได้ยาก ปริมาตรอิสระลดลง ความยืดหยุ่นน้อยลง ทำให้เกิดความแข็งเกร็ง (Rigid) ในวัสดุเพิ่มขึ้น ความสามารถในการยืดจนขาดและการคืนตัวหลังการกดของวัสดุจึงมีแนวโน้มลดลงด้วย นอกจากนี้การกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่อย่างธรรมชาติสามารถเพิ่มสมบัติความเหนียว (Toughness) ให้กับยางธรรมชาติ วิเคราะห์จากพื้นที่ใต้กราฟของความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (Stress-strain behavior) ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สูงกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ เช่นเดียวกับความชันของเส้นกราฟ

ที่สูงขึ้น เมื่อนำยางธรรมชาติผ่านการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท แสดงถึงความแข็งแรงของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 มอดูลัสที่ระยะยัด 100% และความแข็งของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัดค่าไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัดค่าไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

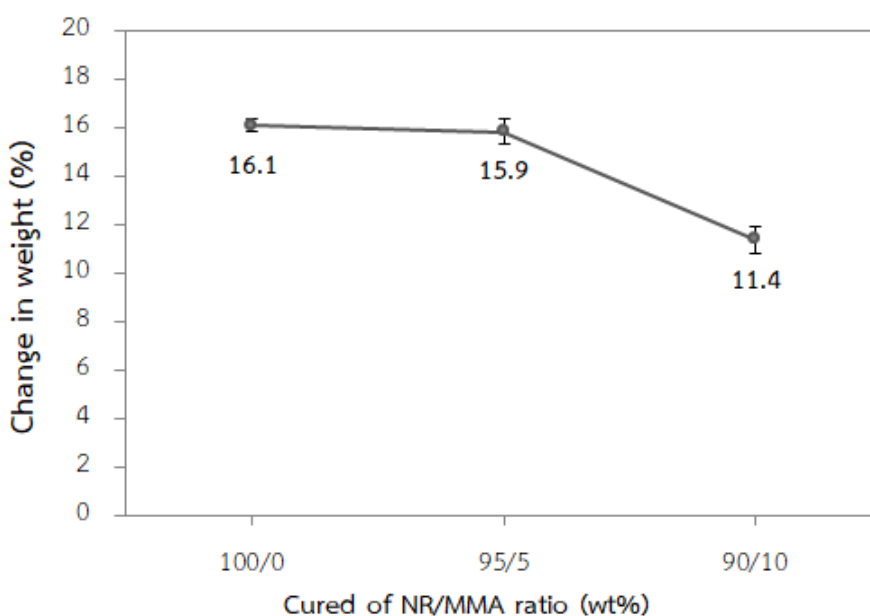
### 3.2.2 สมบัติความต้านทานต่อน้ำมันของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อน้ำมันของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยเตรียมตัวอย่างขนาด  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  แช่น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ หรือน้ำมันเครื่อง (Engine oil) รุ่น V-120 SAE40 จากบริษัท ปตท.จำกัด (มหาชน) ที่อุณหภูมิห้อง ( $\sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักตัวอย่าง ก่อนและหลังแช่น้ำมัน เพื่อนำมาคำนวณหาร้อยละการบวมพองในน้ำมัน ตามสมการที่ (3.1) ผลการทดสอบที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.6

$$\text{Change in weight (\%)} = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยที่  $W_s$  คือ น้ำหนักของ NR-g-PMMA วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ หลังแช่น้ำมัน (g)

$W_o$  คือ น้ำหนักของ NR-g-PMMA วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ ก่อนแช่น้ำมัน (g)



รูปที่ 3.6 ร้อยละการบวมพองในน้ำมันเครื่องของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

จากรูป 3.6 พบว่าเมื่อสัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การบวมพองมีแนวโน้มลดลง นั่นคือ น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางสามารถต้านทานต่อน้ำมันเครื่องได้ดี เนื่องจากการเพิ่มหมู่มีซัลฟิวไรด์คาร์บอนิลของพอลิเมทิลเมทาคริเลท ทำให้น้ำยางธรรมชาติมีความเป็นขี้ผึ้งเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดแรงดึงดูด

ระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ดังนั้น โอกาสที่โมเลกุลของน้ำมันจะเคลื่อนที่สอดแทรกในโมเลกุลสายโซ่ของธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทจึงเป็นไปได้ยากกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ ทำให้เกิดการบวมพองลดลง นอกจากนี้ การเกิดโครงสร้างร่างตาข่าย 3 มิติ จากปฏิกิริยาอื่น ที่ทำให้สายโซ่ของยางธรรมชาติเกิดการเชื่อมขวาง ส่งผลให้สายโซ่ยางกราฟต์เคลื่อนไหวได้จำกัด มีความยืดหยุ่นลดลง ทำให้โมเลกุลของน้ำมันสอดแทรกในสายโซ่โมเลกุลยางน้อยลง ดังนั้น น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางสามารถต้านทานการบวมพองจากน้ำมันได้ดี

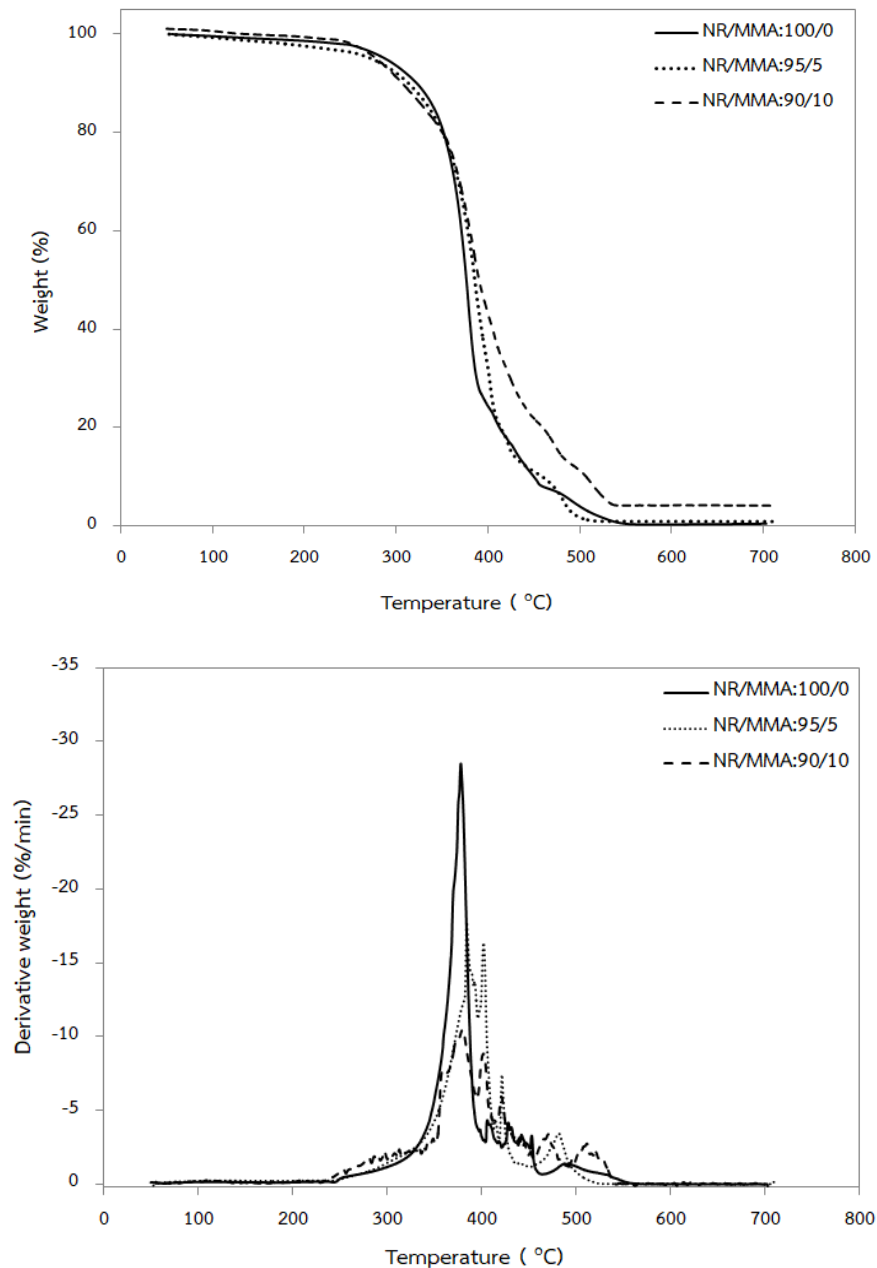
### 3.2.3 ความเสถียรทางความร้อนของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง เพื่อศึกษาอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (The onset temperature of thermal decomposition,  $T_o$ ) และอุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว (The maximum temperature of thermal decomposition,  $T_{max}$ ) โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 30-800 °C ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.4 และรูปที่ 3.7

ตารางที่ 3.4 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของ NR-g-PMMA ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

NR/MMA (wt%)	Thermal degradation (°C)	
	$T_o$	$T_{max}$
100/0	254	359
95/5	263	374
90/10	275	375





รูปที่ 3.7 TGA และ DTG เทอร์โมแกรม ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกันร้อยละโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

จากตารางที่ 3.4 พบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัว ( $T_0$ ) และอุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว ( $T_{max}$ ) ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทร้อยละโดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีค่าสูงกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ ส่งผลให้น้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมีความเสถียรทางความร้อนมากกว่า เนื่องจาก การกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทกับน้ำยางธรรมชาติทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีมากขึ้นจากรูปที่ 3.7 แสดงให้เห็นว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ร้อยละด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง มีการ

สลายตัวทางความร้อน ในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 250-300 °C แสดงถึงการเริ่มสลายตัวของสายโซ่อย่างที่เกิดการเชื่อมขวางซึ่งสอดคล้องกันกับงานวิจัยของ Johns., *et al.*, 2015 [31] หลังจากนั้นการสลายตัวในช่วงที่สองเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 300 - 390 °C แสดงถึงการสลายตัวของยางธรรมชาติ ซึ่งอัตราการลดลงของน้ำหนักสูงสุดที่ 360 °C เมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง เกิดการสลายตัวในช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 270 - 300 °C ส่วนการสลายตัวในช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 300 - 400 °C แสดงการสลายตัวทั้งของไอโซพรีนที่เป็นโครงสร้างหลักของยางธรรมชาติและพอลิเมทิลเมทาคริเลท โดยอุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว อยู่ที่ประมาณ 375 °C ซึ่งจะเห็นว่าอุณหภูมิการสลายตัวในช่วงแรกและช่วงที่สองมีค่าสูงขึ้น เมื่อมีการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยาง เนื่องจากการแรงดึงดูระหว่างโมเลกุลของหมู่คาร์บอนิลจากพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีความแข็งแรง การสลายโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติจึงสามารถกระทำได้อย่างยาก นอกจากนี้ การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ทำใหยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อความร้อนได้สูงขึ้น เนื่องจากการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วย กลูตารัลดีไฮด์ สายโซ่ยางธรรมชาติเกิดเป็นโครงสร้างร่างตาข่าย 3 มิติ ที่มีพันธะการเชื่อมขวางเป็นแบบพันธะคาร์บอน-คาร์บอน ซึ่งมีพลังงานพันธะสูง (351 KJ/mole) [6] ทำให้การสลายตัวของโมเลกุลด้วยความร้อนจะต้องใช้พลังงานในการสลายพันธะสูงจึงจะเกิดการเสื่อมสภาพ ดังนั้น น้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรรวมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทและวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางสามารถต้านทานต่อความร้อนได้ดีขึ้น

จากผลการศึกษาสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อน้ำมันและความเสถียรทางความร้อน ทำให้ทราบว่า กระบวนการวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ทำใหสายโซ่ยางเกิดการเชื่อมขวางกันเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ เป็นส่วนที่สำคัญที่สามารถทำใหยางมีสมบัติต่าง ๆ เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นการศึกษาผลความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมขวาง (Crosslink density) ซึ่งเป็นส่วนสนับสนุนการเพิ่มขึ้นของสมบัติต่าง ๆ และสามารถยืนยันการเกิดพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติได้ ซึ่งทดสอบโดยเตรียมชิ้นตัวอย่างขนาด 1x1 cm<sup>2</sup> แขนสารละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้อง (~ 30 °C) เป็นเวลา 72 ชั่วโมง บันทึกน้ำหนักของชิ้นตัวอย่างก่อนและหลังการแช่สารละลายโทลูอีน จากนั้นอบชิ้นตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50 °C และนำมาชั่งน้ำหนักชิ้นตัวอย่างหลังอบจนกว่าน้ำหนักคงที่ เพื่อนำมาคำนวณหาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางตามสมการของ Flory-Rehner ดังสมการที่ (3.2) และเปรียบเทียบผลการทดสอบที่ได้กับงานวิจัยกลุ่มเดียวกันของ Yung-Aoon., 2017 [33] ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 3.5

$$V = \frac{-\ln(1-V_r) + V_r + X V_r^2}{V_s(V_r^{1/3} - 0.5V_r)} \quad (3.2)$$

โดยที่  $V$  คือ ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง

$V_r$  คือ สัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่บวมตัว

$V_s$  คือ ปริมาตรต่อโมลของตัวทำละลาย

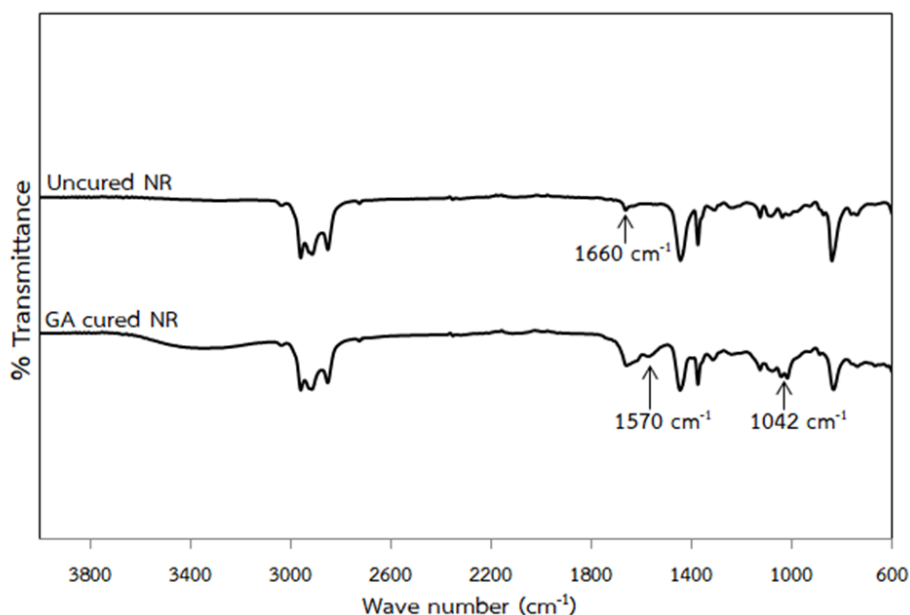
$X$  คือ ค่าพารามิเตอร์ของแรงที่กระทำกันระหว่างยางกับตัวทำละลาย

**ตารางที่ 3.5** ความหนาแน่นของยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ (Uncured NR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (GA cured NR)

Samples	Crosslink-density ( $\times 10^{-5}$ g·mole·cc <sup>-1</sup> )	
	This research	Our previous report [33]
Uncured NR	-	-
Cured NR	7.67 ± 3.11	7.98 ± 2.12

จากตารางที่ 3.5 พบว่า ยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางให้ค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกับผลการทดสอบในงานวิจัยกลุ่มเดียวกัน [33] โดยจากงานวิจัยดังกล่าวพบว่า ยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีสมบัติต่าง ๆ เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งความเสถียรทางความร้อน ที่สามารถทนต่อความร้อนได้สูงกว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน

นอกจากนี้ ผลจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงไปของโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์โดยเทคนิค FT-IR เป็นอีกแนวทางที่สามารถยืนยันการเกิดพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 3.8



**รูปที่ 3.8** FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ (Uncured NR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (GA cured NR)

จากรูปที่ 3.8 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านและผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่า แถบดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1660\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ  $\text{-C=C-}$  ของยางธรรมชาติเกิดการเลื่อนไปทางขวาเล็กน้อยในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง และพบการปรากฏแถบดูดกลืนเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1570\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ N-H bending และที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1042\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของ C-N stretching ของหมู่เอมีนชนิดเอมีนทุติยภูมิ (Secondary amine) ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาอื่นที่เกิดขึ้นระหว่างแอมโมเนียกับกลูตารัลดีไฮด์ โดยได้ผลิตภัณฑ์เป็นเพนเทน-1,5-ไดอิลิตินไดเอมีน จึงสามารถยืนยันได้ว่ายางธรรมชาติเกิดพันธะเชื่อมขวางโดยปฏิกิริยาอื่นได้

จากผลการศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่อัตราส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท (NR/MMA) เท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่า ที่สัดส่วน NR/MMA เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนดีที่สุด ดังนั้นสัดส่วนการกราฟต์ดังกล่าวจึงเหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทเพื่อวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง และจากผลการศึกษาทำให้คณะผู้วิจัยสนใจ ศึกษาอิทธิพลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดอื่น ได้แก่ น้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน (NR-g-PS) และน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-P(S-co-MMA)) ทั้งนี้เนื่องจากการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีนและพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเม-

ทากริเลทให้ประสิทธิภาพการกราฟต์กับโมเลกุลยางธรรมชาติสูง [10] โดยใช้สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง และเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ กับน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทากริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทากริเลทเท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางต่อไป โดยผลการศึกษาที่ได้แสดงในหัวข้อที่ 3.3

### 3.3 ผลของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การศึกษาในหัวข้อนี้ได้นำเสนอในรูปแบบบทความทางวิชาการ ที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Vinyl and Additive Technology ดังเอกสารแนบในภาคผนวก ก. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ ดังนั้น การอภิปรายผลในหัวข้อนี้สามารถพิจารณาผลการทดลองที่แสดงในภาคผนวก ก ร่วมด้วย ซึ่งผลการศึกษาที่สำคัญ ได้แก่ การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งทำการสังเคราะห์น้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบบริดจิ้ง ซึ่งใช้สารเคมีดังตารางที่ 1 (ภาคผนวก ก) จากนั้นแบ่งน้ำยางที่สังเคราะห์ได้ทดลองในงานเพาะเชื้อ ปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกไปบางส่วน และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อมาสกัดแบบซ็อกเก็ตเลต ซึ่งการสกัดโฮโมพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดการกราฟต์ใช้เมทิลเอทิลคีโตน เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดพอลิสไตรีนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก ไซอะซีโตนเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดพอลิเมทิลเมทากริเลทที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก และใช้ปิโตรเลียมอีเธอร์เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเช่นกัน เพื่อสกัดน้ำยางธรรมชาติส่วนที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก ทั้งนี้เพื่อนำน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ หลังจากการสกัดวิเคราะห์โครงสร้างเพื่อยืนยันการกราฟต์ด้วยเทคนิค FT-IR และลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM สำหรับวิธีการเตรียมฟิล์มยางกราฟต์โคพอลิเมอร์วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ใช้วิธีเดียวกับหัวข้อ 3.2 ผลที่ได้แสดงดังนี้

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน และพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทากริเลท ด้วยเทคนิค FT-IR (ภาคผนวก ก. รูปที่ 1) พบการปรากฏแถบดูดกลืนใหม่ในสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน และน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทากริเลท คือ ตำแหน่งเลขคลื่น  $695\text{ cm}^{-1}$  และตำแหน่งเลขคลื่น  $1732\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของหมู่อะโรมาติกในโครงสร้าง

สไตรีน และพีคของหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างเมทิลเมทาคริเลท ตามลำดับ โดยหมู่ฟังก์ชันใหม่ที่ปรากฏดังกล่าว สามารถยืนยันว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติถูกกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนและพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลทได้สำเร็จ เช่นเดียวกับผลยืนยันการกราฟต์โดยการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ภาคผนวก ก. รูปที่ 2)

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านและผ่านการตัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีน และพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง (ภาคผนวก ก. รูปที่ 3-4 และตารางที่ 2) พบว่า สมบัติเชิงกลของน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์สูงกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรโมเลกุล โดยแสดงค่ามอดูลัส ความแข็ง และความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาดลดลง ทั้งนี้เนื่องจากความเกาะกัของวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้างของพอลิสไตรีนและหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางมีโอกาสเคลื่อนไหวได้น้อยลง และพบว่าน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท ให้สมบัติเชิงกลสูงที่สุด เนื่องจากเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Polar-polar interaction) ได้ดีของพอลิเมทิลเมทาคริเลทภายในโมเลกุล และการเกิดโครงสร้างร่างตาข่าย 3 มิติ จากปฏิกิริยาอื่นที่ทำให้สายโซ่ยางธรรมชาติเกิดการเชื่อมขวาง ดังแสดงในโมเดลจำลองที่ของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล และการเชื่อมขวางของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ (ภาคผนวก ก. Scheme 1-2)

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อน พบว่า น้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรโมเลกุลโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์มีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรโมเลกุล (ภาคผนวก ก. รูปที่ 5-6 และตารางที่ 3) แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มส่วนที่เป็นของแข็ง (Hard segment) และการเกิดแรงดึงดูดระหว่างขั้วของพอลิสไตรีนและพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่กราฟต์บนสายโซ่ยางธรรมชาติ ส่งผลให้ความไม่อิ่มตัว (Unsaturated) ของยางธรรมชาติลดลง สามารถทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น นอกจากนี้เนื่องจากพลังงานพันธะของวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้างพอลิสไตรีน (101.5 kcal/mol) และพลังงานพันธะของหมู่คาร์บอนิลในโครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริเลท (99.1 kcal/mol) ที่ค่อนข้างสูง ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานสูงในการสลายตัว เช่นเดียวกับการเกิดการเชื่อมขวางเป็นโครงสร้าง 3 มิติ ที่เกิดขึ้นระหว่างการวัลคาไนซ์ ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติสลายตัวทางความร้อนได้ยาก จึงทำให้น้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางทนทานต่อความร้อนได้ดี

จากผลการทดลองดังกล่าวข้างต้น แสดงให้เห็นว่าน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง สามารถปรับปรุงสมบัติ ของยางธรรมชาติได้ เมื่อพิจารณาความแตกต่างของหมู่ฟังก์ชันที่กราฟต์บนสายโซ่ยางธรรมชาติ

ต่อสมบัติเชิงกล พบว่า น้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด จึงเหมาะสมสำหรับการนำมาพัฒนาต่อในหัวข้อถัดไป

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาการเตรียมน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางพบข้อด้อยบางประการ นั่นคือ फिल्मน้ำยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีลักษณะแข็งเปราะและแตกหักในระหว่างการขึ้นรูปได้ง่าย ส่งผลให้การขึ้นรูปและการนำไปประยุกต์ใช้จริงเป็นไปได้ยาก ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงศึกษาการปรับปรุงข้อด้อยดังกล่าว โดยวิธีการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เข้าไปในระบบเนื่องจากพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีลักษณะเด่นที่สามารถเกิดเป็นฟิล์มได้ดี ฟิล์มมีความยืดหยุ่นสูงมีความสามารถในการยึดติดและประสานดี และเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถละลายน้ำได้ ส่งผลให้เตรียมเป็นสารละลายผสมกับน้ำยางธรรมชาติได้ง่าย จึงมีโอกาสลดความแข็งเปราะของฟิล์มยางวัลคาไนซ์ที่เกิดขึ้นได้ คณะผู้วิจัยจึงศึกษาอิทธิพลของการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยผลการศึกษาที่ได้แสดงในหัวข้อที่ 3.4

### 3.4 ผลของการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ณ สัดส่วนการผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ต่างกัน

การศึกษาในหัวข้อนี้ได้นำเสนอในรูปแบบบทความทางวิชาการ ที่ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในงานประชุมทางวิชาการ (Proceedings) ณ งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 3<sup>rd</sup> International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2017) ดังเอกสารแนบในภาคผนวก ข. ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการ ดังนั้น การอภิปรายผลในหัวข้อนี้สามารถพิจารณาผลการทดลองที่แสดงในภาคผนวก ข ร่วมด้วย ซึ่งผลการศึกษาที่สำคัญ ได้แก่ สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน โดยเตรียมฟิล์มน้ำยางธรรมชาติ (NR) ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ที่สัดส่วนการผสมระหว่าง NR/PVA เท่ากับ 100/0, 90/10, 80/20 และ 75/25 โดยน้ำหนัก จากนั้นเติมกลูตารัลดีไฮด์ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวาง กวนผสมที่อุณหภูมิห้อง และเทลงแบบพิมพ์ อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลที่ได้แสดงดังนี้

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของน้ำยางธรรมชาติที่ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่สัดส่วนการผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เท่ากับ 100/0, 90/10, 80/20 และ 75/25 โดยน้ำหนัก พบว่า มอดูลัสที่ระยะยืด 100% ความต้านทานต่อแรงดึง และความแข็งแรงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มสูงขึ้น (ภาคผนวก ข. รูปที่ 1) เกิดจากผลของเฟสความเป็นผลึกของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อยู่ในระบบซึ่งช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติได้ดีขึ้น

จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อน ด้วยเทคนิค Temperature scanning stress relaxation (TSSR) (ภาคผนวก ข. รูปที่ 2) โดยพิจารณาผลการต้านทานต่อความร้อนที่  $T_{90}$  คือ อุณหภูมิที่แรงลดลง 90% จากแรงเริ่มต้น ซึ่งน้ำยางธรรมชาติที่ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีค่า  $T_{90}$

สูงกว่าน้ำยางธรรมชาติ และไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อสัดส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลทดลองพบว่า สัดส่วนการผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนที่ดีที่สุด เหมาะสมสำหรับการนำไปศึกษาในหัวข้ออื่น ๆ ต่อไป

จากผลของการศึกษาการผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับน้ำยางธรรมชาติที่สัดส่วนแตกต่างกันพบว่า สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนไม่สูงมากนัก ซึ่งเป็นผลจากความไม่เข้ากันระหว่างสองเฟส เนื่องจากเฟสของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีความเป็นขั้วสูง ในขณะที่น้ำยางธรรมชาติมีความเป็นขั้วต่ำ การผสมจึงเข้ากันได้ไม่ดีพอ ส่งผลให้สมบัติของน้ำยางผสมลดต่ำลงอย่างไรก็ตาม การผสมน้ำยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถแก้ไขการแตกหักของฟิล์มยางวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นได้ ทำให้สามารถเตรียมฟิล์มยางวัลคาไนซ์ได้ง่ายขึ้น ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงสนใจนำน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เติมสารตัวเติมขนาดนาโนและวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางเพื่อเป็นอีกแนวทางการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิคนี้ ผลการศึกษาแสดงในหัวข้อที่ 3.5

### 3.5 ผลของการเติมนาโนเคลย์ต่อสมบัติของน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การศึกษาในหัวข้อนี้ได้นำเสนอในรูปแบบต้นฉบับบทความสำหรับงานวิจัยงานประชุมวิชาการ (Proceedings) ณ งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ณ The 19<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2018) ดังเอกสารแนบในภาคผนวก ค. ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับงานประชุมวิชาการ ดังนั้น การอภิปรายผลในหัวข้อนี้สามารถพิจารณาผลการทดลองที่แสดงในภาคผนวก ค ร่วมด้วย ซึ่งผลการศึกษาที่สำคัญได้แก่ การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุและสัณฐานวิทยา สมบัติความต้านทานต่อน้ำมันสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน ซึ่งเตรียมฟิล์มน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ที่สัดส่วน 90/10 โดยน้ำหนัก และเติมนาโนเคลย์เข้มข้น 30% โดยน้ำหนักที่แขวนลอยในน้ำในปริมาณที่ต่างกัน คือ 0, 1.0 และ 2.5 phr กวนส่วนผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมกลูตารัลดีไฮด์ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวาง และเทลงแบบพิมพ์อบที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อใช้ทดสอบสมบัติต่าง ๆ ซึ่งผลที่ได้แสดงดังนี้

การเติมนาโนเคลย์ซึ่งเป็นสารตัวเติมที่มีประสิทธิภาพสูงในการเสริมแรง เนื่องจากนาโนเคลย์เป็นสารอนินทรีย์ที่มีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างสูง มีพื้นที่ผิวสูง การเติมนาโนเคลย์ในปริมาณที่น้อยสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติได้ ซึ่งจากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณนาโนเคลย์ที่ 0, 1.0 และ 2.5 phr เติมลงไปในน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิล-แอลกอฮอล์วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง แสดงให้เห็นองค์ประกอบของธาตุและ



ลักษณะสัณฐานวิทยาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDX (ภาคผนวก ค. รูปที่ 1-2) เพื่อยืนยันองค์ประกอบธาตุที่สำคัญของนาโนเคลย์และเพื่อพิจารณาการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบ เพราะเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติที่ได้ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์พบธาตุที่สำคัญ ได้แก่ ซิลิกอน อลูมิเนียม คาร์บอน และออกซิเจน โดยธาตุอะตอมซิลิกอนและอลูมิเนียมมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณนาโนเคลย์เพิ่มขึ้น (ภาคผนวก ค. ตารางที่ 1) เนื่องจากธาตุทั้งสองชนิดเป็นองค์ประกอบหลักในโครงสร้างของนาโนเคลย์และสำหรับธาตุคาร์บอนกับออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักที่มีอยู่ในโครงสร้างของวัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์จึงมีการปรากฏทุกตัวอย่างที่ศึกษา เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบ พบว่า เมื่อปริมาณนาโนเคลย์เพิ่มขึ้นอนุภาคของนาโนเคลย์กระจายตัวได้ไม่ดี เกิดการเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากปริมาณของนาโนเคลย์ที่มากเกินไปส่งผลให้ความเข้ากันได้ของยางกับนาโนเคลย์เกิดขึ้นได้ยาก ซึ่งจากผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของนาโนเคลย์ที่ดีที่สุดคือที่ปริมาณนาโนเคลย์ 1.0 phr

จากการศึกษาสมบัติความต้านทานต่อน้ำมัน โดยใช้น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์สำหรับทดสอบ (ภาคผนวก ค. รูปที่ 3) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1.0 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางมีร้อยละการบวมพองในน้ำมันน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเกิดจากภายในระบบที่มีชั้นของซิลิเกตซึ่งเป็นส่วนที่มีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างสูง ซึ่งเป็นส่วนที่โม่เลกุลของน้ำมันเคลื่อนที่เข้าไปในระบบได้ยาก นอกจากนี้อาจเกิดจากความแข็งแรงของอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างโม่เลกุลของยางและนาโนเคลย์ สำหรับที่ปริมาณนาโนเคลย์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ร้อยละการบวมพองในน้ำมันเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการเกาะกลุ่มของนาโนเคลย์ส่งผลให้เกิดช่องว่างอิสระมากขึ้นในเมทริกซ์ ทำให้โม่เลกุลของน้ำมันมีโอกาสเคลื่อนที่เข้าในช่องว่างดังกล่าวได้ง่าย อย่างไรก็ตาม การเชื่อมขวางของยางธรรมชาติที่เกิดขึ้นทำให้สายโซ่โม่เลกุลของยางเคลื่อนไหวได้น้อย โม่เลกุลของน้ำมันมีโอกาสเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปยังโม่เลกุลของยางได้น้อยลง

จากการศึกษาสมบัติเชิงกล ผลที่ได้มีความสอดคล้องกันกับการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบ นั่นคือ จากที่ปริมาณนาโนเคลย์ 1.0 phr มีการกระจายตัวดีที่สุด มีแนวโน้มทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับนาโนเคลย์ได้ดี ส่งผลให้สมบัติเชิงกลที่ได้มีค่าสูงที่สุด (ภาคผนวก ค. รูปที่ 4-5 และตารางที่ 2) และเมื่อปริมาณนาโนเคลย์เพิ่มขึ้นความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดลดต่ำลง ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของนาโนเคลย์ ทำให้เกิดเป็นช่องว่างซึ่งเป็นจุดอ่อนในระบบมากขึ้น และอาจเกิดจากการเติมนาโนเคลย์ซึ่งเป็นวัสดุที่เป็นของแข็งลงไปทำให้ความยืดหยุ่นของยางลดลง มีความเป็นของแข็งมากขึ้น ส่งผลให้มอดูลัสที่ระยะยืด 100% และความแข็งมีค่าสูงขึ้นด้วยการเกาะกลุ่มกันของนาโนเคลย์ที่ปริมาณมากเกินไปแสดงดังโมเดลจำลองที่เป็นไปได้ของการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบที่ปริมาณต่างกัน (ภาคผนวก ค. Scheme 1) แต่จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อน (ภาคผนวก ค. รูปที่ 6) พบว่าปริมาณนาโนเคลย์ 2.5 phr ให้ค่าความต้านทาน

ต่อความร้อนสูงสุด เนื่องจากลักษณะเฉพาะของนาโนเคลย์ที่มีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซและความร้อนได้ดี [3] โดยการกระจายของชั้นซิลิเกตจากนาโนเคลย์สามารถช่วยให้การสลายตัวของน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จากความร้อนเกิดขึ้นได้ช้าลง นอกจากนี้ผลจากการเชื่อมขวางกันของยางธรรมชาติที่เกิดขึ้นเป็นผลให้ความแข็งแรงและความต้านทานต่อความร้อนของน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เติมนาโนเคลย์เพิ่มขึ้นด้วย

จากผลของการศึกษาดังกล่าวข้างต้น ทำให้ทราบว่า นาโนเคลย์สามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางได้ แต่อาจจะไม่สูงมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากอาจเกิดจากการยึดเหนี่ยวกันระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับนาโนเคลย์ที่มีน้อยเกินไป เพราะความมีขี้ของโมเลกุลนาโนเคลย์และความไม่มีขี้ของโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้โอกาสที่จะเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเป็นไปได้น้อย ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงสนใจนำน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรรูปโมกุลโดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่มีความเป็นขี้ผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1.0 phr เพราะแสดงการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบได้ดีที่สุด วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยศึกษาอิทธิพลของระดับการกราฟต์ที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลทแตกต่างกันต่อสมบัติของน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เติมนาโนเคลย์ 1.0 phr วัลคาไนซ์โดยใช้ กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยผลการศึกษาที่ได้แสดงในหัวข้อที่ 3.6

### 3.6 ผลของเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ 1 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การศึกษาในหัวข้อนี้ได้นำเสนอในรูปแบบต้นฉบับบทความทางวิชาการ (Manuscript) ดังเอกสารแนบในภาคผนวก ง. ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับวารสารวิชาการ ดังนั้น การอภิปรายผลในหัวข้อนี้สามารถพิจารณาผลการทดลองที่แสดงในภาคผนวก ง ร่วมด้วย ซึ่งผลการศึกษาที่สำคัญได้แก่ สมบัติการต้านทานต่อน้ำมัน สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน ของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทระดับการกราฟต์ต่างกันผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ 1.0 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง โดยผลที่ได้แสดงดังนี้

การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท เท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก ซึ่งวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR พบแถบดูดกลืนใหม่ปรากฏขึ้นในสเปกตรัมของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท นั่นคือที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1732\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในโครงสร้างพอลิเมทิลเมทาคริเลท เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบการปรากฏพีคค่าเคมีคัลชิฟใหม่ขึ้นที่ตำแหน่ง 3.57 ppm ซึ่งเป็นพีคแสดง

โปรตอนของหมู่เมทอกซี (-OCH<sub>3</sub>) ที่บ่งบอกเอกลักษณ์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลท และวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยเทคนิค TEM พบลักษณะสัญญาณวิทยาของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทเป็นโครงสร้างแบบ Core-shell โดยอนุภาคของยางธรรมชาติจะเป็นแกนและอนุภาคของพอลิเมทิลเมทาคริเลทจะเป็นเปลือก โดยจะกระจายตัวล้อมรอบอนุภาคของยางธรรมชาติ (ภาคผนวก ง. รูปที่ 1-3) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกันกับการศึกษาในหัวข้อที่ 3.1 หลังจากนั้นเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท เท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ 1.0 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง เพื่อศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยาสมบัติการต้านทานต่อน้ำมัน สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน ผลที่ได้พบว่าการกระจายตัวของนาโนเคลย์ที่สัดส่วน NR/MMA เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก กระจายตัวดีที่สุด (ภาคผนวก ง. รูปที่ 4) ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติการต้านทานต่อน้ำมัน สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนที่ดีด้วย (ภาคผนวก ง. รูปที่ 5-7 และตารางที่ 4-5) และอาจเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างขั้วภายในโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทกับนาโนเคลย์ที่เกิดขึ้นได้ดีเมื่อสัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มขึ้น เนื่องจากความเป็นขั้วของหมู่คาร์บอนิล จากโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มมากขึ้น หรือจากแรงดึงดูดระหว่างขั้วที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท นาโนเคลย์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติสามารถลดความไม่อึดตัวของยางธรรมชาติได้ และการเติมนาโนเคลย์ซึ่งมีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างสูง และสมบัติด้านการต้านทานต่อก๊าซที่ดี ส่งผลให้ยางธรรมชาติสามารถทนทานต่อน้ำมันและความร้อนได้ดีขึ้น โดยจากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ 1.0 phr ให้สมบัติต่าง ๆ สูงกว่าน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และเติมนาโนเคลย์ 1 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ดังนั้นการตัดแปรรโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทและเติมนาโนเคลย์สามารถเพิ่มสมบัติต่าง ๆ ให้กับน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์วัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวางได้

จากการศึกษาวิธีการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง สามารถเป็นแนวทางที่หลากหลายในการเพิ่มสมบัติให้กับยางธรรมชาติ และสามารถทำให้น้ำยางธรรมชาตินำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง ซึ่งการประยุกต์ใช้งานเป็นยางปูพื้นแบบต่อเนื่องเป็นแนวทางหนึ่งที่คณะผู้วิจัยให้ความสำคัญ เนื่องจากกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์เกิดการเชื่อมขวางได้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งหมายถึง หากขึ้นรูปยางปูพื้นแบบต่อเนื่องที่บริเวณลานสนามกลางแจ้ง เช่น สนามตะกร้อ สนามวอลเลย์บอล หรือสนามวิ่ง เป็นต้น เพียงแค่ใช้ความร้อน-

จากแสงแดดก็สามารถเกิดการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติได้ ที่สำคัญสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติมากยิ่งขึ้น

โดยจากการศึกษาเบื้องต้นคณะผู้วิจัยได้ทดลองเปรียบเทียบสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ที่ได้กับมาตรฐาน มอก.ยางปูพื้นแบบต่อเนื่อง (มอก. 2377-2551) (ภาคผนวก ข. ตารางที่ 1) ผลที่ได้ พบว่า สมบัติที่ได้ผ่านมาตรฐาน มอก. ดังกล่าว ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงทดลองเตรียมน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์แบบขยายส่วนในสถานที่จริง (ภาคผนวก ข. รูปที่ 3) เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาขั้นต่อไปในอนาคต

## สรุปผลการทดลอง

### การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท

สามารถเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่อัตราส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก ได้สำเร็จ โดยทุกสัดส่วนมีประสิทธิภาพการกราฟต์สูงมากกว่า 90 % และยืนยันผลการกราฟต์โดยเทคนิคการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี ได้แก่ FT-IR และ  $^1\text{H-NMR}$  และการวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณวิทยาโดยเทคนิค TEM

### การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

เมื่อนำน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่อัตราส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลทเท่ากับ 100/0, 95/5 และ 90/10 โดยน้ำหนัก วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่า ความต้านทานต่อน้ำมัน สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อน ของยางธรรมชาติสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลทเพิ่มขึ้น โดยที่สัดส่วน NR/MMA เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ให้สมบัติต่าง ๆ ดีที่สุด

### การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

สามารถเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีน และน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนร่วมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท ที่สัดส่วนระหว่างน้ำยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ได้สำเร็จ และนำมาวัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์พบว่า การกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ บนโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติได้ตามลักษณะที่โดดเด่นของหมู่ฟังก์ชันนั้น ๆ แต่จากการศึกษาพบว่า การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดต่างกัน วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์ที่ได้ มีลักษณะแข็งยืดหยุ่นน้อย การเตรียมขึ้นตัวอย่างทำได้ยาก

### การเตรียมน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง

การผสมน้ำยางธรรมชาติกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถแก้ไขปัญหาการแตกหักง่ายของการเตรียมน้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกลูตารัลดีไฮด์ได้ และปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติได้ แต่ผลการทดสอบสมบัติต่าง ๆ ที่ได้ไม่สูงมากนัก

**การเตรียมน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณต่าง ๆ วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง**

การเตรียมน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณ 0, 1.0 และ 2.5 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง สามารถเพิ่มสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อน้ำมันได้ โดยขึ้นกับการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อสมบัติดังกล่าว โดยที่ปริมาณนาโนเคลย์ 1.0 phr แสดงการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในระบบดีที่สุด จึงให้สมบัติต่าง ๆ โดยรวมสูงที่สุด

**การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่ระดับการกราฟต์ต่างกัน ผสมพอลิ-ไวนิลแอลกอฮอล์เติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง**

สามารถเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทได้สำเร็จ เมื่อผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เติมนาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1.0 phr วัลคาไนซ์โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง สามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างน้ำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทและนาโนเคลย์ ส่งผลให้สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และการต้านทานต่อน้ำมัน เพิ่มสูงขึ้น

อย่างไรก็ตามสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติที่เพิ่มสูงขึ้นเป็นผลมาจากการเชื่อมขวางกันของโมเลกุลยางที่เกิดจากปฏิกิริยาอื่น โดยใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่งเกิดได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยระบบใหม่นี้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมยางได้หลากหลายมากขึ้น

### บรรณานุกรม

- [1] K. Nawamawat, J. T. Sakdapipanich, C. C. Ho, Y. Ma, J. Song, and J. G. Vancso, "Surface Nanostructure of Hevea Brasiliensis Natural Rubber Latex Particles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 390, no. 1–3, pp. 157–166, 2011.
- [2] เจริญ นาคะสรรค์. 2551. โครงการ การเตรียมกาวติดไม้และกาวทำไม้อัดจากซีลี้อยไม้ ยางพาราจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์:สงขลา.
- [3] ชารีฟ บารู. 2553. การศึกษาผลของออร์แกโนเคลย์ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล พฤติกรรมการเกิด ผลึก และสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซทที่เตรียมจากไดนามิกส์วัลคาไนเซชัน ของยางธรรมชาติกับพอลิพรอพิลีน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร: นครปฐม.
- [4] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. 2530. กระบวนการผลิตภัณฑ์ยาง: กรมวิชาการเกษตร ศูนย์วิจัยยาง สงขลา: สงขลา.
- [5] J. Johns, C. Nakason, A. Thitithammawong, and P. Klinpituksa, "Method To Vulcanize Natural Rubber From Medium Ammonia Latex By Using Glutaraldehyde," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 85, no. 4, pp. 565–575, 2012.
- [6] E. Kalkornsurapranee, W. Yung-Aoon, L. Songtipya, and J. Johns, "Effect of Processing Parameters on the Vulcanisation of Natural Rubber Using Glutaraldehyde," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 46, no. 6, pp. 258–265, 2017.
- [7] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. 2549. ยางธรรมชาติ: การผลิตและการใช้งาน. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.): กรุงเทพฯ.
- [8] สุวดี ก้องพารากุล. 2556. เทคโนโลยีการดัดแปรยางธรรมชาติและ การประยุกต์ใช้. วารสาร คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์. 41(3): 567-581.
- [9] มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์สำนักวิจัยและพัฒนา. 2557. จาก "น้ำยาง" สู่ "ผลิตภัณฑ์ยาง" ชุดความรู้ ม.อ. : ยางพารา เล่มที่ 2. สงขลา.
- [10] K. Charmondusit, S. Kiatkamjornwong, and P. Prasassarakich, "Grafting of Methyl Methacrylate and Styrene onto Natural Rubber," *Sci., Chula., Uni.* vol. 23, no. 2, pp. 167–181, 1998.

- [11] W. Yung-Aoon, P. Khunmaung, P. Chaisongkram, N. Seatung, J. Johns, and E. Kalkornsurapranee, "Some Studies on the Preparation and Characterization of Natural Rubber Grafted," *Adv. Environ. Biol.*, vol. 9, no. 13, pp. 14–19, 2015.
- [12] E. Kalkornsurapranee, K. Sahakaro, A. Kaesaman, and C. Nakason, "Influence of Reaction Volume on the Properties of Natural Rubber-g-Methyl Methacrylate," *J. Elastomers Plast.*, vol. 42, no. 1, pp. 17–34, 2010.
- [13] P. Saramolee, N. Lopattananon, and K. Sahakaro, "Preparation and Some Properties of Modified Natural Rubber Bearing Grafted Poly(methyl methacrylate) and Epoxide Groups," *Eur. Polym. J.*, vol. 56, no. 1, pp. 1–10, 2014.
- [14] วรเวทย์ กาญจนานันท์. 2555. ผลของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ต่อสมบัติของฟิล์มและการยึดติดของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีบรรจุภัณฑ์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: สงขลา.
- [15] M. A. Haque, M. U. Ahmad, F. Akhtar, N. C. Dafader, and M. E. Haque, "Improvement of Physicochemical Properties of Natural Rubber and Polyvinyl alcohol Blends by Radiation Vulcanization," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 46, no. 10, pp. 927–931, 2007.
- [16] S.-A. Riyajan, S. Chaiponban, S. Chusri, and S. P. Voravuthikunchai, "Mechanical Properties and Cure Test of a Natural Rubber/Poly(Vinyl Alcohol) Blend," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 85, no. 1, pp. 147–156, 2012.
- [17] K. Chen and R. Wang, "Effect of Compatilizers on Morphology and Properties of Natural Rubber / Polyvinyl alcohol ( NR / PVA ) Blends," *Adv. Mater. Res* vol. 961, no. 4, pp. 262–269, 2014.
- [18] K. Chen and R. Wang, "The Mechanical and Aging Properties of the Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol (NR/PVA) Blends," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1073–1076, pp. 12–15, 2014.
- [19] กฤษฎา สุชีวะ, สัมมนาวิชาการเทคโนโลยีอย่างใหม่และการประยุกต์ใช้, "Rubber Nanocomposites", 24 มิถุนายน 2557, กรุงเทพฯ.
- [20] พงษ์ธร แซ่ฮ้อย. 2552. นาโนเคลย์: สารตัวเติมทางเลือกใหม่. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวารสาร-สารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมยางไทย. 3(2): 1-6.



- [21] กษมา จารุกำจร. 2553. ผลของนาโนเคลย์ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิโพรพิลีนและเส้นใยป่านศรนารายณ์. รายงานการวิจัย สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี: นครราชสีมา.
- [22] Y. Wang, L. Zhang, C. Tang, and D. Yu, "Preparation and Characterization of Rubber – Clay," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. January, pp. 1879–1883, 2000.
- [23] T. Pojanavaraphan and R. Magaraphan, "Prevulcanized Natural Rubber Latex/Clay Aerogel Nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 7, pp. 1968–1977, 2008.
- [24] C. A. Rezende, F. C. Bragança, T. R. Doi, L. T. Lee, F. Galembeck, and F. Boué, "Natural Rubber-Clay Nanocomposites: Mechanical and Structural Properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 16, pp. 3644–3652, 2010.
- [25] A. Amarasiri, U. N. Ratnayake, U. K. De Silva, S. Walpalage, and S. Siriwardene, "Natural Rubber Latex-Clay Nanocomposite: Use of Montmorillonite Clay as an Alternative for Conventional CaCO<sub>3</sub>," *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka*, vol. 41, no. 4, pp. 293–302, 2013.
- [26] Z. Bao, C. Flanigan, L. Beyer, and J. Tao, "Processing Optimization of Latex-Compounded Montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber-Polybutadiene Rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 8, pp. 1–8, 2015.
- [27] C. M. Ewulonu, C. M. Obele, I. O. Arukalam, and S. R. Odera, "Effects of Local Clay Incorporation Technique on The Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates," *Int. J. Appl. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 307–320, 2015.
- [28] U. N. Ratnayake, D. E. Prematunga, C. Peiris, V. Karunaratne, and G. A. J. Amaratunga, "Effect of Polyethylene Glycol-intercalated Organoclay on Vulcanization Characteristics and Reinforcement of Natural Rubber Nanocomposites," *J. Elastomers Plast.*, vol. 48, no. 8, pp. 711–727, 2016.
- [29] พงษ์ธร แซ่อู๋. 2548. สารเคมียาง. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). หน้า 4-26.:ปทุมธานี.
- [30] Jobish Johns and Charoen Nakason, "Novel Interpenetrating Polymer Networks Based on Natural Rubber/Poly(vinyl alcohol)," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 51, no. 10, pp. 1046–1053, 2012.

- [31] A. Johns, M. P. S. Aan, J. Johns, M. S. Bhagyashekar, C. Nakason, and E. Kalkornsurapranee, "Optimization Study of Ammonia and Glutaraldehyde Contents on Vulcanization of Natural Rubber Latex," *Iran. Polym. J.*, vol. 24, no. 11, pp. 901–909, 2015.
- [32] E. Kalkornsurapranee, W. Yung-Aoon, B. Thongnuanchan, A. Thitithammawong, C. Nakason, and J. Johns, "Influence of Grafting Content on The Properties of Cured Natural Rubber Grafted with PMMAs Using Glutaraldehyde as a Cross-Linking Agent," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 5, pp. 1478–1485, 2018.
- [33] วนิดา ยังอ่อน. 2560. การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารเชื่อมขวาง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: สงขลา.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

**Nussana Lehman**, Wanida Yung-Aoon, Ladawan Songtipya, Jobish Johns, Nitinart Saetung, Ekwipoo Kalkornsurapranee, Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent, Journal of Vinyl and Additive Technology: DOI: 10.1002/vnl.21700.

## ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ



**Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent**

Journal:	<i>Journal of Vinyl and Additive Technology</i>
Manuscript ID	VNL-18-120.R1
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Date Submitted by the Author:	24-Nov-2018
Complete List of Authors:	Lehman, Nussana; Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand Yung-Aoon, Wanida ; Prince of Songkla University, Materials Science and Technology Songtipya, Ladawan; Department of Material Product Technology, Faculty of Agro-Industry, Prince of Songkla University JOHNS, JOBISH; Rajarajeswari College of Engineering, Physics Saetung, Nitinart; Prince of Songkla University Kalkornsurapranee, Ekwipoo; Prince of Songkla University, Materials Science and Technology
Keywords:	elastomers, graft copolymers, vulcanization

## Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent

Nussana Lehman,<sup>1</sup> Wanida Yung-Aoon,<sup>1</sup> Ladawan Songtipya,<sup>2</sup> Jobish Johns,<sup>3</sup> Nitinart Saetung,<sup>1</sup> Ekwipoo Kalkornsurapranee <sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Department of Material Product Technology, Faculty of Agro-Industry, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand

<sup>3</sup>R&D Center, Department of Physics, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore, India

Natural rubber grafted polystyrene (NR-g-PS) and natural rubber grafted polystyrene-co-methyl methacrylate (NR-g-P(S-co-MMA)) were prepared by emulsion polymerization technique using *tert*-BuHP-TEPA as a redox initiator to improve the thermal and mechanical stability of NR. Additional peaks appear in the Fourier-transform infrared spectra at 695 and 1,732 cm<sup>-1</sup> confirms the formation of graft polymerization. The existence of functional groups on the grafted NR was also clearly confirmed from the morphology obtained from transmission electron microscopy analysis. The effect of curing on the mechanical and thermal properties of grafted NR has also been studied. Glutaraldehyde was used as the curing agent for the grafted and ungrafted NRs throughout the entire course of investigation. It was found that curing of grafted NR samples enhanced tensile strength, modulus, hardness, and thermal stability. Grafted NR showed the tensile strength values of 12 and 17 MPa for NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA), respectively. Enhancement in thermal stability of NR was confirmed from the activation energy of degradation calculated based on thermogravimetric analyzer. The value of activation energy for NR (135.13 kJ/mol) was found to be increased to 147.89 kJ/mol (NR-g-PS) and 151.6 kJ/mol (NR-g-P(S-co-MMA)). The overall properties of NR have been strongly affected by the interaction and chain bundling between functional groups present in the grafted copolymer and the unsaturated chains in its structure. *J. VINYL ADDIT. TECHNOL.*, 2019. © 2019 Society of Plastics Engineers

### INTRODUCTION

Nowadays, natural rubber (NR) becomes an important elastomeric material due to various outstanding properties such as strength, resilience, elongation at break, and so forth [1]. Furthermore, it is a natural product which is

obtained from renewable resources. NR consists of the chemical structure mainly *cis*-1,4-polyisoprene [2]. The polyisoprene is sensitive to heat and oxidation due to its unsaturated polymer nature. Many research works have been carried out to overcome this drawback by modifying NR molecule. Many approaches on chemical modification have been reported, such as chlorination [3], epoxidation [4], hydrogenation [5], and grafting [1]. However, graft copolymerization of NR with vinyl monomer is one of the most popular methods due to the ease of preparation. It is reported that, the modified NR exhibited better performance when compared with the unmodified NR [6]. Grafting of NR molecules is an empirical method to enhance the stability by using styrene (S) [1,7], maleic anhydride [7], methyl methacrylate (MMA) [8], acrylonitrile [9], vinyl acetate [10], and butyl acrylate [11]. However, S and MMA are the most suitable monomers for grafting with NR as they provide a high grafting level [8]. The grafting reactions in NR latex system are mainly carried out by emulsion polymerization using redox initiators with various initiators [1,12]. Emulsion polymerization is a more desirable approach as NR is naturally available in latex form and it would be very advantageous to perform grafting modification directly in the latex phase without using any organic solvents [13]. In addition, the redox initiators have two components, namely a hydrophilic reducing agent and a hydrophobic oxidizing agent. The redox initiators are insensitive to oxygen, generate much higher radical flux than thermal initiators, and initiate the polymerization at lower temperatures which saves energy and reduces depolymerization [14]. Modification of NR molecules improve the performance of rubber, but uncured rubber cannot be used to make any product items due to its sticky nature at warm conditions and brittle nature at cold conditions [15]. Therefore, chemical modification of rubber is essential to improve its thermal as well as mechanical stability.

Correspondence to: E. Kalkornsurapranee; e-mail: ekwipoo@gmail.com  
Contract grant sponsor: National Research Council of Thailand; contract grant number: SIT590171a.  
DOI 10.1002/vnl.21700  
Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).  
© 2019 Society of Plastics Engineers

Vulcanization is the process in which mainly a polymer is converted from an elastomeric state to a thermoplastic state or hard rubber state. The process is brought about by linking of macromolecules at their reactive sites, thus forming a three-dimensional network. In general, there are three main types of rubber vulcanization, namely sulfur, peroxide, and radiation vulcanization [15,16]. Generally, sulfur and peroxide curing systems are the most widely used to cross-link rubber. Both systems exhibit certain advantages such as good mechanical properties, higher thermal stability, and good resistance to thermo-oxidative aging [17]. The combination of various chemical ingredients (i.e., activator and accelerator) together at high temperature (>130°C) is found to be the major disadvantage of those systems [18]. Radiation vulcanization offers several advantages over the conventional thermochemical method *via* products that are free residual chemicals, more transparent, and soft. The disadvantage of radiation vulcanization is its cost-effectiveness [16,18]. Recently, it has been reported that NR can be easily vulcanized by using glutaraldehyde (GA) as a curing agent [15–19]. Cross-linking of NR with GA can be divided into two successive steps. The first step is the generation of pentane-1,5-diylidenediamine by reacting GA with ammonia present in the latex. The second step is the formation of cross-links *via* the “ene” reaction between NR molecules and pentane-1,5-diylidenediamine [19]. The main advantage of this vulcanization system is it vulcanizes at low temperature and it is a cost-effective method. Furthermore, it has been reported that, this curing system provides better thermal stability than that of the sulfur-cured system with greater ease of processing [15–18].

The purpose of this work is to improve the properties of NR by grafting S onto the NR molecules, and curing the grafted rubber with the help of GA as a simple curing agent. Therefore, the present study is aimed to prepare the graft copolymer of S and S-MMA onto NR. NR molecules have been grafted by emulsion polymerization using *tert*-BuHP-TEPA as a redox initiator. The resulting grafted and cured rubber samples further characterized by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). Mechanical and thermal properties of the grafted NR samples were determined and compared the properties of cured samples (i.e., curing using GA as curing agent) with uncured ones.

## EXPERIMENTAL

### Materials

The commercial high ammonia latex (HA latex) with 60% dry rubber content (DRC) was purchased from Chalong Latex Industry, Thailand. S and MMA monomer with purity ~99.0% were purchased from Sigma-Aldrich Chemie, Germany. *Tert*-buthyhydroperoxide (*tert*-BuHP) and tetraethylenepentamine (TEPA) were used as redox initiators (both from Sigma-Aldrich Chemie). Sodium dodecyl sulfate (SDS) was used to stabilize the latex and it was procured from Sigma-Aldrich Chemie. The solvents, petroleum ether, methyl ethyl ketone

(MEK), and acetone were purchased from Fisher Scientific, United Kingdom, Ajax Finechem, Australia, and Advance Techno Chem, Thailand, respectively.

### Preparation of Grafted NR

Graft copolymerization of natural rubber grafted polystyrene (NR-g-PS) and natural rubber grafted polystyrene-co-methyl methacrylate (NR-g-P(S-co-MMA)) was carried out by emulsion polymerization technique using NR/S ratio (w/w) of 90/10 and NR/S/MMA ratio (w/w) of 90/5/5. The HA latex with 60% DRC, 85% TEPA, 20% SDS, and deionized water were first added into a main reactor according to the formulation shown in Table 1. The mixture was then thoroughly stirred under a nitrogen atmosphere at 50°C for 30 min. The monomer (99% S and MMA) and 80% *tert*-BuHP were taken in a feeding funnel and continuously dropped into the main reactor. The mixture was kept for 3 h to complete the polymerization reaction. The graft copolymer latex was coagulated and dried in a hot air oven at 40°C for 48 h to remove the residual monomer. Soxhlet extraction procedures were carried out to assess the amount of free NR and free homopolymers in the graft copolymer. The free NR was extracted with light petroleum ether at 60°C–80°C for 24 h and the remaining product was dried in an oven at 40°C for 24 h. To remove the free PS and PMMA, the residues were further extracted at 60°C for 24 h by using MEK and acetone, respectively [5].

### Preparation of Cured NR Grafted Copolymers Using GA

A total of 12.5% of GA solution was prepared by diluting in distilled water. The ammonia content present in NR graft copolymers was estimated according to ASTM D-1076-02. GA solution was slowly added into the graft copolymer latex and stirred continuously. A mole ratio of 2:1 between ammonia and GA was maintained during the period of the entire investigation. The combination of graft copolymer latex and GA was taken in a glass mold and

TABLE 1. Formulation used in grafting reaction.

Ingredients	Dry weight
Chemicals used in main reactor	
60% HA Latex	100 and 90 g
85% TEPA	1.0 phr <sup>a</sup>
20% SDS	1.5 phr
Deionized water	To adjust TSC equaling to 50%
Chemicals used in dropping funnel	
99% S or MMA monomer	10 g
Mixed S/MMA monomer	5/5 g <sup>b</sup>
<i>Tert</i> -BuHP	1.0 phr

<sup>a</sup>phr is part per hundred parts by weight of rubber

<sup>b</sup>For NR-g-P(S-co-MMA).

kept in a hot air oven at 50°C for 24 h [16]. Later, the samples were taken out from the oven, cooled down to room temperature, and kept in the desiccator to avoid moisture absorption. The resulting samples were introduced for testing and characterization.

#### Testing and Characterization

**Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) Spectroscopy.** The presence of functional groups within the graft copolymer was verified by using a Bruker (Model Tensor 207, Germany) FTIR spectroscopy. The spectra were recorded on transmittance mode in the range of 4,000–600  $\text{cm}^{-1}$  with 32 scan at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**Transmission Electron Microscopy.** The morphology of grafted rubbers was analyzed by using a JOEL transmission electron microscope (JEM-2010, Japan) at 160 KV with a magnification of 6,000 $\times$ . Ungrafted and grafted NR latex were diluted 400 times with distilled water (~0.025 wt.%) and then dropped the resulting solution on a copper grid and dried with silica beads.

**Mechanical Properties.** The tensile testing of NR was performed by using universal testing machine (Hounsfield, model H10KS, England) at room temperature. ASTM D412 method was followed using dumbbell-shaped test specimens at a crosshead speed of 500 mm/min. All the values reported are obtained from at least five test results. Indentation hardness was tested using a Shore A durometer (Frank GmbH, Hamburg, Germany) according to ASTM D2240.

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

## RESULTS AND DISCUSSION

#### FTIR Characterization

The FTIR spectra of ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) are shown in Fig. 1. There are several characteristic absorption bands in the spectra corresponds to C–H stretching vibration in aliphatic C–H bands at 2975  $\text{cm}^{-1}$ , C=C bending vibration at 842  $\text{cm}^{-1}$ , and C–C stretching vibration at 1245 and 1,376  $\text{cm}^{-1}$  of isoprene. The new peak appears in the spectra of graft copolymers at

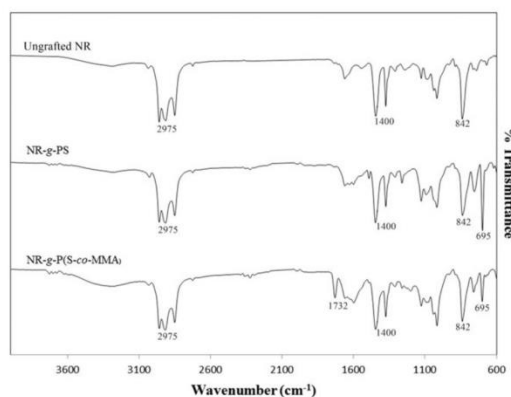


FIG. 1. FTIR spectra of ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA).

1540–1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to aromatic C=C stretching, the peaks at 1450  $\text{cm}^{-1}$  indicate the aliphatic C–H stretching, the peaks at 1240  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to CH<sub>2</sub> stretching from the S, the peaks at 756  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to C–H bending, and the peaks at 695  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to the aromatic C–H bending of aromatic in the S structure of NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA). In addition to the characteristic peak of S, an additional absorption peak appears at 1732  $\text{cm}^{-1}$  for the carbonyl groups of ester (C=O) stretching of MMA. This indicates that the graft copolymer contains S and MMA.

#### Morphology

TEM images for ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) are shown in Fig. 2. In the TEM images, the darker spots represent the NR core regions while the lighter nodules are the copolymer as shell [20]. The surface of NR particle is found to be smooth (Fig. 2a). The presence of nodules on the surface of the graft copolymer may be due to the growing macroradical chain, which are grafted onto the surface of the NR particle and continued to propagate to form the shell layer as shown in Fig. 2b and c. It indicates that the functional group of grafted NR formed at the surface of NR particles by generating core-shell particles. The existence of functional groups on the grafted NR can be clearly confirmed from the morphology obtained from TEM analysis.

#### GA-Cured NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA)

**Mechanical Properties.** Table 2 shows the tensile properties and hardness of cured NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA), and it has been compared with the cured ungrafted NR. It is seen that the mechanical properties for all grafted NRs showed higher than that of the ungrafted NR. This can be attributed by rigid S segment acted as a domain which is bundle and reinforce the main chain as shown in Scheme 1b. The modulus and hardness increased after grafting



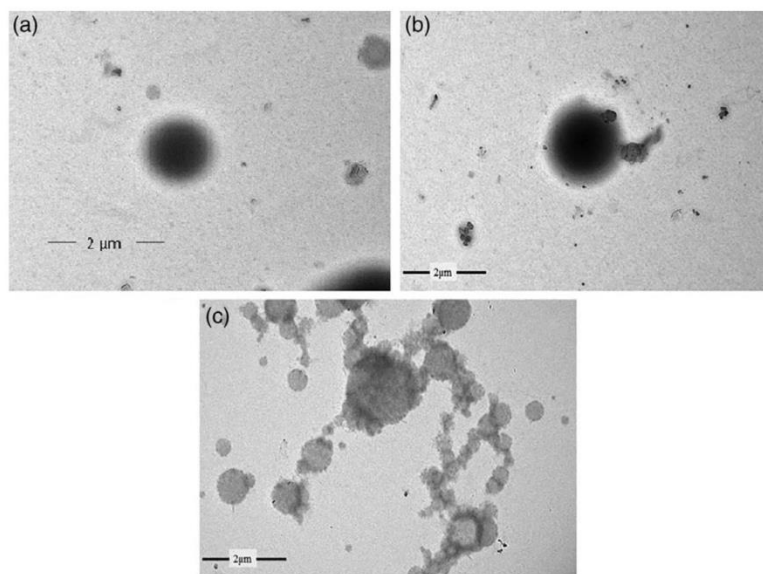


FIG. 2. TEM micrographs of (a) ungrafted NR, (b) NR-g-PS, and (c) NR-g-P(S-co-MMA).

of copolymer onto NR. This is due to the hard segments of PS and PMMA grafted chains in NR. Because of the presence of grafted PS and PMMA onto NR, it shows higher hardness compared to ungrafted NR as shown in Fig. 3. Especially, NR-g-P(S-co-MMA) provides the highest tensile strength among all the samples. This is due to the unique properties of its functional groups present in the grafted NR. The grafted molecule contains two functional groups (i.e., PMMA and PS), and there is a polar-polar interaction of PMMA between its functional groups as shown in Scheme 1c. However, the elongation at break of the grafted NRs showed lower values compared to ungrafted NR. The presence of brittle and thermoplastic PS and PMMA components reduces the strain at break of rubber as shown in Fig. 4.

Compared to the cured form of ungrafted NR, cured NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA) clearly exhibits better mechanical properties. In our previously published article [18], it has been reported that cross-linked rubber is obtainable by *ene reaction* between GA and NR latex in the presence of ammonia as shown in Scheme 1a. The GA cured

system shows excellent modulus at 100% elongation and surface hardness (Table 2). It can be confirmed that GA acts as an efficient cross-linking agent for NR. Even it is known that GA curing system is a new method, which gives many advantages and has been reported very recently. However, the material developed by this cured system exhibited relatively lower mechanical properties. Many attempts have been made to improve the tensile properties of NR with GA cured system and reported in the literature. Tensile strength of 5–7 MPa has been achieved by varying the proportion of ammonia content in the latex [21]. Addition of PVA into NR increased the tensile strength in the range 8–9 MPa [22]. NR with tensile strength of 8 MPa has also been obtained by optimizing the processing parameters [19]. On comparing the previous works related to GA curing to improve the stability of NR, grafting the functional groups onto NR is found to be an easy way to improve the mechanical properties by using GA cured system. A remarkable increment in tensile strength is observed by the formation of NR-g-PS (12 MPa) and NR-g-P(S-co-MMA) (17 MPa).

TABLE 2. Properties of the cured ungrafted NR compared with cured NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as curing agent.

Properties	Cured NR types		
	Ungrafted NR	NR-g-PS	NR-g-P(S-co-MMA)
100% modulus (MPa)	1.30 ± 0.10	1.66 ± 0.02	1.77 ± 0.04
Tensile strength (MPa)	8.51 ± 0.37	11.53 ± 0.28	17.02 ± 0.14
Elongation at break (%)	1,367 ± 14	817 ± 35	784 ± 26
Hardness (shore A)	56.11 ± 1.02	66 ± 0.71	67 ± 0.00

**Thermal Analysis.** Thermal properties of cured NR and graft copolymer are investigated by TGA and DMTA measurements. The TGA and DTG curves are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The thermal degradation of all the samples shows a similar trend. The characteristic temperatures of the thermal degradation process of the ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) are summarized in Table 3.  $T_o$  represents the onset temperature of the thermal decomposition,  $T_p$  represents the temperature corresponding to the maximum rate of the thermal decomposition, and  $T_f$

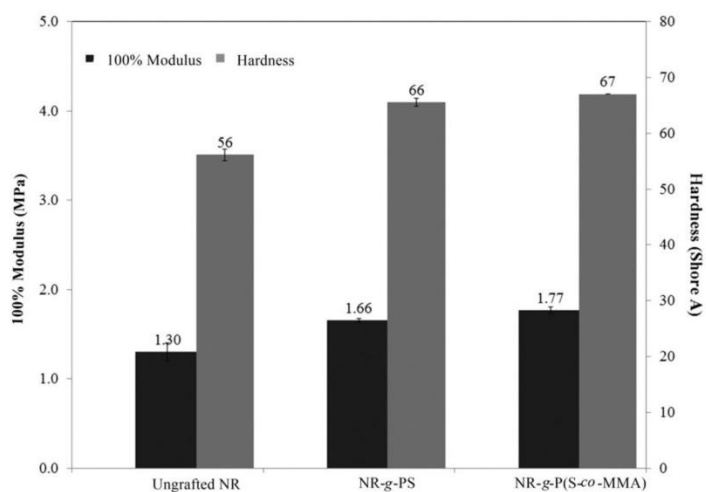
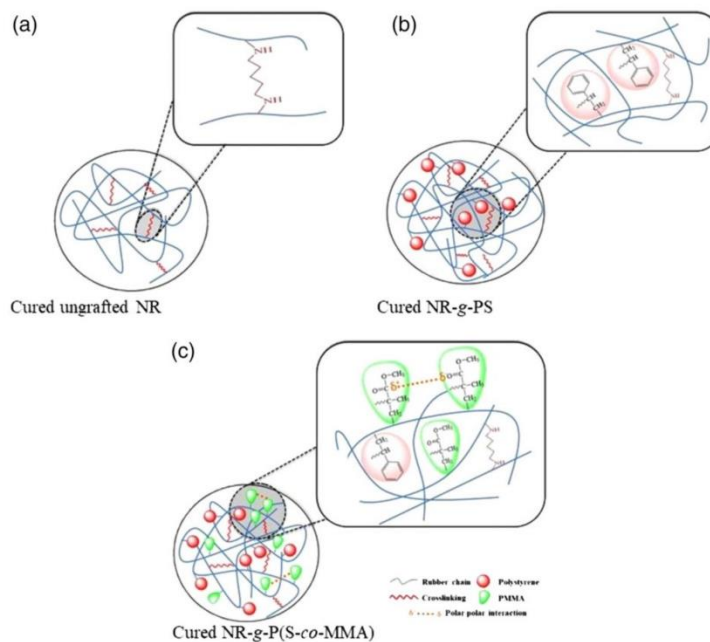


FIG. 3. Modulus and hardness of the ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as a curing agent.

represents the termination temperature of the thermal decomposition. The thermal stability of grafted NR exhibited higher than those of the ungrafted NR. This can be attributed to the increase in hard segment and chemical interaction between the functional groups present in the grafted copolymer and lower unsaturated chain in its structure. In addition, the thermal stability of any polymer material is

largely determined by the strength of the covalent bond between the atoms forming the polymer molecules. The dissociation energy bonds of aromatic ring present in PS and carbonyl groups of PMMA comprises in NR-g-P(S-co-MMA) are 101.5 kcal/mol and about 99.1 kcal/mol [23], respectively. Therefore, the aromatic ring and carbonyl group of NR are difficult to decompose thermally.



Sch 1. Proposed model of chemical and intermolecular interaction in (a) cured ungrafted NR, (b) cured NR-g-PS, and (c) NR-g-P(S-co-MMA). [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

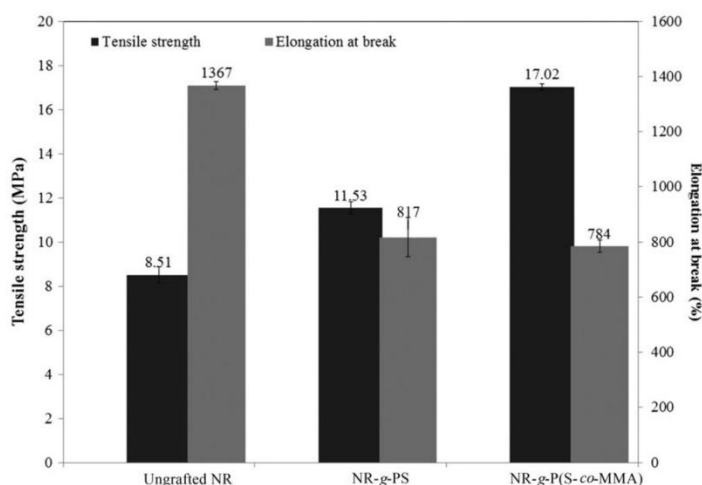


FIG. 4. Tensile strength and elongation at break of the ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as a curing agent.

TABLE 3. Degradation temperatures and activation energy of degradation of the cured ungrafted NR compared with cured NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as curing agent.

Sample	Thermal degradation (°C)			Activation energy of degradation (kJ/mol)
	$T_o^a$	$T_p^b$	$T_t^c$	
Ungrafted NR	254	359	548	135.13
NR-g-PS	354	408	553	147.89
NR-g-P(S-co-MMA)	357	415	560	151.67

<sup>a</sup>The onset temperature of the thermal decomposition.

<sup>b</sup>The temperature corresponding to the maximum rate of the thermal decomposition.

<sup>c</sup>The termination temperature of the thermal decomposition.

Moreover, the thermal stability of NR increased due to the formation of cross-links in the NR when it is vulcanized with GA. During curing, the newly generated three-dimensional

networks between the rubber chain molecules delayed the thermal degradation [21].

The activation energy of degradation can be calculated from the TGA curves by using Horowitz–Metzger equation:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -\frac{E_a\theta}{RT_s^2} + C \quad (1)$$

where  $\alpha$  represents the fraction of weight loss during degradation in time  $t$ ,  $\theta = (T - T_s)$ , where  $T_s$  is the temperature corresponding to the peak appeared in the DTG curve,  $E_a$  is the activation energy of degradation to be calculated, and  $R$  is the gas constant. The plot of the left side of Eq. 1 versus  $\theta$  gives a straight line. By the least-square method, the kinetic parameters of thermal degradation can be calculated from the slope and the intercept of the straight line.

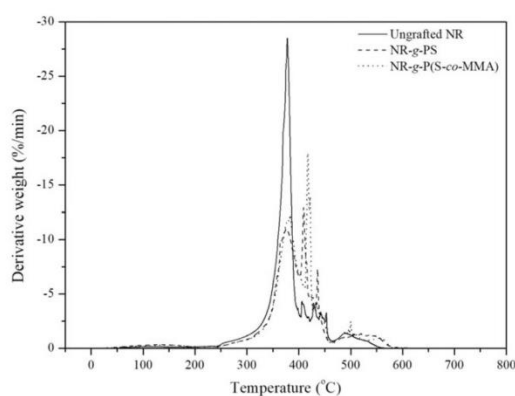


FIG. 5. DTG curves of the ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as a curing agent.

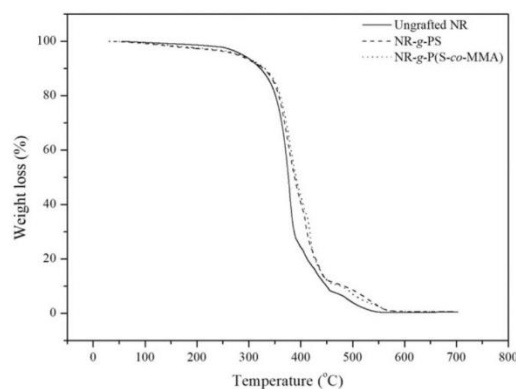


FIG. 6. TGA curves of the ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as a curing agent.

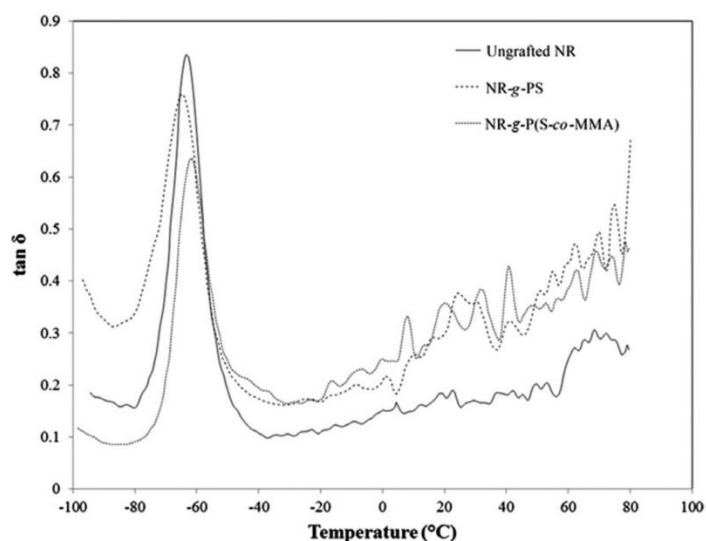
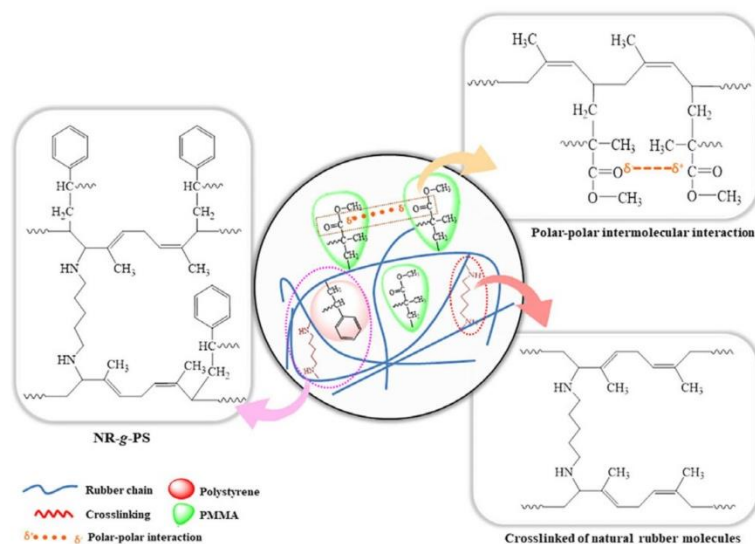


FIG. 7. Tan delta of the ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) using glutaraldehyde as a curing agent.

The minimum energy required to decompose the material is called activation energy of degradation. Higher values indicate more energy should be supplied to decompose the material and the material has higher thermal stability. The activation energy values of ungrafted and grafted rubbers are depicted in Table 3. NR-g-P(S-co-MMA) shows higher activation energy among the other samples. Therefore, it can be concluded that NR-g-P(S-co-MMA) has higher thermal stability. Grafting of PS and the copolymer S-co-MMA enhances the thermal stability of rubber. Functional groups

present in the grafted copolymer interact with the lower unsaturated chains, which enhance the stability. It slows down the rate of degradation with temperature.

The variation of loss factor ( $\tan \delta$ ) on cured NR and its copolymers is shown in Fig. 7. The glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the cured ungrafted NR, NR-g-PS, and NR-g-P(S-co-MMA) can be located from DTMA. The  $\tan \delta$  of NR-g-PS and NR-g-P(S-co-MMA) is found to be higher than that of cured ungrafted NR. This is due to the effect of PS and PMMA layers surrounded by NR particles. The glass



Sch 2. Proposed model of intermolecular interaction and chemical linkage in the different cured NR forms. [Color figure can be viewed at [wileyonlinelibrary.com](http://wileyonlinelibrary.com)]

transition temperature ( $T_g$ ) of the cured ungrafted NR ( $-65^\circ\text{C}$ ) is lower than that of NR-*g*-PS and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) (i.e.,  $-62^\circ\text{C}$  and  $-57^\circ\text{C}$ , respectively). The higher  $T_g$  of cured NR-*g*-PS and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) than the cured ungrafted NR can also be attributed to the lower chain mobility in case of grafted copolymers. The interaction between the polar functional groups of grafter NR is responsible for the increment in  $T_g$ . Additionally, the incorporation of copolymer in the vulcanized samples seems to rigidify NR. Polystyrene is a bulky and rigid molecule, and its presence should decrease the total mobility of rubber chains. The proposed models of vulcanizing and intermolecular with different cured NR forms in previous explanation are shown in Scheme 2. From the overall characterization, it can be concluded that the presence of the grafted copolymer enhances the thermal stability of NR. Moreover, it is found that the thermal stability increased upon the addition of GA as a curing agent into NR.

## CONCLUSION

The graft copolymer of S and styrene-*co*-methyl methacrylate onto NR was successfully carried out using a redox emulsion polymerization method. The presence of copolymer on the NR microparticle was identified by FTIR and TEM, which indicates the occurrence of grafting on NR backbone in the core-shell latex particles. The cured NR-*g*-PS and NR-*g*-P(S-*co*-MMA) prepared using GA exhibited better mechanical and thermal properties than that of the cured ungrafted NR. Based on the results, it can be concluded that NR-*g*-P(S-*co*-MMA) showed the finest properties. The most obvious finding to emerge from this study is that the cured modified rubbers using GA can be applied in various higher temperature industrial applications.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge financial support by a grant from National Research Council of Thailand (NRCT), (contact number SIT590171a), Thailand, and we would like to thank the Rubber Product Development Group, Faculty of Science and Medical Products Innovations from Polymer in Clinical Use Research Unit, Prince of Songkla University for providing the facilities. The authors also express their thanks to Katalin Mészáros Szécsényi, University of Novi Sad, for her help in thermal properties part.

## REFERENCES

1. D. Tran Anh, N. Nguyen Thi, T. Nghiem Thi, N. Phan Trung, Y. Yoshimasa, K. Kenichiro, K. Seiichi, and T. Tran Thi, *J. Braz. Chem. Soc.*, **28**, 669 (2017).
2. K. Wiyong, G. Robert, and K. Suda, *J. Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2450 (2005).
3. R. Siriwat, T. Sombat, and A. Taweechai, *J. Eur. Polym.*, **45**, 2017 (2009).
4. S. Prachid, L. Natinee, and S. Kannika, *J. Eur. Polym.*, **56**, 1 (2014).
5. I. Shin-ichi and N. Tomohiro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3957 (2006).
6. B. Patima, R. Chaiwat, and K. Paveena, *J. KKU Res.*, **6**, 663 (2008).
7. A. Wanvimon and L.R. Garry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2475 (2008).
8. C. Kitikorn, K. Suda, and P. Pattarapan, *J. Sci. Chula. Univ.*, **23**, 167 (1998).
9. S. Tuti Indah, S. Asep Handaya, B. Setijio, R.M. Dadi, and C. Adi, *Int. J. Technol.*, **7**, 1164 (2015).
10. C. Wannapa, T. Varaporn, P. Jean-Francois, and P. Pamela, *J. Polym. Environ.*, **21**, 450 (2013).
11. C. Zhang, C. Man, Y. Pan, W. Wang, L. Jiang, and Y. Dan, *Polym. Int.*, **60**, 1548 (2011).
12. S. Tanita, V. Terdthai, H. Nanthiya, R. Garry Llewellyn, and A. Wanvimon, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 980 (2015).
13. W. Pinyo, N. Charoen, P. Qinmin, L.R. Garry, and K. Suda, *J. Eur. Polym.*, **49**, 4035 (2013).
14. C. Wannarat, T. Varaporn, C. Narong, M. Suchanya, and B. Warisara, *J. Polym. Res.*, **24**, 107 (2017).
15. T. Kochthongrasamee, P. Pattarapan, and K. Suda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 2587 (2006).
16. K. Ekwipoo, Y. Wanida, T. Bencha, T. Anoma, N. Charoen, and J. Jobish, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, 1478 (2018).
17. K. Ján, S. Richard, and H. Ivan, *Chemical Papers.*, **70**, 1533 (2016).
18. J. Jobish, N. Charoen, T. Anoma, and K. Pairote, *Rubber Chem. Technol.*, **85**, 565 (2012).
19. K. Ekwipoo, Y. Wanida, S. Ladawan, and J. Jobish, *J. Plast. Rubber Compos.*, **46**, 258 (2017).
20. Y. Wanida, K. Preeyaporn, C. Parichat, S. Nitinart, J. Jobish, and K. Ekwipoo, *Adv. Environ. Biol.*, **9**, 14 (2015).
21. J. Anish, A.M.P. Sham, J. Jobish, M.S. Bhagyashekar, N. Charoen, and K. Ekwipoo, *Iran. Polym. J.*, **24**, 901 (2015).
22. K. Ekwipoo, L. Nussana, J. Piyarat, S. Ladawan, M. Sham Aan, and J. Jobish, *Mater. Today Proc.*, **5**, 15115 (2018).
23. C. Chengzhi, A. Kristoffer, and L. Jorgen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 609 (2004).

ภาคผนวก ข.

**ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการ**

Ekwipoo Kalkornsurapraneea, **Nussana Lehman**, Piyarat Judklaing, Ladawan Songtipya, Sham Aan MP, Jobish Johns , Curing of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Blends Using Glutaraldehyde, Materials Today: Proceedings 5 (2018) 15115–15119.

## ผลงานตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการ

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 5 (2018) 15115–15119

materialstoday:  
PROCEEDINGS[www.materialstoday.com/proceedings](http://www.materialstoday.com/proceedings)

ICAPMA\_2017

Curing of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Blends  
Using GlutaraldehydeEkwipoo Kalkornsurapranee<sup>a,\*</sup>, Nussana Lehman<sup>a</sup>, Piyarat Judklaing<sup>a</sup>,  
Ladawan Songtipya<sup>b</sup>, Sham Aan MP<sup>c</sup>, Jobish Johns<sup>d</sup><sup>a</sup>Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand.<sup>b</sup>Department of Material Product Technology, Faculty of Agro-Industry, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand.<sup>c</sup>Department of Chemistry, RV College of Engineering, Bangalore, India.<sup>d</sup>R&D Center, Department of Physics, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore, India**Abstract**

According to our previous work, a novel method to vulcanize natural rubber (NR) at low temperature (below 50 °C) has been introduced using Glutaraldehyde (GA) as a curing agent. The mechanical property of GA cured NR was found to be low. It can be improved by blending NR with suitable thermoplastics. The main objective of this work is to improve the mechanical properties of this cured system. Effect of blend composition of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol (NR/PVA) on the properties is investigated. It is found that the mechanical properties increased with increasing PVA content. The results suggested that the blend with NR/PVA (90/10) is the most appropriate combination among the other blend compositions, which exhibits better mechanical properties. The blend NR/PVA cured using the new vulcanization technique has also been compared with cured NR without PVA and Thailand Industrial Standard (TIS) for making rubber flooring sheet. Furthermore, the resulting materials from this technique has been tried to apply on the surface of cement using energy from sunlight (~40 °C). It is seen that, cured NR/PVA blends provide a good tacking and forming on the substrate materials. Processing at low temperature and cost effectiveness are the main advantages of this investigation. Therefore, it can be effectively applied for various industrial applications.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and/or Peer-review under responsibility of 3rd International Conference on Applied Physics and Materials Applications.

*Keywords:* natural Rubber; glutaraldehyde; cured NR; NR/PVA blends

\* Corresponding author. Tel.: +6674288374; fax: +6674446925.

E-mail address: [ekwipoo.k@psu.ac.th](mailto:ekwipoo.k@psu.ac.th)

## 1. Introduction

Nowadays, natural rubber is the most important material due to its renewable resources. Furthermore, it exhibits better properties such as high elasticity, elongation at break and resilience. Therefore, major rubber products (i.e., tires, rubber parts and rubber for engineering applications) which are found in daily life made up of natural rubber. However, uncured rubber cannot be used to make any rubber products due to its sticky nature at warm and brittleness at cold conditions [1]. It is well known that vulcanization is an important process to achieve make rubber products with better properties. Sulfur is the most commonly used vulcanizing agent in rubber industry due to its cost and ability. However, sulfur cured system needs high temperature (i.e., ~120 °C) and several ingredients (i.e., activator and accelerator) to complete vulcanization. A novel and inexpensive method to vulcanize natural rubber at low temperature (i.e., ~45-60 °C) has been developed in our previous work [2-3]. The vulcanization process starts from Glutaraldehyde (GA) reacted to the ammonia in natural rubber latex (i.e., ammonia is commonly used for latex's preservation). The mixture of GA and ammonia is then changed to the crosslinking agent called "Pentane-1, 5-diylidenediamine". Natural rubber molecules can be reacted with Pentane-1, 5-diylidenediamine *via* Ene-reaction and forms crosslinks between the rubber molecules at low temperature [4]. From the previous work, it has been reported that GA cured system exhibits better thermal stability than that of sulfur cured system with ease of processing. But the rubber cured from GA shows lower mechanical properties [5]. Therefore, the mechanical properties of cured natural rubber using GA as crosslinking agent needs to be improved.

In this work, an attempt has been made to improve the mechanical properties of cured NR by blending with various PVA contents. The optimized cured NR/PVA blend was then compared with Thailand Industrial Standard (TIS 2377-2551) for rubber flooring sheet and tried to apply (large-scale) on the surface of cement by the exposure of sunlight.

## 2. Experimental details

### 2.1 Materials

High ammonia natural rubber latex (HA Latex) was obtained from Chalong Latex Industry Ltd., Songkhla, Thailand. Glutaraldehyde (GA) and Polyvinyl Alcohol (PVA) were purchased from Boss Optical Limited Partnership, Songkhla, Thailand.

### 2.2 Sample preparation

15% Glutaraldehyde (GA) solution was first prepared by diluting in distilled water. The ammonia content present in natural rubber was estimated according ASTM D-1076-02.

Glutaraldehyde solution was slowly added into the mixture of NR/PVA blends with different weight ratios (100/0, 90/10, 80/20 and 75/25) under continuously stirring at a mole ratio 1:1 between ammonia and glutaraldehyde. The mixture was then transferred to a glass mold and kept in hot air oven at 50 °C for 24 hours [5]. The samples were then cooled down to room temperature and introduced for testing.

### 2.3 Testing

The tensile strength was performed according to the ASTM D 412 method using dumbbell-shaped test specimens at a crosshead speed of 500 mm/min using a universal testing machine (Hounsfield, model H10KS, England). Hardness was tested using Shore Adurometer (Frank GmbH, Hamburg, Germany) according to ASTM D2240. Temperature scanning stress relaxation (TSSR) was used to determine the thermal properties of cured samples. The measurement was performed using Brabender GmbH (Duisburg, Germany) with a constant strain of 50% which was applied to the dumbbell test piece (type 5A, ISO527). After applying strain, the sample was pre-conditioned for 2 h at a room temperature and further heated with a constant rate of 2 K/min until the sample rupture takes place.  $T_x$  indicates the temperature at which force has been reduced to  $x\%$ , compared with initial force.  $T_{90}$  describes the thermal resistance of the material.



### 3. Result and discussion

#### 3.1 Mechanical and thermal properties

Modulus at 100% elongation, tensile strength and hardness are shown in Fig. 1. It can be seen that, cured NR/PVA blends with all compositions exhibits better properties than that of pristine rubber samples. This might be attributed by the effect of PVA which consists of coarse crystalline phases that enhances the physical properties.

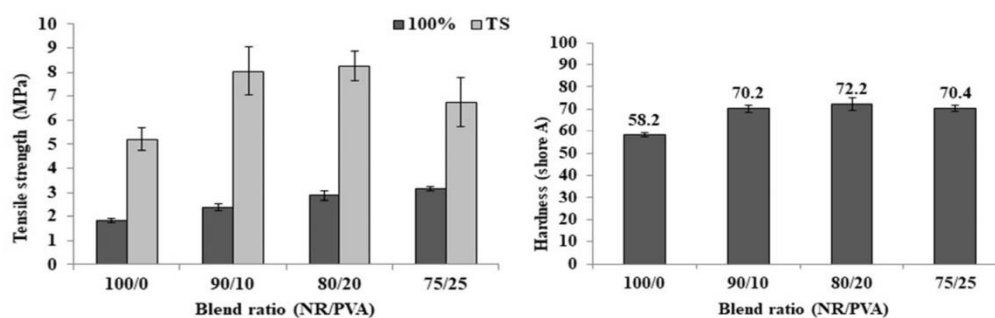


Fig. 1. Modulus at 100% elongation and tensile strength (left) and hardness (right) of cured NR/PVA blends with various PVA compositions using GA as crosslinking agent.

Fig. 2 shows the TSSR curves of GA cured NR/PVA blends for various blend compositions. The blends of NR/PVA for 100/0, 90/10, 80/20 and 75/25 compositions show  $T_{90}$  values 159.3, 171.3, 174.6 and 173.7 °C, respectively. An increase in  $T_{90}$  is observed for all the blend compositions compared to pure rubber component. These results are in good agreement with the mechanical properties and there is no significant change as we increase the content of PVA in the blends. Therefore, cured NR/PVA blend with composition 90/10 has been selected as the optimum composition to compare with the Thailand Industrial Standard for rubber flooring sheet in the next part of this work.

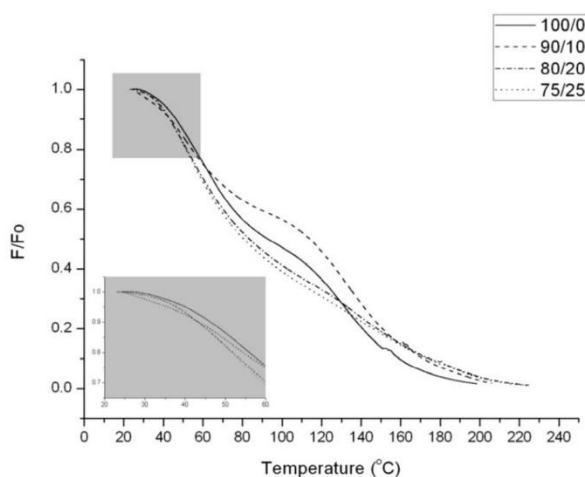


Fig. 2. TSSR curves of cured NR/PVA blends with various PVA contents using GA as crosslinking agent.

### 3.2 Comparison with TIS 2377-2551

Table 1 shows the overall mechanical properties of optimized cured NR/PVA blend and TIS 2377-2551. Compared to the TIS 2377-2551, the cured NR/PVA blend provides hardness value in the range of TIS 2377-2551 and exhibits better tensile strength, elongation at break and abrasion resistance. Lower lovibond level after weathering test is observed for the newly developed material. From the results, it can be concluded that rubber flooring sheet can be prepared by a novel and inexpensive method using the cured NR/PVA blend. It is very interesting due to its ease of processing at low temperature and low cost. Therefore, the optimum condition found from this study has been used to prepare materials in a larger scale.

Table 1. Properties of the cured NR/PVA blend using glutaraldehyde and comparison with TIS 2377-2551

Mechanical properties	TIS 2377- 2551	Newly developed rubber sheet
Hardness (shore A)	50-90	76.70 ±2.7
Tensile strength (MPa)	≥ 4.0	8.04 ±1.0
Elongation at break (%)	≥ 150	324±33
Abrasion resistance* (mm <sup>3</sup> )	≤ 500	232
Weathering (Lovibond level)	≤3	1

\*DIN abrasion tester according ASTM D5963

### 3.3 Large-scale rubber flooring sheet prepared from optimized condition



Fig. 3. Large-scale rubber flooring sheet prepared from the optimized condition (a) surface preparation (b) applying optimized condition on cement (c) after curing under sunlight for 6 h and (d) surface coating.

The finalized condition from previous section has been used to make rubber flooring sheet in a large scale on cement floors. Curing is done by direct exposure of the mixture to sunlight (~40 °C). The color of flooring sheet prepared from the optimized condition is found to be changed to yellow and the end product becomes more toughened after curing for 6 h (Fig. 3). Furthermore, it shows good tacking and forming on cement surfaces. Therefore, the large-scale rubber flooring sheet using the above-mentioned condition is successfully prepared. Based on the knowledge attained from this study, it can be concluded that this technology has high potential in various industrial applications (i.e., sport court) due to it eases of processing at low temperature and cost effectiveness.

#### 4. Conclusions

Cured NR/PVA blends using GA as curing agent were successfully prepared at low temperature. The mechanical stability was found to be increased by adding PVA. The properties of newly developed material 90/10 blend ratio exhibited better properties than the rubber flooring sheets TIS 2377-2551. Rubber flooring sheets can be easily produced in large scale using NR/PVA blend system cured by newly introduced vulcanization technique.

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support by a grant from National Research Council of Thailand (NRCT), (contact number SIT590171a), Thailand and we would like to thank the Rubber Product Development Group, Faculty of Science and Medical Products Innovations from Polymer in Clinical Use Research Unit, Prince of Songkla University for providing the facilities. The authors also express their thanks to The Management, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore for the encouragement.

#### References

- [1] A.D. Roberts, *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford University Press, New York, 1990.
- [2] J. Jobish, C. Nakason, A. Thitithammawong, P. Klinpituksa, *Rubber. Chem. Tech.* 85 (2012) 565-575.
- [3] A. Johns, MP. Sham Aan, J. Johns, MS. Bhagyashekar, C. Nakason, E. Kalkornsurapranee, *Iran. Polym. J.* 24 (2015) 901-909.
- [4] E. Kalkornsurapranee, E. W. Yung-Aoon, B. Thongnuanchan, A. Thitithammawong, C. Nakason, J. Johns, *Adv. Polym. Tech.* (2017) DOI: 10.1002/adv.21806.
- [5] E.Kalkornsurapranee, W. Yung-Aoon, L. Songtipya, J. Johns, *Plast. Rubber.Compos.* 44 (2017) 258-265.

**ภาคผนวก ค.**

**ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับงานประชุมวิชาการ**

**Nussana Lehman, Ladawan Songtipya, Jobish Johns, and Ekwipoo Kalkornsurapranee, Enhancing Properties of Cured NR/PVA Blends Using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent: Effect of Nano-Clay Loading. Proceeding in the 19<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia Bali – Indonesia (IUMRS-ICA 2018)**

*(In preparation for submission to Journal of IOP Conference Series: Materials Science and Engineering)*

# Enhancing Properties of Cured NR/PVA Blends Using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent: Effect of Nano-Clay Loading

Nussana Lehman<sup>1\*</sup>, Ladawan Songtipya<sup>2</sup>, Jobish Johns<sup>3</sup>, Ekwipoo Kalkornsurapranee<sup>1\*</sup>

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

<sup>2</sup> Department of Material Product Technology, Faculty of Agro-Industry, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand

<sup>3</sup> R&D Center, Department of Physics, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore, India

nus\_na1708@hotmail.com

ekwipoo.k@psu.ac.th

**Abstract.** A novel and inexpensive method to vulcanize natural rubber (NR) was successfully developed and reported in our previous work. NR can be easily vulcanized using glutaraldehyde (GA) at low temperature without adding any specific activators. However, there is some limitation (i.e., poor film formation and properties) to apply as many product items. Therefore, the main objective of this work is to improve the properties and film formation of this cured system. The effect of loading levels of nano-clay on the properties of GA cured NR/PVA blends has been investigated. Mechanical, thermal and morphological properties were characterized. From the overall characterization, cured NR/PVA blends with 1 phr of nano-clay exhibited the highest tensile strength, elongation at break and hardness of 8.02 MPa, 690% and 62.4 shore A, respectively. Enhancing in thermal stability of the sample was confirmation by shifting of degradation temperature based TGA technique. The experimental results reveal that the properties and film formation of this system can be developed with the proper additives in the preparation. From obtained knowledge, it is interesting due to it can be applied for various industrial applications with eases of producing at low temperature and cost.

**Keywords:** Natural rubber, Nano-clay, Glutaraldehyde, Cured NR/PVA blends, Vulcanization.

## 1. Introduction

Natural rubber (NR) is a natural material which is derived from typical plants. NR is normally known as *cis*-1,4-poly (isoprene) [1]. It is an unsaturated elastomer with many superior properties such as high strength, outstanding resilience, and high elongation at break [2]. In addition, these properties can be improved by different methods such as grafting, blending, addition of fillers etc.

Blending is a mechanical mixture of more than two polymers and it is a convenient route for the modification of properties to meet specific need and reasonable demands of the polymers [3]. The common way is blending with other latex or water soluble polymer to obtain better performance or fabrications. Polyvinyl alcohol has good water solubility, film-forming property, adhesive force and emulsification [4]. However, the natural rubber is a non-polar polymer, whereas the PVA is a polar polymer. Therefore, NR/PVA blend could be partial compatibility, leading to low physical properties.

Nowadays there is great interest in the development of rubber composites using nano-clay as reinforcing material [5]. The functional properties such as mechanical properties, barrier resistance and flame retardancy can be enhanced considerably at lower loading level of nano clay due to their high aspect ratio [6]. The reinforced rubber depends on several factors: filler particle size, concentration, aspect ratio, dispersion and morphology. All these factors lead to the concept of filler network formation and enhancing the mechanical properties of rubber

matrix. It makes the final products less expensive [7]. However, the vulcanization process is very important for rubber applications. Mechanical properties of NR increase during the vulcanization process due to the cross-linking of NR chains [1]. In general, there are many potential vulcanization techniques including sulfur, peroxide, and phenolic resin curing [8]. These curing systems need high temperature together with various chemicals, i.e., activators and accelerators. Natural rubber can be easily vulcanized using glutaraldehyde (GA) at low temperature without adding any specific activators, which is highly favorable to the environment [9]. According to this study, glutaraldehyde initially reacts with ammonia present in the natural rubber latex and generates pentane-1,5-diylidenediamine. It has been shown that, this curing system provides better thermal stability than that of the sulfur-cured system with greater ease of processing. However, the GA-cured system exhibits low mechanical properties [10]. The aim of this study is to reinforce nano-clay into NR/PVA blends to improve the properties and stability of the blends using glutaraldehyde as a crosslinking agent.

## 2. Experimental method

### 2.1 Materials

Commercial high ammonia latex (HA Latex) with 60% dry rubber content (DRC) was purchased from Chalong Latex Industry, Thailand. Glutaraldehyde (GA) and Polyvinyl alcohol (PVA) were purchased from Boss Official Limited Partnership, Songkhla, Thailand.

### 2.2 Preparation of nano-clay dispersion

The nano-clay (Cloisite 30B) used in this study was collected from Rockwood Clay Additives, GmbH, Germany. The aqueous dispersion of 30 wt% nano-clay was prepared by conventional ball milling technique for 72 h.

### 2.3 Preparation of Cured NR with various nano-clay contents using Glutaraldehyde

12.5% Glutaraldehyde (GA) solution was prepared by diluting in distilled water. The ammonia content present in natural rubber was estimated according ASTM D-1076-02 into the mixture of NR/PVA blends with 90/10 weight ratios. Nano-clay was added into the mixture of NR/PVA blends with various loading levels under continuously stirring at room temperature. Glutaraldehyde solution was slowly added into the reinforced latex using continuously stirring at a mole ratio 1:1 between ammonia and glutaraldehyde. The mixture was cast on a glass plate and dried in hot air oven at 50 °C for 24 hours [8]. The samples were introduced for testing and characterization.

### 2.4 Characterization

The overall chemical composition of the filler was determined by an EDX spectrometer attached to scanning electron microscope (SEM). The specimens were mounted on aluminum stubs using carbon tape and then coated with a thin layer of gold to prevent charging before the observation. Swelling measurement was carried out in engine oil as a test liquid at room temperature for 24 h. The degree of swelling was calculated by using Equation (1).

$$\text{Change in weight (\%)} = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

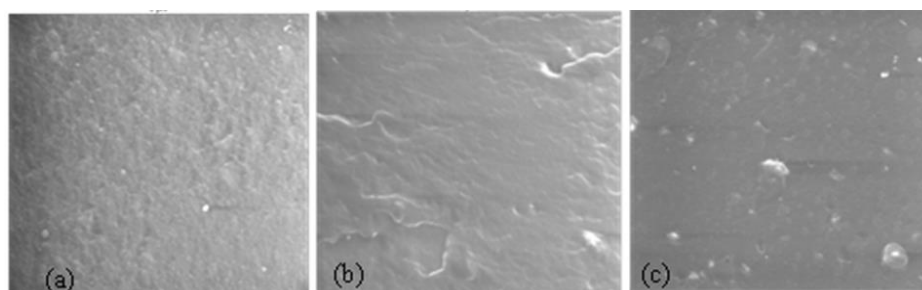
where  $W_o$  and  $W_s$  are the weight of the specimen before and after immersion in the test liquid, respectively.

The tensile strength was performed according to the ASTM D412 method using dumbbell-shaped test specimens at a crosshead speed of 500 mm/min using a universal testing machine. Indentation hardness was tested using a Shore A durometer according to ASTM D2240. The thermal properties were characterized using thermogravimetric analysis (TGA). A small amount (1–10 mg) of sample was taken in a crucible and placed inside the machine from 40°C to 800°C at a rate of 10°C/min in oxygen atmosphere.

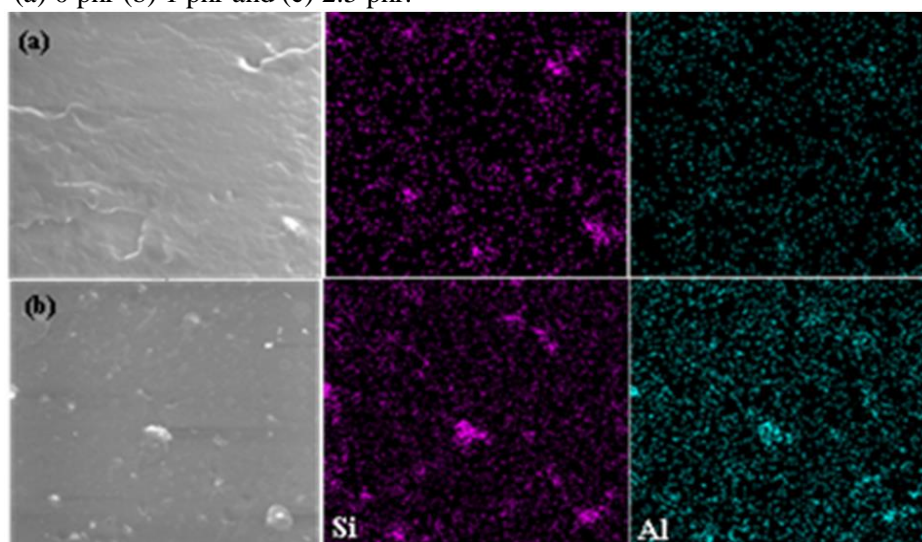
### 3. Results and discussion

#### 3.1 Scanning Electron Microscopy

The overall chemical composition of the cured NR/PVA blends with various nano-clay contents is identified and qualified by EDX spectrometry and SEM. The SEM image of the cured NR (Figure 1a) reveals a very smooth surface. Figure 1b shows that the nano-clay is dispersed uniformly in the NR matrix. Figure 1c shows the nano-clay particles are poorly dispersed and agglomerated due to the higher content of nano-clay. The presence of overall chemical composition of nano-clay in the NR/PVA blends matrix has been confirmed by EDX analysis (Table 1). EDX profile concludes that skeleton of nano-clay is composed of elements: mainly silicon, second most oxygen, third most aluminum and finally carbon. The amount of these elements is increased with increase in nano-clay content. Especially, the percentage of silicon and aluminum atom increases with increasing the amount of nano-clay into NR/PVA blends (Figure 2). In addition, the distribution of silicon and aluminum atoms further support the observation of aggregates of nano-clay in the matrix. Better dispersion can be seen in the cured NR with 1 phr nano-clay compared to the composite with 2.5 phr nano-clay. However, the analysis shows an increase in the percentage of carbon atom for all samples. This may be due to the presence of long chains molecules of natural rubber (polyisoprene) in the sample.



**Figure 1.** SEM images of cured NR/PVA blends with various nano-clay contents: (a) 0 phr (b) 1 phr and (c) 2.5 phr.



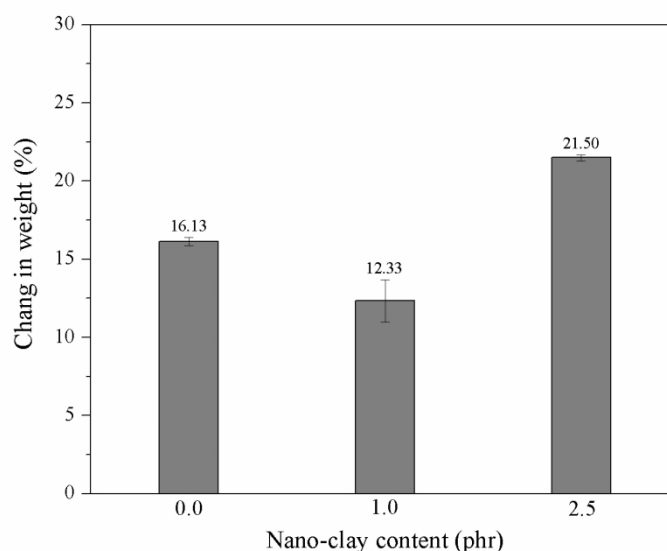
**Figure 2.** Mapping of the elements found on the image of cured NR/PVA blends with various nano-clay content using GA as crosslinking agent; Si: silicon and Al:aluminum: (a) 1 phr and (b) 2.5 phr.

**Table 1.** Overall chemical composition obtained by EDX spectrometry.

Elements	0 phr (%)	1 phr (%)	2.5 phr (%)
Carbon (C)	94.0	95.4	94.3
Oxygen (O)	6.0	4.4	5.4
Silicon (Si)	0	0.1	0.3
Aluminum (Al)	0	0.1	0.1

### 3.2 Swelling Behaviors

Figure 3 shows the degree of swelling of the cured NR/PVA blends with nano-clay for 0, 1 and 2.5 phr in engine oil. It is seen that the degree of swelling of cured NR with 1 phr nano-clay are found to be much less when compared to the NR with 0 phr and 2.5 phr. This can be explained in terms of the composite materials containing layered silicate with a high aspect ratio, it strongly limits the deformation of macromolecules due to a highly efficient stress transfer [11]. In addition, the reduction of swelling upon the addition of layered silicates is due to the enhanced rubber/filler interaction. The reduction in solvent transport can be explained in terms of tortuosity of the path and decreased transport area in the membrane. However, the degree of swelling for cured NR with 2.5 phr nano-clay shows higher values because of the weak interface and poor clay dispersion. As a result, the available free voids within the matrix increase. Therefore, diffusion of solvent molecules through rubbery polymers is easy. This result confirms the fine dispersion of nano-clay in the NR matrix. However, crosslinking reduces the rubber chain mobility and thus reduces the transport of solvent through the rubber. In our previously published article [9], it was reported that the cured NR prepared using glutaraldehyde exhibited better oil resistance properties than of the pure NR. It is seen that glutaraldehyde vulcanizes rubber phase and does not allow the chains to rearrange easily under solvent stress.

**Figure 3.** Swelling behavior of cured NR/PVA blends using GA as crosslinking agent with different nano-clay content.

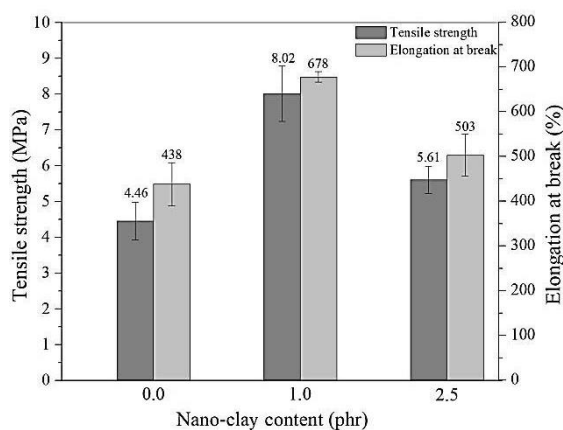


### 3.3 Mechanical properties

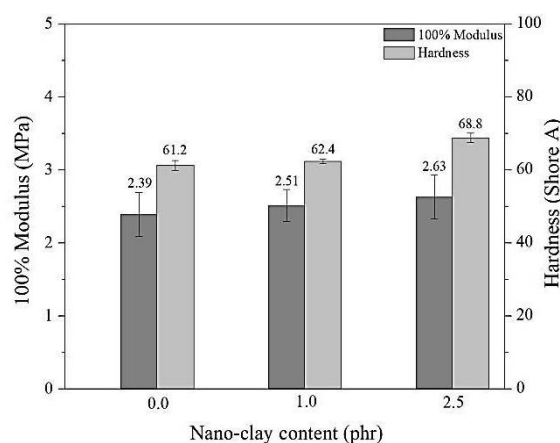
Mechanical properties of the cured rubber with nano-clay varying from 0 to 2.5 phr are listed in Table 2. Improvement in the the properties of NR/PVA blends can be seen by adding nano-clay. The highest tensile strength and elongation at break are observed a at clay loading of 1 phr (Figure 4). This is directly related to the dispersion and distribution of nano-clay as shown in previous part. For higher loading level (2.5 phr), the failure of sample may be due to the agglomerations and the formation of filler–filler networks in NR/PVA blends matrix. The proposed model of interaction between matrix and nano fillers are shown in Figure 7. Incorporation of filler into the NR/PVA blends matrix reduces the elasticity of rubber chains and the resulting composite becomes more rigid [12]. Rigidity of the material leads to increase in modulus and hardness with increasing the percentage of nano-clay (Figure 5). In addition, it might be attributed by the effect of PVA which consists of coarse crystalline phase. Formation of cross-links in PVA and NR phases when it is crosslinked with glutaraldehyde enhances the stability. Crosslinking of natural rubber is occurred by the reaction between rubber and pentane 1,5-diylidenediamine as shown in Figure 7. It leads to the formation of three-dimensional network and restricts the movement of rubber chains. From the overall results, it is found that the sample with 1 phr nano-clay loading level exhibited higher mechanical properties. It is clearly confirmed from the fine and uniform dispersion of nano-clay in the rubber matrix by SEM image (Figure 1b and Figure 7).

**Table 2.** Mechanical properties of cured NR with different nano-clay content.

Amount of nano-clay (phr)	100% modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)
0	2.37	4.46	438	61.20
1.0	2.51	8.02	690	62.40
2.5	2.64	5.61	503	68.40



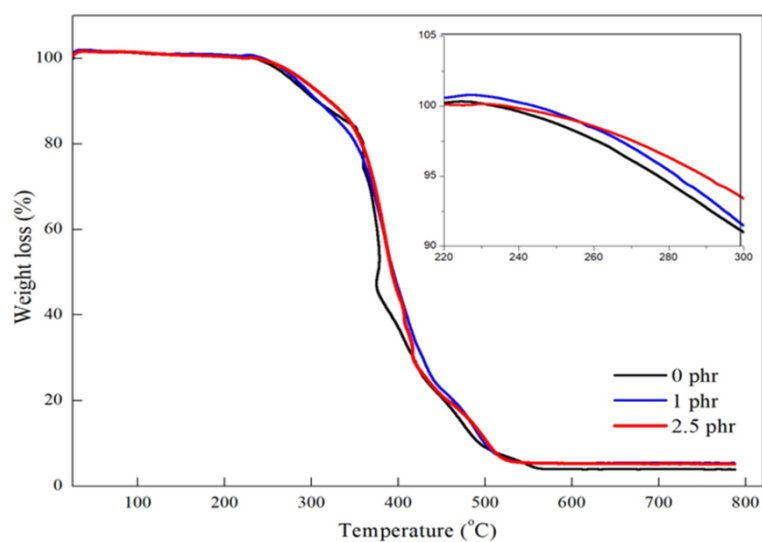
**Figure 4.** Tensile strength and elongation at break of cured NR/PVA blends using GA as crosslinking agent with different nano-clay content.



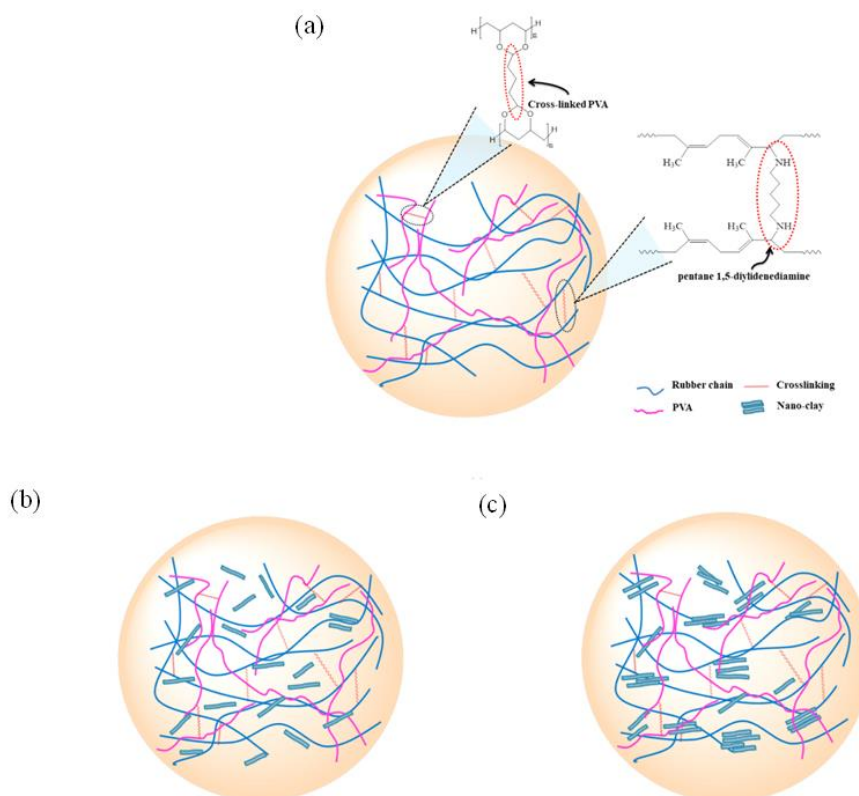
**Figure 5.** 100% modulus and hardness of cured NR/PVA blends using GA as crosslinking agent with different nano-clay content

### 3.4 Thermal properties

Results of TGA for the composites with various percentages of nano clay are shown in Figure 6. The onset degradation temperature of cured NR/PVA blends with 2.5 phr nano-clay contents is higher (245 °C) when compared to composites with 0 and 1 phr (230 and 233 °C). The results show that the thermal stability increases with the addition of nano-clay. Due to the barrier effect from nano-clay may hinder diffusion of small molecules generated during thermal decomposition. Lengthened paths of diffused low molecular gases in the polymeric matrix from the uniform distribution of the layered silicates delay the degradation of the cured NR/PVA blends [13]. In addition to this, vulcanization of rubber phase with glutaraldehyde in the presence of ammonia increases the thermal stability. Newly generated three -dimensional networks between rubber molecules is also a reason for the enhancement in the thermal stability of rubber. Reaction between rubber and pentane 1,5-diylienediamine molecules crosslinks natural rubber (Figure 7).



**Figure 6.** TGA curves for cured NR/PVA blends using GA as crosslinking agent with various amounts of nano-clay.



**Figure 7.** Proposed mechanism of cured NR with various nano-clay content using GA as crosslinking agent (a) 0 phr, (b) 1 phr and (c) 2.5 phr.

#### 4. Conclusion

Cured NR/PVA blends with various nano-clay contents using glutaraldehyde as curing agent was successfully prepared at low temperature. Dispersion of nano-clay was studied using SEM and EDX. Addition of nano-clay into cured NR samples provided better swelling, mechanical and thermal properties. However, loading of 1 phr nano-clay into cured NR/PVA blends exhibited the best properties due to the fine and uniform distribution of filler particles. These NR based composites can be applied for various industrial applications.

#### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support by a grant from National Research Council of Thailand (NRCT), (contact number SIT590171a), Graduate School, faculty of science and Rubber Product Development Group, Prince of Songkla University.

#### References

- [1] O. Sivaraman, N. Ghosh, S. Gayathri, P. Sudhakara, S. K. Misra, and J. Jayaramudu, "Natural Rubber Nanoblends: Preparation, Characterization and Applications," *Polymer and Composite Materials*, 2017.
- [2] T. A. Dung *et al.*, "Modification of Vietnam natural rubber via graft copolymerization with styrene," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 28, no. 4, pp. 669–675, 2017.
- [3] M. A. Haque, M. U. Ahmad, F. Akhtar, N. C. Dafader, and M. E. Haque, "Improvement of physicochemical properties of natural rubber and polyvinyl alcohol blends by radiation vulcanization," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 46, no. 10, pp. 927–931, 2007.

- [4] K. Chen and R. Wang, "The Mechanical and Aging Properties of the Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol (NR/PVA) Blends," *Adv. Mater. Res.*, vol. 1073–1076, pp. 12–15, 2014.
- [5] S. Mathew and S. Varghese, "Natural Rubber Latex-based Nanocomposites with Layered Silicates," *J. Rubb. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–15, 2016.
- [6] A. Amarasiri, U. N. Ratnayake, U. K. De Silva, S. Walpalage, and S. Siriwardene, "Natural rubber latex-clay nanocomposite: Use of montmorillonite clay as an alternative for conventional CaCo<sub>3</sub>," *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka*, vol. 41, no. 4, pp. 293–302, 2013.
- [7] T. Pojanavaraphan and R. Magaraphan, "Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 7, pp. 1968–1977, 2008.
- [8] E. Kalkornsurapranee, W. Yung-Aoon, B. Thongnuanchan, A. Thitithammawong, C. Nakason, and J. Johns, "Influence of grafting content on the properties of cured natural rubber grafted with PMMAs using glutaraldehyde as a cross-linking agent," *Adv. Polym. Technol.*, 2017. DOI 10.1002/adv.21806
- [9] A. Johns, M. P. S. Aan, J. Johns, M. S. Bhagyashekar, C. Nakason, and E. Kalkornsurapranee, "Optimization study of ammonia and glutaraldehyde contents on vulcanization of natural rubber latex," *Iran. Polym. J. English Ed.*, vol. 24, no. 11, pp. 901–909, 2015.
- [10] E. Kalkornsurapranee, W. Yung-Aoon, L. Songtipya, and J. Johns, "Effect of processing parameters on the vulcanisation of natural rubber using glutaraldehyde," *Plast. Rubber Compos.*, vol. 46, no. 6, pp. 258–265, 2017.
- [11] Kong, Lingxue, Chen, Ying, Peng, Zhen and Li, Puwang, "Latex-based nanocomposites," *Progress in Polymer Nanocomposite Research.*, Hauppauge, N.Y., pp.83-104, 2008.
- [12] C. M. Ewulonu, C. M. Obele, I. O. Arukalam, and S. R. Odera, "Effects of local clay incorporation technique on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates," vol. 4, no. 3, pp. 307–320, 2015.
- [13] C. Zhang and J. Wang, "Natural rubber/dendrimer modified montmorillonite nanocomposites: Mechanical and flame-retardant properties," *Materials (Basel).*, vol. 11, no. 1, 2017.

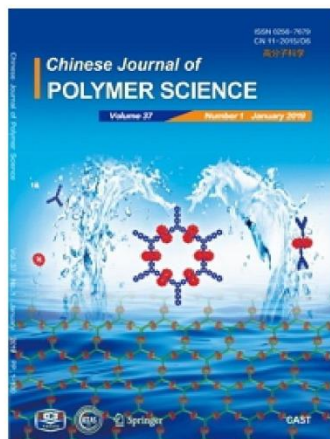
ภาคผนวก ง.

**ต้นฉบับบทความวิจัยสำหรับวารสารวิชาการ**

**Nussana Lehman** and Ekwipoo Kalkornsurapranee, Effects of Grafting Content and Nano-Clay Loading on the Properties of Cured NR/PVA Blends.

(In preparation for submission to Journal of Polymer)

Chinese Journal of Polymer Science



### Effects of Grafting Level and Nano-Clay Loading on the Properties of Cured NR/PVA Blends

Journal:	<i>Chinese Journal of Polymer Science</i>
Manuscript ID:	Draft
Manuscript Type:	Regular Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Lehman, Nussana Uthaipan, Nattapon Kalkornsurapranee, Ekwipoo JOHNS, JOBISH
Keywords:	Graft copolymer, Grafted PMMA, Nano-clay, Glutaraldehyde, Cured NR/PVA blends
Speciality:	Graft copolymer, Polymer modification

SCHOLARONE™  
Manuscripts

<https://mc03.manuscriptcentral.com/cjps>

## Effects of Grafting Level and Nano-Clay Loading on the Properties of Cured NR/PVA Blends

Nussana Lehman<sup>1</sup>, Nattapon Uthaipan<sup>2</sup>, Ekwipoo Kalkornsurapranee<sup>1</sup>, Jobish Johns<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand*

<sup>2</sup>*Sino-Thai International Rubber College, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Thailand.*

<sup>3</sup>*R&D Center, Department of Physics, Rajarajeswari College of Engineering, Bangalore, India.*

### ABSTRACT

The main objective of this study is to improve the properties of NR/PVA blend which is cured using glutaraldehyde at room temperature. PMMA grafted on to NR with different grafting levels has been prepared and confirmed the grafting reaction by TEM, FTIR and <sup>1</sup>H-NMR. The effect of PMMA contents on NR with 1 phr of nano-clay on the mechanical properties and thermal stability has also been investigated. Significant enhancement in mechanical and thermal stability of the blends with higher grafting level on NR is observed. Activation energy of degradation has been determined from TGA curves by using Horowitz-Metzger equation. The nature of dispersion has been studied using SEM-EDX technique. The experimental results reveal that the properties can be improved by adding functional group (i.e., PMMA) onto NR molecule.

**Keyword:** Graft copolymer, Grafted PMMA, Nano-clay, Glutaraldehyde, Cured NR/PVA blends, Vulcanization

## 1. INTRODUCTION

Natural rubber (NR) is one of the widely used elastomeric material in various applications due to its higher mechanical and elastic properties. However, it shows poor heat and weathering resistance. The stability of NR can be improved by several methods such as modifying natural rubber molecule, blending natural rubber with other polymers, reinforcing fillers etc. [1]. The graft copolymerization is an alternative method to modify natural polymers by incorporating new functional groups based on the desired application. A number of vinyl monomers can be used to graft with NR. However, methyl methacrylate (MMA) and styrene (S) are the most suitable monomers for grafting with NR since they exhibit higher grafting level [2]. Graft copolymerization of methyl methacrylate (MMA) onto NR molecule has been performed by emulsion polymerization using redox initiators with various initiators such as, cumene hydroperoxide/tetraethylene pentamine (CHP/TEPA), tert-butyl hydroperoxide/tetraethylene pentamine (TBHPO/TEPA), and potassium persulfate/sodium thiosulfate ( $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_3$ ) [3-5]. The redox initiators are insensitive to oxygen, generate much higher radical flux than thermal initiators, and initiate the polymerization at lower temperatures which saves energy and reduces depolymerization [6]. However, the dependence of graft copolymerization process parameters such as emulsifier concentration, initiator concentration, monomer content, and polymerization temperature on the grafting efficiency and graft ratio have been investigated [7]. Some of these factors are specific and can be determined by analyzing the chemical structures of the monomer and polymer involved in grafting. The other factors are considerable up to certain extent and can be controlled by the manner in which the polymerization process is carried out [8].

NR grafted with polymethyl methacrylate (PMMA) is expected to be a potential elastomer with improved inferior properties such as polarity, hardness, antioxidation, toughness and oil resistance [9]. In addition, poly(MMA)-grafted NR can be alternatively used as a polymer matrix for the preparation of composites by reinforcing nano-clay. The polarity arises from poly (MMA) and clay enhances the conductivity of the materials.

Blending is a mechanical mixture of more than two polymers. It is a convenient route for the modification of properties of polymers to meet specific needs and demands [10]. Blending



1  
2  
3 with suitable latex or water-soluble polymer is a common method to obtain elastomer with better  
4 performance. Polyvinyl alcohol (PVA) is an important water-soluble synthetic polymer with  
5 excellent binding and elastic properties, which has been widely used as film forming agent,  
6 adhesive and emulsifier [11].  
7  
8

9  
10  
11 In addition, the incorporation of nano-clay in to polymers and rubbers is an attractive  
12 method to develop nanocomposites. NR nano-clay composites are generally adopted to develop  
13 natural rubber with better stability starting either from dry rubber or from aqueous rubber called  
14 latex. Properties of the resultant nanocomposites are varied on the incorporation of nano-clay into  
15 rubber matrix by latex compounding, co-coagulation, shear blending and melt compounding  
16 methods [12]. In addition, it depends on several factors such as particle size and concentration of  
17 the filler, aspect ratio, dispersion and morphology [13]. Moreover, NR-g-PMMA was used to  
18 incorporate nano-clay. Due to better compatibility of NR-g-PMMA with polar clay structure, the  
19 resultant nanocomposite exhibits improved mechanical properties.  
20  
21

22  
23  
24 However, vulcanization often refer to as cross-linking or curing, is one of the most  
25 important processes in rubber technology. The fundamental principle of vulcanization is the  
26 formation of chemical cross-links between rubber macromolecules which lead to the formation of  
27 a three-dimensional network. It forms by reacting the functional groups of elastomer chains and  
28 suitable curing agents [14]. In general, there are three main types of rubber vulcanization,  
29 namely, sulphur, peroxide and radiation vulcanization [15]. All these curing systems are found to  
30 be complicated due to the higher processing temperature and higher cost of production. The GA-  
31 cured system has been successfully developed and reported in our previous works [16]. Natural  
32 rubber can be easily vulcanized using glutaraldehyde (GA) at low temperature without adding any  
33 specific activators, which is highly favorable to the environment [15]. According to this study,  
34 glutaraldehyde initially reacts with ammonia present in the natural rubber latex and generates  
35 pentane-1,5-diylidenediamine. It has also been reported that, GA curing system provides better  
36 thermal stability than that of the sulfur-cured system with greater ease of processing [17].  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

53 The purpose of this work is to prepare a graft copolymer of methyl methacrylate with  
54 natural rubber and incorporating nano-clay in to NR-g-PMMA/PVA blends. The matrix will be  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

cured by using glutaraldehyde as a crosslinking agent. The resulting materials are characterized by using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) and transmission electron microscopy (TEM). Effect of MMA contents with 1 phr of nano-clay on the morphology, swelling, thermal stability and mechanical properties are studied.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Materials

Commercial high ammonia latex (HA Latex) with 60% dry rubber content (DRC) was purchased from Chalong Latex Industry, Thailand. Methyl methacrylate (MMA) monomer with purity ~99.0% was purchased from Sigma-Aldrich Chemie, Germany. *tert*-butyl hydroperoxide (*tert*-BuHP) and tetraethylene pentamine (TEPA) were used as redox initiators (both from Sigma-Aldrich Chemie, Germany). Sodium dodecyl sulfate (SDS) to stabilize the latex was supplied by Sigma-Aldrich Chemie, Germany. Solvents, petroleum ether, methyl ethyl ketone (MEK) and acetone were purchased from Fisher Scientific, UK, Ajax Finechem, Australia and Zen Point, Thailand, respectively. PVA was purchased from Boss Official Limited Partnership, Songkhla, Thailand.

### 2.2. Methods of preparation

#### 2.2.1. Preparation of nano-clay dispersion

The nano-clay (Cloisite 30B) used in this study was collected from Rockwood Clay Additives, GmbH, Germany. The aqueous dispersion of 30 wt% nano-clay was prepared by conventional ball milling technique for 24 h.

#### 2.2.2. Preparation of NR-g-PMMA

Graft copolymerization of the NR-g-PMMA was carried out by emulsion polymerization technique using NR/MMA with ratios of 100/0, 95/5 and 90/10 (weight percent). High ammonia latex with 60% DRC, 85% TEPA, 20% SDS, and deionized water were first added into a main reactor according to the formulation as shown in **Table 1**. The mixture was then thoroughly

1  
2  
3 stirred under a nitrogen atmosphere at 50 °C for 30 min. The monomer (99% MMA) and 80% *tert*-  
4 BuHP were taken in a feeding funnel, and continuously dropped into the main reactor. The  
5 mixture was kept for 3 h to complete the polymerization reaction. The graft copolymer latex was  
6 first coagulated and then dried in a hot air oven at 40 °C for 48 h to remove the residual  
7 monomer. Soxhlet extraction procedures were followed to assess the amounts of free NR and free  
8 homopolymers in the graft copolymer. The free NR was extracted with light petroleum ether at  
9 60-80 °C for 24 h and the remaining product was dried in an oven at 40 °C for 24 h. To remove  
10 the free PMMA the residue were further extracted at 60 °C for 24 h by MEK and acetone,  
11 respectively [4]. The grafting efficiency (GE), the percentage of homopolymer, the percentage of  
12 free NR and free MMA were determined by the residual weight of NR-g-PMMA after extraction by  
13 using the following equations.

$$14 \text{ Grafting efficiency (\%)} = \frac{\text{Weight of grafted copolymer}}{\text{Total weight of polymer formed}} \times 100 \quad (1)$$

$$15 \text{ Homopolymer (\%)} = \frac{(M_0 \times C) - (M_1 - M_2)}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

$$16 \text{ Free NR (\%)} = \frac{M_3 + M_4}{M_3} \times 100 \quad (3)$$

$$17 \text{ Free PMMA (\%)} = \frac{M_4 + M_5}{M_4} \times 100 \quad (4)$$

18  
19 Where  $M_0$  is the mass of monomer (g),  $C$  is the conversion of monomer (%),  $M_1$  is the total  
20 mass of dry rubber and polymer after extraction and drying (g),  $M_2$  is the mass of dry rubber in  
21 the sample,  $M_3$  is the sample weight before soxhlet extraction,  $M_4$  is the sample weight after

soxhlet extraction with petroleum ether and  $M_5$  is the sample weight after soxhlet extraction with MEK and acetone.

**Table 1:** Formulation used in grafting reaction.

Ingredients	Dry weight
Chemicals used in main reactor	
60% HA Latex	100, 95 and 90 g
85% TEPA	1.0 phr*
20% SDS	1.5 phr
Deionized water	To adjust TSC equaling to 50%
Chemicals used in dropping funnel	
99% MMA monomer	0, 5 and 10 g
<i>tert</i> -BuHP	1.0 phr

\*phr is part per hundred parts by weight of rubber

### 2.2.3. Preparation of Cured NR-g-PMMA/PVA blends using glutaraldehyde

12.5% Glutaraldehyde (GA) solution was prepared by using distilled water. The ammonia content present in NR graft copolymers was estimated according to ASTM D-1076-02. The mixture of NR-g-PMMA/PVA with weight ratio 90/10 under continuously stirring at a mole ratio 1:1 between ammonia and glutaraldehyde. The nano-clay with 1 phr was added into the mixture of NR-g-PMMA/PVA under continuously stirring at room temperature for 15 minutes. Glutaraldehyde solution was slowly added into the mixture and stirred well. The mixture was casted on a glass plate and dried in hot air oven at 50 °C for 24 hours. The samples were introduced for testing and characterization.

## 2.3. Characterization of the NR-g-PMMA

### 2.3.1. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

The presence of functional groups within the graft copolymer was confirmed by using a Bruker (Model Tensor 207, Germany) Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The spectra were recorded on transmittance mode in the range of 4000 to 600  $\text{cm}^{-1}$  with 32 scan at a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

### 2.3.2. Proton Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ )

For the  $^1\text{H}$  NMR characterization, the graft copolymers were dissolved in deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) and then characterized with a 500 MHz NMR spectrometer (Varian, Germany) at room temperature.

### 2.3.3. Transmission Electron Microscopy (TEM)

The morphology was analyzed by using a JOEL transmission electron microscope (TEM) (JEM-2010, Japan) at 160 KV with a magnification of 6000x. The pure and grafted NR latex were diluted 400 times with distilled water (approx.0.025 wt.%) and then dropped the resulting solution on a copper grid and dried with silica beads.

### 2.3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Disperse X-Ray Analysis (EDX).

The samples were fractured at room temperature to investigate the microstructure of the nanocomposite. The fracture surfaces were coated with thin layers of gold (about 90–100 Å). All specimens were examined with a Leo 1450 VP SEM. The accelerating voltage was in the range of 2–5 kV. The EDX analysis was performed using Oxford Instruments EDX model 7353 to study the nature of nano particle dispersion at the fractured surfaces.

### 2.3.5. Oil Swelling Behaviors

Swelling experiment was conducted at room temperature for 24 h. In this case, engine oil (motor oil, PTT Thailand) was used as a test liquid. The swollen samples were taken out from the oil and surface was cleaned by dipping in acetone followed by wiping with tissue paper. The degree of swelling was calculated by using the equation [5]:

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

where  $W_o$  and  $W_s$  are the weight of the specimen before and after immersing in the test liquid, respectively.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

### 2.3.6. *Tensile Properties*

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

### 2.3.7. *Thermal properties*

The thermal behavior of all NR graft copolymers was characterized by using a thermogravimetric analyzer (TGA) (Perkin Elmer, USA). A sample of 4-9 mg was placed in a ceramic cup under oxygen atmosphere with a gas flow rate of 100 ml./min, at a heating rate of 10 °C/min, from 60°C to 800°C.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Characterization and morphology of graft copolymerization

#### 3.1.1. *Graft Copolymerization*

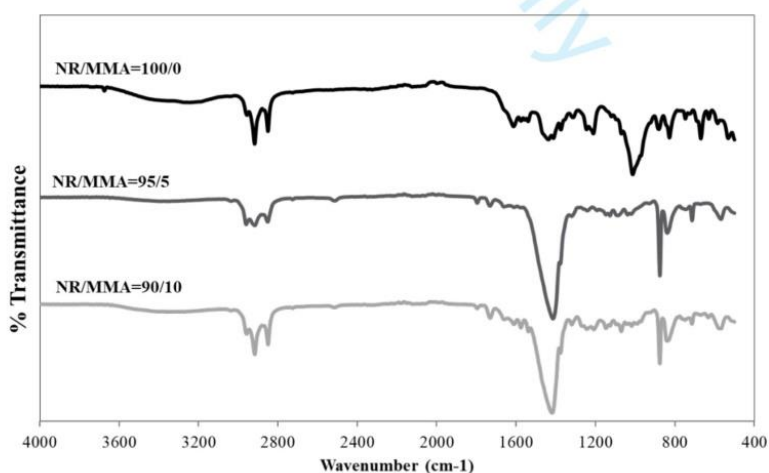
**Table 2** shows the characteristics of graft copolymers. Three graft copolymers are prepared with 100/0, 95/5 and 90/10 blend compositions of NR/MMA. The yield of grafting decreased with increasing monomer content. Grafting reaction might be disturbed by the side reactions when the concentration of monomer increases. The disturbance occurs due to a competition between grafting and chain transfer within the monomer. This means that homopolymerization is more pronounced than graft copolymerization at higher monomer content. In addition, grafting reaction occurs mainly on the surface of the latex particles and the polymerization occurs mainly in the shell of the particles. As grafting proceeds, it reaches a certain shell thickness of the second-stage polymer, the contact area between the monomer and rubber decreases. Such type of results have been reported by Merkel et al. [18].

**Table 2:** Characteristics of copolymerization

NR/MMA (wt%)	Free NR (%)	Free MMA (%)	Homopolymer (%)	GE (%)
100/0	100	0.00	0.00	0.00
95/5	5.22	0.92	6.10	93.89
90/10	6.07	0.88	6.90	93.10

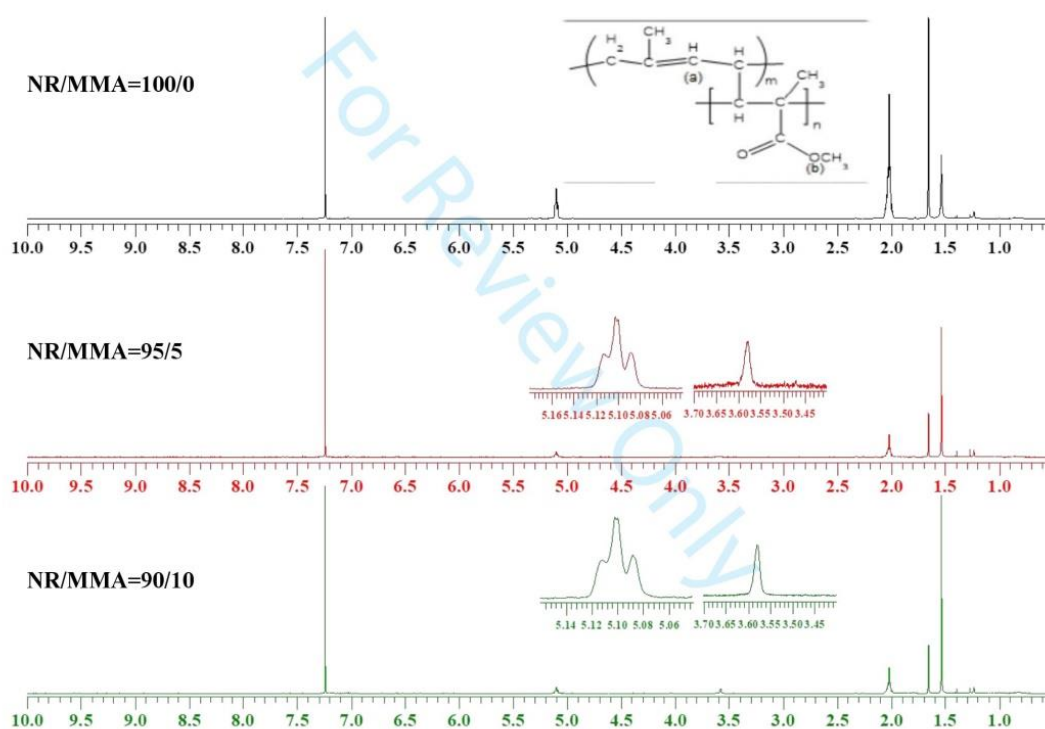
### 3.1.2. Functional groups in the NR-g-PMMA by spectroscopy

The functional groups present in ungrafted NR and NR-g-PMMA are confirmed by FTIR technique in **Figure 1**. The characteristic absorption bands of the unsaturated carbon-carbon double bonds associated with the polyisoprene molecules are appeared in the spectra. Absorption peaks at  $842\text{ cm}^{-1}$  for C=C bending vibration,  $1245\text{ cm}^{-1}$  for C-C stretching vibration,  $1376\text{ cm}^{-1}$  for C-H bending of  $\text{CH}_3$ , and  $2975\text{ cm}^{-1}$  for C-H stretching vibration in aliphatic bond can be clearly seen in **Figure 1**. Additional peaks in the spectra of NR-g-PMMA are appeared at  $1732$  and  $1160\text{ cm}^{-1}$  due to the carbonyl groups (C=O stretching) and C-O-C stretching when MMA is grafted on the natural rubber backbone. This indicates the attached graft copolymer along with the PMMA chain.



**Figure 1. FTIR spectra of NR-g-PMMA with various MMA contents**

The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of NR before and after grafting are as shown in **Figure 2**. The peaks of NR are attributed to the olefinic protons ( $\text{C}=\text{CH}_2$ , at 5.1 ppm), methylene protons ( $-\text{CH}_2-$ , at 2.02 ppm), and methyl protons ( $-\text{CH}_3$ , at 1.66 ppm). The graft copolymer shows a new peak at 3.57 ppm which is attributed to the presence of the  $-\text{OCH}_3$  protons of MMA. This confirms the formation of chemical grafting between MMA and NR.



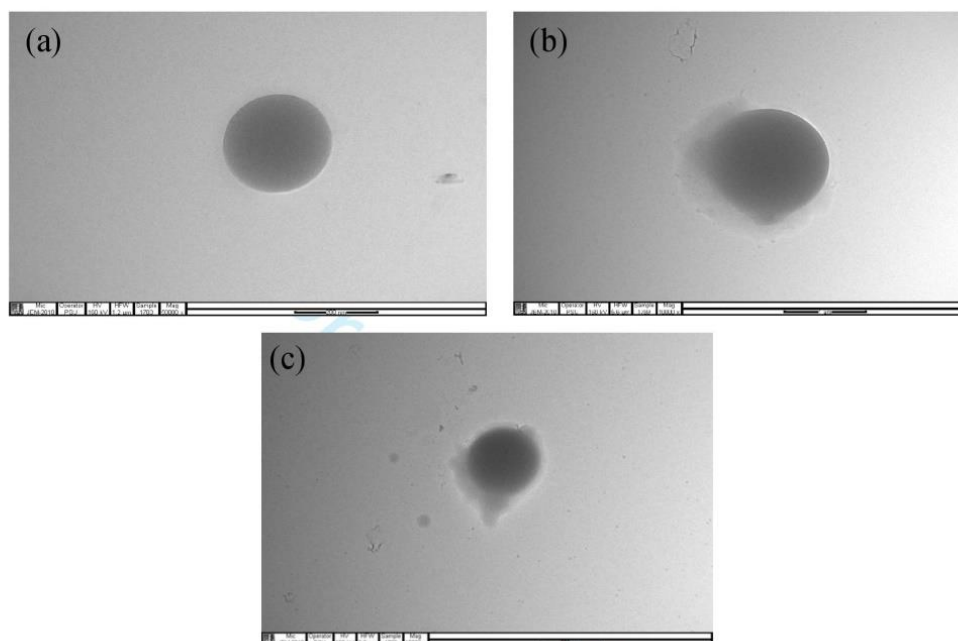
**Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of NR-g-PMMA with various MMA contents**

### 3.1.3. Morphological observations

**Figure 3** shows transmission electron micrographs of pristine natural rubber and NR-g-PMMA. **Figure 3a** shows the morphology of NR particles exhibiting a smooth spherical surface. on graft copolymerization, a heterogeneous core-shell structure with a nodular surface of grafted



NR is observed as shown in **Figure 3b**. NR particles as the core and the compatibilized PMMA as the shell are clearly appeared in the figure. The thickness of the graft copolymer (the outer layer) on the surface of seed particles is increased on increasing the level of grafting efficiency.



**Figure 3.** TEM micrographs of (a) Ungrafted NR, (b) NR/MMA 95/5 wt%, (c) NR/MMA 90/10 wt%

### 3.2. Glutaraldehyde-cured NR-g-PMMA/PVA blend with nano-clay loading

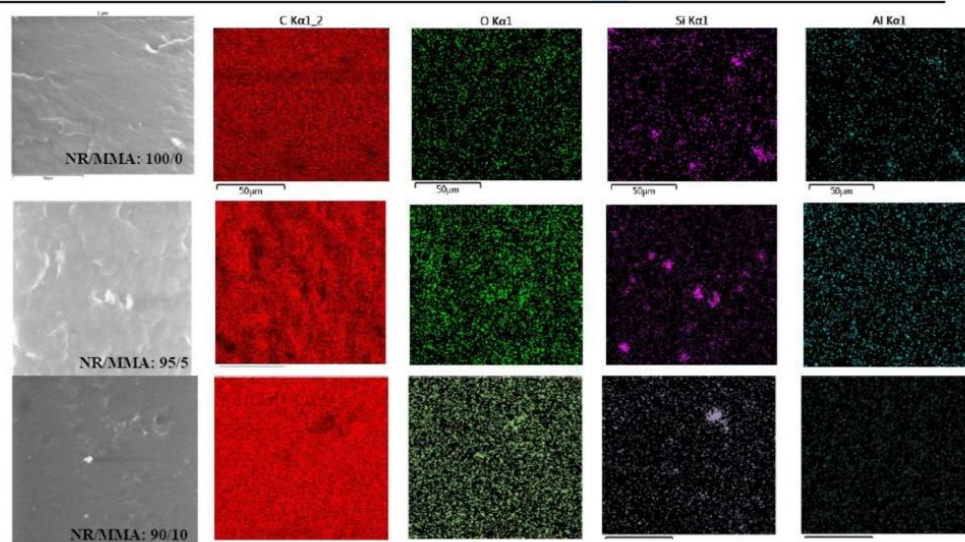
#### 3.2.1. SEM-EDX observation

**Table 3** shows the chemical composition of cured NR-g-PMMA/PVA blend with nano-clay loading for different weight ratios of NR/MMA. The existence and distribution of chemical compounds on the fractured samples are determined by EDX. The software maps the elements found on the SEM image by X-ray analysis. The presence of nano-clay in cured NR-g-PMMA/PVA blend is reflected in the EDX analysis. The composition of hybrid organic-inorganic

polymer composite consists of carbon, oxygen, silicon, and aluminum is as observed in **Table 3**. **Figure 4** shows the carbon, oxygen, silicon, and aluminum atom distributions on a fractured sample of NR-g-PMMA/PVA blend with nano-clay. The percentage of oxygen atom increases as the carbonyl group of PMMA and silicates of nano-clay are incorporated in natural rubber. In addition, the distribution of silicon and aluminum atoms further supports the formation of nano-clay agglomeration in the matrix. The figures exhibit better dispersion in the cured NR-g-PMMA with composition 90/10, compared to the cured NR-g-PMMA with compositions 100/0 and 95/5. Uniformly dispersed nanoparticles lead to improve the physical properties and thermal stability of cured NR-g-PMMA/PVA blend.

**Table 3:** Overall chemical composition of the cured NR-g-PMMA/PVA blend at various NR/MMA weight ratios with containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent obtained by EDX spectrometry.

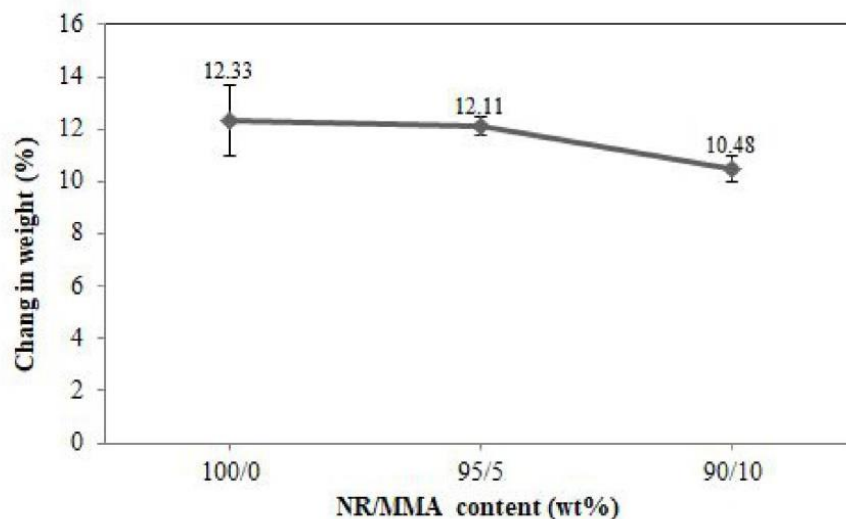
Elements (%)	NR/MMA (wt%)		
	100/0	95/5	90/10
Carbon (C)	95.4	92.0	94.1
Oxygen (O)	4.4	7.7	5.7
Silicon (Si)	0.1	0.2	0.1
Aluminum (Al)	0.1	0.1	0.1
<b>Total</b>	100	100	100



1  
2  
3 **Figure 4.** Mapping of the elements found on the image of cured NR-g-PMMA/PVA blend with  
4 various MMA content containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.  
5

### 6 **3.2.2. Oil Swelling Behaviors**

7  
8 The effect of NR/MMA compositions (100/0, 95/5 and 90/10) and 1 phr of nano-clay  
9 loading on the degree of swelling of the cured NR-g-PMMA/PVA blend using GA in engine oil is  
10 shown in **Figure 5**. It is clearly seen that, the swelling rate decreases on increasing the percentage  
11 of methyl methacrylate (MMA). MMA is a polar molecule and grafting of MMA on NR increases  
12 the polarity of functionalized rubber. It leads to increase the oil resistance of NR. This can be  
13 explained in terms of chemical interaction between polar functional groups in its molecules. A  
14 strong interface is developed and restricts the penetration of the solvent. Furthermore, the  
15 reduction of swelling upon the addition of layered silicates is due to the polar-polar interaction  
16 between the NR-g-PMMA and nano-clay. It is well known that the dispersion of nano-clay increases  
17 the tortuosity of the path to diffuse oil molecules during the permeation. The nature of dispersion and  
18 morphology of fillers strongly affect the barrier property of the bulk material in contact with oil liquid.  
19 According to the previous reports, the poor clay dispersion in the matrix leads to increase the  
20 available free voids within the matrix. Therefore, diffusion of solvent molecules through rubbery  
21 polymers with agglomerated nano particles is easy [19]. Moreover, the cross-linked structure  
22 resists the movement of solvent through the vulcanized rubber. According to our previously  
23 published article, glutaraldehyde vulcanizes the rubber phase and does not allow the chains to  
24 rearrange easily under the solvent stress. Therefore, the polymer chains have a limited freedom  
25 of movement and flexibility. It restricts the transportation of solvents through the vulcanized  
26 elastomeric phase [15].  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60



**Figure 5.** The degree of swelling of cured NR-g-PMMA/PVA blend with various MMA content containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.

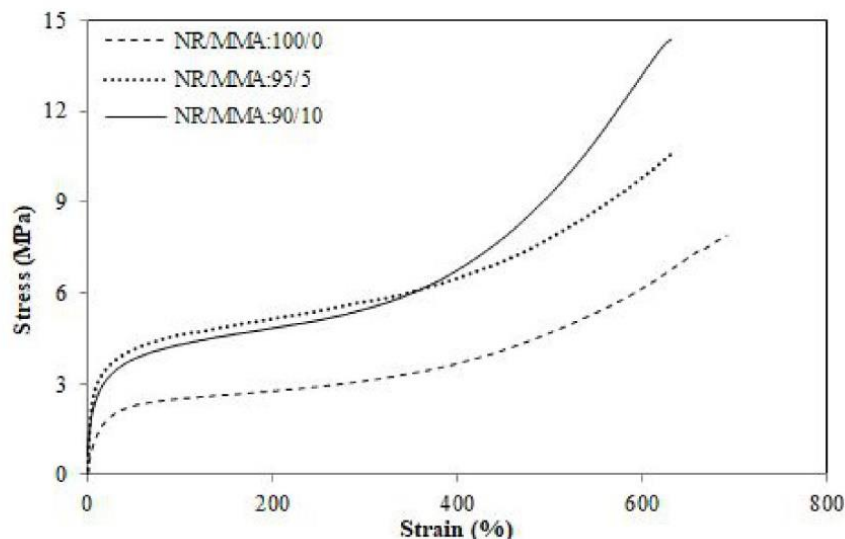
### 3.2.3. Mechanical properties

Measuring tensile properties of polymer nano composites is important to evaluate the mechanical stability. Addition of nano particles up to certain extent enhances the stability of any polymer. Tensile properties of the cured NR-g-PMMA/PVA blend for various NR/MMA compositions with 1 phr nano-clay are depicted in **Table 4**. Glutaraldehyde has been used to crosslink natural rubber. Modulus, tensile strength and hardness are increased on increasing the MMA content. Methyl methacrylate is a polar monomer as its repeating units contain methyl ester groups. Thus, MMA is often grafted onto NR in order to improve the chemical interaction between its molecules. This trend may be ascribed to the increase in rigidity or toughness of cured NR-g-PMMA/PVA blend when the MMA concentration increases. From this rigidity, it can be supported by the coarse crystalline phase of polyvinyl alcohol (PVA) in the matrix. Therefore, the motion of rubber chain becomes restricted on the application of load. The dense network is not capable of dissipating much energy. This results in brittle fracture or failure at low elongation [20]. **Figure 6** shows stress-strain behavior of cured NR-g-PMMA/PVA blend with various MMA contents. Toughness of the material increases by grafting PMMA onto natural rubber. The area

1  
2  
3 under the stress-strain curve of cured NR-*g*-PMMA exhibits increasing trend with increasing  
4 MMA content. The stiffness increases by grafting PMMA onto NR molecules and enhances the  
5 tensile strength [16]. This behavior is similar in case of particulate filled rubber compounds [21].  
6 Cured NR-*g*-PMMA/PVA blend reinforced with nano-clay exhibits enhanced tensile properties.  
7 Nano-clay is known to be polar, high aspect ratio and highly rigid material. Filler-rubber  
8 interaction increases the rigidity of the elastomeric matrix. It leads to enhance the mechanical  
9 properties of cured NR-*g*-PMMA/PVA blend. However, the nature of dispersion of nano-clay  
10 particles has significant role on the mechanical properties of nanocomposites. In case of well-  
11 dispersed cured NR-*g*-PMMA/PVA blend with 10% MMA shows higher mechanical strength  
12 compared to 0% and 5 % MMA. The enhancement in tensile properties arises from the layered  
13 structure of particulates in the matrix. Better adhesion in the cured NR-*g*-PMMA/PVA blend  
14 between nano fillers leads to increase in the stability of rubber. Furthermore, during the  
15 vulcanization process, glutaraldehyde initially reacts with ammonia present in the natural rubber  
16 latex and generates pentane-1,5-diylienediamine [17]. The resulting pentane-1,5-  
17 diylienediamine crosslinks natural rubber via ene reaction. It leads to the formation of three-  
18 dimensional network and restricts the movement of rubber chains. The tensile test results showed that,  
19 NR-*g*-PMMA/PVA blend consists of 1 phr nano-clay cured by using GA as crosslinking agent  
20 developed from 10% MMA exhibited the material with better physical properties.

21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41 **Table 4:** Mechanical properties of the cured NR-*g*-PMMA/PVA blend at various NR/MMA  
weight ratios with containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.

Mechanical properties	NR/MMA (wt%)		
	100/0	95/5	90/10
100% Modulus (MPa)	2.51±0.22	4.72±0.13	5.20±0.12
Tensile strength (MPa)	8.02±0.78	11.31±0.56	15.24±1.42
Elongation at break (%)	691±13	646±18	649±21
Hardness (Shore A)	62.4±0.54	72.6±1.14	75.0±1.34

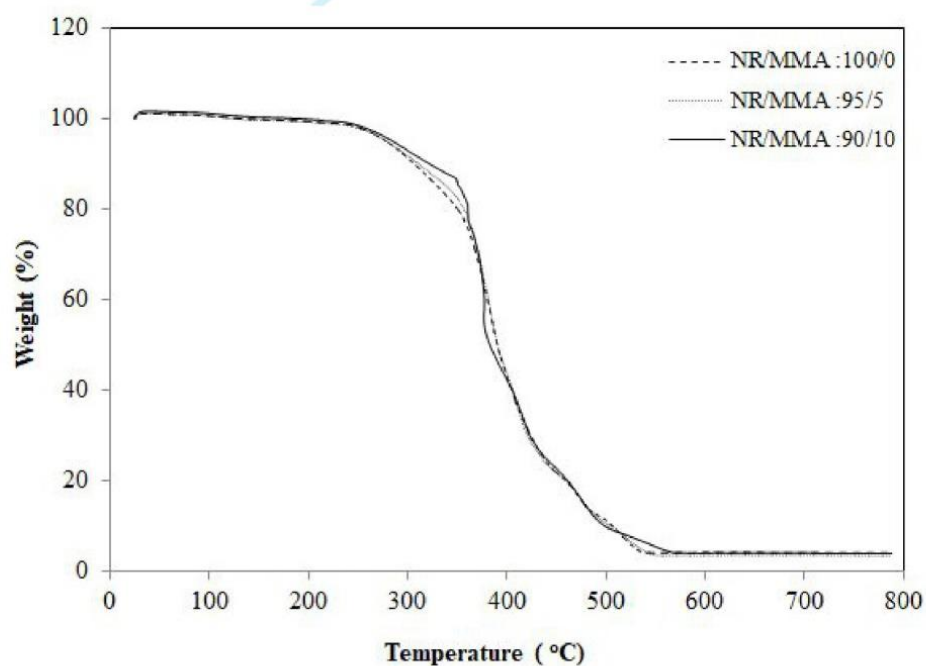


**Figure 6.** Stress-strain behavior of cured NR-g-PMMA/PVA blend with various MMA content containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.

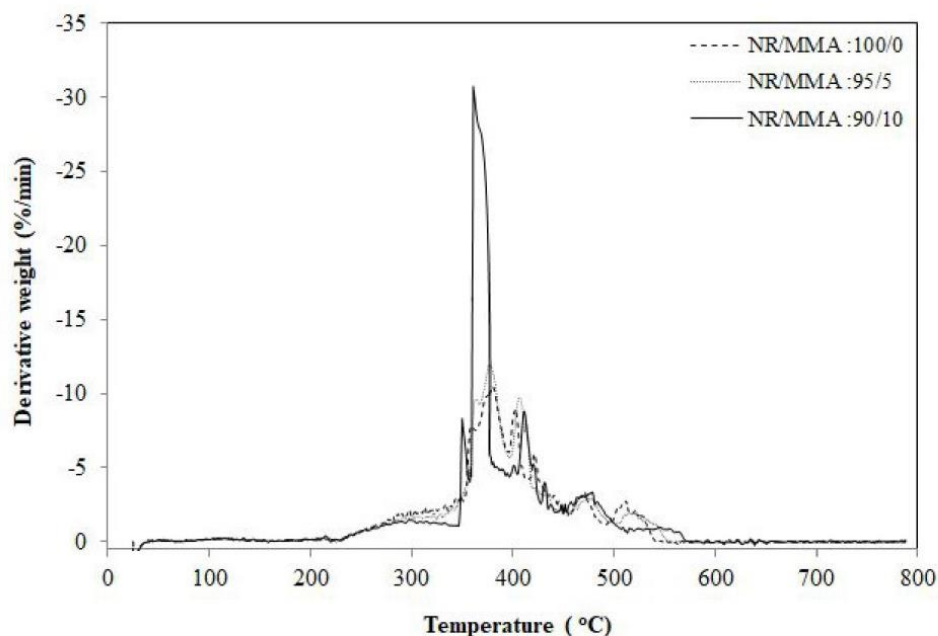
#### 3.2.4. Thermal properties

TGA and DTG curves of nano clay reinforced into cured NR-g-PMMA/PVA blend are shown in **Figure 7** and **Figure 8**. Table 5 represents various decomposition temperatures.  $T_o$  represents the onset temperature of the thermal decomposition,  $T_p$  represents the temperature corresponding to the maximum rate of the thermal decomposition and  $T_f$  represents the termination temperature of decomposition. The overall decomposition temperatures are increased when MMA content increased in case of composites with 1 phr nano-clay. This is due to the chemical interaction between polar functional groups in its molecules as well as the filler-rubber interaction. Nano-clay with high aspect ratio substantially increases the thermal stability of polymer matrices. This indicates that the grafting with MMA and addition of nano-clay improves the thermal stability of NR. The fact behind of improvement in thermal properties is due to the layered structure of nano-clay which in turn restricted the passage of gases as well as heat

emitted via degradation [22]. Well-dispersed nanoparticles enhance the thermal stability of the material, thereby preventing thermal degradation. Moreover, GA cured system exhibits better thermal stability as reported in our previous works [16-17]. It shows that, GA curing system provides better thermal stability ( $T_{\max}=380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) than that of the sulfur-cured system ( $T_{\max}=362\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) with greater ease of processing. According to our previous report, cured NR-g-PMMA ( $T_{\max}=385\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) exhibits better thermal stability than that of unmodified cured NR ( $T_{\max}=376\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). In the present investigation, temperature corresponding to the maximum ( $T_{\max}$ ) for cured NR-g-PMMA/PVA blend with 10%MMA and 1 phr nano-clay is found to be  $411\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On curing the matrix, the newly formed three-dimensional networks between rubber chain molecules delayed the thermal degradation.



**Figure 7.** TGA curves of the cured NR-g-PMMA/PVA blend with various MMA content containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.



**Figure 8.** DTG curves of the cured NR-g-PMMA/PVA blend with various MMA content containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.

Activation energies for degradation have been calculated for the initial degradation stage using the Horowitz-Metzger equation [23].

The Horowitz-Metzger equation is,

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -\frac{E_a \theta}{RT_s^2} + C \quad (\text{For } n = 1) \quad (6)$$

where  $\alpha$  represents weight fraction degraded in time  $t$ ,  $\theta = (T - T_s)$  where  $T_s$  is the DTG peak temperature,  $R$  is the gas constant and  $E_a$  is the apparent activation energy of decomposition. A straight-line graph will be obtained if we plot the left hand side (LHS) of this equation versus  $\theta$ . The slope and intercept of this graph are used for calculating the kinetic parameters by the least square method.



The activation energies of degradation at various TGA steps for MMA grafted NR composites are depicted in **Table 5**. Higher values of activation energy of degradation arise from the better thermal stability. More energy is required for the degradation, which in turn implies an improvement in thermal stability of the material. DTG thermogram consists of three steps of weight losses. Major decomposition occurs during the second stage of weight loss. Activation energy of degradation in case of initial stage decomposition increases upon the addition of 5 % MMA into NR. It shows higher activation energy and further a reduction can be noticed. Finely dispersed nano clay in case of 5 % MMA increases the stability of MMA grafted NR. It can be clearly confirmed from the microphotographs as shown in **Figure 3b**. A continuous increase in the activation energy of degradation is observed upon the addition of MMA percentage in NR/clay composite at the second stage of weight loss. This can be attributed by the increased thermal stability of the material arising from the addition of MMA leading to the formation of favorable interaction between them. The activation energy of degradation at the third stage of weight loss reduces on increasing the amount of MMA content with NR. This might be attributed by the presence of higher homopolymer content, which decomposes fast and the activation energy get decreased. Therefore, it can be concluded that natural rubber cured with GA and grafted with PMMA provides excellent thermal stability on the incorporation of small amount of nano clay.

**Table 5:** The temperature of thermal decomposition of the cured NR-g-PMMA/PVA blend at various NR/MMA weight ratios with containing 1 phr of nano-clay using GA as curing agent.

NR/MMA (wt%)	Thermal degradation (°C)			Activation Energy of Degradation (kJ/mol)		
	T <sub>o</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>f</sub>	1 <sup>st</sup> Stage	2 <sup>nd</sup> stage	3 <sup>rd</sup> Stage
100/0	233	374	512	51.80	29.94	14.20
95/5	255	390	534	73.42	30.90	13.40
90/10	265	411	555	61.68	33.60	12.32

T<sub>o</sub>: the onset temperature of the thermal decomposition

T<sub>p</sub>: the temperature corresponding to the maximum rate of the thermal decomposition

T<sub>f</sub>: the termination temperature of the thermal decomposition

#### 4. CONCLUSIONS

The graft copolymer of methyl methacrylate with different grafting levels onto NR was successfully developed by using a redox emulsion polymerization method. The chemical structure of grafted NR samples has been confirmed using FT-IR and <sup>1</sup>HNMR techniques. Cured NR-g-PMMA/PVA blend with various grafting levels reinforced with 1 phr nano-clay was also prepared by using glutaraldehyde at low temperature. The effect of NR/MMA composition and nano-clay loading on the properties of NR was systematically investigated. The overall physical properties such as modulus, tensile strength, hardness, oil resistance and thermal stability increased with increase in MMA content and addition of nano-clay loading. Increase in the activation energy of degradation upon the incorporation of MMA along with nano clay confirms the enhancement in thermal stability of natural rubber. The nature of dispersion of organic and inorganic elements on the fractured surface was studied by using EDX. Moreover, the morphology study was used to predict the properties of polymer composite. Cured NR-g-PMMA/PVA blend with 10%MMA is a suitable combination due to the fine dispersion of nano-clay in the matrix. It was reflected in the enhanced tensile properties and thermal stability.

#### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support by a grant from National Research Council of Thailand (NRCT), (contact number SIT590171a), Graduate School, faculty of science and Rubber Product Development Group, Prince of Songkla University.

#### REFERENCE

Feng, X. R.; Ding, J. X.; Gref, R.; Chen, X. Poly( $\beta$ -cyclodextrin)-mediated poly(lactide)-cholesterol stereocomplex micelles for controlled drug delivery. *Chinese J. Polym. Sci.* 2017, 35, 693-699

[1] Liu, H.; Zhang, T.; Cai, Y.; Deng S.; Bai, D.; Bai, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. Towards poly(lactide)/core-shell rubber blends with balanced stiffness and toughness via the formation of rubber particle network with the aid of stereo complex crystallites, *Polym.* 2018, 159, 23-31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.013>.

- 1  
2  
3 [2] Sirirat, T.; Vatanatham, T.; Hansupalak, N.; Rempel, G. L.; Arayaprane, W. Kinetics  
4 and modeling of methyl methacrylate graft copolymerization in the presence of natural rubber  
5 latex. *Korean J. Chem. Eng.* 2015, 32, 980–992. DOI: 10.1007/s11814-014-0274-1  
6  
7  
8 [3] Kalkornsuraprane, E.; Sahakaro, K.; Kaesaman, A.; Nakason, C. Influence of reaction  
9 volume on the properties of natural rubber-g-methyl methacrylate. *J. Elastomers Plast.* 2010,  
10 42, 17–34, 2010. DOI: 10.1177/0095244309345410  
11  
12  
13 [4] Kochthongrasamee, T.; Prasassarakich, P.; Kiatkamjornwong, S. Effects of redox initiator  
14 on graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006,  
15 101, 4, 2587–2601, 2006. DOI:10.1002/app.23997  
16  
17  
18 [5] Dung, T. A Modification of Vietnam natural rubber via graft copolymerization with styrene,  
19 *J. Braz. Chem. Soc.*, 2017, 28, 669–675. DOI: 10.21577/0103-5053.20160217  
20  
21 [6] Chueangchayaphan, W.; Tanrattanakul, V.; Chueangchayaphan, N.; Muangsap, S.;  
22 Borapak W. Synthesis and thermal properties of natural rubber grafted with poly(2-hydroxyethyl  
23 acrylate). *J. Polym. Res.* 2017, 24, 10–12, DOI: 10.1007/s10965-017-1269-5  
24  
25  
26 [7] Charmondusit, K.; Kiatkamjornwong, S.; Prasassarakich, P. Grafting of Methyl  
27 Methacrylate and Styrene onto Natural Rubber. *Sci., Chula., Uni.* 1998, 23, 167–181, DOI:  
28 10.1.1.515.8890  
29  
30  
31 [8] Hao, T.; Zhou, Z.; Nie, Y.; Wei, Y.; Gu, Z.; Li, S. Effect of the polymer-substrate  
32 interactions on crystal nucleation of polymers grafted on a flat solid substrate as studied by  
33 molecular simulations. *Polym.* 2017, 123, 169–178. doi:10.1016/j.polymer.2017.07.020  
34  
35  
36 [9] George, B., Maiti, S. N.; Varma, I. K. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate  
37 on to Natural Rubber: Effect of Polymerization Conditions on Particle Morphology. *J.*  
38 *Elastomer. Plast.* 2006, 38, 319–331. doi.org/10.1177/0095244306067129  
39  
40  
41  
42 [10] Maroufkhani, M.; Katbab, A.; Liu W.; Zhang, J. Polylactide (PLA) and acrylonitrile  
43 butadiene rubber (NBR) blends: The effect of ACN content on morphology, compatibility and  
44 mechanical properties. *Polym.*, 115 (2017) 37–44. doi:10.1016/j.polymer.2017.03.025  
45  
46  
47 [11] Chen, K.; Wang, R. The Mechanical and Aging Properties of the Natural  
48 Rubber/Polyvinyl Alcohol (NR/PVA) Blends. *Adv. Mater. Res.*, 2014. 1073–1076 (2014) 12–15.  
49 DOI:1073-1076.12  
50  
51  
52 [12] Jayaraj, K. S.; Walpalage, S.; and. Egodage, S. M. Review on development of natural  
53 rubber/nanoclay nanocomposites, 2015 *Moratuwa Engineering Research Conference (MERCon)*,  
54 18–23. DOI: 10.1109/MERCon.2015.7112313.  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- 1  
2  
3  
4 [13] Rezende, C. A.; Bragança, F. C.; Doi, T. R.; Lee, L. T.; Galembeck, F.; Boué, F. Natural  
5 rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties, *Polym.*, 2010, 51, 3644–  
6 3652. doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.026  
7
- 8 [14] Kruželák, J.; Sýkora, R.; Hudec, I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber  
9 compounds-overview, *Chem. Pap.* 2016, 70, 1533–1555, DOI: 10.1515/chempap-2016-0093  
10
- 11 [15] Johns, A.; Aan, M. P. S.; Johns, J.; Bhagyashekar, M. S.; Nakason, C.;  
12 Kalkornsurapranee, E. Optimization study of ammonia and glutaraldehyde contents on  
13 vulcanization of natural rubber latex. *Iran. Polym. J.* 2015, 24, 901–909. DOI: 10.1007/s13726-  
14 015-0382-8  
15
- 16 [16] Kalkornsurapranee, E.; Yung-Aoon, W.; Thongnuanchan, B.; Thitithammawong, A.;  
17 Nakason, C.; Johns, J. Influence of grafting content on the properties of cured natural rubber  
18 grafted with PMMAs using glutaraldehyde as a cross-linking agent, *Adv. Polym. Technol.* 2018,  
19 37, 1478–1485. DOI: 10.1002/adv.21806  
20
- 21 • [17] Kalkornsurapranee, E.; Yung-Aoon, W.; Songtipya, L.; Johns, J. Effect of processing  
22 parameters on the vulcanisation of natural rubber using glutaraldehyde. *Plast. Rubber Compos.*  
23 2017, 46, 258–265. DOI: 10.1080/14658011.2017.1323610  
24
- 25 [18] Merkel, M. P.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. Morphology and  
26 grafting reactions in core/shell latexes. *J. Polym. Sci. Part:A Polym. Chem.* 1987, 25, 1219-1233.  
27 DOI.org/10.1002/pola.1987.080250503.  
28
- 29 [19] Bhattacharya, M.; Biswas, S.; Bhowmick, A. K. Permeation characteristics and modeling  
30 of barrier properties of multifunctional rubber nanocomposites. *Polym.* 2011, 52, 1562–1576.  
31 DOI:10.1016/j.polymer.2011.01.055.  
32
- 33 [20] Pang, J.; Wu, M.; Liu, X.; Wang, B.; Yang, J.; Xu, F.; Ma, M.; Zhang, X. Three-  
34 dimensional Layered Water-Soluble Cellulose Acetate/Polyacrylamide Composites with  
35 Ultrahigh Ductility and Stretchability, *Scientific Reports*, 2017, 7, 1-10. DOI:10.1038/s41598-  
36 017-13374-4.  
37
- 38 [21] Nhan, N. T.; Dung, T. A.; Khanh, P. D.; Thuong, N. T. Investigation of cure and  
39 mechanical properties of deproteinized natural rubber-g-poly methyl methacrylate, *Vietnam*  
40 *Journal of Chemistry, International Edition.* 2016, 54, 520–523. DOI: 10.15625/0866-  
41 7144.2016-00358  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

[22] Valapa, R. B.; Loganathan, S.; Pugazhenti, G.; Thomas, S.; Varghese, T. O. An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*, 2017, 29–81. DOI:10.1016/b978-0-323-46153-5.00002-1

[23] Horowitz, H.H.; Metzger, G. A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Anal Chem.* 1963, 35, 1464-1468. DOI: 10.1021/ac60203a013

For Review Only

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวนุสนา แหละหมั่น

รหัสประจำตัวนักศึกษา 5910220038

วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2557

ทุนการศึกษา

- ทุนงบประมาณแผ่นดินประจำปีการศึกษา 2559
- ทุนสนับสนุนไปเสนอผลงานวิชาการ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2561 บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน (Journal articles)

1. Ekwipoo Kalkornsurapraneea, **Nussana Lehman**, Piyarat Judklaing, Ladawan Songtipya, Sham Aan MP, Jobish Johns , Curing of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Blends Using Glutaraldehyde, Materials Today: Proceedings 5 (2018) 15115–15119.

2. **Nussana Lehman**, Wanida Yung-Aoon, Ladawan Songtipya, Jobish Johns, Nitinart Saetung, Ekwipoo Kalkornsurapranee, Influence of Functional Groups on Properties of Styrene Grafted NR Using Glutaraldehyde as Curing Agent, Journal of Vinyl and Additive Technology: DOI: 10.1002/vnl.21700.

การประชุมวิชาการ (Proceedings)

1. Ekwipoo Kalkornsurapraneea, **Nussana Lehman**, Piyarat Judklaing, Ladawan Songtipya, Sham Aan MP, Jobish Johns , Curing of Natural Rubber/Polyvinyl Alcohol Blends Using Glutaraldehyde, ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 3<sup>rd</sup> International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2017) ประเภทบรรยาย วันที่ 31 พ.ค.- 2 มิ.ย. 2560 ณ การ์เด้น คลิฟ รีสอร์ท แอนด์ สปา (Garden Cliff Resort & Spa) จังหวัดชลบุรี

2. **Nussana Lehman**, Ladawan Songtipya, Jobish Johns, and Ekwipoo Kalkornsurapranee, Enhancing Properties of Cured NR/PVA Blends Using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent: Effect of Nano-Clay Loading. ที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ The 19<sup>th</sup> International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia Bali – Indonesia (IUMRS-ICA 2018) ประเภทบรรยาย วันที่ 31 ต.ค. – 2 พ.ย. 2561 ณ ANVAYA HOTEL, BALI – INDONESIA ประเทศอินโดนีเซีย