



รายงานการวิจัย

การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต
และไกลซิديلเมทาคริเลต

(The Preparation of Natural Rubber Grafted with Methyl
Methacrylate and Glycidyl Methacrylate)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณี หุมสำโรง

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2550

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2552

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่องการเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลต (The Preparation of Natural Rubber Grafted with Methyl Methacrylate and Glycidyl Methacrylate) นี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี งบประมาณ 2550

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้โดยความร่วมมือและสนับสนุนจากผู้ช่วยวิจัย คือ นายจักรรินทร์ มณฑปใหญ่และนายศีก ทรงแทงที่ปลูก นักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชา วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และบุคลากรศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปราณี ชุมสำโรง

ธันวาคม 2552

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงการกราฟต์น้ำยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลตโดยใช้กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ศึกษามี 2 ชนิด คือ ประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ได้แก่ โปแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตและประเภทรีดออกซ์ได้แก่ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเททระเอทิลีนเพนตามีน กรณีที่ใช้โปแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต มีการศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณสารลดแรงตึงผิว ปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้ และผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลตต่อประสิทธิภาพการกราฟต์มอนอเมอร์บนสายโซ่ยางธรรมชาติ และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ สำหรับกรณีที่ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดออกซ์ได้ศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณมอนอเมอร์ผสม รวมทั้งผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลต ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ เช่นเดียวกัน

จากผลการทดลองพบว่า กรณีที่ใช้โปแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยานั้น สภาวะที่ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ดีที่สุดที่สุดที่ 72.96 % และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 73.72 % คือ ที่ปริมาณมอนอเมอร์เท่ากับ 0.75 เท่าของยางธรรมชาติ ปริมาณสารลดแรงตึงผิวและปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ (1 phr) จากการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยเทคนิคนิวเคลียสมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) พบว่า มอนอเมอร์ที่กราฟต์ลงบนสายโซ่ยางธรรมชาติโดยส่วนใหญ่คือ เมทิลเมทาคริเลต แต่ไม่สามารถสังเกตเห็นสัญญาณที่ชัดเจนของไกลซิซิลเมทาคริเลต ส่วนผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของมอนอเมอร์ผสมนั้นไม่สามารถศึกษาได้เนื่องจากสาเหตุที่สูญเสียวัดความเสถียรเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลตจาก 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็น 80:20 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ส่วนกรณีที่ใช้คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเททระเอทิลีนเพนตามีนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาพบว่า สภาวะที่ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุดที่ 85.11 % และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 91.61% คือ ที่ปริมาณมอนอเมอร์เท่ากับ 0.75 เท่าของยางธรรมชาติ และปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ (1 phr) ผลจากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงให้เห็นว่า มอนอเมอร์ที่กราฟต์บนสายโซ่ยางธรรมชาติโดยส่วนใหญ่คือ เมทิลเมทาคริเลต แต่การใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดออกซ์แสดงสัญญาณของการกราฟต์ของไกลซิซิลเมทาคริเลตชัดเจนกว่าการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนเล็กน้อย ส่วนผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลต ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์มี

แนวโน้มน้ำลดลงเมื่อลดสัดส่วนของเมทิลเมทาคริเลต แต่ไม่มีผลกระทบต่อปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ และจากการตรวจสอบ โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณ ไกลซีดิลเมทาคริเลตในมอนอเมอร์ผสมไม่แสดงสัญญาณการเพิ่มขึ้นของการกราฟต์สายโซ่ยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ชนิดนี้

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์เทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ พบว่า T_g ของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์มีค่าต่ำกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์เล็กน้อยและมีแนวโน้มลดลงตามเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่เพิ่มขึ้น

Abstract

In this research, natural rubber (NR) grafted with a monomer mixture of methyl methacrylate (MMA) and glycidyl methacrylate (GMA) using emulsion polymerization was focused. Two different types of initiator which are thermal and redox initiators were used. Thermal dissociated initiator was potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) and redox initiator was cumene hydroperoxide (CHP)/tetraethylene pentamine (TEPA). For the graft copolymerization reaction prepared using $K_2S_2O_8$, the effects of amount of initiator, amount of surfactant, amount of monomer mixture and MMA/GMA ratios on %grafting efficiency and on %conversion were evaluated. For the graft copolymerization reaction prepared using CHP/TEPA, the effects of amount of initiator, amount of monomer mixture and MMA/GMA ratios on %grafting efficiency and %conversion were investigated.

From the results obtained, when $K_2S_2O_8$ was used as an initiator, the graft copolymerization that carried out using 1 part of NR, 0.75 parts of monomer mixture, 1 phr of surfactant and 1 phr of initiator showed the highest %grafting efficiency (72.96%) and %conversion was 73.72%. 1H -NMR spectrum of the graft copolymer which possessed the highest %grafting efficiency illustrated that main monomer grafted onto NR chain was MMA. There was no clear sign of GMA that attached onto NR chain. When MMA/GMA ratio was adjusted from 90:10 wt% to 80:20 and 70:30 wt%, the latex lost its stability.

When CHP/TEPA was used as an initiator, the graft copolymerization that performed using 1 part of NR, 0.75 parts of monomer mixture and 1 phr of initiator gave the highest %grafting efficiency (85.11%) and %conversion was 91.61%. 1H -NMR spectrum of the graft copolymer with %grafting efficiency of 85.11% illustrated that main monomer grafted onto NR chain was MMA. However, there was a signal of GMA that attached onto NR chain. The results from an adjustment of MMA/GMA ratios proved that %grafting efficiency tended to decrease with increasing the amount of GMA. On the other hand, there was no effect on %conversion. An increase of the amount of GMA did not lead to an increase of the signal of GMA attached onto the NR chain.

Glass transition temperature (T_g) of the graft copolymer was slightly lower than that of NR. The T_g seemed to decrease with increasing %grafting efficiency.

สารบัญ

| | หน้า |
|--|----------|
| กิตติกรรมประกาศ..... | ก |
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ข |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | ง |
| สารบัญ..... | จ |
| สารบัญตาราง..... | ช |
| สารบัญภาพ..... | ญ |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย..... | ฎ |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 2 |
| 1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์..... | 2 |
| บทที่ 2 ความเป็นมาและภูมิหลัง..... | 3 |
| 2.1 ยางธรรมชาติ..... | 4 |
| 2.2 การดัดแปรหรือปรับสภาพโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยกระบวนการทางเคมี..... | 5 |
| 2.2.1 การทำไฮโดรจีเนชัน..... | 5 |
| 2.2.2 การทำอิพอกซิเดชัน..... | 6 |
| 2.2.3 การทำกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน..... | 7 |
| 2.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน..... | 7 |
| 2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา..... | 7 |
| 2.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน..... | 8 |
| 2.4 อิมัลชันพอลิเมอร์เซชัน..... | 9 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|-----------|
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย | 11 |
| 3.1 การหาปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติ | 11 |
| 3.2 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิดีลเมทาคริเลต | 11 |
| 3.2.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง | 11 |
| 3.2.2 สูตรผสมต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน | 12 |
| 3.2.3 กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน | 14 |
| 3.3 การตรวจสอบน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการทำกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน | 16 |
| 3.3.1 การวัดปริมาณของแข็ง | 16 |
| 3.3.2 การหาปริมาณการกราฟต์และการตรวจสอบกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น | 16 |
| 3.3.3 การวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน | 17 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง | 18 |
| 4.1 การหาปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติ | 18 |
| 4.2 การตรวจสอบผลของปริมาณมอนอเมอร์ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาและปริมาณสารลดแรงตึงผิว กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน | 18 |
| 4.2.1 การประเมินปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ | 18 |
| 4.2.2 การหาปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นและการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย ¹ H-NMR | 21 |
| 4.3 การตรวจสอบผลของอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิดีลเมทาคริเลต กรณีการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน .. | 25 |
| 4.4 การตรวจสอบผลของปริมาณมอนอเมอร์และปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยากรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ | 26 |
| 4.4.1 การประเมินปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ | 26 |
| 4.4.2 การหาปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นและการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย ¹ H-NMR | 28 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|-----------|
| 4.5 การตรวจสอบผลของอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับ ไกลซิ- ดิลเมทาคริเลต (MMA:GMA) กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์..... | 32 |
| 4.5.1 การประเมินปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์..... | 32 |
| 4.5.2 การหาปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นและการวิเคราะห์โครงสร้างทาง เคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ | 32 |
| 4.6 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน..... | 35 |
| บทที่ 5 บทสรุป | 38 |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย..... | 38 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 39 |
| บรรณานุกรม..... | 40 |
| ประวัติผู้วิจัย..... | 42 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 3.1 รายละเอียด (specification) โดยทั่วไปของน้ำยางเข้มข้นชนิดแอมโมเนียสูง | 11 |
| 3.2 ชนิด หน้าที่ และแหล่งที่มาของวัสดุที่ใช้ในการทดลอง | 12 |
| 3.3 สัดส่วนของสารต่าง ๆ ที่ใช้ในการกราฟต์อนุภาคยางธรรมชาติด้วยกระบวนการ อิมัลชันพอลิเมอไรเซชันกรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส | 13 |
| 3.4 สัดส่วนของสารต่าง ๆ ที่ใช้ในการกราฟต์อนุภาคยางธรรมชาติด้วยกระบวนการ อิมัลชันพอลิเมอไรเซชันกรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 13 |
| 4.1 ปริมาณของแข็งและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิริยา สิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัว ด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่ม ปฏิกิริยา ผลของปริมาณสารลดแรงตึงผิวและผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ ใช้) | 20 |
| 4.2 ปริมาณประสิทธิภาพกราฟต์ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัว ริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ผลของปริมาณสารลดแรงตึงผิวและ ผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้) | 22 |
| 4.3 ปริมาณของแข็งและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิริยา สิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรี- ดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ผลของปริมาณสารลดแรงตึงผิวและผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้) | 26 |
| 4.4 ปริมาณประสิทธิภาพกราฟต์ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัว ริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา และผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้) | 28 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.5 ปริมาณของแข็งและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิกริยาสิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดีลเมทาคริเลต)..... | 32 |
| 4.6 ปริมาณประสิทธิภาพกราฟต์ของลาเท็กซ์ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดีลเมทาคริเลต)..... | 33 |
| 4.7 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณประสิทธิภาพกราฟต์และ T_g ของ ลาเท็กซ์ที่แสดงปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดของแต่ละชนิดของตัวริเริ่มปฏิกริยา..... | 37 |

สารบัญภาพ

| รูปที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 (a) นำยางจากต้นยางพารา (b) โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ..... | 4 |
| 2.2 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติ..... | 5 |
| 2.3 กลไกของการทำอิพอกซิเดชันด้วยเปอร์เอซิด..... | 6 |
| 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) โพลีเอทิลีนเทอร์ฟทาเลต (b) คิวมินไฮโดเปอร์ออกไซด์ และ (c) เทตระเอทิลีนเพนตามีน..... | 10 |
| 3.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแนซด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไซแนซ..... | 15 |
| 4.1 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกริยา (■) ปริมาณสารลดแรงตึงผิว (◆) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (▲) ที่มีต่อปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน)..... | 21 |
| 4.2 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกริยา (■) ปริมาณสารลดแรงตึงผิว (◆) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (▲) ที่มีต่อปริมาณประสิทธิภาพการกราฟท์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน)..... | 23 |
| 4.3 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ: (a) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนซึ่งมีปริมาณการกราฟต์เท่ากับ 72.96 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-T(1)-S(1)-0.75] (b) เมทิลเมทาคริเลต-ไกลซิซิลเมทาคริเลต โคพอลิเมอร์ และ (c) ยางธรรมชาติ..... | 25 |
| 4.4 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกริยา (■) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (◆) ที่มีต่อปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทรีดอกซ์)..... | 27 |
| 4.5 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกริยา (■) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (◆) ที่มีต่อปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาประเภทรีดอกซ์)..... | 29 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 4.6 กลไกการริเริ่มปฏิกิริยา (a) กรณีใช้โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และ (b) กรณีใช้ควินไฮโดรเปอร์ออกซ์/เทตระเอทิลีนเพนตามีนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา..... | 30 |
| 4.7 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ: (a) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ซึ่งมีปริมาณการกราฟต์เท่ากับ 85.11 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-0.75] (b) เมทิลเมทาคริเลต-ไกลซิดิลเมทาคริเลต โคพอลิเมอร์ และ (c) ยางธรรมชาติ..... | 31 |
| 4.8 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ: (a) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมของ MMA/GMA = 70:30 [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75(7:3)] (b) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมของ MMA/GMA = 80:20 [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75(8:2)] (c) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมของ MMA/GMA = 90:10 [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75] (d) เมทิลเมทาคริเลต-ไกลซิดิลเมทาคริเลต โคพอลิเมอร์ และ (e) ยางธรรมชาติ..... | 34 |
| 4.9 (a) ลักษณะกราฟ DSC ของยางธรรมชาติ..... | 35 |
| 4.9 (b-c) ลักษณะกราฟ DSC ของโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ: (b) โคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนซึ่งให้ปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดเท่ากับ 72.96 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-T(1)-S(1)-0.75] และ (c) โคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ซึ่งให้ปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดเท่ากับ 85.11 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75]..... | 36 |

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

| | |
|--------------------------------|--|
| phr | 1 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ (part per hundred rubber) |
| GNR-R(1)-S(1)-0.75(8:2) | ตัวอย่างชื่อย่อลาเท็กซ์ซึ่งกราฟต์ด้วยวิธีต่าง ๆ กัน โดยที่ GNR แสดงถึงน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรโดยการกราฟต์ R(1) ตัวอักษร R แสดงประเภทของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภทรีดอกซ์ แต่ถ้าเป็นประเภทแตกตัวด้วยความร้อนจะใช้ตัวอักษร T และ (1) คือ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1 phr S(1) ตัวอักษร S เป็นตัวย่อของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) โดย (1) คือปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เท่ากับ 1 phr 0.75(8:2) หมายถึง ปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้เท่ากับ 0.75 เท่าของเนื้อยางแห้ง ส่วน (8:2) หมายถึงอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลตเป็น 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถ้าละไว้หมายถึงอัตราส่วนผสมเป็น 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก |
| T_g | อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน |
| wt% | เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก |
| MMA | เมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate) |
| GMA | ไกลซิซิลเมทาคริเลต (glycidyl methacrylate) |
| NR | ยางธรรมชาติ (natural rubber) |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการทำวิจัย

ยางธรรมชาติมีข้อดีหลายประการ อาทิเช่น มีความยืดหยุ่นสูง (high resilience) มีความอ่อนตัวดีเยี่ยม (excellent flexibility) ความแข็งแรงดี (good tensile strength) และมีความต้านทานต่อแรงกระแทก (resistance to impact) นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่ปลูกทดแทนได้ [1] จากข้อดีที่กล่าวไปทำให้ยางธรรมชาติจัดเป็นอีลาสโตเมอร์ที่สำคัญ อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติมีข้อด้อย คือ ด้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำ ความต้านทานต่อโอโซน สภาวะอากาศ ตัวทำละลายและสารเคมีต่ำ [1] ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากลักษณะสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัวและไม่มีขั้ว เพื่อขยายขอบเขตการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติให้กว้างขวางขึ้นทำให้มีการศึกษาถึงวิธีดัดแปรยางธรรมชาติกันหลากหลาย ตัวอย่างปฏิกิริยาที่ใช้ในการดัดแปรน้ำยางธรรมชาติได้แก่ การทำไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) [2,3] การทำอีพอกซิเดชัน (epoxidation) [4] และการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ เช่น การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตซึ่งเป็นการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการผลิตในเชิงพาณิชย์ภายใต้ชื่อทางการค้า Heveaplus MG หรือ MG rubber [5,6] การใช้งานของ MG rubber มีทั้งการใช้เป็นสารยึดติด (adhesives) สารตัวเติมสำหรับเสริมแรง (reinforcing fillers) และสารเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทก (impact modifier) สำหรับเทอร์โมพลาสติก [7]

ยางธรรมชาติจัดเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่สำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย แต่การศึกษาการใช้ประโยชน์ที่หลากหลายยังมีไม่มากนัก จากแนวทางการดัดแปรเพื่อเพิ่มศักยภาพการใช้งานที่กล่าวไป โครงการวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาการดัดแปรยางธรรมชาติในรูปของน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลต ซึ่งไกลซิซิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่อีพอกซิซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอมีน คาร์บอกซิลิก แอนไฮไดรด์ และไฮดรอกซิล นอกจากนี้ทั้งเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลตยังมีความทนทานต่อสภาวะอากาศต่าง ๆ ได้ดี ดังนั้นการเพิ่มเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลตเข้ากับยางธรรมชาติจะมีผลให้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อสภาพอากาศสูงขึ้น มีค่ามอดุลัสสูงขึ้นและมีหมู่ฟังก์ชันที่มีแนวโน้มสำหรับเป็นสารเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกได้กับพอลิเมอร์จำนวนมาก อาทิเช่น อีพอกซิเรซิน พอลิเอสเทอร์และพอลิเอไมด์ หรืออาจใช้ประโยชน์ทางด้านกาว รวมทั้งอาจทำหน้าที่เป็นสารช่วยให้เข้ากัน (compatibilizer) การวิจัยเพื่อเพิ่มการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติจัดเป็นเรื่องสำคัญ

เนื่องจากการสร้างแนวทางการนำทรัพยากรที่เรามีอยู่มาประยุกต์ในภาคอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น เป็นการส่งเสริมการพึ่งพาตนเองและเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลผลิตทางการเกษตรอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาถึงการดัดแปรน้ำยางธรรมชาติโดยวิธีการกราฟต์ด้วยพอลิเมอร์ชนิดอื่นเพื่อเพิ่มศักยภาพการใช้งานของยางธรรมชาติ
2. เพื่อหาแนวทางในการนำวัสดุธรรมชาติที่มีในประเทศไทยมาใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้น
3. เพื่อส่งเสริมการพึ่งพาตนเองจากการใช้วัตถุดิบจากทรัพยากรภายในประเทศ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกราฟต์น้ำยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน
2. ปรับเปลี่ยนปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟต์
3. ตรวจสอบปริมาณพอลิเมอร์ที่กราฟต์ลงบนยางธรรมชาติ
4. ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เมื่องานวิจัยนี้สำเร็จคาดว่าจะได้รับประโยชน์ดังต่อไปนี้

1. ได้เทคนิคการดัดแปรน้ำยางธรรมชาติด้วยวิธีการกราฟต์โดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในทางอุตสาหกรรมหรือศึกษาต่อในงานวิจัยขั้นต่อไป
2. ได้ยางธรรมชาติดัดแปรซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในด้านอื่น ๆ ต่อไป
3. สามารถนำวัสดุทางการเกษตรที่มีภายในประเทศมาใช้ประโยชน์มากขึ้น

1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

ผลงานวิจัยที่ได้จะเป็นความรู้เบื้องต้นที่สามารถนำไปวิจัยและพัฒนาต่อในระดับที่สูงขึ้น ดังนั้น หน่วยงานแรกที่สามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ โดยใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับโครงการวิจัยในระดับบัณฑิตศึกษา หน่วยงานลำดับต่อมา คือ อุตสาหกรรมยางซึ่งสามารถนำผลงานวิจัยไปเป็นแนวทางสำหรับการเพิ่มประโยชน์ใช้สอยหรือขยายศักยภาพของยางธรรมชาติ

บทที่ 2

ความเป็นมาและภูมิหลัง

วัสดุพอลิเมอร์ชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นรวมทั้งยางสังเคราะห์โดยมากมีต้นกำเนิดมาจากการปิโตรเลียมซึ่งสถานการณ์ปัจจุบันจะเห็นว่าราคาน้ำมันแพงขึ้นมาก สาเหตุที่ทำให้น้ำมันมีราคาแพงขึ้นคือ ปริมาณความต้องการสูงแต่ปริมาณน้ำมันที่ผลิตได้นั้นลดลงเรื่อย ๆ สิ่งเหล่านี้มีผลให้มีการค้นคว้าวิจัยเพื่อหาแนวทางในการนำวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนได้มาใช้กันเพิ่มมากขึ้น ยางธรรมชาติจัดเป็นทรัพยากรประเภทปลูกทดแทนได้อย่างหนึ่ง จึงทำให้มีกลุ่มวิจัยหลายกลุ่มเข้ามาทำการวิจัยเพื่อเสริมประสิทธิภาพและขยายขอบเขตการใช้งานของยางธรรมชาติ โดยพยายามกำจัดข้อด้อยในเรื่องความไม่คงทนต่อสภาวะอากาศ รวมทั้งการขาดความต้านทานต่อตัวทำลายและสารเคมีต่าง ๆ อันเนื่องมาจากการมีพันธะคู่บนสายโซ่และการไม่มีขั้วของยางธรรมชาติ ตัวอย่างงานวิจัยที่สำคัญ ได้แก่ 1. การลดปริมาณพันธะคู่โดยการเติมไฮโดรเจนซึ่งเรียกว่า ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) [2,3,8,9] ยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันมีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติปกติและมีแนวโน้มในการใช้งานด้านที่ต้องการสมบัติทางความร้อนดี 2. การทำอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) [4,10,11] จากการวิจัยพบว่า ความต้านทานต่อน้ำมันของยางธรรมชาติที่ผ่านการทำอีพอกซิเดชันดีขึ้นมาก นอกจากนี้ยังที่ผ่านการทำอีพอกซิเดชันยังมีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ในชื่อ ENR25 และ ENR50 3. ตัวอย่างงานวิจัยในลำดับสุดท้ายคือ การใช้วิธีการกราฟต์น้ำยางธรรมชาติด้วยพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ โดยพอลิเมอร์ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติได้ประสิทธิภาพสูงได้แก่ พอลิเมทิลเมทาคริเลต [5,6,12] โดยพอลิเมทิลเมทาคริเลตมีผลให้ยางธรรมชาติมีความแข็งแรงสูงขึ้น และมีงานวิจัยศึกษาต่อการนำยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ไปใช้ผสมเข้ากับพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพื่อทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง [13] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาถึงการทำเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตอีกด้วย [14,15]

ยางธรรมชาติที่ผลิตขึ้นในประเทศไทยส่วนใหญ่ส่งขายในรูปร่างแผ่นดิบ ยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นอบแห้งและน้ำยางข้น [16] ซึ่งไม่ผ่านการคัดแปรแต่อย่างไร เพื่อขยายขอบเขตของใช้ทรัพยากรธรรมชาติซึ่งมีอยู่ในประเทศเราเองจึงควรมุ่งเน้นงานวิจัยที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของยางรวมทั้งเป็นแนวทางในการลดปริมาณการใช้ยางสังเคราะห์ลงด้วย

ในบทนี้จะกล่าวถึงการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับยางธรรมชาติและกระบวนการทางเคมีที่ใช้ในการคัดแปรยางธรรมชาติ รวมทั้งตัวอย่างการนำไปใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติคัดแปร

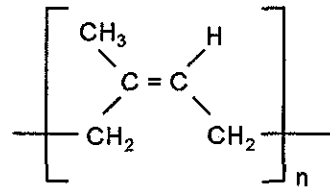
2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราพันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียนซิส (Hevea Braziliensis) โดยอยู่ในรูปน้ำยางข้นที่มีการเติมสารแอมโมเนียช่วยรักษาสภาพ น้ำยางข้นที่ใช้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง (dry rubber) ประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งบริษัทผู้ผลิตเตรียมขึ้นโดยนำน้ำยางสดที่มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวข้น ซึ่งมีสภาพเป็นคอลลอยด์ [ดังรูปที่ 2.1 (a)] และมีปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ มาผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยงเพื่อเพิ่มปริมาณเนื้อยางแห้ง

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติแสดงไว้ในรูปที่ 2.1 (b)



(a)



(b)

รูปที่ 2.1 (a) น้ำยางจากต้นยางพารา (b) โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

หน่วยซ้ำของยางธรรมชาติ คือ ไอโซพรีน (isoprene, C_5H_8) และ n คือ จำนวนหน่วยซ้ำที่ปรากฏในโมเลกุลของยางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติอยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง เนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวก่อนข้างเป็นระเบียบ ที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อถูกดึงยืดมันสามารถเกิดผลึก (crystallization) ได้ การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นยางก็จะอ่อนลงและกลับสู่สภาพเดิม ในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induce crystallization) ทำให้ยางมีสมบัติทางกลดี นั่นคือ ยางมีความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความทนต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูง ลักษณะเด่นอีกอย่างของยางธรรมชาติ คือ ความยืดหยุ่น (elasticity) สูง ดังนั้น เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) [17]

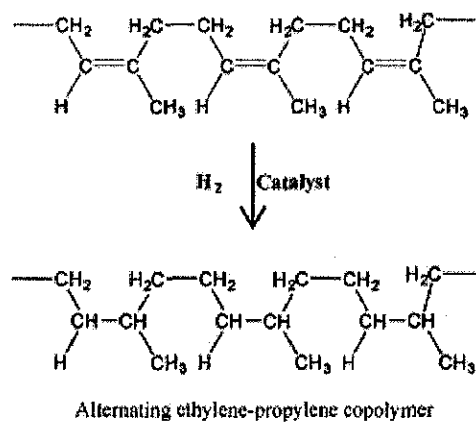
แม้ว่ายางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีหลายประการ แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลัก คือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ (double bond) อยู่มาก ทำให้ยางไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน โดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การไม่มีขี้ของยางธรรมชาติยังส่งผลให้การทนต่อสารละลายไม่มีขี้ น้ำมันและสารเคมีต่ำ ทำให้มีนักวิจัยและหน่วยงานต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องทำการวิจัยถึงการตัดแปรหรือปรับสภาพโครงสร้างของยางธรรมชาติ การตัดแปรด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีหนึ่งที่สำคัญและมีผู้ศึกษากันมาก

2.2 การตัดแปรหรือปรับสภาพโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยกระบวนการทางเคมี

การตัดแปรหรือปรับสภาพโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการทางเคมีเพื่อลดข้อด้อยและขยายศักยภาพการใช้งานนั้น สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

2.2.1 การทำไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation)

ไฮโดรจิเนชันเป็นปฏิกิริยาการลดปริมาณพันธะคู่โดยการเติมไฮโดรเจน ยางธรรมชาติที่ผ่านการเติมไฮโดรเจน เรียกว่า ยางไฮโดรจิเนต ยางไฮโดรจิเนตมีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติปกติ ทั้งนี้เป็นเพราะ โครงสร้างที่เป็น ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีนในยางธรรมชาติ เปลี่ยนเป็น โครงสร้างแบบสลับของพอลิเมอร์ร่วมเอทิลีน-โพรพิลีน (alternating ethylene-propylene copolymer) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

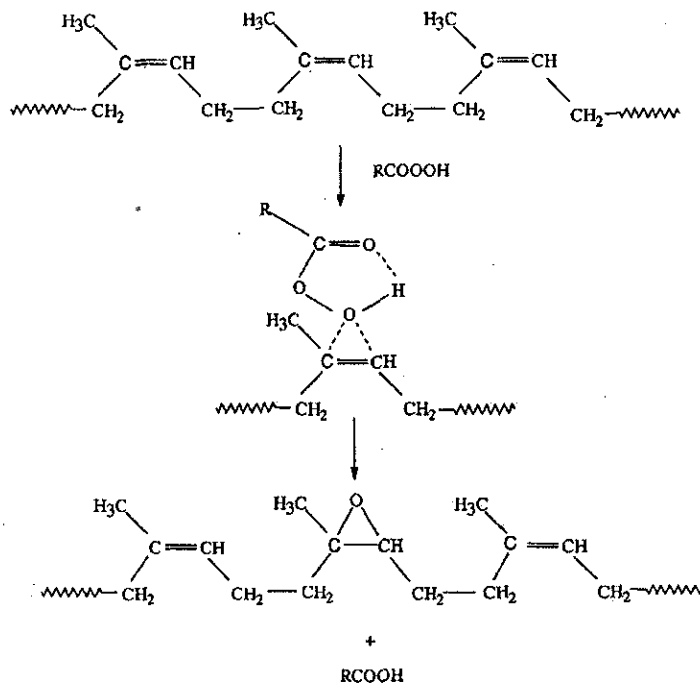


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติ [18]

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันสามารถทำได้ 3 วิธี คือ a) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่รวมเป็นเนื้อเดียว (homogeneous hydrogenation) [2, 3] b) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียว (heterogeneous hydrogenation) [19] และ c) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic hydrogenation) [20,21]

2.2.2 การทำอีพอกซิเดชัน (epoxidation)

การทำอีพอกซิเดชัน คือ ปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนเข้าไปใน โมเลกุลของยางตรงบริเวณ พันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 โดยมีระดับของการเกิดอีพอกซิเดชันตั้งแต่ ร้อยละ 10-50 ยางธรรมชาติผ่านกระบวนการตัดแปรนี้แล้ว เรียกว่า ยางอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ยาง ENR ที่ได้มีความเป็นขี้สูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไป ทำให้ทนต่อความร้อน และน้ำมันได้ดีขึ้น โดยยาง ENR เกรดที่มีระดับอีพอกซิเดชันสูงถึงร้อยละ 50 มีความเป็นขี้สูง เทียบเท่ากับยาง NBR ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ปานกลาง การเตรียมยาง ENR นี้ สามารถเตรียม ได้ทั้งในรูปของน้ำยางและยางแห้ง สูตรโครงสร้างยาง ENR การทำอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ สามารถทำทั้งในรูปลาเท็กซ์และสารละลาย การทำในรูปลาเท็กซ์มีประโยชน์ในเชิงพาณิชย์มากกว่า [22]



รูปที่ 2.3 กลไกของการทำอีพอกซิเดชันด้วยเปอร์แอซิด [22]

2.2.3 การทำกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (graft copolymerization)

การทำกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ การนำมอนอเมอร์ชนิดอื่น ๆ มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดพันธะเคมีต่อเข้ากับสายโซ่พอลิโอไซพรีน สายโซ่พอลิโอไซพรีนหรือยางธรรมชาติ ทำหน้าที่เป็นสายโซ่หลัก (main chain) และมอนอเมอร์ที่ใช้ขึ้นนั้นเกิดเป็นพอลิเมอร์โซ่กิ่ง (grafted chain) มอนอเมอร์ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติได้ประสิทธิภาพสูงได้แก่ สไตรีน [22] และเมทิลเมทาคริเลต [10,12] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันจำเพาะ เช่น การกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [23] รวมทั้งการกราฟต์ด้วยพอลิเมอร์ที่คาดว่าจะช่วยในการเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างยางธรรมชาติกับสารตัวเติม (filler) ซึ่งได้แก่ พอลิไดเมทิลเอมีโนเอทิลเมทาคริเลต [24] วิธีการการกราฟต์ทำได้ทั้งในรูปแบบสารละลายและในสภาวะอิมัลชันหรือในรูปลาเท็กซ์ แต่การทำในรูปลาเท็กซ์เป็นวิธีที่สะดวกและคุ้มค่าทางเศรษฐกิจมากกว่า [22]

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงการคัดแปรยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการกราฟต์ยางธรรมชาติโดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งเริ่มต้นด้วยน้ำยางธรรมชาติ อนุภาคยางที่อยู่ในระบบทำหน้าที่เป็นเสมือนเป็นศูนย์กลาง (seed) ให้มอนอเมอร์ที่ใช้กราฟต์เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ล้อมรอบอนุภาคยาง จึงให้รายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (graft copolymerization) ไว้ในหัวข้อที่ 2.3

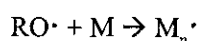
2.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (graft copolymerization)

2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยา

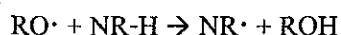
ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ให้อนุมูลอิสระ (free radical) อนุมูลอิสระเข้าสู่ระบบจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ แบ่งเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

1. ขั้นริเริ่มปฏิกิริยา (initiation) ปฏิกิริยาที่เกิดในขั้นนี้ ได้แก่:

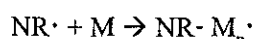
-อนุมูลอิสระ ($RO\cdot$) เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ (M) ได้เป็นสายโซ่อนุมูลอิสระ ($M_n\cdot$) ของมอนอเมอร์ที่เติมเข้าไปในระบบ



-อนุมูลอิสระเข้าดึงอะตอมไฮโดรเจนจากสายโซ่ของยางธรรมชาติ (NR)

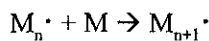


-สายโซ่ยางธรรมชาติที่มีอนุมูลอิสระ ($NR\cdot$) เข้าทำปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันกับมอนอเมอร์

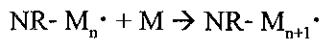


2. ขั้นแผ่ขยายสายโซ่ (propagation) ในขั้นนี้มีปฏิกิริยาต่าง ๆ เกิดขึ้นดังนี้:

-การแผ่ขยายสายโซ่ของสายโซ่อนุโมลติสระ ($M_n\cdot$) ของมอนอเมอร์ที่เดิมเข้าไปในระบบ

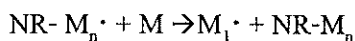


-การแผ่ขยายสายโซ่ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน

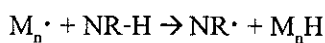
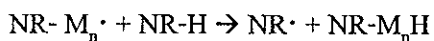


3. ปฏิกิริยาการถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer) ประกอบด้วย:

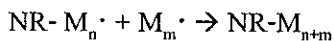
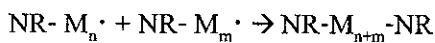
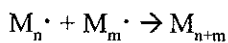
-การถ่ายโอนสายโซ่ไปสู่มอนอเมอร์



-การถ่ายโอนสายโซ่ไปสู่สายโซ่ของยางธรรมชาติ



4. ขั้นการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบการรวมตัว (termination by combination)



2.3.2 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน

เทคนิคการกราฟต์น้ำยางธรรมชาติด้วยพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ นั้นมีหลายปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ งานวิจัยที่ศึกษาถึงผลของปัจจัยต่าง ๆ มีดังนี้

1. ชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา Lee และ คณะ [25] ศึกษาถึงการกราฟต์อนุภาคยางธรรมชาติด้วย เมทิลเมทาคริเลตและไวนิลนิโอเดคาโนเอต โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์สองชนิด ได้แก่ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลินเพนตามีน และเทอร์เซียลิบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลินเพนตามีน Lee และคณะพบว่าคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลินเพนตามีนให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงกว่า ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน เช่น โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ก็สามารถใช้ในการกราฟต์อนุภาคน้ำยางธรรมชาติได้เช่นเดียวกัน [12]

2. ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา Arayapranece และคณะ [26] ศึกษาถึงผลการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในกรณีกราฟต์อนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลต พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

3. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา Arayapranee และคณะ [26] ศึกษาถึงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในระบบที่กราฟต์อนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลต พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนกระทั่ง 70 °C และประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไป

4. ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ใช้ Thiraphattaraphun และคณะ [12] ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์อนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลตโดยใช้โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ใช้และถึงจุดสูงสุดที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เท่ากับ 100 phr

2.4 อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

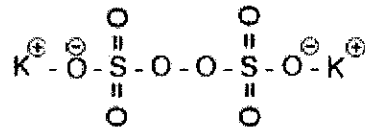
อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบสายโซ่ซึ่งริเริ่มปฏิกิริยาด้วยอนุมูลอิสระ (free-radical-initiated chain polymerization) ผลผลิตจากอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันอยู่ในรูปลาเท็กซ์ (latex) ซึ่งลาเท็กซ์ คือ ของเหลวที่มีอนุภาคพอลิเมอร์กระจายตัวแบบคอลลอยด์อยู่ในตัวกลาง โดยปกติ ตัวกลางจะเป็นน้ำ องค์ประกอบที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยกระบวนการนี้ จึงมีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก น้ำช่วยลดความหนืดและกระจายความร้อน องค์ประกอบอื่น ๆ ที่เหลือได้แก่ มอนอเมอร์ สารลดแรงตึงผิวและตัวริเริ่มปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังอาจมีการใช้สารถ่ายโอนสายโซ่

สารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่เพิ่มความเสถียรให้กับสถานะคอลลอยด์ รวมทั้งก่อให้เกิดไมเซลล์ที่จะทำหน้าที่เป็นจุดกำเนิดของอนุภาคพอลิเมอร์ สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยมากเป็นแบบประจุลบ แต่ก็สามารถใช้สารลดแรงตึงผิวที่เป็นแบบประจุบวกและแบบไม่มีประจุ

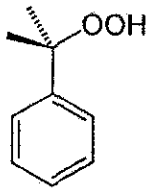
ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปในอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (water-soluble initiator) เช่น โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต ซึ่งเมื่อได้รับความร้อนจะแตกตัวให้อนุมูลอิสระ 2 อนุมูลอิสระ ส่วนในกรณีที่ต้องการพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิต่ำจะใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ นอกจากนี้ยังมีการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบละลายในมอนอเมอร์หรืออนุภาคพอลิเมอร์ (oil-soluble initiator) ในกรณีที่ต้องการควบคุมรูปร่างของอนุภาคพอลิเมอร์ (particle morphology) หรือกรณีที่ต้องการให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ภายในอนุภาค รวมทั้งกรณีที่ต้องการลดปริมาณมอนอเมอร์ที่หลงเหลือในอนุภาคเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด

ในงานวิจัยนี้มีการศึกษาผลการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 ชนิด ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ประเภทละลายได้ในน้ำและแตกตัวด้วยความร้อนได้แก่ โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต (โครงสร้าง (a) ในรูปที่ 2.4) และประเภทละลายในมอนอเมอร์หรือในอนุภาคพอลิเมอร์และ

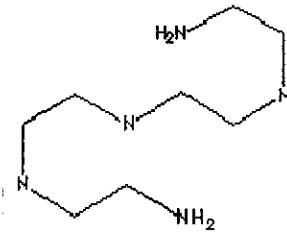
แตกตัวให้อนุมูลอิสระด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ ได้แก่ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเทตระเอทิลีนเพนตามีน (ดูโครงสร้างทางเคมี (b) และ (c) ในรูปที่ 2.4)



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ (a) โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (b) คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และ (c) เทตระเอทิลีนเพนตามีน

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 การหาปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในโครงการวิจัยนี้เป็นน้ำยางเข้มข้นชนิดแอมโมเนียสูง จากบริษัท ไทย สวี จำกัด จังหวัดอุดรธานี ซึ่งมีรายละเอียดทั่วไปมีดังนี้

ตารางที่ 3.1 รายละเอียด (specification) ทั่วไปของน้ำยางเข้มข้นชนิดแอมโมเนียสูง

| สมบัติ | ค่ามาตรฐาน | ค่าของน้ำยางที่ใช้ |
|---------------------------------------|--------------|--------------------|
| ปริมาณเนื้อยางแห้ง (%DRC) | ≥ 60.00 | 60.09 |
| ปริมาณของแข็งที่ไม่ใช่ยาง (%) | ≤ 2.0 | 1.63 |
| ปริมาณแอมโมเนียโดยน้ำหนัก (%) | ≥ 0.60 | 0.69 |
| ปริมาณแอมโมเนียในน้ำ (%) | - | 1.80 |
| ค่า pH ของน้ำยาง | - | 10.66 |
| ค่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH No.) | ≤ 1.0 | 0.48 |
| ปริมาณแมกนีเซียมไอออน (Mg^+ , ppm) | ≤ 80 | 69.15 |

การหาปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติทำโดยชั่งน้ำยางธรรมชาติประมาณ 5 กรัมลงในจานแก้วเพาะเชื้อ จำนวน 5 จาน นำจานที่บรรจุน้ำยางธรรมชาติไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง นำออกมาทำให้เย็นในโถดูดความชื้น (desiccators) แล้วนำมาชั่งน้ำหนักนำไปเข้าตู้อบต่อและชั่งทุก ๆ 2 ชั่วโมง จนกระทั่งน้ำหนักสุดท้ายคงตัว แล้วจึงคำนวณหาปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติ

3.2 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและไกลซีดิลเมทาคริเลต

3.2.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

รายละเอียดและที่มาของวัสดุที่ใช้ในการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ชนิด หน้าที่ และแหล่งที่มาของวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

| วัสดุ | หน้าที่ / แหล่งที่มา |
|---------------------------------------|--|
| น้ำกลั่น | ตัวกลาง / มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี |
| น้ำยาขจัดไขมันเข้มข้นชนิดแอมโมเนียสูง | พอลิเมอร์หลัก / บริษัทไทยสัว จำกัด |
| ไกลซีดีลเมทาคริเลต | มอนอเมอร์ / บริษัท Aldrich |
| เมทิลเมทาคริเลต | มอนอเมอร์ / บริษัท Aldrich |
| โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ | บัฟเฟอร์ / บริษัท Aldrich |
| คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์(CHP) | ตัวริเริ่มปฏิกิริยา / บริษัท Fluka |
| เททระเอทิลีนเพนตามีน (TEPA) | ตัวริเริ่มปฏิกิริยาร่วม / บริษัท Aldrich |
| โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต | ตัวริเริ่มปฏิกิริยา / บริษัท Merk |
| โซเดียม โดเดซิลซัลเฟต | อิมัลซิฟายเออร์ / บริษัท Acros |

เมทิลเมทาคริเลตที่ใช้ผ่านการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในน้ำกลั่นเข้มข้น 2 % โดยน้ำหนัก 2 ครั้งเพื่อกำจัดตัวยับยั้งปฏิกิริยา (inhibitor) โดยใช้กรวยแยกและล้างด้วยน้ำกลั่นอีก 4 ครั้งเพื่อกำจัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่หลงเหลืออยู่ มอนอเมอร์ที่กำจัดด้วยยับยั้งปฏิกิริยาแล้วจะกำจัดน้ำที่หลงเหลืออยู่โดยเติมแอนไฮดริสแคลเซียมคลอไรด์ลงไปและแช่ในตู้เย็น 1 คืนและนำไปกรองก่อนที่จะนำไปใช้

3.2.2 สูตรผสมสารต่างๆ ที่ใช้ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน

กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันสำหรับการกราฟต์แบ่งเป็นสองกรณีตามประเภทของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ คือ 1. กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อน 2. กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ อัตราส่วนของสารต่างๆ ที่ใช้ในแต่ละกรณีแสดงไว้ในตารางที่ 3.3 และ 3.4

ตารางที่ 3.3 สัดส่วนของสารต่าง ๆ ที่ใช้ในการกราฟต์อนุภาคยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอิมัลชัน-พอลิเมอไรเซชัน กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

| สารชนิดต่าง ๆ | ปริมาณกำหนด (กรัม) | ปริมาณที่ปรับเปลี่ยน |
|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| น้ำยางธรรมชาติ | 50 | - |
| น้ำกลั่น | 100 | - |
| โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ | 0.08 | - |
| โซเดียมโคเคซิลซัลเฟต | - | 1, 2, 3 phr ^a |
| โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต | - | 1, 2, 3 phr |
| มอนอเมอร์ผสม (MMA:GMA)* | - | 0.25,0.5,0.75 เท่าของเนื้อยางแห้ง |

^aphr = part per hundred of dried rubber

*ใช้อัตราส่วนผสมระหว่าง MMA:GMA = 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ และปรับเปลี่ยนอัตราส่วนเป็น 80:20 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนผสมของมอนอเมอร์ทั้งสองหลังจากได้สภาวะที่เหมาะสม

ตารางที่ 3.4 สัดส่วนของสารต่าง ๆ ที่ใช้ในการกราฟต์อนุภาคยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอิมัลชัน-พอลิเมอไรเซชัน กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

| สารชนิดต่าง ๆ | ปริมาณกำหนด (กรัม) | ปริมาณที่ปรับเปลี่ยน |
|-----------------------------|--------------------|-------------------------------|
| น้ำยางธรรมชาติ | 30 | - |
| น้ำกลั่น | 160 | - |
| โซเดียมโคเคซิลซัลเฟต | 0.05 | - |
| คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ | - | 1, 2, 3 phr ^a |
| เททระเอทิลีนเพนตามีน (TEPA) | - | 1, 2, 3 phr |
| มอนอเมอร์ผสม (MMA:GMA)* | - | 0.25,0.5,0.75 เท่าของเนื้อยาง |

^aphr = part per hundred of dried rubber

*ใช้อัตราส่วนผสมระหว่าง MMA:GMA = 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ และปรับเปลี่ยนอัตราส่วนเป็น 80:20 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนผสมของมอนอเมอร์ทั้งสองหลังจากได้สภาวะที่เหมาะสม

น้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสมด้วยสภาวะต่าง ๆ กัน นั้นเรียกว่า "ลาเท็กซ์" โดยลาเท็กซ์แต่ละชนิดจะมีชื่อเรียกเป็นระบบตัวอักษรภาษาอังกฤษร่วมกับตัวเลข ดังเช่น "GNR-T(1)-S(1)-0.75(8:2)" โดยความหมายของแต่ละส่วนเป็นดังนี้

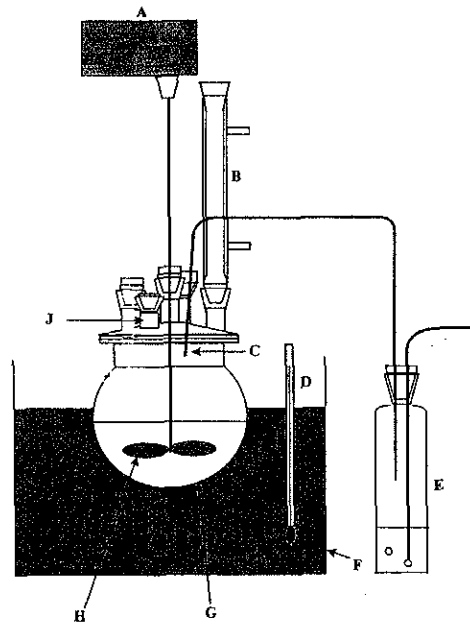
- GNR** แสดงถึงน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปร โดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสม
- T(1)** ตัวอักษร T แสดงประเภทของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้เป็นแบบแตกตัวด้วยความร้อน ถ้าเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์จะใช้อักษร R และ (1) คือ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1 phr
- S(1)** ตัวอักษร S เป็นตัวย่อของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) โดย (1) คือปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ใช้เท่ากับ 1 phr (ถ้าไม่มีพจน์นี้อยู่ในชื่อลาเท็กซ์หมายถึงไม่มีการปรับเปลี่ยนปริมาณสารลดแรงตึงผิว ซึ่งเป็นกรณีที่ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์)
- 0.75(8:2)** หมายถึง ปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้เท่ากับ 0.75 เท่าของเนื้อยางแห้ง ส่วนในวงเล็บหมายถึงอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตและไกลซีดิลเมทาคริเลตเป็น 80:20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถ้าละไว้หมายถึงอัตราส่วนผสมเป็น 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ดังนั้นถ้าเป็นลาเท็กซ์ **GNR-R(2)-0.5** หมายถึง น้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสม โดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันกรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ในปริมาณ 2 phr และปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้เท่ากับ 0.5 เท่าของเนื้อยางแห้งและอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตและไกลซีดิลเมทาคริเลตเป็น 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

3.2.3 กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน

ก. กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน

กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันทำในขวดแก้วทำปฏิกิริยา (reaction flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร โดยเริ่มจากการชั่งสารผสมต่าง ๆ ได้แก่ น้ำยางธรรมชาติ น้ำกลั่น ไอโซโพรพานอล โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์และ โซเดียมโคโคซิลซัลเฟตลงในขวดแก้วทำปฏิกิริยา นำขวดแก้วทำปฏิกิริยาไปจัดตั้งในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (water bath) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์เซชัน: A คือ มอเตอร์ควบคุมการกวน (stirrer motor) B คือ หลอดแก้วควบแน่น (condensor) C คือ สายนำเข้าแก๊สไนโตรเจน D คือ เทอร์โมมิเตอร์ E คือ ขวดตรวจสอบการไหลเข้าของไนโตรเจน F คืออ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ G คือ ขวดแก้วทำปฏิกิริยา H คือ ใบพัดกวนผสมสาร (stirrer) และ J คือ ช่องเก็บตัวอย่างและเติมสารเพิ่มเติม

ปล่อยแก๊สไนโตรเจนไหลเข้าสู่ขวดทำปฏิกิริยาและรอจนกระทั่งอุณหภูมิถึง 60 องศาเซลเซียส หลังจาก 30 นาที เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณของแข็ง 1 ตัวอย่างแล้วจึงป้อนมอนอเมอร์ผสมเติมลงในขวดทำปฏิกิริยาด้วยอัตราการเติมประมาณ 0.5 กรัมต่อนาที หลังการเติมมอนอเมอร์เป็นเวลา 15 นาทีแล้วจึงเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมื่อเติมมอนอเมอร์หมด เก็บตัวอย่างทุก ๆ 1 ชั่วโมง ประมาณ 5 กรัมใส่ลงในขวดเก็บตัวอย่างที่บรรจุสารละลายไฮโดรควิโนนในน้ำกลั่นเข้มข้น 1% โดยน้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันการเกิดพอลิเมอร์เซชันของมอนอเมอร์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างที่เก็บดังกล่าวนี้จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของแข็ง (%) และนำไปคำนวณหาปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (% conversion)

ข. กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทไดออกซ์

ทำกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันในขวดแก้วทำปฏิกิริยา (reaction flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร ซึ่งสารผสมต่าง ๆ ได้แก่ น้ำยางธรรมชาติ น้ำกลั่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมโคโคซิลซัลเฟตลงในขวดแก้วทำปฏิกิริยา นำขวดแก้วทำปฏิกิริยาไปจัดตั้งในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (water bath) ดังรูปที่ 3.1 ปล่อยแก๊สไนโตรเจนไหลเข้าสู่ขวดทำปฏิกิริยาและรอจนกระทั่งอุณหภูมิถึง 40 องศา

เซลเซียส หลังจากนั้น 30 นาที เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ปริมาณของแข็ง 1 ตัวอย่างแล้วจึงเติมมอนอเมอร์ผสมที่เตรียมไว้ลงในขวดทำปฏิกิริยาทันที รอให้อุณหภูมิของบวมตัวด้วยมอนอเมอร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 8 ชั่วโมงภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ เก็บตัวอย่างทุก ๆ 1 ชั่วโมง ประมาณ 5 กรัม ใส่ลงในขวดเก็บตัวอย่างที่บรรจุสารละลายไฮโดรควิโนนในน้ำกลั่นเข้มข้น 1 % โดยน้ำหนักประมาณ 0.5 กรัม ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันการเกิดพอลิเมอร์เชนซ์ของมอนอเมอร์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างที่เก็บดังกล่าวนี้จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของแข็ง (%) และนำไปคำนวณหาปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (% conversion)

3.3 การตรวจสอบน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการทำกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์เชนซ์

3.3.1 การวัดปริมาณของแข็ง (%solid content)

ชั่งลาเท็กซ์ที่เก็บจากการทำปฏิกิริยาทุก ๆ 1 ชั่วโมง ซึ่งมีสารละลายไฮโดรควิโนนอยู่ด้วยลงในจานแก้วเพาะเชื้อประมาณ 4 กรัม จำนวน 2 จาน อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน นำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักคงตัว ค่าปริมาณของแข็งที่นำไปคิดปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์จะเป็นค่าเฉลี่ยของทั้ง 2 จาน

3.3.2 การหาปริมาณการกราฟต์และการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น

นำลาเท็กซ์ที่ได้มาเติมสารละลายไฮโดรควิโนน อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักคงตัว นำโคพอลิเมอร์ที่แห้งแล้วไปสกัดด้วยวิธีซอกเลตแอกแทรกชัน (Soxhlet extraction) โดยใช้แอซีโทนสกัดฟรีโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไกลซิดิลเมทาคริเลตกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต (free copolymer) ออกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นนำไปยืนยันการเกิดกราฟต์โดยตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียสมกนดิกเรโซแนนสเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สกัดแล้วไปทำให้บวมตัวในดิคลอไรด์ทetraคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) และตรวจสอบด้วยเทคนิค Varian NMR spectroscopy (Model Inova 3000)

3.3.3 การวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature, T_g)

นำโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติที่ทราบค่าปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดของกรณีการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแต่ละประเภทและยางธรรมชาติไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและใส่ในตู้สุญญากาศจนกระทั่งน้ำหนักคงตัวและนำตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม ไปใส่จานอะลูมิเนียม ตรวจสอบ T_g ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC, Perkin-Elmer DSC 7) โดยตรวจสอบที่อุณหภูมิตั้งแต่ -100 ถึง 50 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การหาปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นน้ำยางธรรมชาติเข้มข้นชนิดแอม โมเนียสูง ซึ่งปกติองค์ประกอบหลักประกอบด้วยเนื้อยาง น้ำ และสารอื่น ๆ อีกเล็กน้อย ดังนั้นเพื่อทราบถึงปริมาณของแข็งเพื่อช่วยในการเจือจางเพื่อลดปริมาณของแข็งและตรวจสอบการดำเนิน ไปของปฏิกิริยากราฟต์ โคพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน เราจึงต้องทำการประเมินปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติ โดยปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 [27]

$$\text{ปริมาณของแข็ง(\%)} = \frac{\text{น้ำหนักของน้ำยางธรรมชาติหลังอบแห้ง}}{\text{น้ำหนักของน้ำยางธรรมชาติก่อนอบแห้ง}} \times 100 \quad 4.1$$

ปริมาณของแข็งของน้ำยางธรรมชาติที่คำนวณได้จากสมการ 4.1 มีค่าเท่ากับ 62.14% ซึ่งจะเห็นว่าสูงกว่าค่าที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากน้ำยางธรรมชาติที่ใช้มีการเปิดใช้งานบอยจึงทำให้ น้ำบางส่วนระเหยออกไป ส่งผลให้ปริมาณของแข็งมีค่าสูงขึ้น

4.2 การตรวจสอบผลของปริมาณมอนอเมอร์ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา และปริมาณสารลดแรงตึงผิว กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน

4.2.1 การประเมินปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

ตัวอย่างที่เก็บทุก ๆ 1 ชั่วโมง ขณะปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนิน ไปนั้น ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นสารระเหย (มอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และน้ำ) และส่วนที่ไม่ใช่สารระเหย (พอลิเมอร์ อิมัลซิไฟเออร์ และตัวริเริ่มปฏิกิริยา) ดังนั้น การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สามารถประเมินได้จากปริมาณของแข็งของลาเท็กซ์ โดยปริมาณของแข็งของลาเท็กซ์สามารถคำนวณ โดยใช้สมการที่ 4.2 [28]

$$\% \text{ solid content} = \left[\frac{M_d - M_i}{M_a} \right] \cdot 100 \quad 4.2$$

โดย M_a คือ น้ำหนักของตัวอย่างก่อนอบแห้ง M_d คือ น้ำหนักของตัวอย่างหลังอบแห้ง และ M_i คือ น้ำหนักของไฮโดรควิโนนที่เติมลงไป

ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) ของตัวอย่างลาเท็กซ์คำนวณโดยใช้หลักการสมดุลน้ำหนัก (mass balance approach) ซึ่งปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เป็นไปตามสมการ 4.3

$$\% \text{ conversion} = \left[\frac{S_t - S_r - N}{M} \right] \cdot 100 \quad 4.3$$

โดย S_t คือ ปริมาณของแข็งของตัวอย่างลาเท็กซ์ซึ่งเก็บ ณ เวลาต่าง ๆ ขณะปฏิกิริยาดำเนินไป S_r คือ ปริมาณของแข็งของตัวอย่างที่เก็บเมื่อยังไม่ได้เติมมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา N คือ ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยารวมกับอิมัลซิฟายเออร์ (%) ที่อยู่ในตัวอย่างลาเท็กซ์ ณ เวลาใด ๆ และ M คือ ปริมาณของพอลิเมอร์ในกรณีที่เหมาะสมให้มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์สมบูรณ์ (%conversion มีค่าเท่ากับ 100 %) โดยที่

$$N = \left[\frac{M_I}{T} \right] \cdot 100 \quad 4.4$$

M_I คือ น้ำหนักรวมของตัวริเริ่มปฏิกิริยาและอิมัลซิฟายเออร์ที่ใช้ และ T คือ น้ำหนักสารทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน และ

$$M = \left[\frac{M_T}{T} \right] \cdot 100 \quad 4.5$$

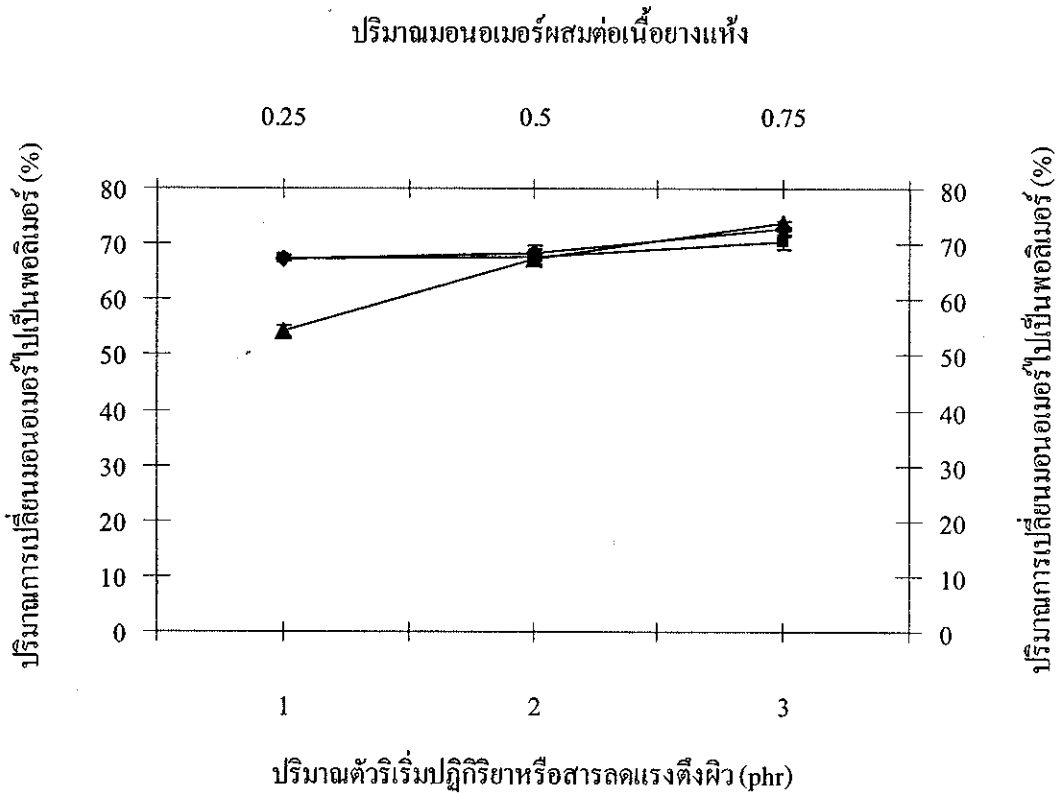
M_T คือ น้ำหนักของมอนอเมอร์ทั้งหมดที่ใช้ในการทดลอง

ปริมาณของแข็ง ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิกิริยาสิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดสรุปไว้ในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณของแข็งและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิริยาสิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิริยา ผลของปริมาณสารลดแรงตึงผิวและผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้)

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณของแข็ง (%) | ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%) |
|--------------------|-------------------|--|
| GNR-T(1)-S(1)-0.50 | 25.38 ± 0.20 | 67.45 ± 0.56 |
| GNR-T(2)-S(1)-0.50 | 25.52 ± 0.16 | 67.59 ± 1.44 |
| GNR-T(3)-S(1)-0.50 | 25.98 ± 0.30 | 70.29 ± 1.16 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.50 | 25.38 ± 0.20 | 67.45 ± 0.56 |
| GNR-T(1)-S(2)-0.50 | 25.70 ± 0.14 | 68.44 ± 1.20 |
| GNR-T(1)-S(3)-0.50 | 26.10 ± 0.23 | 72.89 ± 1.26 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.25 | 22.82 ± 0.10 | 54.29 ± 1.10 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.50 | 25.38 ± 0.20 | 67.45 ± 0.56 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.75 | 27.98 ± 0.10 | 73.72 ± 0.50 |

จากปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ เวลาที่ปฏิริยาการทำพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุด พบว่า ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นทั้งกรณีเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิริยา ปริมาณสารลดแรงตึงผิว และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (ดังเปรียบเทียบไว้ในรูปที่ 4.1) ซึ่งเป็นไปตามคาดเนื่องจาก การเพิ่มขึ้นของตัวริเริ่มปฏิริยามีผลให้จำนวนอนุโมลอิสระมีปริมาณเพิ่มขึ้น สำหรับการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เมื่อเพิ่มสารลดแรงตึงผิวนั้นเป็นไปตามทฤษฎีของกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันที่ว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวมีผลให้จำนวนไมเซลล์มีมากขึ้น และส่งผลให้จำนวนอนุภาคเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้นด้วย ส่วนการเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันสูงขึ้น จึงส่งผลให้ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.1 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (■) ปริมาณสารลดแรงดึงผิว (◆) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (▲) ที่มีต่อปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน)

4.2.2 การหาปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นและการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (% grafting efficiency, %GE) ที่เกิดขึ้นในงานวิจัยนี้หาได้จากสมการ 4.6 [27]

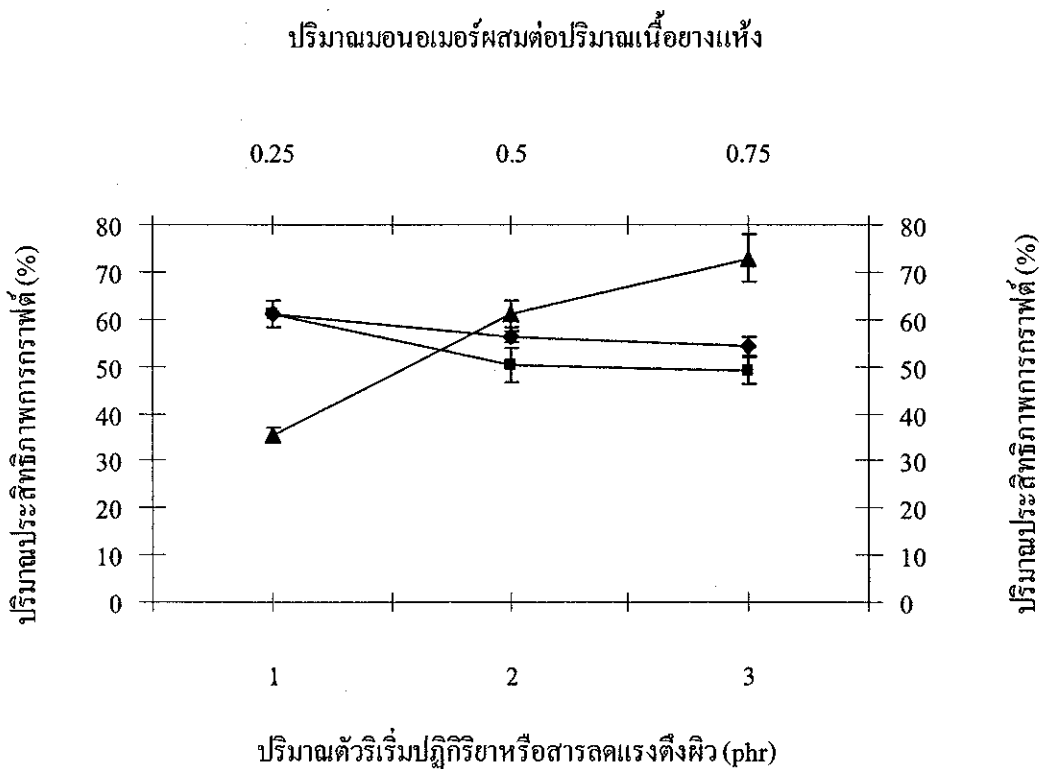
$$\% \text{ grafting efficiency} = \frac{\text{Total weight of monomer grafted}}{\text{Total weight of monomer polymerized}} \times 100 \quad 4.6$$

ผลการกราฟต์ที่ได้จากการคำนวณตามสมการ 4.6 ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดสรุปไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาผลของปริมาณสารลดแรงตึงผิว และผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้)

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (%) |
|--------------------|--------------------------------|
| GNR-T(1)-S(1)-0.50 | 61.06 ± 2.84 |
| GNR-T(2)-S(1)-0.50 | 50.32 ± 3.61 |
| GNR-T(3)-S(1)-0.50 | 49.10 ± 2.88 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.50 | 61.06 ± 2.84 |
| GNR-T(1)-S(2)-0.50 | 56.25 ± 1.26 |
| GNR-T(1)-S(3)-0.50 | 54.22 ± 2.10 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.25 | 35.36 ± 1.78 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.50 | 61.06 ± 2.84 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.75 | 72.96 ± 4.83 |

เพื่อให้การเปรียบเทียบผลของปัจจัยต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ของมอนอเมอร์ลงบนสายโซ่อย่างธรรมชาติชัดเจนขึ้น จึงนำข้อมูลที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.2 มาพลอตกราฟและแสดงไว้ในรูปที่ 4.2

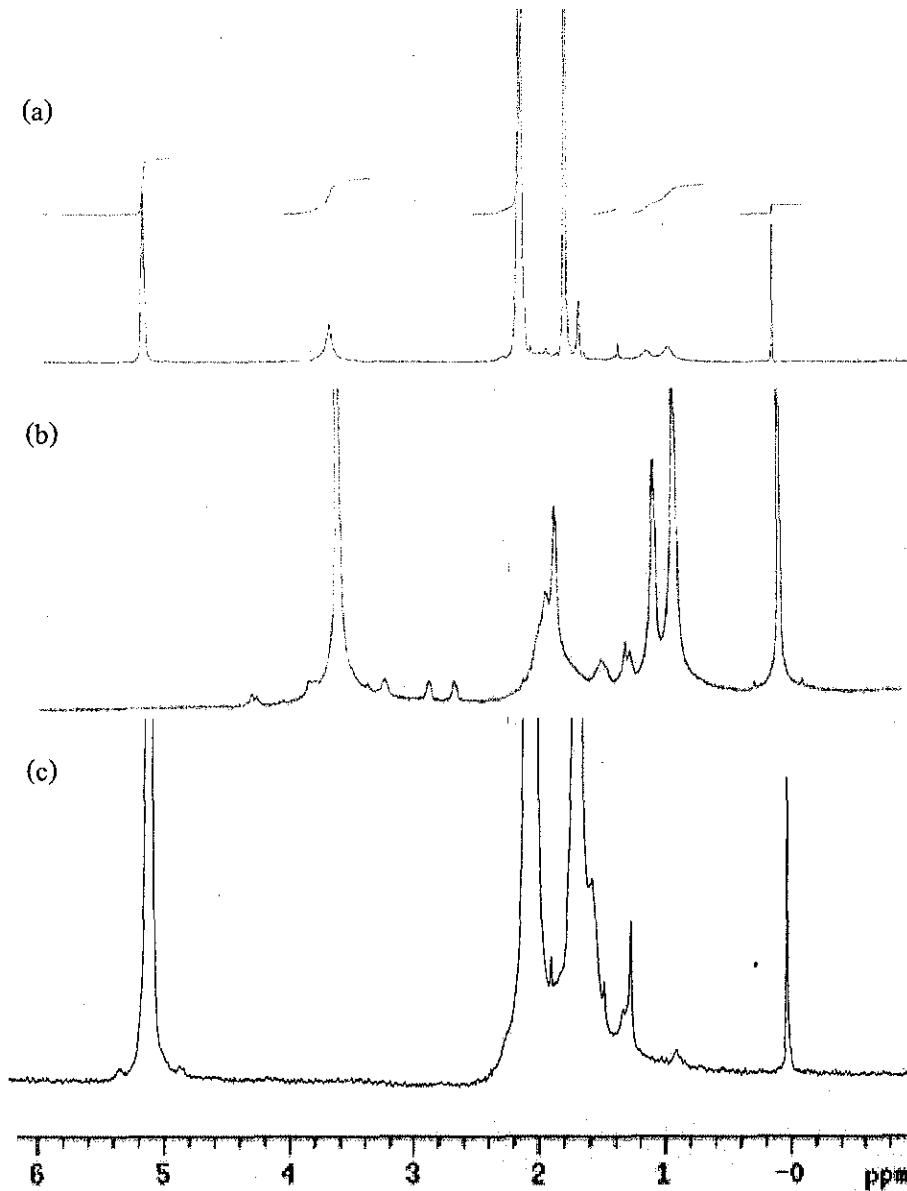


รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (■) ปริมาณสารลดแรงดึงผิว (◆) และปริมาณมोनอเมอร์ผสม (▲) ที่มีต่อปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน)

ผลของประสิทธิภาพการกราฟต์ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า ปริมาณการกราฟต์ของมोनอเมอร์บนสายโซ่พอลิไอโซพรีนมีแนวโน้มลดลงในกรณีที่เพิ่มปริมาณของ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาและเพิ่มสารลดแรงดึงผิว ปริมาณการกราฟต์ที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยานั้น เกิดเนื่องจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้เกิด โท-พอลิเมอร์อิสระมากกว่าเกิดเป็นกราฟต์โทพอลิเมอร์ ส่วนในกรณีการเพิ่มสารลดแรงดึงผิวนั้นส่งผลให้ ปริมาณการกราฟต์ลดลงเป็นเพราะจำนวนอนุภาคที่มากขึ้นทำให้เกิดโทพอลิเมอร์อิสระมากขึ้นนั่นเอง ส่วนการเพิ่มขึ้นของมोनอเมอร์ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงขึ้น ผลที่ได้นี้อาจเนื่องมาจากปริมาณ มोनอเมอร์ที่มากขึ้นมีทำให้มोनอเมอร์มีโอกาสล้อมรอบอนุภาคยางสูงขึ้น ส่งผลให้สามารถ เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ในปริมาณที่มากขึ้น

นอกจากการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการกราฟต์ด้วยวิธีการสกัดแบบซอกเลท (Soxhlet extraction) และคำนวณตามสมการ 4.6 แล้วยังได้ทำการตรวจสอบว่า มีการกราฟต์เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค

นิวเคลียสแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 โดยเปรียบเทียบลักษณะสัญญาณที่ปรากฏของยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ โคพอลิเมอร์ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตและไกลซีดิลเมทาคริเลต และยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดิลเมทาคริเลต ซึ่งพิกที่ปรากฏ ณ ตำแหน่ง 5.13 ppm คือ โอลิฟินิกโปรตอนของยางธรรมชาติ ($=\text{CH}$) ส่วนพิกที่เกิดที่ตำแหน่ง 3.60 ppm คือ พิกแสดงโปรตอนของกลุ่ม OCH_3 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลต ส่วนเมทิลีนโปรตอน ($-\text{CH}_2$) ของหมู่เอพอกซีในไกลซีดิลเมทาคริเลตปรากฏ ณ ตำแหน่ง 2.65 และ 2.85 ppm และพิก ณ ตำแหน่ง 3.12 ppm สอดคล้องกับเมทิลีนโปรตอน ($-\text{CH}$) ของหมู่เอพอกซีในไกลซีดิลเมทาคริเลต ผลการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ ยืนยันได้ว่า ลาเท็กซ์ที่เตรียมขึ้นมีกราฟต์โคพอลิเมอร์เกิดขึ้นจริง แต่อย่างไรก็ตามไม่สามารถมองเห็นสัญญาณที่ชัดเจนของไกลซีดิลเมทาคริเลต ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณไกลซีดิลเมทาคริเลตที่ใช้ในมอนอเมอร์ผสมนั้นน้อยมาก และไกลซีดิลเมทาคริเลตมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีกว่าเมทิลเมทาคริเลต (ปริมาณการละลายน้ำของเมทิลเมทาคริเลตและไกลซีดิลเมทาคริเลต ที่อุณหภูมิ 25°C เท่ากับ 0.15 และ 0.35 โมลต่อลิตร ตามลำดับ) [29] ดังนั้นปริมาณไกลซีดิลเมทาคริเลตที่อยู่ในเฟสน้ำจึงสูง และตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้เป็นประเภทที่ละลายและแตกตัวในน้ำ ดังนั้น จึงทำให้เกิดฟรีโคพอลิเมอร์ของไกลซีดิลเมทาคริเลตในเฟสน้ำสูงตามไปด้วย นอกจากนี้ สัดส่วนความว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactivity ratio) ของ ไกลซีดิลเมทาคริเลต (r_{GMA}) มีค่าสูงกว่าของเมทิลเมทาคริเลต (r_{MMA}) ($r_{\text{GMA}} = 1.05$ และ $r_{\text{MMA}} = 0.80$) [30] ประสิทธิภาพการเข้าทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เรซันของไกลซีดิลเมทาคริเลตจึงต่ำกว่าเมทิลเมทาคริเลต



รูปที่ 4.3 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ: (a) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนซึ่งมีปริมาณการกราฟต์เท่ากับ 72.96 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-T(1)-S(1)-0.75] (b) เมทิลเมทาคริเลต-ไกลซีดิลเมทาคริเลต โคพอลิเมอร์ และ (c) ยางธรรมชาติ

4.3 การตรวจสอบผลของอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดิลเมทาคริเลต (MMA:GMA) กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน

จากผลการทดลองที่ได้นำเสนอและอภิปรายไปในหัวข้อ 4.2 พบว่าเมื่อใช้มอนอเมอร์ผสมที่อัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดิลเมทาคริเลต เท่ากับ 90:10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักนั้นสถานะที่ให้ปริมาณการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปพอลิเมอร์และปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดคือ การใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาและปริมาณสารลดแรงตึงผิวเท่ากับ 1 ส่วนต่อยางธรรมชาติแห้ง

100 ส่วน (1 phr) และปริมาณมอนอเมอร์เท่ากับ 0.75 เท่าของปริมาณเนื้อยางแห้ง แต่จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่า สัญญาณแสดงการกราฟต์ของไกลซิดิลเมทาคริเลตนั้นน้อยมาก ดังนั้นเพื่อศึกษาว่า ถ้าเพิ่มสัดส่วนของไกลซิดิลเมทาคริเลตจะมีผลให้การกราฟต์สูงขึ้นหรือไม่ จึงเพิ่มอัตราส่วนระหว่างระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิดิลเมทาคริเลตเป็น 80:20 และ 70:30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่พบว่า การใช้สภาวะดังกล่าวนี้มีผลให้ลาเท็กซ์ไม่เสถียรเกิดการจับก้อนของยาง จึงไม่สามารถวิเคราะห์ผลได้ ดังนั้นจึงทำการทดลองลำดับถัดไปโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์

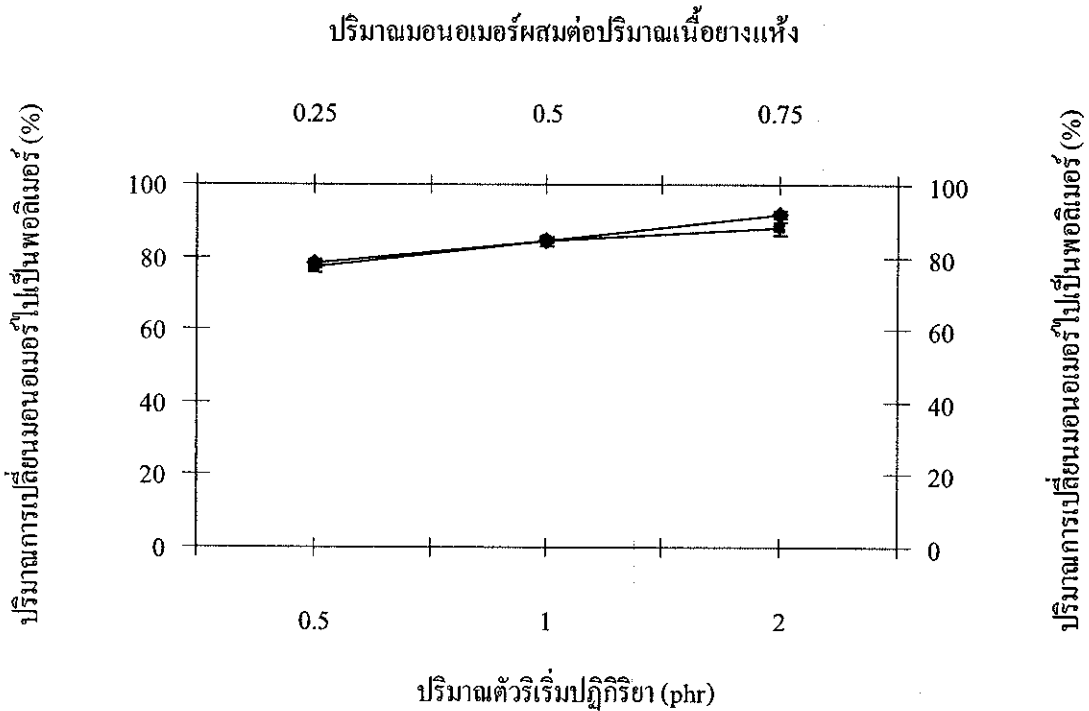
4.4 การตรวจสอบผลของปริมาณมอนอเมอร์และปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์

4.4.1 การประเมินปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สามารถประเมินได้จากปริมาณของแข็งของลาเท็กซ์ ซึ่งแสดงขั้นตอนการคำนวณไว้ในหัวข้อ 4.2.1 ปริมาณของแข็ง ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิกิริยาลิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดสรุปไว้ในตารางที่ 4.3 และเปรียบเทียบในรูปของกราฟของแต่ละตัวแปรที่ศึกษาไว้ในรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ปริมาณของแข็งและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิกิริยาลิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา และผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้)

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณของแข็ง (%) | ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%) |
|-----------------|-------------------|--|
| GNR-R(0.5)-0.50 | 12.61 ± 0.12 | 77.00 ± 1.56 |
| GNR-R(1)-0.50 | 13.18 ± 0.15 | 84.26 ± 0.50 |
| GNR-R(2)-0.50 | 13.47 ± 0.10 | 88.05 ± 1.80 |
| GNR-R(1)-0.25 | 11.14 ± 0.05 | 77.99 ± 1.13 |
| GNR-R(1)-0.50 | 13.18 ± 0.15 | 84.26 ± 1.23 |
| GNR-R(1)-0.75 | 15.13 ± 0.20 | 91.61 ± 1.10 |



รูปที่ 4.4 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (■) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (◆) ที่มีต่อปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์)

จากปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ เวลาที่ปฏิกิริยาการทำพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุด (ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และ เปรียบเทียบในรูปที่ 4.4) พบว่า ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาและเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกับกรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ซึ่งเป็นไปตามคาด เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยามีผลให้จำนวนอนุมูลอิสระมีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่วนการเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันสูงขึ้นจึงส่งผลให้ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น และจากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากัน ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ (คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์กับเทตระเอทิลินเพนตามีน) ให้ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูงกว่าตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อน ซึ่งในการทดลองนี้คือ โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต

4.4.2 การหาปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นและการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

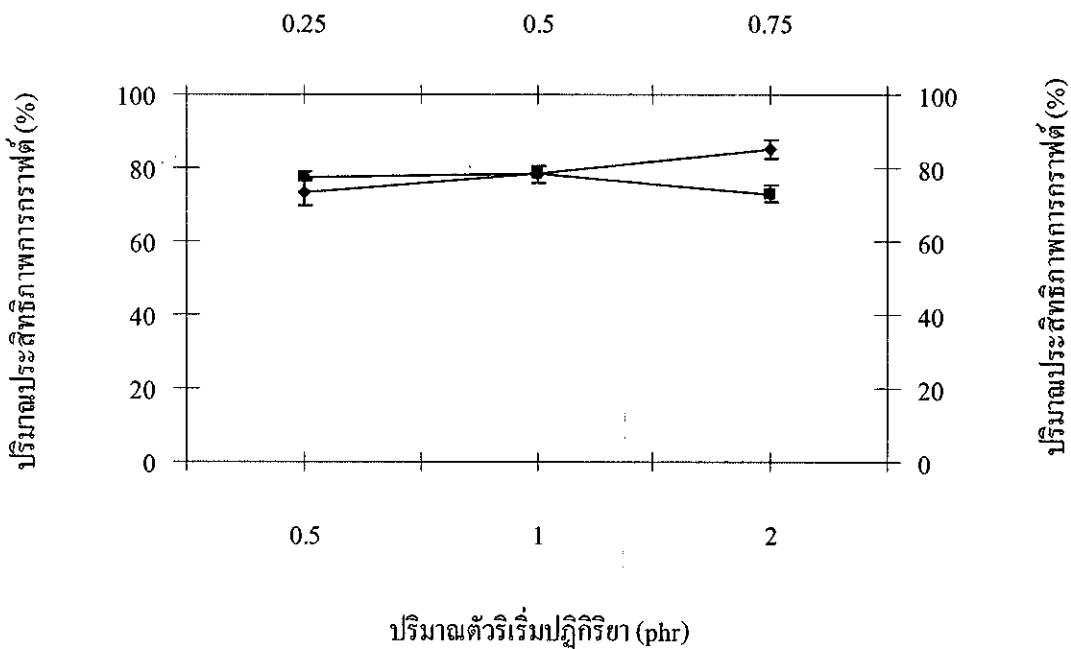
ปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นหาได้จากการคำนวณตามสมการที่ 4.6 เช่นเดียวกับที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.2.2 ผลการกราฟต์ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่เตรียมขึ้นสรุปไว้ในตารางที่ 4.4 และเปรียบเทียบให้เห็นผลของแต่ละปัจจัยที่ศึกษาดารูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.4 ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดซึ่งสังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา และผลของปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้)

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (%) |
|-----------------|--------------------------------|
| GNR-R(0.5)-0.50 | 77.52 \pm 1.23 |
| GNR-R(1)-0.50 | 78.37 \pm 2.35 |
| GNR-R(2)-0.50 | 73.05 \pm 2.11 |
| GNR-R(1)-0.25 | 73.24 \pm 3.45 |
| GNR-R(1)-0.50 | 78.37 \pm 2.35 |
| GNR-R(1)-0.75 | 85.11 \pm 2.56 |

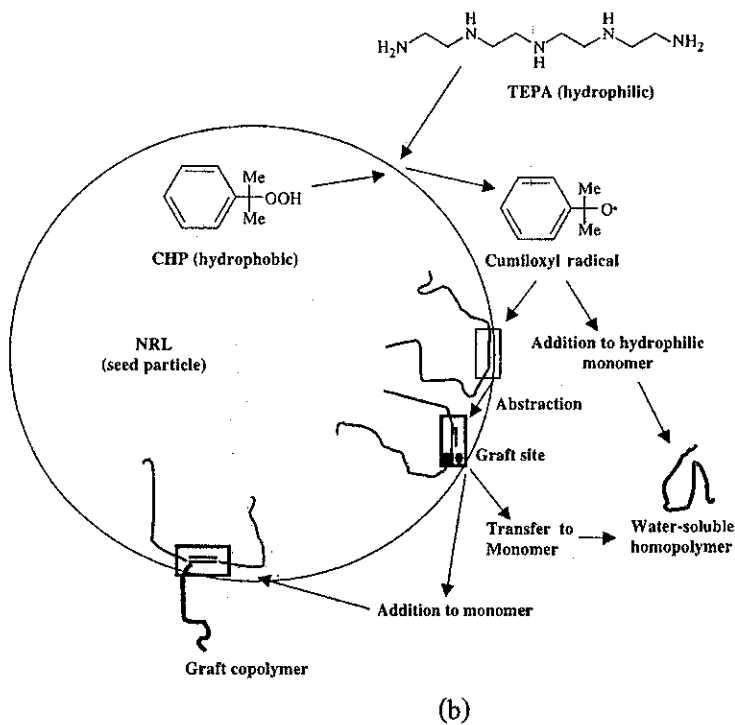
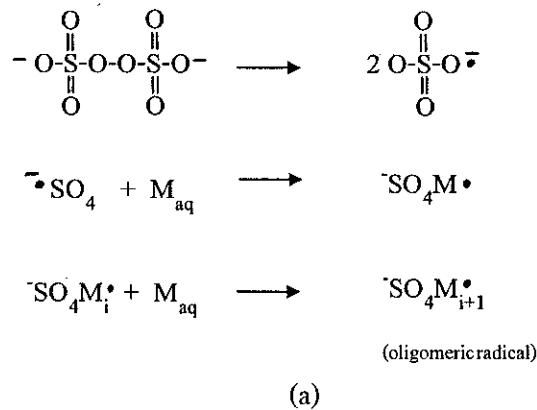
ผลของประสิทธิภาพการกราฟต์ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 4.4 และเปรียบเทียบในรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่า ปริมาณการกราฟต์ของมอนอเมอร์บนสายโซ่พอลิไอโซพรีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาจาก 0.5 phr ไปเป็น 1 phr อาจเป็นผลมาจากปริมาณอนุมูลอิสระที่มากขึ้นส่งผลให้เกิดบริเวณการกราฟต์ได้เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาขึ้นเป็น 2 phr ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากปริมาณอนุมูลอิสระที่สูงมีโอกาสที่จะรวมตัวกันหรือเกิดฟรีโคพอลิเมอร์ในปริมาณสูง สำหรับการเพิ่มขึ้นของปริมาณมอนอเมอร์ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณมอนอเมอร์ส่งผลให้มีมอนอเมอร์ล้อมรอบอนุภาคมากขึ้น จึงมีบริเวณการกราฟต์ที่มากขึ้น

ปริมาณมอนอเมอร์ผสมต่อปริมาณเนื้อยางแห้ง



รูปที่ 4.5 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา (■) และปริมาณมอนอเมอร์ผสม (◆) ที่มีต่อปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์)

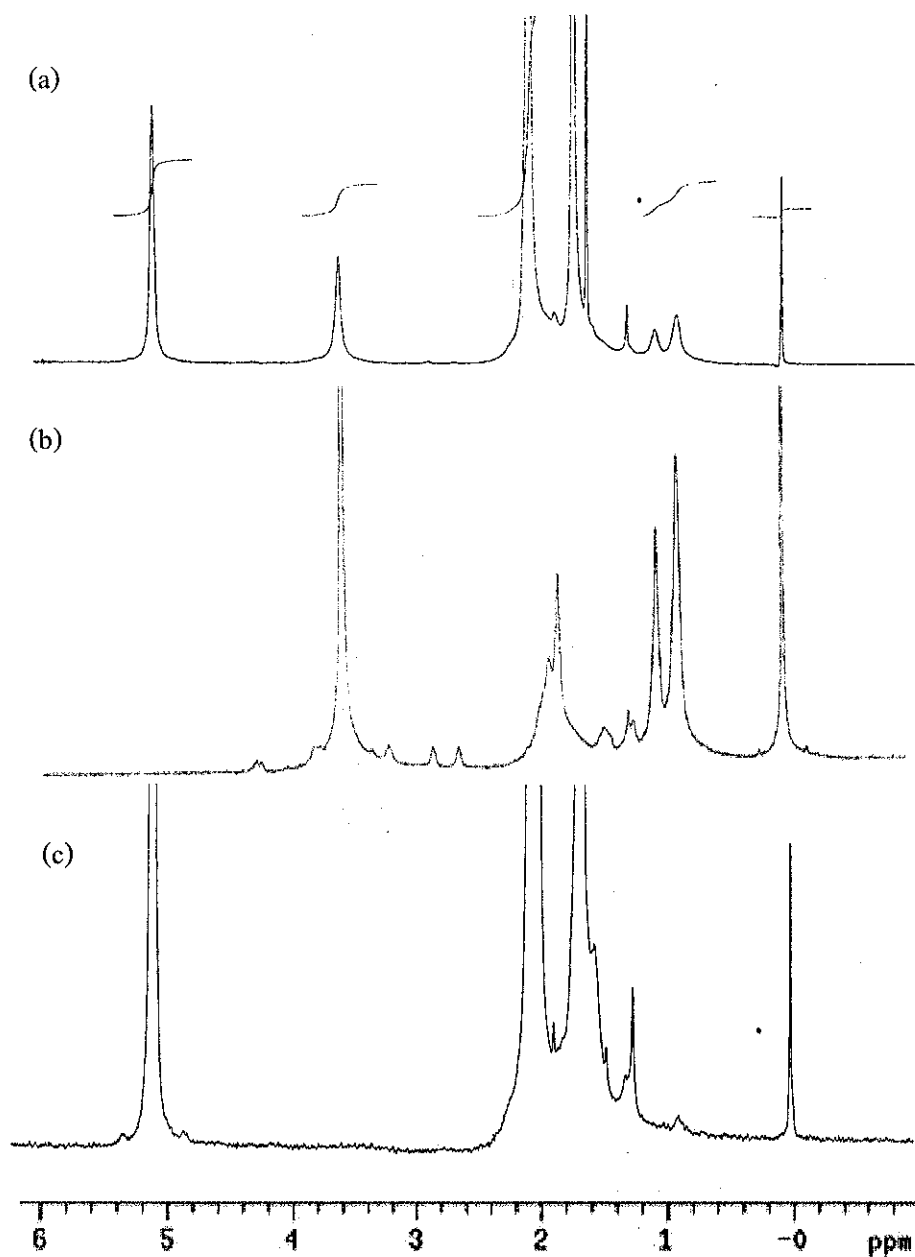
และจากผลการทดลองจะเห็นว่า ที่ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาและมอนอเมอร์ผสมเท่ากัน ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ให้ปริมาณการกราฟต์ที่สูงกว่ากรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ผลดังกล่าวอาจเนื่องมาจากกลไกการริเริ่มปฏิกิริยาของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตนั้น เริ่มจากการแตกตัวของเปอร์ซัลเฟต ไอออนในเฟสน้ำ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำ ได้สายโซ่อนุมูลอิสระขนาดเล็ก ๆ (oligomeric radical) [ดูรูปที่ 4.6(a)] สายโซ่อนุมูลอิสระนี้อาจจะแพร่เข้าไปในอนุภาคยาง หรืออาจจะรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคพอลิเมอร์อิสระ ทำให้โอกาสในการกราฟต์ต่ำกว่าการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHP) ที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทละลายได้ในอนุภาคยาง คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถูกออกซิไดซ์ด้วยเททระเอทิลีนเพนตามีน (TEPA) ได้อนุมูลอิสระอยู่บริเวณใกล้ ๆ กับอนุภาคยาง [ดูรูปที่ 4.6(b)] ทำให้มีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลยางมากกว่ากรณีใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต



รูปที่ 4.6 กลไกการริเริ่มปฏิกิริยา (a) กรณีใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และ (b) กรณีใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เทระเอทิลีนเพนตามีนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา [31]

นอกจากวิเคราะห์ปริมาณการกราฟต์ด้วยวิธีการสกัดแล้วยังทำการวิเคราะห์ทางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยเครื่องนิวเคลียแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) ผลการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 จากการอภิปรายไปในหัวข้อ 4.2.2 สัญญาณที่แสดงถึงการกราฟต์ของมอนอเมอร์ควรรประกอบด้วย พีคของโปรตอนของกลุ่ม OCH_3 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลต ณ ตำแหน่ง 3.60 ppm ซึ่งจะแสดงถึงการกราฟต์ของเมทิลเมทาคริเลต และเมทิลีนโปรตอน ($-\text{CH}_2-$) ของหมู่ฮิวพอกซีในไกลซิดิลเมทาคริเลตปรากฏ ณ ตำแหน่ง 2.65 และ 2.85 ppm กับพีค ณ ตำแหน่ง 3.12 ppm สอดคล้อง

กับเมโทน์โปรตอน (-CH) ของหมู่ฟอกซีในไกลซิดิลเมทาคริเลต จากการพิจารณารูปกราฟต์แสดงให้เห็นว่ามีการกราฟต์ของเมทิลเมทาคริเลตลงบนสายโซ่อย่างธรรมชาติและมีแนวโน้มการปรากฏของไกลซิดิลเมทาคริเลตที่ชัดเจนกว่ากรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนอยู่เล็กน้อย



รูปที่ 4.7 ¹H-NMR สเปกตรัมของ: (a) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ซึ่งมีปริมาณการกราฟต์เท่ากับ 85.11 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-0.75] (b) เมทิลเมทาคริเลต-ไกลซิดิลเมทาคริเลต โคพอลิเมอร์ และ (c) ยางธรรมชาติ

4.5 การตรวจสอบผลของอัตราส่วนผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิดิลเมทาคริเลต (MMA:GMA) กรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์

4.5.1 การประเมินปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

การเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สามารถประเมินได้จากปริมาณของแข็งของลาเท็กซ์ ซึ่งแสดงขั้นตอนการคำนวณไว้ในหัวข้อ 4.2.1 ปริมาณของแข็ง ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิริยาสิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดสรุปไว้ในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ปริมาณของแข็งและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ ณ ปฏิริยาสิ้นสุดของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่สังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิดิลเมทาคริเลต)

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณของแข็ง (%) | ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (%) |
|--------------------|-------------------|--|
| GNR-R(1)-0.75 | 15.13 ± 0.12 | 91.61 ± 1.16 |
| GNR-R(1)-0.75(8:2) | 15.32 ± 0.15 | 91.41 ± 1.34 |
| GNR-R(1)-0.75(7:3) | 15.33 ± 0.20 | 92.28 ± 1.92 |

จากผลที่ได้ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 จะเห็นว่า ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ไม่ได้แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากมีการใช้ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาและปริมาณมอนอเมอร์ผสมเท่ากัน

4.5.2 การหาปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นและการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย $^1\text{H-NMR}$

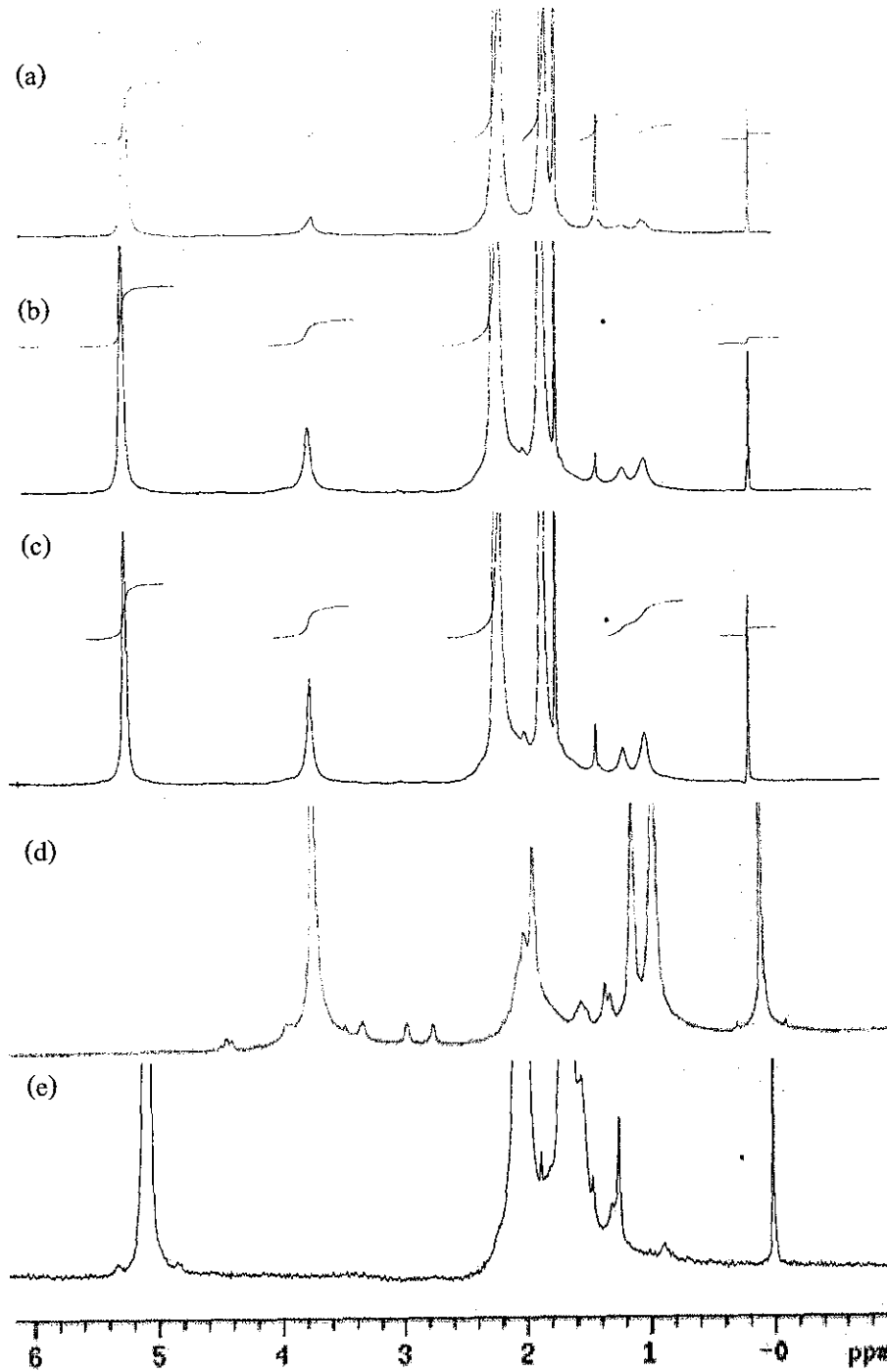
ปริมาณการกราฟต์ที่เกิดขึ้นหาได้จากการคำนวณตามสมการที่ 4.6 เช่นเดียวกับที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.2.2 ผลการกราฟต์ของลาเท็กซ์แต่ละชนิดที่เตรียมขึ้นแสดงไว้ในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ของลาเท็กซ์ซึ่งสังเคราะห์ขึ้น โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (กรณีศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดิลเมทาคริเลต)

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ (%) |
|-------------------------|--------------------------------|
| GNR-R(1)-S(1)-0.75 | 85.11 ± 2.11 |
| GNR-R(1)-S(1)-0.75(8:2) | 82.02 ± 2.58 |
| GNR-R(1)-S(1)-0.75(7:3) | 75.09 ± 3.56 |

ผลของอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดิลเมทาคริเลตที่มีต่อปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณของไกลซีดิลเมทาคริเลตและลดปริมาณเมทิลเมทาคริเลต สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะประสิทธิภาพการกราฟต์ของไกลซีดิลเมทาคริเลตต่ำกว่าเมทิลเมทาคริเลตตามที่อธิบายไปในเรื่อง สัดส่วนความว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactivity ratio) ของ ไกลซีดิลเมทาคริเลต (r_{GMA}) ซึ่ง มีค่าสูงกว่าของเมทิลเมทาคริเลต (r_{MMA}) ($r_{GMA} = 1.05$ และ $r_{MMA} = 0.80$) [30] และการละลายน้ำของไกลซีดิลเมทาคริเลตสูงกว่าเมทิลเมทาคริเลต

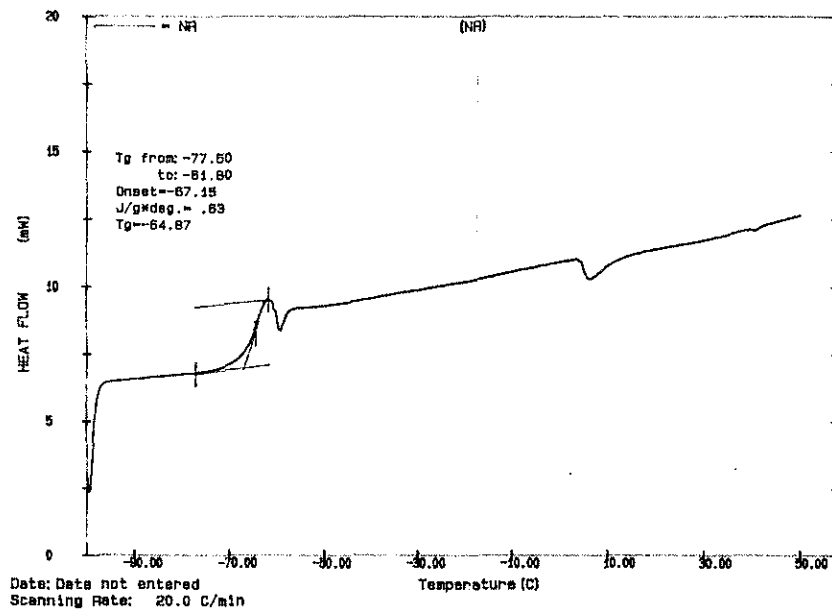
นอกจากการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการกราฟต์ด้วยวิธีการสกัดแบบซอกเลท (Soxhlet extraction) และคำนวณตามสมการ 4.6 แล้วยังได้ทำการตรวจสอบว่า มีการกราฟต์เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค นิวเคลียสแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^1H-NMR) ซึ่งผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 โดยเปรียบเทียบลักษณะที่ปรากฏสัญญาณภายใต้เทคนิค ^1H-NMR ของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซีดิลเมทาคริเลตที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน ซึ่งพิกที่ปรากฏ (ตามทอิกิปรายไปในหัวข้อ 4.2.2) ควรประกอบด้วย พิก ณ ตำแหน่ง 5.13 ppm คือ โอลิฟินิคโปรตอนของยางธรรมชาติ (=CH) พิกที่เกิดที่ตำแหน่ง 3.60 ppm คือ พิกแสดงโปรตอนของกลุ่ม OCH_3 ในพอลิเมทิลเมทาคริเลต ส่วนเมทิลีนโปรตอน ($-CH_2-$) ของหมู่เอพอกซีในไกลซีดิลเมทาคริเลตปรากฏ ณ ตำแหน่ง 2.65 และ 2.85 ppm และพิก ณ ตำแหน่ง 3.12 ppm สอดคล้องกับเมทิลโปรตอน ($-CH$) ของหมู่เอพอกซีในไกลซีดิลเมทาคริเลต แต่จากผลที่ได้จาก ^1H-NMR จะเห็นว่า สัญญาณที่แสดงถึงการกราฟต์ของไกลซีดิลเมทาคริเลตไม่ได้เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนของไกลซีดิลเมทาคริเลต และการเพิ่มปริมาณไกลซีดิลเมทาคริเลตแต่ลดปริมาณของเมทิลเมทาคริเลตมีส่งผลให้การกราฟต์มีแนวโน้มลดลง



รูปที่ 4.8 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ: (a) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมระหว่าง MMA/GMA = 70:30 [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75(7:3)] (b) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมระหว่าง MMA/GMA = 80:20 [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75(8:2)] (c) กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมระหว่าง MMA/GMA = 90:10 [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75] (d) เมทิลเมทาคริเลต-ไกลซิดิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ และ (e) พอลิเอทิลีนไกลคอล

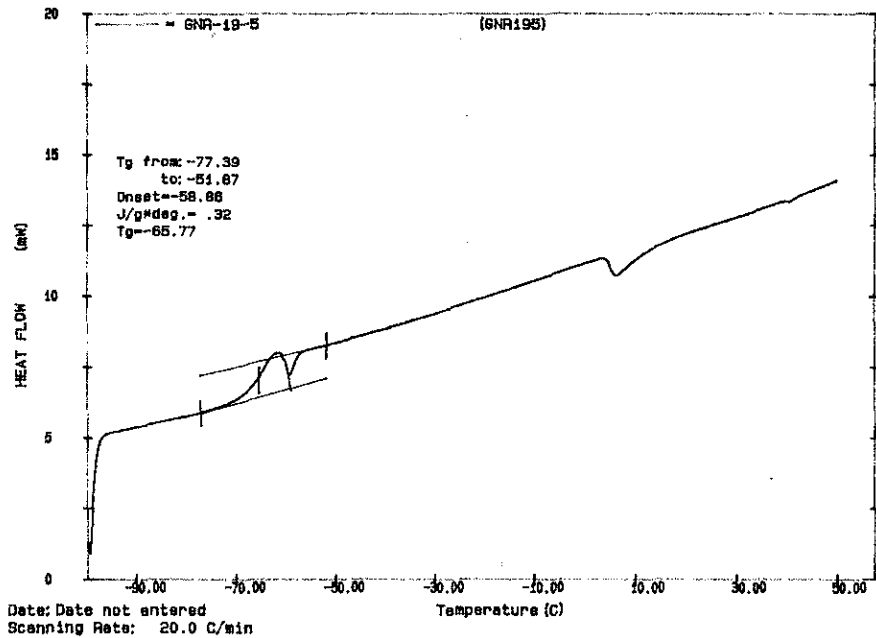
4.6 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass Transition Temperature, T_g)

เพื่อตรวจสอบว่า เมื่อยางธรรมชาติผ่านการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ที่ให้พอลิเมอร์ซึ่งมีลักษณะแข็ง เพราะฉะนั้น จะมีผลกระทบต่อความอ่อนตัว (flexibility) ของยางธรรมชาติหรือไม่ ในงานวิจัยนี้จึงนำ กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แสดงปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดของแต่ละชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยาไปตรวจสอบ อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน หรือ T_g โดยใช้เครื่อง DSC ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 และ ตารางที่ 4.7

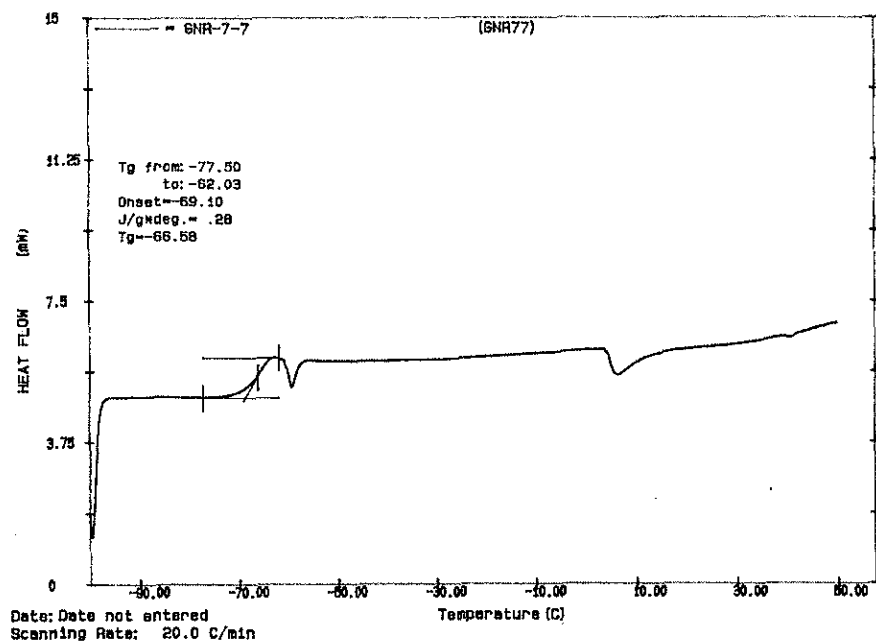


(a)

รูปที่ 4.9 (a) ลักษณะกราฟ DSC ของยางธรรมชาติ



(b)



(c)

รูปที่ 4.9 (b-c) ลักษณะกราฟ DSC ของโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ: (b) โคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนซึ่งให้ปริมาณการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 72.96 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-T(1)-S(1)-0.75] และ (c) โคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ซึ่งให้ปริมาณการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 85.11 เปอร์เซ็นต์ [ลาเท็กซ์ GNR-R(1)-S(1)-0.75]

ตารางที่ 4.7 ค่าความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์และ T_g ของลาเท็กซ์ที่แสดง ปริมาณการกราฟต์สูงสุดของแต่ละชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

| ชนิดของลาเท็กซ์ | ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|
| NR | - | -64.87 |
| GNR-T(1)-S(1)-0.75 | 72.96 | -65.77 |
| GNR-R(1)-S(1)-0.75 | 85.11 | -66.58 |

จากผลการทดลองจะเห็นว่า T_g ของกราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าต่ำกว่า T_g ของยางธรรมชาติอยู่เล็กน้อย และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นทั้ง ๆ ที่ตามธรรมชาติ สายโซ่โคพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมอร์แข็งเปราะ ผลที่ได้อาจเนื่องมาจากสายโซ่โคพอลิเมอร์ที่มีกราฟต์อยู่บนสายโซ่ยางธรรมชาติส่งผลให้ปริมาตรอิสระ (free volume) ของระบบเพิ่มขึ้น

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการวิจัย

จุดประสงค์ของการวิจัยครั้งนี้มุ่งเน้นศึกษาถึงการดัดแปรน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและไกลซิซิลเมทาคริเลต เพื่อขยายศักยภาพการใช้งานของยางธรรมชาติ การเลือกใช้เมทิลเมทาคริเลตเนื่องจากเป็นมอนอเมอร์ที่มีการศึกษาพบว่า ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ดี ส่วนไกลซิซิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอีนอกซีซึ่งเป็นหมู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้หลากหลาย เช่น ปฏิกิริยากับหมู่เอมีนและปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิล ข้างที่ผ่านการกราฟต์แล้วจะมีขั้วสูงชันจึงน่าจะมีความทนทานต่อพวคน้ำมันเพิ่มขึ้น และสามารถนำไปใช้เป็นสารเสริมความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ที่เปราะ เช่น พอลิเอสเตอร์หรืออีนอกซีเรซิน ได้ต่อไป

ปฏิกิริยาการกราฟต์น้ำยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ผสมระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลตทำโดยใช้กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ศึกษามี 2 ชนิด คือ ประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ได้แก่ โปแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตและประเภทรีดอกซ์ ได้แก่ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเทตระเอทิลีนเพนตามีน กรณีที่ใช้โปแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต มีการศึกษาถึงผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณสารลดแรงตึงผิว ปริมาณมอนอเมอร์ผสมที่ใช้ และผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลตต่อประสิทธิภาพการกราฟต์มอนอเมอร์บนสายโซ่ยางธรรมชาติและปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ สำหรับกรณีที่ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทรีดอกซ์ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณมอนอเมอร์ผสม รวมทั้งผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิซิลเมทาคริเลต ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ เช่นเดียวกัน

จากผลการทดลองพบว่า กรณีที่ใช้โปแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยานั้น พบว่าปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และปริมาณมอนอเมอร์ผสม ส่วนปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิว ส่วนการเพิ่มขึ้นของมอนอเมอร์มีผลให้ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น สภาวะที่ให้ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์ดีที่สุดที่ 72.96 % และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 73.72 % คือ ที่ปริมาณมอนอเมอร์เท่ากับ 0.75 เท่าของยางธรรมชาติ ปริมาณสารลดแรงตึงผิวและปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ (1 phr) จากการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วยเครื่องนิวเคลียสมกเนติกเรโซแนนสเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$) พบว่า

มอนอเมอร์ที่กราฟต์ลงบนสายโซ่อย่างธรรมชาติโดยส่วนใหญ่ คือ เมทิลเมทาคริเลต แต่ไม่สามารถสังเกตเห็นสัญญาณที่ชัดเจนของไกลซิديلเมทาคริเลต ส่วนผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของมอนอเมอร์ผสมนั้นไม่สามารถศึกษาได้เนื่องจากลาเท็กซ์สูญเสียความเสถียรเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิديلเมทาคริเลตจาก 90:10 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็น 80:20 และ 70:30 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ส่วนกรณีที่ใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเททระเอทิลีนเพนตามีนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาพบว่า ปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาและปริมาณมอนอเมอร์ผสม สภาวะที่ทำให้ปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุดที่ 85.11% และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 91.61% คือ ที่ปริมาณมอนอเมอร์เท่ากับ 0.75 เท่าของยางธรรมชาติ และปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ (1 phr) ผลจาก $^1\text{H-NMR}$ แสดงให้เห็นว่า มอนอเมอร์ที่กราฟต์บนสายโซ่อย่างธรรมชาติโดยส่วนใหญ่คือ เมทิลเมทาคริเลต แต่การใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทไดออกซ์แสดงสัญญาณของการกราฟต์ของไกลซิديلเมทาคริเลตชัดเจนกว่าการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อนเล็กน้อย ส่วนผลของการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับไกลซิديلเมทาคริเลตต่อประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ พบว่าปริมาณประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มลดลงเมื่อลดสัดส่วนของเมทิลเมทาคริเลต แต่ไม่มีผลกระทบต่อปริมาณการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ และจากการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ พบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณไกลซิديلเมทาคริเลตในมอนอเมอร์ผสม ไม่แสดงสัญญาณการเพิ่มขึ้นของการกราฟต์สายโซ่อย่างธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ชนิดนี้

จากการวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์เทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ พบว่า T_g ของยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์มีค่าต่ำกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์เล็กน้อยและมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการกราฟต์ที่เพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการศึกษาบ่งชี้ว่าการใช้เมทิลเมทาคริเลตร่วมกับไกลซิديلเมทาคริเลตในการกราฟต์สายโซ่อย่างธรรมชาตินั้นมีเพียงเมทิลเมทาคริเลตที่มีแนวโน้มของการกราฟต์บนสายโซ่อย่างธรรมชาติอย่างเด่นชัด เพื่อเพิ่มการกราฟต์ของไกลซิديلเมทาคริเลตอาจทำการทดลองกราฟต์โดยใช้ไกลซิديلเมทาคริเลตเพียงอย่างเดียวไม่ต้องใช้ร่วมกับเมทิลเมทาคริเลต

นอกจากนี้อาจสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ให้ได้ปริมาณมากพอที่จะนำไปทดลองใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ที่มีข้อด้อยในเรื่องความเหนียว

บรรณานุกรม

1. A.F.S. Budiman (2002) *Natuur rubber newsletter*, **28**, 4th quarter.
2. S.N. Gan, N. Subramanian and R. Yahya (1996) *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 63-70.
3. N.K. Singha, P.P. De and S.J. Sivaram (1997) *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1647-1652.
4. K. Udipi (1979) *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 3301-3309.
5. M.E. Enyiegbulam and I.U. Aloka (1992) *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1841-1845.
6. M.C.S. Perera and C.C. Rowen (2000) *Polymer*, **41**, 323-334.
7. M. Schneider, T. Pith and M. Lambla (1995) *Polym. Adv. Technol.* **6**, 326-334.
8. R. Tangthongkul, P. Prasassarakich and G.L. Rempel (2005) *J. Appl. Polym. Sci.* **97**, 2399-2406.
9. J. Samran, P. Phinyocheep, P. Daniel and S. Kittipoom (2005) *J. Appl. Polym. Sci.* **95**, 16-27.
10. V. Tanrattanakul, B. Wattanathai, A. Tiangjunya and P. Muhamud (2003) *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 261-269.
11. D.R. Burfield, K-L. Lim and K-S. Law (1984) *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1661-1673.
12. L. Thiraphattaraphun, S. Kiatkamjornwong and P. Prasassanakich (2001) *J. Appl. Poly. Sci.*, **81**, 428-439
13. G. Lu, Z-F. Li, S-D. Li, and J. Xie (2002) *J. Appl. Poly. Sci.*, **85**, 1736-1741.
14. Z. Oommen and S. Thomas (1997) *J. Appl. Poly. Sci.*, **65**, 1245-1255.
15. M.T. Razzak, F. Yoshii, K. Makuuchi and I. Ishigaki (1991) *J. Appl. Poly. Sci.*, **43**, 883-890.
16. สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร (2548) ราคายาง (online). Available
URL:<http://www.rubberthai.com/>
17. พงษ์ธร แซ่ฮุย (2547). ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
18. A. Mahittikul; P. Prasassarakich and G.L. Rempel (2008) *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **297**, 135-141.
19. R.L. Augustine and R.W. Warner (1981) *J. Org. Chem.*, **46**, 2614-2622.
20. Y.A. Shabab and R.A. Basheer (1979) *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 919-921.
21. A. Mahittikul; P. Prasassarakich and G.L. Rempel (2007) *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 2885-2895.

22. Natuurrubber natural rubber, Newsletter of the rubber foundation information center for natural rubber 28, 4th quarter 2002
23. C. Nakason, A. Kaesaman and P. Supasanthitikul (2004) *Polym. Test.* **23**, 35-41.
24. P.C. Oliveira, A. Guimaraes, J-Y. Cavaille, L. Chazeau, R.G. Gilbert and A.M. Santos (2005). *Polymer* **46**, 1105-1111.
25. D-Y. Lee, N. Subramaniam, C.M. Fellows and R.G. Gilbert (2002) *J. Polym. Sci Part A:Polym Chem* **40**, 809-822.
26. W. Arayaprane, P. Prasassanakich and G.L. Rampel (2002) *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 2993-3001.
27. ISO 124:1997(E), International Standard, Latex, rubber – Determination of total solids content, 1997.
28. P. Thongnoi (1997) "M.Sc. Dissertation" University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester, UK.
29. R. G. Gilbert (1995) "*Emulsion polymerization: A Mechanic Approach*" Academic Press, New York.
30. S. Beuermann, M. Buback and M. Jurgens (2003) *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6338-6342.
31. P. C. de Oliveira, A. M. de Oliveira, A. Garcia, J. C. de Souza Barboza, C. A. de Carvalho Zavaglia and A. M. dos Santos (2005) *Eur. Polym. J.* **41**, 1883-1892.

ประวัติผู้วิจัย

1. หัวหน้าโครงการ

ชื่อ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณี ชุมสำโรง
ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ประวัติการศึกษา

| ปีที่จบการศึกษา | ระดับปริญญา | อักษรย่อปริญญา | สาขาวิชา | ชื่อสถาบันศึกษา | ประเทศ |
|-----------------|-------------|----------------|--------------------------------------|----------------------------|--------|
| 2544 | เอก | Ph.D. | Polymer Science and Technology | UMIST | UK |
| 2540 | โท | M.Sc. | Polymer Science and Technology | UMIST | UK |
| 2538 | ตรี | วท.บ. | เคมี | มหาวิทยาลัย เกษตรศาสตร์ | ไทย |

ผลงานทางวิชาการ

1. P. Thongnoi and P.A. Lovell (1999) **Studies of rubber-toughened acrylic materials.** *Polymer Colloid Group Meeting*, Loughborough, UK.
2. P. Thongnoi and P.A. Lovell (2000) **Studies of rubber-toughened acrylic materials.** *RSC Annual Meeting*, Manchester, UK.
3. P. Chumsamrong and J. Kluengsamrong (2004) **Banana fibres: Extraction and Potential Use as Reinforcement for Polypropylene.** *The Third Thailand Materials Science and Technology Conference*, Bangkok, Thailand, 391.
4. P. Chumsamrong (2004). **Polymeric Materials by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP).** *Suranaree J. Sci. Technol.* 11(3):166-178.
5. ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์, กษมา จารุกัจจร, จันทิมา ดีประเสริฐกุล, นิธินาด ศุภกาญจน์, ปราณี ชุมสำโรง, วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ (2547) เส้นใยธรรมชาติ...ทางเลือกใหม่สำหรับโพลิเมอร์เชิงประกอบ, *วิศวกรรมสาร*, 57 (683), 44.
6. W. Sutapan, J. Kluengsamrong, Y. Ruksakulpiwat, K. Jarukamjorn, N. Supakarn and P. Chumsamrong (2004). **Studies of Thermal Properties and Surface Characteristic of Pretreated Jute Fibers by Boiling and Soxhlet Extraction.** *30th Congress on Science and Technology of Thailand*, Bangkok, Thailand, 175.

7. P. Chumsamrong, S. Wongkrazo and O. Monprasith (2005). **Poly(butyl acrylate) Grafted Natural Rubber Latex: Preparation and Film Formation**, 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakorn Ratchasima, Thailand, 242.
8. P. Chumsamrong, W. Sutapan, S. Kiaw-on and W. Tonukoon (2005). **Influence of Alkali Treated Rosells Fibers on The Tensile Properties of Unsaturated Polyester Resin**. 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakorn Ratchasima, Thailand, 234.
9. P. Chumsamrong and O. Monprasith (2007). **Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA)**. *Suranaree J. Sci. Technol.* **14(3)**:269-276.
10. P. Chumsamrong and J. Mondobyai (2008). **Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA)**. *Adv. Mater. Res.* **47-50**:1149-1152.
11. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2009). **Studies of Natural Rubber-Modified Epoxy Resin**. Pure and Applied Chemistry International Conference, Phitsanulok, Thailand, 254.
12. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2009). **Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber**. International Conference on Advance in Materials and Processing Technologies (AMPT 2009), Kuala Lumpur, Malaysia, 70.
13. N. Prasoetsopha, P. Chumsamrong and N. Suppakarn (2009). **Physical Properties of Modified Natural Rubber/Epoxy Resin Blends**. 11th Pacific Polymer Conference 2009 (PPC11), Cairns, Australia, P388.

สาขาที่มีความชำนาญพิเศษ

- Polymer blends and composites
- Emulsion polymerization