

การกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติในกระบวนการอิมัลชันแบบกะและกึ่งกะ

นายปรีชา สุนทรเรืองยศ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-332-750-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

GRAFTING OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE ONTO NATURAL RUBBER IN
BATCH AND SEMI-BATCH EMULSION PROCESS



Mr. Preecha Soontornruengyot

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

Department of Chemical Technology
Graduate School

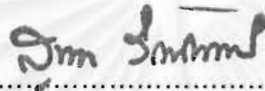
Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-332-750-9

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การกราฟต์สไตน์และเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติในกระบวนการ
 อิมัลชันแบบกะและกึ่งกะ
โดย นายปรีชา สุนทรเรืองยศ
ภาควิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

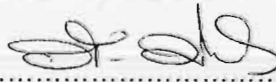


.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา กิระนันท์)

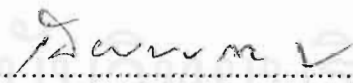
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



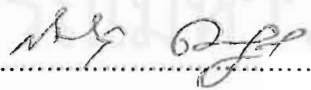
.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุชาดา กิระนันท์)



.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ)



.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.เพียรพรศ ทักษศร)



.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

4072307723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: NATURAL RUBBER / STYRENE / METHYL METHACRYLATE / GRAFT / COPOLYMER / EMULSION PROCESS

PREECHA SOONTORNRUENGYOT : GRAFTING OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE ONTO

NATURAL RUBBER IN BATCH AND SEMI-BATCH EMULSION PROCESS. THESIS ADVISOR : PATTARAPAN

PRASASSARAKICH, Ph.D. 106 pp. ISBN 974-332-750-9.

The graft copolymerization of methyl methacrylate and styrene onto natural rubber in the emulsion process was studied. The graft copolymerization was carried out by varying initiator concentration, emulsifier concentration, reaction temperature, styrene per methyl methacrylate ratio, monomer per natural rubber ratio, type of monomer addition and reaction time. The grafting efficiency and graft ratio of grafted natural rubber determined by solvent extraction technique and monomers conversion were studied and discussed. The copolymer composition was determined by CHO analyzer and determined particle morphology by Transmission Electron Microscope showed the core-shell structure of grafted natural rubber latex. The grafted natural rubber latex was casted and compression molded into sheet, the mechanical properties were measured.

The optimum conditions was at 100 parts by weight of monomer per 100 parts by weight of natural rubber latex, the emulsifier contents of 1.5 parts by weight, the initiator contents of 1.5 parts by weight, time of add monomer addition 2 hours and temperature of 70 °C for 8 hours. The effects of styrene per methyl methacrylate ratio on tensile strength, elongation at break and Young's modulus were investigated. The appropriate amount of styrene per methyl methacrylate ratio which yield good mechanical properties were 25:75 and 50:50.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... ๒๓๖๒๓๓๓๓

สาขาวิชา..... ๒๓๖๒๓๓๓๓

ปีการศึกษา..... ๒๕๖๒

ลายมือชื่อนิสิต..... ๒๓๖๒๓๓๓๓

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ๒๓๖๒๓๓๓๓

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -



กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์
ที่ให้คำแนะนำ คำสั่งสอน และความช่วยเหลือทุกอย่างเพื่อให้งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้คำแนะนำ และคำ
ปรึกษาที่ดี

ขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ช่วยเหลือ
เงินทุนการศึกษา

ขอกราบขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ และบุคลากรของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความ
สะดวกในการทำงานวิจัย ทั้งสารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆรวมถึงให้ความดูแลเอาใจใส่
เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และ น้องๆ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคน สำหรับความเข้าใจ กำลังใจ
และความช่วยเหลือที่มอบให้แก่กันและกันตลอดมา

ท้ายสุดนี้ ขอกราบพระคุณ บิดา-มารดา ผู้ที่ให้กำเนิด และเลี้ยงดูนิสัยด้วยความรักความ
เข้าใจตลอดมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

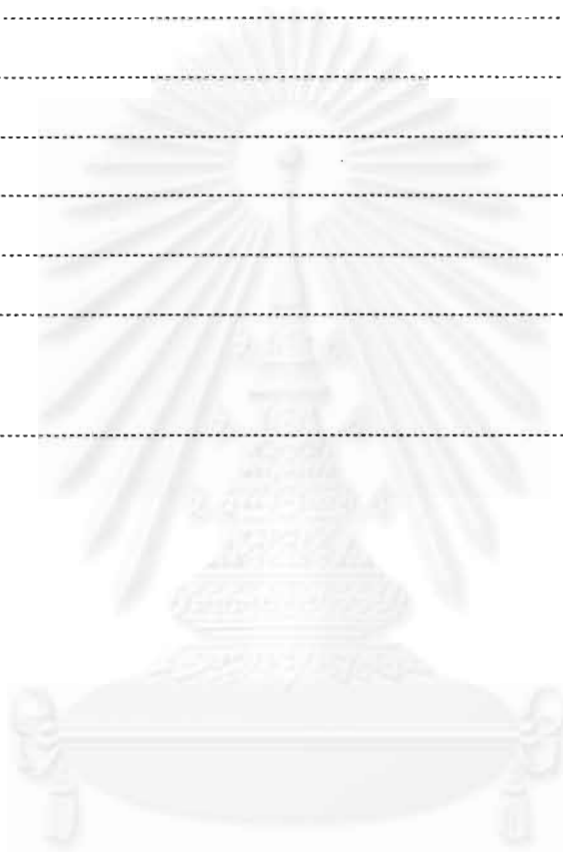
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1. วัตถุประสงค์.....	2
1.2. ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
2. วรรณสารปริทรรศน์.....	4
2.1. อิมัลชันพอลิเมอร์.....	4
2.2. กลไกของโคพอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชัน.....	11
2.3. กราฟต์โคพอลิเมอร์.....	13
2.4. จลนพลศาสตร์การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน.....	18
2.5. ยางธรรมชาติ.....	22
2.6. งานวิจัยในอดีต.....	31
3. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	33
3.1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.2. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.3. เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	34
3.4. การดำเนินงานวิจัย.....	34
3.5. การหาสมบัติของยางผลิตภัณฑ์.....	36

สารบัญ(ต่อ)

บทที่	หน้า
4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	41
4.1. ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	42
4.2. ผลของช่วงเวลาในการเติมมอนอเมอร์.....	45
4.3. ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ.....	49
4.4. ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา.....	53
4.5. ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชัน.....	56
4.6. ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซเชน.....	59
4.7. ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต.....	62
4.7.1 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อค่าอย่างธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนมอนอเมอร์.....	63
4.7.2 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อส่วนประกอบอย่าง ธรรมชาติกราฟต์ (อัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และไอโซปรีน).....	66
4.7.3 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อค่าโมดูลัส โมดูลัสสูญเสีย และอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน	68
4.8. ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติเชิงกล อย่างธรรมชาติกราฟต์.....	73
4.9. แหล่งของน้ำยางธรรมชาติต่อสมบัติผลิตภัณฑ์.....	84
5. สรุปผลการทดลอง.....	80
5.1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์.....	80
5.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์.....	81
ข้อเสนอแนะ.....	82
รายการอ้างอิง.....	83

สารบัญ(ต่อ)

บทที่	หน้า
ภาคผนวก.....	85
ภาคผนวก ก.....	86
ภาคผนวก ข.....	89
ภาคผนวก ค.....	91
ภาคผนวก ง.....	93
ภาคผนวก จ.....	95
ภาคผนวก ฉ.....	98
ภาคผนวก ช.....	102
ประวัติผู้เขียน.....	106



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ลักษณะปรากฏที่ขนาดต่างๆของอนุภาคอิมัลชัน.....10
2.2	จำนวนอนุภาคของแต่ละองค์ประกอบในแต่ละระยะของการเกิดอิมัลชัน พอลิเมอไรเซชัน.....21
2.3	ผลของความเร็วในการตั้งยางต่อสมบัติของยาง.....29
3.1	อัตราส่วนของสารที่เติมต่อน้ำหนักรubber 100 กรัม.....35
4.1	สมบัติของยางธรรมชาติจากแหล่งที่ต่างกัน.....41
4.2	ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....43
4.3	ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....46
4.4	ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อยางธรรมชาติต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....50
4.5	ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....54
4.6	ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....57
4.7	ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....60
4.8	ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์.....63
4.9	ความสามารถในการละลายในน้ำของมอนอเมอร์.....64
4.10	ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่ออัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และไอโซพรีน ในยางธรรมชาติกราฟต์.....66
4.11	อัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์.....67
4.12	อุณหภูมิกลาสทรานซิชันของยางธรรมชาติ พอลิสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต.....72
4.13	โมดูลัส โมดูลัสสูญเสี อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ และประสิทธิภาพพวกรกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อ เมทิลเมทาคริเลตต่างๆ.....72
4.14	สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่ อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆกัน.....73
4.15	แหล่งยางธรรมชาติต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วนสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ.....78

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
5.1 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อค่าเปอร์เซ็นต์ยางธรรมชาติกราฟต์ การเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และระดับการกราฟต์.....	81
ข.1 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ถูกสกัดด้วยเครื่องกลั่นซอกซ์เลตที่เวลาต่าง ๆ.....	89
ค.1 ข้อมูลผลการทดลองการวิเคราะห์กราฟต์ยางธรรมชาติด้วยวิธี CHO.....	92
จ.1 ข้อมูลการทดลอง.....	95
ฉ.1 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติ.....	98
ฉ.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อ เมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25 : 75.....	98
ฉ.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อ เมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 50 : 50.....	99
ฉ.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อ เมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 75 : 25.....	99

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	ลักษณะของไมเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลสบู่หลายๆโมเลกุล..... 11
2.2	การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์..... 12
2.3	โครงสร้างกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน..... 13
2.4	การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันในระยะที่ I..... 19
2.5	อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่แตกต่างกันในแต่ละระยะ ของอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน..... 20
2.6	อนุภาคยางในน้ำยาง..... 24
2.7	แบบจำลองอนุภาคของยางธรรมชาติ..... 25
2.8	ตัวอย่างการยืดของยางที่ไม่ใส่ตัวเติม..... 28
2.9	ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อสมบัติของยาง..... 30
2.10	ผลของการยืดยางก่อนการทดลองต่อแรงที่ใช้ยืดยาง..... 30
3.1	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... 36
3.2	เครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงดึงเชื่อมโยงกับคอมพิวเตอร์..... 38
3.3	ลักษณะชั้นทดสอบยางแบบดัมป์เบล..... 38
3.4	เครื่องทดสอบ Dynamic mechanical analyzer เชื่อมโยงกับคอมพิวเตอร์..... 46
4.1	ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 0 ชั่วโมง..... 43
4.2	ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์และ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 0 ชั่วโมง... 44
4.3	ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 0 ชั่วโมง..... 44
4.4	ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 46

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.5	ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง.....	47
4.6	ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง.....	47
4.7	สัณฐานวิทยาของเม็ดอนุภาคยาง ก) ก่อนการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันและ ข) หลังเกิดปฏิกิริยาพอเมอร์เซชัน ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง.....	48
4.8	Physical model of the surface-controlled process.....	50
4.9	ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	51
4.10	ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	51
4.11	ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	52
4.12	ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	54
4.13	ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	55
4.14	ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	55
4.15	ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	57
4.16	ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง.....	58

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.17	ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง..... 58
4.18	ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติ ไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 60
4.19	ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละ ประสิทธิภาพการกราฟต์ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 61
4.20	ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาต่อระดับการกราฟต์ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 61
4.21	ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 64
4.22	ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 65
4.23	ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 65
4.24	ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่ออัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และยางธรรมชาติ ในยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง..... 67
4.25	โมดูลัสของยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ..... 69
4.26	โมดูลัสสูญเสียของยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ..... 70
4.27	อุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ..... 71
4.28	ความเค้นกับความเครียดของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ..... 74

สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

รูปที่		
4.29	ความเค้นที่แรงสูงสุดของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ.....	75
4.30	เปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุดและเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัสดุขาดของ ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต อัตราส่วนต่างๆ.....	75
4.31	ยังไม่คูสของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อ เมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ.....	76
4.32	แหล่งน้ำยางธรรมชาติ ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติ ไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อัตราส่วน สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง.....	78
4.33	แหล่งน้ำยางธรรมชาติต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อัตราส่วนสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง.....	79
4.34	แหล่งน้ำยางธรรมชาติต่อระดับการกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนและ เมทิลเมทาคริเลตต่างๆที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง.....	79
ข.1	น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ถูกสกัดด้วยเครื่องกลั่นซอกซ์เลตที่เวลาต่าง ๆ.....	90
ฉ.1	กราฟต์แสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติ.....	100
ฉ.2	กราฟต์แสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25 : 75.....	100
ฉ.3	กราฟต์แสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 50 : 50.....	101
ฉ.4	กราฟต์แสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 75 : 25.....	101
ช.1	ภาพการทดสอบด้วยเครื่อง DMA รูปแบบต่างๆ.....	102
ช.2	ภาพแสดงภาคตัดขวางของ DMA 7.....	103
ช.3	กราฟแสดงเฟสที่ต่างกันระหว่างความเค้นต่อความเครียดของ viscoelastic material.....	104

บทที่ 1

บทนำ



ยางธรรมชาติ จัดเป็นพืชเศรษฐกิจ และทรัพยากรธรรมชาติที่สำคัญของประเทศไทย สามารถผลิตได้เป็นจำนวนมากในประเทศ โดยเฉพาะทางภาคใต้ เป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกเหมาะสำหรับการศึกษาปรับปรุงสมบัติของน้ำยางดิบให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำมาใช้งานได้หลากหลาย เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติด้อยบางประการ เช่น ความคงทนต่อการสึกหรอ ความคงทนต่อการเสื่อมสภาพ และการขึ้นรูป เป็นต้น [1] ในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เหมาะสมกับการใช้งานสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเตรียมเป็นยางผสม การเตรียมอนุพันธ์ของยางธรรมชาติชนิดต่างๆ [2] และการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ [3] เป็นต้น

กราฟต์โคพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ชนิดต่างๆบนยางธรรมชาติ เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติดีขึ้น เป็นวิธีการเตรียมพอลิเมอร์ร่วม โดยการนำเอาพอลิเมอร์หลักชนิดหนึ่งมาทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับพอลิเมอร์กิ่ง ทำให้ผลผลิตที่ได้มีสมบัติร่วมกันระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมอีกหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมกาว อุตสาหกรรมเคลือบผิว อุตสาหกรรมทำยางรถยนต์ อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมตกแต่งผ้า เป็นต้น

สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งเป็นกระบวนการกราฟต์โคพอลิเมอร์แบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน [4] การเกิดโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบคอร์-เชลล์อิมัลชันเป็นกระบวนการหนึ่งที่อยู่ร่วมกันโดยทั่วไป โดยโครงสร้างอนุภาคของพอลิเมอร์มีรูปแบบของคอร์-เชลล์ที่สำคัญอยู่ 2 แบบ คือ คอร์นุ่ม-เชลล์แข็ง (soft core – hard shell) และคอร์แข็ง-เชลล์นุ่ม (hard core – soft shell) ตัวอย่างของสารที่ใช้เป็นส่วนนุ่ม เช่น พอลิบิวทาไดอีน (PB) ยางสังเคราะห์สไตรีน-บิวทาไดอีน (SBR) ยางธรรมชาติ และพอลิ(บิวทิลอะคริเลต) (PBA) ตัวอย่างของสารที่ใช้เป็นส่วนแข็ง เช่น เมทิลเมทาคริเลต (MMA) สไตรีน (ST) อะคริโลไนไตรล (AN) ไวนิลคลอไรด์ (VC) และ ไวนิลอะคริเลต (VAC) โดยการกราฟต์เกิดขึ้นระหว่างคอร์และเชลล์ พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบคอร์นุ่ม-เชลล์แข็ง (soft core – hard shell) มีสมบัติเหนียวสามารถนำมาใช้ผลิตเป็นสารลดแรงกระแทก ส่วนพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบคอร์แข็ง-เชลล์นุ่ม (hard core – soft shell) มีสมบัติแข็งแรงใช้ในการทำสารเคลือบผิว และกาว เป็นต้น

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรสำคัญต่อค่าระดับการกราฟต์ (grafting degree) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (grafting efficiency) ได้แก่ ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator content) ปริมาณของสารก่ออิมัลชัน (emulsifier content) อุณหภูมิขณะเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization temperature) อัตราส่วนระหว่างเชลล์กับคอร์ (shell to core ratio) รูปแบบการเติมมอนอเมอร์ (type of monomer addition) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (reaction time) เป็นตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ยางธรรมชาติเป็นคอร์ และใช้สไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลตเป็นส่วนเชลล์ ซึ่งมีโครงสร้างแบบคอร์นุ่มเชลล์แข็ง

1.1 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ และศึกษาสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้
2. ศึกษาเปรียบเทียบการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยกระบวนการแบบกะ และกึ่งกะ

1.2 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ โดยกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน ศึกษาตัวแปรต่างๆ ดังนี้

- ปริมาณตัวริเริ่ม (กรัมต่อ100กรัมยาง)	0.5, 1.0, 1.5, 2.0
- ปริมาณสารก่ออิมัลชัน (กรัมต่อ100กรัมยาง)	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
- อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อพอลิเมอร์ (กรัมต่อ100กรัมยาง)	75, 100, 125, 150
- อัตราส่วนมอนอเมอร์สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต	20:75, 50:50, 75:25
- อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	50, 60, 70

2. เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ โดยกระบวนการแบบกึ่งกะ เพื่อเปรียบเทียบค่า

- ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ (graft efficiency)
- ระดับการกราฟต์ (graft degree)
- ร้อยละการเปลี่ยน (%conversion)

3. ตรวจสอบสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

- ตรวจสอบลักษณะโครงสร้างกายภาพโดยใช้เครื่อง Transmission Electron Microscope

- ศึกษาและวิเคราะห์ส่วนประกอบของยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้โดยใช้เครื่อง CHO
- ทดสอบสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ ความทนแรงดึง และความยืดเมื่อขาด
- ทดสอบสมบัติผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยวิธี dynamic mechanical analysis

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1. ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีสมบัติเหมาะกับการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์แบบต่างๆได้
2. ได้กระบวนการที่เหมาะสมในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ อันเป็นแนวทางในการผลิตยางที่มีสมบัติดีขึ้น และมีสมบัติที่เหมาะสมกับงานที่จะนำไปใช้
3. เป็นแนวทางในการพัฒนาเทคโนโลยีการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ โดยใช้กระบวนการอิมัลชัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 อิมัลชันพอลิเมอร์ [5]

อิมัลชันพอลิเมอร์ คือ พอลิเมอร์ซึ่งมีขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 0.05-5.0 ไมครอนกระจายลอยตัวอยู่อย่างเสถียรในตัวกลางซึ่งเป็นน้ำ การกระจายลอยตัวเกิดขึ้นได้โดยการดูดซับของสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัว (Emulsifier) ที่รอยต่อระหว่างน้ำและอนุภาคของพอลิเมอร์

อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน เริ่มขึ้นในปี ค.ศ. 1912 โดยใช้เจลาติน, โปรตีนจากไข่ขาว, แป้ง, เซรุ่ม, เป็นตัวที่ทำให้เกิดการแขวนลอย (Protective Colloid) ในการสังเคราะห์อิมัลชันที่คล้ายลาเทกซ์จากยางธรรมชาติ พอลิเมอร์ไรเซชันใช้เวลานาน และได้ปริมาณพอลิเมอร์เพียงเล็กน้อย วิธีการสังเคราะห์อิมัลชันได้รับการพัฒนาขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1933 อุตสาหกรรมยางสังเคราะห์ใช้อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นหลักในการผลิต

ข้อดีของอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ

- ในการใช้งานหลายด้าน อิมัลชันมีสมบัติที่เหมาะสมกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยวิธีอื่นๆ เช่น ในด้านสี, อุตสาหกรรมเคลือบผิว, การเคลือบกระดาษ, กาว เป็นต้น
- การควบคุมการเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiation) ขั้นตอนการสิ้นสุดปฏิกิริยา (Termination) สามารถทำได้ง่าย และอุณหภูมิของพอลิเมอร์ไรเซชันไม่สูงมาก (0-80 องศาเซลเซียส)
- อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสูง ทำให้ระดับพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of polymerization) สูงตามไปด้วย
- สามารถทำปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ง่าย เหมาะกับงานในด้านอุตสาหกรรม
- ตรงกันข้ามกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไรเซชันโดยวิธีอื่น ความหนืดของอิมัลชัน ไม่ขึ้นกับมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงสามารถเกิดพอลิเมอร์ที่มีเปอร์เซ็นต์สูงโดยมีความหนืดต่ำได้
- ตัวกลางที่ใช้มักเป็นน้ำ จึงไม่เกิดปัญหาเรื่องราคาของตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวกลาง

2.1.1 ส่วนประกอบของอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

ในระบบของอิมัลชัน ประกอบด้วยส่วนต่างๆดังต่อไปนี้

1. ตัวกลาง (Continuous Phase)

โดยทั่วไปได้แก่ น้ำ น้ำที่ของตัวกลางคือ

- เป็นตัวระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา
- เป็นตัวทำละลายสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายลอยตัว สารเริ่มต้นปฏิกิริยา สารที่ทำให้เกิดการแขวนลอย

น้ำที่ใช้ในอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ต้องปราศจากไอออนชนิดต่างๆ น้ำที่มีไอออนไปยับยั้งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และลดประสิทธิภาพของสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายลอยตัว โดยไปลดความว่องไวของประจุ นอกจากนี้ยังทำให้เปอร์ซัลเฟตไม่ละลายอีกด้วย

2. มอนอเมอร์ (Monomer)

เป็นตัวกำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ มอนอเมอร์ส่วนใหญ่มีพันธะคู่ ซึ่งเป็นไว้นิลที่ไม่อิมัลในตัวในโมเลกุล แต่ไว้นิลมอนอเมอร์บางชนิดไม่สามารถพอลิเมอไรซ์โดยใช้ฟรีเรดิเคิลได้ จากการศึกษาพบว่า มอนอเมอร์บางชนิดที่มีหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนอยู่ติดกับเอทิลีนนิวเคลียส จะเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิเคิลได้ดีที่สุด ส่วนมอนอเมอร์ที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน จะเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบไอออนแคทาลิสต์ได้ดีกว่า

3. สารก่ออิมัลชัน (Emulsifier)

เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน สารที่ทำให้เกิดการกระจาย เป็นโมเลกุลที่มีโพลาร์ (ไฮโดรฟิลิก) และนอนโพลาร์ (ไฮโดรโฟบิก) อยู่ด้วยกัน ชนิดของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวแบ่งตามหมู่ไฮโดรฟิลิกและไฮโดรโฟบิกได้เป็น

ก. สารก่ออิมัลชันประเภทแอนไอออนิก (Anionic Emulsifier)

ที่ใช้กันมากคือ เกลือแอลคาไลนซ์ของออร์แกนิกคาร์บอกซิลิกแอซิด ที่มีคาร์บอนอะตอม 12-18 พวกที่มีคาร์บอนอะตอมน้อยกว่า 12 ละลายมากเกินไป หากมากกว่า 18 ละลายได้ยาก สารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวให้ผลดีมากในช่วง pH 9-11 อีกชนิดที่นิยมใช้ คือ แอลคิลซัลเฟต และแอลคิล- หรือ แอลคิลเอริลซัลโฟเนต มักใช้ร่วมกับสารที่ทำให้เกิดการกระจายตัวชนิดอื่น จะให้พอลิเมอร์ที่มีเปอร์เซ็นต์สูงได้

พอลิเมอร์ที่ได้จากสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวชนิดนี้ จะเกาะกันเป็นก้อน (Coagulum) ได้ง่ายในสภาพที่เป็นกรด

ข. สารก่ออิมัลชันประเภทนอนไอออนิก (Nonionic Emulsifier)

เป็นพวกเอสเทอร์ของพอลิแอลกอฮอล์ และแอลคิล- และแอลคิลเอริลพอลิ (เอทิลีนออกไซด์) ซึ่งพอลิ (เอทิลีน ออกไซด์) เป็นไฮโดรฟิลิก ดังนั้นจึงทำให้เป็นนอนไอออนิก ด้วยเหตุนี้พอลิเมอร์ที่ได้จากนอนไอออนิก จึงมีเสถียรภาพที่ pH ต่างๆ

หน้าที่ของสารก่ออิมัลชัน

- ลดแรงตึงผิวระหว่างมอนอเมอร์และน้ำ เพื่อทำให้เกิดการกระจายลอยตัวที่เสถียร
- ทำให้มอนอเมอร์เป็นอนุภาคขนาดเล็กที่เสถียร
- ทำให้เกิดไมเซลล์ (micelle) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดพอลิเมอร์เชน
- ทำให้เกิดอนุภาคของพอลิเมอร์ และป้องกันไม่ให้เกาะกันเป็นก้อนระหว่างและหลังปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชน

เมื่อเราเติมไฮโดรโฟบิกมอนอเมอร์เข้าไปในสารละลายของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัว มอนอเมอร์ผสมกับน้ำด้วยเหตุสองประการ คือ การละลายและการเกิดอิมัลชัน การละลายเกิดขึ้นที่ เนื่องจากเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกในสารละลายของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัว ส่วนการเกิดอิมัลชันเกิดจากการลอยตัวของมอนอเมอร์เป็นอนุภาคขนาดเล็ก โดยมีโมเลกุลของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวอยู่ระหว่างชั้นของมอนอเมอร์และน้ำ โดยส่วนไฮโดรโฟบิกหันเข้าหามอนอเมอร์ และไฮโดรฟิลิกหันเข้าหาน้ำ

ลักษณะสำคัญอีกอย่างหนึ่งของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัว คือ Critical Micelle Concentration (CMC) ซึ่งหากความเข้มข้นของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวต่ำกว่า (CMC) ไม่เกิดไมเซลล์ขึ้น

CMC ขึ้นกับความสมดุลระหว่างไฮโดรฟิลิก และไฮโดรโฟบิกของสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวที่ CMC สมบัติทางกายภาพหลายอย่างของสารละลายเปลี่ยนแปลงไป เช่น ความหนืด, ความตึงผิว, สมบัติการนำไฟฟ้า

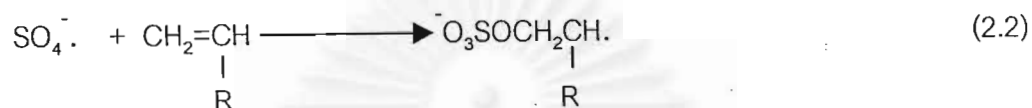
4. ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiation)

มีความสำคัญในอิมัลชันพอลิเมอร์เชนไม่น้อยไปกว่าสารที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัว สารริเริ่มปฏิกิริยาที่อาศัยอนุมูลในการแตกตัว เช่น แอมโมเนียม, โซเดียม และโปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต แตกตัวให้ฟรีแรดิคัลที่อนุมูลเหมาะสม ซึ่งฟรีแรดิคัลทำปฏิกิริยากับ ไวนิลมอนอเมอร์ที่ยังไม่อิ่มตัว ดังแสดงในปฏิกิริยาของเปอร์ซัลเฟตแรดิคัล

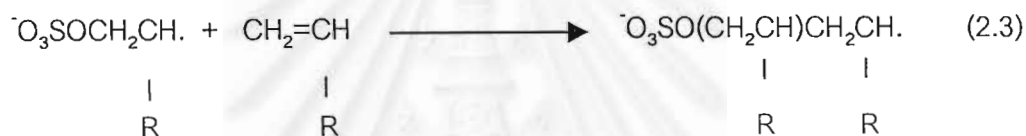
การเกิดฟรีแรดิคัล



ขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiation)



ขั้นตอนดำเนินปฏิกิริยา (Propagation)

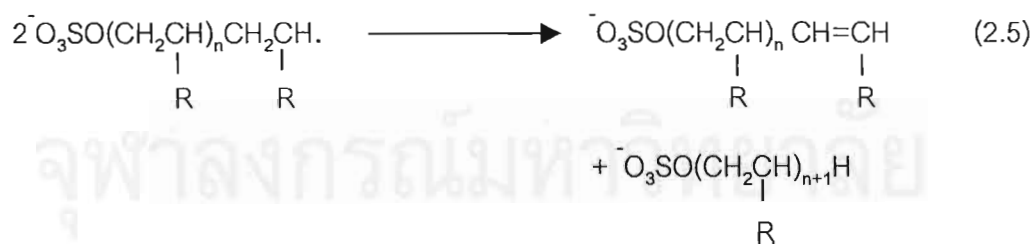


ขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยา (Termination)

1. โดยคอมบิเนชัน



2. โดยดีสพรอพพชันเนชัน



2.1.2 ตัวแปรที่มีผลต่ออิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

- เสถียรภาพของมอนอเมอร์
- ชนิดและเสถียรภาพของสารเริ่มต้นปฏิกิริยา
- ชนิดของสารที่ทำให้เกิดการกระจายตัว
- สารยับยั้งปฏิกิริยา

2.1.3 ผลของอุณหภูมิต่ออิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

เมื่ออุณหภูมิในระบบเพิ่มขึ้นมีผลต่ออิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ดังนี้

- ความเข้มข้นของฟรีเรดิคัลเพิ่มขึ้น ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น
- โมเชลล์เพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย
- อัตราการแพร่ของมอนอเมอร์เข้าไปยังอนุภาคของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น
- อัตราการแพร่ของฟรีเรดิคัลเข้าไปยังอนุภาคของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ยังมีผลข้างเคียงที่เกิดขึ้นอีก ซึ่งมักเกิดขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

ผลเหล่านี้ได้แก่

- ความไม่เสถียรภาพของอิมัลชัน เนื่องจากการจับตัวเป็นก้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความหนืด
- การเกิดเจลพอลิเมอร์ (Gelled Polymer)
- การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ และการแจกแจงมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ (Molecular Weight Distribution)

2.1.4 สมบัติทางกายภาพของอิมัลชัน

ก. เสถียรภาพของอนุภาคอิมัลชัน (Stability) บอกได้จากเปอร์เซ็นต์การเกาะกันเป็นก้อนของอนุภาคควรมากหรือน้อย ถ้ามากก็หมายความว่าอิมัลชันมีเสถียรภาพน้อย เสถียรภาพนี้ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย คือ

- ปริมาณและชนิดของสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายลอยตัว ซึ่งมีขอบเขตในการพิจารณากว้างมาก บางชนิดสามารถให้เสถียรภาพที่ดีโดยไม่ต้องใช้สารอื่นๆ แต่บางชนิดต้องใช้สารเพิ่มเสถียรภาพ (Stabilizer) ช่วย และถ้าสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัวมีประสิทธิภาพไม่ดีไม่สามารถปกคลุมอนุภาคได้ทั่วถึง ทำให้เกิดการเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ได้ จึงต้องเติมปริมาณสารเข้าไปเพิ่มอีก

- ผลของความเป็นกรดต่าง การปรับ pH บางครั้งจำเป็นในการทำให้อิมัลชันเสถียรเพิ่มขึ้น บางที่อาจเติมบัพเฟอร์ เช่น ฟอสเฟต, กรดอะมิโน, หลังจากทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

- การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ถ้าสูงหรือต่ำเกินไปทำให้สารที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัวขาดประสิทธิภาพ ซึ่งส่งผลถึงเสถียรภาพของอิมัลชัน

- แรงเฉือน หากรุนแรงเกิดผลต่อเสถียรภาพทำให้มีการหลุดออกของสารก่ออิมัลชันลอยตัวจากอนุภาค

ข. ความหนืด (Viscosity)

ความหนืดของอิมัลชันนั้นไม่ได้เกิดจากการที่พอลิเมอร์มีมวลโมเลกุลสูงหรือมีระดับการเกิดพอลิเมอไรเซชันสูง แต่เกิดจาก

- ชนิดของสารก่ออิมัลชัน

- จำนวนอนุภาคที่มีอยู่ในอิมัลชัน หรือความเข้มข้นของอนุภาค ถ้ามีมากก็ให้ความหนืดสูง เพราะเมื่อมีจำนวนอนุภาคมาก ก็มีผิวทั้งหมดมากขึ้นด้วย ดังนั้นในการที่ออกแรงเฉื่อยต่อพื้นที่หน้าตัดมากขึ้น

- ขนาดของอนุภาค ถ้ามีขนาดเล็กทำให้มีความหนืดสูงเช่นเดียวกัน

ค. ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity)

คือ ค่าที่บอกถึงความหนาแน่นของสารนั้นว่าเป็นกี่เท่าของน้ำ นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึง ความเข้มข้นของสารแต่ละตัวในของผสมได้ อย่างเช่น ในสารโคพอลิเมอร์ เมื่อทราบค่าความถ่วงจำเพาะของ โคพอลิเมอร์นั้นแล้ว และทราบว่าในสารนั้นประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดอะไร และมีความกว้างจำนวนเท่าใด ก็พอประมาณได้ว่าใช้ปริมาณมอนอเมอร์เท่าใด

ง. ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค (Particle size)

ในระบบอิมัลชันอินเทอร์นัลเฟส (Internal Phase) ของอิมัลชันจะกระจายตัวอยู่ในรูปของทรงกลมมีลักษณะเป็นหยดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 0.1 ไมครอน ความจริงอนุภาคส่วนใหญ่มีขนาดเล็กกว่า 0.25 ไมครอน และขนาดใหญ่ที่สุดที่พบใหญ่กว่า 0.25 ไมครอน ประมาณ 100 เท่า

ขนาดของอนุภาคขึ้นกับสิ่งต่างๆ เหล่านี้ คือ

- ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ถ้ามีความเข้มข้นสูง จะให้ขนาดอนุภาคเล็ก แต่มีผลถึงมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ คือ ทำให้มวลโมเลกุลต่ำ และมีการกระจายของอนุภาคสูง

- อุณหภูมิต้องไม่สูงหรือต่ำเกินไป
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าอัตราสูงทำให้ได้ขนาดของอนุภาคที่เล็ก
- ชนิดและปริมาณของสารก่ออิมัลชัน เช่น ถ้าใช้สาร ที่ทำให้เกิดการกระจายลอยตัวแบบประจุลบ และมีความเข้มข้นต่ำ จะให้อนุภาคขนาดเล็ก และขนาดของอนุภาคมีผลต่อสิ่งต่างๆภายในระบบของอิมัลชัน คือ มีผลต่อลักษณะที่ปรากฏให้เห็นของอิมัลชัน ดังได้แสดงตามตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 ลักษณะปรากฏที่ขนาดต่างๆของอนุภาคอิมัลชัน [5]

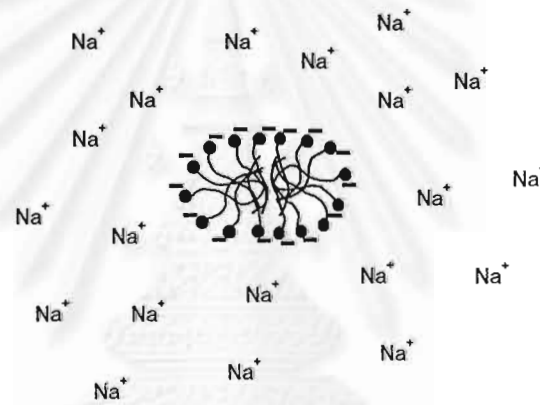
ขนาดของอนุภาค	ลักษณะที่ปรากฏ
macro globules	เห็นเป็น 2 ส่วน
1 ไมครอน	ขาวเหมือนน้ำมัน
0.1-1 ไมครอน	มีสีขาวออกฟ้า
0.05-0.1 ไมครอน	มีสีเทา และกึ่งโปร่งใส
0.05 ไมครอน	โปร่งใส

ทำให้สามารถประมาณขนาดของอนุภาคได้ว่ามีขนาดเท่าใด เมื่อเห็นลักษณะที่ปรากฏออกมาของอิมัลชัน และมีผลต่อความหนืดของอิมัลชัน คือ ถ้าขนาดอนุภาคเล็กลง ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น เพราะว่าเมื่อมีขนาดของอนุภาคเล็กลง ทำให้พื้นที่ผิวของอนุภาคมากขึ้น จึงทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคมากขึ้น จึงทำให้มีความหนืดมากขึ้น

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 กลไกของโคพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Mechanism of Copolymerization Emulsion) [6]

สารก่ออิมัลชันเป็นตัวสำคัญในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน โมเลกุลของสารก่ออิมัลชัน ประกอบด้วยส่วน 2 ส่วนที่สำคัญ คือ ส่วนที่ละลายน้ำ (hydrophilic segments) กับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic segments) ส่วนที่ละลายน้ำมีหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) ซึ่งมีสภาพขั้วอยู่ที่ปลายโมเลกุล ส่วนที่ไม่ละลายน้ำเป็นส่วนของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนไม่มีสภาพขั้ว โมเลกุลของสารก่ออิมัลชันกระจายอยู่ในลักษณะเป็นกลุ่มก้อนเล็กๆ เรียกว่า ไมเซลล์ (micelles) แต่ไมเซลล์ประกอบด้วยโมเลกุลสบู่มาก 50-100 โมเลกุล ซึ่งมีลักษณะดังรูป 2.1 โดยที่ปลายโมเลกุลที่มีสภาพขั้วชี้ออกข้างนอกเพราะละลายน้ำ



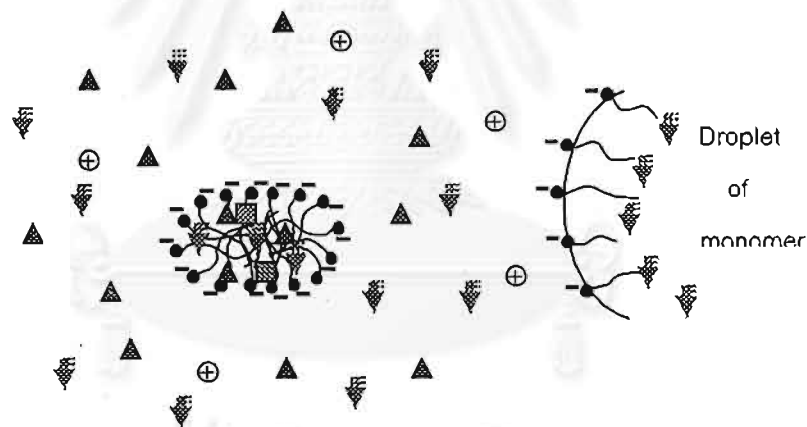
รูปที่ 2.1 ลักษณะของไมเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลสบู่หลายๆโมเลกุล [6]

ในระบบประกอบไปด้วยอนุภาคต่างๆ 3 ชนิดด้วยกันคือ หยดของมอนอเมอร์ (monomer droplets) ไมเซลล์ที่ไม่เกิดพอลิเมอไรเซชัน และไมเซลล์ที่เกิดพอลิเมอไรเซชันซึ่งจะพองโตขึ้นเมื่อละลายมอนอเมอร์เข้าไปภายในไมเซลล์

ภายในหยดของมอนอเมอร์ไม่เกิดพอลิเมอไรเซชันเลย แต่พอลิเมอไรเซชันเกิดในไมเซลล์ โดยเริ่มต้นมอนอเมอร์ละลายเข้าไปในไมเซลล์ทำให้พองโตขึ้น ส่วนมอนอเมอร์ที่อยู่ข้างนอกก็อยู่เป็นหยดเป็นกลุ่มใหญ่ และมีขนาดใหญ่กว่าไมเซลล์ พอลิเมอไรเซชันในไมเซลล์เกิดเมื่อโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์เกิดปฏิกิริยารั้งเริ่มต้น และชั้นแผ่ขยายในไมเซลล์ไปเรื่อยๆอย่างรวดเร็ว มอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์จะซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์เรื่อยๆ ดังนั้นขนาดของหยดมอนอเมอร์เล็กลง ขณะที่ขนาดของไมเซลล์ที่เกิดพอลิเมอไรเซชันจนกระทั่งมีการเปลี่ยนแปลงไปได้

ประมาณ 50- 80 % หยอดของมอนอเมอร์หมดไป เพราะซึมเข้าไปอยู่ในไมเซลล์หมด ในไมเซลล์ก็ประกอบด้วยพอลิเมอร์ และมอนอเมอร์บางส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาเรียกว่าอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์ พอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นไปอีกระยะหนึ่งอัตราเร็วลดลง เนื่องจากความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในไมเซลล์มีน้อยลง จนกระทั่งพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดสมบูรณ์ ปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดเกิดเมื่อมีแบริดเคิลตัวใหม่ ซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์

สิ่งที่ทำให้เชื่อว่าไม่มีพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดในหยดมอนอเมอร์ก็เพราะว่า ปริมาณของไมเซลล์มีมากถึง 10^{10} - 10^{20} ไมเซลล์ในหนึ่งลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งเป็นปริมาณที่มากในขณะที่มีมอนอเมอร์อยู่เจือจางมากในสารละลาย ทำให้เรามองเห็นเป็นลักษณะชั้นขาวเหมือนน้ำมัน อีกประการหนึ่งเมื่อให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนินไปเรื่อยๆระยะหนึ่งแล้วหยุดกวน หยดของมอนอเมอร์จะมารวมกันเป็นหยदन้ำมันใหญ่ และตรวจไม่พบพอลิเมอร์เลย แสดงว่าไม่มีพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดในหยดมอนอเมอร์ ดังนั้นหยดมอนอเมอร์จึงทำหน้าที่เหมือนแหล่งจ่ายมอนอเมอร์ให้แก่ไมเซลล์ เพื่อให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์ไปเรื่อยๆ จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะเร็วขึ้นถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสบู่ รูปที่ 2.2 แสดงภาพพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันซึ่งมีไมเซลล์ที่กำลังเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน และมีหยดมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มอยู่ในระบบ



รูปที่ 2.2 การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์ [6]

สัญลักษณ์

มอนอเมอร์ ● พอลิเมอร์ ■ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ▲

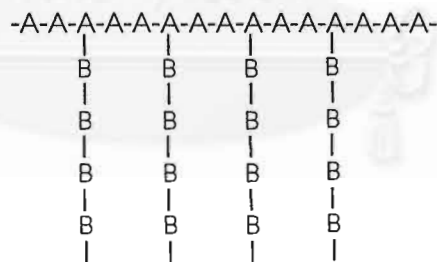
Ionised soap molecule — Soap counter-ion ⊕

2.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft copolymer) [7]

กราฟต์โคพอลิเมอร์เกิดจากการนำมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งมาพอลิเมอร์กับสายโซ่ของมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมอนอเมอร์ชนิดที่สองจะต่อกันเป็นสายโซ่ และเป็นกิ่งของสายโซ่ของมอนอเมอร์ชนิดแรก

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ต้องทำให้เกิดจุดที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา บนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ จึงสามารถเกิดพอลิเมอร์ได้ วิธีส่วนใหญ่ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์มักใช้การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเรดิคัลพอลิเมอร์ไรเซชัน ส่วนพอลิเมอร์ไรเซชันแบบไอออนิกพอลิเมอร์ไรเซชันก็มีแต่ไม่ค่อยใช้ทั่วไป กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดแบบระบบเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) หรือไม่เนื้อเดียวกัน (Heterogeneous) ขึ้นกับว่าพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์ละลายในมอนอเมอร์หรือไม่

โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ เมื่อพิจารณา side chain ที่เป็นผลจากการเกิดด้วยตัวเองในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งถูกจำกัดวิธีการด้วยลักษณะของมอนอเมอร์ ดังนั้นทั้งพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นหรือแบบเรดิคัล ทำให้กิ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับพอลิเมอร์สายโซ่หลัก เช่น กิ่งของพอลิสไตรีนบนสายโซ่หลักพอลิสไตรีน เทคนิคการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันมีโครงสร้างแสดงดังรูป 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน [7]

เนื่องจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันรวมถึงพอลิเมอร์ไรเซชันบนสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นวิธีต่างๆ ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันมีประโยชน์ต่อการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย ดังนั้นปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเรดิคัลของไวนิลมอนอเมอร์ (vinyl monomer) ถูกกระตุ้นได้ด้วยเรดิคัลอิสระหรือไอออนิก การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเรดิคัลอิสระ และไอออนิกของสารประกอบต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่

ว่องไว และเหมาะสม สำหรับกระตุ้นกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของไวนิลมอนอเมอร์ โดยแรดิคัลอิสระมีผลโดยตรงต่อการพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์

เทคนิคการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันมี 2 แบบ คือ

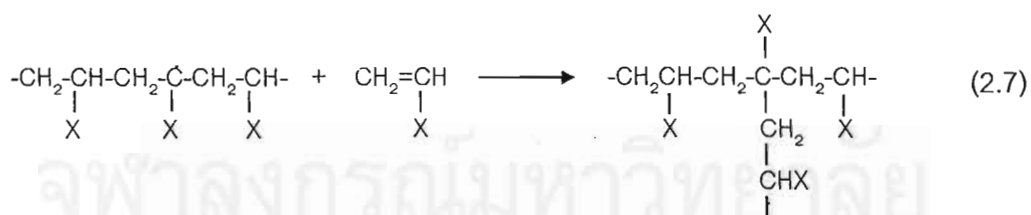
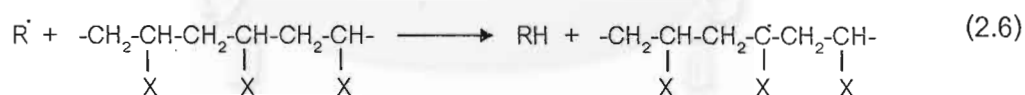
1. แรดิคัลกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน

เทคนิคนี้เป็นวิธีที่ใช้กันมากที่สุด เตรียมง่าย และมีประสิทธิภาพสูง แบ่งออกเป็น 4 วิธี คือ

- Chain transfer and Copolymerization
- Ultraviolet radiation and ionizing radiation
- Redox initiation
- Orther grafting system

ก. Chain Transfer and Copolymerization

เป็นการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัล โดยอาศัยตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoylperoxide) ซึ่งทำให้เกิดแรดิคัลอิสระบนสายโซ่หลัก จากแรดิคัลอิสระของมอนอเมอร์ที่กำลังโต ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาการถ่ายโอนแรดิคัลระหว่างสายโซ่หมายถึง การดึงอะตอมไฮโดรเจน หรือการที่แรดิคัลอิสระ ซึ่งอยู่ในสายโซ่ที่กำลังโต หรือจากการสลายตัวของแคทาลิสต์ในการพอลิเมอร์ไรเซชันรับอะตอมไฮโดรเจนจากสายโซ่พอลิเมอร์หลัก เพื่อให้สายโซ่หลักอยู่ในสภาพของแรดิคัลอิสระสำหรับเกิดกิ่งขึ้นต่อไปด้วย ดังนี้



ในการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ต้องประกอบด้วย 3 องค์ประกอบ ดังนี้

- Polymerizable monomer
- Polymer chain which is grafted
- Free radical source or catalyst

แคทาลิสต์ (Catalyst) ทำหน้าที่กระตุ้นมอนอเมอร์ที่ใช้ในพอลิเมอร์ไรเซชันให้เป็น แรดิคัล ซึ่งทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ ส่วนตัวริเริ่มทำหน้าที่ให้มอนอเมอร์อยู่ในสภาพที่เกิดกราฟต์ได้ ดังนั้นการกราฟต์ก็ขึ้นกับความว่องไวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วย

ลักษณะของมอนอเมอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาต้องมีความว่องไวกับแรดิคัลที่ได้จาก สายโซ่พอลิเมอร์หลัก เนื่องจากในการเติมแคทาลิสต์ในระบบพอลิเมอร์ไรเซชันนั้นต่ำ อยู่ในช่วง 1-5% ดังนั้นถ้ามีแหล่งกำเนิดแหล่งเดียวสำหรับกระตุ้นให้เกิดแรดิคัลที่สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ โดยปฏิกิริยาถ่ายโอนสายโซ่มีกึ่งเกิดขึ้นน้อยมาก สำหรับการเกิดกึ่งนั้นจำเป็นที่สายโซ่ของพอลิเมอร์หลักที่กำลังโตต้องดึงอะตอมไฮโดรเจนออกเพื่อให้เกิดกึ่งใหม่ขึ้น สายโซ่กำลังโตที่ถูกเพิ่มเข้ามาที่พอลิเมอร์หลักต้องดึงอะตอมไฮโดรเจนจากพอลิเมอร์หลักอื่นเพื่อหยุดโต ในขณะที่กึ่งหยุดโตเป็นเวลาเดียวกับการกระตุ้นพอลิเมอร์หลักอื่นให้เกิดกึ่ง ดังนั้นความถี่ของการถ่ายโอนสายโซ่ก็มีผลต่อการ กราฟต์ด้วย

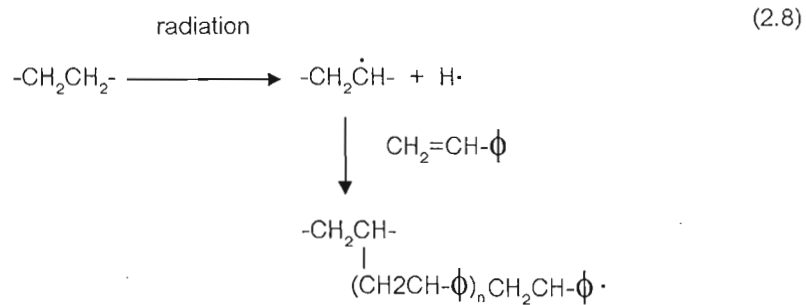
สารผสมของพอลิเมอร์ภายหลังเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ถูกแยกเป็นองค์ประกอบ แต่ละชนิดโดยใช้ตัวทำละลาย เนื่องจากไฮโมพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์มีความสามารถในการ ละลายแตกต่างกัน ปริมาณของไฮโมพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์ขึ้นกับลักษณะและชนิดของ พอลิเมอร์ มอนอเมอร์ และแคทาลิสต์ แต่พอลิเมอร์ไรเซชันบางระบบก็ว่องไวต่อชนิดของตัวริเริ่ม ปฏิกิริยาบางระบบก็ไม่ว่องไว

พอลิเมอร์ที่ไม่อิมิตัวมีตำแหน่งสำหรับเกิดกราฟต์ 2 ตำแหน่ง คือ ที่แอลฟา- คาร์บอนอะตอม กับพันธะคู่ จะว่องไวและมีแนวโน้มว่าถูก attack โดยแรดิคัลอิสระได้ง่าย นอกจาก นั้นพันธะคู่ยังสามารถโคพอลิเมอร์ไรซ์กับไวนิลมอนอเมอร์ และมีตำแหน่งสำหรับเกิดกราฟต์ด้วยผลของ crosslink และการเกิดเจลจากการรวมตัวของพันธะคู่ในส่วนกึ่ง มากกว่าหนึ่ง crosslink ทำให้เกิด coupling ของสองกึ่งที่แตกต่างกันทาง macromolecule backbone

กราฟต์มีสมบัติด้าน impact ดีขึ้น โดยประสิทธิภาพของการกราฟต์ขึ้นกับตัวริ เริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิสูงประสิทธิภาพของการกราฟต์จะเพิ่ม ถ้าตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มประสิทธิภาพ ลดลง

ข. Ultraviolet and ionizing radiation

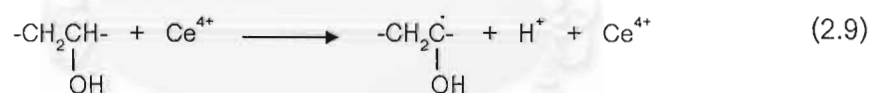
เป็นพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแรดิคัลอีกวิธีหนึ่ง การเกิดเป็นแรดิคัลต้องฉายแสงอัลตรา หรือ รังสีที่ไอออไนซ์ได้ลงไปในระบบของพอลิเมอร์-มอนอเมอร์ ตัวอย่างเช่นการเกิดปฏิกิริยาของ แสงต่อระบบของพอลิเอทิลีน-สไตรีน ให้แรดิคัลบนพอลิเอทิลีน ซึ่งไปกระตุ้นสไตรีน เพื่อให้เกิดพอลิ (เอทิลีน-กราฟต์-สไตรีน), poly(ethylene-g-styrene)



การเกิดกราฟต์พอลิเมอร์โดยวิธีฉายรังสีหรือแสงอัลตราไวโอเล็ตเป็นปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็ง (solid polymer) เกิดการพองตัวและจมนมอเนอเมอร์ที่เป็นของเหลว (liquid monomer) อัตราการกราฟต์และการกระจายเป็นตัวกำหนดว่าปฏิกิริยาเกิดที่ผิวของพอลิเมอร์หรือเกิดตลอดทั้งปริมาตรของพอลิเมอร์

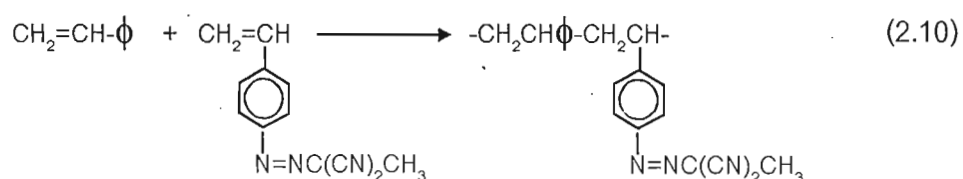
ค. Redox Initiation

เป็นวิธีการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดกับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เซลลูโลส ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์โดยใช้ ซีริกไอออน (ceric ion) หรือ ออกซิไดซิงเอเจนต์ (oxidizing agents) เป็นแคทาลิสต์ทำให้พอลิเมอร์เกิดเรดิเคิล วิธีนี้ไม่มีไฮโมพอลิเมอร์เกิดขึ้นในระบบ เพราะมอนอเมอร์ไม่องไวต่อซีริกไอออน นอกจากนี้ตัวริเริ่มที่ใช้ในปฏิกิริยารีดอกซ์มีข้อจำกัดกับกรณีของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน ปฏิกิริยาแสดงดังนี้

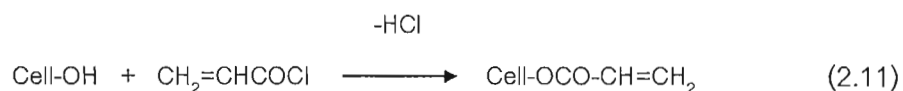


ง. Other grafting systems

เป็นการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์วิธีอื่น เช่น การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์โดยการเปลี่ยนพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันให้เป็นที่สามารถเกิดการกราฟต์ได้ เช่น หมู่เอโซ (azo group) ถูกเปลี่ยนให้เป็นที่สามารถเกิดการกราฟต์ได้ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างสไตรีนกับ 2-(4-vinylphenylazo)-2-methylmalonitrile



นอกจากนี้พันธะคู่สามารถเป็นจุดที่เกิดการกราฟต์ได้ เช่น ในเซลลูโลส หรือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยทำปฏิกิริยากับ acrylyl chloride ดังสมการ

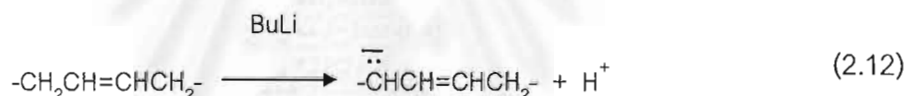


2. ไอออนิกกราฟต์โคพอลิเมอร์

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ โดยวิธีนี้มีมากกว่าวิธีใช้แรติเคิลเป็นตัวริเริ่ม เนื่องจากมอนอเมอร์ที่สามารถเกิดได้ด้วยวิธีนี้มีมากกว่า แต่การเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนหรือแอนไอออนเพื่อให้เป็นตัวริเริ่มกราฟต์โคพอลิเมอร์ทำได้ยากกว่าแบบแรติเคิล

ก. ตัวริเริ่มแอนไอออน (Anionic Initiation)

การทำให้พอลิเมอร์เป็นตัวริเริ่มแอนไอออนทำได้ โดยให้พอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยากับโลหะในภาวะที่เป็นเบสแก่ เช่น ปฏิกิริยาของ 1,4-พอลิบิวตะไดอีน กับบิวทิลลิเทียม ดังนี้



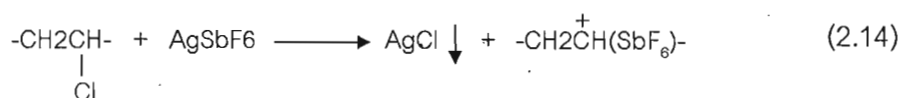
หรือปฏิกิริยาของพอลิเอไมด์กับโซเดียม



ซึ่งจะได้พอลิเมอร์แอนไอออน ที่เป็นตัวริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ได้ต่อไป

ข. ตัวริเริ่มแคตไอออน (Cationic Initiation)

เกิดได้กับพอลิเมอร์ที่มีคลอรีนอยู่ เช่น พีวีซี คลอโรเมทิลเลต พอลิสไตรีน คลอรีนเตตพอลิบิวตะไดอีน กับ BCl_3 , R_2AlCl , AgSbF_6 ดังนี้



2.4 จลนพลศาสตร์การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน [8]

การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันสามารถแบ่งออกเป็น 3 ระยะดังนี้

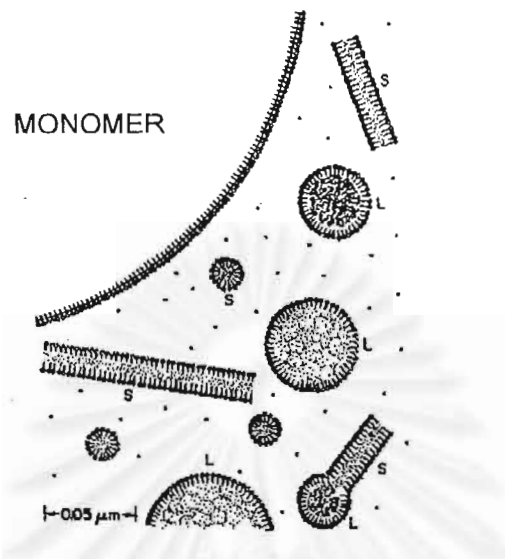
1. ระยะที่ I (stage I)

อนุมูลที่มีสายโซ่สั้นๆ (short chain radicals) ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มกับมอนอเมอร์ใน aqueous phase จะแพร่ (diffuse) เข้าไปยังโซฟไมเซลล์และเริ่มต้นพอลิเมอร์โรเซชัน ตอนนี้อยู่เรียกว่าโซฟไมเซลล์นี้ว่าอนุภาคลาเทกซ์ latex particles (โซฟไมเซลล์ที่ไม่เกิดการพอลิเมอร์โรเซชันจะยังเรียกว่าโซฟไมเซลล์ (inactive soap micelle) เฉพาะโซฟไมเซลล์ที่เกิดพอลิเมอร์โรเซชัน (active soap micelle) เท่านั้น จึงจะเรียกว่าอนุภาคลาเทกซ์) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปไมเซลล์จะโตขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีมอนอเมอร์จากสารละลายน้ำเพิ่มเข้ามาเรื่อยๆ ซึ่งขณะเดียวกันมอนอเมอร์ในสารละลายน้ำก็เพิ่มขึ้น โดยการถ่ายโอนมาจากหยดมอนอเมอร์ หยดมอนอเมอร์จึงเสมือนหนึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งของมอนอเมอร์ (reservoir of monomer) สำหรับการพอลิเมอร์โรเซชันในอนุภาคลาเทกซ์

แรงที่ผลักดันให้มอนอเมอร์แพร่ไปยังอนุภาคลาเทกซ์ คือ พลังงานอิสระ หรือพลังงานเสรีในการผสมกัน (free energy of mixing) ซึ่งมาจากพลังงานเสรีที่เปลี่ยนแปลงบนระหว่างผิว (interfacial) ของระบบเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของอนุภาคจากการพอง (swelling) แต่อนุภาคลาเทกซ์สามารถดูดซึมปริมาณมอนอเมอร์จำนวนจำกัดจนกระทั่งถึงภาวะอิ่มตัว ซึ่งสามารถทราบได้จากสัดส่วนปริมาตรสมดุลของมอนอเมอร์ (equilibrium volume fraction of monomer, Φ_m) คือ ความสมดุลระหว่างพลังงานเสรีที่เปลี่ยนแปลงบนระหว่างผิว และพลังงานเสรีของการผสมกัน Φ_m มีค่า 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.71, และ 0.85 สำหรับเอทิลีน ไวนิลคลอไรด์ บิวทาไดอีน สไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และไวนิลแอสีเทตตามลำดับ ดังนั้นความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในอนุภาคคงที่อยู่ตลอดเวลาตราบใดที่ยังมีหยดน้ำมอนอเมอร์อยู่ในสารละลายน้ำ

เมื่อพอลิเมอร์โรเซชันดำเนินต่อไปอนุภาคลาเทกซ์มีขนาดใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจึงต้องการสารก่ออิมัลชันมากขึ้นเพื่อให้คงเป็นอนุภาคลาเทกซ์ไว้ได้ จึงทำให้สารก่ออิมัลชันลดน้อยลงจนมีค่าต่ำกว่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต ทำให้โซฟไมเซลล์ (ไมเซลล์ที่ไม่เกิดการพอลิเมอร์โรเซชัน) คงตัวอยู่ไม่ได้ (ไม่สามารถอยู่ในรูปของไมเซลล์) ดังนั้นจึงไม่เกิดการเริ่มต้นใหม่เพื่อกลายเป็นอนุภาคลาเทกซ์ได้อีก จุดนี้เป็นจุดสิ้นสุดระยะที่ I ซึ่งเป็นระยะที่มีการเกิดนิวเคลียสของอนุภาค (particle nucleation) หมายถึง การเกิดอนุภาคลาเทกซ์ (latex particles) หรืออนุภาคพอลิเมอร์

(polymer particles) และเป็นจุดที่ไม่มีโซพไมเซลล์อยู่ในสารละลายน้ำอีกต่อไป นั่นคือทำให้ความตึงแรงผิวของลาเทกซ์เพิ่มขึ้นด้วย ภาพทางกายภาพของระยะที่ I แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันในระยะที่ I [8]

S = โซพไมเซลล์, L = อนุภาคลาเทกซ์, * = มอนอเมอร์

2. ระยะที่ II (stage II)

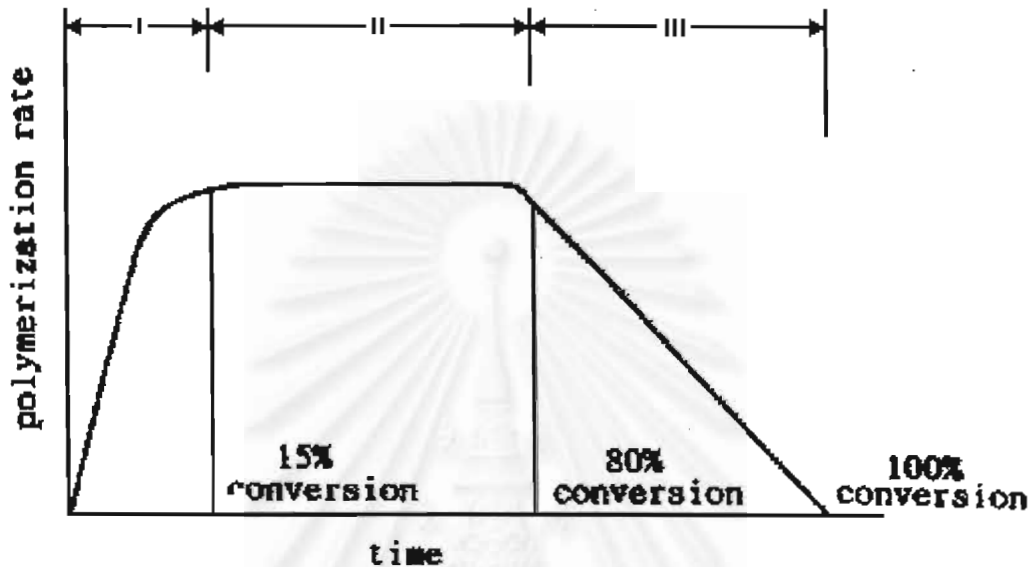
อนุภาคลาเทกซ์ที่เกิดในระยะที่ I ยังคงใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากจำนวนอนุภาคและความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในแต่ละอนุภาคมีค่าคงที่ ดังนั้นอัตราเร็วพอลิเมอร์เซชันโดยรวม (overall rate of polymerization) จึงมีค่าคงที่ จนกระทั่งปฏิกิริยาดำเนินไปประมาณ 50-80% conversion หยดน้ำมอนอเมอร์หมดไป และอนุภาคลาเทกซ์เก็บมอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา (unreacted monomer) เอาไว้

3. ระยะที่ III (stage III)

อัตราเร็วพอลิเมอร์เซชันลดลง เนื่องจากอนุภาคลาเทกซ์ใช้มอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาในระยะที่ II ไปจนหมด ปฏิกิริยาดำเนินไปเกือบ 100 % conversion อนุภาคของพอลิเมอร์ที่ได้ในขั้นตอนสุดท้ายนี้อยู่ระหว่าง 0.05-0.2 μm (ซึ่งเป็นค่าระหว่างกลางของไมเซลล์และหยดของมอนอเมอร์)

รูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดพอลิเมอร์เซชันที่แปรตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา (conversion) ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการเริ่มต้น การทวีคูณและการหยุดยั้ง โดยความสัมพันธ์

ของอัตราเร็วเหล่านี้ขึ้นอยู่กับมอนอเมอร์และภาวะของปฏิกิริยาตามที่ได้กล่าวมาแล้วว่า สามารถแบ่งออกเป็นสามระยะ ตารางที่ 2.2 แสดงให้เห็นถึงจำนวนอนุภาค (particle number, N) ซึ่งหมายถึงความเข้มข้นของอนุภาคพอลิเมอร์ (มีหน่วยเป็นจำนวนอนุภาคต่อมิลลิลิตร) ในแต่ละระยะจำนวนอนุภาคเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ปฏิกิริยาดำเนินไปในระยะที่ I แต่คงที่ในระยะที่ II และ III



รูปที่ 2.5 อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่แตกต่างกันในแต่ละระยะของอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน [8]

การเกิดอนุภาคลาเทกซ์เริ่มเกิดในระยะที่ I พร้อมกับจะเห็นได้ว่าอัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามเวลาเมื่อจำนวนอนุภาคเพิ่มมากขึ้น มอนอเมอร์แพร่เข้าไปแทนที่มอนอเมอร์ที่ถูกใช้ไปในอนุภาคลาเทกซ์ ยังมีพอลิเมอร์เกิดขึ้นมากในอนุภาคลาเทกซ์ ก็ยังต้องการสารก่ออิมัลชันมากขึ้น (ขนาดเพิ่มหรือใหญ่ขึ้น) ในขณะที่หยดน้ำมอนอเมอร์มีขนาดเล็กลง ระยะที่ I กินเวลาน้อยที่สุด (อยู่ในช่วง 2-15% conversion) ขึ้นอยู่กับอัตราการเริ่มต้น (initiation rate) ถ้ามีอัตราการเริ่มต้นต่ำก็จะใช้เวลานานขึ้น มอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้มากกว่า เช่น ไวนิลเอซิเตตมีอัตราการเริ่มต้นในระยะนี้เร็วกว่ามอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย จนกระทั่งอัตราจะขึ้นถึงขีดสูงสุด แล้วคงอยู่ในลักษณะนี้ตลอดระยะที่ II

ตารางที่ 2.2 จำนวนอนุภาคของแต่ละองค์ประกอบในแต่ละระยะของการเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน [8]

จำนวนไมเซลล์	ระยะที่ I	ระยะที่ II	ระยะที่ III
โซฟไมเซลล์ (จำนวนไมเซลล์/มล)	10^{18}	0	0
หยดมอนอเมอร์ (จำนวนหยดมอนอเมอร์/มล)	10^{12}	10^{12}	0
อนุภาคลาเทกซ์	0	10^{14}	10^{14}

ขนาดเล็กลง → ← ขนาดใหญ่ขึ้น → ขนาดคงที่

ระยะที่ II สิ้นสุดเมื่อไม่มีหยดน้ำมอนอเมอร์เหลืออยู่เลย (อยู่ในช่วง 50-80%) ขึ้นอยู่กับว่ามอนอเมอร์ละลายน้ำได้มากน้อยขนาดไหนและขึ้นอยู่กับค่า Φ_m เช่น ไวนิลคลอไรด์ละลายน้ำและมีค่า Φ_m น้อย การสิ้นสุดระยะที่ II อยู่ในช่วง 70-80% สไตรีนและบิวทาไดอีน อยู่ในช่วง 40-50% เมทิลเมทาคริเลตอยู่ที่ 25% และไวนิลเอซิเตตอยู่ที่ 15% conversion จำนวนอนุภาคลาเทกซ์จะเท่าเดิมจากระยะที่ II ไป III แต่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ลดลงตามเวลา พร้อมกับอัตราการพอลิเมอร์ไรเซชันค่อยๆ ลดลงจนกระทั่งถึง 100% conversion

สำหรับปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันอุดมคติ (ideal emulsion polymerization) อัตราการเกิดอนุภาคนิวเคลียสในสารละลายน้ำ (R_p) มีค่าประมาณ 10^{13} ต่อมิลลิลิตรต่อวินาที และมีอนุภาคลาเทกซ์หรืออนุภาคพอลิเมอร์อยู่ประมาณ 10^{14} อนุภาคต่อมิลลิลิตร จากการคำนวณพบว่า การหยุดยั้งของอนุภาคนิวเคลียสในสารละลายน้ำแทบไม่เกิดขึ้นเลย อนุภาคนิวเคลียสที่เกิดขึ้นนี้แพร่เข้าไปในโซฟไมเซลล์เพื่อเกิดการทวีคูณกลายเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้น โดยเฉลี่ยอนุภาคหนึ่งๆ ได้รับอนุภาคนิวเคลียสใหม่หนึ่งตัวภายใน 10 วินาที

จากการคำนวณโดยอาศัยค่าคงที่อัตราการหยุดยั้งพบว่า การหยุดยั้งเกิดขึ้นทันที (instantly) เพราะบริเวณที่เกิดการทวีคูณมีปริมาตรเล็กมาก (ในโซฟไมเซลล์) นั่นคืออนุภาคพอลิเมอร์แต่ละอนุภาคจะมีอนุภาคนิวเคลียสหรือไม่มีอนุภาคนิวเคลียสก็ได้ พบว่าโดยเฉลี่ยแล้วอนุภาคครึ่งหนึ่งมีอนุภาคนิวเคลียส และอีกครึ่งหนึ่งไม่มีอนุภาคนิวเคลียสอยู่ ดังนั้นอัตราเร็วอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยรวม (มีหน่วยเป็นต่อมิลลิลิตร) เป็นดังนี้

$$R_p = k_p [M] (N/2) \quad (2.15)$$

ซึ่ง N = จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนุภาคลาเทกซ์ต่อมิลลิลิตร

เนื่องจากความเข้มข้นของมอนอเมอร์ $[M]$ มีค่าคงที่อยู่แล้ว ดังนั้นอัตราของปฏิกิริยาอิมัลชันจึงขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคที่มีอยู่ไม่ใช่ขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดอนุมูลอิสระ ระดับของเกิดพอลิเมอร์เชชัน (\bar{X}_n) ก็ขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคเช่นกันดังนี้

$$\bar{X}_n = \frac{k_p N [M]}{R_i} \quad (2.16)$$

ซึ่ง R_i = อัตราการเกิดอนุมูลอิสระ

\bar{X}_n แตกต่างจาก R_p โดย \bar{X}_n ขึ้นอยู่กับการเกิดอนุมูลหรือปฏิกิริยาการเริ่มต้น ในบัลค์พอลิเมอร์เชชัน อัตราเร็วเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มอัตราการเริ่มต้น ทำให้ระดับการพอลิเมอร์เชชันลดลง (Degree of Polymerization) แต่ในอิมัลชันอัตราเร็วเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มจำนวนอนุภาคลาเทกซ์ ถ้าทำให้อัตราเร็วเริ่มต้นคงที่ระดับพอลิเมอร์เชชันเพิ่มขึ้นแทนที่จะลดลง เมื่ออัตราปฏิกิริยา (R_p) เพิ่มขึ้น เนื่องจากจำนวนอนุภาคลาเทกซ์ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารก่ออิมัลชันที่ใส่เข้าไปตั้งแต่ตอนเริ่มต้น ดังนั้นทั้งอัตราเร็วเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์เชชันและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน

2.5 ยางธรรมชาติ [9]

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้า เป็นยางซึ่งได้จากต้นไม้ใหญ่ชื่อว่า "ต้นยางพารา" มีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า *Heavea brasiliensis* ซึ่งเดิมมีอยู่เฉพาะในทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น ได้มีผู้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา สามารถออกงามดีในภาคใต้ และภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย เมื่อต้นยางโตเต็มที่ ชาวสวนเก็บน้ำยางด้วยการกรีดเปลือก (tapping) ของลำต้นให้น้ำยางซึมออกมา น้ำยางที่ได้ถูกนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อให้ได้ยางออกมาในลักษณะที่แตกต่างกัน คือ อยู่ในรูปของน้ำยางข้น (concentrated latex) หรือยางดิบแห้งชนิดต่าง ๆ ได้แก่ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air dried sheet) ยางเครพ (crepe) ยางแท่งที่อาร์ (TTR , Thai

Iested Rubber) และยางชนิดอื่น ๆ จากนั้นจึงนำยางดิบเหล่านี้ ไปป้อนให้กับโรงงานแปรรูปเพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทต่าง ๆ เช่น ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน ยางรัดของ ท่อยาง เบาะที่นั่งนอน ฟองน้ำ รองเท้ายาง ถุงยางอนามัย ลูกโป่ง เป็นต้น ทั้งนี้เพราะยางมีสมบัติจำเพาะแตกต่างจากวัสดุอื่น ๆ คือ มีความยืดหยุ่นดี เมื่อดึงออกก็อาจหดกลับรูปเดิมได้ทันทีเมื่อปล่อย นอกจากนี้ ยังมีเนื้อที่บวม สามารถกั้นน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นยางจึงเป็นวัสดุที่มีคุณค่า

เนื้อยางแห้ง (ในน้ำยางมีเนื้อยางแห้ง 20 - 45% โดยน้ำหนัก) คือ สารไฮโดรคาร์บอน (rubber hydrocarbon) ที่มีไฮโดรคาร์บอนอยู่ประมาณ 92% อีกประมาณ 8% เป็นสารอื่นที่ไม่ใช่ยาง (non - rubber contents) ปนอยู่ซึ่งสารดังกล่าว ได้แก่ โปรตีน (protein) กลีโคไซด์ (glycosides) ไลปิด (lipids) เกลือแร่ (mineral salts) และเอนไซม์ (enzymes) สารที่ไม่ใช่ยางเหล่านี้ แม้มีเพียงเล็กน้อย แต่จะมีผลต่อการวัลคาไนซ์ และสมบัติของยางเป็นอย่างมาก นอกจากนี้แล้ว น้ำยางที่ได้จากต้นยางเปลี่ยนแปลงไปตามฤดูกาล สภาพดินฟ้าอากาศ ชนิดของดิน ภาวะแวดล้อมของแปลงปลูกยาง พันธุ์ยาง การกรีต ความยาวของรอยกรีต อายุของต้นยาง ความถี่ของการกรีต ช่วงเวลาของการกรีตยาง การใช้สารเคมีเร่งน้ำยาง และปัจจัยอื่น ๆ (เช่น การทำความสะอาดถังใส่น้ำยาง การกรีตยางในฤดูฝน ซึ่งมีน้ำฝนหลงเหลือในถ้วยยาง เป็นต้น)

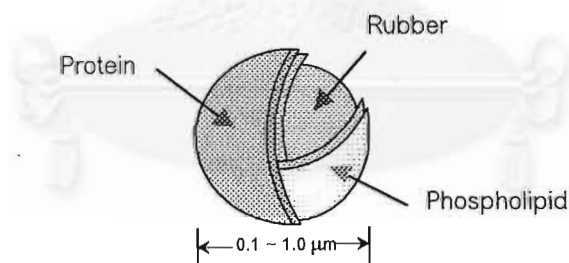
เนื่องจากโมเลกุลของยางไม่อิมิตัว จึงมีพันธะคู่ที่วงเวดต่อปฏิกิริยาอยู่ด้วย ซึ่งมีทั้งข้อดีและข้อเสีย : ข้อดี คือ สามารถทำปฏิกิริยากับกำมะถันในกระบวนการวัลคาไนเซชันได้ ; ข้อเสีย คือ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนและโอโซนโดยมีโลหะ (เช่น Mn, Fe, Cu และ Co เป็นต้น) ความร้อน แสงและความเครียดที่มีอยู่ในเนื้อยาง (เช่นการหักงอของยาง) เป็นตัวเร่งให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น เมื่อตั้งทิ้งไว้หรือขณะใช้งานดังนั้นจึงต้องใช้ "สารกันการเกิดออกซิไดซ์" (antioxidant) และ "สารกันการเกิดโอโซน" (antiozonant) ผสมเข้าไปในยางเพื่อยืดอายุการใช้งานหรือการเก็บรักษา

สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ อาจเปลี่ยนแปลงไปได้บ้างเล็กน้อยจากการมีสารที่ไม่ใช่ยางปะปนอยู่ และจากระดับขั้นของการเกิดผลึก (degree of crystallinity) ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 10°C ยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้มีผลทำให้ความหนาแน่นเปลี่ยนจาก 0.92 เป็นประมาณ 0.95

ตัวทำละลายของยางธรรมชาติ ได้แก่ อะลิฟาติกและอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic and aromatic hydrocarbon), คลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน (chlorinated hydrocarbon) อีเทอร์ (ethers) และคาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide) ส่วนตัวไม่ทำละลายของยางธรรมชาติ ได้แก่ คีโตน (lower ketone), แอลกอฮอล์ (alcohol) และเอสเทอร์ (lower ester)

ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก ไม่สามารถวัดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีลดจุดเยือกแข็ง (depression of freezing point) หรือวิธีการเพิ่มจุดเดือด (elevation of boiling point) ให้ใช้วิธีวัดความดันออสโมติก (osmotic pressure) และวิธีวัดความหนืดแทนได้ และจากวิธีการแยกลำดับส่วน (fractionation) ของสารละลายยางธรรมชาติ พบว่ามีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (เฉลี่ย 200,000 - 500,000)

ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระดอน (resilience) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่น ๆ การใช้ฟิลเลอร์เสริมแรง (reinforcing filler) เช่น เขม่าดำ หรือคาร์บอนแบล็ก (carbon black) จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติมีความถ่วงจำเพาะ 0.915 - 0.930 และตัวทำละลายของยางธรรมชาติ คือ แนพทาโทลูอิน เบนซีน น้ำมัน และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เป็นต้น ยางมีจุดอ่อนตัว (softening point) ประมาณ 120 °C มีความทนทานน้ำ กรดเจือจาง ด่าง และเกลือได้ดี แต่กับออกซิเจน โอโซน แสงแดด และแสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำใหยางธรรมชาติเกิดรอยแตก หรือเกิดการแตกหักได้ ซึ่งปริมาณโอโซน 100 ppm สามารถทำลายยางได้ภายใน 2 นาที และถ้าจุ่มยางธรรมชาติในกรดไนตริก กรดซัลฟูริก กรดโครมิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ยางธรรมชาติจะถูกทำลายอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ ความทนน้ำมันของยางธรรมชาติมีค่าต่ำมาก จึงทำใหยางเกิดการพองตัวเมื่อจุ่มในน้ำมัน



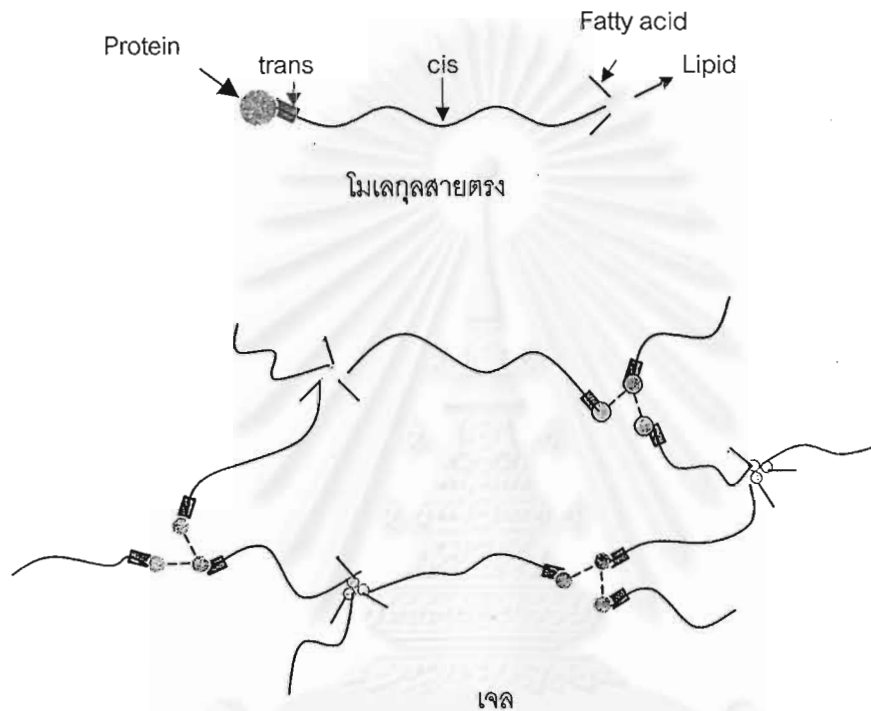
รูปที่ 2.6 อนุภาคยางในน้ำยาง(Rubber particle in Heavea latex) [10]

ส่วนประกอบของยางธรรมชาติที่แยกด้วยวิธีตกตะกอนด้วยกรด

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	93.7%
นิวทรัล ไลปิด	2.4 %
ไกลโคไลปิด	1.0 %
โปรตีน	2.2 %

คาร์โบไฮเดรต	0.4 %
สารอินทรีย์	0.2 %
สารอื่นๆ	0.1 %

ข้อสันนิษฐานโครงสร้างของอนุภาคยางธรรมชาติ (Branching and gel formation) [10]



รูปที่ 2.7 แบบจำลองอนุภาคของยางธรรมชาติ [10]

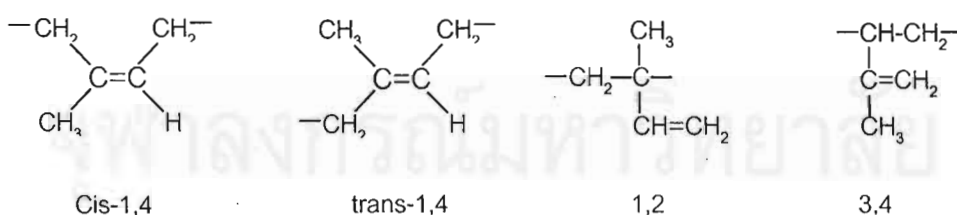
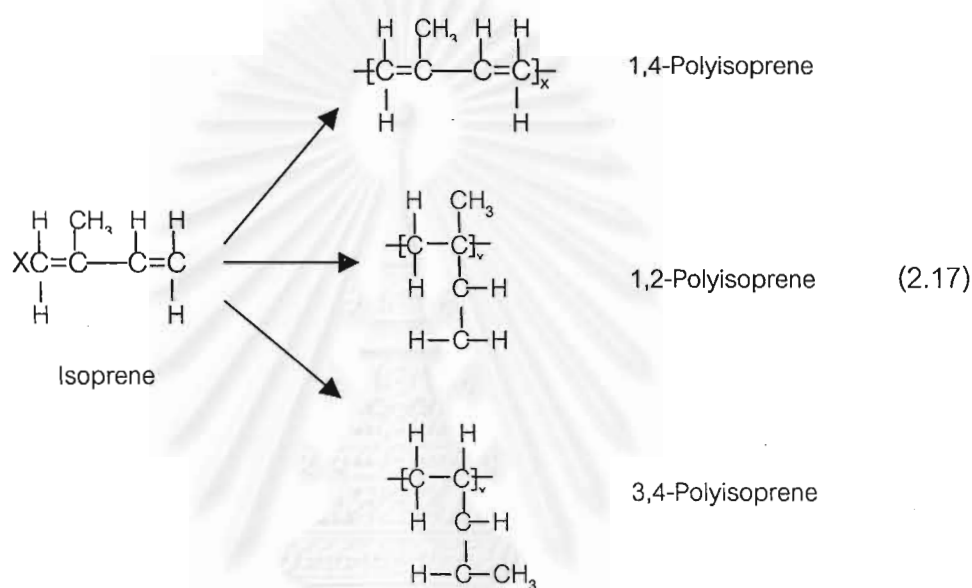
2.5.1 ส่วนประกอบทางเคมีของยางธรรมชาติ [11]

ปีค.ศ. 1826 ไมเคิล ฟาราเดย์ (Michael Faraday) ได้ค้นพบสูตรเคมีของยางธรรมชาติ โดยเขาสรุปว่า ยางธรรมชาติประกอบด้วย ธาตุคาร์บอน และไฮโดรเจน ในอัตราส่วน 5:8

ต่อมา เวเบอร์ (Weber) ที่ให้เห็นว่าโมเลกุลของยางไม่อิ่มตัว เพราะเข้าทำปฏิกิริยากับโบรมีนได้เป็น $C_5H_8Br_2$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยารวมตัวที่พันธะคู่ นอกจากนี้ เคมป์ (Chemp) ทดลองใช้ไอโอดีน และคลอรีน แทนโบรมีน ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกัน

แมคคอลลัม และวิทบี (Macallum and Whitby) ใช้เทคนิคดรรชนีหักเห (refractive index) เพื่อเป็นการยืนยันว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติไม่อิมตัว และในปี ค.ศ. 1860 วิลเลียมส์ (Williams) พบว่ายางธรรมชาติประกอบด้วยหน่วยของ ไอโซพรีน (isoprene)

จากการศึกษาพบว่า ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene, $(C_5H_8)_n$) ซึ่งได้จากหน่วยของไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail) ข้อที่น่าสังเกตอีกอย่าง คือ พอลิไอโซพรีนสามารถเกิดเป็นไอโซเมอร์ (isomers) ได้ดังนี้ :



ในทางทฤษฎี โครงสร้างทั้งหมดนี้สามารถเกิดกับพอลิไอโซพรีนได้ สำหรับตัวเลข 1,2 หรือ 1,4 หรือ 3,4 หมายถึง ตำแหน่งของ C ในแต่ละหน่วยที่จะต่อกับหน่วยอื่นๆ เพื่อให้โมเลกุลมี

ขนาดใหญ่ขึ้น และกรณี 1,4-polyisoprene จะเกิดมี stereoisomer แบบอื่นได้อีก เนื่องจากความไม่สามารถหมุนรอบพันธะคู่ได้ทำให้อะตอมหรือหมู่ที่มาต่อ อาจอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของพันธะคู่ก็ได้ โครงสร้างที่เป็น cis-1,4 อะตอมของ C ทั้งตำแหน่งที่ 1 และ 4 อยู่ด้านเดียวกันของพันธะคู่ ส่วนโครงสร้างที่เป็น trans-1,4 อะตอมของ C ทั้งสองอยู่ด้านตรงข้ามกัน

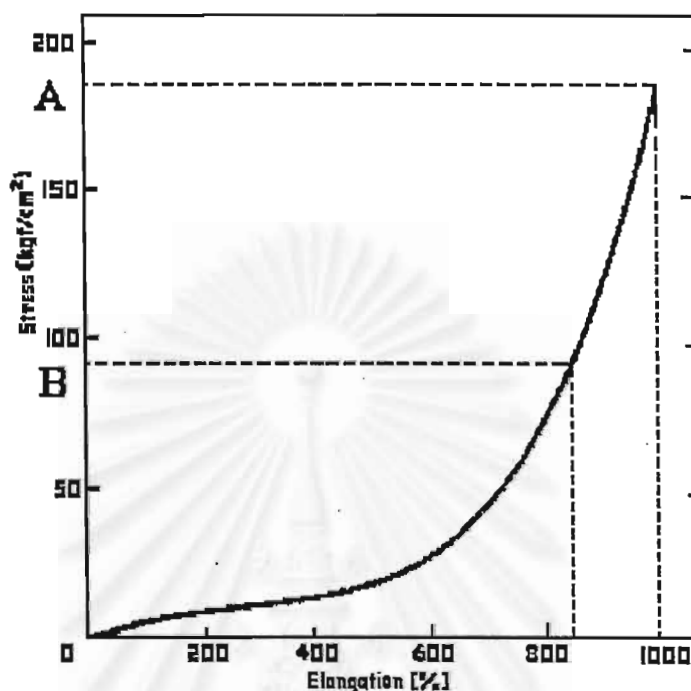
จากการศึกษาด้วย x-ray พบว่ายางธรรมชาติประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเกือบทั้งหมดเป็น cis-1,4 ดังนั้นชื่อทางเคมีที่แท้จริงของยางธรรมชาติ คือ cis-1,4 polyisoprene และจากการศึกษาค้นคว้าด้วย IR ก็ยืนยันว่ายางธรรมชาติประกอบด้วย cis-1,4 polyisoprene ประมาณ 97% และถ้าทุกโมเลกุลประกอบด้วยไอโซเมอร์เดียวกันทั้งหมด เรียกว่ามี "stereoregularity" โครงสร้างจึงมีความสม่ำเสมอ ดังนั้น เมื่อนำยางธรรมชาติไปดึงให้ยืดออก สามารถเกิดผลึก (crystallization) ได้ จึงทำให้ความทนแรงดึงของยางดิบ (gum tensile strength) มีค่าสูง

ยางธรรมชาติ เมื่อถูกวัลคาไนซ์ด้วยสารประกอบของกำมะถัน จะเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล เนื่องจากมีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ภายในโมเลกุลยางซีเวีย มีโครงสร้างเป็น cis-1,4 polyisoprene ส่วนยางกัตตาเปอร์ชา (gutta - percha) หรือยางบาลาด้า (balata) มีโครงสร้างเป็น trans -1,4 polyisoprene ซึ่งต้นกัตตามีปลูกอยู่ในประเทศมาเลเซีย ส่วนต้นบาลาด้า มีปลูกอยู่ตามชายฝั่งตะวันออกเฉียงเหนือของทวีปอเมริกาใต้ และประเทศอินโดนีเซีย ซึ่งในทางการค้าไม่ค่อยมีความสำคัญ มีการใช้งานน้อย แต่เดิมใช้ทำจนวนหุ้มสายเคเบิลใต้น้ำ แต่ปัจจุบันใช้หุ้มลูกกอล์ฟ และกาวพิเศษบางชนิดเท่านั้น ทั้งนี้เพราะน้ำยางแข็งตัวเร็วมากในอากาศ

2.5.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ [12]

ยางเป็นวัสดุที่มีความสามารถยืดได้หลายร้อยเท่าตัว ถึงแม้การใช้งานส่วนใหญ่ไม่ใช่เพื่อรับแรงดึงและยางไม่ได้ถูกใช้งานให้ยืดเกิน 100% มากนัก แต่สมบัติพื้นฐานที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรมยางก็เป็นสมบัติด้านความสามารถของยางในการรับแรงดึง เนื่องจากเป็นสมบัติที่เห็นได้ชัดเจนเมื่อปัจจัยที่เกี่ยวข้องเปลี่ยนแปลงไป เช่น ชนิดของยางที่ใช้ ระบบการวัลคาไนซ์ ชนิดและปริมาณตัวเติม การใช้น้ำหรือไมใช้น้ำมัน อุณหภูมิ ตลอดจนประเภทของกระบวนการแปรรูป เป็นต้น

เมื่อยางถูกแรงกระทำ ยางยืดออก โดยส่วนยืดเป็นส่วนหนึ่งกับขนาดแรง แต่ความสัมพันธ์ระหว่างแรงกับส่วนยืดไม่เป็นเชิงเส้น ดังรูปที่ 2.8



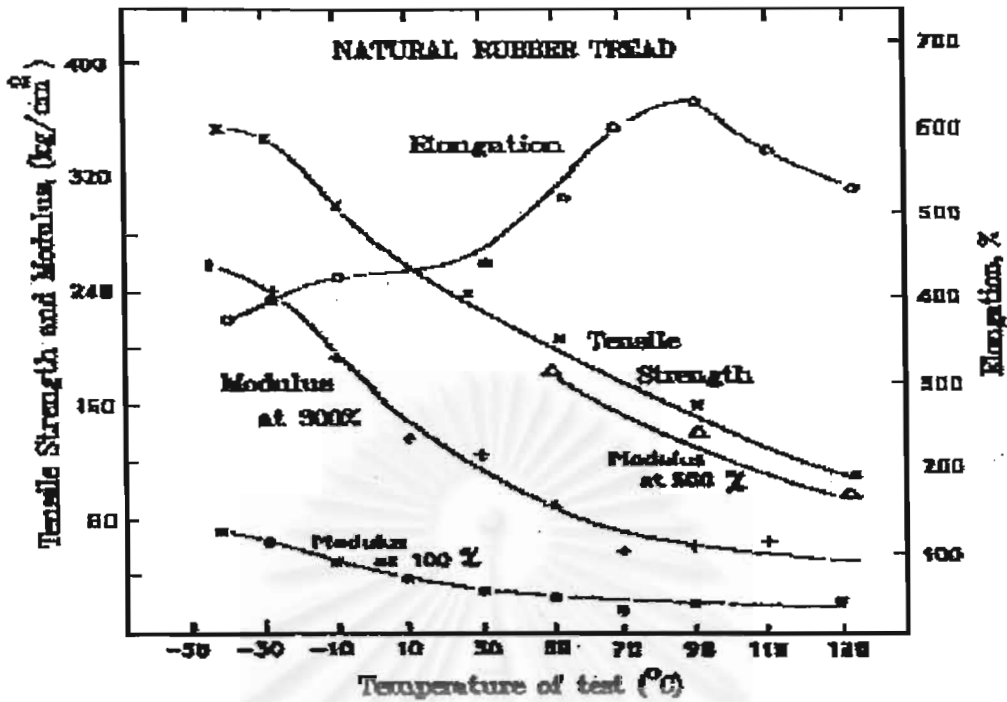
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างการยืดของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใส่ตัวเติม จากตัวอย่างยางทดสอบแบบวงแหวน โดยแสดงให้เห็นผลต่างของความเครียดของยางส่วนใน (A) และส่วนนอกวงแหวน (B) [12]

สมบัติความทนแรงดึงของยาง ไม่ใช่สมบัติประจำตัว (intrinsic property) ที่คงที่ แต่เป็นสิ่งที่แปรค่าได้ ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆของการทดสอบ เช่น ชนิด ขนาด รูปร่างของชิ้นทดสอบ วิธีเตรียมชิ้นทดสอบ ชนิดและระบบเครื่องทดสอบ อัตราเร็วของการดึงยาง (ดังตาราง 2.3) อุณหภูมิ (รูปที่ 2.9) และภาวะแวดล้อมต่างๆของการทดสอบ ตลอดจนประวัติการถูกดึงของชิ้นทดสอบที่ใช้ (รูปที่ 2.10) เป็นต้น

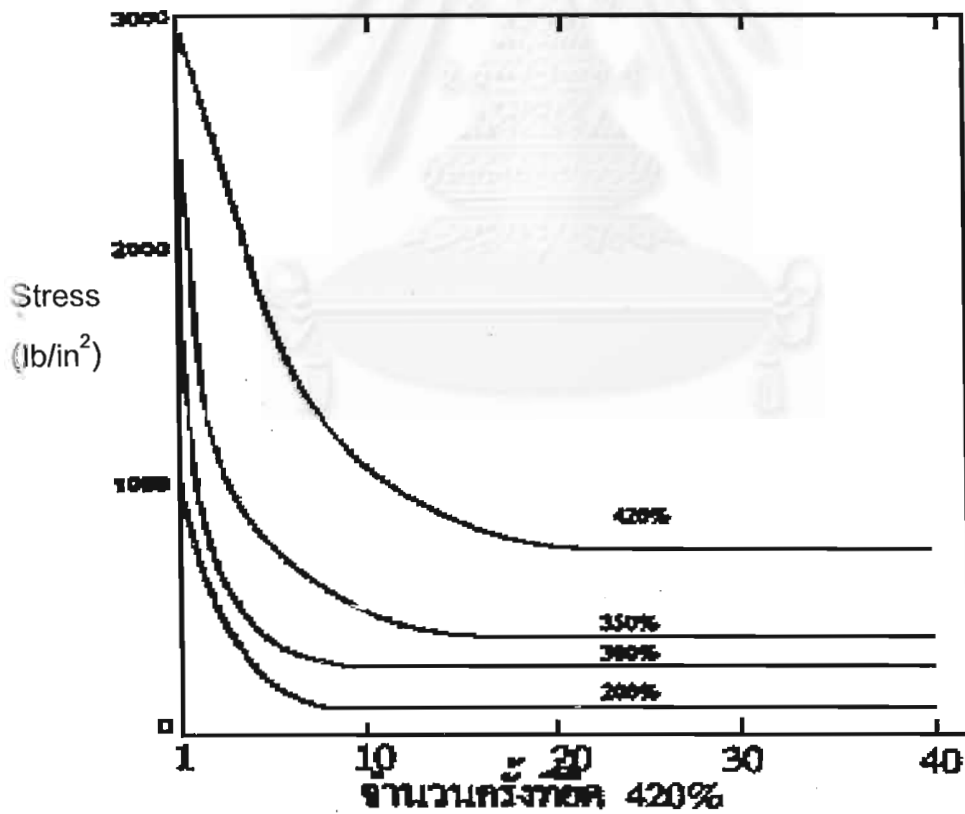
ตารางที่ 2.3 ผลของความเร็วดึงต่อค่าความทนแรงดึง (Tensile strength) [12]

Compound	Pure Gum		Soft Black Filler		Gas Black Filler		China Clay Filler	
	เร็ว	ช้า	เร็ว	ช้า	เร็ว	ช้า	เร็ว	ช้า
Elongation(%)	ความทนแรงดึง (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)							
100	92	56	250	180	390	295	470	345
200	161	107	435	355	910	810	940	705
300	220	173	705	580	1700	1540	1460	1215
400	329	270	1225	1070	2610	2430	2130	1980
500	530	455	2010	2025	3430	3415	2840	2840
600	912	895	2990	3085	-	-	-	-
700	1770	1760	-	-	-	-	-	-
Tensile Strength	3120	2850	3040	3705	3704	4280	2840	2900

จากข้อมูล แสดงว่า ความทนแรงดึงไม่ใช่ค่าคงที่ (constant) เหมือนความถ่วงจำเพาะ หรือ โครงสร้างโมเลกุล ตัวอย่างงานที่ทำการทดสอบต้องทำที่ภาวะเดียวกัน นำสมบัติที่ได้มาเปรียบเทียบกัน และใช้สมบัติเหล่านี้เป็นเครื่องชี้คุณภาพของยาง ไม่ว่าจะเป็นการทดสอบเพื่อประเมินวัสดุ เพื่อพัฒนาสูตรเพื่อควบคุมคุณภาพ เพื่อการออกแบบ หรือเพื่อการทำมาตรฐานผลิตภัณฑ์ ก็ตาม



รูปที่ 2.9 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อสมบัติของยาง [12]



รูปที่ 2.10 ผลของการยืดยางก่อนการทดลองต่อแรงที่ใช้ยืดยาง [12]

2.6 งานวิจัยในอดีต

Jianqing Zhao, Huigen Yuan, and Zuren Pan [4] ศึกษาการกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางเอสปีอาร์ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์และเกลือเฟอร์รัสเป็นตัวริเริ่ม พบว่าค่าระดับการกราฟต์ (graft degree) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (graft efficiency) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และความเข้มข้นเพิ่มขึ้นแต่ไม่เกินร้อยละ 7.4 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ค่าระดับการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชันมากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

กิติกร จามรดุสิต [13] ศึกษาการกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติในภาวะอิมัลชัน โดยใช้โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่ม เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สไตรีน ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ที่มีผลต่อปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน พบว่าภาวะเหมาะสมในการเตรียมกราฟต์ยางธรรมชาติ คือ ภาวะที่ใช้มอนอเมอร์ 100 ส่วน ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน 1.5 ส่วน และความเข้มข้นของตัวริเริ่ม 1.5 ส่วนต่อยางธรรมชาติ 100 ส่วนโดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง

ชาญศักดิ์ คำมาตร [14] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลตในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต ใช้เทอร์บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม โดยใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวพาเมทิลเมทาคริเลตเข้าไปในโมเลกุลของยาง เพื่อให้เกิดการกราฟต์ดีขึ้น ซึ่งอาศัยสมบัติที่ภาวะเหนือวิกฤต (ความดันมากกว่า 73.8 บาร์ และอุณหภูมิมากกว่า 31.06 องศาเซลเซียส) เมื่ออุณหภูมิและความดันสูงขึ้น ทำให้เกิดปริมาณการกราฟต์โคพอลิเมอร์ในเนื้อยางมากขึ้น ด้วย โดยเพิ่มจากกรณีไม่ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์คือ ร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 22

Subasini Lenka, Padma L. Nayak, and Anil P. Das [15] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนยาง โดยใช้โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มและใช้ซิลเวอร์ไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ อันได้แก่ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม พบว่าค่าประสิทธิภาพการกราฟต์มากที่สุดเมื่อ

ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง โดยค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์มากกว่า 1.4082 โมลต่อลิตร และเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มมากกว่า 0.0025 โมลต่อลิตร

M. P. Merkel, V. L. Dimonie, M. S. EL-Aasser, and J. W. Vanderhoff [16] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนยางพอลิวิทาไดอินและยางเอสปีอาร์ โดยใช้เทอร์ปีวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม พอลิเมอร์เซชันแบบอิมัลชันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พบว่าค่าประสิทธิภาพการกราฟต์แปรผันตามความถี่ในการเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ทั้งระบบพอลิวิทาไดอิน/พอลิเมทิลเมทาคริเลต และยาง สไตรีน-บิวทาไดอิน/พอลิเมทิลเมทาคริเลต จากการศึกษารูปร่าง Morphology ของยางธรรมชาติกราฟต์พบว่าค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ส่วนเซลล์ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของส่วนคอร์

Erbil, H. Y. [17] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลต และไวนิลมอนอเมอร์ชนิดอื่นๆ โดยใช้พอลิเอไมด์เอทิลเวเทคไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม หาค่าเปอร์เซ็นต์ยางที่ทำปฏิกิริยา และค่า water contact angle เพื่อประโยชน์ในการทำคอนแทกเลนส์ ค่าเปอร์เซ็นต์ยางที่ทำปฏิกิริยาหาได้โดยวิธีการตกตะกอน คือ ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ละลายในสารละลายผสมเบนซีนกับปิโตรเลียมอีเทอร์ และทำให้อยู่ที่ตะกอนด้วยเมทานอล อบตะกอนให้แห้ง แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักตะกอนที่ได้คือน้ำหนักยางที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์อื่นๆ ใช้การคำนวณในการหาเปอร์เซ็นต์ยางที่ทำปฏิกิริยา และตรวจสอบการกราฟต์โดยเครื่อง IR สเปกโทรมิเตอร์

M. E. Enyiegbulam and I. U. Aloka [18] ศึกษาผลของความเข้มข้นของเมทิลเมทาคริเลตและความเข้มข้นของตัวริเริ่มต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ และค่าระดับการกราฟต์ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม จากการศึกษพบว่าระดับการกราฟต์และค่าประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าลดลงเมื่อใช้เมทิลเมทาคริเลตคงที่ 0.1 โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และเพิ่มเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่ม ในทำนองเดียวกันค่าระดับการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงเมื่อให้ความเข้มข้นของตัวริเริ่มคงที่ 2×10^{-5} โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และเพิ่มความเข้มข้นของเมทิลเมทาคริเลต

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Natural rubber latex : Rayong Bangkok Rubber Company Limited.
: N. Y Rubber Company Limited.
2. Styrene monomer : Eternal resin Co.
3. Methyl methacrylate monomer : Eternal resin Co.
4. Potassium persulfate : Fluka
5. Sodium dodecyl sulfate : Fluka
6. Sodium hydroxide : Fluka
7. Phenol : Fluka
8. Potassium hydroxide : Fluka
9. Sodium sulfate : Merck
10. Light petroleum ether (b.p. 60-80 °C) : Merck
11. Acetone : Merck
12. Methyl ethyl ketone : Merck

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบ 4 คอ ขนาด 1000 มิลลิลิตร
2. ไบพัตกวนและแกนไบพัต
3. มอเตอร์ปั่นกวนชนิดปรับรอบ
4. ตู้อบร้อนแบบ Hot air
5. เทอร์มิโมเตอร์ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 0 ถึง 100 องศาเซลเซียส
6. ชุดกลั่น Soxhlet พร้อมไส้กรอง (Cellulose extraction thimber)
7. เตาให้ความร้อน

8. เครื่องแก้วอื่นๆที่ใช้ในห้องแลป

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Transmission Electron Microscope | :JSM 200CX |
| 2. CHNS/O analyzer | :Perkin Elmer PE 2400 Series II |
| 3. Tensile tester | :LLOYD Instruments LR 5K |
| 4. Compression molding | :LabTech. Engineering LP20 |
| 5. Dynamic mechanical properties | :Perkin Elmer DMA 7e |

3.4 การดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การเตรียมมอนอเมอร์

ในการเตรียมมอนอเมอร์ต้องทำการสกัดด้วยตัวยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) ที่ผสมอยู่ในมอนอเมอร์ออกให้หมด ซึ่งตัวยับยั้งทำหน้าที่ไม่ให้มอนอเมอร์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ มอนอเมอร์สไตรีนมีตัวยับยั้งปฏิกิริยา คือ ไฮโดรควิโนนอยู่ เนื่องจากมอนอเมอร์สไตรีนมีจุดเดือด 145.2 องศาเซลเซียสที่ความดัน 1 บรรยากาศ ทำให้ไม่สามารถกลั่นที่ความดันปกติได้ เพราะทำให้มอนอเมอร์เกิดการพอลิเมอร์ไรซ์เป็นพอลิเมอร์ ดังนั้นต้องกลั่นที่ความดันต่ำกว่า 1 บรรยากาศ เพื่อให้มอนอเมอร์กลั่นออกมาที่อุณหภูมิต่ำๆ โดยใช้ชุดกลั่นต่อเข้ากับปั๊มสุญญากาศ มอนอเมอร์สไตรีนกลั่นออกมาที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียสที่ความดัน 20 มิลลิเมตรปรอท หลังจากนั้นเติมแอนไฮดริสไซเดียมซัลเฟตลงในมอนอเมอร์ที่ได้เพื่อดูน้ำที่อาจติดมา หลังจากนั้นนำมอนอเมอร์ที่ได้บรรจุลงในขวดที่บดแสงภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เก็บที่อุณหภูมิ 0-10 องศาเซลเซียส

การกลั่นมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต (จุดเดือด 98 องศาเซลเซียสที่ความดัน 1 บรรยากาศ) ที่มีไฮโดรควิโนนเป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาอยู่ที่ทำในทำนองเดียวกับการกลั่นมอนอเมอร์สไตรีน แต่กลั่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสที่ความดัน 20 มิลลิเมตรปรอท

3.4.2 การกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ

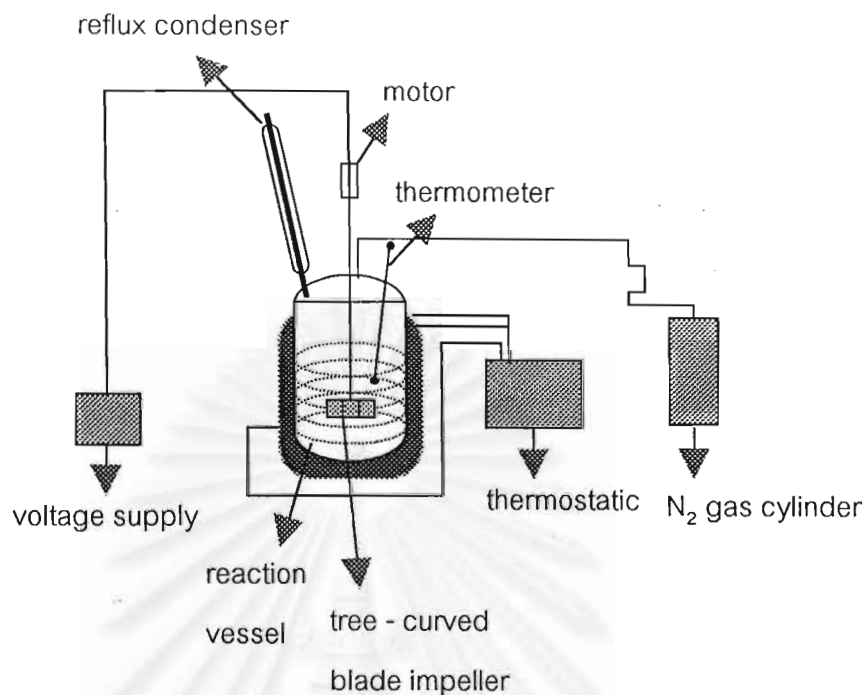
การกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติในกระบวนการแบบอิมัลชัน เป็นวิธีการที่นิยมมากที่สุด อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองแสดงดังรูปที่ 3.1

เตรียมน้ำกลั่น 300 กรัม และโปแตสเซียม 1 กรัม เติลงในเครื่องปฏิกรณ์ ไล่ออกซิเจน ออกด้วยแก๊สไนโตรเจน เติมยางธรรมชาติความเข้มข้น 60% ปริมาณ 200 กรัม กวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาทีที่อุณหภูมิห้อง เติมสารก่ออิมัลชัน (โซเดียม โดเดซิลซัลเฟต) ปริมาณ 0.6 ถึง 3.0 กรัม ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (50 ถึง 70 องศาเซลเซียส) เติมตัวริเริ่ม (โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต) 0.6 ถึง 2.4 กรัม และของผสม 25% สไตรีน 75% เมทิลเมทาคริเลต ปริมาณ 75, 100, 125 และ 150 กรัมต่อปริมาณยางแห้ง 100 กรัม กวนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมตัวยับยั้งปฏิกิริยาฟีนอลลง ไป 1 กรัมเพื่อหยุดปฏิกิริยา นำของผสมเทลงแม่พิมพ์ปูนปลาสเตอร์ อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ในการทดลองตัวแปรที่มีการเปลี่ยนแปลงได้แก่ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา, สารก่ออิมัลชัน, มอนอเมอร์ และอุณหภูมิ แสดงดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 อัตราส่วนของสารที่เติมต่อน้ำหนักยางแห้ง 100 กรัม

สารที่เติม	ปริมาณ (กรัม)
มอนอเมอร์	75, 100, 125, 150
สารก่ออิมัลชัน	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	0.5, 1.0, 1.5, 2.0
อุณหภูมิ	50, 60, 70



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

3.5 การหาสมบัติของยางผลิตภัณฑ์

3.5.1 การหาค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ และอัตราส่วนการกราฟต์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันประกอบด้วย 3 ส่วน คือ 1) ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ 2) ยางธรรมชาติกราฟต์ และ 3) โคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับเมทิลเมทาคริเลต, พอลิสไตรีน และพอลิเมทิลเมทาคริเลต สำหรับยางธรรมชาติกราฟต์ คือ ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต ยางธรรมชาติไม่กราฟต์สามารถสกัดแยกออกได้โดยใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์เบา และใช้อะซิโตนกับเมทิลเอทิลคีโตนสกัดโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต ยางธรรมชาติกราฟต์จะเหลืออยู่ วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข.

3.5.2 สัณฐานวิทยา (Morphology) ของยางธรรมชาติกราฟต์

นำยางธรรมชาติกราฟต์ (Graft Natural Rubber Latex) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 400 เท่า ให้ได้ความเข้มข้น 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หยดสารละลายออสเมียม (OsO_4) ลงในน้ำยางเจือจาง 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรให้ได้ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์ ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้ออสเมียมเข้าไปย้อมสีพันธะคู่ของยางธรรมชาติ หลังจากนั้นหยดพอลิเมอร์บนกริด (Grid) ปล่อยให้แห้งสนิท สังเกตลักษณะทางกายภาพของยางธรรมชาติกราฟต์ได้โดยผ่านเครื่อง Transmission Electron Microscopy (TEM model JEM 35CF)

3.5.3 การหาส่วนประกอบของกราฟต์โคพอลิเมอร์

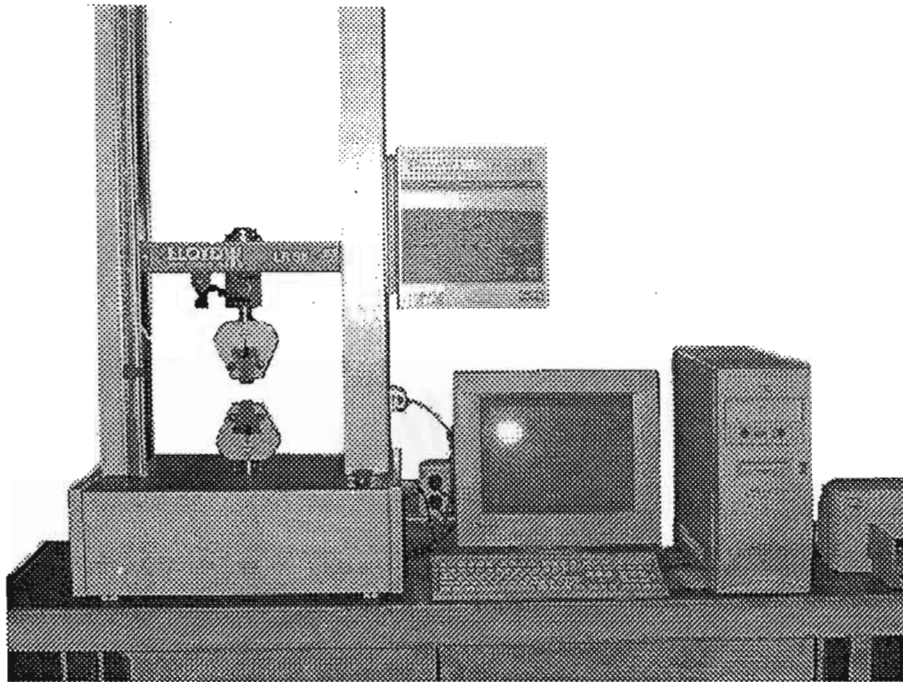
ในการทดลองศึกษาส่วนประกอบของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยการวิเคราะห์หาค่า C, H และ O ด้วยเครื่อง CHO Analyzer รุ่น Perkin Elmer model PE 2400 series II วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค.

3.5.4 การหาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์

3.5.4.1 การทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงดึง

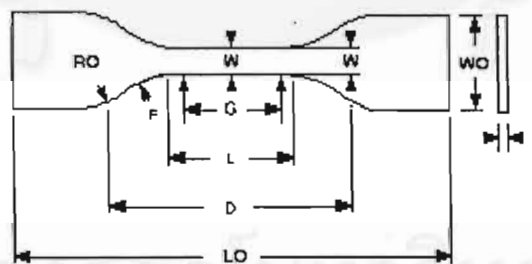
การหาสมบัติทางฟิสิกส์ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงดึง ในการทดสอบเตรียมชิ้นตัวอย่างจากรูปอัดเป็นแผ่นหนาให้มีความหนาสม่ำเสมอด้วยเครื่องอัด (Compression Molding) ตัดให้เป็นรูปดัมเบลล์ ด้วยหัวตัดตามมาตรฐาน ASTM D 638 [19] จากนั้นนำมาวัดหาพื้นที่หน้าตัดส่วนคอดของรูปดัมเบลล์ นำมาทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง เครื่องทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.2

ในการทดสอบหาความทนแรงดึงของยางธรรมชาติกราฟต์ นำชิ้นทดสอบมาดึงด้วยเครื่องดึง (Tensile Machine) ด้วยที่จับขึ้นทดสอบชนิดรัดด้วยตัวเอง (Self tightening) และดึงปลายทั้งสองแยกจากกันด้วยความเร็ว 5 ซม./นาที และสามารถอ่านและ/หรือบันทึกส่วนยืด และแรงดึง ได้อย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 3.2 เครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงดึงเชื่อมโยงกับคอมพิวเตอร์

ชิ้นทดสอบแบบดัมเบลล์ เป็นชิ้นทดสอบที่ตัดมาจากแผ่นยางตัวอย่าง หรือผลิตภัณฑ์ด้วย die ที่กำหนดขนาดตามวิธีทดสอบมาตรฐาน การตัดให้ตัดตามแนว grain และตัดให้ขาดโดยการตัดเพียงครั้งเดียว มาตรฐานต่างๆได้กำหนดขนาด die ไว้หลายขนาดตามมาตรฐานของ ASTM D638 [19,20] ที่ทดสอบนั้นๆ



รูปที่ 3.3 ลักษณะชิ้นทดสอบยางแบบดัมเบลล์ [19]

Specimen Dimensions for Thickness, T , in.(mm)

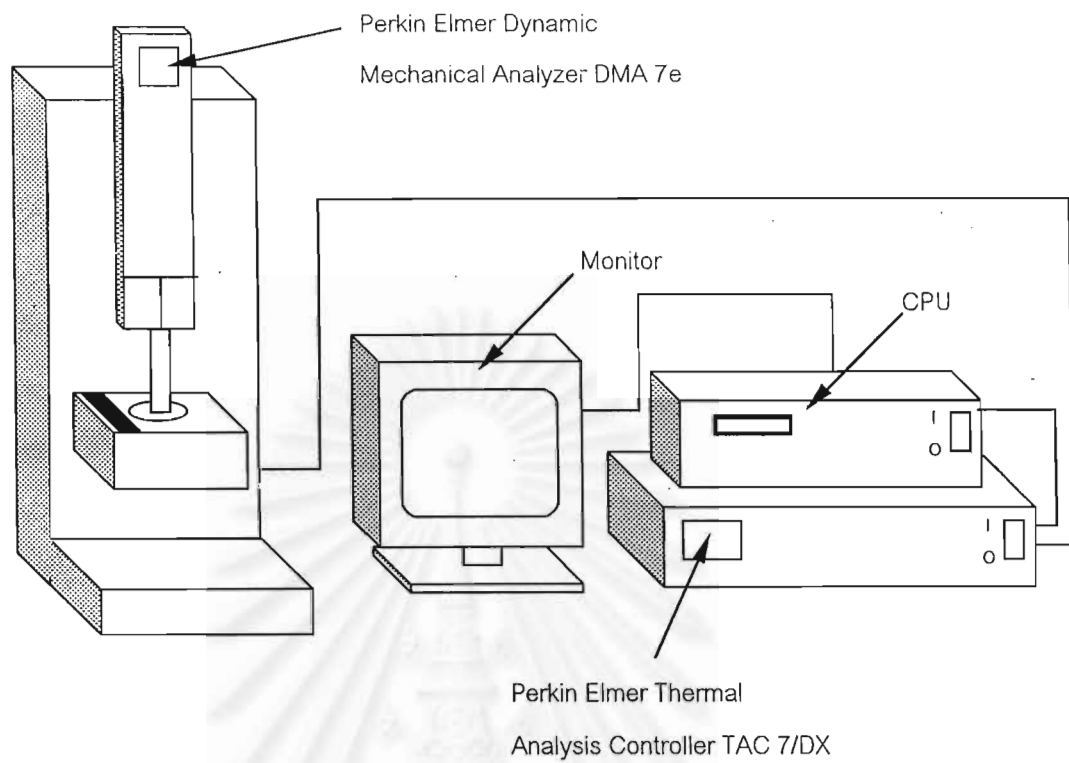
LO	:	ความยาว
WO	:	ความกว้างที่ปลาย
G	:	ความยาวของแถบตรงกลาง
W	:	ความกว้างของแถบตรงกลาง
F	:	รัศมีโค้งเล็ก
RO	:	รัศมีโค้งใหญ่

การวัดความหนา ให้วัดด้วยไมโครมิเตอร์ที่อ่านละเอียด 0.01 มม. ทำการวัด 3 แห่ง คือ ตรงกลาง ตรงปลาย และ ณ จุดที่เลยขีดความยาว 2 แห่ง ใช้ค่าเฉลี่ยเลขคณิต สำหรับคำนวณค่า ในกรณีที่มีความหนาต่ำสุดและสูงสุดต่างกันเกิน 0.08 มม. ให้หึ่งชั้นทดสอบนั้นเสีย สำหรับชั้นทดสอบนั้นใช้ 3 ชั้น

3.5.4.2 การทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer [21]

ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพด้วยวิธี DMA (Dynamic Mechanical Analysis) ต้องเตรียมตัวอย่างจากยางธรรมชาติกราฟต์ โดยให้ความหนาของชิ้นงานสม่ำเสมอ ประมาณ 2 มิลลิเมตร ตัดให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 4 x 18 มิลลิเมตร ทดสอบด้วยรูปแบบการทดสอบแบบ Three – Point Bending เครื่องทดสอบแสดงดังรูป 3.4





รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบ Dynamic mechanical analyzer เชื่อมโยงกับคอมพิวเตอร์

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ ศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อค่ายางธรรมชาติกราฟต์ (grafted natural rubber) ระดับการกราฟต์ (graft degree) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (graft efficiency) ได้แก่ ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator content) ปริมาณของสารก่ออิมัลชัน (emulsifier content) อุณหภูมิขณะเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization temperature) อัตราส่วนระหว่างคอร์กับเชลล์ (core to shell ratio) อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต (styrene to methyl methacrylate ratio) รูปแบบการเติมมอนอเมอร์ (type of monomer addition) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (reaction time)

ยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองเป็นชนิดแอมโมเนียสูง (High Ammonia Latex) ได้จากบริษัท ระยองบางกอกรับเบอร์ และบริษัท เอ็นวายรับเบอร์ สมบัติแสดงดังตารางที่ 4.1 ในการศึกษาหาภาวะเหมาะสมของยางธรรมชาติกราฟต์จากบริษัท ระยองบางกอกรับเบอร์ ใช้ในงานส่วนที่ 4.1 – 4.9 และบริษัท เอ็นวายรับเบอร์ใช้ในงานส่วนที่ 4.9

ตารางที่ 4.1 สมบัติของยางธรรมชาติจากแหล่งที่ต่างกัน [22,23]

Properties	Test results	
	Rayong Bangkok Rubber	N.Y Rubber
Total Solid Content, % by weight	61.62	61.70
Dry Rubber Content, % by weight	60.24	60.20
Non Rubber Solid, % by weight	1.38	1.50
Alkalinity, % on total weight	0.66	0.70
Alkalinity, % on water phase	1.76	1.83
Mechanical Stability Time at 55% T.S.C. in seconds	912	900
Volatile Fatty Acid number	0.044	0.018
pH	10.78	10.71
Magnesium content, ppm on Latex	13.97	20

4.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

เวลาเป็นตัวแปรที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันและสมบัติทางธรรมชาติกราฟต์อย่างมาก โดยการทดลองมีการเปลี่ยนเวลาในการเกิดปฏิกิริยา คือ 2, 4, 6, และ 8 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.2 รูปที่ 4.1, 4.2 และรูปที่ 4.3 ข้อมูลการทดลอง แสดงในภาคผนวก จ. ในการทดลองภาวะของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

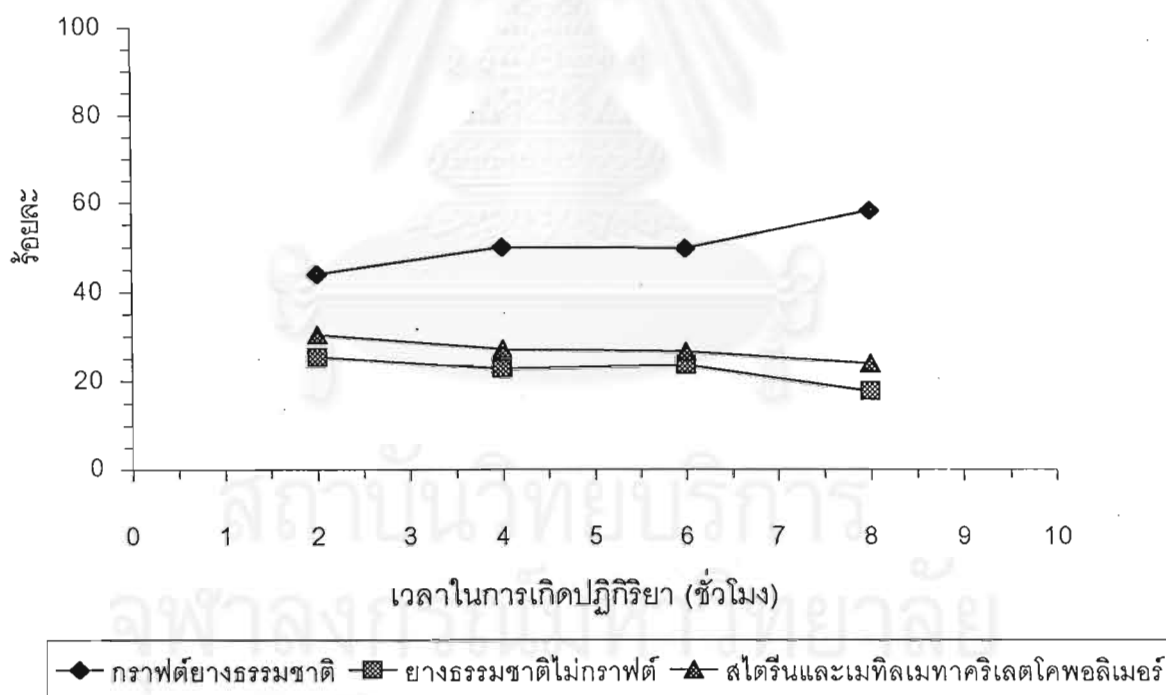
ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ(คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
อุณหภูมิ	:	70 องศาเซลเซียส
ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์	:	0 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.1 เห็นได้ว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันมากขึ้นเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นในช่วงแรก (2-4 ชั่วโมง) เพราะจุดว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาบนสายโซ่ของยางธรรมชาติมีมากเมื่อให้เวลามากขึ้น ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากมอนอเมอร์เข้าไปเกิดปฏิกิริยามากขึ้น แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์เริ่มคงที่ (4-6 ชั่วโมง) เนื่องจากปริมาณมอนอเมอร์ภายในไมเซลล์เริ่มลดลง ในขณะที่เวลาเพิ่มขึ้นอีก (6-8 ชั่วโมง) เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นเพราะว่าเมื่อเราให้เวลามากขึ้นและเพิ่มเวลาในการกวนมอนอเมอร์อิสระที่อยู่รอบๆแพร่เข้าไปภายในไมเซลล์ทำให้ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการกราฟต์และระดับการกราฟต์อธิบายได้เช่นเดียวกัน

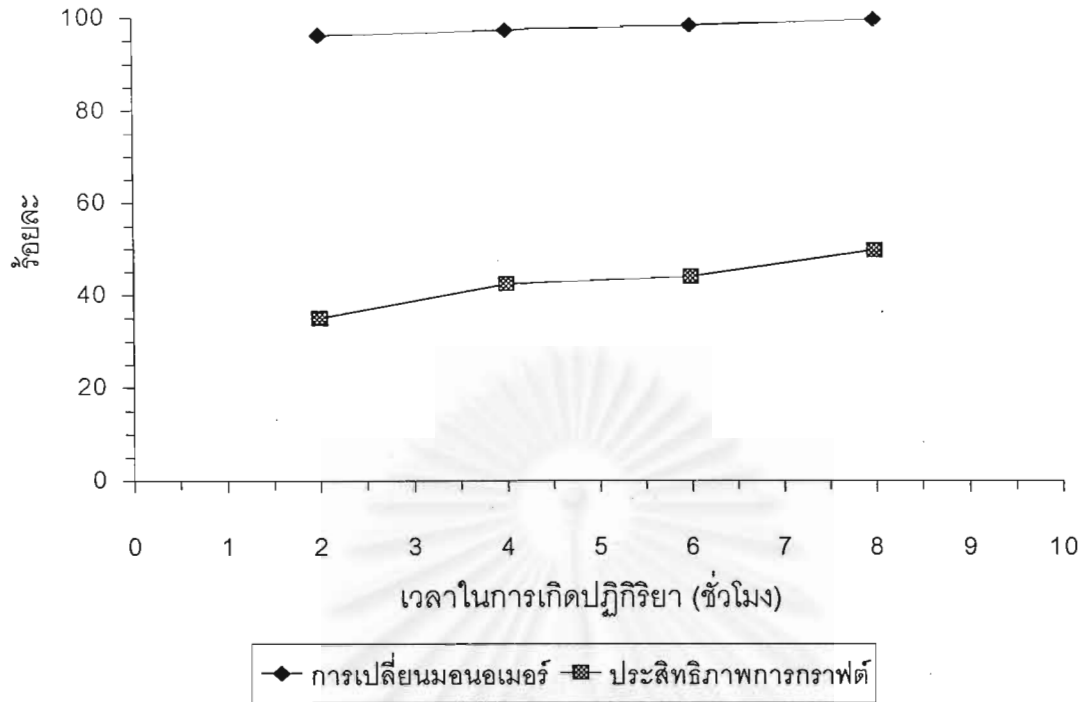
สถาบันนวัตกรรมการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

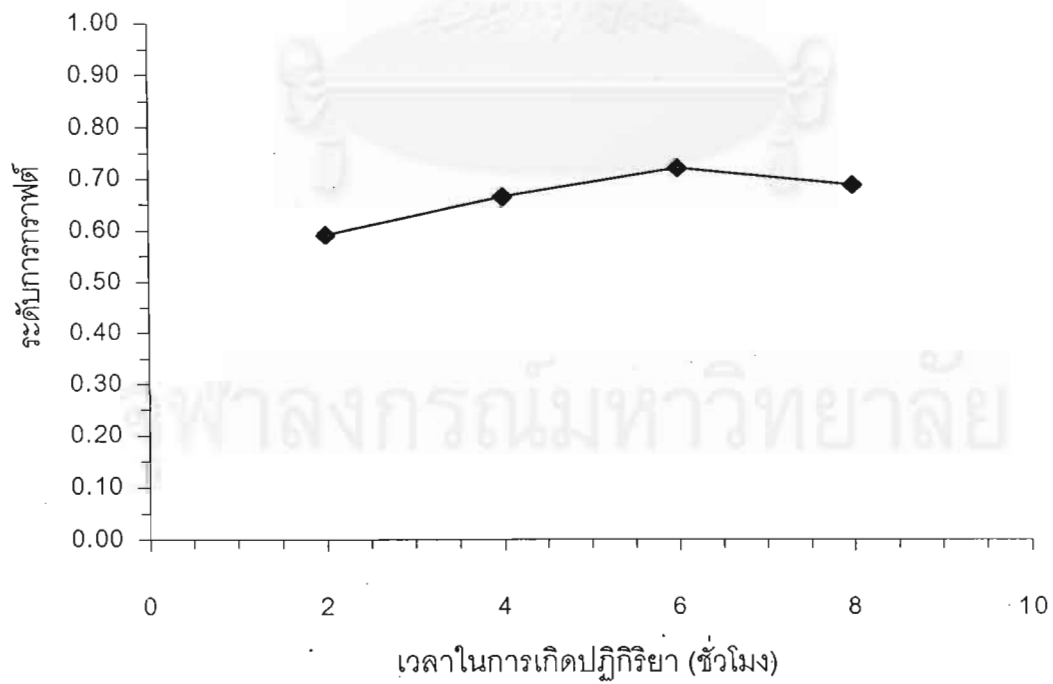
สมบัติของผลิตภัณฑ์	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (ชั่วโมง)			
	2	4	6	8
การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%)	96.34	97.52	98.55	99.78
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	35.00	42.34	43.98	49.76
ระดับการกราฟต์	0.59	0.67	0.72	0.69
สมบัติการกราฟต์				
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	44.12	50.01	49.80	58.29
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	25.41	22.79	23.62	17.72
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	30.47	27.20	26.58	23.99



รูปที่ 4.1 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 0 ชั่วโมง



รูปที่ 4.2 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 0 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 0 ชั่วโมง

4.2 ผลของช่วงเวลาในการเติมมอนอเมอร์

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของรูปแบบการเติมมอนอเมอร์ โดยรูปแบบที่เติมแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การเติมแบบกะ และ เติมแบบต่อเนื่อง การเติมแบบกะ คือ การเติมมอนอเมอร์ทั้งหมดในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา แต่การเติมแบบต่อเนื่อง คือ การเติมมอนอเมอร์ภายในช่วงเวลาที่กำหนดไว้ ในการทดลองทำการเติมแบบต่อเนื่องเป็น 2 แบบ คือ ช่วงเวลา 2 ชั่วโมง และช่วงเวลา 4 ชั่วโมง ภาวะที่ทำการทดลองเป็นดังนี้

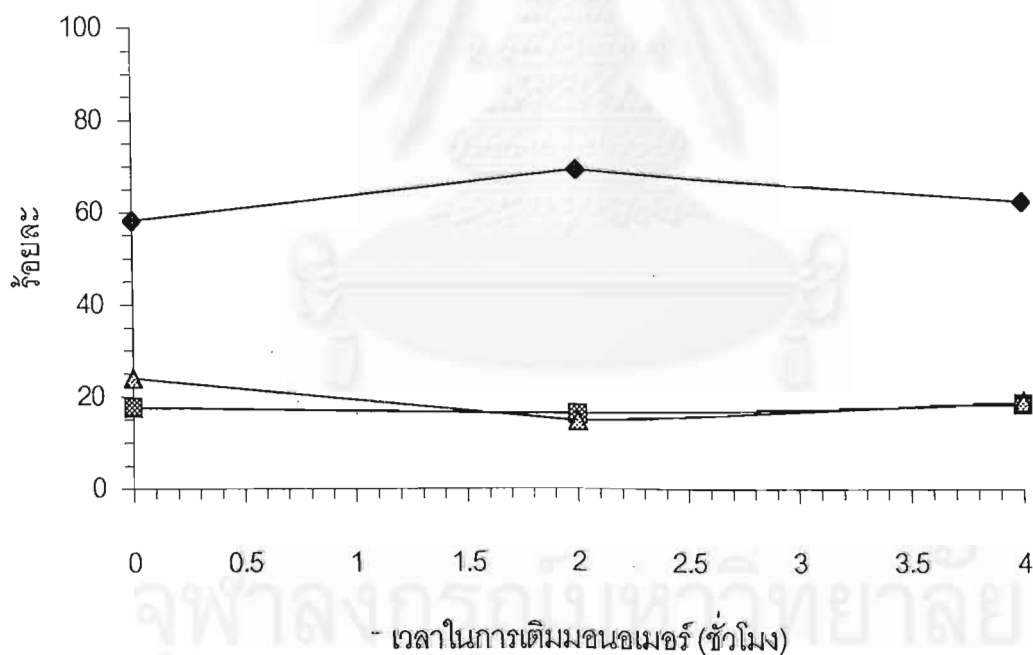
ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง
อุณหภูมิ	:	70 องศาเซลเซียส

จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.4 เห็นได้ว่าเมื่อเติมแบบกะ คือ ที่เวลา 0 ชั่วโมง ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์น้อยกว่าการเติมแบบต่อเนื่อง ทั้งที่เติมในช่วงเวลา 2 ชั่วโมง และ 4 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าการเติมแบบกะ มอนอเมอร์ทั้งหมดอยู่รอบๆอนุภาคของยางธรรมชาติ ทำให้มอนอเมอร์ภายนอกเข้าไปกราฟต์กับอนุภาคได้ยาก และมีอัตรามอนอเมอร์กราฟต์กับยางธรรมชาติช้ากว่าการเกิดโคพอลิเมอร์ ถ้าเติมแบบต่อเนื่องการกราฟต์จะค่อยๆเกิด ไม่มีผลจากการแพร่ของมอนอเมอร์ และการเกิดโคพอลิเมอร์น้อย แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการเติมมากขึ้นเป็น 4 ชั่วโมง ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ลดลง ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่ามอนอเมอร์มีเวลาที่จะทำปฏิกิริยากากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันบนยางน้อย จากรูปที่ 4.5 และ รูปที่ 4.6 ประสิทธิภาพการกราฟต์และระดับการกราฟต์สามารถอธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกัน

เมื่อเกิดปฏิกิริยากากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันสมบูรณ์ การศึกษาถึงสัณฐานวิทยา (Morphology) ของยางธรรมชาติกราฟต์ โดยใช้เครื่อง TEM ดูลักษณะของยางธรรมชาติกราฟต์แสดงดังรูป 4.7 จากรูปเห็นได้ว่าเม็ดอนุภาคยางมีสีดำตรงกลางเป็นคอร์ (Core) บริเวณรอบๆอนุภาคคือเชลล์ (Shell) มีสีดำอ่อนซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการกราฟต์ขึ้น การที่อนุภาคยางคือคอร์มีสีดำเนื่องจากว่าถูกย้อมด้วยสารละลายออสเมียมที่พันธะคู่ ดังนั้นบริเวณที่เกิดการกราฟต์ขึ้นเป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตจะไม่ถูกย้อมด้วยสารละลายออสเมียม ลักษณะการกราฟต์แบบนี้ เรียกว่าการเกิดการกราฟต์แบบคอร์-เชลล์

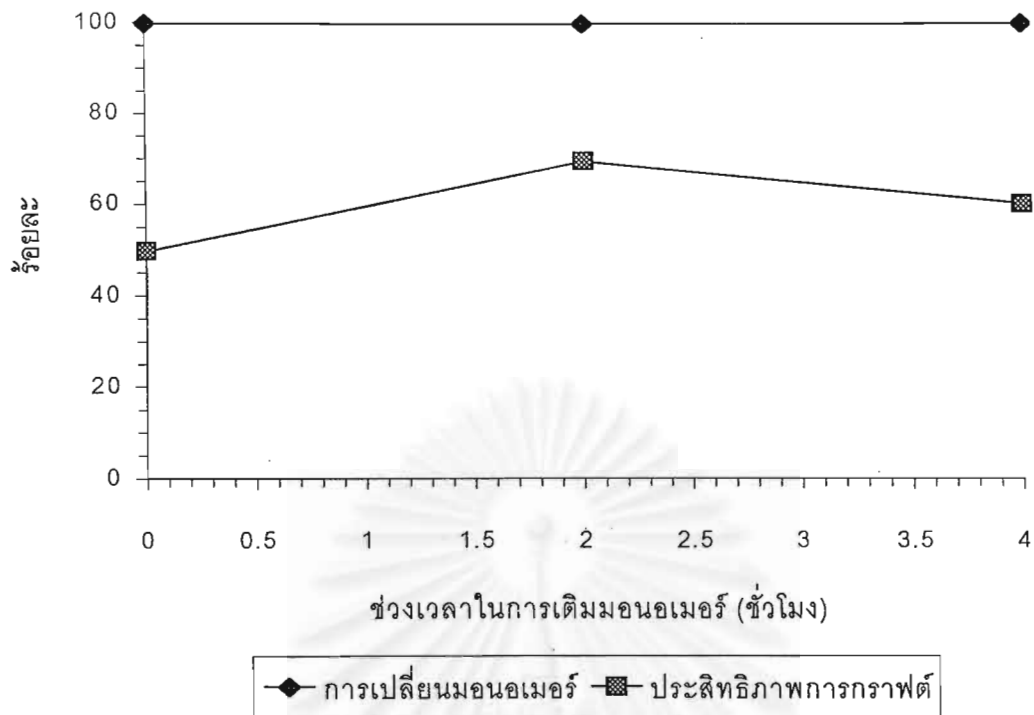
ตารางที่ 4.3 ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

สมบัติของผลิตภัณฑ์	เวลาในการเติมมอนอเมอร์ (ชั่วโมง)		
	0	2	4
การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%)	99.78	99.60	99.72
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	49.76	69.25	60.14
ระดับการกราฟต์	0.69	0.91	0.85
สมบัติการกราฟต์			
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	58.29	69.22	62.49
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	17.72	16.11	18.48
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	23.99	14.67	19.03

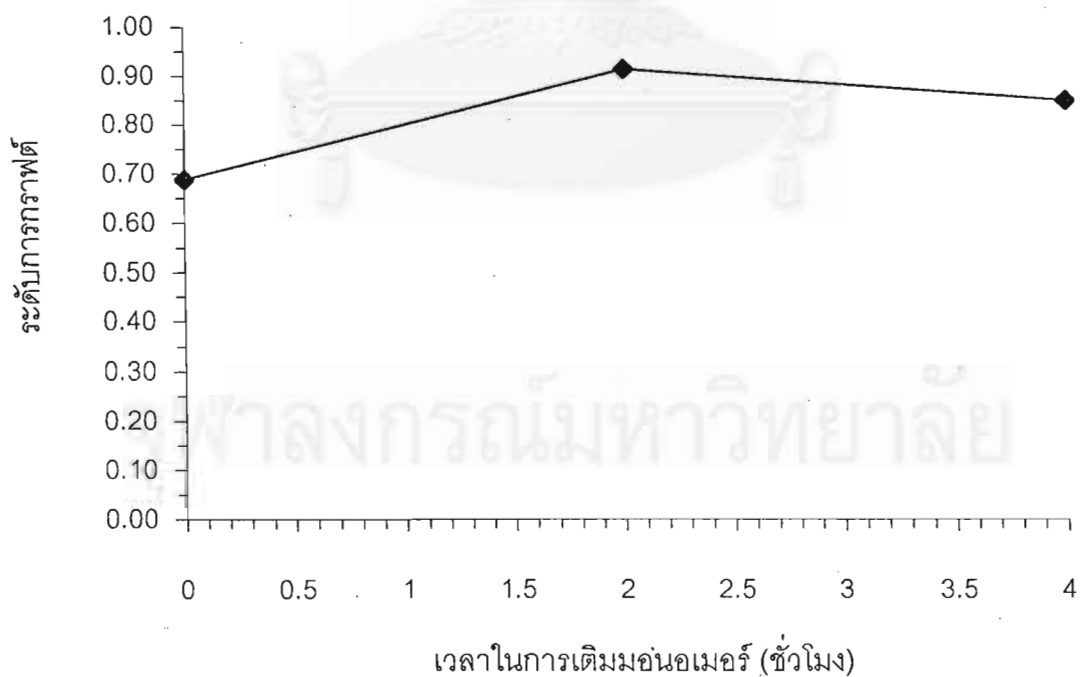


◆ ยางธรรมชาติกราฟต์ ■ ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ▲ สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์

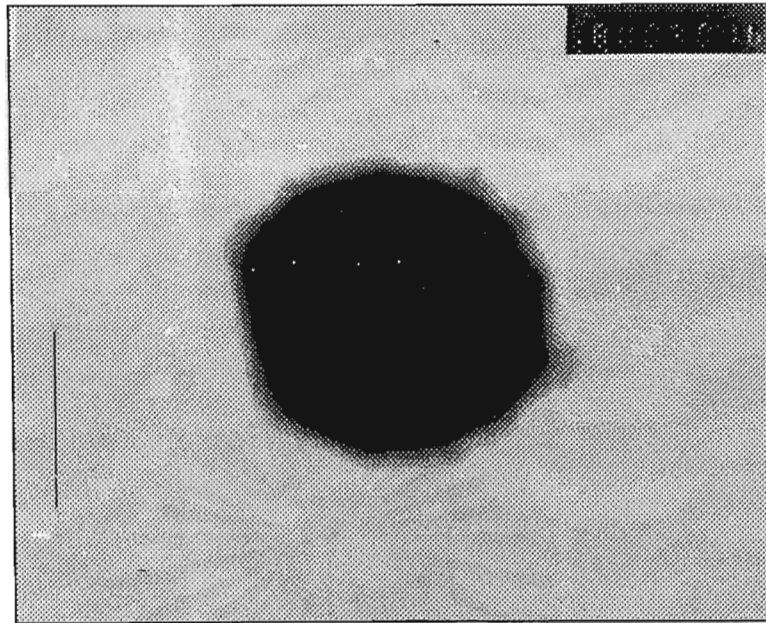
รูปที่ 4.4 ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



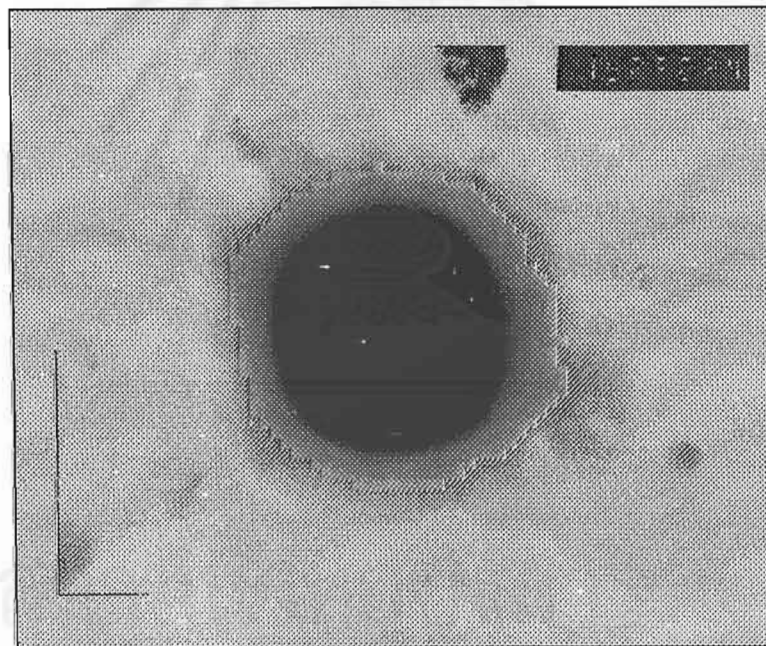
รูปที่ 4.5 ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70°C เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 ผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์ต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 70°C เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของเม็ดอนุภาคยาง ก) ก่อนการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันและ ข) หลังเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชัน ที่อุณหภูมิ 70°C เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

4.3 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ

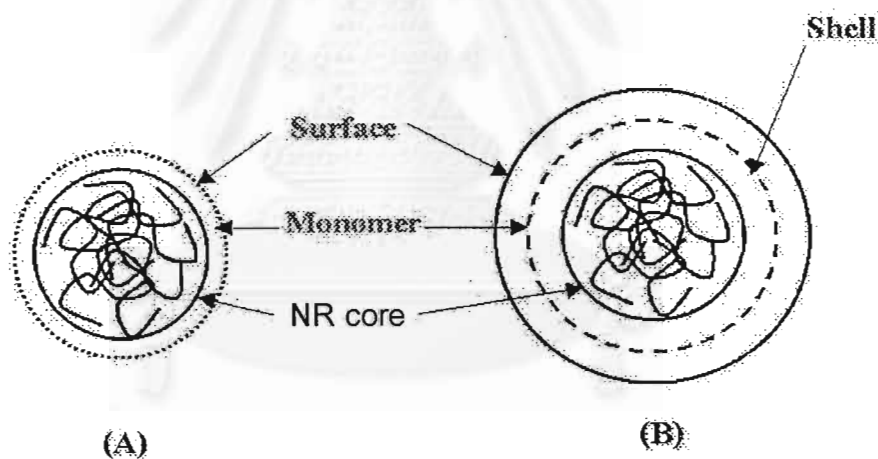
ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อค่าอย่างธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ แสดงดังตารางที่ 4.4 รูปที่ 4.9, 4.10 และรูปที่ 4.11 จากรูปพบว่าระดับการกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติมากขึ้นในทางตรงกันข้ามค่าร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เมื่ออัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติมากขึ้น ผลที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายด้วยกลไกของกระบวนการ surface-controlled process ภาวะในการทดลองแสดงดังนี้

อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต	:	25 ต่อ 75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่างๆ
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา	:	60 องศาเซลเซียส
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง
ช่วงเวลาการเติมมอนอเมอร์	:	2 ชั่วโมง

แบบจำลองกลไกของกระบวนการ surface-controlled process แสดงดังรูปที่ 4.8 หลักการสำคัญของการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณผิวนอกของอนุภาคยางธรรมชาติ ในกรณีที่ใช้อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติน้อย ความหนาของชั้นมอนอเมอร์นอกอนุภาคยางธรรมชาติน้อยทำให้มอนอเมอร์สามารถกราฟต์กับยางธรรมชาติได้ง่าย ทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่ามาก และระดับการกราฟต์มีค่ามากด้วย แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติมากขึ้น ความหนาของชั้นมอนอเมอร์นอกอนุภาคยางธรรมชาติจะเพิ่มขึ้นซึ่งทำให้ระยะทางในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นทำให้การกราฟต์ระหว่างมอนอเมอร์ และสายโซ่ยางธรรมชาติเป็นไปโดยยากเนื่องจากมอนอเมอร์แพร่ผ่านเข้าไปได้ยาก เมื่อเปรียบเทียบการกราฟต์ระหว่างมอนอเมอร์กับสายโซ่ของยางธรรมชาติ และการเกิดโคพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์เองจะเห็นว่า การเกิดพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ด้วยกันเองง่ายกว่า ทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว และระดับการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้นแต่เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ซึ่งแสดงให้เห็นได้ว่าการทดลองนี้ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เช่ชั้นถูกควบคุมโดยอัตราส่วนการแพร่ของมอนอเมอร์ และความหนืดในการผ่านเข้าไปยังผิวหน้าของอนุภาคยางธรรมชาติเป็นสำคัญ

ตารางที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

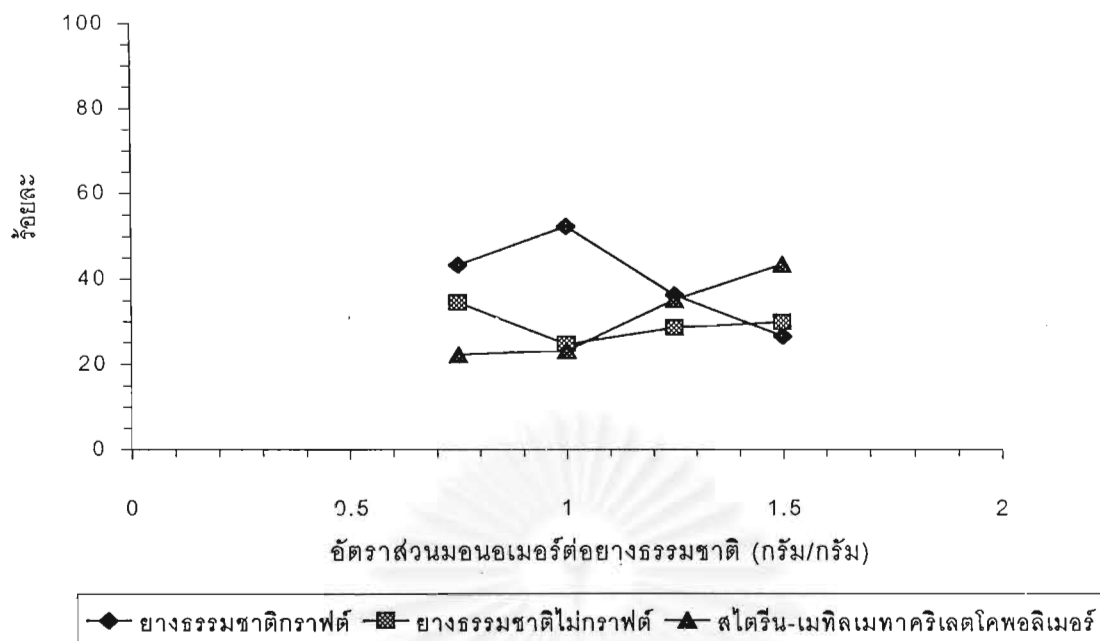
สมบัติของผลิตภัณฑ์	อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ (กรัม/กรัม)			
	0.75	1.00	1.25	1.50
การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%)	92.37	97.82	95.86	95.38
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	42.78	51.08	33.04	23.31
ระดับการกราฟต์	0.62	0.86	0.91	0.98
สมบัติการกราฟต์				
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	43.33	52.29	36.38	26.64
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	34.45	24.59	28.54	29.85
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	35.56	59.96	47.51	40.01



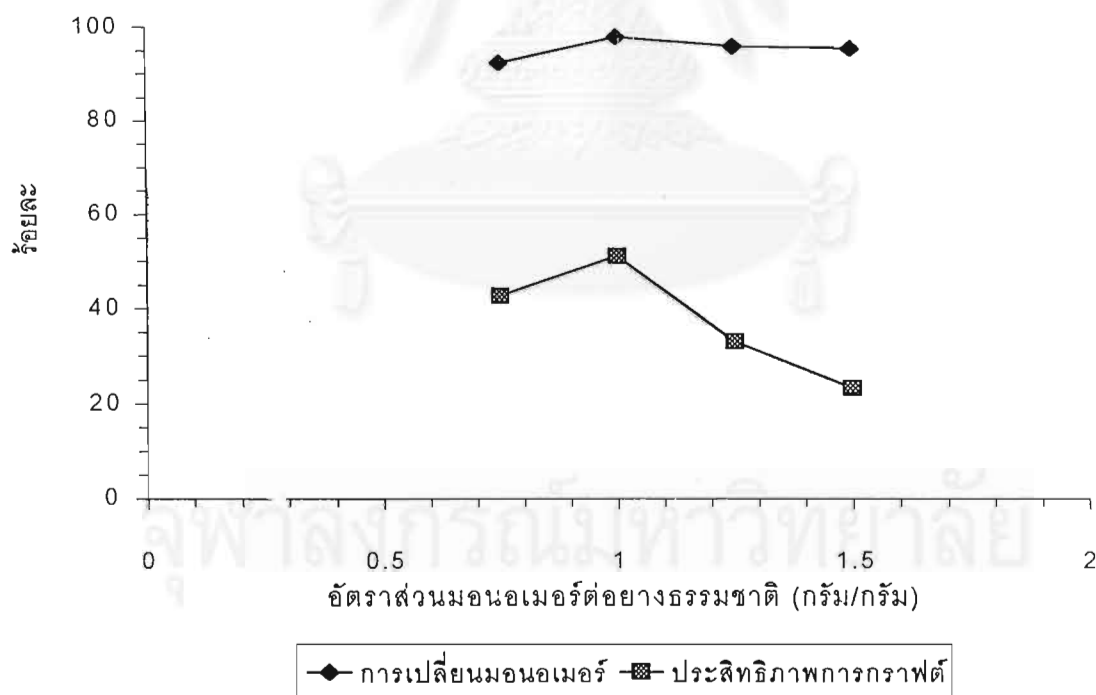
รูปที่ 4.8 Physical model of the surface-controlled process : [4]

(A) small M/P value, thin shell;

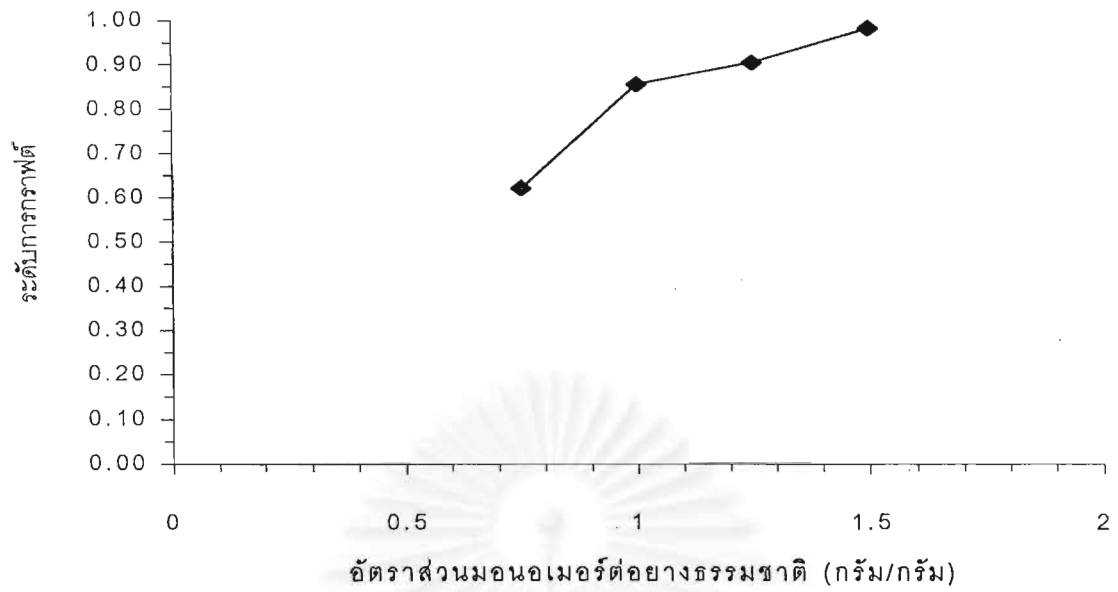
(B) large M/P value, thick shell.



รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60^oซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60^oซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ ต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60°C ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง

4.4 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำการศึกษา โดยศึกษาผลของปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อค่าอย่างธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.5 รูปที่ 4.12, 4.13 และ รูปที่ 4.14 ข้อมูลการทดลอง และวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก จ. ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นตัวที่ทำการศึกษาซึ่งไม่คงที่ ปริมาณของสารตัวอื่น ๆ คงที่ดังนี้

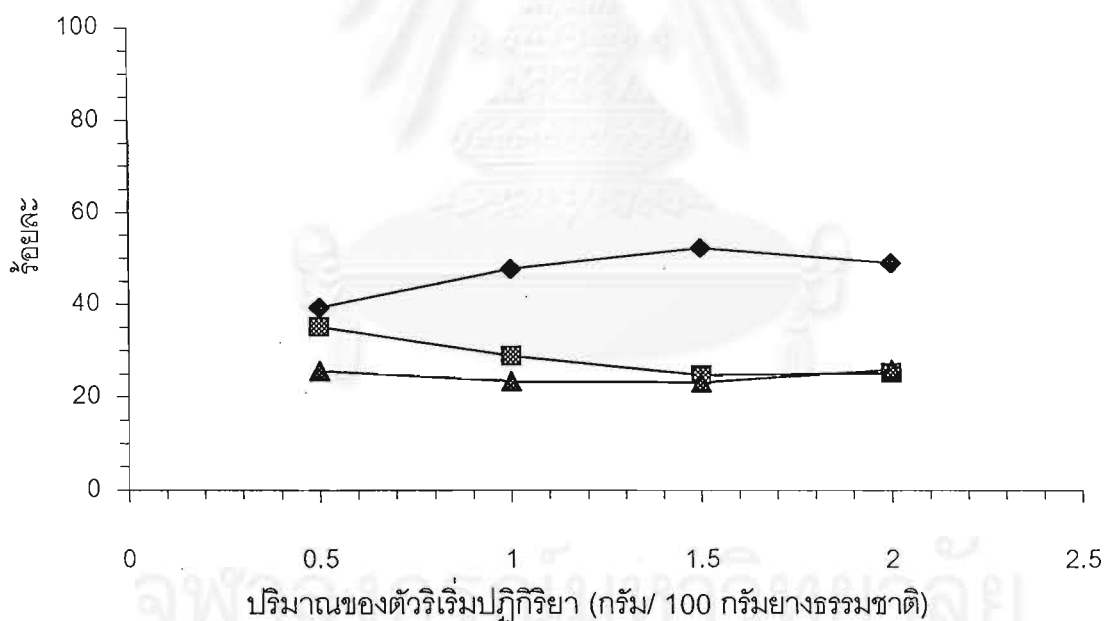
ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต (25 : 75)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา	:	60 องศาเซลเซียส
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง
ช่วงเวลาการเติม	:	2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.12-4.14 พบว่าค่าร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และระดับการกราฟต์ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในช่วงแรก และเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเมื่อปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยามากขึ้น

ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าในช่วงแรกปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาน้อย แรดิเคิลอิสระของมอนอเมอร์มีปริมาณไม่มากนัก สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตหรือโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลยางธรรมชาติได้ง่าย รวมทั้งสายโซ่ของโคพอลิเมอร์ที่กิ่งของโมเลกุลยางธรรมชาติมีขนาดยาว ดังนั้นค่าร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และระดับการกราฟต์ จึงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในช่วงแรก แต่เมื่อปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยามากขึ้น ปริมาณแรดิเคิลอิสระของมอนอเมอร์มีมากเกินไป แรดิเคิลอิสระของมอนอเมอร์ที่เหลือจะไปจับกับตำแหน่งที่เกิดการกราฟต์ทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุด (Termination) ดังนั้นร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และระดับการกราฟต์ จึงลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลจากความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นทำให้ความยาวสายโซ่ของกราฟต์สั้นลงด้วย [4]

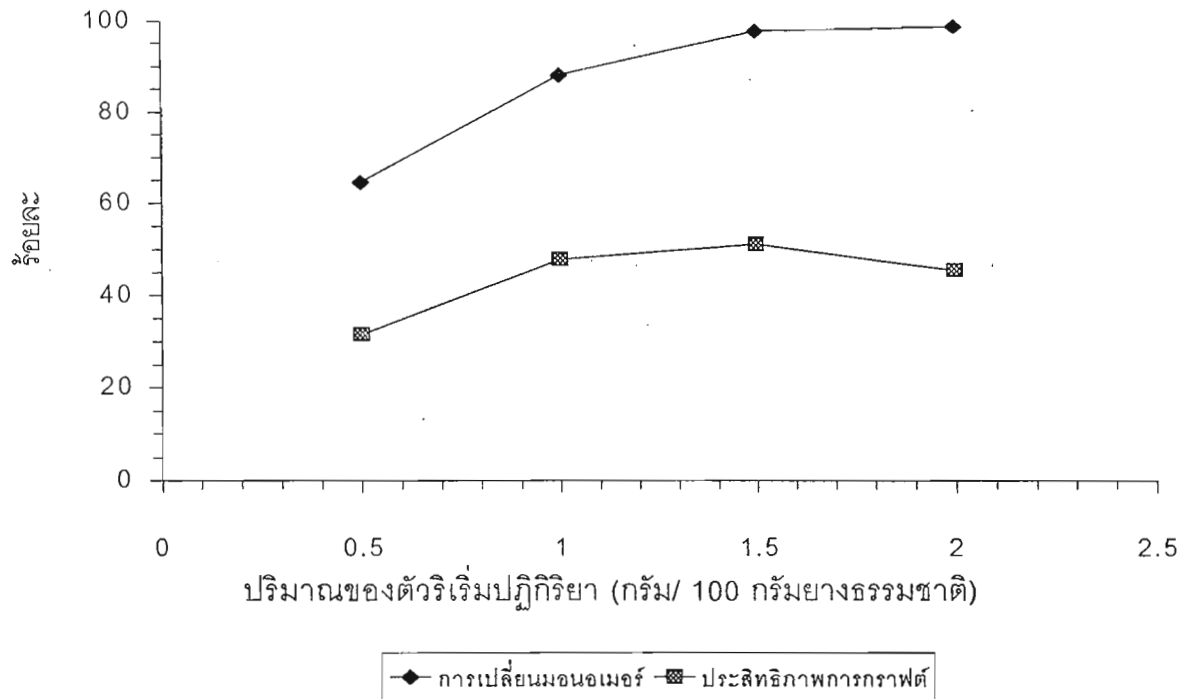
ตารางที่ 4.5 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

สมบัติของผลิตภัณฑ์	ปริมาณของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (กรัม/100กรัมยาง)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
การเปลี่ยนมอดนอเมอร์ (%)	64.54	88.09	97.82	98.76
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	31.54	47.84	51.08	45.45
ระดับการกราฟต์	0.43	0.81	0.86	0.78
สมบัติการกราฟต์				
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	39.34	47.80	52.29	49.00
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	35.07	28.85	24.59	25.15
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	25.58	23.35	23.12	25.85

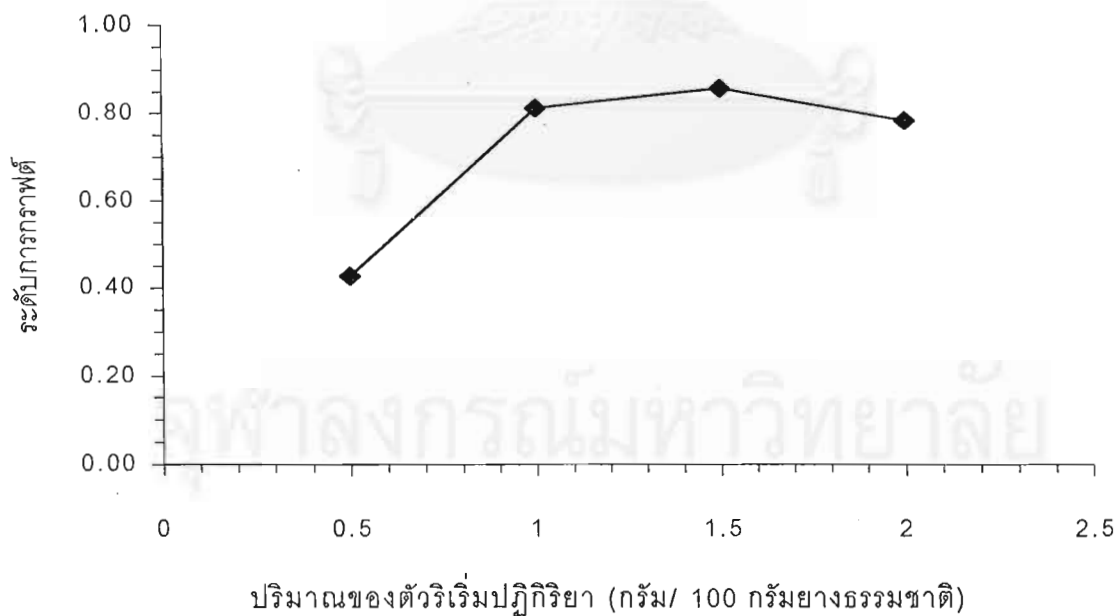


◆ ยางธรรมชาติกราฟต์ ■ ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ▲ สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์

รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอดนอเมอร์ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60°C ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60°C ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง

4.5 ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชัน

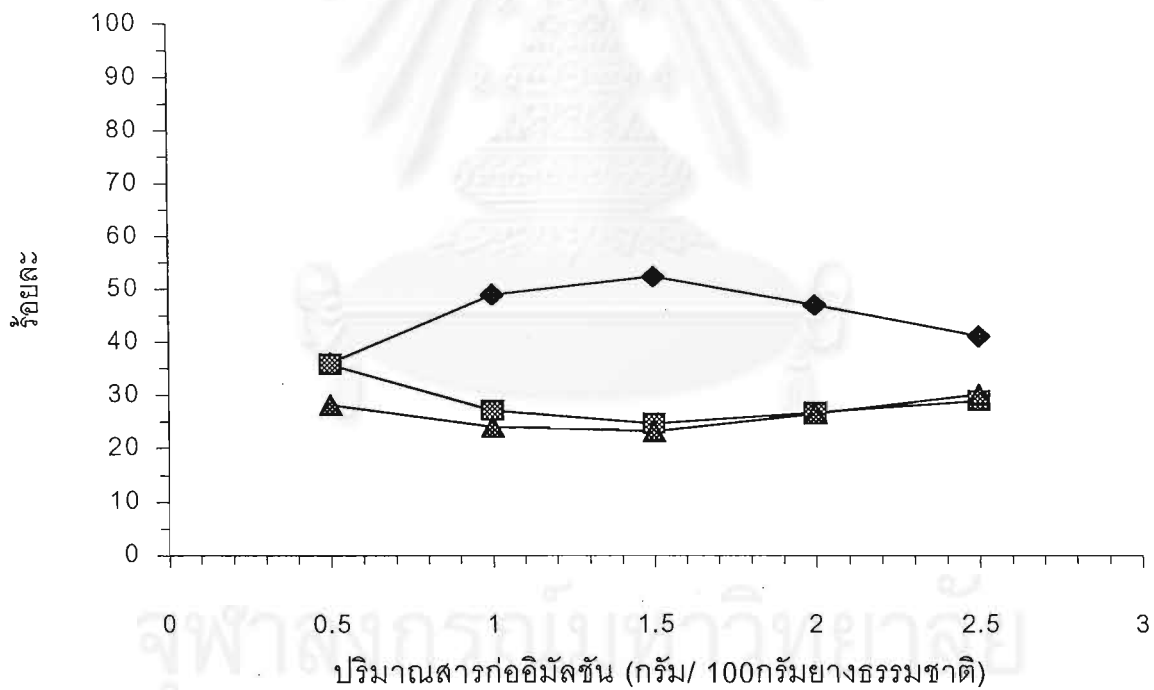
สารก่ออิมัลชันเป็นตัวที่มีผลอย่างมากต่อการทดลอง สารก่ออิมัลชันที่ทำการศึกษาคือ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต โดยศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชันต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.6 รูปที่ 4.15, 4.16 และ รูปที่ 4.17 ข้อมูลการทดลอง แสดงในภาคผนวก จ. ภาพในการทดลองแสดงดังนี้

ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต (25 : 75)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา	:	60 องศาเซลเซียส
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง
ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์	:	2 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.15 พบว่าเมื่อปริมาณสารก่ออิมัลชันเพิ่ม ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามร้อยละยางที่ไม่เกิดการกราฟต์ และร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์มีแนวโน้มลดลง แต่ถ้าปริมาณสารก่ออิมัลชันเพิ่มมากกว่า 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก ร้อยละยางที่ไม่เกิดการกราฟต์ และร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์กลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณสารก่ออิมัลชันเพิ่มขึ้นจำนวนอนุภาคเสถียรมากขึ้น [24] ทำให้จำนวนอนุภาคมอนอเมอร์มีปริมาณมากขึ้นและเกิดโฮโมพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์จึงลดลง ในทำนองเดียวกันประสิทธิภาพการกราฟต์ ระดับการกราฟต์ มีผลเช่นเดียวกันแสดงดังรูปที่ 4.16 และ รูปที่ 4.17

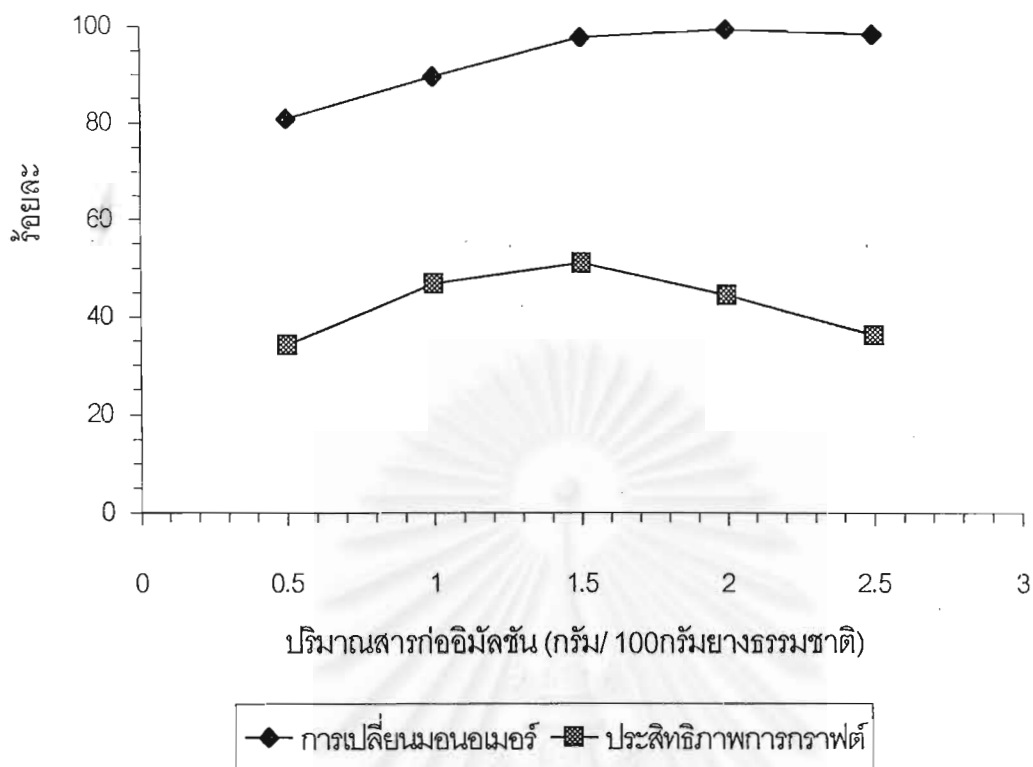
ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

สมบัติของผลิตภัณฑ์	ปริมาณของสารก่ออิมัลชัน (กรัม/100กรัมยาง)				
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
การเปลี่ยนมอโนเมอร์ (%)	80.93	89.71	97.82	99.67	98.49
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	34.26	46.96	51.08	44.49	36.36
ระดับการกราฟต์	0.69	0.77	0.86	0.82	0.72
สมบัติการกราฟต์					
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	36.05	48.95	52.29	46.90	41.03
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	35.81	27.06	24.59	26.67	28.93
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	28.14	23.99	23.12	26.43	30.04



◆ ยางธรรมชาติกราฟต์ ■ ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ▲ สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์

รูปที่ 4.15 ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอโนเมอร์ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.16 ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.17 ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชันต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง

4.6 ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน

อุณหภูมิมีผลต่อการกราฟต์อย่างมาก คือ ทำให้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเกิดการแตกตัวเป็นแรดิคัล ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาขั้นต้นของกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน ในการทดลองศึกษาผลของอุณหภูมิต่อค่าทางธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.7 รูปที่ 4.18, 4.19 และรูปที่ 4.20 ข้อมูลการทดลองแสดงในภาคผนวก จ. ภาพในการทดลองแสดงดังนี้

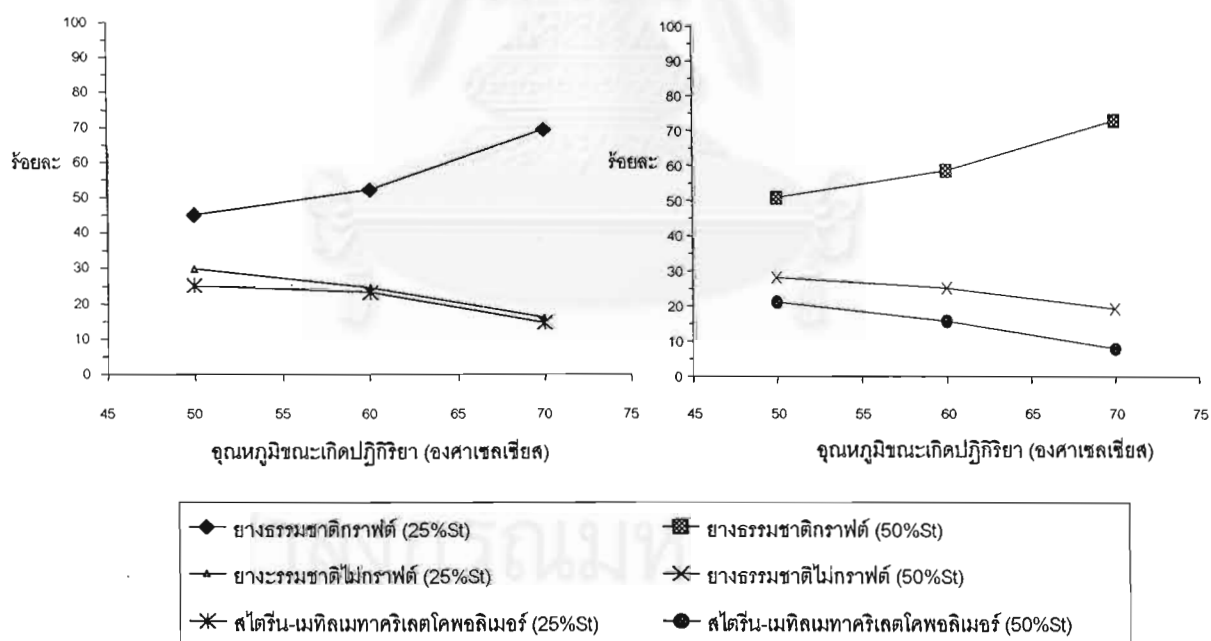
ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง
ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์	:	2 ชั่วโมง

อุณหภูมิของการกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นตัวแปรที่ทำการศึกษา โดยมีการศึกษาการกราฟต์ด้วยสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต ในอัตราส่วนสไตรีน : เมทิลเมทาคริเลต เท่ากับ 25 : 75 และ 50 : 50 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.18 ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ เพราะว่าตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง คือ โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตซึ่งแตกตัวด้วยอุณหภูมิ และแตกตัวได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [25] ปริมาณแรดิคัลจึงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม เป็นผลทำให้เกิดจุดว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นบนสายพอลิเมอร์ ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์จึงเกิดได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จากรูปที่ 4.19 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น และประสิทธิภาพการกราฟต์ก็เพิ่มขึ้นด้วย เช่นเดียวกันระดับการกราฟต์ก็เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.20

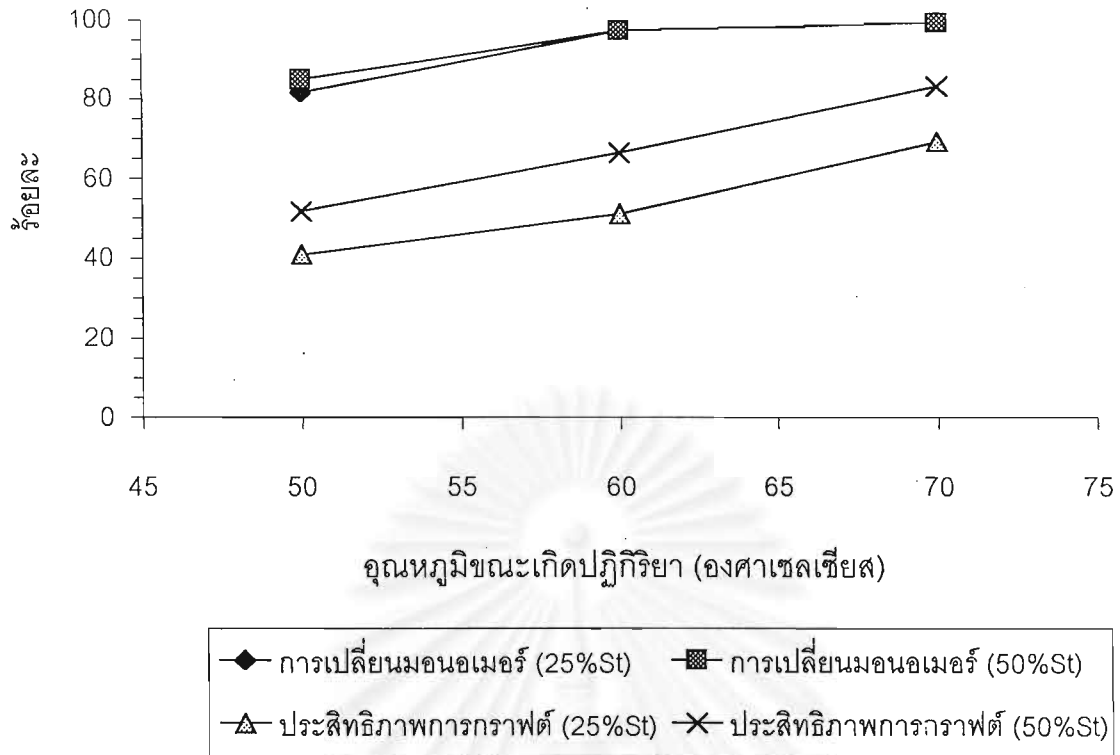
จากรูปที่ 4.18 เห็นได้ว่าสมบัติของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์) ที่อัตราส่วนสไตรีน : เมทิลเมทาคริเลต เท่ากับ 25 : 75 และ 50 : 50 โดยน้ำหนัก มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน แต่สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วนสไตรีน : เมทิลเมทาคริเลต เท่ากับ 50 : 50 มีค่ามากกว่าที่อัตราส่วน 25 : 75 เป็นเพราะสไตรีนสามารถเกิดเป็นแรดิคัลอิสระได้ง่ายกว่าเมทิลเมทาคริเลต และสามารถละลายน้ำได้ง่ายกว่า

ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

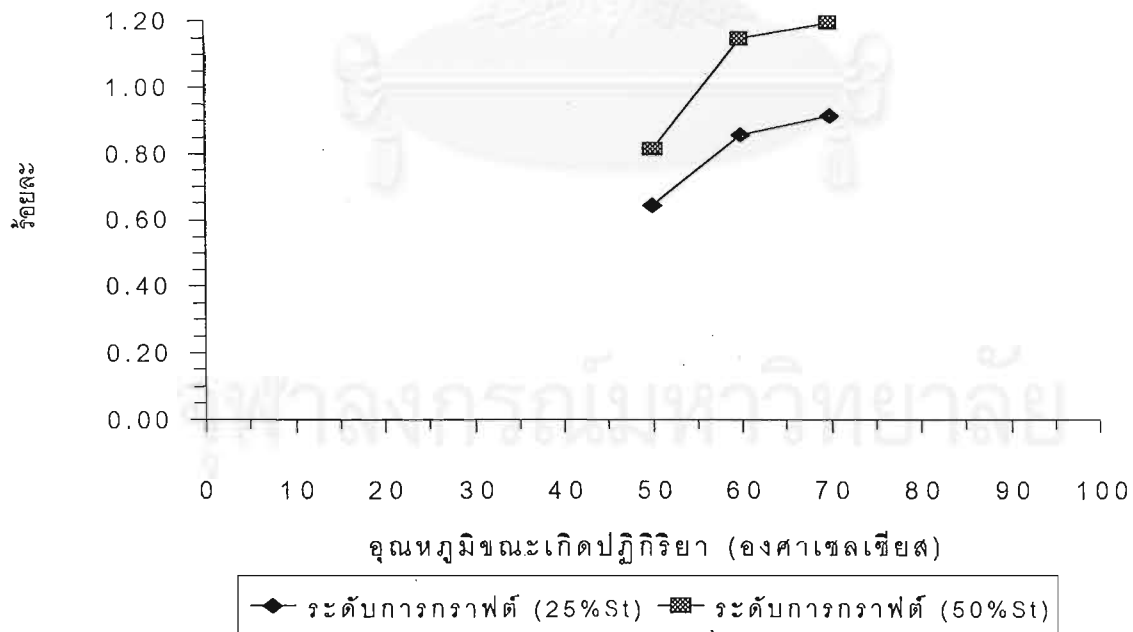
สมบัติของผลิตภัณฑ์	อุณหภูมิ (°C)					
	50		60		70	
	25%St	50%St	25%St	50%St	25%St	50%St
การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%)	81.76	85.09	97.82	97.77	99.60	99.45
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	40.99	51.89	51.08	66.40	69.25	83.26
ระดับการกราฟต์ (กรัม/กรัม)	0.64	0.81	0.86	1.15	0.91	1.19
สมบัติการกราฟต์						
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	44.92	50.77	52.29	58.74	69.22	72.94
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	29.81	28.16	24.59	25.38	16.11	19.08
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	25.27	21.07	23.12	15.88	14.67	7.98



รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.19 ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาต่อระดับการกราฟต์ ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

4.7 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต

ในกระบวนการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน ตัวแปรหนึ่งที่มีผลต่อการกราฟต์ คือ อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงดังนี้

ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา	:	60 องศาเซลเซียส
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง
ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์	:	2 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.7.1 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อค่ายางธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนมอนอเมอร์

ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อค่ายางธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ แสดงดังตารางที่ 4.8 รูปที่ 4.21, 4.22 และรูปที่ 4.23

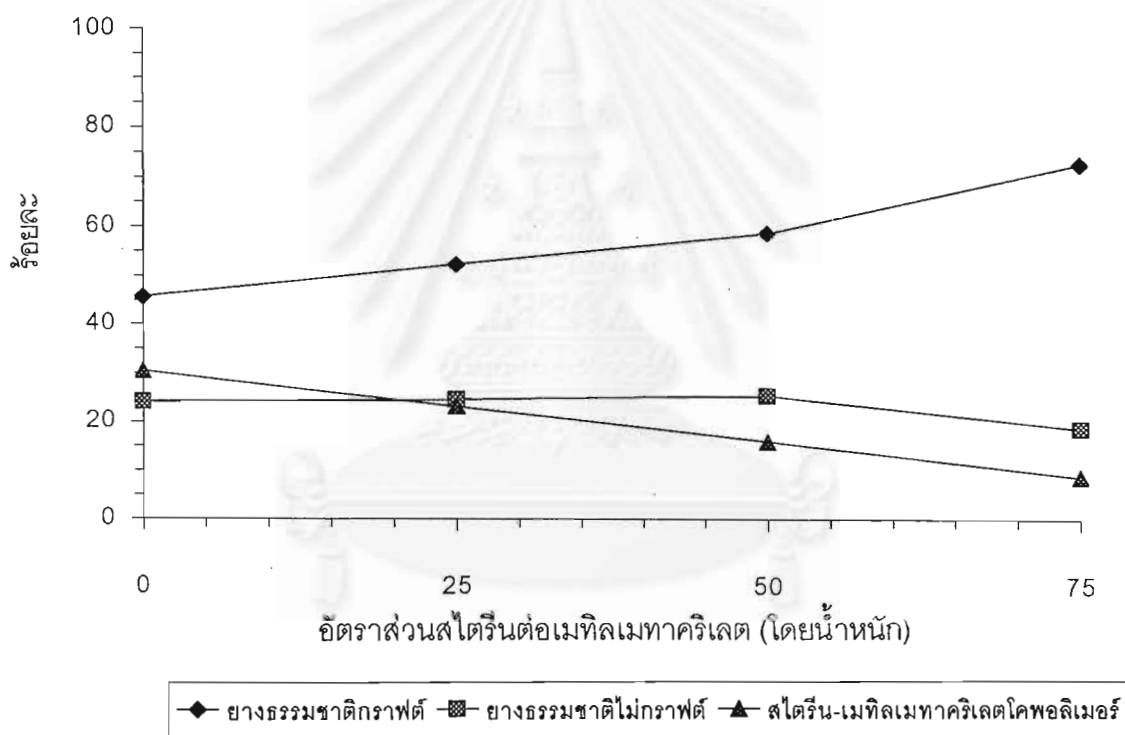
จากรูปที่ 4.21 เห็นได้ว่าเมื่ออัตราส่วนของสไตรีนเพิ่มขึ้น ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มขึ้นตาม เนื่องจากความสามารถในการละลายน้ำของมอนอเมอร์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างกัน โดยตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาสามารถละลายน้ำแตกตัวเป็นเรดิเคิลอิสระด้วยความร้อน เมื่อเรดิเคิลแตกตัวแล้วเข้าไปจับกับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำ และเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในไมเซลล์ (ในไมเซลล์ประกอบไปด้วยอนุภาคของยางธรรมชาติและมอนอเมอร์) [26] ดังนั้นร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์จึงขึ้นกับสมบัติการละลายน้ำของมอนอเมอร์ ค่าการละลายน้ำของมอนอเมอร์แสดงดัง ตารางที่ 4.9 จากตารางเห็นได้ว่าค่าการละลายน้ำของสไตรีนที่อุณหภูมิสูงมีค่ามากกว่าเมทิลเมทาคริเลต เพราะว่ามีจุดเดือดต่ำกว่า โดยสไตรีนมีจุดเดือดที่ 145.2 องศาเซลเซียส และเมทิลเมทาคริเลตมีจุดเดือดที่อุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และระดับการกราฟต์จึงเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.22 และรูปที่ 4.23

ตารางที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

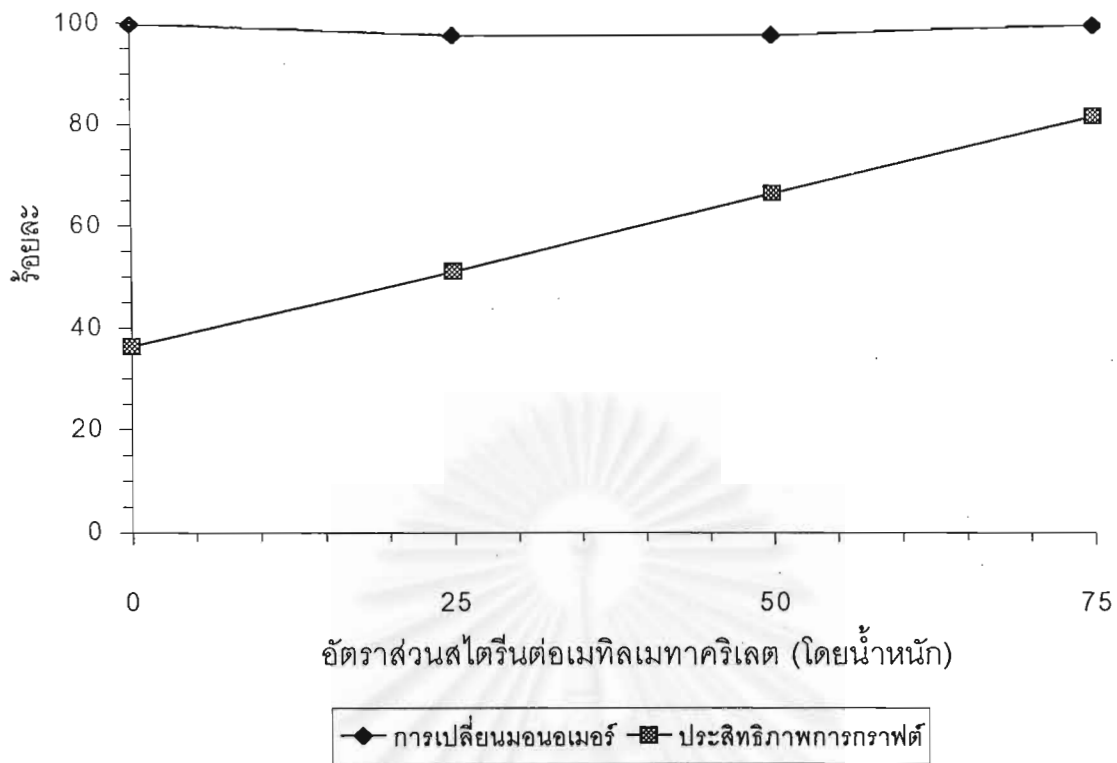
สมบัติของผลิตภัณฑ์	อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต			
	0 : 100	25 : 75	50 : 50	75 : 25
การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%)	99.79	97.82	97.77	99.82
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	36.32	51.08	66.40	81.77
ระดับการกราฟต์	0.61	0.86	1.15	1.16
สมบัติการกราฟต์				
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	45.57	52.29	58.74	72.74
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	24.02	24.59	25.38	18.55
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	30.41	23.12	15.88	8.71
	(PMMA)			

ตารางที่ 4.9 ความสามารถในการละลายในน้ำของมอนอเมอร์.[7]

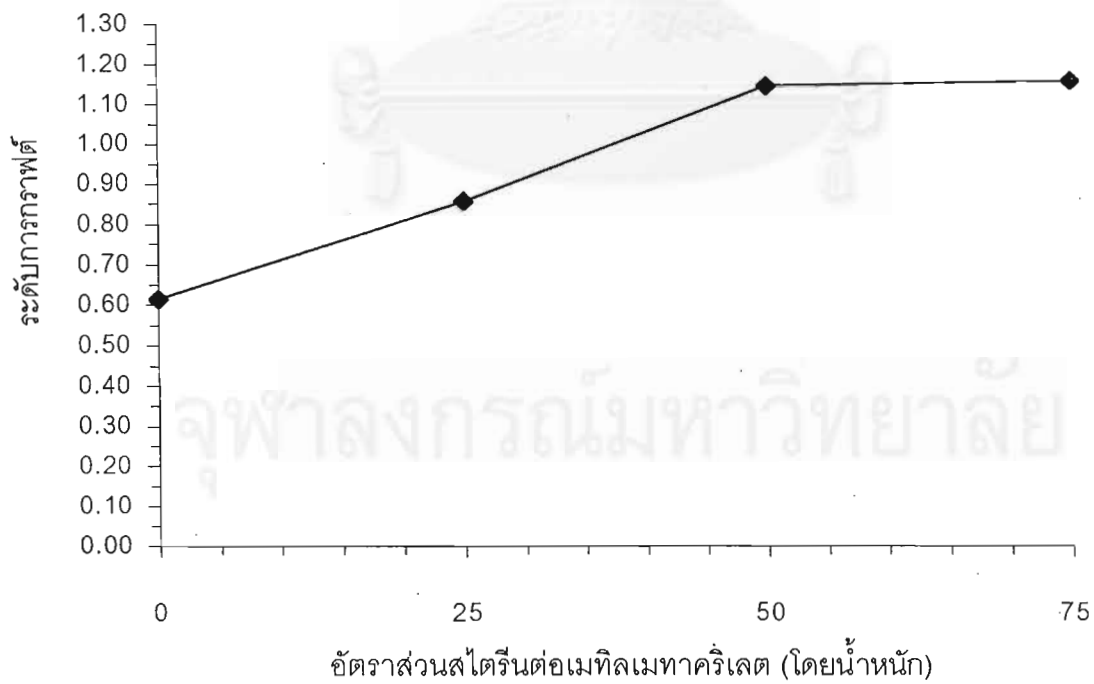
มอนอเมอร์	ความสามารถในการละลาย(%)	อุณหภูมิ (°C)
สไตรีน	0.0382	50
บิวทาไดอีน	0.0820	25
เมทิลเมทาคริเลต	0.000015	30
อะคริโลไนไตรล	7.4	25
ไวนิลเอซิเทต	2.4	20
ไวนิลคลอไรด์	0.11	25



รูปที่ 4.21 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.22 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60°C เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.23 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อระดับการกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60°C เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

4.7.2 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อส่วนประกอบยางธรรมชาติ กราฟต์ (อัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และไอโซพรีน)

การวิเคราะห์หาธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน เป็นวิธีการหนึ่งในการหาส่วนประกอบของพอลิเมอร์ที่ได้ โดยในการทดลองจะวิเคราะห์หาค่าอัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และไอโซพรีน ผลของการวิเคราะห์หาธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนแสดงดังตารางที่ 4.10 ข้อมูลและวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ค.

จากรูปที่ 4.24 เมื่อเติมอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์สไตรีนในยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากสไตรีนสามารถละลายในน้ำได้ดีกว่าเมทิลเมทาคริเลต ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้น (หัวข้อ 4.7.1) และค่าอัตราส่วนความว่องไวของสไตรีนสามารถที่เกิดโคพอลิเมอร์กับเมทิลเมทาคริเลตได้ดี ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต เปอร์เซ็นต์สไตรีนในยางธรรมชาติกราฟต์จึงเพิ่มขึ้น แต่มีข้อจำกัดหนึ่งคือต้องมีเมทิลเมทาคริเลตในปฏิกิริยา ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เช่นนี้จะเกิดได้ดี เพราะเมทิลเมทาคริเลตสามารถเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์บนยางธรรมชาติได้ดีกว่าสไตรีนมาก ค่าอัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์แสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.10 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่ออัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และ ไอโซพรีน ในยางธรรมชาติกราฟต์

สไตรีน : เมทิลเมทาคริเลต	สไตรีน : ไอโซพรีน : เมทิลเมทาคริเลต (% โมล)
25 : 75	11.28 : 46.56 : 42.16
50 : 50	19.01 : 44.58 : 36.42
75 : 25	33.02 : 41.24 : 25.74

ตารางที่ 4.11 อัตราส่วนความว่องไวของมอนอเมอร์ [7]

M_1	$r_1 (k_{11} / k_{12})$	M_2	$r_2 (k_{22} / k_{21})$	$T (^\circ\text{C})$
เมทิลเมทาคริเลต	0.46	สไตรีน	0.52	60
1,3 บิวตะไดอีน	0.75	เมทิลเมทาคริเลต	0.25	90
	1.35	สไตรีน	0.58	50

$r_1 = k_{11} / k_{12}$, k_{11} และ k_{12} คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราส่วนที่ฟรีแรดิคัล M_1 เข้าร่วมกับมอนอเมอร์ M_1 และ M_2 ตามลำดับ

$r_2 = k_{22} / k_{21}$, k_{22} และ k_{21} คือ ค่าคงที่เฉพาะของอัตราส่วนที่ฟรีแรดิคัล M_2 เข้าร่วมกับมอนอเมอร์ M_2 และ M_1 ตามลำดับ



รูปที่ 4.24 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่ออัตราส่วนสไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และยางธรรมชาติ ในยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อุณหภูมิ 60 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

4.7.3 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ต่อค่าโมดูลัส (Storage Modulus)

โมดูลัสสูญเสีย (Loss Modulus) และอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (Tg)

การศึกษาสมบัติของกราฟต์ยางธรรมชาติโดยการทดสอบด้วยวิธี Dynamic Mechanical Analysis (DMA) สามารถบอกสมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์ ได้แก่ ค่าโมดูลัส โมดูลัสสูญเสีย และอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน โดยการทดลองนี้ทำการทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์ที่ปริมาณอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆกัน ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.25, 4.26 และรูปที่ 4.27

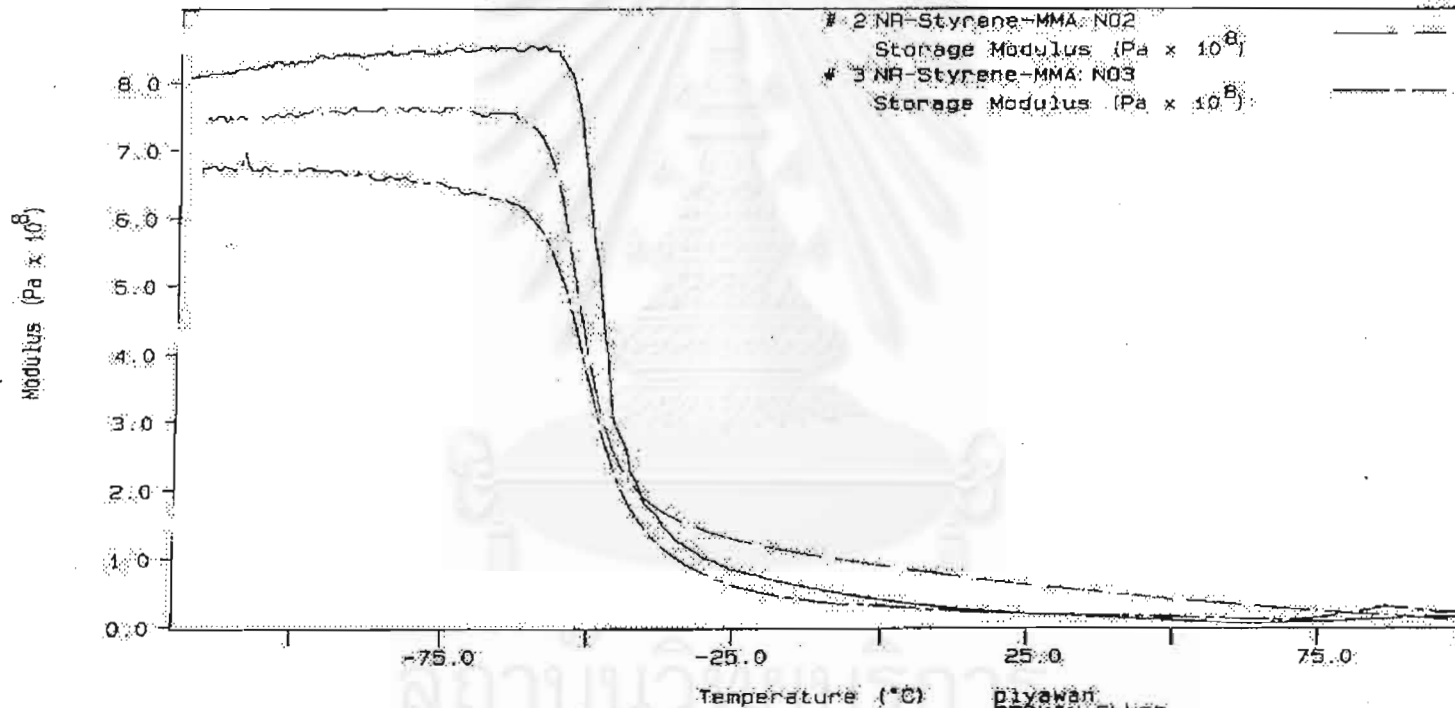
จากรูปที่ 4.25 แสดงให้เห็นว่าค่าโมดูลัสของกราฟต์ยางธรรมชาติที่อัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25 : 75 โดยน้ำหนัก มากกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่ายางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่ำ (25 : 75) เป็นเฟสเดียวกันทั้งหมด แต่ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตสูง (75 : 25) ขึ้นไม่เป็นเฟสเดียวกัน เนื่องจากที่อัตราส่วน ST : MMA = 75 : 25 เกิดการแยกชั้นกันของยางธรรมชาติกราฟต์และยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ขึ้น ทำให้ค่าโมดูลัสลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต

รูปที่ 4.26 เห็นได้ว่าที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่ำ ค่าโมดูลัสสูญเสียมากกว่าที่อัตราส่วนสูง (75 : 25) เพราะที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่ำ (25 : 75) มีปริมาณของยางธรรมชาติไม่กราฟต์มากกว่าที่อัตราส่วนสูง ดังตารางที่ 4.13

อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันเป็นค่าอุณหภูมิบอกการเปลี่ยนแปลงสถานะของยางธรรมชาติกราฟต์ระหว่างสถานะ (Glass state) และ สถานะยาง (Rubber state) จากรูปที่ 4.27 เห็นได้ว่าที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆมีค่า Tg ต่างกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตมีค่าต่างกัน ค่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของสารต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.12 จากตารางอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของสไตรีนมีค่าประมาณ 80 องศาเซลเซียส เมทิลเมทาคริเลตมีค่าประมาณ 105 องศาเซลเซียส จากรูปเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25:75 โดยน้ำหนัก มีค่า Tg เท่ากับ -46.5 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเป็น 50:50 โดยน้ำหนัก ค่า Tg ลดลงเท่ากับ -49 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลของสไตรีนเข้าไปกราฟต์กับยางธรรมชาติมากขึ้น และเมื่อเพิ่มอัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเป็น 75:25 โดยน้ำหนัก ค่า Tg เพิ่มขึ้นเป็น -43 องศาเซลเซียส เนื่องจากสไตรีนเข้าไปกราฟต์กับยางมากยิ่งขึ้น และเกิดการแยกเฟสไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จึงทำให้อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันสูงกว่าทั้งสองกรณี ค่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตที่อัตราส่วนต่างๆแสดงดังตารางที่ 4.13

Curve 1: DMA Temp/Time Scan in 3 Point Bending
File info: No1 Tue Jul 20 14:15:00 1999
Frequency: 1.00 Hz
NR-Styrene-MMA

1 NR-Styrene-MMA: No1
Storage Modulus (Pa x 10⁸)
2 NR-Styrene-MMA: N02
Storage Modulus (Pa x 10⁸)
3 NR-Styrene-MMA: N03
Storage Modulus (Pa x 10⁸)

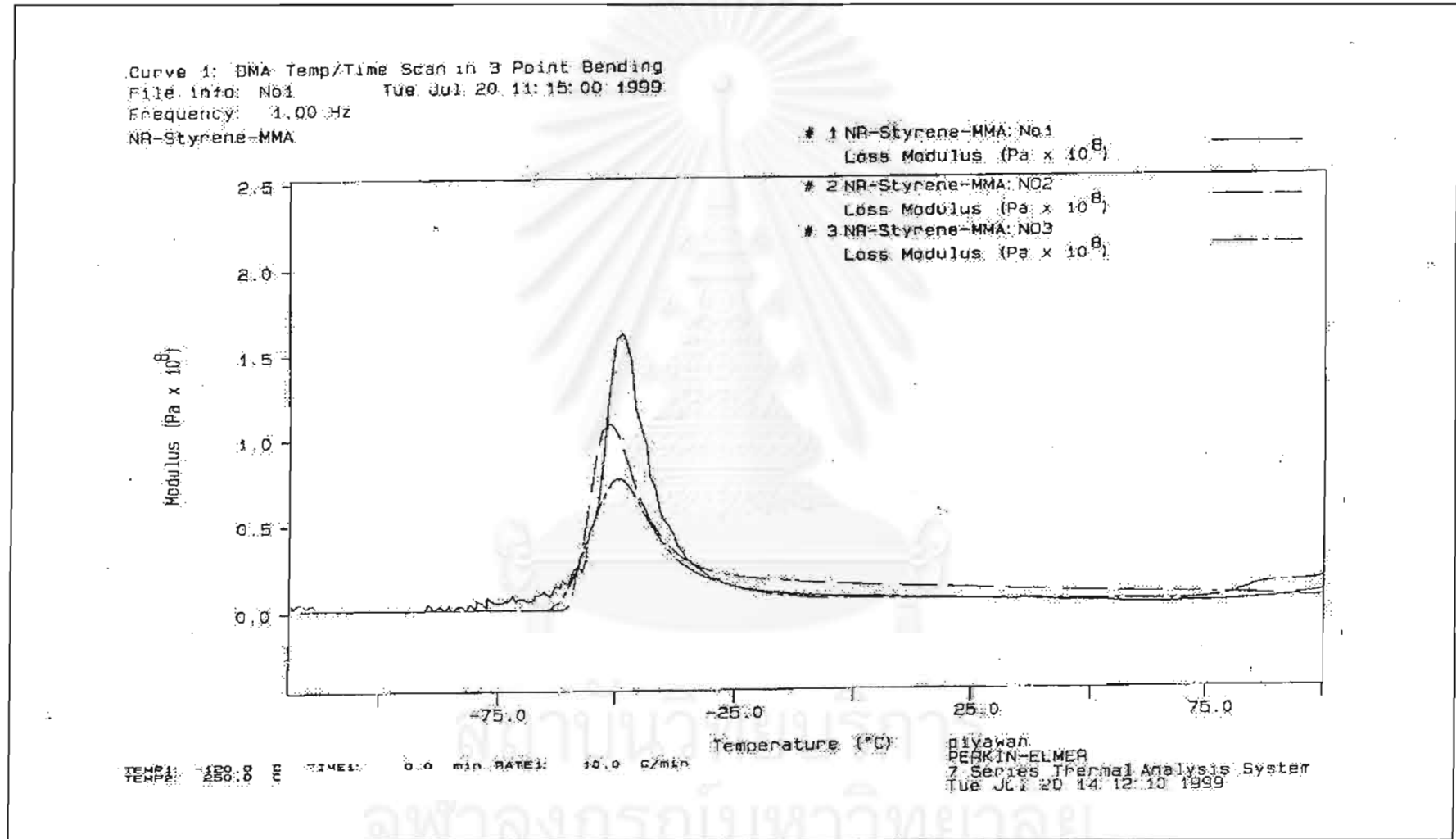


TEMP1: -120.0 °C TIME1: 0.0 min RATE1: 30.0 °C/min

TEMP2: 250.0 °C TIME2: 0.0 min RATE2: 30.0 °C/min

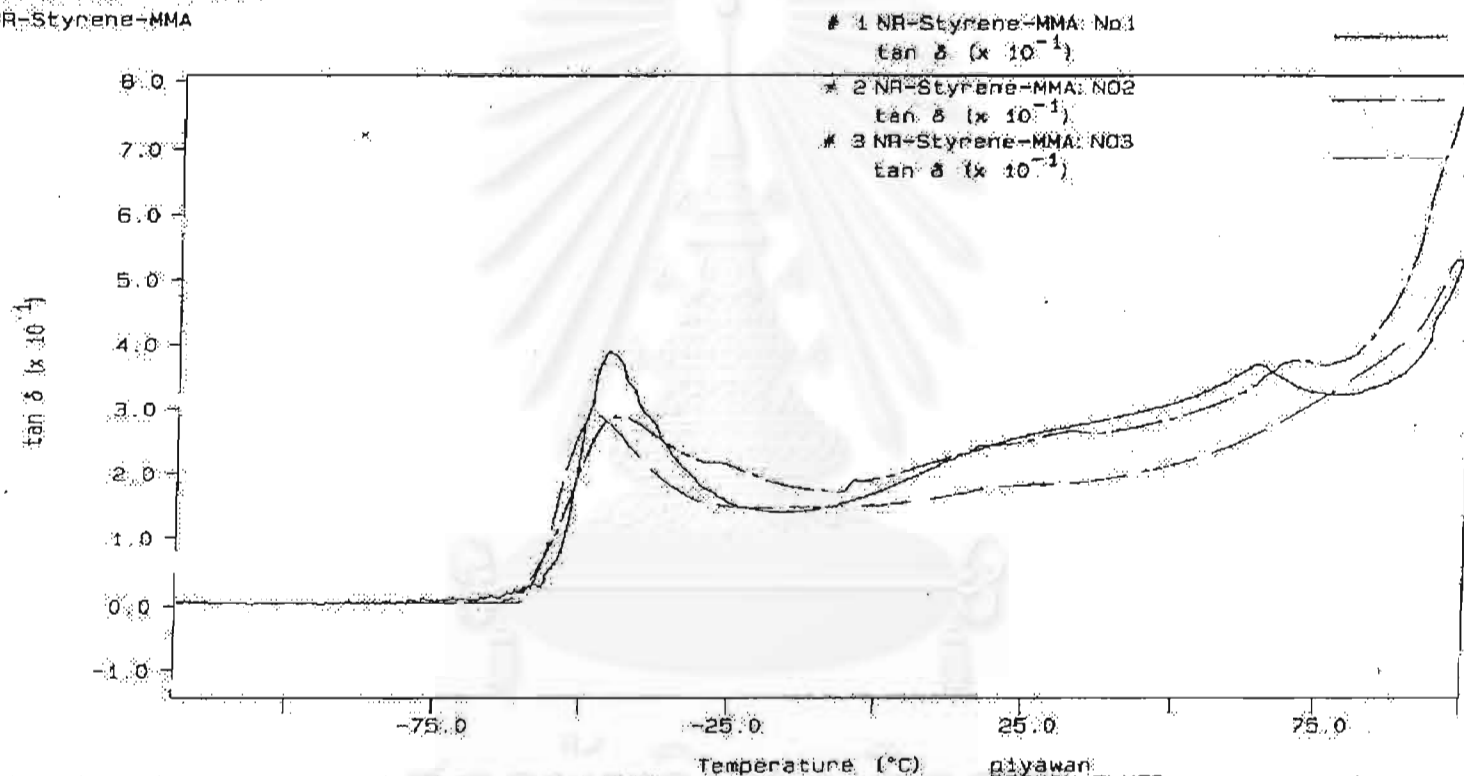
piyawan
PERKIN-ELMER
7 Series Thermal Analysis System
Tue Jul 20 14:13:54 1999

รูปที่ 4.25 โมดูลัสของยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริลิตต่างๆ



รูปที่ 4.26 โมดูลัสสูญเสียของยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ

Curve 1: DMA Temp/Time Scan in 3 Point Bending
File info: No1 Tue Jul 20 11:15:00 1999
Frequency: 1.00 Hz
NR-Styrene-MMA



TEMP1: -100.00 m TIME: 0.0 min RATE: 10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

piyawan
PERKIN-ELMER
7-Series Thermal Analysis System
Tue Jul 20 14:10:34 1999

รูปที่ 4.27 อุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ

ตารางที่ 4.12 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของยางธรรมชาติ พอลิไสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต [6,25]

สาร	อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (องศาเซลเซียส)
ยางธรรมชาติ	-73
พอลิไสไตรีน	80
พอลิเมทิลเมทาคริเลต	105

ตารางที่ 4.13 โมดูลัส โมดูลัสสูญเสีย อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ และประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ

ST : MMA	Storage Modulus (Mpa)	Loss Modulus (Mpa)	Graft NR (%)	Graft Efficiency (%)	Tg (°C)
25 : 75	8.5	1.60	52.29	51.08	-46.5
50 : 50	7.7	1.10	58.74	66.40	-49.0
75 : 25	6.8	0.75	72.74	81.77	-43.0

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.8 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์

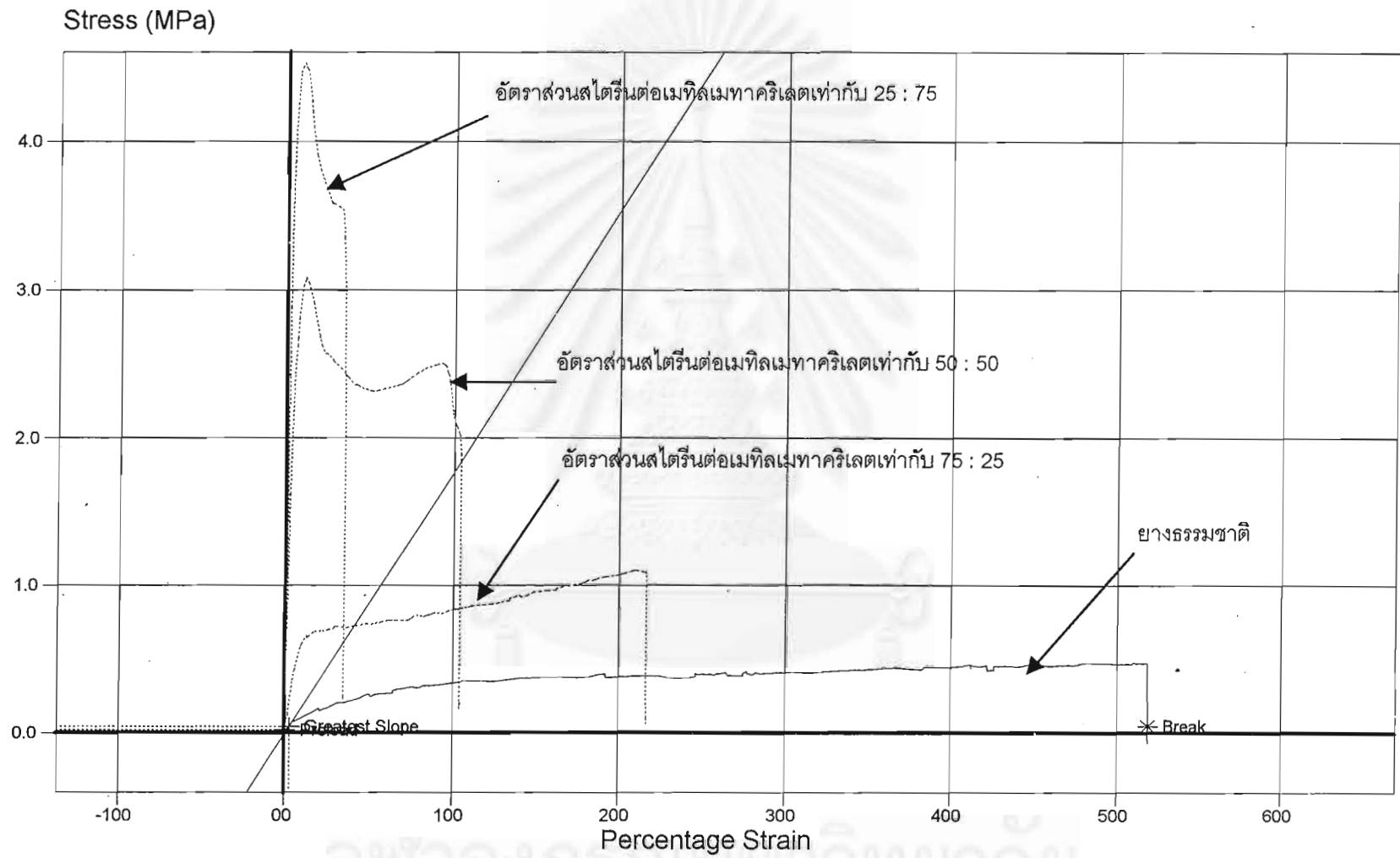
สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ ได้แก่ ความทนแรงดึง ความยืดเมื่อขาด และโมดูลัสที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ ผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.14 และรูปที่ 4.28, 4.29, 4.30 และรูปที่ 4.31

จากรูปที่ 4.29 เห็นได้ว่าค่าแรงสูงสุดที่วัดได้ ค่าแรงที่วัดขาด ค่าความเค้นที่แรงสูงสุด และค่าความเค้นของแรงที่วัดขาด ของยางธรรมชาติกราฟต์มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าเกิดการแยกเฟสกันเมื่ออัตราส่วนเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงทำให้วัสดุมีสมบัติเข้าใกล้ยางธรรมชาติ

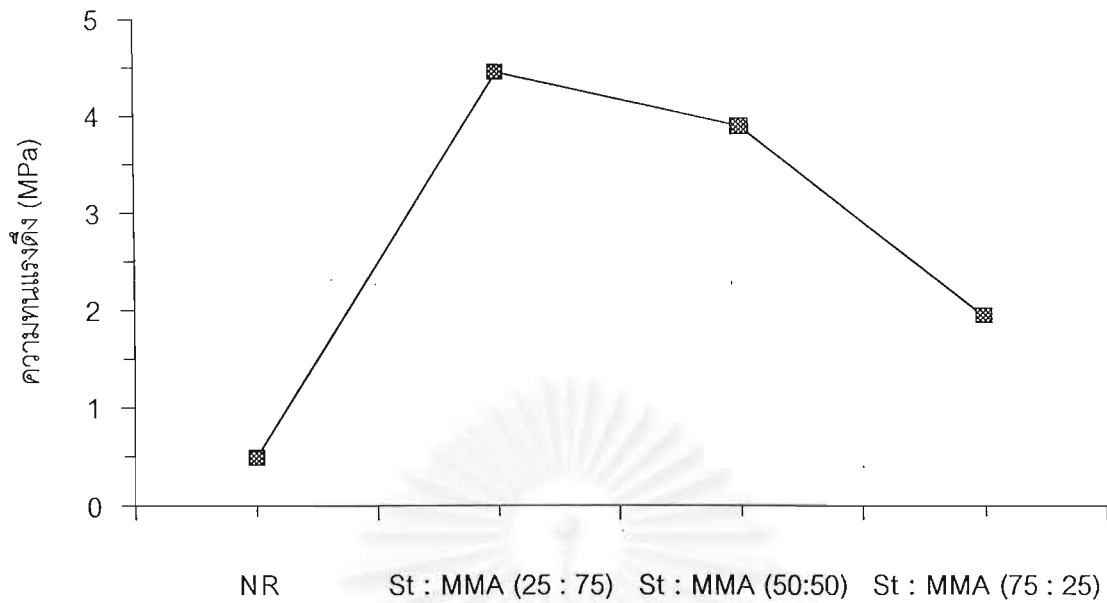
ในทำนองเดียวกันค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุด และค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัดขาด จะมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.30 ขณะที่ค่ายังโมดูลัสจะมีค่าลดลงด้วยแสดงดังรูป 4.31

ตารางที่ 4.14 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตต่างๆกัน

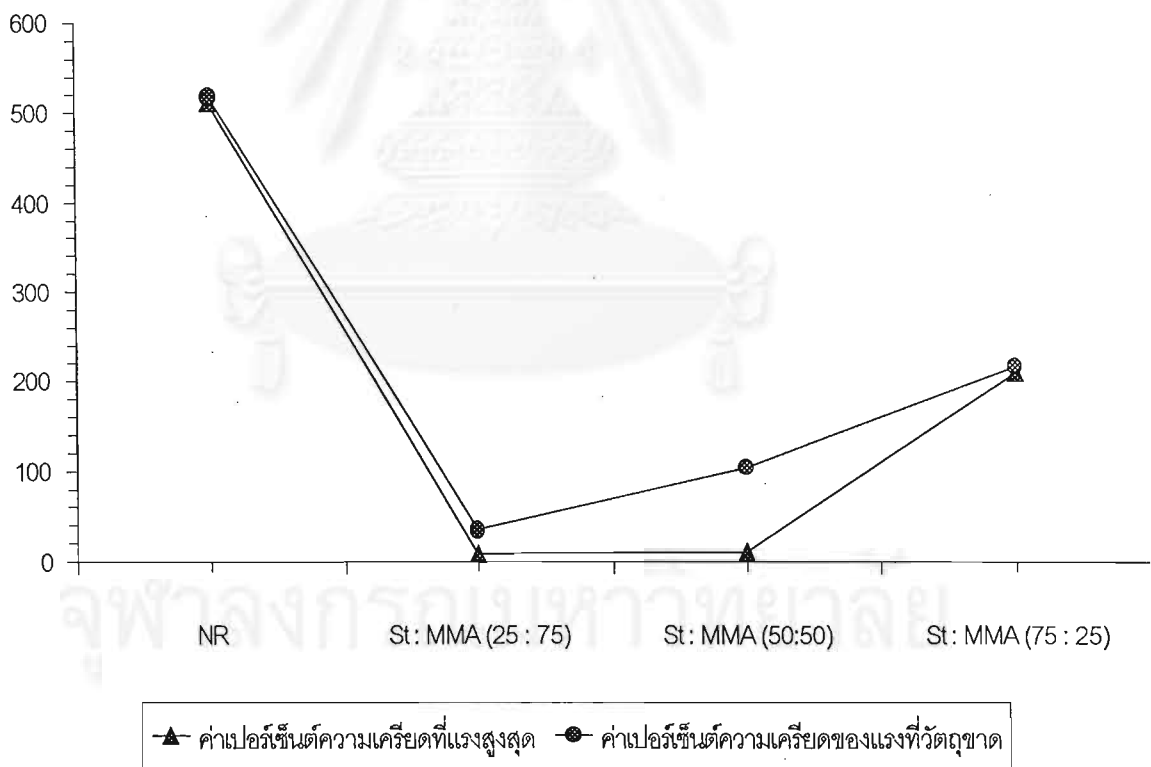
คุณสมบัติเชิงกล	ยางธรรมชาติ	อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต		
		25 : 75	50:50	75 : 25
ค่าความเค้นที่แรงสูงสุด (เมกะปาสคาล)	0.48	4.46	3.91	1.94
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุด	510.66	8.65	10.84	209.58
ค่ายังโมดูลัส (เมกะปาสคาล)	1.77	163.57	111.79	14.81
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัดขาด	518.68	34.70	104.15	216.65



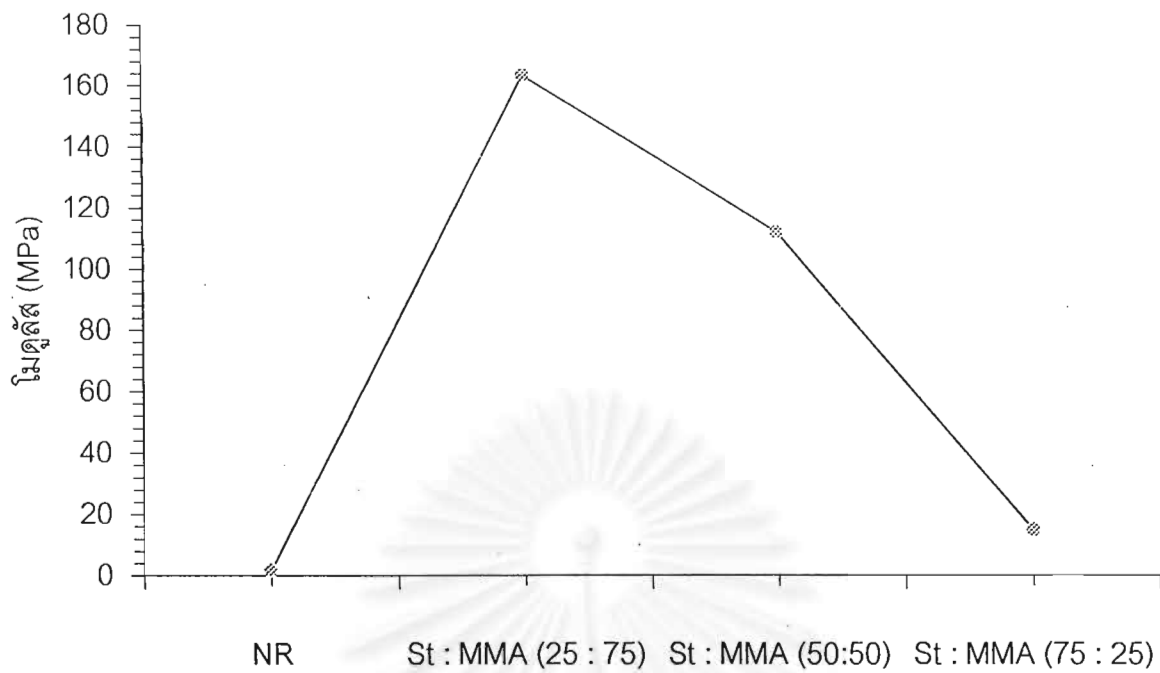
รูปที่ 4.28 ความเค้นกับความเครียดของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟด์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.29 ความเค้นที่แรงสูงสุดของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.30 เปรอ์เซ็นต์ความเคียดที่แรงสูงสุดและเปอร์เซ็นต์ความเคียดของแรงที่วัตถุขาด ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.31 ย้งโมดูลัสของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วน สไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตอัตราส่วนต่างๆ

4.9 แหล่งของน้ำยางธรรมชาติต่อสมบัติผลิตภัณฑ์

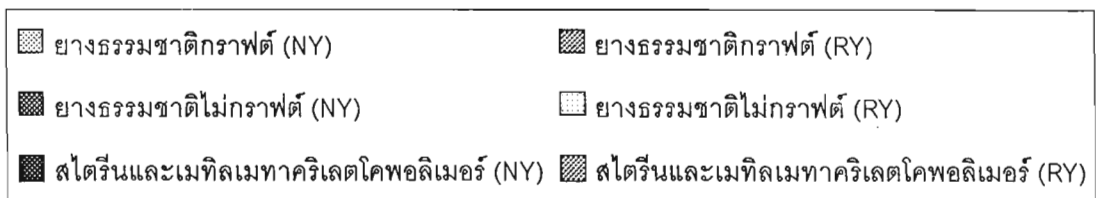
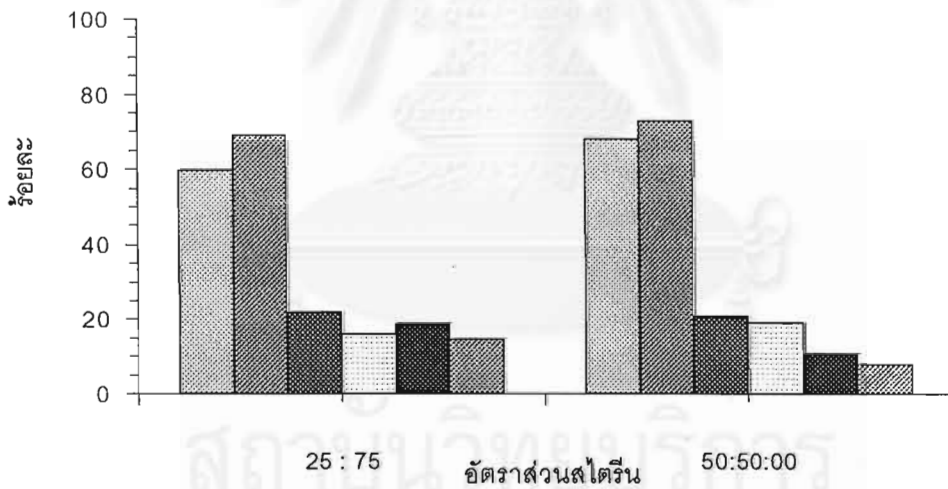
ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของแหล่งยางธรรมชาติ ต่อยางธรรมชาติกราฟต์ ระดับการกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.15 รูปที่ 4.32, 4.33 และรูปที่ 4.34 สมบัติของยางธรรมชาติจากแหล่งต่างๆ แสดงดังภาคผนวก ภาพในการทดลองแสดงดังนี้

ปริมาณสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณยางธรรมชาติ (คิดจากยางแห้ง)	:	100 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน	:	1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก
อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา	:	70 องศาเซลเซียส
เวลาทำปฏิกิริยา	:	8 ชั่วโมง

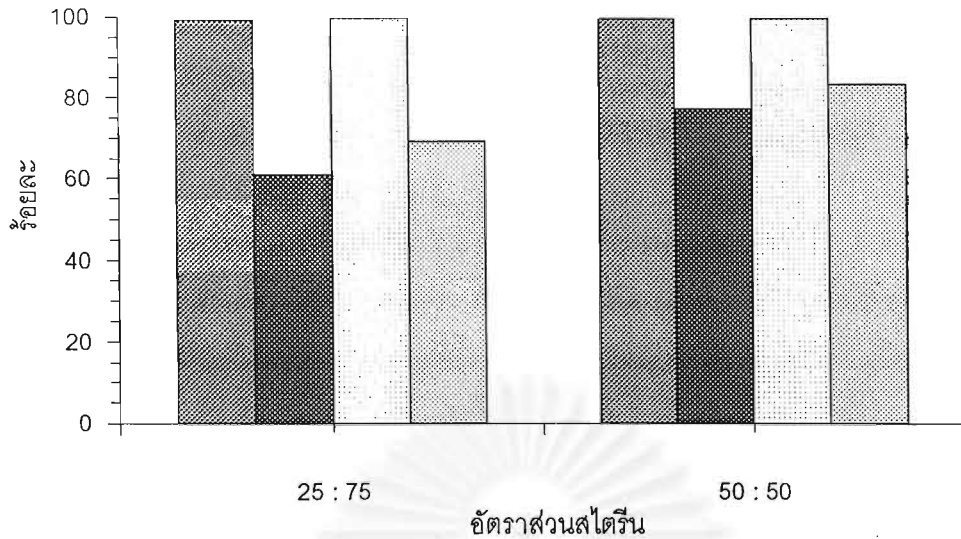
จากรูปที่ 4.32, 4.33 และรูปที่ 4.34 จะเห็นว่าแนวโน้มสมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์ จากยางธรรมชาติแหล่งต่างกัน มีแนวโน้มเดียวกันที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25 : 75 และ 50 : 50 แต่ยางธรรมชาติจากแหล่งต่างกันจะให้ค่าสมบัติต่างกัน เนื่องจากยางธรรมชาติจากแหล่งที่ต่างกันจะมีโครงสร้างที่ต่างกัน พันธุ์ที่ต่างกัน และปริมาณสารที่อยู่ในน้ำยางต่างกัน จึงทำให้ผลของค่าต่างๆมีค่าต่างกันแสดงดังตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 แหล่งยางธรรมชาติต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่อัตราส่วนสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ

สมบัติของผลิตภัณฑ์	อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต			
	ระยอง บาง กอกรับเบอร์	เอ็น. วาย รับเบอร์	ระยอง บาง กอกรับเบอร์	เอ็น. วาย รับเบอร์
	25 : 75	25 : 75	50 : 50	50 : 50
การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (%)	99.60	99.31	99.45	99.48
ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)	69.25	60.80	83.26	77.06
ระดับการกราฟต์	0.91	0.94	1.19	1.17
สมบัติการกราฟต์				
- ยางธรรมชาติกราฟต์ (%)	69.22	59.61	72.94	68.09
- ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ (%)	16.11	21.74	19.08	20.98
- สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ (%)	14.67	18.66	7.98	10.93

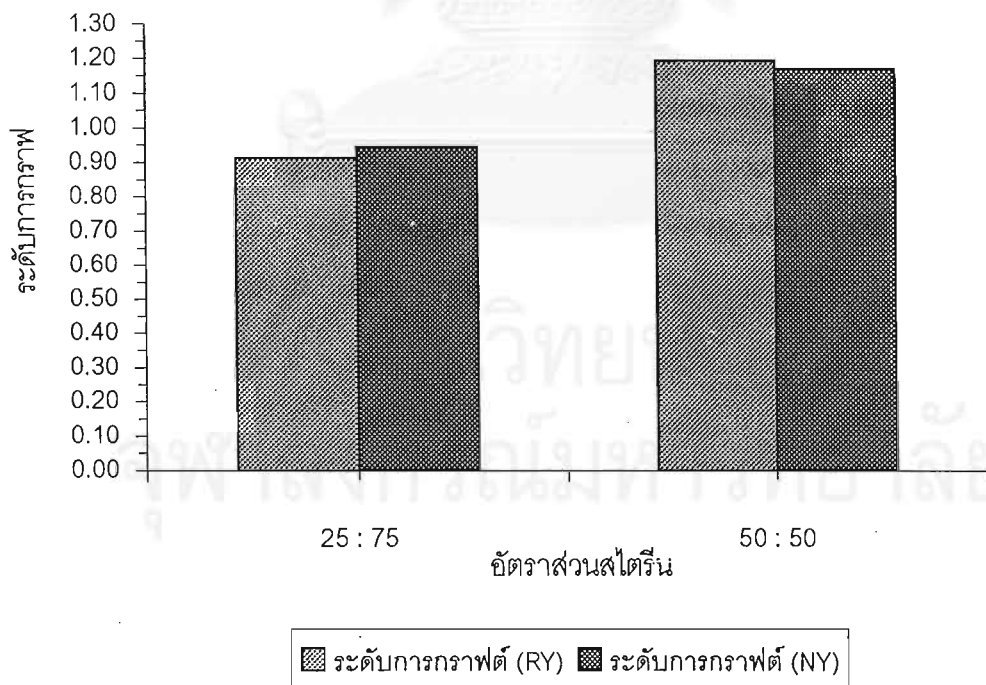


รูปที่ 4.32 แหล่งน้ำยางธรรมชาติ ต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ ร้อยละสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์ ที่อัตราส่วน สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



■ การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (NY) ■ ประสิทธิภาพการกราฟต์ (NY) □ การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (RY) □ ประสิทธิภาพการกราฟต์ (RY)

รูปที่ 4.33 แหล่งน้ำยางธรรมชาติต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อัตราส่วนสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.34 แหล่งน้ำยางธรรมชาติต่อระดับการกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตต่างๆ ที่อุณหภูมิ 70 °ซ เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

สรุปผลการทดลอง

การศึกษากากราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ เพื่อหาค่าเหมาะสมของตัวแปรต่างๆที่ทำให้สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ดีที่สุด ทั้งสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ผลการทดลองทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์

การกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ เตรียมได้จากกระบวนการคอล์-เซลล์พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยอนุภาคของยางธรรมชาติเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตในภาวะอิมัลชัน เมื่อปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันเกิดสมบูรณ์นำมาตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์ในรูปลาเทกซ์ด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้เป็นแบบคอล์-เซลล์

การศึกษผลของตัวแปรต่างๆต่อกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันเพื่อหาภาวะที่เหมาะสม จากการทดลองพบว่าภาวะเหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง เวลาในการเติมมอนอเมอร์ 2 ชั่วโมง ปริมาณสารก่ออิมัลชัน 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก ปริมาณตัวริเริ่ม 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก อัตราส่วนมอนอเมอร์ 100 ส่วนโดยน้ำหนักต่อยางธรรมชาติ 100 ส่วนโดยน้ำหนัก และอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ ปริมาณตัวริเริ่ม ปริมาณสารก่ออิมัลชัน และอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น ดังตาราง 5.1

ตารางที่ 5.1 ผลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ยางธรรมชาติกราฟต์ (grafted natural rubber, GNR) การเปลี่ยนมอนอเมอร์ (degree of monomer conversion, DC) ประสิทธิภาพการกราฟต์ (grafting efficiency, GE) และระดับการกราฟต์(graft ratio, GR)

ตัวแปร	GNR	DC	GE	GR
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ↑	↑	↑	↑	↑
ช่วงเวลาเติมมอนอเมอร์ ↑	↓	↑	↓	↓
ปริมาณตัวริเริ่ม ↑	↑	↑	↑	↑
ปริมาณสารก่ออิมัลชัน ↑	↓	↑	↓	↓
อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา ↑	↑	↑	↑	↑

5.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์

จากการทดสอบสมบัติเชิงกล ค่าความทนแรงดึง ความยืดเมื่อขาด และโมดูลัส ยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้จากกระบวนการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25:75, 50:50 และ 75:25 พบว่าสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติกราฟต์ดีที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต 25:75 และ 50:50

ในการทดลองอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่ทำกรวิจัย ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีอิทธิพลอย่างมากต่อค่าต่างๆ จากการวิจัยพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้น ยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มขึ้นแต่เกิดการแยกเฟสขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตที่เหมาะสมเท่ากับ 25 : 75 และ 50 : 50

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยสไตรีน และเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ยางธรรมชาติในรูปลาเทกซ์ที่มีสารอื่นอยู่ด้วย เช่น โปรตีน ไลโปด และแมกนีเซียม เป็นต้น สารเหล่านี้อาจมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เช่นกัน ดังนั้นในการทดลองต่อไปควรกำจัดสารเหล่านี้ออกก่อน ซึ่งต้องหากระบวนการที่เหมาะสมต่อไป



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. จริยา บุญญวัฒน์. องค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติโพลีเมอร์ชีวภาพ. ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย :กรุงเทพฯ, 2536.
2. นิพนธ์ วงศ์วิเศษศิริกุล. ปฏิบัติการเทคโนโลยีพอลิเมอร์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง :กรุงเทพฯ, 2537.
3. Subasini Lenka, Padma L. Nayak, and Anil P. Das. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Rubber Using Potassium Peroxydisulfate Catalyzed by Silver Ion. J.Appl.Polym.Sci. 30(1985): 2753-2759.
4. Jianqing Zhao, Huigen Yuan, and Zuren Pan. Grafting Mechanism in SBR-St-MMA Core-Shell emulsion Copolymerization. J.Appl.Polym.Sci. 53(1994): 1447-1452.
5. เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร์. โพลีเมอร์เบื้องต้นและคุณสมบัติของโคโพลีเมอร์. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย :กรุงเทพฯ, 2525
6. ปรีชา พหลเทพ. โพลีเมอร์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง: กรุงเทพฯ, 2536.
7. ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์. เคมีโพลีเมอร์พื้นฐาน. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์ :กรุงเทพฯ, 2527.
8. ชลธิชา นุ่มหอม. โพลีเมอร์. พิมพ์ครั้งที่1:กรุงเทพฯ, 2538
9. ชุตินา ไชติเวศย์ศิลป์. กระบวนการทัศนภาพเพื่อการประเมินการถ่ายโอนไฮโดรคาร์บอนเหลว เข้าไปในยางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิต วิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2541.
10. Y. Tanaka. A new approach to produce highly deproteinized natural rubber. J.Appl.Polym.Appl.Polym.Symp. 44(1989) 1.
11. เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร์. เทคโนโลยีของยาง. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย :กรุงเทพฯ, 2539.
12. ปรีชา บัองภัย. การทดสอบยางและผลิตภัณฑ์. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ :ปัตตานี, 2534.
13. กิติกร จามรดุสิต. การกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริม การทนแรงกระทำของพอลิไวนิลคลอไรด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.

14. ชานุกต์ กิติ คำมาตร. กราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลตในคาร์บอนไดออกไซด์สภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบริหารบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.
15. Subasini Lenka, Padma L. Nayak, and Anil P. Das. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Rubber Using Potassium Peroxydisulfate Catalyzed by Silver Ion. J.Appl.Polym.Sci. 30(1985): 2753-2759.
16. M.P. Merkel, V.L. Dimonie, M.S. EL-Aasser, and J.W. Vanderhoff. Morphology and Grafting Reactions in Core/Shell Latexes. J.Appl.Polym.Sci. 25(1987): 1279-1233.
17. Erbil, H.Y. Graft Copolymerization of Some Hydrophilic Vinyl Monomers in Natural Rubber. J.of Nat. Rubb. Res. 1(1986): 234-239.
18. M.E Enyiegbulam and I.U. Aloka. Graft characteristics and Solution Properties of Natural Rubber-g-Methyl Methacrylate Copolymer in MEK/Toluene. J.Appl.Polym.Sci. 44(1992): 1841-1845.
19. An American National Standard. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Standards. 08.91(1991): 159-171.
20. An American National Standard. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric). Annual Book of ASTM Standards. 08.91(1991): 172-181.
21. N. Sombatsompop. Dynamic Mechanical Properties of Ground Flexible Polyurethane Foam Particles and Carbon-Black-Filled Rubber Vulcanisates. Polym.-Plast. Technol. Eng. 37(1998): 1-18.
22. Rayong Bangkok Rubber CO., LTD. Quality and Analysis Certificate. Lot No.004 1998.
23. N. Y Rubber CO., LTD. Certificate of Analysis. Lot No. 8/99 1999.
24. Aerdts, A.M., and Jolanda, ED. Emulsifier free grafting of styrene and methyl methacrylate concurrently onto polybutadiene and determination of the copolymer microstructure. Polymer. 35(1994): 1636-1647.
25. J. Brandrup. E.H., Polymer Handbook, Second Edition. A Wiley-Interscience Publication.1975.
26. Stephen L Rosen. Fundamental Principles of Polymeric Materials. Second Edition. New York. John Willey & Sons Inc,1996.



ภาคผนวก

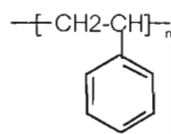
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

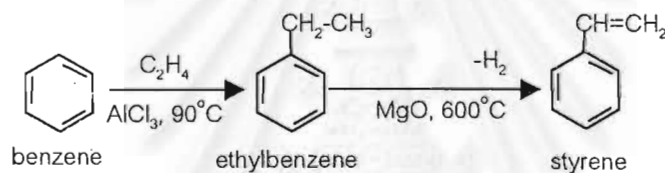
สมบัติทางเคมีและโครงสร้างเคมี

ก.1 สไตรีน (Styrene) [6]

สูตรโครงสร้าง



สไตรีน หรือไวนิลเบนซิน เตรียมได้จากเบนซินกับเอทิลีน ดังสมการ



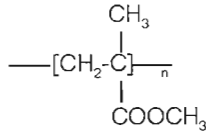
สไตรีนที่ได้จะได้ประมาณ 37.0% จะมีเบนซินเบนซิน 61% และอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอนปนมาอีกประมาณ 2% แยกโดยการกลั่นลำดับส่วน สไตรีนมีจุดเดือด 145.2 °C ไม่มีสี แต่มีกลิ่นฉุน ตัวมันเองเป็นตัวทำละลายของพอลีสไตรีน และยางสังเคราะห์อื่น ๆ รวมทั้ง SBR มีน้ำหนักโมเลกุล 104.14

สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์

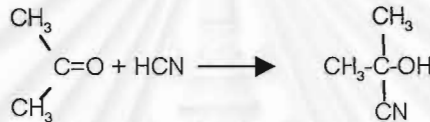
พอลีสไตรีนเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรง โครงสร้างเป็นแบบอะแทกติก จึงอยู่ในรูปของอสัณฐาน มีลักษณะแข็งเปราะ เป็นเทอร์โมพลาสติกที่ใส ไม่ค่อยดูดความร้อน ไม่นำไฟฟ้า เชื่อมกับสารเคมี ทนต่อกรดเฮไลต์ ต่าง ตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์ สามารถถูกไนเตรตโดยกรดไนตริก และถูกซัลโฟเนตโดยกรดซัลฟูริกเข้มข้นที่ 100 °C พอลีสไตรีนถูกย่อยสลายให้โมเลกุลเล็กลงได้ ถ้าถูกความร้อน ซึ่งปกติจะมี ประมาณ 50,000-200,000 ค่าความทนต่อแรงดึงสูงถึง 8000 psi. แต่ทนความร้อนได้ต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิ T_g ประมาณ 80 °C เท่านั้น ความหนาแน่น 1.05-1.07 g./cm.³ ละลายได้ในตัวทำละลายพวกอะโรมาติก ข้อดีของพอลีสไตรีน คือสมบัติเชิงกลไม่ค่อยดีเพราะว่าเปราะ แต่เวลาผลิตทำรูปร่างต่างๆได้ง่าย นิยมใช้ในงานขึ้นรูปโดยการฉีด

ก.2 เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate) [6]

สูตรโครงสร้าง



วิธีเตรียมมอนอเมอร์ ใช้วิธีของครอว์ฟอร์ด และพัฒนาโดยบริษัท Rohm&Haas Company of Philadelphia โดยใช้อะซิโตนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์ ให้อะซิโตนไซยาโนไฮไดริน ดังนี้



จากนี้อะซิโตนไซยาโนไฮไดรินไปทำปฏิกิริยากับ 98% กรดซัลฟูริกที่เย็นจะได้เมทาคริลาไมด์ซัลเฟต ดังปฏิกิริยา

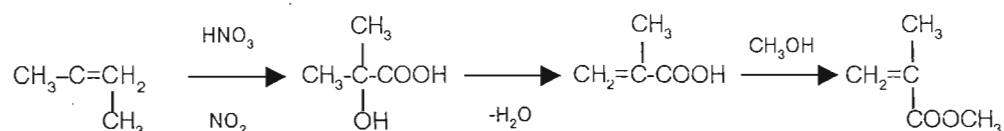


จากนี้ผ่านเมทาคริลาไมด์ซัลเฟตรวมทั้งของผสม(ไม่ต้องแยกออกมา) ไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ดังนี้



จะได้เมทิลเมทาคริเลตออกมาเป็นของเหลวใสไม่มีสี กลิ่นหอมหวาน มีจุดเดือด 100.5 °C ดรรชนีหักเห 1.413-1.416 ความหนาแน่น 0.936-0.940 g./cm³.

อีกวิธีหนึ่งที่พัฒนาโดยบริษัท Escambia Chemical Company โดยเริ่มต้นจากไอโซบิวทีรีน



สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ พอลิเมธิลเมธาคริเลตเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีโครงสร้างเป็นสายตรง มีลักษณะใส น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยประมาณ 60,000 ไม่ค่อยมีความเป็นผลึก ส่วนใหญ่จะเป็นอสัณฐานเนื่องจากเป็นอะแทกติก อย่างไรก็ตาม จะมีการจัดเรียงอะแทกติกและไอโซแทกติกปนอยู่ด้วย ถ้าอุณหภูมิของพอลิเมธิลเมธาคริเลตประมาณ -78°C จะได้ซินดิโอแทกติกถึง 78% อุณหภูมิ T_g จะสูงกว่าพอลิเอทิลีนเพราะมีหมู่แทนที่ที่ α -คาร์บอนอะตอม T_g ปกติประมาณ 104°C ถ้าเป็นซินดิโอแทกติก $T_g = 115^{\circ}\text{C}$ แต่ถ้าเตรียมเป็นไอโซแทกติกโดยออลอบล $T_g = 45^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากแรงกระทำระหว่างหมู่แทนที่มีขั้วมาอยู่ใกล้กันเกินไป

สมบัติทางด้านความเหนียว เหนียวกว่าพอลีสไตรีน แต่สู้ ABS ไม่ได้ ยอมให้แสงผ่านได้ถึง 92% มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกค่อนข้างสูง เพราะมีหมู่ที่มีสภาพขั้ว จึงไม่เหมาะที่จะใช้งานเป็นฉนวนไฟฟ้า เกี่ยวกับความสามารถในการละลาย จะละลายได้ในตัวทำละลายที่มีค่าพารามิเตอร์ของการละลายใกล้เคียงกัน พอลิเมธิลเมธาคริเลตมีค่าพารามิเตอร์ของการละลายเท่ากับ 18.8 $(\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ จึงละลายได้ในเอทิลอะซีเตต ($\delta=18.6$) เอทิลีนไดคลอไรด์ ($\delta=20.0$) ไตรคลอโรเอทิลีน ($\delta=19.0$) คลอโรฟอร์ม ($\delta=19.0$) และโทลูอีน ($\delta=20.0$) (หน่วยเป็น MJ/m^3)^{1/2} ทั้งหมด นอกจากนี้พอลิเมธิลเมธาคริเลตยังทนต่อสารอินทรีย์ต่างๆ ได้ดี รวมทั้งกรดและด่างเจือจาง และทนต่อการทำปฏิกิริยาซาฟอนิฟิเคชัน (saponification) ด้วยด่าง ซึ่งต่างจากพอลิอะคริเลต ในด้านสมบัติเชิงกลพอลิเมธิลเมธาคริเลตจัดว่าอยู่ในเกณฑ์ดี ทนต่อแรงดึงได้สูงถึง 10,000 psi ทนต่อแรงกระแทกได้สูงพอๆ กับสไตรีนโคโพลีเมอร์

เกี่ยวกับการนำไปใช้ประโยชน์ เนื่องจากมีความใสดีมาก จึงใช้ทำพวกเลนส์ โคมไฟ แวนตา ถาดและถ้วยบรรจุของเหลวชนิดใส ที่ใช้มากที่สุดคือในรถยนต์ เครื่องบิน เรือ โดยใช้ทำไฟข้างหน้า ไฟข้างท้าย ไฟเลี้ยว รวมทั้งพวงมาลัย ฯลฯ เป็นต้น

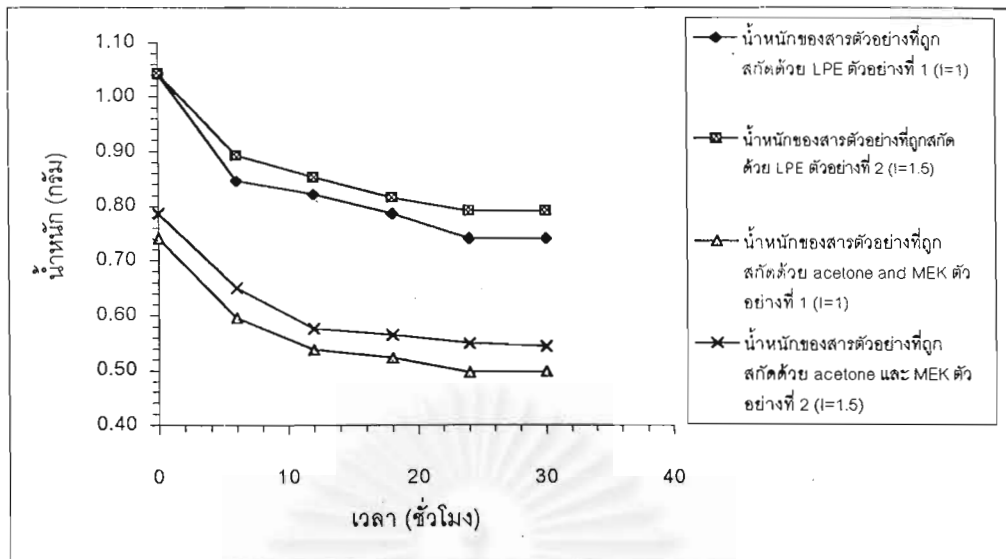
ภาคผนวก ข

การกลั่นแยกด้วยตัวทำละลาย

ยางธรรมชาติกราฟต์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน สไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และยางธรรมชาติ ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ยางธรรมชาติกราฟต์สามารถแยกออกได้ โดยวิธีกลั่นแยกด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมในชุดเครื่องกลั่นซอกห์เลต การทดลองนี้ใช้ตัวทำละลายในการแยกยางธรรมชาติออก คือ ปิโตรเลียมอีเทอร์ช่วงอุณหภูมิ 60 - 80 องศาเซลเซียส ตัวทำละลายที่ใช้แยกโคพอลิเมอไรส์ไตรีนเมทิลเมทาคริเลต พอลิสไตรีน และพอลิเมทิลเมทาคริเลต คือ อะซิโตนผสมกับเมทิลเอทิลคีโตนในอัตราส่วน 50 : 50 โดยปริมาตร ตาราง ก และ รูปที่ ก แสดงเวลาในการสกัด จากข้อมูลเวลาเหมาะสมที่ใช้ในการสกัด คือ ใช้เวลาในการสกัด 24 ชั่วโมง

ตาราง ข.1 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ถูกสกัดด้วยเครื่องกลั่นซอกห์เลตที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนักของสารตัวอย่าง ที่ถูกสกัดด้วย LPE	น้ำหนักของสารตัวอย่าง ที่ถูกสกัดด้วย LPE	น้ำหนักของสารตัวอย่าง ที่ถูกสกัดด้วย acetone and MEK	น้ำหนักของสารตัวอย่าง ที่ถูกสกัดด้วย acetone และ MEK
	ตัวอย่างที่ 1 (I=1)	ตัวอย่างที่ 2 (I=1.5)	ตัวอย่างที่ 1 (I=1)	ตัวอย่างที่ 2 (I=1.5)
0	1.04	1.04	0.74	0.79
6	0.85	0.89	0.60	0.65
12	0.82	0.85	0.54	0.58
18	0.79	0.82	0.52	0.57
24	0.74	0.79	0.50	0.55
30	0.74	0.79	0.50	0.55



รูปที่ ข.1 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ถูกสกัดด้วยเครื่องกลั่นซอกห์เลตที่เวลาต่าง ๆ

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน

จากตัวอย่างการกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต 25 : 75 โดยน้ำหนัก

จากการวิเคราะห์หา CHO ได้ค่าดังนี้

%C	%H	%O
74.879	9.351	15.770

$$\text{สมมติ MMA : I : S} = a : b : c$$

$$(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \text{ Methly methacrylate} = a[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$$

$$(\text{C}_5\text{H}_8) \text{ Isoprene} = b[\text{C}_5\text{H}_8]$$

$$(\text{C}_8\text{H}_8) \text{ Styrene} = c[\text{C}_8\text{H}_8]$$

$$\text{คาร์บอน C} \quad [5a+5b+8c] \times 12 = 74.879 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{ไฮโดรเจน H} \quad [8a+8b+8c] \times 1 = 9.351 \quad \dots\dots (2)$$

$$\text{ออกซิเจน O} \quad [2a] \times 16 = 15.770 \quad \dots\dots (3)$$

จากสมการ 3

$$a = 0.493$$

จากสมการ 1

$$60a+60b+96c = 74.879$$

$$60b+96c = 45.310 \quad \dots\dots (4)$$

จากสมการ 2

$$8a+8b+8c = 9.351$$

แทนค่า a

$$b+c = 0.676$$

$$b = 0.676 - c$$

แทนค่า b ในสมการ 4

$$36c = 4.747$$

$$\begin{aligned}
 \text{ดังนั้น} \quad c &= 0.132 \\
 b &= 0.544 \\
 a+b+c &= 1.169 \\
 \text{เปอร์เซ็นต์โดยโมลของ MMA, I, S} &= 42.161. 46.559. 11.280 \text{ เปอร์เซ็นต์โดยโมล}
 \end{aligned}$$

ตาราง ค.1 ข้อมูลผลการทดลองการวิเคราะห์กราฟต์ยางธรรมชาติด้วยวิธี CHO

อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต (โดยน้ำหนัก)	วิเคราะห์ครั้งที่	กราฟต์ยางธรรมชาติ		
		ร้อยละคาร์บอน	ร้อยละไฮโดรเจน	ร้อยละออกซิเจน
25:75	1	74.965	9.429	15.606
	2	74.792	9.281	15.928
	3	74.879	9.342	15.779
	เฉลี่ย	74.879	9.351	15.770
50:50	1	77.371	9.317	13.312
	2	77.184	9.181	13.635
	เฉลี่ย	77.278	9.249	13.473
75:25	1	81.59	9.017	9.393
	2	81.743	9.12	9.137
	3	81.389	9.097	9.514
	เฉลี่ย	81.574	9.078	9.348

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

การคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์

เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์สามารถหาได้จาก น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตหลังเกิดปฏิกิริยา (ทั้งที่เกิดกราฟต์และเกิดเป็นโคพอลิเมอร์) หารด้วยน้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่เติมลงไปตอนเริ่มต้นปฏิกิริยาสูตรที่ใช้ในการคำนวณแสดงดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์} = \frac{\text{น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตหลังเกิดปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่เติมลงไปตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา}}$$

การคำนวณค่าประสิทธิภาพการกราฟต์

ประสิทธิภาพการกราฟต์คำนวณจาก น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่เกิดกราฟต์ หารด้วยน้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตหลังเกิดปฏิกิริยา สูตรที่ใช้ในการคำนวณแสดงดังนี้

$$\text{ประสิทธิภาพการกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่เกิดกราฟต์}}{\text{น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตหลังเกิดปฏิกิริยา}}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การคำนวณค่าระดับการกราฟต์

สัดส่วนการกราฟต์คำนวณจากน้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่เกิดกราฟต์หารด้วยน้ำหนักของยางธรรมชาติที่เกิดกราฟต์สูตรที่ใช้ในการคำนวณแสดงดังนี้

$$\text{ระดับการกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตที่เกิดกราฟต์}}{\text{น้ำหนักของยางธรรมชาติที่เกิดกราฟต์}}$$



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก จ

ข้อมูลการทดลอง

ตาราง จ.1 ข้อมูลการทดลอง

แสดงผลของเวลาในการเติมมอนอเมอร์, ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา, ผลของปริมาณสารก่ออิมัลชัน, ผลของอัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อยางธรรมชาติ, ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต, ผลของอุณหภูมิขณะเกิดพอลิเมอร์เชชัน และผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ต่อค่ายางธรรมชาติกราฟต์, ระดับการกราฟต์, ประสิทธิภาพการกราฟต์ และการเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ (น้ำหนักของน้ำยางธรรมชาติ = 200 กรัม)

Experiment	Wt. Product (g)	%Conv.	Sample (g)	wt A*	wt B*	%graft NR	%free S/MMA	%free NR	total S/MMA	graft S/MMA	graft ratio	%graft efficiency
1	246.60	96.34	1.05	0.78	0.46	44.12	30.47	25.41	115.60	40.46	0.59	35.00
2	248.02	97.52	1.07	0.82	0.53	50.01	27.20	22.79	117.03	49.55	0.67	42.34
3	249.25	98.55	1.17	0.90	0.58	49.80	26.58	23.62	118.26	52.01	0.72	43.98
4	250.73	99.78	1.06	0.87	0.62	58.29	23.99	17.72	119.74	59.58	0.69	49.76
5	250.73	99.78	1.06	0.87	0.62	58.29	23.99	17.72	119.74	59.58	0.69	49.76
6	250.52	99.60	1.07	0.90	0.74	69.22	14.67	16.11	119.53	82.77	0.91	69.25
7	250.66	99.72	1.08	0.88	0.67	62.49	19.03	18.48	119.66	71.97	0.85	60.14
8	207.24	64.54	1.02	0.66	0.40	39.34	25.58	35.07	77.45	24.43	0.43	31.54
9	236.10	88.09	1.04	0.74	0.50	47.80	23.35	28.85	105.71	50.57	0.81	47.84
10	248.38	97.82	1.04	0.79	0.55	52.29	23.12	24.59	117.39	59.96	0.86	51.08
11	250.11	98.76	1.04	0.78	0.51	49.00	25.85	25.15	118.51	53.86	0.78	45.45

Experiment	Wt. Product (g)	%Conv.	Sample (g)	wt A*	wt B*	%graft NR	%free S/MMA	%free NR	total S/MMA	graft S/MMA	graft ratio	%graft efficiency
12	226.91	80.93	1.10	0.70	0.40	36.05	28.14	35.81	97.12	33.27	0.69	34.26
13	238.05	89.71	1.01	0.73	0.49	48.95	23.99	27.06	107.65	50.55	0.77	46.96
14	248.38	97.82	1.04	0.79	0.55	52.29	23.12	24.59	117.39	59.96	0.86	51.08
15	251.19	99.67	1.07	0.79	0.50	46.90	26.43	26.67	119.60	53.21	0.82	44.49
16	250.38	98.49	1.03	0.73	0.42	41.03	30.04	28.93	118.19	42.98	0.72	36.36
17	214.13	92.37	1.04	0.68	0.45	43.33	22.22	34.45	83.14	35.56	0.62	42.78
18	248.38	97.82	1.04	0.79	0.55	52.29	23.12	24.59	117.39	59.96	0.86	51.08
19	274.48	95.86	1.04	0.74	0.38	36.38	35.08	28.54	143.79	47.51	0.91	33.04
20	302.68	95.38	1.08	0.76	0.29	26.64	43.50	29.85	171.69	40.01	0.98	23.31
21	229.10	81.76	1.04	0.73	0.47	44.92	25.27	29.81	98.11	40.21	0.64	40.99
22	248.38	97.82	1.04	0.79	0.55	52.29	23.12	24.59	117.39	59.96	0.86	51.08
23	250.52	99.60	1.07	0.90	0.74	69.22	14.67	16.11	119.53	82.77	0.91	69.25
24	233.10	85.09	1.06	0.76	0.54	50.77	21.07	28.16	102.11	52.98	0.81	51.89
25	248.32	97.77	1.03	0.77	0.61	58.74	15.88	25.38	117.33	77.91	1.15	66.40
26	250.33	99.45	1.06	0.86	0.77	72.94	7.98	19.08	119.34	99.36	1.19	83.26
27	250.75	99.79	1.04	0.79	0.47	45.57	30.41	24.02	119.75	43.49	0.61	36.32
28	248.38	97.82	1.04	0.79	0.55	52.29	23.12	24.59	117.39	59.96	0.86	51.08
29	248.32	97.77	1.03	0.77	0.61	58.74	15.88	25.38	117.33	77.91	1.15	66.40
30	250.78	99.82	1.11	0.90	0.81	72.74	8.71	18.55	119.79	97.94	1.16	81.77
31	250.52	99.60	1.07	0.90	0.74	69.22	14.67	16.11	119.53	82.77	0.91	69.25
32	250.33	99.45	1.06	0.86	0.77	72.94	7.98	19.08	119.34	99.36	1.19	83.26
33	250.38	99.31	1.03	0.80	0.61	59.61	18.66	21.74	119.18	72.47	0.94	60.80

Experiment	Wt. Product (g)	%Conv.	Sample (g)	wt A*	wt B*	%graft NR	%free S/MMA	%free NR	total S/MMA	graft S/MMA	graft ratio	%graft efficiency
34	250.58	99.48	1.04	0.83	0.71	68.09	10.93	20.98	119.38	91.99	1.17	77.06

- การทดลองที่ 1-4 : เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2, 4, 6, และ 8 ชั่วโมง
- การทดลองที่ 5-7 : เวลาในการเติมมอนอเมอร์ 0, 2, และ 4 ชั่วโมง
- การทดลองที่ 8-11 : ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา 0.5, 1.0, 1.5, และ 2.0 กรัมโดยน้ำหนัก
- การทดลองที่ 12-16 : ปริมาณสารก่ออิมัลชัน 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, และ 2.5 กรัมโดยน้ำหนัก
- การทดลองที่ 17-20 : อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่ออย่างธรรมชาติ 0.75, 1.00, 1.25, และ 1.5 กรัมโดยน้ำหนัก
- การทดลองที่ 21-23 : อุณหภูมิขณะเกิด 50, 60, และ 70 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต 25:75
- การทดลองที่ 24-26 : อุณหภูมิขณะเกิด 50, 60, และ 70 องศาเซลเซียส ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต 50:50
- การทดลองที่ 27-30 : อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต 0:100, 25:75, 50:50, และ 75:25
- การทดลองที่ 31-34 : แหล่งอย่างธรรมชาติ ระยะเวลาของบางกอกกับเบอร์ และเอ็นวายกับเบอร์

ภาคผนวก จ

ข้อมูลการทดสอบสมบัติเชิงกล

ตารางที่ จ.1 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติ

คุณสมบัติเชิงกล	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย
	1	2	3	
ค่าแรงสูงสุดที่วัดถูรับได้ (นิวตัน)	11.93	13.08	10.90	11.97
ค่าความเค้นที่แรงสูงสุด (เมกะปาสคาล)	0.48	0.61	0.50	0.53
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุด	510.66	502.63	519.46	510.92
ค่ายังโมดูลัส (เมกะปาสคาล)	1.77	1.20	1.88	1.62
ค่าแรงที่วัดดูขาด (นิวตัน)	1.19	1.31	1.09	1.20
ค่าความเค้นของแรงที่วัดดูขาด (เมกะปาสคาล)	0.05	0.06	0.05	0.05
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัดดูขาด	518.68	516.10	522.18	518.99

ตารางที่ จ.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟด์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25 : 75

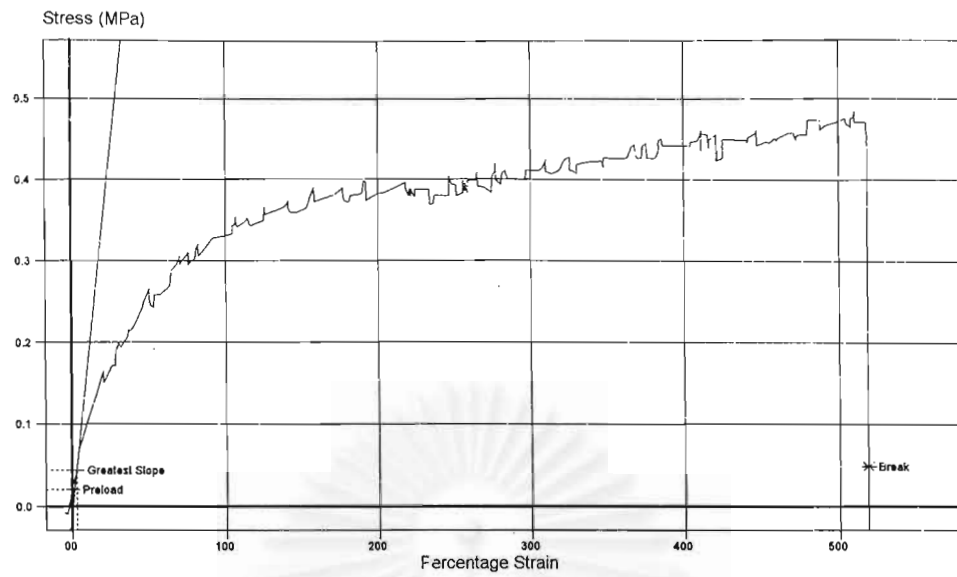
คุณสมบัติเชิงกล	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย
	1	2	3	
ค่าแรงสูงสุดที่วัดถูรับได้ (นิวตัน)	119.12	111.50	103.95	111.52
ค่าความเค้นที่แรงสูงสุด (เมกะปาสคาล)	4.72	4.46	4.22	4.47
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุด	6.14	8.65	8.36	7.72
ค่ายังโมดูลัส (เมกะปาสคาล)	175.25	163.57	185.52	174.78
ค่าแรงที่วัดดูขาด (นิวตัน)	11.91	11.15	10.40	11.15
ค่าความเค้นของแรงที่วัดดูขาด (เมกะปาสคาล)	0.47	0.45	0.42	0.45
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัดดูขาด	23.03	34.7	30.44	29.39

ตารางที่ จ.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 50 : 50

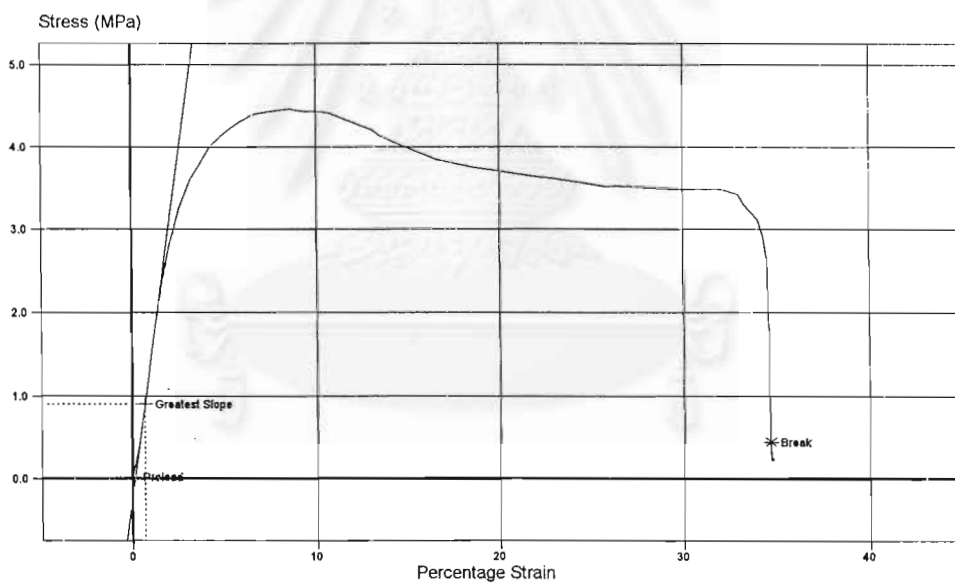
คุณสมบัติเชิงกล	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย
	1	2	3	
ค่าแรงสูงสุดที่วัดรับได้ (นิวตัน)	67.40	71.67	75.93	71.66
ค่าความเค้นที่แรงสูงสุด (เมกะปาสคาล)	3.52	3.69	3.91	3.71
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุด	7.08	7.19	10.84	8.37
ค่ายังโมดูลัส (เมกะปาสคาล)	112.60	134.25	111.79	119.55
ค่าแรงที่วัดขนาด (นิวตัน)	6.74	7.17	7.59	7.17
ค่าความเค้นของแรงที่วัดขนาด (เมกะปาสคาล)	0.35	0.37	0.39	0.37
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัดขนาด	100.28	114.50	104.15	106.31

ตารางที่ จ.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 75 : 25

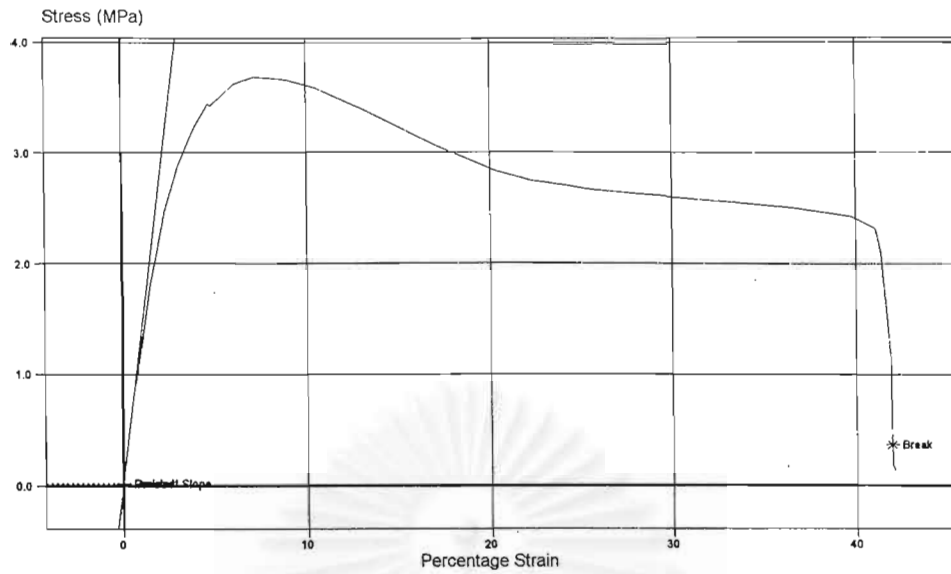
คุณสมบัติเชิงกล	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย
	1	2	3	
ค่าแรงสูงสุดที่วัดรับได้ (นิวตัน)	25.15	23.90	27.08	25.38
ค่าความเค้นที่แรงสูงสุด (เมกะปาสคาล)	1.69	1.61	1.94	1.75
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดที่แรงสูงสุด	207.07	187.91	209.58	201.52
ค่ายังโมดูลัส (เมกะปาสคาล)	12.32	14.81	14.81	13.98
ค่าแรงที่วัดขนาด (นิวตัน)	2.51	2.39	2.71	2.54
ค่าความเค้นของแรงที่วัดขนาด (เมกะปาสคาล)	0.17	0.16	0.19	0.17
ค่าเปอร์เซ็นต์ความเครียดของแรงที่วัดขนาด	207.62	191.82	216.65	205.36



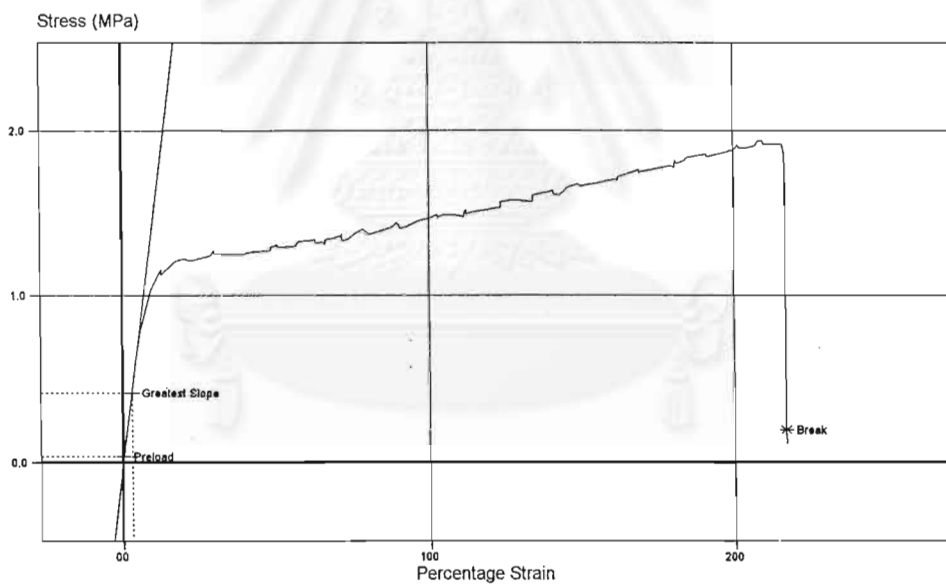
รูปที่ จ.1 กราฟแสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติ



รูปที่ จ.2 กราฟแสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 25 : 75



รูปที่ จ.3 กราฟต์แสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 50 : 50



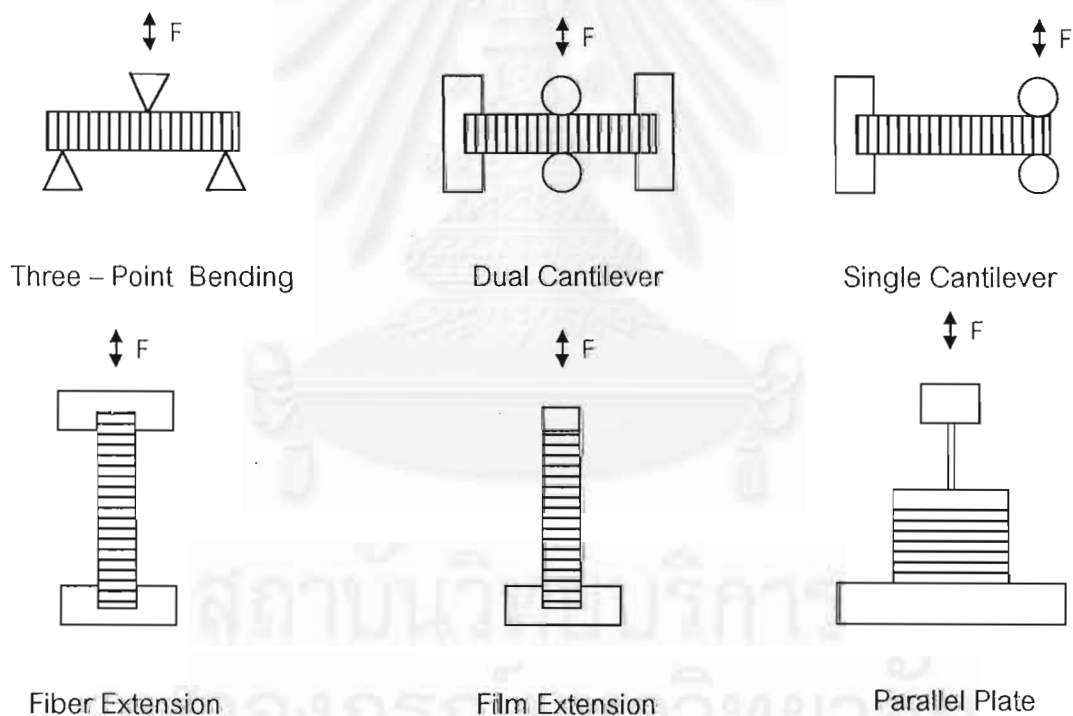
รูปที่ จ.4 กราฟต์แสดงการทดสอบสมบัติเชิงกลยางธรรมชาติกราฟต์ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลตเท่ากับ 75 : 25

ภาคผนวก ข

การทดสอบด้วยวิธี DMA (Dynamic mechanical analysis) [21]

DMA เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล เช่น โมดูลัส และ $\tan \delta$ เป็นฟังก์ชันของ อุณหภูมิ, เวลา, ความถี่, ความเค้น หรือการประกอบกันของตัวแปรเหล่านี้ $\tan \delta$ เป็นตัวบ่งชี้ที่บ่งชี้ว่าการเคลื่อนที่ทุกชนิดของโมเลกุลที่เกิดขึ้นในวัสดุแม้แต่ในภาวะของแข็ง และเป็นตัววิเคราะห์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับการวัดปริมาณของการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุล (degree of crosslink), ฐานฐานวิทยาศาสตร์ของพอลิเมอร์, ส่วนประกอบของพอลิเมอร์ผสม และบล็อกโคพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังใช้บอกปริมาณของการบ่ม (extent of curing) ในเทอร์โมเซตเรซินได้อีกด้วย

ข1. ขีดความสามารถ ระบบในการวัดค่าของ DMA 7



รูปที่ ข1. ภาพการทดสอบด้วยเครื่อง DMA รูปแบบต่างๆ

แรง 1 - 2500 mN (DMA 7)

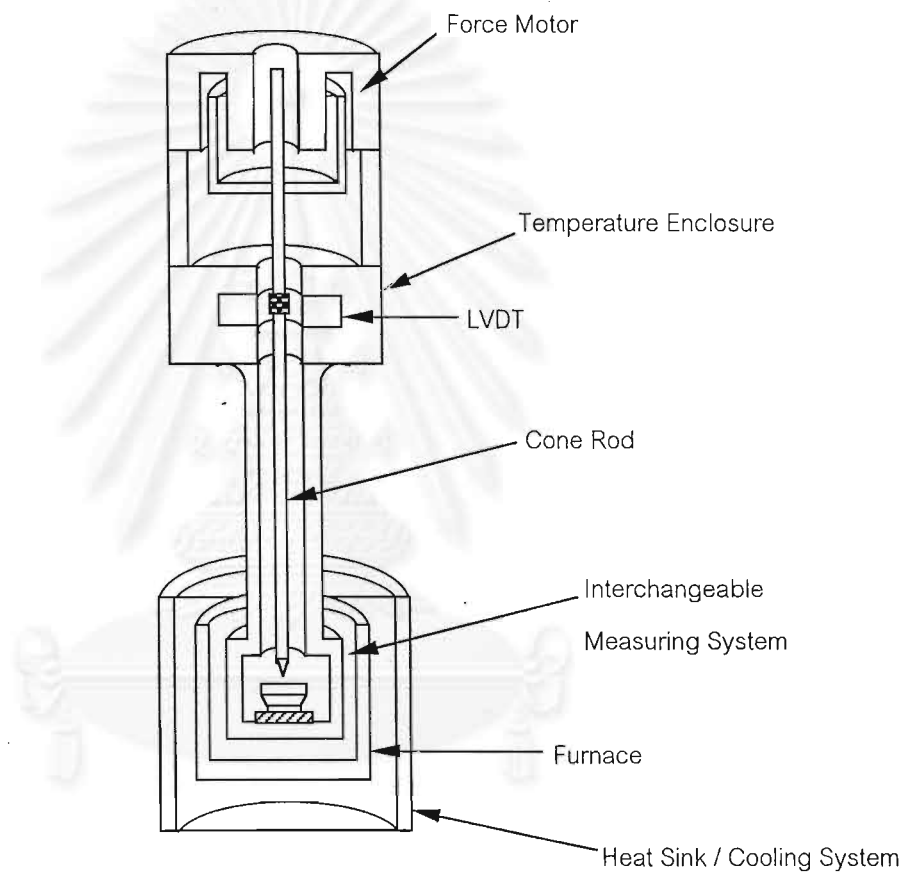
1 - 8000 mN (DMA 7e)

ความถี่ 0.01 - 51 Hz

อุณหภูมิ -170 - 500 °C

ช2. หลักการ Dynamic mechanical properties

คือ สมบัติเชิงกลของวัสดุขณะที่อยู่ภายใต้แรงที่เป็นคาบ (periodic force) เมื่อให้แรงที่เป็นคาบกระทำต่อวัสดุที่มีความยืดหยุ่นอย่างสมบูรณ์ ความเครียดจะเกิดในเฟสเดียวกับความเค้น ถ้าวัสดุนั้นมีความหนืดอย่างสมบูรณ์ วัสดุนั้นจะตอบสนองต่อแรง โดยความเครียดจะเกิดตามหลังเฟสของความเค้นเป็นมุม 90° แต่ถ้าวัสดุนั้นเป็น viscoelastic ความเครียดจะเกิดตามหลังเฟสของความเค้นเป็นมุม โดยที่ $0^\circ < \delta < 90^\circ$



รูปที่ ช2. ภาพแสดงภาคตัดขวางของ DMA 7

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวอย่างของการใช้งาน

DMA สามารถให้ข้อมูลต่างๆยกตัวอย่าง เช่น

- Storage modulus/Loss modulus
- $\tan \delta$
- การเปลี่ยนสถานะต่ออุณหภูมิ (Thermal transition)
- ความเสถียรต่อรูปร่างเดิม (Dimensional stability)
- Multiphase characterization
- สัณฐานวิทยาของผลึก (Crystallite morphology)
- สมบัติในการรับแรงกระแทก (Impact performance)
- สมบัติต่อการใช้งานเป็นเวลานาน (Longtime behavior)
- ผลของพลาสติกไซเซอร์

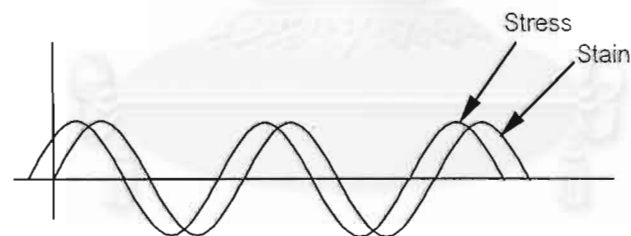
$$\text{สมการ } E^* = E' + i$$

โดยที่ E' = อัตราส่วนของอำพัน (amplitude) ของความเค้นต่อความเครียดที่มีเฟสตรงกัน

E'' = อัตราส่วนของอำพันของความเค้นต่อความเครียดที่มีเฟสต่างกัน 90°

loss tangent ($\tan \delta$) เป็นอัตราส่วนของพลังงานที่สูญเสียไปต่อพลังงานที่เก็บไว้ในกรอบ

$$\tan \delta = E''/E'$$



รูปที่ ๓3. กราฟแสดงเฟสที่ต่างกันระหว่างความเค้นต่อความเครียดของ viscoelastic material

การทำงานของเครื่อง Force motor จะส่งแรงภาระสถิต (Static load) และภาระพลวัต (dynamic load) กระทำต่อวัสดุที่นำมาทดสอบ โดยภาระสถิตเป็นสิ่งที่จำเป็นในการที่จะรักษาการสัมผัสกันของ probe กับวัสดุ ในขณะที่ภาระพลวัตทำให้เกิดการตอบสนองของอำพันและเฟสของวัสดุนั้น การเปลี่ยนแปลงการขจัดเชิงพลวัต (dynamic displacement) ของวัสดุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการขจัดของ probe และ LVDT (linear variable differential transformer) ความต่างศักย์รูปไซน์ของ LVDT จะถูกนำมาเปรียบเทียบกับคลื่นไซน์ของแรงที่กระทำต่อวัสดุ อำพันของ LVDT จะสัมพันธ์กับค่า storage modulus ส่วนค่า phase lag จะสัมพันธ์กับค่า E''/E'



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียน

นายปรีชา สุนทรเรืองยศ เกิดวันที่ 1 พฤษภาคม พ.ศ. 2518 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2539 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตที่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2540



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย