

สมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วย  
ไตรคลอโรคาร์บิน



นางสาวธัญปวี วิธินันทกิตต์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/DICHLOROCARBENE  
MODIFIED BUTADIENE RUBBER BLENDS

Miss Tapanee Witinuntakit



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology  
Department of Chemical Technology  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2014  
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

สมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของยางผสมระหว่างยาง

ธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน

โดย

นางสาวธัญญา วิธินันท์กิตต์

สาขาวิชา

เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เกื้อวลี พุกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยุธีระนันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยาณี สิริสิงห์)

ฐานปี วิธีนันทกิตต์ : สมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน (MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/DICHLOROCARBENE MODIFIED BUTADIENE RUBBER BLENDS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 89 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยหมู่ไดคลอโรคาร์บีน ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน ได้แก่ อุณหภูมิ เวลาในการดัดแปร ปริมาณและชนิดของสารย่ำยวฏภาค และปริมาณคลอโรฟอร์ม โดยสามารถเตรียมยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนที่มีปริมาณคลอรีนสูงสุด 27.9% เมื่อนำยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนที่มีปริมาณคลอรีนต่างกัน (10%, 20% และ 30%) มาผสมกับยางธรรมชาติที่อัตราส่วน 50:50 พบว่าปริมาณคลอรีนของยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนที่เพิ่มขึ้นสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลในเทอมของความต้านทานแรงดึงและความแข็ง ความหน่วงไฟ ความทนทานต่อโอโซน และความทนทานต่อน้ำมัน ของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน อีกทั้งการเพิ่มอัตราส่วนของยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนในยางผสม (70:30, 50:50 และ 30:70) สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลในเทอมของความแข็ง ความหน่วงไฟ ความทนทานต่อโอโซน และความทนทานต่อน้ำมัน มีค่าสูงขึ้น ในขณะที่ความต้านทานแรงดึงด้อยลง ส่งผลให้ยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนมีศักยภาพในการนำไปใช้ทดแทนผลิตภัณฑ์จำพวกยางที่ต้องการความทนไฟและความทนทานต่อน้ำมัน เช่น ยางแผ่นอุตสาหกรรม ท่อยางส่งน้ำมัน อุปกรณ์ก่อสร้างหน่วงไฟ เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

ปีการศึกษา 2557

# # 5471957023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: DICHLOROCARBENE / BUTADIENE RUBBER / MODIFICATION / POLYMER BLEND

TAPANEE WITINUNTAKIT: MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/DICHLOROCARBENE MODIFIED BUTADIENE RUBBER BLENDS. ADVISOR: ASSOC. PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 89 pp.

In this research, the dichlorocarbene modified butadiene rubber (DCBR) was prepared via the substitution reaction by dichlorocarbene group. The effect on chlorine content of DCBR were temperature, time of modification, the amount and type of phase transfer agent and chloroform content. DCBR was prepared which provided the highest chlorine content of 27.9%. DCBR with various chlorine contents (10%, 20% and 30%) were blended with natural rubber (NR) at the ratio of 50:50. It was indicated that the increase of chlorine content in DCBR could improve the mechanical properties in term of tensile strength and hardness, flame retardant, ozone resistance and oil resistance. Additionally, the increase of DCBR ratio in NR/DCBR blend (70:30, 50:50 and 30:70) could improve the mechanical properties in term of hardness, flame retardant, ozone resistance and oil resistance while the inferior tensile strength was obtained. Accordingly, DCBR had potential to alternatively use in rubber product which flame retardant and oil resistance were required such as industrial rubber sheet, oil rubber hose and flame retardant building materials.

Department: Chemical Technology      Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Technology      Advisor's Signature .....

Academic Year: 2014

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำและความเอาใจใส่ในการทำวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่คอยให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัยตลอดมา

ขอขอบคุณ ทูน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช และโครงการทุนยุทธศาสตร์การวิจัยเชิงลึก ปี 2556 (งบ 7 คลัสเตอร์) กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช (CU56-315-AM) ที่ให้ทุนสนับสนุนตลอดการทำงานวิจัยและวิทยานิพนธ์

กราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยาณี สิริสิงห์ ที่กรุณามาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์สำหรับงานวิจัยเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ในการวิจัยให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี และขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจและให้การสนับสนุนตลอดจนจบการศึกษา

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฐ
สารบัญรูป.....	ฑ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ยางบิวทาไดอีน (butadiene rubber: BR).....	5
2.1.1 โครงสร้างของยาง BR.....	5
2.1.2 สมบัติทั่วไปของยาง BR.....	6
2.1.2.1 สมบัติเชิงกล.....	6
2.1.2.2 สมบัติอื่น ๆ.....	6
2.1.2.3 อุณหภูมิของการใช้งาน (service temperature).....	6
2.1.3 การผสมยาง BR กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ.....	7
2.1.4 การนำไปใช้งาน.....	7
2.2 การดัดแปรยางด้วยวิธีการทางเคมี (chemical modification of rubber).....	8
2.2.1 ปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน (dichlorocarbene modification) ....	8

2.2.2 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation).....	9
2.2.3 ปฏิกริยาอีพอกซีเดชัน (epoxidation) .....	10
2.2.4 ปฏิกริยาการเติมฮาโลเจน (halogenation) .....	11
2.3 ยางธรรมชาติ (natural rubber: NR).....	12
2.3.1 โครงสร้างของยาง NR .....	12
2.3.2 รูปแบบของยาง NR.....	13
2.3.2.1 น้ำยางข้น (concentrated latex).....	13
2.3.2.2 ยางแห้ง (dry rubber).....	14
2.3.2 สมบัติทั่วไปของยาง NR .....	14
2.3.2.1 สมบัติเชิงกล .....	14
2.3.2.2 สมบัติอื่น ๆ.....	15
2.3.2.3 อุณหภูมิของการใช้งาน .....	16
2.3.3 การผสมยาง NR กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ.....	16
2.3.4 การนำไปใช้งาน.....	17
2.4 ยางผสม (rubber blend).....	17
2.4.1 เทคนิคการผสม (blending technique).....	18
2.4.1.1 การผสมในรูปของน้ำยาง .....	18
2.4.1.2 การผสมในรูปของสารละลาย.....	18
2.4.1.3 การผสมในรูปของยางแห้ง .....	19
2.4.2 ความเข้ากันได้ของยางผสม .....	19
2.4.2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้ากันได้ .....	19
2.4.2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาความเข้ากันได้.....	20
2.5 สารหน่วงไฟ (flame retardant) .....	21



2.5.1 ประเภทของสารหน่วงไฟ (types of flame retardant) .....	21
2.5.1.1 จำแนกตามวิธีการใช้งาน.....	21
2.5.1.2 จำแนกประเภทตามองค์ประกอบทางเคมี .....	22
2.5.1.3 จำแนกประเภทตามความคงทน.....	23
2.5.2 กลไกการหน่วงไฟ.....	24
2.5.2.1 การขัดขวางทางกายภาพ .....	24
2.5.2.2 การขัดขวางทางเคมี.....	26
2.6 Limiting Oxygen Index (LOI) .....	27
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	28
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง .....	30
3.1 วัสดุดิบและสารเคมี .....	30
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง .....	31
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง .....	33
3.4 แนวทางการทดลอง .....	34
3.5 การเตรียมยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน.....	34
3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	35
3.6.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอนโดยใช้ เทคนิค ATR-FTIR .....	35
3.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางบิวทาไดอีนดัดแปรโดยใช้เทคนิค <sup>1</sup> H-NMR และ <sup>13</sup> C-NMR .....	36
3.6.3 การหาปริมาณคลอรีนโดยวิธีของโวลฮาร์ด [Rajković M.B. et al., 2010] .....	36
3.6.4 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน โดย เทคนิค GPC.....	38

3.6.5 การหาปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในเนื้อยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอนโดยวิธี Swelling measurement .....	39
3.7 การเตรียมยางคอมปาวด์และการขึ้นรูปยาง .....	39
3.7.1 การเตรียมยางคอมปาวด์ .....	39
3.7.2 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์ .....	41
3.8 การทดสอบสมบัติเชิงกล .....	41
3.8.1 ความต้านทานแรงดึง .....	41
3.8.2 ความแข็ง .....	42
3.9 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน .....	42
3.9.1 การสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA .....	42
3.9.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วโดยเทคนิค DSC .....	42
3.9.3 ความสามารถในการลुकติดไฟ .....	42
3.10 การทดสอบความทนทานต่อน้ำมันและโอโซน .....	43
3.10.1 ความทนทานต่อน้ำมัน .....	43
3.10.2 ความทนทานต่อโอโซน .....	44
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	45
4.1 การเตรียมยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	45
4.2 ผลของปัจจัยที่ใช้ในการทดลองต่อปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วย ไดคลอโรคาร์บอน .....	46
4.2.1 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	46
4.2.2 ปริมาณคลอโรฟอร์มที่ใช้ทำปฏิกิริยา .....	47
4.2.3 ชนิดและปริมาณของสารย่ำยวฏภาค .....	48
4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	50
4.3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางบิวทาไดอินดัดแปรโดยใช้เทคนิค ATR-FTIR .....	50

4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางบิวทาไดอีนดัดแปรโดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ .....	51
4.3.3 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางบิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนดัดแปร โดยเทคนิค GPC และปริมาณเจล (gel content) ที่เกิดขึ้น .....	55
4.4 สมบัติเชิงความร้อนของยาง DCBR.....	57
4.4.1 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วโดยเทคนิค DSC.....	57
4.4.2 การสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA .....	57
4.5 สมบัติเชิงความร้อนของยางผสมระหว่างยาง NR และยาง DCBR.....	58
4.5.1 ความสามารถในการลุกติดไฟ (Flammability).....	58
4.6 สมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่าง NR และ DCBR.....	61
4.6.1 ความต้านทานแรงดึง.....	61
4.6.2 ความแข็ง .....	62
4.7 ความทนทานต่อน้ำมันของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	65
4.8 ความทนทานต่อโอโซนของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	67
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	72
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	73
รายการอ้างอิง .....	74
ภาคผนวก.....	78
ภาคผนวก ก การคำนวณ .....	79
ภาคผนวก ข FTIR spectra.....	82
ภาคผนวก ค NMR spectra.....	83

ภาคผนวก ง TGA thermogram .....87

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....89



## สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1	ความสามารถในการลุกติดไฟของวัสดุ จัดกลุ่มตามค่า LOI และ UL 94 .....	27
ตารางที่ 3.1	วัสดุฉนวนและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	30
ตารางที่ 3.2	ภาวะที่ใช้ศึกษาและปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอินดัดแปรที่ภาวะต่าง ๆ.....	35
ตารางที่ 3.3	ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์ .....	40
ตารางที่ 4.1	ภาวะที่ใช้ศึกษาและปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอินดัดแปรที่ภาวะต่าง ๆ.....	46
ตารางที่ 4.2	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	56
ตารางที่ 4.3	ระดับรอยแตกเนื่องจากโอโซนตามมาตรฐาน JIS K 6259: 1993 .....	67

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	โครงสร้างทางเคมีของยาง BR.....	5
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาการตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	8
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของยาง BR.....	9
รูปที่ 2.4	ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของยาง BR .....	10
รูปที่ 2.5	ปฏิกิริยาคลอรีเนชันของยาง BR .....	11
รูปที่ 2.6	โครงสร้างทางเคมีของยาง NR .....	13
รูปที่ 3.1	การเปลี่ยนแปลงของสารละลาย $AgNO_3$ ขณะไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $NH_4SCN$ .....	38
รูปที่ 3.2	ขั้นตอนทดสอบแบบดัมเบล รูปแบบ C .....	41
รูปที่ 3.3	การติดตั้งขั้นตอนทดสอบในเครื่องทดสอบความสามารถในการลुकติดไฟ .....	43
รูปที่ 4.1	ปฏิกิริยาการตัดแปรยางบิวทาไดอีนด้วยไดคลอโรคาร์บอน .....	45
รูปที่ 4.2	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคลอรีน (chlorine content) และเวลา .....	48
รูปที่ 4.3	โครงสร้างทางเคมีของสารย่ำยวัญภาค (a) cetyltrimethylammonium bromide (CTAB).....	49
รูปที่ 4.4	ผลของรูปร่างของสารย่ำยวัญภาคต่อความสามารถในการย่ำยวัญภาคของสารย่ำยวัญภาค.....	49
รูปที่ 4.5	ATR-FTIR spectrum ของ (a) BR และ (b) DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%) .....	52
รูปที่ 4.6	$^1H$ -NMR spectrum ของ (a) BR และ (b) DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%).....	53
รูปที่ 4.7	$^{13}C$ -NMR spectrum ของ (a) BR และ (b) DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%) .....	54
รูปที่ 4.8	ลักษณะการแยกของสัญญาณของ $^{13}C$ -NMR spectrum ในช่วง 24 – 28 ppm ....	54
รูปที่ 4.9	การเกิดโครงร่างตาข่ายจากการสร้างพันธะระหว่างสายโซ่โม่เลกุลยาง DCBR.....	56
รูปที่ 4.10	การสลายตัวทางความร้อนของ BR และ DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%).....	58

รูปที่ 4.11	ค่า LOI ของยางบริสุทธิ์และยางผสม เมื่อ (a) อัตราส่วนของ NR:BR และ NR:DCBR = 50:50 และใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนต่างกัน และ (b) อัตราส่วนของ NR:BR และ NR:DCBR เท่ากับ 70:30, 50:50 และ 30:70.....	60
รูปที่ 4.12	กลไกการห่วงโซ่ไฟในยาง DCBR.....	61
รูปที่ 4.13	(a) ความต้านทานแรงดึง (b) ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และ (c) ความแข็ง ของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ที่อัตราส่วนผสม 50:50 โดยใช้ปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ต่างกัน.....	63
รูปที่ 4.14	(a) ความต้านทานแรงดึง (b) ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และ (c) ความแข็ง ของยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ที่อัตราส่วนผสมต่างกัน (30:70, 50:50 และ 70:30).....	64
รูปที่ 4.15	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) โดย (a) ที่อัตราส่วนผสม 50:50 โดยใช้ปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ต่างกัน และ (b) ใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 20% ที่อัตราส่วนผสมต่างกัน ในการทดสอบความทนทานต่อน้ำมัน ที่อุณหภูมิห้อง และ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ น้ำมัน IRM 903.....	66
รูปที่ 4.16	สมบัติความทนทานต่อโอโซนที่เวลา 24 ชั่วโมง ของ (a) NR, (b) BR, (c) N50B, (d) N50D10, (e) N50D20 และ (f) N50D30 โดย C-3 และ C-4 คือระดับของรอยแตกเนื่องจากโอโซน ตามมาตรฐาน JIS K 6259 : 1993.....	69
รูปที่ 4.17	สมบัติความทนทานต่อโอโซนที่เวลา 24 ชั่วโมง ของ (a) N30B, (b) N50B, (c) N70B, (d) N30D20, (e) N50D20 และ (f) N70D20 โดย C3 และ C4 คือระดับของรอยแตกเนื่องจากโอโซน ตามมาตรฐาน JIS K 6259 : 1993.....	70
รูปที่ 4.18	ตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยาของโอโซนใน (a) ยาง BR และ (b) ยาง DCBR.....	71
รูปที่ 4.19	กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสใน BR.....	71

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันยางผสม (rubber blend) ถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถตอบสนองต่อการใช้งานในแต่ละด้านได้ดี เนื่องจากยางบางชนิดยังไม่สามารถตอบสนองต่อการใช้งานได้ครบ ยางบิวทาไดอิน (butadiene rubber: BR) เป็นยางที่นิยมนำมาใช้ในรูปของยางผสม แม้ว่ายางบิวทาไดอินมีสมบัติความต้านทานต่อการขัดถูสูง (abrasion resistance) แต่มีความทนต่อแรงดึงค่อนข้างต่ำ นอกจากนี้การบดผสมยางบิวทาไดอินยังทำได้ยาก เพราะยางชนิดนี้จะฟอร์มแผ่นรอบลูกกลิ้งได้ยาก (poor mill banding) ดังนั้นจึงมักนิยมผสมยางบิวทาไดอินกับยางชนิดอื่น โดยเฉพาะการบดผสมร่วมกับยางธรรมชาติ (natural rubber: NR) ซึ่งมีสมบัติความทนต่อแรงดึงที่ดี [พงษ์ธร แซ่ฮุย, 2004] อย่างไรก็ตาม พันธะคูโนโครงสร้างของยางทั้งสองชนิดส่งผลให้ยางทั้งสองชนิดมีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ความทนทานต่อโอโซน (ozone resistance) และความทนทานต่อน้ำมัน (oil resistance) ที่ต่ำ การแก้ไขปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตัดแปรยางผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) [Hamzah R. et al., 2012] ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) [Cassano G.A. et al., 1998] การเติมหมู่คาร์บิน (carbene addition) [Siddiqui S. et al., 1986] และปฏิกิริยาฮาโลจีเนชัน (halogenation) โดยในงานวิจัยนี้สนใจวิธีการตัดแปรยางบิวทาไดอินด้วยไดคลอโรคาร์บิน ซึ่งเป็นวิธีการตัดแปรที่ประกอบด้วย การเติมหมู่คาร์บินและปฏิกิริยาฮาโลจีเนชัน การตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บินเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่ไดคลอโรคาร์บิน ( $:CCl_2$ ) บริเวณพันธะคู่ของยางที่ต้องการตัดแปร โดยมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาย้ายเฟส (phase transfer agent) เพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา การตัดแปรนี้มีจุดประสงค์หลักในการปรับปรุงสมบัติเชิงความร้อน ความทนต่อน้ำมัน รวมไปถึงความทนทานต่อโอโซนของยางบิวทาไดอิน การมีหมู่คลอรีนจะทำหน้าที่เป็นสารหน่วงการติดไฟ (flame retardant) ในโครงสร้างของยางตัดแปรได้ และทำให้ยางมีสภาพขั้วเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้มีความทนทานต่อน้ำมันมากขึ้น นอกจากนี้พันธะคูในยางตัดแปรที่มีปริมาณลดลงส่งผลให้ยางบิวทาไดอินมีความทนทานต่อโอโซนสูงขึ้นอีกด้วย



## 1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 1.2.1 สังเคราะห์ยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน พิสูจน์เอกลักษณ์และศึกษาสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของยางดัดแปรที่เตรียมได้
- 1.2.2 เตรียมยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน และศึกษาสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของยางผสมที่เตรียมได้

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน โดยมีตัวแปรที่สนใจ ดังนี้
  - 1.3.1.1 อุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปร คือ อุณหภูมิห้อง, 40 และ 50 องศาเซลเซียส
  - 1.3.1.2 เวลาที่ใช้ในการดัดแปร คือ 1, 3, 12 และ 24 ชั่วโมง
  - 1.3.1.3 ปริมาณของคลอโรฟอร์มที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสร้างหมู่ไดคลอโรคาร์บีน: 0.62, 0.186 และ 0.373 โมล
  - 1.3.1.4 ปริมาณของสารย่ำยวัญภาค: 0.002 และ 0.003 โมล
  - 1.3.1.5 ชนิดของสารย่ำยวัญภาค คือ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) และ tetraethylammonium chloride (TEAC)
- 1.3.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้
  - 1.3.2.1 หมู่ฟังก์ชันของยางบิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน โดยเทคนิค fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
  - 1.3.2.2 พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน โดยเทคนิค proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ) และ carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^{13}\text{C-NMR}$ )
  - 1.3.2.3 ปริมาณคลอรีน (chlorine content) ในยางบิวทาไดอีนดัดแปรโดยวิธี volhard's method
  - 1.3.2.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางบิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนดัดแปร โดยเทคนิค gel permeation chromatography (GPC)

- 1.3.2.5 ปริมาณเจล (gel content) ที่เกิดขึ้นในเนื้อยางบิวทาไดอีนดัดแปรโดยวิธี swelling measurement
- 1.3.3 ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน
  - 1.3.3.1 การสลายตัวทางความร้อนของยาง โดยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA)
  - 1.3.3.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว โดยเทคนิค differential scanning calorimetry (DSC)
- 1.3.4 ศึกษาผลของปริมาณคลอรีนในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอนต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความทนทานต่อโอโซน เปรียบเทียบระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน ในอัตราส่วน 50:50 โดยใช้ยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอนที่มีปริมาณคลอรีน 10%, 20% และ 30% ตามลำดับ เพื่อทดสอบสมบัติต่าง ๆ ดังนี้
  - 1.3.4.1 ความต้านทานแรงดึง (tensile strength) โดยเครื่องทดสอบแรงดึง (universal testing machine: UTM) ตามมาตรฐาน ASTM D 412-80
  - 1.3.4.2 ความแข็ง (hardness) โดยเครื่องวัดความแข็งของยางชนิด A (shore A durometer) ตามมาตรฐาน ASTM D 2240-81
  - 1.3.4.3 ความสามารถในการเกิดเปลวไฟ (flammability) ในรูปของค่าความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้ในการเผาไหม้ (limiting oxygen index: LOI) ตามมาตรฐาน ASTM D 2863-77
  - 1.3.4.4 ความทนทานต่อน้ำมัน (oil resistance) ตามมาตรฐาน ASTM D 471-06
  - 1.3.4.5 ความทนทานต่อโอโซน (ozone resistance) ตามมาตรฐาน JIS K 6259
- 1.3.5 ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรในยางผสมต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความทนทานต่อโอโซน โดยเปรียบเทียบระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอนในอัตราส่วน 30:70, 50:50 และ 70:30 โดยใช้ยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอนที่มีปริมาณคลอรีน 10%, 20% และ 30% และทดสอบสมบัติตามข้อ 1.3.4.1 – 1.3.4.5

1.3.6 วิเคราะห์ผลการทดลอง สรุปข้อมูล และเขียนเล่มวิทยานิพนธ์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน

1.4.2 ได้ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางบิวทาไดอินดัดแปรได้ด้วยคลอโรคาร์บอนที่มีสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนที่ดีขึ้น



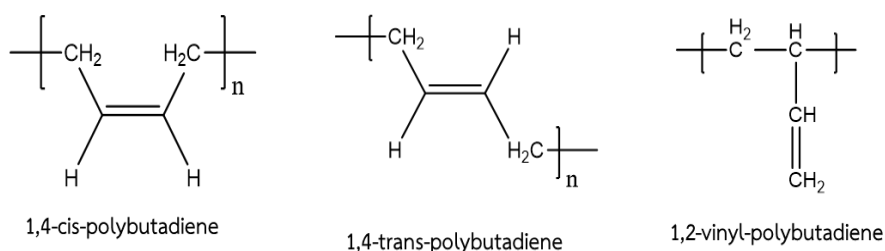
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ยางบิวทาไดอีน (butadiene rubber: BR) [Ebewele R.O., 2000; Mark J.E. et al., 2005; พงษ์ธร แซ่ฮุย, 2004]

##### 2.1.1 โครงสร้างของยาง BR

ยาง BR เป็นพอลิเมอร์ของบิวทาไดอีน (butadiene) ซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่มีปริมาณการผลิตเป็นอันดับที่ 2 ของโลก รองจากยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (styrene-butadiene rubber: SBR) สามารถสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติม (addition polymerization) ยาง BR มีการจัดเรียงตัวได้หลายแบบ คือ แบบซิส-1,4 (cis-1,4) แบบทรานส์-1,4 (trans-1,4) และแบบไวนิล-1,2 (vinyl-1,2) ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวริเริ่ม (initiator) อุณหภูมิที่ใช้ รวมไปถึงสภาพขั้วของตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยา เช่น การเพิ่มอุณหภูมิและการเพิ่มสภาพขั้วของตัวทำละลาย ส่งผลให้ยาง BR ที่สังเคราะห์ได้มีอัตราส่วนของโครงสร้างแบบซิสสูงชัน หรือการสังเคราะห์ยาง BR ผ่านการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซีเกลอร์-นัตตา (Ziegler-Natta catalyst) จะให้ยาง BR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีอัตราส่วนของโครงสร้างแบบทรานส์สูง โครงสร้างของยาง BR แสดงได้ดังในรูปที่ 2.1



**รูปที่ 2.1** โครงสร้างทางเคมีของยาง BR

## 2.1.2 สมบัติทั่วไปของยาง BR

### 2.1.2.1 สมบัติเชิงกล

ยาง BR มีความยืดหยุ่นที่สูงมากและมีความทนทานต่อการฉีกขาด ในบริเวณร่อง (groove cracking) สูง มีความกระด้างกระดอน (rebound resilience) สูงที่สุดในบรรดายางทั้งหมด รวมไปถึงมีความต้านทานต่อการขีดถูสูงมาก ซึ่งถือเป็นเอกลักษณ์ของยางชนิดนี้ นอกจากนี้ยาง BR มีการหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ที่ดีรองจากยางซิลิโคน เนื่องจากยาง BR มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ที่ต่ำมาก สามารถใช้งานในภาวะที่อุณหภูมิต่ำได้ดี อีกทั้งยาง BR มีสมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ที่ดี ส่งผลให้ยางชนิดนี้ทำให้เกิดความร้อนสะสมในขณะใช้งานต่ำ อย่างไรก็ตามเนื่องจากยางชนิดนี้ไม่มีการตกผลึกเมื่อได้รับแรงดึง ยาง BR จึงมีความต้านทานแรงดึงต่ำ การใช้งานโดยทั่วไปจึงมักเติมสารเสริมแรง เช่น ซิลิกา เขม่าดำ หรือนำไปผสมกับยางชนิดอื่นเพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติดังกล่าว

### 2.1.2.2 สมบัติอื่น ๆ

ยาง BR มีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (aging properties) ที่ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากการมีพันธะคู่ในโครงสร้างทางเคมีของยาง BR ส่งผลให้ยางมีความไวต่อปฏิกิริยา จึงเสื่อมสภาพเร็วเมื่ออยู่ในบรรยากาศที่มีออกซิเจน โอโซน หรือแสงแดด เช่นเดียวกับยางไม่อิ่มตัวชนิดอื่น ๆ จึงจำเป็นต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปในยาง BR เพื่อให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น นอกจากนี้ เนื่องจากยาง BR เป็นยางที่ไม่มีสภาพขั้ว ยาง BR จึงไม่ทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วอื่น ๆ ส่งผลให้มีความทนทานต่อน้ำมันและสารเคมี (oil and chemical resistance) ต่ำ

### 2.1.2.3 อุณหภูมิของการใช้งาน (service temperature)

ดังที่ได้กล่าวไปแล้วว่ายาง BR มี  $T_g$  ที่ต่ำมาก จึงสามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำได้ดีและมีช่วงอุณหภูมิในการใช้งานที่ค่อนข้างกว้าง อุณหภูมิการใช้งานของยางชนิดนี้จึงอยู่ในช่วง -70 ถึง 75 องศาเซลเซียส

สมบัติข้างต้นเป็นเพียงสมบัติโดยรวมของยาง BR เนื่องจากยาง BR มีโครงสร้างหลายรูปแบบ ซึ่งสมบัติที่แท้จริงของยาง BR นั้นยังขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างของยาง BR ด้วย เช่น ยาง BR ที่มีโครงสร้างแบบไวโนลสูงจะมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิห้อง และสามารถไหลตัวได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงนิยมนำไปผลิตผลิตภัณฑ์ที่ใช้เทคนิค injection molding ในการขึ้นรูป ในขณะที่ยาง BR ที่มีโครงสร้างแบบทรานส์สูงจะมีความยืดหยุ่นต่ำ เนื่องจากโครงสร้างของยางมีการจัดเรียงตัวที่ค่อนข้างเป็นระเบียบ จึงนิยมนำไปผลิตเป็นโครงสร้างภายนอกของลูกกอล์ฟ ซึ่งไม่จำเป็นต้องมีความยืดหยุ่นมากนัก

### 2.1.3 การผสมยาง BR กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ

โดยปกติยาง BR จะไม่ถูกใช้เดี่ยว ๆ ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากการบดผสมยางเป็นไปได้ยาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อทำการบดผสมโดยใช้เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง เพราะยางจะฟอร์มแผ่นรอบลูกกลิ้งได้ยาก นอกจากนี้ ยางคงรูปที่ไดยังมีสมบัติการยึดเกาะบนพื้นผิวเปียกที่แย่มาก ดังนั้น ยางชนิดนี้จึงมักใช้บดผสมกับยางไม่มีขั้วชนิดอื่น ๆ เช่น ยาง NR และยาง SBR อย่างไรก็ตาม ยาง BR สามารถนำไปผสมกับยางใดอื่นที่ไม่มีขั้วได้เกือบทุกชนิด โดยสัดส่วนของยาง BR ในยางผสมขึ้นอยู่กับสมบัติของยางผสมที่ต้องการ แต่โดยทั่วไปนิยมใช้ยาง BR ที่อัตราส่วน 10 – 50%

### 2.1.4 การนำไปใช้งาน

ยาง BR มักใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความต้านทานต่อการขีดถูสูง มีสมบัติกระด้างกระตอนที่ดี หรือใช้ในกรณีที่ต้องการใช้ยางที่อุณหภูมิต่ำ มักนำไปผสมกับยางชนิดอื่นในอัตราส่วนที่ต่ำกว่า 50% กว่า 90% ของยาง BR จะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางล้อ โดยเฉพาะส่วนที่เป็นดอกยาง นอกเหนือจากนี้ยาง BR ถูกใช้เป็นสารตัวเติมในพลาสติกเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ของพลาสติก เช่น การเติมยาง BR ลงในพลาสติกพอลิสไตรีน (polystyrene: PS) และอะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีน สไตรีน (acrylonitrile butadiene styrene: ABS) นอกจากนี้ยังนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์อื่น ๆ อีก เช่น ใส้ในของลูกกอล์ฟ ลูกฟุตบอล ยางพื้นรองเท้า ยางสายพานลำเลียง ยางกันกระแทก สายพานส่งกำลัง เป็นต้น อีกทั้งยังนำยาง BR

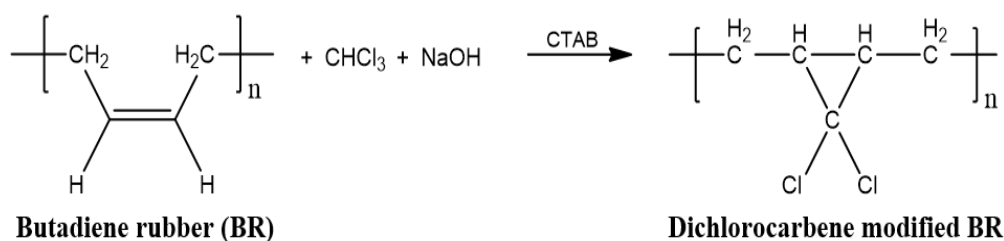
ไปผสมกับ PS เพื่อใช้ในการผลิตพอลิสไตรีนเกรดที่ทนต่อแรงกระแทกสูง (high impact polystyrene: HIPS)

## 2.2 การดัดแปรยางด้วยวิธีการทางเคมี (chemical modification of rubber)

### 2.2.1 ปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน (dichlorocarbene modification)

ปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีนเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่ไดคลอโรคาร์บีน ( $:CCl_2$ ) บริเวณพันธะคู่ของยางที่ต้องการดัดแปร ดังแสดงในรูปที่ 2.2 เป็นปฏิกิริยาควบคู่กันระหว่างปฏิกิริยาการเติมหมู่คาร์บีน (carbene addition) และปฏิกิริยาการเติมฮาโลเจน (halogenation) ปฏิกิริยานี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนหลัก คือ การสร้างหมู่ไดคลอโรคาร์บีน และการเข้าแทนที่ของหมู่ไดคลอโรคาร์บีนบริเวณพันธะคู่ของยาง อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นในวัฏภาค 2 วัฏภาคที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน จึงจำเป็นต้องใช้สารย้ายวัฏภาคเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา โดยเฉพาะสารย้ายวัฏภาคประเภท quaternary ammonium salt เช่น cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), tetraethylammonium chloride (TEAC) และ tetraoctylammonium bromide (TOAB)

เมื่อยางหรือพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน การมีหมู่ไดคลอโรคาร์บีนในโครงสร้าง ส่งผลให้ยางมีความแข็งมากขึ้น พันธะคู่ที่ลดลงยังส่งผลให้มีความทนทานต่อโอโซนรวมไปถึงเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้อะตอมคลอรีนในโครงสร้างของยางดัดแปรยังเพิ่มสภาพขั้วให้กับยาง จึงทำให้ยางมีความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ อีกทั้งยังเพิ่มความสามารถในการหน่วงไฟในยางดัดแปร

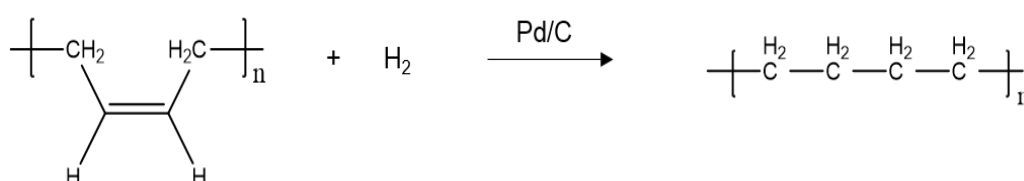


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน

## 2.2.2 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation)

ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน เป็นปฏิกริยาระหว่างโมเลกุลของไฮโดรเจน ( $H_2$ ) กับ สารเคมีหรือสารอินทรีย์ต่าง ๆ มีวัตถุประสงค์หลักคือการลดปริมาณพันธะคู่หรือพันธะสามในโครงสร้างของสารพวกไฮโดรคาร์บอน หรือเป็นการทำให้สารมีความอิ่มตัวมากขึ้น โดยการเติมอะตอมของไฮโดรเจนลงในโมเลกุลของสารที่ต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ปฏิกริยานี้มักใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกริยาพวกโลหะ เพื่อให้เกิดปฏิกริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามปฏิกริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาที่อุณหภูมิสูงมาก และนอกจากการใช้แก๊สไฮโดรเจนในการทำปฏิกริยาโดยตรงแล้ว การเกิดปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันยังสามารถใช้ไฮโดรเจนจากแหล่งอื่นได้ เช่น ตัวทำละลายที่มีหน้าที่เป็นตัวให้ไฮโดรเจน (เช่น ไฮโดรราซี ไดไฮโดรแนฟทาซีน และกรดฟอร์มิก) [Hudlicky M., 1984] ในกรณีของยางหรือพอลิเมอร์ที่ผ่านปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน ปริมาณพันธะคู่ในโครงสร้างของยางหรือพอลิเมอร์ดังกล่าวลดลง ความว่องไวต่อปฏิกริยาต่าง ๆ จึงลดลง ส่งผลให้มีเสถียรภาพทางความร้อน ความทนทานต่อโอโซน มีค่าเพิ่มมากขึ้น

ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันเป็นอีกปฏิกริยาหนึ่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมอาหาร ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีใช้ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันในการเปลี่ยนสารตั้งต้นพวกอัลคีนเป็นสารเคมีพวกอัลเคนหรือพาราฟิน (paraffin) ไฮโคลอัลเคนหรือนาฟทีน (naphthene) ซึ่งมีความเป็นพิษและความว่องไวต่อปฏิกริยาน้อยกว่าอัลเคน นอกจากนี้ยังใช้ในการเปลี่ยนสารออกซิไดซ์พวกออกซิเจนและไนโตรเจน เช่น อัลดีไฮด์ (aldehyde) และไนไตรล์ (nitrile) ให้เป็นสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (saturated hydrocarbon) พวกแอลกอฮอล์และเอมีน (amine) [Rylander P.N., 2000]



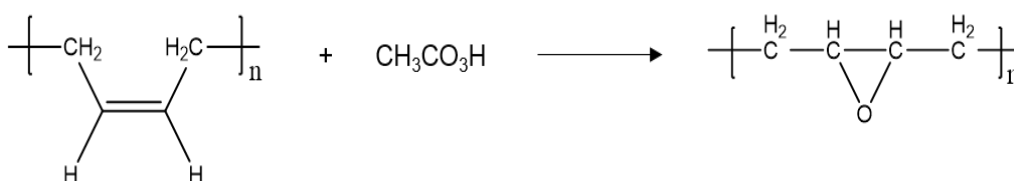
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของยาง BR



ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอาหารโดยเฉพาะการผลิตน้ำมันพืช มาการีน และซอรัทเทนนิ่ง โดยปริมาณการไฮโดรจิเนตที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมด้วยปริมาณไฮโดรเจน อุณหภูมิ เวลา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ น้ำมันพืชที่ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน เรียกว่า hydrogenated oil หรือ partially hydrogenated oil ซึ่งมีความคงตัวมากขึ้น เกิดการหืนช้า มีอายุการเก็บรักษานานขึ้น นิยมนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเนยเทียมและเนยขาว ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเบเกอรี่ เนื่องจากได้ลักษณะของไขมันที่เหมาะสมต่อการผลิต เช่น สามารถนำไปผสมกับวัตถุดิบอื่นได้ง่าย อีกทั้งไขมันพืชดังกล่าวยังมีราคาถูกกว่าไขมันสัตว์ ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในอุตสาหกรรม [Freeman I.P., 2000]

### 2.2.3 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation)

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) ของอัลคีนรูปแบบหนึ่ง โดยออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยาบริเวณพันธะคู่ของสารอินทรีย์ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นหมู่อีพอกไซด์ หรือ ออกซิเรน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันมีตัวริเริ่มปฏิกิริยาได้หลายชนิด เช่น สารตั้งต้นพวกเปอร์ออกไซด์ (peroxide-containing reagent) หรือสารตั้งต้นพวกเปอร์แอซิด (peracid) นอกจากนี้ยังมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกแมงกานีส (Mn-salen catalyst) ใน Jacobsen-Katsuki epoxidation [Jacobsen E.N. et al., 1991] หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสารอินทรีย์ ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของฟรุกโทส (fructose-derived organocatalyst) ควบคู่กับโพแทสเซียมเปอร์ออกซีมอนอซัลเฟต (potassium peroxymonosulfate) [Andrushko V. et al., 2013] เป็นต้น โดยในยางหรือพอลิเมอร์ที่มีหมู่อีพอกไซด์อยู่ในโครงสร้างส่งผลให้ยางหรือพอลิเมอร์ดังกล่าวมีความทนทานต่อน้ำมัน รวมไปถึงสารละลายไม่มีขั้วอื่น ๆ มากขึ้น เนื่องจากหมู่อีพอกไซด์ช่วยเพิ่มสภาพขั้วให้ยาง

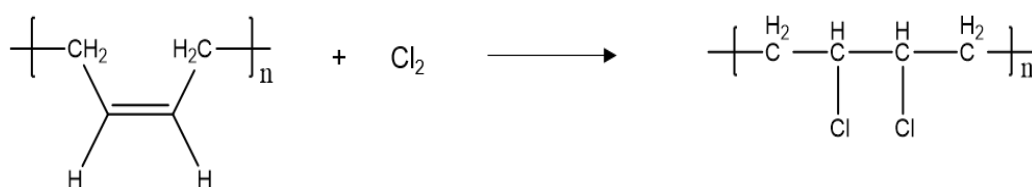


รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยาง BR

ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของสารพวกโอเลฟิน (olefins) นิยมใช้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท โดยเฉพาะอุตสาหกรรมเคมีและอุตสาหกรรมยารักษาโรค [Tebandeke E. et al., 2013] เช่น การผลิตเอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) [Kobe J.M. et al., 2002] การผลิตน้ำมันอีพอกซีไดซ์จากน้ำมันพืช เพื่อใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) และ สเตบิไลเซอร์ (stabilizer) ในการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์เรซิน (PVC resin) นอกจากนี้อีพอกไซด์ยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีอื่น ๆ เช่น แอลกอฮอล์ ไกลคอล พอลิเมอร์พวกพอลิเอสเทอร์ และอีพอกซีเรซิน [Salzano E. et al., 2012]

#### 2.2.4 ปฏิกิริยาการเติมฮาโลเจน (halogenation)

เป็นปฏิกิริยาการเติมธาตุพวกฮาโลเจน (เช่น คลอรีน โบรมีน ไอโอดีน) ลงในสารประกอบไม่อิ่มตัว เช่น อัลคีน อัลไคน์ และอะโรมาติก มักเกิดในสารตั้งต้นพวกสารอินทรีย์มากกว่าสารอนินทรีย์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 นอกจากนี้ปฏิกิริยาฮาโลจิเนชันยังสามารถเกิดในสารประกอบอิ่มตัวพวกอัลเคนได้โดยผ่านปฏิกิริยาฮาโลจิเนชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical halogenation) [Rossberg M. et al., 2006] ปฏิกิริยาฮาโลจิเนชันจะมีชื่อเรียกเฉพาะตามธาตุฮาโลเจนที่เติมลงในโครงสร้าง เช่น คลอรีเนชัน (chlorination) ฟลูออรีเนชัน (fluorination) โบรมิเนชัน (bromination)



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาคลอรีเนชันของยาง BR

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาฮาโลจิเนชัน โดยส่วนใหญ่มักใช้ในอุตสาหกรรม ยารักษาโรคและอุตสาหกรรมเกษตร อย่างไรก็ตาม การใช้ปฏิกิริยาฮาโลจิเนชัน ในอุตสาหกรรมยาไม่ประสบผลสำเร็จ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างมีพิษต่อ สิ่งมีชีวิต รวมถึงประสิทธิภาพในการผลิตที่ค่อนข้างต่ำ ซึ่งตรงข้ามกับการใช้ ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยานี้ในอุตสาหกรรมเกษตรซึ่งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยเฉพาะการผลิตยาฆ่าวัชพืช ยาฆ่าแมลง และยาฆ่าเชื้อราในพืช [Herrera-Rodriguez L.N. et al., 2011]

## 2.3 ยางธรรมชาติ (natural rubber: NR)

### 2.3.1 โครงสร้างของยาง NR [พงษ์ธร แซ่ฮุย, 2004; สุวดี ก้องพารากุล, 2013]

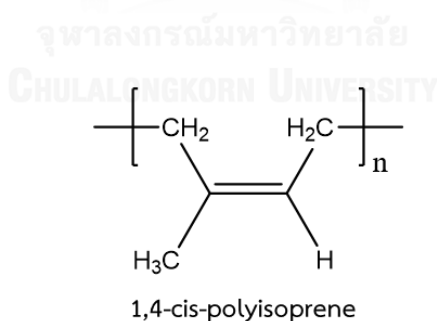
ยาง NR คือวัสดุพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง เป็นผลิตผลที่ได้จากต้นยางพารา โดยเฉพาะยางพาราสายพันธุ์ *Hevea brasiliensis* ซึ่งพบมากในประเทศไทย ยาง NR มีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) โครงสร้างทางเคมีของยาง NR แสดงในรูปที่ 2.6 โดยทั่วไปอนุภาคของยางธรรมชาติ มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 0.1 – 1.0 ไมครอน โดยมีโปรตีนล้อมรอบบริเวณ พื้นผิวของอนุภาค มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 10,000 ถึง 1,000,000 ดอลตัน (daltons) และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางภาวะ เช่น ที่อุณหภูมิต่ำ หรือเมื่อถูกดึงยืด โมเลกุลของยางบางส่วนสามารถจัดเรียงตัวได้อย่างค่อนข้างเป็นระเบียบ ยางจึงสามารถเกิดผลึกได้ การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) พบในกรณีเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ยางแข็งมากขึ้นจนไม่สามารถนำยางไปผสมกับสารเคมีหรือสารตัวเติมอื่นๆได้ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลึกที่เกิดขึ้นจะถูกทำลาย ยางจะอ่อนตัวลงและกลับสู่สภาพเดิม ส่วนการเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain-induced crystallization) จะพบเมื่อยางถูกดึงยืด ซึ่งการเกิดผลึกในลักษณะนี้ทำให้ยางมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไปอย่างชัดเจน โดยยางจะเปลี่ยนจากสภาพโปร่งแสง (transparent) เป็นทึบแสง (opaque) และทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

### 2.3.2 รูปแบบของยาง NR [Mark J.E. et al., 2005; พงษ์ธร แซ่ฮ่วย, 2004; สุวดี ก้องพารากุล, 2013]

ยาง NR คือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากต้นยางพาราในรูปของน้ำยางดิบ (latex) ซึ่งยังมีสิ่งปนเปื้อนอยู่สูง และมีลักษณะยังไม่เหมาะสมต่อการขนส่งและการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ จึงจำเป็นต้องมีการแปรรูปน้ำยางดิบ โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ คือ

#### 2.3.2.1 น้ำยางข้น (concentrated latex)

เนื่องจากน้ำยางสด หรือน้ำยางดิบที่ได้จากต้นยางพาราโดยตรงมีปริมาณน้ำมาก ไม่เหมาะต่อการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ และสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง จึงต้องลดปริมาณน้ำในยางดิบลงด้วยการนำไปปั่นเหวี่ยง (centrifugation) จนได้น้ำยางที่มีปริมาณยางแห้งเพิ่มขึ้นจาก 30% เป็น 60% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ ในน้ำยางดิบมีสารอินทรีย์ต่าง ๆ ปนเปื้อนอยู่ ซึ่งสามารถถูกย่อยสลายด้วยแบคทีเรียและเชื้อจุลินทรีย์ กลายเป็นแก๊ส ซึ่งส่งผลให้น้ำยางบูดเน่าและส่งกลิ่นเหม็น จึงมีการเติมแอมโมเนียลงไปเพื่อช่วยรักษาสภาพของน้ำยาง โดยอาจเติมแอมโมเนียเข้มข้นลงไปเพียงอย่างเดียว หรือใช้แอมโมเนียที่มีความเข้มข้นต่ำร่วมกับสารเคมีอื่น



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของยาง NR

### 2.3.2.2 ยางแห้ง (dry rubber)

เป็นการเปลี่ยนน้ำยางดิบให้เป็นยางแห้งโดยการเติมกรด เช่น กรดอะซิติก (acetic acid) กรดฟอร์มิก (formic acid) หรือกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) เพื่อให้อนุภาคยางจับตัวเป็นก้อน จากนั้นจึงไล่ความชื้นออกจากเนื้อยางเพื่อป้องกันการเกิดเชื้อรา ยางแห้งมีหลายรูปแบบ คือ ยางแผ่น ซึ่งเป็นการนำยางก้อนที่ได้จากการเติมกรดมารีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องรีด จากนั้นจึงนำไปไล่ความชื้น โดยอาจทำโดยการนำยางแผ่นไปตากแดด หรือผึ่งในอากาศร้อน เรียกว่า ยางแผ่นไม่รมควัน หรือนำยางแผ่นไปอบรมควันที่อุณหภูมิ 60 – 70 องศาเซลเซียส ซึ่งยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นรมควัน

เนื่องจากการผลิตยางแผ่นมีการจัดคุณภาพของยางด้วยสายตาซึ่งมีความไม่แน่นอน ในอุตสาหกรรมปัจจุบันจึงนิยมใช้ยางแห้งในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เนื่องจากยางแห้งมีคุณภาพสม่ำเสมอมากกว่ายางแผ่นซึ่งใช้ปริมาณของสิ่งเจือปนในยางเป็นเกณฑ์หลักในการจัดคุณภาพของยาง การผลิตยางแห้งเริ่มต้นจากการผลิตยางก้อนเล็ก ๆ จากน้ำยางดิบ จากนั้นจึงนำยางที่ได้ไปอัดก้อนตามมาตรฐานต่อไป

## 2.3.2 สมบัติทั่วไปของยาง NR

### 2.3.2.1 สมบัติเชิงกล

ยาง NR มีสมบัติที่เป็นเอกลักษณ์คือ ความยืดหยุ่น โดยเฉพาะในยาง NR คงรูปที่มีความยืดหยุ่นสูงมาก จะเห็นได้จากการเปลี่ยนรูปแบบยืดหยุ่น (elastic deformation) ของยางชนิดนี้ เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะสามารถกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิมหรือใกล้เคียงได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งสัมพันธ์กับค่า compression set ของยาง NR ซึ่งมีค่าค่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง ค่า compression set ที่อุณหภูมิต่ำของยาง NR อาจสูงขึ้นเนื่องจากการตกผลึก ซึ่งทำให้ยางสูญเสียความยืดหยุ่น ในขณะที่ค่า compression set ที่อุณหภูมิสูงของยางจะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากยาง NR ไม่ทนต่อความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งจะส่งผลให้สมบัติ compression set ต่ำลง นอกจากนี้ความยืดหยุ่นยังส่งผลต่อความต้านทานแรงดึงของยาง ซึ่งเป็นสมบัติเด่นอีก

อย่างหนึ่งของยาง NR ที่ยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ไม่สามารถทดแทนได้ อีกทั้งโมเลกุลของยาง NR มีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยาง NR สามารถตกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกดัดยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นสามารถเสริมความแข็งแรงให้ยาง ส่งผลให้ยาง NR มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงมาก (ประมาณ 20 MPa หรือสูงกว่านั้น) นอกจากนี้การตกผลึกในยาง NR ยังส่งผลให้ยางมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง

ยาง NR มีสมบัติการกระด้างกระดอนและความต้านทานต่อการขาดสูง แต่ยังคงดีกว่ายาง BR และ SBR มีสมบัติความเหนียวติดกัน (tack) ที่ดี ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ ยางพื้นรองเท้า เป็นต้น อีกทั้งยังมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ในระหว่างการใช้งานมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำ และมีความต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) ที่สูงมาก นอกจากนี้ยาง NR ยังสามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้อยู่ในภาวะที่อุณหภูมิต่ำมาก โดยยางที่มีสมบัติดังกล่าวนี้ดีกว่ายาง NR มีอยู่เพียง 2 ชนิด คือ ยาง BR และ ยางซิลิโคน

### 2.3.2.2 สมบัติอื่น ๆ

ยาง NR มีความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) สูงมาก โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง  $10^{15}$  หรือ  $10^{16}$  ohm.cm อย่างไรก็ตาม ยาง NR มีความทนทานต่อน้ำมันและสารเคมีรวมถึงตัวทำละลายไม่มีขั้วอื่นที่ต่ำ เนื่องจากองค์ประกอบของยาง NR เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ซึ่งความสามารถในการละลายนี้ลดลงเมื่อเกิดการคงรูปเนื่องจากการเชื่อมโยงทางเคมีของโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย (crosslinking) ภายในยางคงรูป และโครงสร้างดังกล่าวจะขัดขวางการละลายของยาง ส่งผลให้ยางคงรูปเกิดการบวมตัวในตัวทำละลายเท่านั้น นอกจากนี้ ยาง NR ทนต่อตัวทำละลายที่มีขั้ว รวมไปถึงทนต่อกรดและด่างเจือจางได้ดี

ยาง NR มีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับ ออกซิเจน โดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยาง NR จึงถูก ออกซิไดซ์ได้ง่าย นอกจากนี้ยาง NR ยังไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกดึง ยืดและอยู่ในบรรยากาศโอโซนเป็นเวลานาน จะเกิดรอยแตกขนาดเล็ก จำนวนมาก (ozone cracking) บนพื้นผิว ส่งผลให้ยาง NR มีความทนทาน ต่อออกซิเจนและโอโซนที่ต่ำ จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิดเพื่อยืดอายุ การใช้งานของยาง NR

### 2.3.2.3 อุณหภูมิของการทำงาน

ยาง NR สามารถใช้งานได้ดีที่สุดในช่วงอุณหภูมิ -55 ถึง 70 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม การเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนาน ๆ ยางอาจ เกิดการตกผลึก ซึ่งทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่น และยางอาจ เกิดการเสื่อมสภาพถ้าเก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกันกับการ เสื่อมสภาพของยางเมื่อมีอุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่าง ๆ ต่ำลง ในบางกรณีที่มีการออกสูตรผสมเคมียางได้อย่างเหมาะสม หรือมี การเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไป ยาง NR อาจสามารถนำไปใช้งาน ได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงได้

### 2.3.3 การผสมยาง NR กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ

เนื่องจากยาง NR เป็นยางไม่มีขั้ว สามารถผสมให้เข้ากันได้ดีกับยางไม่มีขั้ว ชนิด ต่าง ๆ ได้ดี การนำยาง NR มาผสมกับยางสังเคราะห์จะเป็นการรวมเอา สมบัติที่ดีของยาง NR และยางสังเคราะห์ชนิดนั้น ๆ เข้าด้วยกัน อย่างไรก็ตาม ใน การผสมยางระหว่างยาง NR และยางสังเคราะห์นั้นจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยต่าง ๆ ที่อาจมีผลโดยตรงต่อสมบัติของยางผสม ได้แก่ ความหนืดและระบบของการคงรูป ของยางที่นำมาผสมกัน โดยทั่วไปแล้ว ก่อนที่จะนำยางทั้ง 2 ชนิดมาผสมกันควรบด ยาง NR ให้มีความหนืดตั้งต้นใกล้เคียงกับยางสังเคราะห์ก่อน และควรเลือกระบบ การคงรูปที่เหมาะสมต่อยางทั้ง 2 ชนิด เพื่อป้องกันการแยกเฟสกันในระหว่างการคง รูป นอกจากนี้ในบางกรณีที่ต้องนำยางที่มีสภาพขั้วแตกต่างกันมากมาผสมกัน จำเป็นต้องพิจารณาความสามารถในการกระจายตัวของสารตัวเติมหรือสารเคมีใน แต่ละเฟสของยางที่นำมาผสมกันด้วย

#### 2.3.4 การนำไปใช้งาน

ยาง NR จัดเป็นยางเอนกประสงค์ที่สามารถนำไปผลิตผลิตภัณฑ์ยางได้มากมายเนื่องจากสมบัติเชิงกลที่ดี อย่างไรก็ตาม ยาง NR ยังมีข้อด้อยหลักคือไม่ทนต่อความร้อน สภาพอากาศ น้ำมัน และสารเคมีอื่น ๆ ดังนั้น ยางสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ จึงเริ่มเข้ามามีบทบาทสำคัญแทนที่ยาง NR แต่ในผลิตภัณฑ์ยางบางประเภทยังคงจำเป็นต้องใช้ยาง NR ในการผลิต เนื่องจากยาง NR มีสมบัติดีเยี่ยมในด้านความทนทานต่อแรงดึงแม้ไม่ได้เติมสารตัวเติมเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะกับการผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถุงมือยาง ลูกโป่ง ยางรัดของ

ยาง NR มีความร้อนสะสมขณะใช้งานต่ำ มีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี จึงเหมาะสำหรับผลิตผลิตภัณฑ์ยางต่าง ๆ ที่ต้องใช้งานในภาวะที่มีความร้อนสะสมค่อนข้างสูง เพื่อป้องกันการระเบิดของยางล้อเนื่องจากความร้อนสะสม เช่น ยางล้อรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน ยางกันกระแทกท่าเรือ เป็นต้น

นอกจากนี้ ยาง NR มีความทนทานต่อการฉีกขาดสูง จึงเหมาะกับการผลิตชิ้นงานที่ต้องใช้ बै้าพิมพ์ เนื่องจากในการแกะชิ้นงานออกจาก बै้าพิมพ์ในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจาก बै้าพิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้ในการผลิตจึงต้องมีค่าความทนทานต่อการฉีกขาดที่สูง จึงเหมาะสำหรับนำมาผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติดังกล่าว เช่น กระจ่างน้ำร้อน

#### 2.4 ยางผสม (rubber blend) [ชญาภา นิมสุวรรณ, 2011]

ในปัจจุบัน เทคนิคยางผสมถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม เทคโนโลยียางผสม (rubber blend technology) คือ การนำยางตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมรวมกันเพื่อให้ได้ยางผสมใหม่ที่มีสมบัติตรงตามความต้องการ เทคโนโลยียางผสมมีการใช้กันมานานแล้วในอุตสาหกรรมยาง โดยมีวัตถุประสงค์หลักนอกเหนือจากยางชนิดใหม่ที่มีสมบัติตรงตามความต้องการแล้ว คือ เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตโดยการใช้วัสดุที่มีราคาถูกผสมเข้าไปเพื่อลดปริมาณการใช้วัสดุที่มีราคาแพง และเพื่อปรับปรุงสมบัติการแปรรูปของยาง ส่งผลให้กระบวนการผลิตทำได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความสม่ำเสมอ สามารถปรับเปลี่ยนระบบการผลิตได้ง่าย [Guo R., 2009]



### 2.4.1 เทคนิคการผสม (blending technique)

เทคนิคในการเตรียมยางผสมมีทั้งการเตรียมแบบเชิงกล (mechanical mixing) และการเตรียมแบบเชิงเคมี (chemical mixing) โดยการเตรียมยางผสมแบบเชิงกลนั้นประกอบไปด้วย การบดผสมด้วยเครื่องบดผสม การบดผสมเมื่อยางอยู่ในสถานะหลอมละลาย (molten state) การผสมในรูปแบบของสารละลาย (solution blending) และการผสมในรูปแบบของน้ำยาง (latex blending)

สำหรับการเตรียมยางผสมโดยใช้วิธีแบบเชิงเคมี ประกอบไปด้วยการเตรียมโคพอลิเมอร์ (copolymer) รวมไปถึงการเตรียมโครงสร้างใหม่แทรกเข้าไปในยางหรือพอลิเมอร์ที่ต้องการ (interpenetrating network) อย่างไรก็ตาม เมื่อจำแนกวิธีการเตรียมยางผสมตามสถานะของยางแล้ว สามารถแบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ การผสมในรูปแบบของน้ำยาง การผสมในรูปแบบของสารละลาย และการผสมในรูปแบบของยางแห้ง (dry blending)

#### 2.4.1.1 การผสมในรูปแบบของน้ำยาง

เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพเนื่องจากของผสมสามารถกระจายตัวได้ดี และเข้ากันได้อย่างทั่วถึง ใช้พลังงานในการผสมน้อยแต่ต้องให้ความสนใจกับการใช้สารลดแรงตึงผิวในกระบวนการ เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางเสียสภาพและเกิดการจับตัวเป็นก้อน อย่างไรก็ตาม การใช้วิธีผสมในรูปแบบของน้ำยางมีข้อเสียในเรื่องของต้นทุน เพราะการจับตัว การอาน้ำออก และการทำให้แห้ง ล้วนแต่เป็นขั้นตอนที่ใช้ต้นทุนสูง

#### 2.4.1.2 การผสมในรูปแบบของสารละลาย

เป็นการนำยางมาผสมกันในรูปแบบของสารละลาย จากนั้นจึงค่อยแยกยางผสมออกจากตัวทำละลาย โดยการตกตะกอนด้วยสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายหรือทำให้ตัวทำละลายระเหยออกจนหมด การเตรียมยางผสมด้วยวิธีนี้มีข้อเสียหลายอย่าง ได้แก่ ตัวทำละลายมีราคาแพงและการแยกยางผสมทำได้ยาก การทำให้ยางแห้งต้องใช้พลังงานมากและต้องใช้ต้นทุนสูง อีกทั้งการเตรียมแต่ละครั้งไม่สามารถทำในปริมาณมากได้ เนื่องจากความหนืดของสารละลายยางจะมีค่าสูงมากหากปริมาณยางที่ละลายมีค่าเกินร้อยละ 5 ของน้ำหนักยางต่อปริมาตรตัวทำละลาย การเตรียมยางผสมในรูปแบบนี้จึงนิยมใช้ในงานวิจัยเท่านั้น

### 2.4.1.3 การผสมในรูปของยางแห้ง

ยางผสมโดยส่วนใหญ่ใช้การผสมด้วยวิธีนี้ เพราะเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และประหยัด โดยสามารถใช้เตรียมเฉพาะยางผสมหรือใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์โดยการผสมยางและสารเคมีเข้าไปด้วย การผสมด้วยวิธีนี้อาจทำได้ด้วยเครื่องผสมยางแบบปิด (internal mixer) เครื่องเอ็กซ์ทรูด (extruder) หรือเครื่องบดผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง

## 2.4.2 ความเข้ากันได้ของยางผสม [Guo R., 2009; Zhang H., 2009]

### 2.4.2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อความเข้ากันได้

#### 2.4.2.1.1 ความหนืดของยางแต่ละชนิด (viscosity of rubber)

ปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการผสมยางแต่ละชนิดเข้าด้วยกัน ความหนืดของยางแต่ละชนิดควรมีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน เนื่องจากถ้ายางแต่ละชนิดมีความหนืดต่างกันมาก ในขณะที่บดยาง ยางที่มีความหนืดต่ำจะนิ่มก่อนและทำหน้าที่เป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) เข้าไปห่อหุ้มยางที่มีความหนืดสูงกว่า ทำให้ยางแต่ละชนิดมีความเข้ากันได้ลดลง นอกเหนือจากนี้ ความหนืดของยางยังเกี่ยวข้องกับการกระจายตัวของสารตัวเติมในยาง เพราะการที่ยางแต่ละชนิดซึ่งมีความหนืดไม่เท่ากัน ส่งผลให้สารตัวเติมมีการกระจายตัวต่างกันด้วย ซึ่งอาจทำให้เกิดการบ่มที่ไม่สมบูรณ์ได้

#### 2.4.2.2.2 ความเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic miscibility)

ความเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (complete miscibility) ในยางหรือพอลิเมอร์ผสมไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องจากความแตกต่างกันของพลังงานอิสระในการผสม (free energies of mixing) และด้วยน้ำหนักโมเลกุล

ของยางหรือพอลิเมอร์ที่สูงทำให้มีความเข้ากันได้ยาก ความเข้ากันได้ของยางหรือพอลิเมอร์นั้นขึ้นอยู่กับค่าการละลาย (solubility parameter) โดยยางหรือ พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน ถ้ามีค่าการละลายที่ใกล้เคียงมาก แสดงว่ามีความเข้ากันได้มาก โดยความแตกต่างของค่าการละลายของยางหรือพอลิเมอร์แต่ละชนิดต้องน้อยกว่า  $0.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$

#### 2.4.2.2.3 ความเข้ากันได้ของการบ่ม (cure compatibility)

ในยางแต่ละชนิดมีระบบการบ่ม รวมไปถึงอัตราการบ่ม (curing rate) ที่แตกต่างกัน ดังนั้น ยางแต่ละชนิดจะมีความเข้ากันได้ต่อเมื่อมีอัตราการบ่มที่ใกล้เคียงกัน เพื่อป้องกันการวัลคาไนซ์ที่นานเกินไป (overcure) ซึ่งส่งผลต่อความเข้ากันได้ของยางผสม และสมบัติของยางผสมที่ได้ นอกจากนี้ควรเลือกระบบการบ่มที่เหมาะสมต่อยางแต่ละชนิดในยางผสม

#### 2.4.2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาความเข้ากันได้ [Guo R., 2009]

เครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาความเข้ากันได้ของยางผสมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ Microscopic technique, Visco-elastic characterization และ Optical characterization technique และสามารถแบ่งตามลักษณะของข้อมูลที่ได้จากการศึกษาได้ 2 แบบ คือ

การศึกษาองค์ประกอบในยางผสม สามารถศึกษาได้โดยใช้เทคนิค Gas chromatography (GC), Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy (NMR), Infrared spectroscopy (IR) และเทคนิคในการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงความร้อน เช่น Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric analysis (TGA), Differential Thermal Gravimetry (DTG)

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวของสารตัวเติม รวมถึงดูความเข้ากันได้ของยางผสม สามารถศึกษาโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) และ Atomic Force Microscopy (AFM)

## 2.5 สารหน่วงไฟ (flame retardant) [Sperling L.H., 2006]

สารหน่วงไฟ คือ สารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ ซึ่งมีธาตุที่ทำหน้าที่สารหน่วงไฟ เช่น คลอรีน โบรมีน อะลูมิเนียม และฟอสฟอรัส เป็นองค์ประกอบ ใช้ใส่ในวัสดุเพื่อต้านหรือหน่วงการติดไฟ ทำให้ติดไฟยาก โดยลดอุณหภูมิการจุดติดไฟ (ignition temperature) และชะลออัตราการเผาไหม้ของวัสดุ เพื่อเพิ่มความปลอดภัย ป้องกันชีวิต และทรัพย์สิน ไม่สามารถทำให้วัสดุไม่ติดไฟ แต่ช่วยลดความสามารถในการติดไฟหรือสภาพลุกไหม้ (flammability) หรือช่วยให้ไฟมอดดับเองได้ (self-extinguishing) โดยเข้าไปขัดขวางกลไกการเผาไหม้ด้วยวิธีทางกายภาพ หรือด้วยวิธีทางเคมี เช่น ลดเชื้อเพลิงสำหรับการติดไฟ ลดความร้อน หรือลดปริมาณออกซิเจน

### 2.5.1 ประเภทของสารหน่วงไฟ (types of flame retardant) [Panyad B., 2011]

#### 2.5.1.1 จำแนกตามวิธีการใช้งาน

- 2.5.1.1.1 สารหน่วงไฟประเภทสร้างพันธะเคมีกับวัสดุ (reactive flame retardant) สารหน่วงไฟชนิดนี้จะทำปฏิกิริยากับวัสดุที่ต้องการลดความสามารถในการติดไฟ
- 2.5.1.1.2 สารหน่วงไฟประเภทสารเติมแต่ง (additive flame retardant) สารหน่วงไฟชนิดนี้ใช้งานโดยการใส่ผสมทางกายภาพกับวัสดุที่ต้องการสมบัติต้านการติดไฟโดยไม่เกิดพันธะเคมีกับวัสดุ

### 2.5.1.2 จำแนกประเภทตามองค์ประกอบทางเคมี

#### 2.5.1.2.1 สารหน่วงไฟประเภทฮาโลเจน

สารหน่วงไฟประเภทฮาโลเจนมีกลไกการหน่วงไฟด้วยการขัดขวางทางเคมีในวัฏภาคแก๊ส โดยสารหน่วงไฟที่เป็นโบรมีนจะมีประสิทธิภาพในการหน่วงไฟสูงที่สุด รองลงมาได้แก่สารหน่วงไฟที่เป็นคลอรีน โดยทั่วไปมักใช้สารหน่วงไฟประเภทนี้ร่วมกับแอนติโมนีออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารช่วยเสริมการหน่วงไฟ (synergist)

#### 2.5.1.2.2 สารหน่วงไฟประเภทฟอสฟอรัส

สารหน่วงไฟประเภทนี้มีประสิทธิภาพในการหน่วงไฟกับวัสดุที่มีปริมาณออกซิเจนสูง เช่น เซลลูโลส และอนุพันธ์ของเซลลูโลส มีกลไกควบคุมการหน่วงไฟด้วยการขัดขวางทั้งทางกายภาพและทางเคมีในวัฏภาคแก๊สและวัฏภาคของแข็ง โดยทั่วไปถ้าใช้สารหน่วงไฟประเภทนี้ร่วมกับฮาโลเจน หรือไนโตรเจนเพื่อช่วยเสริมการหน่วงไฟให้ดีขึ้น

#### 2.5.1.2.3 สารหน่วงไฟประเภทอนินทรีย์

สารหน่วงไฟประเภทอนินทรีย์ที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางได้แก่ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ และ สารประกอบโบรอน เป็นต้น สารหน่วงไฟประเภทนี้นอกจากจะมีราคาถูก ไม่เป็นพิษ มีสมบัติในการหน่วงไฟแล้ว ยังมีสมบัติในการลดควันที่เกิดจากการเผาไหม้ อย่างไรก็ตาม สารประเภทนี้จะมีความคงทนต่ำ

#### 2.5.1.2.4 สารหน่วงไฟประเภทไนโตรเจน

สารหน่วงไฟประเภทนี้ได้แก่ เมลามีน เมลามีนไซยานูเรต สารประกอบกำมะถัน ยูเรีย ไซยานาไดเอไมด์ เป็นต้น ซึ่งสารหน่วงไฟประเภทนี้ทำหน้าที่ในรูปของการเกิดอินทุมสเซนซ์ (intumescent) เป็นลักษณะที่เกิด

การพองตัวเป็นชั้นของชาร์ที่มีลักษณะคล้ายโฟม ทำหน้าที่เป็นฉนวนป้องกันความร้อนและการสัมผัสกับออกซิเจนให้แก่วัสดุ

### 2.5.1.3 จำแนกประเภทตามความคงทน

#### 2.5.1.3.1 สารหน่วงไฟประเภทไม่คงทน

สารหน่วงไฟกลุ่มนี้ได้แก่ กรดอนินทรีย์ เช่น กรดบอริก กรดฟอสฟอริก และซิงค์คลอไรด์ หรือเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมคาร์บอเนต แต่เนื่องจากกรดและเบสจะทำให้เกิดปัญหาการกัดกร่อน ดังนั้นในทางปฏิบัติแล้ว มักนิยมใช้สารหน่วงไฟในรูปของเกลือมากกว่า เช่น แอมโมเนียมฟอสเฟต ไดแอมโมเนียมฟอสเฟต ยูเรียฟอสเฟต และแอมโมเนียมซัลฟาเมต เมื่อเกลือเหล่านี้ได้รับความร้อนจะสลายตัวเป็นแอมโมเนีย กรดฟอสฟอริก หรือกรดพอลิฟอสฟอริก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น กรดฟอสฟอริกจะขจัดน้ำออกกลายเป็นกรดเมตาไฟโรฟอสฟอริกมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดทำหน้าที่เป็นตัวกันไม่ให้อากาศหรือออกซิเจนแทรกเข้าไปในเส้นใย ทำให้เส้นใยไม่สามารถเกิดการเผาไหม้ และทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิสที่ทำให้เส้นใยสลายตัวเกิดถ่านคาร์บอนเพิ่มขึ้น (char-promoting Lewis acid) สารหน่วงไฟประเภทนี้ จะไม่มีความคงทนต่อการซักล้าง สามารถถูกล้างออกไปได้ด้วยน้ำ น้ำฝน เหงื่อ เหมาะที่จะใช้ตกแต่งผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องผ่านการซักล้าง เช่น ผ้าประเภทใช้แล้วทิ้ง (disposable fabrics) ฉนวน จอภาพยนตร์ กระจาดาช และบรรจุภัณฑ์ เป็นต้น

#### 2.5.1.3.2 สารหน่วงไฟประเภทกึ่งคงทน

สารหน่วงไฟประเภทนี้ได้แก่ เกลือของ กรดอนินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ เช่น เกลือฟอสเฟตหรือเกลือบอเรตของโลหะดีบุก สังกะสี อะลูมิเนียม รวมทั้งเกลือที่มี

ไอออนของโพลีฟอสเฟตน้ำหนักโมเลกุลสูง สารหน่วงไฟประเภทนี้ยังมีความคงทนภายหลังการซักล้าง 20 ครั้ง ดังนั้นจึงเหมาะที่จะใช้ตกแต่งผลิตภัณฑ์ที่ไม่จำเป็นต้องผ่านการซักล้างบ่อย เช่น ผลิตภัณฑ์ผ้าปูที่นอน สิ่งทอและพรม เป็นต้น

#### 2.5.1.3.3 สารหน่วงไฟประเภทที่มีความคงทนสูง

สารหน่วงไฟประเภทนี้จะมีฟอสฟอรัสหรือฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ หรือเป็นสารประกอบประเภท organophosphorus สารหน่วงไฟประเภทนี้ยังมีความคงทนภายหลังการซักล้าง 50 ครั้ง ดังนั้นจึงเหมาะที่จะใช้ตกแต่งผลิตภัณฑ์ที่จำเป็นต้องผ่านการซักล้างบ่อย เช่น ผลิตภัณฑ์เสื้อผ้า เป็นต้น

### 2.5.2 กลไกการหน่วงไฟ [Morgan A.B. et al., 2007]

#### 2.5.2.1 การขัดขวางทางกายภาพ

การหน่วงไฟด้วยกระบวนการทางกายภาพ สามารถเกิดขึ้นได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น

##### 2.5.2.1.1 การทำให้เกิดชั้นปกคลุมผิว

เกิดเมื่อสารหน่วงไฟที่เติมลงไปสามารถทำให้เกิดสารประกอบที่มีค่านำความร้อนต่ำปกคลุมพื้นผิวของวัสดุที่เกิดการเผาไหม้ ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้เกิดออกซิเจนมาสัมผัสกับวัสดุ และกักขังไอระเหยที่สามารถถูกติดไฟที่เกิดจากการสลายตัวของวัสดุไม่ให้ไปสู่ผิวหน้าของวัสดุ ทำให้วัสดุดังกล่าวไม่เกิดการเผาไหม้ นอกจากนี้ยังช่วยลดประสิทธิภาพในการถ่ายเทความร้อนจากแหล่งให้ความร้อนไปยังวัสดุ ส่งผลให้อัตราการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุดังกล่าวลดลงและเปลวไฟไม่เกิดการลุกลามต่อตัวอย่างของสารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ เกลืออนินทรีย์

ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เช่น บอริก บอแรกซ์ ซิลิเกต ฟอสเฟต และพอลิฟอสเฟต

#### 2.5.2.1.2 การทำให้ระบบเย็นตัวลง

กลไกการหน่วงไฟนี้เป็นการที่สารหน่วงไฟจะดูดความร้อนบางส่วนไปทำให้สลายตัวในรูปของการหลอมหรือการระเหิด ซึ่งมีผลทำให้วัสดุได้รับความร้อนน้อยลงจนระบบมีพลังงานไม่เพียงพอที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบลูกโซ่ได้ หรือสารหน่วงไฟสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration) เกิดน้ำระเหยออกมาซึ่งทำให้พื้นผิววัสดุเย็นลง โดยประสิทธิภาพของสารหน่วงไฟที่ใช้กลไกการขัดขวางนี้ขึ้นอยู่กับสัดส่วนที่ใช้ผสมกับวัสดุ ตัวอย่างของสารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ อะลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์ แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์

#### 2.5.2.1.3 การปลดปล่อยแก๊สที่ไม่ติดไฟหรือการเจือจางเชื้อเพลิง

กลไกการหน่วงไฟนี้คือการที่สารหน่วงไฟเมื่อติดไฟแล้วจะสลายตัวใช้แก๊สที่ติดไฟยาก หรือไม่ติดไฟ เช่น แก๊สไนโตรเจน แก๊สแอมโมเนีย แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ และไอน้ำ เป็นต้น ส่งผลให้แก๊สไฮโดรคาร์บอนที่เกิดจากการสลายตัวของวัสดุซึ่งเป็นแก๊สที่ติดไฟง่ายเจือจางลงจนมีความเข้มข้นต่ำกว่าจุดติดไฟได้ และทำให้ปริมาณออกซิเจนภายในวัสดุลดลงจนไม่สามารถเกิดการเผาไหม้ต่อไปได้ ตัวอย่างของสารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต โซเดียมโบคาร์บอเนต แอมโมเนียมเฮไลด์ ซิงค์คลอไรด์ แคลเซียมซัลเฟต แมกนีเซียมซัลเฟต อะลูมิเนียมซัลเฟต แอมโมเนียมซัลฟาเมต และฟอสเฟต



### 2.5.2.2 การขัดขวางทางเคมี

การหน่วงไฟด้วยกระบวนการทางเคมี สามารถแบ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ ดังนี้

#### 2.5.2.2.1 การหน่วงไฟในวัฏภาคแก๊ส (gas phase หรือ vapor phase)

กลไกการหน่วงไฟนี้คือการที่สารหน่วงไฟเมื่อโดนความร้อนจะเกิดอนุมูลอิสระที่สามารถไปจับกับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเผาไหม้ของวัสดุได้ เช่น อนุมูลอิสระของไฮโดรเจน (H·) และอนุมูลอิสระของหมู่ไฮดรอกซิล (OH·) กลายเป็นแก๊สซึ่งทำให้ปฏิกิริยาการแผ่โซ่อนุมูลอิสระ (free radical chain propagation) หรือปฏิกิริยาการเผาไหม้สิ้นสุดลง ตัวอย่างของสารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ สารประกอบแฮโลเจน และการทำงานของสารหน่วงไฟที่เป็นสารประกอบแฮโลเจน และแอนติโมนีออกไซด์

#### 2.5.2.2.2 การหน่วงไฟในวัฏภาคของแข็ง (solid phase หรือ condensed phase)

กลไกการหน่วงไฟนี้คือการที่สารหน่วงไฟทำหน้าที่เร่งให้วัสดุเกิดการสลายตัวเร็วขึ้นเป็นแก๊สที่ไม่ติดไฟหรือถ่านคาร์บอน (char) เพื่อให้ส่วนที่มีการลุกติดไฟกับส่วนที่ยังไม่ลุกติดไฟแยกห่างออกจากกันมากขึ้น และในที่สุดไฟก็ไม่สามารถลุกลามไปถึงส่วนนั้นได้ นอกจากนี้การทำให้เกิดถ่านคาร์บอนจะช่วยในการหน่วงไฟโดยการเกิดเป็นชั้นถ่านคาร์บอนมาเคลือบวัสดุไว้ ดังนั้นผิวหน้าวัสดุจะไม่สัมผัสกับความร้อน ตัวอย่างของสารหน่วงไฟประเภทนี้ ได้แก่ สารประกอบฟอสฟอรัส และสารหน่วงไฟที่เป็นสารประกอบฟอสฟอรัสและไนโตรเจน

## 2.6 Limiting Oxygen Index (LOI) [Horrocks A.R. et al., 2004; Sperling L.H., 2006]

Limiting oxygen index (LOI) หรือ oxygen index (OI) คือ ดัชนีชี้วัดความสามารถติดไฟ (flammability) โดยวัดจากปริมาณต่ำสุดของออกซิเจนในบรรยากาศที่วัสดุจะติดไฟได้อย่างต่อเนื่อง ทดสอบโดยวิธีทดสอบมาตรฐานต่างๆ เช่น มาตรฐานสหรัฐอเมริกา สำหรับการทดสอบวัสดุ (American Standard for Testing of Material (ASTM)) วิธี ASTM D 2863 โดยวางชิ้นงานทดสอบตามแนวตั้งในกระบอกแก้วที่มีแก๊สผสมระหว่างออกซิเจนและแก๊สเฉื่อย คือ แก๊สไนโตรเจน จากนั้นจุดไฟเผาชิ้นงานทดสอบ ปรับปริมาณแก๊สออกซิเจนที่ป้อนเข้าจนถึงระดับที่ชิ้นงานเผาไหม้อย่างต่อเนื่อง ปริมาณต่ำสุดของแก๊สออกซิเจนที่ช่วยให้ชิ้นงานติดไฟอย่างต่อเนื่องคือ ค่าดัชนีออกซิเจนจำกัด (LOI) ตัวอย่างเช่น ถ้า LOI ของพลาสติกที่ทดสอบมีค่า เท่ากับ 40 หมายความว่า พลาสติกดังกล่าวจะติดไฟในบรรยากาศที่มีออกซิเจน อยู่ร้อยละ 40 โดยปริมาตร

นอกเหนือจากการชี้วัดความสามารถในการติดไฟด้วยการหาค่า LOI ของวัสดุแล้วยังมีอีกวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมใช้ในการบอกความสามารถในการลุกติดไฟของวัสดุ คือ Underwriters Laboratory rating (UL 94) ซึ่งค่า LOI และ UL 94 สามารถจัดกลุ่มตามระดับความสามารถในการลุกติดไฟของวัสดุ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** ความสามารถในการลุกติดไฟของวัสดุ จัดกลุ่มตามค่า LOI และ UL 94

Limiting Oxygen Index (%)	UL 94 rating*	ความสามารถในการติดไฟ
น้อยกว่า 16	Unrated	Highly flammable
16 – 20	HB	
21 – 24	HB	Slow burning
25 – 29	V-2	
30 – 43	V-0	Self-extinguishing
มากกว่า 44	V-0 ขึ้นไป	

\* การหาค่าความสามารถในการลุกติดไฟโดยใช้เกณฑ์ UL 94 สามารถจำแนกโดยเรียงลำดับจากมีความสามารถในการลุกติดไฟสูง ไปหาความสามารถในการลุกติดไฟต่ำได้ดังนี้

HB: มีการเผาไหม้ช้าในตัวอย่างที่ทำการทดสอบแบบแนวนอน และการเผาไหม้หยุดลงก่อน 100 มิลลิเมตร

V-2: การเผาไหม้หยุดลงภายใน 30 วินาทีในตัวอย่างที่ทำการทดสอบแบบแนวตั้ง

V-0: การเผาไหม้หยุดลงภายใน 10 วินาทีในตัวอย่างที่ทำการทดสอบแบบแนวตั้ง

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

S.T.M. Sang [Sang S.T.M., 1978] ศึกษาการตัดแปรรยาง NR ด้วยไดคลอโรคาร์บีน (DCNR) ผ่านปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์คลอโรฟอร์มด้วยตัวต่างโดยใช้ decyltrimethylammonium bromide และ CTAB เป็นสารย้ายภูมิภาค พบว่า ยาง DCNR มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำลง ขึ้นรูปได้ยาก และมีความต้านทานแรงดึงต่ำลง ในขณะที่มีความสามารถเป็นสารหน่วงไฟเมื่อมีปริมาณคลอรีนในยาง DCNR 27.5%

S. Siddiqui และ R. Cais [Siddiqui S. et al., 1986] ศึกษาปฏิกิริยาการเติมหมู่ไดฟลูออโรคาร์บีนใน 1,4 polybutadiene โดยมีการสร้างหมู่ไดฟลูออโรคาร์บีนจากสารตั้งต้น trifluoromethyl(phenylmercury) (คิดค้นโดย Seyferth) พบว่าหลังการเติมหมู่ ไดฟลูออโรคาร์บีน ยาง BR มีเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น และจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$  พบว่ามีการแทนที่ของหมู่ไดฟลูออโรคาร์บีนเป็นแบบสุ่ม (random) โดยมีปริมาณการแทนที่สูงสุดถึง 98% ในยาง BR ที่มีโครงสร้างแบบทรานส์ ในขณะที่ยาง BR ที่มีโครงสร้างแบบซิสพบการแทนที่สูงที่ 97.4%

M.T. Ramesan และ R. Alex [Ramesan M.T., 2001; Ramesan M.T. et al., 1998] ศึกษาการสังเคราะห์ยางสไตรีน-บิวตาไดอีนตัดแปรรด้วยไดคลอโรคาร์บีน (dichlorocarbene modified styrene-butadiene rubber: DCSBR) ผ่านปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์คลอโรฟอร์มด้วยตัวต่าง (alkaline hydrolysis of chloroform) และใช้ CTAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาย้ายเฟส พบว่าปริมาณของคลอรีนที่ถูกเติมลงในโครงสร้างของยางจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้น ซึ่งยาง SBR ที่ผ่านการตัดแปรรแล้วมีสมบัติเชิงความร้อนที่และสมบัติเชิงกลดีขึ้น อีกทั้งยังทำให้ยางตัดแปรรมีความทนต่อตัวทำลายที่มากขึ้น นอกจากนี้เมื่อนำยาง DCSBR มาผสมกับ NR พบว่ายางผสมที่ได้มีสมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงกล รวมไปถึงความทนทานต่อน้ำมันและโอโซนดีขึ้นเมื่อมีอัตราส่วนของ DCSBR ในยางผสมมากขึ้น [Ramesan M.T., 2004; Ramesan M.T. et al., 2005]

M. Wang และคณะ [Wang M. et al., 2003] ศึกษาปฏิกิริยาการตัดแปรรด้วย ไดคลอโรไซโคลโพรเพน (dichlorocyclopropanation) ของ 1,7-octadiene โดยใช้ สารย้ายภูมิภาคช่วยในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและปริมาณของสารย้าย ภูมิภาคที่ใช้ในปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตัดแปรรมีปริมาณมากขึ้น ในขณะที่การเพิ่มปริมาณ  $\text{CHCl}_3$  ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของหมู่ไดคลอโรคาร์บีน ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์จากการตัดแปรร

มีปริมาณลดลง นอกจากนี้ ชนิดของประจุตรงข้ามของแอมโมเนียมไอออนและปริมาณของคาร์บอนอะตอมในสารย่ำยวัฏภาคมีผลต่อการตัดแปรรูปเช่นกัน โดยในการตัดแปรรูปต้องเลือกใช้ชนิดของประจุตรงข้ามและปริมาณของคาร์บอนอะตอมให้เหมาะสม

K.I. Elizabeth และคณะ [Elizabeth K.I. et al., 2006] ศึกษาการตัดแปรรูปยาง NR ด้วยไดคลอโรคาร์บีน (dichlorocarbene modified natural rubber: DCNR) ผ่านปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์คลอโรฟอร์มด้วยต่างโดยใช้ CTAB เป็นสารย่ำยวัฏภาค เพื่อใช้ DCNR เป็นสารเพิ่มสภาพความเข้ากันได้ในยางผสมระหว่าง NR และ ยางไนไตรล์ไฮโดรจิเนต (hydrogenated nitrile rubber: HNR) พบว่า การเติมยาง DCNR ลงในยางผสมดังกล่าวส่งผลให้ยางผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน รวมไปถึงความทนทานต่อน้ำมันและโอโซนสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยาง NR และ HNR

V. Rajendrana และคณะ [Rajendran V. et al., 2008] ศึกษาปฏิกิริยาการตัดแปรรูปด้วยไดคลอโรคาร์บีนใน allyl phenyl ether โดยใช้สารย่ำยวัฏภาคเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าให้ผลการทดลองที่คล้ายกันกับการศึกษาการตัดแปรรูปด้วย ไดคลอโรไซโคลโพรเพนของ 1,7-octadiene ของ M. Wang และคณะ โดยการเพิ่มอุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลายต่างที่ใช้ รวมไปถึงปริมาณของสารย่ำยวัฏภาค ส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่การเพิ่มปริมาณ  $\text{CHCl}_3$  ส่งผลให้มีเปอร์เซ็นต์ผลได้ลดลง

K. Shanmugan และ E. Kannadasan [Shanmugan K. et al., 2014] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเติมหมู่ไดคลอโรคาร์บีนลงในโครงสร้างของ Norbornylene และ 2,5-Norbornadiene โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาย่ำยวัฏภาคแบบ multi-site (MPTC-I) พบว่าปัจจัยที่มีผลทำให้ค่าคงที่อัตรา (rate constant) ของปฏิกิริยาการเติมหมู่ไดคลอโรคาร์บีนมีค่าเพิ่มขึ้น คือ ความเร็วในการกวน (stirring speed) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาย่ำยวัฏภาค (amount of phase transfer catalyst) ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณของสารตั้งต้น คือ Norbornylene และ 2,5-Norbornadiene มีผลทำให้ค่าคงที่อัตราลดลงเมื่อใช้ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น

## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

#### 3.1 วัสดุดิบและสารเคมี

วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	บริษัท
1. ยางบิวทาไดอีน (98% cis)	UBE Chemical (Asia) Public Company Ltd., Thailand
2. ยางธรรมชาติ (STR 5L)	PAN Innovation Industry Ltd., Thailand
3. คลอโรฟอร์ม (CHCl <sub>3</sub> , AR grade)	Qręc, New Zealand
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, AR grade)	Qręc, New Zealand
5. ซิติลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> , AR grade)	Ajax Finechem Pty Ltd., New Zealand
6. เตตระเอทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> , AR grade)	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA
7. 2-โพรพานอล (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH, AR grade)	Qręc, New Zealand
8. โทลูอีน (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , AR grade)	Qręc, New Zealand
9. แอมโมเนียมไรโอไซยานต (NH <sub>4</sub> SCN, AR grade)	Fisher Scientific Inc., USA
10. ซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO <sub>3</sub> , AR grade)	Fisher Scientific Inc., USA
11. แอมโมเนียม ไอออน (III) ซัลเฟต (NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O, AR grade)	Ajax Finechem Pty Ltd., New Zealand
12. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , AR grade)	VWR International Ltd., Pennsylvania
13. โซเดียมคาร์บอเนต (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , AR grade)	VWR International Ltd., Pennsylvania
14. ดิวเทอเรียมคลอโรฟอร์ม (CDCl <sub>3</sub> , 99.8 atom%)	Sigma-Aldrich Co. LLC., USA
15. ซิงก์ออกไซด์ (ZnO, Commercial grade)	PAN Innovation Industry Ltd., Thailand
16. กรดสเตียริก (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> , Commercial grade)	PAN Innovation Industry Ltd., Thailand
17. N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBS, Commercial grade)	PAN Innovation Industry Ltd., Thailand
18. ซัลเฟอร์ (Commercial grade)	PAN Innovation Industry Ltd., Thailand
19. น้ำมัน ASTM oil No. 3	บริษัท ช. ศรีอนันต์ จำกัด, Thailand

### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ขวดก้นกลมแบบ 2 คอ (two necked round-bottomed flask) ขนาด 500 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 3.2.2 ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100, 250, 600 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 3.2.3 กระบอกตวง (cylinder) ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 3.2.4 กรวยหยดสาร (dropping funnel) ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.5 ปิเปตต์แบบใช้ตวง (graduated pipette) ขนาด 10 และ 25 มิลลิลิตร
- 3.2.6 กรวยแยก (separating funnel) ขนาด 1,000 มิลลิลิตร
- 3.2.7 เครื่องควบแน่นแบบไส้ตรง (liebig condenser)
- 3.2.8 ขวดวัดปริมาตร (volumetric flask) ขนาด 250 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 3.2.9 บิวเรตต์ (burette) ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.10 เครื่องกำเนิดความร้อนและกวนสาร (hot plate and magnetic stirrer) ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS 7, Germany
- 3.2.11 ปั๊มน้ำ (water pump) ยี่ห้อ LifeTech รุ่น AP1200, China
- 3.2.12 เครื่องชั่งสารทศนิยม 2 ตำแหน่ง (precision balance) ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น PL1502-S, USA
- 3.2.13 เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง (precision balance) ยี่ห้อ Sartorius รุ่น ED224S, Germany
- 3.2.14 ตู้อบสูญญากาศ (vacuum oven) ยี่ห้อ MMM รุ่น Vacucell, Germany
- 3.2.15 ตู้อบ (oven) ยี่ห้อ Binder รุ่น FD-115, Germany
- 3.2.16 เตาเผาความร้อนสูง (muffle furnace) ยี่ห้อ MODUTEMP รุ่น SC96AVM, Australia
- 3.2.17 ปั๊มสูญญากาศ (vacuum pump) ยี่ห้อ Rocker รุ่น 300, Taiwan
- 3.2.18 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (water bath) ยี่ห้อ memmert, Germany
- 3.2.19 ขวดรูปชมพู่ (erlenmeyer flask) ขนาด 250 และ 500 มิลลิลิตร

- 3.2.20 จานเพาะเชื้อ (petri dish)
- 3.2.21 แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.22 สายยาง
- 3.2.23 ถ้วยกระเบื้องพร้อมฝาปิด (porcelain crucible and lid) ขนาด 40 มิลลิลิตร
- 3.2.24 กระดาษกรองเบอร์ 1 และ 42 ยี่ห้อ whatman
- 3.2.25 อ่างสแตนเลส
- 3.2.26 ขวดแก้วพร้อมฝาปิด ขนาด 10, 25, 250, 600 และ 1,000 มิลลิลิตร
- 3.2.27 แผ่นสแตนเลสสำหรับขึ้นรูป (mold)
- 3.2.28 หลอด NMR (NMR tube)
- 3.2.29 ตู้ดูดความชื้น (desiccator)
- 3.2.30 ช้อนตักสาร (spatula)
- 3.2.31 แท่งกวนสาร (stirring rod)
- 3.2.32 หลอดหยดสาร (dropper)
- 3.2.33 ขวดลดความดัน (suction flask) ขนาด 250 มล.
- 3.2.34 กรวยกรองแบบสุญญากาศ (buchner funnel)
- 3.2.35 ขาตั้งพร้อมที่หนีบ (stand and clamp)

### 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.3.1 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) ยี่ห้อ Labtech, รุ่น LRM150, Thailand
- 3.3.2 เครื่องทดสอบลักษณะการคงรูปของยาง (moving die rheometer: MDR) ยี่ห้อ TECHPRO รุ่น rheotech MD+, USA
- 3.3.3 เครื่องอัดแบบขึ้นตัวอย่าง (compression moulding) ยี่ห้อ Labtech รุ่น LP-S-50, Thailand
- 3.3.4 เครื่อง Thermogravimetric analysis (TG/DTA) ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond, USA
- 3.3.5 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 204 F1 Pheonix, Germany
- 3.3.6 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น spectrum one, USA
- 3.3.7 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) ยี่ห้อ Bruker รุ่น 400 MHz, USA
- 3.3.8 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC solution, Japan
- 3.3.9 เครื่อง Universal Testing Machine (UTM) ยี่ห้อ Hounsfield รุ่น H 10 KM, UK
- 3.3.10 เครื่องทดสอบสมบัติความแข็งแบบ Shore (shore A durometer) ยี่ห้อ REX GAUGE รุ่น 2000 & OS-2 stand, USA
- 3.3.11 เครื่องทดสอบความสามารถในการลุกติดไฟ (flammability unit) ยี่ห้อ Stanton Redcroft รุ่น FTA, UK
- 3.3.12 เครื่องทดสอบความทนทานต่อโอโซน (ozone test chamber) ยี่ห้อ TOYOSEIKI, Japan



### 3.4 แนวทางการทดลอง

แนวทางการทดลองในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 6 ส่วน คือ

- 3.4.1 การเตรียมยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน
- 3.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอิน และยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน
- 3.4.3 การเตรียมยางคอมพาวด์และการขึ้นรูปยาง
- 3.4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล
- 3.4.5 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน
- 3.4.6 การทดสอบความทนทานต่อน้ำมันและโอโซน

### 3.5 การเตรียมยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน

- 3.5.1 ชั่งยางบิวทาไดอิน 10 กรัม (0.185 โมล) ละลายในโทลูอิน 150 มิลลิลิตร
- 3.5.2 เติมสารย่ำยวัฏภาคปริมาณ 1.09 กรัม (0.003 โมล) ลงในสารละลายยางบิวทาไดอินจากข้อ 3.5.1 กวนสารละลายยางเป็นเวลา 5 นาที
- 3.5.3 เติมคลอโรฟอร์มปริมาณ 5 มิลลิลิตร (0.062 โมล) ลงในสารละลายยางโดยใช้กรวยหยด
- 3.5.4 เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50% w/w ปริมาณ 35 มิลลิลิตร ลงในสารละลายยางโดยใช้กรวยหยด
- 3.5.5 ทำการกวนสารละลายตามเวลาที่ทำการทดลอง โดยภาวะที่ใช้ศึกษาในการเตรียมแสดงในตารางที่ 3.1
- 3.5.6 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ล้างยางดัดแปรที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน 300 มิลลิลิตร 3 – 4 ครั้ง จากนั้นนำไปตกตะกอนด้วย 2-โพรพานอล 300 มิลลิลิตร
- 3.5.7 ล้างยางที่ตกตะกอนได้ด้วย 2-โพรพานอล 100 มิลลิลิตร 2 ครั้ง
- 3.5.8 นำยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บินไปอบให้แห้งด้วยตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนยางมีน้ำหนักคงที่ เก็บยางที่ได้ในตู้ดูดความชื้น

ตารางที่ 3.2 ภาวะที่ใช้ศึกษาและปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอินดัดแปรที่ภาวะต่าง ๆ

การทดลอง	BR (mol)	CHCl <sub>3</sub> (mol)	CTAB <sup>a</sup> (mol)	TEAC <sup>b</sup> (mol)	เวลา (h)	อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณคลอรีน <sup>c</sup> (%)
1	0.185	0.373	0.002	-	3	RT	8.6
2	0.185	0.373	0.002	-	3	40	9.4
3	0.185	0.373	0.002	-	3	50	11.2
4	0.185	0.373	0.002	-	1	RT	6.2
5	0.185	0.373	0.002	-	12	RT	10.5
6	0.185	0.373	0.002	-	24	RT	11.2
7	0.185	0.186	0.002	-	12	RT	21.3
8	0.185	0.062	0.002	-	12	RT	24.3
9	0.185	0.062	-	0.002	12	RT	4.8
10	0.185	0.062	0.003	-	12	RT	27.9

<sup>a</sup> สารย่ำยวัญภาคชนิด cetyltrimethylammonium bromide

<sup>b</sup> สารย่ำยวัญภาคชนิด tetraethylammonium chloride

<sup>c</sup> จากการหาปริมาณคลอรีนด้วยวิธีของโวลฮาร์ด (volhard's method) [Rajković M.B. et al., 2010]

### 3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน

3.6.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บินโดยใช้เทคนิค ATR-FTIR

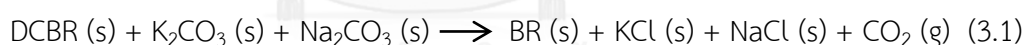
การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยาง DCBR ทำได้โดยการนำยาง DCBR ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น spectrum one ประเทศ USA ในช่วงเลขคลื่น 4000 – 600 เซนติเมตร<sup>-1</sup> ด้วยเทคนิคแบบ attenuated total reflectance (ATR) โดยใช้จำนวนสแกนทั้งหมด 64 สแกนต่อตัวอย่าง

### 3.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางบิวทาไดอีนดัดแปรโดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$

การวิเคราะห์โครงสร้างของยาง DCBR ทำได้โดยเตรียมตัวอย่าง DCBR 50 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายดิวทีเรตคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform) นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR ยี่ห้อ Bruker ประเทศ USA โดยมี เตตระเมทิลซิลีน (tetramethylsilane: TMS) เป็นสารละลายมาตรฐาน โดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ใช้จำนวนสแกนทั้งหมด 16 สแกนต่อตัวอย่าง คลื่นความถี่ในการวิเคราะห์เท่ากับ 400 เมกะเฮิร์ตซ์ และเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  ใช้จำนวนสแกนทั้งหมด 141 สแกนต่อตัวอย่าง ความถี่ในการวิเคราะห์เท่ากับ 100 เมกะเฮิร์ตซ์

### 3.6.3 การหาปริมาณคลอรีนโดยวิธีของโวลฮาร์ดต์ [Rajković M.B. et al., 2010]

การหาปริมาณคลอรีนโดยวิธีของโวลฮาร์ดต์ เป็นการหาปริมาณคลอรีนโดยอาศัยการไทเทรตย้อนกลับกับสารละลายมาตรฐานไฮโอไซยานเนต เพื่อหาปริมาณซิลเวอร์ไอออนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับคลอรีนไอออนในของสารละลาย โดยมีปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ (3.1) – (3.4)

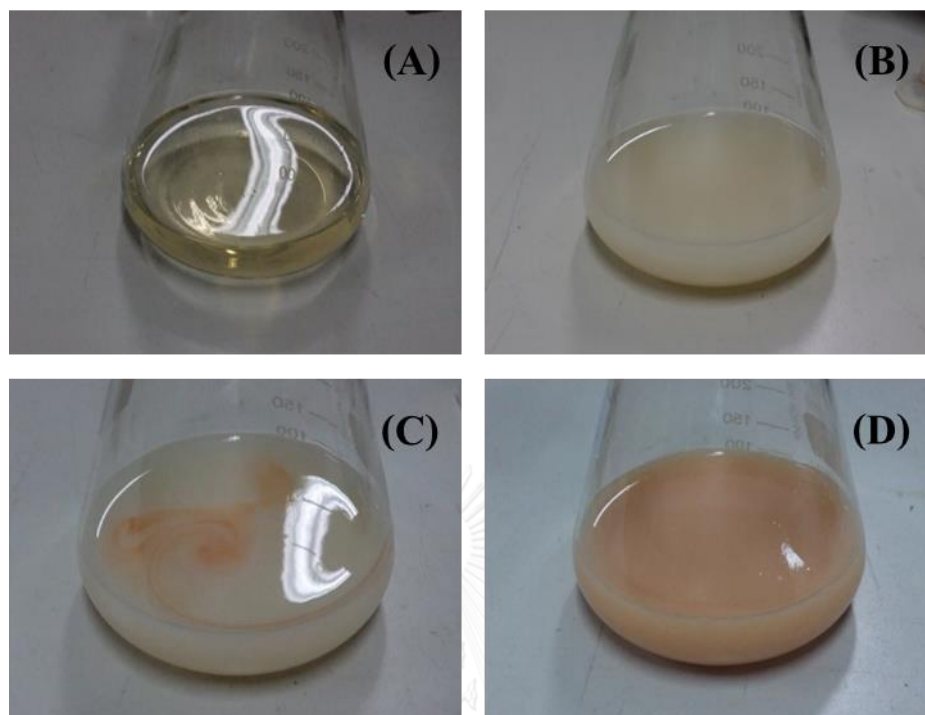


3.6.3.1 ชั่งยาง DCBR 0.5 กรัม นำไปเผาพร้อมกับโพแทสเซียมคาร์บอเนต 0.25 กรัม และ โซเดียมคาร์บอเนต 0.25 กรัม ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้เป็นสารประกอบของคลอไรด์ ดังสมการที่ (3.1)

- 3.6.3.2 เตรียมสารละลายของคลอรีนโดยนำเอาน้ำที่เผาได้มาละลายในน้ำปราศจากไอออน กรองตะกอนด้วยกระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน 2 – 3 ครั้ง ครั้งละ 30 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรของน้ำล้างตะกอนให้ได้ 250 มิลลิลิตร
- 3.6.3.3 เติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท 0.1 โมลาร์ ปริมาณ 30 มิลลิลิตร ลงในสารละลายคลอรีน ซิลเวอร์ไอออน ( $\text{Ag}^+$ ) ของสารละลายมาตรฐาน  $\text{AgNO}_3$  จะเข้าทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ไอออน ( $\text{Cl}^-$ ) ในสารละลายคลอรีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนสีขาวของซิลเวอร์คลอไรด์ ( $\text{AgCl}$ ) ดังสมการที่ (3.2) กรองตะกอนของซิลเวอร์คลอไรด์ที่เกิดขึ้น ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน 2 – 3 ครั้ง จะได้สารละลายของ  $\text{AgNO}_3$  ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับ  $\text{Cl}^-$  (รูปที่ 3.1(A))
- 3.6.3.4 นำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแอมโมเนียมไรโอไซยานเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยใช้เฟอริกอลัมเป็นอินดิเคเตอร์  $\text{Ag}^+$  ในสารละลายจะทำปฏิกิริยากับไรโอไซยานเนตไอออน ( $\text{SCN}^-$ ) ของ  $\text{NH}_4\text{SCN}$  เกิดเป็นตะกอนสีขาวของ  $\text{AgSCN}$  (รูปที่ 3.1(B)) ดังสมการที่ (3.3) หลังจาก  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{AgNO}_3$  สมบูรณ์แล้ว  $\text{SCN}^-$  จะเข้าทำปฏิกิริยากับ  $\text{Fe}^{3+}$  ของเฟอริกอลัมได้เป็นสารละลายสีแดงของ  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  ดังสมการที่ (3.4) อย่างไรก็ตาม ในช่วงก่อนถึงจุดยุติจะเกิดสารละลายสีแดงซึ่งเมื่อเขย่าสีแดงที่เกิดขึ้นจะหายไปดังแสดงในรูปที่ 3.1(C) โดยจุดยุติที่แท้จริงดูจากสารละลายที่เปลี่ยนไปเป็นสีแดงอย่างถาวร (รูปที่ 3.1(D))
- 3.6.3.5 นำผลการไทเทรตไปคำนวณหาปริมาณคลอรีนในยางดัดแปรดังสมการที่ (3.5)

$$\text{ปริมาณคลอรีน (\%)} = \frac{[(B-V) \times N \times 35.5] / 1000}{W} \times 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ B และ V คือ ปริมาตร (ml) ของ  $\text{NH}_4\text{CNS}$  ที่ใช้ในการไทเทรต blank และตัวอย่างที่ต้องการหาปริมาณคลอรีนตามลำดับ N คือ ความเข้มข้นของ  $\text{NH}_4\text{CNS}$  ที่ใช้ในการไทเทรตในหน่วยนอร์มัลลิตี และ W (g) คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้



รูปที่ 3.1 การเปลี่ยนแปลงของสารละลาย  $\text{AgNO}_3$  ขณะไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน  $\text{NH}_4\text{SCN}$

### 3.6.4 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางบิวทาไดอีนตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน โดยเทคนิค GPC

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight:  $M_n$ ) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight average molecular weight:  $M_w$ ) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity: PDI) ของยาง DCBR ทำได้โดยการเตรียมสารละลายของยาง DCBR ที่ความเข้มข้น 0.1 % w/v ใช้เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran: THF) เป็นตัวทำละลาย นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GPC ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC solution ประเทศ Japan ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้ THF เป็นเฟสเคลื่อนที่ที่อัตราเร็ว 1 มิลลิลิตร/นาที และใช้พอลิสไตรีนเป็นสารละลายมาตรฐาน

### 3.6.5 การหาปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในเนื้อยางบิวทาไดอีนตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บินโดยวิธี Swelling measurement

การหาปริมาณของเจลที่เกิดขึ้นในยาง DCBR ทำได้โดยการชั่งยาง DCBR ให้มีน้ำหนักอยู่ในช่วง 0.39 กรัม – 0.41 กรัม ( $M_0$ ) นำยางที่เตรียมได้แช่ในตัวทำละลายโทลูอีนปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 ชั่วโมง จากนั้นกรองสารละลายยางด้วยกระดาษกรองเบอร์ 42 ที่บันทึกน้ำหนักไว้แล้ว ( $M_1$ ) นำกระดาษกรองดังกล่าวไปอบให้แห้งด้วยตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส บันทึกน้ำหนักของกระดาษกรองหลังอบ ( $M_2$ ) นำข้อมูลน้ำหนักที่บันทึกไว้ไปคำนวณหาปริมาณเจลในเนื้อยาง DCBR ตามสมการที่ (3.6)

$$\text{ปริมาณเจล (\%)} = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (3.6)$$

## 3.7 การเตรียมยางคอมปาวด์และการขึ้นรูปยาง

### 3.7.1 การเตรียมยางคอมปาวด์

นำยาง DCBR ที่เตรียมได้มาผสมกับยาง NR และสารเคมีต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.3 ทำการผสมโดยใช้เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง ยี่ห้อ Labtech, รุ่น LRM150 ประเทศไทย ที่อุณหภูมิห้อง เริ่มจากการนำยาง NR บดให้นิ่มเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นจึงผสมยาง BR หรือยาง DCBR ตามอัตราส่วนที่กำหนด โดยใช้เวลาในการผสม 5 นาที หลังจากนั้นจึงเติมซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก CBS accelerator และซิลิเฟอร์ ลงไปผสมกับยางตามลำดับ โดยสารเคมีแต่ละตัวใช้เวลาในการผสมกับยางประมาณ 2 นาที จากนั้นจึงนำยางคอมปาวด์ที่เตรียมได้ไปทดสอบหาเวลาการคงรูป (cure time) ด้วยเครื่อง MDR โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบ 140 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์

Sample code	Ingredients (phr) <sup>a</sup>								
	NR	BR	DCBR 10% <sup>b</sup>	DCBR 20% <sup>c</sup>	DCBR 30% <sup>d</sup>	ZnO	Stearic acid	CBS <sup>e</sup>	Sulfur
NR	100	-	-	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
BR	-	100	-	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N50B	50	50	-	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N50D10	50	-	50	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N50D20	50	-	-	50	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N50D30	50	-	-	-	50	3.0	2.5	0.6	2.5
N30B	30	70	-	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N30D10	30	-	70	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N30D20	30	-	-	70	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N30D30	30	-	-	-	70	3.0	2.5	0.6	2.5
N70B	70	30	-	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N70D10	70	-	30	-	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N70D20	70	-	-	30	-	3.0	2.5	0.6	2.5
N70D30	70	-	-	-	30	3.0	2.5	0.6	2.5

<sup>a</sup> part per hundred of rubber

<sup>b</sup> ปริมาณคลอโรฟอร์ม 0.062 โมล CTAB 0.003 โมล ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง และใช้เวลาในการตัดแปรร 1.5 ชั่วโมง

<sup>c</sup> ปริมาณคลอโรฟอร์ม 0.062 โมล CTAB 0.003 โมล ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง และใช้เวลาในการตัดแปรร 6 ชั่วโมง

<sup>d</sup> ปริมาณคลอโรฟอร์ม 0.062 โมล CTAB 0.003 โมล ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง และใช้เวลาในการตัดแปรร 19 ชั่วโมง

<sup>e</sup> N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide

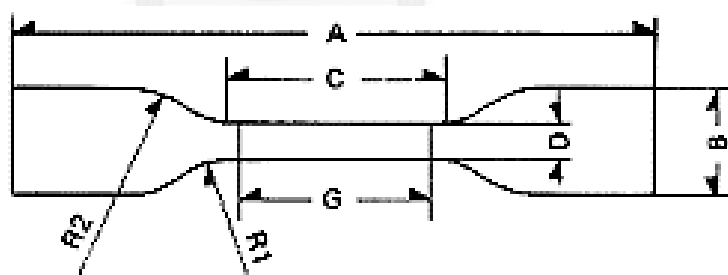
### 3.7.2 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์

การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์ของยางผสมเป็นการใช้วิธีการขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์แบบอัด ยี่ห้อ Labtech รุ่น LP-S-50 ประเทศไทย ใช้ความดันในการขึ้นรูป 120 บาร์ อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการขึ้นรูปตามเวลาการคงรูปที่ได้จากข้อ 3.8.1 จากนั้นจึงนำยางวัลคาไนซ์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ต่อไป

## 3.8 การทดสอบสมบัติเชิงกล

### 3.8.1 ความต้านทานแรงดึง

การทดสอบความต้านทานแรงดึงของยางผสม NR/DCBR ทำตามมาตรฐาน ASTM D 412-80 โดยการนำยางผสมที่ผ่านการคงรูปแล้วมาตัดด้วยแม่พิมพ์ตัดขึ้นทดสอบรูปแบบ C (die C) ซึ่งมีขนาดและรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 3.1 จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึง (UTM) ยี่ห้อ Hounsfield รุ่น H 10 KM ประเทศ UK โดยใช้แรงโหลดเซลล์ 10 กิโลนิวตัน ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบทั้งหมด 5 ชิ้น ทดสอบต่อตัวอย่าง แล้วนำผลทดสอบมาหาค่าเฉลี่ย



$$A = 115 \text{ มม.} \quad B = 25 \pm 1 \text{ มม.} \quad C = 33 \pm 2 \text{ มม.} \quad D = 6 + 0.05/-0 \text{ มม.}$$

$$G = 25 \pm 0.25 \text{ มม.} \quad R1 = 14 \pm 1 \text{ มม.} \quad R2 = 25 \pm 2 \text{ มม.}$$

รูปที่ 3.2 ชิ้นทดสอบแบบดัมเบล รูปแบบ C



### 3.8.2 ความแข็ง

การทดสอบความแข็งของยางผสม NR/DCBR ทำตามมาตรฐาน ASTM D 2240-81 ด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) แบบ shore A ยี่ห้อ REX GAUGE รุ่น 2000 & OS-2 stand ประเทศ USA นำยางผสมที่ผ่านการคงรูปแล้ว มาเตรียมให้มีความหนา 6 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็ง วัดความแข็งของยางผสมที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของชิ้นทดสอบทดสอบทั้งหมด 5 จุด จุดละ 5 วินาที แล้วนำผลทดสอบมาหาค่าเฉลี่ย

## 3.9 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

### 3.9.1 การสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 10%, 20% และ 30% ทำได้โดยการนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TG/DTA ยี่ห้อ PerkinElmer รุ่น Pyris Diamond ประเทศ USA โดยการเตรียมยาง DCBR ปริมาณ 1.5 มิลลิกรัม บรรจุลงถาดอลูมินา (alumina pan) ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 40 – 900 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการป้อนแก๊สไนโตรเจน 50 มิลลิเมตรต่อนาที

### 3.9.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วโดยเทคนิค DSC

การศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 10%, 20% และ 30% ทำได้โดยการนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC ยี่ห้อ Netzsch รุ่น 204 F1 Pheonix ประเทศ Germany ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -130 – 150 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที

### 3.9.3 ความสามารถในการลุกติดไฟ

การทดสอบความสามารถในการลุกติดไฟของยางผสม NR/DCBR ในรูปแบบของค่า Limiting Oxygen Index (LOI) หรือปริมาณออกซิเจนน้อยที่สุดที่ใช้ในการเผาไหม้วัสดุได้อย่างต่อเนื่อง ทำตามมาตรฐาน ASTM D 2863-06A



รูปที่ 3.3 การติดตั้งชิ้นทดสอบในเครื่องทดสอบความสามารถในการลุกติดไฟ

เตรียมชิ้นทดสอบขนาด  $13 \times 1.5 \times 0.2$  เซนติเมตร ชิ้นทดสอบจะถูกติดตั้งที่เครื่องทดสอบความสามารถในการลุกติดไฟยี่ห้อ Stanton Redcroft รุ่น FTA ประเทศ UK โดยในเครื่องทดสอบสามารถปรับความเข้มข้นของออกซิเจนที่ใช้ได้ ทำการทดสอบโดยนำแหล่งกำเนิดเปลวไฟเลื่อนเข้าหาชิ้นทดสอบเป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำแหล่งกำเนิดเปลวไฟออก โดยสามารถปรับความเข้มข้นของออกซิเจนในการทดสอบแต่ละครั้งจนกว่าจะได้ปริมาณออกซิเจนมากที่สุดที่ทำให้การลุกไหม้ที่ชิ้นทดสอบสามารถดับได้เองภายในเวลา 3 นาที และมีระยะการเผาไหม้น้อยกว่า 5 เซนติเมตร

### 3.10 การทดสอบความทนทานต่อน้ำมันและไอโซน

#### 3.10.1 ความทนทานต่อน้ำมัน

ความทนทานต่อน้ำมันของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน ทำการทดสอบโดยวัดการบวมตัวของชิ้นทดสอบ (swelling measurement) ในน้ำมัน IRM 903 ตามมาตรฐาน ASTM D 471-06 ตัดชิ้นทดสอบให้มีขนาด  $2.0 \times 2.0 \times 0.2$  เซนติเมตรและบันทึกน้ำหนักของชิ้นทดสอบ นำชิ้นทดสอบจุ่มลงในภาชนะที่บรรจุน้ำมัน IRM 903 ปริมาตร 200

มิลลิลิตร เป็นเวลา 70 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ชั้นทดสอบที่ผ่านการจุ่มในน้ำมันจะถูกจุ่มลงในอะซิโตนอย่างรวดเร็วเพื่อกำจัดน้ำมันส่วนเกินออก จากนั้นจึงชั่งด้วยกระดาษกรอง บันทึกน้ำหนักของชั้นทดสอบทันที นำน้ำหนักทั้งหมดที่บันทึกได้ไปคำนวณหาค่าร้อยละการบวมตัวในน้ำมัน ดังสมการ (3.7) ทำการศึกษา 3 ชั้นทดสอบต่อ 1 ตัวอย่าง แล้วนำค่าที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย

$$\Delta M (\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (3.7)$$

โดย  $M_1$  คือน้ำหนักของชั้นทดสอบก่อนการทดสอบ และ  $M_2$  คือน้ำหนักของชั้นทดสอบหลังการทดสอบ

### 3.10.2 ความทนทานต่อโอโซน

ความทนทานต่อโอโซนของยางผสม NR/DCBR ทำตามมาตรฐาน JIS K 6259 โดยเตรียมชั้นทดสอบขนาด  $10.5 \times 1.0 \times 0.2$  เซนติเมตร ชั้นทดสอบจะถูกดิงยัด 20% ในบรรยากาศที่ปราศจากโอโซนเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำชั้นทดสอบที่ดิงยัดแล้วเข้าเครื่องทดสอบความทนทานต่อโอโซนยี่ห้อ TOYOSEIKI ประเทศ Japan โดยมีภาวะในการทดสอบคือ ความเข้มข้นของโอโซน 50 part per hundred million (pphm) ควบคุมอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส และทำการทดสอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

## บทที่ 4

### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การเตรียมยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์เบน

ปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์เบนเป็นปฏิกิริยาการแทนที่ของหมู่ ไดคลอโรคาร์เบน ( $:CCl_2$ ) บริเวณพันธะคู่ของยางที่ต้องการดัดแปร ซึ่งในที่นี้ใช้ปฏิกิริยาดังกล่าวในการดัดแปรยาง BR ปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ การสร้าง หมู่ไดคลอโรคาร์เบน จากปฏิกิริยาระหว่าง  $CHCl_3$  และ  $NaOH$  ซึ่งเกิดขึ้นบริเวณวัฏภาคของเหลว (aqueous phase) จากนั้นหมู่ไดคลอโรคาร์เบนที่เกิดขึ้นเข้าทำปฏิกิริยากับ สารย้ายวัฏภาคบริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาค (interphase) ได้เป็นสารตัวกลาง (intermediate) ที่มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาตรงพันธะคู่ของ BR จากนั้น สารตัวกลางที่เกิดขึ้นจึงเข้าทำปฏิกิริยากับ BR บริเวณวัฏภาคสารอินทรีย์ (organic phase) เกิดเป็น DCBR ( $C_4H_6Cl_2$ ) โดยปฏิกิริยาของการดัดแปรแสดงในรูปที่ 4.1

<b>Step 1 Generation of dichlorocarbene group</b>	Aqueous phase
$CHCl_3 + NaOH \longrightarrow :CCl_2 + NaCl + H_2O$	
<b>Formation of intermediate</b>	Interphase
$:CCl_2 + Q^+Br^- \longrightarrow [Q^+CCl_2Br^-]$	
<b>Step 2 Addition of dichlorocarbene group to BR</b>	Organic phase
$[Q^+CCl_2Br^-] + [C_4H_6]_n \longrightarrow [C_4H_6Cl_2]_n + Q^+Br^-$	

$Q^+Br^-$ : โครงสร้างของ CTAB โดย  $Q^+$  คือประจุบวกของแอมโมเนียม และ  $Br^-$  คือ ประจุลบของโบรมไนด์ไอออน

รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการดัดแปรยางบิวทาไดอีนด้วยไดคลอโรคาร์เบน

## 4.2 ผลของปัจจัยที่ใช้ในการทดลองต่อปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอีนดัดแปรด้วยไตรโคลโรคาร์บิน

### 4.2.1 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ในการทดลองนี้ศึกษาตัวแปรเบื้องต้นคืออุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทดลอง เพื่อใช้กำหนดภาวะในการทดลองสำหรับตัวแปรอื่น ๆ ต่อไป โดยภาวะการทดลองที่ใช้แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ภาวะที่ใช้ศึกษาและปริมาณคลอรีนในยางบิวทาไดอีนดัดแปรที่ภาวะต่าง ๆ

การทดลอง	BR (mol)	CHCl <sub>3</sub> (mol)	CTAB (mol)	TEAC (mol)	เวลา (h)	อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณคลอรีน <sup>a</sup> (%)
1	0.185	0.373	0.002	-	3	RT	8.6 ± 0.15
2	0.185	0.373	0.002	-	3	40	9.4 ± 0.06
3	0.185	0.373	0.002	-	3	50	11.2 ± 0.20
4	0.185	0.373	0.002	-	1	RT	6.2 ± 0.21
5	0.185	0.373	0.002	-	12	RT	10.5 ± 0.38
6	0.185	0.373	0.002	-	24	RT	11.2 ± 0.12
7	0.185	0.186	0.002	-	12	RT	21.3 ± 0.30
8	0.185	0.062	0.002	-	12	RT	24.3 ± 0.40
9	0.185	0.062	-	0.002	12	RT	4.8 ± 0.32
10	0.185	0.062	0.003	-	12	RT	27.9 ± 0.35

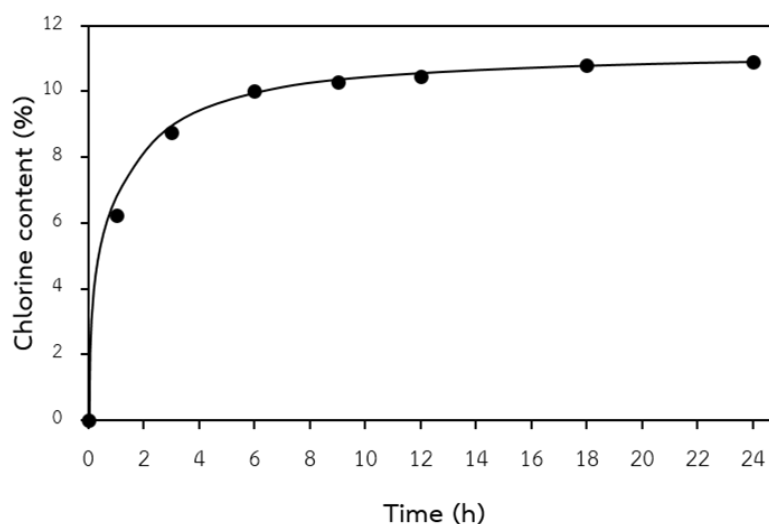
<sup>a</sup> ได้จากการหาปริมาณคลอรีนด้วยวิธีของโวลฮาร์ด (volhard's method)

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ต่อปริมาณคลอรีนใน DCBR ทำการทดลอง ภายใต้ภาวะการทดลองที่ 1 – 3 โดยเลือกทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง (RT) 40 และ 50 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ปริมาณคลอรีนใน DCBR เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ อนุภาคของสารตั้งต้นจะมีพลังงานและเกิดการชนกันมากขึ้น เป็นการเร่งปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้าได้ดี อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้มีปริมาณคลอรีนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น และการใช้อุณหภูมิสูงอาจมีผลต่อการสลายตัวของสารตั้งต้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ  $\text{CHCl}_3$  เนื่องจาก  $\text{CHCl}_3$  มีจุดเดือดต่ำ (ประมาณ 61 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยารุนแรงจากการใช้อุณหภูมิสูง ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ อุณหภูมิห้อง (ภาวะการทดลองที่ 1) ในการศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ต่อไป

การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณคลอรีนใน DCBR ทำการทดลองภายใต้ภาวะการทดลองที่ 1 และ 4 – 6 พบว่าปริมาณคลอรีนในยางดัดแปรมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.2) เนื่องจาก หมูไคคลอโรคาร์บินมีเวลาในการเข้าทำปฏิกิริยากับยาง BR ได้นานขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณคลอรีนเริ่มมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลาผ่านไป 12 ชั่วโมง ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง (ภาวะการทดลองที่ 5) ในการศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการดัดแปรหมูไคคลอโรคาร์บินต่อไป

#### 4.2.2 ปริมาณคลอโรฟอร์มที่ใช้ทำปฏิกิริยา

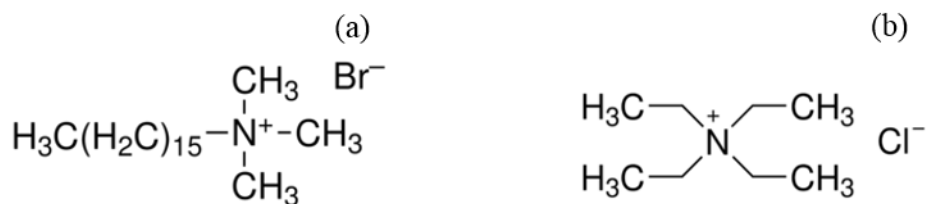
$\text{CHCl}_3$  ทำหน้าที่เป็นสารตั้งต้นในการสร้างหมูไคคลอโรคาร์บิน เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาการดัดแปรยางบิวทาไดอีนด้วยไคคลอโรคาร์บินที่แสดงในรูป 4.1 แล้ว การเพิ่มปริมาณ  $\text{CHCl}_3$  ส่งผลให้มีการสร้างหมูไคคลอโรคาร์บินมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองพบว่าปริมาณคลอรีนใน DCBR เพิ่มมากขึ้นเมื่อลดปริมาณของคลอโรฟอร์มลง (ภาวะการทดลองที่ 5 และ 7 – 8) เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ  $\text{CHCl}_3$  ส่งผลให้  $\text{NaOH}$  ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในการแลกเปลี่ยนประจุในปฏิกิริยาการดัดแปรด้วยไคคลอโรคาร์บิน [Wang M. et al., 2003] มีปริมาณลดลง อัตราการย้ายวัฏภาค (phase transfer rate) ของหมูไคคลอโรคาร์บินที่ขาลงจึงส่งผลให้ปริมาณคลอรีนที่ดัดแปรได้ลดลง ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกปริมาณ  $\text{CHCl}_3$  สำหรับการนำไปศึกษาตัวแปรอื่น ๆ ต่อไปที่ 0.062 โมล (ภาวะการทดลองที่ 8)



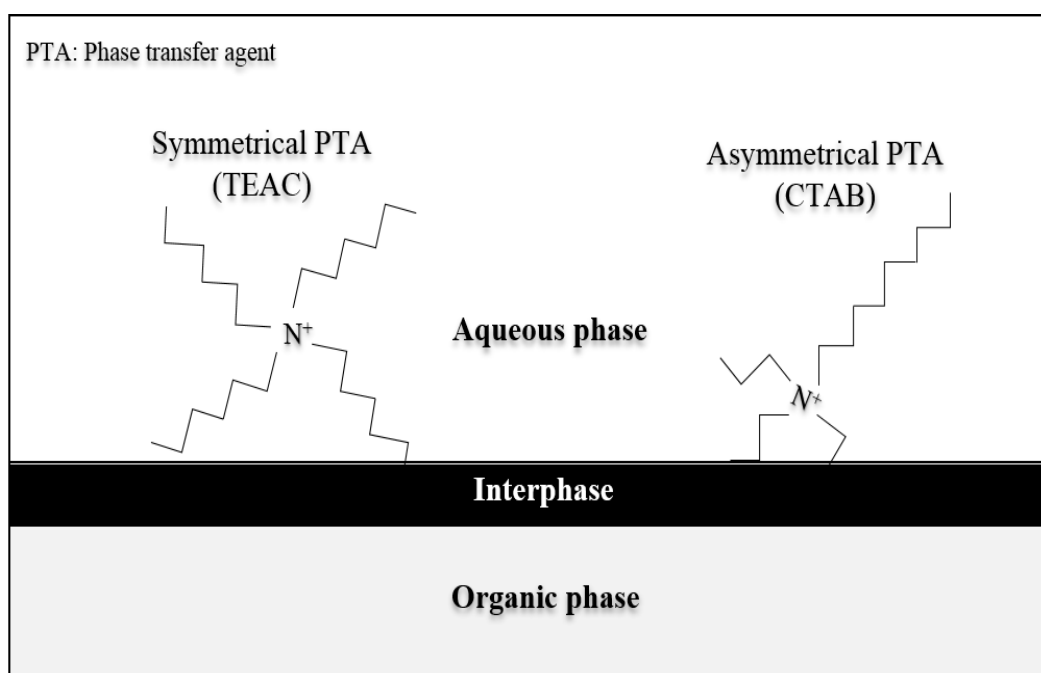
รูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคลอรีน (chlorine content) และเวลา

#### 4.2.3 ชนิดและปริมาณของสารย่ำยัฏภาค

การตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บินเป็นปฏิกิริยาที่เกิดในสองวัฏภาคที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้น สารย่ำยัฏภาคจึงเป็นอีกตัวแปรสำคัญสำหรับปฏิกิริยาการตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาสารย่ำยัฏภาค 2 ชนิด คือ Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) และ Tetraethylammonium chloride (TEAC) โดยโครงสร้างของสารย่ำยัฏภาคทั้งสองแสดงในรูปที่ 4.3 จากผลการทดลองพบว่า CTAB เป็นสารย่ำยัฏภาคที่สามารถตัดแปรให้ปริมาณคลอรีนใน DCBR มากกว่าการใช้ TEAC (ภาวะการทดลองที่ 8 และ 9) เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของสารย่ำยัฏภาคทั้งสองชนิด ขนาดของประจุตรงข้ามของ  $\text{Br}^-$  (Counter  $\text{Br}^-$  ion) ใน CTAB มีขนาดใหญ่กว่าขนาดของประจุตรงข้ามของ  $\text{Cl}^-$  (Counter  $\text{Cl}^-$  ion) ใน TEAC ทำให้ CTAB มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า นอกจากนี้ CTAB มีโครงสร้างของประจุบวกเป็นแบบอสมมาตร (Unsymmetrical quaternary cation) ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างประจุบวกและรอยต่อวัฏภาคของ CTAB น้อยกว่าใน TEAC ที่มีโครงสร้างของประจุบวกแบบสมมาตร (Symmetrical quaternary cation) ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งเมื่อมีระยะห่างน้อยลงส่งผลให้เกิดการย่ำยัฏภาคของหมู่ไดคลอโรคาร์บินได้ง่ายขึ้น ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ CTAB เป็นสารย่ำยัฏภาค (ภาวะการทดลองที่ 8) ในการศึกษาตัวแปรต่อไป



รูปที่ 4.3 โครงสร้างทางเคมีของสารย้ายวัฏภาค (a) cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) และ (b) tetraethylammonium chloride (TEAC)



รูปที่ 4.4 ผลของรูปร่างของสารย้ายวัฏภาคต่อความสามารถในการย้ายวัฏภาคของสารย้ายวัฏภาค

ปริมาณของสารย้ายวัฏภาคเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อปริมาณคลอรีนในยาง DCBR โดยในงานวิจัยเลือกศึกษาปริมาณของสารย้ายวัฏภาคที่แตกต่างกัน คือ 0.002 โมล และ 0.003 โมล (ภาวะการทดลองที่ 8 และ 10) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อมีปริมาณสารย้ายวัฏภาคเพิ่มขึ้น ปริมาณคลอรีนในยางดัดแปรจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีปริมาณของสารย้ายวัฏภาคเพิ่มขึ้นส่งผลให้อัตราส่วนระหว่างปริมาณสารย้ายวัฏภาคต่อจำนวนโมลของ BR สูงขึ้น [Wang M. et al., 2003] ส่งผลให้มีการสร้างหมู่ไดคลอโรคาร์บินได้มากขึ้น ทำให้ปริมาณคลอรีนใน DCBR เพิ่มมากขึ้นตามลำดับ



จากผลการศึกษาข้างต้น ภาวะการทดลองที่เหมาะสมซึ่งให้ปริมาณคลอรีนใน DCBR มากที่สุดที่ 27.9 % คือ ภาวะที่ 10 โดยใช้ BR 0.185 โมล คลอโรฟอร์ม 0.062 โมล ใช้ 0.003 โมล CTAB เป็นสารย่ำยัวภาค ทำการทดลองที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ภาวะการทดลองนี้ในการเตรียมยาง DCBR เพื่อศึกษาสมบัติของยางผสม NR/DCBR ต่อไป

### 4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางบิวทาไดอีนตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน

#### 4.3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางบิวทาไดอีนตัดแปรโดยใช้เทคนิค ATR-FTIR

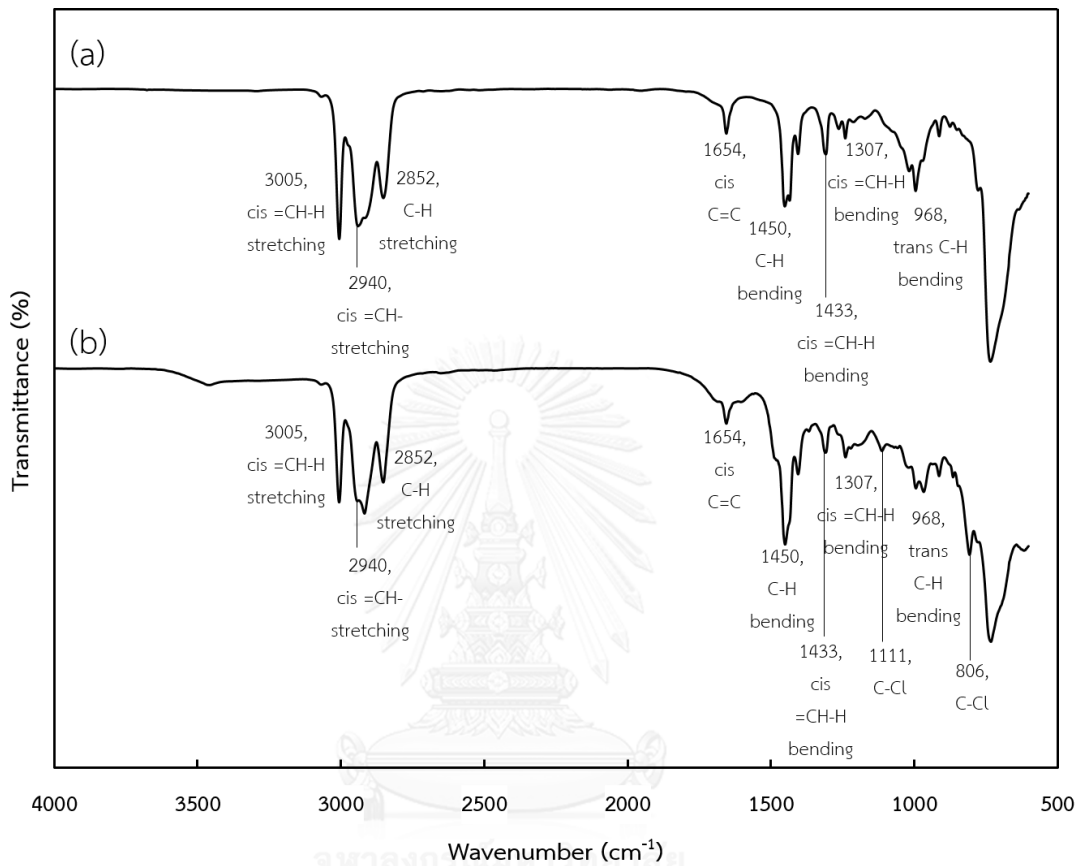
อินฟราเรดสเปกตรัม (IR spectrum) ของ BR และ DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%) แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าสเปกตรัมของ BR มีการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่ง  $1654\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงพันธะคู่ ( $\text{-CH=}$ ) ในโครงสร้างแบบซิสของ BR [Ramesan M.T. et al., 1998] โดยงานวิจัยนี้ใช้ BR ที่มีปริมาณโครงสร้างแบบซิส 98% จึงพบการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่ง  $3005\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของพันธะ  $\text{=CH-H}$  ของโครงสร้างแบบซิสและตำแหน่ง  $1433\text{ cm}^{-1}$  และ  $1307\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบงอที่อยู่ในระนาบเดียวกัน (in-plane bending vibration) ของพันธะ  $\text{=CH-H}$  ในโครงสร้างแบบซิสเช่นกัน และที่  $968\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบงอที่ไม่อยู่ในระนาบเดียวกัน (out-of-plane bending vibration) ของพันธะ C-H ในโครงสร้างแบบทรานส์ นอกจากนี้พบสัญญาณที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $2940\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852\text{ cm}^{-1}$  และ  $1450\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นแบบยืดแบบอสมมาตร (Asymmetric stretching vibration) การสั่นแบบยืดแบบสมมาตร (Symmetric stretching vibration) และการสั่นแบบงอที่อยู่ในระนาบเดียวกันของพันธะ C-H ในหมู่เมทิลีน ( $\text{CH}_2$  group) ตามลำดับ [Orlov A.S. et al., 2013] และเมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ DCBR พบการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1111\text{ cm}^{-1}$  และ  $806\text{ cm}^{-1}$  ในสเปกตรัมของ DCBR แสดงถึงพันธะระหว่างคาร์บอนและคลอรีน (C-Cl) ของหมู่ไดคลอโรคาร์บอน บริเวณวงไซโคลโพรพิลที่ถูกตัดแปรบนโครงสร้างของ BR [Ramesan M.T. et al., 1998] นอกจากนี้ยังพบการดูดกลืนคลื่นแบบเดียวกันในสเปกตรัมของยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 20% และ 30%

#### 4.3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางบิวทาไดอีนดัดแปรโดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$

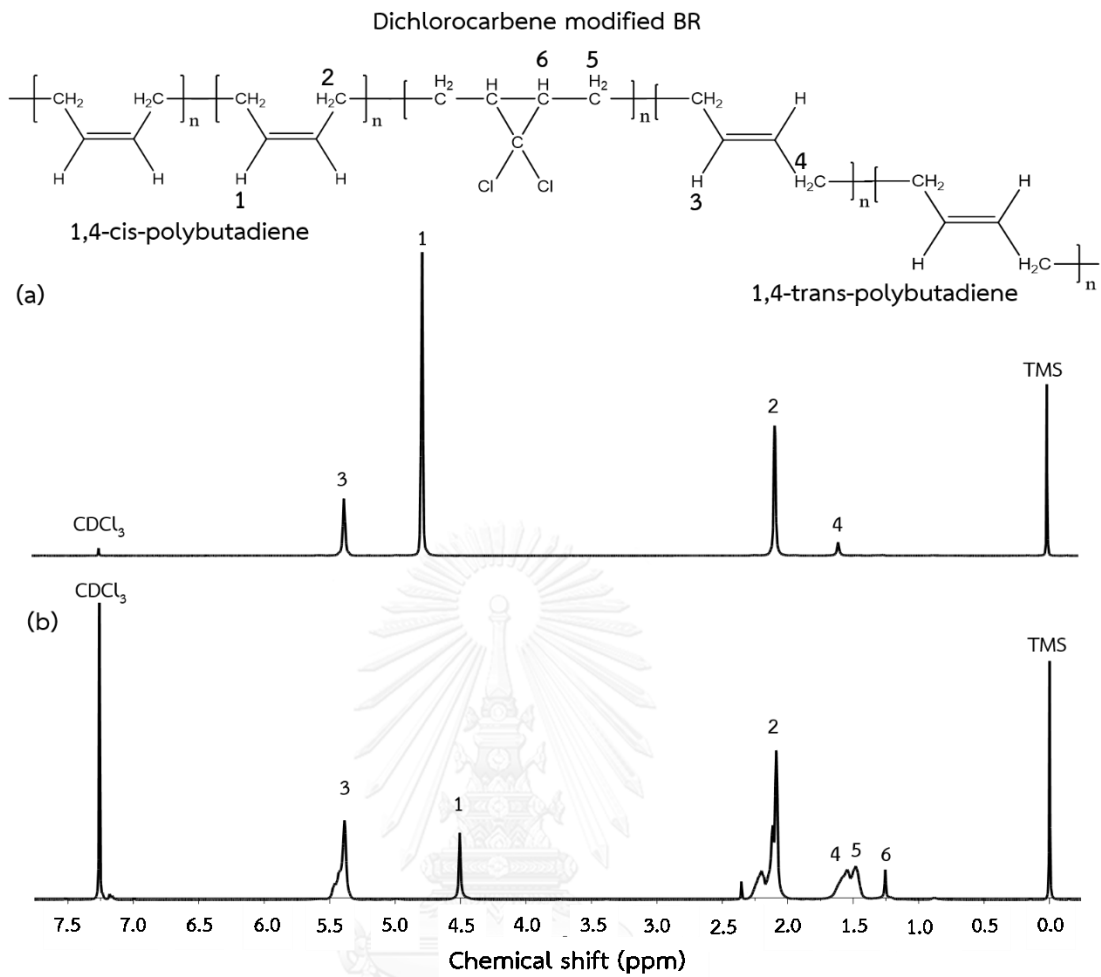
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$  ของ BR และ DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%) แสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 จากการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าสเปกตรัมของ BR แสดงสัญญาณแบบ singlet ที่ตำแหน่ง 4.8 ppm (หมายเลข 1) และ 2.1 ppm (หมายเลข 2) ที่แสดงถึงไวนิลิก โปรตอน (Vinyllic proton:  $\text{C}=\text{C-H}$ ) และเมธิลีน โปรตอน (Methylene proton:  $-\text{CH}_2$ ) ในโครงสร้างแบบซิสของ BR นอกจากนี้พบสัญญาณแบบ singlet ของไวนิลิก โปรตอน และ เมธิลีน โปรตอน ในโครงสร้างแบบทรานส์ของ BR ที่ตำแหน่ง 5.4 ppm (หมายเลข 3) และ 1.6 ppm (หมายเลข 4) หลังการดัดแปร พบสัญญาณใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 1.5 ppm (หมายเลข 5) ที่แสดงถึงเมธิลีน โปรตอนข้างวงไซโคลโพรพิลในสเปกตรัมของ DCBR และที่ตำแหน่ง 1.3 ppm (หมายเลข 6) แสดงถึงเมไธน โปรตอน (Methine proton:  $=\text{CH}-$ ) ในวงไซโคลโพรพิลของ หมูไคคลอโรคาร์บีน [Siddiqui S. et al., 1986] นอกจากนี้พบว่า สัญญาณที่ตำแหน่ง 4.5 ppm (ไวนิลิก โปรตอน ของโครงสร้างแบบซิส) มีความเข้มของสัญญาณลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หมูไคคลอโรคาร์บีนเข้าทำปฏิกิริยาที่บริเวณพันธะคู่ของโครงสร้างแบบซิสได้ดีกว่าโครงสร้างแบบทรานส์ โดยพบว่าตำแหน่งของสัญญาณและรูปแบบของสัญญาณที่เกิดขึ้นในสเปกตรัมของ DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 20% และ 30% เหมือนกับในสเปกตรัมของยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 10%

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ BR และ DCBR ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  พบสัญญาณแบบ singlet ที่ตำแหน่ง 130 ppm (หมายเลข 1) และ 27 ppm (หมายเลข 2) แสดงถึงคาร์บอนของพันธะคู่ หรือ โอเลฟินิกคาร์บอน (Olefinic carbon:  $\text{C}=\text{C}$ ) และเมธิลีนคาร์บอน (Methylene carbon:  $-\text{CH}_2$ ) ตามลำดับ หลังผ่านการดัดแปรพบสัญญาณใหม่ปรากฏที่ตำแหน่ง 65 ppm (หมายเลข 3) แสดงถึงคาร์บอนของหมูไคคลอโรคาร์บีน ( $:\text{CCl}$ ) และที่ตำแหน่ง 32.5 ppm (หมายเลข 4) แสดงถึงคาร์บอนในวงไซโคลโพรพิล นอกจากนี้พบว่า สัญญาณที่ตำแหน่ง 130 ppm (โอเลฟินิกคาร์บอน) มีค่าลดลงเช่นเดียวกันกับการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย  $^1\text{H-NMR}$  และในสเปกตรัมของ DCBR เกิดการแยกของสัญญาณ (split) ขึ้นที่ตำแหน่ง 130 ppm และ 27 ppm โดยที่ตำแหน่ง 130 ppm เกิดการแยกของสัญญาณในช่วง 128.5 ppm – 130.5 ppm และที่ตำแหน่ง 27 ppm เกิดการแยกของสัญญาณในช่วง 24 ppm – 28 ppm ซึ่งการแยกของสัญญาณดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากการเข้าแทนที่ของหมูไคคลอโรคาร์บีนบริเวณพันธะคู่ของ BR มีหลายรูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 [Siddiqui S. et al., 1986] โดยพบว่าตำแหน่งของสัญญาณรวมไปถึงรูปแบบของสัญญาณที่

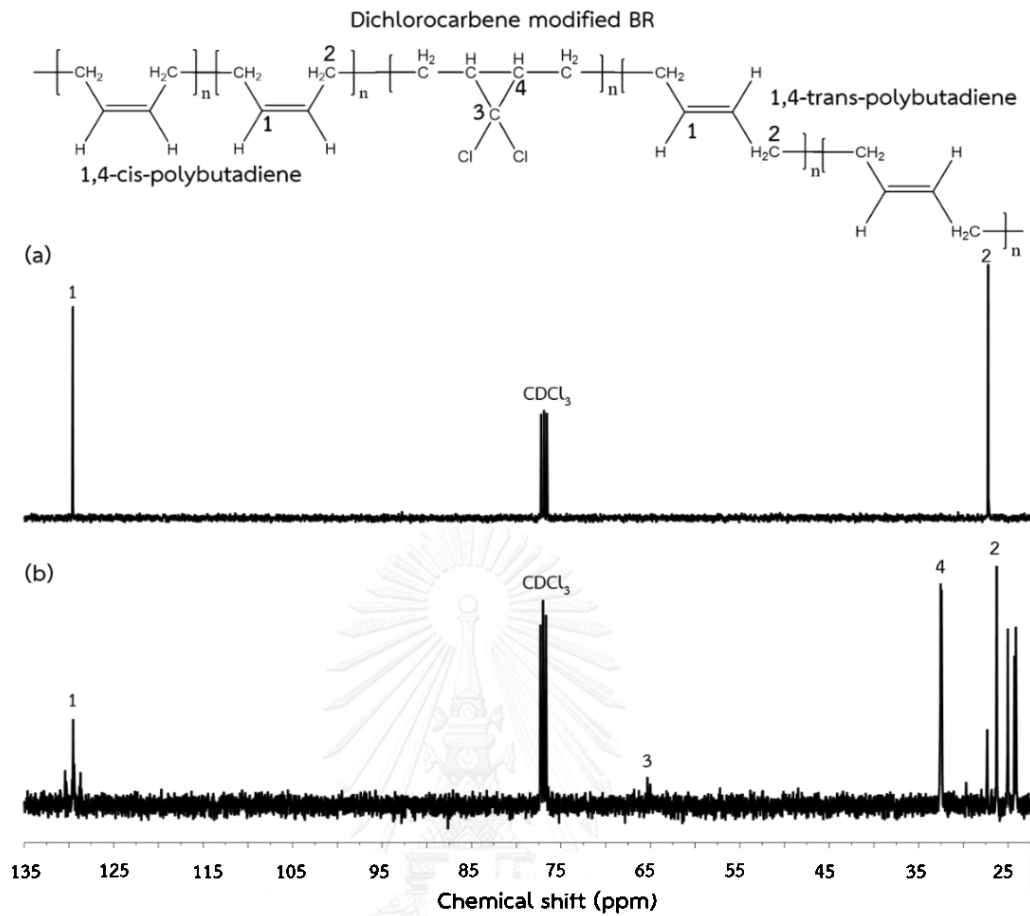
เกิดขึ้นในสเปกตรัมของ DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 20% และ 30% เหมือนกับในสเปกตรัมของยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 10%



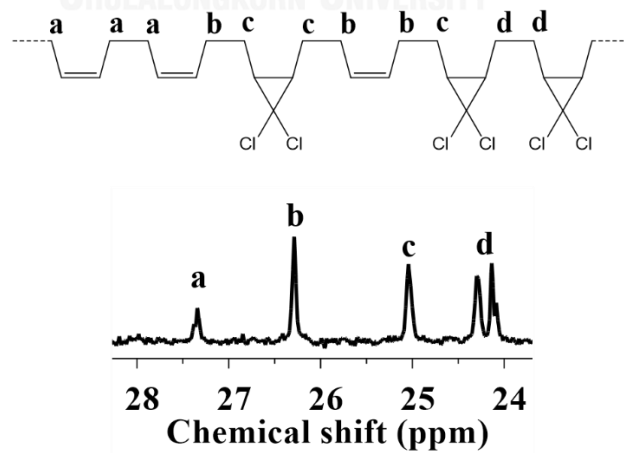
รูปที่ 4.5 ATR-FTIR spectrum ของ (a) BR และ (b) DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%)



รูปที่ 4.6 <sup>1</sup>H-NMR spectrum ของ (a) BR และ (b) DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%)



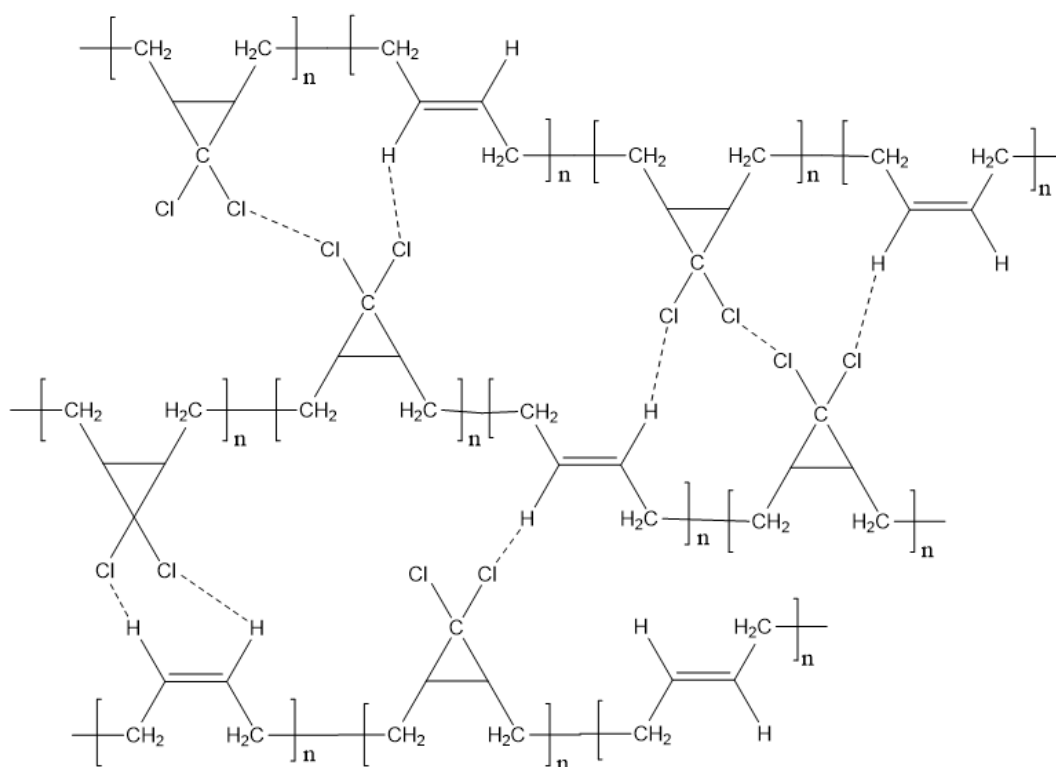
รูปที่ 4.7  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum ของ (a) BR และ (b) DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%)



รูปที่ 4.8 ลักษณะการแยกของสัญญาณของ  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum ในช่วง 24 – 28 ppm

#### 4.3.3 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางบิวทาไดอินและยางบิวทาไดอินดัดแปร โดยเทคนิค GPC และปริมาณเจล (gel content) ที่เกิดขึ้น

การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight:  $M_n$ ) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight average molecular weight:  $M_w$ ) และดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index: PDI) ของ BR และ DCBR โดยใช้เทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) ใช้เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) เป็นตัวทำละลาย แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า  $M_n$  และ  $M_w$  ของยาง DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%, 20% และ 30%) เทียบกับก่อนการดัดแปร มีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากหลังผ่านการดัดแปร DCBR มีส่วนที่เป็นเจล (Gel part) เพิ่มขึ้น เนื่องจากในขณะที่ทำการดัดแปร สายโซ่ของโมเลกุลยาง DCBR มีการสร้างพันธะระหว่างสายโซ่ (intermolecular bond) ขึ้น ซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นอาจเป็นแรงดึงดูดระหว่างขั้ว พันธะไฮโดรเจน รวมไปถึงพันธะโควาเลนต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ซึ่งพันธะดังกล่าวทำให้เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายขึ้นในเนื้อยางหรือมีเจลเกิดขึ้นในยางดัดแปรเมื่อใช้เวลาในการดัดแปรมากขึ้น ซึ่งส่วนที่เป็นเจลนี้จะละลายได้ยากในตัวทำละลาย THF ส่งผลให้มีส่วนที่สามารถละลายในตัวทำละลาย หรือโซล (Sol part) น้อยลง เมื่อนำไปหาค่าน้ำหนักโมเลกุล ( $M_n$  และ  $M_w$ ) จึงได้ค่าต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการหาปริมาณเจลใน DCBR แสดงในตารางที่ 4.2 เมื่อใช้เวลาในการดัดแปรเพิ่มขึ้น ปริมาณเจลใน DCBR มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลมาจากการเข้าแทนที่ของหมู่ไคคลอโรคาร์บิน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณคลอรีนใน DCBR เพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากรูปแบบการเข้าแทนที่ของหมู่ไคคลอโรคาร์บินมีหลายรูปแบบ หรือมีลักษณะเป็นแบบสุ่ม (random) ซึ่งสอดคล้องกับผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ DCBR ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C-NMR}$  จากหัวข้อ 4.3.2



รูปที่ 4.9 การเกิดโครงร่างตาข่ายจากการสร้างพันธะระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ DCBR

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในยางบิวทาไดอีนตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บิน

Sample code	Chlorine content (%)	$M_n^a \times 10^5$ (g/mol)	$M_w^a \times 10^5$ (g/mol)	PDI <sup>a</sup> ( $M_w/M_n$ )	Gel content (%)	$T_g^b$ (°C)
BR	-	1.13	2.22	1.97	0.00	-102.8
DCBR-10	10	0.94	2.27	1.99	4.45	-33.0
DCBR-20	20	0.74	1.47	2.50	11.04	-16.4
DCBR-30	30	0.23	0.69	3.00	21.43	-1.3

<sup>a</sup>  $M_n$ : Number average molecular weight คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน,  $M_w$ : Weight average molecular weight คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก, PDI: Polydispersity คือ ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนัก จากผลการทดสอบด้วยเครื่อง GPC

<sup>b</sup> อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว จากผลการทดสอบด้วยเครื่อง DSC

#### 4.4 สมบัติเชิงความร้อนของยาง DCBR

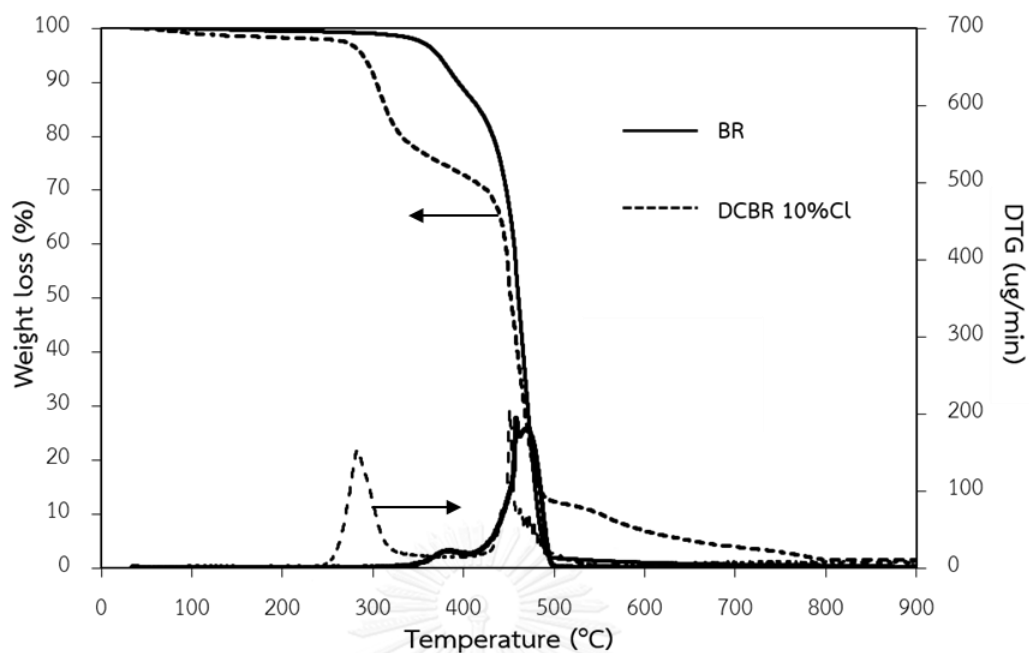
##### 4.4.1 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วโดยเทคนิค DSC

ผลการศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ : Glass transition temperature) โดยใช้เทคนิค DSC พบว่า BR มีค่า  $T_g$  -102.8 องศาเซลเซียส ในขณะที่หลังจากการตัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บีน ยาง DCBR มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงขึ้น และมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณคลอรีนในยาง DCBR เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.2 เนื่องจากการมีหมู่ไดคลอโรคาร์บีนในโครงสร้างของยาง DCBR ทำให้สายโซ่โมเลกุลมีความแข็งเกร็ง (Rigid) มากขึ้น นอกจากนี้คลอรีนยังเพิ่มสภาพขั้วให้แก่โมเลกุลของยางทำให้เกิดแรงกระทำระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้การหมุนของสายโซ่หลักของ BR ทำได้ยากขึ้น ส่งผลให้  $T_g$  มีค่าเพิ่มสูงขึ้น

##### 4.4.2 การสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

รูปที่ 4.10 แสดงการสลายตัวทางความร้อนของยาง BR และ DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%) ด้วยเทคนิค TGA ที่ช่วงอุณหภูมิ 40 – 900 องศาเซลเซียส พบว่าในยาง BR มีการสลายตัวทางความร้อน ที่ช่วงอุณหภูมิการสลายตัว 353 องศาเซลเซียส ถึง 490 องศาเซลเซียส [Mccreedy K. et al., 1978] ในกรณีของยาง DCBR พบการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวอยู่ที่ 278 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของคลอรีนในหมู่ไดคลอโรคาร์บีน หรือเกิดปฏิกิริยา dehydrochlorination [Kim S., 2001] จากนั้นเกิดการสลายตัวของ BR ที่อุณหภูมิ 447 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกราฟ DTG ของยาง BR และยาง DCBR พบว่ายาง DCBR มีการสลายตัวช้ากว่ายาง BR นอกจากนี้พบว่ายังมีปริมาณชาร์ (char) เหลืออยู่ประมาณ 2% และพบการสลายตัวแบบเดียวกันในยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 20% และ 30%





รูปที่ 4.10 การสลายตัวทางความร้อนของ BR และ DCBR (ปริมาณคลอรีน 10%)

#### 4.5 สมบัติเชิงความร้อนของยางผสมระหว่างยาง NR และยาง DCBR

##### 4.5.1 ความสามารถในการลุกติดไฟ (Flammability)

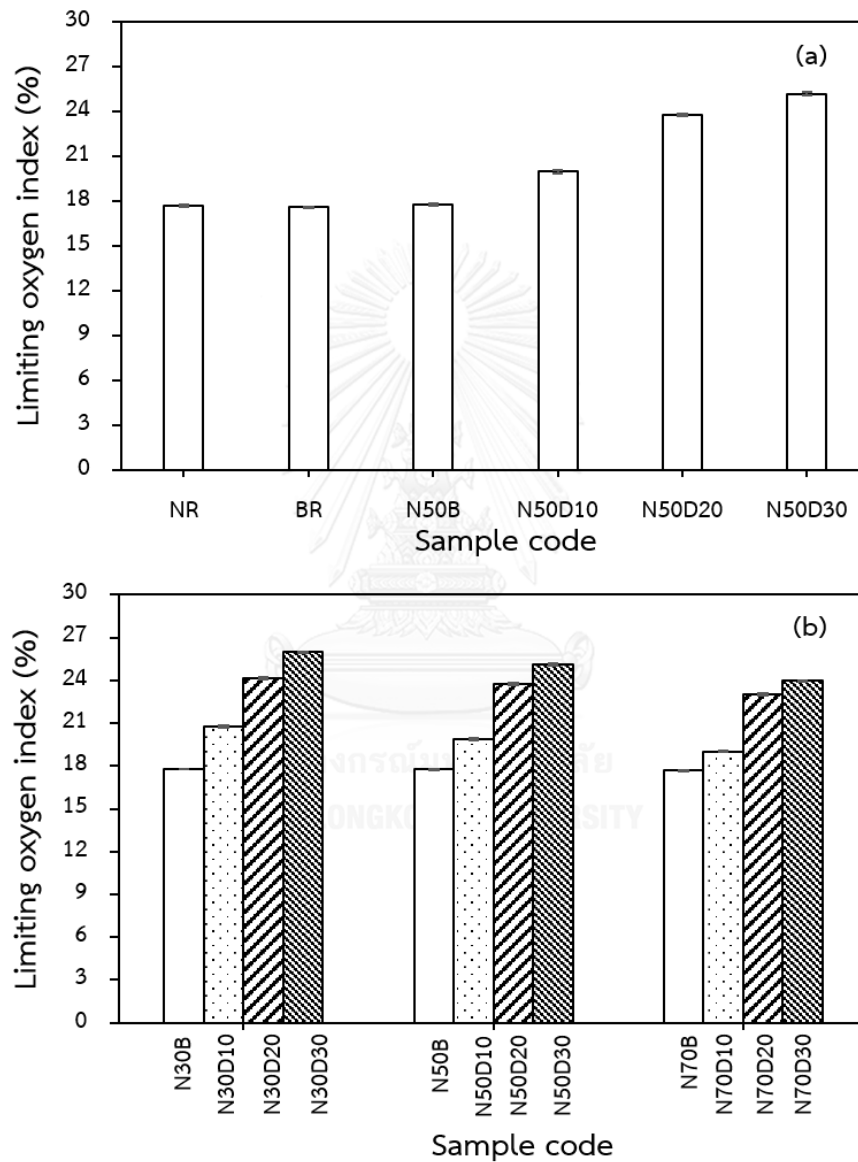
ความสามารถในการลุกติดไฟของยางผสมระหว่าง NR และ DCBR ถูกทดสอบด้วยเครื่อง Oxygen index tester โดยวัดค่าออกมาในรูปแบบของ LOI หรือ ปริมาณความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำสุดที่ทำให้วัสดุเกิดการเผาไหม้อย่างต่อเนื่องได้ภายใต้บรรยากาศที่มีการไหลของออกซิเจนและไนโตรเจนผสมกัน ซึ่งค่า LOI บอถึงความสามารถในการลุกติดไฟได้ ในกรณีที่ค่า LOI สูง ส่งผลให้วัสดุติดไฟได้ยาก จึงสามารถนำไปใช้ได้อย่างปลอดภัยมากกว่าวัสดุที่มี LOI ต่ำ [Ramesan M.T. et al., 1998, 2001; Sperling L.H., 2006] โดยค่า LOI ของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR ที่อัตราส่วนผสม 50:50) แสดงในรูปที่ 4.11(a) พบว่า ใน NR, BR และยางผสม NR/BR (N50B) มีค่า LOI ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง high flammability (LOI < 20%) เมื่อพิจารณาตามระดับของการเผาไหม้ในตารางที่ 2.1 นอกจากนี้พบว่า ค่า LOI ของยางผสม NR/DCBR (N50D10, N50D20 และ N50D30) มีค่ามากกว่า N50B โดย

ค่า LOI มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ที่ใช้ในยางผสมเพิ่มขึ้น โดยค่า LOI ของ N50D20 และ N50D30 อยู่ในช่วง slow burning (LOI > 21%) ส่งผลให้วัสดุที่เตรียมได้มีความปลอดภัยต่อการนำไปใช้งานต่าง ๆ เช่น วัสดุก่อสร้าง ทนไฟ เครื่องตกแต่งภายในบ้าน รวมไปถึงการใช้งานด้านการขนส่งสินค้า

เมื่อพิจารณาค่า LOI ของยางผสม NR/BR และ NR/DCBR ที่อัตราส่วนผสมเดียวกัน ดังแสดงในรูป 4.11(b) พบว่า ยางผสม NR/DCBR มีค่า LOI มากกว่ายางผสม NR/BR ในทุกอัตราส่วนการผสม (NR/DCBR: 30/70, 50/50 และ 70/30) และมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม โดยเฉพาะการใช้ยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 20% และ 30% ผสมร่วมกับยาง NR พบว่าให้ค่า LOI อยู่ในช่วง slow burning ในทุกอัตราส่วนการผสม (N30D20, N30D30, N50D20, N50D30, N70D20 และ N70D30) ค่า LOI ที่เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่าการใช้ DCBR ในยางผสมส่งผลให้ยางผสมมีความสามารถในการหน่วงไฟมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณคลอรีนในยาง DCBR และอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม NR/DCBR พบว่า ปริมาณคลอรีนในยาง DCBR มีผลต่อความสามารถในการหน่วงไฟมากกว่าอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม

ความสามารถในการหน่วงไฟที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากกลไกการหน่วงไฟของยาง DCBR ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งคลอรีนในโครงสร้างของยาง DCBR ทำหน้าที่เป็นสารหน่วงการติดไฟ (Flame retardant) [Ramesan M.T. et al., 1998, 2001] โดยเป็นกลไกการหน่วงไฟแบบการเจือจางเชื้อเพลิงโดยการปลดปล่อยแก๊สที่ไม่ติดไฟ ซึ่งในที่นี้คือแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) โดยปกติเมื่อยาง BR ถูกเผาไหม้จะได้อนุมูลอิสระ (Free radical) ของออกซิเจน หมูไฮดรอกซิล และไฮโดรคาร์บอน ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นสารตัวกลางเพื่อให้เกิดการเผาไหม้อย่างต่อเนื่อง อย่างไรก็ตาม เมื่อให้ความร้อนกับยาง DCBR ซึ่งมีอะตอมของคลอรีนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้าง พันธะระหว่างคาร์บอนและคลอรีน (C-Cl bond) เป็นพันธะแรกที่ถูกทำลาย และให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของออกซิเจนและหมูไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น ได้เป็นอนุมูลอิสระของคลอรีนซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าอนุมูลอิสระตัวอื่น จึงไปขัดขวางกระบวนการเผาไหม้ [Morgan A.B. et al., 2007; Ramesan M.T. et al., 1998, 2001; Sperling L.H., 2006] ส่งผลให้การเผาไหม้เกิดขึ้นช้าลง และต้องใช้ออกซิเจนมากขึ้นเพื่อให้เกิดการเผาไหม้อย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้

โครงสร้างของยาง DCBR ที่มีพันธะคู่ลดลง และมีความเกาะกะเพิ่มมากขึ้นจากการเติมหมู่ไคโคลโรรคาร์บิน ทำให้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของยาง DCBR ได้ยาก



รูปที่ 4.11 ค่า LOI ของยางบริสุทธิ์และยางผสม เมื่อ (a) อัตราส่วนของ NR:BR และ NR:DCBR = 50:50 และใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนต่างกัน และ (b) อัตราส่วนของ NR:BR และ NR:DCBR เท่ากับ 70:30, 50:50 และ 30:70

$C_5H_6Cl_2$	+	$O_2$	$\longrightarrow$	$C_5H_6\cdot$	+	$2Cl\cdot$	+	$O_2$	Chlorine atom released
$C_5H_6\cdot$	+	$O_2$	$\longrightarrow$	$C_5H_5\cdot$	+	$H\cdot$	+	$O_2$	Normal combustion
$H\cdot$	+	$O_2$	$\longrightarrow$	$HO\cdot$	+	$O\cdot$			
$H\cdot$	+	$Cl\cdot$	$\longrightarrow$	$HCl$					Formed hydrogen chloride
$H\cdot$	+	$HCl$	$\longrightarrow$	$H_2$	+	$Cl\cdot$			Flame retardation
$OH\cdot$	+	$HCl$	$\longrightarrow$	$H_2O$	+	$Cl\cdot$			

รูปที่ 4.12 กลไกการหน่วงไฟในยาง DCBR

#### 4.6 สมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่าง NR และ DCBR

##### 4.6.1 ความต้านทานแรงดึง

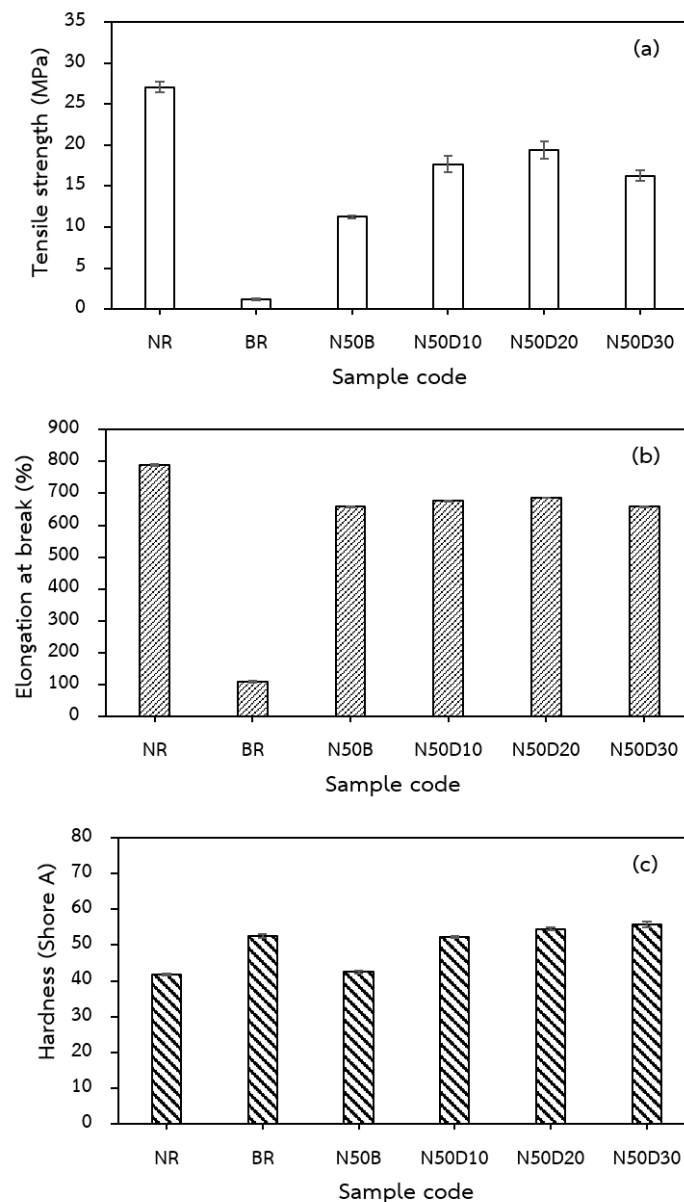
สมบัติเชิงกลของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ที่อัตราส่วนผสม 50:50 แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่า NR มีค่า  $T_B$  และ  $E_B$  สูงที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากสมบัติความยืดหยุ่น (elasticity) และสมบัติการเกิดผลึก เนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ของยาง NR ในขณะที่ ยาง BR ซึ่งเป็นยางที่ไม่เกิดผลึกเมื่อถูกดึงยืด ให้ค่า  $T_B$  และ  $E_B$  ต่ำที่สุด อย่างไรก็ตาม เมื่อนำยาง NR และ BR มาผสมกันที่อัตราส่วน 50:50 (N50B) พบว่ายางผสม N50B มีค่า  $T_B$  และ  $E_B$  เพิ่มขึ้น โดยเป็นผลมาจากการใช้ยาง NR ในยางผสมสามารถ ปรับปรุงค่า  $E_B$  ของยาง BR ได้ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า  $E_B$  ยังส่งผลให้ค่า  $T_B$  เพิ่มขึ้น ด้วย และเมื่อพิจารณาการผสมยาง DCBR ที่ปริมาณคลอรีนต่างกัน (10%, 20% และ 30%) ร่วมกับยาง NR (N50D10, N50D20 และ N50D30) พบว่าค่า  $T_B$  และ  $E_B$  ของยางผสม NR/DCBR มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ N50B นอกจากนี้ค่า  $T_B$  และ  $E_B$  ยังมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณคลอรีนในยาง DCBR สูงขึ้น เนื่องจากการตัดแปร ด้วยไดคลอโรคาร์บอนในยาง BR ทำให้โครงสร้างของยาง DCBR มีความแข็งเกร็ง (Rigid) มากขึ้น อย่างไรก็ตามในยางผสม NR/DCBR ที่ใช้ DCBR ปริมาณคลอรีน 30% (N50D30) มีค่า  $T_B$  และ  $E_B$  ลดลง เนื่องจากการมีปริมาณคลอรีนที่มากเกินไป โครงสร้างของ DCBR จึงมีความแข็งเกร็งมากจนส่งผลให้ยาง DCBR มีความเปราะ (brittle) และยางผสมที่ได้มีความยืดหยุ่นลดลง เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับค่า  $T_B$

และ  $E_B$  ของยางผสม NR/DCBR ที่มีอัตราส่วนผสมต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าค่า  $T_B$  และ  $E_B$  เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยาง NR ในยางผสม เนื่องจาก NR ทำหน้าที่เป็นส่วนที่อ่อน (soft segment) ในยางผสม ค่า  $E_B$  ที่ได้จึงมีค่าสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยาง NR ส่งผลให้ค่า  $T_B$  มีค่าสูงขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้เมื่อยางผสมมีอัตราส่วนของยาง NR มากกว่า ยางผสมที่ได้จึงแสดงสมบัติความยืดหยุ่น ค่า  $T_B$  และ  $E_B$  จึงสูง ในขณะที่เมื่อยางผสมมีอัตราส่วนของยาง DCBR มากกว่า ยางผสมที่ได้จะแสดงความเปราะซึ่งเป็นสมบัติของ DCBR มากกว่า ค่า  $T_B$  และ  $E_B$  จึงต่ำ นอกจากนี้ยังพบว่ายางผสมที่ใช้ DCBR ปริมาณคลอรีน 20% ให้ค่า  $T_B$  และ  $E_B$  สูงที่สุดในทุกอัตราส่วนผสม (N30D20, N50D20 และ N70D20) อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณคลอรีนในยาง DCBR และ อัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสมต่อความต้านทานแรงดึง พบว่าอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม มีผลต่อความต้านทานแรงดึงมากกว่าปริมาณคลอรีนในยาง DCBR

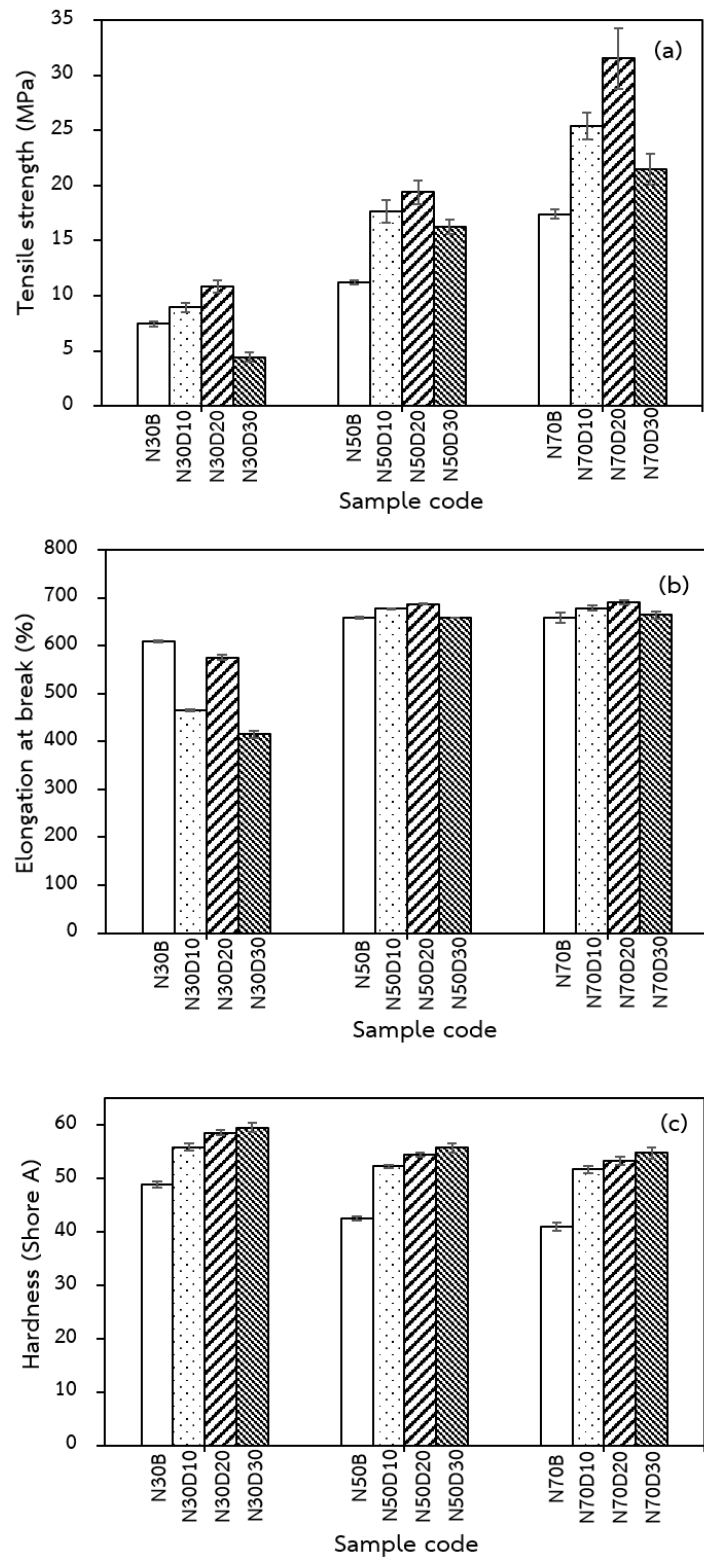
#### 4.6.2 ความแข็ง

สมบัติความแข็งของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) อัตราส่วนผสม 50:50 ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่า BR ให้ค่าความแข็งที่สูงที่สุดในขณะที่ NR มีค่าความแข็งที่ต่ำที่สุด เมื่อนำยาง NR และ BR มาผสมกัน (N50B) พบว่า N50B มีความแข็งสูงกว่า NR เพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณายางผสม NR/DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนต่างกัน (N50D10, N50D20 และ N50D30) พบว่าการใช้ DCBR ผสมร่วมกับ NR สามารถปรับปรุงสมบัติความแข็งได้ เมื่อเปรียบเทียบกับ N50B และความแข็งของยางผสม NR/DCBR มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีปริมาณคลอรีนใน DCBR เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความแข็งของยางผสม NR/DCBR ยังมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ DCBR ในยางผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณคลอรีนในยาง DCBR และผลของอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม NR/DCBR ต่อความแข็ง พบว่าอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม NR/DCBR มีผลต่อความแข็งมากกว่าปริมาณคลอรีนในยาง DCBR เช่นเดียวกับผลการศึกษาความต้านทานแรงดึงของยางผสม NR/DCBR ทั้งนี้ความแข็งของยางผสม NR/DCBR มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจาก DCBR มีโครงสร้างที่แข็งเกร็ง จึงทำหน้าที่เป็นส่วนที่แข็ง (hard segment) ในยางผสม โดยการเพิ่มปริมาณคลอรีนของยาง DCBR และการเพิ่มอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสมเป็นการเพิ่มส่วนที่

แข็งในยางผสม ส่งผลให้ยางผสมมีความแข็งแรงมากขึ้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากในยาง DCBR ยังคงมียาง BR ที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูปอยู่ ซึ่งยาง BR ทำหน้าที่เป็นส่วนที่อ่อน ส่งผลให้ในยางผสม NR/DCBR มีอิทธิพลของส่วนที่อ่อนมากกว่า ความแข็งที่ได้จึงมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเพิ่มปริมาณคลอรีนในยาง DCBR



รูปที่ 4.13 (a) ความต้านทานแรงดึง (b) ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และ (c) ความแข็ง ของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ที่อัตราส่วนผสม 50:50 โดยใช้ปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ต่างกัน



รูปที่ 4.14 (a) ความต้านทานแรงดึง (b) ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และ (c) ความแข็ง ของยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ที่อัตราส่วนผสมต่างกัน (30:70, 50:50 และ 70:30)

#### 4.7 ความทนทานต่อน้ำมันของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วย ไดคลอโรคาร์บิน

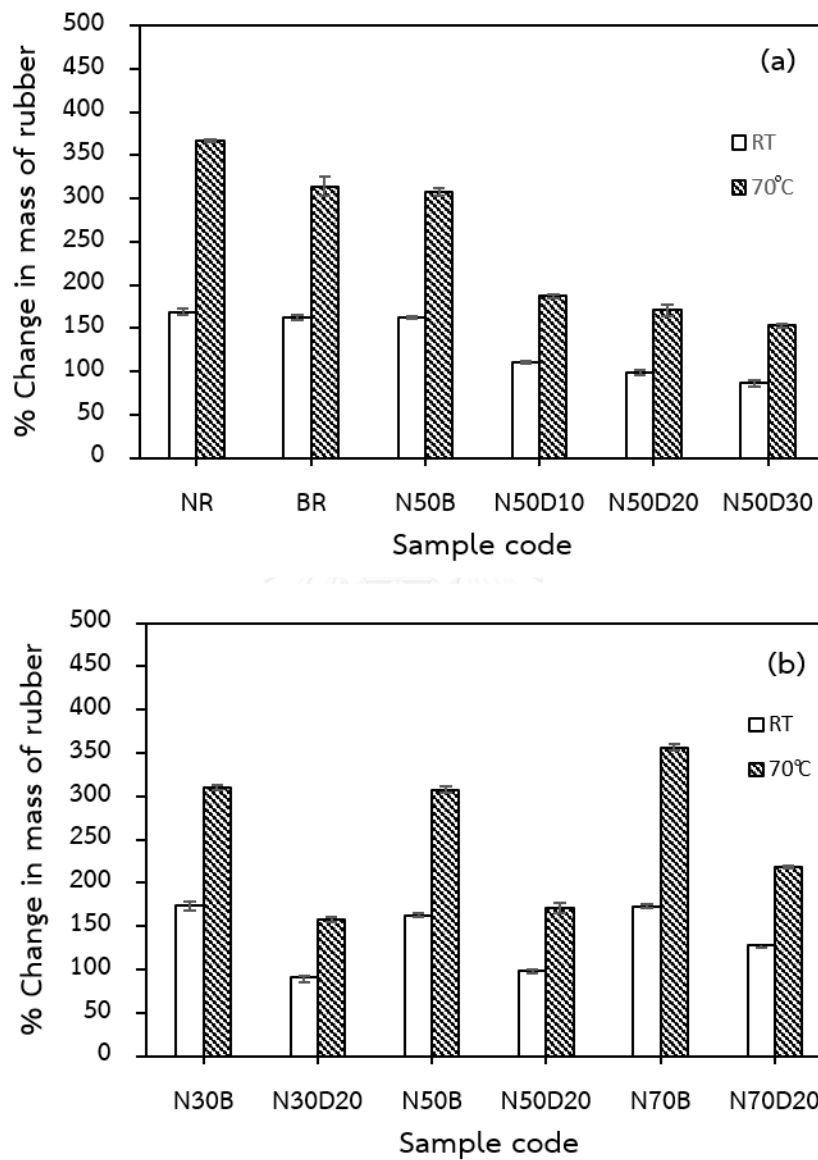
สมบัติความทนทานต่อน้ำมันของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ทำการทดลองที่อุณหภูมิต่างกัน คือ อุณหภูมิห้อง และ 70 องศาเซลเซียส ในน้ำมันมาตรฐาน IRM 903 โดยการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลของยางบริสุทธิ์และยางผสมที่อัตราส่วน 50:50 แสดงในรูปที่ 4.15(a) พบว่า ใน NR, BR และ N50B มีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวล (change in mass of rubber (%)) ใกล้เคียงกัน โดยมีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลมากกว่าในยางผสม NR/DCBR (N50D10, N50D20 และ N50D30) นอกจากนี้ ยางผสม NR/DCBR มีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ที่ใช้ โดยการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลของยางที่ลดลงแสดงถึงความทนทานต่อน้ำมันมากขึ้น โดยเป็นผลมาจากหมู่ไดคลอโรคาร์บินในยาง DCBR เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพขี้ ทำให้น้ำมัน IRM 903 ซึ่งมีสภาพขี้ต่ำแทรกเข้าไปในโครงสร้างของ DCBR ได้ยาก ในขณะที่ยาง NR และ BR ซึ่งเป็นยางที่ไม่มีสภาพขี้ น้ำมันจึงสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างได้ง่าย NR/DCBR จึงบวมตัวในน้ำมันน้อยกว่าในยางผสม NR/BR นอกจากนี้ยางผสม NR/DCBR ยังมีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลน้อยลงเมื่อมีปริมาณคลอรีนใน DCBR เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากยาง DCBR มีส่วนที่มีสภาพขี้เพิ่มมากขึ้น อีกทั้งยังมีผลของความเกาะเนื่องจากหมู่ไดคลอโรคาร์บินเพิ่มมากขึ้น น้ำมันจึงแทรกเข้าไปในโครงสร้างได้น้อยลง

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลของยางผสม NR/BR และ NR/DCBR ที่อัตราส่วนต่างกัน โดยใช้ยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 20% ดังแสดงในรูปที่ 4.15(b) พบว่าในยางผสม NR/BR ทุกอัตราส่วนผสม (N30B, N50B และ N70B) มีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลที่ใกล้เคียงกัน และมีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลมากกว่าในยางผสม NR/DCBR (N30D20, N50D20 และ N70D20) ที่อัตราส่วนผสมเดียวกัน และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม NR/DCBR ส่งผลให้ยางผสมมีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลน้อยลง เนื่องจากปริมาณ DCBR ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ยางผสมมีสภาพขี้เพิ่มขึ้น น้ำมันจึงสามารถแทรกตัวเข้าไปในยางผสมที่มีอัตราส่วนของ DCBR มากได้ยากกว่ายางผสมที่มีอัตราส่วนของ DCBR น้อย จึงส่งผลให้ยางผสมมีการบวมตัวน้อยลง

นอกจากนี้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองจากอุณหภูมิห้องเป็น 70 องศาเซลเซียส พบว่าผลการทดลองมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการทดลองที่อุณหภูมิห้อง แต่มีการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลเพิ่มขึ้นในทุกตัวอย่าง เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ยางสามารถบวมตัวได้มากขึ้น น้ำมันจึงสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของยางได้มากขึ้น อีกทั้งยัง



พบว่า ปริมาณคลอรีนในยาง DCBR มีผลต่อความทนทานต่อน้ำมันมากกว่าอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสม NR/DCBR



**รูปที่ 4.15** ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) โดย (a) ที่อัตราส่วนผสม 50:50 โดยใช้ปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ต่างกัน และ (b) ใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 20% ที่อัตราส่วนผสมต่างกัน ในการทดสอบความทนทานต่อน้ำมัน ที่อุณหภูมิห้อง และ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้น้ำมัน IRM 903

#### 4.8 ความทนทานต่อโอโซนของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอินดัดแปรด้วยไดคลอโรคาร์บอน

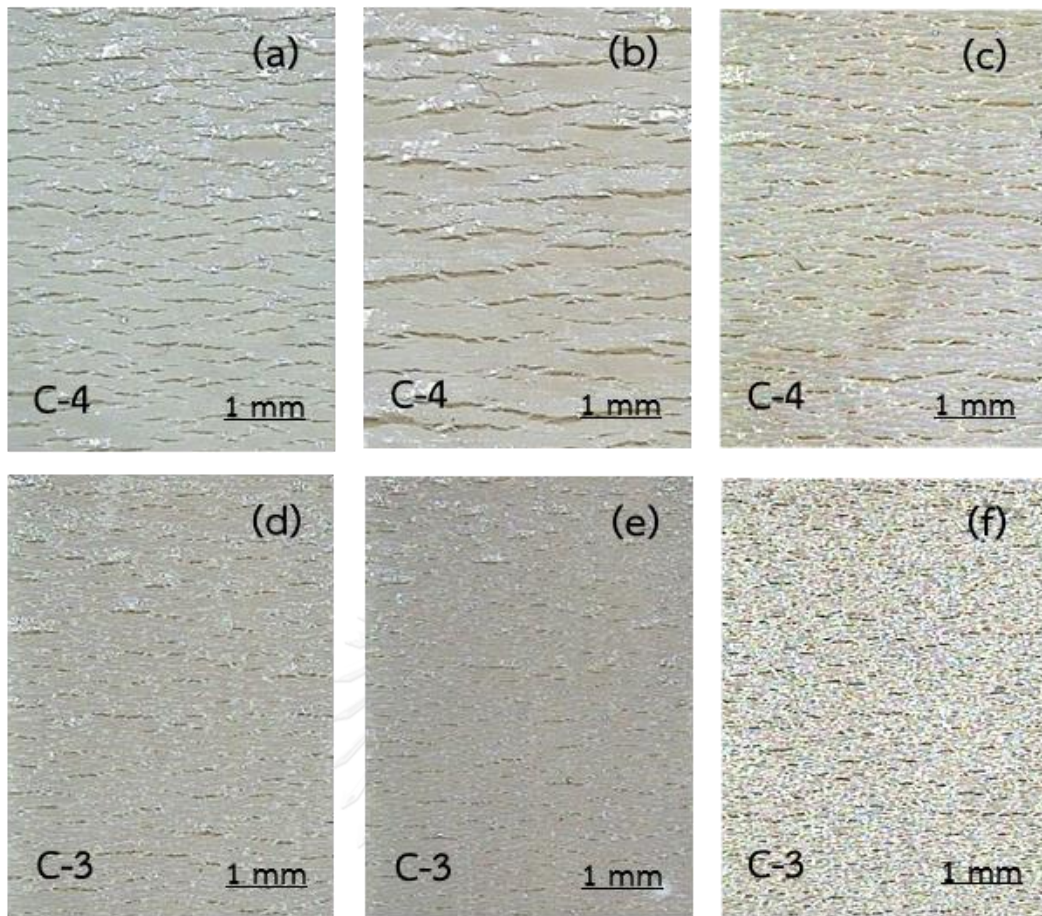
การศึกษาค้นคว้าความทนทานต่อโอโซนของยางบริสุทธิ์ (NR และ BR) และยางผสม (NR/BR และ NR/DCBR) ทำการศึกษาภายใต้ภาวะที่ชิ้นงานถูกดึงยืดออก 20% ของความยาวเดิม ความเข้มข้นของโอโซน 50 pphm ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยระดับรอยแตกของยางที่เกิดขึ้นเนื่องจากโอโซน (ozone cracking level) ตามมาตรฐาน JIS K 6259: 1993 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 จากผลการศึกษาค้นคว้าความทนทานต่อโอโซนของยางบริสุทธิ์และยางผสมที่อัตราส่วนผสม 50:50 แสดงในรูปที่ 4.16 พบว่า ใน NR, BR และ N50B พบระดับรอยแตกของโอโซนอยู่ในระดับ C-4 นอกจากนี้เมื่อใช้ยาง DCBR ผสมร่วมกับยาง NR พบว่า N50D10, N50D20 และ N50D30 มีระดับรอยแตกของโอโซนลดลงมาอยู่ในระดับ C-3 และมีปริมาณรอยแตกลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณคลอรีนใน DCBR ที่ใช้ในยางผสม เมื่อพิจารณาระดับรอยแตกที่เกิดขึ้นในยางผสม NR/DCBR ปริมาณคลอรีน 20% อัตราส่วนผสมต่าง ๆ เปรียบเทียบกับยางผสม NR/BR ที่อัตราส่วนผสมเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่า N30D20, N50D20 และ N70D20 มีรอยแตกอยู่ที่ระดับ C-3 ในขณะที่ N30B, N50B และ N70B มีรอยแตกอยู่ที่ระดับ C-4 นอกจากนี้ยังพบว่ารอยแตกที่เกิดขึ้นมีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ DCBR ในยางผสม

ตารางที่ 4.3 ระดับรอยแตกเนื่องจากโอโซนตามมาตรฐาน JIS K 6259: 1993

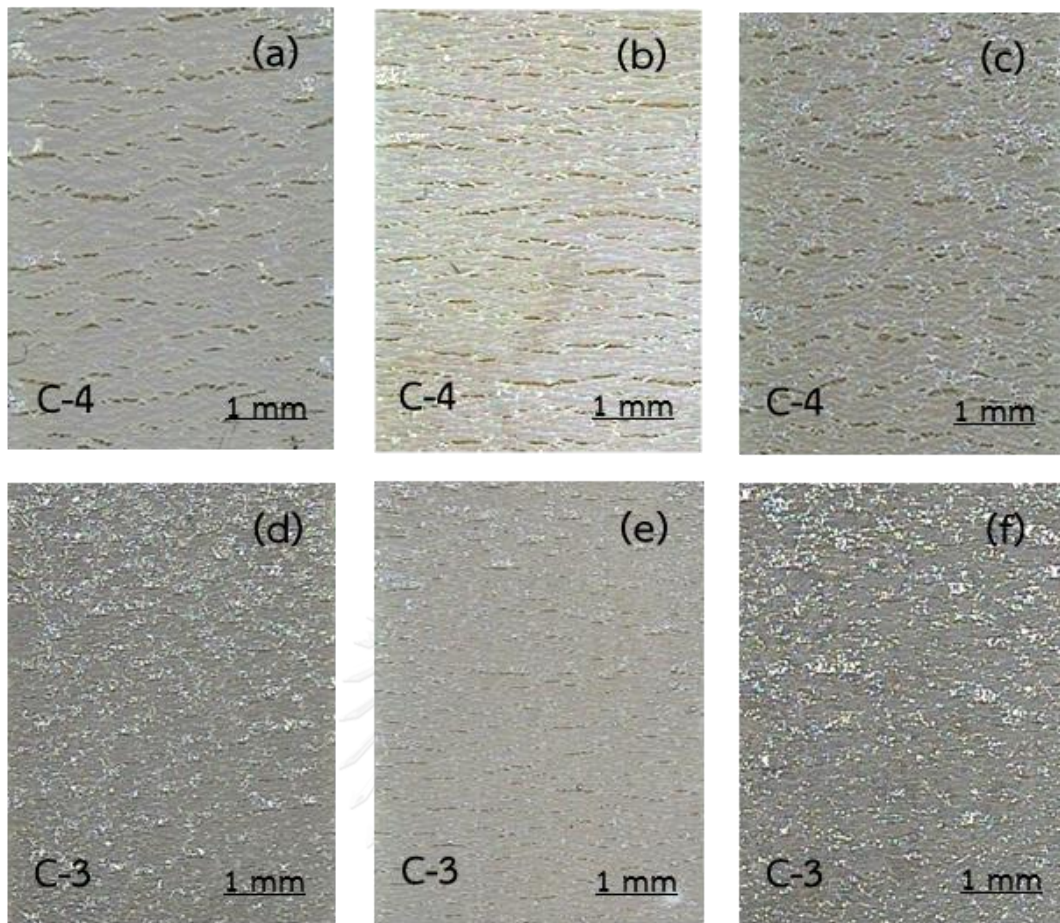
ปริมาณรอยแตก	ขนาดและความลึกของรอยแตก
A ปริมาณรอยแตกลittle	1 รอยแตกไม่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า แต่สามารถมองเห็นได้เมื่อใช้กำลังขยาย 10 เท่า
B ปริมาณรอยแตกมาก	2 รอยแตกสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า
C ปริมาณรอยแตกลittle	3 รอยแตกลึกและมีขนาดค่อนข้างใหญ่ (ขนาดเล็กกว่า 1 มม.)
	4 รอยแตกลึกและมีขนาดใหญ่ (ขนาด 1 – 3 มม.)
	5 รอยแตกมีขนาดใหญ่กว่า 3 มม.

การเติมหมู่ไดคลอโรคาร์บินลงในโครงสร้างของยางส่งผลให้มีปริมาณพันธะคู่ภายในโครงสร้างลดลง โอโซนจึงเข้าทำปฏิกิริยากับยางได้น้อยลง อีกทั้งความเกาะก่ที่เกิดขึ้นจากหมู่ไดคลอโรคาร์บิน โอโซนจึงเข้าทำปฏิกิริยากับ DCBR ได้ยากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ส่งผลให้ในยางผสม NR/DCBR มีความทนทานต่อโอโซนมากขึ้น ซึ่งการเข้าทำปฏิกิริยาของโอโซนบริเวณพันธะคู่ของยาง หรือการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิส (ozonolysis) ดังแสดงในรูปที่ 4.19 [Tyagi R., 2005] ส่งผลให้เกิดรอยแตกบนพื้นผิวของยาง (ozone cracking) หลังจากโอโซนเข้าทำปฏิกิริยากับยาง BR ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโอโซนไนด์อันดับหนึ่ง (primary ozonide) หรือโมโลโซนไนด์ (molozonide) ที่มีเสถียรภาพต่ำ จึงเกิดการแตกตัวออกเป็นคาร์บอนิล (carbonyl) และคาร์บอนิลออกไซด์ (carbonyl oxide) จากนั้นจึงจัดเรียงตัวใหม่เป็น โอโซนไนด์ (ozonide) หรือ ไตรออกโซเลน (trioxolane) ที่มีเสถียรภาพมากขึ้น อย่างไรก็ตามโอโซนไนด์ยังคงมีเสถียรภาพต่ำ สามารถเกิดการแตกตัวได้ง่าย จึงเป็นตัวแปรสำคัญที่ก่อให้เกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุลของยาง นอกจากนี้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรมากที่สุด โอโซนไนด์อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบออกซิเดทีฟ (oxidative workup) ที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นกรด หรือการเปลี่ยนแปลงแบบรีดักทีฟ (reductive workup) ซึ่งให้ผลิตภัณฑ์เป็นคีโตนและแอลดีไฮด์

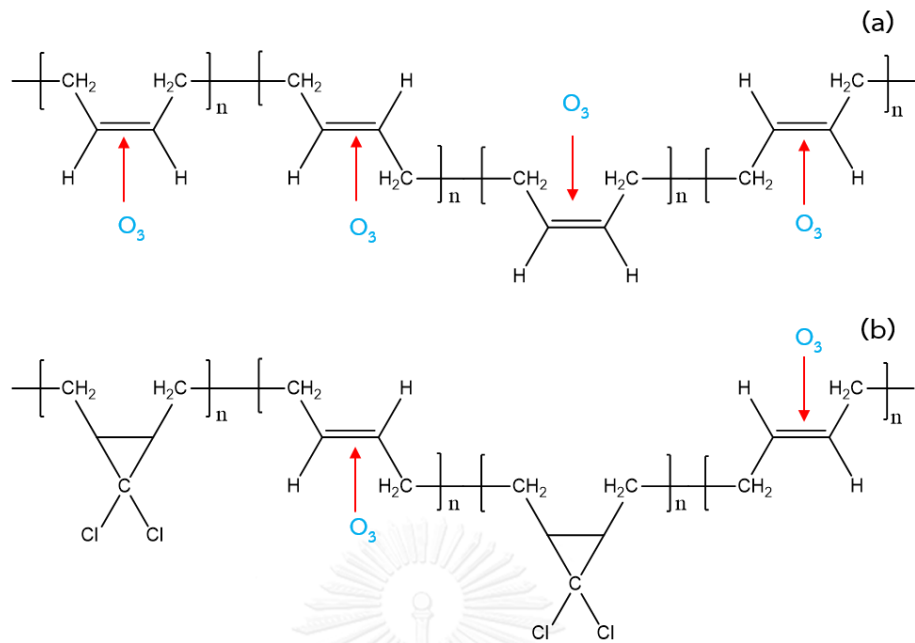
นอกจากหมู่ไดคลอโรคาร์บินจะลดพันธะคู่ในยาง DCBR แล้ว อะตอมคลอโรของหมู่ไดคลอโรคาร์บินยังช่วยเพิ่มความทนทานต่อโอโซนในยางผสม NR/DCBR เนื่องจากเมื่อพันธะคู่ถูกแทนที่ด้วยหมู่ไดคลอโรคาร์บินแล้ว ความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของพันธะคู่ดังกล่าวจะลดลง เพราะอะตอมคลอโรมีค่า อิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) สูง จึงมีความสามารถในการรับอิเล็กตรอนสูง โอโซนซึ่งเป็นหมู่รับอิเล็กตรอนจึงเข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสในยางผสม NR/DCBR ลดลงจากในยางผสม NR/BR



รูปที่ 4.16 สมบัติความทนทานต่อโอโซนที่เวลา 24 ชั่วโมง ของ (a) NR, (b) BR, (c) N50B, (d) N50D10, (e) N50D20 และ (f) N50D30 โดย C-3 และ C-4 คือระดับของรอยแตกเนื่องจากโอโซน ตามมาตรฐาน JIS K 6259 : 1993

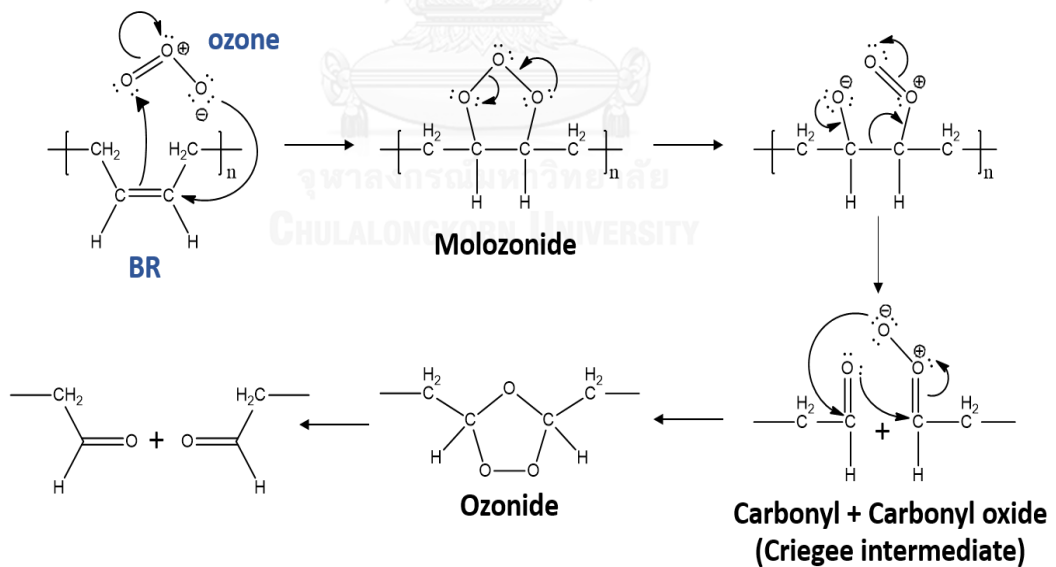


รูปที่ 4.17 สมบัติความทนทานต่อไอโซนที่เวลา 24 ชั่วโมง ของ (a) N30B, (b) N50B, (c) N70B, (d) N30D20, (e) N50D20 และ (f) N70D20 โดย C3 และ C4 คือระดับของรอยแตกเนื่องจากไอโซน ตามมาตรฐาน JIS K 6259 : 1993



รูปที่ 4.18 ตำแหน่งการเข้าทำปฏิกิริยาของโอโซนใน (a) ยาง BR และ (b) ยาง DCBR

### Ozonolysis mechanism



รูปที่ 4.19 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนไลซิสใน BR

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการดัดแปรยางบิวทาไดอินด้วยไดคลอโรคาร์บีน ได้ปริมาณคลอรีนสูงสุด 27.9% ภายใต้ภาวะการทดลองที่ใช้ปริมาณคลอโรฟอร์ม 0.062 โมล CTAB เป็นสารย่ำวฏภาค 0.003 โมล ทำปฏิกิริยากับยาง BR (10 g) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดย จากนั้นนำยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 10%, 20% และ 30% มาพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค ATR-FTIR,  $^1\text{H-NMR}$  และ  $^{13}\text{C-NMR}$  พบว่ามีการแทนที่ของหมู่ไดคลอโรคาร์บีนในยาง BR นอกจากนี้ยาง DCBR ที่เตรียมได้มี  $M_n$  และ  $M_w$  ลดลง แต่มีค่า PDI เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีการแทนที่ของหมู่ไดคลอโรคาร์บีนเป็นแบบสุ่ม เมื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของยาง DCBR พบว่า  $T_g$  มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการดัดแปร

จากการศึกษาการผสมยาง DCBR (10%, 20% และ 30%) ร่วมกับยาง NR ในอัตราส่วน 50:50 พบว่า ยางผสม NR/DCBR ให้ค่าความทนต่อแรงดึง ( $T_B$  และ  $E_B$ ) ความแข็งแรง ความหน่วงไฟในเทอมของ LOI สูงขึ้น รวมไปถึงความทนทานต่อโอโซนและน้ำมันที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางผสม NR/BR และสมบัติดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณคลอรีนในยาง DCBR เพิ่มขึ้น โดยยางผสม NR/DCBR ปริมาณคลอรีน 20% ให้สมบัติความต้านทานแรงดึงของยางผสมที่ดีที่สุด และความต้านทานแรงดึงมีค่าต่ำลงเมื่อใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 30% เนื่องจากความเปราะของยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนสูง อย่างไรก็ตาม ความแข็งแรง ความหน่วงไฟ ความทนทานต่อโอโซนและน้ำมันของยางผสม NR/DCBR มีค่าสูงที่สุดเมื่อใช้ยาง DCBR ปริมาณคลอรีน 30% เมื่อผสมยาง NR และ DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนเท่ากัน โดยมีอัตราส่วนของยาง DCBR ในยางผสมต่างกัน พบว่า ความต้านทานแรงดึงของยางผสมมีค่าลดลงเมื่อมีอัตราส่วนของยาง DCBR เพิ่มขึ้น ในขณะที่สมบัติอื่นของยางผสม NR/DCBR ได้แก่ ความแข็งแรง ความหน่วงไฟ ความทนทานต่อโอโซนและน้ำมัน มีค่าสูงขึ้น ซึ่งยาง DCBR ที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความหน่วงไฟ ความทนทานต่อโอโซนและน้ำมันที่ดี เช่น อุปกรณ์ก่อสร้างหน่วงไฟ ท่ออย่างส่งน้ำมัน ยางแผ่นอุตสาหกรรม เครื่องเรือนภายในบ้าน ยางซีล ปะเก็น เป็นต้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 เนื่องจากปริมาณคลอรีนในยาง DCBR ที่เตรียมได้ค่อนข้างน้อย (ประมาณ 30%) ดังนั้นถ้าต้องการยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนสูงในการใช้งาน ควรมีการศึกษาการตัดแปรด้วยไตรโคลโรคาร์บินโดยใช้วิธีอื่น เช่น การสร้างหมู่ไตรโคลโรคาร์บินจากการสลายตัวทางความร้อนของ Phenyl(trichloromethyl)mercury ซึ่งสามารถให้หมู่ไตรโคลโรคาร์บินที่มีปริมาณมากและมีความบริสุทธิ์สูง หรือปฏิกิริยาโฟโตไลซิสของ dichlorodiazirine ซึ่งให้ปริมาณของหมู่ไตรโคลโรคาร์บินสูง แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณคลอรีนที่นำมาใช้งานต้องพิจารณาถึงสมบัติที่ต้องการด้วย เช่น ถ้าต้องการใช้งานที่ต้องการความสามารถในการหน่วงไฟสามารถใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนสูงได้ ในขณะที่ถ้าต้องการสมบัติเชิงกลที่ดีก็ไม่ควรใช้ยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีนสูงกว่า 20%
- 5.2.2 จากผลงานวิจัยคาดว่าจะนำยาง DCBR ที่เตรียมได้ไปใช้ในผลิตภัณฑ์จำพวกยางที่ต้องการความทนไฟและความทนทานต่อน้ำมันได้ รวมไปถึงสามารถนำไปใช้ทดแทนยางคลอโรพรีน เช่น ยางแผ่นอุตสาหกรรม ท่อยางส่งน้ำมัน อุปกรณ์ก่อสร้างหน่วงไฟ ดังนั้นควรศึกษาสมบัติอื่น ๆ ที่จำเป็นต่อการใช้งานเฉพาะทางดังกล่าว เช่น ศึกษาความต้านทานต่อการขีดถู ซึ่งเป็นสมบัติที่จำเป็นต่อการใช้งานด้านอุปกรณ์ก่อสร้างและสายพานลำเลียงสินค้า ศึกษาความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด ในกรณีที่ต้องการนำยาง DCBR ไปใช้ในภาวะที่มีอุณหภูมิสูงหรือบริเวณกลางแจ้ง เป็นต้น



## รายการอ้างอิง

- Andrushko, V., & Andrushko, N. (2013). *Stereoselective Synthesis of Drugs and Natural Products*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Cassano, G.A., Valles, E.M., & Quinzani, L.M. (1998). Structure of partially hydrogenated polybutadienes. *Polymer*, 39, 5573-5577.
- Ebewele, R.O. (2000). *Polymer Science and Technology*. New York: CRC Press.
- Elizabeth, K.I., Alex, R., Kuriakose, B., Varghese, S., & Peethambaran, N.R. (2006). Dichlorocarbene modification of natural rubber and its role as a modifier in blends of natural rubber and hydrogenated nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 4401-4409.
- Freeman, I.P. (2000). Margarines and Shortenings *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Guo, R. (2009). *Improved Properties of Dissimilar Rubber-Rubber Blends using Plasma Polymer Encapsulated Curatives*. (Degree of doctor), University of Twente, Enschede.
- Hamzah, R., Bakar, M.A., Khairuddean, M., Mohammed, I.A., & Adnan, R. (2012). A Structural Study of Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) and Its Cyclic Dithiocarbonate Derivative Using NMR Spectroscopy Techniques. *Molecules*, 17, 10974-10993.
- Herrera-Rodriguez, L.N., Meyer, H., Robins, K.T., & Khan, F. (2011). Perspectives on biotechnological halogenation Part II: Prospecting for future biohalogenases. *Chemistry Today*, 29, 47-49.
- Horrocks, A.R., & Price, D. (2004). *Fire Retardant Materials*. England: Woodhead Publishing Ltd.
- Hudlicky, M. (1984). *Reductions in Organic Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood Ltd.
- Jacobsen, E.N., Zhang, W., Muci, A.R., Ecker, J.R., & Deng, L. (1991). Highly Enantioselective Epoxidation Catalysts Derived from 1,2-Diaminocyclohexan. *Journal of the American Chemical Society*, 113, 7064-7066.
- Kim, S. (2001). Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe. *Waste Management*, 21, 609-616.

- Kobe, J.M., Evans, W.E., June, R.L., & Lemanski, M.F. (2002). Epoxidation - Industrial *Encyclopedia of Catalysis* John Wiley and Sons, Inc.
- Mark, J.E., & Erman, B. (2005). *Science and Technology of Rubber*. USA: Elsevier Academic Press.
- Mccreedy, K., & Keskula, H. (1978). Application of Thermogravimetric Analysis to the Thermal Decomposition of Polybutadiene. *Journal of Applied Polymer Science*, 22, 999-1005.
- Morgan, A.B., & Wilkie, C.A. (2007). *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. USA: John Wiley & Sons Inc.
- Orlov, A.S., Kiselev, S.A., Kiseleva, E.A., Budeeva, A.V., & Mashukov, V.I. (2013). Determination of Styrene-Butadiene Rubber Composition by Attenuated Total Internal Reflection Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, 80, 47-53.
- Panyad, B. (2011). *Modification of Mechanical Properties and Flame Retardancy of Polybutylene Succinate for Using in Electrical Housing*. (Master of Engineering), Silpakorn University.
- Rajendran, V., & Wang, M. (2008). Dichlorocarbene addition to allyl phenyl ether under phase-transfer catalysis conditions—A kinetic study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 288, 23-27.
- Rajković, M.B., Sredović, I.D., & Miloradović, Z.N. (2010). Comparison of Different Methods for Determination of Sodium Chloride in Cheese *Journal of Agricultural Sciences*, 55, 65-77.
- Ramesan, M.T. (2001). *Dichlorocarbene Modified Styrene Butadiene Rubber and Its Application in Rubber-Rubber Blends*. (Doctor of Philosophy in Polymer Chemistry), The Rubber Research Institute of India, India.
- Ramesan, M.T. (2004). Thermogravimetric analysis, flammability and oil resistance properties in natural rubber and dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber blends. *Reactive & Functional Polymers*, 59, 267-274.
- Ramesan, M.T., & Alex, R. (1998). Dichlorocarbene Modification of Styrene-Butadiene Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 153-160.

- Ramesan, M.T., & Alex, R. (2001). Compatibilization of SBR/NBR blends using chemically modified styrene-butadiene rubber Part 2. Effect of compatibilizer loading. *Polymer International*, 50, 1298-1308.
- Ramesan, M.T., Alex, R., & Khanh, N.V. (2005). Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural rubber with dichlorocarbene modified styrene-butadiene rubber and chloroprene rubber. *Reactive & Functional Polymers*, 62, 41-50.
- Rosberg, M., Lendle, W., Pfeleiderer, G., Tögel, A., Dreher, E., Langer, E., . . . Mann, T. (2006). Chlorinated Hydrocarbons *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Rylander, P.N. (2000). Hydrogenation and Dehydrogenation *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Salzano, E., Agreda, A.G., V.Russo, Serio, M., & Santacesaria, E. (2012). Safety Criteria for the Epoxidation of Soybean Oil in Fed-Batch Reactor. *Chemical Engineering Transaction*, 26, 39-44.
- Sang, S.T.M. (1978). Dichlorocarbene Modification of Natural Rubber. *Journal of the Rubber Research Institute of Malaysia*, 26, 48-58.
- Shanmugan, K., & Kannadasan, E. (2014). The Kinetics and Mechanism of the 'Multi-site' Phase Transfer Catalyzed Dichlorocarbene Addition to Norbornylene and 2, 5-Norbornadiene. *Journal of Chemistry and Chemical Sciences*, 4, 176-191.
- Siddiqui, S., & Cais, R.E. (1986). Addition of Difluorocarbene to 1,4-Polybutadienes. Synthesis and Characterization of Novel Copolymers. *Macromolecules*, 19, 595-603.
- Sperling, L.H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science* (4th ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Tebandeke, E., Ssekaalo, H., & Wendt, O.F. (2013). Highly efficient epoxidation of olefins with hydrogen peroxide oxidant using modified silver polyoxometalate catalysts. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 7, 50-55.
- Tyagi, R. (2005). *Organic Reaction: Mechanism with Problems* New Delhi: Discovery Publishing House.

- Wang, M., Hsieh, Y., & Chang, R. (2003). Kinetic study of dichlorocyclopropanation of 1,7-octadiene under two-phase phase-transfer catalysis at low alkaline concentration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 198, 111-124.
- Zhang, H. (2009). *EPDM-Rubber in Blends with NR/BR-Elastomers for Ozone-Resistant Tyre Sidewall Applications: New Approaches for Improved Mechanical Properties*. (Degree of doctor), University of Twente, Enschede.
- ชญานา นิมสุวรรณ. (2011). เทคโนโลยียางผสม: เทคนิค ปัญหา และวิธีการแก้ไข. *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง*, 3, 3.
- พงษ์ธร แซ่ฮุย. (2004). ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)
- สุวดี ก้องพารากุล. (2013). เทคโนโลยีการดัดแปรยางธรรมชาติและการประยุกต์ใช้. *วารสารวิทยาศาสตร์ มข.*, 41, 567-581.



ภาคผนวก



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณ

## 1. การคำนวณหาปริมาณคลอรีนที่วัดได้ในยาง DCBR

$$\text{ปริมาณคลอรีน (\%)} = \frac{(B-V) \times N \times 35.5}{w \times 1000} \times 100$$

โดย	$B$	คือ	ปริมาตรของ $\text{NH}_4\text{CNS}$ ที่ใช้ในการไทเทรต blank (ml)
	$V$	คือ	ปริมาตรของ $\text{NH}_4\text{CNS}$ ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (ml)
	$N$	คือ	ความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{CNS}$ ในหน่วยนอร์มาลิตี (N)
	$W$	คือ	น้ำหนักของยาง DCBR ที่ใช้ในการหาปริมาณคลอรีน (g)

## ตัวอย่างการคำนวณ

นำยาง DCBR ที่เตรียมโดยใช้ BR 0.185 โมล คลอโรฟอร์ม 0.062 โมล ใช้ 0.003 โมล CTAB เป็นสารย่ำยัวภาค และทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มาหาปริมาณคลอรีนโดยใช้วิธีของโวลฮาร์ด ได้ข้อมูลดังนี้

ปริมาตรของ $\text{NH}_4\text{CNS}$ ที่ใช้ในการไทเทรต blank	=	29.00 ml
ปริมาตรของ $\text{NH}_4\text{CNS}$ ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง	=	2.00 ml
ความเข้มข้นของ $\text{NH}_4\text{CNS}$	=	0.1459 N
	=	0.1459 mol/L
น้ำหนักของยาง DCBR	=	0.5012 g

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ปริมาณคลอรีน (\%)} &= \frac{(29.00\text{ml} - 2.00\text{ml}) \times 0.1459\text{mol/L} \times 35.5\text{g/mol}}{0.5012\text{g} \times 1000\text{ml/L}} \times 100 \\ &= 27.90 \% \end{aligned}$$

## 2. การคำนวณหาปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในยาง DCBR

$$\text{ปริมาณเจล (\%)} = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100$$

โดย  $M_0$  คือ น้ำหนักยาง DCBR เริ่มต้น (g)

$M_1$  คือ น้ำหนักกระดาษกรองเบอร์ 42 ก่อนการทดลอง (g)

$M_2$  คือ น้ำหนักกระดาษกรองเบอร์ 42 หลังจากอบจนมีน้ำหนักคงที่ (g)

### ตัวอย่างการคำนวณ

นำยาง DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 10% ไปหาปริมาณเจลที่เกิดขึ้นในเนื้อยาง โดยนำไปทดสอบการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีน ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ได้ข้อมูลดังนี้

น้ำหนักของยาง DCBR เริ่มต้น = 0.4082 g

น้ำหนักกระดาษกรองก่อนทำการทดลอง = 0.8723 g

น้ำหนักกระดาษกรองหลังอบจนน้ำหนักคงที่ = 0.8925 g

$$\text{ดังนั้น ปริมาณเจลในยาง DCBR (\%)} = \frac{0.8925 - 0.8723}{0.4082} \times 100$$

$$= 4.95 \%$$

### 3. การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงมวลในน้ำมันของยาง DCBR

$$\Delta M (\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$$

โดย  $\Delta M$  คือ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงมวล (%)

$M_1$  คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนการทดสอบการบวมตัวในน้ำมัน (g)

$M_2$  คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังการทดสอบการบวมตัวในน้ำมัน (g)

#### ตัวอย่างการคำนวณ

นำชิ้นทดสอบของยางผสม NR/DCBR ที่มีปริมาณคลอรีน 10% ไปทดสอบการบวมตัวในน้ำมันมาตรฐาน IRM 903 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 70 ชั่วโมง ได้ข้อมูลดังนี้

น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนการทดสอบ = 1.1164 g

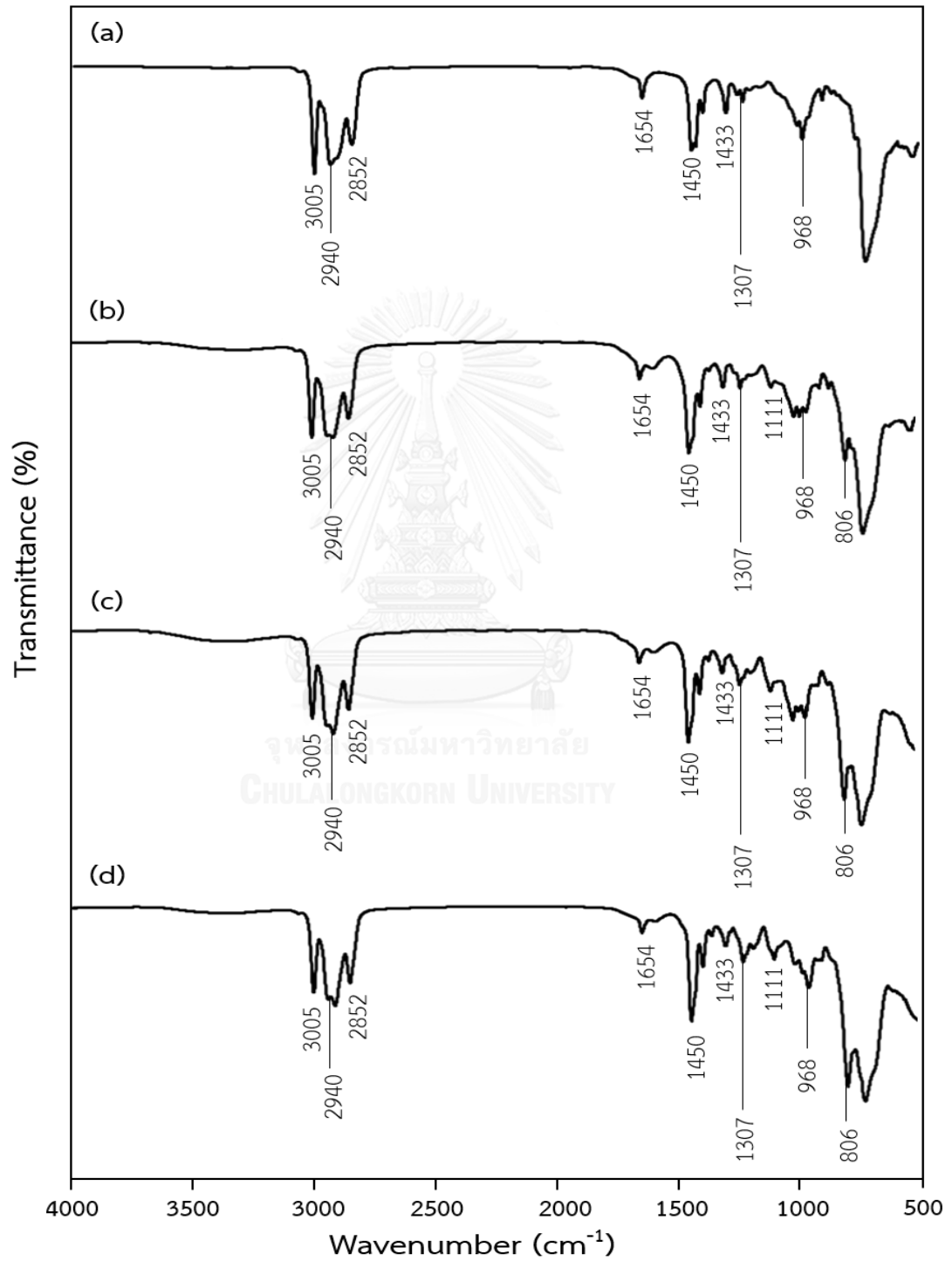
น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังการทดสอบ = 3.0534 g

$$\text{ดังนั้น ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงมวล } (\Delta M) = \frac{3.0534 - 1.1164}{1.1164} \times 100$$

$$= 111.08 \%$$

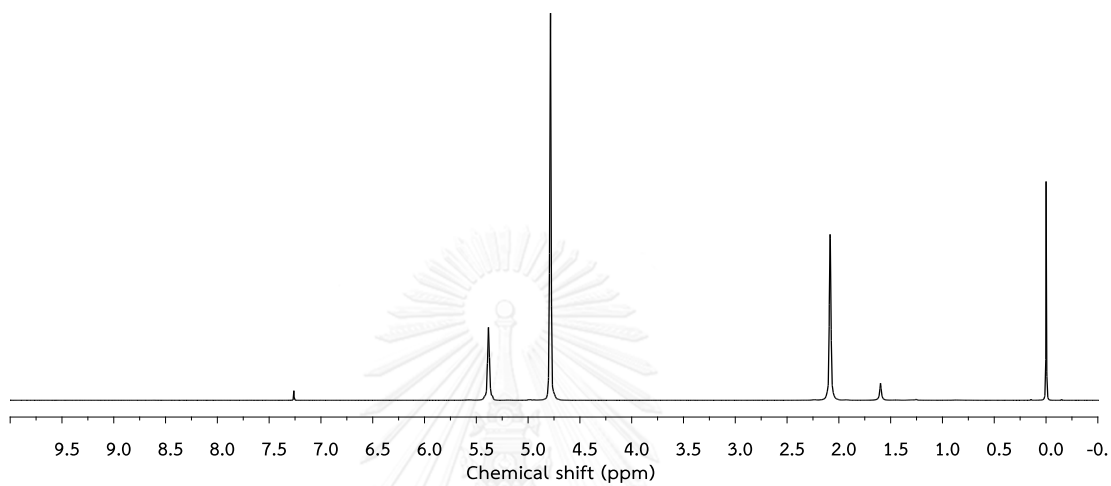


ภาคผนวก ข  
FTIR spectra

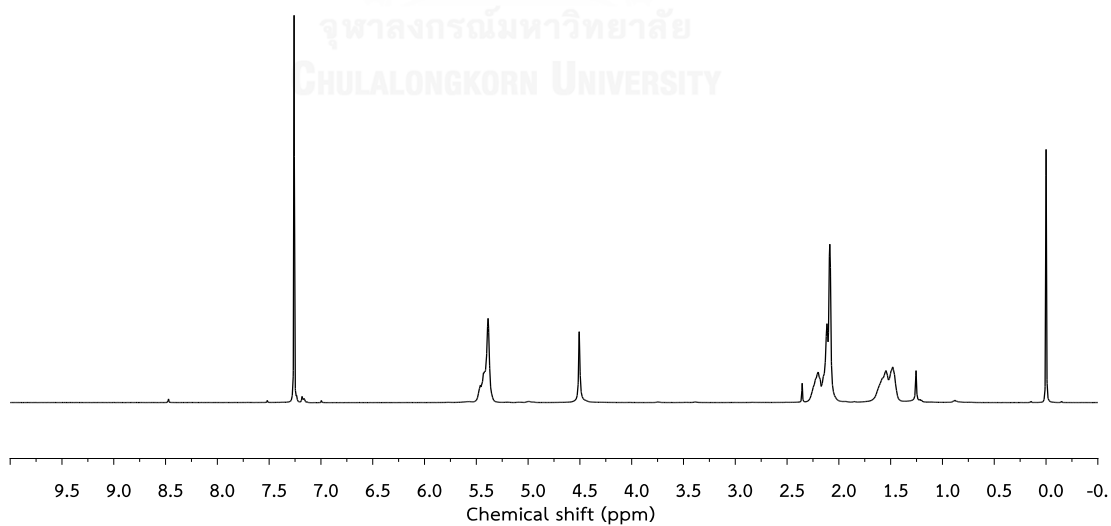


รูปที่ ข.1 FTIR spectra ของ (a) BR (b) DCBR 10%Cl (c) DCBR 20%Cl และ (d) DCBR 30%Cl

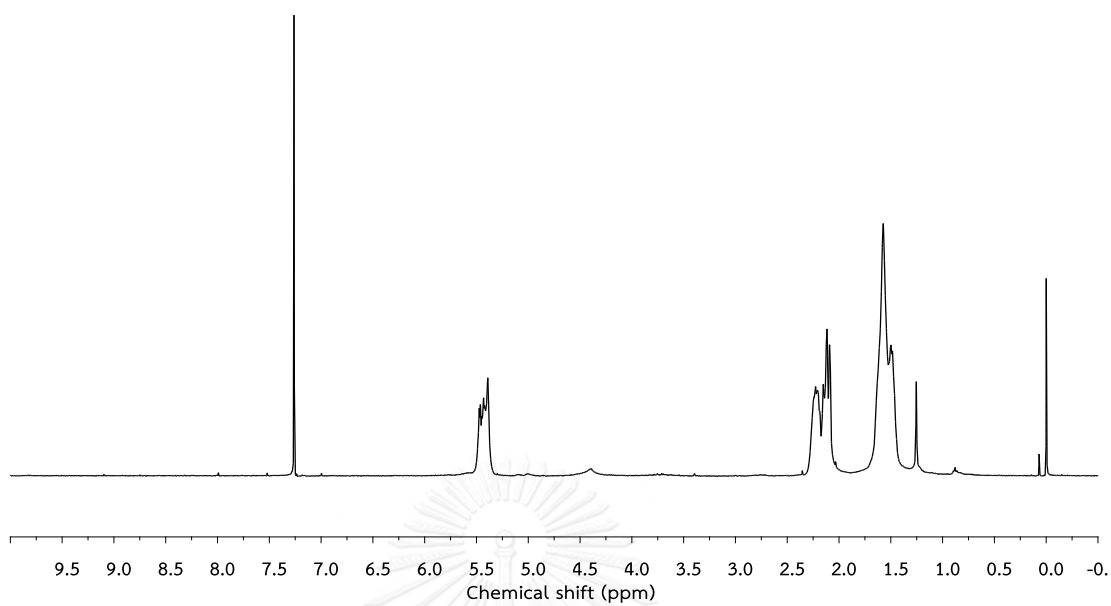
ภาคผนวก ค  
NMR spectra



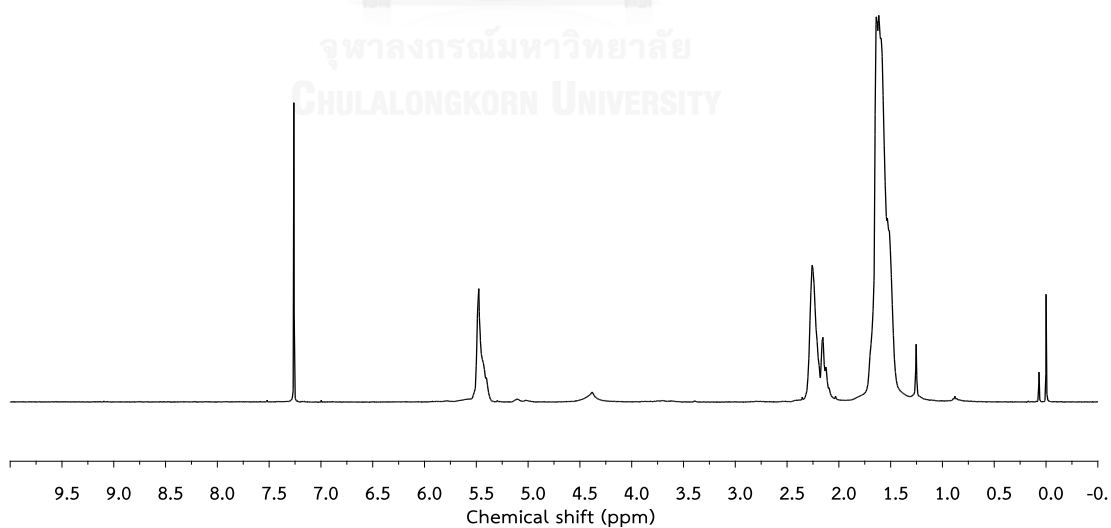
รูปที่ ค.1  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของ BR



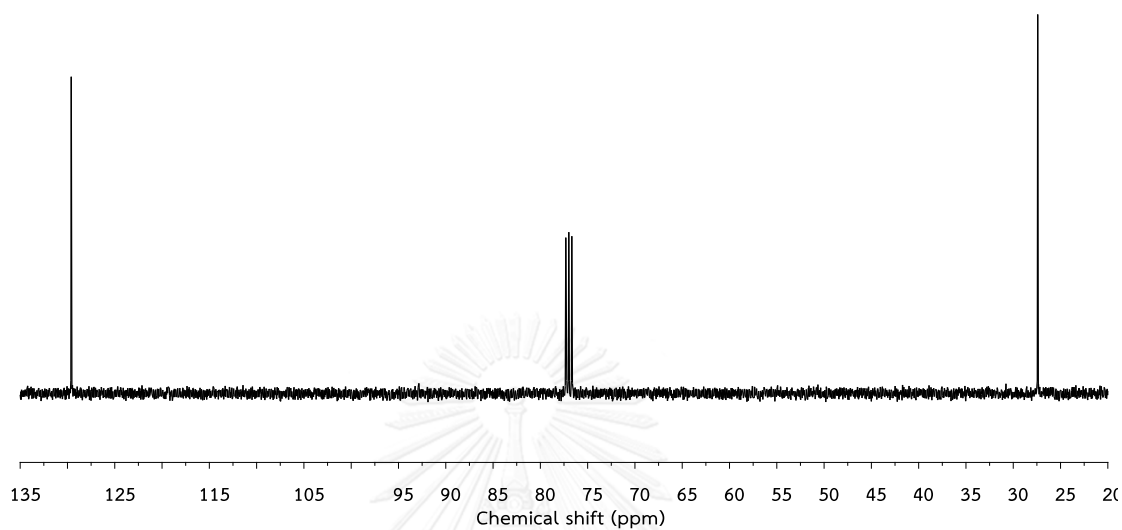
รูปที่ ค.2  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของ DCBR 10%Cl



รูปที่ ค.3  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของ DCBR 20%Cl

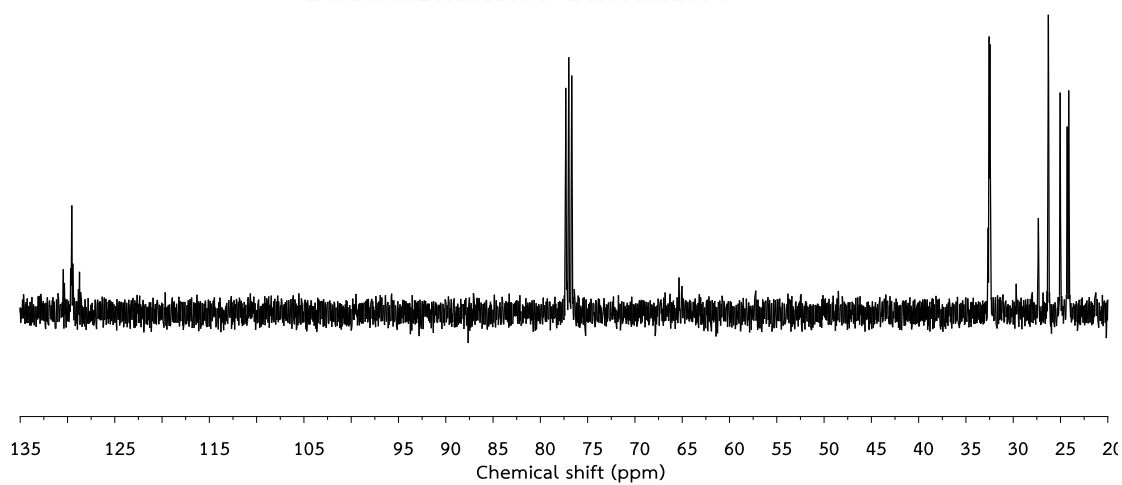


รูปที่ ค.4  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของ DCBR 30%Cl

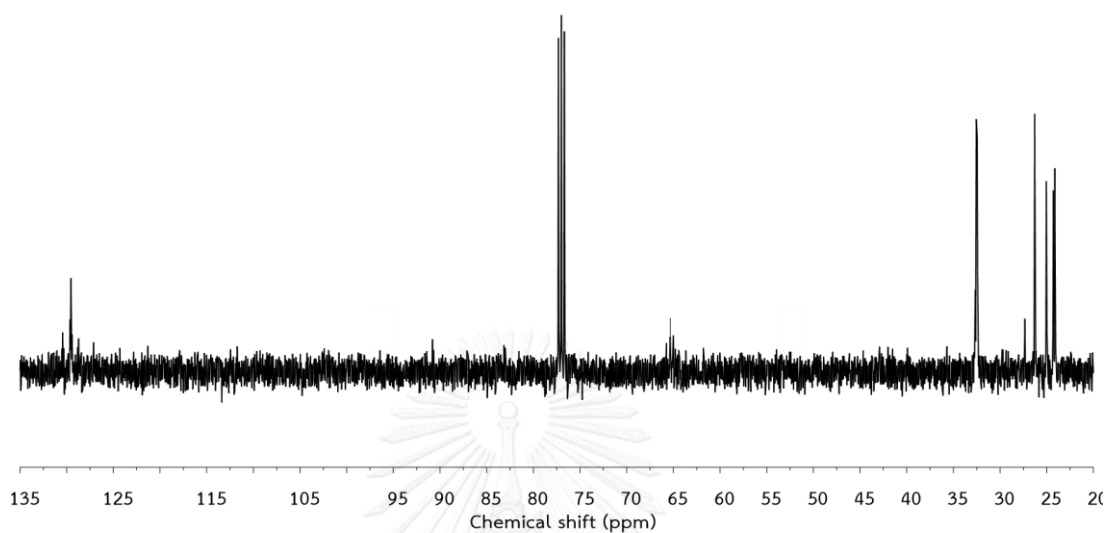


รูปที่ ค.5  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ของ BR

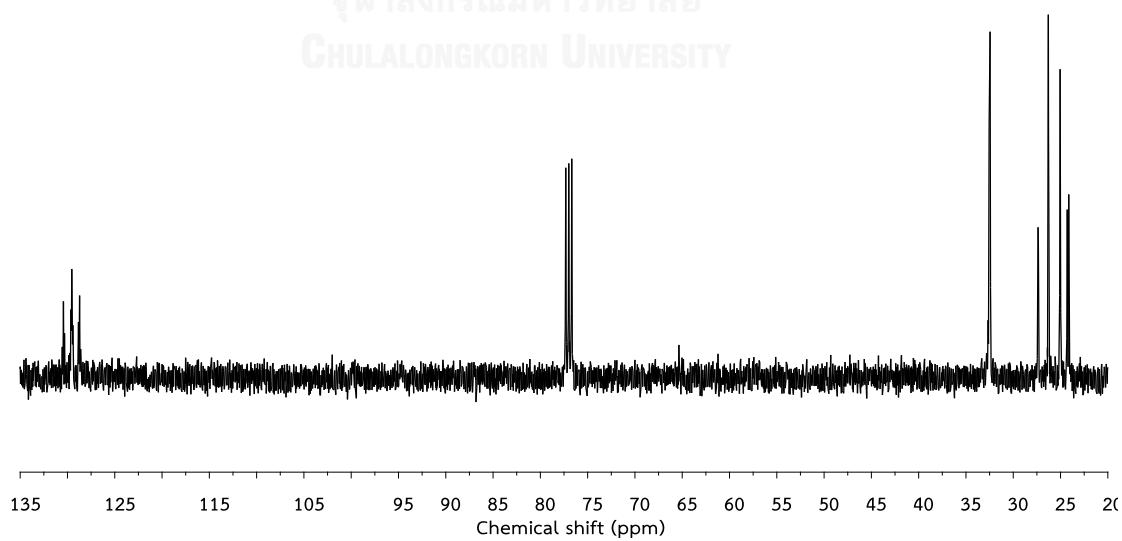
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ ค.6  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ของ DCBR 10%Cl

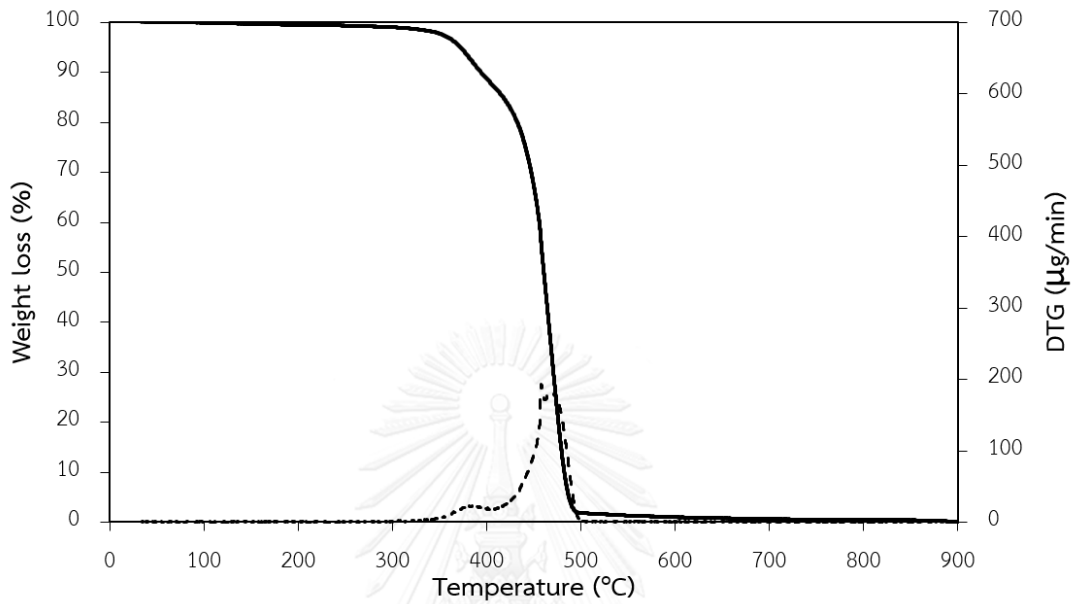


รูปที่ ค.7  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ของ DCBR 20%Cl

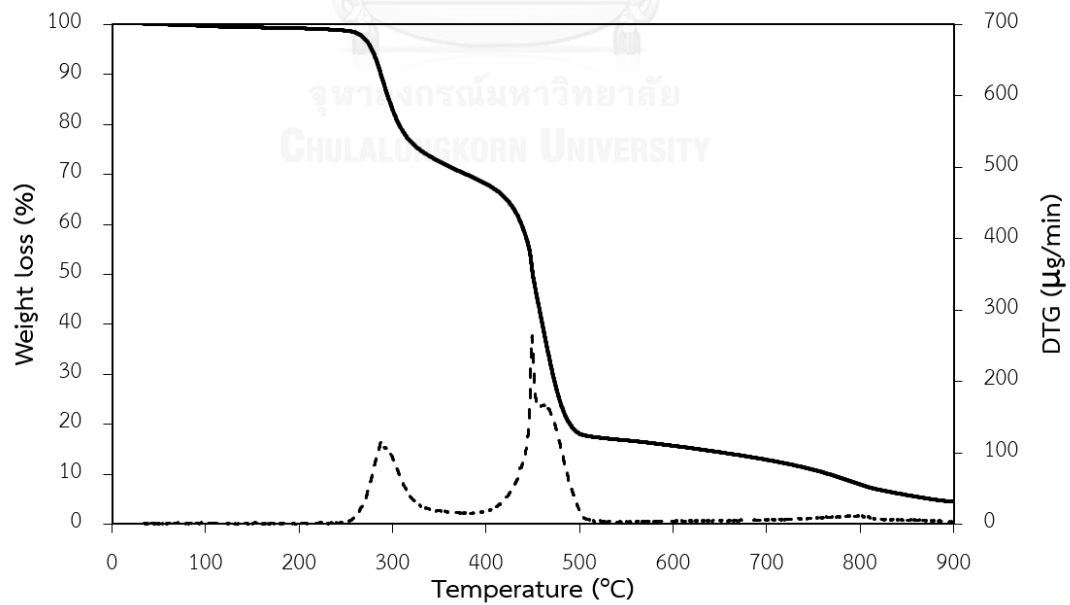


รูปที่ ค.8  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ของ DCBR 30%Cl

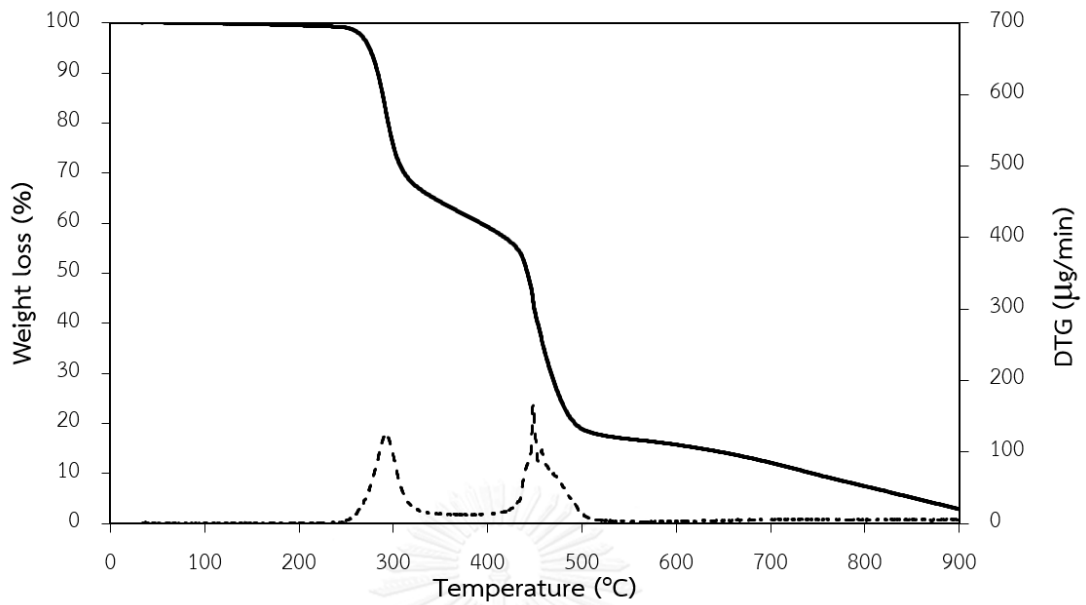
ภาคผนวก ง  
TGA thermogram



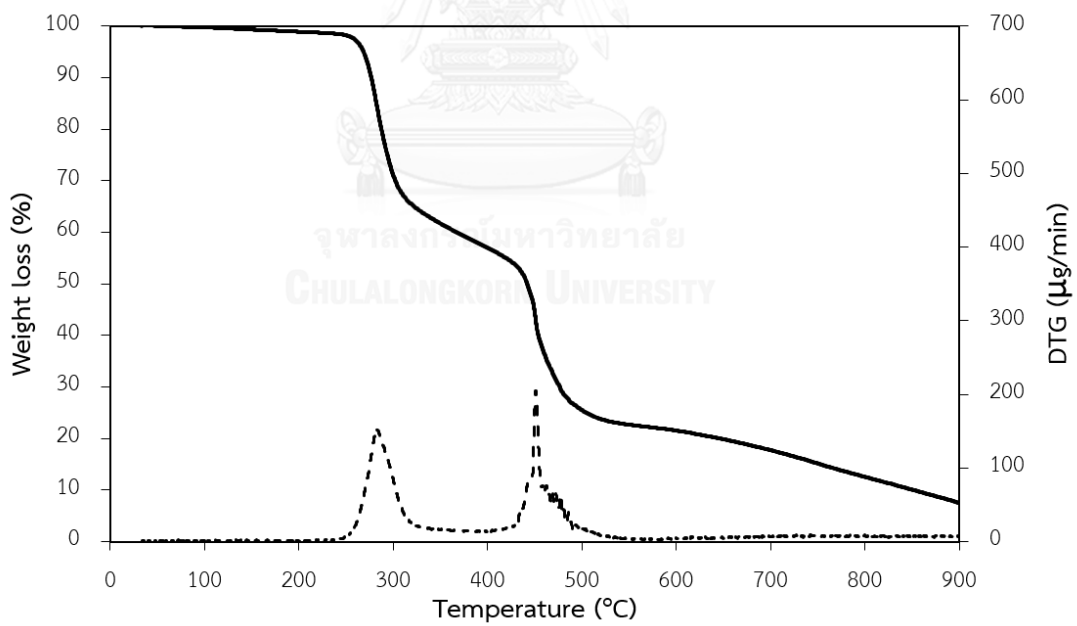
รูปที่ ง.1 TGA thermogram ของ BR



รูปที่ ง.2 TGA thermogram ของ DCBR 10%Cl



รูปที่ ๓.3 TGA thermogram ของ DCBR 20%Cl



รูปที่ ๓.4 TGA thermogram ของ DCBR 30%Cl

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธำปณี วิธินันทกิตต์ เกิดเมื่อวันที่ 25 มกราคม พ.ศ. 2532 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนนวมินทราชินูทิศ สวนกุหลาบวิทยาลัย สมุทรปราการ เมื่อ พ.ศ. 2549 สำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม จากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ พ.ศ. 2553 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2554 และได้เข้าร่วมงานประชุมวิชาการนานาชาติ 2014 IUPAC World Polymer Congress (MACRO 2014) ระหว่างวันที่ 6 - 11 กรกฎาคม 2557

