

ผลของการเติมโคเอเจนต์ต่อสมบัติของอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ผ่านกระบวนการฉายลำอิเล็กตรอนสำหรับเป็นสารตัวเติมเพิ่มความเหนียวในพอลิเบนซอกซาซีน



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.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF COAGENT INCORPORATION ON PROPERTIES OF ULTRAFINE FULLY VULCANI
ZED POWDERED RUBBER PREPARED VIA ELECTRON
BEAM PROCESS AS TOUGHENING FILLERS IN POLYBENZOXAZINE

Miss Rattanaorn Wongkumchai



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของการเติมโคเอเจนต์ต่อสมบัติของอนุภาคยางละเอียด
ที่ยืดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ผ่านกระบวนการฉายลำ
อิเล็กตรอนสำหรับเป็นสารตัวเติมเพิ่มความเหนียวในพอลิ
เบนซอกลาซีน

โดย

นางสาวรัตนพร วงษ์คำชัย

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมดุสิต

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.เกศินี เหมวิเชียร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปวรอาจารย์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร.ศราวุธ ริมดุสิต)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร.เกศินี เหมวิเชียร)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรพ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.จันจิรา จัปศิลป์)

รัตนาพร วงษ์คำชัย : ผลของการเติมโคเอเจนต์ต่อสมบัติของอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ผ่านกระบวนการฉายลำอิเล็กตรอนสำหรับเป็นสารตัวเติมเพิ่มความเหนียวในพอลิเบนซอกซาซีน (EFFECT OF COAGENT INCORPORATION ON PROPERTIES OF ULTRAFINE FULLY VULCANIZED POWDERED RUBBER PREPARED VIA ELECTRON BEAM PROCESS AS TOUGHENING FILLERS IN POLYBENZOXAZINE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.ศรราช ริมดุสิต, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. เกศินี เหมวิเชียร, 66 หน้า.

จากงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของ ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรเมทาซิเลต (TMPTMA) ต่อสมบัติทางกายภาพและทางความร้อนของยางธรรมชาติที่ผ่านการเชื่อมขวางโดยการรวมเทคนิคของการฉายลำอิเล็กตรอนและกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยยางธรรมชาติจะถูกทำให้คงรูปด้วยปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนตั้งแต่ 0 – 350 กิโลเกรย์ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณเจล ความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสียน้ำหนัก 5 % ของยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วยการเพิ่มขึ้นของปริมาณลำอิเล็กตรอนและปริมาณสารโคเอเจนต์ โดยมีค่าสูงที่สุดเมื่อถูกวัลคาไนซ์ด้วยปริมาณลำอิเล็กตรอนเป็น 350 กิโลเกรย์และที่ปริมาณการเติม 9 phr และยังพบว่าสัดส่วนการบวมตัวและค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางจะมีค่าต่ำที่สุดอีกด้วย เนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ของน้ำยางธรรมชาติเกิดเป็นโครงสร้างเชื่อมขวางเป็นร่างแหแบบสามมิติ (three-dimensional structure) อีกทั้งอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ของยางธรรมชาติ จะถูกใช้ เป็น สาร ตัว เติม เพิ่ม ความ เหนียว ใน พอลิ เมอร์ ชนิดพอลิเบนซอกซาซีน ผลของความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิตจะมีค่าสูงที่สุดเมื่อเติมด้วยยางธรรมชาติที่ถูกวัลคาไนซ์ด้วยปริมาณลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ และค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิตที่ถูกปรับปรุงความเหนียวด้วยอนุภาคยางที่มีการเติมโคเอเจนต์จะมีค่าสูงสุดที่ปริมาณการเติมโคเอเจนต์ที่ 3 phr จากผลการทดลองนี้ สรุปได้ว่าอนุภาคยางที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์จะสามารถปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิต รวมทั้งยังสามารถใช้เป็นสารตัวเติมเพิ่มความเหนียวในพอลิเบนซอกซาซีนได้อีกด้วย

ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ปีการศึกษา	2560	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5970294921 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: NATURAL RUBBER / ELECTRON BEAM / SPRAY DRYING / POLYBENZOXAZINE

RATTANAPORN WONGKUMCHAI: EFFECT OF COAGENT INCORPORATION ON PROPERTIES OF ULTRAFINE FULLY VULCANIZED POWDERED RUBBER PREPARED VIA ELECTRON BEAM PROCESS AS TOUGHENING FILLERS IN POLYBENZOXAZINE. ADVISOR: PROF.SARAWUT RIMDUSIT, Ph.D., CO-ADVISOR: KASINEE HEMVICHIAN, Ph.D., 66 pp.

This research aims to study effect of electron beam irradiation in combination with spray drying and co-agent on relevant properties of vulcanized natural rubber. The electron beam treatment was operated using irradiation doses in the range of 0 – 350 kGy. Trimethylolporpane trimethacrylate (TMPTMA) was applied as co-agent for crosslinked natural rubber. It was found that the gel fraction, crosslink density, glass transition temperature and degradation temperature of vulcanized natural rubber increased with increasing irradiation dose and TMPTMA content. The vulcanized natural rubber having 9 phr TMPTMA and 350 kGy irradiation dose provides the greatest values in the gel fraction, crosslink density, T_g , and $T_{d,5}$. Furthermore, an increase in electron beam and TMPTMA content affect to a decrease in both swelling ratio and molecular weight between crosslink of vulcanized natural rubber. The composite from the toughening ultrafine fully vulcanized powdered natural rubber (UFPNR) in bisphenol-A and 3,5-xylidine based polybenzoxazine (PBA-35x) was developed. The composite filled with 350 KGy irradiated UFPNR shows the highest impact strength. Moreover, the impact strength value of the composite increases with increasing TMPTMA content and reaches the maximum value at 3 phr TMPTMA content then gradually decreases. Such developed UFPNR can be applied as toughening agent for PBA-35x where high impact resistance is required.

Department: Chemical Engineering

Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับการช่วยเหลือจากหลายๆท่าน ซึ่งผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ศราวุธ ริมดุสิต อาจารย์ที่ปรึกษา และ ดร.เกศินี เหมวิเชียร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม เป็นอย่างสูงสำหรับการให้คำปรึกษา เกี่ยวกับงานวิจัย การวางแผนงานวิจัย การตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ และแนวทางในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ รองศาสตราจารย์ ดร.วรงค์ ปวรอาจารย์ ประธานกรรมการ, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรวัช และรองศาสตราจารย์ ดร.จันจิรา จัปศิลป์ กรรมการ ที่ท่านได้สละเวลาอันมีค่าในการมาสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. สนอง เอกสิทธิ์ สำหรับการให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) เพื่อใช้ในการวิจัย

ขอขอบคุณ นางสาวภัทริน โมรา, นางสาวระพีพรรณ แต่วัฒนา นางสาวมนัญญา โขขวิไล, ดร. เทวรักษ์ ปานกลาง และนายไพโรจน์ ลอยสา รวมถึงเพื่อนๆสาขาพอลิเมอร์ วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดี

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณครอบครัว ที่เป็นกำลังใจสนับสนุนในทุกๆทางตลอดมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1	1
1.1 ความสำคัญและที่มา	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.2.1 ผลของการเติมโคเอเจนต์ต่อการเชื่อมขวางและสมบัติของอนุภาคยางที่เตรียมโดย กระบวนการฉายลำอิเล็กตรอนและการอบแห้งแบบพ่นฝอย	3
1.2.2 เปรียบเทียบสมบัติความเหนียวของพอลิเบนซอกซาซีนที่เติมด้วยอนุภาคยาง ธรรมชาติ	3
1.3 ขอบเขตของการศึกษา	3
บทที่ 2	5
2.1 อนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ (Ultrafine fully vulcanized powdered rubber, UFPR).....	5
2.2 ยางธรรมชาติ	7
2.2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางสด	7
2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติ.....	9
2.3 กระบวนการฉายรังสี.....	10
2.3.1 กระบวนการฉายรังสีสำหรับวัสดุต่างๆ.....	10
2.3.2 กระบวนการฉายรังสีด้วยลำอิเล็กตรอนเพื่อการเชื่อมขวางสำหรับพอลิเมอร์.....	11
2.4 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย	15
2.5 โคเอเจนต์ (coagent) [6, 16, 21].....	17

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3	30
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	30
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือทดสอบ	30
3.3 วิธีการทดลอง.....	31
3.3.1 การสังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซิน.....	31
3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติ	31
3.3.3 การเตรียมพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิต	31
3.4 วิธีการทดสอบ.....	31
3.4.1 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ.....	31
3.4.2 การทดสอบสมบัติทางความร้อน.....	34
3.4.3 การทดสอบสมบัติทางกล.....	35
บทที่ 4	36
4.1 ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการฉายลำอิเล็กตรอน และผลของปริมาณการเติมโคเอเจนต์	36
4.1.1 ผลของปริมาณลำอิเล็กตรอนต่อการละลายและพฤติกรรมการบวมตัวของยาง ธรรมชาติ	36
4.1.2 ผลของปริมาณโคเอเจนต์ต่อการละลายและพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติ .	40
รายการอ้างอิง	61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	66

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 อนุภาคยาง	5
รูปที่ 2.2 ยางธรรมชาติ	7
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของไอโซพรีน.....	8
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิไอโซพรีน	8
รูปที่ 2.5 ท่อพลาสติกที่หดตัวด้วยความร้อน (heat-shrinkable tubing).....	11
รูปที่ 2. 6 หลักการและอุปกรณ์ของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย	16
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของเบนซอกซาซีนที่มีหมู่อะโรมาติกอะมีน (arylamine- based benzoxazineresin).....	19
รูปที่ 2. 8 ค่าสัมประสิทธิ์ความทนทานต่อการแตกหักของปริมาณที่เติมในพอลิเบนซอกซาซีน.....	21
รูปที่ 2.9 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของปริมาณที่เติมในพอลิเบนซอกซาซีน	21
รูปที่ 2.10 TGA เทอร์โมแกรม ของยางผสม SBR/WTR ที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีแกมมา (25 kGy) และระบบกำมะถัน	22
รูปที่ 2.11 ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) ต่อปริมาณการฉายรังสีด้วยลำอิเล็กตรอน และชนิดของ PFMs	24
รูปที่ 2.12 ปริมาณเจล (gel content) และ ค่าสัดส่วนการขยายตัว (swelling ratio) ของยางพอลิบิวทาไดอีน ที่ปริมาณการฉายรังสีตั้งแต่ 0 – 250 kGy.....	27
รูปที่ 2.13 ผลของปริมาณรังสีต่อมวลโมเลกุลระหว่างการเชื่อมขวาง (molecular weight between crosslink) และ ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (CLD).....	28
รูปที่ 2.14 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยางพอลิบิวทาไดอีน ที่ปริมาณการฉายรังสี 100 และ 200 kGy	29

รูปที่ 3.1 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	33
รูปที่ 3.2 เครื่อง Scanning electron microscope (SEM)	33
รูปที่ 3.3 เครื่อง Thermogravimetric analyser (TGA)	34
รูปที่ 3.4 เครื่อง Differential scanning calorimetry (DSC)	35
รูปที่ 3.5 เครื่อง pendulum impact tester	35
รูปที่ 4.1 (■) สัดส่วนการบวมตัวของยางธรรมชาติ และ (●) ปริมาณเจล ที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน: 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์	37
รูปที่ 4.2 (■) น้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง และ (●) ความหนาแน่นในการเชื่อม ขวาง ที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน: 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ .	39
รูปที่ 4.3 (■) สัดส่วนการบวมตัวของยางธรรมชาติ และ (●) ปริมาณเจล ที่ปริมาณการเติม TMPTMA 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่การฉายล่ำอเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์	41
รูปที่ 4.4 (■) น้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง และ (●) ความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง ที่ปริมาณการเติม TMPTMA 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่การฉายล่ำอเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์	42
รูปที่ 4.5 FT-IR ของยางธรรมชาติที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน: (a) 0, (b) 200, (c) 350 กิโลเกรย์	44
รูปที่ 4.6 FT-IR ของยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการเติม TMPTMA: (a) 0, (b) 3 และ (c) 9 phr ที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์	46
รูปที่ 4.7 SEM ไมโครกราฟของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน: (a) 200, (b) 250, (c) 300 และ (d) 350 กิโลเกรย์	48
รูปที่ 4.8 SEM ไมโครกราฟของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการเติม TMPTMA: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 7 และ (f) 9 phr ที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์	50

รูปที่ 4.9 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: 200, 250, 300, 350 กิโลเกรย์	52
รูปที่ 4.10 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคยางธรรมชาติที่ไม่มีการเติม TMPTMA และที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์	53
รูปที่ 4.11 ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของอนุภาคยางธรรมชาติที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: 200, 250, 300, 350 กิโลเกรย์	54
รูปที่ 4.12 ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของอนุภาคยางธรรมชาติที่ไม่มีการเติม TMPTMA และที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์	55
รูปที่ 4.13 ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกลาซินคอมพอสิตที่เติมด้วยอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายลำอิเล็กตรอน 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์	57
รูปที่ 4.14 ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกลาซินคอมพอสิตที่ถูกปรับปรุงด้วยอนุภาคยางที่ถูกวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ ที่การเติม TMPTMA ที่ปริมาณการเติม 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr	58

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ	9
ตารางที่ 2.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการฉายรังสี	13
ตารางที่ 2.3 ข้อดีและข้อเสียของการเชื่อมขวางด้วยรังสี	14
ตารางที่ 2.4 ชนิดของโคเอเจนต์	18
ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกลของพอลิเบนซอกซาซีน	19
ตารางที่ 2.6 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของยางผสม SBR/WTR ที่ผ่านการวัลคาไนซ์ ด้วยรังสีและระบบกำมะถัน	23
ตารางที่ 2.7 สมบัติของพอลิฟังก์ชันนอลมोनอเมอร์	25
ตารางที่ 2.8 Gel fraction และ ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง	26
ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคยางวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ	49

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มา

อุตสาหกรรมยางเป็นอุตสาหกรรมที่มีประโยชน์ต่อระบบเศรษฐกิจของประเทศไทยทั้งในด้านการจ้างงานและการส่งออก เนื่องจากยางถือเป็นวัตถุดิบที่สำคัญสำหรับนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย อีกทั้งยังเป็นสารตัวเติมสำหรับพอลิเมอร์ผสมเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ให้ดียิ่งขึ้น [1-4] โดยสามารถแบ่งยางออกได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ ซึ่งลักษณะเด่นของยางธรรมชาตินั้นจะมีความยืดหยุ่น (elasticity) สูง มีสมบัติที่ดีเยี่ยมในด้านการทนต่อแรงดึง (tensile strength) แต่เนื่องจากยางธรรมชาตินั้นมีสมบัติด้านความเหนียวติดกัน (tack) ค่อนข้างสูง จึงไม่สามารถนำมาผลิตผงยางธรรมชาติ (natural rubber powder, NRP) ได้โดยตรง จึงจำเป็นที่จะต้องนำยางไปผ่านกระบวนการคงรูป (vulcanization) ซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมีที่ก่อให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยาง เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายสามมิติภายในอนุภาคยาง ทำให้ยางคงรูปและมีความยืดหยุ่นสูงขึ้น

กระบวนการทำให้ยางคงรูปหรือการวัลคาไนซ์ยางนั้นถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ. 1839 โดย ชาร์ลส์ กู๊ดเยียร์ และ โทมัส แชนคอคค์ ทั้งคู่ได้ค้นพบการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วย กำมะถัน (sulfur) และ ตะกั่วขาว (White Lead) ซึ่งการค้นพบครั้งนี้เป็นความก้าวหน้าของเทคโนโลยีที่สำคัญ สำหรับการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันที่ยังมีการใช้อยู่มากในปัจจุบันนั้นพบว่าทำให้ยางคงรูปด้วยกำมะถันจะทำให้ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่มีความทนต่อความร้อนต่ำ [5] และจะต้องใช้พลังงานความร้อนที่สูงเพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ อีกทั้งการใช้สารกำมะถันเพียงอย่างเดียวในการวัลคาไนซ์จะให้สมบัติทางกลและทางกายภาพที่ไม่ดีนัก จึงต้องมีการเติมสารเคมีอื่นๆควบคู่กันไปด้วย ได้แก่ สารเร่งปฏิกิริยา (accelerator) และสารกระตุ้นปฏิกิริยา (activator) เพื่อช่วยแก้ไขข้อบกพร่องต่อสมบัติดังกล่าว [6] จะเห็นว่าระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันจึงเป็นระบบที่ยุ่งยากและซับซ้อน จึงได้มีการคิดค้นพัฒนาระบบอื่นขึ้นเพื่อใช้ในการวัลคาไนซ์ยาง

เทคโนโลยีในการฉายรังสีถูกนำมาใช้พัฒนาวัสดุยาง (rubber material) อย่างแพร่หลายในการวัลคาไนซ์ยาง [7-15] โดยมีประโยชน์อย่างมากสำหรับอุตสาหกรรมในภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียง

เฉื่อยได้และแปซิฟิก เทคโนโลยีการฉายรังสีดังกล่าวนี้ถูกเรียกว่า Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex หรือ RVNRL ซึ่งเป็นกระบวนการวัลคาไนซ์นี้ยังธรรมชาติด้วยการฉายรังสี โดยมีการใช้ลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงในการวัลคาไนซ์ซึ่งเป็นเทคนิคที่ให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์สูงมาก และมีความสม่ำเสมอมากกว่ามากกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมาธัน มีความปลอดภัยจากสารเคมี และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อโมเลกุลยางได้รับรังสีก็จะเกิดการแตกตัวให้อนุมูลอิสระ (free radicals) เกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลยางแบบ คาร์บอน - คาร์บอน ซึ่งการควบคุมการวัลคาไนซ์ของยางนั้นขึ้นกับปริมาณรังสีที่ใช้และเมื่อหยุดการฉายรังสีปฏิกิริยาในการวัลคาไนซ์จะยุติทันที

แต่เนื่องจากในยางธรรมชาตินั้นจะมีสมบัติด้านการเหนียวติดกัน (tack) ค่อนข้างสูง ในกระบวนการวัลคาไนซ์หรือกระบวนการคงรูปด้วยรังสีนี้อาจไม่เพียงพอต่อการทำให้ยางธรรมชาติเกิดการเชื่อมขวางได้มากพออย่างสมบูรณ์ จึงต้องมีการนำสารที่เป็นตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมขวางที่มากขึ้น โดยเราจะเรียกดังกล่าวนี้ว่า โคเอเจนต์ (coagent) โดยทั่วไปโคเอเจนต์จะถูกจำแนกออกเป็น 2 กลุ่ม [16] ซึ่งจะให้สมบัติต่ออย่างที่แตกต่างกัน โคเอเจนต์ชนิดที่ 1 (type 1) เมื่อเติมลงไปยางธรรมชาติหรือยางที่ต้องการให้เกิดการเชื่อมขวาง จะมีผลให้ยางนั้นเกิดความหนาแน่นการเชื่อมขวางที่มากขึ้น ยกตัวอย่างเช่น Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) Zinc acrylate (ZDA) Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) ในขณะที่โคเอเจนต์ชนิดที่ 2 (type II) จะไปเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพียงอย่างเดียวเท่านั้น แต่จะไม่เพิ่มอัตราการบ่มของยาง ยกตัวอย่างเช่น Diallyl phthalate (DAP) Triallyl isocyanurate (TAIC) Triallyl cyanurate (TAC) Triallylphosphate (TAP) เป็นต้น ยางที่ได้จากการเชื่อมขวางด้วยกระบวนการคงรูปในการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนนี้ เมื่อนำไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย จะทำให้ได้อนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ สามารถนำไปเป็นสารตัวเติมเพิ่มความเหนียวในพอลิเมอร์ได้อย่างหลากหลาย

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อทำการเตรียมยางธรรมชาติ ที่ผ่านกระบวนการคงรูปด้วยการฉายลำอิเล็กตรอนและกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย โดยทำการศึกษาอิทธิพลของการวัลคาไนซ์ด้วยลำอิเล็กตรอนที่ปริมาณรังสีที่ 50 100 150 200 250 300 และ 350 kGy และอิทธิพลของปริมาณการเติมโอเอเจนต์ลงในยางธรรมชาติที่ปริมาณเท่ากับ 0 – 9 phr จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยเพื่อให้ได้อนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่ผ่านการวัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ เพื่อนำไปเป็นสารปรับปรุงความเหนียวในพอลิเมอร์ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ผลของการเติมโอเอเจนต์ต่อการเชื่อมขวางและสมบัติของอนุภาคยางที่เตรียมโดยกระบวนการฉายลำอิเล็กตรอนและการอบแห้งแบบพ่นฝอย

1.2.2 เปรียบเทียบสมบัติความเหนียวของพอลิเบนซอกซาซินที่เติมด้วยอนุภาคยางธรรมชาติ

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1.3.1.1 ทำการเตรียมน้ำยางธรรมชาติ โดยการเติมโอเอเจนต์ ชนิด ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรเมทาคริเลต (trimethylolporpane trimethacrylate, TMPTMA) ที่ปริมาณการเติมตั้งแต่ 0-9 phr

1.3.1.2 นำน้ำยางธรรมชาติที่เติมโอเอเจนต์แล้ว ไปผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยลำอิเล็กตรอน ที่ปริมาณการฉายรังสีตั้งแต่ 0 - 350 กิโลเกรย์

1.3.1.3 เตรียมอนุภาคยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยลำอิเล็กตรอน โดยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

1.3.1.4 สังเคราะห์เบนซอกซาซินเรซินโดยเทคนิคไมใช้ตัวทำละลาย จาก บิสฟีนอลเอ (Bisphenol A) ฟอรัมาลดีไฮด์ (Formaldehyde) และ 3,5-ไซลิดีน (3,5-xylydine)

1.3.1.5 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางความร้อนของอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ ดังนี้

สมบัติทางกายภาพ –(physical properties) ได้แก่

- ขนาดของอนุภาคยาง ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค (mastersizer)

- ลักษณะเชิงสัณฐานวิทยา ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM)
- สัดส่วนการขยายตัว (swelling ratio) ปริมาณเจล (gel content) มวลโมเลกุลระหว่างการเชื่อมขวาง (molecular weight between crosslink) และ ความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง (crosslink density) ในสารละลายโทลูอีน

- พันธะทางเคมีของยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายรังสี ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

สมบัติทางความร้อน –(thermal properties) ได้แก่

- อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature) ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimetry (DSC)

- อุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อน (thermal degradation) ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA)

1.3.1.6 เปรียบเทียบประสิทธิภาพด้านความเหนียวของพอลิเบนซอกซาซิน โดยการเติมอนุภาคยางที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก โดยใช้การทดสอบแรงกระแทก (impact test)

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 อนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ (Ultrafine fully vulcanized powdered rubber, UFPR)



รูปที่ 2.1 อนุภาคยาง [17]

เป็นอนุภาคยางรูปแบบใหม่ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปีที่ผ่านมา อนุภาคยางชนิดนี้จะใช้ในการปรับปรุงด้านความเหนียวของพอลิเมอร์เมทริกซ์ ซึ่งได้มาจากการรวมเทคนิคทั้งสองวิธี ได้แก่ กระบวนการทำให้ยางคงรูปด้วยวิธีการฉายรังสี (radiation vulcanization) และกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย (spray drying process) ซึ่งในกระบวนการฉายรังสีนี้ จะใช้น้ำยาง (rubber latex) ที่ผสมกับตัวช่วยในการเชื่อมขวาง (cross linking agents) แล้วนำไปฉายรังสีด้วยรังสีแกมมา (gamma ray) หรือ ลำอิเล็กตรอน (electron beam) เพื่อให้ยางเกิดการคงรูปซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมีที่ก่อให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์ของยาง เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายสามมิติภายในอนุภาคยาง ทำใหยางคงรูปและมีความยืดหยุ่นสูงขึ้น สำหรับกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยนั้น จะเป็นการทำให้น้ำยางที่ผ่านกระบวนการทำให้คงรูปแล้วกลายเป็นเม็ดอนุภาคขนาดเล็ก โดยขนาดของอนุภาคที่ได้นั้นจะอยู่ในช่วง 30 – 1500 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.1 ด้วยเทคนิคพิเศษนี้ จะให้ความหนาแน่นในการเชื่อมขวางของอนุภาคยางมีค่าสูงกว่าเทคนิคอื่นๆ [4] ซึ่งอนุภาคยางละเอียด

ยิ่งยวดที่ได้นี้ได้มีการผลิตออกมาในทางการค้าหลากหลายชนิด ได้แก่ ยางซิลิโคน (silicone rubber, S-UFPR) ยางคาร์บอกซิลิก อะครีโลไนไตรล์ บิวทาไดอีน (carboxylic acrylonitrile butadiene rubber, CNBR-UFPR) ยางไนไตรล์ (acrylonitrile butadiene rubber, NBR-UFPR) และยางคาร์บอกซิลิก สไตรีน บิวทาไดอีน (carboxylic styrene butadiene, CBS-UFPR) [18] จากหลายงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการรายงานไว้ว่า อนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดนี้สามารถทำหน้าที่เป็นตัวปรับปรุงด้านความเหนียวที่มีประสิทธิภาพสำหรับพอลิเมอร์เมทริกซ์ชนิดต่างๆ เช่น อีพ็อกซี (epoxy) พอลิโพรไพลีน (polypropylene) พอลิเอทิลีน (polyethylene) พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinylchloride, PVC) เป็นต้น

สำหรับข้อดีของอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดมีดังต่อไปนี้ [19]

1. ในการผสมจะมีการใช้พลังงานต่ำและใช้ระยะเวลาน้อย เพราะอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอนุภาคยางที่ได้ทำการเชื่อมขวางแล้วมีค่าต่ำกว่า เมื่อเทียบกับยางที่มีลักษณะเป็นของเหลว
2. การกระจายตัวของยางในพอลิเมอร์เมทริกซ์จะมีขนาดอนุภาคที่เท่ากับตัวอนุภาคของอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดเอง และอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดนี้ สามารถรักษาการกระจายตัวที่ดีนี้ไว้ตลอดเวลาไม่ว่าอัตราส่วนของปริมาณอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดต่อเมทริกซ์จะมีค่าเท่าไรก็ตาม
3. การเชื่อมขวางระหว่างสาร 2 สถานะ (เมทริกซ์ที่เป็นของเหลวและอนุภาคยางละเอียดยิ่งยวดที่เป็นของแข็ง) จะเกิดขึ้นได้ง่าย เนื่องจากมีสถานะหนึ่งที่ได้รับการเชื่อมขวางให้กลายเป็นอนุภาคแล้ว ส่วนผสมทั้งหมดจะผสมลงในยางอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากการกระจายตัวของยางที่เกิดการเชื่อมขวางจะเป็นผลให้การกระจายตัวของยางมีความยืดหยุ่นสูงซึ่งเป็นที่นิยมนำมาใช้มากที่สุดสำหรับการนำไปใช้งาน

2.2 ยางธรรมชาติ

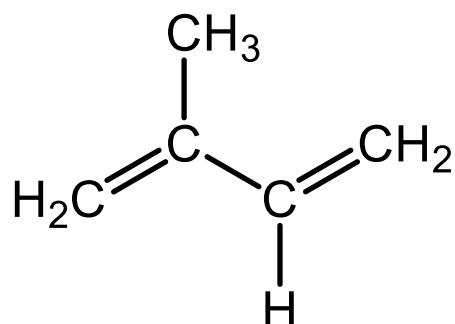


รูปที่ 2.2 ยางธรรมชาติ [20]

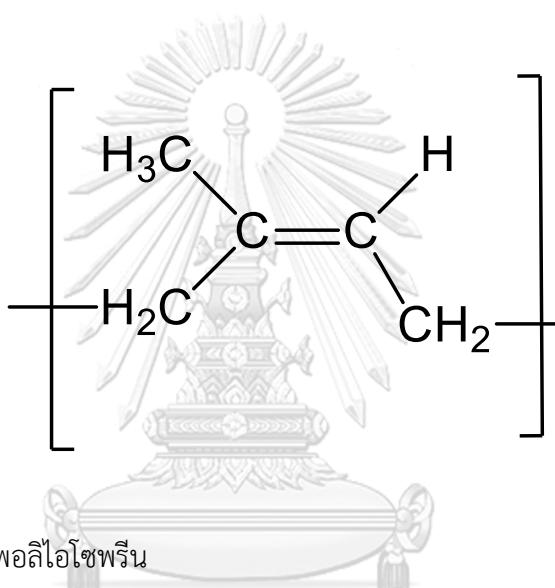
ยางธรรมชาติส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพารา ดังรูปที่ 2.2 (*Hevea brazilliensis*) มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นหรือสีครีม โดยทั่วไปจะถูกเรียกว่าน้ำยาง (latex) ซึ่งมาจากภาษาละติน ที่แปลว่า ของเหลว (liquid) หรือ ของไหล (fluid) ซึ่งเป็นคำที่ใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง น้ำยางธรรมชาติถูกจัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวแบบคอลลอยด์โดยมีน้ำเป็นตัวกลางที่เป็นส่วนประกอบ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง

2.2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางสด

น้ำยางจากต้นยางพาราจะมีความหนืดอยู่ประมาณ 12 – 15 เซนติพอยส์ (centipoint) และมีความหนาแน่นอยู่ประมาณ 0.975 - 0.980 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3) และมีค่าความเป็นกรด - ด่าง อยู่ในช่วง 6.5 -7 น้ำยางสดจะเป็นอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในของเหลว ซึ่งมีชื่อทางเคมีว่า 1,4-พอลิไอโซพรีน ดังรูปที่ 2.3 มีโครงสร้างโมเลกุลแบบซิส (cis - 1,4-polyisoprene) ดังรูปที่ 2.4 จะประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ (monomer) ของไอโซพรีนที่ต่อกันเป็นสายโซ่โมเลกุลยาว



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของไอโซพรีน



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของพอลิไอโซพรีน

ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน ดังนี้

1. ส่วนที่เป็นยาง (Dry rubber content, DRC) เป็นอนุภาคยางของไอโซพรีนที่เชื่อมต่อกันประมาณ 2,000 – 5,000 หน่วย ต่อ 1 โมเลกุล
2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง (Non rubber content) เป็นส่วนประกอบอื่นทั้งหมดที่ไม่ใช่ยาง มีสารประกอบต่างๆ หลายชนิด เช่น น้ำตาล โปรตีน ไขมันคาร์โบไฮเดรต กลิโอแร เอนไซม์และสารประกอบไนโตรเจน เป็นต้น ซึ่งสัดส่วนของส่วนประกอบน้ำยางธรรมชาติ จะแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ

ส่วนประกอบ	สัดส่วน (ร้อยละ โดยน้ำหนัก)
ปริมาณของแข็งทั้งหมด (ส่วนที่เป็นเนื้อยางและไม่ใชเนื้อยาง)	36
สารจำพวกโปรตีน	1 – 1.5
สารจำพวกเรซิน	1 – 2.5
ซีเถ้า	สูงถึง 1
น้ำตาล	1
น้ำ (ปริมาณที่รวมกับสารอื่นแล้วเป็น 100)	

2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติ

สำหรับยางดิบ ยางจะมีสมบัติเป็นทั้งพลาสติกและอีลาสติก กล่าวคือ ยางสามารถแบนและไหลได้เมื่อมันได้รับแรงกด ซึ่งจะเป็สมบัติของพลาสติกและเมื่อทำการคลายแรงออก ยางจะมีความสามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้แต่จะไม่เท่าเดิม ซึ่งยางดิบนี้จะเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) เมื่อยางนั้นอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ ยางจะแข็งตัวและถ้าหากอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงยางจะมีลักษณะนิ่มซึ่งจะเป็นผลให้มีช่วงในการใช้งานของยางดิบนั้นมีจำกัด สมบัติโดยทั่วไปของยางดิบจะมีความต้านทานต่อแรงดึงต่ำ (Tensile strength) และมีความต้านทานต่อการขัดถูต่ำอีกด้วย (Abrasion resistance) อีกทั้งยังไม่ทนต่อตัวทำละลายจึงสามารถละลายได้ง่ายในตัวทำละลาย

สำหรับยางที่ผ่านการคงรูปแล้วจะมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีความยืดหยุ่น (elasticity) สูง
2. ทนต่อแรงดึงสูง และสามารถทนทานต่อแรงดึงได้มากกว่า 20 เมกะปาสคาล
3. ทนทานต่อการฉีกขาด (tear) และการขัดถู (abrasion) ได้ดี
4. ไม่ทนทานต่อตัวทำละลายประเภทไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันปิโตรเลียม
5. ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดี

2.3 กระบวนการฉายรังสี

กระบวนการฉายรังสีเป็นเทคโนโลยีที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้กับวัสดุเกือบห้าสิบปีแล้ว ซึ่งแต่เดิมกระบวนการฉายรังสีนี้จะถูกนำมาใช้เป็นการเชื่อมขวางของวัสดุที่เป็นพลาสติก การฆ่าเชื้อในผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ และการเก็บรักษาอาหาร และในภายหลังได้มีการนำวิธีการของการฉายรังสีมาใช้ในการบ่ม (cure) ของมอนอเมอร์ และได้มีการนำกระบวนการฉายรังสีไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นอีกมากมายในปัจจุบัน

2.3.1 กระบวนการฉายรังสีสำหรับวัสดุต่างๆ

การเชื่อมขวางด้วยลำอิเล็กตรอน (electron beam) จะถูกนำไปใช้ในการผลิตท่อพลาสติกที่หดตัวด้วยความร้อน (heat-shrinkable tubing) ดังรูปที่ 2.5 หรือนำไปใช้สำหรับผลิตภัณฑ์บรรจุห่ออาหารและผลิตภัณฑ์ในการบริโภคอื่นซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรม อีกทั้งยังถูกนำไปใช้สำหรับฉนวนกันความร้อนของสายไฟ เพิ่มความทนทานต่อความร้อนและปรับปรุงความต้านทานต่อการขัดถูและตัวทำละลาย สำหรับการเชื่อมขวางของท่อพลาสติกจะถูกใช้ในกระบวนการแจกจ่ายน้ำร้อน ในกระบวนการฉายรังสีด้วยพลังงานของลำอิเล็กตรอนนี้จะให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่าการใช้กระบวนการทางความร้อนโดยทั่วไป ซึ่งสามารถหลีกเลี่ยงการสัมผัสของไอระเหยในสารเคมีได้ เนื่องจากกระบวนการฉายรังสีจะเป็นการให้พลังงานต่อวัสดุซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมี ทำให้ไม่จำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิหรือความชื้นอย่างเข้มงวด วัสดุที่ผ่านกระบวนการฉายด้วยรังสีหรือลำอิเล็กตรอนจะสามารถนำไปใช้งานได้ทันที



รูปที่ 2.5 ท่อพลาสติกที่หดตัวด้วยความร้อน (heat-shrinkable tubing)

2.3.2 กระบวนการฉายรังสีด้วยลำอิเล็กตรอนเพื่อการเชื่อมขวางสำหรับพอลิเมอร์

การเชื่อมขวาง (cross-linking or crosslinking) เป็นกระบวนการที่โซ่ยาวของโพลิเมอร์เกิดการเชื่อมขวางเข้าด้วยกัน เป็นการเพิ่มมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ ในการเชื่อมขวางของโมเลกุลจะไปปรับปรุงสมบัติต่างๆดังต่อไปนี้

- สมบัติทางกล เช่น การทนต่อแรงดึง (tensile strength)
- ความต้านทานต่อการขีดข่วน (scratch resistance)
- มีประสิทธิภาพในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงด้วยการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature)
- ทนทานต่อสารเคมีเนื่องจากความสามารถในการละลายในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ (organic solvent)
- การซึมผ่านของแก๊สลดลง

พอลิเมอร์แต่ละชนิดอาจจะต้องใช้เทคนิคในการเชื่อมขวางที่แตกต่างกัน ในทุกกรณี โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์จะเปลี่ยนไปตามขั้นตอนการเชื่อมขวาง ซึ่งอาจใช้การเติมสารเคมีที่แตกต่างกันรวมถึงมีการใช้ความร้อนและความดัน หนึ่งในตัวอย่างของการเชื่อมขวางคือการทำให้ยางธรรมชาติคงรูปด้วยการใช้กำมะถัน (sulfur) ภายใต้ความร้อน ซึ่งจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางกันระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติ ในกระบวนการทำให้ยางคงรูปด้วยวิธีนี้จะให้สมบัติความแข็งแรงสูงกว่ายางที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการคงรูป

อีกทางเลือกหนึ่ง พอลิเมอร์อาจเชื่อมโยงกันโดยใช้รังสีไอออไนซ์ที่ให้พลังงานสูง เช่นลำอิเล็กตรอน (electron beam) รังสีแกมมา (gamma ray) หรือรังสีเอกซ์ (x-ray) การฉายรังสีแกมมา มักจะประหยัดที่สุดที่ปริมาณการฉายรังสีต่ำ (ประมาณ 80 kGy) ใช้สำหรับชิ้นส่วนขนาดใหญ่และความหนาแน่นสูง ส่วนลำอิเล็กตรอนมักใช้สำหรับชิ้นส่วนขนาดเล็กโดยเฉพาะชิ้นส่วนที่มีความหนาแน่นต่ำและผลิตภัณฑ์เช่น สายไฟฟ้า (wire) สายเคเบิล (cable) และท่อ (tubing)

เรซินของวัสดุที่ถูกระบุไว้ในตารางที่ 2.2 อาจได้รับการฉายรังสีที่ปริมาณต่ำกว่าที่ใช้ในการเชื่อมขวาง ซึ่งจะส่งผลต่อสมบัติการหลอมของวัสดุโดยการลดดัชนีการหลอมและเพิ่มความแข็งแรงในการหลอมในระหว่างกระบวนการฉายรังสี ยกตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนที่ฉายรังสีที่ใช้ในผลิตภัณฑ์เช่นฟิล์มและโฟม ซึ่งจะได้รับประโยชน์จากความสามารถในการหลอมละลายที่เพิ่มขึ้นระหว่างการผลิตเอทิลีนไวนิลอะซิเตต ข้อดีและข้อเสียของการเชื่อมขวางด้วยรังสีจะแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 ผลิตรภัณฑ์ที่ได้จากการฉายรังสี

ผลิตรภัณฑ์	สมบัติที่ถูกปรับปรุง
สายไฟและสายเคเบิลที่เป็นฉนวน	เพิ่มความแข็งแรงทางกลและคุณสมบัติของฉนวนโดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ที่ใช้ในรถยนต์ เครื่องบินลำเลียง เรือ เป็นต้น
ผลิตรภัณฑ์ที่หดตัวด้วยความร้อน	ฟิล์ม: ลดค่าการซึมผ่านของก๊าซและประสิทธิภาพที่ดีขึ้นในอุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ผ่านการฉายรังสี.
ผลิตรภัณฑ์ที่ค่าสัมประสิทธิ์ของความต้านทานต่ออุณหภูมิเป็นบวก	ผลิตรภัณฑ์ตรวจจับความร้อน
ปะเก็น (gaskets) และ ซีล (seals)	<ul style="list-style-type: none"> - ปรับปรุงความต้านทานต่ออุณหภูมิ - ปรับปรุงความต้านทานต่อสารเคมี
ไฮโดรเจล (hydrogels)	<ul style="list-style-type: none"> - ไม่มีสารปนเปื้อนจากตัวเชื่อมขวางที่เป็นสารเคมี - สามารถฆ่าเชื้อได้พร้อมกัน
ผลิตรภัณฑ์จากพลาสติกวิศวกรรมที่เชื่อมผ่านด้วยรังสี (เช่น polybutylene terephthalate, polyamide)	<ul style="list-style-type: none"> - ความต้านทานอุณหภูมิสูงขึ้น - ความบกพร่องด้านยานยนต์และการใช้งานอื่น ๆ

ตารางที่ 2.3 ข้อดีและข้อเสียของการเชื่อมขวางด้วยรังสี

ข้อดี	ข้อเสีย
พอลิเมอร์จำนวนมากสามารถเชื่อมขวางได้ถึงแม้จะเป็นสารประกอบก็ตาม	ประโยชน์และกระบวนการในการฉายรังสียังไม่เป็นที่แพร่หลาย
จำนวนของศูนย์บริการมีอยู่ทั่วโลก	การใช้บริการของศูนย์บริการต่างๆ จะต้องถูกจัดส่งและอยู่ในการควบคุมของผู้อื่นที่ไม่ใช่พนักงานระหว่างกระบวนการฉายรังสี
degree of crosslink สามารถควบคุมได้ด้วยปริมาณของรังสี และสามารถใช้ในกระบวนการขนาดเล็กได้	ต้องใช้ความเชี่ยวชาญสูงด้านอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับกระบวนการเชื่อมขวาง
เชื่อถือได้	
พลังงานที่ใช้ในนั้นมีประสิทธิภาพสูง	
เป็นกระบวนการที่สะอาด ไม่เกิดผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่ต้องการ	

ในกระบวนการฉายรังสีจะให้อนุมูลอิสระ (free radicals) ซึ่งมักจะทำปฏิกิริยาทางเคมีในรูปแบบต่างๆ บางครั้งก็มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้า อนุมูลอิสระสามารถรวมตัวกันอีกครั้งเพื่อสร้างการเชื่อมขวาง ซึ่งระดับของการเชื่อมขวางขึ้นอยู่กับพอลิเมอร์และปริมาณของรังสี ข้อดีอย่างหนึ่งของการฉายรังสีเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางคือระดับของการเชื่อมขวางสามารถควบคุมได้ง่ายโดยปริมาณของรังสีที่ใส่ไป

ซึ่งในกระบวนการฉายรังสีนี้ไม่เพียงแต่ไปเพิ่มการเชื่อมขวางเท่านั้น มันยังสามารถเกิดการตัดสายโซ่ ที่เรียกว่า scissioning ขึ้นด้วย เมื่อพอลิเมอร์ถูกนำไปฉายรังสี สายโซ่พอลิเมอร์จะถูกตัดออก และมวลโมเลกุลของมันจะลดลง การเชื่อมขวางและการถูกตัดของสายโซ่ (scissioning) จะเกิดขึ้นในเวลาเดียวกัน ซึ่งจะมีกระบวนการในกระบวนการหนึ่งเกิดขึ้นมากกว่า ซึ่งขึ้นกับพอลิเมอร์และปริมาณของรังสีที่ให้ไป อัตราการเกิดขึ้นของทั้งสองกระบวนการคือค่า G ซึ่งหมายถึงจำนวนเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นกับการดูดกลืนพลังงานที่ 100 eV สามารถแปลงเป็นหน่วย $\mu\text{mol/J}$ โดยการคูณ G ด้วย 0.1036

2.4 กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย

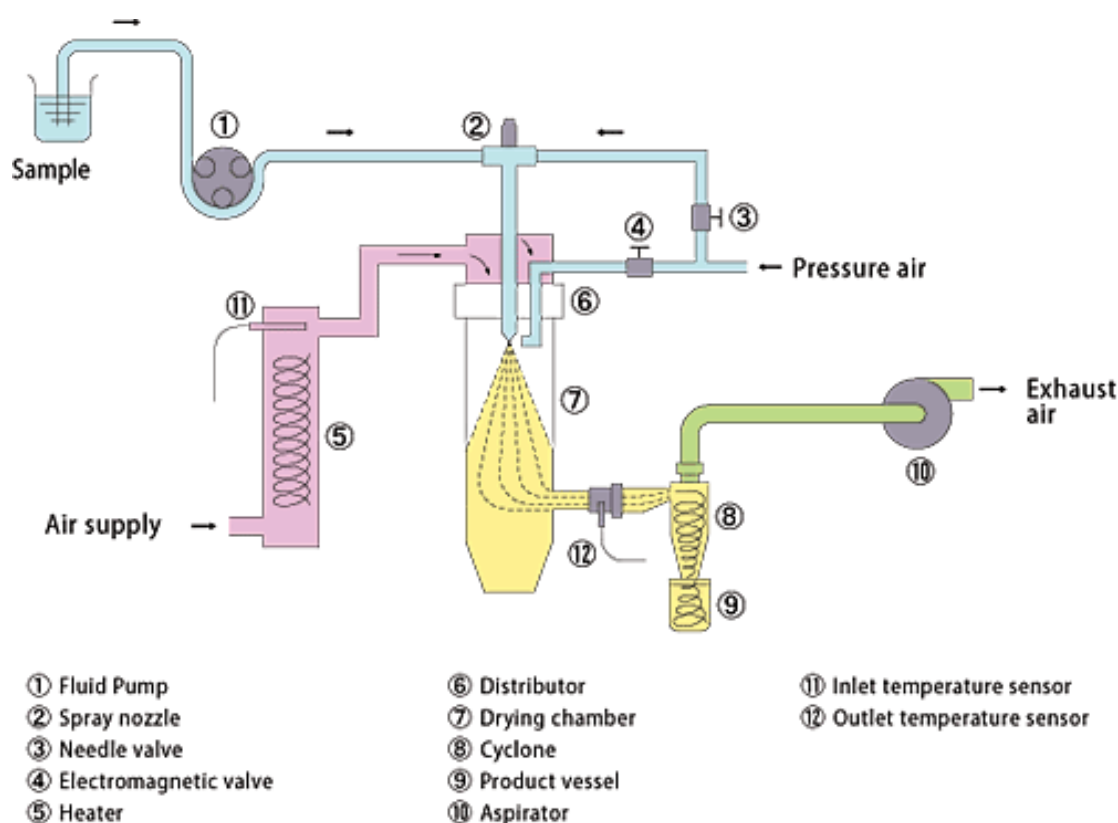
วิธีการที่ใช้ในการผลิตอนุภาคนาโนสามารถแบ่งออกเป็นสามกลุ่มหลัก

1. วิธีทางกายภาพเคมี เช่น การสร้างอนุภาคนาโนโดยใช้พอลิเมอร์ที่เตรียมไว้และทำให้เกิดการตกตะกอนด้วยการระเหยของสารที่เป็นอิมัลชัน - การแพร่หรือการลดการละลายในน้ำของโปรตีนด้วยการใช้เกลือที่มีความเข้มข้นสูง (reverse salting-out)
2. วิธีการสังเคราะห์สารเคมีในระดับของมาโครโมเลกุล (macromolecules) ทำให้เกิดปฏิกิริยา เช่น การทำปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันหรือการแยกสารตั้งต้นออกเป็น 2 ชั้น (interfacial polycondensation reactions)
3. วิธีการเชิงกล การใช้อุปกรณ์ที่ใช้พลังงานสูงเช่น โฮโมจีไนเซอร์ (homogenizers) ที่ใช้ความดันสูง

จุพาลกรณ์มหาวิทยาลัย

เครื่องพ่นแบบดั้งเดิมซึ่งเป็นวิธีที่สามของวิธีการดังกล่าวข้างต้น มักใช้ในการเปลี่ยนสารที่เป็นของเหลวให้กลายเป็นผงอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ ความเร็วของกระบวนการและระยะเวลาในการอบแห้งที่สั้นทำให้สามารถอบแห้งผลิตภัณฑ์ที่ไวต่ออุณหภูมิได้โดยไม่มีการสลายตัว กระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยนี้ใช้เพื่อปรับปรุงการเก็บรักษาในรูปของแข็งแห้ง ได้มีการพัฒนาไปใช้ในด้านเภสัชกรรม เครื่องสำอางค์ ซึ่งวิธีการนี้จะถูกใช้สำหรับการห่อหุ้ม (encapsulation) เป็นหลัก ผงที่ได้จากกระบวนการดังกล่าวนี้จะเป็นระบบเมทริกซ์ในการสร้างตัวเป็นอนุภาคขนาดไมโคร ซึ่งจะมีรูปร่างเป็นทรงกลม ขึ้นกับธรรมชาติของวัสดุที่นำพ่นฝอยและเงื่อนไขในการอบแห้งที่ป้อนเข้าสู่ระบบ เช่น อุณหภูมิเข้า ความเข้มข้นของของแข็ง อัตราการไหลของแก๊สหรืออัตราการป้อน ตัวอย่างของผงที่ได้โดยทั่วไปจะเป็นสารเสื่อผสม (heterogeneous) และ อสัณฐาน (amorphous) ผลผลิตที่ได้

(overall yields) จากการอบแห้งแบบพ่นฝอยบนการทดลองจะมีขีดจำกัด ซึ่งจะมีค่าอยู่ประมาณ 50 % – 70 % ในกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยนี้ จะถูกใช้เป็นเทคนิคสำหรับการผลิตยา โปรตีน วิตามิน นมผง และวัสดุอื่นๆเช่น นาโนเทคโนโลยี (nanotechnology) ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalysts) เซลล์เชื้อเพลิง (fuel cells) แบตเตอรี่ (batteries) รูปที่ 2.6 จะแสดงหลักการและอุปกรณ์ของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย



รูปที่ 2. 6 หลักการและอุปกรณ์ของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย

หลักการทำงานของเครื่องอบแห้งแบบพ่นฝอย

1. การทำให้สารกลายเป็นละอองฝอย ด้วยใช้หัวฉีด (atomizer) สารจะถูกป้อนเข้ามาจากด้านบน

ผ่านเข้าไปในหัวฉีด ภายในหัวฉีดมีลักษณะคล้ายท่อซ้อนกันอยู่ 2 ชั้น ชั้นในสุดจะเป็นสารที่ป้อนเข้ามา ชั้นถัดมาจะเป็นอากาศร้อนที่ป้อนเข้ามา และบริเวณปลายหัวฉีดนั้น ลมร้อนจะดันให้สารกลายเป็นละอองออกมา

2. การระเหยของละอองฝอย จะเกิดในขณะที่ละอองฝอยอยู่ใน 챔เบอร์ (chamber) อากาศร้อนจะถ่ายเทความร้อนให้กับละอองฝอย และขณะเดียวกันก็จะพาเอาละอองฝอยให้ไปยัง ไซโคลน (cyclone) เพื่อทำการแยกอนุภาค
3. การแยกละอองฝอยออกจากอากาศ โดยการใช้ไซโคลน อนุภาคของสารที่ต้องการจะตกลงสู่ด้านล่างของไซโคลน ส่วนอากาศนั้นก็จะถูกดูดผ่านไปยัง ตัวกรอง เพื่อกรองอนุภาคขนาดเล็กที่อาจหลุดตามอากาศไปด้วยก่อนจะปล่อยอากาศออกไปสู่ภายนอก

สำหรับประโยชน์ของการอบแห้งแบบพ่นฝอย

1. ขนาดของอนุภาคควบคุมได้ง่าย โดยขึ้นอยู่กับหัวฉีดและอุณหภูมิอากาศร้อน
2. อนุภาคที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นทรงกลม ซึ่งทำให้มีค่าอัตราส่วน (aspect ratio) ต่ำที่สุดคือเท่ากับ 1 ทำให้อนุภาคที่ได้สามารถแพ็คตัวในเมทริกซ์ได้แน่นที่สุด
3. อนุภาคจะมีองค์ประกอบทางเคมีเช่นเดียวกับสารตั้งต้น
4. ใช้ระยะเวลาในการดำเนินการน้อย เพียงแค่ 3-40 วินาทีเท่านั้นที่ละอองฝอยอยู่ใน 챔เบอร์ (chamber)
5. ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์สูง
6. ง่ายต่อการนำไปใช้งาน ซึ่งก็คือการผสมกับสารตัวอื่นๆ

2.5 โคเอเจนต์ (coagent) [6, 16, 21]

สำหรับสารโคเอเจนต์ (coagents) จะเป็นตัวช่วยในการแก้ปัญหาส่วนใหญ่ของกระบวนการทำให้ยางคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ (peroxide) โคเอเจนต์นี้จะเป็นสารที่เป็นมัลติฟังก์ชันนอล (multifunctional) กล่าวคือมีหลายหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล ซึ่งจะเป็นโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่จะทำปฏิกิริยาแตกตัวให้อนุมูลอิสระ (free radical) สูง ซึ่งขึ้นกับโครงสร้างพื้นฐานของมัน โดยทั่วไปแล้ว

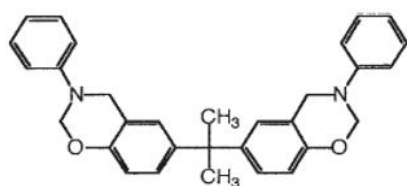
สารโคเอเจนต์จะสามารถจำแนกออกได้เป็น 2 กลุ่มหลักๆ ดังตารางที่ 2.4 โคเอเจนต์ ชนิดที่ 1 (Type I) จะเป็นโมเลกุลมีขั้วที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ลักษณะสำคัญของโอเจนท์ชนิดนี้จะมีควมว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดการคงรูปก่อนเวลาอย่างรวดเร็ว ในการใช้โคเอเจนต์ชนิดนี้จะไม่เพียงแต่เป็นการเพิ่มอัตราการบ่มของยางเท่านั้นแต่ก็ยิ่งไปเพิ่มความหนาแน่นในการเชื่อมขวางอีกด้วย สำหรับโคเอเจนต์ชนิดที่ 2 (Type II) โดยทั่วไปจะเป็นโคเอเจนต์ที่มีความเป็นขั้วต่ำ โคเอเจนต์ชนิดที่ 2 นี้ จะไปเพิ่มความหนาแน่นในการเชื่อมขวางสูงขึ้นเพียงอย่างเดียวแต่จะไม่ไปเพิ่มอัตราการบ่มของยางดังโคเอเจนต์ชนิดแรก ซึ่งโคเอเจนต์ทั้งสองชนิดนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้กับกระบวนการทำให้ยางคงรูปด้วยการฉายรังสี

ตารางที่ 2.4 ชนิดของโคเอเจนต์

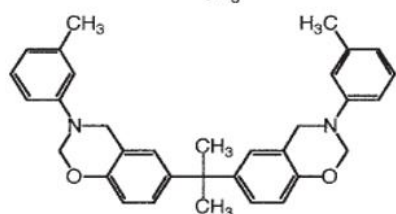
Type I	Type II
Ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)	Diallyl phthalate (DAP)
Zinc acrylate (ZDA)	Triallyl isocyanurate (TAIC)
Zinc methacrylate (ZDMA)	Triallyl cyanurate (TAC)
N,N'-m-phenylenedimaleimide (PDM)	Divinylbenzene (DVB)
Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)	Triallylphosphate(TAP)
Pentaerythritol triacrylate (PETRA)	High-vinyl 1,2 polybutadiene (HVPBD)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

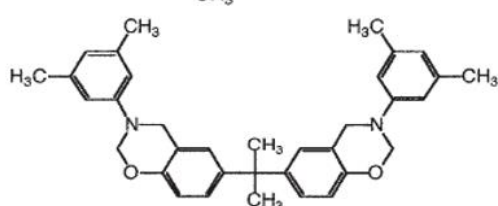
Ning และ Ishida [22, 23] ได้ทำการสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซินซึ่งเป็นเรซินชนิดเทอร์โมเซต ในการ สังเคราะห์ใช้สารตั้งต้นประเภทบิสฟีนอล (bisphenol) ฟอมาลดีไฮด์ (formaldehyde) และอะมีน (aliphatic or aromatic amine) ทำให้ได้เรซินในตระกูลเบนซอกซาซีนที่มีสมบัติเด่นหลายประการ สามารถนำมาใช้งานต่างๆ เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่าย ต้นทุนการผลิตต่ำมีสมบัติทางกายภาพ ทางเคมี ทางกล รวมทั้งสมบัติทางไฟฟ้าที่สมดุลเหมาะสมกับการใช้งานต่างๆ ดังในรายงานของ Ishida และ Rimdusit [24] Ishida และ Allen [25] หรือของ Ishida และ Low [26] โครงสร้างที่สามารถออกแบบได้อย่างหลากหลายของเบนซอกซาซีนแสดงให้เห็นได้ในกลุ่มเบนซอกซาซีนสมรรถนะสูงหลายชนิด ยกตัวอย่างเช่น Ishida และ sander [27] ได้ทำการสังเคราะห์ชนิดของเบนซอกซาซีนเรซินชนิดใหม่ ซึ่งเป็นเบนซอกซาซีนที่ใช้สารตั้งต้นชนิดอะโรมาติกอะมีน เช่น อะนิลีน (aniline) โทลูอิดีน (toluidine) ไชลิดีน (3,5-xylylidene) แสดงดังรูปที่ 3.1 และตารางที่ 3.1



บิสฟีนอลเอ-อะนิลีน เบนซอกซาซีนเรซิน :
bisphenol-A-aniline Type (BA-a)



บิสฟีนอลเอ-โทลูอิดีน เบนซอกซาซีนเรซิน :
bisphenol-A-toluidine Type (BA-mt)



บิสฟีนอลเอ-ไชลิดีน เบนซอกซาซีนเรซิน :
bisphenol-A-3,5-xylylidene Type (BA-35x)

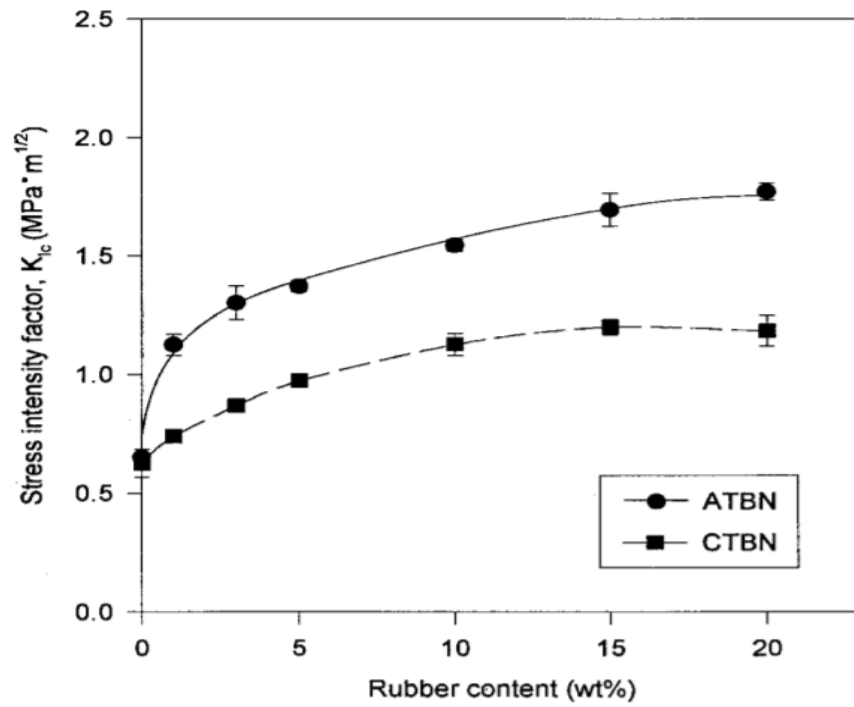
รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของเบนซอกซาซีนที่มีหมู่อะโรมาติกอะมีน (arylamine-based benzoxazineresin) [27]

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกลของพอลิเบนซอกซาซีน [27]

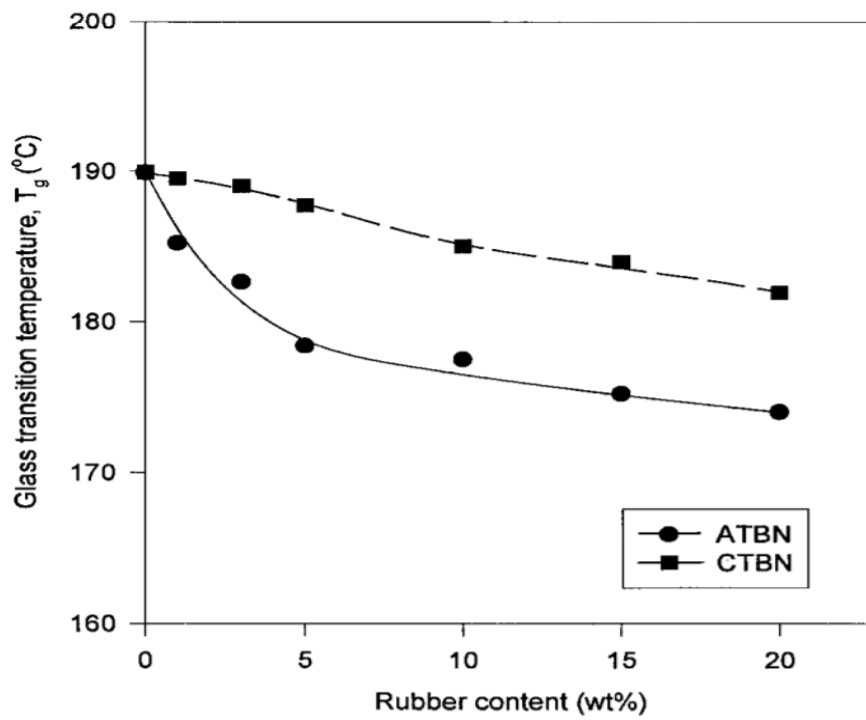
	BA-pt	BA-a	BA-mt	BA-35x
T_g (°C)	153	170	210	245
Storage modulus at 28 °C (GPa)	1.22	1.39	1.78	1.63
Loss modulus at 28 °C (MPa)	20.8	15.7	35.8	25.9
Storage modulus at rubbery plateau (MPa)	—	4.4 at 225 °C	11.9 at 265 °C	13.6 at 285 °C
Molecular weight between crosslinks (rubber elasticity)	—	1300	500	430
Molecular weight between crosslinks (Nielsen's equation)	—	610	360	325
Crosslink density (mol/cm ³) (Nielsen's equation)	—	1.1×10^{-3}	1.9×10^{-3}	2.6×10^{-3}
Density @ 27.5 °C (g/cm ³)	1.29	1.33	1.32	1.26

อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ชนิดนี้ยังคงมีสมบัติที่ค่อนข้างแข็งเกร็ง (rigid) ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงให้พอลิเมอร์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีนมีความเหนียวเพิ่มมากขึ้น

Jang และ Seo [28] จึงได้ทำการปรับปรุงสมรรถนะของพอลิเมอร์ชนิดพอลิเบนซอกซาซีน โดยการตัดแปรรด้วยยางเหลวชนิด amine-terminated butadiene acrylonitrile rubber (ATBN) และ carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber (CTBN) จากผลงานการวิจัยพบว่า สมบัติทางกลของพอลิเบนซอกซาซีน เช่น ค่าสัมประสิทธิ์ความทนทานต่อการแตกหัก (fracture toughness) มีค่าสูงขึ้นเมื่อทำการเติมยางเหลวชนิด ATBN และยางเหลว CTBN แสดงผลการทดลอง ดังรูปที่ 3.2 และหากเปรียบเทียบสมบัติทางกลของพอลิเบนซอกซาซีนที่ ตัดแปรรด้วยยางเหลวทั้ง 2 ชนิด จะได้ว่า พอลิเบนซอกซาซีนที่ตัดแปรรด้วยยางเหลวชนิด ATBN มีสมบัติทางกลที่ดีกว่าพอลิเบนซอกซาซีนที่ตัดแปรรด้วยยางชนิดเหลว CTBN อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาสมบัติทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนที่ตัดแปรรด้วยยางชนิดเหลว CTBN มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าพอลิเบนซอกซาซีนที่ตัดแปรรด้วยยางชนิดเหลว ATBN แสดงผลดังรูปที่ 3.3 ดังนั้น ในการเลือกใช้ชนิดยางเหลวเพื่อทำหน้าที่ตัดแปรรพอลิเบนซอกซาซีนก็จะต้องพิจารณาทั้งสมบัติทางกลและทางความร้อนประกอบด้วย ดังนั้นหากใช้อนุภาคยางนาโนที่ผ่านการวัลคาไนซ์ เช่น ยางธรรมชาติ แทนยางเหลวในพอลิเบนซอกซาซีน จึงเป็นไปได้ว่าสามารถปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงเปราะของพอลิเมอร์ดังกล่าวได้ดีมากยิ่งขึ้น

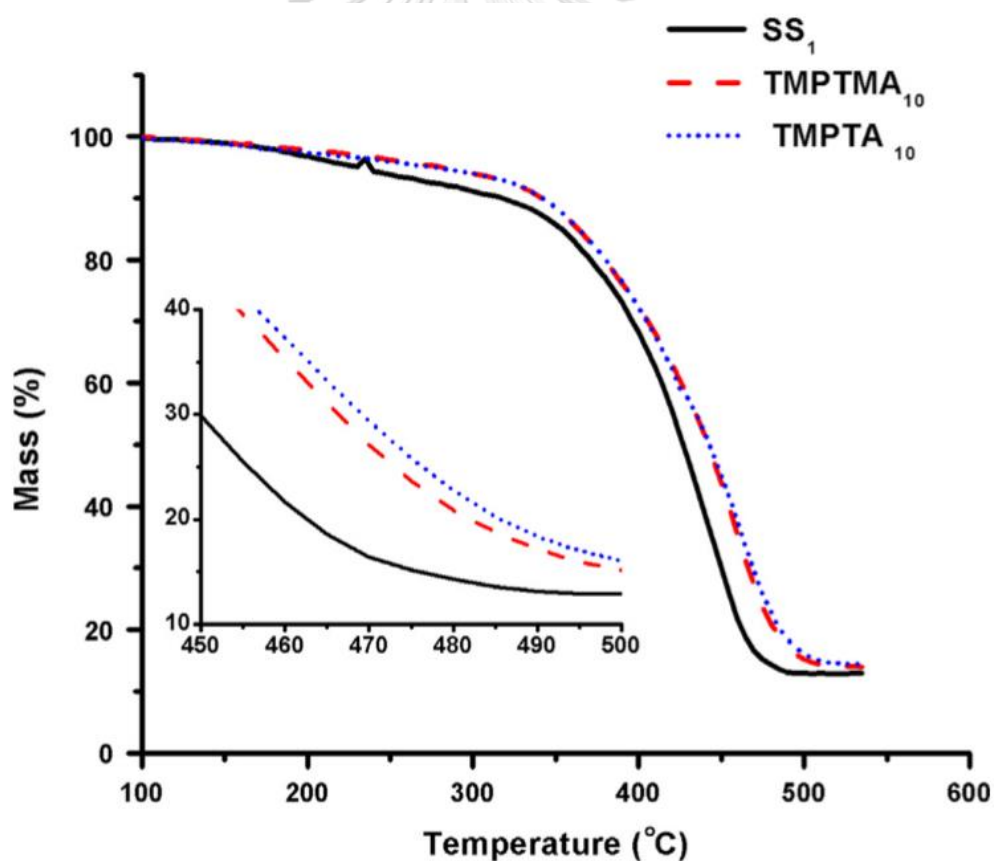


รูปที่ 2.8 ค่าสัมประสิทธิ์ความทนทานต่อการแตกหักของปริมาณที่เติมในพอลิเบนซอกซาซิน



รูปที่ 2.9 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของปริมาณที่เติมในพอลิเบนซอกซาซิน

Yesin และคณะ (2015) [5] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการเติมมอนอเมอร์ที่มีหลายหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล (polyfunctional monomer, PFMs) ลงในยางผสมของสไตรีน-บิวทาไดอีน (styrene butadiene rubber: SBR) และ เศษยางรถยนต์ (waste tire rubber, WTR) โดยผ่านกระบวนการทำให้ยางคงรูป 2 วิธี โดยวิธีการฉายรังสีด้วยรังสีแกมมาและระบบกัมมันต์ ซึ่ง PFMs ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติของยางผสมนี้มีสองชนิด ได้แก่ ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรเมทาคริเลต (trimethylolporpane trimethacrylate, TMPTMA) และ ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรอะคริเลต (trimethylolporpane triacrylate, TMPTA) ในการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมนี้พบว่า ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของยางผสมที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายรังสีแกมมา มีค่าสูงกว่ายางผสมที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมันต์ ดังรูปที่ 3.4 และเมื่อพิจารณาการเติม PFMs ลงไปในยางผสม



รูปที่ 2.10 TGA เทอร์โมแกรม ของยางผสม SBR/WTR ที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีแกมมา (25 kGy) และระบบกัมมันต์

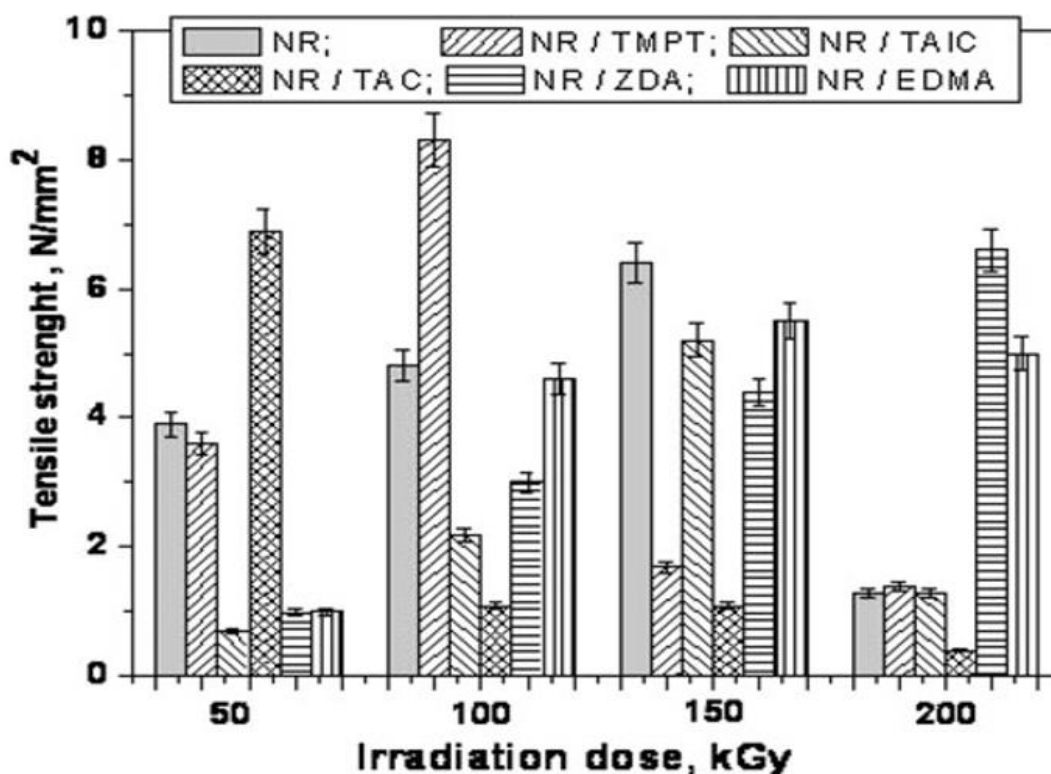
SBR/WTR จะเห็นได้ว่าการเติม TMPTMA จะมีค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสีย น้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์สูงกว่าการเติมด้วย TMPTA ดังตารางที่ 3.2 การต้านทานความร้อนที่สูงของ กระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีแกมมานั้นมีสาเหตุมาจากการเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลยาง แบบคาร์บอน – คาร์บอน ที่มีพลังงานพันธะ (bond energy) สูงกว่าระบบกำมะถัน ผลการทดลองที่ ได้นี้สามารถยืนยันได้ว่ากระบวนการเชื่อมขวางด้วยวิธีการฉายรังสีจะมีความต้านทานทางความร้อนที่ สูงกว่ากระบวนการเชื่อมขวางที่เตรียมด้วยระบบกำมะถัน

ตารางที่ 2.6 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของยางผสม SBR/WTR ที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยรังสี และระบบกำมะถัน

Samples	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{40%} (°C)	T _{60%} (°C)	T _{80%} (°C)	Residue (%)*
TMPTA	270	335	425	445	475	14.8
TMPTMA	280	340	425	455	480	16.2
SS**	230	315	415	440	460	13.0

* At 500°C

** Sulfur crosslinked blends

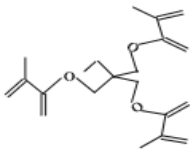
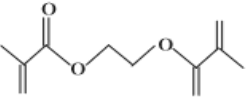
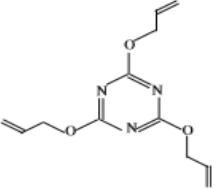
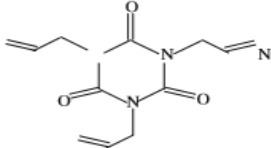
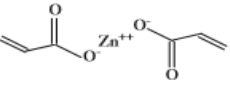


รูปที่ 2.11 ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) ต่อปริมาณการฉายรังสีด้วยลำอิเล็กตรอนและชนิดของ PFMs

Manila และคณะ (2013) [16] ได้ทำการศึกษาผลของการเติม PFMs 5 ชนิด ซึ่งเป็นสารโคเอเจนท์ที่เติมลงไปในยางธรรมชาติและทำการวัลคาไนซ์โดยลำอิเล็กตรอน (electron beam radiation) สารโคเอเจนท์ที่ใช้ในการศึกษามีดังต่อไปนี้ ไตรอัลลิลไซยานูเรต (triallyl cyanurate, TAC) ไตรอัลลิล ไอโซไซยานูเรต (triallyl isocyanurate, TAIC) ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรเมทาซิเลต (trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTMA) เอทิลีนไกลคอล ไดเมทาซิเลต (ethylene glycol dimethacrylate, EDMA) และ ซิงค์ ไดอะคริเลต (zinc diacrylate, ZDA) ซึ่งสมบัติต่างๆของสารโคเอเจนท์จะถูกแสดงใน ตารางที่ 3.3 ในการศึกษาสมบัติทางกลและความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง (crosslink density) ของยางธรรมชาติ ที่ปริมาณความเข้มของลำอิเล็กตรอนที่ 50 – 200 kGy นั้นพบว่า อิทธิพลของการเติม PFMs ในยางธรรมชาติต่อความต้านแรง

ดึง (tensile strength) เป็นไปดังนี้ NR/TMPTMA > NR/EDMA > NR/ZDA > NR/TAIC > NR/TAC
 ดังรูปที่ 3.5 จะเห็นได้ว่ายางธรรมชาติที่เติมด้วย TMPTMA จะมีค่าความต้านแรงดึงเท่ากับ 8.3
 N/mm³ ซึ่งเป็นค่าความต้านแรงดึงสูงที่สุดที่ปริมาณการดูดซับลำอิเล็กตรอนที่ 100 kGy

ตารางที่ 2.7 สมบัติของพอลิฟังก์ชันนอลมอนอเมอร์ [16]

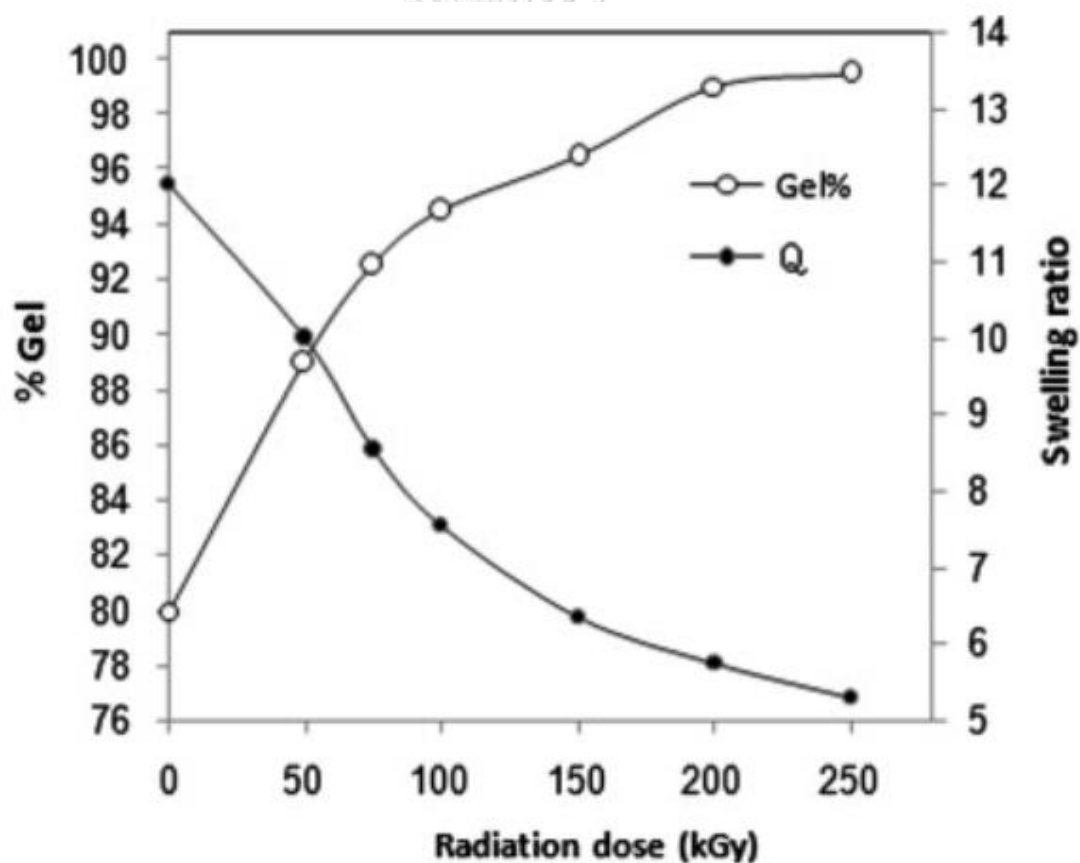
Polyfunctional monomer	Type/ functionality	Chemical structure	Chemical characteristics
TMPT (trimethylolpropane trimethacrylate)	I/3		Molecular weight: 338.4 Boiling point: >200 °C/1 mm Density: 1.06 g/cm ³ Volatility: moderate
EDMA (ethylene glycol dimethacrylate)	I/2		Molecular weight: 198.22 Boiling point: 85 °C Density: 1.051 g/cm ³ Volatility: high
TAC (triallylcyanurate)	II/3		Molecular weight: 249.27 Boiling point: 119–120 °C Density: 1.11 g/cm ³ Volatility: moderate
TAIC (triallylisocyanurate)	II/3		Molecular weight: 249.27 Boiling point: 149–152 °C Density: 1.159 g/cm ³ Volatility: moderate
ZDA (zinc acrylate)	I/2		Molecular weight: 207.50 Boiling point: 141 °C Density: 1.6 g/cm ³ Volatility: moderate

นอกจากนี้ ความต้านแรงดึงของพอลิเมอร์ยังมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง ดังแสดงใน ตารางที่ 3.4 พบว่าเมื่อปริมาณการฉายรังสีด้วยลำอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางก็มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อพิจารณาการเติม PFMs ชนิด TMPTMA จะให้ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูงที่สุดซึ่งนำไปสู่การเกิดโครงสร้างร่างแหแบบสามมิติ (three-dimensional network structure)

ตารางที่ 2.8 Gel fraction และ ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง [16]

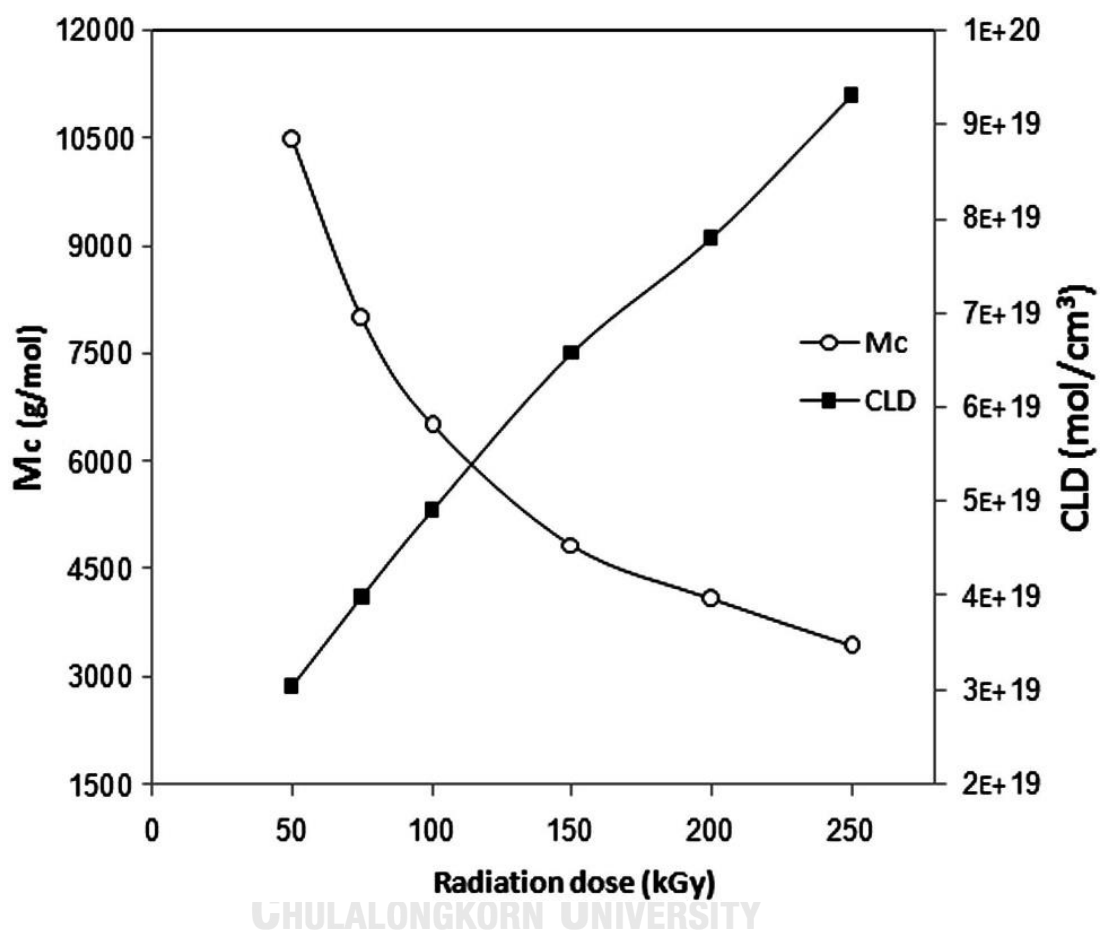
Sample	Dose (kGy)	m_i (g)	m_g (g)	m_s (g)	ρ_c (g/cm ³)	Gel fraction	G	v_{2m}	v (10 ⁻⁵ mol/cm ³)
NR	50	1.2533	6.6088	0.8639	0.8114	68.9300	6.2307	0.1383	6.3052
	100	1.0911	7.5109	1.0191	0.8114	93.4019	5.9685	0.1435	6.8245
	150	1.0228	6.4755	0.9568	0.8114	93.5471	5.4042	0.1561	8.1957
	200	0.7638	5.0042	0.7501	0.8114	98.2064	5.3137	0.1584	8.4552
NR + TMPT	50	0.9417	6.0789	0.9198	0.8110	97.6744	5.2529	0.1599	8.6368
	100	0.9538	4.9978	0.9365	0.8110	98.1945	4.0610	0.1976	13.8915
	150	1.0201	4.8446	0.9898	0.8110	97.0355	3.6471	0.2152	16.9391
	200	0.9651	4.0079	0.9504	0.8110	98.4768	3.0128	0.2492	24.0672
NR + TAIC	50	0.9360	9.5236	0.9252	0.8113	98.8462	8.7061	0.1030	3.4159
	100	0.9649	8.1415	0.9523	0.8113	98.6942	7.0725	0.1239	4.9953
	150	0.8829	5.8070	0.8731	0.8113	98.8878	5.2941	0.1589	8.5131
	200	0.8542	4.2076	0.8351	0.8113	97.9774	3.7832	0.2091	15.8322
NR + TAC	50	0.8440	6.5078	0.7969	0.8112	94.4193	6.7198	0.1295	5.4971
	100	0.8920	5.8928	0.8663	0.8112	97.1165	5.4408	0.1553	8.1092
	150	1.0054	6.0332	0.9800	0.8112	97.4716	4.8350	0.1714	10.0835
	200	0.9821	4.7908	0.9249	0.8112	94.1757	3.9191	0.2033	14.8611
NR + ZDA	50	0.8085	6.0334	0.7776	0.8113	96.1733	6.3322	0.1364	6.1204
	100	0.8546	5.4053	0.8220	0.8113	96.1832	5.2235	0.1607	8.7267
	150	0.8069	4.3489	0.7798	0.8113	96.6488	4.2876	0.1981	12.5664
	200	0.8358	3.9121	0.8097	0.8113	96.8796	3.5896	0.2179	17.4427
NR + EDMA	50	1.0253	10.0146	1.0235	0.8111	99.8186	8.2281	0.1084	3.7866
	100	1.0838	9.2480	1.0700	0.8111	98.7212	7.1588	0.1226	4.8854
	150	1.0397	7.2732	1.0106	0.8111	97.1955	5.8042	0.1470	7.1847
	200	1.0241	6.4720	1.0073	0.8111	98.3596	5.0810	0.1644	9.1839

Abadchi และคณะ [13] ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคยางพอลิบิวทาไดอิน (polybutadiene rubber, BR) โดยการใช้รังสีแกมมาและตามด้วยกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย พบว่าเมื่อปริมาณการฉายรังสีเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าปริมาณเจล (gel content) มีค่าสูงขึ้น ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (crosslink density) ที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน ในขณะที่ค่าสัดส่วนการขยายตัว (swelling ratio) และ ค่ามวลโมเลกุลระหว่างการเชื่อมขวาง (molecular weight between crosslink) มีค่าลดลง ที่ปริมาณของค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (CLD) เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 3.6 และรูปที่ 3.7 ซึ่งแสดงให้เห็นพฤติกรรมของการเชื่อมขวางของผงยางพอลิบิวทาไดอินจากกระบวนการฉายรังสี

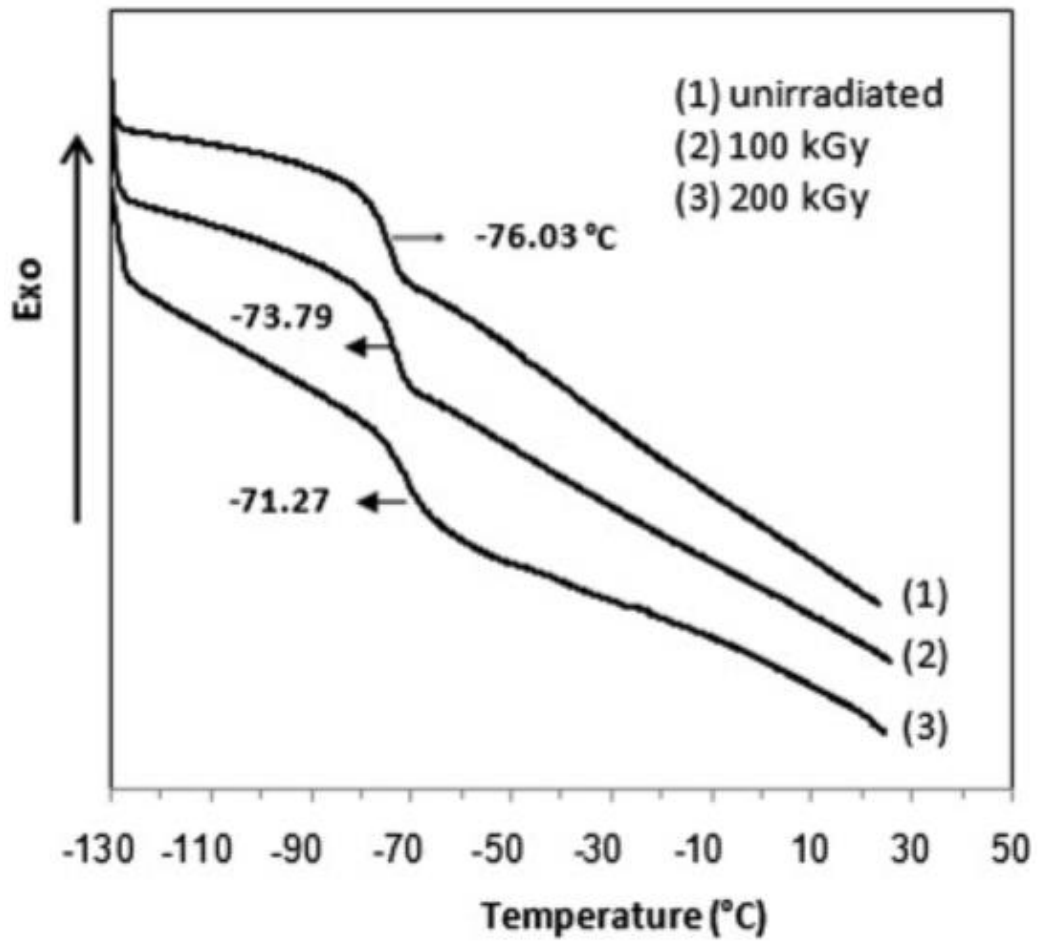


รูปที่ 2.12 ปริมาณเจล (gel content) และ ค่าสัดส่วนการขยายตัว (swelling ratio) ของยางพอลิบิวทาไดอิน ที่ปริมาณการฉายรังสีตั้งแต่ 0 – 250 kGy [13]

และเมื่อศึกษาผลของการฉายรังสีที่มีต่อค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) พบว่า เมื่อปริมาณการฉายรังสีสูงขึ้น มีผลทำให้ค่า T_g มีค่าสูงขึ้นด้วย ดังรูปที่ 3.8 เนื่องจากการลดลงของความสามารถในการยับยั้งตัวของสายโซ่โมเลกุล ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของแรงทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิวิทาไดอิน นำไปสู่การเกิดโครงสร้างร่างแห 3 มิติ นั่นเอง



รูปที่ 2.13 ผลของปริมาณรังสีต่อมวลโมเลกุลระหว่างการเชื่อมขวาง (molecular weight between crosslink) และ ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (CLD) [13]



รูปที่ 2.14 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยางพอลิบิวทาไดอิน ที่ปริมาณการฉายรังสี 100 และ 200 kGy [13]

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 บิสฟีนอล-เอ (Bisphenol-A)
- 3.1.2 พาราฟอร์มัลดีไฮด์ (Paraformaldehyde)
- 3.1.3 3,5-ไซลิดีน (3,5-xylidine)
- 3.1.4 ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรเมทาคริเลต (trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTMA)
- 3.1.5 น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex)
- 3.1.6 สายละลายโทลูอีน (toluene)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือทดสอบ

- 3.2.1 งานเพาะเชื้อใช้ในการขึ้นแผ่นฟิล์มของยาง
- 3.2.2 ตู้อบลมร้อน (oven)
- 3.2.3 เครื่องอัดขึ้นรูป (compression molder)
- 3.2.4 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 3.2.5 เครื่อง Hot plate
- 3.2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)
- 3.2.7 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)
- 3.2.8 เครื่องวัดอุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)
- 3.2.9 เครื่องวัดอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Differential scanning calorimetry, DSC)
- 3.2.10 เครื่องทดสอบแรงกระแทก (pendulum impact tester)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์เบนซอกซาซีนเรซิน

เบนซอกซาซีน (BA-35x) เตรียมได้จากการผสมสารบิสฟีนอล-เอพาราฟอรัมาลดีไฮด์ และ 3,5-ไซลิดีน ที่อัตราส่วน 1:4:2 โดยโมล ผสมกันที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 40 นาที เบนซอกซาซีนเรซินที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำมาบดในถ้วยเซรามิก จัดเก็บในภาชนะที่ปิดสนิท และเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อลดการจับตัวเป็นก้อนเนื่องจากความชื้น

3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติที่ได้จากการฉายล่ำอเล็กตรอนด้วยปริมาณ 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ และที่ปริมาณการเติมโคเอเจนต์ชนิด trimethylolporpane trimethacrylate, TMPTMA ที่ปริมาณเท่ากับ 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr จะถูกนำไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย ด้วยเครื่อง spray drying (Buchi mini spray dryer model B-109 จาก BUCHI, Switzerland)

3.3.3 การเตรียมพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิต

นำอนุภาคยางที่ได้จากการผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยด้วยปริมาณ 5% มาผสมกับเบนซอกซาซีนเรซิน ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัด (Compression molder) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล จากนั้นนำชิ้นงานออกจากแม่แบบแล้วขัดชิ้นงานให้เรียบร้อยด้วยกระดาษทราย และนำไปทดสอบค่าความทนทานต่อแรงกระแทก

3.4 วิธีการทดสอบ

3.4.1 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ

3.4.1.1 การละลายและพฤติกรรมการบวมตัว

น้ำยางที่ได้จากการฉายด้วยล่ำอเล็กตรอนและเติม TMPTMA ถูกนำมาเลงบนงานเพาะเชื้อให้น้ำยางแห้งจนใสในอากาศโดยมีความหนาประมาณ 0.8 มิลลิเมตร ตัดเป็นชิ้นเล็กๆขนาด

3 × 5 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนัก จะได้น้ำหนักยางแห้ง (W_1) จากนั้นนำไปแช่ในโทลูอีน ($\rho_r = 0.87 \text{ g/cm}^3$, $V_1 = 106.4 \text{ mL/mol}$) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อได้ยางที่เกิดการบวมตัวแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก (W_2) จากนั้นให้น้ำยางไปอบแห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เพื่อกำจัดตัวทำละลายออกก่อนจะนำไปชั่งน้ำหนัก (W_3) สำหรับสัดส่วนการบวมตัว (Q) น้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง (M_c) ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (CLD) และปริมาณเจล (g) สามารถคำนวณได้จากสมการ Flory – Rehner equation [29-31]

$$Q = \frac{(W_2 - W_1) / \rho_s}{W_1 / \rho_r} \quad (3.1)$$

$$M_c = \frac{-\rho_r V_1 (\varphi_r^{\frac{1}{3}} - \frac{\varphi_r}{2})}{\ln(1 - \varphi_r) + \varphi_r + \chi_{12} \varphi_r^2} \quad (3.2)$$

$$\text{Where; } \varphi_r = \frac{1}{1 + Q}$$

$$CLD = \frac{\rho_r N}{M_c} \quad (3.3)$$

$$g = \frac{W_3}{W_1} \quad (3.4)$$

3.4.1.2 การเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลยาง

ในการศึกษาการเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลยาง สามารถตรวจสอบได้จากเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ดังรูปที่ 3.1 เพื่อตรวจสอบพันธะคู่และหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอนและการเติม TMPTMA ซึ่งจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) กับเลขคลื่น (Wave numbers) ในช่วง $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 3.1 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

3.4.1.2 ลักษณะเชิงสัญญาณวิทยา

ลักษณะเชิงสัญญาณวิทยาและขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติ สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ดังรูปที่ 3.2 โดยนำอนุภาคยางธรรมชาติที่ได้มาเคลือบพื้นผิวด้วยทองคำก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างสัญญาณ ซึ่งใช้ความต่างศักย์ 2.0 กิโลโวลต์



รูปที่ 3.2 เครื่อง Scanning electron microscope (SEM)

3.4.2 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

3.4.2.1 ความเสถียรภาพทางความร้อน

อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน (Degradation temperature, T_d) ของอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอนและการเติม TMPTMA ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยสมบัติเชิงความร้อน (Thermogravimetric analyser, TGA) ดังรูปที่ 3.3 โดยนำตัวอย่างที่มีน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม มาให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 25 – 850 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 ml/min



รูปที่ 3.3 เครื่อง Thermogravimetric analyser (TGA)

3.4.2.2 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว

อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอนและการเติม TMPTMA ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimetry (DSC) ดังรูปที่ 3.4 โดยนำน้ำหนักตัวอย่างประมาณ 5 – 10 มิลลิกรัม มาวิเคราะห์ด้วยการลดอุณหภูมิลงจาก 25 ถึง -100 องศาเซลเซียส ด้วยไนโตรเจนเหลวที่อัตราการลดอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังจากนั้นคงอุณหภูมิที่ -100°C เป็นเวลา 2 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิขึ้นมาจนถึง 25°C



รูปที่ 3.4 เครื่อง Differential scanning calorimetry (DSC)

3.4.3 การทดสอบสมบัติทางกล

3.4.2.2 ความทนทานต่อแรงกระแทก

ความทนทานต่อแรงกระแทกของคอมพอลิเมอร์ทดสอบด้วยเครื่องการกระแทกแบบไอซอด (pendulum impact tester) ดังรูปที่ 3.5 โดยทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D256 ลูกตุ้มจะกระแทกด้านหน้าของชิ้นทดสอบที่มีร่องบาก ชิ้นทดสอบแบบไอซอดจะมีขนาด $50 \times 12.5 \times 3$ มิลลิเมตร โดยมีมุมของร่องบาก 45° ลึก 2 มิลลิเมตร ความแข็งแรง การกระแทกของชิ้นทดสอบจะขึ้นอยู่กับค่ามุมหลังกระแทก ซึ่งปกติค่าพลังงานการกระแทก ในหน่วยปอนด์ฟุตสามารถอ่านได้โดยตรงจากหน้าปัดเครื่องทดสอบ



รูปที่ 3.5 เครื่อง pendulum impact tester

บทที่ 4

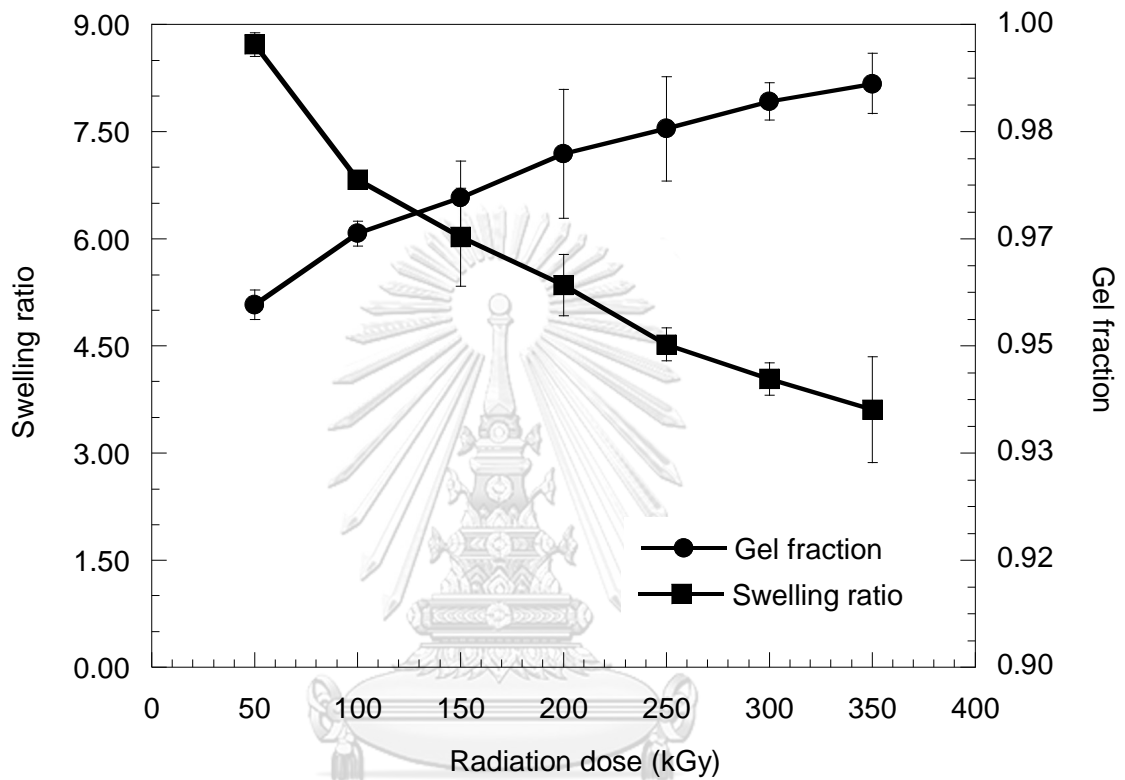
ผลการทดสอบและวิจารณ์ผลการทดสอบ

4.1 ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการฉายลำอิลีคตรอน และผลของปริมาณการเติมโคเอเจนต์

4.1.1 ผลของปริมาณลำอิลีคตรอนต่อการละลายและพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติ

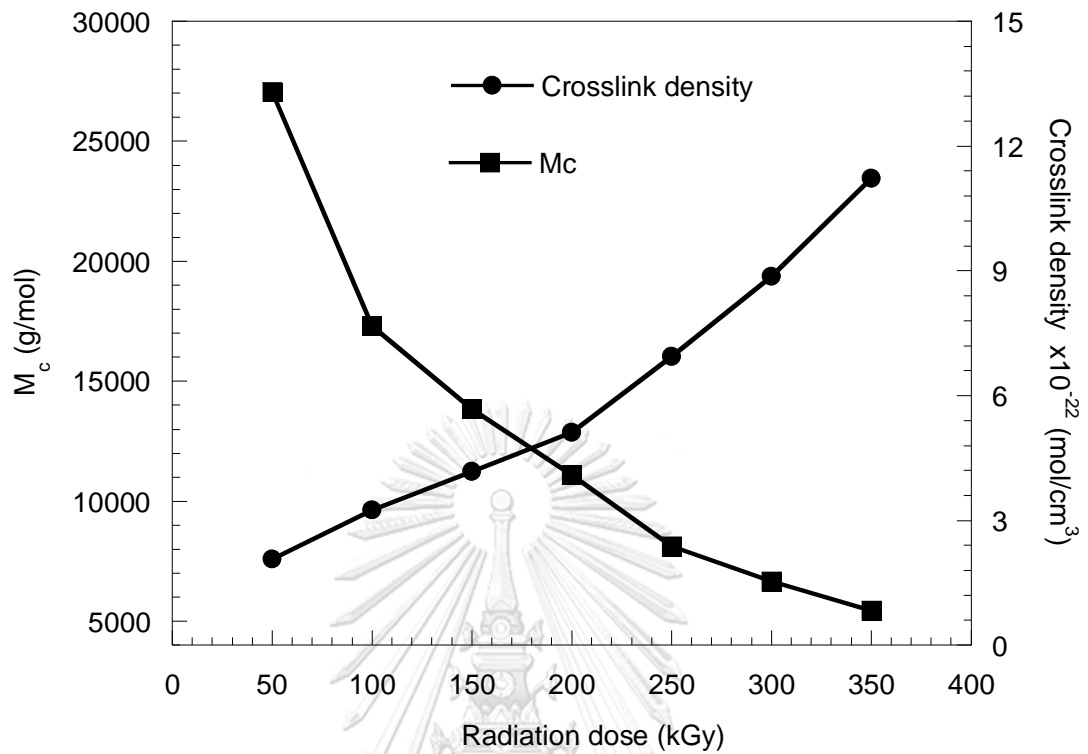
สำหรับพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติจะแสดงถึงความสามารถในการต้านทานการละลายของตัวทำละลาย ซึ่งสัดส่วนการบวมตัว (swelling ratio) นี้ มีผลเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวทำละลายและพอลิเมอร์เมทริกซ์ เพื่อกำหนดขนาดที่เปลี่ยนแปลงไปของการเชื่อมขวางในพอลิเมอร์ เมื่อปริมาณของการเชื่อมขวางในพอลิเมอร์มีค่าสูงจะส่งผลให้ค่าการบวมตัวต่ำลง จากรูปที่ 4.1 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการฉายลำอิลีคตรอนต่อสัดส่วนการบวมตัวของยางธรรมชาติ ภายหลังจากแช่ในตัวทำละลาย ได้แก่ โทลูอีน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งสัดส่วนการบวมตัวนี้จะถูกคำนวณจาก สมการที่ 3.1 พบว่าเมื่อปริมาณการฉายลำอิลีคตรอนเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสัดส่วนการบวมตัวลดลงเป็น 8.72 ± 0.17 , 6.83 ± 0.04 , 6.02 ± 0.69 , 5.35 ± 0.43 , 4.52 ± 0.23 , 4.04 ± 0.58 และ 3.60 ± 0.74 เมื่อเพิ่มปริมาณการฉายลำอิลีคตรอน เท่ากับ 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 kGy ตามลำดับ ซึ่งค่าสัดส่วนการบวมตัวที่ลดลงนี้เป็นผลเนื่องมาจากยางธรรมชาติได้รับพลังงานของลำอิลีคตรอน ทำให้โครงสร้างของยางธรรมชาติเกิดการเชื่อมขวางมากขึ้น ส่งผลให้มีความต้านทานการละลายต่อตัวทำละลายสูงขึ้น การต้านทานต่อตัวทำละลายของยางธรรมชาตินี้หมายถึงความสามารถของสายโซ่ยาง (rubber chain) ที่รักษาสมบัติทางกายภาพที่สำคัญ โดยเฉพาะความหนาแน่นของยางไว้ นอกจากนี้ปริมาณเจล (gel fraction) เป็นสัดส่วนของน้ำหนักยางที่ไม่เติมโคเอเจนต์ที่ไม่ละลายต่อน้ำหนักยางเริ่มต้น จากรูปที่ 4.1 จะแสดงปริมาณเจลของยางที่มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 0.956 ± 0.002 , 0.968 ± 0.002 , 0.973 ± 0.006 , 0.980 ± 0.010 , 0.984 ± 0.008 , 0.988 ± 0.003 และ 0.991 ± 0.005 เมื่อมีการเพิ่มปริมาณการฉายลำอิลีคตรอนเป็น 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 kGy ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า เมื่อยางธรรมชาติได้รับพลังงานอิลีคตรอนที่

มากขึ้น ปริมาณเจลจะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และมีค่าสูงที่สุดเมื่อได้รับปริมาณลำอิเล็กตรอน 350 kGy ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางเป็นร่างแหแบบสามมิติ (three-dimensional structure) [32] และความสามารถในการทนต่อการละลายที่สูงขึ้นจึงทำให้ปริมาณเจลเพิ่มสูงขึ้นด้วย



รูปที่ 4.1 (■) สัดส่วนการบวมตัวของยางธรรมชาติ และ (●) ปริมาณเจล ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์

สำหรับค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง (molecular weight between crosslink, M_c) และค่าความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง (crosslink density) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2 และสมการที่ 3.3 ตามลำดับ ซึ่งถูกแสดงดังรูปที่ 4.2 จากกราฟจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางและค่าความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง จะเห็นได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางจะมีแนวโน้มลดลงเป็น $27,060 \pm 932$, $17,300 \pm 194$, $13,830 \pm 2,802$, $11,090 \pm 1,616$, $8,115 \pm 838$, $6,650 \pm 1687$ และ $5,450 \pm 2096$ g/mol เมื่อปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นเป็น 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 kGy ตามลำดับ ค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางที่ลดลงตามปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนที่สูงขึ้นนี้มีแนวโน้มเดียวกันกับพฤติกรรมการบวมตัวของยาง ที่มีความสามารถในการละลายที่น้อย เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่สูง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่า เมื่อปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นเป็น 50 100 150 200 250 300 และ 350 kGy ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $2.07(\pm 0.07) \times 10^{-22}$, $3.24(\pm 0.04) \times 10^{-22}$, $4.18(\pm 0.96) \times 10^{-22}$, $5.12(\pm 0.78) \times 10^{-22}$, $6.94(\pm 0.48) \times 10^{-22}$, $8.86(\pm 0.60) \times 10^{-22}$ และ $11.23 \pm 0.77) \times 10^{-22}$ mol/cm³ ตามลำดับ เนื่องมาจากการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ของยางธรรมชาติ เกิดเป็นโครงสร้างร่างแหแบบสามมิติเมื่อได้รับพลังงานจากลำอิเล็กตรอน [16]



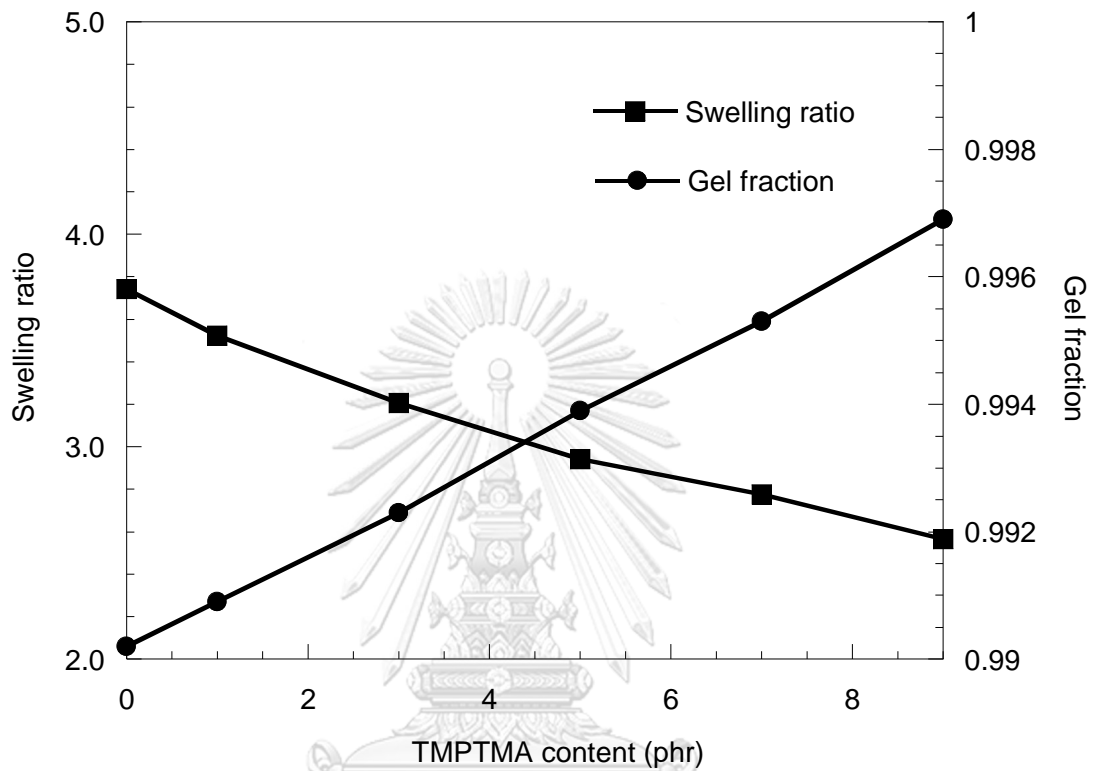
รูปที่ 4.2 (■) น้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง และ (●) ความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: 50, 100, 150, 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์

4.1.2 ผลของปริมาณโคเอเจนต์ต่อการละลายและพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติ

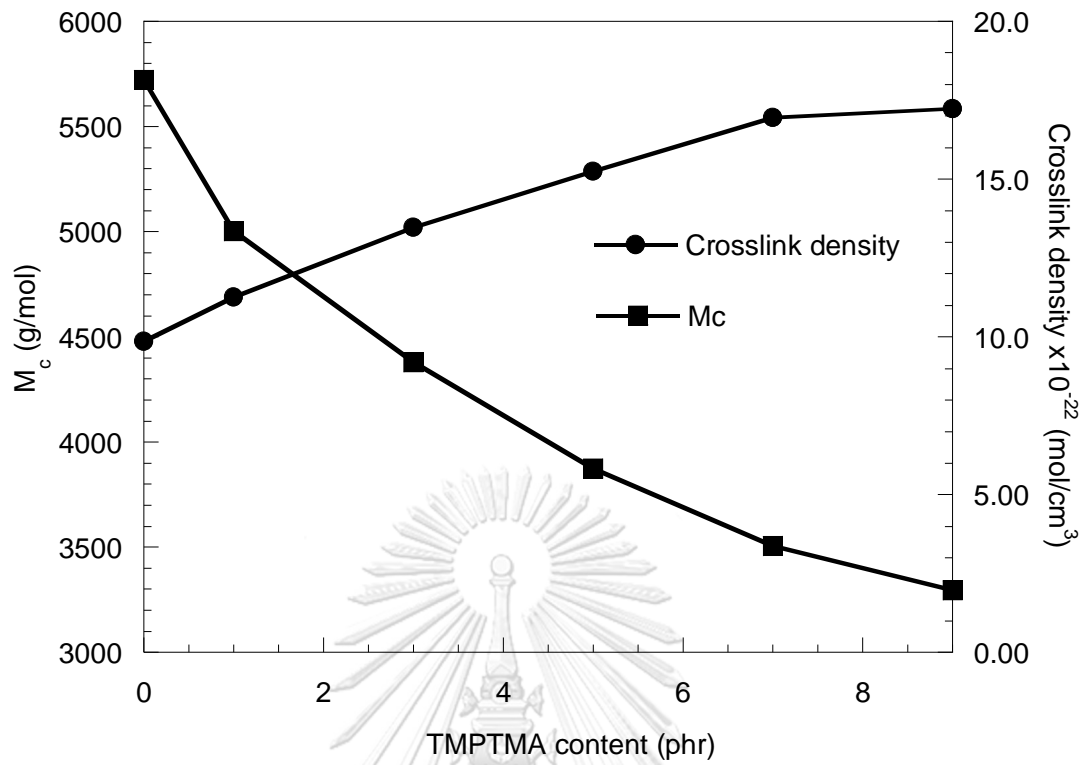
สำหรับพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติที่มีการเติมโคเอเจนต์ชนิด TMPTMA ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการต้านทานการละลายของตัวทำละลาย แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนที่ 350 กิโลเกรย์ โดยไม่มีการเติม TMPTMA นั้น จะมีค่าสัดส่วนการบวมตัวอยู่ที่ 3.74 ± 0.02 และเมื่อมีการเติม TMPTMA ลงไป พบว่าสัดส่วนการบวมตัวมีค่าลดลงเป็น 3.52 ± 0.02 , 3.20 ± 0.05 , 2.94 ± 0.03 , 2.78 ± 0.07 และ 2.57 ± 0.02 เมื่อเติม TMPTMA ที่ปริมาณ 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ของปริมาณน้ำยางธรรมชาติ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าสัดส่วนการบวมตัวที่ปริมาณการเติม TMPTMA 9 phr นั้นจะให้ค่าสัดส่วนการบวมตัวที่ต่ำที่สุดในขณะที่ปริมาณเจลที่เป็นสัดส่วนของน้ำหนัวยางที่ไม่ละลายต่อน้ำหนัวยางเริ่มต้นที่แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนที่ 350 กิโลเกรย์ โดยไม่มีการเติม TMPTMA นั้นจะให้ค่าปริมาณเจลเป็น 0.9902 และเมื่อมีการเติม TMPTMA ลงไป พบว่าปริมาณเจลจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเป็น 0.9909, 0.9923, 0.9939, 0.9953 และ 0.9969 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางเป็นร่างแหแบบสามมิติ (three-dimensional structure) ของ TMPTMA ในน้ำยางธรรมชาติ จึงส่งผลให้ความสามารถในการทนต่อการละลายที่สูงขึ้นและทำให้ปริมาณเจลเพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน

และสำหรับค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางจะแสดงดังรูปที่ 4.4 จากกราฟจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเติม TMPTMA ต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง พบว่าน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนที่ 350 กิโลเกรย์ โดยไม่เติม TMPTMA นั้นจะมีค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางเป็น $5,723 \pm 41$ g/mol และเมื่อเติม TMPTMA เพิ่มขึ้น จะพบว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง จะมีค่าลดลงเป็น $5,003 \pm 96$, $4,378 \pm 171$, $3,872 \pm 73$, $3,507 \pm 152$ และ $3,296 \pm 95$ g/mol - ซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับพฤติกรรมการบวมตัวของยาง เนื่องจากมีค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่เพิ่มสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ที่มีการเติม TMPTMA ที่มากขึ้น จาก 0, 1, 3, 5, 7 และ phr จะมีค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นเป็น $(9.86 \pm 0.07) \times 10^{-22}$, $(11.26 \pm 0.35) \times 10^{-22}$, $(13.46 \pm 0.44) \times 10^{-22}$, $(15.25 \pm 0.31) \times 10^{-22}$, $(16.96 \pm 00.81) \times 10^{-22}$ และ $(17.21 \pm 0.51) \times 10^{-22}$ mol/cm³

ตามลำดับ เนื่องมาจากการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ของยางธรรมชาติกับโคเอเจนต์ที่มากขึ้นเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหแบบสามมิติ



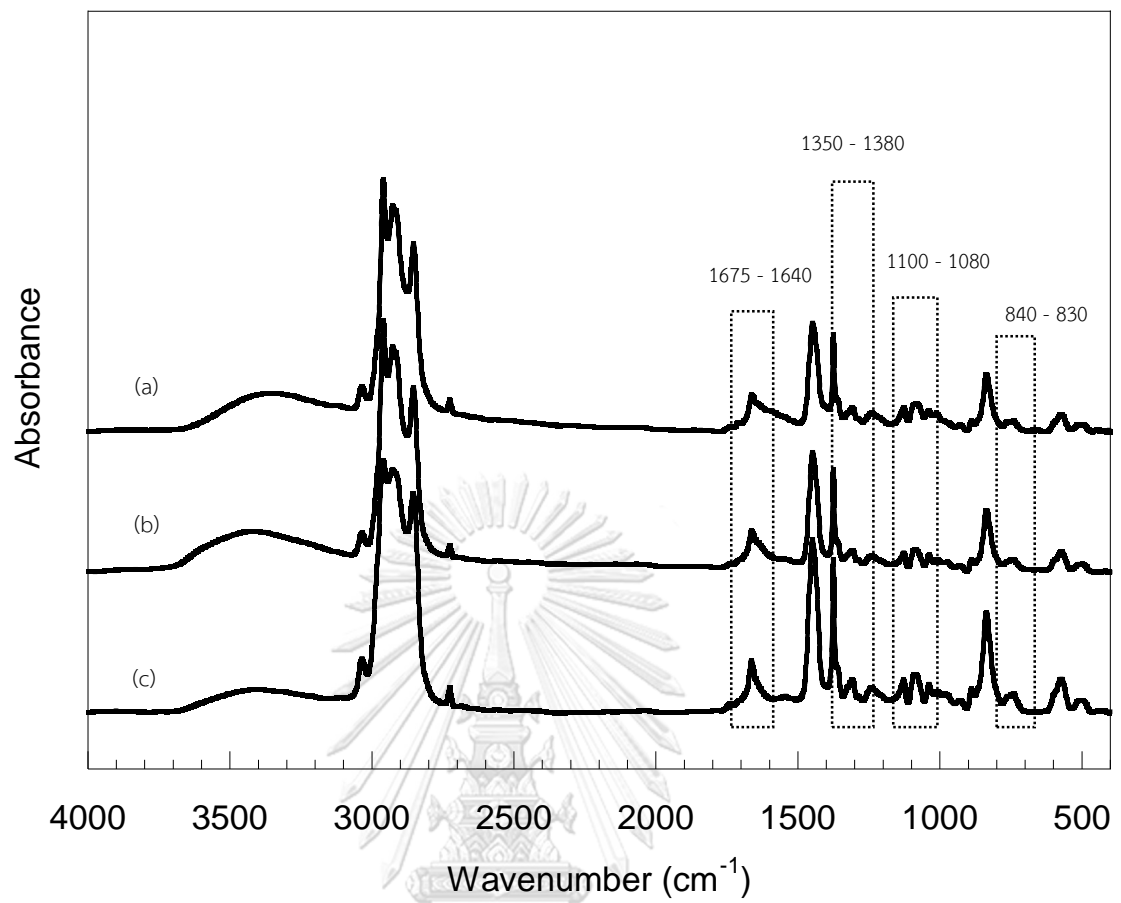
รูปที่ 4.3 (■) สัดส่วนการบวมตัวของยางธรรมชาติ และ (●) ปริมาณเจล ที่ปริมาณการเติม TMPTMA 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่การฉายล่ำอเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์



รูปที่ 4.4 (■) น้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวาง และ (●) ความหนาแน่นในการเชื่อมขวาง ที่ปริมาณการเติม TMPTMA 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่การฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์

4.1.3 ผลของปริมาณล่ำอเล็กตรอนต่อการเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลยาง

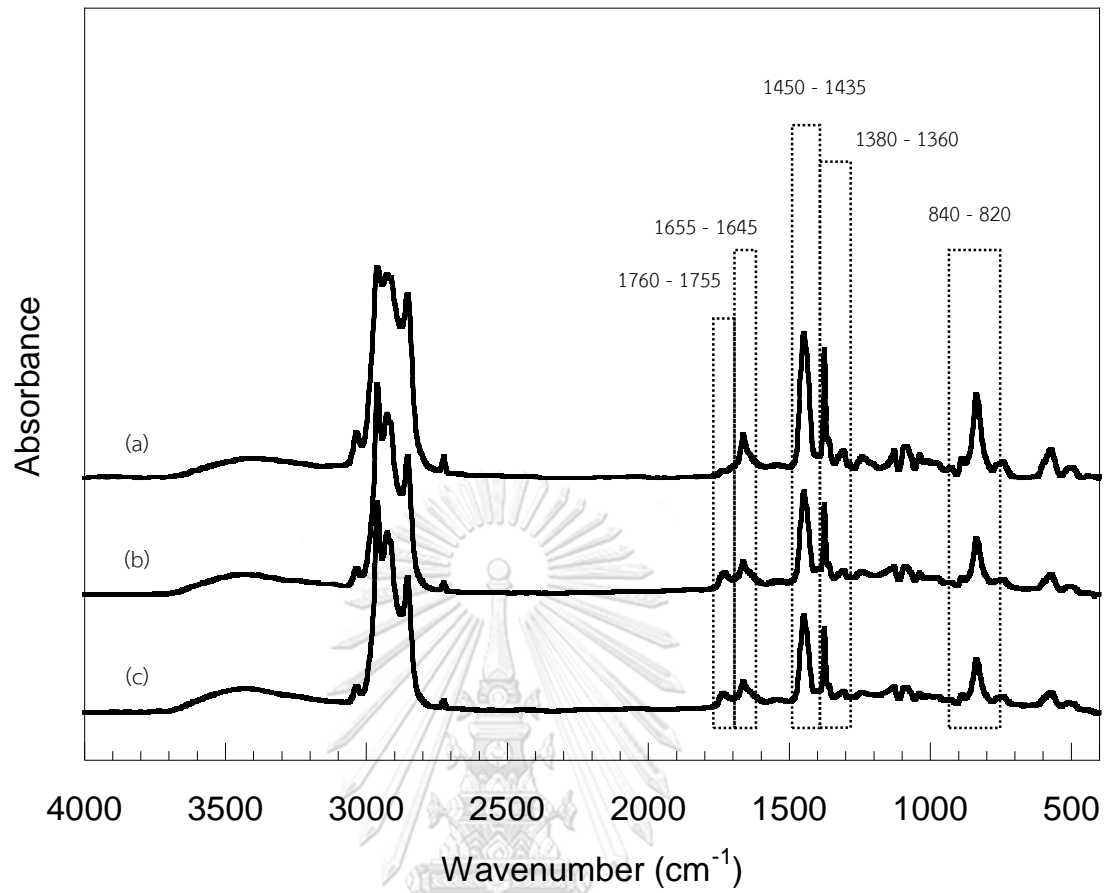
การตรวจสอบการเกิดการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.5 เป็นการตรวจสอบการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลจากการฉายล่ำอเล็กตรอน จากรูปแสดงกราฟ FT-IR ของยางธรรมชาติที่ปริมาณการฉายล่ำอเล็กตรอน 0 (รูปที่ 4.5a), 200 (รูปที่ 4.5b) และ 350 (รูปที่ 4.5c) กิโลเกรย์ จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนเลขคลื่นในช่วง 840 cm^{-1} – 830 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของพันธะคู่ $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ ในยางธรรมชาติ จะมีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการฉายรังสีเพิ่มมากขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เป็นผลมาจากการเชื่อมขวางของอีลาสโตเมอร์ (elastomer) และการหายไปของตำแหน่งพันธะคู่ สำหรับการสั่นของ CH_3 rocking ค่าการดูดกลืนเลขคลื่นของ CH_3 deformation และ CH_2 asymmetric นั้นจะเกิดขึ้นในช่วง 1100 cm^{-1} – 1080 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} – 1380 cm^{-1} และ 1440 cm^{-1} – 1460 cm^{-1} ตามลำดับ อีกทั้งยังปรากฏค่าการดูดกลืนเลขคลื่นในช่วง 1675 cm^{-1} – 1640 cm^{-1} เนื่องมาจากการสั่นเวเลนซ์ (valence) ของพันธะคู่ ($\text{C}=\text{C}$) ในโครงสร้างของยางธรรมชาติอีกด้วย [21, 33]



รูปที่ 4.5 FT-IR ของยางธรรมชาติที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: (a) 0, (b) 200, (c) 350 กิโลเกรย์

4.1.4 ผลของปริมาณการเติมโคเอเจนต์ต่อการเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลยาง

การตรวจสอบการเกิดการเชื่อมขวางภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อมีการเติม TMPTMA สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอนของยางธรรมชาติที่มีการเติม TMPTMA พบว่า macroradical ของยางธรรมชาติจะถูกเติมเข้าไปในตำแหน่งพันธะคู่ (C=C) ของโคเอเจนต์ ซึ่งจะถูกยืนยันด้วยค่าการดูดกลืนเลขคลื่นที่มีความเข้มลดลงในช่วง 840 cm^{-1} – 820 cm^{-1} (=CH- out-of-plane bending) และในช่วง 1655 cm^{-1} – 1645 cm^{-1} (C=C stretch) ซึ่งเป็นเลขคลื่นของยางวัลคาไนซ์ที่มีการเติมด้วยโคเอเจนต์ เป็นไปได้ว่าเกิดจากการต่อกันของโคเอเจนต์กับพันธะคู่ของยางธรรมชาติ (C=C) นอกจากนี้ ยังปรากฏค่าการดูดกลืนเลขคลื่นขึ้นในช่วง 1760 cm^{-1} – 1755 cm^{-1} (ester linkage without the conjunction) ซึ่งแสดงถึงพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) ใน TMPTMA และสำหรับความเข้มของค่าการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วง 1655 cm^{-1} – 1645 cm^{-1} (C=C stretch), 1450 cm^{-1} – 1435 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ deformation) และ 1380 cm^{-1} – 1360 cm^{-1} (CH_3 asymmetric deformation) อาจเป็นเพราะว่าเกิดจากการจัดรูปแบบใหม่ของโมเลกุลหลังจากเกิดการแตกออกของพันธะ [16, 21, 33]

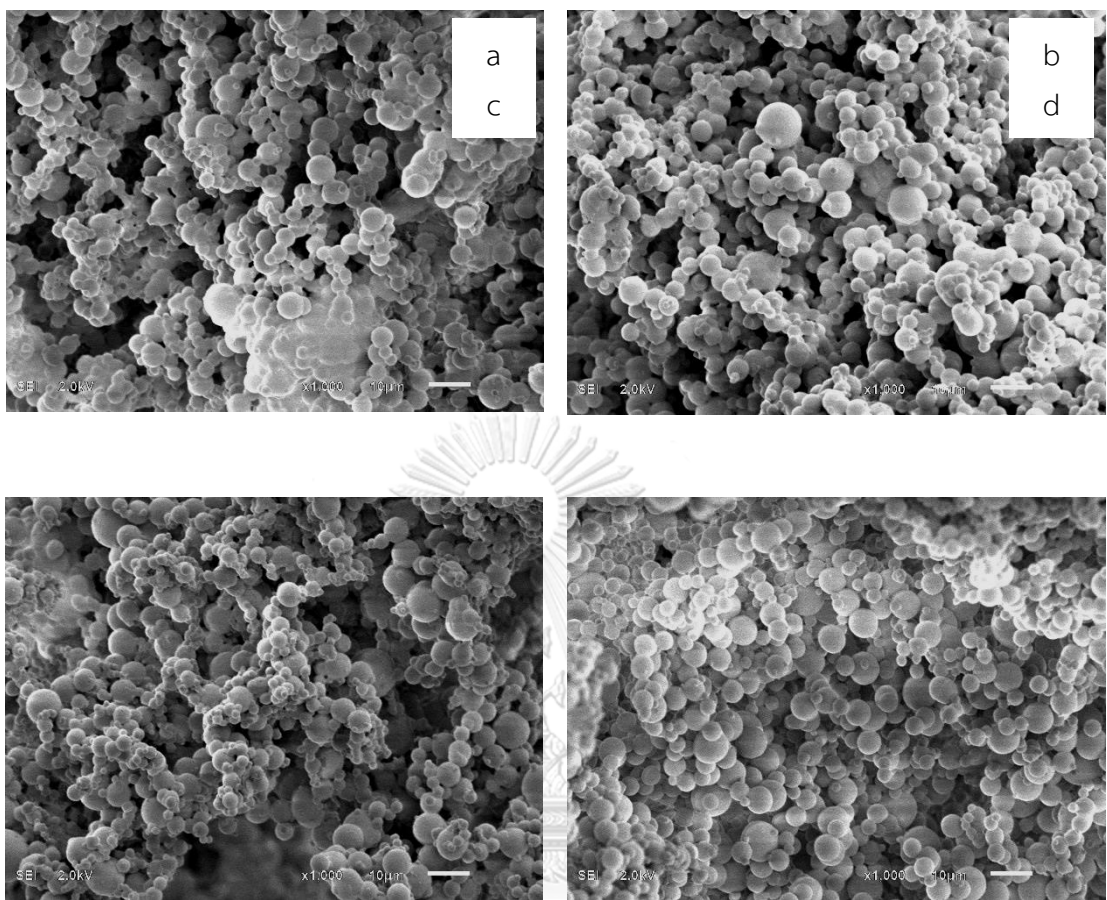


รูปที่ 4.6 FT-IR ของยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการเติม TMPTMA: (a) 0, (b) 3 และ (c) 9 phr ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์

4.1.5 ผลของปริมาณลำอิเล็กตรอนต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติ

หลังจากน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการฉายลำอิเล็กตรอน น้ำยางธรรมชาติจะถูกนำมาผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย (spray dried) อนุภาคยางวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ได้จากการฉายด้วยปริมาณลำอิเล็กตรอน 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ จะแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่า อนุภาคยางที่ได้รับปริมาณลำอิเล็กตรอนที่น้อยกว่าจะมีลักษณะการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนที่มากกว่า และเมื่อได้รับปริมาณลำอิเล็กตรอนที่มากขึ้น การเกาะกลุ่มกัน จับกันเป็นก้อน และการเหนียวติดกันของอนุภาคยางนั้นน้อยลงด้วย อีกทั้งยังมีลักษณะความเป็นทรงกลมมากขึ้นเมื่อได้รับปริมาณรังสีที่เพิ่มขึ้น แต่ก็ยังพบการเกาะกลุ่มกันอยู่สำหรับขนาดของอนุภาคยางวัลคาไนซ์ และช่วงขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติที่ได้เมื่อได้รับปริมาณการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนที่ปริมาณแตกต่างกันนี้จะแสดงในตารางที่ 4.1





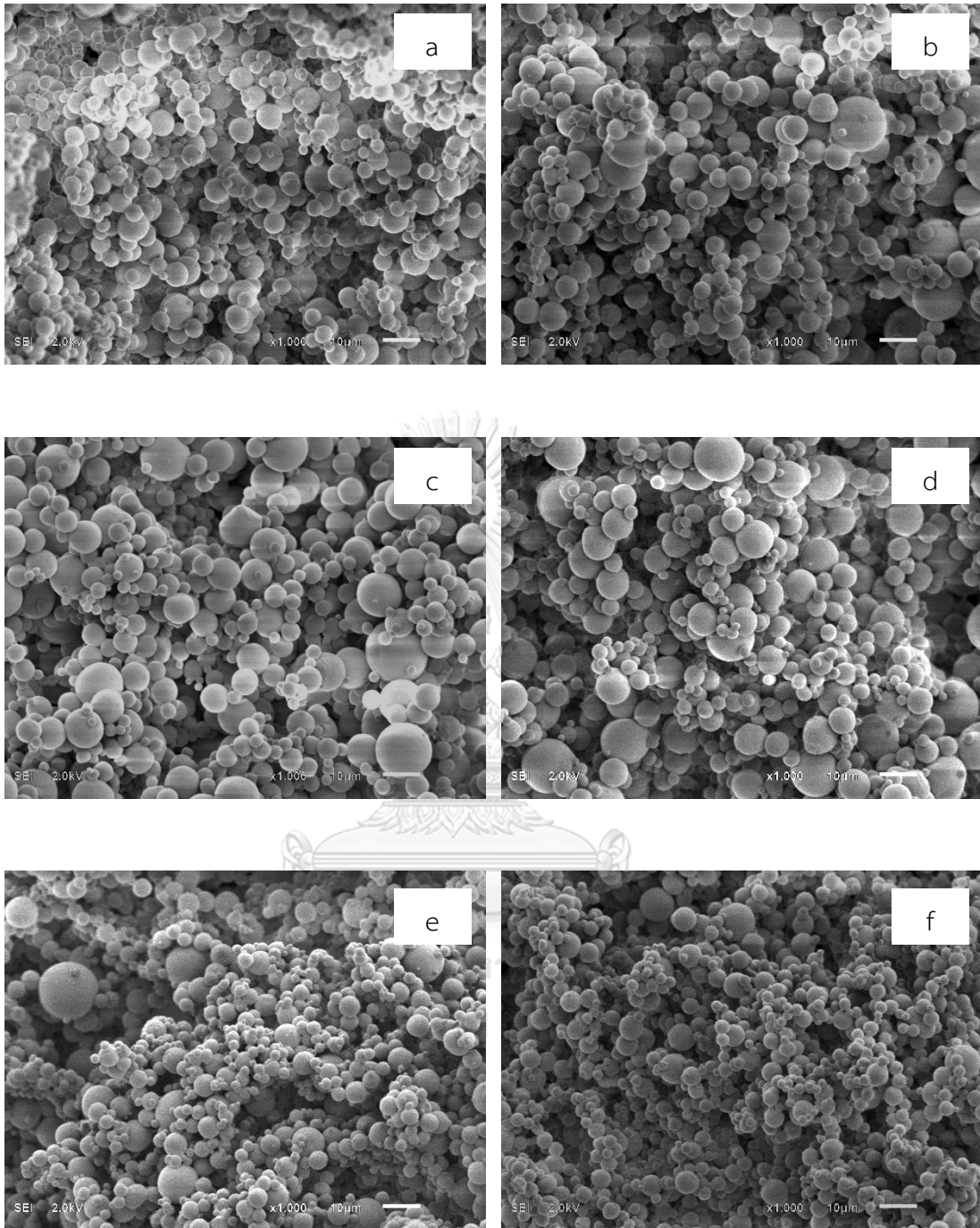
รูปที่ 4.7 SEM ไมโครกราฟของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: (a) 200, (b) 250, (c) 300 และ (d) 350 กิโลเกรย์

4.1.6 ผลของปริมาณโคเอเจนต์ต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติ

สำหรับอนุภาคยางธรรมชาติที่ได้จากการนำน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ และเติม TMPTMA ที่ปริมาณ 1, 3, 5, 7 และ 9 ตามลำดับ แล้วนำไปผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอย จะแสดงดังรูปที่ 4.8 จะเห็นได้ว่า ที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่น้อยกว่า ยังพบว่าการเกาะกลุ่มกันอยู่ของอนุภาคยางธรรมชาติ และเมื่อมีการเติมปริมาณของ TMPTMA ที่มากขึ้น การรวมกลุ่มกันของอนุภาคยางนั้นน้อยลง และมีการกระจายตัวที่ดีขึ้น อีกทั้งจะเห็นว่าอนุภาคยางธรรมชาตินี้จะมีลักษณะความเป็นทรงกลมมากขึ้น เมื่อมีการเติมปริมาณของ TMPTMA ที่มากขึ้นด้วย สำหรับช่วงขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติที่ได้เมื่อได้รับปริมาณการเติม TMPTMA ที่แตกต่างกันนี้ จะแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาคยางวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ

อนุภาคยางธรรมชาติ	ขนาดของอนุภาค (ไมโครเมตร)
200 kGy	14.11 – 1.68
250 kGy	13.60 – 2.43
300 kGy	9.71 – 1.21
350 kGy	10.4 – 1.80
350 kGy + TMPTMA 1 phr	10.90 - 1.80
350 kGy + TMPTMA 3 phr	10.89 - 1.40
350 kGy + TMPTMA 5 phr	10.97 – 1.63
350 kGy + TMPTMA 7 phr	10.4 – 2.12
350 kGy + TMPTMA 9 phr	9.68 – 1.60



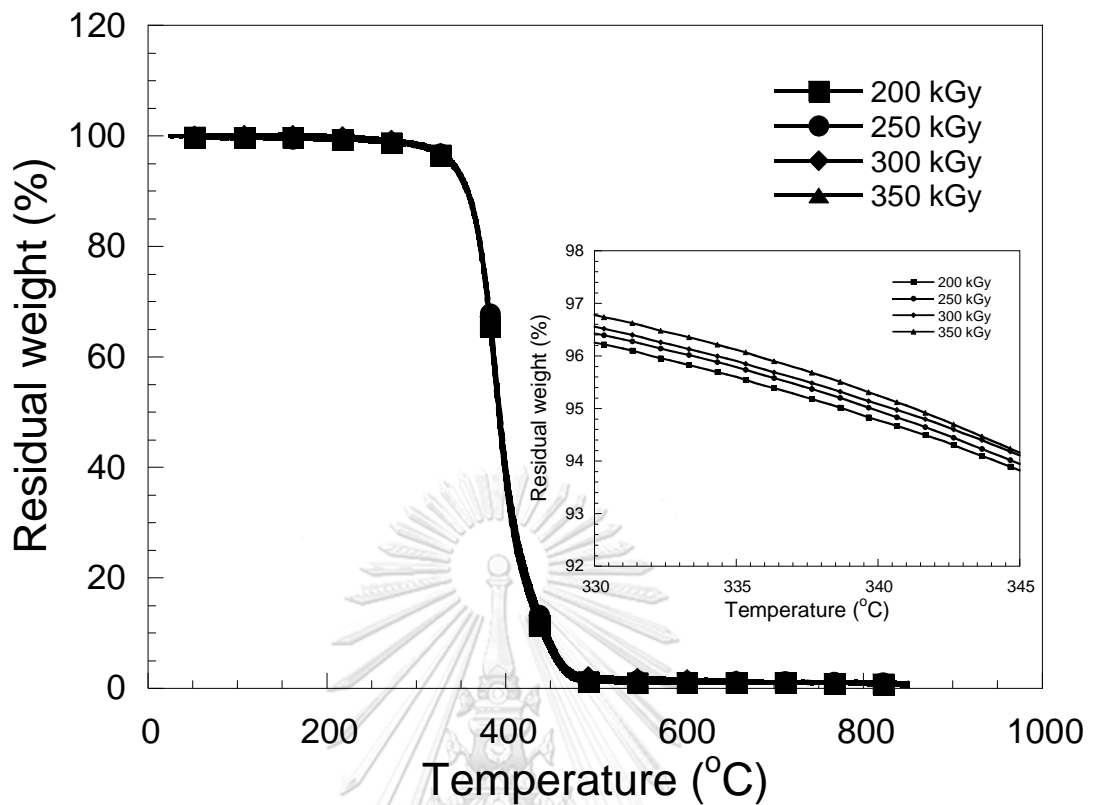
รูปที่ 4.8 SEM ไมโครกราฟของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการเติม TMPTMA: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 7 และ (f) 9 phr ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์

4.2 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการฉายลำอิเล็กตรอน และผลของปริมาณการเติมโคเอเจนต์

4.2.1 ผลของปริมาณลำอิเล็กตรอนต่อเสถียรภาพทางความร้อนของอนุภาคนยางธรรมชาติ

ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของอนุภาคนยางธรรมชาติที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ สามารถวัดได้จากเครื่อง thermogravimetric analyzer แสดงดังรูปที่ 4.9 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนมีค่าเป็น 338.76, 339.16, 340.55 และ 341.27°C ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ ตามลำดับ พบว่า เมื่อปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนมีค่าสูงขึ้น ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนก็จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดการเชื่อมขวางของสายโซ่โพลิเมอร์ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มสูงขึ้น รวมถึงการสร้างพันธะที่มีความเสถียรอย่าง คาร์บอน - คาร์บอน ซึ่งจะส่งผลให้ต้องใช้พลังงานที่สูงขึ้นเพื่อใช้ในย่อยสลายยางธรรมชาติที่ผ่านการคงรูป

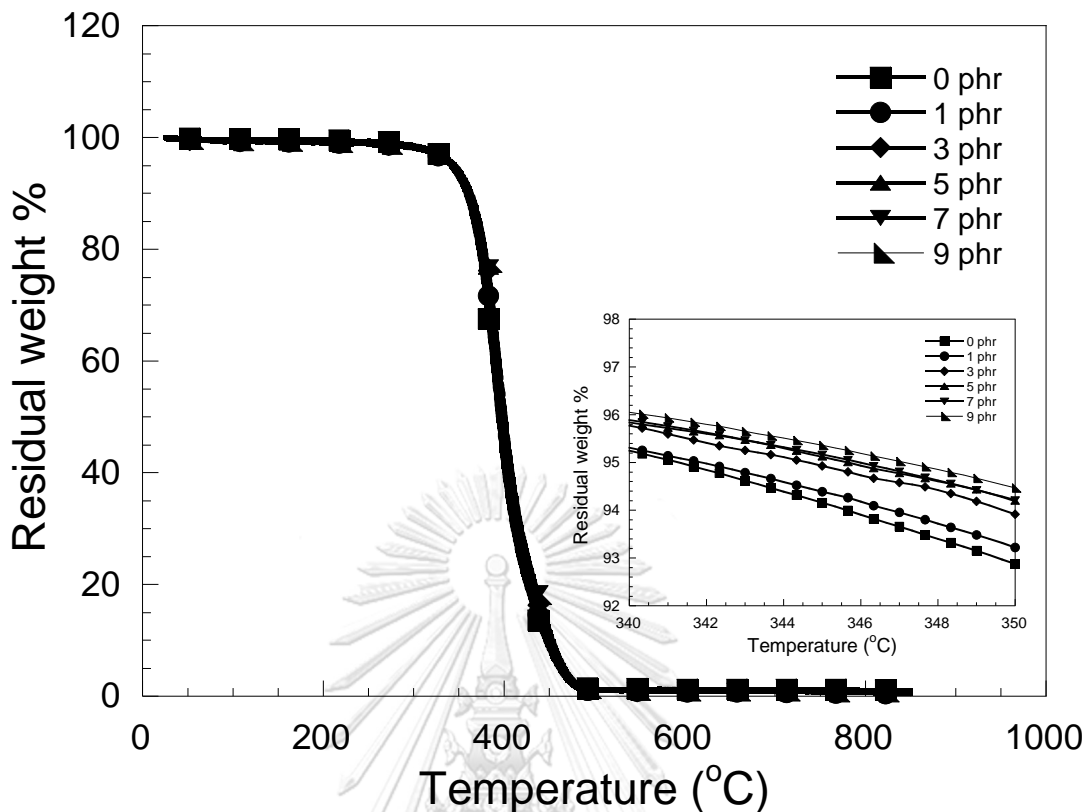




รูปที่ 4.9 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคยางธรรมชาติ ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: 200, 250, 300, 350 กิโลเกรย์

4.2.2 ผลของปริมาณโคเอเจนต์ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของอนุภาคยางธรรมชาติ

ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของอนุภาคยางธรรมชาติทั้งที่ไม่ได้เติม TMPTMA และที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่ได้มีการเติม TMPTMA จะมีค่าเท่ากับ 341.27°C และเมื่อมีการเติม TMPTMA เป็น 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ทำให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเป็น 341.86, 344.63, 345.65, 345.98 และ 347.14 ตามลำดับ เนื่องมาจากความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่มีค่าสูงป็นปัจจัยสำคัญต่อเสถียรภาพทางความร้อนของอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ ซึ่งจะส่งผลให้ต้องใช้พลังงานที่สูงขึ้นเพื่อใช้ในย่อยสลาย และจะเห็นว่าที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ 9 phr จะให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนสูงที่สุดเนื่องจากมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูงที่สุด [34]



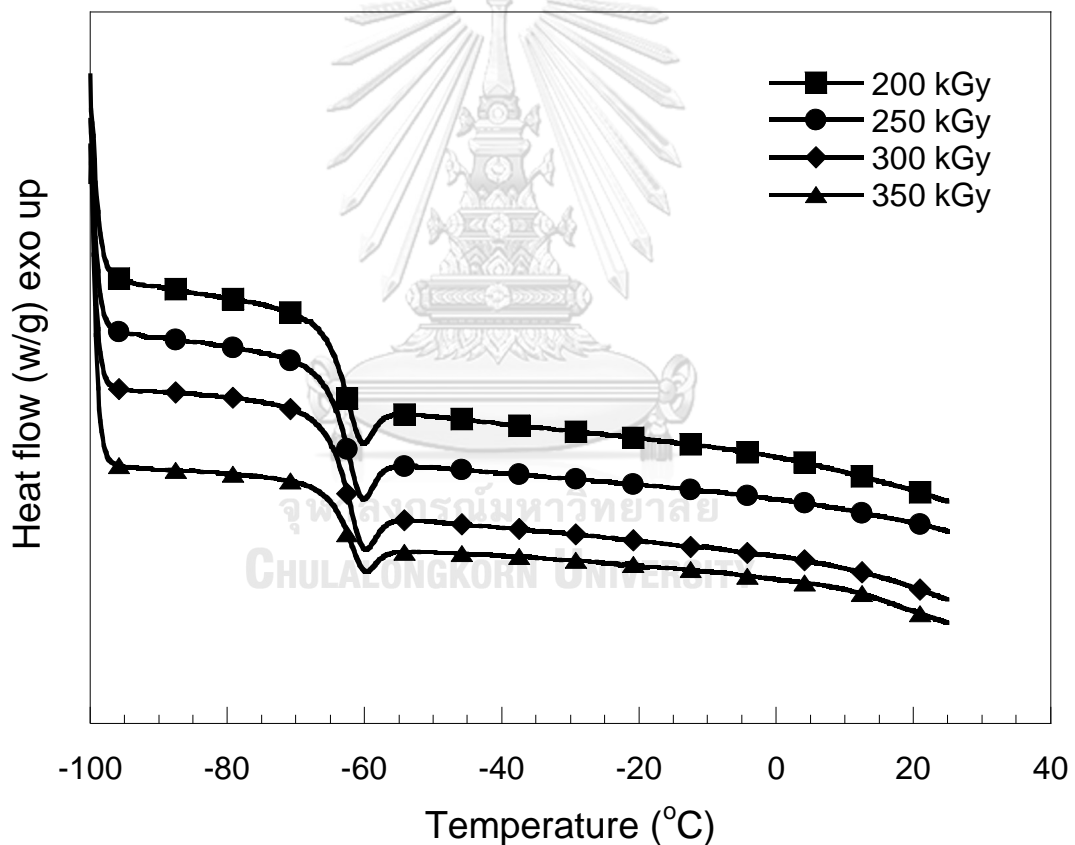
รูปที่ 4.10 ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสียน้ำหนัก 5 เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคยางธรรมชาติที่ไม่มีการเติม TMPTMA และที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์

4.2.3 ผลของปริมาณลำอิเล็กตรอนต่อค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว

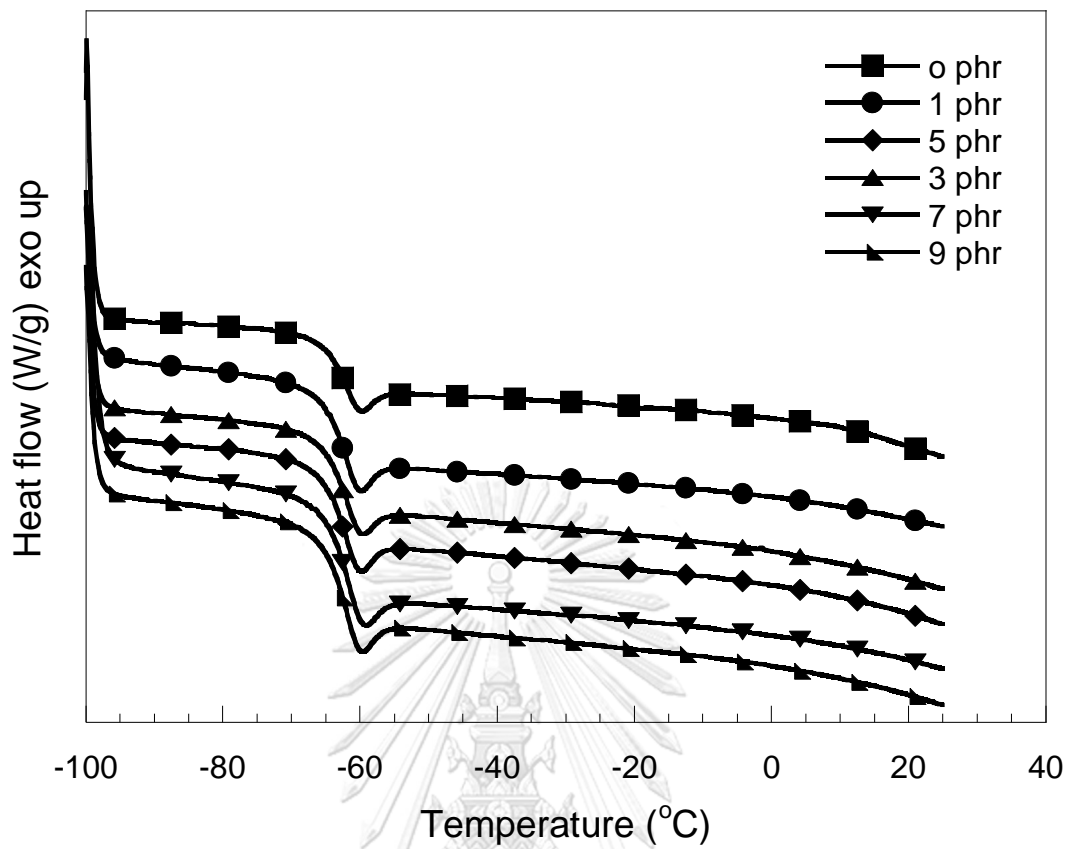
ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของอนุภาคยางธรรมชาติ สามารถตรวจสอบได้จากเครื่อง differential scanning calorimeter (DSC) ที่ปริมาณลำอิเล็กตรอนเท่ากับ 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ จะแสดงดังรูปที่ 4.11 เมื่อปริมาณลำอิเล็กตรอนเพิ่มสูงขึ้นพบว่าค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วนั้นมีค่าที่สูงขึ้นเช่นเดียวกัน ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการเชื่อมขวางในโมเลกุลที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้การขยับสายโซ่ทำได้ยากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วในแต่ละปริมาณลำอิเล็กตรอนที่ได้รับจะเห็นได้ว่า ที่ปริมาณลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ จะให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงที่สุด เท่ากับ -63.63°C ขณะที่ปริมาณลำอิเล็กตรอน 200, 250 และ 300 กิโลเกรย์ จะให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็น -64.20 , 64.06 และ -63.95 ตามลำดับ

4.2.4 ผลของปริมาณโคเอเจนต์ต่อค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว

ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของอนุภาคยางธรรมชาติ ทั้งที่ไม่ได้เติม TMPTMA และที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ แสดงดังรูปที่ 4.12 ซึ่งมีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเพิ่มขึ้นจาก -63.63°C เมื่อไม่มีการเติม TMPTMA ไปเป็น -63.58 , -63.49 , -63.30 , -63.18 และ -63.05°C ที่ปริมาณการเติม TMPTMA เป็น 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเติม TMPTMA และจะทำให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงที่สุดเมื่อเติม TMPTMA ที่ 9 phr เนื่องมาจากการเชื่อมขวางในโมเลกุลที่เพิ่มสูงขึ้นจากการเติมโคเอเจนต์



รูปที่ 4.11 ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของอนุภาคยางธรรมชาติที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน: 200, 250, 300, 350 กิโลเกรย์

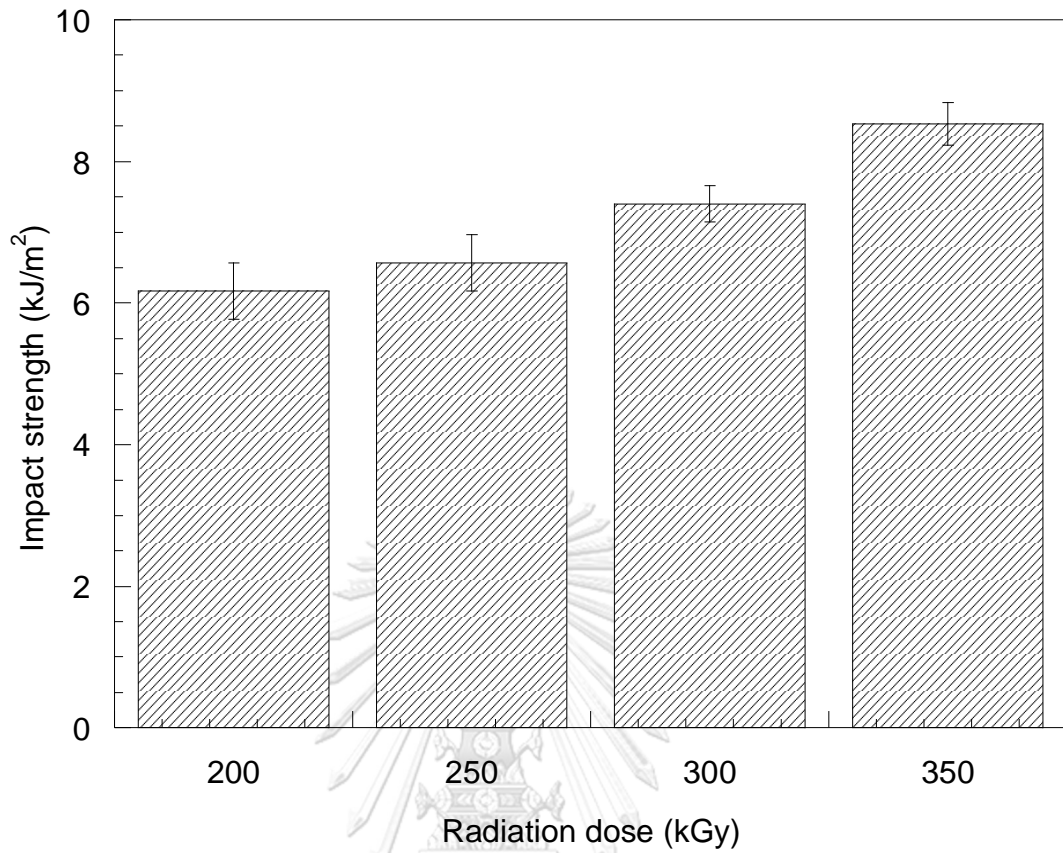


รูปที่ 4.12 ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของอนุภาคยางธรรมชาติที่ไม่มีการเติม TMPTMA และที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ 1, 3, 5, 7 และ 9 phr ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์

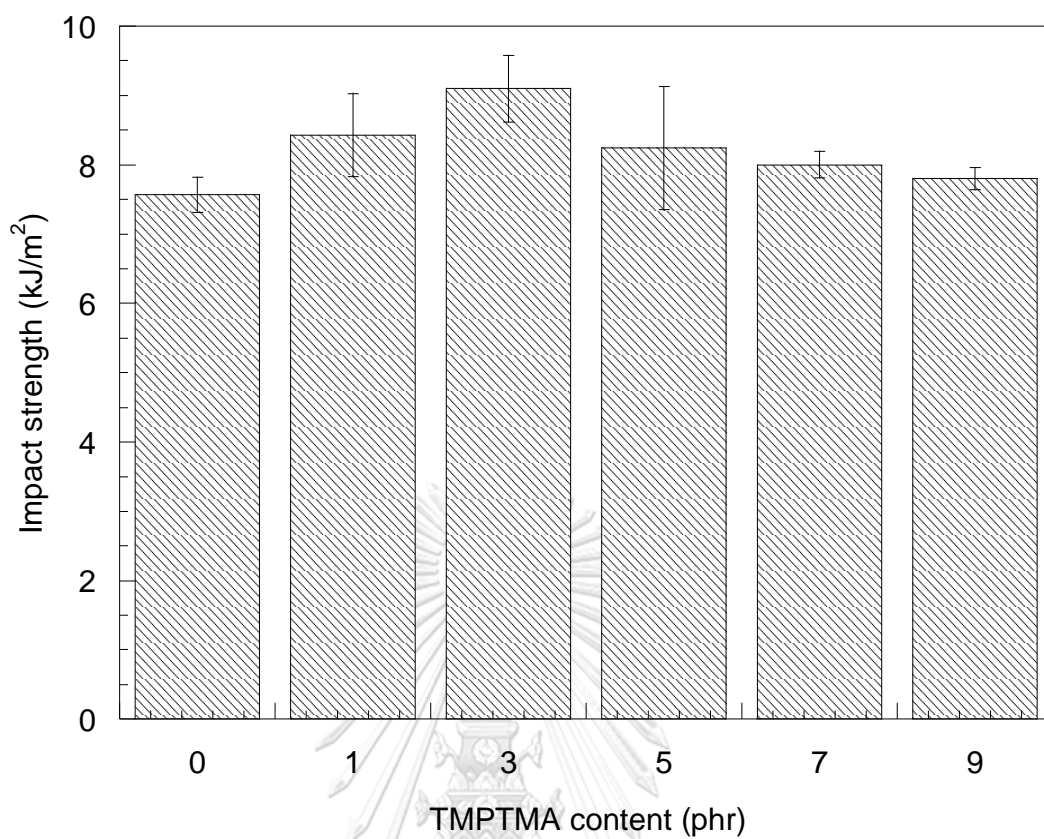
4.3 ผลการทดสอบสมบัติทางกลของชิ้นงานพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิตที่เติมด้วยอนุภาคยางธรรมชาติ

4.3.1 ผลของค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิต

ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิต PBA-35x/UFPNR ถูกทดสอบด้วยเครื่อง pendulum impact tester in izod mode ซึ่งค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินจะมีค่าอยู่ที่ $3.30 \pm 0.35 \text{ kJ/m}^2$ และค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิตที่ถูกปรับปรุงความเหนียวด้วยอนุภาคยางที่ผ่านการฉายลำอิเล็กตรอนด้วยปริมาณ 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์ จะแสดงดังรูปที่ 4.13 ซึ่งจะมีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกอยู่ที่ $6.17 \pm 0.40 \text{ kJ/m}^2$, $6.57 \pm 0.4 \text{ kJ/m}^2$, $7.40 \pm 0.26 \text{ kJ/m}^2$ และ $7.57 \pm 0.25 \text{ kJ/m}^2$ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการปรับปรุงความเหนียวด้วยการเติมอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายลำอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิตก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิตที่มีการเติมอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายลำอิเล็กตรอนที่ 350 กิโลเกรย์ จะให้ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกสูงที่สุด เนื่องจากเมื่อมีการเติมอนุภาคยางธรรมชาติลงไปจะทำให้เพิ่มการดูดซับพลังงานและลดการแตกหัก (crack) ของคอมพอสิต ทำให้การต้านทานต่อแรงกระแทกมากขึ้น อีกทั้งการกระจายตัวของอนุภาคยางธรรมชาติที่ดีและขนาดที่เล็กของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเบนซอกซาซินยังส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วย [1, 2, 35] สำหรับค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิตที่ถูกปรับปรุงด้วยอนุภาคยางที่ถูกวัลคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ ที่มีการเติม TMPTMA ที่ปริมาณการเติม 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr นั้นจะแสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งจะมีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกอยู่ที่ $7.57 \pm 0.25 \text{ kJ/m}^2$, $8.43 \pm 0.60 \text{ kJ/m}^2$, $9.10 \pm 0.48 \text{ kJ/m}^2$, $8.24 \pm 0.89 \text{ kJ/m}^2$, $8.00 \pm 0.19 \text{ kJ/m}^2$ และ $7.80 \pm 0.16 \text{ kJ/m}^2$ ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอสิต จะมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณการเติม TMPTMA ที่ 3 phr



รูปที่ 4.13 ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอลิทิที่เติมด้วยอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายลำอิเล็กตรอน 200, 250, 300 และ 350 กิโลเกรย์



รูปที่ 4.14 ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอลิท์ที่ถูกปรับปรุงด้วยอนุภาคยางที่ถูกวัดคาไนซ์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอน 350 กิโลเกรย์ ที่การเติม TMPTMA ที่ปริมาณการเติม 0, 1, 3, 5, 7 และ 9 phr

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมอนุภาคยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ โดยนำยางธรรมชาติที่ถูกทำให้คงรูปด้วยการฉายลำอิเล็กตรอนที่ปริมาณ 50 – 350 กิโลเกรย์ และถูกเติมด้วยโคเอเจนต์ชนิด ไตรเมทิลลอลโพรเพน ไตรเมทาคริเลต (trimethylolporpane trimethacrylate หรือ TMPTMA) ที่ปริมาณการเติม 1 – 9 phr โดยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาผลของปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนและผลของการเติม TMPTMA ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ ทางความร้อนและทางกลของพอลิเบนซอกซาซีนคอมพอสิต

จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์พบว่า เมื่อได้รับปริมาณลำอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น ค่าสัดส่วนการบวมตัว และน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางมีค่าลดลง โดยที่มีค่าน้อยที่สุดเป็น 3.60 และ 5,450 g/mol ตามลำดับ ที่ปริมาณการฉายลำอิเล็กตรอนสูงที่สุด 350 kGy และเมื่อทำการเติม TMPTMA ลงไปในน้ำยางธรรมชาติแล้วนำไปฉายด้วยลำอิเล็กตรอนสูงที่สุด 350 kGy พบว่าค่าสัดส่วนการบวมตัว และน้ำหนักโมเลกุลของยางระหว่างการเชื่อมขวางมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ TMPTMA โดยที่ ปริมาณการเติม TMPTMA สูงที่สุดที่ 9 phr จะให้ค่าน้อยที่สุดเป็น 2.77 และ 3,296 g/mol ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณเจลและความหนาแน่นในการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อได้รับปริมาณลำอิเล็กตรอนมากขึ้น โดยมีค่าสูงสุดเป็น 0.991 และ 11.23×10^{-22} mol/cm³ ตามลำดับ ที่ปริมาณลำอิเล็กตรอน 350 kGy และเมื่อทำการเติม TMPTMA ลงไปที่ปริมาณ 9 phr ซึ่งมีปริมาณมากที่สุด จะให้ค่าปริมาณเจลและความหนาแน่นในการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติสูงที่สุดเช่นเดียวกัน ซึ่งมีค่าเป็น 0.9969 และ 17.21×10^{-22} mol/cm³ ตามลำดับ และอนุภาคยางธรรมชาติมีขนาดเล็กที่สุดเป็น 3.71 ไมโครเมตร เมื่อมีการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนที่ปริมาณ 350 กิโลเกรย์ รวมถึงสมบัติทางความร้อนของอนุภาคยางธรรมชาติได้แก่ ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ที่มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการฉายลำอิเล็กตรอนสูงขึ้น รวมทั้งปริมาณการเติม TMPTMA ที่เพิ่มสูงขึ้นด้วย เนื่องมาจากการฉายลำอิเล็กตรอนและปริมาณการเติม

TMPTMA นั้นมีผลต่อการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ของน้ำยางธรรมชาติเกิดเป็นโครงสร้างเชื่อมขวางเป็นร่างแหแบบสามมิติ (three-dimensional structure) และสำหรับสมบัติทางกล ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอลิท์ที่ถูกปรับปรุงความเหนียวด้วยอนุภาคยางที่ผ่านการฉายลำอิเล็กตรอนด้วยปริมาณ 350 จะให้ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกสูงที่สุดโดยมีค่าเป็น 7.57 kJ/m^2 ซึ่งมีค่าเพิ่มสูงกว่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินที่ไม่มีการเติมอนุภาคยางธรรมชาติอยู่ 130% และค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเบนซอกซาซินคอมพอลิท์ถูกปรับปรุงความเหนียวด้วยอนุภาคยางที่ทำการเติม TMPTMA 3 phr จะให้ค่าสูงที่สุดเป็น 9.10 kJ/m^2 ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นถึง 176% เมื่อเทียบกับพอลิเบนซอกซาซินที่ไม่ได้ถูกปรับปรุงความเหนียวด้วยอนุภาคยางธรรมชาติ

ดังนั้นอนุภาคยางธรรมชาติที่ผ่านการฉายด้วยลำอิเล็กตรอนที่ปริมาณ 350 กิโลเกรย์และเติมโคเอเจนต์ TMPTMA ที่ปริมาณ 3 phr และผ่านกระบวนการอบแห้งแบบพ่นฝอยที่ได้นั้นยังคงคุณสมบัติความเป็นยางเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเสริมแรงในงานคอมพอลิท์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติด้านความเหนียวได้

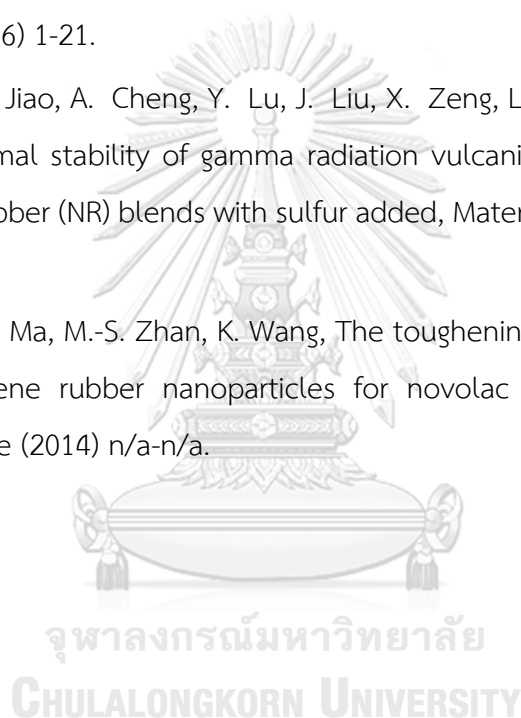
รายการอ้างอิง

- [1] H. Ma, G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, J. Gao, F. Huang, B. Tan, Z. Song, J. Qiao, Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin, *Polymer* 46 (2005) 10568-10573.
- [2] Q. Wang, X. Zhang, W. Dong, H. Gui, J. Gao, J. Lai, Y. Liu, F. Huang, Z. Song, J. Qiao, Novel rigid poly(vinyl chloride) ternary nanocomposites containing ultrafine full-vulcanized powdered rubber and untreated nano-sized calcium carbonate, *Materials Letters* 61 (2007) 1174-1177.
- [3] P. S. Achary, R. Ramaswama, Reactive Compatibilization of a Nitrile Rubber/Phenolic Resin Blend Effect on Adhesive and Composite Properties, *Applied Polymer Science* 69 (1998) 1187-1201.
- [4] Q. Zhao, Y. Ding, B. Yang, N. Ning, Q. Fu, Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid)(PLA), *Polymer Testing* 32 (2013) 299-305.
- [5] T. Yasin, S. Khan, M. Shafiq, R. Gill, Radiation crosslinking of styrene-butadiene rubber containing waste tire rubber and polyfunctional monomers, *Radiation Physics and Chemistry* 106 (2015) 343-347.
- [6] J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec, Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview, *Chemical Papers* 70 (2016).
- [7] H. Chirinos, F. Yoshii, K. Makuuchi, A. Lugao, Radiation vulcanization of natural rubber latex using 250 keV electron beam machine, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 208 (2003) 256-259.
- [8] V. George, I.J. Britto, M.S. Sebastian, Studies on radiation grafting of methyl methacrylate onto natural rubber for improving modulus of latex film, *Radiation Physics and Chemistry* 66 (2003) 367-372.

- [9] M.E.Haque, N.C.Dafader, F.Akhtar, M.U.Ahmad, Radiation dose required for the vulcanization of natural rubber latex, *Radiation Physics and Chemistry* 48 (1996) 505-510.
- [10] K. Makuuchi, Radiation processing of polymer latex, *Organic Coatings* 11 (1983) 241-265.
- [11] K. Makuuchi, K. Tsushima, Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex with monofunctional Acrylic Monomers, *Nippon gomu kyokaiishi* 61 (1988) 478-482.
- [12] N.Z. Noriman, H. Ismail, C.T. Ratnam, A.A. Rashid, The Effect of Electron Beam (EB) Irradiation in Presence of TMPTA on Cure Characteristics and Mechanical Properties of Styrene Butadiene Rubber/ Recycled Acrylonitrile-Butadiene Rubber (SBR/NBR) Blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49 (2010) 228-236.
- [13] M. Rezaei Abadchi, A. Jalali-Arani, The use of gamma irradiation in preparation of polybutadiene rubber nanopowder; Its effect on particle size, morphology and crosslink structure of the powder, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 320 (2014) 1-5.
- [14] W.M.B.W. Zin, Semi industrial scale RVNRL preparation, products manufacturing and properties, *Radiation Physics and Chemistry* 52 (1998) 611-616.
- [15] W.M.B.W. Zin, N. Mohid, M. YahayaRazali, RVNRL a potential material in latex dipped products manufacturing, *Radiation Physics and Chemistry* 46 (1995) 1019-1023.
- [16] E. Manaila, G. Craciun, M.-D. Stelescu, D. Ighigeanu, M. Ficai, Radiation vulcanization of natural rubber with polyfunctional monomers, *Polymer Bulletin* 71 (2013) 57-82.
- [17] A. Materials, Nitrile (NBR) Powder, 2017.
- [18] X. Wang, G. Qi, X. Zhang, J. Gao, B. Li, Z. Song, J. Qiao, The abnormal behavior of polymers glass transition temperature increase and its mechanism, *Science China Chemistry* 55 (2012) 713-717.
- [19] M. Tian, Y.-W. Tang, Y.-L. Lu, J. Qiao, T. Li, L.-Q. Zhang, Novel Rubber Blends Made from Ultra-Fine Full-Vulcanized Powdered Rubber (UFPR), *Polymer Journal* 38 (2006) 50-56.

- [20] R.I. Unit, India: Domestic natural rubber price 2015.
- [21] R. Rajan, S. Varghese, K.E. George, Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber, *Rubber Chemistry and Technology* 86 (2013) 488-502.
- [22] X. Ning, H. Ishida, Phenolic materials via ring-opening polymerization of benzoxazines: Effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 32 (1994) 921-927.
- [23] X. Ning, H. Ishida, Novel approach to phenolic materials: synthesis and characterization of phenolic resins via ring opening polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 32 (1994) 1121-1129.
- [24] H. Ishida, S. Rimdusit, Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine, *Thermochimica Acta* 320 (1998) 177-186.
- [25] H. Ishida, D.J. Allen, Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34 (1996) 1019-1030.
- [26] H. Ishida, H.Y. Low, A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin, *Macromolecules* 30 (1997) 1099-1156.
- [27] H. Ishida, D. P. Sanders, Improved thermal and mechanical properties of polybenzoxazines based on alkyl-substituted aromatic amines, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38 (2000) 3289-3301.
- [28] J. Jang, D. Seo, Performance Improvement of Rubber-Modified Polybenzoxazine, *Journal of Applied Polymer Science* 67 (1998) 1-10.
- [29] P.J. Flory, J. Rehner, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943) 521-526.
- [30] S.E. Gwaily, M.M. Badawy, H.H. Hassan, M. Madani, Influence of thermal aging on crosslinking density of boron carbide-natural rubber composites, *Polymer Testing* 22 (2003) 3-7.

- [31] J. Peng, X. Zhang, J. Qiao, G. Wei, Radiation preparation of ultrafine carboxylated styrene- butadiene rubber powders and application for nylon 6 as an impact modifier, *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002) 3040-3046.
- [32] I. Banik, S.K. Dutta, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick, Electron beam induced structural modification of a fluorocarbon elastomer in the presence of polyfunctional monomers, *Polymer* 40 (1999) 447-458.
- [33] C. Gabriela, M. Elena, S. Maria Daniela, New Elastomeric Materials Based on Natural Rubber Obtained by Electron Beam Irradiation for Food and Pharmaceutical Use, *Materials* 9 (2016) 1-21.
- [34] W. Wang, Y. Jiao, A. Cheng, Y. Lu, J. Liu, X. Zeng, L. Wang, Y. Zhang, Y. Guo, Enhanced thermal stability of gamma radiation vulcanized polybutadiene rubber (PBR)/nature rubber (NR) blends with sulfur added, *Materials Letters* 186 (2017) 186-188.
- [35] W.-W. Liu, J.-J. Ma, M.-S. Zhan, K. Wang, The toughening effect and mechanism of styrene- butadiene rubber nanoparticles for novolac resin, *Journal of Applied Polymer Science* (2014) n/a-n/a.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวรัตนพร วงษ์คำชัย เกิดเมื่อวันที่ 4 มิถุนายน พ.ศ. 2536 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร เข้าศึกษาระดับชั้นมัธยมที่โรงเรียนเศรษฐบุทรบำรุง เมื่อปี พ.ศ. 2554 สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปี พ.ศ. 2558 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตร มหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559

การเผยแพร่ผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

R. Wongkumchai, C. Jubsilp, S. Rimdusit, Polybenzoxazine-Ultrafine Rubber Composites for Friction Material Applications, Oral Presentation, The 7 th International TIChE Conference (ITIChE 2017), Shangri-La Hotel, Bangkok, Thailand, October 18-10, 2017



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY