การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนเพื่อเป็นสารเสริมทนแรงกระแทกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์

นายวัฒนชัย ล้วนแก้ว

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2116-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF NATURAL RUBBER GRAFTED STYRENE AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE)

Mr. Wattanachai Luankeaw

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2002
ISBN 974-17-2116-1

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนเพื่อเป็นสารเสริมทนแรงกระแทกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์
โดย	นายวัฒนชัย ล้วนแก้ว
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

…….. คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.วันชัย โพธิ์วิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

…… ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

……... อาจารย์ที่ปรึกษา
(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

……กรรมการ
(อาจารย์ ดร.เพียรพรรค ทัศคร)

……กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วัฒนชัย ล้วนแก้ว : การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนเพื่อเป็นสารเสริมทนแรงกระแทกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ (SYNTHESIS OF NATURAL RUBBER GRAFTED STYRENE AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE). อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 90 หน้า. ISBN 974-17-2116-1.

งานวิจัยนี้ศึกษาการกราฟต์สไตรีนบนยางธรรมชาติด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน โดยออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียลสองระดับ ศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์ ตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จากการศึกษาแบบแฟกทอเรียลสองระดับ พบว่า ทั้งอุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยามีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์ และภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 ส่วนโดยน้ำหนัก เป็นเวลา 8 ชั่วโมง วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนด้วยอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีลักษณะเป็นแบบคอร์-เชลล์ นอกจากนี้ศึกษาการนำยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมาใช้เป็นสารเสริมทนแรงกระแทกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการเตรียมพอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ศึกษาผลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา…เคมีเทคนิค……... ลายมือชื่อนิสิต……..……...……
สาขาวิชา..เคมีเทคนิค……..……. ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา……..……..…
ปีการศึกษา…2545……..

4472400723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: NATURAL RUBBER / STYRENE / POLY (VINYL CHLORIDE) / IMPACT MODIFIER

WATTANACHAI LUANKEAW: SYNTHESIS OF NATURAL RUBBER GRAFTED STYRENE AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE). THESIS ADVISOR: PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., 90 pp. ISBN 974-17-2116-1.

Graft copolymerization of styrene onto natural rubber in the emulsion process was studied. A two-level factorial experimental design was applied to determine the main effect on conversion and grafting efficiency. The variables investigated in this work were reaction temperature, ratio of styrene and natural rubber and initiator concentration. The two-level factorial experimental design showed that temperature, ratio of styrene and natural rubber and initiator concentration have a significant effect on the conversion and grafting efficiency. The optimum condition of graft copolymerization was found to be at 100 parts by weight of styrene per 100 parts by weight of natural rubber, 2.0 parts by weight of initiator and at a temperature of 50 ^{o}C for 8 hours. The functional group determined by FT-IR and the particle morphology determined by TEM shows the core-shell structure. The grafted natural rubber could be used as an impact modifier for PVC. The effect of grafted natural rubber content on mechanical properties, thermal properties and morphology of polymer blends was investigated.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department...Chemical Technology…… Student's signature…….…….

Field of study…Chemical Technology……. Advisor's signature…….…….

Academic year….2002……..

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ คำสั่งสอนและความช่วยเหลือทุกอย่างเพื่อให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงลงได้ ขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษา ที่ดีมาตลอด

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ และบุคคลากรของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ให้ความสะดวกในการทำงานวิจัย ทั้งสารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมถึงความดูแลเอาใจใส่เป็นอย่างดีและขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ให้ความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคน สำหรับกำลังใจและความช่วยเหลือที่มีให้กันตลอดมา

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ผู้ที่ให้กำเนิด และเลี้ยงดูด้วยความรักและความเข้าใจตลอดมา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย……..…ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ……จ
กิตติกรรมประกาศ……ฉ
สารบัญ……..……..ช
สารบัญตาราง..…….ฌ
สารบัญรูป……..…ฎ

บทที่

1 บทนำ……..1
1.1 วัตถุประสงค์……..……2
1.2 ขอบเขตงานวิจัย……....2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ……...3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……..…4
2.1 ยางธรรมชาติ……....4
2.2 น้ำยางข้น…...……..…9
2.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์……11
2.4 พอลิไวนิลคลอไรด์……...16
2.5 พอลิเมอร์ผสม……18
2.6 สารเสริมทนแรงกระแทก…...……21
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง……..22
3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง……25
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง……..…25
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง……26
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์……26
3.4 การดำเนินการวิจัย……..……27

สารบัญ

หน้า

4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง……..36

4.1 สมบัติของน้ำยางธรรมชาติ……36

4.2 ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์……..37

4.3 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยา……..43

4.4 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา……...45

4.5 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ……..47

4.6 ผลของมอนอเมอร์ร่วม……49

4.7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน…..……51

4.8 สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน……...…53

4.9 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน……...56

4.10 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม……..…58

4.11สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม……....61

4.12 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม……65

5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ……69

5.1 สรุปผลการทดลอง……...69

5.2 ข้อเสนอแนะ……70

รายการอ้างอิง…….……71

ภาคผนวก……74

ภาคผนวก ก ผลการทดลอง……...……...…...75

ภาคผนวก ข การคำนวณการวิเคราะห์ทางสถิติ……...78

ภาคผนวก ค การคำนวณผลของจุดกึ่งกลาง..……...83

ภาคผนวก ง สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม..……...85

ภาคผนวก จ สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม…...…….……...……....87

ประวัติผู้เขียน...……90

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่ หน้า

2.1 องค์ประกอบน้ำยางธรรมชาติ……..5

2.2 ส่วนประกอบของเนื้อยาง……6

3.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในแต่ละการทดลอง……...27

3.2 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา……..28

3.3 ภาวะการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล……..28

4.1 สมบัติของน้ำยางธรรมชาติ……36

4.2 ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์และร้อยละพอลิสไตรีนของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน…38

4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน……39

4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์……40

4.5 จุดกึ่งกลางของแต่ละตัวแปรในช่วงที่ทำการศึกษา……41

4.6 ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์และร้อยละพอลิสไตรีนที่ภาวะกึ่งกลาง……41

4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน……..…..42

4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์……42

4.9 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์และร้อยละพอลิสไตรีน……43

4.10 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน……..…45

4.11 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์และร้อยละพอลิสไตรีน……47

4.12 ผลของมอนอเมอร์ร่วมที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละโคพอลิเมอร์…...49

4.13 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน……..…56

4.14 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ……59

4.15 Tan δ และอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ ……..…66

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
ก1	ข้อมูลและผลการทดลองกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติ	75
ข1	ค่าสัมประสิทธิของอิทธิพลต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน	80
ข2	การวิเคราะห์ความแปรปรวน	80
ข3	ข้อมูลผลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	81
ข4	ค่า Contrast, Effect estimate และ Sum of squares ของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	81
ข5	Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	82
ข6	การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	82
ค1	ภาวะจุดกึ่งกลางของแต่ละตัวแปร	83
ค2	ข้อมูลผลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนที่ภาวะกึ่งกลาง	83
ค3	การวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	84
ง1	ความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ	85
ง2	เปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุดของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ	85
ง3	ความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ	86
ง4	ความแข็งของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ	86

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ……5
2.2 อนุภาคยางในน้ำยางธรรมชาติ……6
2.3 โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์……11
2.4 ลักษณะทางกายภาพของระยะที่ 1……..…14
2.5 อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันในแต่ละระยะของอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน……15
2.6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์……16
2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม……20
2.8 ลักษณะโครงสร้างของสารเสริมทนแรงกระแทก……..21
3.1 แผนผังการทดลอง……29
3.2 ชุดการทดลองกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน……..30
3.3 ลักษณะของชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก……33
3.4 ลักษณะของชิ้นงานทดสอบความทนแรงดึงแบบดัมเบลล์……34
4.1 Normal propability plot ของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน……38
4.2 Normal propability plot ของประสิทธิภาพการกราฟต์……..40
4.3 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์……...44
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และพอลิสไตรีน……44
4.5 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์……..46
4.6 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และพอลิสไตรีน……46
4.7 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์……..48
4.8 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์และพอลิสไตรีน……...…..48
4.9 ผลของมอนอเมอร์ร่วมต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์……...50
4.10 ผลของมอนอเมอร์ร่วมต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์และพอลิสไตรีน……..……...…50

รูปที่ หน้า

4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับเวลา…...……..52
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(1-x) กับเวลา……...52
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการกราฟต์กับร้อยละการเปลี่ยน…….……...53
4.14 สัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน……..……54
4.15 สเปกตรัมของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน……57
4.16 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม……60
4.17 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติที่อัตราส่วน 10 phr ……61
4.18 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ที่อัตราส่วนต่าง ๆ……...62
4.19 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ……63
4.20 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมเมทิลเมทาคริเลต-บิวทาไดอีน-สไตรีน เทอร์พอลิเมอร์ ที่อัตราส่วนต่างๆ ……..…64
4.21 Tan δ ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์……..67
4.22 Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์……68
จ1 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่อัตราส่วน 5 phr ……87
จ2 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่อัตราส่วน 10 phr. ……..…87
จ3 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่อัตราส่วน 15 phr……..……..88
จ4 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วน 5 phr……...88
จ5 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วน 10 phr……89
จ6 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วน 15 phr……89

บทที่ 1

บทนำ

ยางธรรมชาติจัดเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย และสามารถผลิตได้เป็นปริมาณมาก ยางธรรมชาติที่ผลิตได้ส่วนใหญ่ส่งออกในรูปยางดิบประมาณร้อยละ 90 ที่เหลืออีกประมาณร้อยละ10 ใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ภายในประเทศ ยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูก แต่เนื่องจากมีสมบัติด้อยบางประการ เช่น ความคงทนต่อการสึกหรอ ความคงทนต่อการเสื่อมสภาพและการขึ้นรูป เป็นต้น [1] จึงจำเป็นที่ต้องปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปงานได้หลากหลายขึ้น ในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เหมาะสมกับการใช้งานสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเตรียมเป็นยางผสม การเตรียมอนุพันธ์ของยางธรรมชาติชนิดต่าง ๆ [2] และการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์กับมอนอเมอร์ [3] เป็นต้น

ในปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์กันอย่างกว้างขวาง โดยวัตถุประสงค์หลัก คือ เพื่อให้ได้โคพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมได้มากขึ้น เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีกรรมวิธีการผลิตได้ 2 แบบ [4] แบบที่ 1 เป็นการผสมทางกายภาพ โดยการนำเทอร์โมพลาสติกอย่างน้อยหนึ่งชนิดผสมกับอิลาสโตเมอร์โดยตรง ซึ่งไม่มีพันธะโควาเลนต์เกิดขึ้นระหว่างกัน และแบบที่ 2 คือ กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันด้วยกระบวนการแบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ใหม่ที่มีสมบัติกายภาพเหมือนอิลาสโตเมอร์และสามารถขึ้นรูปได้ง่ายเหมือนเทอร์โมพลาสติก เนื่องด้วยยางธรรมชาตินั้นมีสมบัติกายภาพต่าง ๆ ที่ดี เช่น ความยืดหยุ่น สมบัติการกระดอน ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการหักงอ [5] รวมทั้งเทอร์โมพลาสติก เช่น พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ราคาถูก มีสมบัติเด่นหลายอย่าง เช่น เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ผสมสีง่าย ไม่ดูดซับน้ำ โปร่งใส ทำเป็น แบบต่าง ๆ ได้ง่าย ดังนั้นจึงสามารถนำสมบัติที่ดีทั้งของยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนเหล่านี้มาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ดังนั้นด้วยวิธีการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ซึ่งมีประโยชน์เป็นสารเติมแต่งในการปรับปรุงสมบัติทนแรงกระแทกของพลาสติกแข็งเปราะ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ ทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนไม่แตกหักง่าย ในกรณีที่เกิดรอยร้าวขึ้นในชิ้นงาน รอยร้าวจะหยุดการขยายตัวเมื่อรอยแตกวิ่งมาพบอนุภาคของยางธรรมชาติ

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์โดยใช้กระบวนการแบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน เนื่องจากกระบวนการนี้ระบบมีความหนืดต่ำตลอดช่วงปฏิกิริยาและการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยากระทำได้ง่ายกว่ากระบวนการแบบอื่น [6] ตลอดจนสามารถนำน้ำยางธรรมชาติซึ่งอยู่ในรูปของอิมัลชันมาใช้ได้โดยตรง งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์ ได้แก่ อุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่ได้ใช้ผสมกับพอลิไวนิลคลอไรด์ เพื่อปรับปรุงสมบัติทนแรงกระแทกของพอลิไวนิลคลอไรด์ให้ดีขึ้น

1.1 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติ
2. ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลคลอไรด์และยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

1.2 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติ โดยแปรเปลี่ยนตัวแปรที่เกี่ยวข้อง ได้แก่
   - อุณหภูมิปฏิกิริยา
   - อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ
   - ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา
   - ความเข้มข้นมอนอเมอร์ร่วม เช่น เมทิลเมทาคริเลต
2. ศึกษาสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้
   - ร้อยละการเปลี่ยน
   - ประสิทธิภาพการกราฟต์
   - ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน
   - หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่ได้ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์
   - สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4. เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน
5. ทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม
   - ความทนแรงดึง (Tensile Strength), เปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุด (Ultimate Elongation)
   - ความทนแรงกระแทก (Impact Strength)
   - ความแข็ง (Hardness)
6. ศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
7. ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม ด้วย Dynamic Mechanical Analyzer

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของสไตรีนบนยางธรรมชาติและได้พอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่มีความทนแรงกระแทกสูง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ [7]

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีความสำคัญของประเทศไทยและของโลกมาเป็นเวลานานกว่า 100 ปี ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้าเป็นยางที่ได้จากต้นยางพารา มีชื่อเรียกทางพฤษศาสตร์ว่า *Hevea brasiliensis* ซึ่งเดิมมีอยู่เฉพาะในทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น ได้มีผู้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา สามารถงอกงามได้ดีในภาคใต้และภาคตะวันออกของประเทศไทย เมื่อต้นยางโตเต็มที่ ชาวสวนเก็บน้ำยางสีขาวที่ได้จากการกรีดเปลือกของลำต้นให้น้ำยางซึมออกมา น้ำยางที่ได้ถูกนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ ทำให้ได้ยางที่มีลักษณะต่างกัน เช่น อยู่ในรูปน้ำยางข้น หรือยางดิบแห้งชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ยางรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางเครพ ยางแท่ง ทีทีอาร์ และยางชนิดอื่น ๆ จากนั้นจึงนำยางดิบเหล่านี้ไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น ยางรถยนต์ ลูกโป่ง ยางรัดของ เบาะที่นอนฟองน้ำ รองเท้ายาง เป็นต้น ทั้งนี้เพราะยางมีสมบัติจำเพาะที่โดดเด่นจากวัสดุอื่น ๆ คือ มีความยืดหยุ่นดี เมื่อดึงออกสามารถคืนรูปเดิมได้ทันที นอกจากนี้ยังสามารถกั้นน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นยางธรรมชาติจึงเป็นวัสดุที่มีคุณค่าและประโยชน์มากมาย

2.1.1 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ [8]

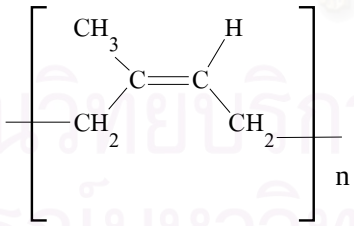
น้ำยางธรรมชาติได้จากต้นยางพาราร (*Hevea brasiliensis)* มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวหรือสีครีม มีความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มี pH 6.5-7.0 น้ำยางธรรมชาติเป็นสารแขวนลอยชนิดหนึ่งประกอบด้วยส่วนที่เป็นของหลวเป็นตัวกลางและมีอนุภาคยางแขวนลอยอยู่ นอกจากนี้ยังมีสารที่ไม่ใช่ยาง (Non rubber substances) ได้แก่ โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และสารอินทรีย์อื่นๆ เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม เหล็ก สังกะสี ทองแดง แมงกานีส ในส่วนของโปรตีนจะมีอยู่ 1-1.5% ของน้ำยาง คิดเป็น 30-50 มิลลิกรัมต่อกรัมยางแห้ง รายละเอียดขององค์ประกอบน้ำยางธรรมชาติแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ [8]

องค์ประกอบ	สัดส่วนโดยน้ำหนัก (%)
สารที่อยู่ในรูปของแข็ง	36
เนื้อยางแห้ง	33
สารจำพวกโปรตีน	1-1.5
สารจำพวกเรซิน	1-2.5
ขี้เถ้า	1
น้ำตาล	1
น้ำ ในปริมาณที่รวมแล้วเป็น	100

ก. ส่วนของเนื้อยาง (Rubber phase)

อนุภาคยางในน้ำยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประเภทซีสพอลิไอโซพรีน (cis-polyisoprene) ดังรูปที่ 2.1 เป็นสารไม่ละลายน้ำและเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ มีความหนาแน่นประมาณ 0.92 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร รูปร่างส่วนใหญ่เป็นรูปกลมและลูกแพร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.02-3 ไมโครเมตร ในสภาพน้ำยางสดผิวรอบอนุภาคถูกห่อหุ้มด้วยไขมันพวกฟอสโฟไลปิด (Phospholipid) และโปรตีนโดยฟอสโฟไลปิดจะเป็นตัวยึดระหว่างไฮโดรคาร์บอนกับสารโปรตีน ดังรูปที่ 2.2

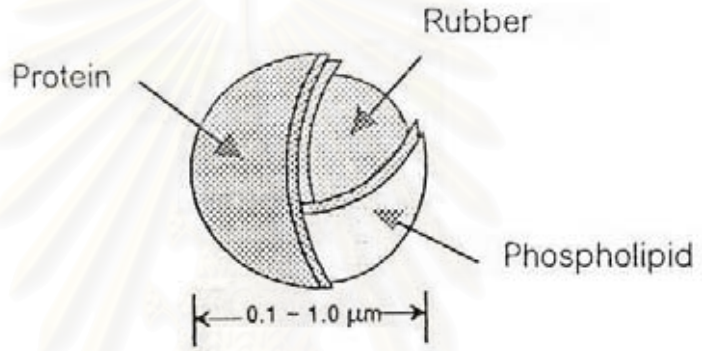


รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ [9]

ส่วนของเนื้อยางประกอบด้วยยางไฮโดรคาร์บอน น้ำ ไขมัน และโปรตีน ดังตารางที่ 2.2 นอกจากสารดังกล่าวแล้ว อาจมีอนุมูลของโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียม โปแตสเซียมและทองแดง ประมาณ 0.05% โดยน้ำหนัก ปนอยู่ในส่วนของเนื้อยาง

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบของเนื้อยาง

ส่วนประกอบ	(%) โดยน้ำหนัก
ยางไฮโดรคาร์บอน	86
น้ำ (กระจายอยู่ในไฮโดรคาร์บอน)	10
สารพวกไขมัน	3
สารพวกโปรตีน	1



รูปที่ 2.2 อนุภาคยางในน้ำยางธรรมชาติ [10]

ข. ส่วนที่เป็นของเหลว (Aqueous phase)

ส่วนที่เป็นของเหลวของน้ำยางหรือเรียกว่าซีรัม มีความหนาแน่น 1.02 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ประกอบด้วยสารเคมีต่าง ๆ ดังนี้

1. คาร์โบไฮเดรตส่วนใหญ่เป็นประเภท แอล - เมทิลลิโนซิทอล (l-methylinositol) หรือที่เรียกกันว่า ควีบราซิทอล (Quebrachitol) มีอยู่ประมาณ 1% โดยน้ำหนักของน้ำยาง และยังมีคาร์โบไฮเดรตอื่น ๆ บ้างเล็กน้อย ได้แก่ กลูโคส ซูโครส กาแลคโตส ฟรุคโตส เป็นต้น คาร์โบไฮเดรตเหล่านี้มีอิทธิพลเพียงเล็กน้อยต่อน้ำยาง กล่าวคือ หากมีการรักษาสภาพน้ำยางไม่พอเพียง จุลินทรีย์จะเปลี่ยนคาร์โบไฮเดรตไปเป็นกรดไขมันที่ระเหยได้ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นกรดฟอร์มิก อะซิติกและโพรพิโนอิก กรดเหล่านี้มีผลทำให้น้ำยางเสียสถานะและจับตัวเป็นก้อนได้

2. โปรตีนและกรดอะมิโน โปรตีนที่สำคัญได้แก่ อัลฟา-โกลบูลิน (α-globulin) และฮีวิน (Hevein) อัลฟา-โกลบูลินเป็นโปรตีนชนิดหนึ่งที่มีมากในส่วน ของเหลวของน้ำยางสด มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 200,000 มีสมบัติไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ในสารละลายของเกลือ กรด และด่าง การเติมแอมโมเนียลงในน้ำยางธรรมชาติจะเพิ่มการเคลื่อนไหวของอัลฟา-โกลบูลิน และอนุภาคยางซึ่งเป็นการช่วยรักษาสภาพน้ำยางได้ ฮีวินเป็นโปรตีนชนิดที่เป็นผลึก มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเพียงประมาณ 10,000 ละลายได้ดีในน้ำ ไม่ตกตะกอนด้วยความร้อนและไม่ค่อยมีผลกระทบต่อการคงสภาพเป็นสารแขวนลอยของน้ำยาง นอกจากโปรตีนทั้งสองชนิดแล้ว ในซีรัมยังมีโปรตีนชนิดอื่นๆ โปรตีนเหล่านี้อาจมีผลต่อการคงสภาพเป็นสารแขวนลอยของน้ำยางทั้งนี้เพราะโปรตีนดังกล่าวมีประจุบวกที่ pH ที่เป็นกลางหรือค่อนข้างเป็นด่าง สำหรับกรดอะมิโนอิสระมีอยู่ในซีรัมประมาณ 0.1% โดยน้ำหนักของน้ำยางซึ่งยังไม่แน่ชัดว่ากรดอะมิโนเหล่านี้มีมาแต่เดิมหรือมาจากการสลายตัวของโปรตีน กรดอะมิโนที่สำคัญได้แก่ กรดกลูตามิก (Glutamic acid) อะลานีน (Alanine) และกรดแอสปาร์ติก (Aspartic acid) ในน้ำยางที่ใส่แอมโมเนีย โปรตีนจะสลายตัวด้วยน้ำอย่างช้าๆ ได้พอลิเปปไทด์ (Polypeptide) กับกรดอะมิโน
3. ส่วนอื่นๆ ได้แก่ สารพวกที่มีส่วนประกอบของไนโตรเจนอิสระ เช่น โคลีน (Choline) และเมทิลเอมีน (Methyl amine) กรดอินทรีย์ (ที่ไม่ใช่กรดอะมิโน) แอนไอออนของสารอนินทรีย์ (โดยเฉพาะพวกฟอสเฟตและคาร์บอเนต) และโลหะไอออน (รวมทั้งพวกโปแตสเซียม แมกนีเซียม เหล็ก โซเดียม และทองแดง) สารประกอบไฮโดรไซยาไนด์อิสระ (RCN^-) สารประกอบพวกไทออล (Thiol) และน้ำย่อยหลายชนิด

ค. ส่วนลูทอยด์ (Lutoid) และสารอื่นๆ

เมื่อปั่นน้ำยางสดที่ความเร็วต่ำ พบว่า น้ำยางแยกออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนที่อยู่ชั้นบนมีสีขาว ประกอบด้วยอนุภาคยางเป็นส่วนมากและส่วนที่อยู่ชั้นล่างมีสีเหลือง ซึ่งมีประมาณ 20-30% ของปริมาณทั้งหมด ส่วนชั้นล่างเป็นอนุภาคที่ไม่ค่อยเกาะตัวกันแน่น มีความแตกต่างจากอนุภาคของยางและเรียกว่า ลูทอยด์

ลูทอยด์มีลักษณะเป็นทรงกลมมีเยื่อบางหุ้มอยู่ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-5 ไมโครเมตร ภายในเยื่อบางของลูทอยด์ประกอบด้วยของเหลว เรียกว่า ซีรัมบี (B-serum) มี pH ประมาณ 5.5 เป็นสารละลายของกรด เกลือแร่ โปรตีน น้ำตาลและพอลีฟีนอลออกซิเดส (Polyphenol oxidase)ซึ่งพอลิฟีนอลออกซิเดสนี้ทำให้ยางมีสีคล้ำเมื่อสัมผัสกับอากาศหรือออกซิเจน ลูทอยด์ในน้ำยางมีอิทธิพลต่อความหนืดและสภาพการเป็นสารแขวนลอยในน้ำยางสด เนื่องจาก

ลูทอยด์มีสมบัติที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออสโมซิส (Osmosis) ได้ง่าย ดังนั้นการเติมน้ำลงในน้ำยางจึงมีผลให้ลูทอยด์เกิดการเปลี่ยนแปลงจนกระทั่งแตกออก คือขณะที่น้ำยางไหลออกจากต้นยาง ลูทอยด์จะเกิดการเสียดสีกันเองมีผลทำให้ลูทอยด์แตกออกได้

นอกจากนี้ในชั้นของลูทอยด์ ยังมีสารอีกจำพวกหนึ่งที่เรียกว่า อนุภาค Frey-Wyssling อนุภาคนี้มีลักษณะกลมอยู่กันเป็นกลุ่ม มีสีเหลืองจัด ไม่ใช่เป็นส่วนของเนื้อยางมีขนาดและความหนาแน่นมากกว่าอนุภาคยางเล็กน้อย อนุภาคฟรี-วิสลิงมีสีเหลืองเนื่องจากสารคาโรตีนอยด์ อนุภาคฟรี-วิสลิงประกอบด้วยไขมันและคาโรตีนอยด์

2.1.2 การรักษาสภาพของน้ำยาง [8]

การเสียสภาพของเหลวของน้ำยางจะเกิดขึ้นเมื่อมีการทำลายชั้นโปรตีนที่ห่อหุ้มอนุภาคยางและหรืออนุมูลลบของคาร์บอกซีเลต เช่น การสูญเสียน้ำในชั้นของโปรตีน เมื่อน้ำยางถูกกระทบกระเทือนจะทำให้อนุภาคยางเกิดการรวมตัวกันจับเป็นก้อนยางเรียกว่า Coagulum แยกจากส่วนของซีรัม ปัจจัยที่มีผลต่อความคงสถานะของน้ำยาง ได้แก่ โปรตีนที่ผิวอนุภาคยาง โปรตีนในน้ำยางบางส่วนจะถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของอนุภาคยาง รวมตัวเป็นชั้นหรือเปลือกห่อหุ้ม (Hydrated protein envelope) อนุภาคยางไว้ โดยจะป้องกันไม่ให้อนุภาคยางรวมตัวกัน และอนุมูลลบของคาร์บอกซีเลตที่ผิวอนุภาคยาง ซึ่งจะก่อให้เกิดการผลักกันระหว่างอนุภาคยาง ทำให้น้ำยางคงสภาพเป็นของเหลวอยู่ได้

เนื่องจากน้ำยางธรรมชาติมีสารประกอบพวกน้ำตาลที่เป็นอาหารของบักเตรีและยีสต์ เมื่อมีการกรีดยาง บักเตรีหรือยีสต์ในอากาศจะปะปนกับน้ำยาง แล้วเปลี่ยนน้ำตาลเป็นสารจำพวกกรด ซึ่งภาวะความเป็นกรดจะทำลายชั้นโปรตีนที่ห่อหุ้มอนุภาคยางอยู่ ทำให้น้ำยางเสียความคงสถานะเป็นของเหลว น้ำยางจะหนืดขึ้นและจับตัวเป็นเม็ดเล็กๆ หรือเกิดการแยกตัวเป็นก้อนโคแอกกูลัม โดยเกิดช้าหรือเร็วขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น สภาพแวดล้อม อุณหภูมิ สมบัติความคงตัวของน้ำยางแต่ละพันธุ์ เป็นต้น ดังนั้นเพื่อเป็นการรักษาสภาพของเหลวของน้ำยางจึงต้องมีการเติมสารเคมีเพื่อรักษาสภาพของน้ำยาง โดยมีสมบัติทำลายหรือกีดขวางปฏิกิริยาของบักเตรีหรือยีสต์ได้ ควรมีฤทธิ์เป็นด่างและสามารถเพิ่มประจุหรือเพิ่มพลังงานระหว่างอนุภาคกับส่วนที่เป็นน้ำ ทำให้น้ำยางอยู่ในสภาพเป็นคอลลอยด์ได้ และควรเป็นส่วนที่ทำให้อนุมูลของโลหะหนักไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากอนุมูลของโลหะหนักเป็นตัวการสำคัญในการเจริญอยู่ได้ของจุลินทรีย์ ประเภทของสารเคมีรักษาสภาพน้ำยางที่นิยมใช้ในปัจจุบันมีดังนี้

ก. แอมโมเนีย มีประสิทธิภาพในการทำลายบักเตรีได้ดีมาก มีฤทธิ์เป็นด่าง และสามารถหยุดปฏิกิริยาของอนุมูลโลหะบางชนิดได้

ข. แอมโมเนียร่วมกับสารอื่น เช่น โซเดียมเพนตะคลอโรไทโอฟีนอล ซิงค์ไดเอทิลไดโทโอคาร์บาเมต อะมิโนฟีนอล-อีดีทีเอ กรดบอริค

ค. สารเคมีอื่นๆ เช่น โซเดียมซัลไฟด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

2.2 น้ำยางข้น [11]

น้ำยางธรรมชาติสดจากต้นยางยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมทันที เนื่องจากมีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางต่ำ จึงจำเป็นต้องให้น้ำยางข้นเสียก่อน โดยผ่านการไล่น้ำออกไปบางส่วนเพื่อให้มีเนื้อยางแห้งเพิ่มเป็น 60 เปอร์เซ็นต์ ของน้ำหนักน้ำยางทั้งหมด น้ำยางข้นที่ได้มีลักษณะเหมือนกับน้ำนม ซึ่งมีกรรมวิธีการผลิตได้หลายวิธีดังนี้

ก. วิธีการให้เกิดครีม (Creaming)

มีการเติมสารที่ทำให้เกิดครีมลงในน้ำยางสด ได้แก่ โซเดียมอัลกิเนต (Sodium alginate) หรือแอมโมเนียมอัลกิเนต (Ammonium alginate) คนให้เข้ากัน ทิ้งไว้น้ำยางจะแยกเป็นสองชั้น ชั้นล่างประกอบด้วยของเหลว ซึ่งมีส่วนประกอบของยางเพียงเล็กน้อย ส่วนนี้จะถูกแยกออกไป ชั้นบนจะเป็นครีม ซึ่งมีเนื้อยางสูง น้ำยางข้นที่ได้จะมีของแข็งทั้งหมด 61.5% และมีเนื้อยางแห้ง 60% หลังจากนั้นจึงมีการเติมแอมโมเนียเพื่อรักษาสภาพน้ำยางข้น

ข. วิธีใช้เครื่องปั่นแยก

เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด โดยทั่วไปเครื่องปั่นแยกจะประกอบด้วยถ้วยปั่นแยกที่หมุนด้วยความเร็วประมาณ 7,000 - 8,000 รอบต่อนาที ส่วนประกอบของเครื่องปั่นที่สัมผัสกับน้ำยางโดยตรงควรทนทานต่อการกัดกร่อนของแอมโมเนียด้วย คือ ทำจากสเตนเลส ไม่ควรใช้โลหะพวกทองแดง ทองเหลือง ทองสัมฤทธิ์และแมงกานีส เพราะจะทำให้น้ำยางเสื่อมคุณภาพเร็วขึ้น น้ำยางข้นที่ได้จะมีเนื้อยางแห้งประมาณ 60-62% ส่วนที่เหลือจะเป็นของเหลวเจือจางเรียกว่าหางน้ำยาง (Skim) การผลิตน้ำยางข้นโดยใช้เครื่องปั่นแยกสามารถผลิตน้ำยางข้นได้ 2 ชนิด คือ น้ำยางข้นที่มีปริมาณแอมโมเนียสูง (High Ammonia or Full Ammonia; HA) และน้ำยางข้นที่มีปริมาณแอมโมเนียต่ำ (Low Ammonia; LA)

ค. วิธีทำให้ระเหยน้ำ

ทำโดยกรองน้ำยางพร้อมกับเติมสารที่ทำให้คงตัว เช่น โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.05% โดยน้ำหนัก และสบู่ที่มีน้ำมันมะพร้าว 25 โดยน้ำหนัก เป็นส่วนผสมหลังจากนั้นทำให้น้ำยางเกิดการระเหยด้วยความร้อนโดยผ่านน้ำร้อนเข้าไปในถัง 2 ชั้น ที่บรรจุน้ำยางอยู่ภายใน ขณะที่ถังบรรจุน้ำยางหมุนไปรอบๆ อากาศภายในถังจะถูกดูดออกไปพร้อมกับเอาน้ำที่ระเหยออกไปโดยเร็วที่สุด

ง. วิธีแยกด้วยไฟฟ้า

ทำโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำยาง ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นภายในเซลล์ อนุภาคของยางซึ่งมีประจุไฟฟ้าลบจะเคลื่อนเข้าหาแผ่นขั้วบวกที่อยู่ใกล้ที่สุด ทำให้อนุภาคยางอยู่รวมกันอย่างหนาแน่นจนเกิดเป็นน้ำยางข้นขึ้น อนุภาคยางที่อยู่กันอย่างหนาแน่นจะลอยตัวขึ้นสู่ข้างบนและช้อนเอาน้ำยางข้นส่วนนี้ออกจากถังได้ น้ำยางข้นที่ได้จะมีเนื้อยางแห้ง 60 % และมีของแข็งทั้งหมด 62-63%

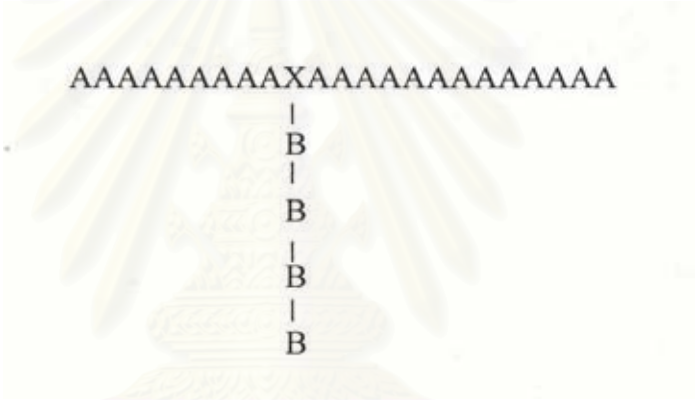
สมบัติที่ใช้ในการพิจารณาคุณภาพของน้ำยางข้น มีดังนี้

ก. ปริมาณสารของแข็งทั้งหมด (Total Solid Content; TSC)
ข. ปริมาณเนื้อยางแห้ง (Dry Rubber Concent; DRC)
ค. ความเป็นด่าง (Alkalinity)
ง. จำนวนกรดไขมันระเหยได้ (Volatile Fatty Acid number; VFA No.)
จ. จำนวนโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide number ;KOH No.)
ฉ. เวลาความคงตัวต่อแรงกล (Mechanical Stability Time)
ช. ปริมาณทองแดงและแมงกานีส
ซ. สีของน้ำยาง
ฌ. ความหนืด (Viscosity)
ญ. ขนาดของอนุภาคยาง (Particle Size)
ฎ. สภาพนำไฟฟ้า
ฏ. ความสามารถในการผ่านกรอง (Filterability)
ฐ. ปริมาณตม
ฑ. กลิ่นของน้ำยางที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 กราฟต์โคพอลิเมอร์ [12]

กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน เป็นวิธีการเตรียมพอลิเมอร์ร่วม โดยการนำมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งมาพอลิเมอไรซ์กับสายโซ่ของมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมอนอเมอร์ชนิดที่สองนั้นจะต่อกันเป็นกิ่งต่อกับสายโซ่ของมอนอเมอร์ชนิดที่หนึ่ง ดังรูปที่ 2.3 ทำให้ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติร่วมกันของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ต้องทำให้เกิดจุดที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาบนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ จึงสามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์วิธีส่วนใหญ่ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ มักใช้การพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ โดยสามารถใช้ได้ทั้งระบบที่เป็นเนื้อเดียวกัน หรือไม่เป็นเนื้อเดียวกันขึ้นอยู่กับพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์สามารถละลายในมอนอเมอร์ได้หรือไม่



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ [13]

กระบวนการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้สำหรับยางธรรมชาติคือกระบวนการแบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน เนื่องจากมีความหนืดต่ำตลอดช่วงปฏิกิริยาและการควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยากระทำได้ง่ายกว่ากระบวนการแบบอื่น ตลอดจนสามารถนำน้ำยางธรรมชาติซึ่งอยู่ในรูปของอิมัลชันมาใช้ได้โดยตรง และได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.05 – 5.0 ไมครอนกระจายลอยตัวอยู่อย่างเสถียรในน้ำ

2.3.1 กลไกของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน

กลไกของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์บนยางธรรมชาติ แบบอนุมูลอิสระ แสดงดังต่อไปนี้

Initiation

Attacking monomer

$RO^{\bullet} + M \dashrightarrow M^{\bullet}_{1}$

Attacking rubber

$RO^{\bullet} + NR\text{-}H \dashrightarrow NR^{\bullet} + ROH$

Re-initiation

$NR^{\bullet} + M \dashrightarrow NR\text{-}M^{\bullet}_{1}$

Propagation

Propagation of free polymerization

$M^{\bullet}_{1} + M \dashrightarrow M^{\bullet}_{2}$

$M^{\bullet}_{n} + M \dashrightarrow M^{\bullet}_{n+1}$

Propagation of graftpolymerization

$NR\text{-}M^{\bullet}_{1} + M \dashrightarrow NR\text{-}M^{\bullet}_{2}$

$NR\text{-}M^{\bullet}_{n} + M \dashrightarrow NR\text{-}M^{\bullet}_{n+1}$

Chain transfer to macromolecules

Transfer to monomer

$M^{\bullet}_{n} + M \dashrightarrow M^{\bullet}_{1} + M_{n}$

$NR\text{-}M^{\bullet}_{n} + M \dashrightarrow M^{\bullet}_{1} + NR\text{-}M_{n}$

Transfer to rubber

$M^{\bullet}_{n} + NR\text{-}H \dashrightarrow NR^{\bullet} + M_{n}H$

$NR\text{-}M^{\bullet}_{n} + NR\text{-}H \dashrightarrow NR^{\bullet} + NR\text{-}M_{n}H$

Termination

$M^{\bullet}_{n} + M^{\bullet}_{m} \dashrightarrow M_{n+m}$

$NR\text{-}M^{\bullet}_{n} + NR\text{-}M^{\bullet}_{m} \dashrightarrow NR\text{-}M_{n+m}\text{-}NR$

$NR\text{-}M^{\bullet}_{n} + M^{\bullet}_{m} \dashrightarrow NR\text{-}M_{n+m}$

2.3.2 ส่วนประกอบที่สำคัญของอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

ก. มอนอเมอร์ (Monomer)

เป็นตัวกำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ มอนอเมอร์ส่วนใหญ่มีพันธะคู่ ซึ่งเป็นไวนิลที่ไม่อิ่มตัวในโมเลกุล จากการศึกษาพบว่ามอนอเมอร์บางชนิดที่ดึงอิเล็กตรอนได้ดี สามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์แบบอนุมูลอิสระได้ดี

ข. ตัวกลางสำหรับการกระจาย (Dispersing medium)

เป็นของเหลวที่ให้ส่วนประกอบอื่นๆ กระจายอยู่ในลักษณะที่เป็นอิมัลชัน และยังช่วยระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา ตัวกลางที่ใช้ส่วนมากเป็นน้ำ โดยต้องปราศจากอิออนชนิดต่าง ๆ น้ำที่มีอิออนปนอยู่ อาจยับยั้งหรือลดประสิทธิภาพของสารก่ออิมัลชัน

ค. สารก่ออิมัลชัน (Emulsifier)

ประกอบด้วยส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ทำหน้าที่ลดแรงตึงผิวระหว่างมอนอเมอร์และน้ำ ทำให้เกิดไมเซลล์ (Micelle) ซึ่งเป็นจุดที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

ง. ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator)

มีความสำคัญในอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน เนื่องจากช่วยทำให้เกิดอนุมูลอิสระทำปฏิกิริยากับไวนิลมอนอเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว ตัวริเริ่มปฏิกิริยาส่วนใหญ่แตกตัวโดยอาศัยอุณหภูมิ

ตัวแปรที่มีผลต่ออิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ได้แก่

- ชนิดและเสถียรภาพของมอนอเมอร์
- ชนิดและเสถียรภาพของตัวริเริ่มปฏิกิริยา
- ชนิดของตัวกลางสำหรับการกระจาย
- ชนิดและปริมาณของสารก่ออิมัลชัน
- อุณหภูมิ
- ความเป็นกรด-เบส

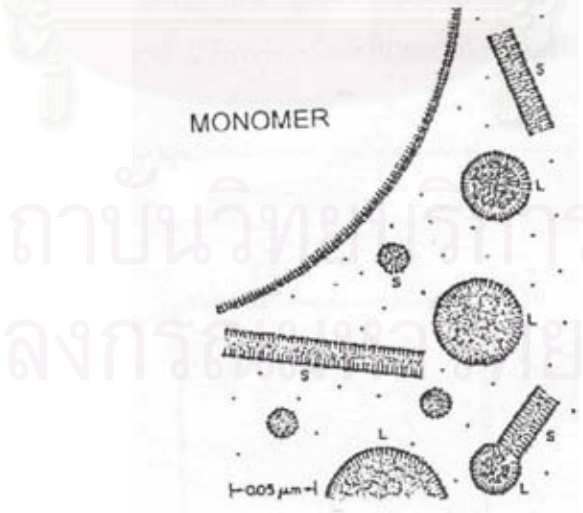
2.3.3 จลนพลศาสตร์การเกิดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน [14]

การเกิดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันสามารถแบ่งออกเป็น 3 ระยะ ดังนี้

1. ระยะที่ 1 (stage I)

อนุมูลที่มีสายโซ่สั้น ๆ ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มกับมอนอเมอร์ใน Aqueous phase แพร่เข้าไปยังโซพไมเซลล์และเริ่มต้นพอลิเมอไรเซชัน ตอนนี้เรียกโซพไมเซลล์นี้ว่า อนุภาคลาเทกซ์ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปไมเซลล์จะโตขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากมีมอนอเมอร์จากสารละลายน้ำเพิ่มเข้ามาเรื่อย ๆ ซึ่งในขณะเดียวกับมอนอเมอร์ในสารละลายน้ำก็เพิ่มขึ้น โดยการถ่ายโอนมาจากหยดมอนอเมอร์ ดังนั้นหยดมอนอเมอร์จึงเปรียบเสมือนหนึ่งเป็นแหล่งของมอนอเมอร์สำหรับพอลิเมอไรเซชันในอนุภาคลาเทกซ์

เมื่อพอลิเมอไรเซชันดำเนินต่อไปอนุภาคลาเทกซ์มีขนาดใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจึงต้องการสารก่ออิมัลชันมากขึ้น เพื่อให้คงเป็นอนุภาคลาเทกซ์ไว้ได้ จึงทำให้สารก่ออิมัลชันลดน้อยลงจนมีค่าต่ำกว่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต ทำให้โซฟไมเซลล์คงตัวอยู่ไม่ได้ ดังนั้นจึงไม่เกิดการเริ่มต้นใหม่เพื่อกลายเป็นอนุภาคลาเทกซ์ จุดนี้เป็นจุดสิ้นสุดระยะที่ 1 ซึ่งเป็นระยะที่มีการเกิดนิวคลีเอชันของอนุภาคลาเทกซ์และเป็นจุดที่ไม่มีโซพไมเซลล์อยู่ในสารละลายน้ำอีกต่อไป ลักษณะทางกายภาพของระยะที่ 1 แสดงดังรูปที่ 2.4



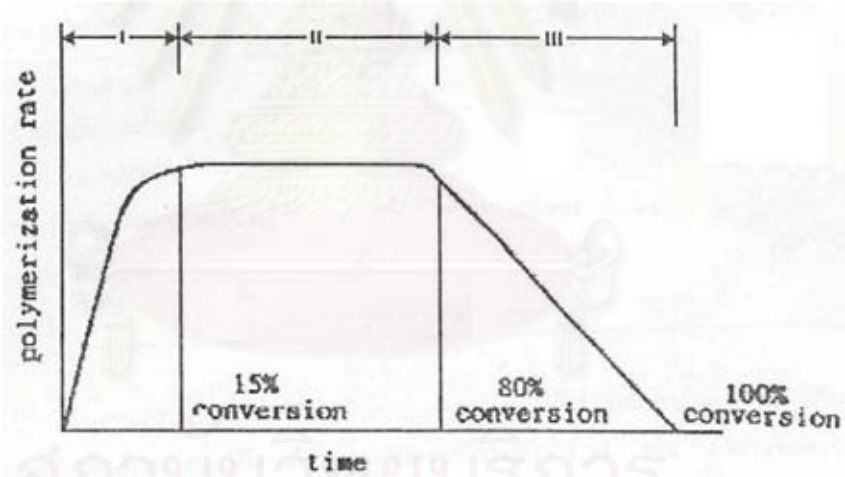
รูปที่ 2.4 ลักษณะทางกายภาพของระยะที่ 1[14]

2. ระยะที่ 2 (stage II)

อนุภาคลาเทกซ์ที่เกิดขึ้นในระยะที่ 1 ยังคงใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากจำนวนอนุภาคและความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในแต่ละอนุภาคค่าคงที่ ดังนั้นอัตราเร็วของพอลิเมอไรเซชันโดยรวมจึงมีค่าคงที่ จนกระทั่งปฏิกิริยาดำเนินไปประมาณ 50-80 % การเปลี่ยนมอนอเมอร์หยดมอนอเมอร์หมดไป และอนุภาคลาเทกซ์เก็บมอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาเอาไว้

3. ระยะที่ 3 (stage III)

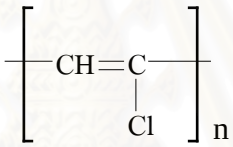
อัตราเร็วของพอลิเมอไรเซชันลดลง เนื่องจากอนุภาคลาเทกซ์ใช้มอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาในระยะที่ 2 ไปจนหมด ปฏิกิริยาดำเนินไปเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอนอเมอร์ อนุภาคของพอลิเมอร์ที่ได้ในขั้นตอนสุดท้ายมีขนาดประมาณ 0.05-0.2 ไมครอน ซึ่งเป็นค่าระหว่างกลางของไมเซลล์และหยดมอนอเมอร์ รูปที่ 2.5 แสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันที่แปรตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราการเริ่มต้น การทวีคูณและการหยุดยั้ง โดยความสัมพันธ์ของอัตราเร็วเหล่านี้ขึ้นอยู่กับมอนอเมอร์และภาวะของปฏิกิริยาตามที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 2.5 อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันในแต่ละระยะของอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน [14]

2.4 พอลิไวนิลคลอไรด์ [15]

พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) เป็นพลาสติกที่จัดอยู่ในประเภทเทอร์โมพลาสติกอสัณฐาน มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง สามารถหลอมเหลวหรือผ่านแรงดันได้หลายครั้ง โดยไม่ทำลายโครงสร้าง จึงสามารถขึ้นรูปได้หลายครั้ง พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นผลผลิตที่ได้มาจากก๊าซธรรมชาติและเกลือ โดยก๊าซเอทิลีนจากโรงแยกก๊าซธรรมชาติจะทำปฏิกิริยากับคลอรีนจากเกลือ ให้เป็นวัตถุดิบวีซีเอ็ม (Vinyl Chloride Monomer) ซึ่งเมื่อวีซีเอ็มผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน จะได้พลาสติกผงพีวีซีที่บริสุทธิ์ แต่อย่างไรก็ตาม พีวีซีที่นำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูป เช่น ท่อน้ำพีวีซี ขวดพีวีซี ฉนวนหุ้มสายไฟ หนังเทียม ฯลฯ ไม่ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ผลิตมาจากพีวีซีผงเลยทีเดียว แต่จะต้องผสมกับสารเติมแต่งอื่น ๆ อีกหลายชนิด เพื่อให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติต่าง ๆ ตามที่ต้องการ อาทิ สารปรับปรุงแรงกระแทก สารเสริมสภาพพลาสติก สารคงสภาพ ฯลฯ ซึ่งในทุกกรณีการผลิตพีวีซี สารต่าง ๆ ที่นำมาใช้จะมีการผสมกันอย่างละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน



รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์

พีวีซี เป็นพลาสติกที่มีสมบัติที่ดีหลายประการซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างจากพลาสติกชนิดอื่น ๆ ดังนั้น พีวีซีจึงถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย ยิ่งไปกว่านั้น พีวีซียังมีน้ำหนักเบาสะดวกจนนำไปใช้งานกลางแจ้งได้อย่างดี นอกจากนั้น พีวีซียังมีน้ำหนักเบา สะดวกในการขนส่ง และมีความติดไฟต่ำมาก ดังนั้นการใช้ผลิตภัณฑ์พีวีซีแทนไม้จะช่วยลดอัตราการติดไฟและลุกลามของไฟลง ทั้งยังช่วยรักษาทรัพยากรป่าไม้ได้อีกทางหนึ่งด้วย สมบัติอันหลากหลายของพีวีซีเกิดจากกรรมวิธีการผลิตที่แตกต่างกัน ลักษณะการใช้งานจึงแตกต่างกันไปด้วย กระบวนการผลิตพีวีซีมี 3 ลักษณะคือ การผลิตแบบแขวนลอย พีวีซีที่ได้มีขนาดเล็กเหมาะแก่การนำไปใช้งานทั่วไป กระบวนการผลิตแบบอิมัลชันเหมาะสำหรับงาน Coating คือทำหนังเทียม และสุดท้ายกระบวนการผลิตแบบบัลค์ พีวีซีสามารถออกแบบให้มีความแข็งหรือนุ่ม ตลอดจนให้มีความใสได้ตามที่ต้องการป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี น้ำหนักเบา มีอายุการใช้งานยาวนาน ต้องการการบำรุงรักษาน้อย มีความทนทานต่อสภาพลมฟ้าอากาศ และสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี

นอกจากนี้พีวีซียังมีส่วนผสมของธาตุฮาโลเจนสูง มีความไวไฟต่ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งพีวีซีชนิดแข็งจะติดไฟได้ยากกว่าไม้ แต่มีความยืดหยุ่นมากกว่า พีวีซีที่ใช้ในงานก่อสร้างส่วนใหญ่เมื่อติดไฟจะดับได้ด้วยตัวเอง ทั้งยังให้ความร้อนน้อยกว่าไม้หรือพลาสติกตัวอื่น ๆ ดังนั้นการใช้ผลิตภัณฑ์พีวีซีแทนไม้จะช่วยลดอัตราการติดไฟและการลุกลามของไฟลง ทั้งยังช่วยประหยัดทรัพยากรป่าไม้ได้อีกทางหนึ่งด้วย

ในชีวิตประจำวันของเราทุกวันนี้ คงจะเป็นที่ยอมรับกันว่า พีวีซีเข้ามามีบทบาทมากขึ้นเรื่อย ๆ ทั้งนี้เนื่องจากพีวีซีเป็นพลาสติกที่รวมสมบัติที่ดีเอาไว้หลายด้าน ทั้งสมบัติเชิงกล ทางไฟฟ้า ทางกายภาพและทางเคมี นอกจากนี้ยังเป็นพลาสติกที่มีราคาถูก นำไปใช้ผลิตสินค้าพลาสติกในรูปแบบต่าง ๆ ได้ง่าย โดยสามารถผลิตพีวีซีให้มีความอ่อนตัว หรือมีความแข็งแรงเหมาะกับการนำไปใช้งาน อีกทั้งมีความใสหรือทึบตามต้องการ สามารถแบ่งพีวีซีตามลักษณะการนำไปใช้งานดังนี้

ก. งานด้านการก่อสร้างและอาคาร

ด้วยสมบัติเด่นทางด้านความคงทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ ไม่ก่อให้เกิดการลุกลามของไฟ มีน้ำหนักเบา ไม่เป็นสนิม ฯลฯ พีวีซีจึงเหมาะสำหรับการใช้งานในด้านนี้อย่างหลากหลาย เช่น กรอบประตูและหน้าต่าง ท่อแข็งและข้อต่อ แผ่นลอนใส มุงหลังคา ฝาผนังบ้าน ฝ้าเพดาน แผ่นปูพื้น ตลอดจนเครื่องสุขภัณฑ์

ข. งานด้านที่เกี่ยวกับไฟฟ้า

เนื่องจาก พีวีซี มีค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง ไม่ก่อให้เกิดการลุกลามของไฟ จึงเหมาะอย่างยิ่งกับงานในด้านนี้ อาทิ ฉนวนและปลอกนอกหุ้มสายไฟฟ้าชนิดต่าง ๆ ท่อร้อยสายไฟฟ้าและโทรศัพท์ และปลั๊กเสียบสายไฟ

ค. งานด้านบรรจุภัณฑ์

พีวีซีสามารถผลิตให้มีความใส ทนแรงกระแทก และกันการซึมผ่านของอากาศได้ดี จึงมีการนำไปใช้งานด้านนี้อย่างแพร่หลาย เช่น ขวดน้ำมันพืช ขวดแชมพู ฟิล์มหดสำหรับห่อหุ้มสินค้าทั่วไป ฟิล์มยืดสำหรับห่อขนม ผลไม้และอาหารต่าง ๆ

ง. งานด้านเกษตรกรรม

ผลิตภัณฑ์ในงานด้านนี้ ได้แก่ แผ่นพลาสติกสำหรับปูแหล่งน้ำ แผ่นฟิล์มที่ใช้คลุมผลิตผลทางการเกษตร

จ. งานด้านการแพทย์

ผลิตภัณฑ์ในด้านนี้ ได้แก่ สายให้น้ำเลือด ถุงน้ำเกลือ ถุงเลือด ถุงถ่ายของเสียจากร่างกาย และหน้ากากออกซิเจน เป็นต้น

2.5 พอลิเมอร์ผสม [16]

ในปัจจุบันกำลังการผลิตพอลิเมอร์ผสมคิดเป็นสัดส่วนประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ ของกำลังการผลิตพลาสติกทั้งหมด และมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อย ๆ ตลอดสิบปีที่ผ่านมา โดยมีคาดการณ์ว่าในอนาคตอันใกล้ การผลิตพลาสติกเกือบทั้งหมดเป็นระบบการนำพอลิเมอร์หลายชนิดมาผสมกัน เนื่องจากระบบดังกล่าวมีข้อดีหลายประการ เช่น

ก. สามารถปรับปรุงสมบัติได้ตามต้องการ โดยเลือกจากสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละชนิดและอัตราส่วนในการผสมที่เหมาะสม
ข. ใช้ต้นทุนที่ต่ำกว่าและเวลาในการผลิตที่สั้นกว่าในการพัฒนาพอลิเมอร์ชนิดใหม่
ค. เป็นเทคนิคที่ใช้ในการลดราคาของพอลิเมอร์ที่มีราคาแพง เช่น พลาสติกวิศวกรรม
ง. เป็นระบบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นการนำพลาสติกที่เหลือใช้กลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ โดยผ่านกระบวนการผสมและขึ้นรูปใหม่ [17]

ดังนั้นการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสมจึงเป็นสิ่งที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาทางด้านการผลิต สมบัติของวัสดุ ตลอดจนการจัดการด้านสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามความสามารถเข้ากันได้ (Compatibility) เป็นสิ่งที่สำคัญมากของระบบพอลิเมอร์ผสมโดยเฉพาะในทางการค้า เทคนิคความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมเป็นสิ่งที่ท้าทายสำหรับการพัฒนา โดยรูปแบบของการผสมจะแบ่งเป็น 3 ประเภท

1. การผสมของพลาสติกวิศวกรรม
2. การผสมของพลาสติกเชิงพาณิชย์
3. การผสมของพลาสติกรีไซเคิล

สำหรับใน 2 ระบบแรก คือการผสมของพลาสติกวิศวกรรมและพลาสติกเชิงพาณิชย์นั้นจะมีวัตถุประสงค์หลักในการผสม เพื่อปรับปรุงสมบัติเฉพาะอย่าง เช่น ความทนแรงกระแทก ความทนแรงดึง ฯลฯ ซึ่งเทคนิคในการผสมเน้นถึงต้นทุนและประสิทธิภาพของการปรับปรุงมากกว่าที่จะคิดพัฒนาพอลิเมอร์ชนิดใหม่ โดยต้นทุนการผสมจะต่ำมาก ถ้าในระบบการผลิตมีอุปกรณ์ในการผสมพร้อมอยู่แล้ว ส่วนใหญ่ในการพัฒนาช่วยให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีประสิทธิภาพในการใช้งานที่สูงขึ้น เพื่อการนำไปใช้งานเฉพาะอย่าง เช่น การใช้งานด้านอวกาศ ตัวอย่างของการผสมโดยเฉพาะการผสมของพลาสติกวิศวกรรมเพื่อการนำไปใช้งานเฉพาะทาง เช่น การผสมระหว่าง Polyethermide กับ LCP โดยพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีเสถียรภาพทางความร้อนและความทนทานต่อการดัดโค้ง

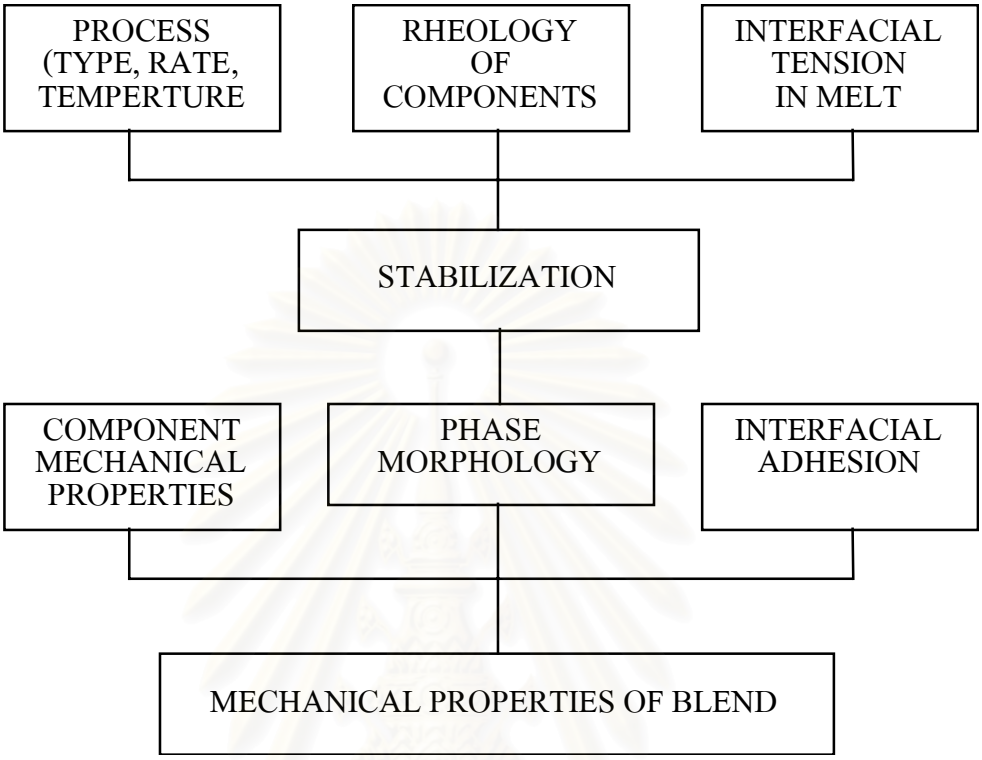
การปรับปรุงโดยการผสมของพลาสติกเชิงพาณิชย์ สมบัติที่นิยมปรับปรุง เช่น สมบัติเชิงกล (ความเหนียว ความแข็งตึง ความทนแรงกระแทก) สมบัติเชิงความร้อน (จุดหลอมเหลว จุดอ่อนตัว) และความทนทานต่อสารเคมี โดยจะนำไปใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น ชิ้นส่วนอุปกรณ์รถยนต์ อุปกรณ์ทางธุรกิจ อุปกรณ์ที่ใช้ในครัวเรือน ฯลฯ ตัวอย่างการผสมประเภทนี้ ได้แก่ การผสมระหว่างพอลิเอไมด์กับพอลิเอทิลีน

ส่วนประเภทสุดท้ายเป็นการผสมของพอลิเมอร์รีไซเคิล ซึ่งเป็นระบบการผสมที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน เพราะกระบวนการนี้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยเป็นการนำพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ โดยเฉพาะพลาสติกที่ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ ซึ่งบ่อยครั้งจะถูกปล่อยทิ้งเป็นขยะ กระบวนการผสมดังกล่าวเป็นการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่โดยการผสมพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ เข้าด้วยกัน ในการผลิตความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจึงเป็นสิ่งที่ท้าทายและซับซ้อน เนื่องจากในระบบของพอลิเมอร์ผสมอาจประกอบด้วย พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน พีวีซี พอลิสไตรีน และพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ดังนั้นการพัฒนาสารช่วยผสมที่มีลักษณะพิเศษจึงเป็นสิ่งที่ต้องการในทางการค้า ตัวอย่างเช่น Bennett ซึ่งเป็นสารช่วยผสมที่ผลิตโดย Bennett BV และเป็นที่รู้จักโดยทั่วไปในชื่อของ Universal compatibilizer แม้ว่าสูตรโครงสร้างของ Bennett จะยังไม่เปิดเผย แต่พบว่า Bennett เป็นเทอร์โมพลาสติกที่ประกอบด้วยช่วงของหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน เพื่อประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ

2.5.1 กลไกในการผสมเข้ากันได้ [18]

การผสมพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะให้สมบัติที่ค่อนข้างต่ำโดยเฉพาะสมบัติเชิงกล ทั้งนี้เนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสที่ต่ำและแรงเค้นสะสม (Stress concentration) จากการกระจายในเมทริกซ์ ดังนั้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ในการผสมจะนิยมใช้สารช่วยผสมหรือการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีในระหว่างการผสม เพื่อปรับปรุงแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสของพอลิเมอร์ผสม เพื่อให้ได้โครงสร้าง สัณฐานวิทยาและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เหมาะสม ดังรูปที่ 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมมีหลายประการ อาทิเช่น สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมหรืออัลลอยด์จะขึ้นอยู่กับสมบัติเชิงกลของแต่ละองค์ประกอบ สัณฐานวิทยาระหว่างผิวสัมผัส (Phase morphology) และแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัส (Interfacial adhesion) โดยสัณฐานวิทยาและแรงดึงดูดระหว่างผิวสัมผัสจะมีความสำคัญมากในการช่วยถ่ายโอนแรงในระหว่างการใช้งาน สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับภาวะที่ได้รับในระหว่างกระบวนการผสม เช่น ชนิดของเครื่องผสม อัตราส่วนของการผสม อุณหภูมิในการผสม นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับสมบัติ

การไหลของแต่ละองค์ประกอบในการผสม และแรงตึงผิวขององค์ประกอบในขณะหลอมเหลว (Interfacial tension)



รูปที่ 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม [18]

2.5.2 วิธีในการผสมเพื่อความเข้ากันได้ [18]

เทคนิคที่ใช้ในการผสมเพื่อความสามารถในการเข้ากันได้ และทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติตามต้องการนั้น มีอยู่หลายวิธี โดยแต่ละวิธีอาจมีความเกี่ยวข้องกัน ดังนั้นการเลือกใช้จะขึ้นอยู่กับผู้ผลิตเป็นหลัก โดยพิจารณาจากต้นทุนเป็นสำคัญ เทคนิคเหล่านี้ คือ

1. ความสามารถในการเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic Miscibility)
2. การเติมบล็อคหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Addition of Block or Graft Copolymer)
3. การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน หรือส่วนว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาได้ (Addition of Function/Reactive Polymer)
4. การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในระหว่างการผสม (In situ Grafting/Polymerization)

2.6 สารเสริมทนแรงกระแทก [19]

ในปัจจุบันเทอร์โมพลาสติกได้ถูกนำมาใช้ประโยชน์แทนที่ ไม้ แก้ว และโลหะ เนื่องจากมีสมบัติที่เด่นหลายประการ อาทิเช่น มีน้ำหนักเบา สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ง่ายและมีราคาถูก แต่พลาสติกส่วนใหญ่จำพวก พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิเมทิลเมทาคริเลต และพอลิสไตรีนเป็นวัสดุที่มีความเปราะ ไม่ยืดหยุ่นและแตกได้ง่ายเหมือนแก้ว ณ อุณหภูมิห้อง จึงทำให้มีข้อจำกัดทางด้านความทนแรงกระแทก จึงจำเป็นที่ต้องปรับปรุงสมบัติก่อนนำไปใช้งาน โดยการเติมพวกอิลาสโตเมอร์ลงไปผสมกับเทอร์โมพลาสติก แต่ก็มีปัญหาในด้านความเข้ากันระหว่างอิลาสโตเมอร์กับเทอร์โมพลาสติก แต่อย่างไรก็ตามขนาดและธรรมชาติของอิลาสโตเมอร์ก็ทำให้สามารถกระจายตัวในเทอร์โมพลาสติกได้ แต่ปริมาณที่ใช้ต้องไม่มากเกินไปจนทำให้สมบัติทางกลด้านอื่น ๆ เช่น โมดูลัส ลดลงไปมากนัก

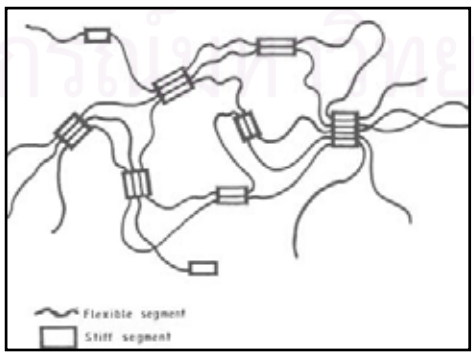
ลักษณะที่สำคัญของสารเสริมทนแรงกระแทก

ก. มีลักษณะเป็นอิลาสโตเมอร์

ข. มีการกระจายตัวในเนื้อพลาสติกที่ดี

ค. สามารถกระจายตัวและยึดติดกับโครงสร้างของพลาสติก

สารเสริมทนแรงกระแทกมีสมบัติที่ยืดหยุ่นของยางและสามารถที่จะถูกนำมาผ่านกระบวนการหลอมเหลวใหม่ได้อีกครั้งของเทอร์โมพลาสติก ก็เนื่องมาจากการที่สารเสริมทนแรงกระแทกมีส่วนประกอบทั้งส่วนที่อ่อนและยืดหยุ่น และส่วนที่แข็ง โดยทั่ว ๆ ไปแล้วส่วนที่อ่อน เกิดจากการที่ส่วนหนึ่งในโมเลกุลอยู่ในสภาวะคล้ายยาง และส่วนที่แข็งอยู่ในสภาวะคล้ายแก้ว ส่วนแข็งนี่เองทำหน้าที่ยึดโมเลกุลของพลาสติกให้เข้ากัน จำกัดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลทั้งโมเลกุล และส่วนที่อ่อน ทำหน้าที่รับแรงกระแทกที่มากระทำกับพลาสติก อนุภาคสารเสริมทนแรงกระแทกกระจายตัวอย่างทั่วถึงในพลาสติก ส่งผลทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันลดลง รวมทั้งเพิ่มความเข้ากันระหว่างสารเสริมทนแรงกระแทกกับพลาสติกมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างของสารเสริมทนแรงกระแทก

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hourston D.J. และคณะ [20] ศึกษาการเปลี่ยนยางธรรมชาติเป็นอินเตอร์เพนเทรตติ้งและเซมิ-อินเตอร์เพนเทรตติ้งพอลิเมอร์ โดยเติมสไตรีนลงไปบนน้ำยางธรรมชาติ ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นคู่รีดอกซ์ของเทอร์เชียรี-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเตตระเอทิลีนเพนตามีน จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลแบบไดนามิก พบว่าการผสมกันไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันและมีการแยกเฟสกันอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังศึกษาผลของปริมาณสไตรีน พบว่าเมื่อปริมาณพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้น ค่าโมดุลัสเริ่มต้นมีค่าสูงขึ้น แต่ค่าความทนต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง และยังศึกษาโดยใช้ AIBN เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา [21] พบว่า สมบัติเชิงกลของคอมโพสิตไม่โดดเด่น เนื่องจาก AIBN ช่วยในการกราฟต์สไตรีนได้น้อย ทำให้โมเลกุลของยางเสียสภาพได้ง่าย

Thommachan X. และคณะ [22] ศึกษาการดัดแปรยางธรรมชาติให้เปลี่ยนเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ โดยการกราฟต์สไตรีนลงบนน้ำยางธรรมชาติ ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นคู่รีดอกซ์ของเทอร์เชียรี-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเตตระเอทิลีนเพนตามีนในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าเมื่อปริมาณสไตรีนในกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ค่าความทนแรงดึง ความทนทานการฉีกขาดและความแข็งเพิ่มขึ้น แต่ความยืดเมื่อขาดและความทนทานการเสียดสีจะลดลง รวมทั้งยังศึกษาการเสริมแรงของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนนี้ด้วยคาร์บอนแบล็ค พบว่าสมบัติกายภาพของกราฟต์โคพอลิเมอร์ถูกปรับปรุงเพิ่มขึ้นอย่างมาก สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมได้ และ ผลจากการศึกษาการนำกลับไปใช้งานใหม่ พบว่าสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง โดยสมบัติทางกลมีค่าเท่าเดิม ซึ่งหมายความว่าแสดงสมบัติความเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ดี

Erbil H.Y. [23] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของยางธรรมชาติด้วยไวนิลมอนอเมอร์หลายชนิด โดยใช้ พอลิเอไมด์แอทิเวเทดไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม หาค่าเปอร์เซ็นต์ยางที่ทำปฏิกิริยา และหาค่า water contact angle เพื่อใช้ทำคอนแทกเลนส์ ค่าเปอร์เซ็นต์ยางที่ทำปฏิกิริยาหาได้โดยวิธีการตกตะกอน คือ ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ละลายในสารละลายผสมเบนซีนกับปิโตรเลียมอีเทอร์ และทำให้ตกตะกอนด้วยเมทานอล อบตะกอนให้แห้ง แล้วชั่งน้ำหนัก น้ำหนักตะกอนที่ได้คือน้ำหนักยางที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์อื่นๆ ใช้ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ยางที่ทำปฏิกิริยา และตรวจสอบการกราฟต์โดยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

Zhao J. และคณะ [24] ศึกษากลไกการกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตบนยางเอสบีอาร์ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์และเกลือเฟอรัสเป็นตัวริเริ่ม พบว่า ค่าระดับการกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และความเข้มข้นเพิ่มขึ้นแต่ไม่เกินร้อยละ 7.4 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ค่าระดับการกราฟต์และประสิทธิภาพลดลง เมื่อความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชันมากกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์

Sabasini L. และคณะ [3] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนยางโดยใช้โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาและใช้ซิลเวอร์ไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ ได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์มากที่สุด เมื่อใช้เวลาการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง โดยค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์มากกว่า 1.4082 โมลต่อลิตร และเมื่อความเข้มข้นตัวริเริ่มมากกว่า 0.0025 โมลต่อลิตร

Merkel M.P. และคณะ [25] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนยางพอลิบิวทาไดอีนและยางเอสบีอาร์ โดยใช้เทอร์บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วยกระบวนการแบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์แปรผันตามความถี่ในการเชื่อมขวาง ทั้งระบบพอลิบิวทาไดอีนผสมพอลิเมทิลเมทาคริเลต และยางเอสบีอาร์ผสมพอลิเมทิลเมทาคริเลต จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์ พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์ส่วนเชลล์ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของส่วนคอร์

Charmondusit K. และคณะ [26] ศึกษาการกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติในภาวะอิมัลชัน โดยใช้โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่ม เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สไตรีน ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาและอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน พบว่าภาวะเหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ คือ ภาวะที่ใช้มอนอเมอร์ 100 ส่วน ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน 1.5 ส่วน และความเข้มข้นของตัวริเริ่ม 1.5 ส่วนต่อยางธรรมชาติ 100 ส่วนโดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของอัตราส่วนของยางธรรมชาติกราฟต์กับพอลิไวนิลคลอไรด์ต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติกราฟต์จนถึง 15 ส่วนต่อ 100 ส่วนโดยน้ำหนักของพอลิไวนิลคลอไรด์ ทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์ ทนแรงกระแทกได้สูงขึ้น

Thiraphattaraphun L. และคณะ [27] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติในภาวะอิมัลชันโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวริเริ่ม เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีต่อภาวะการเตรียมคือความเข้มข้นของตัวริเริ่ม อุณหภูมิของปฏิกิริยา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ คือภาวะที่ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 0.75 ส่วน ความเข้มข้นมอนอเมอร์ 100 ส่วนต่อยางธรรมชาติ 100 ส่วนโดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนของยางธรรมชาติกราฟต์กับพอลิเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ความแข็ง ความทนแรงดึงและความทนการฉีกขาดมีค่าสูงขึ้น แต่ความทนทานการฉีกขาดมีค่าลดลง

Arayapranee W. และคณะ [28] ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติ โดยใช้เทคนิคการวางแผนการทดลองแฟกทอเรียลแบบ 2^{6-2} ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นคู่รีดอกซ์ของคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเตตระเอทิลีนเพนตามีน เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการทดลองต่าง ๆ ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน ความเข้มข้นของสารถ่ายโอนโซ่ อัตราส่วนของสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา พบว่าความเข้มข้นของสารถ่ายโอนโซ่และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการทดลอง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ โดยใช้กระบวนการแบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน และศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำยางธรรมชาติข้นชนิดแอมโมเนียสูง : Thai Rubber and Latex Co., Ltd.
2. สไตรีน มอนอเมอร์ : Eternal Resin Co., Ltd.
3. เมทิลเมทาคริเลต มอนอเมอร์ : Eternal Resin Co., Ltd.
4. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต : APS Ajax Finechem
5. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ : BDH
6. ไอโซโพรพานอล : BDH
7. คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ : Fluka
8. เตตระเอทิลีนเพนตามีน : Fluka
9. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส : Riedel - de Haen
10. โซเดียมไฮดรอกไซด์ : Akzo Noble
11. ปิโตรเลียมอีเทอร์ชนิดเบา (b.p. 60-80 ^{o}C) : Lab Scan
12. เมทิลเอทิลคีโตน : Lab Scan
13. อะซิโตน : BDH
14. โทลูอีน : Fisher Chemicals
15. อลูมินั่มออกไซด์ : Fluka
16. ก๊าซไนโตรเจน : Praxair Co., Ltd.
17. เม็ดพีวีซี คอมเปานด์ (K-value = 61) : TPC Co., Ltd.
18. เมทิลเมทาคริเลต-บิวทาไดอีน-สไตรีน เทอร์พอลิเมอร์ : TPC Co., Ltd.

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดปฏิกรณ์ปฏิกิริยาแบบ 4 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร
2. ใบพัดกวน
3. มอเตอร์ปั่นกวนชนิดปรับรอบ
4. เทอร์โมมิเตอร์
5. คอนเดนเซอร์
6. ชุดสกัดแบบ Soxhlet
7. เตาให้ความร้อน

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ : Nicolet Impact 410
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน : TEM- 200 CX
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด : JEOL JSM-6400
4. Dynamical Mechanical Analyzer : Perkin Elmer DMA 7e
5. เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง : LabTech Engineering
6. เครื่องอัดแบบ : LabTech Engineering
7. เครื่องทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ : LLOYD LR 5K
8. เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก : GOTECH GT-7045
9. เครื่องทดสอบความแข็ง : IDENTECH 4150

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 การดำเนินการวิจัย

3.4.1 การเตรียมสไตรีนมอนอเมอร์

ในการทำให้สไตรีนมอนอเมอร์มีความบริสุทธิ์ ต้องทำการสกัดตัวยับยั้งปฏิกิริยาที่ผสมในสไตรีนออกให้หมด ซึ่งตัวยับยั้งปฏิกิริยาทำหน้าที่ไม่ให้สไตรีนเปลี่ยนเป็นพอลิสไตรีน โดยตัวยับยั้งปฏิกิริยา คือ ไฮโดรควินิน วิธีการสกัดตัวยับยั้งปฏิกิริยาเริ่มจาก ล้างด้วย 10%โซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้ง หลังจากนั้นเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสลงในสไตรีนเพื่อดูดน้ำที่อาจติดมา แล้วนำไปผ่านคอลัมน์ที่บรรจุด้วยอลูมินั่มออกไซด์ ต่อจากนั้นนำสไตรีนที่ได้บรรจุลงในขวดทึบแสงและนำไปเก็บที่อุณหภูมิ 0 – 10 องศาเซลเซียส

3.4.2 การกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันสไตรีนบนยางธรรมชาติ

การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนด้วยกระบวนการแบบคอร์-เชลล์อิมัลชัน ขั้นตอนการสังเคราะห์เริ่มโดยเติมน้ำยางธรรมชาติ น้ำ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ไอโซโพรพานอล และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ปริมาณดังแสดงในตารางที่ 3.1 ลงในเครื่องปฏิกรณ์ กวนด้วยความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน กวนเป็นเวลา 30 นาที ต่อจากนั้นค่อยๆเติมเตตระเอทิลีนเพนตามีนและสไตรีนที่กำจัดตัวยับยั้งปฏิกิริยาออกแล้ว กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที เพิ่มอุณหภูมิให้ได้ตามที่ต้องการ แล้วเติมคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์กวนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำให้รวมตัว (Coagulation) ในสารละลายกรดฟอร์มิก 5 เปอร์เซ็นต์ อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นชั่งน้ำหนัก เพื่อคำนวณร้อยละการเปลี่ยน

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในแต่ละการทดลอง

สารเคมี	ปริมาณ (กรัม)
น้ำยางธรรมชาติ (60 % DRC)	50
น้ำ	100
ไอโซโพรพานอล	1.50
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	0.15
โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต	0.45

ในงานวิจัยนี้ออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียลสองระดับ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในช่วงที่ทำการศึกษาว่าตัวแปรใดบ้างที่มีอิทธิพลต่อร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์ รวมทั้งยังศึกษาถึงปฏิสัมพันธ์ของตัวแปรในช่วงที่ทำการศึกษา โดยแต่ละตัวแปรมี 2 ระดับ ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ดังตารางที่ 3.2 เนื่องจากตัวแปรที่ศึกษามี 3 ตัวแปร และแต่ละตัวแปรมี 2 ระดับ ดังนั้นจำนวนการทดลองทั้งหมดคือ 2^3 การทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 3.3 ข้อมูลการทดลองที่ได้จะนำมาวิเคราะห์ทางสถิติต่อไป เพื่อดูอิทธิพลของตัวแปรแต่ละตัวและปฏิสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ในช่วงที่ทำการศึกษา ว่าตัวแปรใดบ้างที่มีอิทธิพลต่อร้อยละของการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

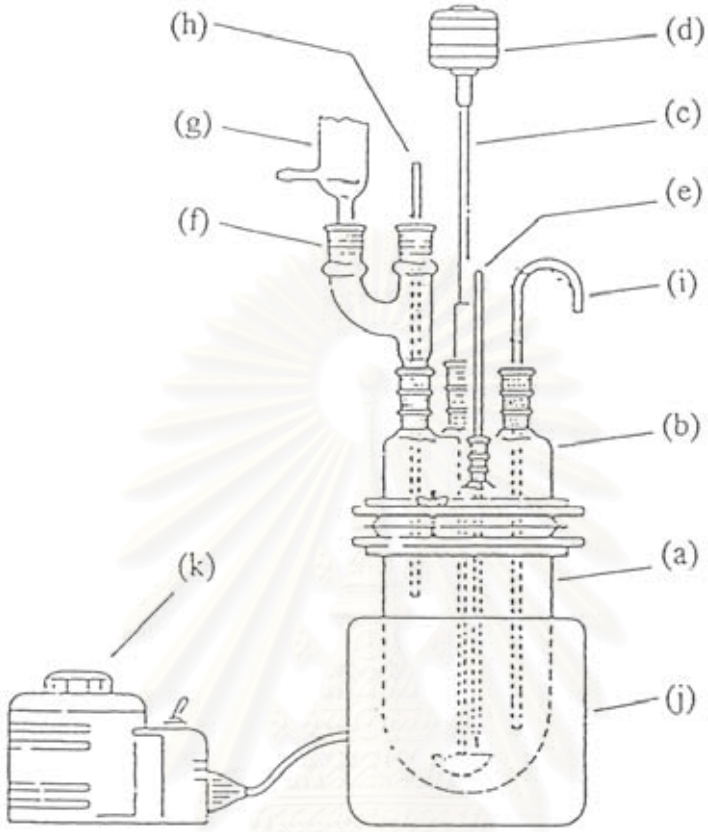
ตารางที่ 3.2 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ระดับต่ำ (-)	ระดับสูง (+)
อุณหภูมิปฏิกิริยา	50 ^{o}C	70 ^{o}C
อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ	0.5	1.0
ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา	1.0 phr	2.0 phr

ตารางที่ 3.3 ภาวะการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล

การทดลองที่	Treatment combination	อุณหภูมิปฏิกิริยา (^{o}C)	อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ	ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (phr)
1	(1)	(-) 50	(-) 0.5	(-) 1.0
2	a	(+) 70	(-) 0.5	(-) 1.0
3	b	(-) 50	(+) 1.0	(-) 1.0
4	ab	(+) 70	(+) 1.0	(-) 1.0
5	c	(-) 50	(-) 0.5	(+) 2.0
6	ac	(+) 70	(-) 0.5	(+) 2.0
7	bc	(-) 50	(+) 1.0	(+) 2.0
8	abc	(+) 70	(+) 1.0	(+) 2.0

รูปที่ 3.1 แผนผังการทดลอง



รูปที่ 3.2 ชุดการทดลองกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน

a.) Reaction kettle, bottom

b.) Reaction kettle, top

c.) Stirrer

d.) Motor

e.) Thermometer

f.) Adapter

g.) Condenser

h.) Nitrogen-inlet tube

i.) Sampling

j.) Water bath

k.) Variable transformer

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.3 การศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

3.4.3.1 การหาค่าประสิทธิภาพการกราฟต์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันประกอบด้วย 3 ส่วน คือ 1) ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน 2) ยางธรรมชาติไม่กราฟต์ 3) พอลิสไตรีน โดยยางธรรมชาติไม่กราฟต์สามารถสกัดแยกออกได้ด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ชนิดเบา และพอลิสไตรีนสามารถสกัดแยกออกได้ด้วยเมทิลเอทิลคีโตนโดยใช้เครื่อง Soxhlet Extraction ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนจะเหลืออยู่ วิธีการคำนวณดังสมการ (3.1)-(3.5)

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยน} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิสไตรีนหลังปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักสไตรีนก่อนทำปฏิกิริยา}} \times 100 \qquad (3.1)$$

$$\text{ประสิทธิภาพการกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิสไตรีนที่เกิดการกราฟต์}}{\text{น้ำหนักพอลิสไตรีนหลังปฏิกิริยา}} \times 100 \qquad (3.2)$$

$$\text{ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักของยางธรรมชาติไม่กราฟต์}}{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์}} \times 100 \qquad (3.3)$$

$$\text{ร้อยละพอลิสไตรีน} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิสไตรีน}}{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์}} \times 100 \qquad (3.4)$$

$$\text{ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์} = \frac{\text{น้ำหนักยางธรรมชาติกราฟต์}}{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์}} \times 100 \qquad (3.5)$$

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

นำยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่ได้หลังจากการสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ชนิดเบาและเมทิลเอทิลคีโตนมาละลายในโทลูอีน แล้วนำไปป้ายเป็นแผ่นฟิล์มบนแผ่นโซเดียมคลอไรด์ หลังจากนั้นระเหยโทลูอีนออก แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ Nicolet Impact 410

3.4.3.3 สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

นำยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนเจือจางด้วยน้ำกลั่น 400 เท่า ให้ได้ความเข้มข้น 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หยดสารละลายออสเมียม (OsO_4) ลงในน้ำยางเจือจาง 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ให้ได้ความเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์ ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ออสเมียมเข้าไปย้อมสีพันธะคู่ของยางธรรมชาติ หลังจากนั้นหยดพอลิเมอร์บนกริด (Grid) ปล่อยทิ้งไว้ให้แห้งสนิท สังเกตลักษณะทางกายภาพของยางธรรมชาติกราฟต์ สไตรีนได้โดยผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รุ่น TEM- 200 CX

3.4.4 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนผสมพอลิไวนิลคลอไรด์

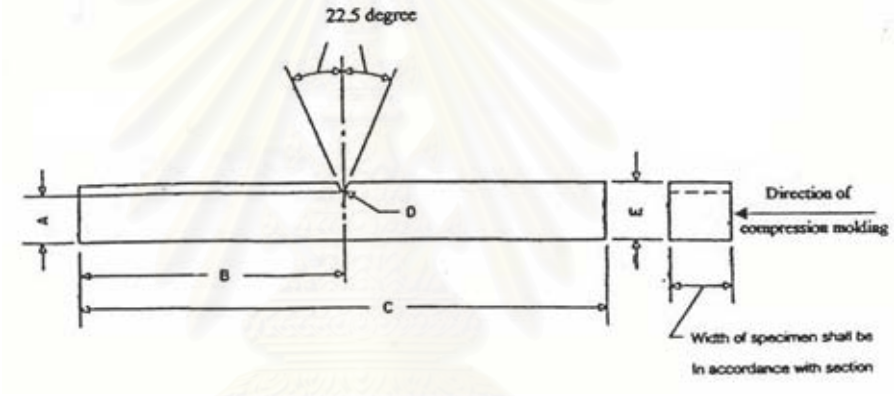
เลือกยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนตที่ภาวะการทดลอง อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ เท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr มีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 64.3 ขั้นตอนการเตรียมมีดังนี้

เตรียมเม็ดพอลิไวนิลคลอไรด์คอมเปานด์ ปริมาณ 250 กรัม หลอมบนเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นนำยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมาบดผสมรวมกับพอลิไวนิลคลอไรด์ในอัตราส่วน 5, 10 และ 15 ส่วนต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน ผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นรีดออกมาเป็นแผ่นให้ได้ความหนาตามต้องการ และตัดให้ได้ขนาดพอที่จะนำไปใช้ในเครื่องอัดแบบ (Compression moulding) ได้ ต่อจากนั้นนำไปอัดเป็นแผ่นให้มีความหนา 3 มิลลิเมตรด้วยเครื่องอัดแบบ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 150 kg/cm^2 เป็นเวลา 5 นาที

3.4.5 การทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

3.4.5.1 การทดสอบความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม

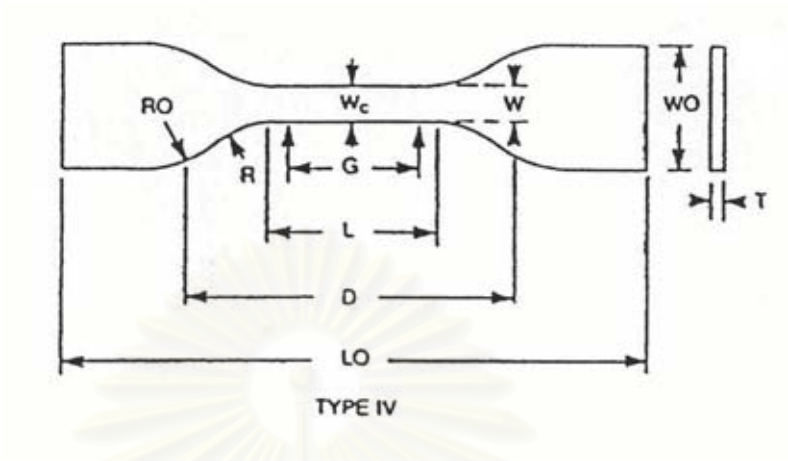
การทดสอบความทนแรงกระแทกตามมาตรฐาน ASTM D256 ตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาด 12.7x63.5x3.0 (มิลลิเมตร)^3 จากนั้นนำมาทำรอยบากก่อนทดสอบตามมาตรฐาน ดังรูปที่ 3.3 แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงกระแทกแบบชาร์ปี (Charpy) โดยชิ้นทดสอบจะถูกวางในแนวนอน และหันรอยบากออกจากทิศทางของการกระแทก โดยใช้ชิ้นงานทดสอบ 8 ตัวอย่าง



รูปที่ 3.3 ลักษณะของชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก [29]

3.4.5.2 การทดสอบความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบความทนแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D638 ตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน dumbell shaped test pieces (Type IV) ดังรูปที่ 3.4 จากนั้นนำมาวัดหาพื้นที่หน้าตัดส่วนคอดของ ดัมเบลล์ ทดสอบโดยใช้ Load cell ขนาด 5 กิโลนิวตัน อัตราเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตร/นาที ระยะ gauge length 35 มิลลิเมตร แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแรงของวัสดุ (Universal Testing Machine) โดยใช้ชิ้นงานทดสอบ 3 ตัวอย่าง



รูปที่ 3.4 ลักษณะของชิ้นงานทดสอบความทนแรงดึงแบบดัมเบลล์ [30]

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

3.4.5.3 การทดสอบความแข็งของพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบความแข็ง ชิ้นทดสอบต้องมีความหนาไม่น้อยกว่า 3 มิลลิเมตร นำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งแบบ Rockwell โดยทดสอบอย่างน้อย 5 ครั้งต่อชิ้นงานทดสอบ

3.4.6 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมบริเวณรอยแตกหักของชิ้นงานที่ทดสอบความทนแรงดึง โดยตัดชิ้นงานเป็นรูปสี่เหลี่ยมเล็ก ๆ ติดลงบนแท่นโลหะทรงกระบอก แล้วนำไปฉาบทอง แล้วนำชิ้นทดสอบที่ได้ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JEOL JSM – 6400 ที่กำลังขยาย 300 เท่า

3.4.7 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี Dynamical Mechanical Analysis เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ เวลา และความถี่ โดยเตรียมตัวอย่างจากพอลิเมอร์ผสมให้มีความหนาของชิ้นงานสม่ำเสมอประมาณ 2 มิลลิเมตร ตัดให้เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 3x15 มิลลิเมตร^2 ทดสอบด้วยรูปแบบ Three point bending ในช่วงอุณหภูมิ –90 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ที่ความถี่ 1 เฮิร์ต ด้วยเครื่อง Dynamical Mechanical Analyzer DMA 7e

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติ ด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ ออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล โดยแต่ละตัวแปรที่ศึกษามี 2 ระดับ ซึ่งตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ต่อจากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ทางสถิติ เพื่อศึกษาว่าตัวแปรใดบ้างในช่วงที่ทำการศึกษาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน (Styrene conversion) และประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency) รวมทั้งนำยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่ได้มาใช้เป็นสารเสริมทนแรงกระแทกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์และศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ผสม

น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองเป็นชนิดแอมโมเนียสูง ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทไทยรับเบอร์แอนด์ลาเท็กซ์ จำกัด สมบัติของน้ำยางธรรมชาติต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.1

4.1 สมบัติของน้ำยางธรรมชาติ

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง

สมบัติ	ผลการทดสอบ
Total Solid Content, % by weight	61.58
Dry Rubber Content, % by weight	60.03
Non Rubber Solid, % by weight	1.55
Ammonia Content, % on total weight	0.70
Ammonia Content, % on water phase	1.82
Mechanical Stability Time at 55 % T.S.,Su.	1000
Volatile Fatty Acid Number	0.0187
pH	10.54
KOH Number	0.5620
Magnesium Content, ppm on Latex	28

4.2 ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์

4.2.1 ผลของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ ทำการทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับ เพื่อศึกษาอิทธิพลหลักและปฏิสัมพันธ์ของตัวแปรกระบวนการต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนอยู่ในช่วง 44-73 ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

จากผลการทดลองนำมาวิเคราะห์ทางสถิติด้วยการสร้าง Normal probability plot การคำนวณแสดงในภาคผนวก ข โดยกำหนดสัญลักษณ์ตัวแปร ดังนี้

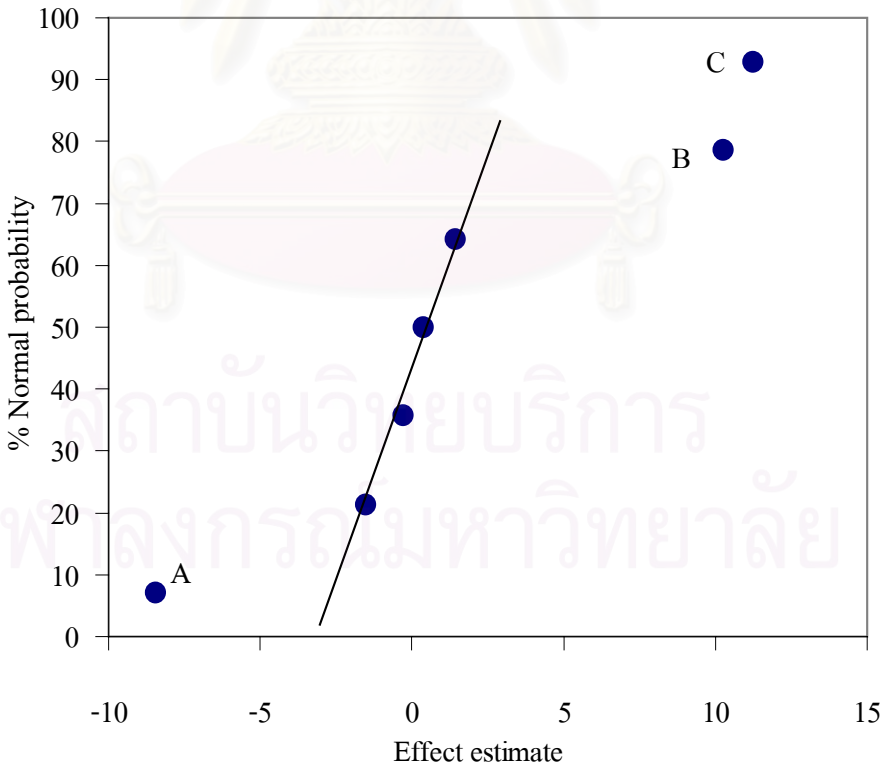
A	คือ	อุณหภูมิปฏิกิริยา
B	คือ	อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ
C	คือ	ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา
AB	คือ	ปฏิสัมพันธ์ระหว่าง A กับ B
AC	คือ	ปฏิสัมพันธ์ระหว่าง A กับ C
BC	คือ	ปฏิสัมพันธ์ระหว่าง B กับ C
ABC	คือ	ปฏิสัมพันธ์ระหว่าง A, B และ C

จากรูปที่ 4.1 พบว่า ตัวแปรที่เบี่ยงเบนจากแนวเส้นตรง คือ ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิปฏิกิริยา ตามลำดับ จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวแปรที่เบี่ยงเบนจากแนวเส้นตรงด้วย F – test ได้ผลดังตารางที่ 4.3

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนของอิทธิพลหลักที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน พบว่า ค่า F_0 ของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (F_0 = 111.65) อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ (F_0 = 93.11) และอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (F_0 = 63.15) มีค่ามากกว่าค่า F วิกฤต ซึ่งมีค่าเท่ากับ 7.71 ที่ช่วงความเชื่อมั่น 95 % [31] สรุปได้ว่า ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิปฏิกิริยาเป็นอิทธิพลหลักที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน โดยร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนเพิ่ม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยา ในช่วงที่ทำการศึกษา

ตารางที่ 4.2 ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน ของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน

Treatment combination	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	ประสิทธิภาพการกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์	ร้อยละพอลิสไตรีน
(1)	50.6	38.1	65.1	22.4	12.5
a	44.3	36.3	67.8	20.6	11.6
b	60.0	49.2	63.6	17.4	19.0
ab	52.5	45.0	62.8	18.2	18.9
c	62.2	57.1	74.0	15.8	10.3
ac	52.2	46.2	68.6	20.2	11.2
bc	73.9	64.3	72.9	11.8	15.2
abc	70.0	57.7	64.3	19.2	16.6



รูปที่ 4.1 Normal probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

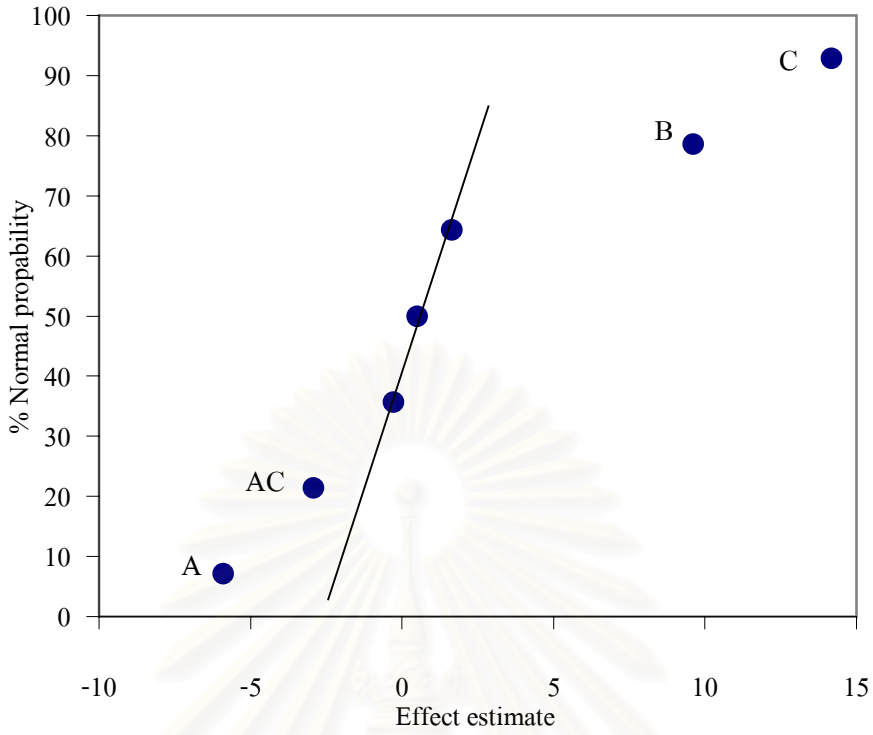
ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0
A	142.72	1	142.72	63.15
B	210.43	1	210.43	93.11
C	252.34	1	252.34	111.65
Error	9.05	4	2.26	
Total	614.55	7		

4.2.2 ผลของตัวแปรกระบวนการต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

จากผลการทดลองตารางที่ 4.2 พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์อยู่ในช่วง 36-64 ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมื่อนำผลการทดลองมาวิเคราะห์ทางสถิติด้วยการสร้าง Normal probability plot จากรูปที่ 4.2 พบว่า ตัวแปรที่เบี่ยงเบนจากแนวเส้นตรง คือ ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยาง ธรรมชาติ อุณหภูมิปฏิกิริยา และปฏิสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิปฏิกิริยากับความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จากนั้นทำการวิเคราะห์ตัวแปรที่เบี่ยงเบนจากแนวเส้นตรงด้วย F – test ได้ผลดังตาราง ที่ 4.4

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนของอิทธิพลหลักที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ พบว่า ค่า F_0 ของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (F_0 = 199.48) อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ (F_0 = 91.91) และอุณหภูมิปฏิกิริยา (F_0 = 34.61) มีค่ามากกว่าค่า F วิกฤต ซึ่งมีค่าเท่ากับ 10.13 ที่ช่วงความเชื่อมั่น 95 % [31] สรุปได้ว่า ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิปฏิกิริยาเป็นอิทธิพลหลักที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ โดยประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่ม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นตัวริเริ่มและอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยาในช่วงที่ทำการศึกษา



รูปที่ 4.2 Normal probability plot ของประสิทธิภาพการกราฟต์

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0
A	69.62	1	69.62	34.61
B	184.90	1	184.90	91.91
C	401.29	1	401.29	199.48
AC	16.88	1	16.88	8.39
Error	6.04	3	2.01	
Total	678.72	7		

4.2.3 ผลของจุดกึ่งกลางของตัวแปร

จากการศึกษาตัวแปรต่าง ๆ ในช่วงที่ทำการศึกษาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ พบว่า อิทธิพลหลักคือ ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิปฏิกิริยา จากนั้นทำการศึกษาผลของจุดกึ่งกลางของตัวแปร (Center point analysis) ภาวะที่ใช้ดังตารางที่ 4.5 เพื่อเป็นการยืนยันสมมติฐานที่กำหนดว่าความสัมพันธ์ของตัวแปรกับผลการทดลองในช่วงที่ทำการศึกษามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง

ตารางที่ 4.5 จุดกึ่งกลางของแต่ละตัวแปรในช่วงที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ภาวะของจุดกึ่งกลาง
อุณหภูมิปฏิกิริยา (A)	60 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ (B)	0.75
ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (C)	1.50 phr

จากการศึกษาภาวะกึ่งกลางของตัวแปรในช่วงที่ทำการศึกษาโดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง ได้ผลดังตารางที่ 4.6 จากนั้นนำไปวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ การคำนวณแสดงในภาคผนวก ค ผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.7 และ 4.8 พบว่า ค่า F_0 ของ Pure quadratic มีค่า เท่ากับ 4.24 และ 0.26 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าค่า F วิกฤต ซึ่งมีค่าเท่ากับ 18.51 ที่ช่วงความเชื่อมั่น 95 % ดังนั้นสรุปได้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรกับร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ในช่วงที่ทำการศึกษา มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง

ตารางที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน ของภาวะกึ่งกลาง

การทดลอง	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	ประสิทธิภาพการกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์	ร้อยละพอลิสไตรีน
1	56.0	49.4	64.5	20.5	15.0
2	54.3	48.6	65.7	19.4	14.9
3	56.8	51.0	67.6	18.8	13.6

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0
A	142.72	1	142.72	89.20
B	210.43	1	210.43	131.52
C	252.34	1	252.34	157.71
AB	0.18	1	0.18	0.11
AC	4.58	1	4.58	2.86
BC	4.05	1	4.05	2.53
ABC	0.26	1	0.26	0.16
Pure quadratic	6.79	1	6.79	4.24
Error	3.20	2	1.60	
Total	624.55			

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0
A	69.62	1	69.62	44.92
B	184.90	1	184.90	119.29
C	401.29	1	401.29	258.90
AB	0.51	1	0.51	0.33
AC	16.88	1	16.88	10.89
BC	0.15	1	0.15	0.10
ABC	5.38	1	5.38	3.47
Pure quadratic	0.40	1	0.40	0.26
Error	3.10	2	1.55	
Total	682.23			

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

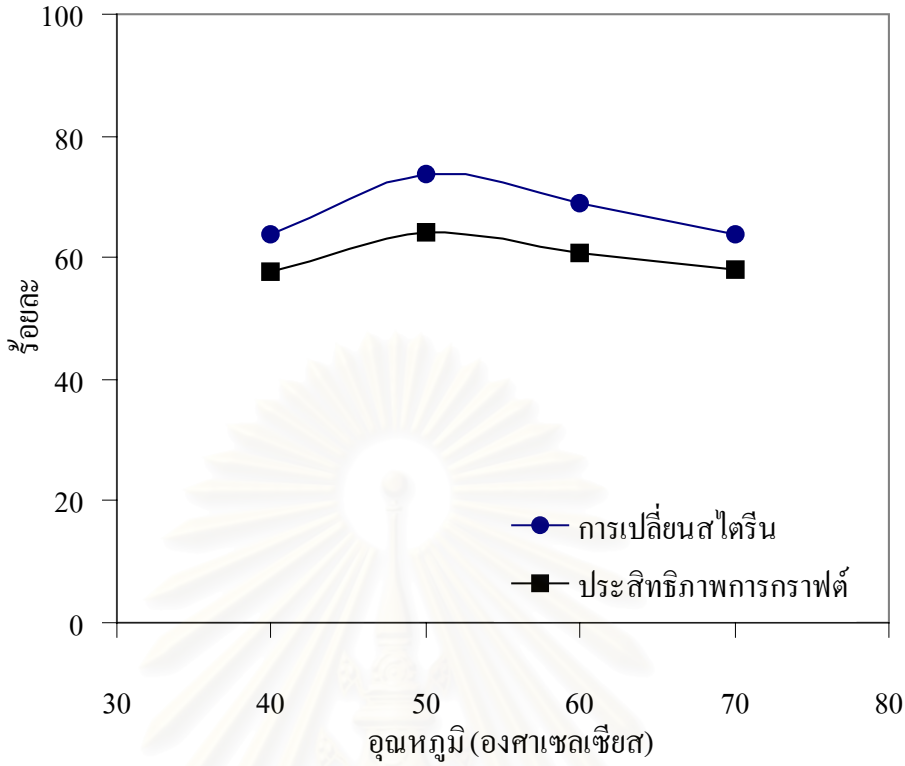
4.3 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยา

อุณหภูมิมีความสำคัญต่อกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันอย่างมาก เนื่องจากทำให้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ เกิดเป็นปฏิกิริยาขั้นต้นของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน จากการทดลองแบบแฟกทอเรียล พบว่า ภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุด คือ อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน เท่ากับ 73.9 และประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 64.3 ดังนั้น ในการศึกษาผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ จะทำการศึกษาที่อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติคงที่เท่ากับ 1.0 ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาคงที่ 2.0 phr ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.9 รูปที่ 4.3 และ 4.4

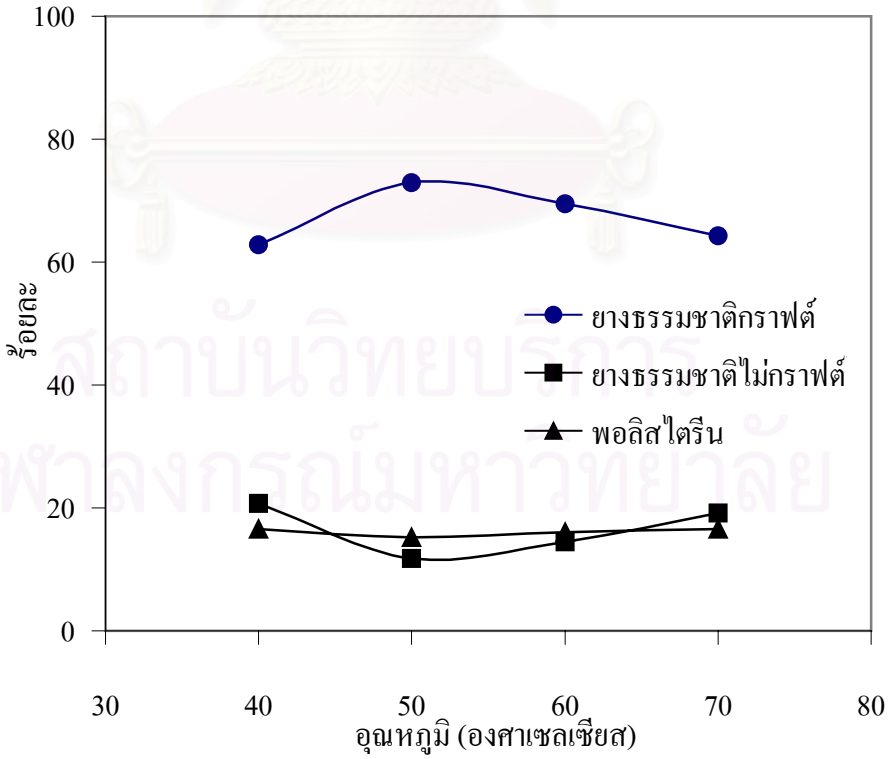
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน พบว่า ทั้งร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นในช่วงแรก จนมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นมีค่าลดต่ำลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปในช่วง 60-70 องศาเซลเซียส ผลการทดลองที่ได้คล้ายคลึงกับงานวิจัยโดย Arayapranee และคณะ [28] ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจาก ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง คือ คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยมีเตตระเอทิลีนเพนตามีนเป็นตัวสนับสนุน (Promoter) สามารถเกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำอย่างรวดเร็ว [19,32] ดังนั้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงเกิดการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้ทั้งร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันเมื่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวได้มากขึ้น ทำให้มีอนุมูลอิสระในระบบมากขึ้นด้วย ดังนั้นอาจจะเกิดการรวมตัวกันระหว่างอนุมูลอิสระ ทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุด เห็นได้จากเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส ทั้งร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ มีแนวโน้ม ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	ประสิทธิภาพการกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์	ร้อยละพอลิสไตรีน
40	63.9	57.5	62.8	20.7	16.5
50	73.9	64.3	72.9	11.8	15.2
60	68.8	60.9	69.5	14.5	16.0
70	63.7	58.1	64.2	19.2	16.6



รูปที่ 4.3 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และพอลิสไตรีน

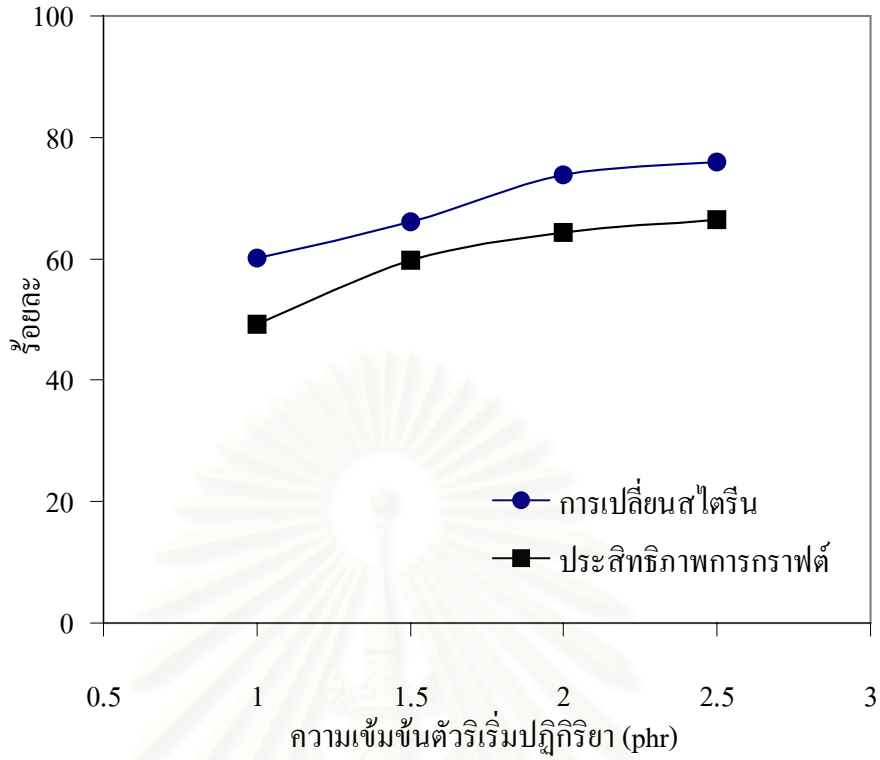
4.4 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

จากการทดลองแบบแฟกทอเรียล พบว่า ภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุด คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 ที่ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน เท่ากับ 73.9 และประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 64.3 ดังนั้นในการศึกษาผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ จะทำการศึกษาที่อุณหภูมิปฏิกิริยาคงที่ 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติคงที่ เท่ากับ 1.0 ผลการทดลองแสดงดัง ตารางที่ 4.10 รูปที่ 4.5 และ 4.6

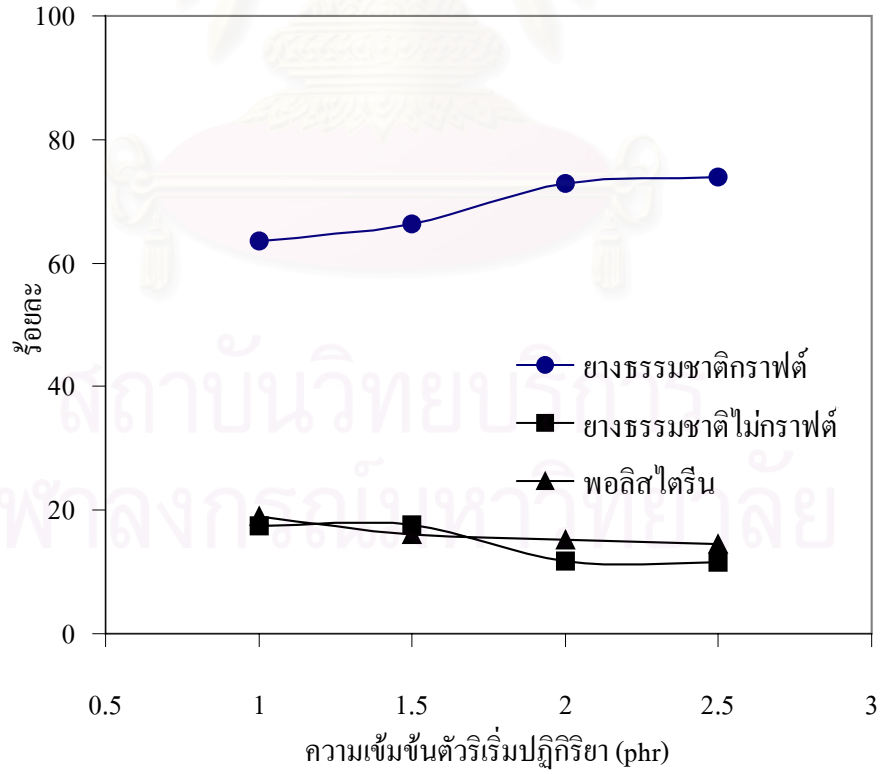
จากการศึกษาผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน พบว่าร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาในช่วงแรก (1-2 phr) และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (มากกว่า 2 phr) ผลการทดลองที่ได้คล้ายคลึงกับงานวิจัยโดย Arayapranee และคณะ [28] เนื่องจากในช่วงแรกความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยามีค่าน้อย อนุมูลอิสระของสไตรีนเกิดขึ้นมีปริมาณไม่มากนัก อนุมูลอิสระของสไตรีนจึงเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ของยางธรรมชาติได้ง่าย แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เกิดเป็นอนุมูลอิสระมากขึ้น ทำให้อนุมูลอิสระของสไตรีนที่เหลือไปจับตำแหน่งที่เกิดการกราฟต์ ทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุดลง ดังนั้นร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้ยังทำให้ความยาวของสายโซ่ของกราฟต์สั้นลงด้วย [33]

ตารางที่ 4.10 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน

ความเข้มข้นตัวริเริ่ม (phr)	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	ประสิทธิภาพการกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์	ร้อยละพอลิสไตรีน
1.0	60.1	49.2	63.6	17.4	19.0
1.5	66.1	59.8	66.3	17.7	16.0
2.0	73.9	64.3	72.9	11.8	15.2
2.5	76.0	66.5	73.9	11.5	14.6



รูปที่ 4.5 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์



รูปที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และพอลิสไตรีน

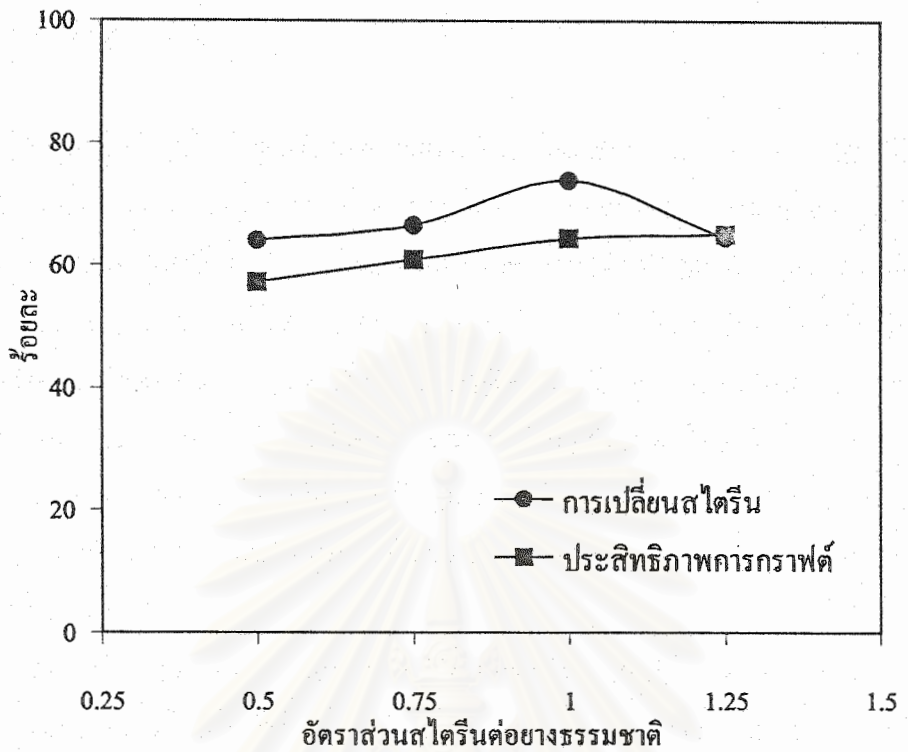
4.5 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ

จากการทดลองแบบแฟกทอเรียล พบว่า ภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุด คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr ที่อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน เท่ากับ 73.9 และประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 64.3 ดังนั้นในการศึกษาผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์จะทำการศึกษาที่อุณหภูมิปฏิกิริยาคงที่ 50 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาคงที่ 2.0 phr ผลการทดลองแสดงดัง ตารางที่ 4.11 รูปที่ 4.7 และ 4.8

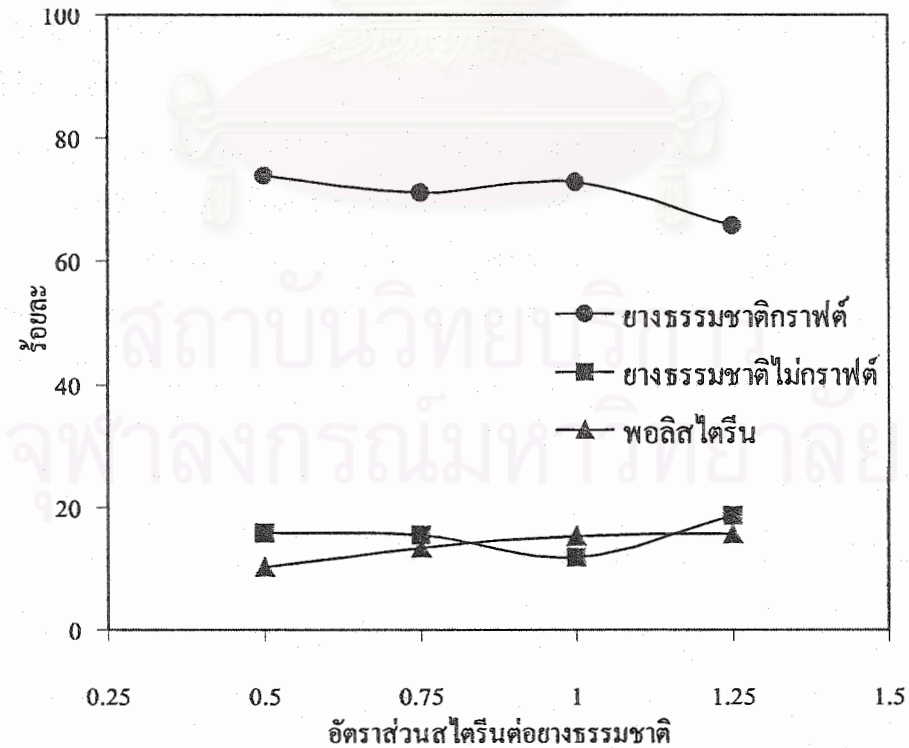
จากการศึกษาผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติที่มีต่อกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน พบว่า ทั้งร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นในช่วงแรก (St:Rubber = 0.5-1.0) จนมีค่าสูงสุดที่อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 หลังจากนั้นจะมีแนวโน้มลดลง ผลการทดลองที่ได้คล้ายคลึงกับงานวิจัยโดย Arayapranee และคณะ [28] เนื่องจากในช่วงแรกปริมาณของสไตรีนมีน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำยางธรรมชาติ ปฏิกิริยาจึงสามารถดำเนินไปตามปริมาณของสไตรีนที่เพิ่มขึ้น ทำให้ทั้งร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์มีแนวโน้มสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณสไตรีนมาก (St:Rubber = 1.25) ความหนาของชั้นสไตรีนรอบ ๆ อนุภาคยางธรรมชาติเพิ่มมากขึ้น ทำให้สไตรีนแพร่เข้าไปได้ยาก และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างการกราฟต์สไตรีนลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ กับการเกิดเป็นพอลิสไตรีน พบว่า พอลิสไตรีนสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า สรุปได้ว่าในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันจะถูกควบคุมโดยอัตราการแพร่ของมอนอเมอร์และความหนืดในการผ่านเข้าไปยังพื้นผิวอนุภาคยางเป็นสำคัญ [24]

ตารางที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละพอลิสไตรีน

อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน	ประสิทธิภาพการกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์	ร้อยละพอลิสไตรีน
0.5	64.0	57.1	74.0	15.8	10.3
0.75	66.5	60.8	71.1	15.5	13.4
1.0	73.9	64.3	72.9	11.8	15.2
1.25	64.6	65.1	65.8	18.6	15.6



รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และพอลิสไตรีน

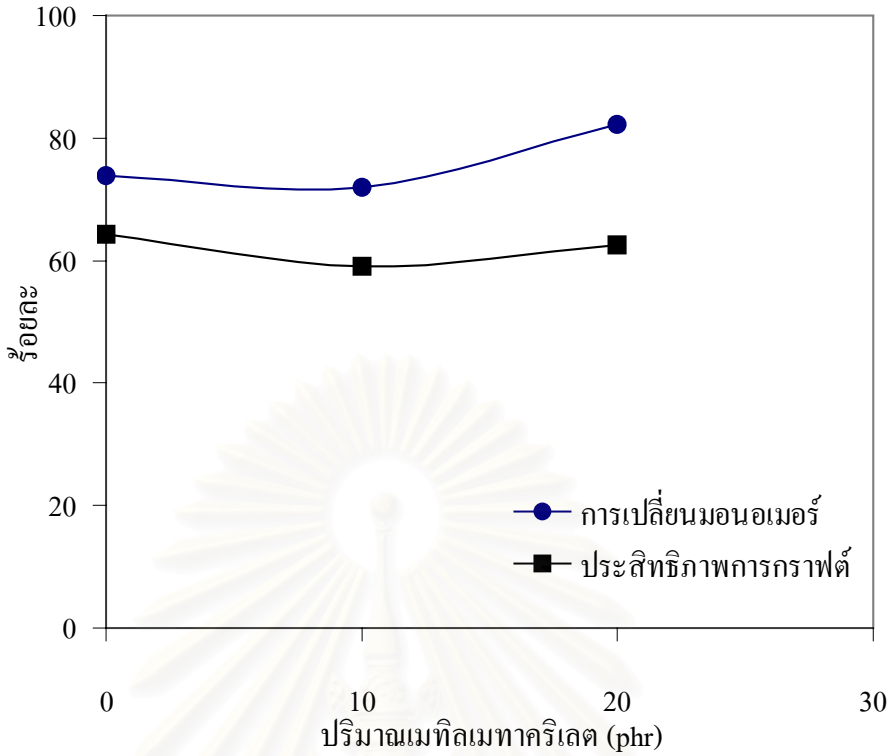
4.6 ผลของมอนอเมอร์ร่วม

ในงานวิจัยนี้ เลือกใช้เมทิลเมทาคริเลตเป็นมอนอเมอร์ร่วม เนื่องจากมีสมบัติเหมาะสมสำหรับกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันบนยางธรรมชาติ จากการทดลองแบบแฟกทอเรียลพบว่า ภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุด คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน เท่ากับ 73.9 และประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 64.3 ดังนั้นในการศึกษาผลของมอนอเมอร์ร่วมต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนและประสิทธิภาพการกราฟต์ จะศึกษาที่อุณหภูมิปฏิกิริยาคงที่ 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติคงที่เท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยาคงที่ 2.0 phr ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.12 รูปที่ 4.9 และ 4.10

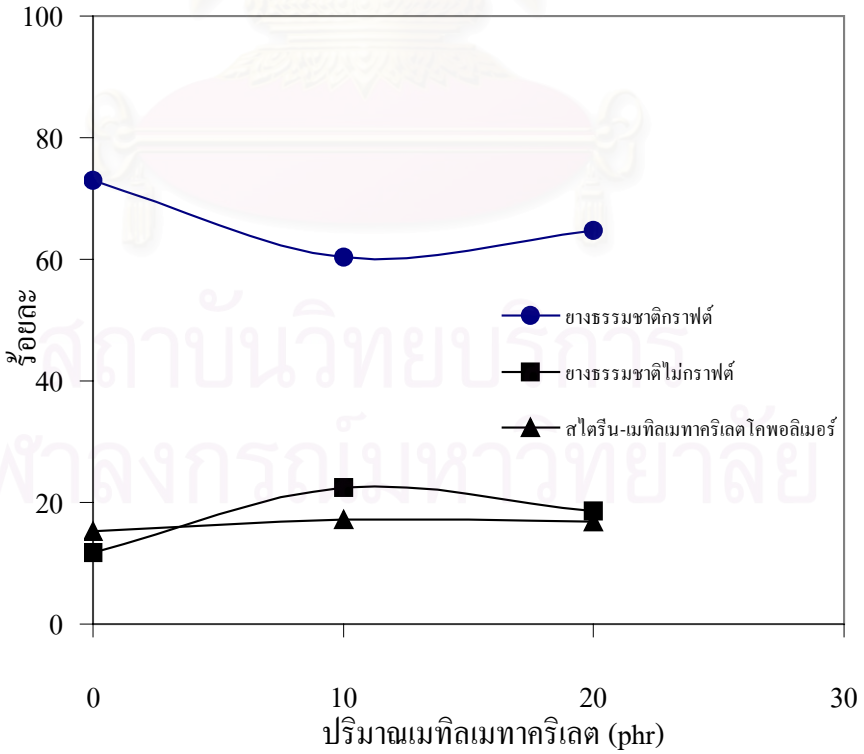
จากการศึกษาผลของมอนอเมอร์ร่วมที่มีต่อกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน พบว่า ทั้งร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ประสิทธิภาพการกราฟต์เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก เมื่อมีการเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลตในช่วง 10-20 phr เนื่องจาก เมทิลเมทาคริเลตชอบเกิดปฏิกิริยากับสไตรีนมากกว่าการเกิดปฏิกิริยากับยางธรรมชาติ ทำให้เกิดเป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมากขึ้น ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย แต่เมทิลเมทาคริเลตไม่ได้ช่วยให้ประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.12 ผลของมอนอเมอร์ร่วมที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และร้อยละโคพอลิเมอร์

ปริมาณเมทิลเมทาคริเลต	ร้อยละการเปลี่ยน	ประสิทธิภาพการกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์	ร้อยละโคพอลิเมอร์
0	73.9	64.3	72.9	11.8	15.2
10	72.0	59.1	60.3	22.5	17.2
20	82.2	62.6	64.7	18.5	16.8



รูปที่ 4.9 ผลของมอนอเมอร์ร่วมต่อร้อยละการเปลี่ยนมอนอเมอร์และประสิทธิภาพการกราฟต์



รูปที่ 4.10 ผลของมอนอเมอร์ร่วมต่อร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์ และสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์

4.7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง โดยเก็บตัวอย่างทุก ๆ 15 นาทีและแปรเปลี่ยนอุณหภูมิปฏิกิริยา 2 ค่า คือ 50 และ 60 องศาเซลเซียส จากรูปที่ 4.11 พล๊อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับเวลา พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของปฏิกิริยาแล้วเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย หลังจากทำปฏิกิริยาไปประมาณ 4 ชั่งโมง เนื่องจากในช่วงแรกของปฏิกิริยามีมอนอเมอร์ในระบบยังมีปริมาณมาก ดังนั้นการเกิดเป็นพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์จึงเกิดค่อนข้างว่องไว แต่เมื่อดำเนินปฏิกิริยาไปช่วงเวลาหนึ่งมอนอเมอร์ในระบบเริ่มมีปริมาณน้อยลง การเกิดเป็นโคพอลิเมอร์จึงลดลงด้วย ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนจึงเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ และแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาในช่วงแรกเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังนั้นสามารถหาค่า k ได้ตามสมการ 4.1 และ 4.2

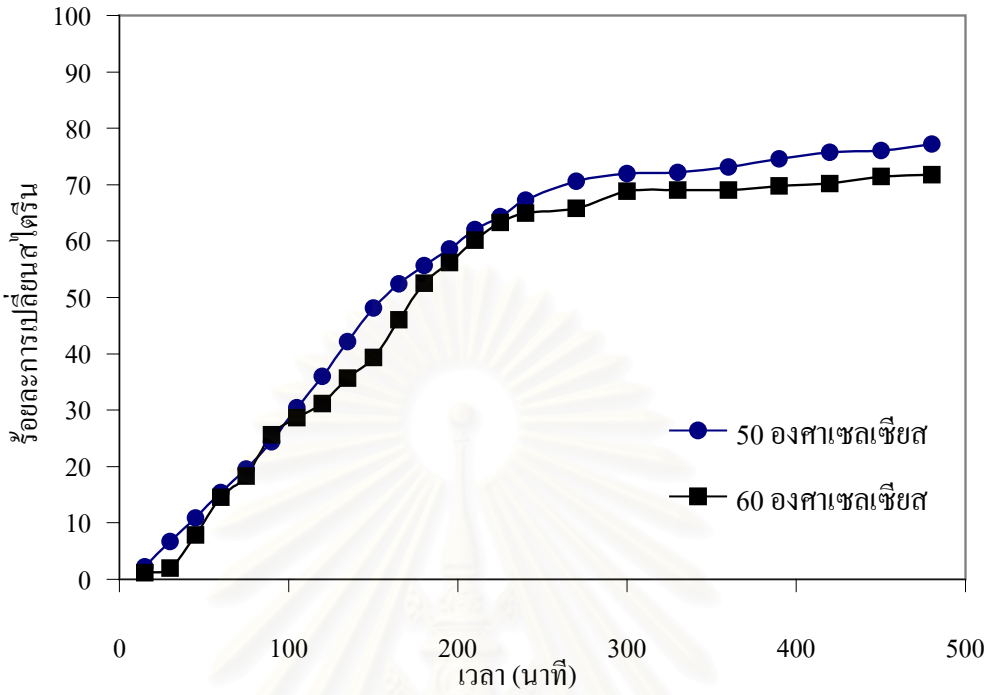
$$\frac{dC}{dt} = C \qquad (4.1)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์

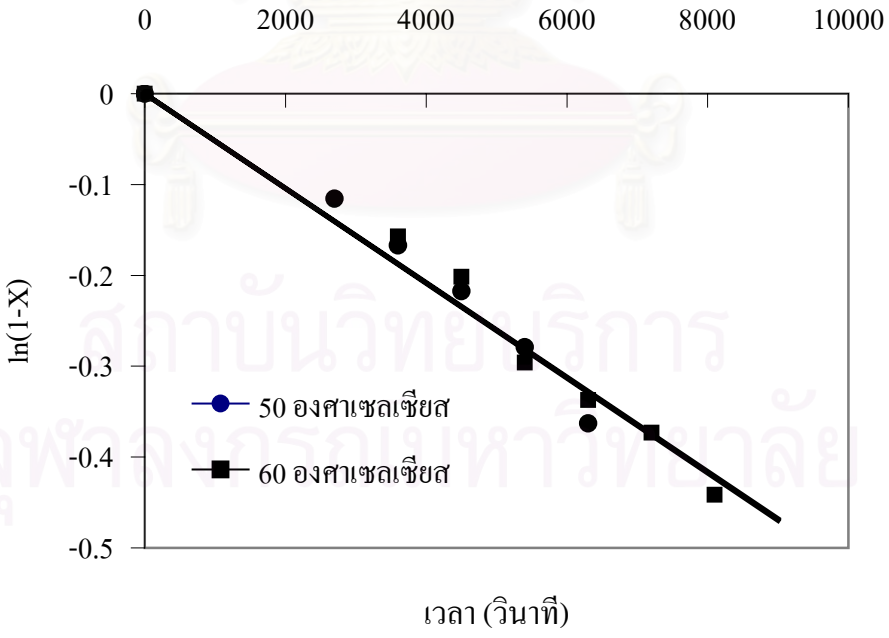
$$\ln(1-x) = kt \qquad (4.2)$$

จากการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของขั้นริเริ่ม (Initiation) ดังรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ln(1-x) กับเวลา ที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส พบว่า ค่า k มีค่าเท่ากับ 4.81×10^{-5} และ 4.53×10^{-5} sec^{-1} ตามลำดับ

นอกจากนี้ ทำการพล๊อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการกราฟต์กับร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ดังรูปที่ 4.13 พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์จะการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนมีค่าสูงกว่าร้อยละ 60 ซึ่งแสดงว่าในช่วงแรกสไตรีนพอลิเมอไรซ์เปลี่ยนเป็นพอลิสไตรีนก่อน จนมีร้อยละการเปลี่ยนสูง จึงเข้าไปกราฟต์กับสายโซ่ของยางธรรมชาติ ผลการทดลองที่ได้คล้ายคลึงกับงานวิจัยโดย Arayapranee และคณะ [28] ซึ่งเห็นได้จากสัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติ ในรูปที่ 4.14

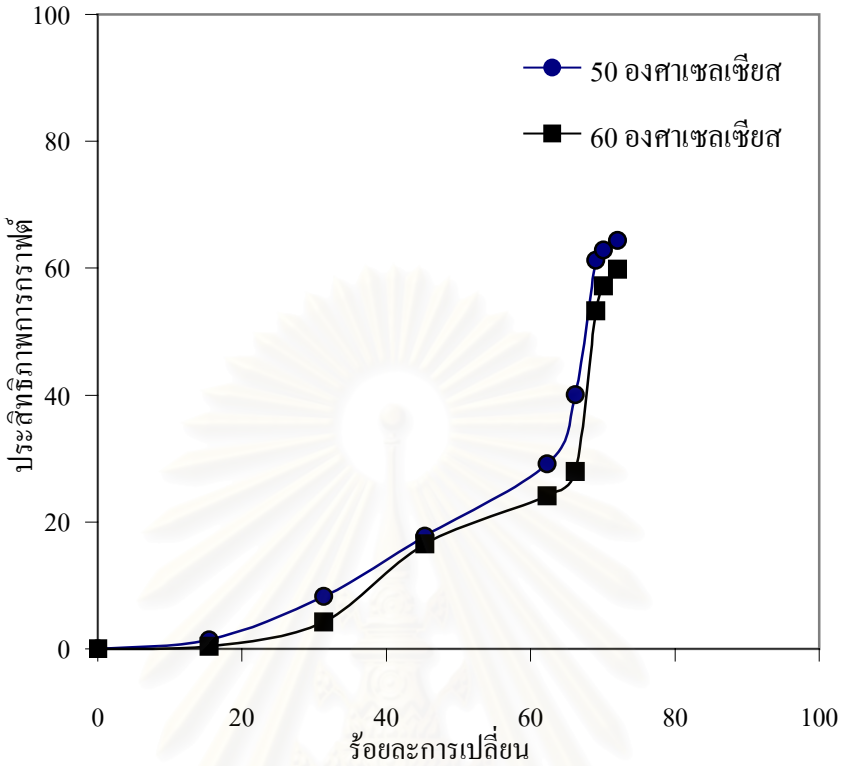


รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนกับเวลา



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง ln(1-x) กับเวลา

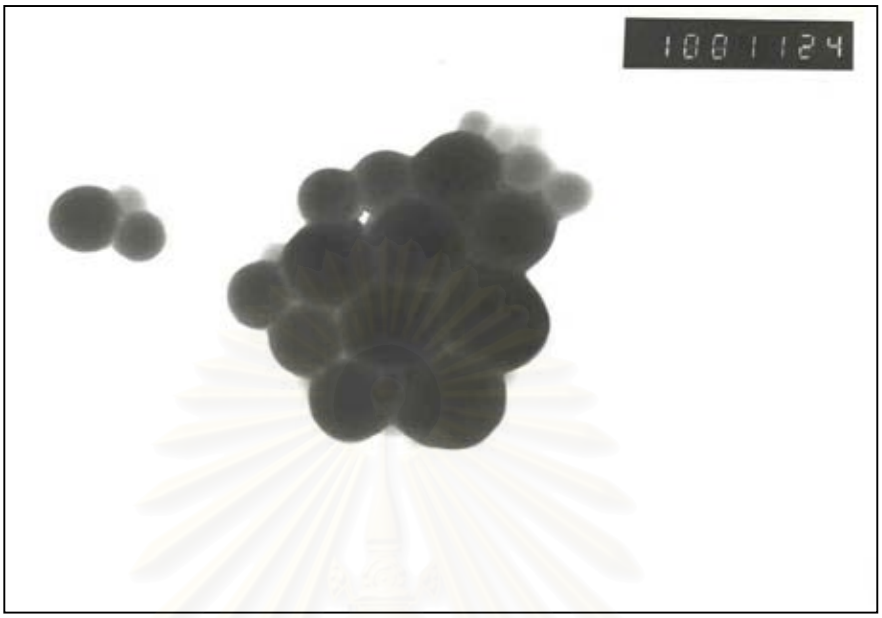
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



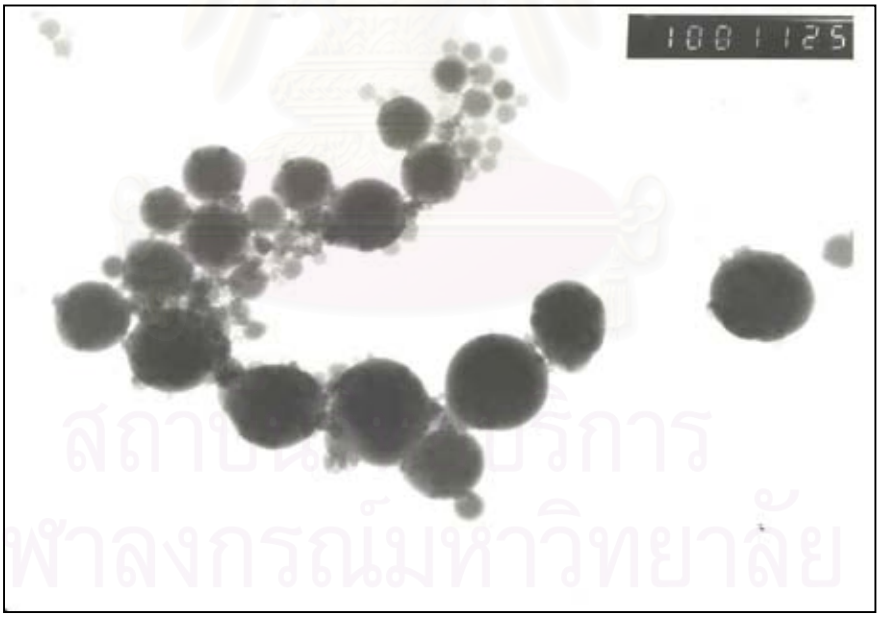
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการกราฟต์กับร้อยละการเปลี่ยน

4.8 สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

การศึกษาถึงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เพื่อบอกถึงความแตกต่างของประสิทธิภาพการกราฟต์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ จากรูปที่ 4.14ก จะเห็นได้ว่า อนุภาคของยางธรรมชาติมีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบ รูปที่ 4.14ข (GE=8.2 %, เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชม.) แสดงให้เห็น การเติบโตของพอลิสไตรีนในเฟสของน้ำเป็นอนุภาคเล็ก ๆ อยู่รอบ ๆ อนุภาคยาง แต่ยังไม่เกิดการกราฟต์บนอนุภาคยาง และเมื่อมีร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มมากขึ้นประมาณร้อยละ 60 จึงเข้าไปกราฟต์กับสายโซ่ของยางธรรมชาติ ดังรูปที่ 4.14ค(GE=29.2 %, เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชม.) และ 4.14ง (GE=64.3 %, เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชม.) ซึ่งอนุภาคยางมีสีเข้มกว่าอยู่ตรงกลางเป็นคอร์ (Core) ส่วนบริเวณรอบ ๆ(Shell) ที่มีสีอ่อนกว่า เป็นอนุภาคของพอลิสไตรีนที่เกิดการกราฟต์กับสายโซ่ยางธรรมชาติ การที่อนุภาคยางมีสีดำกว่าเนื่องจากถูกย้อมด้วยสารละลายออสเมียมที่พันธะคู่ ดังนั้นบริเวณที่เกิดการกราฟต์ของสไตรีนจะไม่ถูกย้อมด้วยสารละลายออสเมียม ลักษณะการกราฟต์แบบนี้ เรียกว่า การกราฟต์แบบคอร์-เชลล์



(ก)

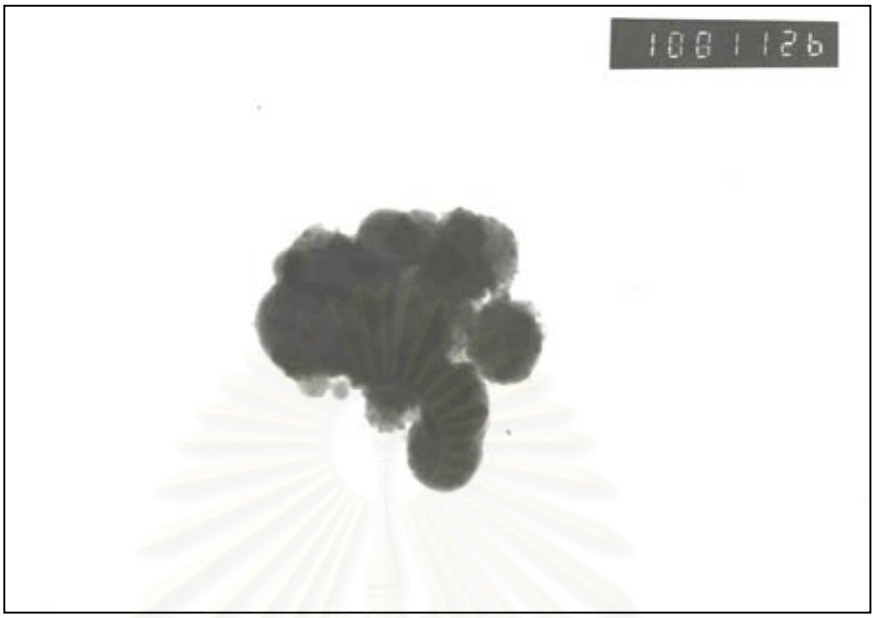


(ข)

%GE = 8.2

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน (ก) ก่อนทำปฏิกิริยา (ข) หลังทำปฏิกิริยา 2 ชม. (ค) หลังทำปฏิกิริยา 4 ชม. (ง) หลังทำปฏิกิริยา 8 ชม. (x11,000) ภาวะการทดลองคืออุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr



(ค)

%GE = 29.2

(ง)

%GE =64.3

รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน (ต่อ)

4.9 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

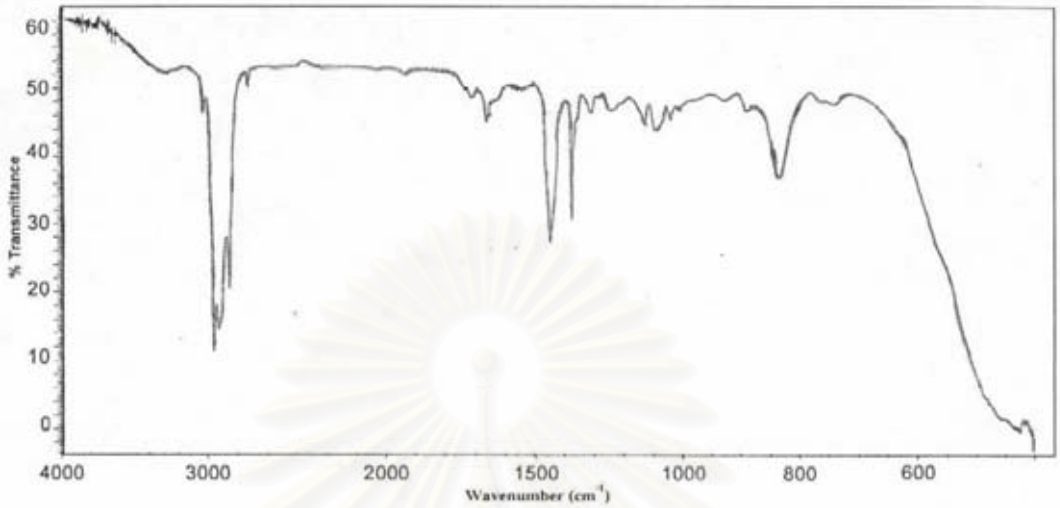
การเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับสไตรีน สามารถพิสูจน์ได้จากอินฟราเรดสเปกตรัม ซึ่งผลการเปรียบเทียบสเปกตรัมของยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน แสดงดังรูปที่ 4.15

จากการเปรียบเทียบสเปกตรัมสเปกตรัมของยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน พบว่า ยางธรรมชาติมีพีกที่ตำแหน่ง 1663, 889 และ 837 cm^{-1} ซึ่งแสดงการมีพันธะC=C อย่างชัดเจน แต่สเปกตรัมของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนมีพีกตำแหน่งนี้ลดน้อยลง ในขณะเดียวกันจะปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 695 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึง การแทนที่ของหมู่วงแหวนเบนซีนในสไตรีนลงบนยางธรรมชาติกราฟต์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามีโมเลกุลของพอลิสไตรีนกราฟต์บนยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังมีพีกที่สำคัญต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.13

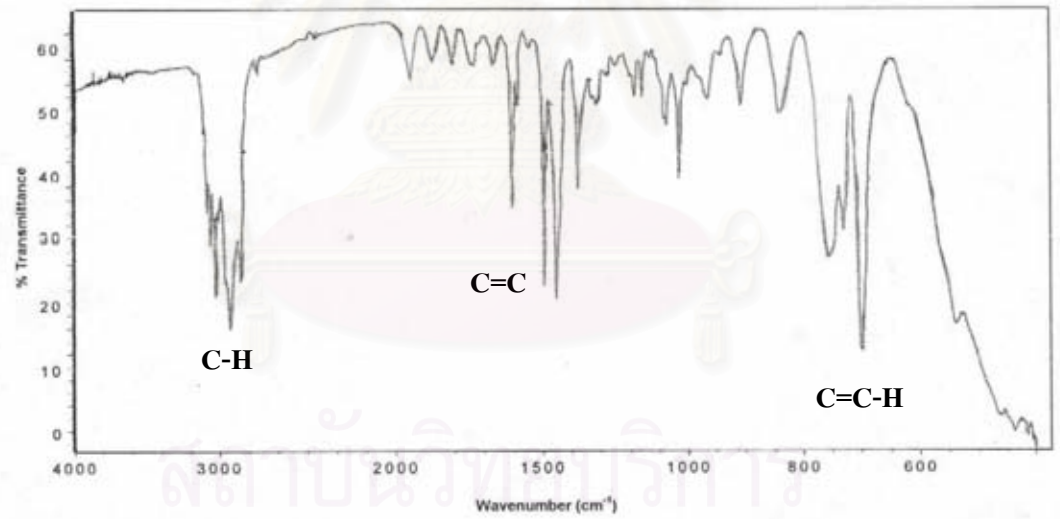
ตารางที่ 4.13 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

ความยาวคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3026 และ 2855	C-H ของพอลิสไตรีน
1663	C=C ของยางธรรมชาติ
1601 และ 1541	C=C ของพอลิสไตรีน
1452 และ 1375	C-H ของยางธรรมชาติ
837 และ 889	C=C bending ของยางธรรมชาติ
695	C=C bending ของพอลิสไตรีน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.15 สเปกตรัมของ (ก) ยางธรรมชาติ (ข) ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน

4.10 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับสารเสริมทนแรงกระแทกชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์และ MBS ซึ่งเป็นสารเสริมทนแรงกระแทกที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ผลการทดลองดังตารางที่ 4.14 เมื่อพิจารณาความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมจากรูปที่ 4.16ก พบว่า ค่าความทนแรงดึงมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน(NR-g-St, GE = 64.3 %) และยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) (NR-g-St/MMA (8:2), GE = 62.6 %) เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมีปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สูงขึ้น จึงมีโอกาสที่จัดเรียงกันเองหรือสร้างพันธะ ทำให้มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น จึงเกิดการแยกเฟสมากขึ้น รวมทั้งเนื่องจากสมบัติความเป็นอสัณฐาน (Amorphous) ของพอลิสไตรีนที่ผสมอยู่ ส่วนเปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุดของพอลิเมอร์ผสม ดังรูปที่ 4.16ข พบว่า มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงในพอลิเมอร์ผสมในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของพอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิไวนิลคลอไรด์จึงยังแสดงสมบัติที่เด่นอยู่

เมื่อเปรียบเทียบความทนแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุดกับพอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลคลอไรด์กับเมทิลเมทาคริเลต-บิวทาไดอีน-สไตรีนเทอร์พอลิเมอร์ (MBS) ซึ่งเป็นสารเสริมทนแรงกระแทกที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ พบว่า ในกรณีที่ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ ความทนแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุดมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้ MBS เมื่อใช้ในอัตราส่วน 5 และ 10 ส่วนต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนเป็น 15 ส่วน ต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน ความทนแรงดึงมีค่าต่ำกว่ากรณีที่ใช้ MBS

เมื่อพิจารณาความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมจากรูปที่ 4.16ค พบว่า ความทนแรงกระแทกแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน(NR-g-St) และยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) (NR-g-St/MMA (8:2)) เพิ่มขึ้น เมื่อใช้ในอัตราส่วน 5 และ 10 ส่วนต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน แต่เมื่อเติมในอัตราส่วน 15 ส่วนต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน ความทนแรงกระแทกมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่เติมยางธรรมชาติกราฟต์ เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ ในระบบพอลิเมอร์ผสมมียางธรรมชาติไม่กราฟต์และพอลิสไตรีนมากขึ้น ทำให้แสดงสมบัติความแข็งเปราะของพอลิสไตรีนออกมา เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ MBS พบว่า ถ้าใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ในอัตราส่วน 5 หรือ 10 ส่วนต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน ความทนแรงกระแทกมีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้ MBS จึงใช้ทดแทนกันได้

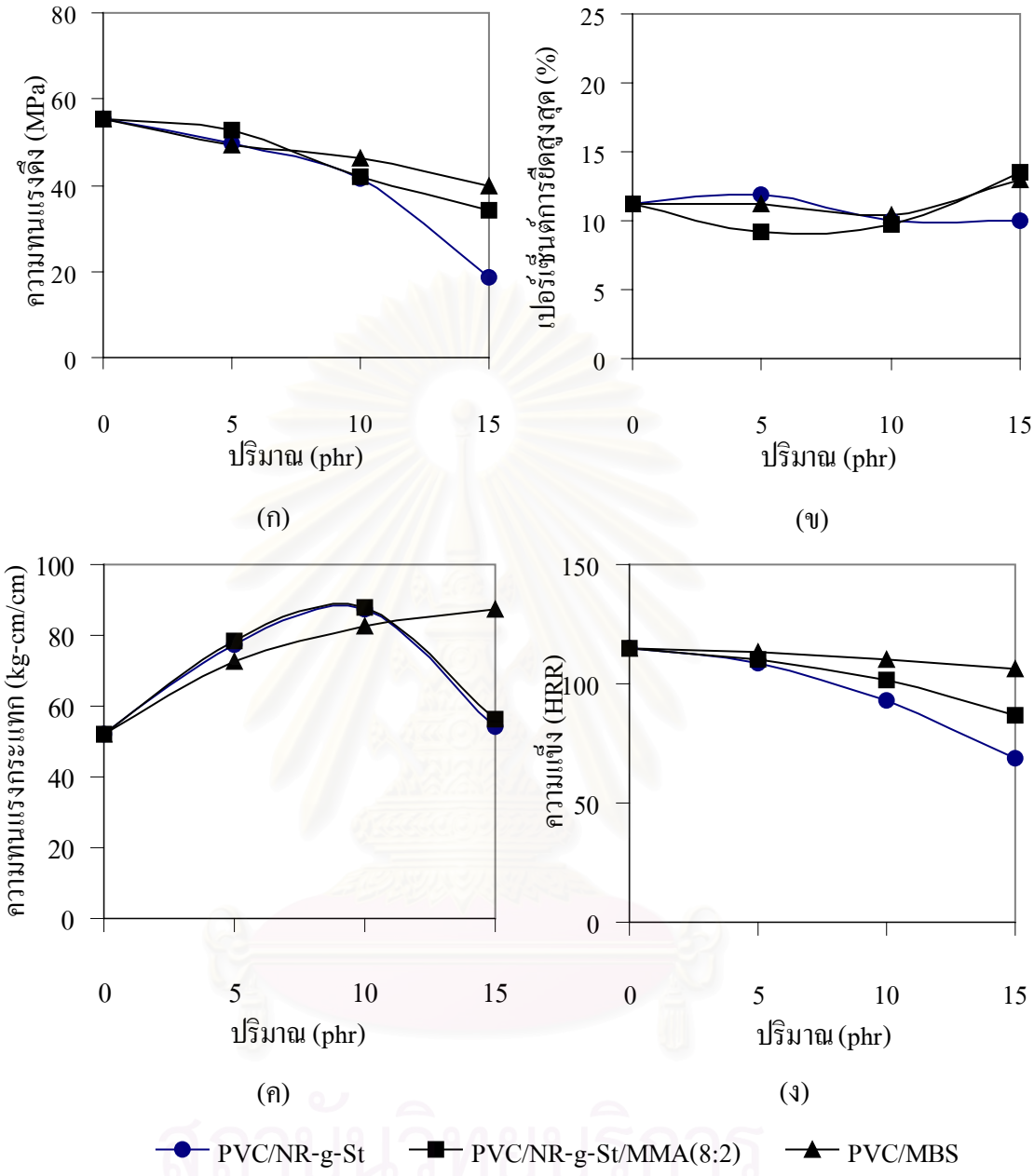
เมื่อพิจารณาความแข็งของพอลิเมอร์ผสม ดังรูปที่ 4.16ง พบว่า ความแข็งลดลง เมื่อปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์หรือ MBS เพิ่มขึ้น เป็นผลเนื่องจากในระบบพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณส่วนที่เป็นยางเพิ่มขึ้น ทำให้ความแข็งลดลง

ตารางที่ 4.14 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ

สมบัติเชิงกล	PVC	PVC/NR-g-St			PVC/ NR-g-St/MMA (8:2)			PVC/MBS		
	0	5	10	15	5	10	15	5	10	15
ความทนแรงดึง (MPa)	55.5	49.9	41.5	18.5	52.8	41.9	34.2	49.5	46.3	39.6
เปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุด (%)	11.2	11.9	10.0	10.0	9.2	9.7	13.6	11.3	10.4	13.0
ความทนแรงกระแทก (kg-cm/cm)	52.2	77.2	87.3	54.3	78.4	88.1	56.3	72.6	82.7	87.5
ความแข็ง (HRR)	114.8	108.8	92.8	69.1	110.2	101.7	86.7	112.9	110.1	106.1

MBS = เมทิลเมทาคริเลต-บิวทาไดอีน-สไตรีน เทอร์พอลิเมอร์ เป็นสารเสริมทนแรงกระแทกที่ใช้ในเชิงพาณิชย์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.16 สมบัติเชิงกลพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมสารเสริมทนแรงกระแทกชนิดต่าง ๆ

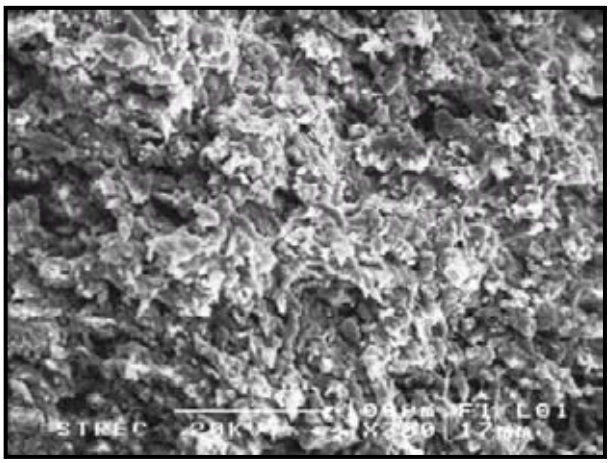
4.11 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับยางธรรมชาติที่ไม่มีการกราฟต์ แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่า พอลิไวนิลคลอไรด์และยางธรรมชาติไม่กราฟต์ไม่สามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน เห็นได้จาก บริเวณรอยแตกหักหลังจากนำไปทดสอบความทนแรงดึง แสดงการไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคยาง กับพอลิไวนิลคลอไรด์ และมีการแยกเฟสอย่างชัดเจน

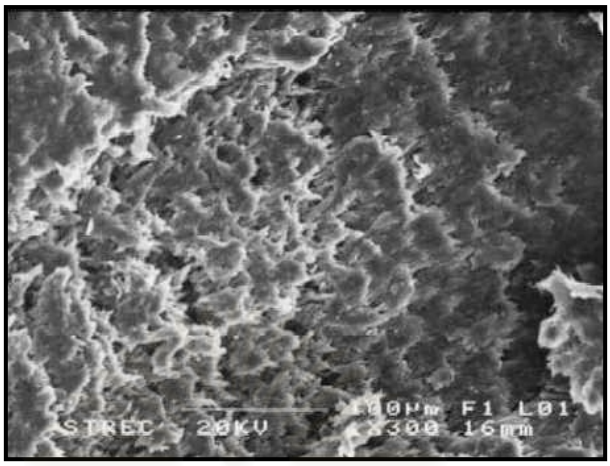
ผลการตรวจสอบสัณวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน (GE = 64.3 %) แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่า ในกรณีที่ใช้ปริมาณ 5 และ10 ส่วน ระบบพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากัน อนุภาคของยางธรรมชาติกราฟต์จะถูกปกคลุมด้วยชั้นของพอลิไวนิลคลอไรด์ และแสดงการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวสัมผัส ส่วนกรณีที่ใช้ปริมาณ 15 ส่วน มีการแยกเฟสอย่างชัดเจนเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ยางธรรมชาติผสมกับพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งเป็นผลจากในระบบพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณยางธรรมชาติไม่กราฟต์และพอลิสไตรีนมากเกินไป

ผลการตรวจสอบสัณวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) (GE = 62.6 %) แสดงดังรูปที่ 4.19 พบว่า ในทุกอัตราส่วนระบบพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากัน อนุภาคของยางธรรมชาติกราฟต์จะถูกปกคลุมด้วยชั้นของพอลิไวนิลคลอไรด์และแสดงการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวสัมผัส

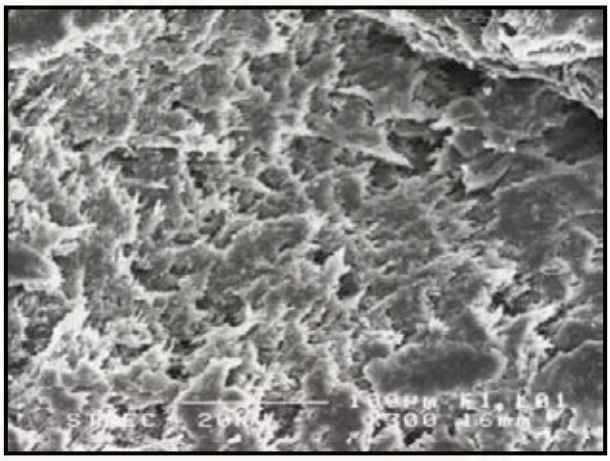
ผลการตรวจสอบสัณวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับ MBS (สารเสริมทนแรงกระแทกที่ใช้ในเชิงพาณิชย์) แสดงดังรูปที่ 4.20 พบว่า ในทุกอัตราส่วนระบบพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากัน อนุภาคของยางธรรมชาติกราฟต์จะถูกปกคลุมด้วยชั้นของพอลิไวนิลคลอไรด์และแสดงการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวสัมผัส



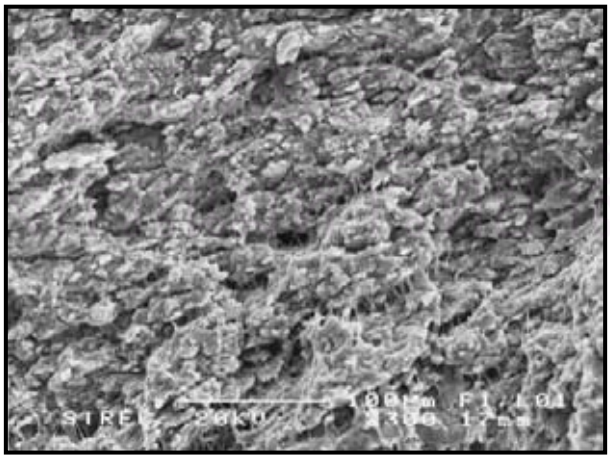
รูปที่ 4.17 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติที่ไม่มีการกราฟต์ที่อัตราส่วน 10 phr (x 300)



(ก)

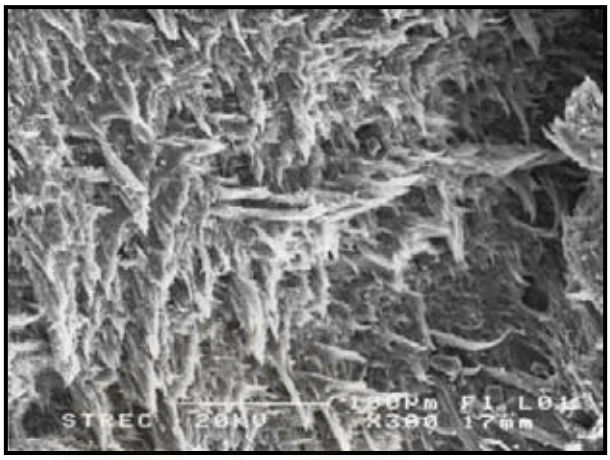


(ข)

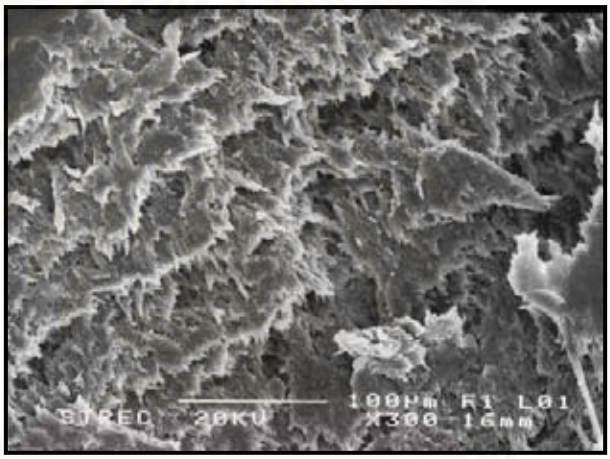


(ค)

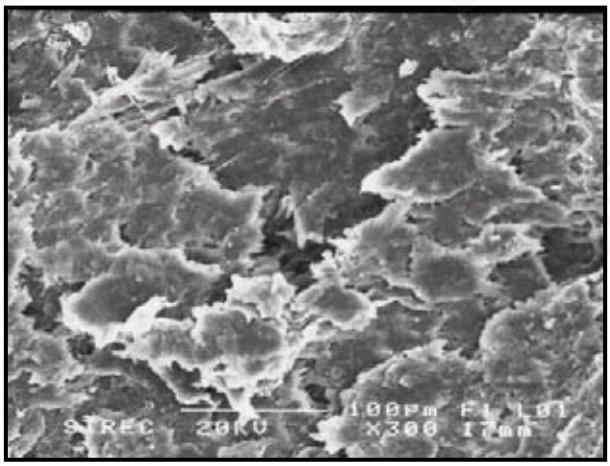
รูปที่ 4.18 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ที่อัตราส่วน (ก) 5 phr (ข) 10 phr (ค) 15 phr (x 300)



(ก)

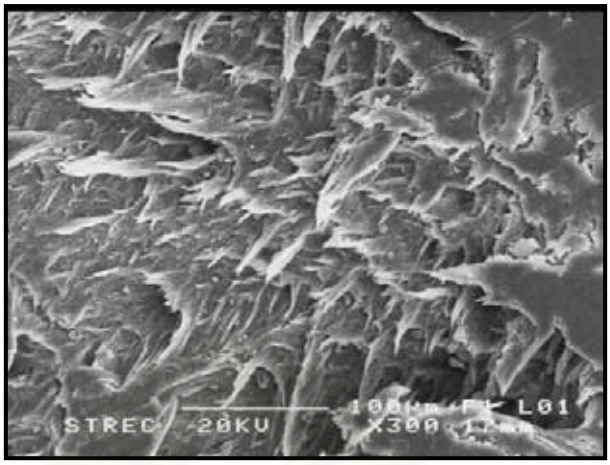


(ข)

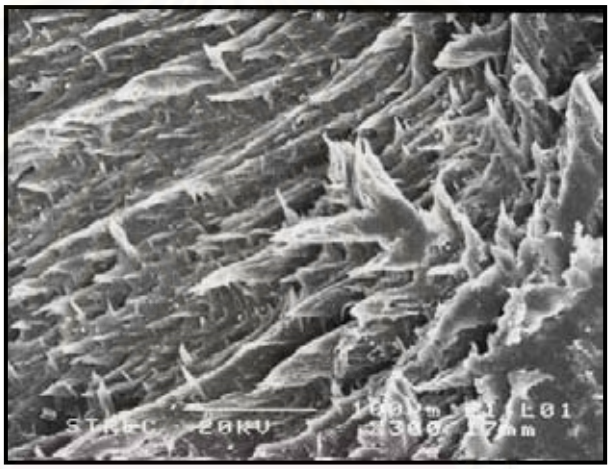


(ค)

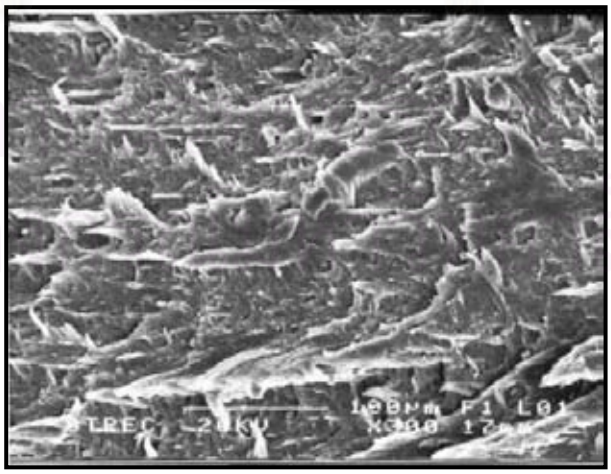
รูปที่ 4.19 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต(8:2) ที่อัตราส่วน (ก) 5 phr (ข) 10 phr (ค) 15 phr (x 300)



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.20 สัณฐานวิทยาของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสม MBS (สารเสริมทนแรงกระแทกที่ใช้ในเชิงพาณิชย์) ที่อัตราส่วน (ก) 5 phr (ข) 10 phr (ค) 15 phr (x 300)

4.12 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาผลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่มีต่อสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน โดยพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน แสดงดังตารางที่ 4.15

อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน เป็นอุณหภูมิที่สายโซ่โมเลกุลหลักมีการเคลื่อนที่ บอกการเปลี่ยนแปลงสถานะของพอลิเมอร์ระหว่างสถานะแก้ว (Glassy state) และสถานะยาง (Rubbery state) จากรูปที่ 4.21ก และ4.21ข เมื่อมีการผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนกับพอลิไวนิลคลอไรด์ พบว่ามีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน 2 ช่วง คือที่ -50 องศาเซลเซียส และ 90 องศาเซลเซียส ในการผสมทุกอัตราส่วนซึ่งเป็นอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของยางธรรมชาติและพอลิไวนิลคลอไรด์ ตามลำดับ เมื่อเติมปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน มีผลทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิไวนิลคลอไรด์มีแนวโน้มลดลง ซึ่งแสดงความสามารถในการเข้ากันของพอลิเมอร์ผสมที่เพิ่มขึ้น ผลดังกล่าวสอดคล้องกับ ผลของสมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ได้กล่าวมาข้างต้น สรุปได้ว่า เมื่อเติมยางธรรมชาติกราฟต์ในปริมาณมากกว่า 10 ส่วนต่อพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน ระบบของพอลิเมอร์ผสมเกิดการแยกเฟส ไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากอุณหภูมิกลาสทรานซิชันมีค่าสูงขึ้น

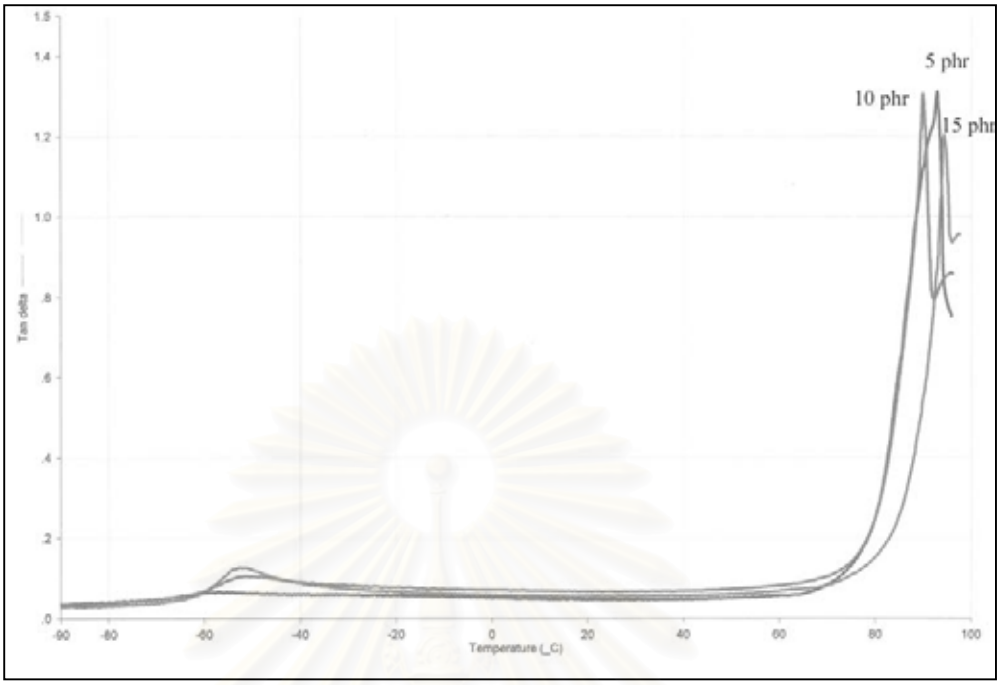
นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่า Tan δ พบว่า เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์มากขึ้น จะส่งผลทำให้ค่า Tan δ ลดลง เนื่องจากยางธรรมชาติกราฟต์ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางธรรมชาติกราฟต์มากขึ้น ความยืดหยุ่นและการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลพอลิไวนิลคลอไรด์จึงถูกจำกัดลง การถ่ายเทพลังงานที่พอลิไวนิลคลอไรด์ได้รับไปอยู่ในรูปพลังงานกลได้น้อยลงไปด้วย และเมื่อพิจารณาความกว้างของพีก Tan δ พบว่า ในกรณีที่มีความเข้ากัน พีก Tan δ จะกว้างกว่าในกรณีที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน

เมื่อพิจารณา Storage modulus จากรูปที่ 4.22ก และ4.22ข พบว่า เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์มากขึ้น จะมีแนวโน้มการลดลงที่เร็วกว่า เพราะมีสถานะเป็นยางที่สูงขึ้น และในกรณีที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันการลดลงของ Storage modulus จะมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว

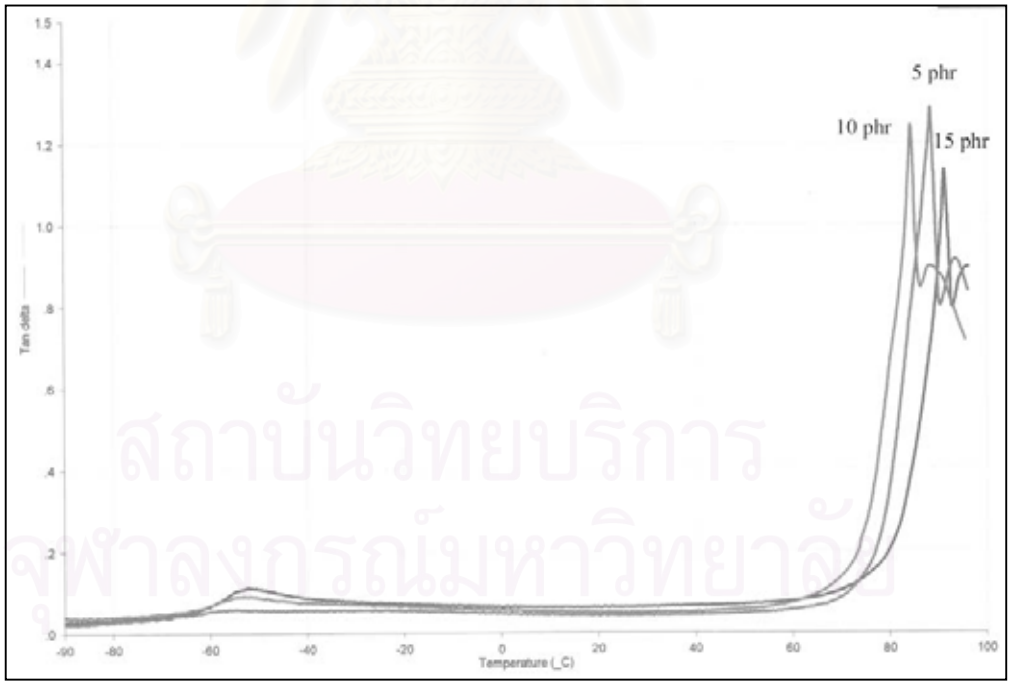
ตารางที่ 4.15 Tan δ และอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนยางธรรมชาติกราฟต์ ที่อัตราส่วนต่างๆ กัน

พอลิเมอร์ผสม	อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (^{o}C)		Tan δ	
	Tg_1	Tg_2	1	2
PVC/NR-g-St 5 phr	-57.3	93.1	0.06	1.31
PVC/NR-g-St 10 phr	-51.7	90.1	0.11	1.31
PVC/NR-g-St 15 phr	-52.3	94.5	0.13	1.20
PVC/NR-g-St /MMA (8:2) 5 phr	-55.2	88.5	0.06	1.28
PVC/NR-g-St /MMA (8:2) 10 phr	-53.8	84.5	0.09	1.24
PVC/NR-g-St /MMA (8:2) 15 phr	-52.5	91.4	0.11	1.13

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



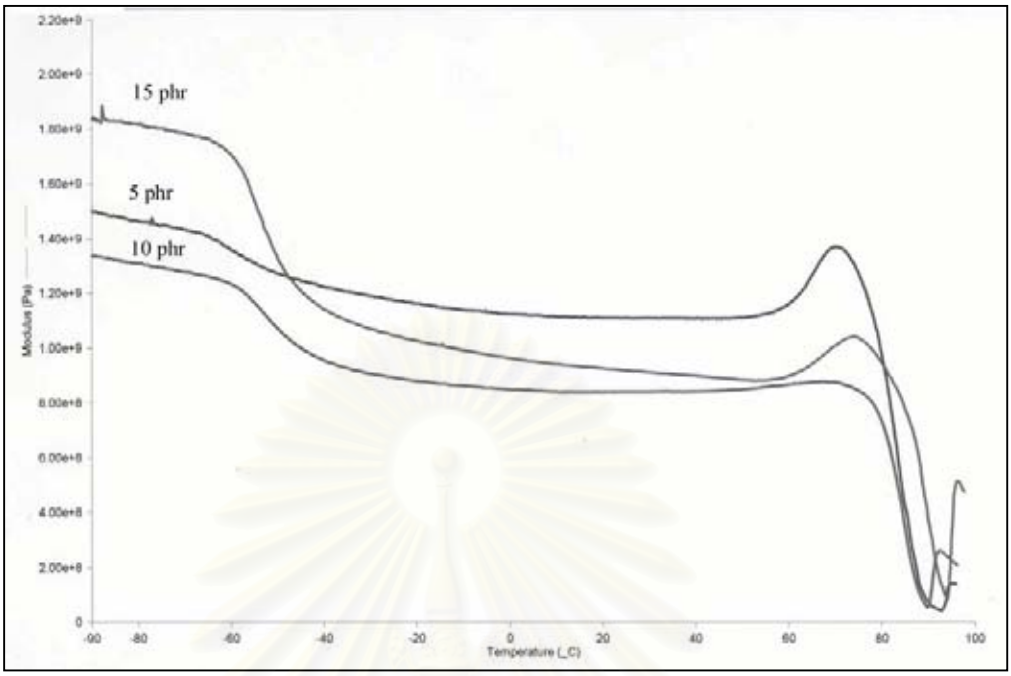
(ก)



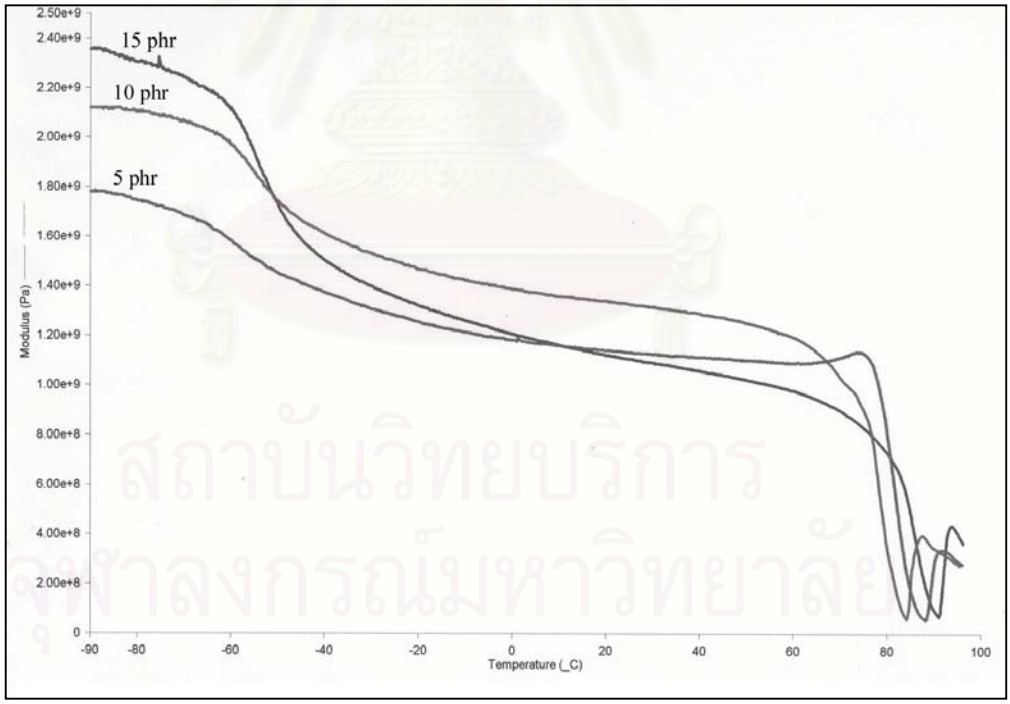
(ข)

รูปที่ 4.21 Tan δ ของพอลิเมอร์ผสม (ก) พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน (ข) พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.22 Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสม (ก) พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน (ข) พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2)

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนเพื่อเป็นสารเสริมทนแรงกระแทกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยใช้ตัวริเริ่มระบบรีดอกซ์ ด้วยกระบวนการคอร์-เชลล์อิมัลชัน ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์ โดยการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับ รวมทั้งศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางธรรมชาติกราฟต์ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนมากที่สุดได้แก่ ความเข้มข้นตัวริเริ่ม อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิปฏิกิริยา ตามลำดับ
2. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์มากที่สุดได้แก่ ความเข้มข้นตัวริเริ่ม อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ และอุณหภูมิปฏิกิริยา ตามลำดับ
3. ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน คือ อุณหภูมิปฏิกิริยา 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่ม 2 phr เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ชั่งโมง ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 73.9 และประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 64.3
4. จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนที่ได้มีลักษณะเป็นแบบคอร์-เชลล์
5. จากการทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม พบว่า ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ที่เติมลงในพอลิไวนิลคลอไรด์เพื่อเป็นสารเสริมทนแรงกระแทก ที่ทำให้สมบัติต่าง ๆ ดีที่สุด คือ เติมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน 10 ส่วนในพอลิไวนิลคลอไรด์ 100 ส่วน ทำให้ความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น 69 % และความทนแรงดึงลดลง 25 %

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาการกำจัดสารอื่น ๆ ที่ปนอยู่ในน้ำยางธรรมชาติ เช่นโปรตีน คาร์โบไฮเดรต ไขมันและแมกนีเซียม เป็นต้น สารดังกล่าวมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง
2. ควรศึกษาการทำให้รวมตัว (Coagulate) ที่ทำให้ได้อนุภาคยางธรรมชาติกราฟต์มีขนาดเล็กลง เพื่อให้ผสมกับพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ดียิ่งขึ้น
3. ศึกษาการขยายส่วนการผลิตและศึกษาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานได้จริง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. จริยา บุญญวัฒน์. องค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติโพลิเมอร์ชีวภาพ. ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ:2536.
2. นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล. ปฏิบัติการเทคโนโลยีพอลิเมอร์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ:2537.
3. Subasini, L., Padma, L.N., and Anil P.D. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate onto Rubber Using Potassium Peroxydisulfate Catalyzed by Silver Ion. J.Appl. Polym.Sci. 30(1985): 2753-2759.
4. Asaletha, R., and Thomas, S. The Technological Compatibilization of Natural Rubber /Polystyrene Blend By The Addition of Natural Rubber-graft-Polystyrene. Rubber Chemistry and Technology.68(1995):671–687.
5. Roberts, A.D. Natural Rubber Science and Technology. Hong Kong: Grphicraft Typesetters Ltd., 2nd ed., 1990.
6. Miles, D.C., and Briston, J.H. Polymer Technology. New York: Chemical Publishing Corporation, 1989.
7. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์. เทคโนโลยีของยาง. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ:2539.
8. วราภรณ์ ขจรไชยกูล. เทคโนโลยียาง. สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กรุงเทพฯ:2537.
9. Morton, M. Rubber Technology. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 3rd ed., 1987.
10. Tanaka, Y. A New Approach to Produce Highly Deproteinzed Natural Rubber. J.Appl. Polym:Polym.Symp. 44(1989):1-21.
11. Yip, E.C. Characterization of Latex and Rubber Properties. J.Nat.Rubb.Res. 5(1)(1990) :52-80.
12. ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์. เคมีโพลิเมอร์พื้นฐาน. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ กรุงเทพฯ: 2527.
13. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์. โพลิเมอร์เบื้องต้นและคุณสมบัติของโคโพลิเมอร์. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ: 2525.
14. ชลธิชา นุ่มหอม. โพลิเมอร์. พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพฯ: 2538.
15. Bemiller, N.Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol.7: New York: John Willey & Sons, Inc., 1996.

16. Malcolm, B.S. Polymer Chemistry: An Introduction. New York: Oxford University Press, 3rd ed., 1999.

17. Kozlowski, M. Structure and Mechanical Properties of Hetroogeneous Polymer Blends. J.Appl. Polym.Sci. 55 (1995): 1375-1383.

18. Folkes, M.J., and Hope, S. Polymer Blends and Alloys. London: Backie Acadamic & Professional, 1993.

19. Lutz, J.T., and Grossman, R.F. Polymer modifier and additives.Newyork:Marcel Dekker Inc., 2001.

20. Hourston, D.J., and Romaine, J. Modification of Natural Rubber Latex. I. Natural Rubber-Polystyrene Composite Latices Synthesized Using an Amine-Activated Hydroperoxide. Eur. Polym. J. 25(1989):695-700.

21. Hourston, D.J., and Romaine, J. Modification of Natural Rubber Latex. III. Natural Rubber-Polystyrene Composite Latexes Synthesized Using Azobisisobutyronitrile as Initiator. J. Appl. Polym. Sci. 43(1991):2207-2211.

22. Erbil, H.Y. Graft Copolymerisation of Some Hydrophilic Vinyl Monomers in Natural Rubber. J. Nat. Rubb. Res.1 (4) (1986): 234-239.

23. Thommachan, X., Jacob S., and Thomas K. The Compendium of " Studies on Polystyrene-g-Natural Rubber, an Alternative to Thermoplastic Elastomers " Available from: http://preprint.chemweb.com/macrochem /0107001.

24. Zhao, J., Yuan, H., and Pan, Z. Grafting Mechanism in SBR-St-MMA Core-Shell Emulsion Copolymerization. J.Appl. Polym.Sci. 53(1994):1447-1452.

25. Merkel M.P., Dimonie V.L., EL-Asaser M.S., and Vanderhoff J.W. Morphology and Grafting Reactions in Core/Shell Latexes. J.Appl. Polym.Sci. 25(1987):1279-1293.

26. Charmondusit, K., Kiatkamjornwong, S., and Prasassarakich, P. Grafting of Methyl Methacrylate and Styrene onto Natural Rubber. J. Sci. Chula. Univ. 23 (1998):167-181.

27. Thiraphattaraphun, L., Kiatkamjornwong, S., Prasassarakich, P., and Damronglerd, S. Natural Rubber-g - Methyl Methacrylate/Poly(Methyl Methacrylate) Blend. J. Appl. Polym. Sci. 81(2001):428-439

28. Arayapranee, W., Prasassarakich, P., and Rempel, G. L. Synthesis of Graft Copolymers from Natural Rubber Using Cumene Hydroperoxide Redox Initiator. J. Appl. Polym. Sci. 83(2002): 2993-3001.

29. Brown, R.P. Handbook of Plastics Test Methods. Bath.,Great Britain: Pitman Press, 1981.

30. An American National Standard. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (metric). Annual Book of ASTM Standards. 08.91:1991.

31. Montgomery, D.C. Design and Analysis of Experimentals. USA: John Willey & Sons, Inc., 1976.

32. Hourston, D.J., and Romaine, J. Modification of Natural Rubber Latex. II. Natural Rubber-Polymethyl Methacrylate Composite Latexes Synthesized Using an Amine-Activated Hydroperoxide Initiator. J. Appl. Polym. Sci, 39(1991):1587-1594.

33. Egboh, S.H.O., and Mukherjee, A.K. Adhesion Studies of Tyre Cords with Rubber. I. Synthesis and Characterization of Natural Rubber Graft Copolymer. J.Appl. Polym.Sci. 44 (1992):233-238.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ผลการทดลอง

ตารางที่ ก1ข้อมูลและผลการทดลองกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนยางธรรมชาติ

การทดลองที่	อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ	ความเข้มข้นตัวริเริ่ม (phr)	น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ (กรัม)	% DRC	ปริมาณเนื้อยาง (กรัม)	ร้อยละการเปลี่ยน	ตัวอย่าง (กรัม)	นน.A	นน.B	% free NR	%free PS	% Grafted NR	% GE
1	50	0.5	1.0	50.17	60.03	30.12	51.46	2.02	0.43	0.25	21.39	12.61	66.00	38.58
2	50	0.5	1.0	50.14	60.03	30.10	49.67	2.01	0.47	0.25	23.34	12.40	64.26	37.71
3	70	0.5	1.0	50.05	60.03	30.04	44.97	2.01	0.43	0.24	21.22	11.73	67.05	36.38
4	70	0.5	1.0	50.23	60.03	30.15	43.58	2.00	0.40	0.22	20.05	11.43	68.52	36.17
5	50	1.0	1.0	50.37	60.03	30.24	60.80	2.01	0.36	0.38	17.89	19.06	63.01	49.53
6	50	1.0	1.0	50.43	60.03	30.27	59.30	2.01	0.34	0.38	16.88	19.00	64.12	48.79
7	70	1.0	1.0	50.11	60.03	30.08	52.47	2.01	0.37	0.39	18.21	19.22	62.57	44.31
8	70	1.0	1.0	50.05	60.03	30.04	52.44	2.03	0.37	0.38	18.24	18.67	63.09	45.75
9	50	0.5	2.0	50.39	60.03	30.25	60.48	2.02	0.29	0.20	14.60	10.09	75.31	56.94
10	50	0.5	2.0	50.18	60.03	30.12	63.99	2.00	0.34	0.21	16.98	10.43	72.59	57.30
11	70	0.5	2.0	50.28	60.03	30.18	52.81	2.00	0.39	0.23	19.67	11.50	68.83	45.05
12	70	0.5	2.0	50.01	60.03	30.02	51.62	2.01	0.42	0.22	20.83	10.89	68.29	47.29
13	50	1.0	2.0	50.09	60.03	30.06	73.22	2.03	0.26	0.30	12.82	14.76	72.42	65.20
14	50	1.0	2.0	50.13	60.03	30.09	74.51	2.02	0.22	0.25	10.81	15.71	73.48	63.44
15	70	1.0	2.0	50.06	60.03	30.05	64.70	2.04	0.41	0.34	20.10	16.63	63.26	58.07
16	70	1.0	2.0	50.09	60.03	30.07	63.23	2.01	0.37	0.33	18.21	16.56	65.23	57.24

ตารางที่ ก1 (ต่อ)

การทดลองที่	อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ	ความเข้มข้นตัวริเริ่ม (phr)	น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ (กรัม)	% DRC	ปริมาณเนื้อยาง (กรัม)	ร้อยละการเปลี่ยน	ตัวอย่าง (กรัม)	นน.A	นน.B	% free NR	%free PS	% Grafted NR	% GE
17	60	0.75	1.5	50.05	60.03	30.04	55.97	2.00	0.41	0.30	20.51	14.99	64.50	49.42
18	60	0.75	1.5	50.03	60.03	30.03	54.31	2.01	0.39	0.30	19.45	14.89	65.66	48.56
19	60	0.75	1.5	50.14	60.03	30.10	56.79	2.02	0.38	0.27	18.81	13.57	67.62	51.01
20	40	1.0	2.0	50.31	60.03	30.20	63.47	2.00	0.41	0.33	20.38	16.46	63.15	57.45
21	40	1.0	2.0	50.20	60.03	30.14	64.63	2.01	0.42	0.33	20.98	16.61	62.41	57.57
22	60	1.0	2.0	50.14	60.03	30.10	70.66	2.00	0.31	0.32	15.38	16.23	68.38	60.84
23	60	1.0	2.0	50.07	60.03	30.06	67.05	2.02	0.27	0.32	13.57	15.80	70.63	60.95
24	50	0.75	2.0	50.05	60.03	30.04	70.50	2.03	0.32	0.26	15.89	13.21	70.90	61.89
25	50	0.75	2.0	50.40	60.03	30.26	66.55	2.02	0.30	0.27	15.11	13.52	71.37	59.70
26	50	1.25	2.0	50.21	60.03	30.14	64.93	2.02	0.37	0.32	18.25	15.87	65.88	64.49
27	50	1.25	2.0	50.07	60.03	30.06	64.27	2.00	0.38	0.31	18.95	15.32	65.73	65.62
28	50	1.0	1.5	50.35	60.03	30.21	67.51	2.00	0.35	0.33	17.29	16.71	66.00	58.50
29	50	1.0	1.5	50.07	60.03	30.06	64.66	2.04	0.37	0.31	18.02	15.32	66.66	61.02
30	50	1.0	2.5	50.26	60.03	30.17	75.92	2.00	0.22	0.28	10.97	14.21	74.82	67.22
31	50	1.0	2.5	50.12	60.03	30.09	76.08	2.00	0.24	0.30	12.04	14.92	73.04	65.72

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก1 (ต่อ)

การทดลองที่	อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนมอนอเมอร์ต่อยางธรรมชาติ	ความเข้มข้นตัวริเริ่ม (phr)	St/MMA Ratio	น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ (กรัม)	% DRC	ปริมาณเนื้อยาง (กรัม)	ร้อยละการเปลี่ยน	ตัวอย่าง (กรัม)	นน.A	นน.B	% free NR	%free Copolymer	% Grafted NR	% GE
32	50	1.0	2.0	9:1	50.07	60.03	30.06	73.36	2.01	0.46	0.35	23.03	17.46	59.52	59.01
33	50	1.0	2.0	9:1	50.10	60.03	30.08	70.62	2.00	0.44	0.34	21.97	16.98	61.06	59.24
34	50	1.0	2.0	8:2	50.09	60.03	30.07	81.51	2.00	0.39	0.34	19.47	17.12	63.40	62.05
35	50	1.0	2.0	8:2	50.22	60.03	30.15	82.91	2.00	0.35	0.33	17.55	16.51	65.94	63.20

โดยที่ St/MMA Ratio คือ อัตราส่วนสไตรีนต่อเมทิลเมทาคริเลต

% DRC คือ ปริมาณเนื้อยางแห้งในน้ำยางข้น

นน. A คือ น้ำหนักที่หายไปเมื่อถูกสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์

นน.B คือ น้ำหนักที่หายไปเมื่อถูกสกัดด้วยเมทิลเอทิลคีโตน

% free NR คือ ร้อยละยางธรรมชาติไม่กราฟต์

%free PS คือ ร้อยละพอลิสไตรีน

%free Copolymer คือ ร้อยละสไตรีน-เมทิลเมทาคริเลตโคพอลิเมอร์

% Grafted NR คือ ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์

% GE คือ ประสิทธิภาพการกราฟต์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณการวิเคราะห์ทางสถิติ

1. การทดลองแบบแฟกทอเรียล

1.1 สัญลักษณ์ของแฟกทอเรียล

- อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ (A, B, C) แทนตัวแปรที่ทำการศึกษา เช่น อุณหภูมิปฏิกิริยา เป็นต้น
- อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ที่เขียนรวมกัน (Combination) เช่น AB, AC, ABC แทน ปฏิสัมพันธ์ (Interaction) ระหว่างตัวแปรที่ทำการศึกษา
- อักษรภาษาอังกฤษตัวเล็ก เช่น a, ab, abc c และ (1) แทนการทดลองที่เกิดจากการรวมกันของอิทธิพลตัวแปรต่าง ๆ เรียกว่า Treatment combinations

ในการทดลองแต่ละตัวแปรมี 2 ระดับ จะแทนแต่ละระดับของแต่ละตัวแปรเป็น –1 และ +1 โดย –1 แทนระดับต่ำ และ +1 แทนระดับสูง ตามลำดับ

ตัวแปร	ระดับต่ำ (-)	ระดับสูง (+)
อุณหภูมิปฏิกิริยา	50 ^{o}C	70 ^{o}C
อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ	0.5	1.0
ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา	1.0 phr	2.0 phr

สัญลักษณ์แทนการทดลอง ซึ่งเกิดการรวมกันของอิทธิพลตัวแปรต่าง ๆ มีความหมายคือ การทดลองที่ปรากฏสัญลักษณ์ของตัวแปรใด แสดงว่าทำการทดลองที่ระดับ +1 ของตัวแปรนั้น และตัวแปรที่ไม่ปรากฏสัญลักษณ์ แสดงว่าทำที่ระดับ –1 เช่น

(1) แสดงว่าทำการทดลองที่ระดับ –1 ทุกตัวแปร

a ทำการทดลองที่ระดับอุณหภูมิปฏิกิริยา +1 และตัวแปรอื่น ๆ ทำที่ระดับ –1 ดังนั้น ภาวะของการทดลองคือ อุณหภูมิปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 1.0 และความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2.0 phr

abc ทำการทดลองที่ระดับ +1 ทุกตัวแปรที่ทำการศึกษา เป็นต้น

1.2 ความหมายของคำที่สำคัญ

อิทธิพลหลัก (Main effect) หมายถึง อิทธิพลของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ปฏิสัมพันธ์ (Interaction) หมายถึง อิทธิพลร่วมระหว่างตัวแปรที่ทำการศึกษา

อิทธิพลแฟกทอเรียล (Factorial effect) หมายถึง อิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ทั้งอิทธิพลหลักและปฏิสัมพันธ์ทั้งหมดในการทดลอง ซึ่งจะมีจำนวนเท่ากับ (จำนวนการรวมตัว-1) หรือเท่ากับองศาความอิสระ (Degree of freedom) ของการทดลอง

2. ตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน ใช้ข้อมูลของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีนรูปแบบของ Treatment combinations อิทธิพลแฟกทอเรียล และค่าสัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการคำนวณแสดงในตาราง ข1

เครื่องหมาย +1 และ –1 เป็นค่าสัมประสิทธิ์ของการเปรียบเทียบหรืออิทธิพลแฟกทอเรียลต่าง ๆ นั่นเอง ดังนั้นอิทธิพลแฟกทอเรียล A คือการเปรียบเทียบระหว่างระดับ –1 และ +1 ของตัวแปร A

การแทนค่าสัมประสิทธิ์ของการเปรียบเทียบ

อิทธิพลแฟกทอเรียล A แทนค่า +1 แก่ Treatment combinations ที่มีสัญลักษณ์ a นอกนั้นให้ค่า -1

อิทธิพลแฟกทอเรียล B แทนค่า +1 แก่ Treatment combinations ที่มีสัญลักษณ์ b นอกนั้นให้ค่า -1

อิทธิพลปฏิสัมพันธ์ AB แทนค่า จากผลคูณของสัมประสิทธิ์ A และ B ได้เป็นสัมประสิทธิ์ของ AB

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ข1 ค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณการวิเคราะห์ความแปรปรวน

Treatment combinations	อิทธิพลแฟกทอเรียล						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
(1)	-1	-1	-1	1	1	1	-1
a	1	-1	-1	-1	-1	1	1
b	-1	1	-1	-1	1	-1	1
ab	1	1	-1	1	-1	-1	-1
c	-1	-1	1	1	-1	-1	1
ac	1	-1	1	-1	1	-1	-1
bc	-1	1	1	-1	-1	1	-1
abc	1	1	1	1	1	1	1

ตัวอย่างการวิเคราะห์ความแปรปรวนของการทดลองที่มีตัวแปร 2 ตัวแปร คือ A และ B ซึ่งมีจำนวนระดับเป็น a และ b ตามลำดับ แสดงในตารางที่ ข2

ตารางที่ ข2 การวิเคราะห์ความแปรปรวน

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F_0
A	SS_A	a-1	$MS_A = SS_A/DF_A$	MS_A/MS_E
B	SS_B	b-1	$MS_B = SS_B/DF_B$	MS_B/MS_E
AB	SS_{AB}	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = SS_{AB}/DF_{AB}$	MS_{AB}/MS_E
Error	SS_E	ab(n-1)	$MS_E = SS_E/DF_E$	
Total	SS_T	abn-1		

เมื่อ $SS_{A.} = \frac{1}{n2^k}(Contrast_A)^2$ $SS_B = \frac{1}{n2^k}(Contrast_B)^2$

$SS_{AB} = \frac{1}{n2^k}(Contrast_{AB})^2$ $SS_T = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b} y_{ij}^2 - \frac{y_{..}^2}{N}$

$SS_E = SS_T - SS_A - SS_B - SS_{AB}$

ตารางที่ ข3 ข้อมูลผลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Treatment combinations	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน
1	50.56
a	44.28
b	60.05
ab	52.46
c	62.24
ac	52.22
bc	73.86
abc	63.96

การหาค่า Contrast ได้ดังตารางที่ ข4 เพื่อดูอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ หาค่าได้โดยคูณเครื่องหมายบวกหรือลบจากค่าสัมประสิทธิ์ของอิทธิพลต่าง ๆ ในสดมภ์ของตัวแปรนั้น ๆ กับผลการทดลองที่ได้ในแต่ละ Treatment combinations แล้วนำค่าที่ได้มาบวกกันทั้งหมด

ตารางที่ ข4 ค่า Contrast, Effect estimate และ Sum of squares ของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Treatment	อิทธิพลแฟกทอเรียล						
combinations	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	-50.56	-50.56	-50.56	50.56	50.56	50.56	-50.56
a	44.28	-44.28	-44.28	-44.28	-44.28	44.28	44.28
b	-60.05	60.05	-60.05	-60.05	60.05	-60.05	60.05
ab	52.46	52.46	-52.46	52.46	-52.46	-52.46	-52.46
c	-62.24	-62.24	62.24	62.24	-62.24	-62.24	62.24
ac	52.22	-52.22	52.22	-52.22	52.22	-52.22	-52.22
bc	-73.86	73.86	73.86	-73.86	-73.86	73.86	-73.86
abc	63.96	63.96	63.96	63.96	63.96	63.96	63.96
Contrast	-33.79	41.03	44.93	-1.19	-6.05	5.69	1.43
Effect estimate	-8.45	10.26	11.23	-0.30	-1.51	1.42	0.36
Sum of squares	142.72	210.43	252.34	0.18	4.58	4.05	0.26

โดย Effect estimate เท่ากับ $AB...K = \frac{2}{n2^k}(Contrast_{AB...K})$

Sum of squares เท่ากับ $SS_{AB...K} = \frac{1}{n2^k}(Contrast_{AB...K})$

ต่อจากนั้นนำค่า Effect estimateที่ได้จากตาราง ข4 มาเรียงลำดับจากน้อยไปหามาก และหาค่า % Normal probability เพื่อที่จะนำมาพล๊อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Effect estimate กับ % Normal probability เพื่อที่จะดูตัวแปรที่เบี่ยงเบนจากแนวเส้นตรง ได้ดังตารางที่ ข5 ต่อจากนั้นนำตัวแปรที่เบี่ยงเบนจากแนวเส้นตรงไปวิเคราะห์ความแปรปรวน ได้ผลดังตารางที่ ข6

โดย % Normal probability เท่ากับ $\frac{\text{(Cumulative of frequency-0.5)}}{\text{Total of frequency}} \text{ x100}$

ตารางที่ ข5 Normal Probability plot ของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Effect estimate	frequency	Cumulative of frequency	% Normal probability
-8.45	1	1	7.14
-1.51	1	2	21.43
-0.3	1	3	35.71
0.36	1	4	50.00
1.42	1	5	64.29
10.26	1	6	78.57
11.23	1	7	92.86

ตารางที่ ข6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F_0
A	142.72	1	142.72	63.15
B	210.43	1	210.43	93.11
C	252.34	1	252.34	111.65
Error	9.05	4	2.26	
Total	614.55	7		

ภาคผนวก ค

การคำนวณผลของจุดกึ่งกลางของตัวแปร

การศึกษาผลของจุดกึ่งกลางของตัวแปร (Center point analysis) เพื่อเป็นการยืนยันสมมติฐานที่กำหนดไว้ว่า ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรกับผลการทดลองในช่วงที่ทำการศึกษาต้องมีความสัมพันธ์ในลักษณะที่เป็นเส้นตรง โดยศึกษาที่ภาวะกึ่งกลางของทุกตัวแปร ดังตารางที่ ค1 โดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง ได้ข้อมูลผลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน ดังตารางที่ ค2

ตารางที่ ค1 ภาวะจุดกึ่งกลางของแต่ละตัวแปร

ตัวแปร	ภาวะของจุดกึ่งกลาง
อุณหภูมิปฏิกิริยา (A)	60 องศาเซลเซียส
อัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติ (B)	0.75
ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา (C)	1.50 phr

ตารางที่ ค2 ข้อมูลผลการทดลองร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

การทดลองที่	ร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน
1	55.97
2	54.31
3	56.79

ต่อจากนั้นนำผลการทดลองที่ได้หาค่า Sum of squares ของแต่ละอิทธิพลแฟกทอเรียล และวิเคราะห์ความแปรปรวน เช่นเดียวกับภาคผนวก ข แต่เพิ่มส่วน Sum of squares ของ Pure quadratic และ Mean of square ของ Error ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตรต่อไปนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$SS_{Pure_quadratic} = \frac{n_F n_C \left(\overline{y_F} - \overline{y_C}\right)^2}{n_F + n_C}$$

$$MS_E = \frac{SS_E}{n_c - 1} \qquad = \frac{\sum_{Center_Point} \left(y_i - \overline{y}\right)^2}{n_c - 1}$$

โดยที่ n_F คือ จำนวนการทดลองของแฟกทอเรียล

n_C คือ จำนวนการทดลองที่ภาวะกึ่งกลาง

$\overline{y}_F$ คือ ผลเฉลี่ยการทดลองของแฟกทอเรียล

$\overline{y}_C$ คือ ผลเฉลี่ยการทดลองที่ภาวะกึ่งกลาง

y_i คือ ผลการทดลองแต่ละการทดลองที่ภาวะกึ่งกลาง

$\overline{y}$ คือ ผลเฉลี่ยการทดลองที่ภาวะกึ่งกลาง

ตารางที่ ค3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนสไตรีน

Source of variation	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F_o
A	142.72	1	142.72	89.20
B	210.43	1	210.43	131.52
C	252.34	1	252.34	157.71
AB	0.18	1	0.18	0.11
AC	4.58	1	4.58	2.86
BC	4.05	1	4.05	2.53
ABC	0.26	1	0.26	0.16
Pure quadatic	6.79	1	6.79	4.24
Error	3.20	2	1.60	
Total	624.55			

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

ตารางที่ ง1 ความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ

สมบัติเชิงกล	PVC	PVC/NR-g-St			PVC/ NR-g-St/MMA (8:2)			PVC/MBS		
	0	5	10	15	5	10	15	5	10	15
ความทนแรงดึง (MPa)	56.47	47.39	40.68	20.29	52.17	44.48	34.61	49.81	45.94	39.75
	55.78	50.22	41.67	18.20	52.94	41.39	34.25	48.91	46.11	39.82
	54.13	52.10	42.16	17.11	53.37	39.73	33.88	49.79	46.87	39.31
ค่าเฉลี่ย	55.46	49.90	41.50	18.53	52.83	41.87	34.25	49.50	46.31	39.63

ตารางที่ ง2 เปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุดของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ

สมบัติเชิงกล	PVC	PVC/NR-g-St			PVC/ NR-g-St/MMA (8:2)			PVC/MBS		
	0	5	10	15	5	10	15	5	10	15
เปอร์เซ็นต์การยืดสูงสุด (%)	10.080	10.30	10.32	11.72	8.95	9.52	15.01	10.05	10.31	12.64
	11.31	13.39	10.07	9.63	10.02	10.58	13.73	12.63	11.10	13.66
	11.34	12.10	9.53	8.57	8.68	8.99	11.92	11.09	9.78	12.63
ค่าเฉลี่ย	11.15	11.93	9.97	9.97	9.22	9.70	13.55	11.26	10.40	12.98

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ง3 ความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ

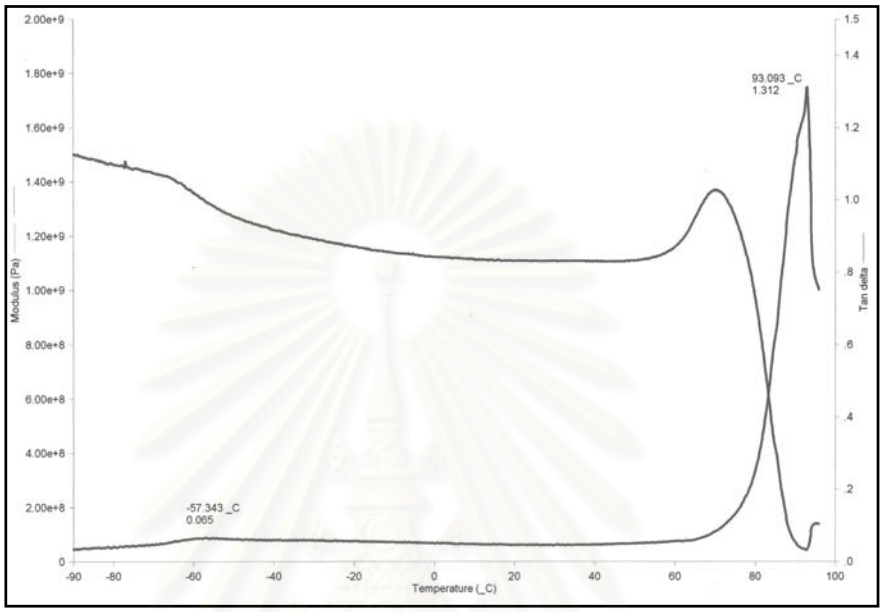
สมบัติเชิงกล	PVC	PVC/NR-g-St			PVC/ NR-g-St/MMA (8:2)			PVC/MBS		
	0	5	10	15	5	10	15	5	10	15
ความทนแรงกระแทก	50.20	79.61	86.90	50.74	78.38	86.35	55.02	80.87	80.20	85.01
(kg-cm/cm)	57.98	82.39	86.90	60.52	81.19	89.11	50.06	75.98	85.26	87.55
	45.15	82.39	84.03	53.15	81.18	86.35	60.06	73.55	82.71	82.19
	52.76	74.14	92.64	50.74	78.38	83.59	60.06	68.72	82.66	85.01
	45.15	76.86	84.03	58.02	72.84	86.35	47.64	73.55	80.20	90.11
	55.35	76.86	95.54	58.02	75.61	89.11	57.54	71.12	82.66	87.55
	52.76	71.42	81.19	48.36	78.38	89.11	62.65	68.72	82.66	92.68
	57.98	74.14	86.90	55.59	81.19	94.73	57.54	68.72	85.26	90.11
ค่าเฉลี่ย	52.17	77.23	87.26	54.39	78.40	88.09	56.32	72.65	82.70	87.53

ตารางที่ ง4 ความแข็งของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนต่าง ๆ

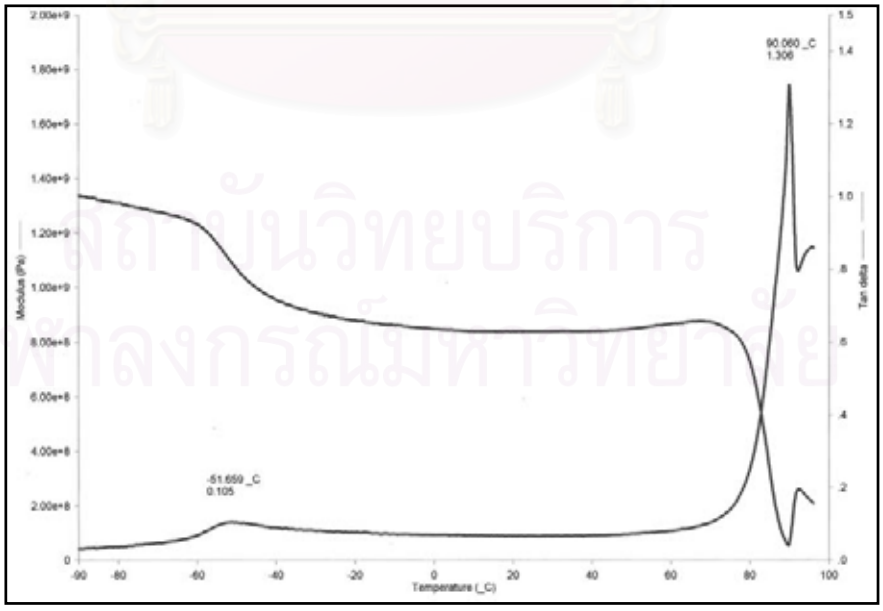
สมบัติเชิงกล	PVC	PVC/NR-g-St			PVC/ NR-g-St/MMA (8:2)			PVC/MBS		
	0	5	10	15	5	10	15	5	10	15
ความแข็ง (HRR)	114.8	108.6	93.4	68.4	110.8	101.4	87.5	113.2	110.5	105.2
	114.5	108.8	92.9	69.7	109.9	102.0	86.2	113.3	109.7	106.2
	114.8	108.5	92.1	68.5	109.2	102.0	86.9	112.1	110.6	105.7
	114.9	109.1	93.0	69.3	110.8	101.1	86.7	112.7	109.8	106.7
	115.1	109.1	92.6	69.4	110.3	102.0	86.4	113.2	109.7	106.6
ค่าเฉลี่ย	114.8	108.8	92.8	69.1	110.2	101.7	113.2	112.9	110.1	106.1

ภาคผนวก จ

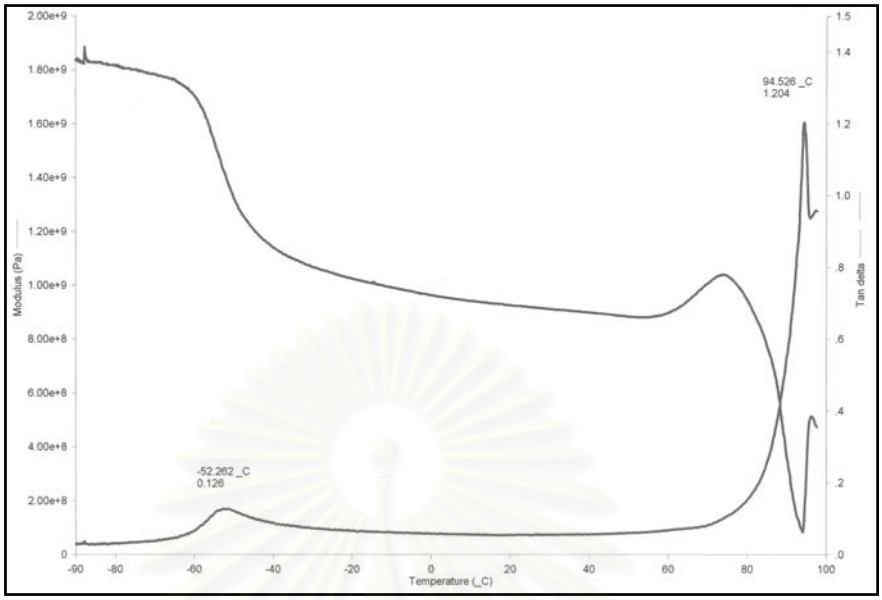
สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสม



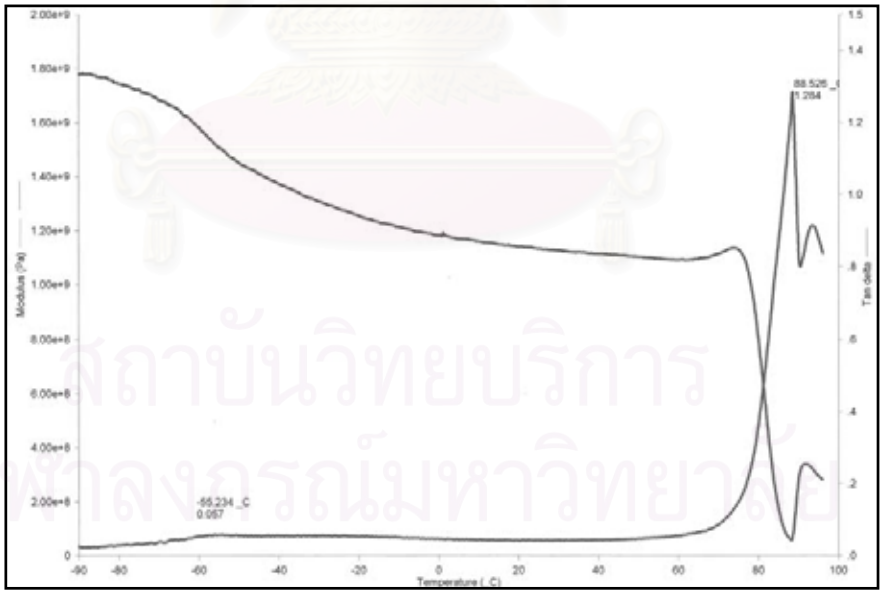
รูปที่ จ1 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ที่อัตราส่วน 5 phr



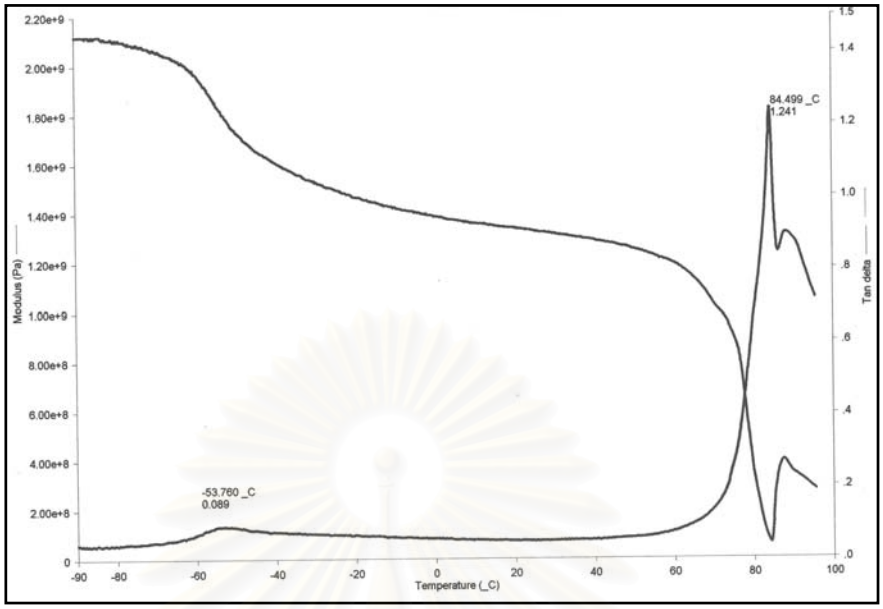
รูปที่ จ2 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ที่อัตราส่วน 10 phr



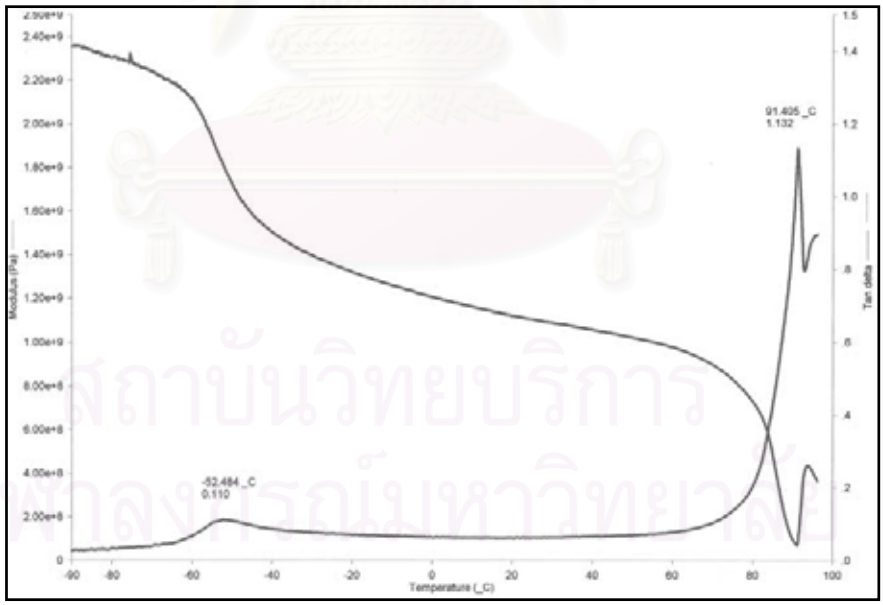
รูปที่ จ3 Tan δ และ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ที่อัตราส่วน 15 phr



รูปที่ จ4 Tan δและ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วน 5 phr



รูปที่ จ5 Tan δและ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วน 10 phr



รูปที่ จ6 Tan δและ Storage modulus ของพอลิไวนิลคลอไรด์ผสมยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (8:2) ที่อัตราส่วน 15 phr

ประวัติผู้เขียน

นายวัฒนชัย ล้วนแก้ว เกิดวันที่ 9 ตุลาคม พ.ศ.2521 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2542 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2544

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย