



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโดยการ
กราฟต์โคพอลิเมอไซซันของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟลูออรีน”

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิญาธิระนันท์ และคณะ

กรกฎาคม 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโดยการ
กราฟต์โคพอลิเมอไซซันของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟลูออรีน”

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิตา หิญาธิระนันท์

ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5380157
 ชื่อโครงการ: การปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแนติกของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีน
 ชื่อนักวิจัยและสถาบัน: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นพิดา หิญาธิระนันท์
 ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
 อีเมล: napida.h@chula.ac.th
 ระยะเวลาโครงการ: 15 มิ.ย. 2553 – 14 ก.ค. 2555

บทคัดย่อ: การผสมยางสองชนิดที่มีทั้งสภาพขี้และระบบการคงรูปที่แตกต่างกันเช่นยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนส่งผลให้เกิดความไม่เข้ากันและการแยกวัฏภาคในยางผสม ทำให้สมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำลง การดัดแปรทางเคมีผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแนติกจึงเป็นวิธีที่เพิ่มความเข้ากันได้ในการผสมยางที่มีสมบัติต่างกันเข้าด้วยกัน มอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนที่ใช้ในการศึกษา คือ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต และ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีนถูกกราฟต์ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแนติกแบบอนุโมลลิสระทั้งในระบบหลอมผสมและระบบสารละลายโดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ศึกษาผลของกระบวนการกราฟต์ ความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยาและมอนอเมอร์ อุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่า 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตสามารถกราฟต์ลงบนยางธรรมชาติในระบบหลอมผสมได้ดีกว่า 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน โดยได้ยางธรรมชาติกราฟต์ภายหลังการสกัดร้อนซึ่งมีประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดที่ร้อยละ 1.34 และมีปริมาณพอลิเมอร์กราฟต์ 0.26 ส่วนในยางธรรมชาติ 100 ส่วน วิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเทคนิคเอกซเรย์เอกโททัลรีเฟลกชันอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี และวิเคราะห์อุณหภูมิคล้ายแก้วด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี ยางธรรมชาติกราฟต์ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในยางผสมของยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนที่อัตราส่วน 20/80 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ 15 ส่วนในยางผสม 100 ส่วน ทำให้ได้ยางผสมที่ได้มีสมบัติเชิงกลดีที่สุดโดยมีความต้านต่อแรงดึง 9.93 เมกะปาสคาล ซึ่งสูงกว่ายางผสมที่ไม่เติมยางกราฟต์ 5.31 เท่า (1.87 เมกะปาสคาล) แสดงว่าการเติมยางกราฟต์ส่งเสริมให้ยางผสมมีความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาคอย่างมากขึ้น

คำหลัก: กราฟต์โคพอลิเมอร์ไซแนติก; ยางธรรมชาติ; มอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีน; ยางฟลูออโรคาร์บอน; ระบบหลอมผสม

Abstract

Project Code: MRG5380157

Project Title: Chemical Modification of Natural Rubber via Graft Copolymerization of Fluorine Monomers

Investigator: Assistant Prof. Dr. Napida Hinchiranan
Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address: napida.h@chula.ac.th

Project Period: 15 June 2010 – 14 July 2012

Abstract: The blending of two elastomers with different polarities and vulcanization systems such as natural rubber (NR) and fluoroelastomers (FKM) leads the incompatibility and phase separation resulting to poor mechanical properties of finishing products. The chemical modification via graft copolymerization is the technique to increase the compatibility of the blends containing rubbers with dissimilar properties. The fluorine containing monomers used for grafting onto NR backbone were 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEM) and 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene (PFS) via free radical graft copolymerization carried out by both of melt-mixing and solution-grafting processes initiated by benzoyl peroxide (BPO). The grafting properties were investigated as functions of grafting process, initiator and monomer concentration, reaction temperature and time. The results indicated that TFEM had higher efficiency for grafting on NR by melt-mixing process than PFS. The obtained graft NR (GNR) after soxhlet extraction reached the maximum level of grafting efficiency as 1.34 % with 0.26 phr of grafted poly(TFEM) (PTFEM). The structure of graft copolymer was analyzed by using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The glass transition temperature of samples was also characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The GNR was then applied as the compatibilizer for NR/fluoroelastomer (FKM) vulcanizates (20/80 (w/w)). The addition of 15 phr of GNR yielded the maximum tensile strength of the vulcanizate as 9.93 MPa, which was 5.31 times higher than that of incompatibilized one (1.87 MPa). This implied that GNR promoted the more compatibility between the rubberic constituent phases in the vulcanizates.

Keywords: graft copolymerization; natural rubber; fluorine-containing monomers; melt mixing process

Executive Summary

การปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของ
มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีน

Chemical Modification of Natural Rubber via Graft Copolymerization of Fluorine Monomers

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

พอลิเมอร์ที่มีอะตอมของฟลูออรีนอยู่ในโครงสร้างหรือฟลูออโรพอลิเมอร์ (fluoropolymers) มีสมบัติที่ดีในด้านการมีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูง มีความต้านทานต่อสารเคมีได้ดี และมีพลังงานพื้นผิวต่ำ (low surface energy) สามารถดูดซับความชื้นน้อย และมีสมบัติทางไดอิเล็กตริก การสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีอะตอมของฟลูออรีนนี้นั้นทำได้ 2 วิธี คือ การเตรียมผ่านพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟลูออรีน ได้แก่ เตตระฟลูออโรเอทิลีนเพื่อใช้ในการผลิตพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน หรือเตรียมผ่านปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมี (chemical modification) ของพอลิเมอร์โดยเป็นการนำสารที่มีอะตอมฟลูออรีนเข้ามารวมกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีอะตอมของฟลูออรีน ในทางพาณิชย์นั้นวิธีการแรกนิยมนำมาใช้ในการเตรียมฟลูออโรพอลิเมอร์ แต่ก็มีฟลูออโรพอลิเมอร์หลายชนิดที่ถูกจำกัดในการเตรียมด้วยเทคนิคนี้ซึ่งเป็นผลมาจากความว่องไวของมอนอเมอร์ฟลูออรีน ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีจึงเป็นอีกหนทางหนึ่งในการเตรียมฟลูออโรพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่ไม่สามารถเตรียมได้โดยการใช้เทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันเนื่องจากไม่มีมอนอเมอร์ฟลูออรีนที่เหมาะสมได้ สำหรับด้านการใช้งานในรูปของอีลาสโตเมอร์ ถึงแม้ว่าฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ (fluoroelastomers) มีสมบัติที่ดีมากและเข้ามามีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมหลายชนิด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับอีลาสโตเมอร์อื่น ๆ แล้วฟลูออโรพอลิเมอร์มีราคาแพงมากตามปริมาณฟลูออรีนจึงทำให้มีปริมาณการผลิตต่ำเนื่องจากผู้ประกอบการหันไปใช้อีลาสโตเมอร์อื่นที่มีราคาถูกกว่า นอกจากนี้การขึ้นรูปของฟลูออรีนอีลาสโตเมอร์มีความซับซ้อน และยากต่อการผลิตจึงมีข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ

ยางธรรมชาติเป็นอีลาสโตเมอร์พื้นฐานในการผลิตชิ้นส่วนทางอุตสาหกรรม เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีในด้านความต้านทานต่อแรงดึงและการฉีกขาด มีความยืดหยุ่นดี มีความร้อนสะสมในเนื้อยางต่ำ มีราคาถูก และสามารถผลิตได้เองเป็นจำนวนมากในประเทศ แต่ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อความร้อนและสารเคมีประเภทน้ำมันและสารไฮโดรคาร์บอนต่ำ ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) และควบคุมคุณภาพยางธรรมชาติให้คงที่ได้ยาก จากข้อดีและข้อเสียของยางธรรมชาติและฟลูออรีนอีลาสโตเมอร์ หาก

สามารถนำยางทั้งสองชนิดมาผสมกันก็จะทำให้ได้อีลาสโตเมอร์ใหม่ที่มีสมบัติของยางทั้งสองชนิด ซึ่งเป็นการส่งเสริมการใช้ยางธรรมชาติในประเทศและลดปริมาณการใช้ฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ซึ่งมีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ อย่างไรก็ตามการผสมยางธรรมชาติฟลูออโรอีลาสโตเมอร์โดยตรงไม่สามารถทำได้ เนื่องจากการไม่เข้ากัน (Incompatibility) ของยางเพราะสภาพขั้วและระบบการวัลคาไนเซชันที่แตกต่างกันระหว่างยางทั้งสองชนิด โดยยางธรรมชาติใช้กำมะถันในการทำให้เกิดการวัลคาไนเซชัน ขณะที่ฟลูออรีนอีลาสโตเมอร์ใช้สารคงรูป ได้แก่ สารประกอบของไดเอมีน (Diamine) เช่น Hexamethylenediamine carbamate ร่วมกับตัวจับกรดไฮโดรฟลูออริก (HF) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการคงรูป เช่น แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) หรือ ตะกั่วออกไซด์ (PbO) เป็นต้น ซึ่งระบบการคงรูปดังกล่าวทำยางคงรูปก่อนเวลาได้ง่ายและสมบัติของยางคงรูปที่ได้ต่ำ ดังนั้นจึงนิยมนำฟลูออโรอีลาสโตเมอร์มาคงรูปด้วย Bisphenol AF ร่วมกับตัวจับกรด MgO กับ Ca(OH)_2 แทน เพราะลดโอกาสของการเกิดยางที่คงรูปก่อนเวลา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันของฟลูออรีนจึงอาจเป็นหนทางที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ หรืออาจใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ (compatibilizer) เพื่อให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติร่วมกันของทั้งยางธรรมชาติและฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ ซึ่งจะเป็นหนทางหนึ่งที่จะช่วยลดราคาผลิตภัณฑ์ยางที่มีส่วนผสมของฟลูออรีนอีลาสโตเมอร์และเพิ่มความหลากหลายให้กับยางธรรมชาติเพื่อรองรับการใช้งานในภาคอุตสาหกรรมต่าง ๆ ในอนาคต

2. วัตถุประสงค์

- 2.1 ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันของฟลูออรีนผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีน
- 2.2 ศึกษาปัจจัยของความเข้มข้นสารริเริ่มปฏิกิริยา ความเข้มข้นมอนอเมอร์ อุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อสมบัติการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์
- 2.3 ศึกษาการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

3. ระเบียบวิธีวิจัย

การศึกษาแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีนในระบบ
หลอมผสมและระบบสารละลาย

วิธีการศึกษา

ศึกษาการกราฟต์มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีนบนยางธรรมชาติ (solid natural rubber, STR 5L) แบบหลอมผสมในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) หรือแบบสารละลาย โดยศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ ชนิดและปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ปริมาณมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีน ความเร็วรอบที่ใช้ในการผสม อุณหภูมิที่ใช้ในการผสม และเวลาที่ใช้ในการผสมต่อร้อยละผลได้ของการกราฟต์ (%graft) ซึ่งจะวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการสกัดร้อน (soxhlet extraction) และการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย FTIR spectroscopy และ ^{19}F -NMR spectroscopy และทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) และ Thermogravimetric analysis (TGA)

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำวิจัย 15 เดือน

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้ต่อสมบัติการวัลคาไนเซชันและสมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

วิธีการศึกษา

เตรียมยางผสมระหว่างยางฟลูออโรคาร์บอนและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีนด้วยเครื่องผสมแบบเปิด 2 ลูกกลิ้ง โดยศึกษาระบบวัลคาไนเซชันที่เหมาะสม และผลของปริมาณการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางผสม ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางผสมด้วยเครื่อง Oscillating disk rheometer (ODR) และทดสอบสมบัติของยางผสม ได้แก่ สมบัติเชิงกล เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และค่าความแข็ง ความทนทานต่อความร้อน และสัณฐานวิทยาของยางผสมด้วยเครื่อง Scanning electron microscope

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำวิจัย 9 เดือน

4. สรุปผลการทดลอง

4.1 การเลือกมอนอเมอร์และระบบกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน

2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตสามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันลงบนยางธรรมชาติได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีนเนื่องจากมีขนาดที่เล็กกว่า และมีปริมาณฟลูออรีนน้อยกว่า จึงทำให้มีความว่องไวในการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันบนยางธรรมชาติได้ดีกว่า 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน ซึ่งมีโครงสร้างของวงฟลูออโรเบนซีน นอกจากนี้ยังพบว่าระบบการทำปฏิกิริยาแบบหลอมผสมสามารถทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณมอนอเมอร์ฟลูออรีนที่ถูกกราฟต์ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติสูงกว่ายางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้จากระบบสารละลาย ดังนั้นจึงเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติด้วย 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยาด้วยระบบหลอมผสมเพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อการกราฟต์ และประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในยางผสม

4.2 ผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ฟลูออรีนบนยางธรรมชาติด้วยกระบวนการแบบหลอมผสม

ภาวะที่ใช้ในการทำศึกษา คือ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (เบนโซิลเปอร์ออกไซด์) 2 ส่วน มอนอเมอร์ 40 ส่วน อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดอยู่ที่ร้อยละ 1.34 โดยมีปริมาณของฟลูออรีน(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) ที่ถูกกราฟต์อยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติ 0.26 ส่วนในยางธรรมชาติ 100 ส่วน

อย่างไรก็ตามภาวะนี้ทำให้มีปริมาณเจลของยางธรรมชาติกราฟต์สูงมาก (ร้อยละ 82.5) จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ยางผสมเพราะจะกระจายตัวได้ไม่ดี อาจส่งผลทำให้เกิดการแยกเฟสขึ้นในยางผสม จึงเลือกใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้จากการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 ส่วน มอนอเมอร์ 20 ส่วน อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ซึ่งจะได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์ร้อยละ 0.46 โดยมีปริมาณของฟลูออรีน(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) ที่ถูกกราฟต์อยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติ 0.05 ส่วนในยางธรรมชาติ 100 ส่วน เพื่อประยุกต์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้แทนในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางฟลูออโรคาร์บอน

4.3 ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางฟลูออโรคาร์บอนในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 20/80 สามารถเตรียมได้ด้วยระบบการคงรูปด้วยการใช้เปอร์ออกไซด์ การเติมยางธรรมชาติกราฟต์ทำให้ยางผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น โดยการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ 15 ส่วนในยางผสม 100 ส่วนทำให้ยางผสมมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด และเมื่อนำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยาก็พบพื้นผิวรอยแตกของชิ้นงานที่เรียบมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ความเข้ากันได้ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี พบว่าค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของทั้งสองวัฏภาคมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากวัฏภาคทั้งสองเข้ากันและมีแรงยึดเหนี่ยวกันมากขึ้น และเมื่อนำไปทดสอบความสามารถในการทนต่อน้ำมันแก๊ซฮออลล์ E20 และ E85 พบว่ายางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์มีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณแอลกอฮอล์สูง ๆ ได้

5. ข้อเสนอแนะ

- 5.1 ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซชันด้วยมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนชนิดอื่น เพื่อให้ยางธรรมชาติกราฟต์มีประสิทธิภาพการกราฟต์ที่มากขึ้นซึ่งจะทำให้ยางกราฟต์ที่ได้มีสมบัติที่หลากหลายสำหรับการประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ
- 5.2 เนื่องจากมอนอเมอร์ฟลูออรีนมีความเสถียรสูง ดังนั้นควรศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซชันด้วยเทคนิคอื่น ๆ เช่น การใช้ไมโครเวฟในการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา

6. ผลงานทางวิชาการ

- 6.1 Wannako, P., Paosawatyanong, B., Prasassarakich, P., Hinchiranan, N. "Graft copolymerization of fluorine containing monomer onto natural rubber" Oral Presentation in 2nd Polymer Conference of Thailand (PCT), Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand. October 20-21, 2011.

การปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซนซ์ของ

มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันฟลูออรีน

Chemical Modification of Natural Rubber via Graft Copolymerization of Fluorine Monomers

1. ความสำคัญและความเป็นมาของงานวิจัย

วิกฤตการณ์ทางด้านพลังงานในปัจจุบันทำให้น้ำมันแก๊สโซฮอล์ (gasohol) ซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายและมีปริมาณการใช้งานที่เพิ่มสูงขึ้นทุกปี โดยน้ำมันแก๊สโซฮอล์นั้นได้จากการผสมเอทานอลกับน้ำมันเบนซินซึ่งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภท คือ น้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ใช้งานกับเครื่องยนต์แบบเดิม (ผสมเอทานอลไม่เกินร้อยละ 20) และน้ำมันแก๊สโซฮอล์ที่ใช้กับเครื่องยนต์จำเพาะ (ผสมเอทานอลในปริมาณสูงกว่าร้อยละ 20) (Earl, 1984) เพราะน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณเอทานอลสูง จะส่งผลให้สภาพผิวของน้ำมันเชื้อเพลิงนี้สูงขึ้นด้วย หากนำไปใช้งานกับเครื่องยนต์ทั่วไป จะทำให้ชิ้นส่วนภายในเครื่องยนต์ที่เป็นยางไนไตรล์ (nitrile rubber, NBR) ไม่สามารถทนทานต่อน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสภาพผิวสูงได้ ทำให้เกิดการบวมตัวและสลายตัว ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องพิจารณาหาทางชนิดอื่นที่มีความเสถียรสูงกว่า และสามารถทนทานต่อน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสภาพผิวสูงได้ดีกว่ามาใช้ทดแทน

ยางฟลูออโรคาร์บอน (fluoroelastomers, FKM) เป็นยางสังเคราะห์ชนิดหนึ่งที่มีอะตอมของฟลูออรีนเป็นองค์ประกอบในโมเลกุล ทำให้ยางมีสภาพผิวและเสถียรภาพต่อความร้อนสูง ทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากสภาพอากาศ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และสารเคมี จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในผลิตภัณฑ์ต่างๆ อย่างแพร่หลายโดยเฉพาะชิ้นส่วนยานยนต์ เครื่องบิน เช่น ท่อน้ำมันเชื้อเพลิง ยางโอริง ปะเก็น ซีลยาง เป็นต้น (Ameduri and Boutevin, 2000) อย่างไรก็ตามยางชนิดนี้มีราคาสูงตามปริมาณฟลูออรีนที่อยู่ในโครงสร้าง เมื่อพิจารณาถึงยางธรรมชาติที่มีราคาถูกและสามารถผลิตได้ภายในประเทศไทย อีกทั้งยังมีสมบัติเด่นหลายประการ คือ มีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อแรงดึงและการฉีกขาดได้ดี (Robert, 1988) จึงทำให้เกิดแนวคิดที่จะนำยางธรรมชาติมาผสมกับยางฟลูออโรคาร์บอนเพื่อเป็นการลดต้นทุนสำหรับการผลิตชิ้นส่วนยางที่แต่เดิมใช้ยางฟลูออโรคาร์บอนเพียงอย่างเดียว และในขณะเดียวกันยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติได้อีกด้วย แต่เนื่องจากการผสมยางสองชนิดที่มีทั้งสภาพผิวและระบบการคงรูปที่แตกต่างกันเข้าด้วยกันจะส่งผลให้เกิดความไม่เข้ากันและการแยกวัฏภาคในยางผสม อีกทั้งยางผสมจะไม่สามารถเกิดการคงรูปได้อย่างสมบูรณ์ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำลง ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้ด้วยการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ลงไปในยางผสมเพื่อเพิ่มแรงยึดเกาะระหว่างวัฏภาคต่าง ๆ ในยางผสมให้มีความเข้ากันได้มากขึ้นและสามารถเกิดการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันของฟลูออรีนจึงอาจเป็นหนทางหนึ่งที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและฟลูออ

โรลลาสโตเมอร์โดยใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ (compatibilizer) เพื่อให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติร่วมกันของทั้งยางธรรมชาติและฟลูออโรลลาสโตเมอร์

2 วัตถุประสงค์

- 2.1 ศึกษาการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันของฟลูออรีนผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชนด้วยมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีน
- 2.2 ศึกษาปัจจัยของความเข้มข้นสารริเริ่มปฏิกิริยา ความเข้มข้นมอนอเมอร์ อุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อสมบัติการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์
- 2.3 ศึกษาการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

3. วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- ยางธรรมชาติ (solid natural rubber)เกรด STR-5L บริษัท Innovation จำกัด
- ยางฟลูออโรคาร์บอน (fluoroelastomer, FKM) เกรด B70N DuPont
- 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, TFEM) Sigma-Aldrich (USA)
- 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน (2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, PFS) Sigma-Aldrich (USA)
- เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO)Pareac (Spain)
- เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) J.T.Baker (USA)
- ปีโตรเลียม อีเทอร์ (petroleum ether) J.T.Baker (USA)
- อะซิโตน (acetone) J.T.Baker (USA)
- เอทานอล (ethanol) J.T.Baker (USA)
- แก๊สไนโตรเจน (nitrogen gas) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Thai industrial gas จำกัด
- ไตรอัลลิลไอโซไซยานูเรต (triallyl isocyanurate, TAIC) บริษัท Innovation จำกัด
- ไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP) บริษัท Innovation จำกัด
- แมกนีเซียม ออกไซด์ (magnesium oxide, MgO) บริษัท Innovation จำกัด

- แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) บริษัท Innovation จำกัด

3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

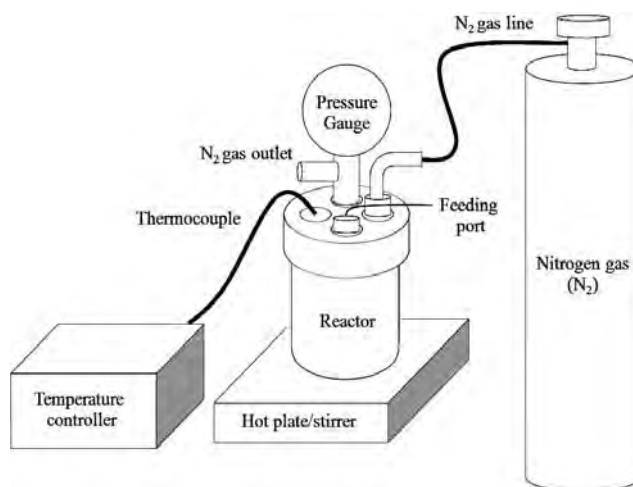
3.2.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไซโซของยางธรรมชาติด้วยมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีน

- ระบบสารละลาย (solution grafting process)

นำยางธรรมชาติ 0.04 โมลละลายในเตตระไฮโดรฟูแรน 170 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลายยางที่เตรียมได้เทใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่ออกแบบและสร้างขึ้นมามีรูปที่ 1 จากนั้นปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ ทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในสารละลายยางพร้อมทั้งกวนไปด้วยตลอดเป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนในเครื่องปฏิกรณ์ออกจนกระทั่งบรรยากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน จากนั้นจึงเติมมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนและตัวริเริ่มปฏิกิริยาลงไปผ่านช่องเติมสาร จากนั้นจึงปิดเครื่องปฏิกรณ์ให้สนิท แล้วเริ่มให้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาตามต้องการ เมื่อครบระยะเวลาจึงเทสารละลายด้านในเครื่องปฏิกรณ์ลงในเอทานอลเพื่อจับก้อนยาง นำไปอบที่ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- ระบบหลอมผสม (melt mixing grafting process)

กราฟต์โคพอลิเมอร์ไซโซของมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนด้วยระบบหลอมผสมทำในเครื่องผสมแบบปิดในการทำปฏิกิริยา (ยี่ห้อ Thermo Haake รุ่น polydrive) โดยใช้ยางธรรมชาติ 0.29 โมล ใส่ลงไปเครื่องผสมแบบปิด ทำการผสมจนค่าทอร์คคงที่ แล้วจึงเติมมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนลงไปจนค่าทอร์คคงที่อีกครั้ง จากนั้นจึงใส่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาลงไป ปิดช่องเติมสาร แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิและระยะเวลาตามต้องการ



รูปที่ 1 ชุดอุปกรณ์ที่ออกแบบและสร้างสำหรับการใช้ในการทำปฏิกิริยาระบบสารละลาย

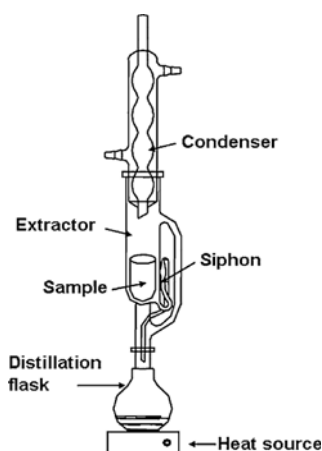
3.2.2 การวิเคราะห์สมบัติของยางธรรมชาติกราฟต์

- การสกัดส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกจากยางธรรมชาติกราฟต์

ภายหลังจากการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะประกอบด้วย 3 ส่วน คือ ยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ ไฮโมพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟต์ และยางธรรมชาติกราฟต์ จึงจำเป็นต้องมีการสกัดแยกเอายางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ และไฮโมพอลิเมอร์ออกจากยางธรรมชาติกราฟต์ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง โดยใช้เทคนิคการสกัดร้อน (soxhlet extraction) ด้วยชุดอุปกรณ์ดังที่แสดงในรูปที่ 2 ใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์เพื่อสกัดเอายางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ออก ใช้เวลาในการสกัดนาน 24 ชม. จากนั้นนำยางที่เหลือไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสในภาวะสุญญากาศ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปสกัดแยกไฮโมพอลิเมอร์ออกด้วยการใช้อะซิโตนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำยางที่เหลือไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสในภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติกราฟต์

โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติกราฟต์ภายหลังจากการสกัดร้อนถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องเทคนิคแอทเทนนูเอทโททัลรีเฟลกซ์อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) (Perkin Elmer รุ่น spectrum one) ฟลูออรีน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (^{19}F Fluorine nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{19}F -NMR) และโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^1H -NMR) (Varian รุ่น INNOVA)



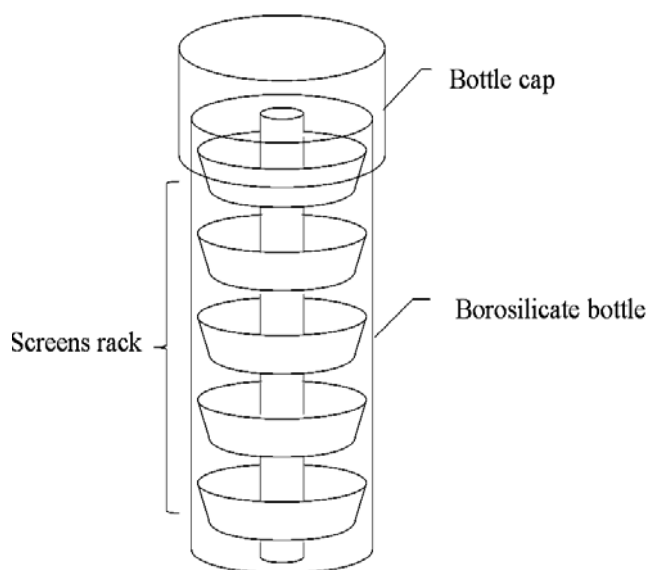
รูปที่ 2 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในเทคนิคการสกัดร้อน (Luque de Castro and Priego-Capote, 2010)

- ปริมาณเจลในยางธรรมชาติกราฟต์

วิเคราะห์ปริมาณเจลในยางธรรมชาติกราฟต์ภายหลังการสกัดร้อนตามมาตรฐาน ASTM 3616-95 ชุดอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์ร้อยละเจลถูกออกแบบและสร้างประกอบด้วยขวดแก้ว และชุดถ้วยตะแกรงสเตนเลสสตีล (เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 50 มิลลิเมตร และเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 9.53 มม.) ที่ประกอบเข้ากับท่อสเตนเลสสตีลขนาด 9 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3 โดยยาง 0.4 กรัม จะถูกตัดเป็นชิ้นเล็กๆ กว้าง 1 มิลลิเมตร ยาว 5 มิลลิเมตร แล้ววางลงไปบนตะแกรงชั้นละ 0.1 กรัม โดยวางทั้งหมด 4 ชั้น แล้วจึงนำชั้นตะแกรงใส่ลงในขวดแก้ว เติมน้ำไตรโครฟูแรนลงไป 100 มิลลิลิตร ปิดฝาแล้วเก็บขวดในที่มืดที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจึงเปิดสารละลายที่ละลายออกมา 25 มิลลิลิตร แล้วคำนวณร้อยละเจลจากสมการ (1) – (2)

ยางส่วนที่ละลายได้ทั้งหมด = 4 (ยางที่ละลายได้ในสารละลาย 25 มิลลิลิตร) (1)

$$\text{ร้อยละเจล} = \frac{\text{น้ำหนักยางเริ่มต้น} - \text{น้ำหนักยางส่วนที่ละลายได้ทั้งหมด} \times 100}{\text{น้ำหนักยางเริ่มต้น}} \quad (2)$$



รูปที่ 3 ชุดอุปกรณ์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณเจลในยางธรรมชาติกราฟต์ (ASTM 3616-95)

- การเตรียมยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนที่อัตราส่วน 20/80 โดยน้ำหนักเตรียมได้จากสูตรที่ประยุกต์ใช้จากงานวิจัยในอดีตของ Guo และคณะ (Guo et al., 2010) ดังแสดงในตารางที่ 1 นำยางฟลูออโรคาร์บอนมาบดผสมกับแมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ระยะเวลา 3 นาที และนำยางธรรมชาติไปบดด้วยเครื่องผสมแบบเปิดแบบสองลูกกลิ้ง (two rolls mill) ซึ่งถ้าหากมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ก็จะเติมลงไปบดผสมในขั้นตอนนี้ จากนั้นนำยางฟลูออโรคาร์บอนที่ผสมเคมีแล้วมาบดผสมรวมกับยางธรรมชาติที่บดแล้วด้วยเครื่องผสมแบบเปิดแบบสองลูกกลิ้งเป็นระยะเวลา 8 นาที จากนั้นจึงเติม ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์และไตรอัลลิลไอโซไซยานิวเรตลงไปแล้วจึงบดผสมต่อเพื่อให้ยางทั้งสองเข้าเป็นเนื้อเดียว จากนั้นนำยางผสมที่เตรียมได้ไปกดอัดที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องกดอัดแบบไฮดรอลิก (hydraulic compressor) เพื่อให้ยางผสมเกิดการเชื่อมขวาง โดยระยะเวลาในการกดอัดได้จากการวิเคราะห์ยางผสมด้วยเครื่องหาอุณหภูมิและเวลาคงรูปของยางแบบตายเคลื่อนที่ (moving die rheometer, MDR) (ยี่ห้อ TECH PRO)

ตารางที่ 1 สูตรในการขึ้นรูปยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน (Guo et al., 2010)

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (ส่วนในยาง 100 ส่วน, phr)
ยางธรรมชาติ	20
ยางฟลูออโรคาร์บอน	80
ยางธรรมชาติกราฟต์	0, 3, 6, 9, 12, 15, 20
แมกนีเซียมออกไซด์	2.4
แคลเซียมไฮดรอกไซด์	4.8
ไตรอัลลิลไอโซไซยานิวเรต	1.5
ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์	0.6

- สมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนก่อนและหลังการบ่มแรงด้วยความร้อน

วิเคราะห์สมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มแรงด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมงในด้านความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และความแข็งของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนทั้งที่และไม่ได้การเติมยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ด้วยเครื่องทดสอบวัสดุเอนกประสงค์ (universal testing machine, UTM) (ยี่ห้อ LLOYD รุ่น LR5K) ใช้ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที และเครื่องวัดความแข็งของยาง (durometer) ตามมาตรฐาน ASTM D412 และ D2240 ตามลำดับ

- สัณฐานวิทยาของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

สัณฐานวิทยาของรอยแตกของชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง ถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) (ยี่ห้อ JOEL รุ่น JSM-6400) โดยใช้ความต่างศักย์ที่ 15 กิโลโวลต์ พื้นผิวของชิ้นงานถูกเคลือบด้วยทองคำก่อนนำไปวิเคราะห์

- อุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g)

ยางธรรมชาติกราฟต์ ยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนทั้งที่ไม่มีและมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ในปริมาณต่างๆ ถูกวิเคราะห์อุณหภูมิคล้ายแก้วด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) (TA instruments รุ่น DSC-Q2000) ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -100 ถึง 50 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

- ความทนทานต่อน้ำมันแก๊ซโซลล์

ศึกษาสมบัติความทนทานต่อน้ำมันแก๊ซโซลล์ E20 และ E85 ของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนทั้งที่ไม่ใส่และใส่ยางธรรมชาติกราฟต์ในปริมาณต่างๆ โดยตัดชิ้นยางให้มีขนาด 20 x 20 x 2 มิลลิเมตร ซึ่งน้ำหนักยางก่อนจะนำไปแช่น้ำมันปริมาตร 60 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 70 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาจึงนำชิ้นยางตัวอย่างขึ้นมาจุ่มลงในอะซิโตนอย่าง

เร็วแล้วซับที่น้ำมันผิวชั้นยางตัวอย่าง ซึ่งน้ำหนักชั้นยางตัวอย่าง คำนวณร้อยละการบวมตัวจากสมการ (3)

$$\text{ร้อยละการบวมตัว} = \frac{(\text{น้ำหนักชิ้นงานหลังแช่น้ำมัน} - \text{น้ำหนักชิ้นงานก่อนแช่น้ำมัน}) \times 100}{\text{น้ำหนักชิ้นงานก่อนแช่น้ำมัน}} \quad (3)$$

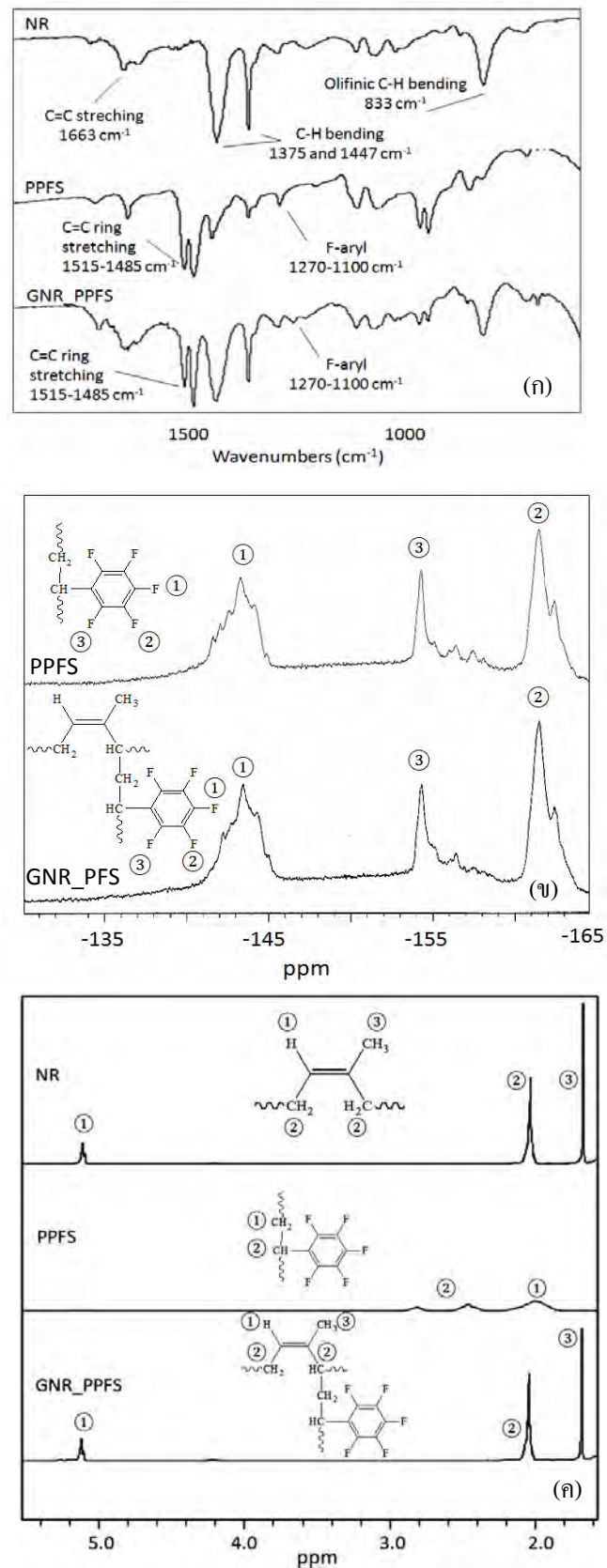
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซเชนของมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนบนยางธรรมชาติ

4.1.1 การเลือกชนิดมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนและระบบในการทำปฏิกิริยา

จากงานวิจัยในอดีตพบว่าเป็นไปได้ที่จะกราฟต์มอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนลงบนโครงสร้างของยางชนิดต่างๆ เช่น 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีนที่ถูกกราฟต์ลงบนโครงสร้างของยางพอลิไอโซพรีนด้วยการทำปฏิกิริยาในระบบสารละลาย (Paz-pazos and Pugh, 2005) 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตที่ถูกกราฟต์ลงบนโครงสร้างของยางซิลิโคนด้วยการทำปฏิกิริยาในระบบหลอมผสม (Guo et al., 2010) ดังนั้นงานวิจัยในส่วนนี้จึงเกี่ยวกับการพิจารณาชนิดของมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนและระบบในการทำปฏิกิริยาที่สามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซเชนลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติได้อย่างมีประสิทธิภาพ

จากผลการทดลองพบว่าการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซเชนของ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีนลงบนยางธรรมชาติ ปรากฏพิกัดสัญญาณที่เป็นลักษณะเฉพาะของ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีนเมื่อวิเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR ที่ความยาวคลื่น 1,501 และ 1,270 ต่อเซนติเมตรดังแสดงในรูป 3ก แสดงถึงการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชัน C=C และ F-aryl ตามลำดับ (Colthup, Dary and Wiberley, 1964) และ ^{19}F -NMR (รูป 3ข) ก็ปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่งค่าเคมีคัลชิฟต์ที่ -143 -154 และ -161 พีพีเอ็มซึ่งบ่งบอกถึงอะตอมของฟลูออรีนในตำแหน่งต่างๆ ของ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน (Riedel et al., 2011) แต่เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H -NMR (รูป 3ค) ไม่พบสัญญาณที่เป็นลักษณะเฉพาะของ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน เป็นไปได้ว่ายางกราฟต์ที่ได้มีปริมาณพอลิ(2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน) บนโครงสร้างของยางธรรมชาติมากจนไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ที่เป็นเช่นนั้นเพราะว่า 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีนประกอบด้วยวงฟลูออโรเบนซีนที่มีความเกะกะ จึงเข้าทำปฏิกิริยากับโครงสร้างของยางธรรมชาติที่มีหมู่เมทิลคอยขัดขวางอยู่ได้ยาก



รูปที่ 3 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ(2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน) (PPFS) และยางธรรมชาติกราฟต์ (GNR_PPFS) ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี: (ก) ATR-FTIR (ข) ^{19}F -NMR และ (ค) ^1H -NMR

สำหรับการกราฟต์ด้วย 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ เมื่อวิเคราะห์ด้วย ATR-FTIR (รูปที่ 4ก) พบสัญญาณปรากฏที่ตำแหน่งความยาวคลื่น 1,720 – 1600 1350 – 1,120 และ 1350 ต่อเซนติเมตรซึ่งบ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชัน C=O C-F และ C-O (Colthup, Dary and Wiberley, 1964) และการวิเคราะห์ด้วย ^{19}F -NMR (รูปที่ 4ข) ก็พบสัญญาณที่ตำแหน่งเคมีคัลชิฟต์ที่ -73.7 พีพีเอ็ม บ่งบอกถึง CF_3 (Zhang et al., 2011) และการวิเคราะห์ด้วย ^1H -NMR ก็พบสัญญาณที่ตำแหน่งเคมีคัลชิฟต์ที่ 4.35 พีพีเอ็มซึ่งแสดงถึง $-\text{CH}_2-$ ที่ของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต) ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติ (รูปที่ 4ค) จากเทคนิคการวิเคราะห์ทั้งหมดสามารถยืนยันได้ว่ามีพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) กราฟต์ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติทั้งในระบบการทำปฏิกิริยาในระบบสารละลายและระบบหลอมผสม ทั้งนี้เป็นเพราะว่าโครงสร้างของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตมีความกะกะนั้นน้อยกว่า จึงสามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชชันกับยางธรรมชาติได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเลือกใช้ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน (Ciardelli et al., 1997) ดังนั้นจึงเลือก 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตเพื่อเป็นมอนอเมอร์สำหรับกราฟต์บนยางธรรมชาติต่อไป

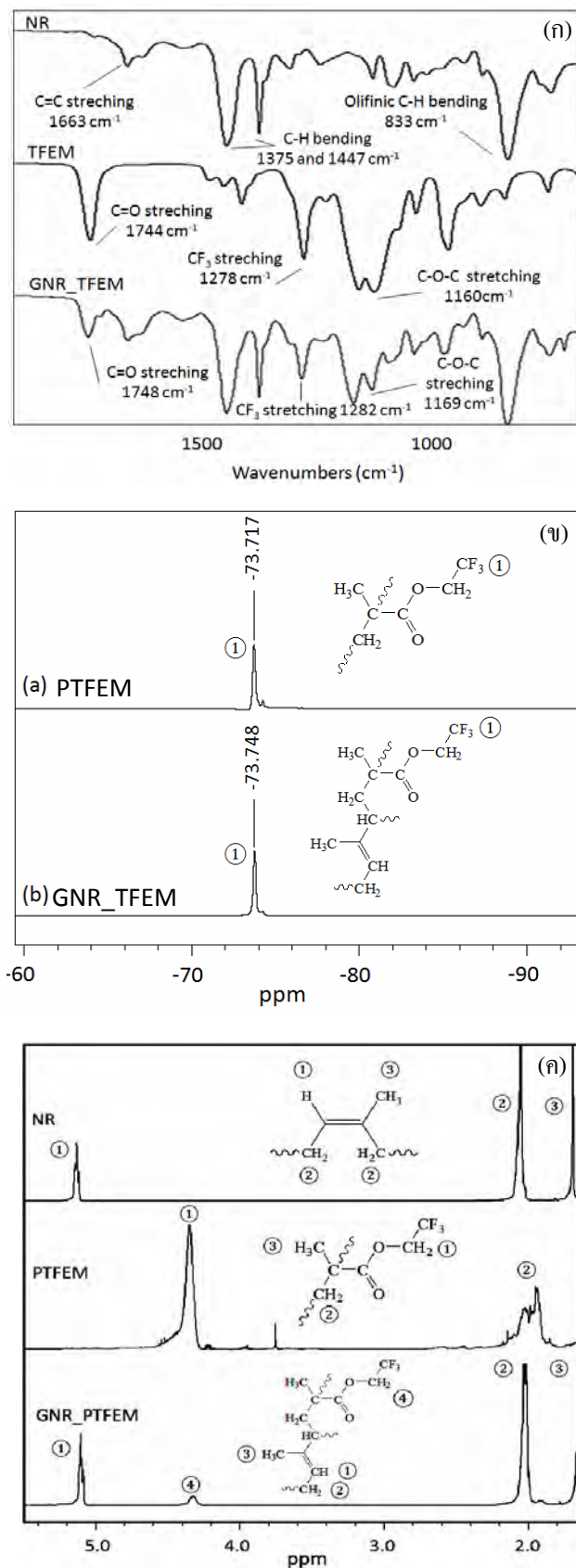
เมื่อพิจารณาระบบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชชันดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าที่อุณหภูมิในการทดลองเหมือนกัน ระบบหลอมผสมทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์สูงกว่าการทำปฏิกิริยาในระบบสารละลายแม้ว่าจะใช้ปริมาณมอนอเมอร์/ยางธรรมชาติน้อยกว่า เพราะกราฟต์โคพอลิเมอร์เชชันในระบบหลอมผสมถูกเหนี่ยวนำให้เกิดด้วยความร้อนและแรงเฉือนที่เกิดจากการบดผสมของสกรูจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า ใช้เวลาน้อย และไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายใดๆ ในการทำปฏิกิริยา (Long, Mcgrath and Turner, 2001) จึงพิจารณาเลือกระบบการทำปฏิกิริยาแบบหลอมผสมในการศึกษาขั้นต่อไป

ตาราง 2 การเปรียบเทียบสมบัติการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ที่เตรียมจากระบบสารละลายและระบบหลอมผสม

ระบบ	2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต (ส่วน)	เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละประสิทธิภาพ การกราฟต์	ปริมาณพอลิเมอร์ ที่มีฟลูออรีน (ส่วน)
สารละลาย ⁽¹⁾	10	24	0	0.00
	20	24	0.20	0.01
	30	24	0.52	0.02
	40	24	0.70	0.02
หลอมผสม ⁽²⁾	10	0.5	0.19	0.01
	20	0.5	0.48	0.05
	30	0.5	1.02	0.18
	40	0.5	1.34	0.26

(1) ยางธรรมชาติ 3.0 กรัม มอนอเมอร์ 10-40 phr เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 2 phr เทตระไฮโดรฟูแรน 150 มล. ที่ 90 องศาเซลเซียส

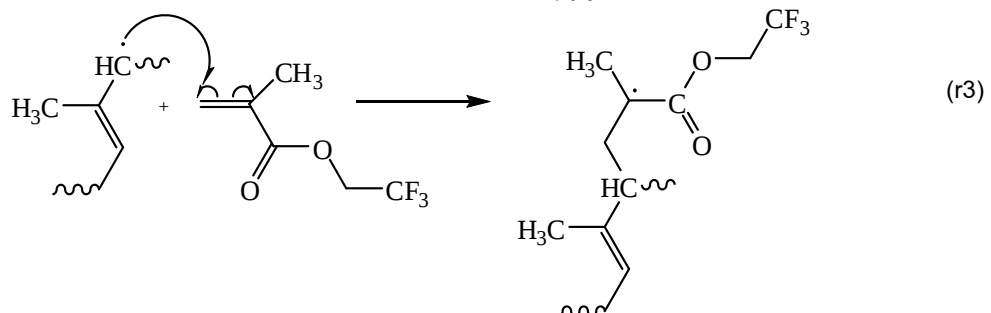
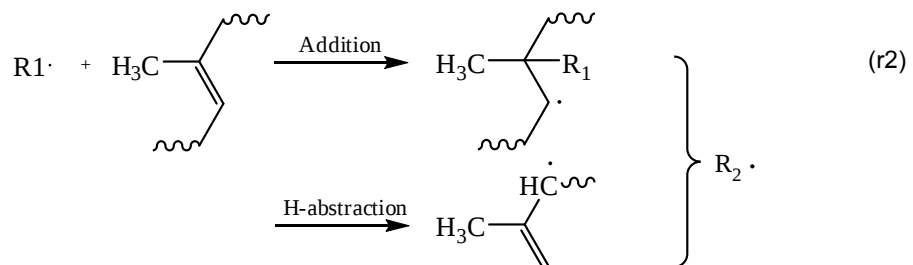
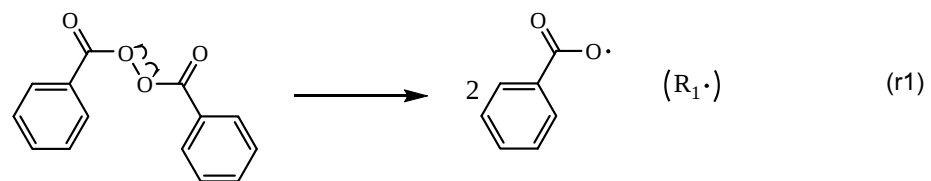
(2) ยางธรรมชาติ 20 กรัม มอนอเมอร์ที่ 10-40 phr เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 2 phr ที่ 90 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) (PTFEM) และยางธรรมชาติกราฟต์ (GNR_TFEM) ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี: (ก) ATR-FTIR (ข) ^{19}F -NMR และ (ค) ^1H -NMR

4.1.2 กลไกในการเกิดปฏิกิริยา

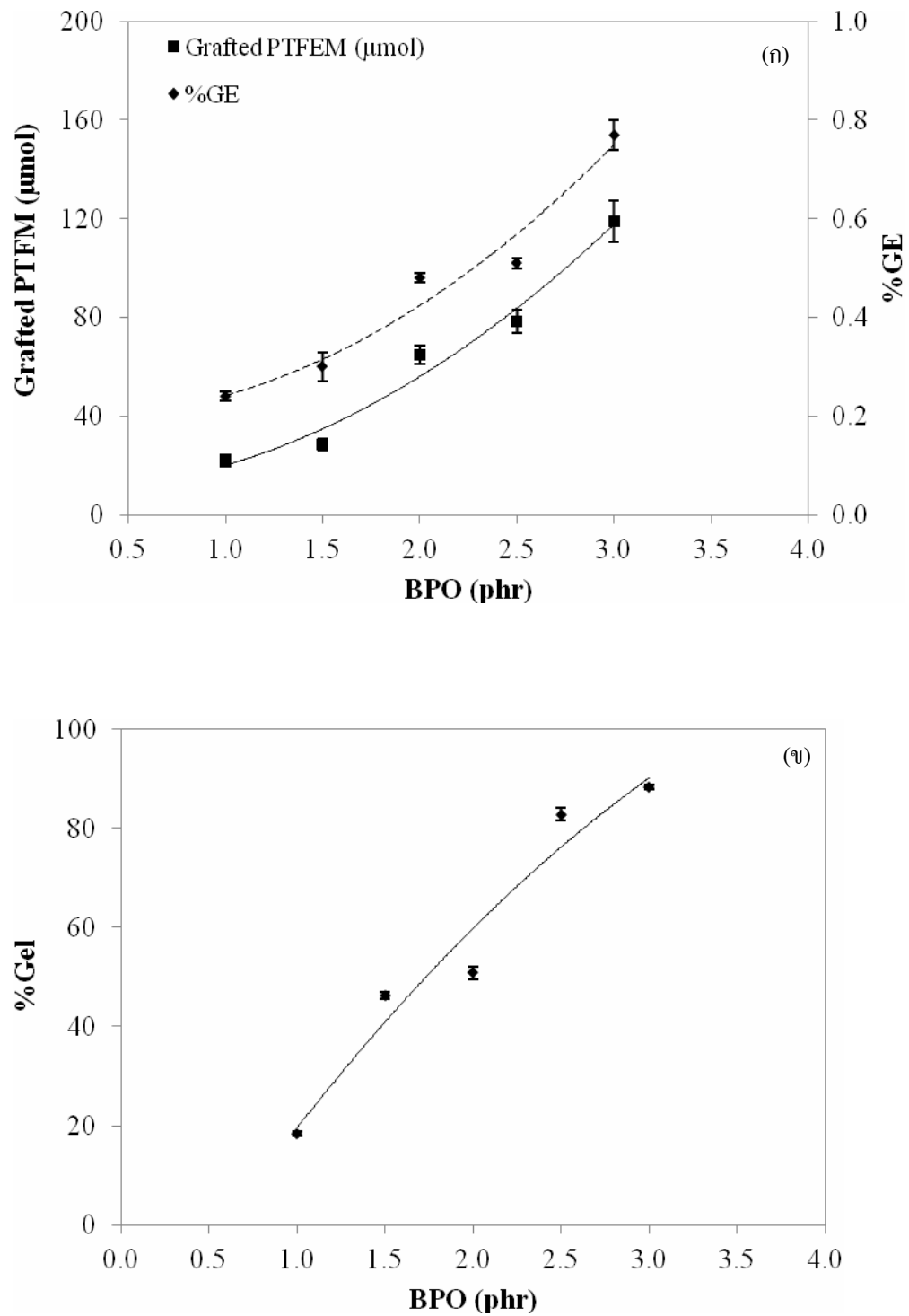
กราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีของยางธรรมชาติด้วย 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตเป็นปฏิกิริยาที่เกิดผ่านอนุมูลอิสระ กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มด้วยเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์แตกตัวด้วยความร้อน เกิดเป็นอนุมูลอิสระของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ดังสมการที่ r1 จากนั้นจึงเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติด้วยการเปิดพันธะคู่ (addition) หรือดึงเอาอะตอมของไฮโดรเจนในตำแหน่งคาร์บอนที่ใกล้กับพันธะคู่ออก (abstraction of an allylic hydrogen) (r2) ทำให้บนโครงสร้างของยางธรรมชาติเกิดเป็นส่วนของไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (reactive sites) (Angnanon, Prasassarakich and Hinchiranan, 2011) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีกับ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตดังในสมการที่ r3 โดยอนุมูลอิสระของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตสามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่นของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตได้ต่อไป ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังที่แสดงในสมการที่ r3 เป็นขั้นตอนสำคัญที่สุดที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซี (Yang et al., 2012)



4.1.3 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ

- ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

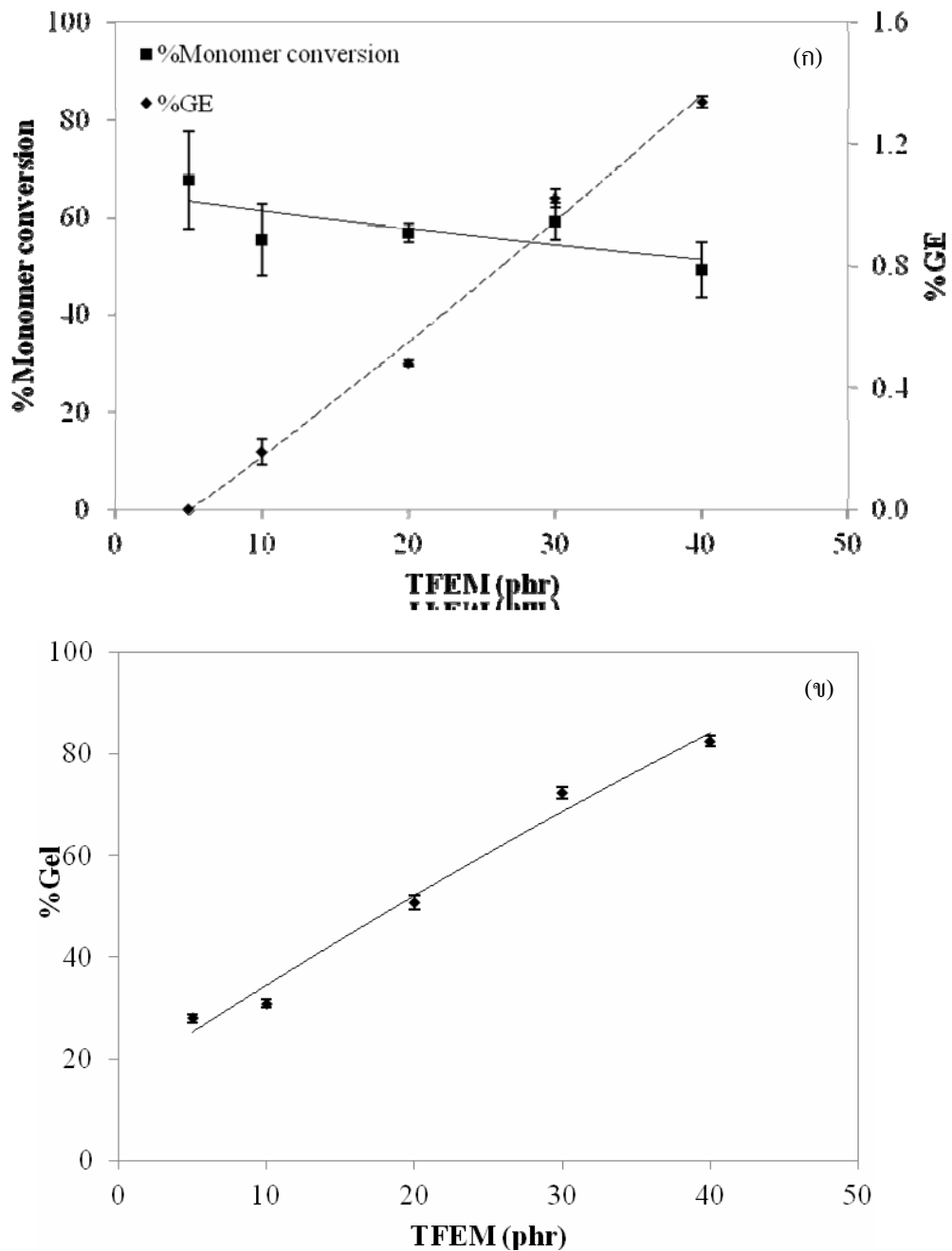
ผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และร้อยละเจลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติแสดงในรูปที่ 5 เมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ในช่วง 1 – 3 phr และใช้ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต 20 phr ที่ 90 องศาเซลเซียสนาน 30 นาที จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณอนุมูลอิสระมากขึ้น ซึ่งปริมาณอนุมูลอิสระที่เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้เกิดเป็นส่วนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันมากขึ้นในระบบ จึงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์และประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์เพิ่มสูงขึ้น (Tan et al., 1999) โดยความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาสูงสุด (3 ส่วน) ทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด คือ ร้อยละ 65.1 และ ร้อยละ 0.77 ตามลำดับ (รูปที่ 5ก) อย่างไรก็ตามร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ใช้ยางบิวทาไดอีน (Guo และคณะ, 2010) อาจเป็นไปได้ว่าการที่โครงสร้างของยางธรรมชาติประกอบด้วยหมู่เมทิลอาจขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ ทำให้เกิดการกราฟต์ได้น้อย (Arayaprenee, Presassarakich and Rempel, 2003) และเมื่อพิจารณาถึงร้อยละเจลของยางธรรมชาติกราฟต์ในรูปที่ 5ข พบว่าเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นยังส่งผลให้มีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางเพิ่มสูงขึ้นด้วย ซึ่งการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นนี้สามารถขัดขวางการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันได้อีกด้วย (Nakajima, 2000)



รูปที่ 5 ผลของความเข้มข้นของสารริเริ่มปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และ (ข) ปริมาณเจล (ภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต = 20 phr อุณหภูมิ = 90 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 30 นาที)

- ความเข้มข้นมอนอเมอร์

ผลของความเข้มข้นมอนอเมอร์ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และร้อยละเจลแสดงในรูปที่ 6 ปฏิกริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติกระทำที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกริยาที่ 2 phr อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที จากรูปที่ 6ก แสดงให้เห็น

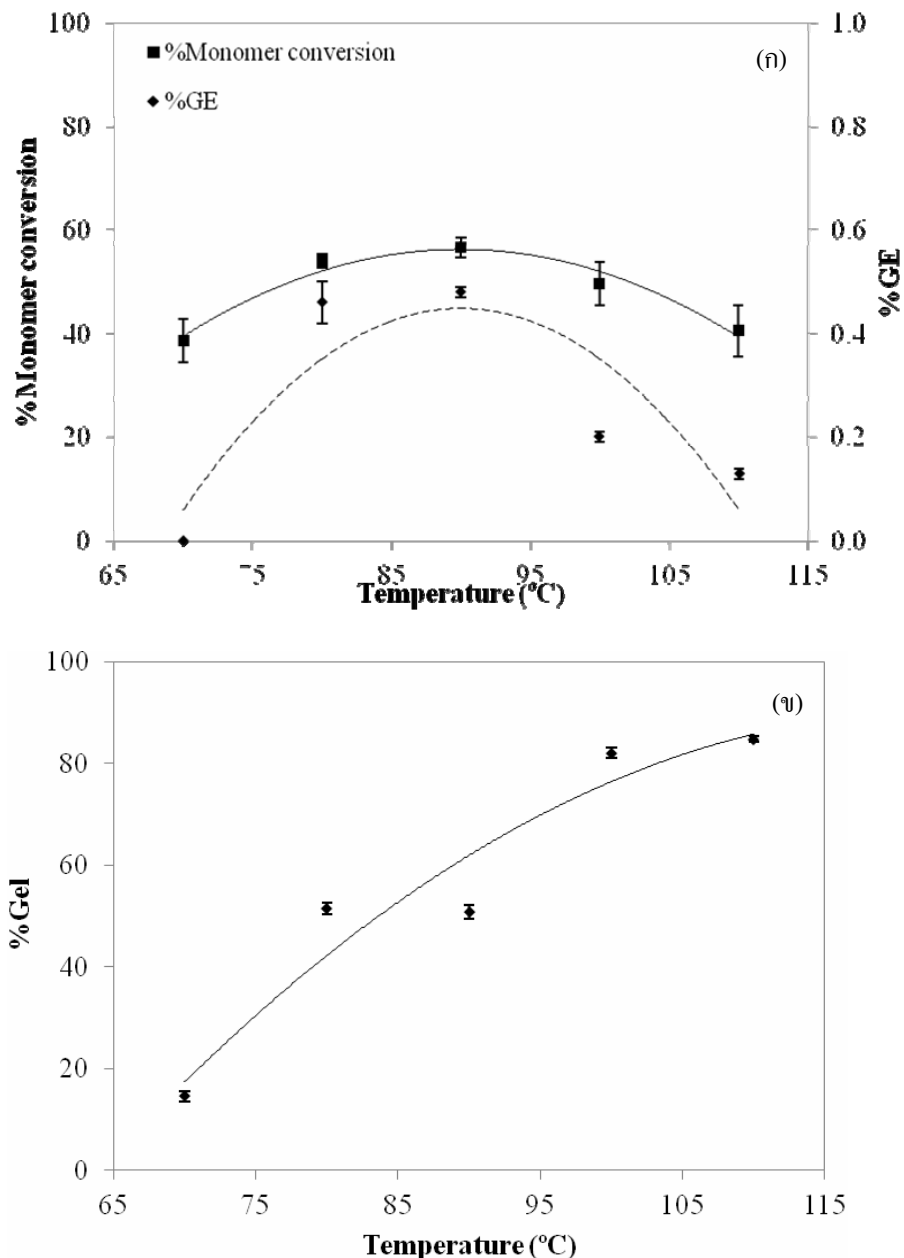


รูปที่ 6 ผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และ (ข) ปริมาณเจล (ภาวะที่ใช้ในการทดลอง: ตัวริเริ่มปฏิกริยา = 2 phr อุณหภูมิ = 90 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกริยา = 30 นาที)

ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ตั้งแต่ 10 ถึง 40 phr ส่งผลให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงขึ้นเป็นร้อยละ 1.34 เพราะเมื่อมีปริมาณมอนอเมอร์เริ่มต้นสูงขึ้น ก็ทำให้มีโอกาสที่จะทำให้เกิดการกราฟต์มากขึ้นตามไปด้วย (Cheng, Wen and Wu, 2009) อย่างไรก็ตาม ปริมาณมอนอเมอร์ที่เพิ่มสูงขึ้นก็ทำให้เกิดการเชื่อมขวางที่มากขึ้นไปด้วย เพราะสามารถที่จะเกิดการรวมตัวกันเอง (recombination) ของสายโซ่ (Kilay and Okay, 2002) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเกิดเป็นโครงข่ายของการเชื่อมขวาง (Nakajima, 2000) โดยสังเกตได้จากปริมาณเจลที่เพิ่มสูงขึ้น (รูปที่ 6ข)

- **อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา**

อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรสำคัญตัวแปรหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์และประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันในช่วง 70 – 110 องศาเซลเซียส โดยใช้มอนอเมอร์ 20 phr และตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จากผลการทดลองในรูป 7ก แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และร้อยละเจลเพิ่มสูงขึ้น เพราะในระบบมีปริมาณอนุมูลอิสระที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยการทำปฏิกิริยาที่ 90 องศาเซลเซียสทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่สูงที่สุดคือ 56.6 และ 0.48 ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงกว่านี้ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์และประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เพราะเกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติกราฟต์รวมถึงการระเหยของ 2,2,2- ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต (จุดเดือด 102 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 1 บรรยากาศ) (Raihane and Ameduri, 2006) เมื่อมอนอเมอร์ระเหยออกไป ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ยังเหลืออยู่ในระบบจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นในยางธรรมชาติกราฟต์ส่งผลให้ยางธรรมชาติกราฟต์มีปริมาณเจลสูงขึ้น (รูปที่ 7ข)

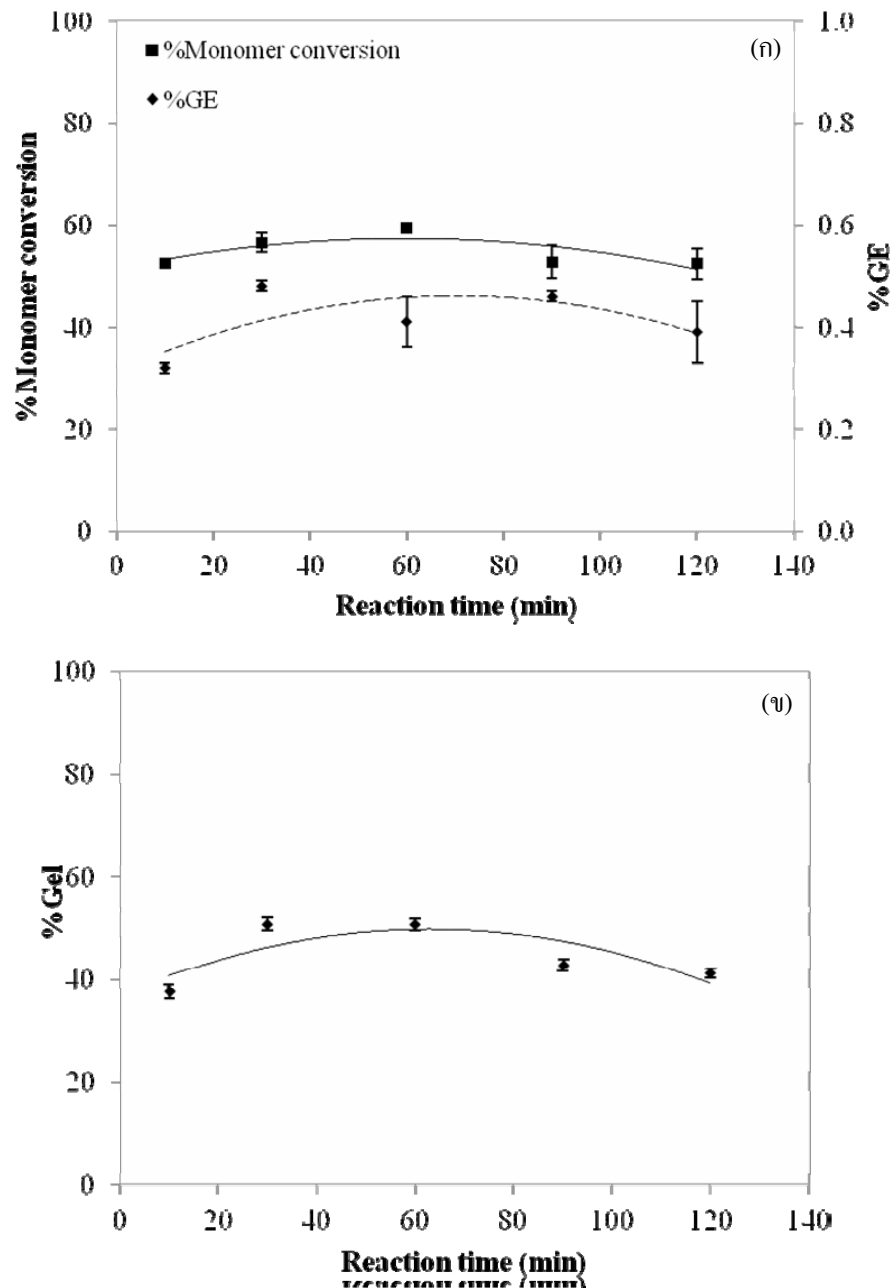


รูปที่ 7 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และ (ข) ปริมาณเจล (ภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต = 20 phr ตัวริเริ่มปฏิกิริยา = 2 phr เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา = 30 นาที)

- เวลาในการทำปฏิกิริยา

ผลของระยะเวลาของการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และปริมาณเจลถูกศึกษาโดยใช้ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยาดังแต่ 10 ถึง 120 นาทีดังรูปที่ 8 ที่ปริมาณมอนอเมอร์ 20 phr ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr ที่ 90 องศาเซลเซียส ผลการทดลองจากรูปที่ 8ก แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ระยะเวลามากขึ้นจนถึง 60 นาที

ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และปริมาณเจล เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจาก 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาน้อย จึงต้องใช้เวลานานจึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่หากใช้เวลานานเกินไป อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เช่น การสลายตัวของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ กราฟต์ และการเกิดไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชัน (Tan et al., 1999) ส่งผลให้ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณเจลลดลง (รูปที่ 8ข)



รูปที่ 8 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ (ก) ร้อยละการเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ และร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ และ (ข) ปริมาณเจล (ภาวะที่ใช้ในการทดลอง: 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต = 20 phr ตัวริเริ่มปฏิกิริยา = 2 phr อุณหภูมิ = 30 นาที)

จากการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ พบว่า ภาวะในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเชชันของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติโดยใช้มอนอเมอร์ 40 phr ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุด คือ 1.34 แต่การใช้มอนอเมอร์มากเกินไปทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นในโครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์มากขึ้นเช่นกัน จึงส่งผลทำให้ร้อยละเจลเพิ่มสูงขึ้นถึง 82.5 ซึ่งไม่เหมาะต่อการนำไปใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ เพราะอาจทำให้เกิดการแยกวัฏภาคในยางผสม เพราะยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีปริมาณเจลสูงไม่สามารถกระจายตัวได้ดีในยางผสม เพราะมีความหนืดสูง อีกทั้งสารเคมียางก็ไม่สามารถกระจายตัวได้ดีในวัฏภาคที่มีความหนืดสูงเช่นกัน ส่งผลให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติเชิงกลด้อยลง (Kim et al., 1999) ดังนั้นจึงเลือกยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้จากกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเชชันด้วยภาวะอื่นที่มีปริมาณเจลต่ำกว่าไปใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้แทน โดยเลือกยางธรรมชาติกราฟต์ที่เตรียมโดยการใช้นมอนอเมอร์ 40 phr ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ซึ่งให้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีปริมาณเจลร้อยละ 50.8 และมีร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ 0.48 ไปใช้เป็นสารเพิ่มความเข้าได้ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนต่อไป

4.2 การเสริมความเข้ากันได้ของยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอนโดยใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)

4.2.1 พิจารณาเลือกระบบคงรูป

ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนประกอบด้วยวัฏภาคของยางสองชนิดที่มีระบบการคงรูปที่แตกต่างกัน โดยยางธรรมชาติมีระบบการคงรูปด้วยซัลเฟอร์และเปอร์ออกไซด์ ส่วนยางฟลูออโรคาร์บอนที่มีระบบการคงรูปด้วยไดเอมีน บิสฟีนอล และเปอร์ออกไซด์ จึงจำเป็นต้องศึกษาชนิดของระบบการคงรูปที่เหมาะสมประยุกต์กับยางผสมเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี สารเคมียางและปริมาณที่ใช้ในแต่ละระบบการคงรูปแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สารเคมียางและปริมาณที่ใช้ในระบบการคงรูปร่างยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก)

ระบบการคงรูป	สารเคมียาง	ปริมาณ (phr)
ซัลเฟอร์	ซิงค์ ออกไซด์ (ZnO)	5.0
	กรดสเตอริก (stearic acid)	1.5
	ซัลเฟอร์ (sulfur)	2.5
	เตตระเมทิล ไทยูเรมไดซัลไฟด์ (TMTD)	0.5
	นอมอลไซโคลเฮกซิล-2-เบนโซไทอาโซล (CBS)	1.0
ไดเอมีน	แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH) ₂)	7.2
	แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	3.6
	เฮกซะเมทิลีนไดเอมีนคาร์บาเมต (DIAK#1)	5.0
เปอร์ออกไซด์	แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH) ₂)	4.8
	แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	2.4
	ไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ (DCP)	1.5
	ไตรอัลลิล ไอโซไซยานูเรต (TAIC)	0.6

เมื่อศึกษาระยะเวลาการคงรูปโดยใช้เครื่องหาอุณหภูมิและเวลาคงรูปของยางแบบด้ายเคลื่อนที่ ผลการทดลองรายงานถึงค่าทอร์กต่ำสุดที่แสดงถึงความง่ายในการขึ้นรูปยาง ค่าทอร์กสูงสุดแสดงถึงปริมาณการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น เวลาการสก็อช (Scorch time) บอกถึงระยะเวลาก่อนที่ยางเกิดการคงรูป และระยะเวลาที่ยางเกิดการคงรูปสูงสุด ซึ่งผลการศึกษาถูกสรุปไว้ในตารางที่ 4 โดยระบบการคงรูปด้วยซัลเฟอร์ที่เป็นระบบที่นิยมใช้กับยางธรรมชาติ ซึ่งผลการทดลองพบว่ายางธรรมชาติให้ค่าทอร์กสูงสุด 8.36 เดซินิวตัน-เมตร ซึ่งแสดงถึงว่ายางธรรมชาติสามารถใช้ซัลเฟอร์ในการคงรูปได้ เพราะยางธรรมชาติมีพันธะคู่ซึ่งจำเป็นต่อการเกิดการคงรูปด้วยซัลเฟอร์อยู่ในปริมาณมาก จึงสามารถเกิดการคงรูปได้ดี ต่างกับยางฟลูออโรคาร์บอนที่ไม่มีพันธะคู่อยู่ภายในโครงสร้างจึงไม่สามารถคงรูปได้ด้วยซัลเฟอร์ ค่าทอร์กสูงสุดจึงมีค่าน้อย ขณะที่ระบบการคงรูปด้วยไดเอมีนซึ่งเป็นระบบที่นิยมใช้กับยางฟลูออโรคาร์บอน ทำให้ยางฟลูออโรคาร์บอนมีค่าทอร์กสูงสุด 14.4 เดซินิวตัน-เมตร เพราะการคงรูปด้วยไดเอมีนจะการเชื่อมขวางในตำแหน่งของไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (vinylidene fluoride, VF₂) ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางฟลูออโรคาร์บอน จึงทำให้ยางฟลูออโรคาร์บอนสามารถเกิดการคงรูปได้อย่างดี แต่ยางธรรมชาติไม่สามารถคงรูปได้ ค่าทอร์กสูงสุดของยางธรรมชาติเมื่อคงรูปด้วยการใช้ไดเอมีนจึงมีค่าน้อย

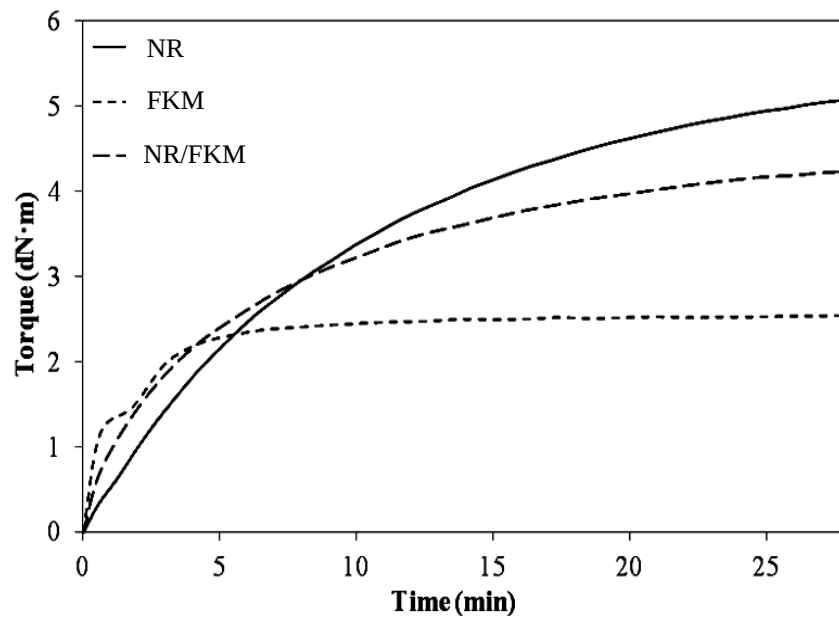
ตารางที่ 4 ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติ และยางฟลูออโรคาร์บอน

ระบบ การคงรูป	ชนิดของยาง	ค่าทอร์คต่ำสุด (ML) (เดซินิวตัน· เมตร)	ค่าทอร์คสูงสุด (MH) (เดซินิวตัน· เมตร)	เวลาการสก๊อช (T _s) (นาที)	เวลาการคงรูปสูงสุด (T _{c90}) (นาที)
ซิลเฟอร์	ยางธรรมชาติ	0.20	8.36	2.43	3.35
	ยางฟลูออโรคาร์บอน	0.86	0.89	n/a ⁽¹⁾	19.0
ไดเอมีน	ยางธรรมชาติ	0.59	0.07	n/a	24.5
	ยางฟลูออโรคาร์บอน	1.43	14.4	1.60	12.3
เปอร์ออกไซด์	ยางธรรมชาติ	0.33	5.43	6.46	24.6
	ยางฟลูออโรคาร์บอน	1.12	2.12	0.53	8.32
	ยางผสม ⁽²⁾	0.70	4.40	8.02	21.5

(1) ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

(2) ยางผสม = ยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก)

สำหรับระบบการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ พบว่าสามารถคงรูปได้ทั้งยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน จากผลการทดลองพบว่าค่าทอร์คสูงสุดของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์สามารถใช้กับยางธรรมชาติและยางผสมได้ โดยลักษณะการคงรูปที่เกิดขึ้นในยางทั้งสามชนิดเมื่อเวลาผ่านไปจะถูกแสดงในรูปที่ 9 ถึงแม้ว่าการคงรูปที่เกิดขึ้นจากระบบการคงรูปนี้จะให้ประสิทธิภาพน้อยกว่าการใช้ระบบการคงรูปเฉพาะของยางแต่ละชนิด แต่ก็สามารถทำให้ยางผสมสามารถคงรูปได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้ระบบการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ในการศึกษาต่อไป



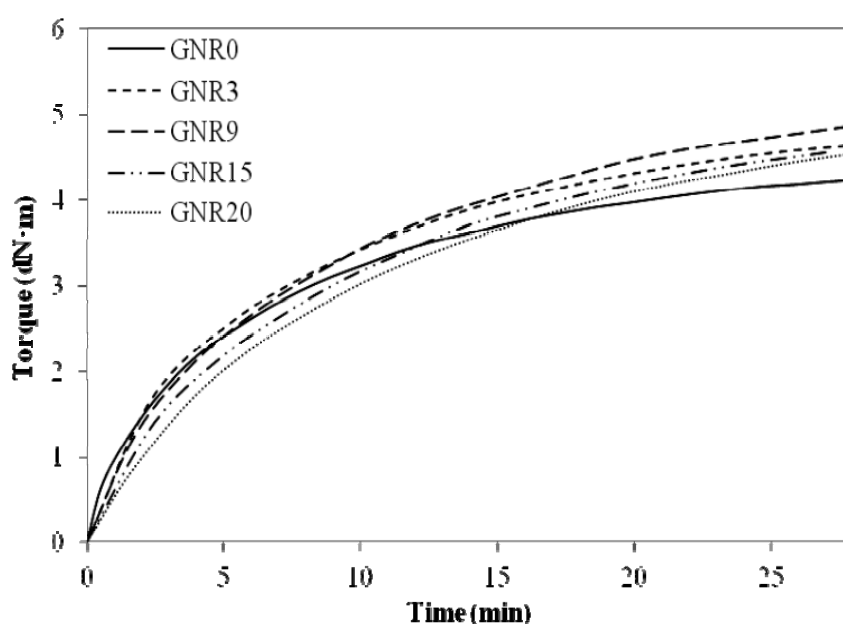
รูปที่ 9 ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ (NR) ยางฟลูออโรคาร์บอน (FKM) และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน (NR/FKM) โดยใช้ระบบเปอร์ออกไซด์

4.2.2 ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีต่อลักษณะการคงรูปของยางผสม

ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ 0.48 และร้อยละ 50.8 ต่อลักษณะการคงรูปของยางผสมของยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก) ด้วยการใส่เปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ผลการทดลองในตารางที่ 5 และรูปที่ 10 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ตั้งแต่ 3 ถึง 20 phr ลงในยางผสม ทำให้ค่าทอร์คต่ำสุดมีค่าลดลงเล็กน้อย เพราะยางผสมนิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ ทำให้ง่ายต่อการขึ้นรูป นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ยังทำให้ค่าทอร์คสูงสุดเพิ่มขึ้นแสดงว่ายางผสมสามารถเกิดการคงรูปและมีปริมาณการเชื่อมขวางเกิดได้มากขึ้น (Ismail and Hairunezam, 2001)

ตารางที่ 5 ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีต่อลักษณะการคงรูปของยางผสมที่ 155 องศาเซลเซียส

ยางธรรมชาติกราฟต์ (ส่วน)	ค่าทอร์คต่ำสุด (ML) (เดซินิวตัน-เมตร)	ค่าทอร์คสูงสุด (MH) (เดซินิวตัน-เมตร)	เวลาการสก๊อช (T _s) (นาทีก)	เวลาการคงรูปสูงสุด (T _{c90}) (นาทีก)
0	0.71	4.42	8.02	21.5
3	0.72	4.85	7.27	22.4
9	0.60	4.94	6.89	20.7
15	0.53	4.65	7.82	20.8
20	0.35	4.62	7.06	21.3

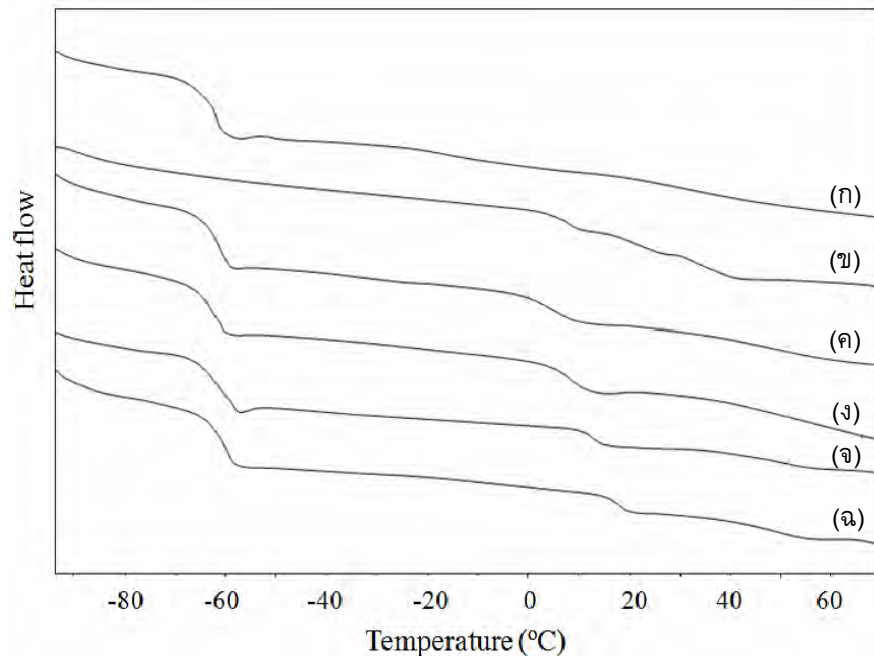


รูปที่ 10 ลักษณะการคงรูปของยางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงไปปริมาณต่าง ๆ ที่ 155 องศาเซลเซียส

4.3 ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ในยางผสมของยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน

อุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติ พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) และยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) ถูกวิเคราะห์ด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 11 และตารางที่ 6 พบว่ายางธรรมชาติและพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) มีอุณหภูมิคล้ายแก้วอยู่ที่ -62.7 และ 13.2 องศาเซลเซียสตามลำดับ ส่วนยางธรรมชาติกราฟต์พบอุณหภูมิคล้ายแก้วสองตำแหน่งในช่วง -62.7 ถึง 60 องศาเซลเซียส และ 17 ถึง 20 องศาเซลเซียส แสดงถึงการที่ยางธรรมชาติกราฟต์ประกอบด้วยส่วนที่

เป็นยางธรรมชาติ และส่วนของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) ซึ่งจะพบว่ายางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละและปริมาณพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) กราฟต์สูงขึ้นส่งผลทำให้สายโซ่เคลื่อนไหวโมเลกุลของยางธรรมชาติกราฟต์ยากขึ้นและมีความแข็ง (rigid) สูงขึ้น ทำให้ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วมีค่าเพิ่มสูงขึ้น (Ameduri and Boutevin, 2000)

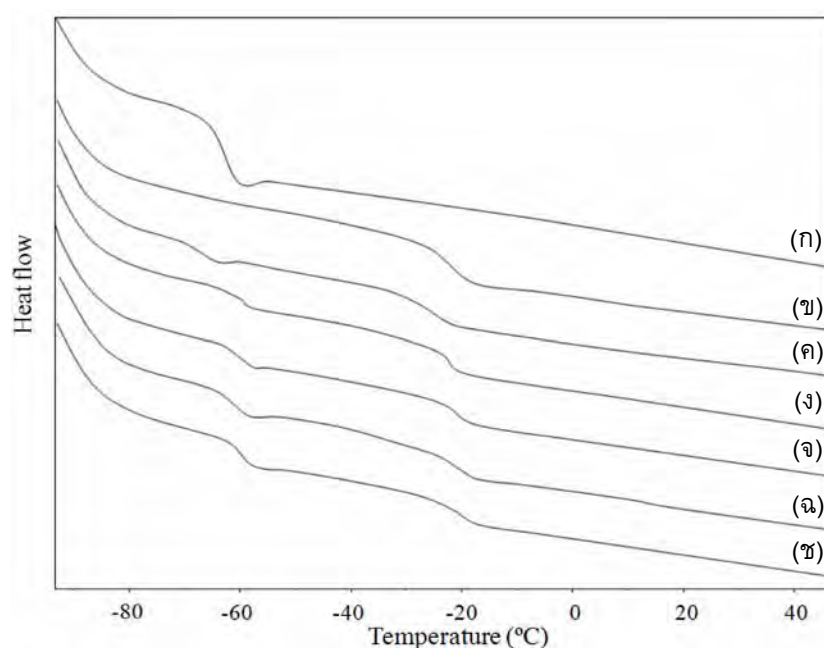


รูปที่ 11 อุณหภูมิคล้ายแก้วของ (ก) ยางธรรมชาติ (ข) พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต) และยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีปริมาณพอลิ (2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต) กราฟต์ต่าง ๆ: (ค) 0.01 phr (ง) 0.05 phr (จ) 0.18 phr และ (ฉ) 0.26 phr

ตารางที่ 6 อุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติ พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต) และยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีปริมาณพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต) กราฟต์ต่างๆ กัน

ตัวอย่าง	ปริมาณ พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโร เอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์ (phr)	ร้อยละ เจล	อุณหภูมิคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)	
			วัฏภาค ยางธรรมชาติ	วัฏภาคพอลิ (2,2,2-ไตร ฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)
พอลิ (2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)	-	-	-	13.2
ยางธรรมชาติ	-	36.6	-62.7	-
ยางธรรมชาติกราฟต์	0.01	38.4	-61.4	12.3
	0.05	49.8	-60.5	18.4
	0.18	74.3	-61.9	17.8
	0.26	81.5	-62.2	19.4

เมื่อประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน ความเข้ากันได้ของยางผสมสามารถศึกษาได้ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 12 และตารางที่ 7 จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนมีค่า -63.3 และ -22.6 องศาเซลเซียส โดยที่ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนจะพบอุณหภูมิคล้าย



รูปที่ 12 อุณหภูมิคล้ายแก้วของ (ก) ยางธรรมชาติ (ข) ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ต่าง ๆ : (ค) 0 phr (ง) 3 phr (จ) 9 phr (ฉ) 15 phr และ (ข) 20 phr

ตารางที่ 7 อุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน ยางผสม และยางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ที่ปริมาณต่าง ๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณ ยางธรรมชาติกราฟต์ (phr)	อุณหภูมิคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)	
		วัฏภาคยางธรรมชาติ	วัฏภาคยางฟลูออโรคาร์บอน
ยางธรรมชาติ	-	-63.3	-
ยางฟลูออโรคาร์บอน	-	-	-22.6
ยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน	0	-63.6	-22.8
	3	-60.0	-22.1
	9	-63.0	-22.5
	15	-62.7	-21.8
	20	-61.8	-21.5

แกวสองค่า คือ ที่ 63.6 และ -22.8 องศาเซลเซียส ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบจากยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน แสดงถึงการที่ยางทั้งสองชนิดไม่เข้ากัน แต่เมื่อเติมยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ 0.48 และร้อยละเจล 50.8 ลงไปตั้งแต่ 3 จนถึง 20 ส่วนทำให้ยางผสมมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพิ่มขึ้นเล็กน้อยทั้งสองวัฏภาค เป็นไปได้ว่ายางธรรมชาติกราฟต์ที่เติมลงไปยางผสมนั้นไปเพิ่มความเข้ากันได้ยางผสมรวมถึงทำให้ยางผสมสามารถเกิดการคงรูปได้ดีขึ้น

4.4 สมบัติเชิงกล ความเสถียรทางความร้อน และสัณฐานวิทยา

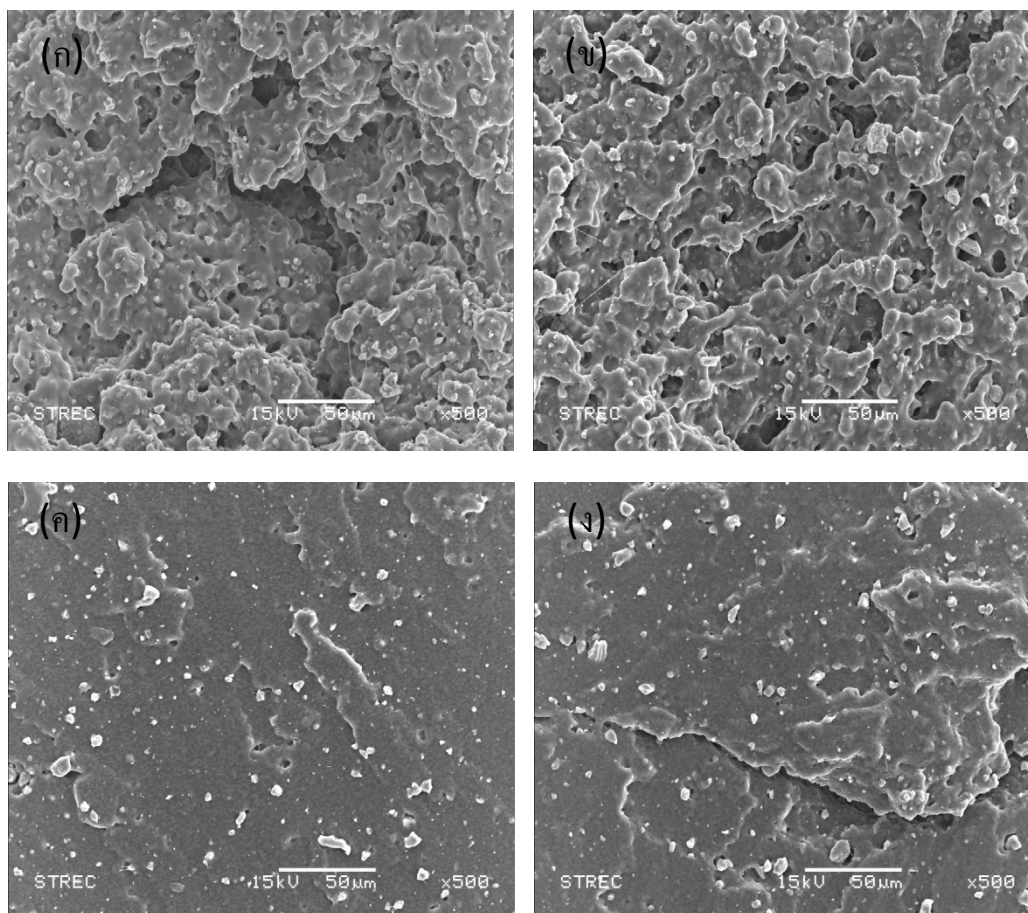
ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดสูงสุด และความแข็งก่อนและหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน ยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก) ทั้งที่ไม่มีและมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ 0.48 และร้อยละเจล 50.8 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ถูกศึกษาและรายงานผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 8 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ายางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางผสมเพิ่มขึ้นสูงสุดจาก 1.87 เป็น 9.33 เมกะปาสคาล ระยะยืด ณ จุดขาดลดลงจากร้อยละ 747 เป็น 632 และความแข็งเพิ่มขึ้นจาก 55 เป็น 59 ซึ่งบ่งบอกว่ายางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์สามารถทนต่อแรงดึงยืดได้มากขึ้น เกิดการคงรูปได้ดีขึ้น ระยะยืด ณ จุดขาดจึงลดลง และความ

ตารางที่ 8 สมบัติเชิงกลและความเสถียรทางความร้อนของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางผสม

ยาง	ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ (phr)	ความต้านทานแรงดึง (เมกะปาสคาล)		ระยะยืด ณ จุดขาด (ร้อยละ)		ความแข็ง	
		ก่อนบ่มเร่ง	ร้อยละการคงเหลือ	ก่อนบ่มเร่ง	ร้อยละการคงเหลือ	ก่อนบ่มเร่ง	ร้อยละการคงเหลือ
ยางธรรมชาติ	-	2.52 (0.1)	n/a ⁽¹⁾	548 (5.3)	n/a	32.7 (2.5)	n/a
ยางฟลูออโรคาร์บอน	-	1.46 (0.1)	106	907 (89)	101	31.5 (6.4)	195
ยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน	0	1.87 (0.2)	111	747 (1.8)	78.0	55.3 (0.6)	118
	3	3.49 (0.2)	84.2	606 (36)	108	59.3 (1.5)	113
	9	7.12 (0.6)	82.7	655 (36)	99.2	57.3 (2.0)	109
	15	9.93 (0.2)	58.1	632 (28)	113	59.0 (2.7)	97.2
	20	7.53 (0.4)	56.5	714 (66)	113	51.7 (5.0)	98.0

(1) ไม่สามารถวิเคราะห์ได้

แข็งของชิ้นงานตัวอย่างจึงมากขึ้น แสดงว่าการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงไปในยางผสมทำให้ยางผสมมีความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาคทั้งสองมากขึ้น เมื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าพื้นผิวตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบแรงดึงมีความเรียบมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ดังแสดงในรูปที่ 13ข และ 13ค เพราะว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติกราฟต์มีหมู่ฟังก์ชันของ CF_3 ที่ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคของยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนในยางผสมมีค่าเพิ่มขึ้น (Guo et al., 2010) แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ไปที่ 20 phr ทำให้สมบัติเชิงกลของยางผสมด้อยลง เพราะว่าปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ที่มากเกินไปจะทำให้ยางธรรมชาติกราฟต์กระจายตัวได้ไม่ดี เกิดการจับตัวกัน รวมถึงทำให้สภาพผิวไม่สมดุลจึงนำไปสู่การแยกวัฏภาคในยางผสม (Angnanon, Prasassarakich and Hinchiranan, 2011) ดังแสดงในรูปที่ 13ง



รูปที่ 13 ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ต่อสัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่ได้จากการทดสอบความต้านทานแรงดึงของยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอนที่ (ก) 0 phr (ข) 3 phr (ค) 15 phr และ (ง) 20 phr

ศึกษาความเสถียรทางความร้อนด้วยการนำชิ้นงานตัวอย่างไปอบด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยผลการทดลองแสดงในตารางที่ 8 แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติที่มีความเสถียรทางความร้อนต่ำจึงสลายตัวระหว่างกระบวนการบ่มเร่งด้วยความร้อน (Derouet et al., 2009) ในกรณีของยางฟลูออโรคาร์บอนเมื่อผ่านการอบร้อนพบว่าค่าความต้านทานแรงดึงและระยะยืดสูงสุดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นจาก 31.5 เป็น 61.5 เพราะยางฟลูออโรคาร์บอนสามารถเกิดการคงรูปได้มากขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการบ่มเร่งด้วยความร้อน และในกรณีของยางผสมพบว่ายางผสมที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์มีค่าต้านทานแรงดึงและความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาดมีค่าลดลง เพราะวัสดุของยางฟลูออโรคาร์บอนสามารถเกิดการคงรูปได้ดีขึ้นภายหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน การเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงไปตั้งแต่ 3 ถึง 9 ส่วน สามารถทำให้ยางผสมมีสมบัติเชิงกลที่ดีภายหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน แสดงถึงการมีความเสถียรทางความร้อนที่ดี แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ให้สูงกว่านั้นพบว่าทำให้สมบัติเชิงกลของยางผสมมีค่าด้อยลงเมื่อผ่านการบ่มเร่งด้วยความร้อน เพราะวัสดุของยางธรรมชาติที่มีความเสถียรทางความร้อนต่ำมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ง่ายต่อการสลายตัวทางความร้อน (Radhakrishnan, Alex and Unnikrishnan, 2006)

4.5 สมบัติความต้านทานต่อน้ำมันแก๊ซฮอล์

ศึกษาความต้านทานต่อน้ำมันแก๊ซฮอล์ E20 และ E85 ของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก) ที่ไม่มีและมีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ร้อยละการบวมตัวของยางธรรมชาติ ยางฟลูออโรคาร์บอน และยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก) ที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ในปริมาณต่างๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ (phr)	ร้อยละการบวมตัวที่ 25 องศาเซลเซียสใน น้ำมันแก๊ซฮอล์	
		E20	E85
ยางธรรมชาติ	-	227 (2.6)	11.0 (0.8)
ยางฟลูออโรคาร์บอน	-	9.60 (2.0)	11.0 (2.4)
ยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน	0	43.4 (1.7)	7.53 (1.3)
	3	53.7 (2.1)	6.57 (0.6)
	9	73.7 (1.9)	6.90 (1.0)
	15	95.0 (1.2)	7.17 (1.2)
	20	116 (1.6)	8.35 (0.4)

ในกรณีของน้ำมันแกโซฮอลล์ E20 ยางธรรมชาติสามารถบวมตัวได้มาก (ร้อยละการบวมตัว 227) เพราะสภาพขั้วของยางธรรมชาติใกล้เคียงกับน้ำมัน E20 ส่วนยางฟลูออโรคาร์บอนที่มีสภาพขั้วสูงจะสามารถทนทานต่อน้ำมัน E20 ได้ดี (ร้อยละการบวมตัว 9.60) จึงทำให้ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนที่ไม่ได้เติมยางธรรมชาติกราฟต์มีความทนทานต่อน้ำมันมากกว่าการใช้ยางธรรมชาติเพียงอย่างเดียว (ร้อยละการบวมตัว 43.4) และเมื่อพิจารณายางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงไปตั้งแต่ 3 ถึง 20 phr พบว่าร้อยละการบวมตัวของยางผสมที่ค่าเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์ที่ใส่ลงไป เนื่องจากการเติมยางธรรมชาติกราฟต์มากขึ้นทำให้มีปริมาณยางธรรมชาติในยางผสมมากขึ้นจึงทำให้มีความทนทานต่อน้ำมัน E20 ลดลง

เมื่อพิจารณาการบวมตัวของยางในน้ำมันแกโซฮอลล์ E85 ซึ่งมีสภาพขั้วสูง ทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อน้ำมันชนิดนี้ได้ดีพอ ๆ กับยางฟลูออโรคาร์บอน นอกจากนี้การเติมยางธรรมชาติกราฟต์ตั้งแต่ 3 ถึง 15 phr ลงในยางผสมทำให้มีความต้านทานต่อน้ำมัน E85 เพิ่มขึ้นมากกว่ายางธรรมชาติหรือยางฟลูออโรคาร์บอนเพียงอย่างเดียว เพราะว่ายางธรรมชาติกราฟต์ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างภูมิภาคมีค่าเพิ่มสูงขึ้น (Guo et al., 2010) ซึ่งทำให้เกิดผลเสริมกันระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน ดังนั้นยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอนที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จึงเหมาะที่จะนำไปใช้เป็นชิ้นส่วนในเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณแอลกอฮอล์สูง ๆ

5. สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

5.1 กราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีของมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนบนยางธรรมชาติ

5.1.1 การเลือกชนิดของมอนอเมอร์และระบบในการทำปฏิกิริยา

2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตสามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีลงบนยางธรรมชาติได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าเนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน และพบว่าระบบการทำปฏิกิริยาแบบหลอมผสมสามารถทำได้ ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์และปริมาณมอนอเมอร์ฟลูออรีนที่ถูกกราฟต์ลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติสูงกว่ายางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้จากระบบสารละลาย

5.1.2 กราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติในระบบ หลอมผสม

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์มีประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดที่ร้อยละ 1.34 และมีปริมาณของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์อยู่บนโครงสร้าง 0.26 phr คือ ภาวะที่ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr และมอนอเมอร์ 40 phr ที่ 90 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที อย่างไรก็ตามภาวะนี้ทำให้ร้อยละเจลในยางธรรมชาติกราฟต์สูงถึงร้อยละ 82.5 จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ยางผสม ดังนั้นจึงเลือกใช้ยางธรรมชาติกราฟต์จากภาวะการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr และมอนอเมอร์ 20 phr ที่ 90 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ได้ยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีประสิทธิภาพการกราฟต์ร้อยละ 0.46 โดยมีปริมาณของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)ถูกกราฟต์อยู่บนโครงสร้าง 0.05 phr ในการนำไปใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

5.1.3 ผลของการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางฟลูออโรคาร์บอน

ยางผสมของยางธรรมชาติ/ยางฟลูออโรคาร์บอน (20/80 โดยน้ำหนัก) สามารถคงรูปได้โดยใช้เปอร์ออกไซด์ การเติมยางธรรมชาติกราฟต์ทำให้ยางผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น โดยการเติมยางธรรมชาติกราฟต์ 15 phr ทำให้ยางผสมมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด และเมื่อนำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยาที่พบพื้นผิวรอยแตกของชิ้นงานที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ความเข้ากันได้ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี พบว่าค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของทั้งสองวัสดุมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากวัสดุทั้งสองเข้ากันและมีแรงยึดเหนี่ยวกันมากขึ้น และพบว่ายางผสมที่มีการเติมยางธรรมชาติกราฟต์เหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้กับน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณแอลกอฮอล์สูง ๆ ได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันด้วยมอนอเมอร์ที่มีฟลูออรีนชนิดอื่นเพื่อมีปริมาณการกราฟต์เพิ่มสูงขึ้น

5.2.2 ศึกษาเทคนิคกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันด้วยการใช้แหล่งพลังงานอื่น ๆ เช่น ไมโครเวฟ เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- Ameduri, B. and Boutevin, B. Copolymerization of fluorinated polymers. Journal of Fluorine Chemistry 104 (2000): 53-62.
- Angnanon, S., Prasassarakich, P. and Hinchiranan, N. Styrene/acrylonitrile graft natural rubber as compatibilizer in rubber blends. Polymer-Plastic Technology and Engineering 50 (2011): 1170-1175.
- Arayaprenee, W., Prasassarakich, P. and Rempel, G. L. Process variables and their effects on grafting reactions of styrene and methyl methacrylate onto natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 89 (2003): 63-74.
- Braun, D., Fischer, M. and Hellmann, G. P. Block-graft copolymer as compatibilizers in polymer blends. Polymer 37 (1996): 3871-3877.
- Cheng, S., Wen, D. and Wu, G. Preparation and characterization of fluorinated polypropylene by reactive extrusion with fluorinated acrylate. Journal of Polymer Research 16 (2009): 271-278.
- Ciesielski, A. An Introduction to Rubber Technology. Rapra Technology, 1999.
- Ciardelli, F., Aglietto, M., Montagnini di Mirabello, L., Passaglia, E., Giancristoforo, S., Castelvetro, V. and Ruggeri, G. New fluorinated acrylic polymers for improving weatherability of building stone materials. Journal of Fluorine Chemistry 32 (1997): 43-50.
- Colthup, N.B., Dary, L.H. and Wiberley, S.E. Introduction of Infrared and Raman Spectroscopy. Academic press International edition, (1964).
- Datta, S. Science and Technology of Rubber. 3rd ed. Elsevier Academic Press, 2005.
- Derouet, D., Intharapat, P., Tran, Q, C., Goheir, F. and Nakasorn, Ch. Graft copolymers of natural rubber and poly(dimethyl(acryloyloxymethyl) phosphonate) (NR-g-PDMAMP) or poly(dimethyl(methacryloyloxyethyl) phosphonate) (NR-g-PDMMEP from photopolymerization in latex medium. European Polymer Journal 45 (2009): 820-836.
- Earl, W. B. Alcohol use in Engines. Energy in Agriculture 3 (1984): 351-362.

- Guo, J., Zeng, X., Li, H. and Luo, Q. Compatibilizing of fluororubber.silicone rubber blend by the incorporation of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate grafted silicone rubber. Journal of Elastomers and Plastics 42 (2010): 539-560.
- Guo, J., Zeng, X., Li, H. and Luo, Q. Effect of curatives and fillers on vulcanization, mechanical, heat aging and dynamic properties of silicone rubber and fluororubber blends. Journal of Elastomers and Plastics 44 (2012), 145-164.
- Guzman, M. D., Liu, P. U., Chen, J. T., Tung, K. L., Lee, K. R. and Lai, Y. J. Effect of compatibilizer on compatibility and pervaporation performance of PC/PHEMA blend membranes. Journal of Membrane Science 378 (2011): 503-511.
- Hazeeb, A. S. M. A., Fasal, M. A., Jahirul, M. I. and Masjuki, H. H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review. Fuel 90 (2011): 922–931.
- Ismail, H. and Hairunezam, H. M. The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends. European Polymer Journal 37 (2001): 39-44.
- Kader, M. A., Lyu, M. and Nah, Ch. A study on melt processing and thermal properties of fluoroelastomer nannocomposite Composites Science and Technology 66 (2006): 1431-1443.
- Long, E. T., Mcgrath, J. E. and Turner, S. R. Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3rd ed. Elsevier Science Ltd, 2001.
- Louati, M., Elachari, A., Ghenaim, A. and Caze, C. Graft copolymerizarion of polyester fibers with a florine containing monomer. Textile Research Journal 69 (1999): 381-387.
- Moore, A. D. Fluoroelastomers Handbook: the definitive user's guide and databook. William Andrew, 2006.
- Nair, A. B., Kurian, P. and Joseph, R. Ethylene-propylene-diene terpolymer/hexa fluoropropylene-vinylidenefluoride dipolymer rubber blends: thermal and mechanical properties. Materials and Design 36 (2012): 767-778.
- Nakajima, N. The Science and Practice of Rubber Mixing. Smithers Rapra Press, 2000.

- Oliveira, P. C. D., Oliveira, A. M. D., Garcia, A., Barboza, J. C. D. S., Zavaglia, C. A. D. C. and Santos, A. M. D. Modification of natural rubber: A study by ^1H NMR to assess the degree of graftization of polyDMAEMA or polyMMA onto rubber particles under latex form in the presence of a redox couple initiator. European Polymer Journal 41 (2005): 1883-1892.
- Paz-pazos, M. and Pugh, C. Synthesis, isolation and thermal behavior of polybutadiene grafted with poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene). Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 43 (2005): 2874-2891.
- Radhakrishnan, C. K., Alex, R. and Unnikrishnan, G. Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. Polymer Degradation and Stability 91 (2006): 902-910.
- Raihane, M. and Ameduri, B. Radical copolymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate with cyano compounds for dielectric materials: synthesis and characterization. Journal of Fluorine Chemistry 127 (2006): 391-399.
- Riedel, M., Stadermann, J., Komber, H., Simon, F and Voit, B. Synthesis, post-modification and self-assembled thin films of pentafluorostyrene containing block copolymers. European Polymer Journal 47 (2011): 675–684.
- Roberts, A. D. Natural Rubber Science and Technology. Oxford: Oxford University Press, 1988.
- Tan, R., Wang, W., Hu, G. H. and Gomes, A. Functionalisation of polypropylene with fluorinated acrylic monomers in the molten state. European Polymer Journal 35 (1999): 1979-1984.
- Wang, S. and Legare, J. M. Perfluoroelastomer and fluoroelastomer seals for semiconductor wafer processing equipment. Journal of Fluorine Chemistry 122 (2003): 113-119.
- Wang, Y., Liu, L., Luo, Y. and Jia, D. Aging behavior and thermal degradation of fluoroelastomer reactive blends with poly-phenol hydroxy EPDM. Polymer Degradation and Stability 94 (2009): 443–449.
- Yang, H. and others Improving hemocompatibility of styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene elastomer via N-vinyl pyrrolidone-assisted grafting of poly(ethylene glycol) methacrylate. Polymer 53 (2012): 1675-1683.

Zhang, S., Zhao, J., Chu, G., Zhang, L., Xu, A., Li, H. and Geng. B. Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated methacrylate polymer. Journal of Fluorine Chemistry 132 (2011), 915-919.

ภาคผนวก

ผ1. ผลที่ได้จากโครงการวิจัย

- Wannako, P., Paosawatyanong, B., Prasassarakich, P., Hinchiranan, N. "Graft copolymerization of fluorine containing monomer onto natural rubber" Oral Presentation in 2nd Polymer Conference of Thailand (PCT), Chulabhorn Research Institute, Bangkok, Thailand. October 20-21, 2011.

Graft Copolymerization of Fluorine Containing Monomer onto Natural Rubber

Pamonbordee Wannako^{1,4}, Boonchoat Paosawatanyong², Pattarapan Prasassarakich^{3,4} and Napida Hinchiranan^{3,4*}

¹Program in Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University,

Bangkok 10330, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

³Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

⁴Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Phone +66 2218 7523, Fax +66 2255 5831, *E-Mail: napida.h@chula.ac.th

Abstract

Natural rubber (NR) was successfully grafted with 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEM) by melt mixing process initiated by using benzoyl peroxide at 90 °C. The chemical structure of grafted natural rubber (GNR) were characterized by using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The grafting properties were evaluated as a function of reaction time (30 – 150 min) and initiator concentration (1.65-2.48 mmol). The result showed that the increase in the initiator concentration increased the level of monomer conversion, higher grafting properties, gel content and fluorine content in GNR. The longer reaction time cause the decreasing of gel content and fluorine content in GNR due to chain degradation and homopolymerization. The glass transition temperature (T_g) of GNR analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) tended to be increased with increasing the fluorine content and %graft copolymerization.

Keywords: Fluorine monomer, Natural rubber, 2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate, Graft copolymerization, Melt mixing

1. Introduction

Natural rubber (NR), one of sustainable natural materials, has been widely applied as engineering parts in various applications and industries due to its availability and low cost with several attractive properties such as high toughness, high elasticity, abrasion resistance and good mechanical properties. However, the use of NR in some application is limited since it has poor resistance to thermal and oxidative degradation and it cannot be used in the presence of oil and hydrocarbon solvents [1].

Since fluoroelastomers provide variously superior performance such as chemical and oxidation resistance, heat stability and good weatherability, they are extensively applied in automotive and chemical industries. However, they have some disadvantages such as difficulty for processing, poor solubility in common organic solvents and high production cost [2]. To enhance the resistance to heat, oxidation and solvent of NR with cost reduction for using only fluoroelastomers,

the blending of NR with fluoroelastomers is expected to produce the resulting product containing both unique properties with reasonable price for applications. However, NR cannot be directly blended with fluoroelastomers because of their different polarity and vulcanization system [3] resulting to phase separation with undesired properties.

Several research works revealed that the addition of graft copolymers consisting of chemically identical segments or ones which are able to promote the specific interaction and/or chemical reaction to the blend components is the general technique to increase the compatibility of the blended immiscible phases [4-6].

Many fluorine monomers were grafted onto some polymers in various different techniques to obtain the desired properties of final products. Louati et al. [7] studied the graft copolymerization of perfluorooctyl-2 acrylic onto polyester fibers initiated by benzoyl peroxide (BPO) to improve their chemical and thermal properties.

Cheng et al. [8] reported that the fluorinated polypropylene (PP) was successfully prepared by graft copolymerization of 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononyl ester onto PP by using reactive extrusion technique. After grafting the FTIR confirmed that there were many C-F groups at PP side chain. Tan et al. [9] studied free radical graft copolymerization of 1-heptadecafluorooctylethyl acrylate (FA) onto PP in the molten state in a batch mixer as reactor. Paz-Pazos et al. [10] prepared the graft copolymer of pentafluorostyrene on polybutadiene initiated by BPO in the presence of tetrahydrofuran.

Thus, the aim of this present article was to functionalize NR via graft copolymerization of fluorine containing monomers (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, TFEM) conducted in the molten state using an internal mixer. The chemical structure and effect of reaction parameters on the grafting properties were investigated.

2. Experimental Methods

2.1 Materials

Solid NR (STR-5L) was supplied by Thai Hua Rubber Public Co.LTD. (Thailand). 95% purity of nitrogen gas was purchased by Thai Industrial Gas (Thailand). 2,2,2-Trifluoroethyl methacrylate (TFEM) and BPO were received from Sigma-Aldrich (USA) and Panreac, (Spain), respectively. Petroleum ether was produced by J.T.Baker (USA). Acetone was supplied by Qrec (New Zealand).

2.2 Typical graft copolymerization

BPO was purified by recrystallization in the solution mixture consisted of chloroform and methanol (1:3 v/v) before use [10]. The graft copolymerization of TFEM onto NR was carried out in the internal mixer (Thermo Haake polydrive). The 0.29 mol of NR was charged into the mixing chamber at 30°C with 70 rpm of screw speed. When the torque was steady, TFEM (24 mmol) and BPO (1.65 – 2.48 mmol) were subsequently added into the system. Then, the mixing temperature was adjusted to 90°C.

2.3 Purification and characterization of graft NR

The unreacted NR and ungrafted monomer or homopolymer in the gross graft NR (GNR) were extracted by using soxhlet extraction with petroleum ether for 24 h and acetone for 24 h. Each step was dried at 40°C in vacuum oven for 24 h. The grafting properties were then calculated from Equations 1-3:

$$\% \text{Grafting} = (\text{Extracted GNR} / \text{GNR}) \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{Free NR} = (\text{Unreacted NR} / \text{GNR}) \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{Homopolymer} = (\text{PTFEM} / \text{GNR}) \times 100 \quad (3)$$

2.4 Determination of %Gel of GNR

The gel content in GNR after soxhlet extraction was evaluated following ASTM 3616-95.

2.5 Determination of fluorine content of GNR

2.5.1 Synthesis of Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (PTFEM)

TFEM (24 mmol), purified AIBN (0.24 mmol) [11] and dried tetrahydrofuran (THF, 100 ml) were charged into a reactor under N₂ atmosphere at 75°C under stirring for 48 h. The resulting PTFEM was precipitated in hexane, which was subsequently removed by using a rotary evaporator. PTFEM was then dried at 40°C for 48 h (%yield = 68) [12].

2.5.2 Quantitative calibration curve

The amount of PTFEM grafted onto NR could be determined by using the calibration curve [9] prepared by adding synthesized PTFEM (0.013-0.130 mmol) into NR dissolved in THF (2% (w/v)). The FT-IR spectrometer was used to detect the relation of peak intensities of NR (olefinic C-H stretching peak at 843 cm⁻¹, P₈₄₃) and PTFEM (C=O stretching peak at 1,733 cm⁻¹, P_{1,733}) in the sample. The quantitative calibration curve was expressed as the mole ratio of PTFEM/NR (x) and the ratio of absorbance intensity (y) obtained from P_{1,733}/P₈₄₃ (y) as presented in Equations 4:

$$y = 13.809x + 0.0789 \quad (4)$$

2.6 Thermal analysis

The glass transition temperatures (T_g) of NR, GNR and PTFEM were examined by using the differential scanning calorimeter (DSC-Q2000, TA

Instruments) with a constant heating rate of 10°C/min from -50°C to 200 °C.

3. Results and Discussion

3.1 Chemical structure analysis of grafted NR

The chemical structures of NR, PTFEM and GNR after soxhlet extraction are showed in Figure 1 and 2. For FTIR spectra (Figure 1), the NR after grafting with TFEM had new FTIR signals at 1,720-1,600 cm^{-1} , 1,350-1,120 cm^{-1} and 1,350 cm^{-1} attributed to C=O, C-F and C-O bonds, respectively [13].

To confirm the FTIR results, Figure 2 shows the ^{19}F -NMR spectra of GNR compared to that of trifluoroacetic acid (TFAA) used as a standard reagent. It indicated that GNR has fluorine spectrum at -73.7 ppm which was close to -76.5 ppm, which is a characteristic peak of TFAA. This implied that GNR contained CF_3 bonds generated from PTFEM grafted on NR.

3.2 Graft copolymerization of TFEM onto NR

3.2.1 Effect of BPO concentration of grafting properties

The effect of BPO concentration on %monomer conversion and %gel were shown in Table 1. It indicated the increase in BPO content increased %monomer conversion, %grafting, %homopolymer and fluorine content and also decreased %Free NR due to the higher amount of free radicals generated during the reaction [9]. However, the high loading of BPO not only benefits for high grafting properties, but it also promotes gel formation and homopolymer. It was found that the gel content tended to be increased to 98.9% with increasing the BPO concentration as 4.95 mmol.

3.2.2 The effect of time

For the effect of reaction time (Table 1), the longer reaction time not only increased higher %grafting and %homopolymer but also decreased %free NR, fluorine content and %gel due to the side reaction during mixing such as homopolymerization and chain degradation [9].

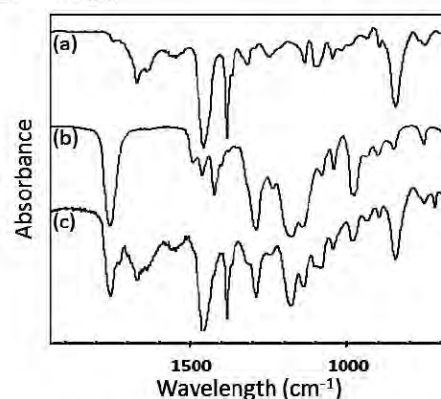


Figure 1. FTIR spectra of (a) NR, (b) PTFEM and (c) GNR (fluorine content 18.7 mmol).

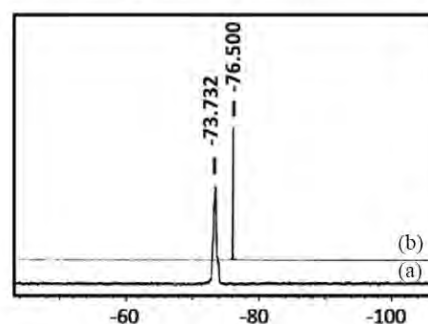


Figure 2. ^{19}F -NMR spectra of (a) GNR (fluorine content 18.7 mmol) and (b) TFAA.

Table 1 Effect of initiator concentration and reaction time on grafting properties and %gel

BPO conc. (mmol)	Time (min)	%Conv.	Grafting properties			Fluorine content (mmol)	%Gel
			%Grafting	%Free NR	%Homopolymer		
1.65	30	58.0	69.5	29.7	0.78	15.6	56.8
1.65	60	59.8	71.5	27.6	0.85	11.9	47.9
1.65	90	54.0	82.8	15.0	2.18	8.34	45.4
1.65	120	54.5	87.5	10.1	2.13	8.00	44.7
1.65	150	51.3	71.4	27.5	1.14	8.97	42.1
2.48	30	68.8	77.3	22.1	0.64	18.7	64.4
2.48	60	64.8	73.2	26.2	0.55	14.4	64.1
2.48	90	62.4	75.0	24.1	0.88	9.29	66.2
2.48	120	55.8	85.1	13.7	1.14	9.84	68.5
2.48	150	59.5	79.8	17.8	2.33	7.68	65.5

It implied that the reactivity of TFEM was low for graft copolymerization. Thus, it required long reaction time to achieve high monomer conversion and grafting properties [14]. However, the long reaction time led the higher shear force and heat resulting to chain degradation or homopolymerization.

3.3 Thermal analysis of grafted natural rubber

The glass transition temperatures (T_g) of NR, PTFEM and GNR at various fluorine contents are shown in Figure 3 and summarized in Table 2. It indicated that GNR had two ranges of T_g value at ca. -63 to -60°C and 17 to 20°C, which attributed to NR and PTFEM segments, respectively. It was noticed that the increase in the level of fluorine content enhanced the T_g values in both NR and PTFEM segments in GNR suggesting that the GNR has higher rigidity possibly due to the higher crosslink formation.

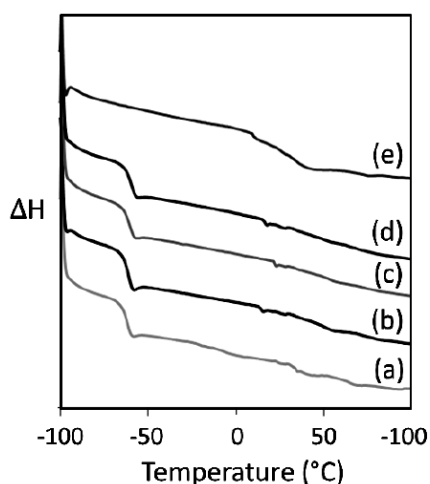


Figure 3. DSC thermograms of (a) NR and GNR containing various fluorine contents: (b) 7.68 mmol, (c) 9.29 mmol, (d) 18.7 mmol and (e) PTFEM.

Table 2 The glass transition temperatures of NR, PTFEM and GNR at various fluorine contents

Sample	Fluorine content (mmol)	%Gel	T_g (°C)	
			NR segment	PTFEM segment
NR	-	36.6	-62.7	-
GNR	7.68	65.5	-62.2	17.2
	9.29	66.2	-61.4	20.3
	18.7	64.4	-60.5	18.4
PTFEM	-	-	-	13.2

4. Conclusion

The NR grafted with TFEM was successfully prepared through free radical graft copolymerization conducted in molten state. The higher BPO concentration not only resulted in the higher %monomer conversion and grafting properties but it also increased %gel and fluorine content due to the higher content of free radicals. The longer reaction time yielded in the higher grafting properties of GNR. The maximum fluorine content in GNR was found as 18.7 mmol when the reaction time was 30 min. GNR containing higher fluorine content also had higher T_g due to the higher gel content.

Acknowledgement

The authors acknowledge the Thailand Research Fund and the Commission on the Higher Education (MRG5380157), The National Research University Project of CHE, the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (AM1024I), and the Thai Government Stimulus Package 2 (TKK 2555) under the Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture (PERFECTA) for financial support.

References

- [1] Robert, A. D., "Natural rubber science and technology", Oxford university press, 1988.
- [2] Kader, M. A., Lyu, M. and Nah, Ch., "A study on melt processing and thermal properties of fluoroelastomer nannocomposite", *Comp. Sci. Tech.*, 66, 1431-1443 (2006).
- [3] Akiba, M. and Hashim, A.S., "Vulcanization and crosslinking in elastomers" *Prog. Polym. Sci.*, 22, 475-521 (1997).
- [4] Pechurai, W., Nakason, Ch. and Sahakaro, K., "Thermoplastic natural rubber based on oil extended NR and HDPE blends : Blend compatibilizer, phase inversion composition and mechanical properties" *Polym. Test.*, 27, 621-631 (2008).
- [5] Wang, Y., Liu, L., Luo, Y. and Jia, D., "Aging behavior and thermal degradation of fluoroelastomer reactive blends with poly-phenol hydroxyl EPDM" *Polym. Degrad. Stab.*, 94, 443-449 (2009).

- [6] Cho, C. G., Park, T. H. and Kim, Y. S., "Interracial enrichment of a compatibilizing graft copolymer in a partially miscible polymer blend" *Polymer*, 38, 4687-4696 (1997).
- [7] Louati, M., Elachari, A., Ghenaim, A. and Caze, C., "Graft copolymerization of polyester fibers with a fluorine containing monomer" *Textile Res. J.*, 69, 381-387 (1999).
- [8] Cheng, S., Wen, D. and Wu, G., "Preparation and characterization of fluorinated polypropylene by reactive extrusion with fluorinated acrylate", *J. Polym. Res.*, 16, 271-278 (2009).
- [9] Tan, R., Wang, W., H. G. and Gomes, A., "Functionalisation of polypropylene with fluorinated acrylic monomers in the molten state", *Eur. Polym. J.*, 35, 1979-1984 (1999).
- [10] Paz-pazos, M. and Pugh, C., "Synthesis, isolation and thermal behavior of polybutadiene grafted with poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene)", *J. Polym. Sci. A.*, 43, 2874-2891 (2005).
- [11] Chaintore, O., Lazzari, M., Aglietto, M., Castelvetro, V. and Caildelli, F., "Photochemical stability of partially fluorinated acrylic protective coatings I. poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) and poly (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecyl methacrylate-co-ethylhexyl methacrylate)", *Polym. Degrad. Stab.*, 67, 46-467 (2000).
- [12] Kwon, S., Wom, B. and Kim, H., "The effect of CO₂ in free radical polymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate ", *Korean J. Chem. Eng.*, 21, 910-914 (2004).
- [13] Colthup, N.B., Dary, L.H. and Wiberley, S.E., "Introduction of infrared and raman spectroscopy", Academic press International edition, (1964).
- [14] Singh, V., Tiwari, A., Pandey, S. and Sing, S K., "Microwave-accelerated synthesis and characterization of potato starch-g-poly(acrylamide)", *Starch*, 58, 536-543 (2006).

ผ2. องค์ประกอบและสมบัติของยางและมอโนเมอร์ที่ใช้ในการศึกษา

ตารางที่ ผ1 องค์ประกอบของยางธรรมชาติ (เกรด STR-5L)

องค์ประกอบ	ปริมาณ (ร้อยละ)
ปริมาณสิ่งสกปรก , % ไม่เกิน	0.04
ปริมาณเถ้า , % ไม่เกิน	0.40
ปริมาณไนโตรเจน , % ไม่เกิน	0.6
ปริมาณสิ่งระเหย , % ไม่เกิน	0.8
ความอ่อนตัวเริ่มแรก , ไม่ต่ำกว่า	35
ดัชนีความอ่อนตัว , ไม่ต่ำกว่า	60
สี วัดด้วยโลวิบอนด์ , ไม่เกิน	6.0
ปริมาณสิ่งสกปรก , % ไม่เกิน	0.04

ตารางที่ ผ2 สมบัติของยางฟลูออโรคาร์บอน (ชื่อทางการค้า VITON เกรด B70N)

สมบัติ	
อุณหภูมิสูงสุดที่สามารถใช้งานได้ (องศาเซลเซียส)	0.04
อุณหภูมิลดต่ำ (องศาเซลเซียส)	-30, -17
ความต้านทานแรงดึง (เมกะปาสคาล)	0.6
ความแข็ง	0.8

ตารางที่ ผ3 สมบัติของ 2,3,4,5,6-เพนตะฟลูออโรสไตรีน (PFS)

สมบัติ	
น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	194.1
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	140
ความหนาแน่น ที่ 25 องศาเซลเซียส (กรัมต่อมิลลิลิตร)	1.406
จุดวาบไฟในภาชนะปิด (องศาเซลเซียส)	34

ตารางที่ ๗4 สมบัติของ 2,2,2-เพนตะฟลูออโรสไตรีน (PFS)

สมบัติ	
น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	168.11
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	102
ความหนาแน่น ที่ 25 องศาเซลเซียส (กรัมต่อมิลลิลิตร)	1.181
จุดวาบไฟในภาชนะปิด (องศาเซลเซียส)	17

ผ3. การคำนวณปริมาณพอลิเมอร์ที่กราฟต์อยู่บนยางธรรมชาติกราฟต์

ปริมาณพอลิเมอร์ที่กราฟต์อยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์จะคำนวณได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยโปรตอน นิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี ($^1\text{H-NMR}$) ดังตัวอย่างในรูป ผ1

กำหนดให้ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง 5.1 พีพีเอ็ม (พีคลักษณะเฉพาะของยางธรรมชาติ) = S_0

พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง 5.1 พีพีเอ็ม (พีคลักษณะเฉพาะของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)) = S_1

ร้อยละโดยโมลของพอลิ (2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์ = C

ร้อยละองค์ประกอบโดยมวลของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์ = C'

$$C = \left[\frac{\left(\frac{S_1}{2} \right)}{\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right)} \right] \times 100$$

$$C' = \left[\frac{(C \times M_F)}{(C \times M_F) + ((1 - C) \times M_{NR})} \right]$$

$$\text{พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์ (กรัม)} = \frac{(C' \times \text{GrossGNR})}{100}$$

$$\text{ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์} = \frac{\text{ปริมาณพอลิ (2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์ (กรัม)} \times 100}{\text{ปริมาณพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นทั้งหมด (กรัม)}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

จากรูปที่ ผ1 พบว่า $S_0 = 1.00$ และ $S_1 = 0.25$

$$C = \left[\frac{\left(\frac{0.25}{2} \right)}{\left(1.00 + \frac{0.25}{2} \right)} \right] \times 100$$

$$= 11.1$$

น้ำหนักโมเลกุลของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต (M_F) = 168.11 กรัมต่อโมล

น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (M_{NR}) = 68 กรัมต่อโมล

$$C' = \left[\frac{(11.1 \times 168.11)}{((11.1 \times 168.11) + ((100 - 11.1) \times 68))} \right]$$

$$= 0.236$$

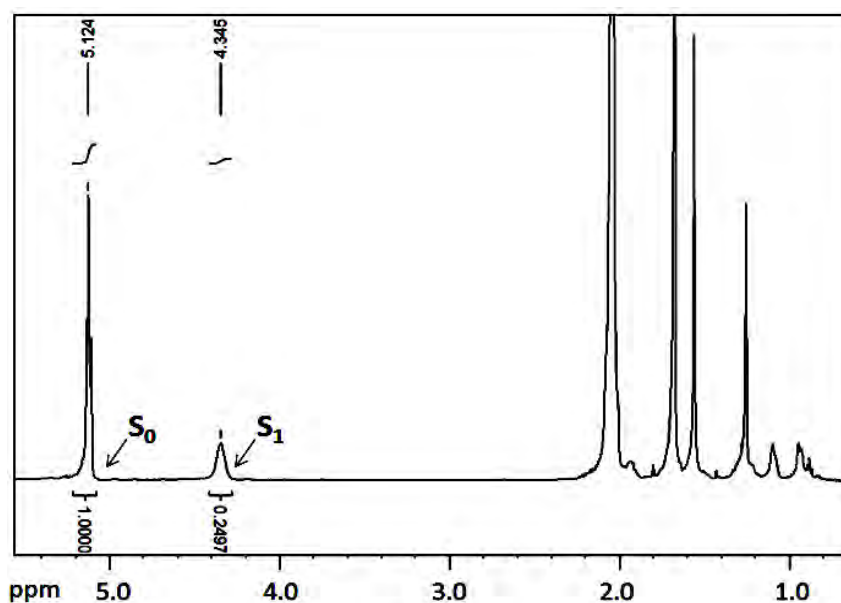
น้ำหนักของยางหลังการทำปฏิกิริยา = 24.25

$$\text{พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต)กราฟต์ (กรัม)} = \frac{(0.236 \times 24.25)}{100} = 0.057$$

เมื่อคิดปริมาณเทียบกับยางธรรมชาติ 100 ส่วน

$$\text{พอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต)กราฟต์ (phr)} = \frac{(0.057 \times 100)}{20} = 0.286$$

$$\text{ร้อยละประสิทธิภาพการกราฟต์} = (0.057 / (24.25 - 20)) \times 100 = 1.35$$



รูปที่ ผ1 สเปกตรัม ¹H NMR spectra ของยางธรรมชาติที่เตรียมได้จากการใช้ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต 40 phr สารริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที

ผ4. คำนวณสมบัติการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์และปริมาณเจล

ตัวอย่างการคำนวณสมบัติการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ที่เตรียมจากการใช้ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลต 40 phr ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 2 phr ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 30 นาที

น้ำหนักยางธรรมชาติเริ่มต้น (A)	=	20.0
น้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ใช้ (B)	=	8.00
น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการทำปฏิกิริยา(C)	=	24.2
น้ำหนักตัวอย่างที่เริ่มสกัด (D)	=	2.75
น้ำหนักของตัวอย่างที่หายไปจากการสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์ (E)	=	1.66
น้ำหนักของตัวอย่างที่หายไปจากการสกัดด้วยอะซิโตน (F)	=	1.59

- ร้อยละการเปลี่ยนแปลง

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} &= (C-A)/B \times 100 \\
 &= (24.2 - 20.0)/8.00 \times 100 \\
 &= 53.13
 \end{aligned}$$

- ร้อยละการกราฟต์

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละการกราฟต์} &= F/D \times 100 \\
 &= 1.59/2.75 \times 100 \\
 &= 57.82
 \end{aligned}$$

- ร้อยละยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์} &= (D-E)/D \times 100 \\
 &= (2.75 - 1.66)/2.75 \times 100 \\
 &= 39.64
 \end{aligned}$$

- ร้อยละไฮโมพอลิเมอร์

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละไฮโมพอลิเมอร์} &= (E-F)/D \times 100 \\
 &= (1.66 - 1.59)/2.75 \times 100 \\
 &= 2.55
 \end{aligned}$$

ผ5. ข้อมูลการทดลองกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของ 2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติด้วยระบบหลอมผสม

ตารางที่ ผ2 อิทธิพลของปัจจัยต่าง ๆ ท่อสมบัติการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์

ตัวรีเริ่ม ปฏิกิริยา (phr)	มอนอเมอร์ (phr)	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	เวลา (นาที)	ผลิตภัณฑ์ (กรัม)	ร้อยละการ เปลี่ยนแปลง	สมบัติการกราฟต์			ร้อยละ ประสิทธิภาพ การกราฟต์	ร้อยละ เจล	ปริมาณพอลิ (2,2,2-ไตร ฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต) กราฟต์ (phr)
						ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติ ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา	ร้อยละโฮโมพอลิเมอร์			
1	20	90	30	21.6	39.5	83.4	15.1	1.5	0.25	18.5	0.020
1	20	90	30	21.5	36.5	81.4	17.6	1.1	0.23	17.9	0.017
1.5	20	90	30	22.0	50.3	82.6	16.3	1.1	0.29	46.7	0.025
1.5	20	90	30	21.8	44.8	75.3	23.8	0.9	0.25	45.8	0.022
2	20	90	30	22.3	58.0	73.0	25.1	1.9	0.49	49.8	0.057
2	20	90	30	22.2	55.3	68.2	30.0	1.8	0.47	51.7	0.052
2.5	20	90	30	22.7	67.5	68.5	30.8	0.7	0.51	83.7	0.069
2.5	20	90	30	22.5	62.8	66.5	32.3	1.2	0.50	81.9	0.063
3	20	90	30	22.8	70.0	76.3	20.1	3.6	0.75	87.9	0.105
3	20	90	30	22.4	60.0	75.0	20.4	4.6	0.79	88.7	0.095
2	5	90	30	20.8	75.0	83.2	14.2	2.6	0	28.5	0
2	5	90	30	20.6	60.0	81.4	15.5	3.1	0	27.4	0
2	10	90	30	21.2	60.5	84.3	12.5	0.7	0.16	30.4	0.008
2	10	90	30	21.0	50.0	81.0	18.4	0.6	0.21	31.4	0.011
2	30	90	30	23.4	56.3	69.2	29.7	1.1	1.04	71.5	0.168
2	30	90	30	23.7	61.7	65.5	33.1	1.4	1.00	73.1	0.186
2	40	90	30	24.3	53.1	62.0	35.2	2.8	1.35	83.2	0.286
2	40	90	30	23.6	45.0	57.7	39.7	2.6	1.32	81.7	0.237

ตารางที่ ผ2 (ต่อ)

ตัวริเริ่ม ปฏิกิริยา (phr)	มอนอเมอร์ (phr)	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	เวลา (นาที)	ผลิตภัณฑ์ (กรัม)	ร้อยละการ เปลี่ยนแปลง	สมบัติการกราฟต์			ร้อยละ ประสิทธิภาพ การกราฟต์	ร้อยละ เจล	ปริมาณพอลิ (2,2,2-ไตร ฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลต) กราฟต์ (phr)
						ร้อยละยางธรรมชาติกราฟต์	ร้อยละยางธรรมชาติ ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา	ร้อยละไฮโมพอลิเมอร์			
2	20	70	30	21.4	35.5	70.8	28.5	0.7	0	13.9	0
2	20	70	30	21.7	41.5	70.8	28.2	1.0	0	15.3	0
2	20	80	30	22.1	53.0	75.1	22.9	2.1	0.43	50.7	0.026
2	20	80	30	22.2	55.0	74.9	23.4	1.9	0.48	52.2	0.029
2	20	100	30	22.1	52.5	79.3	19.7	1.1	0.20	82.7	0.021
2	20	100	30	21.9	46.8	74.2	24.6	1.2	0.19	81.4	0.018
2	20	110	30	21.8	44.0	65.0	33.8	1.1	0.12	84.4	0.011
2	20	110	30	21.5	37.0	76.2	22.6	1.2	0.14	85.1	0.013
2	20	90	10	22.1	52.0	77.5	22.1	0.6	0.31	38.7	0.036
2	20	90	10	22.1	52.8	75.1	24.6	0.3	0.33	36.9	0.035
2	20	90	60	22.4	59.8	79.9	19.5	0.6	0.44	49.8	0.052
2	20	90	60	22.4	59.0	79.3	19.8	0.9	0.37	51.5	0.044
2	20	90	90	22.2	55.0	86.4	12.3	1.3	0.45	42.1	0.050
2	20	90	90	22.0	50.5	80.0	18.6	1.4	0.46	43.7	0.047
2	20	90	120	22.0	50.3	82.7	13.5	3.8	0.34	41.9	0.034
2	20	90	120	22.2	54.5	86.5	10.4	3.1	0.43	40.7	0.042