



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติดัดแปรด้วยสารประกอบ

โบรอนสำหรับวัสดุผนังวงไฟชนิดใหม่

ดร.บุญญานิช อินทรพัฒน์

มีนาคม 2558

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยเลขที่ : MRG5580104

ชื่อโครงการ: การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติดัดแปรด้วยสารประกอบโบรอนสำหรับวัสดุหน่วงไฟชนิดใหม่

ชื่อนักวิจัย: ดร.ปญญานิช อินทรพัฒน์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

E-mail Address : punyanich@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 29 เดือน (2 กรกฎาคม 2555 ถึง 2 ธันวาคม 2557)

ยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก (Boron supported natural rubber, BSNR) เป็นอนุพันธ์ของยางธรรมชาติที่มีอะตอมของโบรอนอยู่ในโครงสร้าง สามารถเตรียมได้โดยผ่านปฏิกิริยาแทนที่ (Substitution reaction) ของไดออกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติจากการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์กับกรดบอริก โดยศึกษาอัตราส่วนระหว่างกรดบอริกต่อไดออกไซด์ พบว่า การใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดบอริกต่อไดออกไซด์ เท่ากับ 1.0 ที่อุณหภูมิ 60°C เวลาทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง ให้ระดับการแทนที่ของสารประกอบโบรอนในโมเลกุลยางสูงที่สุด เท่ากับ 18 เปอร์เซ็นต์โดยโมล จากนั้นนำยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริกที่มีปริมาณโบรอนแตกต่างกัน 3 ระดับ คือ 18, 15 และ 4 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยให้ชื่อเรียกว่า BSNR-18, BSNR-15 และ BSNR-4 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมี ได้แก่ ปริมาณธาตุโบรอน ความหนืด อุณหภูมิคล้อยแก้วและอุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุด พบว่า สมบัติเหล่านี้มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณโบรอนที่มีอยู่ในยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุล สำหรับการศึกษาในขั้นตอนต่อไป ยาง BSNR-15 และ BSNR-18 จะถูกนำมาศึกษาเนื่องจากมีธาตุโบรอนในปริมาณสูง สำหรับการศึกษาอิทธิพลของระบบวัลคาไนซ์ ได้แก่ ระบบกำมะถัน ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบฟีนอลิก ที่มีต่อสมบัติต่างๆของยาง BSNR พบว่า ค่าทอร์คสูงสุด และค่าผลต่างทอร์คของยาง BSNR-15 ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันมีค่าสูงกว่าและมีระยะเวลาสกอชยาวกว่า ในขณะที่เวลาวัลคาไนซ์สั้นกว่าระบบเปอร์ออกไซด์และฟีนอลิก เรซิน ตามลำดับ และมีดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์เร็วที่สุด รองลงมาคือระบบเปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิก เรซิน ตามลำดับ นอกจากนี้ การวัลคาไนซ์ยาง BSNR ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ให้ค่ามอดูลัสและความแข็งแรงสูงสุด แต่มีค่าความทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดต่ำที่สุด ในขณะที่ระบบกำมะถันและฟีนอลิก เรซิน ให้สมบัติด้านแรงดึงไม่แตกต่างกัน เมื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณโบรอนในยาง BSNRs ได้แก่ BSNR-18 และ BSNR-15 ที่มีต่อลักษณะ

การวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลโดยวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน พบว่า ยางทั้ง 2 ชนิด มีเวลาสกอชและเวลาวัลคาไนซ์ไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ค่าทอร์คต่ำสุด ค่าทอร์คสูงสุดและผลต่างค่าทอร์คของยาง BSNR-18 สูงกว่ายาง BSNR-15 ส่วนค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึง รวมทั้งความแข็งแรงจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณโบรอนที่มีอยู่ในยาง BSNR สำหรับสมบัติความต้านทานต่อการติดไฟของยาง BSNR-18 เปรียบเทียบกับยาง ENR-50 และยาง ENR-50 ที่ใส่สารอลูมิเนียมไตรไฮเดรต ปริมาณ 1 phr ซึ่งแสดงผลในเทอมของ Limit oxygen index (LOI) พบว่า ยาง BSNR-18 ให้ค่า LOI เท่ากับ 26 สูงเทียบเท่ากับ ENR-50 ที่ใส่สารอลูมิเนียมไตรไฮเดรต ส่วนยาง ENR-50 ที่ไม่ใส่สารอลูมิเนียมไตรไฮเดรตมีค่า LOI ต่ำสุด เท่ากับ 20 สำหรับความแข็งแรงและสมบัติเชิงกลของยาง BSNR-18 พบว่า มีค่าสูงกว่ายาง ENR-50 ที่ผสมและไม่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต ยกเว้นความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าต่ำกว่า ส่วนยาง ENR-50 ที่ผสมและไม่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต มีสมบัติเชิงกลและความแข็งแรงที่ไม่แตกต่างกัน

คำหลัก: ยางธรรมชาติ; กรดบอริก; สารหน่วงไฟ

Abstract

Project Code : MRG5580104

Project Title : A novel boron supported natural rubber (BSNR) for flame retardant material: preparation and its properties

Investigator : Dr. Punyanich Intharapat Prince of Songkla University

E-mail Address : punyanich@hotmail.com

Project Period : 29 months (2 July 2012 – 2 December 2014)

Abstract

Boron supported natural rubber (BSNR) was a rubber derivative containing boron atom in its structure. It can perform via substitution reaction of the hydroxyl hydrogen from diol in rubber molecules, which was generated from ring opening of epoxide ring, and boric acid. The effect of mole ratio of [boric acid]/[diol unit] was studied, and it was found that the use of [boric acid]/[diol unit] = 1.0 under reaction temperature and time of 60°C and 72 hr, respectively, showed the maximum level of boron in rubber molecule of 18 %mole. The chemical modification of natural rubber introducing boric acid in its structure with different 3 levels of 18, 15 and 4 %mole was coded as BSNR-18, BSNR-15 and BSNR-4, respectively. They was studied physical and chemical properties such as boron element quantity, viscosity, glass transition temperature and maximum degradation temperature, which these properties increased with increasing boron quantity in BSNR. For further studies, BSNR-15 and BSNR-18 was selected to investigate because they contained effective high level of boron. BSNR-15 compounding was prepared for investigation of vulcanization systems (i.e., sulphur, peroxide, and phenolic resin). It was found that maximum torque and torque difference using sulphur system were higher and longer scorch time than other systems while cure time was shorter, and cure rate index (CRI) was higher than peroxide and phenolic resin system, respectively.

Besides, vulcanization of BSNR using peroxide gave the highest modulus and hardness. However, tensile strength and elongation at break was the lowest value. While, sulphur and phenolic resin systems gave similar tensile properties. The effect of boron content in BSNRs (i.e., BSNR-18 and BSNR-15) on cure characteristic and mechanical properties using sulphur system was found that both types of BSNRs had similar scorch time and cure time while minimum torque, maximum torque and torque difference of BSNR-18 were higher than BSNR-15. In addition, modulus, tensile strength and hardness were directly depended on boron content in BSNRs. For flame resistance property of BSNR-18 comparing with ENR-50 and ENR-50 added 1 phr of aluminium trihydrate represented in term of LOI value was found that LOI of BSNR-18 was 26 which was comparable to ENR-50 added aluminium trihydrate. While, LOI of ENR-50 without aluminium trihydrate was the lowest value of 20. Hardness and mechanical properties of BSNR-18 were higher than ENR-50 and ENR-50 added aluminium trihydrate excepting elongation at break which was lower. For ENR-50 added and ENR-50 without added aluminium trihydrate showed similar mechanical properties and hardness.

Keywords : Natural rubber; Boric acid; Flame retardant

ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ปัจจุบันยางธรรมชาติสามารถนำไปทำผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย เช่น ชิ้นประกอบในรถยนต์ สายพาน รองเท้า อุปกรณ์กีฬา (เช่น ลูกบอล สายยางยืด) ท่อยาง และวัสดุกันกระแทก เป็นต้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความยืดหยุ่นสูง แต่ถึงอย่างไรก็ตาม ขีดความสามารถในการนำยางธรรมชาติไปใช้ยังมีข้อจำกัดอยู่ โดยเฉพาะในทางวิศวกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ เช่น สายไฟ-เคเบิล และแผงควบคุม อุตสาหกรรมก่อสร้างอาคาร งานตกแต่งและสถาปัตยกรรม (เช่น แผ่นปูพื้น พรม ฉนวนกันความร้อน ท่อร้อยสาย เป็นต้น) และในอุตสาหกรรมยานพาหนะ (เช่น ชิ้นส่วน บุตุตกแต่งภายในเครื่องบิน/รถไฟ แผ่นปูพื้น และเบาะ) ยังไม่สามารถนำยางธรรมชาติไปใช้งานได้อย่างเต็มที่ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ดังกล่าวต้องมีการกำหนดให้มีสมบัติการหน่วงติดไฟร่วมด้วย เพื่อความปลอดภัยของผู้ใช้งาน รวมทั้งช่วยลดความรุนแรงและความสูญเสียในกรณีที่เกิดอุบัติเหตุขึ้น ดังนั้น การปรับปรุงสมบัติหรือเพิ่มสมรรถนะของยางธรรมชาติจึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้ครอบคลุมในการนำไปใช้งานได้กว้างขวางยิ่งขึ้นและสร้างทางเลือกในการใช้งาน การปรับปรุงสมบัติของยางสามารถทำได้ 3 วิธี คือ การนำยางธรรมชาติมาดัดแปรโมเลกุลทางเคมี การใช้สารตัวเติมหรือสารเติมแต่งผสมลงในยาง และ การใช้เทคโนโลยีพอลิเมอร์เบลนด์ เช่น ยางเบลนด์และเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เป็นต้น เข้ามาช่วยปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟได้

จากวิธีการต่าง ๆ ดังกล่าวข้างต้น การดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติเป็นวิธีที่มีข้อได้เปรียบเหนือกว่าวิธีอื่นๆ คือ สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพด้านการใช้งานโดยลดการสูญเสียของสารหน่วงไฟจากการระเหยที่อุณหภูมิสูง หรือการถูกสกัดด้วยตัวทำละลาย ซึ่งจะทำให้สามารถเก็บสารหน่วงไฟไว้ในยางได้เป็นระยะเวลายาวนาน นอกจากนี้ยังเป็นการลดอันตรายที่เกิดขึ้นจากการระเหยหรือสูญเสียสู่บรรยากาศและสิ่งแวดล้อมได้ดีกว่าการใส่สารตัวเติมหน่วงไฟ (Flame retardant additives) และลดปัญหาความไม่เข้ากัน (Uncompatible) ที่อาจเกิดขึ้น เมื่อพิจารณาสารที่มีสมบัติหน่วงไฟ พบว่า สารประกอบโบรอนเป็นสารที่มีความนิยมใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งใน ไม้ แป้ง และเซลลูโลส เป็นต้น เนื่องจากให้ประสิทธิภาพสูง ราคาไม่แพงและไม่มีความเป็นพิษเมื่อเปรียบเทียบกับสารหน่วงไฟในกลุ่มฮาโลเจนซึ่งจะมีอะตอมของโบรมีน คลอรีนหรือฟลูออรีน ที่มีความเป็นพิษสูงเมื่อมีการปลดปล่อยหรือปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม การดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลยางด้วยสารประกอบโบรอนจะทำให้ยางมีโครงสร้างของอะตอมโบรอนในสายโซ่โมเลกุลยาง ส่งผลให้ยางมีความสามารถในการหน่วงไฟเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติการทนต่อน้ำมัน สารเคมีและความร้อนให้ดีขึ้นด้วย เนื่องจากยางธรรมชาติจะมีความเป็นขี้ผึ้งเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเป็นการเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติและเพิ่มปริมาณการใช้ยางให้มากขึ้นด้วย

วัตถุประสงค์

- เพื่อศึกษาสภาวะการเตรียมและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยสารประกอบโบรอน
- เพื่อศึกษาสมบัติพื้นฐานของยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยสารประกอบโบรอนเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์
- เพื่อเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนเซชันจากยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริกและศึกษาปัจจัยของระบบการวัลคาไนซ์และปริมาณโบรอนในยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อการติดไฟ

ทฤษฎีและผลงานที่เกี่ยวข้อง

ยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่ติดไฟได้ง่ายและสามารถเผาไหม้ได้อย่างรวดเร็ว เนื่องจากเป็นสารในกลุ่มไฮโดรคาร์บอน จึงเป็นสาเหตุของความเสียหายและอันตรายต่อผู้ใช้งาน ดังนั้นเพื่อเพิ่มศักยภาพในการใช้งานของยางธรรมชาติ จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติด้านการหน่วงไฟ โดยทั่วไปแล้วสามารถทำได้ 3 วิธี คือ การใช้สารเติมแต่งหรือสารตัวเติมที่มีสมบัติหน่วงไฟ การดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลทางเคมี และการเบลนด์พอลิเมอร์ สำหรับการใช้สารเติมแต่งเป็นวิธีที่มีการใช้มาเป็นเวลานาน โดยจะทำการผสมสารเติมแต่งที่มีฤทธิ์ในการยับยั้งการติดไฟหรือสารหน่วงไฟลงไปในพอลิเมอร์โดยตรง ตัวอย่างของสารหน่วงไฟ ได้แก่ แอนติโมนีไตรออกไซด์ ซิงค์บอเรต แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น แต่ถึงอย่างไรก็ตาม การใช้สารหน่วงไฟในลักษณะของสารเติมแต่งนี้ จะสามารถถูกสกัดหรือชะล้างออกมาจากวัสดุได้ (Joseph and Ebdon, 2001; Ebdon and Jones, 1996) นอกจากนี้ ความเข้ากันได้ระหว่างสารเติมแต่งหรือสารตัวเติมกับพอลิเมอร์อาจมีผลทำให้สมบัติเชิงกลด้อยลง (Wang *et al.*, 2010; Ramesan, 2004) ส่วนการใช้เทคนิคพอลิเมอร์เบลนด์โดยการเลือกพอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบของธาตุที่มีคุณสมบัติในการหน่วงไฟมาเบลนด์กับพอลิเมอร์ที่ติดไฟได้ง่าย วิธีนี้สามารถช่วยเพิ่มสมบัติการหน่วงไฟของพอลิเมอร์ได้ดี แต่การควบคุมสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะทำได้ยาก เนื่องจากในการเบลนด์พอลิเมอร์สองชนิดเข้าด้วยกันจำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยหลาย ๆ อย่าง เช่น สภาวะของการเบลนด์ซึ่งจะส่งผลต่อการกระจายตัวของเฟสพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ความเข้ากันได้ของคู่พอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์เข้าด้วยกัน (George, 1993) ซึ่งเป็นผลโดยตรงจากโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ อัตราส่วนในการเบลนด์ (Valsamis *et al.*, 1988; George *et al.*, 1986; Walters and Keyte, 1965) และการยึดติดประสานระหว่างเฟสพอลิเมอร์ (Intharapat *et al.*, 2009; Kukaleva *et al.*, 2000; Li *et al.*, 2000; Ohlsson *et*

al., 1998; Stricker *et al.*, 1998; Yang *et al.*, 1997; Sathe *et al.*, 1996; Koklas *et al.*, 1991; Pukanszky *et al.*, 1991) โดยปัจจัยเหล่านี้จะมีผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ ดังนั้น การพัฒนาสมบัติการหน่วงไฟของยางที่ดีอีกทางหนึ่งคือ การดัดแปรโครงสร้างทางเคมี โดยการใช้ สารเคมีที่มีองค์ประกอบเป็นธาตุที่มีฤทธิ์ต้านทานต่อการติดไฟ ได้แก่ โบรอน ฟอสฟอรัส ไนโตรเจน คลอรีนและโบรมีน เป็นต้น วิธีนี้จะสามารถทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์มีอะตอมของธาตุดังกล่าวและสามารถต้านทานต่อการติดไฟได้ นอกจากนี้ยังไม่สามารถถูกสกัดหรือชะล้างออกไปได้ ทำให้พอลิเมอร์ มีสมบัติด้านการหน่วงไฟที่คงทนแม้จะผ่านไประยะเวลานาน ซึ่งได้มีงานวิจัยที่มีการศึกษาการดัดแปร โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟและความต้านทานต่อความร้อน โดยการใช้เทคนิคกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Derouet *et al.*, 2009; Derouet *et al.*, 2003; Chiang and Hu, 2001; Intharapat *et al.*, 2010; Ferry *et al.*, 2001; Wilkie *et al.*, 1996; Simionescu *et al.*, 1984)

สารประกอบโบรอน จัดเป็นสารที่มีฤทธิ์ในการหน่วงไฟและมีการใช้งานอย่างแพร่หลายในวัสดุหลายประเภท เช่น ไม้ เส้นใย และเซลลูโลส เป็นต้น เนื่องจากโบรอนเป็นสารที่มีสมบัติการหน่วงไฟที่ดี (Arthur and Quil, 1992; Cullis and Hirschler, 1981; Lyons, 1961) ราคาถูก และมีความเป็นพิษต่ำ สำหรับกลไกการหน่วงไฟของสารประกอบโบรอน จะเกิดการขัดขวางทางเคมีโดยสารหน่วงไฟจะทำหน้าที่เร่งให้วัสดุเกิดการสลายตัวเร็วขึ้นกลายเป็นแก๊สที่ไม่ติดไฟหรือถ่านคาร์บอน (Char) เพื่อให้ส่วนที่มีการลุกติดไฟกับส่วนที่ยังไม่ลุกติดไฟแยกห่างออกจากกัน นอกจากนี้สารประกอบโบรอนจะเกิดการหลอมละลายมาปกคลุมบริเวณผิวหน้าของวัสดุ ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้ออกซิเจนมาสัมผัสกับวัสดุและกักขังไอระเหยที่สามารถลุกติดไฟที่เกิดจากการสลายตัวของวัสดุไม่ให้ไปสู่ผิวหน้าของวัสดุได้ ทำให้ไม่เกิดการเผาไหม้ต่อไป (Lu and Hamerton, 2002; Son and Keller, 1995; Dechirico *et al.*, 1993; Gerard, 1961) แต่ถึงอย่างไรก็ตามการศึกษาการใช้สารประกอบโบรอนในการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลทางเคมีของยางหรือพอลิเมอร์อื่นๆ ยังมีไม่มาก อาทิเช่น การปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟของพอลิไธรีนที่มีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีด้วยสาร catechol borane การปรับปรุงผิวของแผ่นฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยสารโซเดียมบอเรต (Armitage *et al.*, 1996) การดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของพอลิอีเธอร์อีโตนด้วยสาร icosahedral carborane (Colquhoun *et al.*, 1997) และการปรับปรุงสมบัติการหน่วงไฟของแผ่นฟิล์มที่ย่อยสลายได้โดยการเคลือบด้วยกรดบอริกและบอแรกซ์ลงบนแผ่นฟิล์มโดยการจุ่มแผ่นฟิล์มในสารละลายดังกล่าว (Jana *et al.*, 2000) โดยจากงานวิจัยทั้งหมดข้างต้น พบว่า การใช้สารประกอบโบรอนสามารถช่วยปรับปรุงการหน่วงไฟของวัสดุให้ดีขึ้นได้อย่างชัดเจน

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

1.1 สารเคมี

- 1.1.1 น้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber concentrate latex)
- 1.1.2 กรดบอริก (Boric acid)
- 1.1.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)
- 1.1.4 เทตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran)
- 1.1.5 กรดฟอร์มิก (Formic acid)
- 1.1.6 เมทานอล (Methanol)
- 1.1.7 ไฮดรอกซีเมทิลอล ฟีนอลิก เรซิน เกรด HRJ-10518 (Hydroxymethylol phenolic resin grade HRJ-10518)
- 1.1.8 ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide)
- 1.1.9 กำมะถัน (Sulphur)
- 1.1.10 เอ็น-เติร์ตบิวทิลทูเบนโซไทอะซัล ซัลฟีนามิด (N-tert-butyl-2-benzothazyl sulfenamide)
- 1.1.11 กรดสเตียริก (Stearic acid)
- 1.1.12 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide)
- 1.1.13 ไตรเมทิลควิโนน (Trimethyl-1,4-benzoquinone)
- 1.1.14 อะลูมิเนียมไตรไฮเดรต (Aluminium trihydrate)
- 1.1.15 ไตรอัลลิลไซยาเนต (Triallyl cyanurate)

1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 1.2.1 เครื่องกวนแม่เหล็กไฟฟ้า (Magnetic stirrer)
- 1.2.2 ชุดปฏิกรณ์ (Reactor)
- 1.2.3 อ่างน้ำร้อน (Water bath)
- 1.2.4 เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)
- 1.2.5 เครื่องวัดค่าความหนืดมูนนี่ (Mooney viscometer, MV2000)
- 1.2.6 เครื่องอัดเบ้า (Compression moulding)
- 1.2.7 เครื่องทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ (Moving die rheometer, MDR 2000)

1.2.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy)

1.2.9 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโคปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy)

1.2.10 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis)

1.2.11 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Differential scanning calorimeter)

1.2.12 เครื่องทดสอบการติดไฟ (Limited oxygen index)

1.2.13 เครื่องวัดความแข็ง (Hardness tester)

1.2.14 เครื่องทดสอบแรงดึง (Tensometer)

2. การเตรียมยางธรรมชาติที่มีไดออล (Diol functionalized epoxidized natural rubber, diol-*f*-ENR)

2.1 อิทธิพลของอัตราส่วนของกรดต่อหมู่อีพอกไซด์

นำสารละลายยาง ENR-50 ในเตตระไฮโดรฟิวเรนในขวดก้นกลมสามคอที่ต่อด้วยคอนเดนเซอร์และแท่งกวนแม่เหล็ก จากนั้นเติมกรดฟอร์มิกในอัตราส่วนโมลของ[กรดฟอร์มิก]/[หมู่อีพอกไซด์] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 2.0 และเติมน้ำในอัตราส่วนโมลของ[น้ำปราศจากไอออน]/[หมู่อีพอกไซด์] เท่ากับ 10 กวนด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60°C ปลอยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปตามระยะเวลาที่กำหนดคือ 0, 1, 3, 5, 7, 12, 24, 48 และ 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นจับตัวอย่างด้วยเมทานอล ล้างน้ำให้สะอาดเพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือออกไป นำแผ่นยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

2.2 อิทธิพลของปริมาณหมู่อีพอกไซด์

จากข้อมูลข้างต้น จึงเลือกสภาวะที่เหมาะสมคือ การใช้อัตราส่วนโมลของ[กรดฟอร์มิก]/[หมู่อีพอกไซด์] เท่ากับ 1.0 และอัตราส่วนโดยโมลของ[น้ำปราศจากไอออน]/[หมู่อีพอกไซด์] เท่ากับ 10 โดยนำสารละลายยางอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกัน คือ ENR-25 และ ENR-50 ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่ 25% และ 50% โมลอีพอกไซด์ ตามลำดับ มาเติมกรดฟอร์มิกและน้ำที่อัตราส่วนข้างต้น กวนด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60°C ปลอยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปตามระยะเวลาที่กำหนด คือ 0, 1, 3, 5, 7, 12, 24, 48 และ 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นจับตัวอย่างด้วยเมทานอล ล้างน้ำให้สะอาดเพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือออกไป นำแผ่นยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงนำยางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และหาระดับการเกิด

ไดออลในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ แสดงในเทอมของ % diol units ซึ่งสัมพันธ์กับโมลเปอร์เซ็นต์ของไดออล สามารถคำนวณหาได้จากสมการ (1)

$$\% \text{ diol units} = \frac{I(3.74)}{I(3.74) + I(2.7) + I(5.1)} \quad (1)$$

เมื่อ $I(3.74)$, $I(2.7)$ และ $I(5.1)$ คือ ค่าอินทิเกรชันของสัญญาณโปรตอนของเทอร์เทียรีคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิล วงแหวนออกซิเรนในหมู่อีพอกไซด์และพันธะคู่ของพอลิไอโซพรีน ตามลำดับ

3. การเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก (Boric acid supported natural rubber, BSNR)

นำสารละลายยาง diol-*f*-ENR-50 ใส่ในขวดก้นกลมสามคอที่ต่อกับคอนเดนเซอร์และแท่งกวนแม่เหล็ก เติมกรดบอริกในอัตราส่วนโดยโมลของ[กรดบอริก]/[หมู่อีพอกไซด์] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 1.5 กวนด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60°C ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปตามระยะเวลาที่กำหนดคือ 0, 3, 6, 12, 24, 48 และ 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นจับตัวอย่างด้วยเมทานอล ล้างน้ำให้สะอาดเพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือออกไป นำแผ่นยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำยางที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ วิเคราะห์ปริมาณธาตุโบรอน ความหนืดมูนี้ ความเสถียรต่อความร้อน อุณหภูมิคล้ายแก้ว และคำนวณหาปริมาณโบรอนในยางธรรมชาติ ได้จากสมการ (2)

$$T_i (\%) = \frac{I(3.49)}{I(3.49) + I(3.36) + I(3.84) + I(2.73) + I(5.17)} \times 100 \quad (2)$$

โดย $I(3.49)$, $I(3.36)$, $I(3.84)$, $I(2.73)$ และ $I(5.17)$ คือ ค่าอินทิเกรตโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลในสารประกอบโบรอน โปรตอนคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลของไดออล โปรตอนของวงแหวนฟิวเรน โปรตอนของวงแหวนอีพอกไซด์ และโปรตอนของพันธะคู่ ตามลำดับ

4. การเตรียมยางคอมพาวนด์และยางวัลคาไนเซท

4.1 อิทธิพลของระบบวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของยาง BSNR

เตรียมยางคอมพาวนด์ BSNR-15 โดยใช้สูตรยางดังแสดงในตารางที่ 1 ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แตกต่างกัน 3 ระบบ คือ ระบบกำมะถัน ระเบิดออกไซด์ และระบบฟีนอลิก เรซิน จากนั้นนำไปหาสมบัติการวัลคาไนซ์ และสมบัติเชิงกล

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมพาวนด์ BSNRs ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ

Ingredients	Quantity (wt%)		
	Sulphur	Peroxide	Phenolic resin
	system	system	system
BSNR-15	100	100	100
ZnO	5	-	1
Stearic acid	1	-	5
TMQ	1	1	1
TBBS	0.5	-	-
Sulphur	2	-	-
DCP	-	5	-
TAC	-	3	-
Stannous chloride	-	-	0.6
HRJ-10518	-	-	5

4.2 อิทธิพลของปริมาณโบรอนในยาง BSNR

เตรียมยาง BSNR วัลคาไนเซท ที่มีปริมาณโบรอน 2 ระดับ คือ BSNR-18 และ BSNR-15 โดยใช้สูตรยางและเวลาการผสมในตารางที่ 2 ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน หลังจากนั้นศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกล

ตารางที่ 2 สูตรยางคอมพาวนด์ BSNR-15 และ BSNR-18

Ingredients	Quantity (%wt)	Mixing time (min)
BSNR-15 and BSNR-18	100	5
ZnO	1	1
Stearic acid	5	1
TMQ	1	1
TBBS	0.5	1
Sulphur	2	1

4.3 สมบัติการหน่วงไฟของยาง BSNR

เตรียมยาง BSNR-18 และยาง ENR-50 วัลคาไนเซท ที่มีการใส่สารเติมแต่งอะลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์เป็นสารหน่วงไฟ เปรียบเทียบกับยาง ENR-50 ที่ไม่มีการใส่สารหน่วงไฟ โดยใช้สูตรยางและเวลาการผสมในตารางที่ 3 ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน หลังจากนั้นขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของยาง ได้แก่ สมบัติความต้านทานต่อการติดไฟและสมบัติเชิงกล

ตารางที่ 3 สูตรยางคอมพาวนด์ BSNR-18, ENR-50 และ ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์

Ingredients	Quantity (wt%)		
	BSNR-18	ENR-50	ENR-50 with Al(OH) ₃
BSNR-18, NR and ENR-50	100	100	100
ZnO	5	5	5
Stearic acid	1	1	1
Aluminium trihydrate	-	-	1
TMQ	1	1	1
TBBS	0.5	0.5	0.5
Sulphur	2	2	2

5. การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของยาง

5.1 หมู่ฟังก์ชันทางเคมี (Chemical functional group)

หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติที่มีการดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก ทดสอบด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) รุ่น Perkin Elmer Model Spectrum RX โดยนำแผ่นยางที่อบไล่ความชื้นแล้วไปละลายด้วยคลอโรฟอร์มแล้วเคลือบลงบนแผ่น KBr จากนั้นอบให้แห้งแล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง FT-IR โดยใช้ช่วงรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่น 4000-400 cm⁻¹

5.2 โครงสร้างทางเคมี (Chemical structure)

การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ ไดออล และโบรอน ในยางธรรมชาติที่มีการดัดแปรโมเลกุลทางเคมี ด้วยเทคนิค ¹H-NMR โดยนำตัวอย่างยางละลายในดีวเทอเรตคลอโรฟอร์ม (deuterated chloroform, CDCl₃) นำไปทดสอบด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear magnetic resonance, NMR) รุ่น Varian unity inova 500 MHz

5.3 การวิเคราะห์ธาตุโบรอน (Boron element analysis)

วิเคราะห์ธาตุโบรอนในยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยการดบอริก ด้วยเครื่อง Inductively coupled plasma optical emission spectrometer รุ่น Perkin elmer optima 4300 DV โดยวัดความเข้มข้นของธาตุโบรอนที่พบในยาง

5.4 สมบัติความเสถียรต่อความร้อน (Thermal stability analysis)

การทดสอบสมบัติความเสถียรต่อความร้อนโดยใช้เครื่อง Thermal gravimetric analyzer, TGA รุ่น STA 500 โดยทดสอบภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจนเปรียบเทียบกับก๊าซออกซิเจน ที่มีอัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 20 ml/min ทดสอบที่อุณหภูมิในช่วง 30-800°C ใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 10°C/min รายงานผลเป็นค่าอุณหภูมิการสลายตัวและเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักการสลายตัวของชิ้นตัวอย่าง

5.5 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g)

อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยาง วิเคราะห์ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ รุ่น Perkin Elmer DSC7 ในช่วงอุณหภูมิการวิเคราะห์ตั้งแต่ -70 ถึง 100°C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิของการวิเคราะห์ เท่ากับ 10 °C/min

5.6 ความหนืดมูนนี่

หาค่าความหนืดมูนนี่ของยางดิบตามมาตรฐาน ASTM D 1646 ทดสอบด้วยเครื่อง Mooney viscometer โดยอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบคือ 100±0.5 องศาเซลเซียส และให้ความร้อนแก่ยางก่อนการทดสอบเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นอ่านค่าความหนืดของยางหลังจากที่โรเตอร์หมุนได้ 4 นาที การบันทึกค่าความหนืดของยาง แสดงในสมการที่ (3)

$$MV = x ML (1 + 4)100 ^\circ C \quad (3)$$

โดยที่	MV	คือ ความหนืดมูนนี่
	x	คือ ค่าความหนืดของยางที่อ่านได้
	L	คือ โรเตอร์ขนาดใหญ่
	1	คือ ระยะเวลาที่ให้ความร้อนแก่ยางก่อนการทดสอบ
	4	คือ ระยะเวลาที่อ่านค่าความหนืด
	100	องศาเซลเซียส คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ

5.7 สมบัติการวัลคาไนซ์

ทดสอบยางคอมพาวนด์ด้วยเครื่อง MD 2000 ที่อุณหภูมิ 160 °C มุมบิด 1° หาค่าผลต่างแรงบิด (Torque difference, $M_H - M_L$) ช่วงเวลาสกอชหรือเวลาที่สามารถแปรรูปได้ (Scorch time, ts_2) และเวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time, tc_{90}) ตามมาตรฐาน ASTM D 2084 – 81

5.8 สมบัติแรงดึง (Tensile properties)

ความทนต่อแรงดึง ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 412 โดยนำแผ่นยางวัลคาไนซ์หามาตัดเป็นชิ้นทดสอบแบบ Dumb-bell (Die C) ความยาว 115 mm กว้าง 6 ± 0.4 mmหนา 2 ± 0.2 mm ตามทิศของแนวเกรน (Grain) แล้วนำมาดึงด้วยเครื่องทดสอบความทนต่อแรงดึง (Tensile testing machine) โดยใช้อัตราของความเร็วในการดึง เท่ากับ 500 mm/min การคำนวณความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) ใช้แรงในการดึงชิ้นทดสอบหารด้วยพื้นที่หน้าตัดของยางก่อนทำการดึงยืด ดังสมการที่ (4)

$$\text{Tensile strength (MPa)} = \frac{F}{A} \quad (4)$$

โดยที่ F = แรงที่ใช้ในการดึงจนชิ้นทดสอบจนขาด (N)

A = พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของยางขณะที่ไม่ได้ยืด (mm^2)

โมดูลัส (Modulus) คำนวณจากอัตราส่วนระหว่างความเค้นต่อความเครียดในช่วงที่มีค่าความเครียด 100% ดังแสดงในสมการที่ (5)

$$\text{โมดูลัสที่ระยะยืด 100\% (MPa)} = \frac{F_m}{A} \quad (5)$$

โดยที่ F_m = แรงดึงที่ทำให้ยางยืดออกระยะ 100% (N)

A = พื้นที่หน้าตัดของยางที่ไม่ได้ยืด (mm^2)

ความสามารถในการยืดจนขาด (Elongation at break) เป็นการทดสอบระยะการยืดของยางจนขาด โดยเทียบเป็นเปอร์เซ็นต์ที่วัดจากจุดเริ่มต้นที่ระยะ 20 มิลลิเมตร โดยการทดสอบทำเช่นเดียวกับการทดสอบความทนต่อแรงดึง แต่จะทำการวัดระยะยืดแทนการวัดค่าแรง สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (6)

$$\text{Elongation at break (\%)} = \left[\frac{(L - L_0)}{L_0} \right] \times 100 \quad (6)$$

โดยที่ L = ระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด (mm)

L_0 = ระยะกำหนดก่อนทำการทดสอบ (mm)

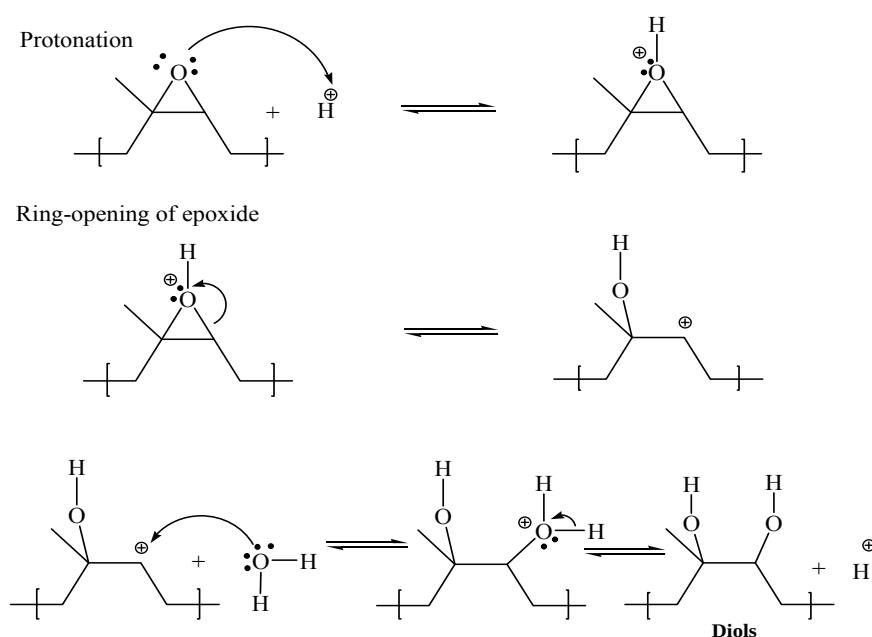
5.9 ความแข็ง (Hardness)

นำตัวอย่างยางที่มีความหนาประมาณ 6 ถึง 8 มิลลิเมตร มาวัดความแข็ง โดยกดหัวอ่านของเครื่องวัดความแข็ง Durometer hardness tester แบบ Shore A ลงบนตัวอย่างยาง ให้หัวกดมีระยะจากขอบของตัวอย่างยางประมาณ 8 มิลลิเมตร ตามมาตรฐาน ASTM D 2240

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. การเตรียมยางธรรมชาติที่มีหมู่ฟังก์ชันไดออล (Diol functionalized epoxidized natural rubber, diol-*f*-ENR)

การเตรียมยางธรรมชาติที่มีไดออลสามารถเตรียมได้โดยการเกิดไฮโดรไลซิสของหมู่อีพอกไซด์ภายใต้สภาวะที่กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวงแหวนออกซิเรนจะถูกโปรโตเนตและเกิดการเปิดวงแหวนออกซิเรน หลังจากนั้นโมเลกุลของน้ำจะเข้าไปแทนที่ที่เกิดเป็นไดออล ดังแสดงในรูปที่ 1

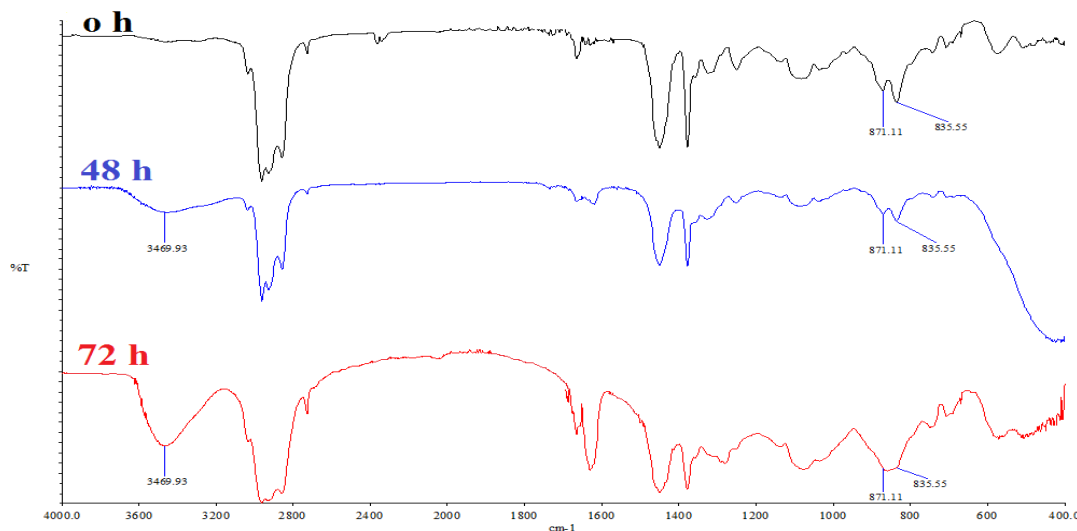


รูปที่ 1 ปฏิกิริยาการเกิดไดออลโดยการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์

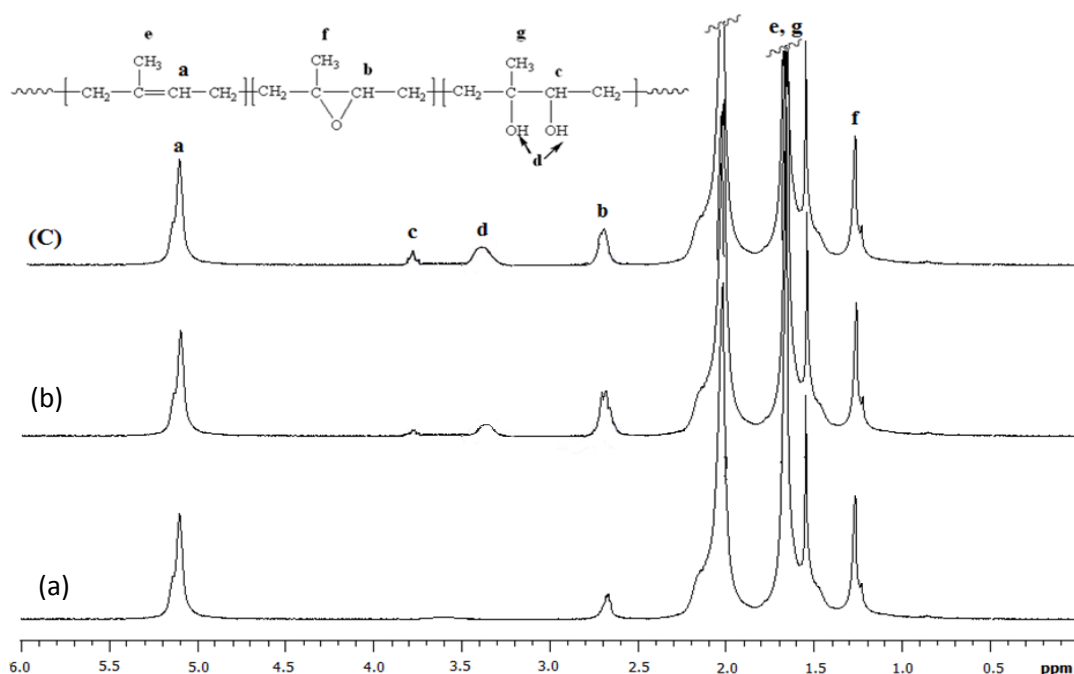
1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

จากการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบว่า อินฟราเรดสเปกตรัม ซึ่งแสดงในรูปที่ 2 มีการปรากฏแถบดูดกลืนที่สำคัญ คือ ที่เลขคลื่น 3470 cm^{-1} ซึ่งเป็นแถบดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิลในไดออล ในขณะที่ไม่ปรากฏแถบดูดกลืนดังกล่าวในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้ยังพบการลดลงของพีคการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของพันธะ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ในหมู่อีพอกไซด์ ที่เกิดจากการแตกวงแหวนออกซิเรนไปเป็นไดออล รูปที่ 3 แสดงเคมีคอลชิฟ (δ) ของยาง diol-*f*-ENR-50 ซึ่งปรากฏพีคที่แสดงเอกลักษณ์ที่สำคัญของไดออล คือ พีคที่ δ เท่ากับ 3.74 และ 3.47 ppm สอดคล้องกับตำแหน่งของโปรตอนของคาร์บอนที่ติดกับไฮดรอกซิลและโปรตอนของ

หมู่ไฮดรอกซิลที่ติดกับ tertiary คาร์บอนอะตอม และมีความเข้มข้นของพีคเพิ่มขึ้นตามเวลาการทำปฏิกิริยา ที่นานขึ้น ซึ่งจะไม่พบพีคที่แสดงถึงการมีไดออลในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้ยังพบพีคที่ δ เท่ากับ 2.70 และ 5.14 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ไฮพอกไซด์ และพันธะคู่ของยางธรรมชาติ



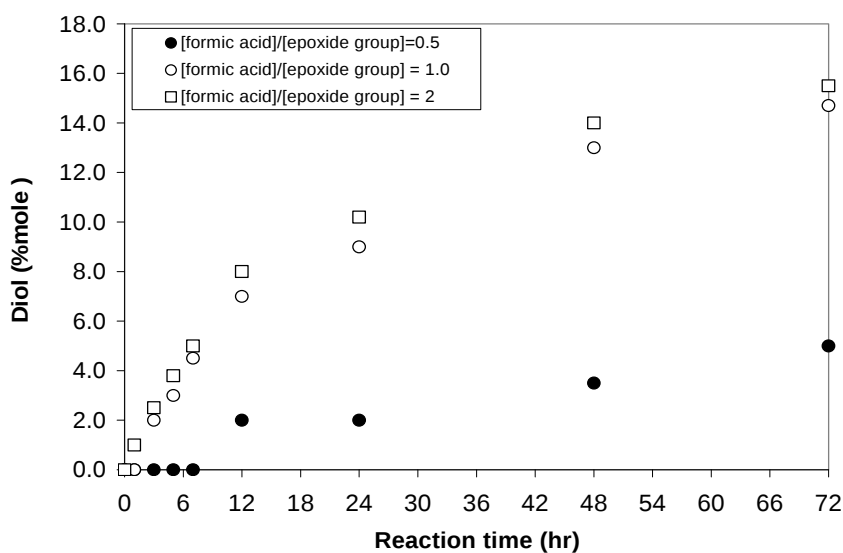
รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของยาง ENR-25 ที่ดัดแปรโมเลกุลให้มีไดออล ที่เวลาการทำปฏิกิริยาที่ 0, 48 และ 72 ชั่วโมง



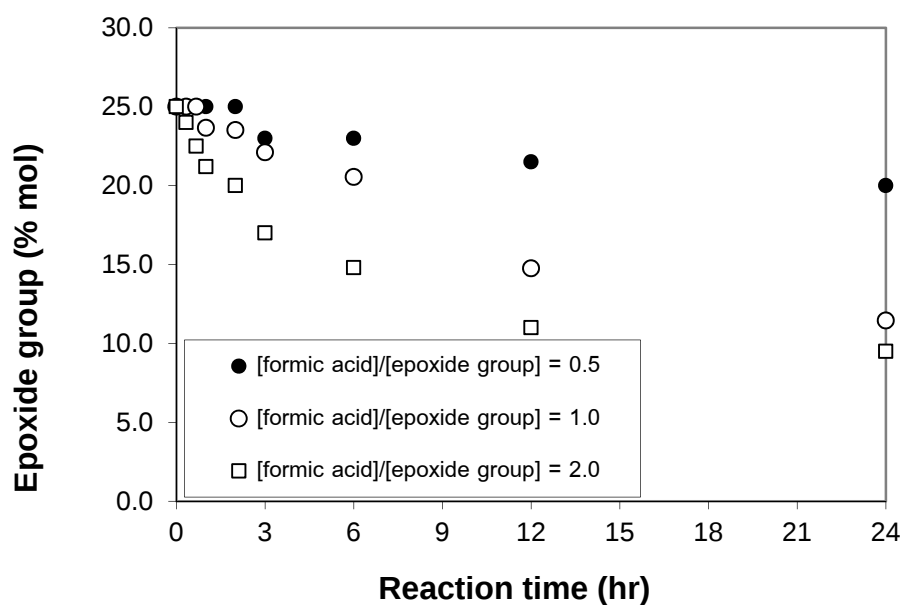
รูปที่ 3 ¹H-NMR สเปกตรัมของยาง ENR-25 ที่ดัดแปรโมเลกุลให้มีไดออลภายใต้สภาวะกรด ที่เวลาการทำปฏิกิริยา (a) 0 ชั่วโมง (b) 48 ชั่วโมง และ (c) 72 ชั่วโมง

1.2 อิทธิพลของอัตราส่วนของกรดฟอร์มิกต่อหมู่อีพอกไซด์

จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ[กรดฟอร์มิก]/[หมู่อีพอกไซด์] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 2.0 โดยปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปตามระยะเวลาที่กำหนดคือ 0, 1, 3, 5, 7, 12, 24, 48 และ 72 จลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ สามารถแสดงดังรูปที่ 4



(a)



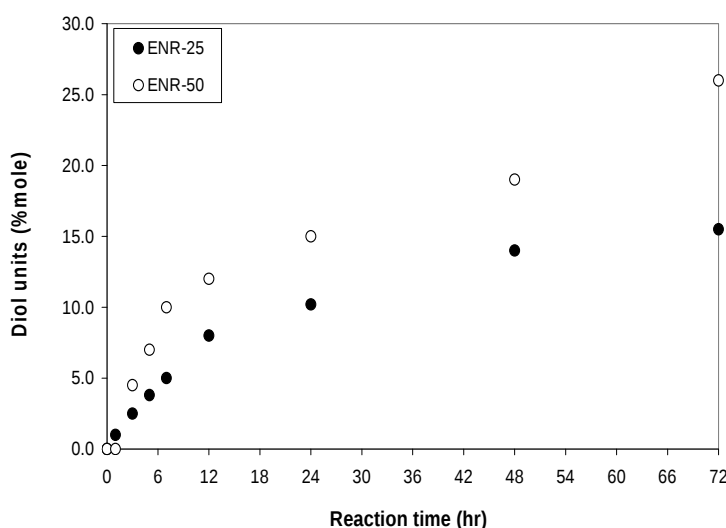
(b)

รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่าง (a) ปริมาณไดออลของ ENR-25 (b) ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของ ENR-25 ที่อัตราส่วนกรดต่อหมู่อีพอกไซด์ต่างๆ กับเวลาการทำปฏิกิริยา

รูปที่ 4(a) แสดงปริมาณไดออลที่เกิดขึ้นที่เวลาปฏิกิริยาใดๆเมื่อใช้สัดส่วน [กรดฟอร์มิก]/[หมู่-อิมพอกไซด์] ที่ 0.5, 1.0 และ 2.0 พบว่า การเพิ่มสัดส่วนของกรดเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณไดออลเพิ่มขึ้นด้วย ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากกรดที่เพิ่มขึ้นจะไปเร่งให้หมู่อิมพอกไซด์เกิดการเปิดวงแหวนได้เร็วและมากขึ้นทำให้เปลี่ยนเป็นไดออลเพิ่มขึ้น แต่ถึงอย่างไรก็ตามการใช้อัตราส่วน [กรด]/[หมู่อิมพอกไซด์] เท่ากับ 2 ส่งผลต่อการเปลี่ยนหมู่อิมพอกไซด์ไปเป็นไดออลสูงกว่าที่อัตราส่วน [กรด]/[หมู่อิมพอกไซด์] เท่ากับ 1 เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ปริมาณกรดที่มากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) เช่น การเกิดวงแหวนฟิวเรน และการผันกลับของปฏิกิริยา (รูปที่ 1) นอกจากนี้ การใช้กรดในปริมาณสูงยังส่งผลต่อการล้างกรดออกจากยางได้ ยากมากขึ้นด้วย สำหรับปริมาณหมู่อิมพอกไซด์ในยางอิมพอกไซด์ในรูป 4(b) พบว่า ลดลงตามอัตราส่วน [กรดฟอร์มิก]/[หมู่อิมพอกไซด์] ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากหมู่อิมพอกไซด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นไดออลนั่นเอง

1.3 อิทธิพลของปริมาณหมู่อิมพอกไซด์

จากข้อมูลข้างต้น สภาวะที่เหมาะสมในการเปิดวงแหวนอิมพอกไซด์ คือ อัตราส่วน โดยโมลของ[กรดฟอร์มิก]/[หมู่อิมพอกไซด์] เท่ากับ 1.0 โดยแปรปริมาณหมู่อิมพอกไซด์ที่ 25% (ENR-25) และ 50% โมล (ENR-50) และอัตราส่วนโดยโมลของ[น้ำปราศจากไอออน]/[หมู่อิมพอกไซด์] เท่ากับ 10 ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0, 1, 3, 5, 7, 12, 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ปริมาณไดออลที่เกิดขึ้นจากการเปิดวงแหวนอิมพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อิมพอกไซด์เริ่มต้นแตกต่างกันที่ 25 และ 50% โมล แสดงในรูปที่ 5



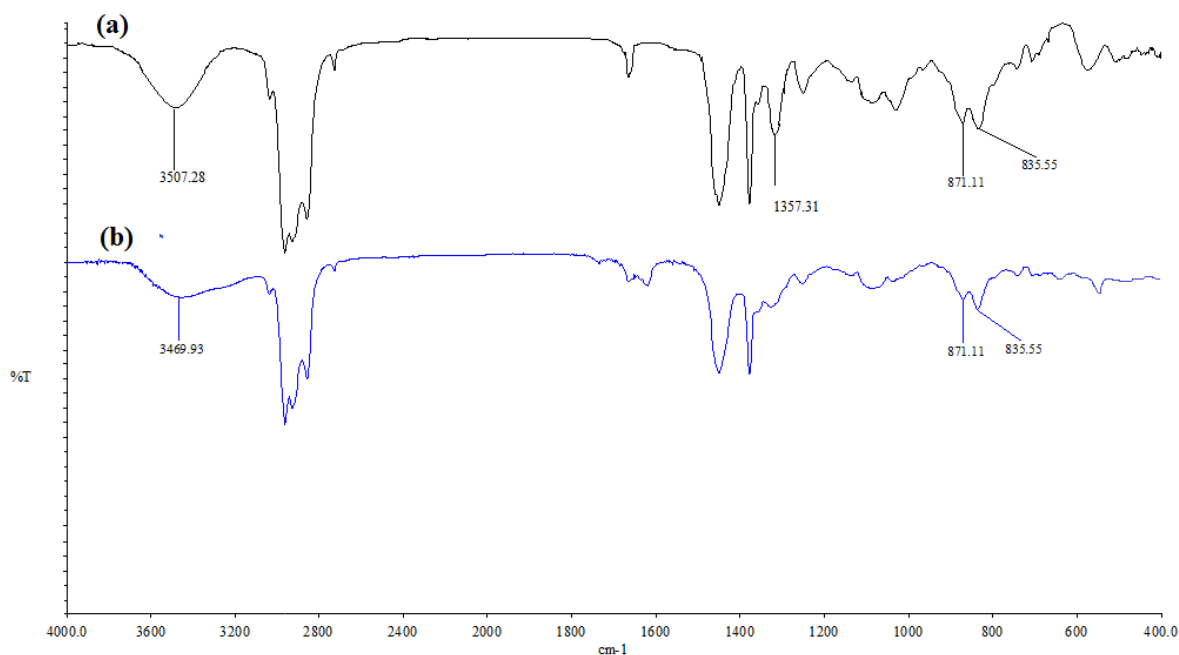
รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไดออลที่เกิดขึ้นในยาง ENR-25 และ ENR-50 ที่อัตราส่วน [กรดฟอร์มิก]/[หมู่อิมพอกไซด์] เท่ากับ 1.0

รูปที่ 5 แสดงอิทธิพลของปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่อปริมาณไดออลที่เกิดขึ้น พบว่า การเพิ่มปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ส่งผลให้มีไดออลเกิดเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากไดออลเกิดจากการเปิดวงแหวนของหมู่อีพอกไซด์ ดังนั้นการมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์มากขึ้นทำให้สามารถเกิดการเปิดวงแหวนและเกิดเป็นไดออลได้มากขึ้น โดยยาง ENR-25 และ ยาง ENR-50 เกิดการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์เปลี่ยนเป็นไดออลได้สูงสุด เท่ากับ 16 และ 27% โมล ที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง

2. การเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก (Boric acid supported natural rubber, BSNR)

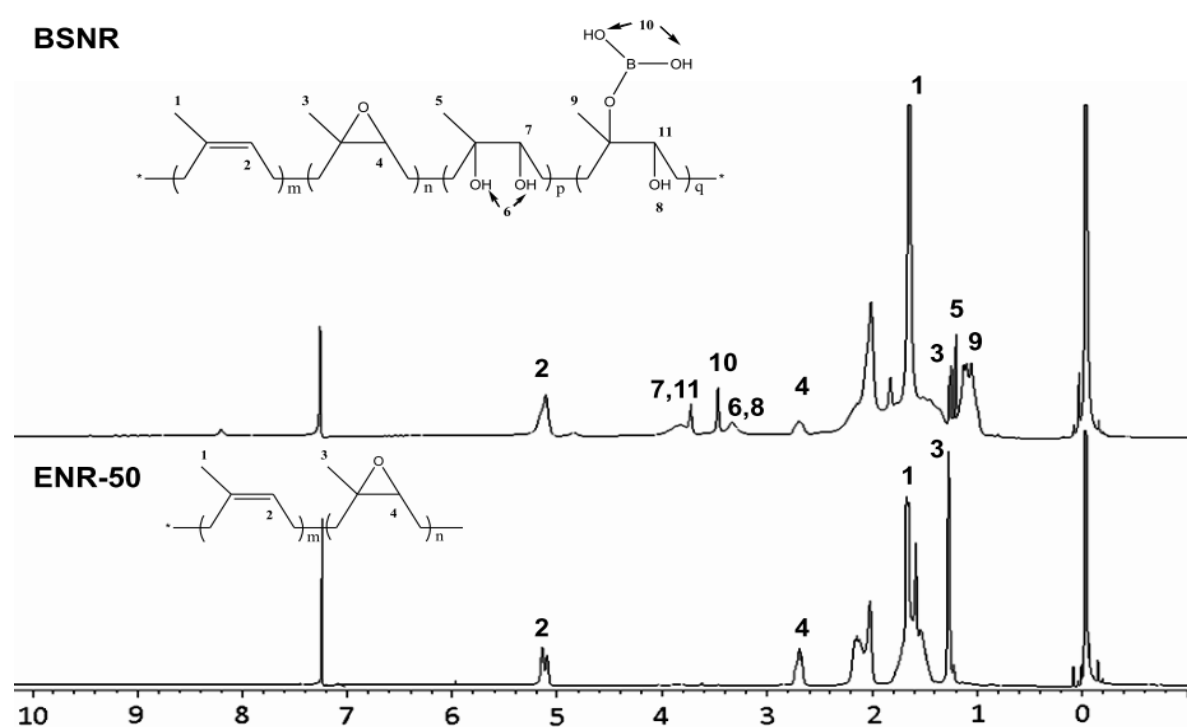
2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

เตรียมสารละลายยาง diol-*f*-ENR-50 ในเตตระไฮโดรฟิวเรน โดยเติมอัตราส่วนโดยโมลของ[กรดบอริก]/[ไดออล] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 1.5 กวนด้วยความเร็ว 150 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60°C ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปตามระยะเวลาที่กำหนดคือ 0, 1, 3, 5, 7, 12, 24, 48 และ 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นจับตัวอย่างด้วยเมทานอล ล้างน้ำให้สะอาดเพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือออกไป นำแผ่นยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำยางที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และ ¹H-NMR



รูปที่ 6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) BSNR และ (b) diol-*f*-ENR-50

รูปที่ 6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของยาง BSNR พบว่า ปรากฏแถบการดูดกลืนที่สำคัญคือ 1357 cm^{-1} และ 1040 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบสมมาตรและไม่สมมาตรของหมู่ B-O โดยไม่พบในแถบดูดกลืนดังกล่าวในยาง diol-*f*-ENR-50 จึงเป็นการบ่งชี้ว่ามีอะตอมของโบรอนอยู่ในโครงสร้าง หลังจากการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลด้วยกรดบอริก นอกจากนี้ยังปรากฏแถบดูดกลืนที่ 3507 cm^{-1} ในยาง BSNR ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ไฮดรอกซิลของหมู่ B-OH และไดออล รวมทั้งแถบดูดกลืนที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของพันธะ C-O-C ในหมู่อีพอกไซด์ที่ยังคงเหลืออยู่ในสายโซ่โมเลกุล

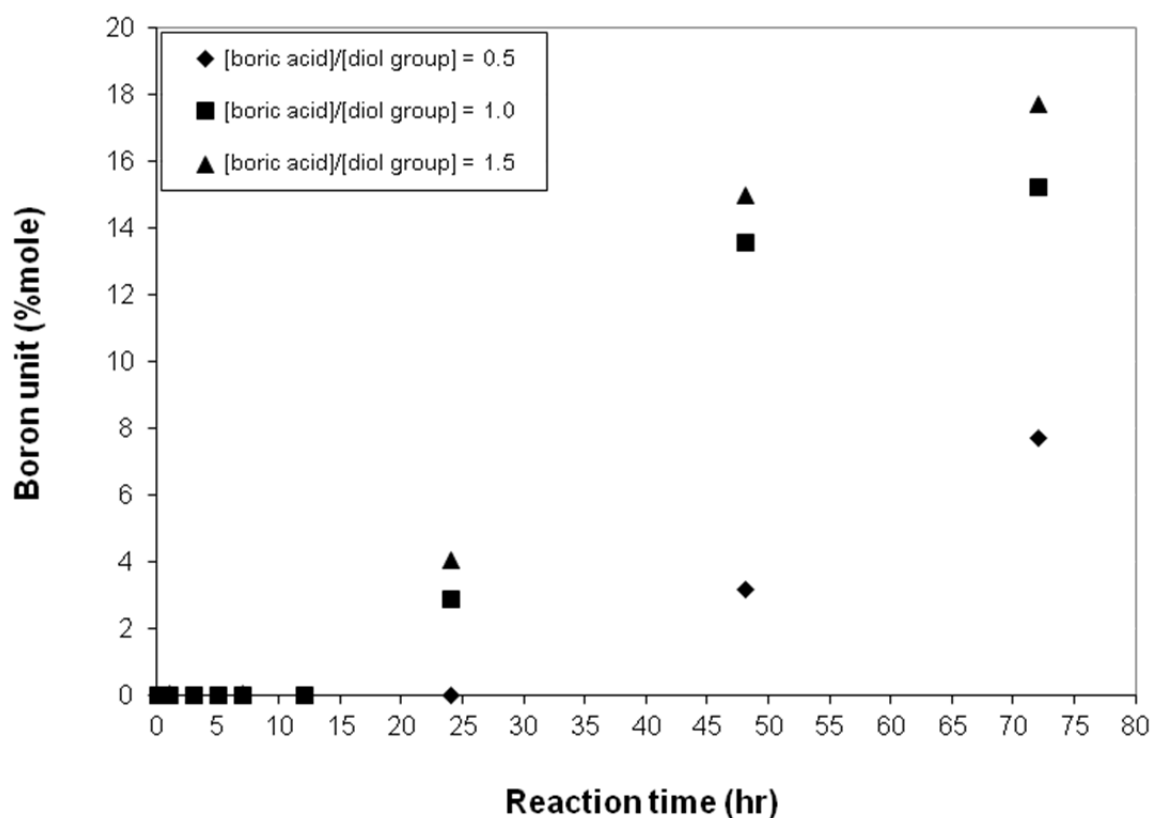


รูปที่ 7 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ BSNR และ ENR-50

รูปที่ 7 แสดง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ BSNR พบว่า ปรากฏพีคสำคัญที่ตำแหน่ง เคมีคัลชิฟท์ เท่ากับ 3.5 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลของสารประกอบโบรอน -B(OH)_2 นอกจากนี้ยังปรากฏสเปกตรัมที่ δ เท่ากับ 3.35 ppm และ 3.76 ppm ซึ่งสอดคล้องกับโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลของไดออล -C-OH และโปรตอนของคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจากการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ โดยตำแหน่งพีคเหล่านี้จะไม่ปรากฏอยู่ในสเปกตรัมของยาง ENR-50 จึงบ่งชี้ได้ว่าการแทนที่ของสารประกอบโบรอนในโครงสร้างโมเลกุลยาง

2.2 จลศาสตร์ของปฏิกิริยา

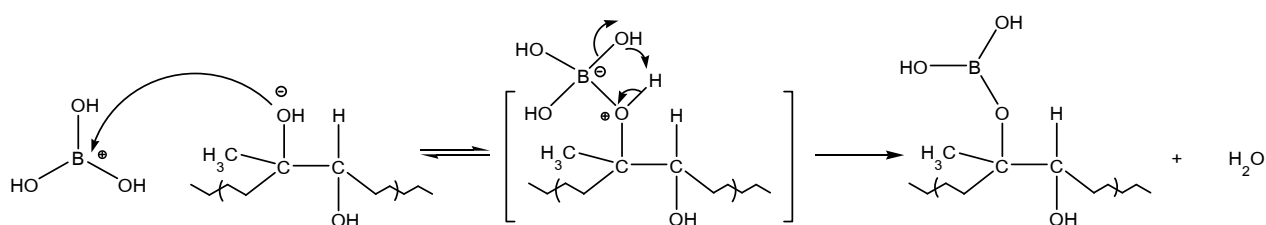
จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของ[กรดบอริก]/[ไดออล] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 1.5 โดยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปตามระยะเวลาที่กำหนดคือ 0, 1, 3, 5, 7, 12, 24, 48 และ 72 ชั่วโมง จลศาสตร์ของปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโบรอนกับเวลาการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของ [กรดบอริก]/[ไดออล] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 1.5

รูปที่ 8 แสดงปริมาณหมู่โบรอนที่เกิดขึ้นที่เวลาปฏิกิริยาใดๆเมื่อใช้สัดส่วน [กรดบอริก]/[ไดออล] เท่ากับ 0.5, 1.0 และ 1.5 พบว่า ปริมาณเปอร์เซ็นต์โมลของโบรอนในสายโซ่ โมเลกุลยางเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของกรดบอริกที่เพิ่มขึ้น โดยการใช้ [กรดบอริก]/[ไดออล] เท่ากับ 1.5 ให้ระดับการเติมของหมู่โบรอนสูงสุด เท่ากับ 18.1 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง รองลงมาคือ 15.0 และ 4.0 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 48 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ โดยจะใช้ตัวย่อของยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริกที่มีปริมาณโบรอนในสายโซ่

โมเลกุลต่างๆ ดังนี้ คือ BSNR-18, BSNR-15 และ BSNR-4 แต่ถึงอย่างไรก็ตาม หลังระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 48 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะการใช้ [กรดบอริก]/[ไดออล] เท่ากับ 1.0 และ 1.5 การเพิ่มขึ้นของหมู่โบรอนดำเนินไปอย่างช้าๆ อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ และความหนืดของสารละลายยางที่เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการเติมของกรดบอริกดำเนินไปข้างหน้าได้ช้าลง ทำให้ระดับการเติมเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยสำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของกรดบอริกในสายโซ่โมเลกุลยาง แสดงในรูปที่ 9 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแทนที่ของไฮโดรเจนไฮดรอกซิล โดยอะตอมออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งควอเตอร์นารีคาร์บอนอะตอมซึ่งมีความว่องไวกว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งเทอร์เทียรีคาร์บอนอะตอม จะเข้าทำปฏิกิริยากับอะตอมของโบรอนซึ่งเป็นตัวรับอิเล็กตรอนที่ดี ทำให้เกิดเป็น onium ion แล้วจึงเกิดการขจัดเอาโมเลกุลของน้ำออก (Dehydration) ได้เป็นโครงสร้างโมเลกุลยางที่มีการแทนที่ด้วยอะตอมของโบรอน



รูปที่ 9 ปฏิกิริยาแทนที่ของกรดบอริกในโมเลกุลยาง

2.3 การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก (BSNRs)

2.3.1 ความหนืดมูน์และคุณสมบัติคล้ายแก้ว

ตารางที่ 4 ความหนืดมูน์และค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของยาง

Compounds	ML 1+4 (100°C)	Tg (°C)
ENR-50	67.3	-30.1
BSNR-4	70.1	-28.4
BSNR-15	78.3	-19.5
BSNR-18	82.8	-16.2

จากตารางที่ 4 แสดงค่าความหนืดมูนี้ พบว่า ยาง ENR-50 มีค่าความหนืดมูนี้เท่ากับ 67.3 ส่วนยาง BSNRs มีค่ามูนี้สูงกว่ายาง ENR-50 และมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเปอร์เซ็นต์โมลของโบรอนในโมเลกุลยางที่เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการมีหมู่โบรอนในโครงสร้างยางธรรมชาติส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลยางมีความเป็นขั้วจากการมีหมู่ฟังก์ชัน โดยเฉพาะหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในสารประกอบโบรอนและสามารถเกิดอันตรกิริยา (เช่น พันธะไฮโดรเจน และแรงดึงดูดระหว่างขั้ว) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางได้เพิ่มขึ้น แรงดึงดูดจากการเกิดอันตรกิริยาดังกล่าวทำให้ความสามารถในการไหลของสายโซ่โมเลกุลยางลดลง จึงขัดขวางการไหลและการเคลื่อนไหวของโมเลกุลส่งผลให้ค่าความหนืดมูนี้และอุณหภูมิคล้ายแก้วเพิ่มขึ้น

2.3.2 การวิเคราะห์ธาตุโบรอน (Boron element analysis)

ตารางที่ 5 ปริมาณธาตุโบรอนในยาง BSNRs

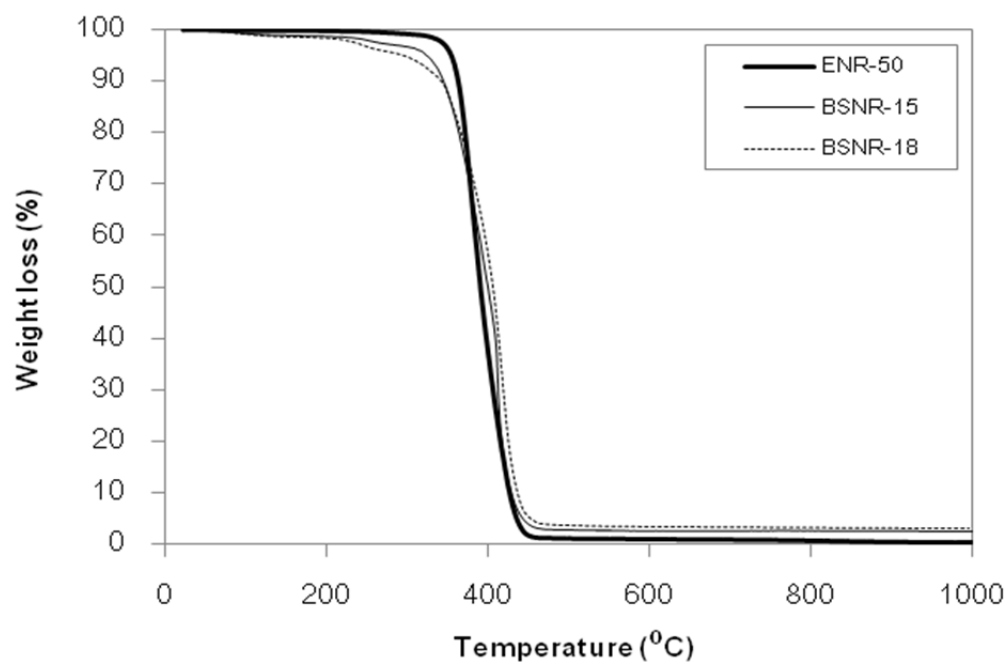
Compounds	Boron (wt%)
ENR-50	0
BSNR-4	0.22
BSNR-15	1.68
BSNR-18	1.91

ตารางที่ 5 แสดงปริมาณของธาตุโบรอนที่มีในโครงสร้างของยาง BSNRs พบว่า มีองค์ประกอบของธาตุโบรอน และมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์โมลของโบรอน ในขณะที่ยาง ENR-50 ไม่มีองค์ประกอบของธาตุโบรอน ซึ่งจากผลการทดสอบดังกล่าวสามารถบ่งชี้ถึงการมีธาตุโบรอนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างยางหลังจากทำการดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก โดยสอดคล้องกับโครงสร้างทางเคมีในอินฟราเรดสเปกตรัมและ¹H-NMR สเปกตรัม ในรูปที่ 6 และ รูปที่ 7 ตามลำดับ สำหรับในการศึกษาสมบัติต่างๆ ต่อไปของยาง BSNRs จะทำการศึกษาเฉพาะในส่วน ของ BSNR-18 และ BSNR-15 เนื่องจาก BSNR-4 มีระดับการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณหมู่โบรอนในสายโซ่โมเลกุลยางต่ำมาก ซึ่งไม่เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้งานโดยเฉพาะในด้านความต้านทานต่อการติดไฟ

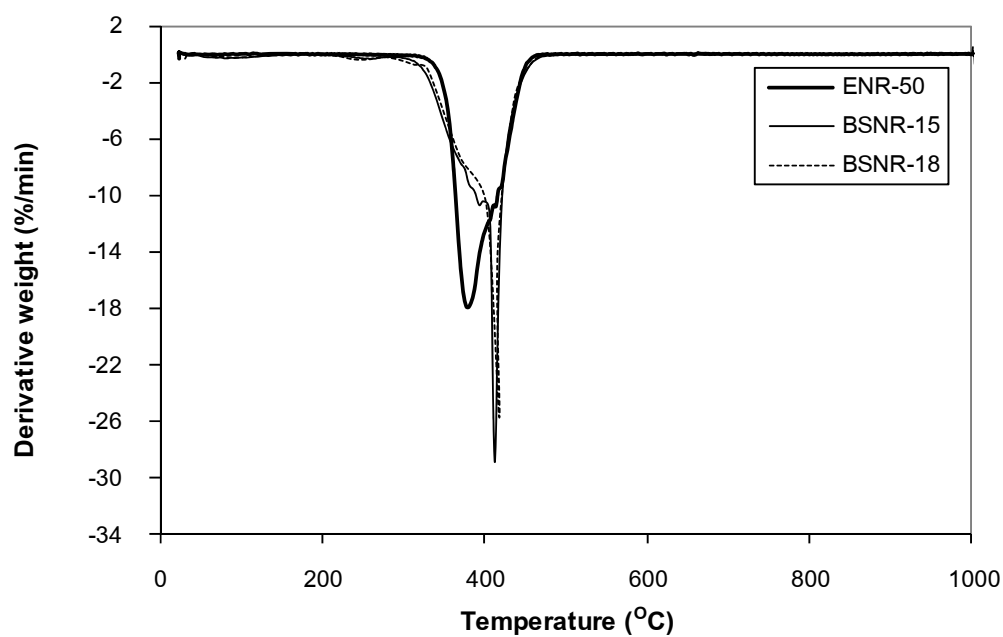
2.3.3 สมบัติความเสถียรทางความร้อนของยาง BSNRs

การวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) ของยาง

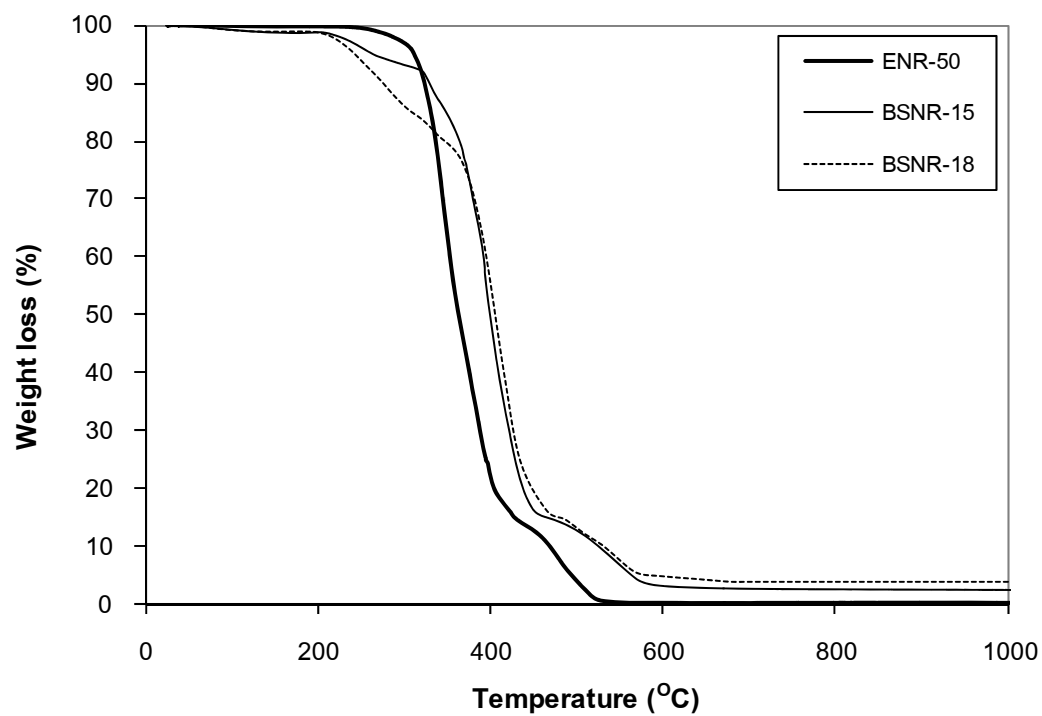
ธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR-50) ยาง BSNR-18 และ BSNR-15 ตามลำดับ ซึ่งแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักของยาง (%) กับอุณหภูมิ



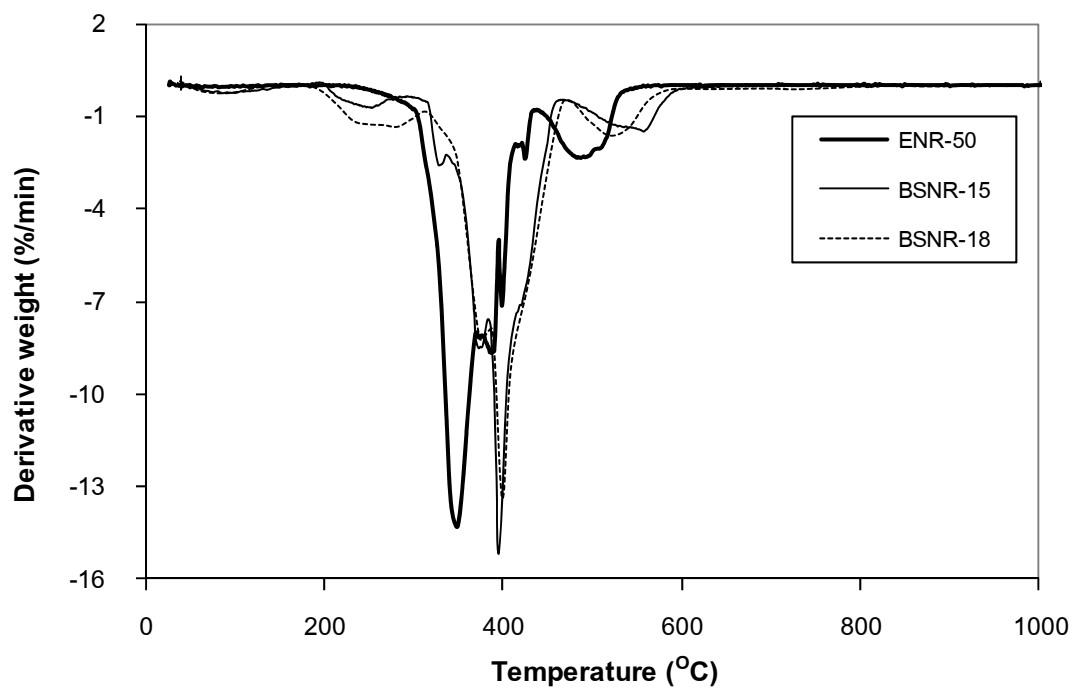
รูปที่ 10 TG เทอร์โมแกรมของยาง ENR-50, BSNR-15 และ BSNR-18 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 11 DTG ของยาง ENR-50, BSNR-15 และ BSNR-18 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 12 TG เทอร์โมแกรมของยาง ENR-50, BSNR-15 และ BSNR-18 ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน



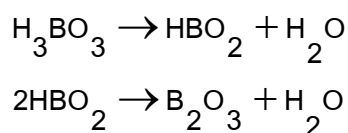
รูปที่ 13 DTG ของยาง ENR-50, BSNR-15 และ BSNR-18 ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน

ตารางที่ 6 ค่าอุณหภูมิที่อัตราการสลายตัวสูงสุด (T_{max}) ของยาง ENR-50, BSNR-15 และ BSNR-18

Samples	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) in N_2			Total char (%)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) in O_2				Total char (%)
	1 st	2 nd	3 rd		1 st	2 nd	3 rd	4 th	
	step	step	step		step	step	step	step	
ENR-50	380	-	-	0.32	348	484	-	-	0.26
BSNR-15	268	384	412	2.30	252	374	396	540	2.18
BSNR-18	265	387	415	2.41	250	378	401	529	2.32

จากรูปที่ 10 และข้อมูลในตารางที่ 6 แสดงอุณหภูมิสลายตัวของยาง ENR-50, BSNR-15 และ BSNR-18 ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยพิจารณาค่าอุณหภูมิที่อัตราการสลายตัวสูงสุด (Maximum degradation temperature, T_{max}) พบว่า ยาง ENR-50 มีการสลายตัวเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิ 380°C ส่วนยาง BSNRs มีการสลายตัว 3 ขั้นตอนหลัก ที่ช่วงอุณหภูมิ $265\text{--}268^{\circ}\text{C}$, $384\text{--}387^{\circ}\text{C}$ และ $412\text{--}415^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ ซึ่งการสลายตัวขั้นแรกเป็นการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลในสารประกอบโบรอนที่อยู่ในโมเลกุลยาง ส่วนการสลายตัวขั้นที่สองและสามสอดคล้องกับการสลายตัวของโครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เกิดการเปิดวงแหวนเป็นไดออล ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า ยาง BSNR มีปริมาณเถ้าสูงกว่า ยาง ENR-50 ซึ่งเป็นผลจากการสลายตัวของกรดบอริกที่เติมเข้าไปในโมเลกุลยางเกิดเป็นโบรอนออกไซด์ จึงทำให้มีปริมาณเถ้าเกิดขึ้นสูงกว่า เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความเสถียรต่อความร้อนของยางภายใต้บรรยากาศออกซิเจน ดังแสดงในรูปที่ 12 และตารางที่ 6 พบว่า ยางทั้ง 3 ชนิด มีการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เนื่องจาก ออกซิเจนจะทำให้เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันและเร่งการสลายตัวของยางได้เร็วขึ้น โดยการสลายตัวหลักของยาง ENR-50 ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนปรากฏที่อุณหภูมิ 348°C ส่วนยาง BSNRs มีการสลายตัว 3 ขั้นตอนหลัก ที่ช่วงอุณหภูมิ $250\text{--}252^{\circ}\text{C}$, $374\text{--}378^{\circ}\text{C}$ และ $396\text{--}410^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดดีไฮเดรชันของกรดเมทาบอริกเปลี่ยนเป็นโบรอนออกไซด์ การสลายตัวของโครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เกิดการเปิดวงแหวนเป็นไดออล ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการสลายตัว

ของส่วนที่เป็นโครงสร้างยาง ENR-50 ที่ปรากฏในการสลายตัวของยาง BSNR มีอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่ายาง ENR-50 ยาง เพียงตัวเดียว ที่ค่าร้อยละการสลายตัวที่เท่ากัน คือ ร้อยละ 50 เนื่องมาจากอิทธิพลของการดัดแปรโมเลกุลโดยการเติมกรดบอริกในโครงสร้างของยาง โดยจะทำให้เกิดการสลายตัวของสารประกอบบอริกโบรอนในโมเลกุลยาง BSNRs ไปเป็นเถ้าก่อน ซึ่งเถ้านี้จะทำหน้าที่เสมือนชั้นเคลือบผิวป้องกันความร้อนและออกซิเจนเข้าสู่สัมผัสกับผิวยาง ซึ่งปัจจัยดังกล่าวนี้เป็นสาเหตุที่จะทำให้เกิดการเผาไหม้และสลายตัวของวัสดุข้างล่าง รวมทั้งการปลดปล่อยโมเลกุลของน้ำจากสารประกอบโบรอนออกมา ดังแสดงในสมการที่ (7) ซึ่งจะช่วยลดความร้อน ทำให้อย่างมีความเสถียรต่อความร้อนโดยเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้น



นอกจากนี้จะพบว่าทั้ง 3 ชนิดจะปรากฏพีคเล็ก ๆ ที่มีการสลายตัวในช่วง 484-540°C อาจเป็นการสลายตัวของโครงสร้างยางอันเนื่องจากการมีออกซิเจนเป็นส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวร่วมกับโครงสร้างที่มีความซับซ้อนแบบเป็นวงหรือโครงสร้างแบบพันธะเชื่อมขวาง (Crosslinking) และยังพบว่ายาง BSNRs ให้ปริมาณเถ้าสูงกว่ายาง ENR-50 ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับการสลายตัวภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ส่วนกราฟ DTG ของยางดังแสดงในรูปที่ 11 และ 13 แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงสูงสุดของน้ำหนักสารที่อุณหภูมิใดๆ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและออกซิเจน ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับขั้นตอนการสลายตัวกับกราฟ TGA ในรูปที่ 10 และ 12 ตามลำดับ

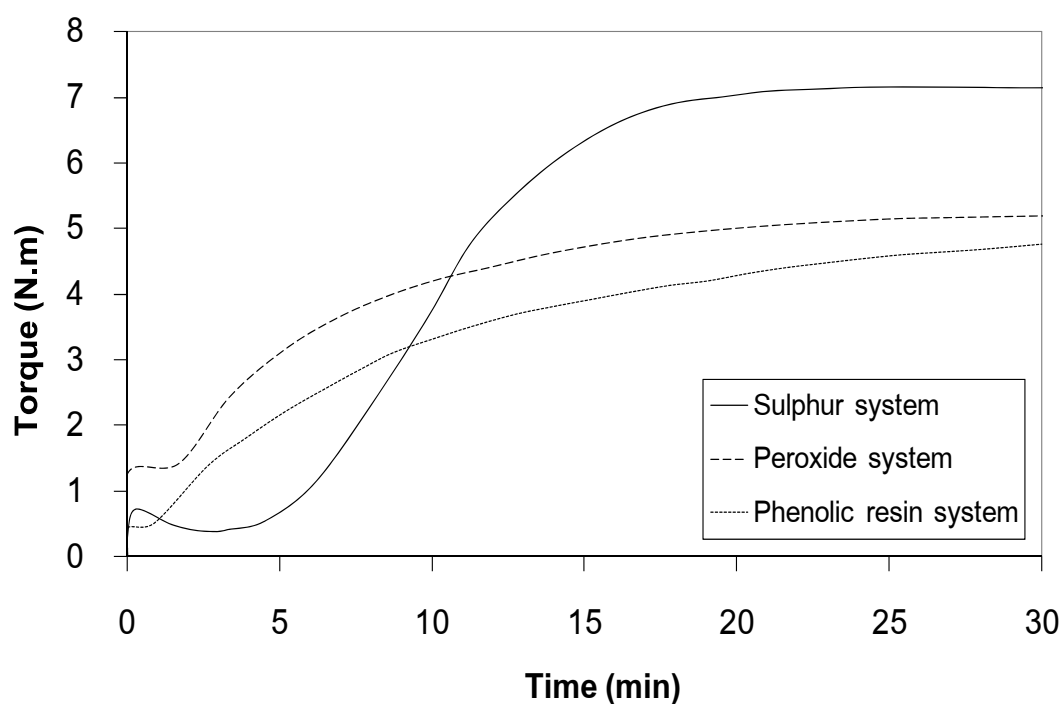
เมื่อเปรียบเทียบปริมาณสารประกอบโบรอนที่มีอยู่ในโครงสร้าง พบว่า ยาง BSNR-18 มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่ายาง BSNR-15 และมีปริมาณเถ้าที่เกิดขึ้นมากกว่าทั้งภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและออกซิเจน ซึ่งลักษณะที่พบนี้ บ่งชี้ได้ว่าการดัดแปรโมเลกุลยางด้วยกรดบอริกส่งผลให้อย่างมีความเสถียรต่อความร้อนสูงขึ้น โดยโบรอนในโครงสร้างโมเลกุลยางจะทำหน้าที่เป็นสารหน่วงไฟเกิดการสลายตัวเป็นเถ้าปกคลุมผิวของวัสดุ ซึ่งจะช่วยป้องกันความร้อนและออกซิเจนที่จะเข้าทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ ทำให้อย่างมีการสลายตัวช้าลงหรือมีความเสถียรต่อความร้อนเพิ่มขึ้นนั่นเอง

3. ยางคอมพาวนด์และยางวัลคาไนเซท

3.1 อิทธิพลของระบบวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของยาง BSNR

เตรียมยางคอมพาวนด์ของยาง BSNR-15 โดยใช้สูตรยางดังแสดงในตารางที่ 1 ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์แตกต่างกัน คือ ระบบกำมะถัน ระเปอร์ออกไซด์ และระบบฟีนอลิก เรซิน จากนั้นนำไปหาสมบัติการวัลคาไนซ์ และสมบัติเชิงกล

3.1.1 สมบัติการวัลคาไนซ์



รูปที่ 14 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง BSNR-15 ที่ใช้ระบบกำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิก เรซิน

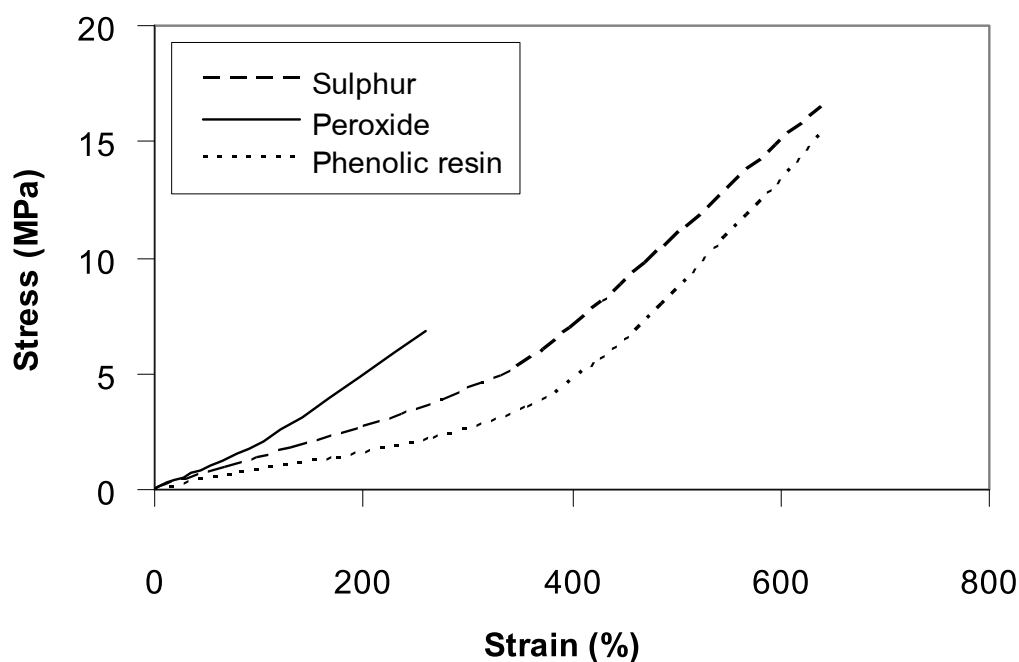
ตารางที่ 7 ลักษณะการวัลคาไนเซชันของยาง BSNR-15 ที่ใช้ระบบกำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิก เรซิน

Properties	Curing system		
	Sulphur	Peroxide	Phenolic resin
Min. Torque, dN.m	0.32	1.31	0.54
Max. Torque, dN.m	7.08	5.08	4.72
MH-ML, dN.m	6.76	5.77	4.18
Scorch time, min.	4.54	1.36	1.82
Cure time, min.	15.18	16.09	19.54
Cure rate index, min ⁻¹	9.39	6.79	5.64

ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง BSNR-15 แสดงในรูปที่ 14 และ ตารางที่ 7 พบว่า ค่าทอร์คสูงสุด และค่าผลต่างของทอร์คสูงสุดกับทอร์คต่ำสุดของยาง BSNR-15 ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันมีค่าสูงกว่าระบบเปอร์ออกไซด์และฟีนอลิก เรซิน ตามลำดับ ซึ่งสัมพันธ์กับระดับการเกิดพันธะเชื่อมโยงที่แตกต่างกันในแต่ละระบบวัลคาไนซ์ ส่วนเวลาสกอชและเวลาวัลคาไนซ์ของยาง BSNR-15 พบว่า ระบบกำมะถันให้ระยะเวลาสกอชยาว เนื่องมาจากการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน โดยการใช้สารตัวเร่งในกลุ่มซัลฟีนามีจะต้องมีการแตกตัวไปเป็นเอมีนและเมอร์แคปโตก่อนเข้าไปเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน จึงทำให้มีระยะเวลาสกอชที่ยาวกว่า แต่ให้เวลาวัลคาไนซ์สั้นกว่าระบบเปอร์ออกไซด์และฟีนอลิก เรซิน ตามลำดับ เนื่องมาจากสารตัวเร่ง TBBS นี้ เมื่อแตกตัวแล้ว จะสามารถกระตุ้นให้ยางมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ได้สูง ในขณะที่ระบบเปอร์ออกไซด์จะอาศัยกลไกของการเกิดอนุมูลอิสระในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาถูกโซ่ไปได้เรื่อยๆ ทำให้เวลาวัลคาไนซ์ยาวกว่า สำหรับระบบฟีนอลิก เรซิน จะเกิดกลไกปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวของพันธะ (rearrangement) เพื่อสร้างพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยาง ซึ่งลักษณะปฏิกิริยาดังกล่าวมีความว่องไวน้อยกว่า ส่งผลให้เวลาวัลคาไนซ์มากที่สุด สำหรับดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ ซึ่งวัดจากค่าผกผันผลของต่างระหว่างเวลาวัลคาไนซ์กับเวลาสกอช พบว่า การวัลคาไนซ์ยาง BSNR-15 ด้วยระบบกำมะถันมีอัตราการวัลคาไนซ์เร็วที่สุด

รองลงมาคือระบบเปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิก เรซิน ตามลำดับ ซึ่งลักษณะการวัลคาไนซ์ดังกล่าวนี้ เป็นลักษณะเฉพาะจากการใช้สารวัลคาไนซ์ที่แตกต่างกันของแต่ละระบบ ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

3.1.2 สมบัติเชิงกล



รูปที่ 15 ความเค้น-ความเครียดของยาง BSNR-15 ที่ใช้ระบบกำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิก เรซิน

ตารางที่ 8 สมบัติแรงดึงและความแข็งแรงของยางวัลคาไนเซท BSNR-15 ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิก เรซิน

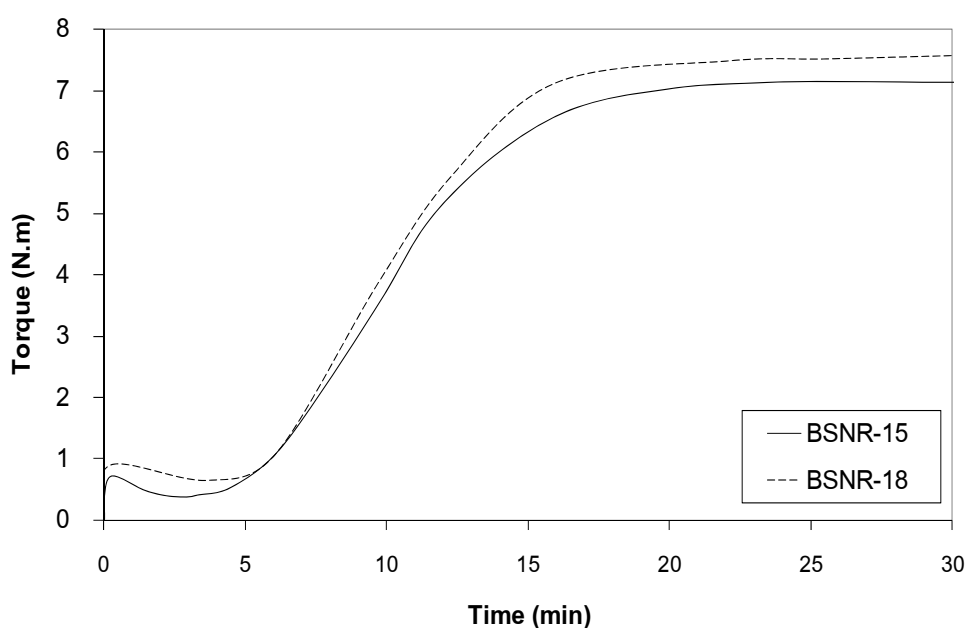
Curing system	Modulus (at 100% strain) (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (shore A)
Sulphur	1.52±0.10	16.55±1.15	642±3	68±0.5
Peroxide	1.93±0.10	6.80±1.20	259±3	70±0.5
Phenolic resin	1.14±0.12	15.31±1.18	641±2	65±0.5

จากรูปที่ 15 สามารถสรุปผลข้อมูลได้ในตารางที่ 8 พบว่า การวัลคาไนซ์ยาง BSNR-15 ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ให้ค่ามอดูลัสสูงที่สุด คือ 1.93 MPa แต่มีค่าความทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดต่ำที่สุด เท่ากับ 6.80 MPa เท่ากับ 259% ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากความแตกต่างของลักษณะโครงสร้างพันธะเชื่อมโยง โดยการวัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์จะทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนอะตอม ซึ่งมีความแข็งแรงสูงแต่มีความยืดหยุ่นต่ำ จึงทำให้ค่ามอดูลัสสูงแต่มีความสามารถในการยืดน้อย ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำไปด้วย ส่วนความแข็งแรงของยางวัลคาไนซ์พบว่าการวัลคาไนซ์ยาง BSNR-15 ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ให้ค่าความแข็งแรงที่สุด คือ 70 Shore A รองลงมาคือ ระบบกำมะถันและระบบฟีนอลิก เรซิน ที่ค่าความแข็งแรงเท่ากับ 68 และ 65 Shore A ตามลำดับ ส่วนระบบการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันให้ค่าสูงกว่าระบบฟีนอลิกเรซิน เล็กน้อย

3.2 อิทธิพลของปริมาณโบรอนในยาง BSNRs

เตรียมยางวัลคาไนซ์ของ BSNR-15 และ BSNR-18 เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณโบรอนในยาง BSNRs ที่แตกต่างกัน โดยใช้สูตรยางและเวลาการผสมในตารางที่ 2 โดยเลือกระบบการวัลคาไนซ์ที่ดีที่สุดจากข้อ 3.1 คือ ระบบกำมะถัน หลังจากนั้นขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของยางได้แก่ สมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกล

3.2.1 ลักษณะการวัลคาไนซ์



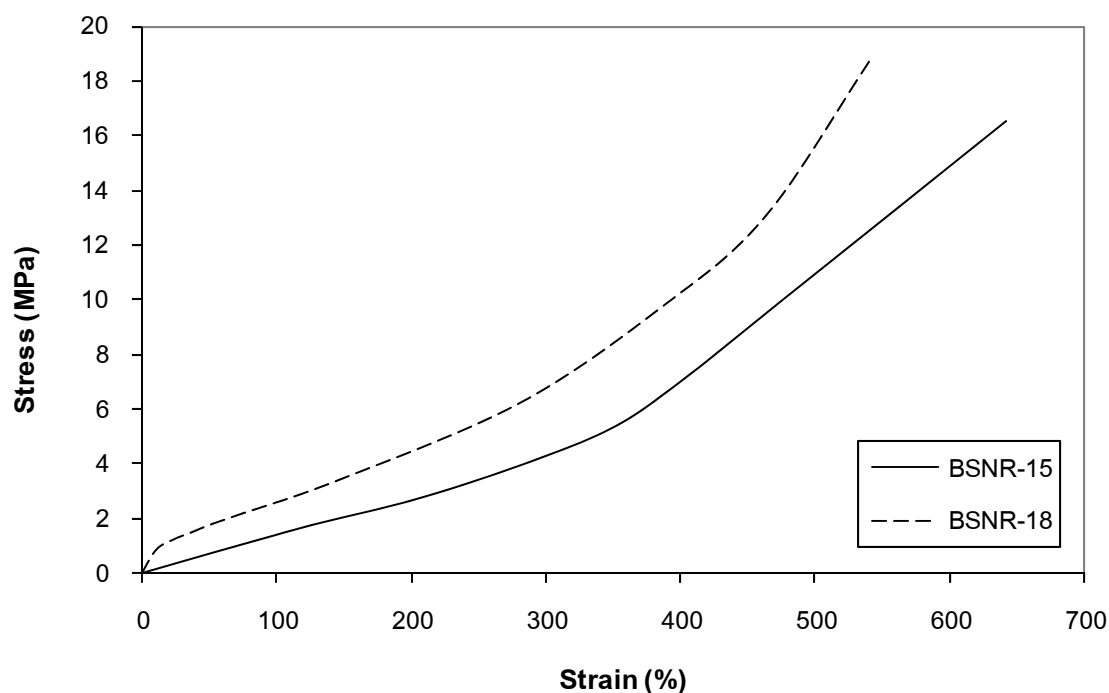
รูปที่ 16 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง BSNR-15 และ BSNR-18 ที่ใช้ระบบกำมะถัน

ตารางที่ 9 ลักษณะการวัลคาไนเซชันของยาง BSNR-15 และยาง BSNR-18 ที่ใช้ระบบกำมะถัน

Properties	Samples	
	BSNR-15	BSNR-18
Min. Torque, dN.m	0.32	0.64
Max. Torque, dN.m	7.08	7.65
MH-ML, dN.m	6.76	7.01
Scorch time, min.	4.54	5.07
Cure time, min.	15.18	14.05
Cure rate index, min ⁻¹	9.39	11.13

รูปที่ 16 แสดงลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง BSNR-15 และ ยาง BSNR-18 ข้อมูลลักษณะการวัลคาไนซ์ แสดงในตารางที่ 9 พบว่า ยาง BSNR-18 มีค่าทอร์คต่ำสุด ค่าทอร์คสูงสุด และค่าผลต่างของทอร์คสูงสุดกับทอร์คต่ำสุด สูงกว่ายาง BSNR-15 ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากโครงสร้างของยาง BSNR-18 มีส่วนที่เป็นขี้ผึ้งมากกว่า อันเนื่องมาจากการมีหมู่ไฮดรอกซิลของสารประกอบโบรอนที่ถูกเติมเข้าไปในโครงสร้าง ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยาภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางมาก รวมทั้งอาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น การเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางในรูปแบบของพันธะอีเทอร์ ทำให้ค่าทอร์คของยาง BSNR-18 มีค่าสูงกว่า ส่วนเวลาสกอชและเวลาวัลคาไนซ์มีค่าใกล้เคียงกัน สำหรับค่าดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ของยาง BSNR-18 พบว่า มีอัตราการวัลคาไนซ์สูงกว่า ยาง BSNR-15

3.2.2 สมบัติเชิงกล



รูปที่ 17 ความเค้น-ความเครียดของยาง BSNR-15 และ BSNR-18

ตารางที่ 10 สมบัติแรงดึงและความแข็งของยางวัลคาไนเซท BSNR-15 และ BSNR-18

Samples	Modulus (at 100% strain) (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (shore A)
BSNR-15	1.52±0.13	16.55±1.35	642±3	68±0.5
BSNR-18	2.93±0.11	18.89±1.30	531±2	71±0.5

รูปที่ 17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยาง BSNR-15 และยาง BSNR-18 ข้อมูลสมบัติแรงดึงและความแข็งแสดงในตารางที่ 10 พบว่า ยาง BSNR-18 มีค่ามอดูลัสสูงกว่ายาง BSNR-15 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากยาง BSNR-18 สามารถเกิดอันตรกิริยา (ได้แก่พันธะไฮโดรเจน แรงดึงดูดระหว่างขั้ว เป็นต้น) ระหว่างสายโซ่โมเลกุล และปริมาณการเกิดพันธะเชื่อมโยงสูงกว่าซึ่งสัมพันธ์กับผลต่างของค่าทอร์กข้างต้น ส่งผลให้ค่ามอดูลัสสูง นอกจากนี้ยังพบว่า ที่ระดับการยืดเดียวกัน ยาง BSNR-18 มีค่าความทนต่อแรงดึงและความแข็งสูงกว่ายาง BSNR-15 แต่

ความสามารถในการยึดจับของยาง BSNR-18 มีค่าต่ำกว่ายาง BSNR-15 เนื่องจากดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น คือโมเลกุลของยาง BSNR-18 มีความเป็นขั้วและมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง รวมทั้งการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ได้มาก ทำให้มีความแข็งแรง ดังนั้นยาง BSNR-18 จึงให้ค่าความทนต่อแรงดึงและความแข็งแรงสูงแต่ความสามารถในการยึดต่ำกว่ายาง BSNR-15

3.3 ความต้านทานต่อการเผาไหม้

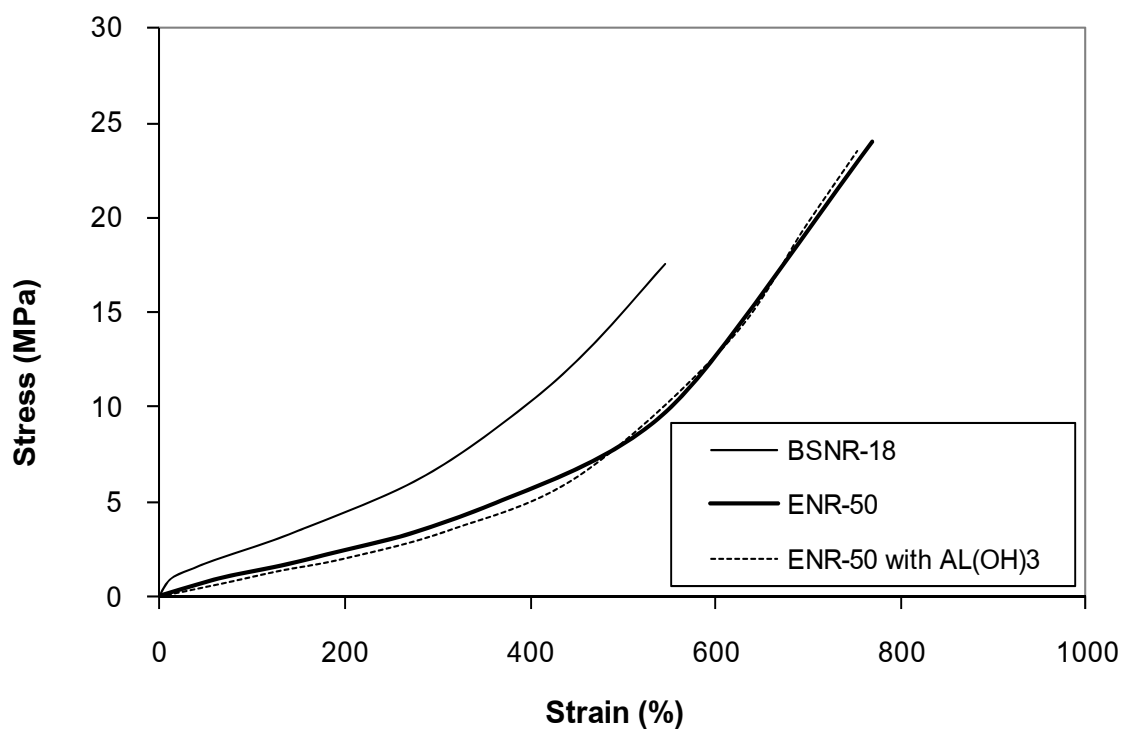
เตรียมยางวัลคาไนเซทของ BSNR-18 และ ENR-50 ที่มีการใส่และไม่ใส่ อลูมิเนียมไตรไฮดรเอต (Aluminium trihydrate, $\text{Al}(\text{OH})_3$) เป็นสารหน่วงไฟ โดยใช้สูตรยางและเวลาการผสมในตารางที่ 3 หลังจากนั้นนำยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปและศึกษาสมบัติของยาง ได้แก่ ความสามารถในการติดไฟและสมบัติเชิงกล

ตารางที่ 11 ค่า LOI ของยาง BSNR-18, ENR-50 และ ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮดรเอต ($\text{Al}(\text{OH})_3$)

Samples	LOI value
BSNR-18	26
ENR-50	26
ENR-50 with $\text{Al}(\text{OH})_3$	20

จากตารางที่ 11 พบว่า ค่าปริมาณออกซิเจนน้อยที่สุดที่ช่วยในการติดไฟ (limiting oxygen index, LOI) ของยาง BSNR-18 มีค่าเท่ากับ 26 ซึ่งสูงเท่ากับยาง ENR-50 ที่ผสมสารหน่วงไฟ อลูมิเนียมไตรไฮดรเอต โดยค่า LOI สูง แสดงถึงการติดไฟได้ช้าหรือติดไฟได้ยาก ดังนั้น ยาง BSNR-18 จึงมีสมบัติความต้านทานต่อการติดไฟเทียบเคียงกับยาง ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮดรเอต ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการดัดแปรโมเลกุลยางด้วยกรดบอริก ทำให้มีหมู่โบรอนในโครงสร้างโมเลกุลยาง BSNR โดยสารประกอบโบรอนเมื่อได้รับความร้อนจากเปลวไฟจะสามารถปลดปล่อยโมเลกุลน้ำออกมาและเกิดเป็นชั้นเคลือบผิวของโบรอนออกไซด์ป้องกันไม่ใช้พื้นผิวของวัสดุเกิดการสัมผัสกับออกซิเจนและความร้อนซึ่งเป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดการเผาไหม้ ทำให้ยางมีสมบัติในการหน่วงการติดไฟได้ สำหรับอลูมิเนียมไตรไฮดรเอตมีกลไกการหน่วงไฟโดยเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration) เกิดน้ำระเหยออกมา ทำให้พื้นผิววัสดุเย็นลง จึงไปยับยั้งกระบวนการเผาไหม้ทำให้ไฟการลามต่อไปของไฟเกิดได้ยากขึ้น

3.3.1 สมบัติเชิงกล



รูปที่ 18 ความเค้น-ความเครียดของยาง BSNR-18, ENR-50 และ ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์

ตารางที่ 12 สมบัติแรงดึงและความแข็งของยางวัลคาไนเซท BSNR-18, ENR-50 และ ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮดรอกไซด์ (Al(OH)₃)

Samples	Modulus (at 100% strain) (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (shore A)
BSNR-18	2.93±0.11	18.89±1.30	531±2	71±0.5
ENR-50	1.34±0.15	23.97±1.53	770±5	58±0.5
ENR-50 with Al(OH) ₃	1.30±0.10	23.08±2.11	768±5	58±0.5

รูปที่ 18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยาง BSNR-18, ENR-50 และ ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต โดยสมบัติแรงดึงและความแข็งของยางวัลคาไนเซชันชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 12 พบว่า ยาง BSNR-18 มีค่ามอดูลัสสูงกว่ายาง ENR-50 และยาง ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต เนื่องมาจากโครงสร้างทางเคมีของสายโซ่โมเลกุลยาง BSNR ที่มีความเป็นขั้วสูงจากการมีหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิลของไดออลและสารประกอบโบรอน ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุลโดยเฉพาะพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้ยางมีค่ามอดูลัสและความแข็งสูง นอกจากนี้ยังพบว่า ที่ระดับการยืดเดียวกัน ยาง BSNR-18 มีค่าความทนต่อแรงดึงสูงกว่ายาง ENR-50 และ ENR-50 ที่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต แต่ถึงอย่างไรก็ตามความสามารถในการยืดจนขาดยาง BSNR-18 มีค่าต่ำกว่ายาง ENR-50 ทั้งที่มีการผสมและไม่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต เนื่องจากยาง BSNR-18 มีความแข็งและสายโซ่โมเลกุลมีความเป็นขั้วสูงกว่ายาง ENR-50 ซึ่งส่งผลต่อความยืดหยุ่นของยางที่ลดลงสำหรับยาง ENR-50 ที่มีการผสมและไม่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต มีสมบัติเชิงกลและความแข็งที่ไม่แตกต่างกัน

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก เริ่มโดยการทำปฏิกิริยาเปิดวงแหวนยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR) เพื่อเกิดเป็นไดออล จากนั้นนำยางที่มีปริมาณไดออลทำปฏิกิริยากับกรดบอริก เพื่อดัดแปรโมเลกุลยางให้มีอะตอมของโบรอนอยู่ในโครงสร้าง โดยศึกษาปริมาณอัตราส่วนระหว่างกรดบอริกต่อไดออล ที่ 0.5, 1.0 และ 1.5 ที่อุณหภูมิ 60°C พบว่า ที่สภาวะการใช้กรดบอริกต่อไดออล เท่ากับ 1.0 เวลาทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง ให้ระดับการเติมของโบรอนในโมเลกุลยางสูงที่สุด เท่ากับ 18 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบพีคที่ตำแหน่งเคมีคอลชิฟท์ เท่ากับ 3.49 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลในสารประกอบโบรอนที่อยู่ในโครงสร้างของยางที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริก นอกจากนี้ยังปรากฏหมู่ฟังก์ชันจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ที่แถบดูดกลืนเลขคลื่น $1194\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ ของพันธะ --O--B-- จากนั้นนำยางธรรมชาติที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยกรดบอริกที่มีปริมาณธาตุโบรอนแตกต่างกัน 3 ระดับ คือ 18, 15 และ 4 เปอร์เซ็นต์โดยโมล โดยให้ชื่อเรียกว่า BSNR-18, BSNR-15 และ BSNR-4 ไปศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมี ได้แก่ การวิเคราะห์ปริมาณธาตุโบรอน ความหนืด และสมบัติเชิงความร้อน พบว่า ปริมาณธาตุโบรอน ความหนืด อุณหภูมิคล้ายแก้วและอุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุดเพิ่มขึ้นตามปริมาณโบรอนที่มีอยู่ในยาง BSNRs สำหรับสมบัติยางวัลคาไนเซชันของ BSNR-15 ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์แตกต่างกัน ได้แก่ ระบบกำมะถัน ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบฟีนอลิก เรซิน พบว่า

ค่าทอร์กสูงสุด และค่าผลต่างทอร์กของยาง BSNR ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมะถันมีค่าสูงและมีระยะเวลาสกอชยาวที่สุด ในขณะที่มีเวลาวัลคาไนซ์สั้นและมีอัตราการวัลคาไนซ์เร็วกว่าระบบเปอร์ออกไซด์และฟีนอลิก เรซิน ตามลำดับ การวัลคาไนซ์ยาง BSNR ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ให้ค่ามอดูลัสและความแข็งแรงสูงที่สุด แต่มีค่าความทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดต่ำที่สุด ในขณะที่ระบบกัมมะถันและฟีนอลิก เรซิน ให้สมบัติด้านแรงดึงไม่แตกต่างกัน เมื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณโบรอนในยาง BSNR ได้แก่ BSNR-18 และ BSNR-15 ที่มีต่อสมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมะถัน พบว่า ยางทั้ง 2 ชนิด มีเวลาสกอชและเวลาวัลคาไนซ์ไม่แตกต่างกัน ในขณะที่ค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุดและผลต่างค่าทอร์กของยาง BSNR-18 สูงกว่ายาง BSNR-15 ส่วนค่ามอดูลัส ความทนต่อแรงดึงและความแข็งแรงจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณโบรอนที่มีอยู่ในยาง BSNRs สำหรับสมบัติความต้านทานต่อการติดไฟของยาง BSNR-18 เปรียบเทียบกับยาง ENR-50 และยาง ENR-50 ที่ใส่สารอลูมิเนียมไตรไฮเดรต โดยแสดงในเทอมของ Limit oxygen index (LOI) พบว่า ยาง BSNR-18 มีค่า LOI เท่ากับ 26 ซึ่งสูงเทียบเท่ากับ ENR-50 ที่ใส่สารอลูมิเนียมไตรไฮเดรต ส่วนยาง ENR-50 ที่ไม่ใส่สารอลูมิเนียมไตรไฮเดรตมีค่า LOI ต่ำสุด คือ 20 สมบัติเชิงกลของยาง BSNR-18 มีค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึง รวมทั้งความแข็งแรงสูงกว่ายาง ENR-50 ที่ผสมและไม่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต แต่ถึงอย่างไรก็ตามความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าต่ำกว่า สำหรับยาง ENR-50 ที่มีผสมและไม่ผสมอลูมิเนียมไตรไฮเดรต มีสมบัติเชิงกลและความแข็งแรงที่ไม่แตกต่างกัน

คำขอบคุณ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ฝ่ายวิชาการ ที่ให้การสนับสนุนการศึกษาวิจัยสัญญาเลขที่ MRG5580104 อย่างดียิ่งตลอดโครงการ

ข้อเสนอแนะ

ศึกษาชนิดของสารประกอบโบรอนตัวอื่นๆ สำหรับใช้ในการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติการหน่วงไฟ

เอกสารอ้างอิง

- Armitage P, Ebon JR, Hunt BJ, Jones MS, Thorpe FG. Chemical modification of polymers to improve flame retardance. The influence of boron-containing groups. *Polymer Degradation and Stability* 1996; 54: 387–93.
- Arthur LT and K Quil. Commercial flame retardant applications of boron compounds. In: *Flame Retardants '92*, edited by The plastics and Rubber Institute, London and New York, Elsevier Applied Science 1992; 233–237.
- Chiang WY, Hu CH. Approaches of interfacial modification for flame retardant polymeric materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2001; 32: 517–524.
- Colquhoun HM, Lewis DF. Polyetherketones from diarylcarboranes: a new approach to semi-inorganic polymers. *Polymer* 1997; 38: 2447-2453.
- Cullis CF, Hirschler MM. *The Combustion of Organic Polymers*. Clarendon Press, Oxford. 1981; 1-100.
- Dechirico A, Audisio G, Provasoli F, Armanini M, Franzese R. Flame-retardant polymeric additives for polyolefins different role of phosphoric and boric acids as FR agents in their reaction-products with triglycidyl isocyanurate. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*. 1993; 74: 343–348.
- Derouet D, Intharapat P, Tran Q N, Gohier F, Nakason C. 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* 2009; 45: 820-836.
- Derouet D, Brosse JC, Cauret L, Morvan F, Mulder-Houdayer S. Chemical modification of polydienic elastomers by organophosphorated reagents. *Journal of Applied Polymer Science* 2003; 87: 47-60.
- Ebdon JR, Jones MS. Flame retardants (Overview). In: *Polymeric materials encyclopedia*, edited by Salomone JC, London, CRC Press 1996; 2397–2411.

Ferry L, Lopez Cuesta JM, Chivas C, Mac Way Hoy G, Dvir H. Incorporation of a grafted brominated monomer in glass fiber reinforced polypropylene to improve the fire resistance. *Polymer Degradation and Stability* 2001; 74: 449–456.

George KE. Blends and Alloys. London, Chapman and Hall 1993: 5-250.

George KE, Joseph R, Francis J. Studies on NBR/PVC blends. *Journal of Applied Polymer Science* 1986; 32: 2867-2873.

Gerard W. The Organic Chemistry of Boron. London, Academic Press 1961; 1-49.

Intharapat P, Derouet D, Gohier F, Nakason C. Compatibilization of natural rubber and EVA blend with NR-g-PDMMMP: Influence of loading level of compatibilizer, e-Polymers *Journal* 2009; 075: 1-14.

Intharapat P, Derouet D, Nakason C. Thermal and Flame Resistance Properties of Natural Rubber-g-poly(dimethyl(methacryloyloxymethyl)phosphonate). *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 115: 255–262.

Jana T, Roy BC, Maiti S. Biodegradable film: Modification of the biodegradable film for fire retardancy. *Polymer Degradation and Stability* 2000; 69: 79-82.

Joseph P, Ebdon JR. Recent developments in flame-retarding thermoplastics. In: Fire retardant materials, edited by Horrocks AR and Price D, Cambridge, Woodhead publishing limited 2001; 220.

Koklas SN, Sotiropoulou DD, Kallitsis JK, Kal-foglou K. Compatibilization of chlorinated polyethylene/poly(vinyl chloride) blends with epoxidized natural rubber. *Polymer* 1991; 31: 66-72.

Kukaleva N, Jollands M, Cser F, Kosior E. Influence of Phase Structure on Impact Toughening of Isotactic Polypropylene by Metallocene-Catalyzed Linear Low-Density Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 2000; 76: 1011-1018.

- Li J, Shanks RA, Long Y. Mechanical properties and morphology of polyethylene–polypropylene blends with controlled thermal history. *Journal of Applied Polymer Science* 2000; 76: 1151-1164.
- Lu SY, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science* 2002; 27: 1661–712.
- Lyons JW. *Chemistry and Uses of Fire Retardants*. New York, Wiley Interscience 1970; 20-119.
- Ohlsson B, Hassander H, Tornell B, Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends. *Polymer* 1998; 39: 4715-4721.
- Pukanszky B, Fortenly I, Kovar J, Tudos F. Particle break-up and coalescence in heterogeneous PP/EPDM blends; effect of particle size on some mechanical properties. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* 1991; 15: 31-38.
- Ramesan MT. Thermogravimetric analysis, flammability and oil resistance properties in natural rubber and dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber blends. *Reactive & Functional Polymers* 2004; 59: 267–274.
- Sathe SN, Devi S, Rao KV. Relationship between morphology and mechanical properties of binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon 6. *Journal of Applied Polymer Science* 1996; 61: 97-107.
- Simionescu CI, Denes F, Macoveanu MM, Negulescu I. Surface modification and grafting of natural and synthetic fibres and fabrics under cold plasma conditions. *Makromolekulare Chemie, Supplement* 1984; 8: 17–36.
- Son D, Keller TM. Oxidative stable carborane–siloxane–diacetylene copolymer. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1995; 33(17):2969–2972.

- Stricker F, Friedrich C, Mulhaupt R. Influence of morphology on rheological and mechanical properties of SEBS-toughened, glass-bead-filled isotactic polypropene. *Journal of Applied Polymer Science* 1998; 69: 2499-2506.
- Valsamis LN, Kearney MR, Dagli SS, Merhta DD, Polchocki AP. Phase morphology of a model polyblend fabricated in industrial mixers: Time and melt flow dependent supradomain structures. *Advances in Polymer Technology* 1988; 8: 115-130.
- Walters MW, Keyte DN. Heterogeneous structure in blends of rubber polymers. *Rubber Chemistry and Technology*. 1965; 38: 62.
- Wang ZY, Liu Y, Wang Q. Flame retardant polyoxymethylene with aluminium hydroxide/melamine/novolac resin synergistic system. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95: 945-954.
- Wilkie CA, Suzuki M, Xiaoxing D, Deacon C, Chandrasiri JA, Xue TJ. Grafting to achieve flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability* 1996; 54: 117–124.
- Yang W, Wu Q, Zhon L, Wang S. Styrene-co-acrylonitrile resin modifications of PVC/CPE blends. *Journal of Applied Polymer Science* 1997; 66: 1455-1460.

ภาคผนวก

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

Punyanich Intharapat and Aroon Kongnoo. Preparation and Properties of Diol Functionalized Epoxidized Natural Rubber. Advanced Materials Research 2013; 747: 493-496.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

เชิงวิชาการ: ได้มีการนำไปใช้ในการเรียนการสอน รายวิชา 835-509 การจัดการเทคโนโลยี-สิ่งแวดล้อม: พอลิเมอร์และสิ่งแวดล้อม หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาการจัดการสิ่งแวดล้อม คณะการจัดการสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์