

โครงการย่อยที่ 2
การดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟด้วยบิวทิลเมทาคริเลต
และ 2-ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต

ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ข้อมูลโครงการ

กลุ่มโครงการการสังเคราะห์พอลิเมอร์เชิงประกอบและพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติ มข. (1)

สัญญาเลขที่ RDG4750043

โครงการย่อยที่ 2

(ภาษาไทย) การดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟด้วยบิวทิลเมทาคริเลต และ 2-ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

คำสำคัญ น้ำยางธรรมชาติ บิวทิลเมทาคริเลต 2-ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต

(ภาษาอังกฤษ) Modification of Natural Rubber Latex by Grafting with n-butyl methacrylate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate

Keyword Natural Rubber Latexes, n-butyl methacrylate, 2-(dimethylamino)ethyl-methacrylate

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสารและ E-mail

ชื่อ-สกุล นายไชยวัฒน์ รักสกุลพิพัฒน์

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

โทรศัพท์/โทรสาร 0-4320-2222-41 ต่อ 2243 / 0-4320-2373 E-mail charuk@kku.ac.th

นักศึกษาหรือนักวิจัย หน่วยงานสังกัด ที่อยู่ หมายเลขโทรศัพท์ โทรสาร และ E-mail

ชื่อ-สกุล นางสาวพันธุ์มณี จันทิก และ นางสาวอมรรัตน์ ประทัศน์

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

โทรศัพท์/โทรสาร 0-4320-2222-41 ต่อ 2243 / 0-4320-2373 E-mail -

ชื่อและสถานที่ติดต่อของผู้บังคับบัญชาของหน่วยงานของหัวหน้าโครงการ

ชื่อ-สกุล ผศ.ดร.ไฉนพร ค่านวิรุทัย

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

โทรศัพท์/โทรสาร 0-4320-2222-41 ต่อ 2243 / 0-4320-2373 E-mail chanai@kku.ac.th

วันเริ่มต้นโครงการ 15 กันยายน 2547 วันสิ้นสุดโครงการ 30 เมษายน 2548

เวลาที่ทำวิจัยทั้งสิ้น 7 เดือน 15 วัน

บทคัดย่อ

การดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟด้วย 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต (2-(dimethylamino)ethylmethacrylate) และบิวทิลเมทาคริเลต(butylmethacrylate) ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ใช้ tert-butylhydroperoxid(t-BHP) และ tetraethylenepentamine(TEPA) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา(initiator) ศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และ อุณหภูมิ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟ(grafting efficiency) โครงสร้างของพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์พิสูจน์ด้วยเทคนิค IR และเทคนิค NMR สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ทดสอบด้วยเทคนิค DTA และเทคนิค DSC ในงานวิจัยนี้พบว่าบิวทิลเมทาคริเลตสามารถกราฟบนยางธรรมชาติได้ ประสิทธิภาพการกราฟสูงสุดเท่ากับ 49% ในสภาวะ ปริมาณมอนอเมอร์ 20% ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3% และอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ส่วน 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต ได้ประสิทธิภาพการกราฟสูงสุดเท่ากับ 41% เกิดขึ้นในสภาวะ มอนอเมอร์ 20% ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3% และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และสมบัติทางความร้อนของโคพอลิเมอร์ดีขึ้นเมื่อเทียบกับโฮโมพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด

คำสำคัญ: น้ำยางธรรมชาติ บิวทิลเมทาคริเลต 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต

Abstract

Modification of natural rubber latexes by grafting with n-butylmethacrylate and 2-(dimethylamino)ethylmethacrylate by emulsion polymerization whereby polymerization is initiated by a redox couple tetraethylenepentamine(TEPA) and tert-butylhydroperoxide (t-BHP). The effects of amounts of monomer, temperature and initiator on grafting efficiency were investigated. The structures of polymers were characterized by FT-IR spectroscopy and NMR. Thermal properties of polymers were examined by DTA and DSC. In this experiment, for n-butylmethacrylate significant amounts of grafting efficiency(49%) at monomer 20% initiator 3% and temperature 50 °C for 2-(dimethylamino)ethylmethacrylate significant amounts of grafting efficiency(41%) at monomer 20% initiator 3% and temperature 30 °C. Thermal properties of copolymers are better than poly(n-butylmethacrylate) and poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)

Keyword: natural rubber latexes, n-butyl methacrylate, 2-(dimethylamino)ethyl-methacrylate

สารบัญ

	หน้า
ข้อมูลโครงการ	44
บทคัดย่อภาษาไทย	45
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	45
สารบัญ	46
สารบัญตาราง	47
สารบัญรูป	49
 บทที่ 1 บทนำ	 51
1.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber).....	51
1.2 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex).....	52
1.3 อะคริลิก (Acrylic).....	53
1.4 การเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization).....	54
1.5 การเตรียมกราฟโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการกราฟ.....	57
1.6 การศึกษา การดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติและการประยุกต์ใช้.....	60
1.7 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	60
 บทที่ 2 การทดลองและผลการทดลอง	 61
2.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	61
2.2 การดำเนินการทดลอง.....	62
2.3 ผลการทดลอง และอภิปราย.....	68
 บทที่ 3 สรุปผลการทดลอง ปัญหาและข้อเสนอแนะ	 92
3.1 สรุปผลการทดลอง.....	92
3.2 ปัญหาและข้อเสนอแนะ.....	92
 เอกสารอ้างอิง	 94
ภาคผนวก	95

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ	52
1.2 องค์ประกอบของเฟสที่เป็นยาง	52
2.1 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ บิวทิลเมทาคริเลต โดยการแปรปริมาณบิวทิลเมทาคริเลต	63
2.2 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ บิวทิลเมทาคริเลต โดยแปรปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา	64
2.3 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ บิวทิลเมทาคริเลตโดยแปรชนิดของสารลดแรงตึงผิว	65
2.4 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลตโดยแปรปริมาณ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต	65
2.5 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ (2-ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต โดยแปรอุณหภูมิ	66
2.6 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)- เอทิลเมทาคริเลตโดยแปรปริมาณ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	66
2.7 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของยางธรรมชาติ พอลิบิวทิลเมทาคริเลต และกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ	69
2.8 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการกราฟต์	74
2.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการกราฟต์	75
2.10 ผลของปริมาณ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพ การกราฟต์	76
2.11 ผลของชนิดสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการกราฟต์	77
2.12 คุณสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่วัดโดยเครื่อง TG-DTA ภาย ใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที	78
2.13 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของยางธรรมชาติ พอลิ2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต และกราฟต์ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ	81
2.14 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการกราฟต์	85
2.15 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการกราฟต์	86
2.16 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพ	

การกราฟต์	87
2.17 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ ที่ทดสอบโดยTG-DTA ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที	89

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	รูปร่างของไมเซลล์	55
1.2	องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน	56
2.1	เปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของ ยางธรรมชาติ พอลิบิวทิลเมทาคริเลต และ บิวทิลเมทาคริเลตกราฟต์บนยางธรรมชาติ	70
2.2	NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ	71
2.3	NMR สเปกตรัมของไฮโมพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต	72
2.4	NMR สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลต	73
2.5	ผลของปริมาณมอนอเมอร์ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์	74
2.6	ผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์	75
2.7	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของยางธรรมชาติ	78
2.8	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของพอลิบิวทิลเมทาคริเลต	79
2.9	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต 20% บนยางธรรมชาติ	79
2.10	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต 30% บนยางธรรมชาติ	80
2.11	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต 40% บนยางธรรมชาติ	80
2.12	เปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ พอลิ2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต และกราฟต์ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ	82
2.13	NMR สเปกตรัมของไฮโมพอลิเมอร์ของ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต	83
2.14	NMR สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต	84
2.15	ผลของปริมาณมอนอเมอร์ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์	85
2.16	อิทธิของอุณหภูมิ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์	86
2.17	ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกราฟต์	87
2.18	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต	90
2.19	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต 20 % บนยางธรรมชาติ	90

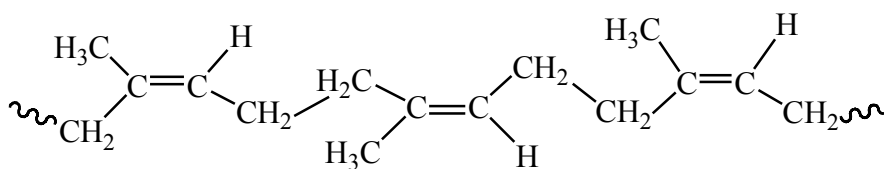
2.20	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์2-(ไคเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต 30 % บนยางธรรมชาติ	91
2.21	TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์2-(ไคเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต 40 % บนยางธรรมชาติ	91

1. บทนำ

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในการค้าจะได้จากต้นยางพาราซึ่งเดิมมีเฉพาะในทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น ได้มีผู้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา สำหรับในประเทศไทยพบว่ายางพาราสามารถเจริญเติบโตได้ดีทางภาคใต้ และภาคตะวันออก ต่อมาได้มีการนำยางพารามาทดลองปลูกในภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทยซึ่งปรากฏว่าได้ผลเป็นที่น่าพอใจและยางที่ได้มีคุณภาพดี และในอนาคตน่าจะมีการพัฒนาให้เพาะปลูกในภาคอื่น ๆ ทั่วประเทศต่อไป ทำให้ปัจจุบันประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการผลิตส่งออกยางธรรมชาติมากที่สุดในโลก ยางพาราจึงเป็น ทรัพยากรหนึ่งของประเทศที่สามารถทำรายได้ให้ประเทศอย่างยั่งยืน โดยในปี พ.ศ. 2545 ไทยมีปริมาณการผลิตประมาณ 2.62 ล้านตันและมีการส่งออกในรูปของยางดิบประมาณ 2.35 ล้านตัน คิดเป็นมูลค่าการส่งออก 74,604 ล้านบาท จากข้อมูลดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการนำยางธรรมชาติไปแปรรูปให้เป็นผลิตภัณฑ์เพื่อเพิ่มมูลค่าเพียงแค่ประมาณร้อยละ 10 เท่านั้น แต่ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากยางดิบสามารถทำรายได้ให้ประเทศจากการส่งออกสูงถึง 54,172 ล้านบาท คิดเป็นร้อยละ 72.6 ของการส่งออกยางดิบและน้ำยางปริมาณ 2.35 ล้านตัน ดังนั้น จึงเป็นที่ชัดเจนว่าอุตสาหกรรมการแปรรูปยางดิบให้เป็นผลิตภัณฑ์นั้นมีความสำคัญอย่างมาก เพื่อพัฒนาและสนับสนุนอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยางให้ขยายใหญ่จึงมีความจำเป็นที่จะต้องมีการปรับปรุงคุณภาพยางเพื่อให้มีการใช้งานได้หลากหลายเพื่อเพิ่มมูลค่าแก่ยาง

1.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

โมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงประกอบด้วยสองธาตุเท่านั้นคือ C และ H มีหน่วยซ้ำ ๆ กันเป็นไอโซพรีน(C_5H_8) จากการศึกษาพบว่าหน่วยที่ซ้ำ ๆ กันเหล่านี้มีการจัดแบบซิส(cis) กล่าวคือหมู่ CH_3 ของทุกหน่วยอยู่ข้างเดียวกันของพันธะคู่โดยตลอด ยางธรรมชาติประกอบด้วยโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000 -3,00,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุลเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1,300,000 ยางธรรมชาติส่วนใหญ่ที่พบมีโครงสร้างดังนี้



cis-isoprene

1.2 น้ำยางธรรมชาติ(Natural rubber latex)

น้ำยางสดจากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นหรือสีครีม อยู่ในสถานะ สารแขวนลอย มีความหนาแน่น 0.975-0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าความเป็นกรด-ด่าง(pH) 6.5-7.0 ความหนืดและส่วนประกอบต่างๆขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น พันธุ์ยาง อายุของต้นยาง ฤดูกาลที่กรีดยาง และวิธีการกรีดยาง เป็นต้น องค์ประกอบของยางธรรมชาติโดยทั่วไปแสดงได้ดังในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ

ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์(โดยน้ำหนัก)
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด(Total Solid Content,TSC)	36
เนื้อยางแห้ง(Dry Rubber Content,DRC)	33
สารพวกโปรตีน	1-1.5
เถ้า	0-1
น้ำตาล	1
น้ำ	60.5-62

ปริมาณน้ำยางอาจแปรปรวนตั้งแต่ 25-45% ความแตกต่างระหว่าง TSC และ DRC จะประมาณ 3% แต่ถ้าเป็นน้ำยางที่ปั่นให้ข้นแล้ว ความแตกต่างจะลดเหลือประมาณ 1.5% และเมื่อนำน้ำยางสดไปปั่นด้วยเครื่องอัลตราเซนตริฟิวจ์(ultracentrifuge) จะแยกออกได้เป็นสามชั้นซึ่งชั้นบนมีอนุภาคของยางเป็นองค์ประกอบหลัก ชั้นกลางเป็นสารละลายค่อนข้างใสเรียกว่า C-serum และชั้นล่างเป็นส่วนประกอบของอนุภาคลูทอยด์(lutoid) ซึ่งเมื่อทำให้เมมเบรน(membrane) ของลูทอยด์แตกออกจะได้ B-serum

1.2.1 เฟสที่เป็นยาง(Rubber phase)

องค์ประกอบของเฟสที่เป็นยางแสดงไว้ในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 องค์ประกอบของเฟสที่เป็นยาง

องค์ประกอบ	เปอร์เซ็นต์
ไฮโดรคาร์บอน(Hydrocarbon)	86
สารประเภทโปรตีน(Proteinaceous substance)	1
สารประเภทไขมัน(Lipid substance)	3
น้ำ	10

ส่วนของยางมีโครงสร้างเกือบทั้งหมดเป็น cis-1,4-polyisoprene มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้าง อนุภาคยางมีการกระจายขนาดกว้างตั้งแต่ 0.02-3 ไมโครเมตร รูปร่างของอนุภาคส่วนมากเป็นวงกลม(sphere) และที่ผิวของอนุภาคยางมีเมมเบรน ประกอบด้วยโปรตีนและไขมันล้อมรอบ ทำให้อนุภาคของยางแขวนลอยอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียร

1.2.2 เฟสที่เป็นเซรัม(Serum phase)

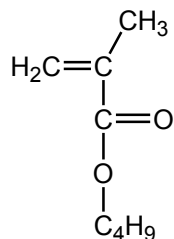
เฟสที่เป็นเซรัม หรือที่เรียกว่า C-serum ซึ่งเป็นสารละลายก่อนข้างใส จะมีความหนาแน่นน้อยกว่า 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร ประกอบด้วยคาร์โบไฮเดรต โปรตีน กรดอะมิโน เอ็มไซม์ และสารประกอบไนโตรเจน

1.2.3 เฟสที่เป็นลูทอยด์(Lutoid phase)

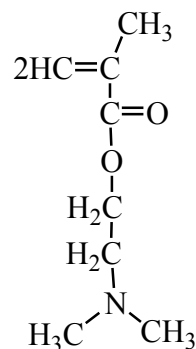
ลูทอยด์มีลักษณะเป็นทรงกลม ประกอบด้วยโปรตีนที่ละลายน้ำได้ 20% และอีก 70% เป็น Hevein และสารที่ไม่ใช่ยาง(non -rubber substances) ซึ่งได้แก่ โปรตีน คาร์โบไฮเดรต(น้ำตาล) กรดไขมัน และเกลือต่างๆ เป็นต้น

1.3 อะคริลิก(Acrylic)

สมบัติเด่นของอะคริลิกคือ มีความเป็นขั้วสูงมาก จึงทนต่อน้ำมัน ความร้อน สภาพอากาศ และโอโซนได้ ทนต่อแสงอัลตราไวโอเลต และต่อการเกิดไฮโดรลิซิสมีความทนทานต่อสารเคมีที่กัดกร่อน ทนต่อการกระทบกระเทือนจากแรงภายนอก फिल्मที่ได้จากอะคริลิกจะมีความเงาสูงเข้ากับผงสีได้ดี นอกจากนี้อะคริลิกยังยึดผิวหน้าได้ดีมีความแข็งแรงทนทานจึงใช้งานกันมากในอุตสาหกรรมเคลือบผิว กาว สีทาบ้านทั้งภายนอกและภายใน มอนอเมอร์ในตระกูลอะคริลิกที่ใช้ศึกษา มีสองชนิดคือ บิวทิลเมทาคริเลต และ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตซึ่งมีโครงสร้างดังนี้



บิวทิลเมทาคริเลต



2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต

สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของบิวทิลเมทาคริเลต และ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตมีดังต่อไปนี้

สมบัติทางกายภาพ	บิวทิลเมทาคริเลต	2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต
สถานะ	ของเหลว	ของเหลว
ลักษณะทางกายภาพ	ไม่มีสี	ไม่มีสี
น้ำหนักโมเลกุล (กรัม/โมล)	142.2	152.2
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	163	182-192
จุดหลอมเหลว/จุดเยือกแข็ง (องศาเซลเซียส)	-50	-30-65
ความถ่วงจำเพาะ(SPECIFIC GRAVITY)	0.889	-
ความหนาแน่นไอ(VAPOR DENSITY)	4.8	-
ความดันไอ(mmHg) ที่ 20 องศาเซลเซียส	4.9	-
การละลายน้ำ(กรัม/100 มล.)ที่ 20 องศาเซลเซียส	0.6	-

1.4 การเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)²

การเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันมีองค์ประกอบหลักคือ ตัวกลาง(น้ำ) ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) สารอิมัลซิไฟเออร์(emulsifier) และมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายในน้ำ

องค์ประกอบหลักในกระบวนการได้แก่

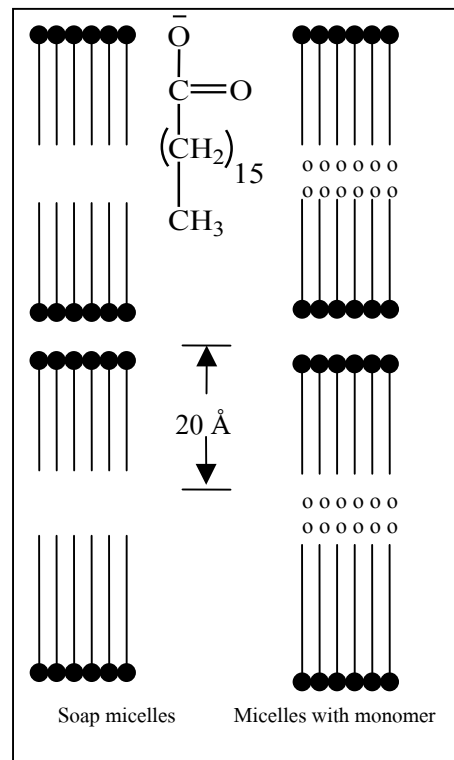
1. มอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมาก
2. ตัวกลาง(dispersing media) ซึ่งได้แก่น้ำ
3. สารอิมัลซิไฟเออร์ซึ่งได้แก่สบู่หรือผงซักฟอก ทำหน้าที่ลดความตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดภาวะอิมัลชัน
4. ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่สามารถละลายน้ำได้ เช่น เปอร์ซัลเฟต หรือเปอร์ออกไซด์

การเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเริ่มต้นด้วยการตีสบู่หรือผงซักฟอกรวมกับน้ำ สบู่จะละลายในน้ำเพียงเล็กน้อยส่วนที่เหลือจะเกาะกันเป็นกลุ่มเรียกว่าไมเซลล์(micelle) ซึ่งโดยปกติแต่ละไมเซลล์ประกอบด้วยโมเลกุลของสบู่ 50-100 โมเลกุล ตามที่ทราบกันดีโมเลกุลของสบู่ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วนได้แก่ ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีสภาพขั้วและหมู่คาร์บอกซิลิกที่มีสภาพขั้วที่ปลายดั่งนั้นโมเลกุลของสบู่ซึ่งเป็นองค์ประกอบของไมเซลล์จะมีส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีทิศทางชี้เข้าข้างใน ส่วนหมู่คาร์บอกซิลิกซึ่งชอบน้ำชี้ออกข้างนอก เมื่อเติมมอนอเมอร์(หรือกลุ่มมอนอเมอร์) ที่มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำเข้าไปในระบบขณะที่มีการกวนตลอดเวลา มอนอเมอร์บางส่วนจะละลายในไมเซลล์ทำให้ขนาดของไมเซลล์เพิ่มขึ้น มอนอเมอร์อื่นๆ(ยกเว้นที่ละลายไปซึ่งมี

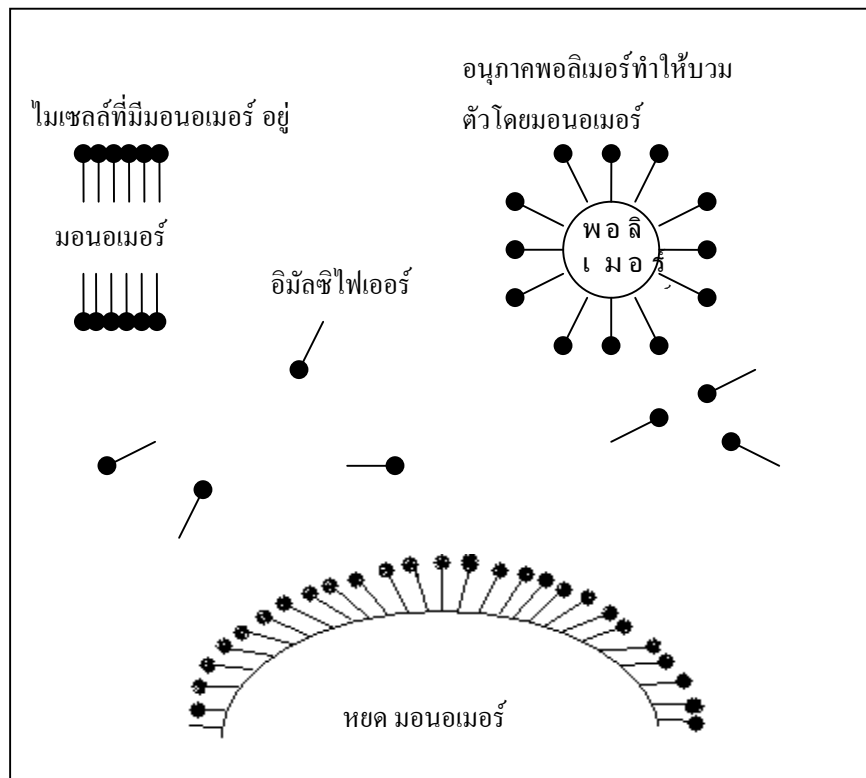
เพียงเล็กน้อยเท่านั้น) จะอยู่กันเป็นหยดเล็กๆ ที่มีรัศมี 2-3 ไมครอน กระจายไปทั่วระบบ หยดมโนเมอร์ เหล่านี้อยู่ค่อนข้างเสถียร(ไม่รวมตัวเป็นหยดใหญ่ขึ้น) โดยสบู่ซึ่งละลายจะทำหน้าที่เป็นตัวอิมัลซิไฟเออร์ ดังนั้นระบบประกอบด้วย 3 ส่วนด้วยกัน คือ

1. ส่วนของน้ำที่มีสบู่และมโนเมอร์ละลายอยู่เล็กน้อย
2. หยดมโนเมอร์ที่อยู่ค่อนข้างเสถียรเพราะสบู่ที่ละลาย
3. ไมเซลล์ที่อิมตัวด้วยมโนเมอร์ที่มีขนาดเล็กกว่าหยดมโนเมอร์มาก แต่มีจำนวนมากกว่ามาก

องค์ประกอบของระบบในขณะนี้ แสดงในรูปที่ 1.1 และ 1.2



รูปที่ 1.1 รูปร่างของไมเซลล์



รูปที่ 1.2 องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน¹

เมื่อเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยาซึ่งสามารถละลายในน้ำได้ ลงสู่ระบบ เมื่ออยู่ในสภาวะเหมาะสม ตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะแตกตัวได้อนุมูลอิสระ (Free radical) ที่สามารถริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์-เชนได้ ซึ่งสามารถเกิดได้ทั้ง 3 ตำแหน่งคือ

1. มอนอเมอร์ที่ละลายน้ำ
2. หอยดมอนอเมอร์โดยการแพร่เข้าไปยังหอยดมอนอเมอร์ เหล่านี้
3. ไมเซลล์โดยการแพร่เข้าไปสู่ไมเซลล์

เนื่องจากในสารละลายของน้ำมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำมาก การเกิดพอลิเมอร์จึงเป็นไปได้ยาก การเกิดพอลิเมอร์จึงเริ่มที่ในไมเซลล์และหอยดมอนอเมอร์เท่านั้น จากการคำนวณพบว่าจำนวนไมเซลล์มีประมาณ 10^{18} ไมเซลล์ต่อตารางเซนติเมตร หรือเทียบเท่ากับพื้นผิว 50-100 ตารางเมตร ซึ่งจากการประมาณคิดเป็น 10-1000 เท่าของพื้นผิวทั้งหมดของหอยดมอนอเมอร์ เนื่องจากอัตราการแพร่ของอนุมูลอิสระแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิว อนุมูลอิสระทั้งหมดที่เกิดขึ้นจะแพร่เข้าไปยังไมเซลล์และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งหมดเกิดขึ้นในไมเซลล์ จากการคำนวณพบว่าไม่มีการเกิดพอลิเมอร์ในหอยดมอนอเมอร์ เลย เมื่ออนุมูลอิสระแพร่เข้าไปยังไมเซลล์ (ประมาณ 1/1000 ของไมเซลล์เท่านั้นที่รับอนุมูลอิสระเข้าไป) กระบวนการอินิทิเอชันและโพรพาเกชันเกิดขึ้นทันที ซึ่งในขณะเดียวกันจะมีการป้อนมอนอ

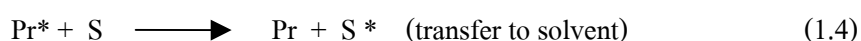
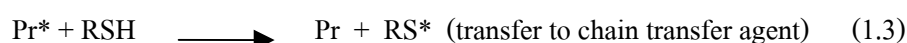
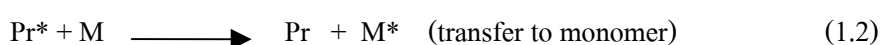
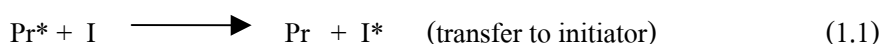
เมอร์ จากแหล่งอื่นๆ ก็จากหอยคมอนเมอร์และที่ละลายน้ำเข้าไปยังไมเซลล์นี้ ขนาดของไมเซลล์จะขยายใหญ่ขึ้นควบคู่ไปกับการเกิดการแพร่(ซึ่งขณะนี้เรียกว่าอนุภาคมอนเมอร์-พอลิเมอร์) จึงจำเป็นต้องเพิ่มโมเลกุลของสบู่เข้ามาเพื่อคงความเสถียรของไมเซลล์นั้น ซึ่งก็ทำได้โดยดูดเอาไมเซลล์อื่นๆที่ไม่ได้มีการเริ่มต้นปฏิกิริยา ดังนั้นไมเซลล์อื่นๆจะถูกดูดโดยอนุภาคมอนเมอร์-พอลิเมอร์จนหมดสิ้น เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเพียง 2-20% ขึ้นกับรายละเอียดของระบบ การแพร่จะดำเนินไปเรื่อยๆในอนุภาคมอนเมอร์-พอลิเมอร์จนกว่าอนุโมลิอิสระอื่นๆจะแพร่เข้าไปยังอนุภาคนั้น ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นทันที อย่างไรก็ตามอนุภาคมอนเมอร์-พอลิเมอร์อยู่กันอย่างค่อนข้างโดดเดี่ยว(ห่างไกลจากอนุภาคมอนเมอร์อื่น) เป็นเหตุให้กระบวนการหยุดปฏิกิริยาปกติ กล่าวคือการรวมตัวของโซ่เรดิคัลพอลิเมอร์ 2 โซ่ มีโอกาสเกิดขึ้นน้อย ผลที่ได้ก็คืออัตราการแพร่เกิดเร็วมาก และได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าพอลิเมอร์ที่ได้เตรียมจากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอนุโมลิอิสระชนิดอื่นๆมาก

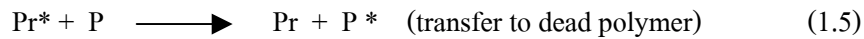
1.5 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการกราฟต์^{4,5}

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ ต้องทำให้เกิดตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาขึ้นบนโมเลกุลของพอลิเมอร์ จึงจะสามารถเกิดการโคพอลิเมอไรซ์ได้ วิธีที่ใช้เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ ได้จากวิธีเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน(radical polymerization) ซึ่งจะเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์แบบเป็นเนื้อเดียวกัน(homogeneous) หรือไม่เป็นเนื้อเดียวกัน(heterogeneous) ขึ้นกับว่าพอลิเมอร์ที่ถูกกราฟต์สามารถละลายในมอนอเมอร์ ที่มากราฟต์ได้หรือไม่ การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์มีหลายวิธีได้แก่

- ด้วยกลไกการถ่ายโอน(Transfer mechanisms)
- การกราฟต์ผ่านตำแหน่งที่ไม่อิ่มตัวในยางธรรมชาติ(Graft copolymerization via the unsaturation in natural rubber)
- พอลิเมอไรเซชันแบบรีดอกซ์ (Redox polymerization)
- การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโฟโตเคมีคอล (Photochemical synthesis)
- เทคนิคการฉายรังสีพลังงานสูง (High energy irradiation techniques)

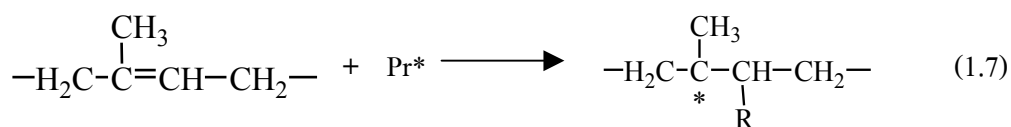
1.5.1 การถ่ายโอนเรดิคัล ในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์อาจมีการถ่ายโอนเรดิคัลจากพอลิ-เมอร์ที่กำลังขยายขนาด(Pr) ให้กับสารริเริ่ม มอนอเมอร์ สารถ่ายโอนสายโซ่(Chain transfer agent) ตัวทำละลาย พอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดดังสมการต่อไปนี้





ในแต่ละกลไกจะมีการถ่ายโอนอะตอมของไฮโดรเจนไปยังสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาด ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพอลิเมอร์สิ้นสุดลง ซึ่งกลไกในสมการที่ 1.5 เป็นกลไกที่จำเป็นสำหรับการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

1.5.2 การกราฟต์ผ่านตำแหน่งไม้อิ่มตัวในยางธรรมชาติ เป็นการเข้าทำปฏิกิริยาของสายโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดที่ตำแหน่งไม้อิ่มตัวหรือพันธะคู่ของโมเลกุลในยางธรรมชาติดังแสดงในสมการ 1.7



1.5.3 พอลิเมอร์เรซินแบบรีดอกซ์ เป็นวิธีการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดกับพอลิเมอร์ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และเซลลูโลส เป็นต้น ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์โดยใช้ ชิริกไอออน (citic ion) หรือสารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนพอลิเมอร์ วิธีนี้ไม่มีไฮโดรพอลิเมอร์เกิดในระบบ เพราะมอนอเมอร์ไม่ว่องไวต่อชิริกไอออน นอกจากนี้ สารริเริ่มในปฏิกิริยารีดอกซ์จะมีข้อจำกัดในกรณีที่พอลิเมอร์มีหมู่ฟังก์ชันอื่น

1.5.4 การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโฟโตเคมีคัล สารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมสามารถดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงที่สามารถมองเห็นได้และอัลตราไวโอเลต ทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้น ซึ่งเทคนิคนี้สามารถนำไปประยุกต์กับสารโมเลกุลใหญ่ที่มีหมู่ว่องไวต่อแสงได้ อย่างไรก็ตาม มีพอลิเมอร์เพียงไม่กี่ชนิดที่จะกระตุ้นด้วยแสงได้โดยตรง และถ้าพลังงานของโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นมากเกินไปอาจทำให้สายโซ่โมเลกุลขาดออก และถ้าในระบบมีมอนอเมอร์อยู่ด้วย จะมีผลทำให้เกิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อก แต่ถ้าหมู่ด้านข้างถูกกระตุ้นจะทำให้เกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์แทน

1.5.5 เทคนิคการฉายรังสี เมื่อพอลิเมอร์ได้รับการฉายรังสีพลังงานสูงจะเกิดผลกระทบสองประการคือ 1) เกิดการสูญเสียหมู่ที่อยู่ด้านข้าง เช่น ไฮโดรเจนอะตอม จากสายโซ่พอลิเมอร์และ 2) สายโซ่หลักขาดออกซึ่งทั้งสองกรณีอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์อื่นสามารถรวมตัวกับพอลิเมอร์ที่ถูกฉายรังสีแล้วเกิดเป็นกราฟต์โคพอลิเมอร์และบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ตามลำดับ การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์โดยฉายรังสี

Co-60 ให้กับน้ำยางธรรมชาติที่ผสมเมทิลเมทาคริเลต ทำให้มีประสิทธิภาพของการกราฟต์สูง และในระบบไม่พบจากไฮโปพอลิเมอร์ของเมทิลเมทาคริเลต

ยางธรรมชาติมีคุณสมบัติที่โดดเด่นคือมีสถานะอสัณฐานที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากมีค่าอุณหภูมิแก้ว(Glass Transition Temperature) หรือ T_g ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง(-73 องศาเซลเซียส) มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงเพราะสามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกแรงดึง การเกิดความร้อน(hysteresis)ต่ำ แต่ยางธรรมชาติก็มีคุณสมบัติคือมีความต้านทานต่อสภาพอากาศต่ำ(เช่นออกซิเจน โอโซน และแสงอัลตราไวโอเลต) ไม่ทนต่อตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนโดยเฉพาะสารอะโรมาติก การดัดแปลงยางธรรมชาติโดยวิธีทางเคมีจึงเป็นวิธีที่สำคัญที่จะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเหล่านี้เพื่อที่จะนำยางที่ได้ไปใช้งานกว้างขวางมากขึ้น การกราฟต์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ลงไปบนสายโซ่ของยางธรรมชาติก็เป็นวิธีหนึ่งที่ได้มีการศึกษามายาวนาน พอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ของเมทาคริเลตและอะคริเลตมอนอเมอร์ ได้นำไปใช้งานด้านสารเคลือบผิวและกาวอย่างกว้างขวางเพราะมีคุณสมบัติทนต่อความร้อน แสงอัลตราไวโอเลต ยึดติดกับวัสดุชนิดต่างๆได้ดี ดังนั้นการกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลต และ2-ไดเมทิลอะมีโนเอทิลเมทาคริเลต ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ จึงน่าจะทำให้ยางธรรมชาติดัดแปลงมีคุณสมบัติทางด้านการทนต่อความร้อน แสงอัลตราไวโอเลต และเพิ่มการยึดติดกับพื้นผิวประเภทต่างๆ ดีขึ้นตามหลักของวัสดุผสม วัสดุใหม่ที่ได้น่าจะเหมาะกับการนำไปผลิตเป็นท่อทนความร้อน ทนความดัน และทนน้ำมัน และกาวที่ยึดติดพื้นผิวที่มีขี้ได้ดี กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคเชิงประกอบของยางธรรมชาติโดยการกราฟต์โคพอลิเมอร์ วิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในรูปของอนุภาค พอลิเมอร์ที่ได้แขวนลอยอยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว ซึ่งถ้าของเหลวตัวกลางเป็นน้ำผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเรียกว่าลาเทกซ์(Latex) ข้อดีของการใช้การสังเคราะห์แบบนี้คือ ความหนืดของของผสมจะมีค่าต่ำตลอดระยะเวลาของการพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากระบบประกอบด้วยน้ำ(หรือตัวทำละลายอินทรีย์)เป็นส่วนใหญ่ที่ไม่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยาแต่อย่างไร ซึ่งถ้าเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย เมื่อเวลาของปฏิกิริยาผ่านไป ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีความหนืดเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากทำให้จำเป็นต้องมีตัวกวนหรือตัวผสมที่มีแรงขับสูง และเนื่องจากยางธรรมชาติจากแหล่งกำเนิดอยู่ในรูปของลาเทกซ์อยู่แล้ว ทำให้สามารถนำมาทำการสังเคราะห์แบบอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันได้ทันที ช่วยลดขั้นตอนของการเตรียมสารละลายของยางธรรมชาติ และลดการใช้ตัวทำละลาย ส่งผลให้ไม่มีการปนเปื้อนของตัวทำละลายในผลิตภัณฑ์ที่ได้ นอกจากนี้การเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชันจะทำให้แต่ละอนุภาคของยางธรรมชาติมีส่วนของพอลิเมอร์ประกอบอยู่ ซึ่งจะทำให้เกิดการกระจายตัวของพอลิเมอร์ในยางธรรมชาติอยู่ในระดับจุลภาค เมื่อขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์และจะส่งผลดีต่อคุณสมบัติต่างๆของกราฟต์-โคพอลิเมอร์

1.6 การศึกษาการดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติโดยวิธีการกราฟต์โคพอลิเมอร์

ยางธรรมชาติมีประโยชน์อย่างมากรวมทั้งเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญอย่างหนึ่งของไทยเพื่อให้มีการประยุกต์ใช้อย่างหลากหลาย จึงได้มีการวิจัยเกี่ยวกับการดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติเกิดขึ้นอย่างกว้างขวาง

ปัจจุบันมีการศึกษาสมบัติและการประยุกต์ใช้ด้วยกันอย่างแพร่หลาย เจริญและคณะ ได้ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำและน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงด้วยเมทิล-เมทาคริเลต พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ของปฏิกิริยาที่ใช้ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ มีค่าสูงกว่าการใช้น้ำยางชั้นแอมโมเนียสูงทุกปริมาณของเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้ในปฏิกิริยาประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลต เนื่องจากเกิดพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่ไม่กราฟต์ลงบนยางธรรมชาติมากขึ้น Olivera¹¹ ได้ศึกษาการกราฟต์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต(dimethylaminoethylmethacrylate) ลงบนยางธรรมชาติด้วยกระบวนการ อิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้ cumene hydroperoxide และ tetraethylene pentamine เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วยกัน พบว่าเกิดการกราฟต์ของไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต ลงบนยางธรรมชาติ และปริมาณมอนอเมอร์ ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการกราฟต์มากขึ้น

Lee⁷ ได้ศึกษาการกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา คือ cumene hydroperoxide(CHP) และtetraethylene pentamine(TEPA) เปรียบเทียบกับ Tert-butyl-hydroperoxide(t-BHP) และ Tetraethylenepentamine(TEPA) พบว่า CHP/TEPA ทำให้การกราฟต์เมทิล-เมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพดีกว่า t-BHP/TEPA

George⁶ ได้ศึกษาการใช้รังสีแกมมา เพื่อกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของยาง พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณเมทิลเมทาคริเลต ค่า modulus เพิ่มขึ้นขณะที่ค่า tensile strength ลดลง และพบว่า สามารถเพิ่มค่า modulus โดยไม่ทำให้ค่า tensile strength ลดลงที่ปริมาณเมทิลเมทาคริเลต 50-60 ส่วนต่อยาง 100 ส่วน

1.7 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการดัดแปลงอนุภาคของน้ำยางธรรมชาติด้วยการกราฟต์ โดยอาศัยเทคนิคอิมัลชันพอลิ-เมอร์ไรเซชัน
2. เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่ถูกดัดแปลงโดย บิวทิลเมทาคริเลต และ 2-(ไดเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต

2. การทดลองและผลการทดลอง

2.1 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ

2.1.1 สารเคมี(Chemicals)

1. Aluminium oxide (aktivirt,basisch Typ 5016A (Al_2O_3 ,ALDRICH,Germany)
2. Potassium oleate ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{KO}_2$,Fluka chemika)
3. Petroleum ether (LAB-SCAN LTD.IRELAND,AR grade)
4. Sand,acid washed (Asia pacific specialty chemicals limited ACN,Australia)
5. Acetone(CH_3COCH_3 ,CARLO EBER Reagents,AR grade)
6. Dicloromethane (CH_2Cl_2 , CARLO EBER Reagents,AR grade)
7. Chloroform-d (CCl_3D ,ACROS ORANICS.NEWJERSEY USA)
8. Natural rubber latex (Thaihua,Udon Thailand)
9. Butyl methacrylate ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$,Fluka chemika)
10. (2-Dimethylamino)ethyl methacrylate($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$,ALDRICH,Germany)
11. Gas Nitrogen (Thai Industrial Gas)
12. DI Water
13. Tert-butylhydroperoxide solution($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$, Fluka chemika Germany)
14. Tetraethylenepentamine ($\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5$,ALDRICH)

2.1.2 อุปกรณ์

1. Round buttom (DURAN,Germany)
2. Petidish
3. Volumetric flask (DURAN,Germany)
4. Beaker (DURAN,Germany)
5. Test tube (Pyrex,USA)
6. Glass buttom 125,250,500 ml
7. Aluminium foil
8. Extraction thimble (Whatman,England)
9. Magnetic bar

2.1.3 เครื่องมือ(Instruments)

1. Balance(เครื่องชั่งไฟฟ้าชนิดละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง)
2. Soxhlet Extraction
3. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(NMR) รุ่น AS 400 ผู้ผลิต Varian
4. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer(FT-IR) รุ่น spectrum one FT-IR spectrometer ผู้ผลิต PerkinElmer
5. Magnetic stirrer(Heidolph MR 3001, Germany)
6. Differential scanning calorimeter(DSC) รุ่น Pyris 1 ผู้ผลิต PerkinElmer
7. Differential thermal analysis(DTA) รุ่น Pyris Dimond TG/TGA ผู้ผลิต PerkinElmer

2.2 การดำเนินการทดลอง

2.2.1 การเตรียมตัวอย่าง

(1) การเตรียม มอนอเมอร์ ให้บริสุทธิ์

มอนอเมอร์ที่ได้รับจากบริษัทผู้ผลิตมักมีการเติมตัวยับยั้ง(inhibitor) เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน สำหรับบิวทิลเมทาคริเลตและ2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต มีไฮโดรควิโนนเป็นตัวยับยั้ง ดังนั้น ก่อนนำมาใช้งานจึงต้องมีการกำจัดออกซึ่งในการวิจัยครั้งนี้เลือกวิธีการผ่านคอลัมน์ที่บรรจุอลูมินา⁷ ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. บรรจุคอลัมน์(แบบแห้ง) ด้วย basic alumina ประมาณ 10 กรัม
2. แล้วค่อยๆเทมอนอเมอร์ ผ่านคอลัมน์เพื่อกำจัด Hydroquinone ซึ่งเป็นตัวยับยั้ง
3. เก็บมอนอเมอร์ ที่ได้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4 องศาเซลเซียส เพื่อนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

(2) การหาปริมาณเนื้อยางแห้งในน้ำยาง (Dry rubber content : DRC)

1. นำน้ำยางข้นมา 5 กรัม ใส่ในจานแก้วแล้วเติมน้ำ DI(Deionization) 10 มิลลิลิตร
2. หยดกรดอะซิติก 2% ในเนื้อยางให้ตกตะกอน
3. ล้างกรดอะซิติก(acetic acid) ออกด้วยน้ำ DI หลายๆครั้ง
4. อบที่ 70 องศาเซลเซียส(24 ชั่วโมง) ภายใต้สุญญากาศจนแห้ง
5. ชั่งน้ำหนักของแข็งที่ได้และหา %DRC จากสมการข้างล่าง

$$\%DRC = \frac{\text{น้ำหนักหลังอบ}}{\text{น้ำหนักก่อนอบ}} \times 100$$

2.2.2 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลต

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลต ทำโดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรซันแบบกะ ที่มียางธรรมชาติเป็นอนุภาคเริ่ม(seeded particles) บิวทิลเมทาคริเลตจะเกิดการพอลิเมอร์ไรซันบนพื้นผิวของอนุภาคยาง ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลตนี้ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์มอนอเมอร์ลงบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ

(1) การศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีต่อการกราฟต์

1. ชั่งน้ำยางธรรมชาติ(NRL) มาปริมาณ 8.38 กรัม (เนื้อยาง 5 กรัม) เทลงในถังปฏิกรณ์ แล้วเติมน้ำ เพิ่มอุณหภูมิไปยังค่าที่ต้องการศึกษา สำหรับครั้งแรกใช้อุณหภูมิห้องประมาณ 30 องศาเซลเซียส
2. เติมสารลดแรงตึงผิว(Potassium oleate) 0.3 กรัม
3. เติมมอนอเมอร์ ปริมาณตามที่แสดงในตารางที่ 2.1
4. คนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที ด้วยความเร็ว 400 rpm
5. เติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา(Tert-butylhydroperoxide,t-BHP)
6. เติม Tetraethylenepentamine(TEPA) เป็นหยดๆ ใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง
7. ทิ้งให้สารเกิดปฏิกิริยา 12 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศไดโครเจน
8. นำของผสมที่ได้ไปทำฟิล์มโดยเทใส่จานแก้ว(petridish)แล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง
9. ทำการสกัดโซโมพอลิเมอร์ออกจากโคพอลิเมอร์โดย วิธี Soxhlet Extraction ที่มีอะซีโตนเป็นตัวทำละลาย
10. นำสารที่ได้จากการสกัดไปพิสูจน์ลักษณะด้วย IR NMR และทดสอบสมบัติทางกายภาพด้วย DTA และ DSC

ตารางที่ 2.1 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ บิวทิลเมทาคริเลต โดยแปรปริมาณบิวทิลเมทาคริเลต

ชุดการทดลองที่	บิวทิลเมทาคริเลต (g)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(g)		โพแทสเซียมโอเลต (g)	NRL (g)	น้ำ DI* (g)
			t-BHP	TEPA (10%w/w)			
1	2.09	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
2	3.14	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
3	4.18	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100

* น้ำทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

(2) การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ทำการทดลองตามขั้นตอนเหมือนในการทดลองตอนที่(1)โดยใช้สารลดแรงตึงผิว(Potassium oleate) 0.3 กรัม มอนอเมอร์ 2.09 กรัม ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(t-BHP) 0.04 กรัม และ TEPA 0.28 กรัม ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็น 30 50 และ 70 °C

(3) การศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ทำการทดลองตามขั้นตอนเหมือนตอนที่(1)โดยใช้อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส สารลดแรงตึงผิว (Potassium oleate) 0.3 กรัม มอนอเมอร์ 2.09 กรัม ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลต โดยแปร ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ชุดการทดลองที่	บิวทิลเมทาคริเลต (g)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(g)		โพแทสเซียมโอเลต (g)	NRL (g)	น้ำ DI* (g)
			t-BHP	TEPA (10%w/w)			
1	2.09	30	0.02	0.14	0.3	8.3	100
2	2.09	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
3	2.09	30	0.06	0.42	0.3	8.3	100

* น้ำทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

(4) การศึกษาชนิดของสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ทำการทดลองตามขั้นตอนเหมือนตอนที่(1) โดยใช้ โมโนเมอร์ 2.09 กรัม ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (tert-butylhydroperoxide) 0.04 กรัม Tetraethylenepentamine (TEPA) 0.28 กรัม ทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทำการเปลี่ยนแปลงชนิดของสารลดแรงตึงผิวดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลต โดยแปรชนิดของสารลดแรงตึงผิว

ชนิดของ สารลดแรง ตึงผิว	บิวทิลเมทา- คริเลต (g)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (g)		ปริมาณ สารลดแรง ตึงผิว(g)	NRL (g)	น้ำ DI* (g)
			t-BHP	TEPA (10%w/w)			
โพแทสเซียม โอเลต	2.09	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
โซเดียมลอริลซัล เฟต(SLS)	2.09	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
ทวิน 40 (Tween40)	2.09	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100

* น้ำทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์

2.2.3 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต

(1) การศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ทำการทดลองตามหัวข้อ 2.2.2 ตอน(1)โดยใช้อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส สารลดแรงตึงผิว (Potassium oleate) 0.3 กรัม ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(t-BHP) 0.04 กรัม และ TEPA 0.28 กรัม ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณมอนอเมอร์ ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต โดยแปรปริมาณ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต

ชุดการ ทดลองที่	2-(ไดเมทิลอะมิโน)- เอทิลเมทาคริเลต (g)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(g)		โพแทสเซียม โอเลต (g)	NRL (g)	น้ำ DI* (g)
			t-BHP	TEPA (10%w/w)			
1	2.31	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
2	3.47	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
3	4.62	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100

* น้ำทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

(2) การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ทำการทดลองตามหัวข้อ 2.2.2 ตอน(1)โดยใช้สารลดแรงตึงผิว(Potassium oleate) 0.3 กรัม มอนอเมอร์ 2.31 กรัม ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (t-BHP) 0.04 กรัม และ TEPA 0.28 กรัม ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ (2-ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต โดยแปรอุณหภูมิ

ชุดการทดลองที่	2-(ไคเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลต (g)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(g)		โพแทสเซียมโอเลต (g)	NRL (g)	น้ำ DI* (g)
			t-BHP	TEPA (10%w/w)			
1	2.31	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
2	2.31	50	0.04	0.28	0.3	8.3	100
3	2.31	70	0.04	0.28	0.3	8.3	100

* น้ำทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

(3) การศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์

ทำการทดลองตามหัวข้อ 2.2.2 ตอน(1)โดยใช้อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส สารลดแรงตึงผิว (Potassium oleate) 0.3 กรัม มอนอเมอร์ 2.31 กรัม ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สภาวะที่ใช้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลต โดยแปรปริมาณ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ชุดการทดลองที่	2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต (g)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(g)		โพแทสเซียมโอเลต (g)	NRL (g)	น้ำ DI* (g)
			t-BHP	TEPA (10%w/w)			
1	2.31	30	0.02	0.14	0.3	8.3	100
2	2.31	30	0.04	0.28	0.3	8.3	100
3	2.31	30	0.06	0.42	0.3	8.3	100

* น้ำทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

2.2.4 การตรวจสอบกราฟต์โคพอลิเมอร์

(1) การหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน(% conversion)มอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์

1. นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปอบที่ 70 องศาเซลเซียส ภายใต้สุญญากาศ จนแห้งแล้ว ชั่งน้ำหนักของสารที่ได้ทั้งหมด(A)
2. หาน้ำหนักแห้งของยาง(B) จากปริมาณน้ำยางที่มีปริมาตรเท่ากันที่เติมลงไปในการทดลองโดยการทำเป็นฟิล์มแล้วอบให้แห้งที่ 70 องศาเซลเซียสภายใต้สุญญากาศ
3. คำนวณหาปริมาณของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยนำน้ำหนักทั้งหมดของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ลบด้วยน้ำหนักยางแห้ง(A-B)
4. หาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน โดยนำมาเปรียบเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ทั้งหมดที่เติมลงไป(C) โดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน} = \frac{(A-B)}{C} \times 100$$

(2) ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์(Grafting efficiency : GE)โคพอลิเมอร์

นำฟิล์มพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ที่ทราบน้ำหนักแน่นอนไปสกัดเอาโฮโมพอลิเมอร์ออกโดยวิธี soxhlet extraction โดยมีอะซีโตนเป็นตัวทำละลาย ใช้เวลาสกัดต่อหนึ่งตัวอย่าง 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำของแข็งที่เหลือไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70°C ภายใต้ความดัน แล้วชั่งน้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์คำนวณได้ดังนี้

$$\% \text{Grafting efficiency} = \frac{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์}}{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์} + \text{น้ำหนักของโฮโมพอลิเมอร์}} \times 100$$

2.2.5 การพิสูจน์คุณลักษณะกราฟต์โคพอลิเมอร์

(1) การพิสูจน์คุณลักษณะด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี(Infrared Spectroscopy : IR)

นำฟิล์มของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR รุ่น spectrum one FT-IR spectrometer ที่ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

(2) การพิสูจน์คุณลักษณะด้วยโปรตอน NMR(Proton NMR)

กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ นำไปศึกษาการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยนำแผ่นฟิล์มมาละลายด้วย Chloroform-d และนำไปวิเคราะห์ด้วย NMR ที่มีความถี่ 400 MHz ซึ่งผลิตโดยบริษัท Varian

2.2.6 การศึกษาคุณสมบัติเชิงความร้อน

(1) การศึกษาคุณสมบัติเชิงความร้อนด้วย DTA

นำพอลิเมอร์ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DTA รุ่น Pyris Dimond TG/TGA โดยใช้ alumina pan และอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

(2) การศึกษาคุณสมบัติเชิงความร้อนด้วย DSC

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ไปตรวจสอบค่า T_g ด้วย เครื่อง DSC รุ่น Pyris 1 โดยใช้ alumina pan และอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หล่อเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว

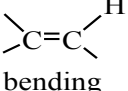
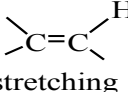
2.3 ผลการทดลองและอภิปราย

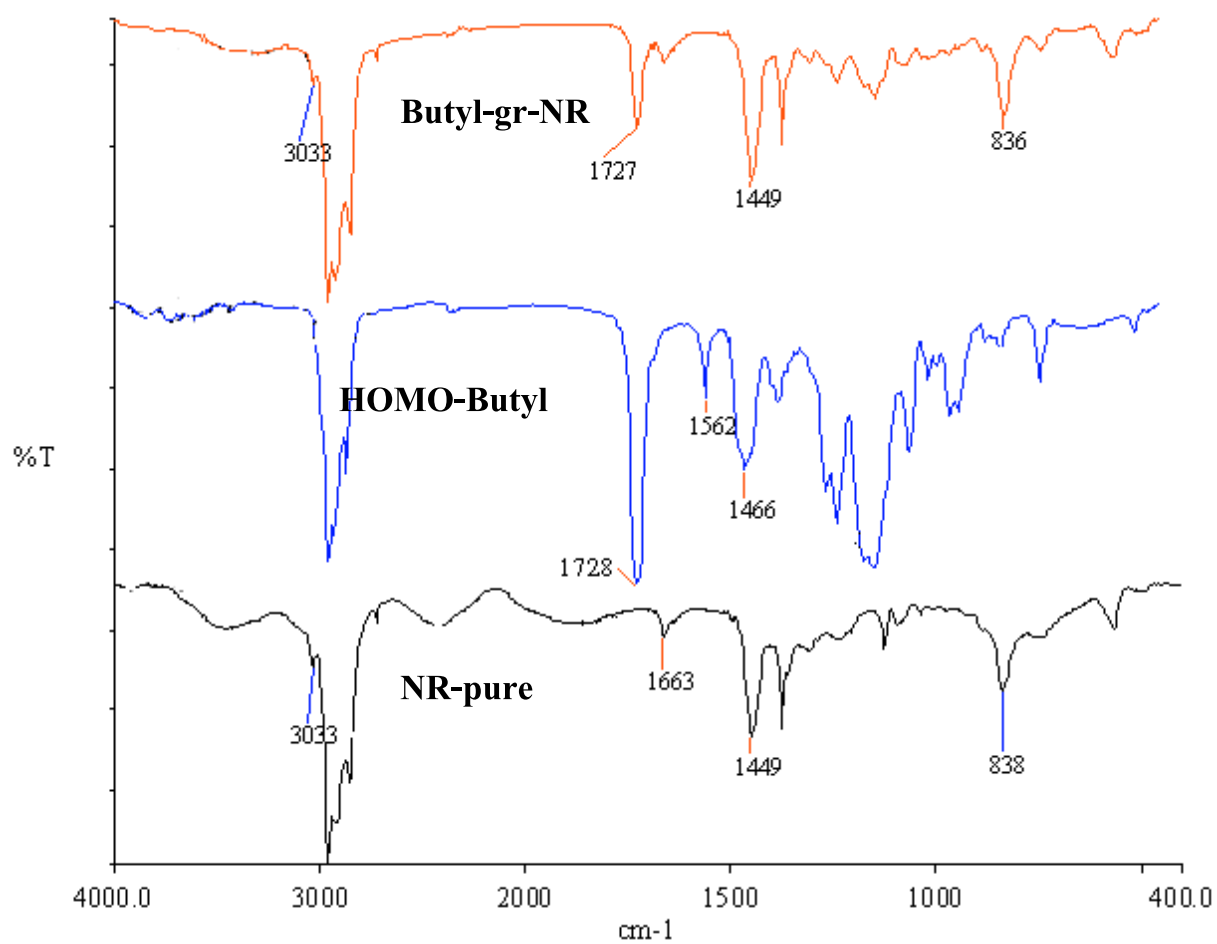
2.3.1 การกราฟต์ด้วยธรรมชาติด้วยบิวทิลเมทาคริเลต

(1) การศึกษาข้อมูลทางโครงสร้าง

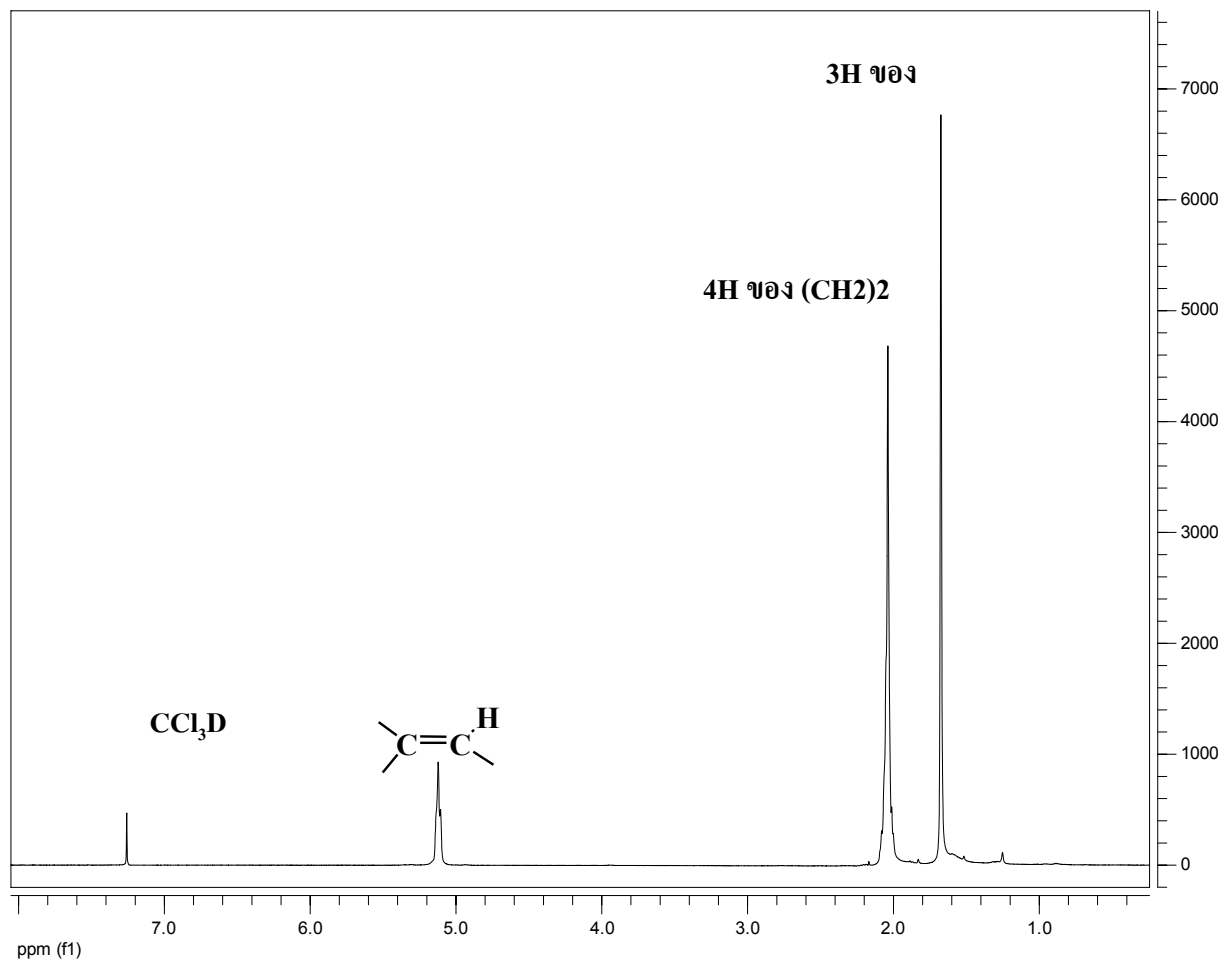
จากการศึกษาการกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติโดยใช้ มอนอเมอร์ 20% ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3% และใช้อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ได้โดยดูได้จาก IR สเปกตรัม(รูปที่ 2.1) โดยยางธรรมชาติปรากฏพีกที่สำคัญที่ 3033 cm^{-1} 1663 cm^{-1} และ 838 cm^{-1} พอลิบิวทิลเมทาคริเลต ปรากฏพีกที่สำคัญที่ 1728 cm^{-1} ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลตปรากฏพีกที่สำคัญที่ 3033 cm^{-1} 1663 cm^{-1} 836 cm^{-1} และ 1727 cm^{-1} ซึ่งหมู่ฟังก์ชัน ทั้งของยางธรรมชาติและพอลิบิวทิลเมทาคริเลตรวมกัน(หมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดการสั่นที่เลขคลื่นต่างๆ ดูได้จากตารางที่ 2.8) และจาก NMR สเปกตรัม(รูปที่ 2.2-2.4) พบว่ายางธรรมชาติจะปรากฏพีก 1H ของ =CH ที่ค่าเคมีคัลชิฟ (δ)5.15 4H ของ $(\text{CH}_2)_2$ ที่ δ 2.10 และ 3H ของ CH_3 ที่ δ 1.70 และ บิวทิลเมทาคริเลตกราฟต์บนยางธรรมชาติ ปรากฏพีก 1H ของ =CH ที่ค่าเคมีคัลชิฟ (δ)5.15 4H ของ $(\text{CH}_2)_2$ ที่ δ 2.10 3H ของ CH_3 ที่ δ 1.70 ของยางธรรมชาติ และ 2H ของ OCH_2 ที่ δ 4.05 ของบิวทิลเมทาคริเลต ดังนั้นจากการศึกษาข้อมูลทางสเปกตรัมยืนยันได้ว่าการกราฟต์ของบิวทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ^{3,11,12}

ตารางที่ 2.7 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของยางธรรมชาติ พอลิบิวทิลเมทาคริเลต และกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ

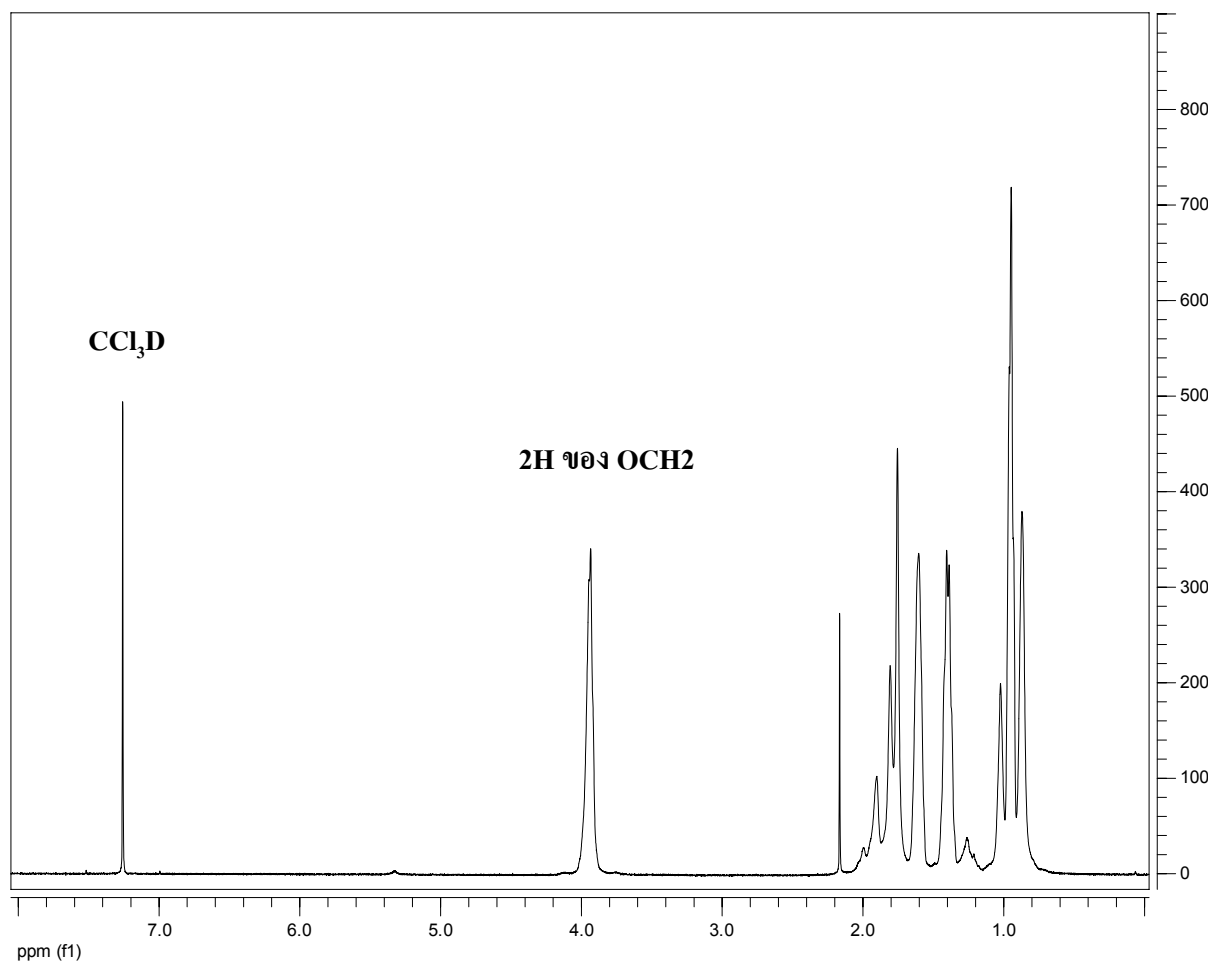
ลำดับที่	หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ	เลขคลื่นที่ปรากฏ(cm^{-1})		
		ยางธรรมชาติ	พอลิบิวทิล-เมทาคริเลต	กราฟต์บิวทิลเมทาคริ-เลตบนยางธรรมชาติ
1	 bending	838	-	836
2	 stretching	3033	-	3033
3	C=C stretching	1663	-	1663
4	CH ₂ stretching	1449	1466	1449
5	C=O stretching	-	1728	1727



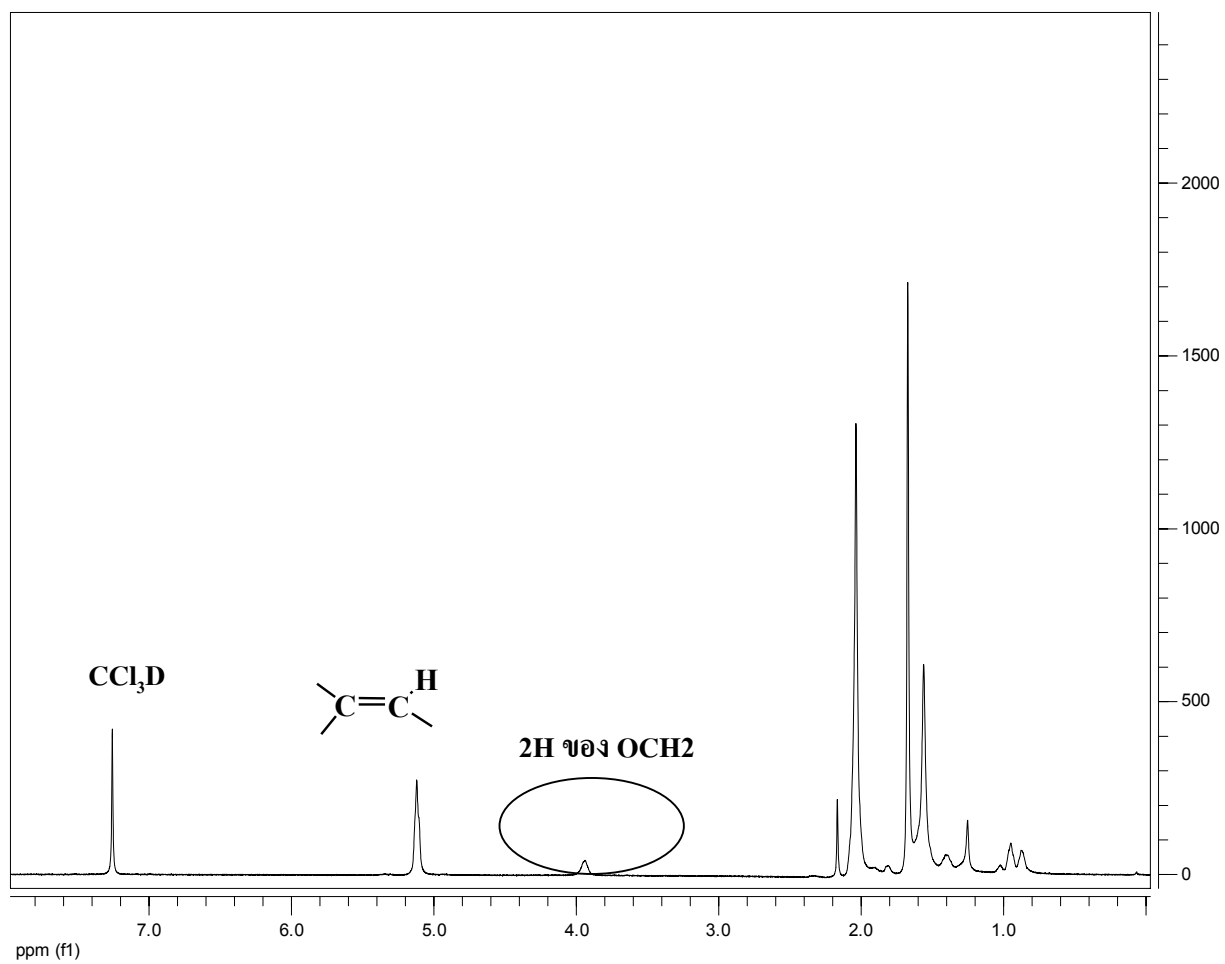
รูปที่ 2.1 เปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของ ยางธรรมชาติ พอลิบิวทิลเมทาคริเลต และบิวทิลเมทาคริเลต กราฟต์บนยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.2 NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.3 NMR สเปกตรัมของโพลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต



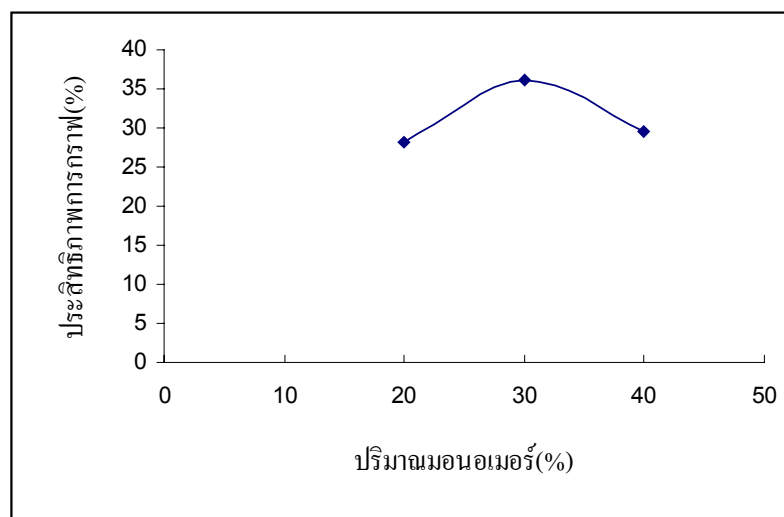
รูปที่ 2.4 NMR สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับบิวทิลเมทาคริเลต

(2) การศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์

ผลการศึกษาปริมาณมอนอเมอร์ต่อการกราฟต์ดีบีวทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ แสดงในตารางที่ 2.8 และรูปที่ 2.5 จากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นจะให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (36%) เมื่อปริมาณมอนอเมอร์ 30% ที่สภาวะนี้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมีค่า 95% หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์ ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์จะลดลง สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์มากเกินไปจะทำให้เกิดการถ่ายโอนเรดิคัลจากพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดให้กับมอนอเมอร์ (chain transfer to monomer) เกิดมากขึ้นเป็นผลให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดลง และอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงคือตำแหน่งการกราฟต์บนพื้นผิวของอนุภาคของยางมีจำกัดที่ปริมาณตัวเริ่มต้นค่าๆหนึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์จึงมีเพียงบางส่วนของมอนอเมอร์ที่สามารถกราฟต์ลงบนผิวของอนุภาคน้ำยาง¹⁰

ตารางที่ 2.8 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

ปริมาณมอนอเมอร์(%)	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%)	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)
20	78	28
30	95	36
40	87	29



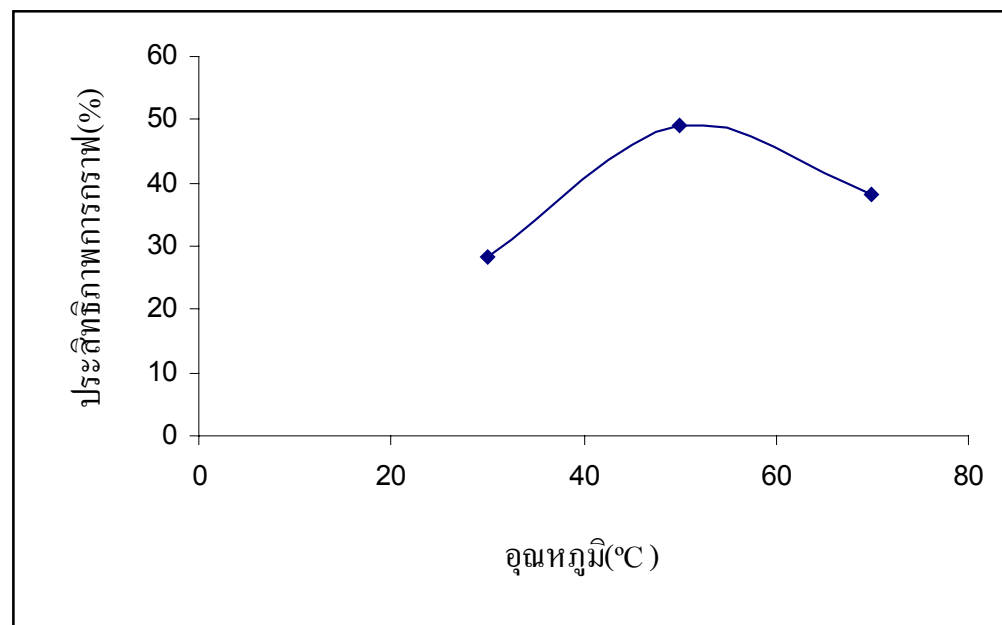
รูปที่ 2.5 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

(3) การศึกษาผลของอุณหภูมิ

ผลการศึกษาอุณหภูมิต่อการกราฟต์ดีบีทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติแสดงในตารางที่ 2.9 และรูปที่ 2.6 จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ดีเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเร็วขึ้นเป็นผลให้ ปริมาณอนุมูลอิสระและอัตราการผลิตโพลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย¹⁰ ประสิทธิภาพการกราฟต์ดีสูงสุด(49%)ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 70 องศาเซลเซียส พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ดีลดลง(38%) เนื่องมาจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้อนุมูลอิสระที่เกิดจำนวนมากนั้นมารวมตัวกัน(combination or coupling) เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยา(termination) เร็วขึ้น และอุณหภูมิเพิ่มขึ้นยังทำให้การถ่ายโอนของอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น⁹

ตารางที่ 2.9 ผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

อุณหภูมิ (°C)	เปอร์เซ็นต์การ เปลี่ยน (%)	ประสิทธิภาพการ กราฟต์ (%)
30	78	28
50	75	49
70	56	38



รูปที่ 2.6 ผลของอุณหภูมิ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

(4) การศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

การศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อการกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ ดำเนินการโดยแปรปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา(t-BHP)จาก 1.5-4.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักยาง ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2.10 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาค่าประสิทธิภาพการกราฟต์เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยทั่วไปแล้วเมื่อตัวริเริ่มต้นมากขึ้นอนุมูลอิสระจะมากขึ้นเป็นผลให้การกราฟต์มากขึ้นแต่ถ้าหากปริมาณอนุมูลอิสระมากเกินไปจะทำให้เกิดเจลเป็นผลให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง ผลการทดลองประสิทธิภาพการกราฟต์เกือบคงที่อาจเกิดจากเกิดการถ่ายโอนอนุมูลอิสระไปยังตัวริเริ่มต้นมากขึ้นและพื้นผิวของอนุภาคยางมีปริมาณจำกัด

ตารางที่ 2.10 ผลของปริมาณ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและประสิทธิภาพการกราฟต์

ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(%)		เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง (%)	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)
t-BHP	TEPA		
1.5	0.5	100	25
3.0	1.0	78	28
4.5	1.5	100	24

(5) การศึกษาผลของชนิดของสารลดแรงตึงผิว

การศึกษาผลของชนิดสารลดแรงตึงผิวต่อการกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ ดำเนินการโดยแปรเปลี่ยนชนิดสารลดแรงตึงผิว 3ชนิด โดยเป็นชนิดมีประจุลบ 2 ชนิดคือโพแทสเซียมโอเลต และโซเดียมลอริลซัลเฟต และชนิดไม่ประจุ 1 ชนิดคือทวิน 40 การทดลองดำเนินการโดยใช้มอนอเมอร์ 20% สารลดแรงตึงผิว 0.3 กรัม ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3% น้ำยางชั้น 8.3 กรัม ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2.11 จากการทดลองพบว่าโพแทสเซียมโอเลตให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (28%) รองลงมาคือทวิน 40 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของโมโนเมอร์ก็ขึ้นกับชนิดของสารลดแรงตึงผิว โดยสารลดแรงตึงผิวทุกชนิดให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงมากกว่า 70% เพราะสารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกันจะมีค่าคงที่การถ่ายโอนอนุมูลอิสระต่างกัน ดังนั้นประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงจึงต่างกัน

ตารางที่ 2.11 ผลของชนิดสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

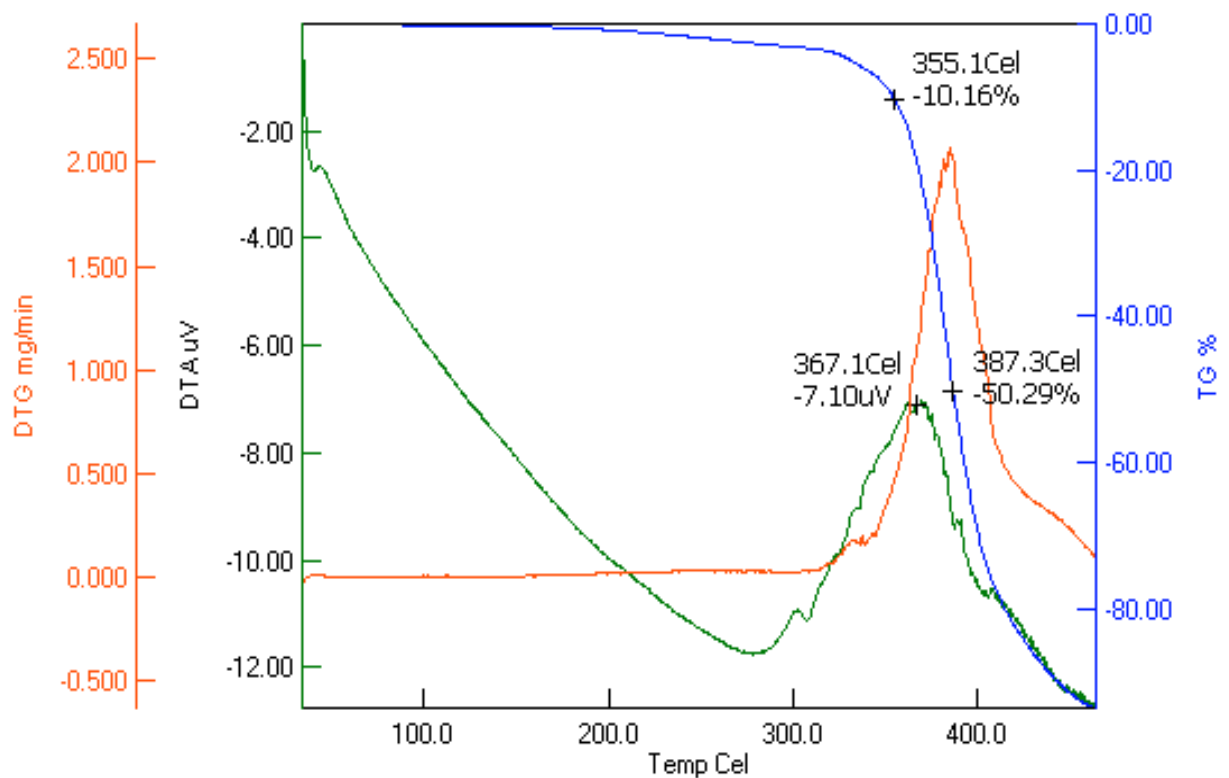
ชนิดสารลดแรงตึงผิว	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%)	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)
โพแทสเซียม โอเลต	78	28
โซเดียมลอริล ซัลเฟต(SLS)	87	11
ทวิน 40 (TWEEN 40)	72	27

(6) การทดสอบสมบัติทางความร้อน

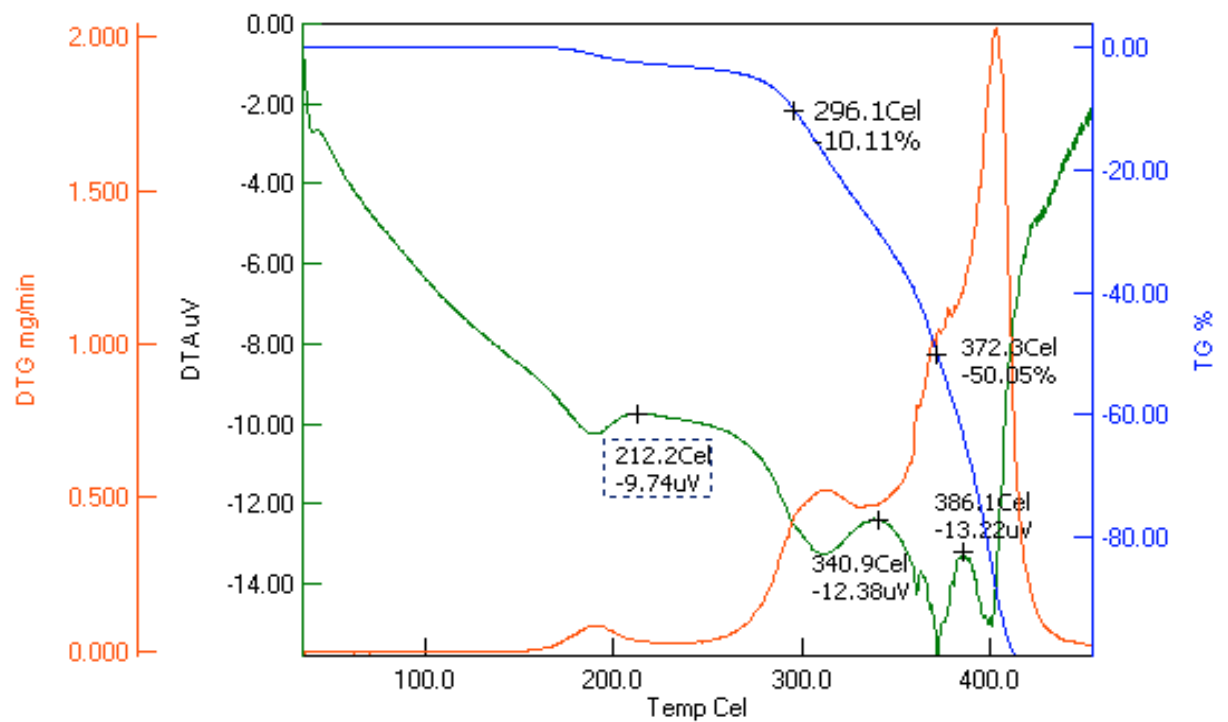
การทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ดำเนินการโดยเครื่อง TG-DTA โดยใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้จากศึกษาผลของมอนอเมอร์ต่อประสิทธิภาพของบิวทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2.12 และรูปที่ 2.7-2.11 พบว่า ที่ปริมาณมอนอเมอร์ 20% ที่มีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 28 % เกิดการสลายตัวไปของมวล 10 % และ 50 % ที่อุณหภูมิ 352 และ 386 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่ปริมาณมอนอเมอร์ 30% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 36 % เกิดการสลายตัวไปของมวล 10 % และ 50 % ที่อุณหภูมิ 358 และ 390 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และ ที่ปริมาณมอนอเมอร์ 40% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 29.49% เกิดการสลายตัวไปของมวล 10% และ 50% ที่อุณหภูมิ 355 และ 387 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวไป 10% และ 50% ระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต บนยางธรรมชาติกับพอลิบิวทิลเมทาคริเลต พบว่า อุณหภูมิของกราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าสูงกว่า และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกันพบว่า ที่ปริมาณมอนอเมอร์ 30% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด มีค่าอุณหภูมิที่ทำให้มวลสลายตัวไป 10% และ 50% สูงที่สุดและรองลงมาคือ ปริมาณมอนอเมอร์ 40% และ 20% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์น้อยลงตามลำดับ ดังนั้นเมื่อประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวก็เพิ่มขึ้นด้วย ส่วนการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC พบว่าไม่สามารถวัดความแตกต่างการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของโซโมพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ได้ สามารถวัดได้เพียง Tg ของยางธรรมชาติเท่านั้นซึ่งจากการทดลองพบว่า Tg ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปลงมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ -60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.12 คุณสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่วัดโดยเครื่อง TG-DTA ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

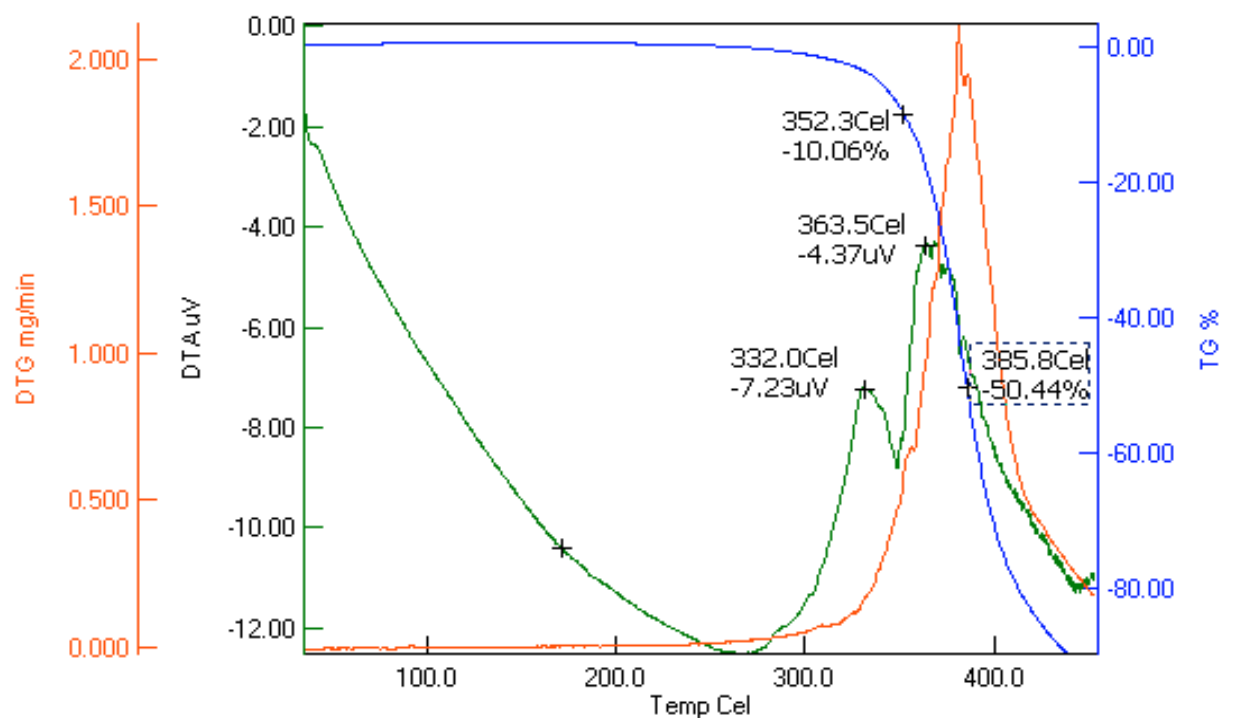
การทดลอง ที่	ตัวอย่าง	Mass lose Temp.(°C)		DTA Temp.(°C)
		10%	50%	
1	NR-pure	355.1	387.3	367.1
2	polybuthyl methacrylate	296.1	372.3	212.2,340.9
3	Nr-gr-buthyl methacrylate(20%)	352.3	385.8	332.0,363.5
4	Nr-gr-buthyl methacrylate(30%)	358.0	389.6	338.8,369.7
5	Nr-gr-buthyl methacrylate(40%)	355.1	387.3	369.1



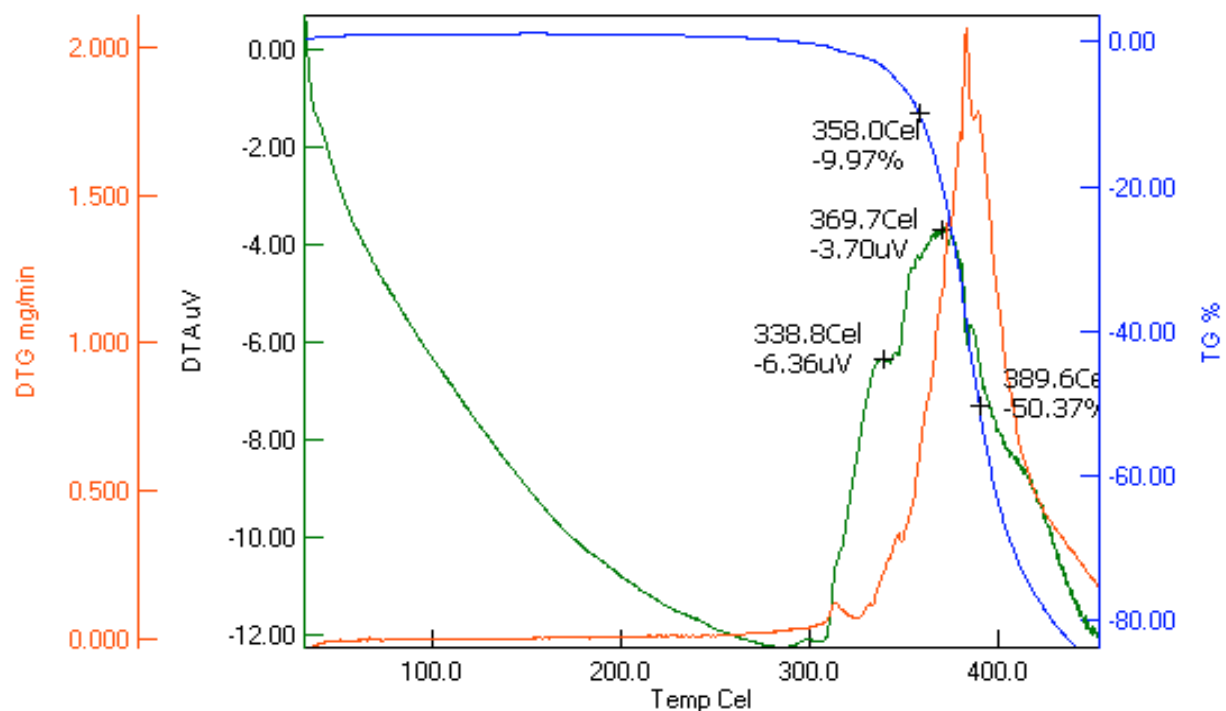
รูปที่ 2.7 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของยางธรรมชาติ



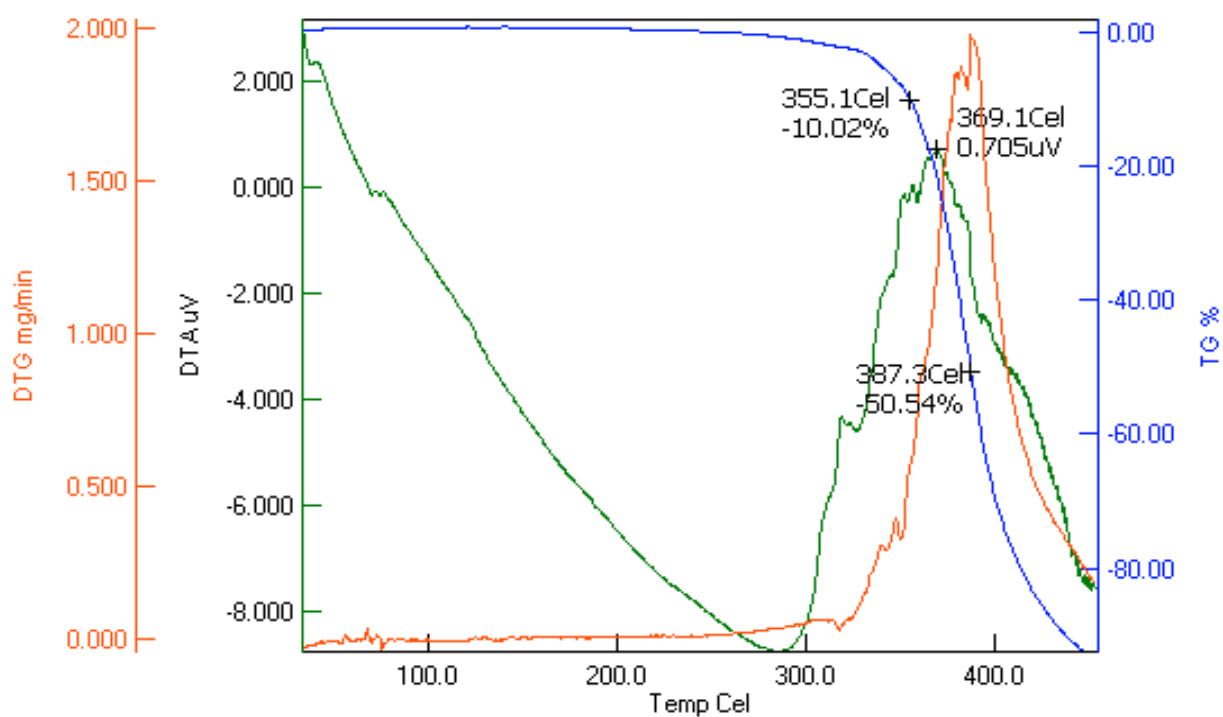
รูปที่ 2.8 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของพอลิไบ์ทิลเมทาคริเลต



รูปที่ 2.9 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของไบ์ทิลเมทาคริเลต 20% บนยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.10 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต 30% บนยางธรรมชาติ



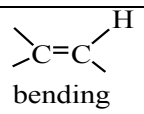
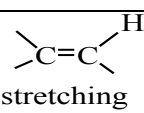
รูปที่ 2.11 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต 40% บนยางธรรมชาติ

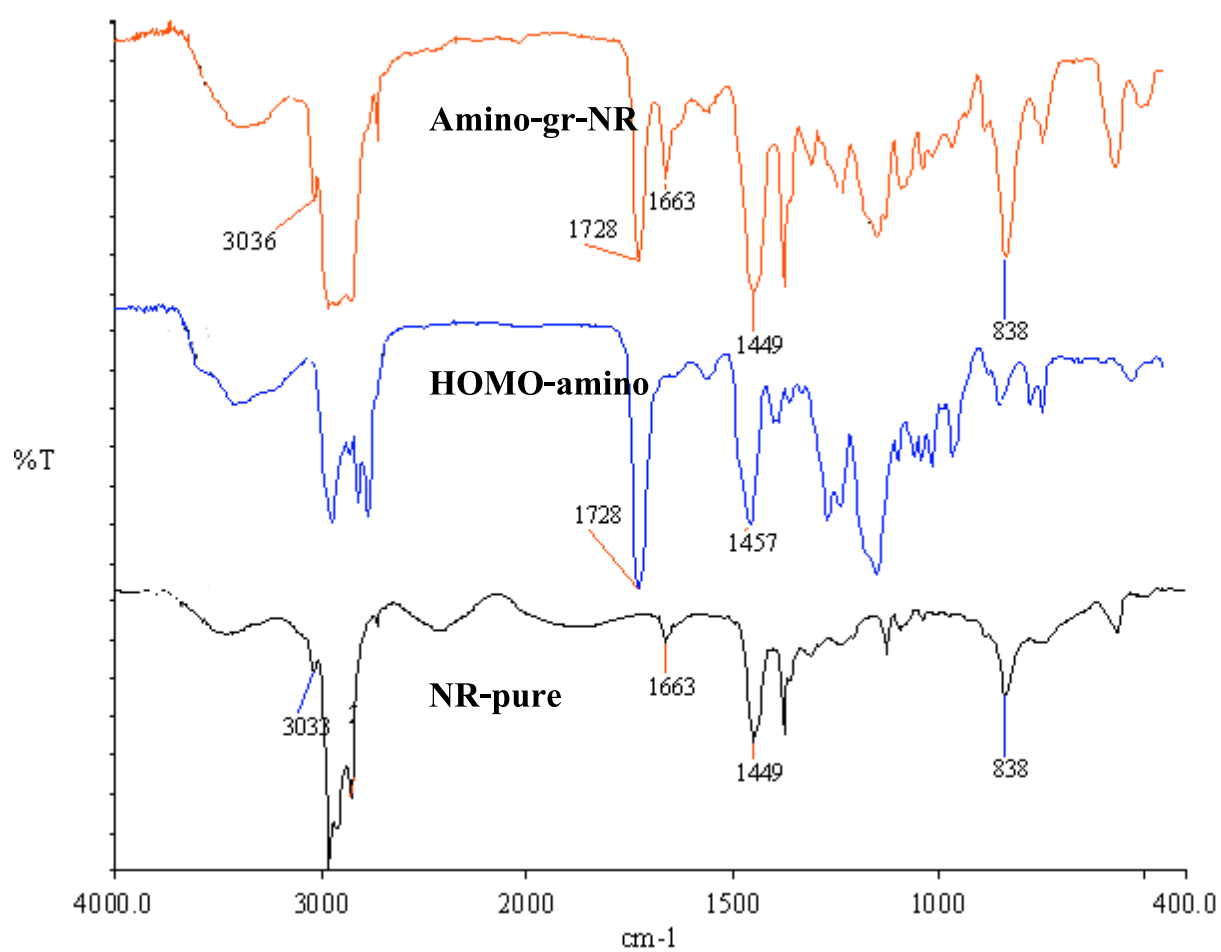
2.3.2 การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วย 2-(ไคเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต

(1) การศึกษาข้อมูลทางโครงสร้าง

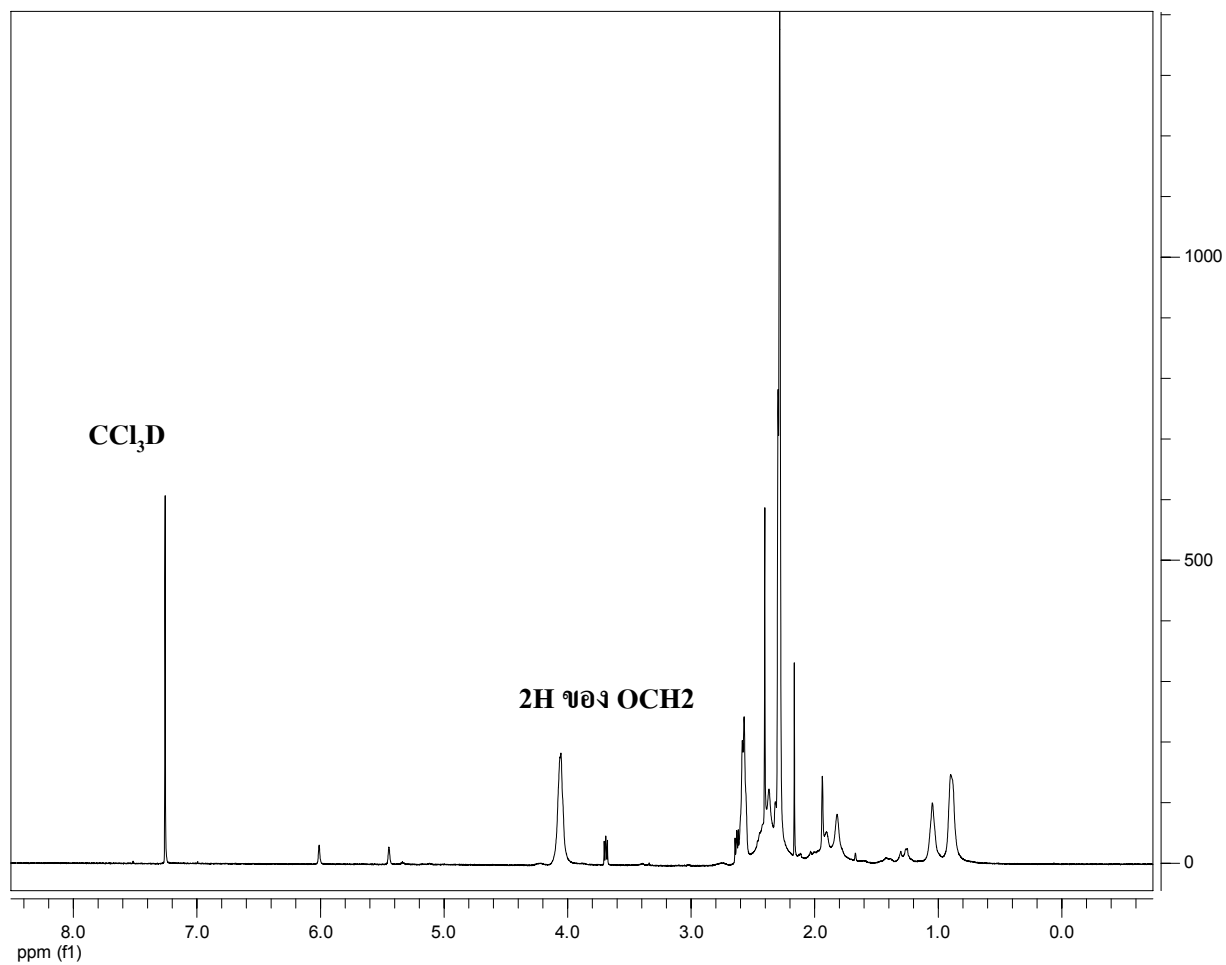
ผลการศึกษาการกราฟต์ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติ ที่ใช้มอนอเมอร์ 20% ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3% และ ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าสามารถสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ได้ผลสำเร็จโดยดูได้จาก IR สเปกตรัม(รูปที่ 2.12)โดยยางธรรมชาติมีพีคสำคัญปรากฏที่ 3033 cm^{-1} 1663 cm^{-1} และ 838 cm^{-1} พอลิ2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตมีพีคสำคัญปรากฏที่ 1728 cm^{-1} ส่วน กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต ปรากฏพีคที่สำคัญที่ 3036 cm^{-1} 1663 cm^{-1} 838 cm^{-1} และ 1728 cm^{-1} ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันทั้งของยางธรรมชาติและพอลิ2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตรวมกัน(หมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดการสั่นที่เลขคลื่นต่างๆ ดูได้จากตารางที่ 2.13)และจาก NMR สเปกตรัม(รูปที่ 2.12-2.14) พบว่ายางธรรมชาติจะปรากฏพีค 1H ของ =CH ที่ค่าเคมีคัลชิฟ(δ)5.15 4H ของ(CH₂)₂ ที่ δ 2.10 และ 3H ของ CH₃ ที่ δ 1.70 และ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต กราฟต์บนยางธรรมชาติ ปรากฏพีค 1H ของ =CH ที่ ค่าเคมีคัลชิฟ (δ)5.15 4H ของ2-(ไคเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลต(CH₂)₂ ที่ δ 2.10 3H ของ CH₃ ที่ δ 1.70 ของยางธรรมชาติและ 2H ของ OCH₂ ที่ δ 4.05 จากการศึกษาข้อมูลทางสเปกตรัมยืนยันได้ว่าการกราฟต์ของ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต ลงบนยางธรรมชาติ^{3,11,12}

ตารางที่ 2.13 หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของยางธรรมชาติ พอลิ2-(ไคเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลต และกราฟต์ 2-(ไคเมทิลอะมิโน) เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ

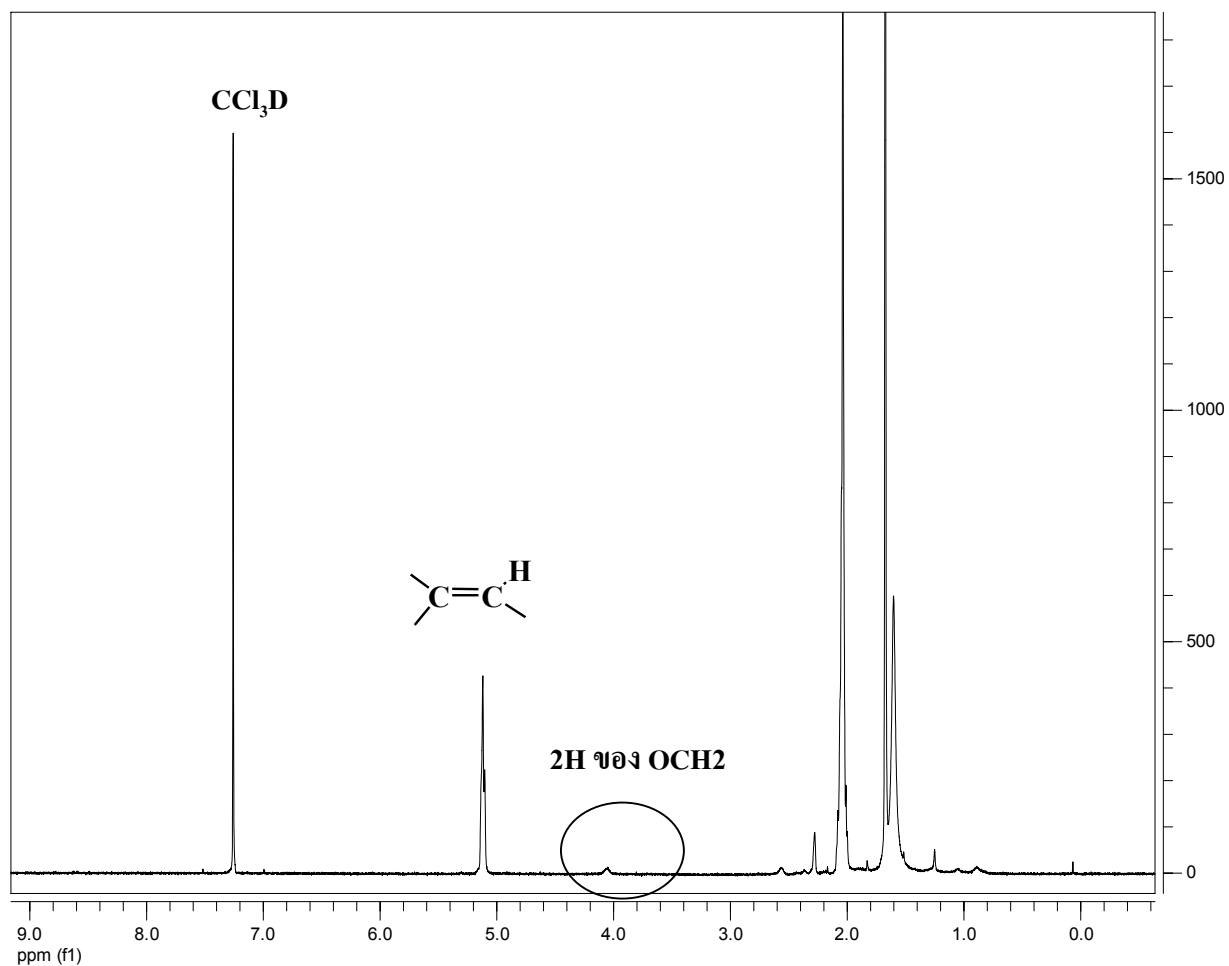
ลำดับที่	หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ	เลขคลื่นที่ปรากฏ(cm^{-1})		
		ยางธรรมชาติ	2-(ไคเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลต	กราฟต์2-(ไคเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ
1	 bending	838	-	838
2	 stretching	3033	-	3036
3	C=C stretching	1663	-	1663
4	CH ₂ stretching	1449	1457	1449
5	C=O stretching	-	1728	1728



รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบ IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ พอลิ-2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต และ กราฟต์ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.13 NMR สเปกตรัมของโพลิเมอร์ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต



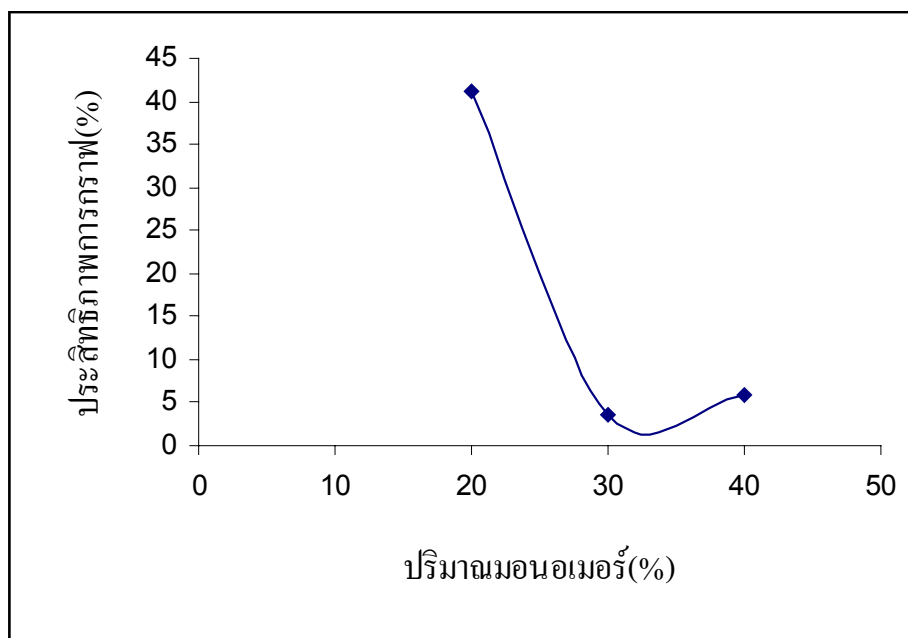
รูปที่ 2.14 NMR สเปกตรัมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต

(2) การศึกษาผลของปริมาณ มอนอเมอร์

ผลการศึกษาการกราฟต์ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติแสดงในตารางที่ 2.14 และรูป 2.15 จากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง สาเหตุเนื่องมาจากปริมาณมอนอเมอร์ที่มากเกินไปทำให้เกิดการถ่ายโอนเรดิคัลจากพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดให้กับมอนอเมอร์(chain transfer to monomer) เกิดโฮโมพอลิเมอร์มากขึ้นประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง"โดยชุดที่ปริมาณมอนอเมอร์ 20% ให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (41%) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.14 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

ปริมาณ มอนอเมอร์ (%)	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%)	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)
20	83	41
30	94	4
40	97	6



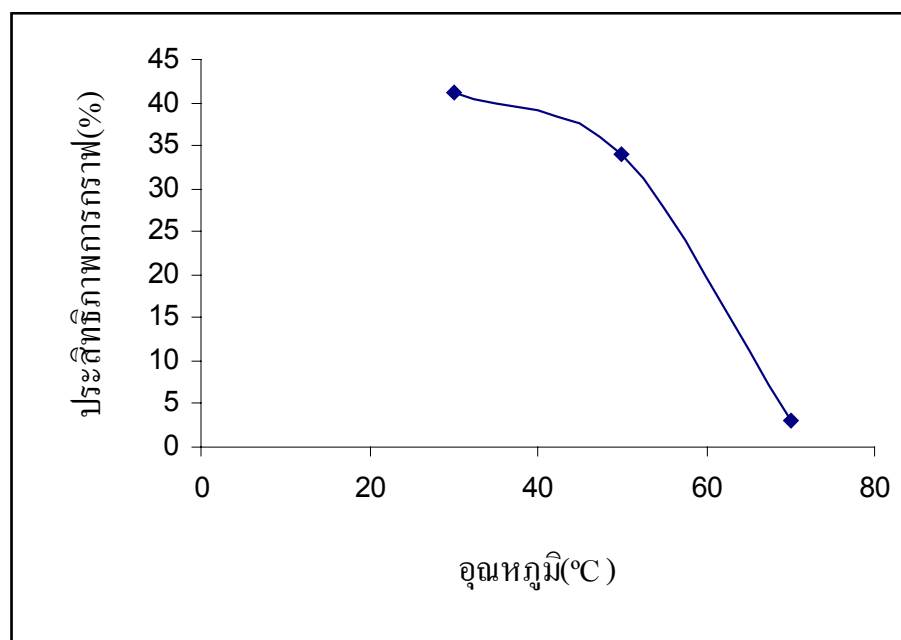
รูปที่ 2.15 ผลของปริมาณมอนอเมอร์ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

(3) การศึกษาผลของอุณหภูมิ

ผลการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการกราฟต์ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติแสดงในตารางที่ 2.15 และรูป 2.16 จากการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยามากขึ้นและอนุมูลอิสระที่เกิดจำนวนมากขึ้นมารวมตัวกัน(combination or coupling) เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยา(termination) เร็วขึ้น⁸ โดยที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (41%)

ตารางที่ 2.15 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

อุณหภูมิ (°C)	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%)	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%)
30	83	41
50	73	34
70	55	3



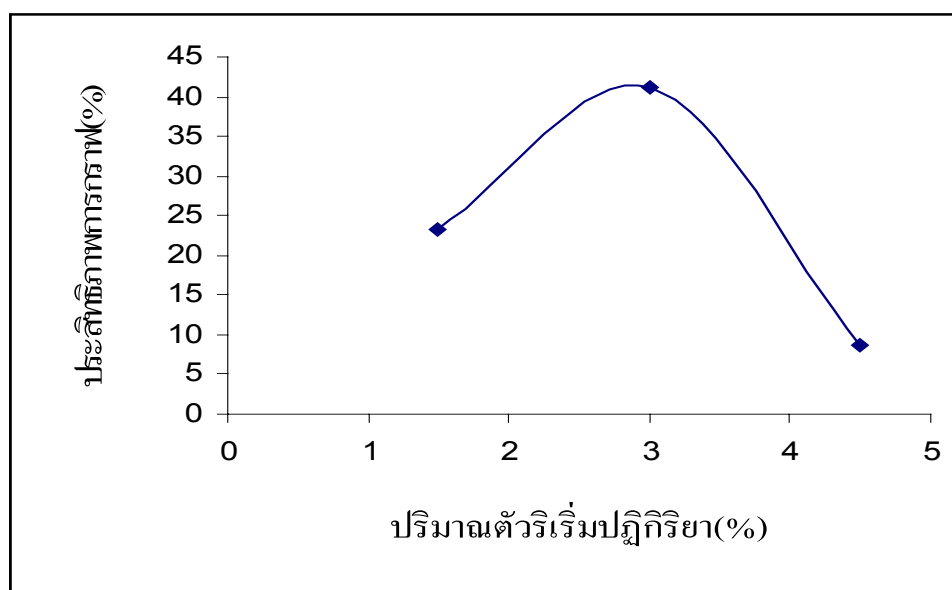
รูปที่ 2.16 อิทธิของอุณหภูมิ ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

(4) การศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา

การศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาคำเนินการแปรปริมาณของ t-BHP จาก 1.5 –4.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อการกราฟต์ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติแสดงในตารางที่ 2.16 และรูป 2.17 จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ก็เพิ่มขึ้นด้วยจนถึงปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3% ซึ่งให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด(41%) และการเปลี่ยนของมอนอเมอร์ 87 เปอร์เซ็นต์ เพราะเมื่อปริมาณตัวริเริ่มต้นมากขึ้น ทำให้ปริมาณอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นมากขึ้นด้วย เป็นผลให้เกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติมากขึ้นด้วย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น 4.5% พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง(9%) เนื่องมาจากเมื่อปริมาณอนุมูลอิสระมีจำนวนมากเกินไปจนเกิดการรวมตัวกัน เป็นผลให้เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาเร็วขึ้น⁸

ตารางที่ 2.16 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนและประสิทธิภาพการกราฟต์

ตัวริเริ่มปฏิกิริยา(%)		เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน(%)	ประสิทธิภาพการกราฟต์(%)
t-BHP	TEPA		
1.5	0.5	81	23
3.0	1.0	87	41
4.5	1.5	100	9



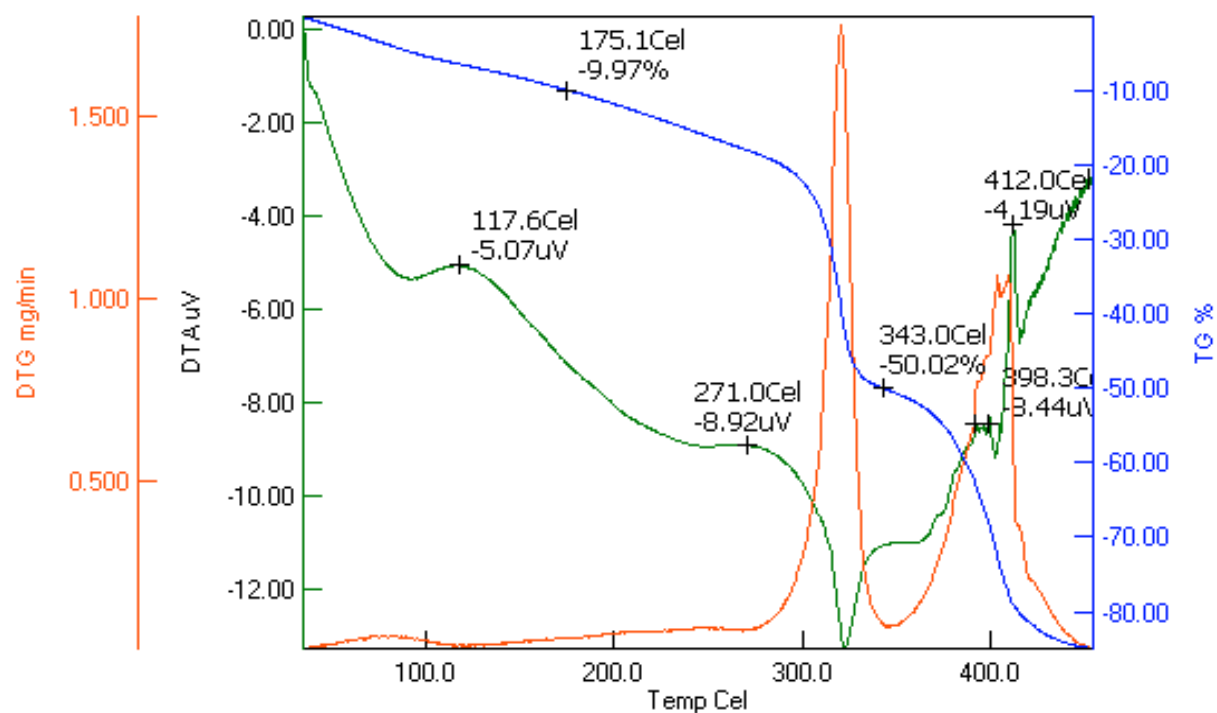
รูปที่ 2.17 ผลของปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

(5) การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

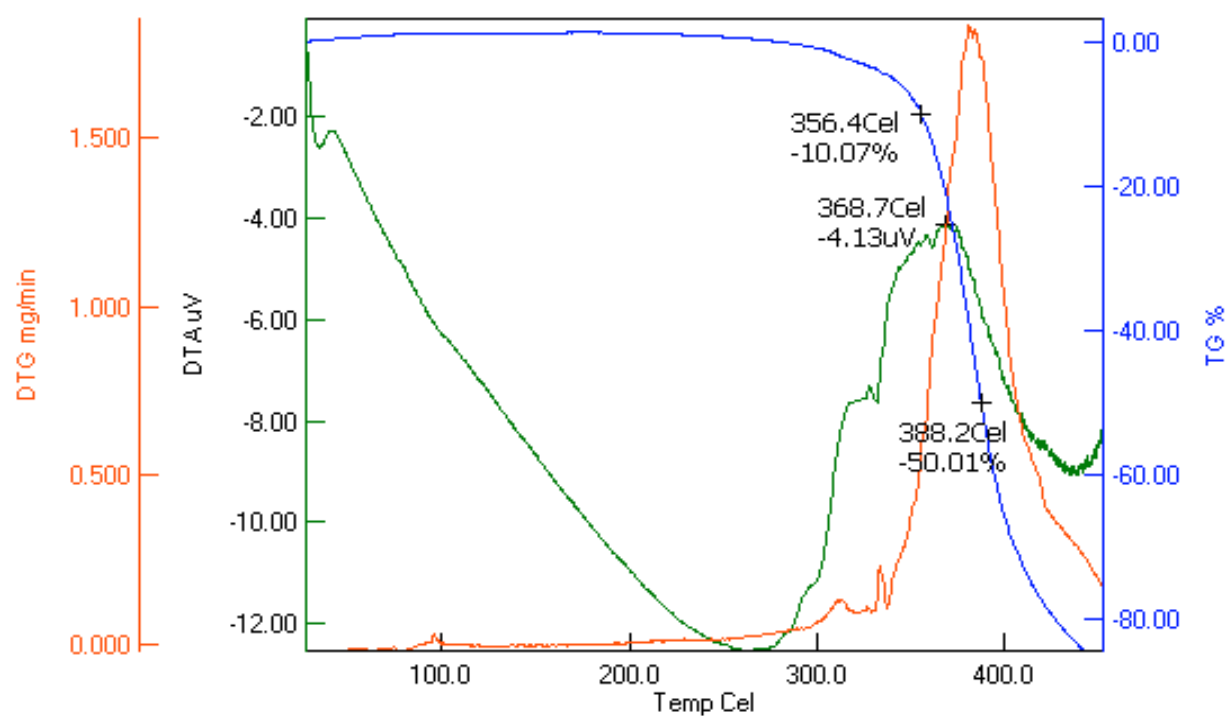
การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ดำเนินการโดยได้นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติที่ได้จากการศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ต่อการกราฟต์มาทดสอบด้วยเครื่อง TG-DTA และ DSC ผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง TG-DTA แสดงในตารางที่ 2.17 และรูป 2.18- จากการทดลองพบว่าที่ปริมาณมอนอเมอร์ 20% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 41% เกิดการสลายตัวไปของมวล 10% และ 50% ที่อุณหภูมิ 356 และ 388 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่ปริมาณมอนอเมอร์ 30% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 4% เกิดการสลายตัวไปของมวล 10% และ 50% ที่อุณหภูมิ 344 และ 385 องศาเซลเซียส ตามลำดับและที่ปริมาณมอนอเมอร์ 40% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ 6 % เกิดการสลายตัวไปของมวล 10% และ 50% ที่อุณหภูมิ 342 และ 385 องศาเซลเซียส ตามลำดับและเมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวไปของมวล 10% และ 50% ระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ กับพอลิ 2-(ไคเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต พบว่าอุณหภูมิของกราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าสูงกว่า และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยกันพบว่าที่ปริมาณมอนอเมอร์ 20% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด มีค่าอุณหภูมิที่ทำให้สารสลายตัวไปสูงที่สุดและรองลงมาคือ ปริมาณมอนอเมอร์ 40% และ 30% ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพการกราฟต์น้อยลงตามลำดับ ดังนั้นเมื่อประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นอุณหภูมิที่ใช้สลายตัวก็เพิ่มขึ้นด้วย ส่วนการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC พบว่าไม่สามารถวัดความแตกต่างการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของโฮโมพอลิเมอร์และโคพอลิเมอร์ได้ สามารถวัดได้เพียง Tg ของยางธรรมชาติเท่านั้นซึ่งจากการทดลองพบว่า Tg ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติดัดแปลงมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ -60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.17 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ ที่ทดสอบโดยTG-DTA ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

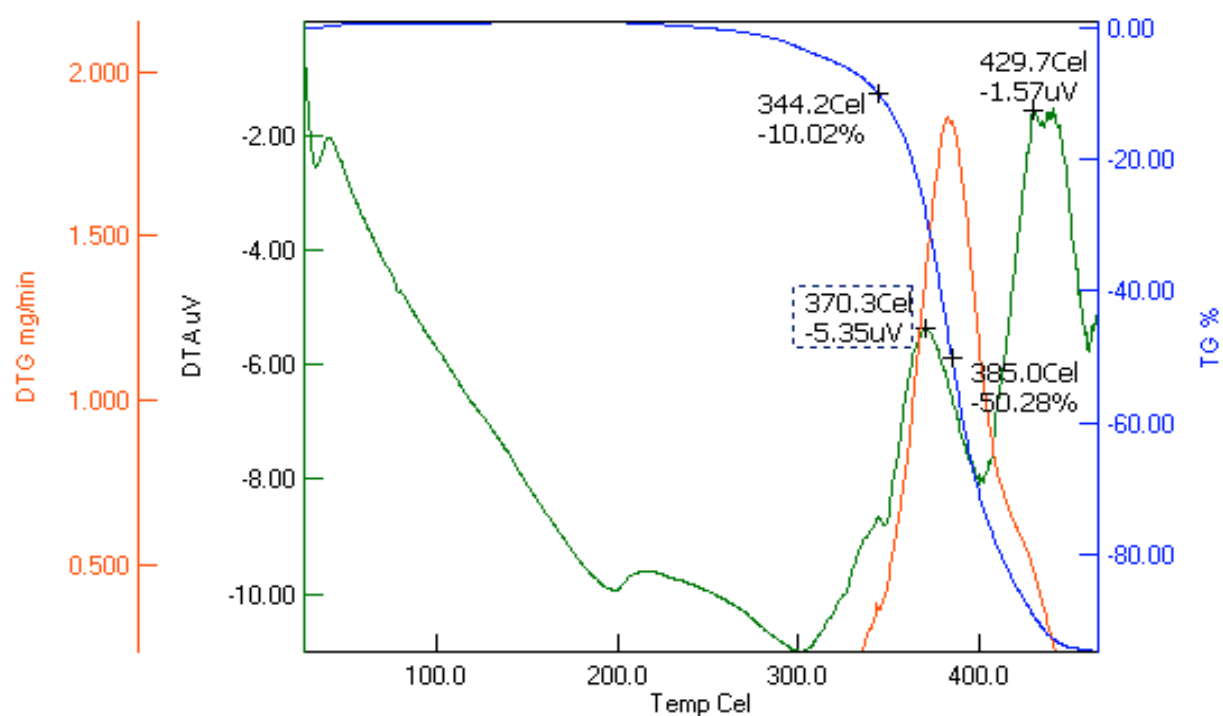
ชุดการทดลองที่	ตัวอย่าง	Mass lose Temp.(°C)		DTA Temp.(°C)
		10%	50%	
1	NR-pure	355	387	367
2	Poly2-(dimethylamino) ethylmethacrylate	175	344	118,271
3	Nr-gr-2-(dimethylamino) ethylmethacrylate (20%)	356	388	369
4	Nr-gr-2-(dimethylamino) ethylmethacrylate (30%)	344	385	370,430
5	Nr-gr-2-(dimethylamino) ethylmethacrylate (40%)	342	385	377



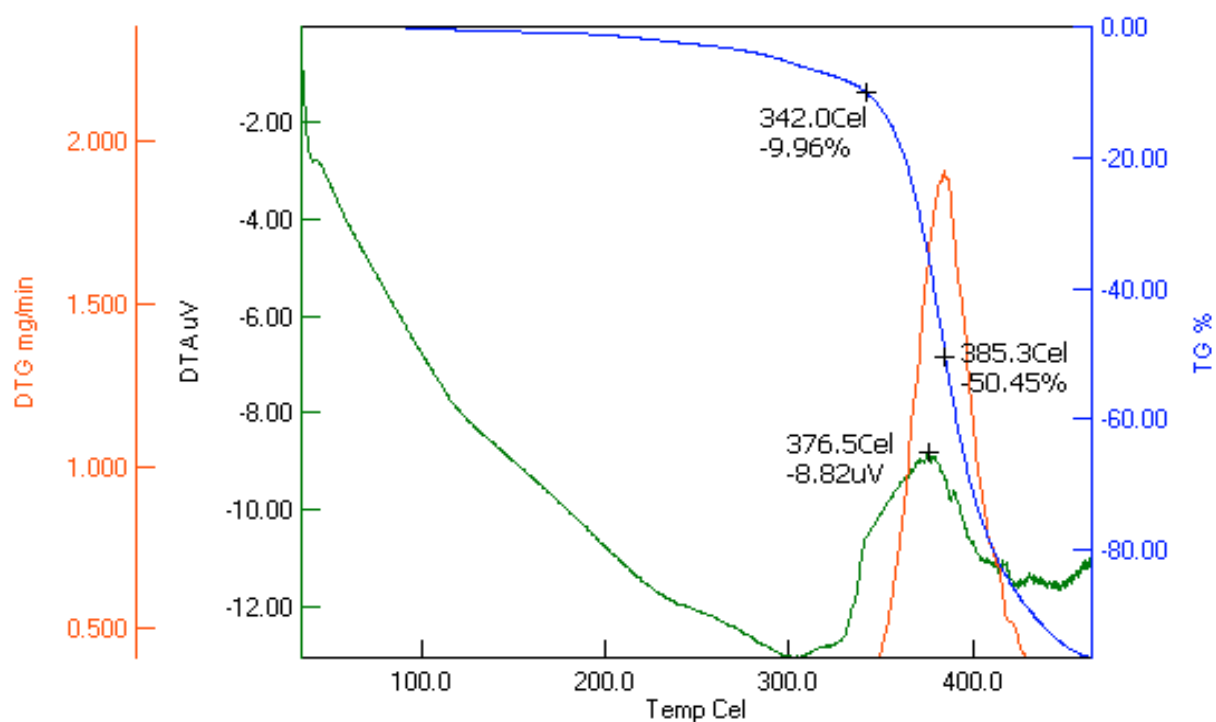
รูปที่ 2.18 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต



รูปที่ 2.19 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต 20 %
บนยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.20 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต 30 %
บนยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.21 TG-DTA เทอร์โมแกรม ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต 40 %
บนยางธรรมชาติ

3. สรุปผลการทดลอง ปัญหาและข้อเสนอแนะ

3.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตและ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติสามารถสรุปได้ดังนี้

1. สามารถกราฟต์บิวทิลเมทาคริเลตและ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)-เอทิลเมทาคริเลต ลงบนยางธรรมชาติได้ โดยยืนยันได้จาก IR และ NMR เทคนิค

2. ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency) สูงสุด (49%) สำหรับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลตเกิดขึ้นเมื่อใช้ปริมาณมอนอเมอร์ 30% อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส สารลดแรงตึงผิว 0.3 กรัม และตัวริเริ่มปฏิกิริยา 0.3% ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตลงบนยางธรรมชาติพบว่าประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงสุด (41%) เมื่อใช้ปริมาณมอนอเมอร์ 20% อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส สารลดแรงตึงผิว 0.3 กรัม และตัวริเริ่มปฏิกิริยา 0.3%

3. การศึกษาปริมาณมอนอเมอร์ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์พบว่า มอนอเมอร์ 30% ให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (36%) สำหรับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตพบว่า ปริมาณมอนอเมอร์ 20% ได้ประสิทธิภาพในการกราฟต์มากที่สุด (41%)

4. การศึกษาอุณหภูมิที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์พบว่า อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (49%) สำหรับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตพบว่า อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์ สูงสุด (41%)

5. การศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา 3.0% ให้ค่าประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุด (28%) สำหรับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต ส่วนกราฟต์โคพอลิเมอร์ของ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตพบว่า 3.0% ให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงสุด (41%)

6. สมบัติทางความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ทั้งบิวทิลเมทาคริเลตและ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต ดีขึ้นเมื่อเทียบกับโฮโมพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด

3.2 ปัญหาและข้อเสนอแนะ

ปัญหาที่พบในการทดลองคือเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางพร้อม กับปฏิกิริยาการกราฟต์ของพอลิเมอร์ทำให้เกิดเจลในกราฟต์โคพอลิเมอร์ ดังนั้นควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับวิธีการลดเจล เช่นเติมสารหน่วงปฏิกิริยา ลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาดำกว่าอุณหภูมิห้อง

ควรศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นขั้วน้อยกว่า t-BHP เพราะอาจทำให้สามารถแพร่เข้าไปเกิดปฏิกิริยากับยางได้เร็วมากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าประสิทธิภาพสูงกว่า 49 เปอร์เซนต์ คุณสมบัติเชิงกลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ก็น่าจะได้ทดสอบโดยเฉพาะกับสารตัวเติมประเภทมีขั้วเช่นซิลิกา

เอกสารอ้างอิง

1. ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์, เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2527.
2. พงษ์ธร แซ่ฮุย, ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีและโลหะและวัสดุแห่งชาติ(เอ็มเทค), 2547.
3. ลัดดาวัลย์ ชุนชาติประเสริฐ, การพิสูจน์สารประกอบอินทรีย์โดยวิธีสเปกโทรสโกปี. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, 2534.
4. Cerese, R-J., *J. John Wiley&Sons*, (1973).
5. Eirich, F-R., *J. Academic Press*, (1978).
6. George, V., Britto, I-J., and Sebastian, M-S., *J. radiation physics and chemistry*, **66**, 367-(2003).
7. Lee, D-Y., Subramaniam, N., Fellows, C-M., and Gilbert, R-G., *J. Polym Sci* , **40**,809 (2002).
8. Liu, Y., Zhang, Y., Liu, Z., and Deng, K., *J. Eur Polym*, **38**, 1619 (2002).
9. Nakason, C., Kaesman, A., and Yimwan, N., *J. Sci. Technol*, 467(2000).
10. Nakason, C., Kaesman, A., and Supasanthitikul, P., *J. Polymer Testing*, **23**,35(2004).
11. Oliveira, P-C., Guimaraes, A., Cavaille, J-Y., Chazeau, L., Gilbert, R-G., and Santos, A-M., *J. Polymer*, 1(2004).
12. Oliveira, P-C., Oliveira, A-M., Garcia, A., and Santos, A-M., *J. Eur Polym*,(2005) (inpress)

ภาคผนวก

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผน กิจกรรมที่ดำเนินการ และผลที่ได้รับ

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผน	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับ
เพื่อศึกษาการคัดแปลงอนุภาคของน้ำยางธรรมชาติด้วยการกราฟโดยอาศัยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน	ทดสอบหาสูตรการสังเคราะห์ที่เหมาะสม	ทำการทดลองโดยแปรเปลี่ยนค่าของปริมาณบิวทิลเมทาคริเลต และ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)มอนอเมอร์ อุณหภูมิ ชนิดของสารลดแรงตึงผิว และชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยา	ได้ Recipe ที่เหมาะสมในการเกิดกราฟโคพอลิเมอร์ของบิวทิลเมทาคริเลต และ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนอนุภาคยางธรรมชาติ โดยมีประสิทธิภาพการกราฟสูงที่สุดที่ประมาณ 49% และ 41% ตามลำดับ
	สังเคราะห์อนุภาคยางธรรมชาติคัดแปลง	ทำการกราฟพอลิสไตรีนลงบนอนุภาคยางธรรมชาติ โดยใช้วิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยมีอนุภาคเริ่มเป็นอนุภาคยาง	ได้ออนุภาคเชิงประกอบของยางธรรมชาติกับพอลิบิวทิลเมทาคริเลต และยางธรรมชาติกับพอลิ-2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต
	วิเคราะห์การเกิดกราฟต์ของพอลิเมอร์บนอนุภาคยางธรรมชาติ	วิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค IR และ NMR	รู้ว่าเกิดการกราฟพอลิบิวทิลเมทาคริเลตและ พอลิ-2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติ
เพื่อศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่ถูกคัดแปลงโดย บิวทิลเมทาคริเลต และ 2-(ไดเมทิลอะมิโน)เอทิลเมทาคริเลต	วัดสมบัติทางกายภาพ	วัดการเปลี่ยนสภาพ (transition) โดยเทคนิค DSC และการทดสอบความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA	ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงค่า Tg ของกราฟต์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ส่วนและการต้านความร้อนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ดีกว่าไฮโมพอลิเมอร์

คำชี้แจงของโครงการย่อยที่ 2

“การดัดแปลงน้ำยางธรรมชาติโดยการกราฟด้วยบิวทิลเมทาคริเลต และ 2-ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต” เกี่ยวกับการวัดความหนืด การละลาย และการเทียบสี

หัวข้อ	คำชี้แจง
การวัดความหนืด	เนื่องจากที่ภาควิชาเคมี ไม่มีเครื่องวัดความหนืดที่เหมาะสม และไม่ได้มีการสำรองค่าใช้จ่ายสำหรับการจ้างวิเคราะห์ในส่วนนี้
การละลาย	จากทดลองพบว่ากราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีการเกิดเจล ซึ่งไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายใดๆ จึงไม่สามารถทำการเปรียบเทียบการละลายของยางธรรมชาติได้
การเทียบสี	ในข้อเสนอโครงการไม่ได้ระบุว่า จะทำการเทียบสี แต่ได้เขียนไว้ว่าจะเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพอื่น เช่น ความหนืด การละลาย ของยางกราฟโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับคุณสมบัติเหล่านั้นของยางธรรมชาติ