



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ยางเทอร์โมพลาสติกเตรียมจากยางธรรมชาติ/
ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผสมพอลิแลคติกแอซิด

โดย รองศาสตราจารย์ ดร. วราภรณ์ ตันรัตนกุล
และคณะ

14 มิถุนายน 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ยางเทอร์โมพลาสติกเตรียมจากยางธรรมชาติ/
ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผสมพอลิแลคติกแอซิด

คณะผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. วราภรณ์ ตันรัตนกุล

นายกรวิทย์ จันทร์นุก

นายอนุพงศ์ นาราภักดีสกุล

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ

คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ หาดใหญ่ สงขลา

ชุดโครงการ “โครงการวิจัยขนาดเล็กเรื่องยางพารา”

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

คณะวิจัยขอขอบคุณผู้ให้ความอนุเคราะห์ดังต่อไปนี้

- สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ฝ่ายอุตสาหกรรม ที่ให้ทุนวิจัย
- ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
บทสรุปรายงานสำหรับผู้บริหาร	iii
บทคัดย่อ	vi
Abstract	vii
1. บทนำ	
1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง	1
2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	
2.1 วัสดุ	3
2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	3
2.3 วิธีการทดลอง	4
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่	
3.1.1 การใช้ยางธรรมชาติไม่วัลคาไนซ์	7
3.1.2 การใช้ยางธรรมชาติไม่วัลคาไนซ์ผสมพลาสติกไซเซออร์	7
3.1.3 การใช้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	8
3.1.4 การใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์วัลคาไนซ์	13
3.1.5 การเติมพลาสติกไซเซออร์ในยางวัลคาไนซ์	14
3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว	16
3.3 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด	
3.3.1 การใช้ยางธรรมชาติไม่วัลคาไนซ์	17
3.3.2 การใช้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	18
3.4 ผลการวิเคราะห์ฐานันท์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	22
4. สรุปผลการทดลอง	28
5. ปัญหาและอุปสรรค	28
6. ข้อเสนอแนะ	28
7. เอกสารอ้างอิง	28
8. ภาคผนวก	29

บทสรุปรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ ยางเทอร์โมพลาสติกเตรียมจากยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผสมพอลิแลคติกแอซิด

Thermoplastic elastomer prepared from natural rubber/epoxidized natural rubber blended with poly(lactic acid)

ชื่อหัวหน้าโครงการ

รองศาสตราจารย์ ดร. วราภรณ์ ตันรัตนกุล

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

อ. หาดใหญ่ จ. สงขลา

โทรศัพท์/โทรสาร 074-288362/074-446925 E-mail: varaporn.t@psu.ac.th

นักศึกษา นายกรวิทย์ จันทรันก และนายดณพศ์ นารากดีสกุล

งบประมาณทั้งโครงการ 100,000 บาท

ระยะเวลาดำเนินการ 11 เดือน ตั้งแต่วันที่ 15 กรกฎาคม 2552 – 14 มิถุนายน 2553

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ปัจจุบันนี้มีการใช้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์กันอย่างแพร่หลาย เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ทางการค้าที่ได้จากการผสมยางและพลาสติกนั้นนิยมใช้กันอย่างกว้างขวางถึงแม้ว่างานวิจัยภายในประเทศไทยจะมีการใช้ยางธรรมชาติกับพลาสติก แต่ยังไม่มียางที่ใช้อย่างธรรมชาติหรือยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผสมกับพอลิแลคติกแอซิด นอกจากนี้งานวิจัยระดับนานาชาติที่ใช้อย่างธรรมชาติยังไม่ปรากฏในการรายงานหรือสิทธิบัตร ดังนั้น โครงการวิจัยนี้จึงเป็นการทดลองขั้นพื้นฐานที่มุ่งเน้นการนำยางธรรมชาติหรือยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผสมกับพอลิแลคติกแอซิด ทำเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

วัตถุประสงค์

เตรียมและศึกษาสมบัติต่างๆของยางเทอร์โมพลาสติกทำจากยางธรรมชาติผสมพอลิแลคติกแอซิด และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผสมพอลิแลคติกแอซิด

ผลการดำเนินงาน

การทดลองสรุปโดยย่อได้ดังนี้

1. ทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างการใช้ยางวัลคาไนซ์และไม่ได้วัลคาไนซ์ เลือกใช้กัมมะถันปริมาณ 1-2 ส่วนต่อร้อยละของยาง (phr) และฟีนอลิกเรซินปริมาณ 4 และ 8 ส่วนต่อร้อยละของยาง เป็นสารวัลคาไนซ์ และมีสารเคมีอื่นๆ เหมือนกัน พบว่ากัมมะถันให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่าฟีนอลิกเรซิน และการใช้ยางวัลคาไนซ์จะให้สมบัติเชิงกลสูงกว่าการใช้ยางที่ไม่ได้วัลคาไนซ์
2. ทำการทดลองใช้อัตราส่วนพอลิเมอร์ที่มีปริมาณยางธรรมชาติต่างๆ กันระหว่าง 50-60% พบว่าการใช้ยางธรรมชาติ 60% ดีกว่า เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นพลาสติกอสัณฐานที่เปราะมาก ถ้ามีปริมาณยางน้อยจะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการยืดน้อย
3. ทำการทดลองเปรียบเทียบยางชนิดต่างๆ คือ ยางธรรมชาติชนิด STR 5 CV60 ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ชนิด ENR25 และ ENR50 พบว่ายางธรรมชาติให้ผลดีที่สุด เนื่องจากการทำอีพ็อกซีเดชันในยางธรรมชาติ ทำให้ยางมีความยืดหยุ่นแบบยางน้อยลง ดังนั้น พอลิเมอร์ผสมที่มี ENR25 และ ENR50 จึงมีค่าระยะยืด ณ จุดขาด ต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มียางธรรมชาติ

4. ทำการทดลองใช้เครื่องผสม 3 ชนิด คือ เครื่องผสมแบบปิด เครื่องอัดรีดสกรูคู่ และเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว มีการทดลองหาสภาวะการผสมที่อุณหภูมิต่างๆ ของแต่ละเครื่องผสม พบว่าเครื่องผสมแบบปิดเท่านั้นให้ลักษณะที่เป็นยางเทอร์โมพลาสติก คือ ยางธรรมชาติที่มีปริมาณสูงกว่ามีการกลับเฟสเป็นเฟสกระจาย ส่วนการผสมในเครื่องอัดรีดจะทำให้ยางเป็นเฟสต่อเนื่อง อุณหภูมิในการผสมมีความสำคัญมาก จะต้องไม่สูงเกินไปเพราะจะทำให้ยางสุก (scorch) และจะต้องสูงพอที่จะทำให้พอลิแลคติกแอซิดหลอมได้ด้วยเช่นกัน ควรอยู่ในช่วง 145-150 °ซ.
5. ใช้สมบัติความทนต่อแรงดึงเป็นสมบัติพื้นฐานในการพิจารณาเปรียบเทียบสูตรต่างๆ มีการทดสอบการกระแทกตัววัดค่าความแข็งแบบชาร์ป และการยืดถาวรแบบดึงในบางตัวอย่าง ค่าความเค้น ณ จุดขาด ของยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้ มีค่าอยู่ในช่วง 3.71-4.26 เมกะพาสกาล (MPa) และมีความเครียด ณ จุดขาด อยู่ในช่วง 524-621% จากสูตรที่มียางธรรมชาติ 60% วัดค่าไนซ์ด้วยกัมมะถัน 2 ส่วนต่อร้อยละของยาง ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่ 145 °ซ. มีค่าความแข็งแรงใกล้เคียงกับยางไนไตร ส่วนค่าความแข็งเท่ากับ 62 Shore A และค่าการกระแทกตัวเท่ากับ 54% จัดเป็นสูตรที่ดีที่สุดในการวิจัยนี้ การที่ยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้มีความแข็งแรงต่ำ คาดว่าเกิดจากการที่พอลิแลคติกแอซิดเป็นพลาสติกอสัณฐานที่เปราะมาก เมื่อมีปริมาณน้อย (40%) จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรงต่ำ รวมทั้งการที่ยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคค่อนข้างใหญ่ คือมากกว่า 1 ไมครอน (μm) จึงทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงต่ำกว่ายางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากพลาสติกที่มีผลึก เช่น พอลิพรอพิลีน และไนลอน 6
6. ทำการทดลองเติมพลาสติกไซเซอรซ์ของพอลิแลคติกแอซิด เพื่อตรวจสอบว่าจะช่วยให้ความเครียด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นหรือไม่ เลือกใช้สารเคมี 5 ชนิด ที่มีการรายงานว่าเป็นพลาสติกไซเซอรซ์ของพอลิแลคติกแอซิด และสารเคมีที่คาดว่าเป็นพลาสติกไซเซอรซ์ของพอลิแลคติกแอซิด พบว่าไดออกทิวอะดิเพทเท่านั้น ที่ให้ผลในทางบวก คือ ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าความเค้น และความเครียด ณ จุดขาด สูงขึ้น นอกจากนี้ยังทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรงลดลงและกระแทกตัวได้ดีขึ้น
7. ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ยืนยันได้ว่าสามารถเตรียมยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติก ด้วยการผสมยางธรรมชาติ (60%) และพอลิแลคติกแอซิด (40%) ด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่ 145 °ซ. โดยการวัดค่าไนซ์ด้วยกัมมะถันหรือฟีนอลิคลเรซิน

สรุปผลการวิจัย

1. จำเป็นต้องมีการวัดค่าไนซ์ยางธรรมชาติ และกัมมะถันให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่าฟีนอลิคลเรซิน
2. ปริมาณยางธรรมชาติต้องมีมากกว่าพอลิแลคติกแอซิด
3. ยางธรรมชาติให้สมบัติเชิงกลดีกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซิไธซ์ เพราะยางธรรมชาติอีพ็อกซิไธซ์ทำให้พอลิเมอร์ผสมเปราะมากกว่ายางธรรมชาติ
4. เครื่องผสมที่เหมาะสมในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกคือเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ส่วนเครื่องอัดรีดสกรูคู่และเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวไม่สามารถใช้ได้ในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากพอลิเมอร์คู่นี้
5. อุณหภูมิในการผสมมีความสำคัญมาก จะต้องสูงเพียงพอที่จะทำให้พอลิแลคติกแอซิดหลอม คือไม่ต่ำกว่า 140 °ซ. และจะต้องไม่สูงเกินไปที่จะทำให้ยางธรรมชาติเกิดการวัดค่าไนซ์มากเกินไป คือไม่สูงกว่า 160 °ซ. และจะต้องมีการควบคุมการผสมเพื่อให้ยางธรรมชาติเป็นเฟสกระจายและพอลิแลคติกแอซิดเป็นเฟสต่อเนื่อง
6. พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน จึงมีความเปราะสูงมาก และการที่ยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมมีขนาดอนุภาคใหญ่มาก (> 1 ไมโครเมตร) จึงทำให้ยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้มีลักษณะอ่อนแอ มีความเค้น ณ จุดขาด ต่ำมาก เทียบเท่ากับยางไนไตร (NBR)
7. พลาสติกไซเซอรซ์ที่เหมาะสมช่วยให้พอลิแลคติกแอซิดยึดได้มากขึ้น
8. สมบัติเชิงกลยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งาน จำเป็นต้องมีการพัฒนาและปรับปรุงสูตร

ปัญหาและอุปสรรค

ในช่วงเริ่มต้นของการทำวิจัย เครื่องผสมแบบปิดชำรุด ไม่สามารถใช้งานได้เป็นเวลา 3 เดือน จึงทำการทดลองใช้เครื่องอัดรีดสกรูคู่ เนื่องจากโครงการวิจัยที่ผ่านมา เรื่องการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากยางธรรมชาติและในลอน 6 สามารถใช้เครื่องอัดรีดสกรูคู่นี้ได้เป็นอย่างดี รวมทั้งได้ทำการทดลองใช้เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว ผลการทดลองพบว่าการใช้เครื่องอัดรีดทำให้ยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นเฟสต่อเนื่อง ถึงแม้จะมีสมบัติความทนต่อแรงดึงดี แต่ไม่ใช่ลักษณะของยางเทอร์โมพลาสติก หลังจากทำการซ่อมแซมเครื่องผสมแบบปิดได้แล้ว ดำเนินการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกด้วยเครื่องผสมชนิดนี้ ในช่วงแรกมีปัญหาการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องผสม ซึ่งมีอุณหภูมิสูงผิดปกติ ทำให้ยางสุกภายในเครื่อง ระหว่างการปรับปรุงสภาวะการผสมและสูตรยางคอมพาวด์ เครื่องผสมแบบปิดไม่สามารถควบคุมด้วยระบบคอมพิวเตอร์ได้ ทำการซ่อมแซม แต่ไม่สำเร็จ แก้ไขด้วยการใช้เครื่องแบบไม่ผ่านระบบคอมพิวเตอร์ จะเห็นได้ว่า อุปสรรคที่ทำให้เสียเวลามากคือเครื่องผสมแบบปิด จึงทำให้งานล่าช้า และเนื่องจากเป็นงานวิจัยระดับปริญญาตรี ที่มีกรอบเวลาทำจำกัด เพื่อให้นักศึกษาสำเร็จการศึกษา ทำให้ไม่สามารถหาสูตรที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกได้ภายในระยะเวลาที่กำหนด

ข้อจำกัดในการจัดหาพอลิแลคติกแอซิด คือ จะต้องใช้เกรดที่มีการนำเข้ามาภายในประเทศเท่านั้น ทำให้ไม่สามารถเลือกเกรดตามที่ต้องการได้ การอยู่ในท้องถิ่นห่างไกลจากกรุงเทพฯ ทำให้การได้รับข่าวสารและการติดต่อต่างๆ ล่าช้ากว่านักวิจัยในกรุงเทพฯ ทำให้เสียโอกาสในการสั่งซื้อพอลิแลคติกแอซิดบางเกรด

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

ควรมีการใช้พอลิแลคติกแอซิดเกรดต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบความเข้ากันได้กับยาง เพราะแต่ละเกรดจะมีความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

ผลงานวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

หากทำการปรับปรุงสูตรให้มีสมบัติเชิงกลที่ยอมรับได้ และมีลักษณะเป็นยางเทอร์โมพลาสติกแล้ว สามารถตีพิมพ์ได้ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ และสามารถนำไปต่อยอดในภาคอุตสาหกรรมได้

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเบื้องต้น เพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ในการเตรียมยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติก จากการผสมพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ และการผสมพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ ทำการผสมแบบหลอมด้วยเครื่องผสม 3 ชนิด คือ เครื่องผสมแบบปิด เครื่องอัดรีดสกรูคู่ และเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว เลือกใช้ยาง 3 ชนิด คือ ยางธรรมชาติชนิด STR 5 CV60 ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ชนิด ENR25 และ ENR50 เลือกใช้พลาสติกไซเซออร์ของพอลิแลคติกแอซิด 5 ชนิด ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ทางการค้า ไดออกทิวอะดิเพท พอลิเอทิลีนไกลคอล พอลิเอทิลีนอะดิเพท และ พอลิซอบาท เลือกใช้กัมมะถันและฟีนอลิเกรซินเป็นสารวัลคาไนซ์ยาง ทำการผสมในเครื่องผสมที่สภาวะการผสมแตกต่างกัน ใช้สมบัติความทนต่อแรงดึงเป็นเกณฑ์ในการเปรียบเทียบสูตรต่าง ๆ ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ผลการทดลองพบว่า ยางธรรมชาติดีกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ทั้งสองชนิด จำเป็นต้องวัลคาไนซ์ยางเพื่อให้สมบัติเชิงกลสูงขึ้น และกัมมะถันให้สมบัติเชิงกลดีกว่าฟีนอลิเกรซิน การผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดในสภาวะที่เหมาะสมเท่านั้น จึงจะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีลักษณะเป็นยางเทอร์โมพลาสติก คือ พอลิแลคติกแอซิดเป็นเฟสต่อเนื่อง และยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นอนุภาคหรือเป็นเฟสกระจาย การผสมด้วยเครื่องอัดรีดทั้งสองชนิด ทำให้ยางเป็นเฟสต่อเนื่อง ซึ่งไม่ใช่ลักษณะของยางเทอร์โมพลาสติก พอลิเมอร์ผสมคู่นี้จะต้องมีปริมาณยางมากกว่าพอลิแลคติกแอซิดจึงจะทำให้ได้ลักษณะการยืดที่ดีแบบยาง ควรมีปริมาณยางตั้งแต่ 60% ขึ้นไป ยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้มีความแข็งแรงต่ำ (3.71-4.26 เมกะพาสกาล) แต่ยืดได้ดี (524-621%) พลาสติกไซเซออร์ชนิดไดออกทิวอะดิเพทดีที่สุด และทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรงมากขึ้นและมีระยะยืด ณ จุดขาด สูงขึ้น

Abstract

This research did a preliminary study in order to investigate the probability of preparation of thermoplastic rubber from poly(lactic acid) (PLA) blended with natural rubber or epoxidized natural rubber because there is no report in this topic. PLA and rubber were melt-blended by using 3 types of mixing equipment: an internal mixer, a twin screw extruder and a single screw extruder. Rubbers used were NR STR5 CV60, ENR25 and ENR50. Plasticizers of PLA were also employed, including dioctyl adipate, epoxidized soybean oil, poly(ethylene glycol), poly(ethylene adipate) and polysorbate. Sulfur and phenolic resin were used as a vulcanizing agent of rubber. Melt blending was done under various mixing conditions. Tensile properties of polymer blends were investigated and used for comparison these blends. Blend morphology was determined by using a scanning electron microscope. It was found that NR was the best rubber and ENR25 and ENR50 provided similar properties. It was essential to vulcanize rubber for getting higher tensile properties and sulfur provided higher tensile properties than phenolic resin. Only mixing in the internal mixer under the appropriate condition yielded rubber thermoplastic characteristics: the rubber phase became a dispersed phase (dispersed particles) and PLA became the continuous phase when the blends contained rubber $\geq 50\%$. NR became the continuous phase when mixing in the extruders which is not the characteristics of the thermoplastic rubber. Rubber content must be higher than PLA in order to receive the high elongation at break as typical rubber and the rubber content should be 60% or more. The prepared thermoplastic rubber in this research showed low tensile strength (3.71-4.26 MPa) but high elongation at break (524-621%). Dioctyl adipate showed the improvement in the tensile strength and the elongation at break and became the best plasticizer.

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

ปัญหาด้านการกำจัดขยะพอลิเมอร์เป็นปัญหาใหญ่ระดับโลก เนื่องจากการใช้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพอลิเมอร์อย่างแพร่หลาย พอลิเมอร์ที่ใช้งานอยู่ทั่วไปมีลักษณะที่มีความแข็งแรง ย่อยสลายได้ยาก จึงมีปริมาณขยะตกค้างอยู่เป็นจำนวนมากที่มักจะฝังดินเป็นเวลาหลายสิบปีก็ตาม ปริมาณขยะพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นอย่างมากในปัจจุบัน จนกระทั่งไม่สามารถนำไปฝังกลบได้หมด เนื่องจากข้อจำกัดของพื้นที่ที่จะใช้ฝังกลบ การเผาขยะเป็นทางเลือกในการกำจัดขยะอีกทางหนึ่ง แต่ปัญหาที่ตามมาคือการเกิดสารไดออกซิน ซึ่งเป็นสารที่เกิดจากการเผาขยะ เป็นที่แน่ชัดแล้วว่าไดออกซินเป็นสารก่อมะเร็ง จึงทำให้บุคลากรที่ทำหน้าที่เกี่ยวข้องกับการเผาขยะมีปัญหาด้านสุขภาพ ดังนั้น ทางเลือกใหม่ของการใช้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพอลิเมอร์คือ การใช้พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ พอลิแลคติกแอซิดเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดหนึ่งที่มีการนำมาใช้ในผลิตภัณฑ์พลาสติกเมื่อไม่นานมานี้ พอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เตรียมมาจากกรดแลคติกที่สามารถเตรียมได้จากการหมักแป้ง โดยมีจุลินทรีย์ช่วยย่อยน้ำตาลให้เป็นกรดแลคติก การใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) โดยทำเป็นยางเทอร์โมพลาสติกนั้น มีการนำไปใช้จริงในภาคอุตสาหกรรม และยังคงมีการทำวิจัยในการนำยางธรรมชาติหรือยางธรรมชาติดัดแปรผสมพลาสติกชนิดต่างๆ อยู่อย่างต่อเนื่อง แนวโน้มการใช้พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพไม่น่าจะจำกัดเฉพาะผลิตภัณฑ์พลาสติกเท่านั้น ควรจะมีการศึกษาวิจัยการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกชนิดต่างๆ ที่จัดเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากการตรวจสอบเอกสารที่เกี่ยวข้อง พบว่ายังไม่มีรายงานการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากยางธรรมชาติผสมพอลิแลคติกแอซิด ดังนั้น จึงมีความน่าสนใจที่จะทำวิจัยในเรื่องนี้เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในเบื้องต้นของการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกชนิดนี้ ถึงแม้ว่าพอลิแลคติกแอซิดจะมีราคาแพงในปัจจุบัน แต่มีการคาดการณ์ว่าน่าจะมีราคาถูกลงเนื่องจากมีความต้องการเพิ่มขึ้นและเทคโนโลยีการผลิตดีขึ้น ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำลง ดังนั้นน่าจะเป็นยางเทอร์โมพลาสติกที่มีศักยภาพในการนำไปผลิตเชิงพาณิชย์ในอนาคต อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมี ยางธรรมชาติอาจเข้ากันได้ไม่ดีมากนักกับพอลิแลคติกแอซิด เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว เพราะฉะนั้น โครงการวิจัยนี้จะมีการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) เตรียมเป็นยางเทอร์โมพลาสติกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

เตรียมและศึกษาสมบัติต่างๆ ของยางเทอร์โมพลาสติกทำจากยางธรรมชาติผสมพอลิแลคติกแอซิด และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสมพอลิแลคติกแอซิด

1.3 ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

ยางเทอร์โมพลาสติกหรือที่เรียกกันอีกชื่อว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomer, TPE) มีลักษณะเด่นคือการมีสมบัติเหมือนยางเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิห้อง และสามารถขึ้นรูปได้เหมือนการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกทั่วไป TPE สามารถเตรียมได้ในรูปของโคพอลิเมอร์ (copolymer) หรือพอลิเมอร์ผสม (polymer blend) [1] การนำยางธรรมชาติมาใช้งานในรูป TPE นิยมทำโดยการผสมกับเทอร์โมพลาสติกซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นพอลิโอเลฟินส์ ได้แก่ พอลิเอทิลีนและพอลิโพรพิลีน จากการตรวจสอบเอกสารยังไม่มีมีการเผยแพร่ตีพิมพ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจาก NR/PLA blends และ ENR/PLA blends Yew และคณะ [2] ได้เติม ENR ปริมาณ 2.5-10% ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และแป้งข้าว และพบว่า ENR ช่วยเพิ่มความทนต่อแรงดึงและทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิดการเสื่อมสลายทางชีวภาพได้เร็วขึ้น มีงานวิจัยที่เตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จาก PLA ผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เช่น poly(ethylene oxide)/PLA block copolymer [3,4], polycaprolactone/PLA block copolymer

[5], polycaprolactone/PLA blends [6,7], poly(butylene succinate)/PLA blends [8] และ thermoplastic polyolefin elastomer-graft-PLA [9] มีการเติม NR ปริมาณ 10-30% ใน PLA ที่เสริมแรงด้วยป่านลินิน [10] การสำรวจสิทธิบัตรพบว่ามีการใช้ยางธรรมชาติเป็นสารเพิ่มความเหนียว (toughness) ให้กับ PLA [11] หรือเติมยาง/อีลาสโตเมอร์เพื่อเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA [12-13] มีสิทธิบัตรของการประดิษฐ์ pneumatic tire ที่มีส่วนผสมของ ENR หรือยางสังเคราะห์อื่นๆ ผสมกับพลาสติกต่อไปนี้ PLA polycaprolactone และ polyalkylene succinate [14] จะเห็นว่าการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจาก NR และ ENR ที่ผสมกับ PLA นี้ มีศักยภาพในการนำไปใช้งานได้ และควรริบดำเนินการทำวิจัยเพื่อให้สามารถแข่งขันกับนานาชาติได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางเทอร์โมพลาสติกมีความหลากหลาย ขึ้นอยู่กับความแข็งและสูตรที่ใช้ในการผสม ดังนั้น จึงยังไม่สามารถระบุผลิตภัณฑ์เป้าหมายก่อนทำการทดลองได้ แต่อาจนำยางเทอร์โมพลาสติกนี้ไปใช้กับผลิตภัณฑ์ทั่วไปที่ใช้ในชีวิตประจำวัน หรือมีอายุการใช้งานสั้น เช่น ด้ามแปรงสีฟัน ด้ามปากกา เนื่องจากโครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากพอลิเมอร์คู่นี้ และเลือกใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบสองแบบ ดังนั้นจึงยังไม่สามารถระบุสูตรต้นแบบได้ก่อนทำการทดลอง แต่คาดว่าหลังเสร็จสิ้นโครงการวิจัยนี้น่าจะสามารถระบุได้ว่า สูตรใดเหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาต่อไป

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

2.1 วัสดุ

สารเคมีที่ใช้ทุกชนิดเป็นชนิด commercial grade

1. พอลิแลคติกแอซิด IngeoTM 2002D ผลิตโดย Natureworks LLC
2. ยางธรรมชาติชนิดความหนืดคงที่ (STR 5 CV 60) ผลิตโดย บริษัทจะนะน้ำยางชั้น จำกัด
3. ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) ผลิตโดย บริษัทเมืองใหม่กัณฑ์ จำกัด มี 2 ชนิด ได้แก่
 - 3.1 EpoxypreneTM 50 (ENR50) มีปริมาณอีพ็อกไซด์เท่ากับ 50 โมล%
 - 3.2 EpoxypreneTM 25 (ENR25) มีปริมาณอีพ็อกไซด์เท่ากับ 25 โมล%
4. กรดสเตียริก (stearic acid) ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (Activator) จัดจำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
5. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) ชนิด white seal ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น ผลิตโดยบริษัท Univenture Public Co., Ltd.
6. สารแอนติออกซิแดนท์ (antioxidant) สำหรับยางชนิด WingstayTM L จำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
7. พลาสติไซเซอร์ (plasticizer) มี 5 ชนิด ได้แก่
 - 7.1 น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกไซด์ทางการค้า (epoxidized soybean oil, ESO) ชื่อทางการค้า VikoflexTM 7170 มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ 100 โมล% ผลิตโดยบริษัท Arkema Inc.
 - 7.2 ไดออกทิลอะดิเพต (dioctyl adipate, DOA) จำหน่ายโดย Nan Ya Plastics Corporation
 - 7.3 พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol), PEG) น้ำหนักโมเลกุล 1500 กรัม/โมล ชื่อทางการค้า Fluka จำหน่ายโดย Sigma-Aldrich Chemie GmbH Co.
 - 7.4 พอลิเอทิลีนอะดิเพต (poly(ethylene adipate) tolylene 2,4-diisocyanate, PEA) น้ำหนักโมเลกุล 2700 กรัม/โมล ยี่ห้อ Sigma-AldrichTM ผลิตโดย Aldrich Chemistry Co.
 - 7.5 พอลิซอร์เบต (polysorbate) ชื่อทางการค้า TweenTM 20 ยี่ห้อ RankemTM ผลิตโดย RFCL Limited
8. สารวัลคาไนซ์ (vulcanizing agent) มี 2 ชนิด ได้แก่
 - 8.1 กำมะถัน (sulfur) ผลิตโดย บริษัทสยามเคมี จำกัด
 - 8.2 ฟีนอลิกเรซิน (phenolic resin) ชนิด SP1045 ผลิตโดย Schenectady International Inc.

2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 นิ้ว ยาว 23 นิ้ว ผลิตโดย โรงงานชัยเจริญการช่าง
2. เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder, TWSE) รุ่น PrismTM TSE 16TC
3. เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single screw extruder, SSE) รุ่น BrabenderTM SSE19/25D
4. เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) รุ่น BrabenderTM Mixer 350E
5. เครื่องตัดเม็ดพลาสติก (pelletizer) รุ่น PrismTM TSE system
6. เครื่องอัดความดัน (compression molding) ผลิตโดยบริษัท Kao Tieh รุ่น KT-7014
7. เครื่องตัดชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ ตามมาตรฐาน ASTM D412 แบบ Die C
8. เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด ผลิตโดยบริษัท LLOYD instrument รุ่น LR10K

9. เครื่องวัดความแข็งแบบชอเอ (Hardness Shore A) รุ่น Shore DurometerTM PTC 408
10. เครื่องวัดการกระด้างของยาง รุ่น Shore ResilometerTM SRI74000
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ผลิตโดย บริษัท JEOL รุ่น JSM-5800LV
12. เป้าพิมพ์ทำด้วยสแตนเลสรูปทรงสี่เหลี่ยมขนาด 12 x 12 ซม. ที่มีความหนา 2 มม.

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

การเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกมีการทดลองใช้สูตรที่มีและไม่มีสารเคมีสำหรับเชื่อมโยงโมเลกุลของ NR สูตรที่มีสารเคมีสำหรับ NR จะใช้สารเคมีตามปริมาณน้ำหนักของ NR เท่านั้น เลือกใช้สารวัลคาไนซ์ 2 ชนิด คือ กำมะถัน และ ฟีนอลิกรีซิน สูตรยางคอมพาวด์แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สูตรยางคอมพาวด์

สารเคมี	ปริมาณสาร (โดยน้ำหนัก)*	
	ระบบฟีนอลิกรีซิน	ระบบกำมะถัน
STR 5 CV60	100	100
stearic acid	2	2
zinc Oxide	5	5
Wingstay TM L	1	1
MBTS	-	1.5
phenolic resin	4, 8	-
sulfur	-	1, 2

* หน่วยของสารเคมีคือ ต่อร้อยละของยาง (phr)

2.3.1.1 การผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด

บด NR ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งเป็นเวลา 2 นาที (16 รอบ) ก่อนนำไปผสม ทำการหลอม PLA ก่อน แล้วจึงเติม NR และสารเคมีลงไปผสมตามลำดับ นำพอลิเมอร์ผสมออกจากเครื่องผสมแบบปิด รีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ เพื่อความสะดวกต่อการขึ้นรูป เก็บไว้ในโถสุญญากาศขึ้นก่อนนำไปขึ้นรูป มีการแปรสภาวะการผสมของเครื่องอัดรีด คือ อุณหภูมิ 140-160°C. ส่วนความเร็วรอบของโรเตอร์คงที่ที่ 100 รอบต่อนาที

2.3.1.2 การผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่และสกรูเดี่ยว

i) ชนิดยางไม่วัลคาไนซ์

1. บด NR ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งเป็นเวลา 20 นาที (16 รอบ) แล้วตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 5 x 5 มม. เพื่อความสะดวกในการป้อนเข้าเครื่องอัดรีด คลุก NR ด้วย talcum เล็กน้อย เพื่อไม่ให้เกาะติดกัน
2. ผสม NR และ PLA ตามปริมาณที่กำหนดในถุงพลาสติก เขย่าให้พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดกระจายคลุกเคล้ากันในลักษณะที่เรียกว่า distributive mixing เรียกการผสมในขั้นตอนนี้ว่า การผสมแบบแห้ง (dry blending)

3. ป้อนพอลิเมอร์ในข้อ 2 ลงในเครื่องอัดรีด ตั้งอุณหภูมิในแต่ละโซนและความเร็วรอบของสกรูตามที่กำหนด หล่อเย็นเอกซ์ทรูเดต (extrudate) ที่ได้ด้วยลมเย็น ตัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องตัด (pelletizer) มีการแปรสภาวะการผสมของเครื่องอัดรีด คือ อุณหภูมิ 110-160°C. ความเร็วรอบสกรู 150-200 รอบต่อนาที
4. บางกรณีมีการนำเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่ได้ในข้อ 3 มาผสมใหม่อีก 1-2 รอบ ด้วยเครื่องอัดรีด ซึ่งอาจจะใช้สภาวะการผสมแบบเดิมหรือเปลี่ยนแปลงไปก็ได้
5. เก็บเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ในโถดูดความชื้นจนกว่าจะนำไปใช้งาน

ii) ชนิดยางวัลคาไนซ์

ดำเนินการเช่นเดียวกันกับชนิดยางไม่วัลคาไนซ์ ยกเว้นมีการเตรียมยางคอมพาวด์โดยมีขั้นตอนการผสมดังนี้ ผสมยางและสารเคมีต่างๆ ตามสูตรในตารางที่ 2.1 ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ใช้เวลาในการผสมทั้งหมดประมาณ 17 นาที โดยในสองนาทีแรกบดยางให้ نرم เติมสารเคมีต่างๆ ตามลำดับตามสูตร เมื่อผสมสารเคมีหมดแล้วบดยางต่อไปอีกประมาณ 3 นาที เพื่อให้สารเคมีกระจายในยางคอมพาวด์ได้ดีขึ้น รีดยางคอมพาวด์เป็นแผ่น ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 5 x 5 มม. เพื่อความสะดวกในการป้อนเข้าเครื่องอัดรีด คลุกด้วย talcum เล็กน้อยเพื่อไม่ให้เกาะติดกัน จากนั้นดำเนินการเช่นเดียวกับชนิดยางไม่วัลคาไนซ์ตามข้อ 2-5

2.3.2 การขึ้นรูปแผ่นเทอร์โมพลาสติกโอสโตรเมอร์ด้วยเครื่องอัดความดัน

นำเม็ดเทอร์โมพลาสติกโอสโตรเมอร์ที่อบแห้งแล้ว ขึ้นรูปเป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 2 มม. ขนาด 6 x 6 นิ้ว ด้วยเครื่องอัดที่มีความดัน 300 กก./ซม.² ทำการหล่อเย็นที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่องอัดความดันขนาดเล็ก

2.3.3 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile properties testing)

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412C ใช้ความเร็วในการทดสอบ 50 มม./นาที ยกเว้นบางกรณีใช้ความเร็วที่ต่างจากนี้ซึ่งระบุในผลการทดลอง ตัวอย่างหนึ่งสูตรจะใช้ขึ้นทดสอบ 6 ชิ้น รายงานค่าความเค้นที่จุดขาด (stress at break, σ_b) หรือค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่าความเครียด (ระยะยืด) ณ จุดขาด (elongation at break, ϵ_b) ในกรณีที่มีจุดคราก (yield point) ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงแบบพลาสติก (plastic deformation) และบ่งชี้ให้เห็นว่าตัวอย่างเหนียวขึ้น (toughness) จะรายงานค่าความเค้น ณ จุดคราก (yield stress, σ_y) และความเครียด ณ จุดคราก (yield strain, ϵ_y)

2.3.4 การทดสอบสมบัติการยืดถาวร (Tension set)

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 412 Method A Die C ทำเครื่องหมายไว้บนชิ้นตัวอย่าง โดยขีดเส้นให้ห่างกัน 10 มม. (L_0) ดึงชิ้นตัวอย่างด้วยความเร็ว 50 มม./นาที ให้มีความเครียด (strain) 100% และรักษาความเครียดนี้ไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นปล่อยชิ้นตัวอย่างให้กลับมาระยะเดิมด้วยความเร็ว 50 มม./นาที และเอาชิ้นตัวอย่างออกจากเครื่องทดสอบ วางชิ้นตัวอย่างไว้ 10 นาที วัดระยะของเครื่องหมายที่ทำไว้บนชิ้นตัวอย่าง (L) บันทึกค่าที่วัดได้ คำนวณค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของความยาวชิ้นตัวอย่างหรือค่าการยืดถาวร (Tension set, $E = 100 \times (L - L_0)/L_0$)

2.3.5 การทดสอบการกระเด็นตัวของยาง (resilience)

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2632 เป็นการทดสอบโดยการปล่อยลูกกลมเหล็กให้ตกลงมาผ่านท่อแก้วให้กระแทกลงบนตัวอย่าง แล้ววัดระยะความสูงของวัสดุที่กระแทกกระดอนขึ้นมา คำนวณค่าการกระเด็นตัว (resilience) ตามสมการต่อไปนี้

$$\% \text{ Resilience} = 100 \times (H_1/H_0)$$

เมื่อ H_1 เป็นความสูงของลูกกลมโลหะที่กระดอนขึ้น
 H_0 เป็นความสูงของลูกกลมโลหะปล่อยลงมากระทบยาง

2.3.6 การทดสอบความแข็ง (Hardness testing)

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2240 เป็นการวัดค่าความแข็งแบบ Shore A ใช้ขึ้นทดสอบที่มีความหนาอย่างน้อย 6 มม. ทำการปรับเทียบ (calibration) เครื่องวัดความแข็ง โดยใช้แท่งเหล็กที่มีรูตรงกลางวางให้ตรงกับหัวเข็มกดของเครื่องทดสอบ แล้วปรับค่าที่หน้าปัดเป็นศูนย์ หลังจากนั้นนำแท่งเหล็กที่มีค่าความแข็ง 40 Shore A วางบนฐานของเครื่องทดสอบ กดหัวกดลงบนแท่งเหล็กที่มีค่าความแข็ง 40 Shore A อ่านค่าความแข็ง ค่าที่อ่านได้ควรจะเป็น 40 Shore A เมื่อทำการปรับเทียบเรียบร้อยแล้ว นำชิ้นทดสอบวางไว้ให้ตรงกับหัวเข็มกด เลื่อนหัวเข็มกดลงมาให้กดลงบนชิ้นตัวอย่าง โดยใช้น้ำหนักคงที่ (1 กก.) กดไว้เป็นเวลา 30 วินาที บันทึกค่าความแข็งของแต่ละสูตร

2.3.7 การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

จุ่มตัวอย่างในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และทำการหักทันที นำชิ้นงานที่หักได้แช่ด้วยไดเมทิลฟอร์มาไมด์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 °ซ. เพื่อสกัดเอา PLA ออกไป อบชิ้นตัวอย่างด้วยตู้อบสุญญากาศ ตัดตัวอย่างบนแท่งทองเหลืองและฉาบด้วยทองคำก่อนนำไปส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

3.1.1 การใช้ยางธรรมชาติไม่วัลคาไนซ์

เตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยมี NR ปริมาณ 60% มีวิธีการเตรียมดังอธิบายในข้อ 2.3.1.2 (i) อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดสกรูคู่ตั้งไว้ดังนี้ อุณหภูมิโซน 1, 2 และ 3 เท่ากับ 100°C , 140°C และ 140°C . ตามลำดับ ความเร็วรอบในการอัดรีดรอบที่ 1, 2 และ 3 เท่ากับ 150, 190 และ 200 รอบต่อนาที ตามลำดับ ระยะเวลาที่พอลิเมอร์ผสมอยู่ในเครื่องอัดรีด (resident time) ประมาณ 1 นาที ขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดันที่อุณหภูมิ 155°C . ความดัน 300 กก./ cm^2 เป็นเวลา 6 นาที ใช้ความเร็วในการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงที่ 15 และ 50 มม./นาที เนื่องจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่มีขนาดเล็กมาก (เส้นผ่าศูนย์กลาง 16 มม. ความยาวสกรู 24 ซม.) ทำให้มีความจำเป็นที่จะต้องทำการผสมมากกว่า 1 รอบ เนื่องจากยังเห็นส่วนผสมที่เป็นยางแยกเฟสออกมา จึงทำการทดลองผสม 2-3 รอบ แล้วนำไปทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง ซึ่งใช้เป็นการทดสอบเบื้องต้นในการคัดเลือกสูตร การกำหนดอุณหภูมิในการผสมใช้หลักการที่ว่า อุณหภูมิต่ำพอที่จะสามารถหลอม PLA ได้และไม่สูงเกินไปที่จะทำให้ NR เกิดการเสื่อมสลาย ในเบื้องต้นใช้อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำสำหรับ PLA คือ 140°C . จุดหลอมเหลวของ PLA เท่ากับ 150°C . ในการผสมด้วยเครื่องอัดรีดจะมีแรงเฉือนที่เกิดจากการหมุนรอบของสกรู น่าจะทำให้พอลิเมอร์มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิของเครื่อง ซึ่งสภาวะการผสมที่ใช้ได้ สามารถทำให้ PLA เกิดการหลอม ในการอัดรีดแต่ละครั้ง พอลิเมอร์อยู่ในเครื่องอัดรีดไม่เกิน 1 นาที ดังนั้น จึงคิดว่าการอัดรีด 2-3 รอบ มีผลทำให้พอลิเมอร์เกิดการเสื่อมสลายเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพราะการใช้สกรูขนาดใหญ่ในภาคอุตสาหกรรมนั้น พอลิเมอร์จะอยู่ภายในเครื่องประมาณ 2-3 นาที เช่นกัน การทดลองเบื้องต้นนี้ ตรวจสอบอิทธิพลของความเร็วในการทดสอบ เลือกใช้ความเร็วที่ 15 และ 50 มม./นาที เนื่องจาก PLA เป็นพลาสติกที่เปราะมาก การทดสอบที่ความเร็วสูง เช่น 500 มม./นาที จะไม่เห็นอิทธิพลของวัสดุที่เติมเข้าไป

ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 3.1 พบว่าความเร็วในการดึงไม่แสดงอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ค่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการอัดรีด 2 และ 3 รอบ มีค่าใกล้เคียงกัน แต่เป็นที่น่าสนใจว่า สมบัติความทนต่อแรงดึงมีค่าต่ำมากและค่าระยะยืด ณ จุดขาด ก็มีค่าต่ำมากเช่นกัน มีข้อสันนิษฐานอยู่ 2 กรณี คือ NR ไม่ได้วัลคาไนซ์จึงไม่มีความแข็งแรงเพียงพอ อีกกรณีคือ PLA ยังคงแสดงความเปราะอย่างเด่นชัด จากข้อสมมติฐานดังกล่าว จึงทำการทดลองต่อไป โดยเลือกใช้พลาสติกไฮเซอร์บางตัวผสมกับ PLA และทำการวัลคาไนซ์ NR

ตารางที่ 3.1 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม (60%NR) ชนิดยางไม่วัลคาไนซ์ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

No. Extrusion	Testing speed (mm/min)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
2	15	2.16 ± 0.29	4.32 ± 0.95	2.27 ± 0.24	15 ± 1
	50	2.62 ± 0.28	4.67 ± 0.46	2.73 ± 0.23	12 ± 3
3	15	2.76 ± 0.20	5.03 ± 0.55	2.95 ± 0.16	17 ± 3
	50	3.05 ± 0.35	4.38 ± 0.65	3.26 ± 0.36	15 ± 4

3.1.2 การใช้ยางธรรมชาติไม่วัลคาไนซ์ผสมพลาสติกไฮเซอร์

ทำการทดลองเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เลือกใช้พลาสติกไฮเซอร์ของ PLA กำหนดเรียกชื่อว่าพลาสติกไฮเซอร์ชนิดที่ 1 (PEG) มีอัตราส่วนผสมของ PLA : NR : PEG ดังนี้ 40 : 55 : 5 (โดยน้ำหนัก) ทำการผสมเช่นเดียวกับ

สภาวะที่ใช้ในหัวข้อ 3.1.1 ในการทดลองครั้งนี้ทดลองใช้ความเร็วในการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงที่ 5 มม./นาที่เพิ่มเติม ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 3.2 พบว่าการเติมพลาสติกไซเซอรชนิด PEG ในปริมาณ 5% จะให้ค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (เทียบกับข้อมูลในตารางที่ 3.1) นั่นคือ การเติมพลาสติกไซเซอรนี้ทำให้ค่าความเค้น ณ จุดคราก (σ_y) และความเค้น ณ จุดขาด (σ_b) มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย แต่ความเครียด ณ จุดขาด (ϵ_b) หรือระยะยืด ณ จุดขาด มีค่าลดลงเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร มีความเป็นไปได้ว่าอาจเป็นเพราะมีการเติมพลาสติกไซเซอรมากเกินไป เพราะใช้ปริมาณ 5% แทนที่ปริมาณ NR ทำให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและยืดได้น้อยลง (เล็กน้อย) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงที่ได้ยังมีค่าน้อยมาก โดยเฉพาะค่าความสามารถในการยืด (ϵ_b) จึงยุติการทดลองที่ใช้ยางที่ไม่ได้วัลคาไนซ์ ส่วนความเร็วในการดึงไม่ได้แสดงอิทธิพลอย่างเด่นชัด เช่นเดียวกันกับจำนวนรอบของการผสมแบบหลอมในเครื่องอัดรีด

ตารางที่ 3.2 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมชนิดยางไมวัลคาไนซ์ (อัตราส่วนผสม PLA:NR:PEG = 40:55:5) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

No. Extrusion	Testing speed (mm/min)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
2	5	2.73 ± 0.92	3.82 ± 1.02	2.28 ± 0.09	11.34 ± 1.70
	15	2.56 ± 0.12	4.14 ± 0.51	2.53 ± 0.17	7.41 ± 1.15
	50	3.18 ± 0.11	5.74 ± 0.87	3.17 ± 0.06	13.22 ± 1.89
3	5	2.62 ± 0.06	4.67 ± 0.62	2.60 ± 0.07	9.50 ± 1.50
	15	2.97 ± 0.16	4.60 ± 1.05	3.00 ± 0.11	14.23 ± 2.45
	50	3.40 ± 0.28	5.68 ± 0.44	3.45 ± 0.28	12.79 ± 1.94

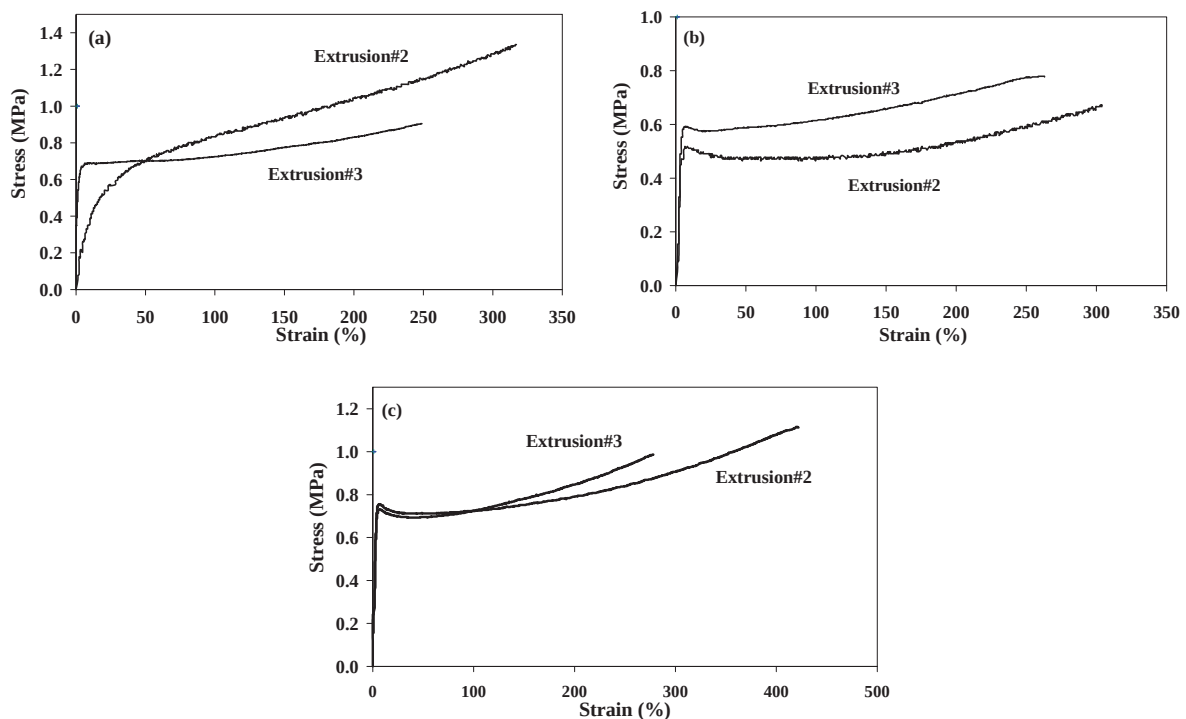
3.1.3 การใช้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยใช้ฟีนอลิกรีซินปริมาณ 8 ส่วนต่อร้อยละส่วนของยาง (8 phr) เป็นสารวัลคาไนซ์ NR ตามสูตรแสดงในตารางที่ 2.1 มีวิธีการเตรียมดังอธิบายในข้อ 2.3.1.2 (ii) มีปริมาณ NR 60% สภาวะการผสมในเครื่องอัดรีดเหมือนกับสภาวะที่ใช้ในหัวข้อ 3.1.1 (100°C, 140°C และ 140°C สำหรับโซนที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ; 150, 190 และ 200 รอบต่อนาที ในรอบที่ 1, 2 และ 3 ตามลำดับ) และใช้สภาวะการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดเหมือนกัน (155°C, 6นาที่) การผสมในรอบที่ 1 ยังคงเห็นส่วนผสมที่เป็นยางแยกเฟสออกมา จึงจำเป็นต้องผสมอีก 2-3 รอบ ทำการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงด้วยอัตราเร็วของการดึงที่ต่างกัน (5, 15 และ 50 มม./นาที่) ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 3.3 กราฟความเค้น-ความเครียดแสดงในรูปที่ 3.1 เป็นที่สังเกตอย่างชัดเจนว่าขึ้นทดสอบสามารถดึงยืดได้มากขึ้นอย่างมาก มีค่าความเครียด ณ จุดขาด ถึง 200-400% ต่างจากขึ้นทดสอบที่ไม่ได้วัลคาไนซ์ยางที่ผ่านมาที่มีระยะยืดเพียง 10% แต่ค่าความแข็งแรง คือ ความเค้น ณ จุดคราก และ ความเค้น ณ จุดขาด มีค่าต่ำลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่อัตราเร็วในการทดสอบไม่ได้แสดงอิทธิพลอย่างเด่นชัดต่อความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสม ยกเว้นกรณีของความเครียด ณ จุดขาด ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการดึงยืดเร็วขึ้น ส่วนค่าความเค้น ณ จุดคราก มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อดึงยืดเร็วขึ้น รูปร่างกราฟความเค้น-ความเครียด ของตัวอย่างที่อัดรีด 2-3 รอบมีลักษณะต่างกันเมื่อดึงช้าๆ (5 มม./นาที่) เมื่อดึงเร็วขึ้นจะได้กราฟที่มีรูปร่างแบบเดียวกัน ผลการทดลองชุดนี้แสดงให้เห็นว่ามีความจำเป็นที่จะต้องวัลคาไนซ์ NR เพื่อให้มีระยะยืดได้สูงเช่นเดียวกับลักษณะของยางทั่วไป เนื่องจากฟีนอลิกรีซินที่ใช้มีประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ต่ำ ซึ่งทราบจากการตรวจสอบยางคอมพาวด์ที่มีส่วนผสมตามสูตรในตารางที่

2.1 ด้วยเครื่องทดสอบการวัลคาไนซ์ของยาง (Rheometer MDR2000) พบว่ายางไม่สุก ไม่มีค่าทอร์กปรากฏ แสดงว่าฟีนอลิกรีซินตัวเดิมที่ใช้อยู่เสื่อมสภาพแล้ว ดังนั้น จึงดำเนินการจัดหาฟีนอลิกรีซินใหม่

ตารางที่ 3.3 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม (60%NR) ชนิดยางวัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกรีซิน (8 phr) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

No. Extrusion	Testing speed (mm/min)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
2	5	0.58 ± 0.07	14.43 ± 6.99	1.24 ± 0.31	302 ± 61
	15	0.52 ± 0.15	9.14 ± 2.90	0.64 ± 0.16	307 ± 35
	50	0.67 ± 0.09	9.35 ± 3.30	1.13 ± 0.25	408 ± 64
3	5	0.47 ± 0.09	5.09 ± 2.13	0.66 ± 0.14	212 ± 44
	15	0.52 ± 0.12	7.28 ± 2.47	0.90 ± 0.31	287 ± 96
	50	0.66 ± 0.07	9.08 ± 0.98	0.89 ± 0.09	291 ± 35



รูปที่ 3.1 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสม (60%NR) ชนิดยางวัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกรีซิน (8 phr) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ทดสอบที่อัตราเร็วในการดึงต่างกัน: (a) 5 มม./นาที, (b) 15 มม./นาที, (c) 50 มม./นาที

จากที่กล่าวมาว่ามีความจำเป็นที่จะต้องวัลคาไนซ์ยาง ดังนั้น ทำการทดลองใช้กำมะถันและฟีนอลิกรีซิน (ของใหม่) ตามสูตรที่แสดงในตารางที่ 2.1 ยังคงเลือกใช้ปริมาณยางธรรมชาติ 60% ใช้สภาวะการผสมดังแสดงในตารางที่ 3.4 ทำการผสมด้วยเครื่องอัดรีดเป็นเวลาสองรอบ ซึ่งรอบที่สองจะใช้ความเร็วรอบของสกรูสูงขึ้น เพื่อลดระยะเวลาของการอยู่ภายในเครื่องอัดรีดให้สั้นลง ระบบกำมะถันทำการขึ้นรูปชิ้นงานที่อุณหภูมิ 165°C. เป็นเวลา 8 นาที ใช้ความดัน 300 กก./ซม.² ส่วนระบบฟีนอลิกรีซินทำการขึ้นรูปชิ้นงานที่อุณหภูมิ 180°C. เป็นเวลา 10 นาที ที่

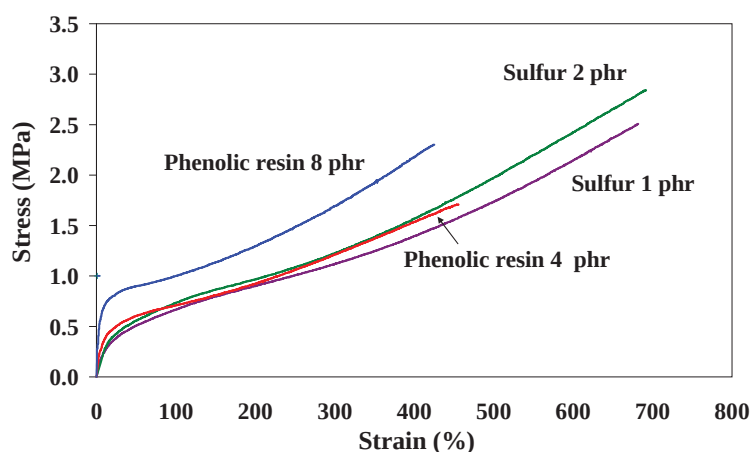
ความดันเดียวกัน การทดลองนี้ไม่จำเป็นที่จะต้องเปรียบเทียบการใช้สภาวะการผสมและการขึ้นรูปที่เหมือนกัน เพราะความสามารถในการวัลคาไนซ์และลักษณะของสารเคมีต่างกัน เป้าหมายของการทดลองคือการได้สูตรที่เหมาะสมจากสารวัลคาไนซ์แต่ละชนิด โดยใช้สมบัติความทนต่อแรงดึงเป็นเกณฑ์ในการคัดเลือกสูตร จากการทดสอบที่ผ่านมาพบว่าอัตราเร็วในการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงในช่วง 5-50 มม./นาที ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ จึงเลือกใช้ความเร็วในการทดสอบ 50 มม./นาที ตั้งแต่การทดลองนี้เป็นต้นไป ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 3.5 และกราฟความเค้น-ความเครียดแสดงในรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.4 สภาวะของเครื่องอัดรีดสกรูคู่

Vulcanizing agent	Extrusion No.	Screw Speed (rpm)	Temperature (°C)		
			Zone 1	Zone 2	Zone 3
Sulfur	1	150	100	140	145
	2	190	100	140	145
Phenolic resin	1	150	100	145	150
	2	190	100	140	150

ตารางที่ 3.5 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม (60%NR) แปรปริมาณกำมะถันและฟีนอลิกเรซิน ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่และขึ้นรูปที่สภาวะต่างกัน

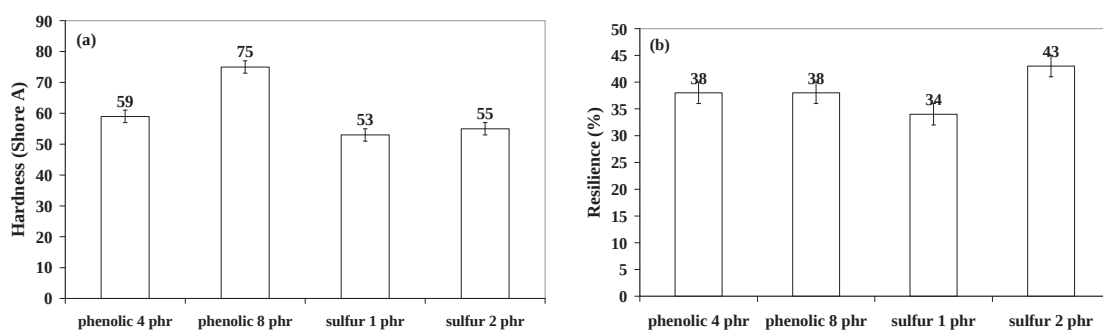
Vulcanizing agent	Concentration (phr)	E _{100%} (MPa)	E _{300%} (MPa)	σ _b (MPa)	ε _b (%)
Sulfur	1	0.66 ± 0.02	1.11 ± 0.02	2.44 ± 0.34	656 ± 56
	2	0.70 ± 0.04	1.32 ± 0.07	2.91 ± 0.49	648 ± 97
Phenolic resin	4	0.68 ± 0.03	1.19 ± 0.04	1.80 ± 0.27	479 ± 59
	8	0.98 ± 0.05	1.61 ± 0.09	2.21 ± 0.13	428 ± 17



รูปที่ 3.2 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสม (60%NR) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ แปรชนิดและปริมาณสารวัลคาไนซ์

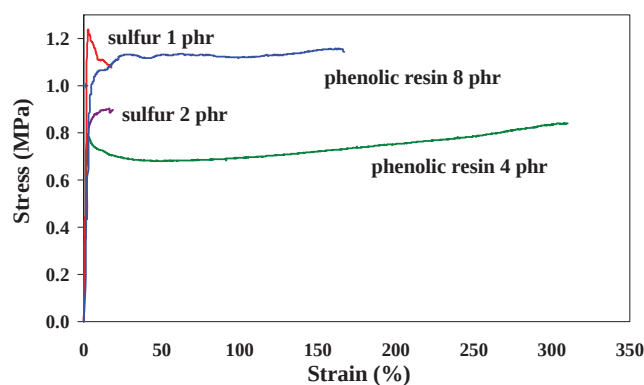
จะเห็นได้ว่า ฟีนอลิกเรซินมีประสิทธิภาพการทำงานดีขึ้น ทำให้ค่าความเค้น ณ จุดขาดมีค่าสูงขึ้น เช่น จาก 1.13 เมกะพาสคาล (ในตารางที่ 3.3) เป็น 2.21 เมกะพาสคาล ส่วนค่าความเค้น ณ จุดคราก ยังคงต่ำเหมือนเดิม

ความสามารถในการยืดมีแนวโน้มสูงขึ้นจากเดิม การใช้ฟีนอลิกรีซินน้อยลงทำให้ดึงยึดได้มากขึ้นแต่ค่าความแข็งแรงจะลดน้อยลง ซึ่งเป็นเรื่องปกติที่มีปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลลดลง ความแข็งแรงของวัสดุจะลดลง ค่า E_{100} และ E_{300} หมายถึงค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ตามลำดับ กำมะถันให้ค่าความเค้น ณ จุดขาด และความเครียด ณ จุดขาด สูงกว่าฟีนอลิกรีซิน ปริมาณกำมะถันมากขึ้นทำให้มีความแข็งแรงมากขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ความสามารถในการยืดมีค่าลดลงเล็กน้อย เป็นที่น่าสังเกตว่ากำมะถันแสดงค่าความแข็งแรงต่ำกว่าฟีนอลิกรีซิน เพราะพันธะการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางในสองระบบนี้มีความแตกต่างกัน ผลการทดสอบความแข็งแรงและการกระเดื่องตัวของพอลิเมอร์ผสมแสดงในรูปที่ 3.3 ตัวอย่างที่เติมฟีนอลิกรีซินมีความแข็งแรงกว่าตัวอย่างที่เติมกำมะถัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งตัวอย่างที่มีฟีนอลิกรีซิน 8 phr แสดงความแข็งแรงสูงสุด ปริมาณกำมะถัน 1-2 phr ไม่มีผลต่อความแข็งแรงของชิ้นทดสอบ ส่วนค่าการกระเดื่องตัวของพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับชนิดของสารวัลคาไนซ์เช่นเดียวกัน ในขณะที่ตัวอย่างที่มีกำมะถันแสดงค่าการกระเดื่องตัวเพิ่มขึ้นตามปริมาณกำมะถันที่เพิ่มขึ้น ตัวอย่างที่มีฟีนอลิกรีซินกลับมีค่าการกระเดื่องตัวคงที่ถึงแม้ว่าจะเติมฟีนอลิกรีซินเพิ่มขึ้นถึงเท่าตัวและมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นก็ตาม



รูปที่ 3.3 ค่าความแข็ง (a) และการกระเดื่องตัว (b) ของพอลิเมอร์ผสม (60%NR) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ แปรชนิดและปริมาณสารวัลคาไนซ์

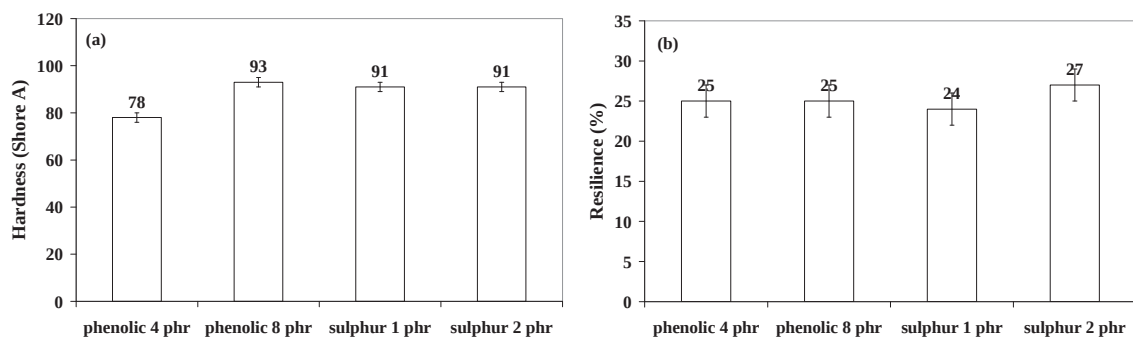
สืบเนื่องจากการทดลองที่ผ่านมาี้ ทำการทดลองลดปริมาณ NR เพื่อตรวจสอบว่าสามารถใช้ยางน้อยลงได้มากน้อยเพียงใด โดยเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มี NR ปริมาณ 50% ใช้ขั้นตอนการเตรียมเช่นเดียวกับการทดลองที่มี NR 60% ที่กล่าวมาเบื้องต้น ทำการผสมด้วยเครื่องอัดรีดเป็นเวลาสองรอบ กราฟความเค้น-ความเครียดแสดงในรูปที่ 3.4 ตารางที่ 3.6 แสดงผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง ค่าความแข็งแรงและการกระเดื่องตัวแสดงในรูปที่ 3.5 จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่าระยะยืด ณ จุดขาด ลดลงอย่างมาก โดยเฉพาะตัวอย่างที่ใช้กำมะถันจะมีลักษณะเปราะทันที เป็นที่สังเกตว่าการที่ใช้ NR น้อยลง ค่าความเค้น ณ จุดขาดและการกระเดื่องตัวมีค่าลดลง ในขณะที่ความแข็งแรงมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.4 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสม (50%NR) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ แปรชนิดและปริมาณสารวัลคาไนซ์

ตารางที่ 3.6 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม (50%NR) แปรปริมาณกำมะถันและฟีนอลิครีซิน ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่และขึ้นรูปที่สภาวะต่างกัน

Vulcanizing agent	Concentration (phr)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
Sulfur	1	1.09 ± 0.04	2.63 ± 0.21	1.09 ± 0.02	18 ± 4
	2	1.04 ± 0.16	2.66 ± 0.17	1.12 ± 0.06	129 ± 6
phenolic resin	4	0.74 ± 0.05	3.40 ± 0.99	0.91 ± 0.07	374 ± 54
	8	1.26 ± 0.22	2.84 ± 0.30	1.11 ± 0.13	208 ± 75



รูปที่ 3.5 ค่าความแข็ง (a) และการกระเดื่องตัว (b) ของพอลิเมอร์ผสม (50%NR) ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ แปรชนิดและปริมาณสารวัลคาไนซ์

ทดลองลดปริมาณ NR เหลือเพียง 45% วัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ในปริมาณ 2 phr ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 3.7 พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเปราะสูงมาก มีระยะยืด ณ จุดขาด เท่ากับระยะยืด ณ จุดขาด ของ PLA ปริมาณ NR มีไม่เพียงพอที่จะทำให้พอลิเมอร์ผสมแสดงลักษณะของยาง ถึงแม้จะมีมากถึง 45% ค่าความแข็งสูงถึง 100 Shore A ส่วนการกระเดื่องตัวมีค่าต่ำลงถึงเท่าตัว การรายงานค่า E_{100} และ E_{300} นั้นจะไม่รายงานถ้าผลการทดลองแสดงค่าระยะยืด ณ จุดขาด ต่ำกว่า 400% เนื่องจากค่าที่ได้มีค่าต่ำมากอยู่ในช่วง 1-2 เมกะพาสคาล

ตารางที่ 3.7 สมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็ง และการกระเดื่องตัวของพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณยาง 45% และกำมะถัน 2 phr ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
2.89 ± 0.51	1.74 ± 0.29	100 ± 1	22 ± 1

จากการทดลองใช้ยางธรรมชาติพบว่า จำเป็นต้องมีการวัลคาไนซ์ยาง กำมะถันมีแนวโน้มให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่าฟีนอลิครีซิน และปริมาณยางธรรมชาติต้องมีมากกว่า PLA อย่างไรก็ตาม การพิจารณาว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้นี้มีลักษณะเป็นยางเทอร์โมพลาสติกหรือไม่ จำเป็นต้องตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งอธิบายไว้ในหัวข้อ 3.4

3.1.4 ยางธรรมชาติพ็อกซีไคซ์วัลคาไนซ์

เนื่องจาก PLA เป็นพลาสติกประเภทพอลิเอสเตอร์ซึ่งเป็นพอลิเมอร์มีขั้ว จึงทดลองเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR เลือกใช้ ENR ที่มีปริมาณอีพ็อกไซด์ชั้น 25 โมล% และ 50 โมล% เรียกยางเหล่านี้ว่า ENR25 และ ENR50 ตามลำดับ

ทดลองผสม ENR50 ปริมาณ 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr และฟีนอลิกเรซิน 8 phr ใช้สภาวะการผสมตามที่ระบุไว้ในตารางที่ 3.4 และใช้สภาวะการขึ้นรูปตามที่อธิบายในหน้าที่ 9 ผลการทดสอบสมบัติแสดงในตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 สมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็ง และการกระด้างตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี 60% ENR50 วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr หรือฟีนอลิกเรซิน 8 phr ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

Vulcanizing agent	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
Sulfur	1.39 ± 0.11	6.60 ± 1.54	1.64 ± 0.14	104 ± 5	91 ± 1	8 ± 1
Phenolic resin	1.01 ± 0.01	10.83 ± 3.29	1.38 ± 0.06	129 ± 8	82 ± 1	19 ± 1

การวัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซินให้ค่าความแข็งแรงต่ำกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันเล็กน้อย แต่ให้ค่าความสามารถในการถูกดึงยืดและค่าการกระด้างตัวสูงกว่า กำมะถันทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรงสูงกว่า เปรียบเทียบค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR (ตารางที่ 3.5) และ ENR50 พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มี NR จะแสดงค่าสมบัติสูงกว่าทั้งค่าความเค้นและระยะยืด ณ จุดขาด ที่เป็นเช่นนี้เพราะสมบัติความทนต่อแรงดึงของ NR มีค่าทั้งสองนี้สูงกว่า ENR เนื่องจาก NR มีลักษณะที่เรียกว่า strain hardening คือเมื่อดึงยืดมากๆ จะมีความแข็งแรงสูงขึ้นมาก เพราะโมเลกุลมีการจัดเรียงตัว เกิดเป็นผลึกได้ที่เรียกว่า strain-induced crystallization ผลึกนี้จะหายไปเมื่อเอาแรงออก จึงทำให้ชิ้นทดสอบมีความแข็งแรงสูงขึ้นมาก ซึ่งเป็นลักษณะเด่นของ NR และเป็นลักษณะที่แตกต่างจากยางสังเคราะห์ทั่วไป ค่าความแข็งของ ENR50 มีค่าสูงกว่า NR ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่มี ENR50 มีค่าความแข็งแรงสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มี NR ในทำนองเดียวกัน ค่าการกระด้างตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR จะมีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มี NR แสดงให้เห็นอิทธิพลของยางต่างชนิดกัน

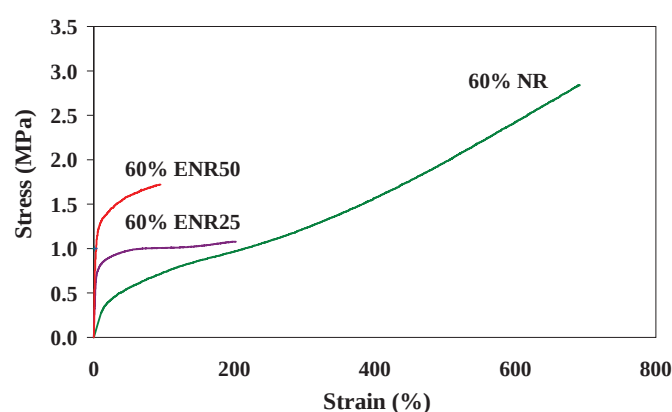
ทำการทดลองเตรียมพอลิเมอร์ผสมใช้ ENR25 ปริมาณ 50% และ 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ดำเนินการผสมและขึ้นรูปด้วยสภาวะเดียวกันกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR และ PLA/ENR50 ตามที่กล่าวมาแล้ว ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 สมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็ง และการกระด้างตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี 50-60% ENR25 วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

ENR25	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
50%	1.54 ± 0.16	3.60 ± 0.44	1.30 ± 0.04	29 ± 10	97 ± 1	24 ± 1
60%	1.13 ± 0.08	3.41 ± 0.54	1.30 ± 0.20	232 ± 55	80 ± 1	26 ± 1

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อปริมาณ ENR25 ลดลง ทำให้ค่าความเค้น ณ จุดคราก สูงขึ้นเล็กน้อย แต่ระยะยืด ณ จุดขาด ต่ำลงอย่างมาก ในขณะที่ค่าความเค้น ณ จุดขาด ความแข็งแรง และการกระเดັงตัว ยังคงมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อปริมาณยางต่างกัน

ทำการเปรียบเทียบอิทธิพลของชนิดยาง (NR, ENR25 และ ENR50) ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 60% และวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr รูปที่ 3.6 แสดงกราฟความเค้น-ความเครียด ตารางที่ 3.10 แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็งแรง และการกระเดັงตัวของพอลิเมอร์ผสม เห็นได้ว่าชนิดของยางมีอิทธิพลอย่างสูงต่อสมบัติเหล่านี้ การใช้ NR ยังคงลักษณะความสามารถในการถูกดึงยืดได้สูง แต่เมื่อใช้ยาง ENR กลับทำให้การยืดตัวลดลงอย่างมาก และลดลงตามปริมาณฟ็อกซีเดชันในยาง ในทางกลับกัน ถ้าเปรียบเทียบ ณ ตำแหน่งที่มีระยะยืดเท่ากัน พบว่า ENR ให้ความแข็งแรงมากกว่า และมากขึ้นตามปริมาณฟ็อกซีเดชัน ที่เป็นเช่นนั้นเพราะการทำฟ็อกซีเดชันหรือการเติมหมู่วงแหวนฟ็อกซีในยางธรรมชาติ จะทำให้โมเลกุลของยางมีความแข็งแรงมากขึ้นและจำนวนพันธะคู่ลดลง ความสามารถในการโค้งงอหรือยืดหยุ่นลดลง และความแข็งแรงดึงจะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3.6 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr

ตารางที่ 3.10 สมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็งแรง และการกระเดັงตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มียาง 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

Rubber	$E_{100\%}$ (MPa)	$E_{300\%}$ (MPa)	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
NR	0.70 ± 0.04	1.32 ± 0.07	0.50 ± 0.01	2.91 ± 0.49	648 ± 97	55 ± 1	43 ± 1
ENR25	1.16 ± 0.10	-	1.13 ± 0.08	1.30 ± 0.20	232 ± 55	80 ± 1	26 ± 1
ENR50	1.71 ± 0.11	-	1.39 ± 0.11	1.64 ± 0.14	104 ± 5	91 ± 1	8 ± 1

3.1.5 การเติมพลาสติกไซเซอร์ในยางวัลคาไนซ์

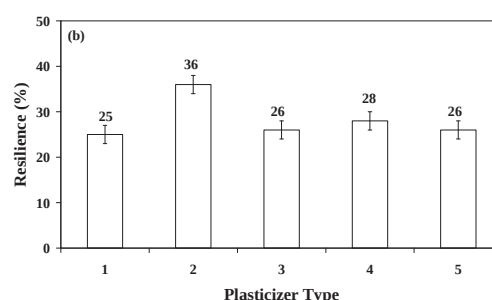
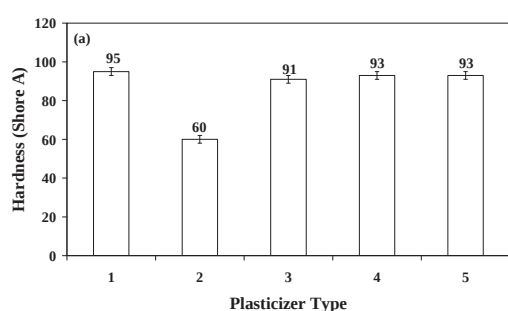
3.1.5.1 ยางธรรมชาติ

นำพลาสติกไซเซอร์ PEG ที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.1.1.1 มาผสมกับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR มีปริมาณยาง 55% ที่มีการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เติมพลาสติกไซเซอร์ปริมาณ 5% โดยเป็นการแทนที่ปริมาณของ NR พลาสติกไซเซอร์ตัวนี้เป็นพลาสติกไซเซอร์ของ PLA สมมติฐานในการทดลองคือ คิดว่าพลาสติกไซเซอร์ชนิดนี้อาจจะทำให้ PLA ยืดหยุ่นได้ดีขึ้นและสามารถลดปริมาณ NR ลงได้ ทำการเตรียมเช่นเดียวกับวิธีที่ผ่านมา ผลการทดลองพบว่า ชิ้นทดสอบมีความแข็งแรงที่ต่ำมาก เครื่องทดสอบไม่สามารถวัดค่าได้ คิดว่าทำการเติมพลาสติกไซเซอร์มากเกินไป

ทำการทดลองใหม่อีกครั้งหนึ่ง เลือกใช้ส่วนผสมที่มีปริมาณ NR 50% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr (2 ส่วนต่อยาง 100 ส่วนโดยน้ำหนัก) และลดปริมาณพลาสติกไซเซอร์ให้เหลือเพียง 2 pph (2 ส่วนต่อพอลิเมอร์ทั้งหมด 100 ส่วนโดยน้ำหนัก) นั่นคืออัตราส่วนระหว่าง PLA : NR : plasticizer เท่ากับ 50 : 50 : 2 คัดเลือกพลาสติกไซเซอร์ชนิดอื่นๆ เพิ่มขึ้น โดยคาดว่าสารเคมีเหล่านี้จะทำให้ PLA ยืดหยุ่นดีขึ้น ในขณะที่บางตัวมีการพิสูจน์แล้วว่าเป็นพลาสติกไซเซอร์ของ PLA ค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 3.11 ค่าความแข็งและการกระเด็งตัวแสดงในรูปที่ 3.7a และ 3.7 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.11 อิทธิพลของพลาสติกไซเซอร์ต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมชนิดยางวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ปริมาณยาง 50 % และพลาสติกไซเซอร์ปริมาณ 2 pph ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

Plasticizer type	E _{100%} (MPa)	E _{300%} (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
-	-	-	1.04 ± 0.16	2.66 ± 0.17	1.12 ± 0.06	129 ± 6
1 (PEG)	-	-	1.90 ± 0.21	1.93 ± 0.48	1.57 ± 0.20	4 ± 1
2 (DOA)	0.89 ± 0.07	1.69 ± 0.07	0.46 ± 0.05	5.50 ± 0.05	1.49 ± 0.29	281 ± 61
3 (ESO)	-	-	0.53 ± 0.08	1.73 ± 0.60	0.61 ± 0.14	35 ± 6
4 (PEA)	-	-	0.77 ± 0.77	1.47 ± 1.47	1.01 ± 1.01	22 ± 5
5 (Tween)	-	-	1.02 ± 0.07	2.93 ± 0.39	1.38 ± 0.06	129 ± 8



รูปที่ 3.7 อิทธิพลของพลาสติกไซเซอร์ต่อความแข็ง (รูป a) และต่อความกระเด็ง (รูป b) ของพอลิเมอร์ผสมชนิดยางวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ปริมาณยาง 50 % และพลาสติกไซเซอร์ปริมาณ 2 pph

จะเห็นว่าสมมติฐานที่กล่าวว่าทำการเติมพลาสติกไซเซอร์ (5%) มากเกินไป จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความทนต่อแรงดึงต่ำมาก เพราะเมื่อลดปริมาณพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 1 เหลือเพียง 2 pph ในขณะที่ลดปริมาณยางเหลือเพียง 50% ยังคงสามารถทำการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงได้ พลาสติกไซเซอร์ทั้ง 5 ชนิดนี้ส่งผลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงแตกต่างกันตามที่แสดงในตารางที่ 3.11 พลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 1 เท่านั้นที่ทำให้ความเค้น ณ จุดคราก มีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่พลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 2, 3 และ 4 ทำให้อัตราการลดลง ส่วนค่าความเค้น ณ จุดขาด มีค่าสูงขึ้นเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 1, 2 และ 5 เท่านั้น ค่าระยะยืด ณ จุดขาด ที่เพิ่มขึ้นพบในพอลิเมอร์ผสมที่เติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 2 เท่านั้น นอกนั้นทำให้อัตราการลดลงอย่างมาก ยกเว้นพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 5 ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง พลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 1 ให้ความแข็งแรงสูงสุดแต่ทำให้เปราะมากที่สุด การเลือกใช้พลาสติกไซเซอร์ในพอลิเมอร์ผสมมีความซับซ้อน เพราะต้องพิจารณาความเข้ากันได้ระหว่างพลาสติกไซเซอร์กับพอลิเมอร์ตัวที่สองด้วย ในการทดลองนี้ พลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 2 (DOA) ช่วยทำให้พอลิเมอร์ผสมคู่นี้มีความยืดหยุ่นได้ดีขึ้น และสอดคล้องกับค่าความแข็งแรงและการ

กระดังที่แสดงในรูปที่ 3.7 โดยที่พลาสติกไซเซอร์ชนิดต่างๆ แสดงค่าความแข็งและค่าการกระดังตัวใกล้เคียงกัน ยกเว้นพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 2 ที่มีค่าความแข็งต่ำกว่ามากและสามารถกระดังตัวได้ดีกว่า

3.1.5.2 ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์

ทำการทดลองเติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 2 (DOA) ในพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR25 โดยมียาง 50% วัลคาไนซ์ ด้วยกำมะถัน 2 phr และเติมพลาสติกไซเซอร์ 2 pph (2 ส่วนในร้อยละส่วนของพอลิเมอร์) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.12 พบว่าพลาสติกไซเซอร์ชนิดนี้ทำให้ความสามารถในการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นอย่างมาก จาก 29% เป็น 432% ส่วนค่าความเค้น ณ จุดคราก ความเค้น ณ จุดขาด ความแข็ง และการกระดังตัว มีค่าลดลงเล็กน้อย

ตารางที่ 3.12 อิทธิพลของพลาสติกไซเซอร์ชนิดที่ 2 (DOA) ต่อสมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็ง และการกระดังตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR25 50% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

Plasticizer content (pph)	E _{100%} (MPa)	E _{300%} (MPa)	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
0	-	-	1.54 ± 0.16	1.30 ± 0.04	29 ± 10	97 ± 1	24 ± 1
2	1.10 ± 0.22	2.93 ± 0.39	1.08 ± 0.23	1.24 ± 0.22	432 ± 95	90 ± 1	23 ± 1

ผลการทดลองเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ แสดงให้เห็นว่ามีความจำเป็นต้องวัลคาไนซ์ยาง เพื่อให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูง พอลิเมอร์ผสมชนิด PLA/NR แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมชนิด PLA/ENR ควรมีปริมาณยางมากกว่า 50% จึงจะทำให้ระยะยืด ณ จุดขาด มีค่าสูง การใช้พลาสติกไซเซอร์ที่เหมาะสม (ชนิดที่ 2, DOA) ช่วยทำให้ระยะยืด ณ จุดขาด สูงขึ้น การตรวจสอบสัญญาณวิทยุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะบ่งชี้ลักษณะความเป็นยางเทอร์โมพลาสติกของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ แสดงผลการตรวจสอบในหัวข้อ 3.4

3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว

การทดลองนี้เป็นการเตรียมพอลิเมอร์ผสมชนิดยางวัลคาไนซ์ด้วยระบบฟีนอลิกเรซินตามสูตรแสดงในตารางที่ 2.1 ใช้ฟีนอลิกเรซิน 8 phr มีปริมาณ NR เท่ากับ 60% การผสม PLA และ NR ด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวตามที่อธิบายในบทที่ 2 หัวข้อ 2.3.1.2 (ii) ใช้สภาวะการผสมดังนี้ อุณหภูมิโซน 1, 2, 3 และ 4 เท่ากับ 110°C., 130°C., 160°C. และ 160°C. ตามลำดับ ความเร็วรอบของสกรู เท่ากับ 100 รอบต่อนาที ระยะเวลาที่พอลิเมอร์ผสมอยู่ในเครื่องอัดรีด (residence time) ประมาณ 50 วินาที จะได้พอลิเมอร์ผสมที่มีลักษณะเป็นทอกลมตัน ทำการหล่อเย็นด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นตัดเส้นเอกซ์ทรูเดตเป็นเม็ด แล้วนำไปผสมในเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวอีกเป็นรอบที่สอง เพื่อให้พอลิเมอร์ทั้งสองผสมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากสกรูมีขนาดเล็ก มีความยาวเพียง 25 ซม. การผสมให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันในรอบแรกจึงยังไม่ดีพอ ซึ่งทราบจากการสังเกตด้วยตา จึงจำเป็นที่จะต้องผสมแบบหลอมอีกครั้ง ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดความดันที่อุณหภูมิ 155 °C. ความดัน 300 กก./ซม.² เป็นเวลา 6 นาที การทดลองครั้งนี้ใช้ฟีนอลิกเรซินตัวเก่า ซึ่งพบว่าประสิทธิภาพลดลงตามที่อธิบายไว้แล้วในหัวข้อ 3.1.2

ผลการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีลักษณะไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน มองเห็นการแยกเฟสอย่างชัดเจนของ NR และ PLA ทั้งที่ผ่านการอัดรีดเป็นจำนวน 1-2 รอบ ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ดังนั้นการผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวจึงไม่เหมาะสม ยุติการผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว



รูปที่ 3.8 ภาพถ่ายแสดงพอลิเมอร์ผสม NR-PLA (60 %NR) ที่ผ่านการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว : (a) ผ่านการอัดรีด 1 รอบ (b) ผ่านการอัดรีด 2 รอบ

3.3 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด

3.3.1 การใช้ยางธรรมชาติไม่วัลคาไนซ์

ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยมีปริมาณ NR 60% ทำการบดยางด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งก่อนนำไปผสมในเครื่องผสม แปรจำนวนรอบของการบดยางที่ 5, 15 และ 20 รอบ การบดยางจะเป็นการตัดสายโซ่โมเลกุลของยาง ทำให้ความหนืดของยางลดลง ซึ่งการผสมพอลิเมอร์แบบหลอมนี้ ความหนืดของพอลิเมอร์ที่ใช้ผสมแต่ละตัวจะมีอิทธิพลต่อการเข้าเป็นเนื้อเดียวกันด้วย แต่ถ้าบดยางมากเกินไป สายโซ่โมเลกุลสั้นมาก จะส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดลงเช่นกัน ดังนั้น จึงทดลองบดยางในจำนวนรอบที่ไม่มากเกินไป ปริมาตรวัสดุที่ใช้ทั้งหมดเท่ากับ 65% ของปริมาตรห้องผสมของเครื่องผสมแบบปิด (ปริมาตรห้องผสมเท่ากับ 390 ซม.³) เลือกใช้โรเตอร์ยางในการผสม ทำการหลอม PLA ด้วยอุณหภูมิ 150^oซ. ความเร็วโรเตอร์เท่ากับ 100 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการหลอมประมาณ 3-5 นาที (สังเกตค่าเทอร์คองที่) แล้วลดอุณหภูมิเป็น 110 ^oซ. เติม NR ใช้เวลาในการผสมกันเป็นเวลา 5 นาที (สังเกตค่าเทอร์คองที่) นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ออกจากเครื่องผสมแบบปิด รีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ทำการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดันที่อุณหภูมิ 155^oซ. ความดัน 300 กก./ซม.² และทดสอบความทนต่อแรงดึง โดยใช้ความเร็วในการทดสอบเท่ากับ 300, 400 และ 500 มม./นาที การทดลองชุดนี้เป็นการทดลองชุดแรกของโครงการวิจัย ก่อนที่เครื่องผสมจะชำรุด จึงเลือกทดสอบที่ความเร็วในการทดสอบสูงเช่นเดียวกับที่ใช้ในการทดสอบยางทั่วไป เพื่อทดลองเปรียบเทียบกับยางเทอร์โมพลาสติกที่สามารถดึงยืดได้สูงมาก เช่น พอลิพรอพิลีนผสมยางธรรมชาติ ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมมี NR 60% ไม่วัลคาไนซ์ ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด

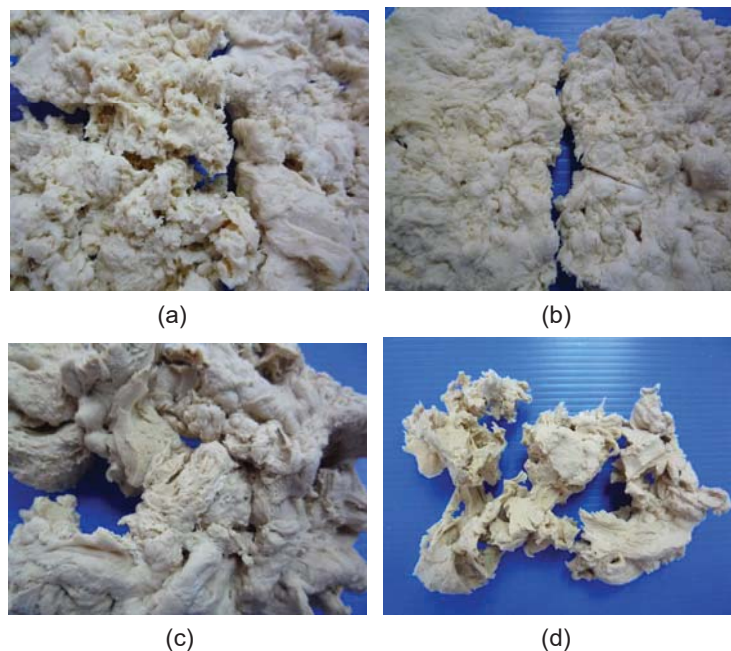
Testing Speed	จำนวนรอบที่บดยาง	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
300 mm/min	5	1.48 ± 0.39	1.95 ± 0.74	13 ± 6
	15	1.30 ± 0.33	1.39 ± 0.34	26 ± 9
	20	1.76 ± 0.25	1.79 ± 0.17	23 ± 6
400 mm/min	5	2.97 ± 0.33	2.63 ± 1.24	21 ± 11
	15	1.26 ± 0.33	1.39 ± 0.34	26 ± 9
	20	2.04 ± 0.23	2.10 ± 0.32	29 ± 9
500 mm/min	5	2.74 ± 0.46	2.81 ± 0.82	17 ± 4
	15	2.48 ± 17.90	2.85 ± 2.39	11 ± 5
	20	0.68 ± 0.12	0.67 ± 0.12	33 ± 11

ผลการทดลองพบว่าได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติความทนต่อแรงดึงต่ำมากๆ อาจเป็นเพราะการผสมไม่ดี ทำให้มีการแยกเฟสกันระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ซึ่งสังเกตได้จากการที่มี PLA บางส่วนเกาะติดที่โรเตอร์ นอกจากนี้ไม่ได้ทำการวัลคาไนซ์ยาง จึงอาจทำให้ NR มีความแข็งแรงต่ำและมีโอกาสเป็นเฟสต่อเนื่อง ทำการทดลองต่อไปโดยวัลคาไนซ์ยางเช่นเดียวกันกับที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

3.3.2 การใช้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

3.3.2.1 การผสมสารเคมียางในเครื่องผสมแบบปิด

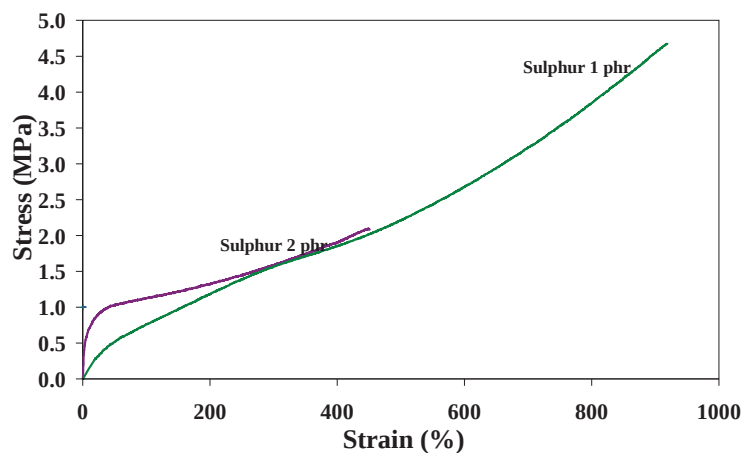
ทำการผสมที่เรียกว่าไดนามิกวัลคาไนเซชัน (dynamic vulcanization) คือ ผสมพอลิเมอร์แบบหลอมก่อนแล้วเติมสารเคมีเพื่อวัลคาไนซ์ยางต่อไปทันที เพื่อให้ยางถูกวัลคาไนซ์ในระหว่างการผสมกับ PLA สูตรยางคอมพาวด์แสดงในตารางที่ 2.1 ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมดังนี้ บดยางให้นิ่มด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งจำนวน 5 รอบ ตั้งสภาวะการผสมในเครื่องผสมแบบปิดดังนี้ อุณหภูมิ 155°C. ความเร็วรอบโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที ปริมาตรวัสดุที่ใช้ทั้งหมดเท่ากับ 70% ของปริมาตรห้องผสม ทำการเติม PLA ใช้เวลาในการหลอมประมาณ 5-6 นาที เมื่อ PLA หลอมหมด เติม NR ผสมต่อไปเป็นเวลา 4 นาที เติมสารเคมีตามลำดับ จนถึงนาทีที่ 14 เติมกำมะถันหรือฟีนอลิเกรซิน (ตัวใหม่) เป็นลำดับสุดท้าย แล้วทำการบดผสมต่อไปเป็นเวลา 1 นาที 30 วินาที ใช้เวลารวมทั้งสิ้นประมาณ 15 นาที 30 วินาที นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ออกจากเครื่องผสมแบบปิด ผลจากการทดลองพบว่า ยางสุกในระหว่างการผสม ดังแสดงในรูปที่ 3.9 น่าจะมีสาเหตุมาจากการเกิดความร้อนสูงขึ้นจากแรงเฉือนของเครื่องผสม จึงไม่สามารถนำไปขึ้นรูปชิ้นงานได้



รูปที่ 3.9 ลักษณะของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 60% วัลคาไนซ์ระหว่างการผสมภายในเครื่องผสมแบบปิด: (a) กำมะถัน 1 phr; (b) กำมะถัน 2 phr; (c) ฟีนอลิเกรซิน 4 phr และ (d) ฟีนอลิเกรซิน 8 phr

ทำการทดลองใหม่โดยผสมสารเชื่อมขวางโมเลกุลหลังจากยางคอมพาวด์เย็นตัวแล้ว โดยดำเนินการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดและใส่สารเคมีทุกชนิดยกเว้นกำมะถัน ตามวิธีที่กล่าวมาเบื้องต้น เก็บพอลิเมอร์ผสมในโถดูดความชื้นเป็นเวลา 1 คืน แล้วนำไปผสมกำมะถันด้วยเครื่องผสมแบบปิด อีกครั้ง โดยตั้งอุณหภูมิ 75°C. ความเร็วรอบโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที บดพอลิเมอร์ผสมเป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเติมสารเชื่อมขวางโมเลกุล บดผสม

ต่อไปเป็นเวลา 1 นาที 30 วินาที นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ออกจากเครื่องผสมแบบปิด รีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง จากนั้นตัดเป็นชิ้นเล็กๆ และขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดความดัน ผลการทดลองในกรณีเดิมสารเชื่อมขวางโมเลกุลหลังจากยางคอมพาวด์เย็นตัวแล้ว พบว่ายางไม่เกิดการสูกในระหว่างการผสม สามารถนำไปขึ้นรูปชิ้นงานได้ และผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในรูปที่ 3.10 และตารางที่ 3.14 เมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้น ยางมีการวัลคาไนซ์มากขึ้น ค่าความแข็งแรงเพิ่มขึ้น สังเกตจากค่า ความเค้น ณ จุดคราก แสดงในตารางที่ 3.14 แต่เนื่องจากระยะยืด ณ จุดขาด ลดลงเมื่อเติมกำมะถันมากขึ้น จึงทำให้ค่าความเค้น ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมที่มีกำมะถัน 2 phr มีค่าต่ำกว่า ค่าความแข็งแรงมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนค่าการกระเด็งตัวจะมีค่าสูงกว่าในตัวอย่างที่มีกำมะถันมากกว่า นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสมที่มีการวัลคาไนซ์ยาง จะมีค่าระยะยืด ณ จุดขาด สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้วัลคาไนซ์ยาง และมีความแข็งแรงมากกว่าด้วย เช่นเดียวกันกับที่พบในการทดลองที่ใช้เครื่องอัดรีดสกรูคู่ ถึงแม้ว่าการทดลองชุดนี้จะใช้ความเร็วในการดึงต่ำกว่าการทดลองที่ผ่านมา แต่ธรรมชาติของพอลิเมอร์ การดึงที่เร็วจะทำให้ได้ค่าความแข็งแรงสูงกว่าการดึงช้าๆ แต่ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า การดึงที่ช้ากว่าให้ความแข็งแรงสูงกว่า แสดงว่าเป็นลักษณะที่ดีขึ้นของพอลิเมอร์ ไม่ใช่ลักษณะของการทดสอบที่ความเร็วต่างกัน



รูปที่ 3.10 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันภายหลังจากผสมพอลิเมอร์แบบหลอมด้วยเครื่องผสมแบบปิดและปล่อยให้เย็น ทดสอบด้วยความเร็ว 50 มม./นาที

ตารางที่ 3.14 สมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็งแรง และการกระเด็งตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันภายหลังจากผสมพอลิเมอร์แบบหลอมด้วยเครื่องผสมแบบปิดและปล่อยให้เย็น

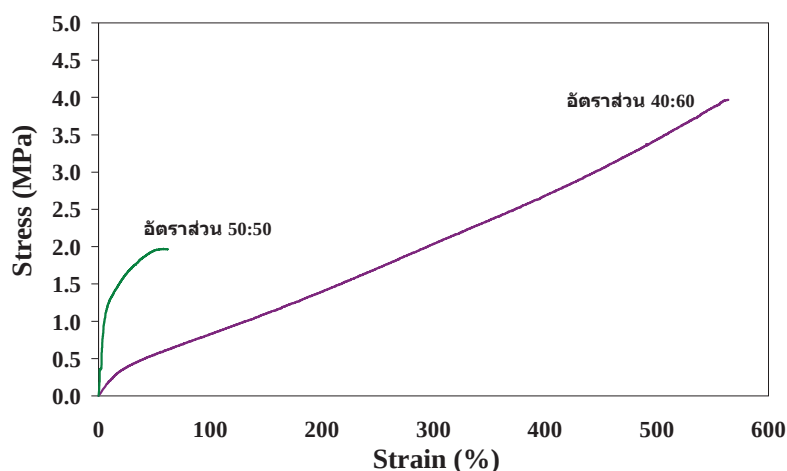
ปริมาณกำมะถัน (phr)	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
1	0.54 ± 0.06	4.32 ± 0.94	885 ± 72	53 ± 1	34 ± 1
2	0.96 ± 0.06	2.04 ± 0.29	451 ± 72	55 ± 1	43 ± 1

ผลการทดลองชุดนี้บ่งบอกว่า จำเป็นต้องวัลคาไนซ์ยางเพื่อให้พอลิเมอร์ผสมมีความแข็งแรงและระยะยืด ณ จุดขาดสูง อุณหภูมิในการผสมที่สูงขึ้นระหว่างการผสมอันเนื่องมาจากความร้อนที่เกิดจากการเสียดสีของพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ยางเกิดการสูกภายในเครื่องผสม ความยากง่ายของการผสมจึงขึ้นอยู่กับความคมของอุณหภูมิในการผสม มีความจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงพอที่จะหลอม PLA แต่จะต้องไม่สูงเกินไปจนทำให้ยางสูก ซึ่งสภาวะการผสมที่กล่าวนี้ จำเป็นต้องทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป

3.3.2.2 การเตรียมยางคอมพาวด์ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง

การทดลองชุดนี้เตรียมยางคอมพาวด์ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งก่อนนำไปผสมกับ PLA ด้วยเครื่องผสมแบบปิด มีปริมาณยาง 50% และ 60% วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr ตามสูตรแสดงในตารางที่ 2.1 มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้ ผสมยางและสารเคมีต่างๆ ตามสูตรด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ใช้เวลาในการผสมทั้งหมดประมาณ 17 นาที โดยสองนาทีแรกเป็นการบดยางให้หยาบ เติมสารเคมีต่างๆ ตามลำดับตามสูตร เมื่อผสมสารเคมีหมดแล้วบดอย่างต่อเนื่องประมาณ 3 นาที เพื่อให้สารเคมีกระจายในยางคอมพาวด์ได้ดีขึ้น จากนั้นรีดเป็นแผ่น ตั้งสภาวะการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ดังนี้ อุณหภูมิ 150°C. ความเร็วรอบโรเตอร์ 100 รอบต่อนาที ปริมาตรวัสดุที่ใช้ทั้งหมดเท่ากับ 70% ของปริมาตรห้องผสม ทำการเติม PLA ใช้เวลาในการหลอมประมาณ 5-6 นาที หลังจาก PLA หลอม ตั้งอุณหภูมิเครื่องผสมที่ 45°C. เพื่อให้เครื่องตัดการให้ความร้อน ในขณะที่อุณหภูมิภายในเครื่องยังคงสูงอยู่ (150°C.) โดยทั่วไปอุณหภูมิภายในเครื่องจะสูงขึ้นระหว่างการผสมเนื่องจากมีความร้อนเกิดขึ้นจากการเสียดสีระหว่างการผสม เติมยางคอมพาวด์ลงผสมต่อเป็นเวลา 3 นาที นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ออกจากเครื่องผสมแบบปิด รีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดความดันที่อุณหภูมิ 165°C. ความดัน 300 กก./ซม.² และเวลาในการขึ้นรูป 8 นาที ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงโดยใช้ความเร็วในการทดสอบ 50 มม./นาที

ผลการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในรูปที่ 3.11 และตารางที่ 3.15 พบว่าที่อัตราส่วนผสม NR 60% สมบัติความทนต่อแรงดึงมีค่าความเค้น ณ จุดขาด และค่าระยะยืด ณ จุดขาด สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่แสดงในตารางที่ 3.14 ในขณะที่ค่าความแข็งแรงและการกระเดื่องตัวมีค่าต่ำกว่าเล็กน้อย พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR 50% ยังคงแสดงความสามารถในการยืดตัวต่ำ แสดงให้เห็นอีกครั้งว่า การเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากพอลิเมอร์ผสมคู่นี้ (PLA/NR) จำเป็นจะต้องมีปริมาณยางมากกว่า 50% เนื่องจาก PLA เป็นพลาสติกอสัณฐานที่เปราะมาก



รูปที่ 3.11 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมยางคอมพาวด์ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งก่อนผสม PLA ด้วยเครื่องผสมแบบปิด ทดสอบด้วยความเร็ว 50 มม./นาที

ตารางที่ 3.15 สมบัติความทนต่อแรงดึง ความแข็งแรง และการกระเดื่องตัวของพอลิเมอร์ผสมวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมยางคอมพาวด์ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งก่อนผสม PLA ด้วยเครื่องผสมแบบปิด

NR	E _{100%} (MPa)	E _{300%} (MPa)	σ _y (MPa)	σ _b (MPa)	ε _b (%)	Hardness (Shore A)	Resilience (%)
60%	0.82±0.05	1.90±0.08	0.31±0.03	3.23±0.74	567±68	53±1	47±1
50%	-	-	1.84±0.29	1.95±0.29	74±18	81±1	37±1

3.3.2.3 การเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกด้วยเครื่องผสมแบบปิด

การทดลองสองชุดที่ผ่านมาไม่ประสบความสำเร็จในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติก เพราะการทดลองชุดแรกแสดงความล้มเหลวด้วยการเกิดยางสุกภายในเครื่องผสม ส่วนการทดลองที่สองไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานภาคอุตสาหกรรม ถึงแม้ว่าจะทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีลักษณะเหมือนยางเทอร์โมพลาสติก จึงปรับปรุงการทดลองชุดแรกใหม่ ทำการทดลองด้วยการผสมสารวัลคาไนซ์ภายในเครื่องผสมแบบปิดอีกครั้งหนึ่ง แต่ลดอุณหภูมิเริ่มต้นของเครื่องผสมจาก 155°C เป็น 145°C และ 150°C ทำการทดลองเพิ่มจำนวนรอบในการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด เช่นเดียวกับที่ได้ทดลองในเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ทำการเติมสารวัลคาไนซ์ทั้งหมดระหว่างการผลิตพอลิเมอร์ทั้งสองภายในเครื่องผสมแบบปิดในครั้งที่หนึ่ง แล้วทิ้งไว้ค้างคืน นำกลับมาหลอมใหม่ในเครื่องผสมแบบปิดอีกครั้งหนึ่ง เลือกอัตราส่วนที่มี NR 60% ใส่กัมมะถัน 2 phr หรือฟีนอลิกรีซิน 8 phr ผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง ความแข็ง และการกระด้างตัวแสดงในตารางที่ 3.16 และตารางที่ 3.17 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.16 สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 60% แบบไดนามิกวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องผสมแบบปิด

Curing agent/ content	Blending temperature (°C)		σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
	1 st Blending	2 nd Blending			
Sulfur 2 phr	145	-	0.79±0.20	3.71±0.53	621±88
	145	145	1.35±0.17	4.26±0.86	524±31
	150	-	1.05±0.37	1.54±0.41	74±10
	150	145	1.35±0.17	4.26±0.86	524±31
Phenolic 8 phr	145	-	0.91±0.09	1.65±0.33	163±8
	145	145	0.72±0.20	1.32±0.12	151±45

ตารางที่ 3.17 ความแข็งและการกระด้างตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 60% แบบไดนามิกวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องผสมแบบปิด

Curing agent/ content	Blending temperature (°C)		Hardness (Shore A)	Resilience (%)
	1 st Blending	2 nd Blending		
Sulfur 2 phr	145	-	64±2	54±1
	145	145	62±1	58±1
	150	-	68±2	44±0
	150	145	61±1	52±1
Phenolic 8 phr	145	-	68±2	50±1
	145	145	78±1	42±1

จะเห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการผสมจะต้องไม่สูงมากนัก เพราะจะทำให้ยางสุกระหว่างการผสม แต่ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำเกินไป จะทำให้การหลอม PLA ทำได้ยากหรือใช้เวลานานมาก ในกรณีที่ลดอุณหภูมิเป็น 145°C จะใช้เวลาในการหลอม PLA นานขึ้นเป็น 10 นาที ค่าความเค้น ณ จุดขาด มีค่าต่ำซึ่งคล้ายกับยางสังเคราะห์ แต่ค่าระยะยืด ณ จุดขาด มีค่าสูงพอสมควรในบางสูตร กัมมะถันให้สมบัติเชิงกลดีกว่าฟีนอลิกรีซิน ค่าความแข็งและค่าการกระด้างตัวมีความแปรปรวน ไม่สามารถสรุปแนวโน้มได้ ถึงแม้ว่าสมบัติความทนต่อแรงดึงจะมีค่าต่ำมาก แต่การทดลองชุดนี้

ประสบความสำเร็จในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติก จากการทำไดนามิกสวัลคาไนซ์ NR ระหว่างการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเข้าด้วยกัน ซึ่งยืนยันด้วยรูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด นอกจากนี้ยังยืนยันความสามารถในการรีไซเคิล หรือนำมาหลอมใหม่ได้ ด้วยการทดลองที่มีการหลอมผสมในครั้งที่สอง

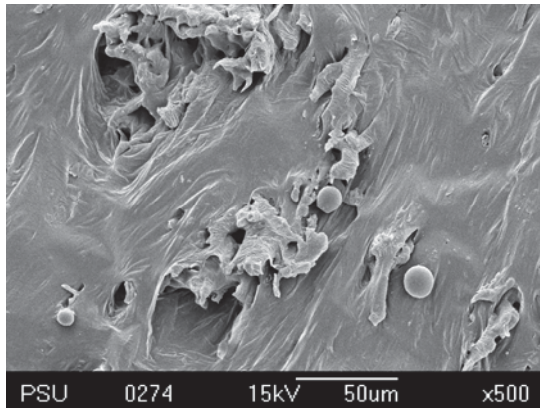
เลือกบางสูตรทำการวัดค่าการผิดรูปอย่างถาวรแบบดึง (tension set) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3.18 จะเห็นว่าค่าเปอร์เซ็นต์การผิดรูปอย่างถาวรแบบดึงมีค่าน้อยกว่า 10% และมีความแปรปรวนในผลการทดลอง ยังไม่สามารถหาข้อสรุปได้ แต่แสดงให้เห็นความเป็นอีลาสโตเมอร์ของพอลิเมอร์ผสมได้ เนื่องจากค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงของยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้ ยังมีค่าต่ำมาก ซึ่งจำเป็นที่จะต้องมีการวิจัยและพัฒนา เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับยางเทอร์โมพลาสติก NR/PLA นี้ต่อไป ดังนั้น จึงไม่ได้ทำการทดสอบสมบัตินี้ในตัวอย่างชุดสุดท้าย (3.3.2.3)

ตารางที่ 3.18 ค่าเปอร์เซ็นต์การผิดรูปอย่างถาวรแบบดึงของพอลิเมอร์ผสม

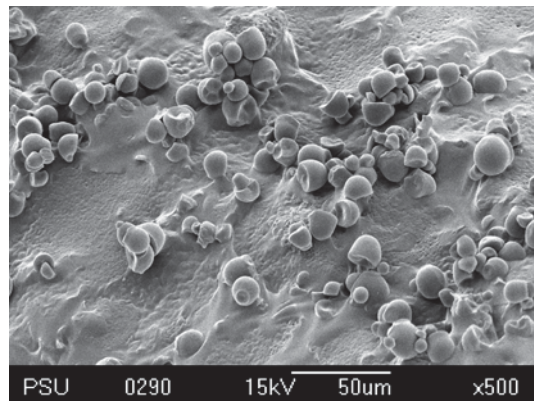
Mixer	Rubber	Curing agent	Tension set (%)
Internal mixer	60% NR	Sulfur 2 phr	1.83±0.35
Twin screw extruder	60% NR	Sulfur 1 phr	6.60±0.35
		Sulfur 2 phr	5.03±0.67
		Phenolic 4 phr	9.03±0.13
		Phenolic 8 phr	7.37±0.42
		Phenolic 4 phr	9.00±0.28
	50% NR	Phenolic 8 phr	break
		Sulfur 2 phr	2.63±0.43
	60% ENR25	Sulfur 2 phr	6.05±0.64
	50% ENR25		6.33±0.66
	60% ENR50		break

3.4 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM

ตรวจสอบสัณฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำการตรวจสอบชิ้นงานสองลักษณะ คือ แบบแรกเตรียมตัวอย่างด้วยการแช่ในไนโตรเจนเหลวและทำการหักแบบที่สองเป็นผิวหน้าตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงดึง ตัวอย่างที่มีการแช่ด้วยตัวทำละลายของ PLA (dimethyl formamide, DMF) เพื่อสกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าชิ้นงานออกไป เปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่มีการกำจัด PLA ออกไป เนื่องจากไม่สามารถหาตัวทำละลายที่สามารถละลาย NR และไม่ละลาย PLA ตัวทำละลายของ NR เช่น เบนซีนและโทลูอีน สามารถละลาย PLA ได้ รูปที่ 3.12 แสดงให้เห็นว่า NR สามารถเกิดเป็นเม็ดๆ ได้ รูปที่ 3.13 และ รูปที่ 3.14 เป็นภาพถ่ายของตัวอย่างที่เตรียมจาก NR ที่วัลคาไนซ์แล้ว จะไม่ปรากฏอนุภาคของ NR เช่นเดียวกับที่แสดงในรูป 3.12 ในทางตรงกันข้าม กลับแสดงให้เห็นร่องรอยที่คาดว่าจะมีอนุภาค PLA เพราะปรากฏช่องว่างบนผิวหน้าหลังจากทำการสกัดด้วย DMF ภาพถ่ายบ่งชี้ว่า NR เป็นเฟสต่อเนื่อง ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้นี้จัดเป็นยางเทอร์โมพลาสติก ถึงแม้ว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ได้วัลคาไนซ์จะมีการบ่งชี้อนุภาคยางในพอลิเมอร์ผสม แต่สมบัติเชิงกลต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการวัลคาไนซ์

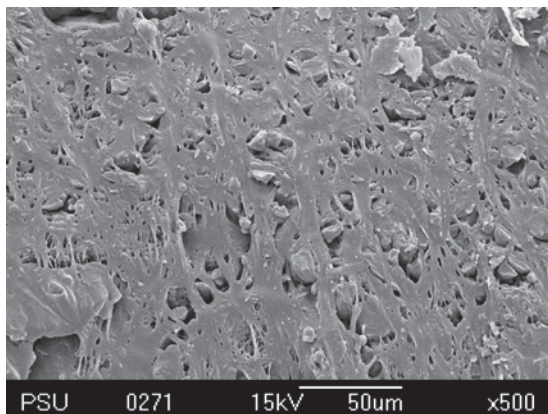


(a)

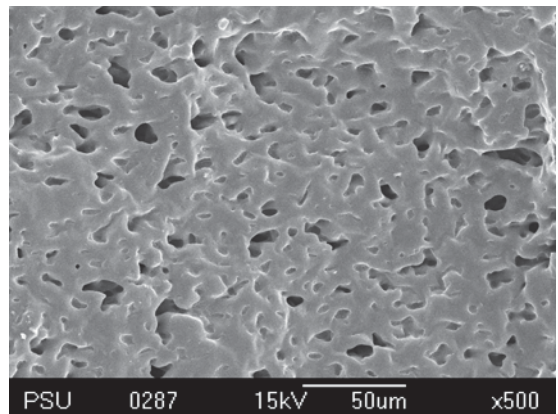


(b)

รูปที่ 3.12 ภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมชนิด 60% NR ไม่วัลคาไนซ์ เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)

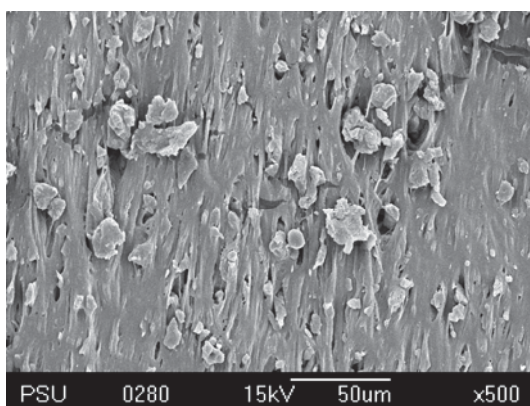


(a)

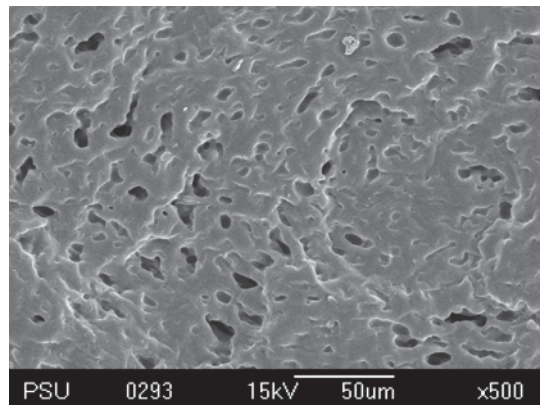


(b)

รูปที่ 3.13 ภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน 8 phr เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)



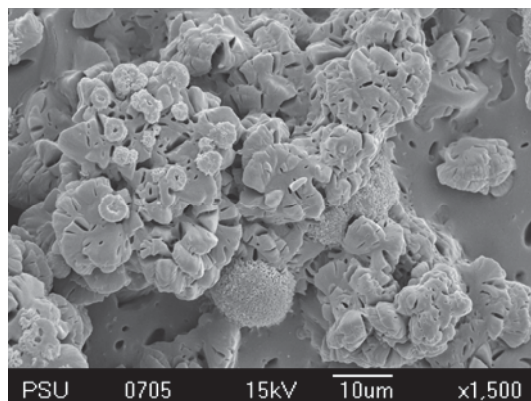
(a)



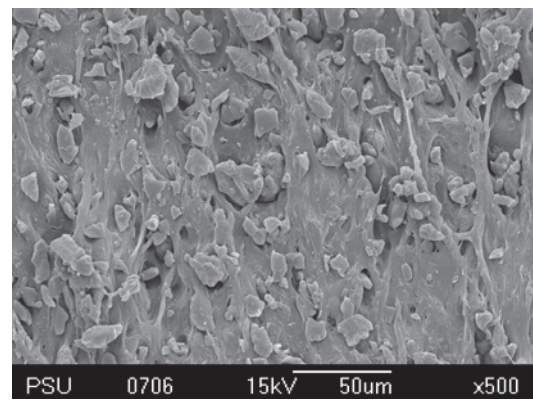
(b)

รูปที่ 3.14 ภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)

นำตัวอย่างที่ทดสอบในหัวข้อ 3.3.2.3 ตรวจสอบหลักฐานวิทยา โดยเตรียมชิ้นงานด้วยการแช่ในไนโตรเจนเหลวจนแข็งเปราะ แล้วทำการหักทันที รูปถ่าย SEM ของตัวอย่างแสดงในรูปที่ 3.15-3.18

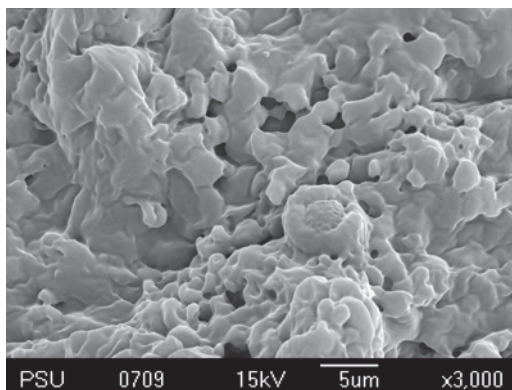


(a)

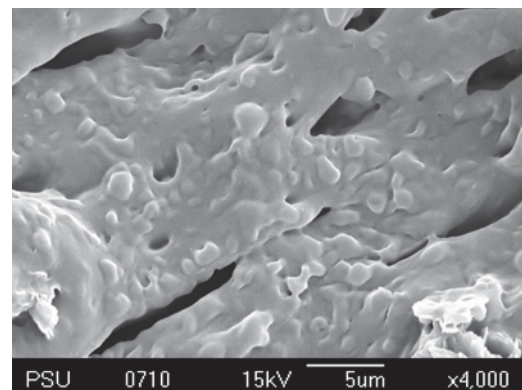


(b)

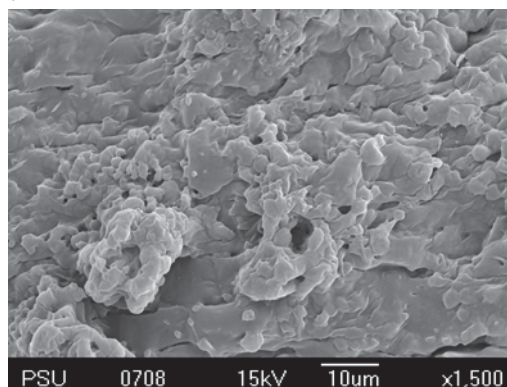
รูปที่ 3.15 ภาพถ่าย SEM ของยางเทอร์โมพลาสติกชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมจากเครื่องผสมแบบปิดข้อ 3.3.2.3 ผสม 1 รอบที่ 145°C. ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)



(a)

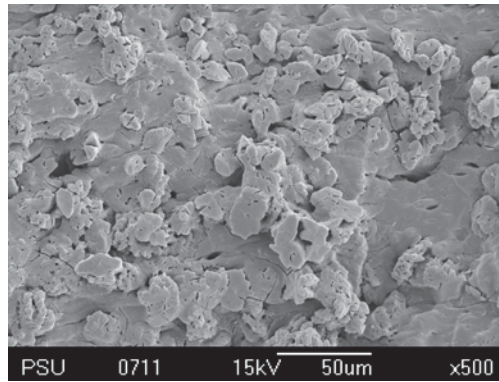


(b)

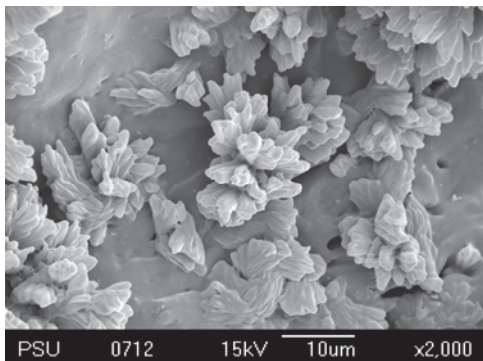


(c)

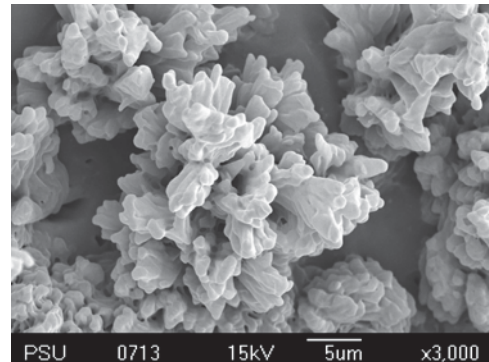
รูปที่ 3.16 ภาพถ่าย SEM ของยางเทอร์โมพลาสติกชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมจากเครื่องผสมแบบปิดข้อ 3.3.2.3 ผสม 2 รอบที่ 145°C. ไม่ได้สกัด PLA (a, b) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (c)



(a)

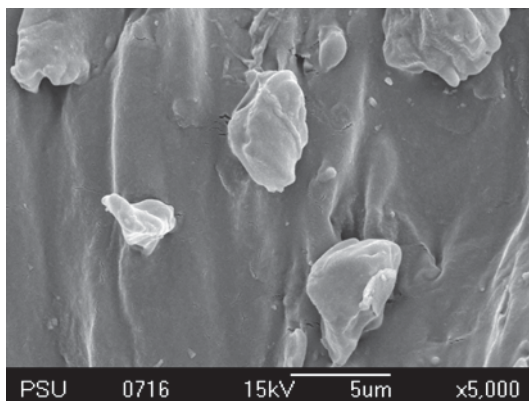


(b)

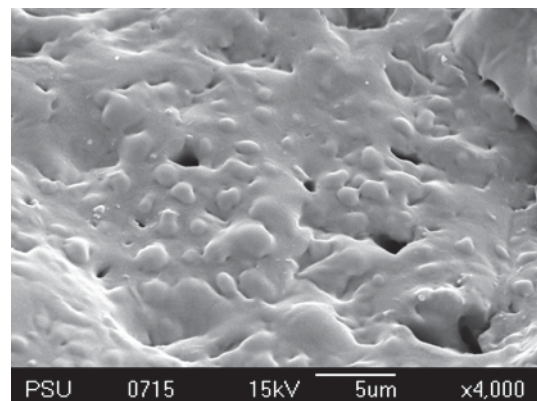


(c)

รูปที่ 3.17 ภาพถ่าย SEM ของยางเทอร์โมพลาสติกชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกรีซิน 8 phr เตรียมจากเครื่องผสมแบบปิดข้อ 3.3.2.3 ผสม 1 รอบที่ 145°C. ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b,c)



(a)



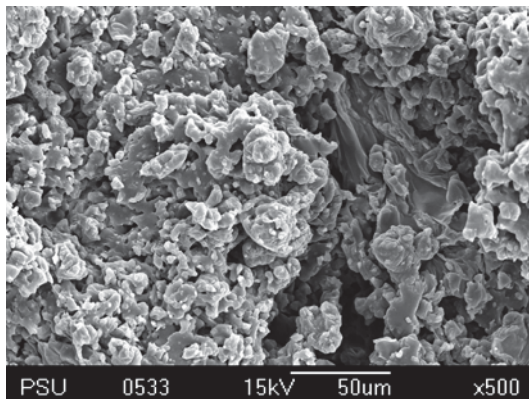
(b)

รูปที่ 3.18 ภาพถ่าย SEM ของยางเทอร์โมพลาสติกชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกรีซิน 8 phr เตรียมจากเครื่องผสมแบบปิดข้อ 3.3.2.3 ผสม 2 รอบที่ 145°C. ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)

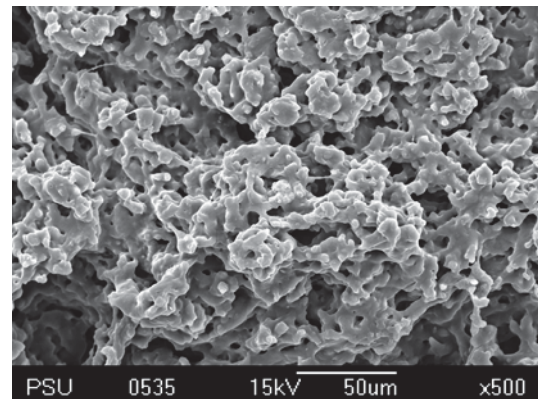
ผลการทดลองพบว่ายางธรรมชาติที่ถูกวัลคาไนซ์ภายในเครื่องผสมแบบปิดที่มีการลดอุณหภูมิการผสมมีลักษณะเป็นอนุภาค คือ เป็นเฟสกระจาย ซึ่งสามารถเห็นได้ในชิ้นงานที่ไม่มีการสกัดด้วย DMF ด้วยเช่นกัน สันฐาน

วิทยานี้ยืนยันว่า พอลิเมอร์ผสมชนิดนี้มีลักษณะเป็นยางเทอร์โมพลาสติก การกัด (etching) ผิวหน้าชิ้นงานด้วยตัวทำละลายของพอลิเมอร์ชนิดที่หนึ่ง อาจไม่มีความจำเป็นถ้าสามารถมองเห็นความแตกต่างบนพื้นผิวนั้น ในการทดลองนี้ การแช่หรือกัดผิวด้วย DMF จะทำให้ PLA ที่อยู่บนผิวหน้าชิ้นงานละลายออกไป จึงทำให้เห็นส่วนที่เป็น NR บนผิวหน้าชัดเจนยิ่งขึ้น

นำชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผิวหน้าชิ้นงานที่แตกหัก โดยคาดว่าอาจจะเห็นลักษณะของ NR เลือกตัวอย่างที่เตรียมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ปรากฏว่าตัวอย่างแต่ละสูตรมีลักษณะเฉพาะตัว รูปที่ 3.19 เป็นภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน 8 phr (ตัวอย่างชุดเดียวกับกับรูปที่ 3.13) พบว่าการกัดและไม่กัด PLA ออกไป จะมีลักษณะผิวหน้าเหมือนกัน และแตกต่างจากรูปที่ 3.13 สัณฐานวิทยามีลักษณะที่เรียกว่าเฟสต่อเนื่องร่วม (co-continuous phase) คือ ทั้ง PLA และ NR แสดงเป็นเฟสต่อเนื่องเหมือนกัน แต่ในรูปที่ 3.13b แสดงให้เห็นว่า NR เป็นเฟสต่อเนื่องเพียงอย่างเดียว ในทางตรงกันข้าม ชิ้นทดสอบของตัวอย่างที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน (ตัวอย่างชุดเดียวกับกับรูปที่ 3.14) แสดงสัณฐานวิทยาแบบเดียวกับรูปที่ 3.14b คือ NR เป็นเฟสต่อเนื่องและ PLA เป็นเฟสกระจาย

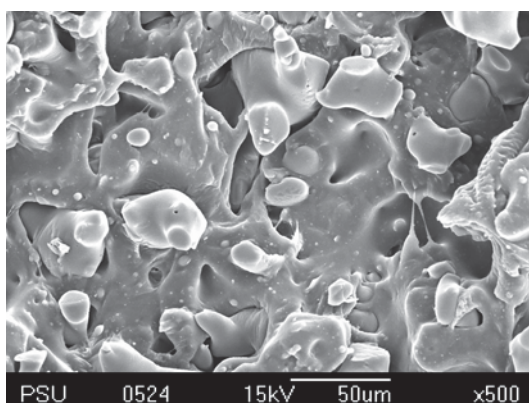


(a)

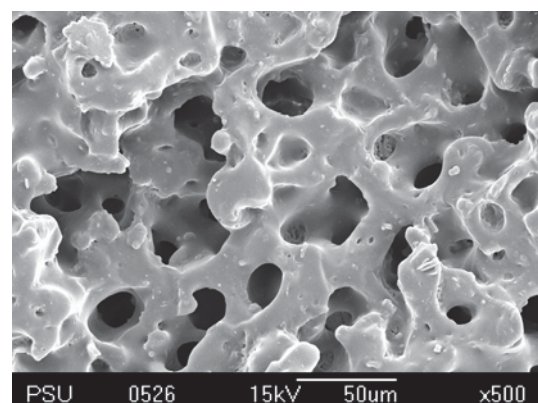


(b)

รูปที่ 3.19 ภาพถ่าย SEM ของ tensile tested specimen ชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน 8 phr เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้กัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)



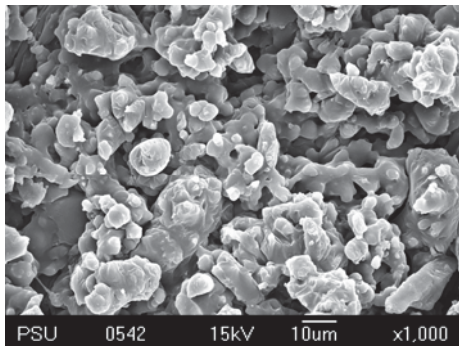
(a)



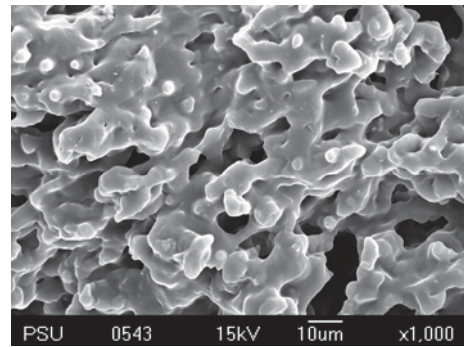
(b)

รูปที่ 3.20 ภาพถ่าย SEM ของ tensile tested specimen ชนิด 60% NR วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้กัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)

นำตัวอย่างที่มีปริมาณ NR 50% มาตรวจสอบแสดงในรูปที่ 3.21-3.22 เป็นที่น่าสังเกตว่าผลการทดลองสอดคล้องกับตัวอย่างที่มีปริมาณ NR 60% (รูปที่ 3.19-3.20) คือ ตัวอย่างที่ใช้ฟีนอลิกเรซินจะแสดงลักษณะเฟสต่อเนื่องร่วม ส่วนตัวอย่างที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันจะมีแต่ NR เท่านั้นที่เป็นเฟสต่อเนื่อง ข้อที่น่าสังเกตอีกอย่างหนึ่งคือ ตัวอย่างที่สกัดเอา PLA ออกไปยังคงแสดงอนุภาคของ NR แสดงว่า NR มีทั้งส่วนที่แยกเป็นเฟสกระจายได้บางส่วน ลักษณะที่เป็นอนุภาคของ NR ในตัวอย่างที่มีการแช่ด้วย DMF ยังปรากฏให้เห็นในพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 50% วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน 4 phr และกำมะถัน 1 phr ดังแสดงในรูปที่ 3.23a และรูปที่ 3.23b ตามลำดับ

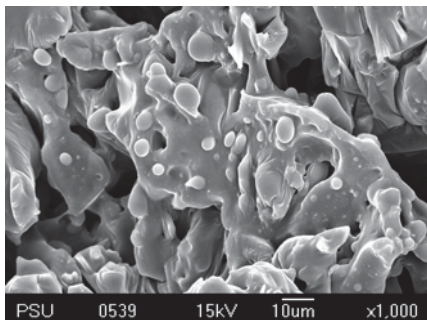


(a)

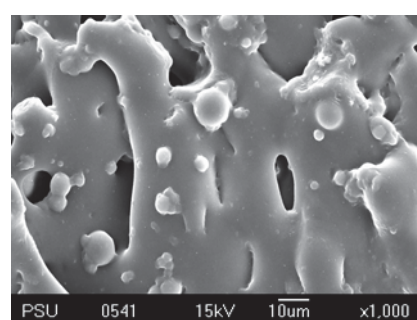


(b)

รูปที่ 3.21 ภาพถ่าย SEM ของ tensile tested specimen ชนิด 50% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน 8 phr เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)

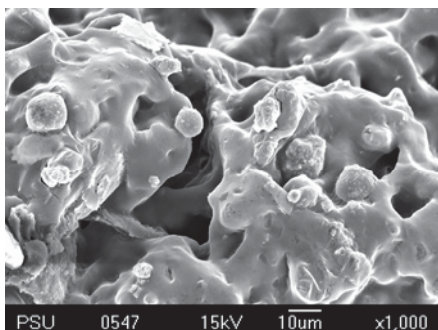


(a)

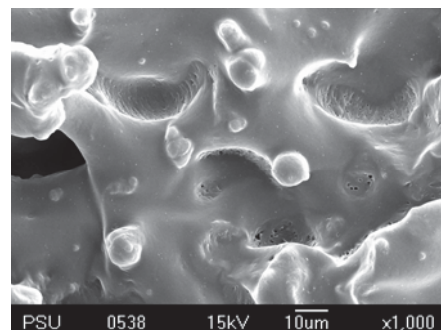


(b)

รูปที่ 3.22 ภาพถ่าย SEM ของ tensile tested specimen ชนิด 50% NR วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน 2 phr เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ไม่ได้สกัด PLA (a) และ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF (b)



(a)



(b)

รูปที่ 3.23 ภาพถ่าย SEM ของ tensile tested specimen ชนิด 50% NR วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน 4 phr (a) และกำมะถัน 1 phr (b) เตรียมจากเครื่องอัดรีดสกรูคู่ สกัดเอา PLA ที่ผิวหน้าออกด้วย DMF

4. สรุปผลการทดลอง

การเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากพอลิแลคติกแอซิดผสมยางธรรมชาตินี้ มีความจำเป็นต้องวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ ซึ่งก้ำกัณฑ์ให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่าพีนอลิเกรซิน ปริมาณยางธรรมชาติต้องมีมากกว่าพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติให้สมบัติเชิงกลดีกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ เครื่องผสมที่เหมาะสมในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกคือเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) เครื่องอัดรีดสกรูคู่และเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวไม่สามารถใช้ได้ในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกจากพอลิเมอร์คู่นี้ อุณหภูมิในการผสมมีความสำคัญมาก จะต้องสูงเพียงพอที่จะทำให้พอลิแลคติกแอซิดหลอม และจะต้องไม่สูงเกินไปที่จะทำให้ยางธรรมชาติเกิดการวัลคาไนซ์มากเกินไป ควรอยู่ในช่วง 150-155 °ซ. ต้องมีการควบคุมการผสมเพื่อให้ยางธรรมชาติเป็นเฟสกระจาย พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์อสัณฐานที่มีความเปราะสูงมาก และการที่ยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคใหญ่ (> 1 ไมโครเมตร) จึงทำให้ยางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้มีลักษณะอ่อนแอ มีความเค้น ณ จุดขาด ต่ำมาก เทียบเท่ากับยางไนไตร (NBR) พลาสติกไซเซออร์ที่เหมาะสมจะช่วยให้พอลิแลคติกแอซิดยึดได้มากขึ้น ในการทดลองนี้พบว่า ไดออกทิวอะดิเพทช่วยทำให้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น อย่างไรก็ตาม สมบัติเชิงกลที่วัดได้ยังไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งาน จำเป็นต้องมีการพัฒนาและปรับปรุงสูตรพอลิเมอร์ผสมคู่นี้เพื่อให้สามารถใช้งานด้านยางเทอร์โมพลาสติก

5. ปัญหาและอุปสรรค

เครื่องผสมแบบปิดชำรุดเป็นเวลา 2 เดือน และมีอยู่เครื่องเดียวในวิทยาเขตหาดใหญ่ การเดินทางไปใช้เครื่องมือนี้ที่วิทยาเขตปัตตานี มีความเสี่ยงต่อชีวิตของนักศึกษา ในระหว่างการรอการซ่อมแซม ได้ทดลองใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ เพราะจากงานวิจัยที่ผ่านมา ที่มีการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกระหว่างยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์และไนลอน 6 (สัญญาเลขที่ RDG4950022) สามารถเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ได้ แต่ปรากฏว่าผลการทดลองในการวิจัยครั้งนี้ ไม่ประสบความสำเร็จ ส่วนการทดลองด้วยเครื่องผสมแบบปิดให้ผลในทางบวก แต่เนื่องจากต้องปิดโครงการตามกำหนดเวลา แต่อย่างไรก็ตาม ข้อมูลที่ได้จากการทดลองในโครงการนี้มีประโยชน์มากต่อการนำไปพัฒนายางเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจาก PLA/NR blends ต่อไปในอนาคต

6. ข้อเสนอแนะ

โครงการวิจัยนี้เป็นการทดลองเบื้องต้นเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกชีวภาพจากพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นหัวข้อวิจัยใหม่ที่ยังไม่มีการรายงานผลการวิจัย โครงการวิจัยนี้เป็นงานวิจัยระดับนักศึกษาปริญญาตรี จึงทำให้มีข้อจำกัดในเรื่องระยะเวลาการวิจัยและศักยภาพของนักศึกษา ถึงแม้ว่างานวิจัยนี้จะไม่สามารถหาสูตรที่เหมาะสมในการเตรียมยางเทอร์โมพลาสติกชีวภาพ แต่มีความสำเร็จระดับหนึ่งที่ทำให้เห็นทิศทางของงานวิจัยด้านนี้ ซึ่งจำเป็นที่จะต้องมีการทำวิจัยต่อไปเพื่อให้ได้สมบัติความทนต่อแรงดึงที่สูงมากขึ้น

7. เอกสารอ้างอิง

1. Tanrattanakul, V., Kosonmetee, K., Laokijcharoen, P., J Appl Polym Sci, 112 (2009) 3267-3275.
2. Yew, G.H., Yusof, A.M.M., Ishak, Z.A.M., Ishiaku, U.S., Polym Degrad Stabil, 90 (2005) 488-500.
3. Younes, H., Cohn, D., J Biomed Mater Res, 21 (1987) 1031-1316.
4. Cohn, D., Salomon, A.H., Polymer 46 (2005) 2068-2075.
5. Cohn, D., Salomon, A.H., Biomaterials, 26 (2005) 2297-2305.

6. Broz, M.E., VanderHart, D.L., Washburn, N.R., Biomaterials, 24 (2003) 4181-4190.
7. Zhang, J., Xu, J., Wang, H., Jin, W., Li, J., Mater Sci Eng C (2008), doi:10.1016/j.msec.2008.08.002.
8. Yokohara, T., Yamaguchi, M., Euro Polym J, 44 (2008) 677-685.
9. Ho, C.H., Wang, C.H., Lin, C.I., Lee, Y.D., Polymer, 49 (2008) 3902-3910.
10. Forstner, R., Auinger, T., Fuf, R., Stadlbauer, W., The 13th European Conference on Composite Materials (ECCM13), June 2-5, 2008, Stockholm, Sweden.
11. Shigeto, I., Shinji, I., Patent no. JP2003183488 (A), 2003-07-03.
12. Eiichiro, K., Hiromichi, S., Patent no. JP2007126535 (A), 2007-05-24.
13. Hideo, A., Koichi, I., Patent no. JP2005344075 (A), 2005-12-15.
14. Yagi, N., Muraoka, K., Terakawa, K., Mizoguchi, T., Patent no. US 20070032593, February 8, 2007.

8. ภาคผนวก

คำชี้แจงรายละเอียดต่อข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิ

ได้ดำเนินการแก้ไขปรับปรุงรายงานตามข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ ดังรายละเอียดต่อไปนี้
ความเห็นด้านการพิมพ์

1. ได้ทบทวนการพิมพ์ทั้งหมด เช่น บทคัดย่อ หน้า 2 หน้า 7 และใช้หน่วยเป็นภาษาไทย ยกเว้นข้อมูลในตารางยังคงใช้หน่วยภาษาอังกฤษ เพื่อรักษาความเป็นสากลของข้อมูล และบางคำที่ใช้อักษรย่อภาษาอังกฤษเพื่อลดความยาวของคำ
2. ระบุช่วงอุณหภูมิในการผสมข้อ 5 หน้า iv
3. แก้ไขบทคัดย่อหน้า vi
4. ตารางที่ 2.1 หน้า 4 เปลี่ยนคำว่า NR เป็น STR 5 CV60
5. เพิ่มเติมข้อมูลช่วงสภาวะการผสมด้วยเครื่องผสมในหน้า 4-5
6. ปรับปรุงการเขียนในข้อ 3.1.1 หน้า 7 บรรทัด 6-7
7. อธิบายค่าจำกัดความของ σ_y และ ϵ_y ในหัวข้อ 2.3.3 หน้า 5
8. ระบุการผสมในหัวข้อ 3.1.2 เป็น “ทำการผสมเช่นเดียวกับสภาวะที่ใช้ในหัวข้อ 3.1.1” ในหน้า 7-8
9. เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มีระยะยืด ณ จุดขาด ต่ำกว่า 400% และค่ามอดุลัสที่ 100% และ 300% จะมีค่าต่ำมาก (1-2 เมกะพาสคาล) จึงไม่รายงานตามที่ระบุไว้ในหน้า 12 อย่างไรก็ตาม ได้เพิ่มเติมข้อความดังกล่าวนี้ในหน้าที่ 12
10. ปรับปรุงการเขียนหน้า 15 โดยลบคำว่า ดูเหมือนว่า และปรับปรุงการเขียนหน้า 16 โดยลบคำว่า ต่อมาภายหลัง
11. ปรับปรุงการเขียนหน้า 17 สามบรรทัดสุดท้ายเพื่อให้มีความเหมาะสมเชิงวิชาการ
12. แก้ไขตารางที่ 4.3 เป็น ตารางที่ 3.14 หน้า 19
13. ระบุความเร็วของการดึงในรูปที่ 3.10 และ รูปที่ 3.11 หน้า 19-20
14. ปรับปรุงการเขียนข้อสรุปผลการทดลองเป็นร้อยแก้ว หน้า 28

ความเห็นด้านวิชาการ

1. หน้า 8-9 อธิบายเหตุผลว่าเหตุใดจึงระบุว่าฟีนอลิกเรซินตัวเก่าเสื่อมสภาพ

2. หน้า 10 อธิบายเพิ่มเติมว่าใช้สมบัติความทนต่อแรงดึงเป็นเกณฑ์ในการคัดเลือกสูตร
3. อธิบายเพิ่มเติมเกี่ยวกับ strain-induced crystallization ของยางธรรมชาติ ในหน้า 13
4. อธิบายเพิ่มเติมเกี่ยวกับการผสมไม่ดีในหน้า 18
5. ไม่สามารถนำผลของการทดลองจากเครื่องอัดรีดมาใช้กับเครื่องผสมแบบปิดได้ (ข้อ 3.3.2.1) เนื่องจากระยะเวลาที่ยางอยู่ในเครื่องอัดรีดสั้นกว่าระยะเวลาที่อยู่ในเครื่องผสมแบบปิด นอกจากนี้อุณหภูมิและความเร็วรอบของการผสมแตกต่างกัน
6. อธิบายเพิ่มเติมการปรับลดอุณหภูมิในการผสมเป็น 45°C. หน้า 20 บรรทัดที่ 7-8 ย่อหน้าแรก เป็นเทคนิคการผสมของเครื่องผสมที่ใช้อยู่
7. สรุปผลการทดลองเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพกับ NBR เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีค่าสมบัติเชิงกลต่ำมากๆ จึงเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ที่ใช้ทั่วไปและมีสมบัติเชิงกลต่ำเช่นเดียวกัน
8. ไม่ได้ทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพด้านอื่นๆ เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ยังมีสมบัติเชิงกลต่ำมากๆ ไม่มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรม ยังต้องการปรับปรุงสูตรหรือทำการดัดแปรอีกมากเพื่อที่จะให้สมบัติดีขึ้น จึงคิดว่ายังไม่สมควรทำการทดสอบสมบัติอื่นๆ

ข้อสังเกต

ได้ปรับปรุงแก้ไขรายงานตามข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิ ได้ทำการเปิดเผยข้อมูลสารเคมีที่ใช้เป็นพลาสติกไฮเซอรทุกชนิด