

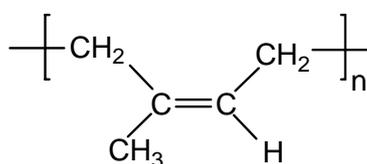
## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR)

##### 2.1.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4 – Polyisoprene) มากกว่า 99.99 % มีหน่วยซ้ำไอโซพรีน (isoprene repeating unit) ประมาณ 3,000 – 5,000 หน่วยต่อโมเลกุล มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ส่งผลให้มีความสามารถในการแปรรูปได้ดี (Hofmann, 1989) โครงสร้างของโมเลกุลยางธรรมชาติแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4-polyisoprene)

##### 2.1.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ

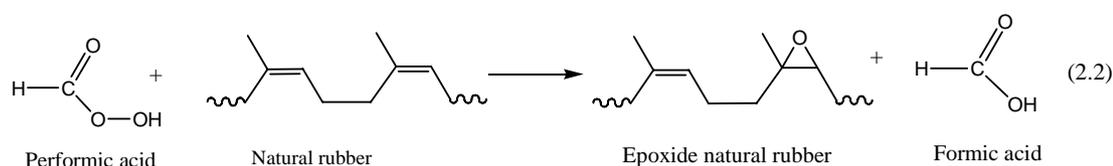
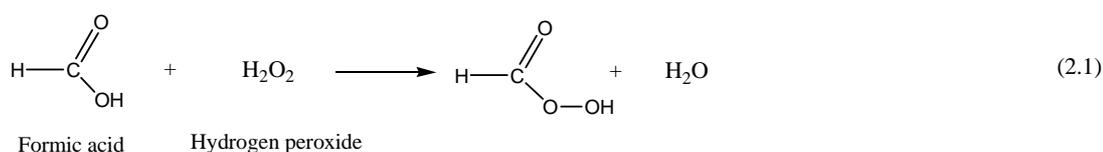
โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติทำให้มีผลต่อสมบัติต่างๆดังนี้ คือ

1. โมเลกุลยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นส่วนใหญ่ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว จึงมีสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก
2. มีสายโซ่โมเลกุลที่เคลื่อนไหวก่องไปมาได้ง่ายและยืดหยุ่นทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดี โดยที่มีความสามารถในการหักงอไปมาได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature,  $T_g$ ) มีค่าต่ำ กล่าวคือประมาณ  $-72$  °C ดังนั้นจึงทำให้มีความเป็นยางได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำดีกว่ายางชนิดอื่นๆ ยกเว้นยางบิวทาไดอีน และยางซิลิโคน เท่านั้น
3. มีความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุล ทำใหยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อยืด (Strain induced crystallization) ดังนั้นจึงทำใหยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงสูงและมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง
4. ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำใหยางชนิดนี้มีความแข็งหรือเหนียวมากเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง ทำให้ต้องนำยางไปผ่านการบด (Mastication) เพื่อให้ได้ขนาดโมเลกุลที่เล็กลงก่อนนำไปใช้งานหรือผสมกับสารเคมีชนิดต่างๆเพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์

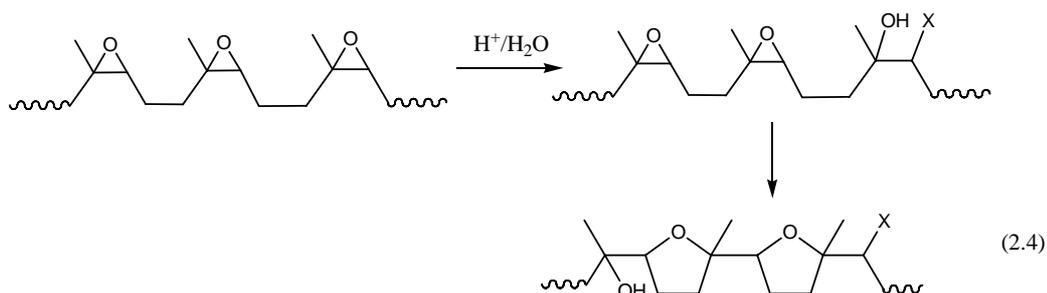
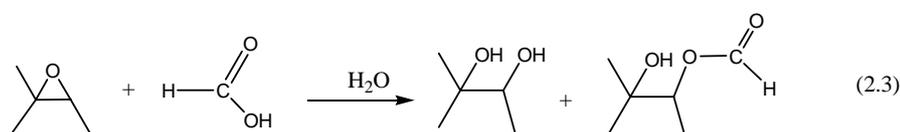
## 2.2 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR)

### 2.2.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เตรียมจากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation reaction) ของยางธรรมชาติ โดยใช้กรดเปอร์อะซิติก หรือ กรดเปอร์ฟอร์มิก (Gelling and Poster, 1988) ซึ่งกรดดังกล่าวข้างต้นอาจจะเตรียมให้เกิดเป็นเปอร์เอซิดก่อนนำไปใช้งานหรือจะให้เกิดเปอร์เอซิดขณะทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (in-situ epoxidation) ก็ได้ อัตราส่วนโดยโมลของกรดเปอร์ฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้อยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.5 (Baker and Gelling, 1987) การเกิด เปอร์เอซิดในขณะทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน แสดงดังในปฏิกิริยาที่ 2.1 ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Baker and Gelling, 1987)



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Baker and Gelling, 1987)

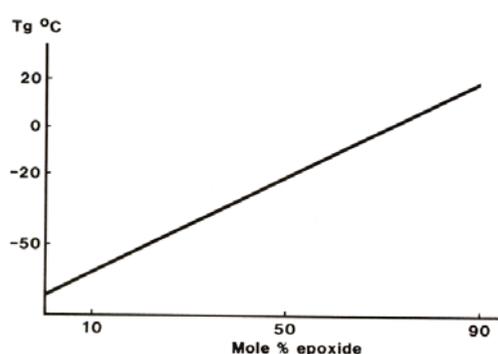
การใช้กรดอะซิติกจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เช่น กรดซัลฟิวริกหรือกรดซัลโฟนิก เป็นต้น เพื่อช่วยให้เกิดเป็นเปอร์เอซิดได้เร็วขึ้น ส่วนการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของกรดเปอร์ฟอร์มิกกับโมเลกุลของยางธรรมชาติแสดงดังปฏิกิริยาที่ 2.2 ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงต้องควบคุมปฏิกิริยาอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ซึ่งสามารถเกิดได้สองแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 คือ แบบแรก เป็นการแตกของหมู่อีพอกไซด์อย่างง่ายซึ่งจะได้ไกลคอล (glycol) และไฮดรอกซีเอสเทอร์

(hydroxyester) ดังปฏิกิริยาที่ 2.3 ส่วนแบบที่สองแสดงดังปฏิกิริยาที่ 2.4 จะเกิดในพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอพอกไซด์อยู่ติดกัน เมื่อเกิดการเปิดวงแหวนเอพอกไซด์จะได้วงแหวนอีเทอร์ (cyclic ether) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก

### 2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

1. สภาพความเป็นขั้วของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่เอพอกไซด์ มีผลทำให้ความต้านทานต่อน้ำมัน และตัวทำละลายเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย โดยที่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีระดับของการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันสูงจะเป็นวัสดุที่ทนต่อสารไฮโดรคาร์บอนหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว แต่ความทนทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้วจะลดลง

2. การเกิดหมู่เอพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 1 เปอร์เซ็นต์โมลบนโมเลกุลยางธรรมชาติ จะทำให้ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพิ่มขึ้นประมาณ  $1^{\circ}\text{C}$  (Baker and Gelling, 1987) พบว่า ENR-25 มีค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันประมาณ  $-47^{\circ}\text{C}$  และ ENR-50 มีค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันประมาณ  $-22^{\circ}\text{C}$  (Gelling, 1984) และจากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ กับปริมาณหมู่เอพอกไซด์ (Nakason *et al.*, 2001) พบว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีค่า  $T_g$  สูงกว่าค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติ โดยค่า  $T_g$  มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางธรรมชาติดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $T_g$  กับจำนวนโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Gelling and poster, 1988)

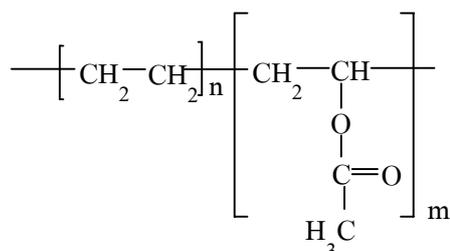
3. มีสมบัติเชิงกลดีเนื่องจากสามารถเกิดผลึกได้เมื่อมีแรงกระทำทำให้ยืดออก ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถเกิดการตกผลึกเมื่อดึงได้เหมือนกับยางธรรมชาติ แต่ปริมาณของผลึกจะลดลงตามปริมาณของโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากหมู่เอพอกไซด์จะเข้าไปขัดขวางการจัดเรียงตัวโมเลกุลของยางจึงทำให้เกิดการตกผลึกได้ยากขึ้น

4. เมื่อระดับของการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสามารถในการเหนียวติดกันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วลดลง เช่น ยางธรรมชาติหรือยางเอสปีอาร์เป็นต้น แต่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะสามารถยึดติดกับพอลิเมอร์ที่มีขั้วได้ดีขึ้น

## 2.3 โคพอลิเมอร์เอทิลีนไวนิลอะซิเตท (Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, EVA)

การสังเคราะห์เอทิลีนไวนิลอะซิเตทเกิดขึ้นครั้งแรกในประเทศอังกฤษ ปี คศ. 1930 ในช่วงแรกมีปริมาณไวนิลอะซิเตท (Vinyl acetate, VA content) ต่ำ ซึ่งจะใช้ในการดัดแปลงโมเลกุลพอลิเอทิลีน แต่ช่วงปลายปี 1950 จนถึงปัจจุบัน มีการนำเอทิลีนไวนิลอะซิเตทมาใช้กันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีการสังเคราะห์เอทิลีนไวนิลอะซิเตทที่มีปริมาณไวนิลอะซิเตทหลายระดับทำให้การใช้งานมีความหลากหลาย โดย

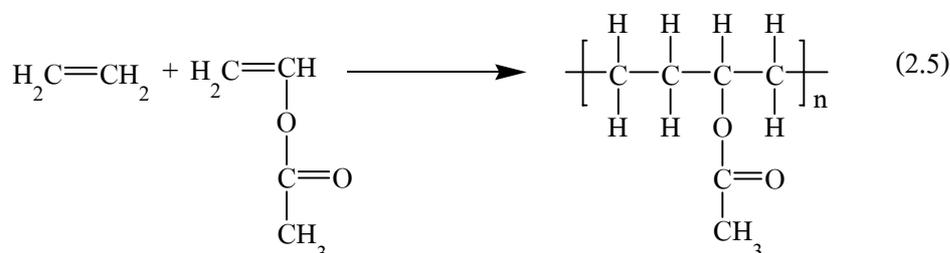
เอทิลีนไวนิลอะซิเตทเป็นพลาสติกสังเคราะห์จากปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ คือ เอทิลีน และไวนิลอะซิเตท มีหลายเกรดขึ้นกับปริมาณไวนิลอะซิเตทและน้ำหนักโมเลกุล มีความยืดหยุ่นและโค้งงอได้ดี น้ำหนักเบา ขึ้นรูปได้ง่าย คงทนต่ออุณหภูมิ และสภาพแวดล้อมได้ดี ให้สีสดใส จึงเหมาะสำหรับการนำไปขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ พื้นรองเท้า วัสดุดูดซับเสียง ใยเทียม พรหมปูพื้น และงานฟิล์มที่ต้องการความเหนียว มีความยืดหยุ่นสูง ทั้งนี้เอทิลีนไวนิลอะซิเตทยังสามารถนำไปใช้ในงานทอ เช่น กาวสำหรับงานบรรจุภัณฑ์ และงานไม้อัด เป็นต้น มีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของเอทิลีนไวนิลอะซิเตท

### 2.3.1 การเตรียมเอทิลีนไวนิลอะซิเตท

การเตรียมเอทิลีนไวนิลอะซิเตทสามารถเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีน (ethylene) กับ ไวนิลอะซิเตท (vinyl acetate) กลไกการเกิดแบบอนุมูลอิสระสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น แบบบัลค์ แบบสารละลาย และแบบอิมัลชัน ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (2.5)



รูปที่ 2.6 การเตรียมเอทิลีนไวนิลอะซิเตทโดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนกับ ไวนิลอะซิเตท

### 2.3.2 สมบัติของเอทิลีนไวนิลอะซิเตท

1. ความหนาแน่น (Density) เมื่อปริมาณไวนิลอะซิเตทในโครงสร้างเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ความหนาแน่นของเอทิลีนไวนิลอะซิเตทเพิ่มขึ้น

2. ความเค้นและความสามารถในการยืด (Stress and Elongation) เมื่อปริมาณไวนิลอะซิเตทในโครงสร้างต่ำ ๆ (ประมาณ 2-5 %โดยน้ำหนัก) พบว่า บริเวณจุดคราก (yield point) จะคล้ายกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) แต่เมื่อปริมาณของไวนิลอะซิเตทสูงขึ้น บริเวณจุดครากจะหายไปและแรงที่ต้องใช้ในการดึงจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อระยะยืดเพิ่มขึ้น ลักษณะหรือปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้คล้ายกับวัสดุประเภทยาง แต่เอทิลีนไวนิลอะซิเตทไม่สามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้ถ้าระยะยืดเกิน 100 เปอร์เซ็นต์ (Henderson, 1993)

3. สมบัติการไหล (Flow property) เอทิลีนไวนิลอะซิเตทเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีลักษณะการไหลแบบนอนนิวโตเนียน (non-Newtonian fluid) คือ ความหนืดมีค่าลดลงเมื่อความเค้นเฉือนเพิ่มขึ้น โดยเมื่อปริมาณไวนิลอะซิเตทเพิ่มขึ้นมีผลทำให้การไหลแบบนอนนิวโตเนียนมีค่าลดลง ถึงแม้โดยภาพรวมยังคงเป็นการไหลแบบนอนนิวโตเนียนอยู่

4. ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซขึ้นอยู่กับปริมาณไวนิลอะซิเตท เมื่อปริมาณของไวนิลอะซิเตทเพิ่มขึ้นการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซจะเพิ่มขึ้น

5. ความต้านทานต่อสารเคมีเอทิลีนไวนิลอะซิเตท พบว่า มีความทนทานต่อสารเคมี เช่น กรด ต่าง แอลกอฮอล์ ไขมัน น้ำมัน และ สารซักฟอก โดยความทนทานจะลดลงเมื่อปริมาณของไวนิลอะซิเตทเพิ่มขึ้น

6. ความต้านทานต่อสภาพแวดล้อมของเอทิลีนไวนิลอะซิเตท พบว่า มีความเสถียรต่อสภาวะแวดล้อมที่เกิดจากความร้อนหรืออนุมูลมีน้อยกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ การเสื่อมจะเกิดเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) และปฏิกิริยาการขจัดออก (Elimination) ของกรดอะซิติกจากโมเลกุลเอทิลีนไวนิลอะซิเตท แต่สามารถป้องกันการออกซิเดชันโดยการใช้สารต้านออกซิเดชัน (antioxidants) ปฏิกิริยาขจัดออกจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 230 °C นอกจากนี้ แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV light) สามารถทำให้เอทิลีนไวนิลอะซิเตทเกิดการเสื่อมได้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชัน (photo oxidation) แต่สามารถลดการเสื่อมเนื่องจากแสงอัลตราไวโอเล็ตได้โดยการผสมเขม่าดำ (carbon black) หรือสารที่ทำให้เสถียรต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV stabilizers) ในปริมาณ 2-3 เปอร์เซ็นต์

7. การเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulation properties) พบว่า เอทิลีนไวนิลอะซิเตทไม่มีสมบัติการเป็นฉนวนที่ดี เนื่องจาก การที่มีหมู่ไวนิลอะซิเตท (vinyl acetate group) ในโครงสร้างโมเลกุลของเอทิลีนไวนิลอะซิเตท ดังนั้นจึงไม่เหมาะที่จะใช้เอทิลีนไวนิลอะซิเตทเป็นฉนวนสายเคเบิล โทรทัศน์ หรือโทรทัศน์ที่มีความถี่สูง แต่สามารถนำไปใช้กับงานที่มีความถี่ต่ำหรือศักย์ไฟฟ้าที่ต่ำถึงปานกลางได้

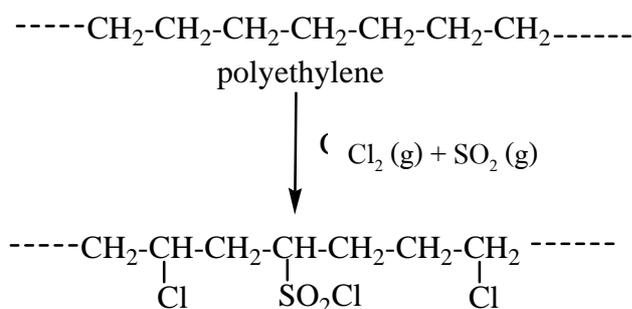
## 2.4 ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน (Chlorosulfonated Polyethylene Rubber, CSM)

ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาพร้อมกันของ 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาคลอรีเนชันและปฏิกิริยาคลอโรซัลโฟเนชันของพอลิเอทิลีนในสภาวะสารละลาย ยาง CSM มีชื่อทางการค้าว่า ไฮพาลอน® (Hypalon®) ผลิตโดยบริษัท Dupont Dow Chemical เป็นยางที่มีคลอรีนตั้งแต่ 24-43% โดยน้ำหนัก และมีปริมาณกำมะถันอยู่ในช่วง 1.0-1.5% โดยน้ำหนัก ทั้งคลอรีนและกำมะถันจะกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบอยู่บนสายโซ่หลักของโมเลกุล การคงรูปของยางชนิดนี้อาจเกิดที่ตำแหน่งของคลอรีนหรืออาจเกิดขึ้นที่หมู่คลอโรซัลโฟนิล (Chlorosulfonyl) (พงษ์ธร, 2547)

### 2.4.1 การสังเคราะห์ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน

การสังเคราะห์ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีนโดยเริ่มจากนำพอลิเอทิลีนมาละลายในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ แล้วเพิ่มอุณหภูมิให้สูงจนสารละลายเดือด จากนั้นไล่กาซออกโดยใช้ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ตามด้วยการใส่ก๊าซคลอรีนเข้าไปด้วยที่อุณหภูมิประมาณ 77°C ซึ่งจะมีปฏิกิริยาคายความร้อนเกิดขึ้น แล้วลดอุณหภูมิลงไปอยู่ที่ระดับ 56°C ใส่ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) ควบคู่ไปกับการใส่ก๊าซคลอรีนที่ดำเนินอยู่ จากนั้นปล่อยให้อุณหภูมิลดลงถึงระดับ 43°C ให้หยุดเฉพาะการใส่ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งจะทำให้อุณหภูมิสูงกลับขึ้นมาอยู่ที่ระดับ 70°C เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์

สารละลายยางที่ได้ทำให้ตกตะกอนโดยการฉีดพ่นสารละลายยางเข้าไปในไอน้ำ ส่วนตัวทำละลายคาร์บอนเตตระคลอไรด์จะถูกแยกออกด้วยการกลั่นแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ ตะกอนยางที่ได้จะถูกชะล้างทำให้แห้ง ซึ่งจะได้ยางที่มีปริมาณคลอรีนประมาณ 30% และมีปริมาณของซัลเฟอร์ประมาณ 1.6 % ในกระบวนการผลิตยางนี้อาจจะมีการฉายรังสีโดยใช้ tungsten filament lamp เพื่อเร่งอัตราของปฏิกิริยาได้ ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีนแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน (พงษ์ธร, 2547)

#### 2.4.2 สมบัติยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน

โดยทั่วไปลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน จะมีอะตอมคลอรีน (Cl) และกลุ่มของคลอโรซัลโฟนิล (SO<sub>2</sub>Cl) อยู่ที่ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนที่อยู่บนสายโซ่โมเลกุลหลักของยาง ซึ่งคลอรีนและซัลเฟอร์จะกระจายตัวอยู่อย่างอิสระทั่วไปในสายโซ่โมเลกุลที่อิมตัวของยาง จากโครงสร้างดังกล่าวมีผลต่อสมบัติของยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีนดังนี้

1. อัตราการวัลคาไนซ์และระดับของการเกิดการวัลคาไนซ์ของยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีนจะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของปริมาณปฏิกิริยาคลอรีนขั้นต่อปฏิกิริยาซัลโฟคลอรีนชั้น ลักษณะของการวัลคาไนซ์ของยางกลุ่มนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารวัลคาไนซ์ ซึ่งอาจจะเกิดขึ้นโดยผ่านทางกลุ่มของคลอโรซัลโฟนิลหรืออาจจะผ่านทางอะตอมของคลอรีนที่ห้อยอยู่ในสายโซ่โมเลกุลของยาง

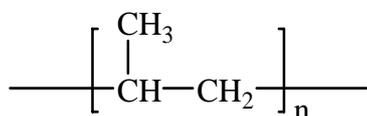
2. จากโครงสร้างของยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีนจะเป็นโมเลกุลที่มีความอิมตัวสูงมาก (high saturation) ดังนั้นจึงมีความต้านทานต่อการเสื่อมสลายเนื่องจากสภาพบรรยากาศ การบ่มเร่ง โอโซน และสารเคมีในระดับที่ดีมาก

3. สมบัติของยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีนจะขึ้นกับปริมาณของคลอรีนที่มีอยู่ในโครงสร้าง เช่น ยางคลอโรซัลโฟเนตเกรดที่มีปริมาณของคลอรีนต่ำ จะแสดงลักษณะเฉพาะคล้ายกับพอลิเอทิลีน คือจะแข็งและเหนียว ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดการตกผลึกบางส่วน และมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี มีความทนทานต่อความร้อนที่ดี และมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ ถ้าเป็นเกรดที่มีปริมาณของคลอรีนเพิ่มขึ้น ยางที่ได้จะมีสมบัติของความเปื่อยยาง แต่ถ้ามีปริมาณของคลอรีนเพิ่มสูงมากขึ้นไปอีก ยางที่ได้จะแข็งเหนียวมากขึ้น ทั้งนี้เพราะยางที่ได้มีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T<sub>g</sub>) ที่สูงขึ้น ในเกรดที่มีปริมาณของคลอรีนสูงๆ จะมีสมบัติเด่นทางด้านความทนทานต่อน้ำมัน และเปลวไฟในระดับที่ดี

## 2.5 พอลิโพรไพลีน (Polypropylene)

พอลิโพรไพลีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย (commodity plastics) มีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์แบบกึ่งผลึก (semi-crystalline polymer) โครงสร้างจะคล้ายกับพอลิเอทิลีน แต่จะ

มีหมู่เมทิลเป็นหมู่แทนที่ 1 หมู่ต่อ 1 หน่วยโมเลกุล ซึ่งจะขัดขวางการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุล ทำให้พอลิโพรไพลีนตกผลึกได้น้อยกว่าพอลิเอทิลีน พอลิเมอร์ชนิดนี้จึงมีลักษณะที่โปร่งใสและโครงสร้างที่มีความอึดตัวทำให้มีความทนทานต่อความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ดี มีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างของพอลิโพรไพลีน

### 2.5.1 สมบัติและการนำไปใช้งาน

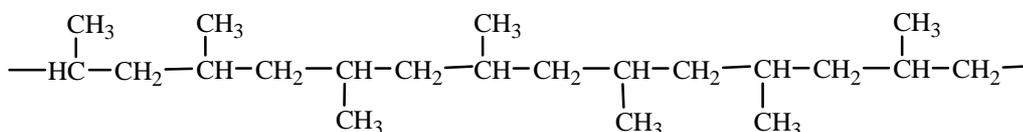
ไอโซแทกติกพอลิโพรไพลีน (Isotactic polypropylenr) มีโครงสร้างที่เป็นสายโซ่ตรงโดยตลอดไม่มีส่วนของโซ่กิ่งในโครงสร้าง มีความเป็นผลึกสูง มีอุณหภูมิการหลอมสูงถึง  $165^{\circ}\text{C}$  พอลิโพรไพลีนมีน้ำหนักเบา มีความหนาแน่นเพียง  $0.905 \text{ g/cm}^3$  และเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงทำให้มีสมบัติเชิงกลดี เช่น ความเหนียว (Toughness) มีความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) สูงและอุณหภูมิการหลอมของผลึก (Melting temperature) สูงกว่าพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตามพอลิโพรไพลีนมีความทนทานต่อแสง และออกซิเดชันต่ำกว่าพอลิเอทิลีน เพราะพอลิโพรไพลีนมีอัลฟาคาร์บอน ( $\alpha$ -carbon) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย ดังนั้นในการใช้งานพอลิโพรไพลีนต้องมีการใช้สารแอนติออกซิแดนซ์และสารเพิ่มความเสถียรต่อแสงอัลตราไวโอเล็ตร่วมด้วยเสมอ

### 2.5.2 ชนิดของพอลิโพรไพลีน

พอลิโพรไพลีนสามารถแบ่งตามชนิดของการจัดเรียงของหมู่เมทิลได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้

#### 1) อะแทกติกพอลิโพรไพลีน (Atactic Polypropylene)

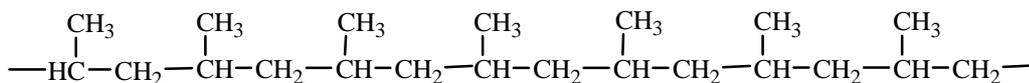
พอลิโพรไพลีนชนิดนี้จะมีการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลอย่างไม่เป็นระเบียบ หรือจัดเรียงตัวแบบสุ่มดังรูปที่ 2.9 จัดเป็นพอลิโพรไพลีนที่มีสมบัติเชิงกลต่ำที่สุด เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของหมู่แทนที่ ทำให้เกิดการตกผลึกได้น้อยกว่าแบบอื่นสมบัติเชิงกลจึงด้อยลงไปด้วย



รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างของพอลิโพรไพลีนแบบอะแทกติก

#### 2) ไอโซแทกติกพอลิโพรไพลีน (Isotactic Polypropylene)

พอลิโพรไพลีนชนิดนี้จะมีการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลอยู่ด้านเดียวกันทั้งหมด ดังรูปที่ 2.10 ทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบสูง จึงเกิดการตกผลึกได้ดีและมีสมบัติเชิงกลที่ดีตามไปด้วย

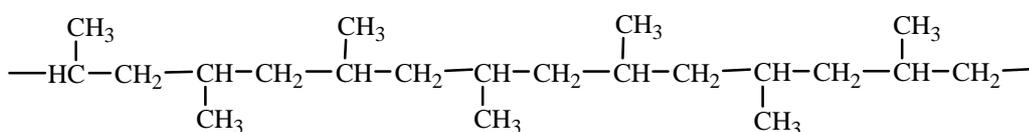


รูปที่ 2.10 ลักษณะโครงสร้างของพอลิโพรไพลีนแบบไอโซแทกติก

### 3) ซินดีโอแทกติกพอลิโพรไพลีน (Syndiotactic Polypropylene)

พอลิโพรไพลีนชนิดนี้จะมีการเรียงตัวของหมู่เมทิลสลับด้านกันอย่างสม่ำเสมอทั้งสายโซ่ ดังรูปที่

2.11 ทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นระเบียบจึงเกิดการตกผลึกค่อนข้างสูงเช่นกัน



รูปที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างของพอลิโพรไพลีนแบบซินดีโอแทกติก

## 2.6 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomer, TPEs)

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์เป็นวัสดุที่ประกอบด้วยสองเฟส คือ เฟสของยางและเฟสของพลาสติก ดังนั้นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จึงสามารถยืดหยุ่นได้เหมือนยางที่อุณหภูมิการใช้งาน แต่สามารถหลอมและไหลได้เมื่อได้รับความร้อนจนเกิดการหลอมของเฟสพลาสติก ส่งผลให้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์สามารถใช้กระบวนการแปรรูปเหมือนกับการแปรรูปพลาสติกทั่วไปได้ และเมื่อปล่อยให้เกิดการเย็นตัวลงจะมีความแข็งแรงและยืดหยุ่นเหมือนยางวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ยังสามารถผ่านกระบวนการแปรรูปซ้ำได้ ซึ่งจะช่วยลดของเสียและต้นทุนการผลิตในระดับโรงงานอุตสาหกรรมได้

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ องค์ประกอบส่วนที่เป็นเฟสแข็ง (Hard phase) ที่อุณหภูมิห้อง และองค์ประกอบส่วนที่นิ่ม (Soft phase หรือ Elastomeric phase) หรืออีลาสโตเมอร์ ซึ่งมีสมบัติความยืดหยุ่นและไหลได้ ซึ่งองค์ประกอบของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ทั้ง 2 ส่วน มีหน้าที่ดังนี้ คือ

a) เฟสแข็ง (Hard phase) ทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงแก่เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ไม่ให้เฟสอีลาสโตเมอร์เกิดการไหลอย่างอิสระเมื่อถูกแรงกระทำเมื่อเฟสดังกล่าวได้รับความร้อน เฟสแข็งจะหลอมและไหลเมื่อให้ความร้อนสูงกว่าอุณหภูมิหลอมของพลาสติกที่ใช้เป็นเฟสแข็ง หรือละลายในตัวทำละลาย ซึ่งเมื่อทำให้เย็นหรือระเหยตัวทำละลายออกไป เฟสแข็งจะกลับสู่สภาพที่แข็งแรงอีกครั้ง นอกจากนี้การใช้พลาสติกเป็นเฟสแข็งทำให้สามารถแปรรูปโดยใช้กระบวนการแปรรูปของเทอร์โมพลาสติกทั่วไปได้

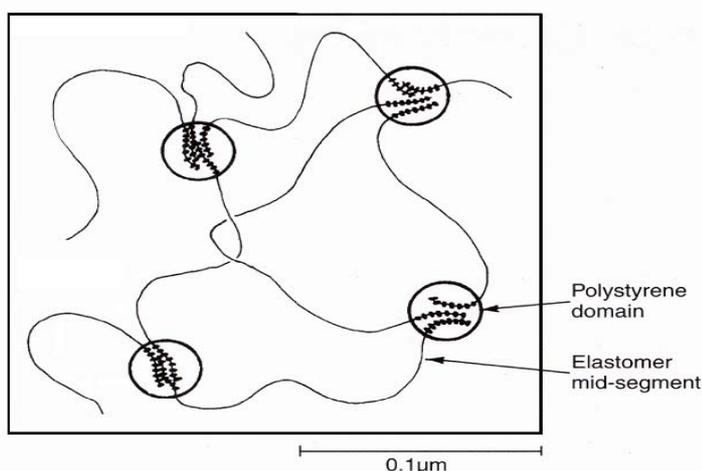
b) เฟสอีลาสโตเมอร์ (Elastomeric หรือ Soft phase) ให้สมบัติทางด้านความสามารถในการโค้งงอหรือหักงอ (Flexibility) กล่าวคือ แสดงลักษณะทางด้านความยืดหยุ่น (Elasticity) เช่น ความสามารถในการยืดและความสามารถในการคืนรูปของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เป็นต้น

### 2.6.1 ชนิดของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถแบ่งออกเป็น 7 ประเภทใหญ่ๆ (Holden, 2000) ได้แก่

#### 1. บล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (Styrenic block copolymers)

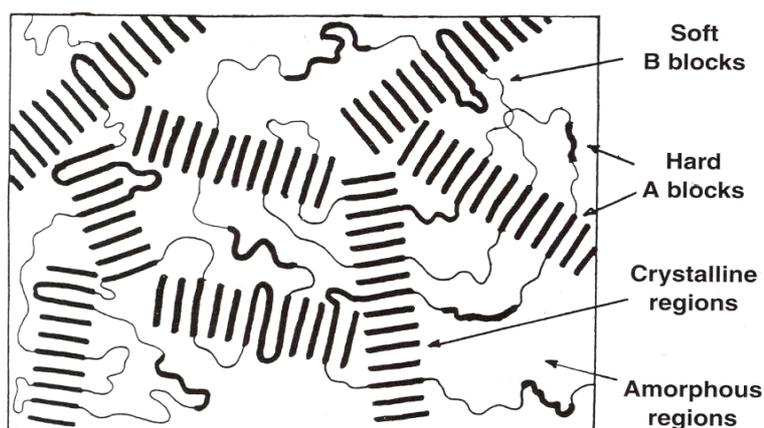
โครงสร้างประกอบด้วย บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน เช่น S-E-S block copolymer ซึ่ง S คือ ส่วนของพอลิสไตรีน (Polystyrene segment) และ E คือ ส่วนของอิลาสโตเมอร์ (Elastomer segment) การเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนใช้วิธีพอลิเมอไรซ์แบบแอนไอออนิกและคาร์โบแคตไอออนิก บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนจะมีลักษณะพื้นฐานวิทยา ดังรูปที่ 2.12 คือ มีส่วนของพอลิสไตรีนมีลักษณะเป็นอนุภาคกลมๆ กระจายตัวอยู่ในเฟสนิ่มที่เสมือนเป็นเฟสต่อเนื่อง โดยสไตรีนโดเมน (styrene domain) จะทำหน้าที่เหมือนเป็นจุดเชื่อมโยงทางกายภาพ (physical crosslink) รวบรวมสายโซ่ของอิลาสโตเมอร์เข้าไว้ด้วยกัน สามารถที่จะถูกทำลายได้เมื่อได้รับความร้อนหรือตัวทำละลาย แต่จะเกิดขึ้นใหม่เมื่ออุณหภูมิลดลงหรือระเหยตัวทำละลายออก ส่วนของสไตรีนโดเมนจึงเป็นส่วนที่กำหนดความแข็งแรงของบล็อกโคพอลิเมอร์และอุณหภูมิการใช้งาน



รูปที่ 2.12 ลักษณะพื้นฐานวิทยาของบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน (Holden, 2000)

#### 2. บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดหลายบล็อกที่มีผลึก (Crystalline multi-block copolymers)

เป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนกว่าบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีนมีลักษณะพื้นฐานวิทยา ดังรูปที่ 2.13 โดยโครงสร้างประกอบด้วยบล็อกโคพอลิเมอร์หลายบล็อกที่มีผลึกเป็นช่วง ๆ [multi-block (H-E)<sub>n</sub> copolymer] กล่าวคือ มีส่วนแข็ง (Hard segment, H) ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกที่สามารถเกิดผลึกได้ (Crystalline thermoplastics) และส่วนนิ่ม (Soft segment, E) เป็นพอลิเมอร์อสัณฐานหรืออิลาสโตเมอร์ โดยทั่วไปส่วนแข็งจะมีโครงสร้างของหน่วยที่ซ้ำกันมีความสม่ำเสมอตลอดความยาวของสายโซ่ และพอลิเมอร์ที่เป็นส่วนนิ่มจะไม่มีโครงสร้างของหน่วยที่ซ้ำกันจึงไม่เกิดผลึก ดังนั้นในส่วนแข็งและส่วนนิ่มจะมีลักษณะโครงสร้างต่างกัน คือ ส่วนแข็งจะมีรูปแบบโครงสร้างของหน่วยที่ซ้ำกันที่มีความสม่ำเสมอ โดยมีอุณหภูมิหลอมผลึก (Crystalline melting temperature, T<sub>m</sub>) สูงกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่ส่วนนิ่มจะมีโครงสร้างของหน่วยที่ซ้ำกันเป็นแบบสุ่ม จึงมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ต่ำกว่า



รูปที่ 2.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ multiblock copolymer ที่มีพอลิเมอร์ที่ตกผลึกได้เป็นเฟสแข็ง

### 3. บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ (Miscellaneous block copolymers)

เป็นกลุ่มเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ไม่ค่อยปรากฏในเชิงพาณิชย์ ซึ่งมีเฟสนิ่มและเฟสแข็งที่มีลักษณะทางเคมีใกล้เคียงกัน เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ชนิดนี้จะเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ เช่น polycarbonate/polyester (Goldberge, 1964; Perry, *et al.*, 1965 อ้างโดย Holden, 2000) และ poly(silphenylenesiloxane)/poly(dimethyl siloxane) (Merker, *et al.*, 1964 อ้างโดย Holden, 2000) ซึ่งชนิดหลังโครงสร้างจะประกอบด้วยบล็อกโคพอลิเมอร์กับพอลิไซลอคเซนที่เป็นส่วนของอีลาสโตเมอร์ซึ่งจะทำให้มีสมบัติด้านความทนทานต่อความร้อนดีเยี่ยม นอกจากนี้สามารถเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิไซลอคเซนกับพอลิอีเทอร์อีไมด์ซึ่งจะมีสมบัติความทนทานต่อความร้อนดีกว่าแต่มีราคาสูงมาก บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดนี้จะนำไปใช้งานเฉพาะด้าน เช่น หุ้มสายไฟ (Mihalich, 1989 อ้างโดย Holden, 2000) ซึ่งถ้าเกิดการเผาไหม้ จะเกิดควันน้อยมาก นอกจากนี้ยังพบว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากโคพอลิเมอร์ของพอลิไซลอคเซนกับไนลอน 6 จะช่วยเพิ่มความทนทานต่อความร้อนได้ (Lovinger, *et al.*, 1993 อ้างโดย Holden, 2000)

### 4. กราฟต์โคพอลิเมอร์ของเทอร์โมพลาสติกบนโมเลกุลอีลาสโตเมอร์ (Hard polymer/elastomer graft copolymers)

เป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีการกราฟต์โมเลกุลที่เป็นส่วนแข็งบนโครงสร้างโมเลกุลของอีลาสโตเมอร์ซึ่งเป็นสายโซ่หลัก บางครั้งเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า โครงสร้างหวี (comb structure) โดยถ้าน้ำหนักโมเลกุลของส่วนแข็งมีค่าสูงเพียงพอ จะเกิดการแยกเฟส ทำให้เกิดการเชื่อมโยงโครงร่างคล้ายกับของบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (เช่น S-I-S และ S-B-S เป็นต้น) ซึ่งเป็นการเชื่อมโยงทางกายภาพ (physical crosslinks)

### 5. ไอออนเมอร์ (Ionomer)

เป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่เกลือโลหะ เช่น โซเดียม (Na) แคลเซียม (Ca) และสังกะสี (Zn) เป็นต้น ในโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลปริมาณเล็กน้อย เป็นกลุ่มพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีสมบัติหลายประการที่เด่นกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่เกลือ เนื่องจากหมู่เกลือหรือ

คู่ไอออนบนโมเลกุลพอลิเมอร์มีแรงยึดเหนี่ยวกระทำต่อกันทำให้สายโซ่โมเลกุลสามารถเกิดการเชื่อมโยงทางกายภาพ (physical crosslinking) และแรงยึดเหนี่ยวประเภทนี้เรียกว่า แรงยึดเหนี่ยวไอออนิก (ionic interaction) ซึ่งผลของการเชื่อมโยงของแรงดังกล่าว ทำให้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีความแข็งแรงเทียบเท่ากับอีลาสโตเมอร์ที่มีการวัลคาไนซ์ (MacKnight, 1984) และเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า ไอโอโนเมอร์

#### 6. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีสัณฐานวิทยาแบบเปลือกหุ้ม (Polymer with core-shell morphologies)

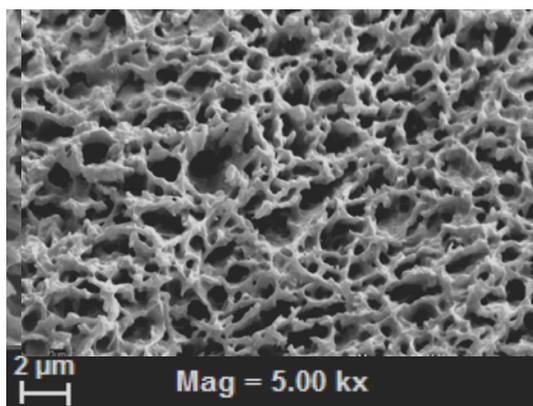
มีลักษณะเป็นพอลิเมอร์แบบหลายองค์ประกอบ (multi-component polymers) ซึ่งมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเล็กมาก โดยมีส่วนของพอลิเมอร์ตรงแกนกลาง (core) ที่แตกต่างกับบริเวณเปลือกหุ้ม (shell) พอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถเตรียมได้โดยวิธีการพอลิเมอไรส์แบบอิมัลชัน เช่น จากการเตรียมของ Falk and Van (1984) (อ้างโดย Holden, 2000) มีส่วนแกนกลางแข็ง (rigid core) เป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับอะครีโลไนไตรล์ และส่วนเปลือกหุ้มนิ่ม (elastomeric shell) เป็นพอลิบิวทิลอะครีเลท นอกจากนี้อาจจะมีสัณฐานวิทยาในลักษณะตรงข้ามคือ มีเปลือกหุ้มแข็ง (rigid shell) และมีแกนกลางนิ่ม (elastomeric core) ถ้าอีลาสโตเมอร์ที่เป็นเปลือกหุ้มสามารถเข้ากันได้กับเทอร์โมพลาสติก จะทำให้ใช้เป็นสารปรับปรุงความทนทานแรงกระแทก (impact modifier) สำหรับเทอร์โมพลาสติกได้ และสามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลในส่วนของอีลาสโตเมอร์ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรส์

#### 7. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์พลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ (Hard polymer/elastomer combinations)

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ชนิดนี้เตรียมจากการเบลนด์พลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

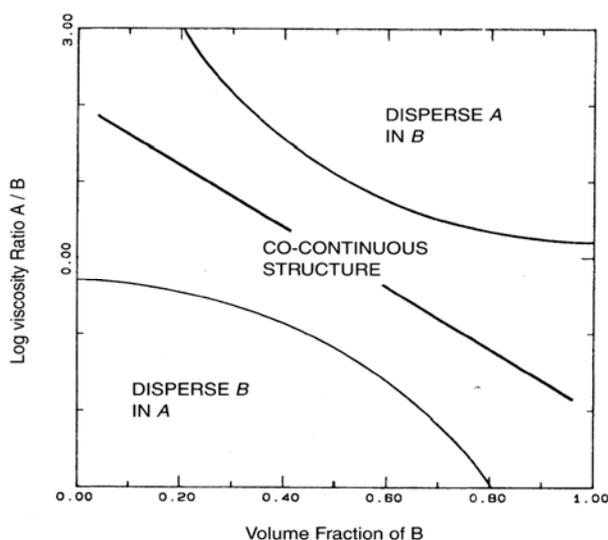
##### 1) เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการเบลนด์ปกติ (simple blends)

เป็นการเบลนด์พลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ในเครื่องมือที่มีแรงเฉือนสูง ทำให้เกิดลักษณะทางสัณฐานวิทยาในรูปแบบการแยกเฟส กล่าวคือ พลาสติกและอีลาสโตเมอร์กระจายตัวเป็นเฟสต่อเนื่องซึ่งกันและกัน ซึ่งมีลักษณะคล้ายเซลล์เปิดของโฟม นั่นคือ มีเฟสหนึ่งเป็นโฟมและอีกเฟสหนึ่งเป็นฟองอากาศรวมกันเป็นสองเฟส แสดงดังรูปที่ 2.14 เรียกสัณฐานวิทยาลักษณะนี้ว่า โครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง (Co-continuous structure) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบสามมิติ (Holden, 2000) พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความแข็งแรงจากเฟสของพลาสติก และมีความยืดหยุ่นจากเฟสของอีลาสโตเมอร์ เนื่องจากทั้งสองเฟสไม่ได้เกิดการเชื่อมโยกัน จึงสามารถเกิดการไหลได้



รูปที่ 2.14 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์อย่างธรรมชาติกับเอทิลีน ไวนิลอะซิเตทแบบการเบลนด์ปกติ (Intharapat *et al*, 2009)

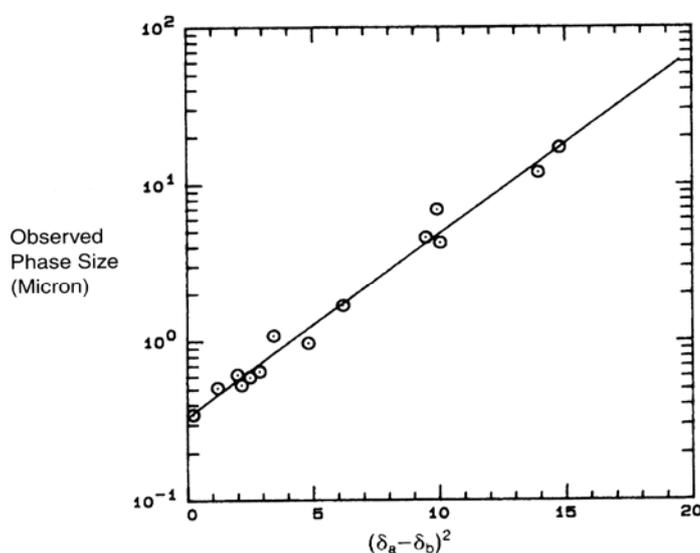
ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์แบบปกติ ต้องคำนึงถึงความหนืดของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ที่จะนำมาเบลนด์กันจะต้องมีค่าใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิและแรงเฉือนที่จะทำการเบลนด์ โดยอัตราเฉือนที่ใช้ในการเตรียมจะอยู่ในช่วง  $100-1000 \text{ s}^{-1}$  ซึ่งที่อัตราเฉือนต่ำๆ สามารถใช้เครื่องมือสำหรับแปรรูปอย่างทั่วไปได้ เช่น เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) เป็นต้น แต่ถ้าเป็นการเตรียมโดยใช้อัตราเฉือนสูงๆ จะต้องใช้เครื่องมือในการผสมพลาสติก เช่น เครื่องเอกซ์ทรูดชนิดสกรูคู่ (twin screws extruder) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนของความหนืดของทั้งสองเฟสกับสัดส่วนโดยปริมาตรของการเบลนด์ดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเบลนด์ที่จะให้ได้โครงสร้างที่เป็นแบบเฟสต่อเนื่อง (co-continuous structure) นั้นจะต้องใช้ความหนืดและอัตราส่วนที่เหมาะสมเท่านั้น



รูปที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและสัดส่วนการเบลนด์ของพอลิเมอร์ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์แบบเบลนด์ปกติ (Holden, 2000)

ความเข้ากันได้ของการเบลนด์ พิจารณาจากความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลาย (solubility parameter) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิว (interfacial tension) ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองมีค่าแรงตึงผิวสูงจะทำให้เกิดเป็นระบบสองเฟสที่มีเฟสขนาดใหญ่ (coarse dispersion) ซึ่ง

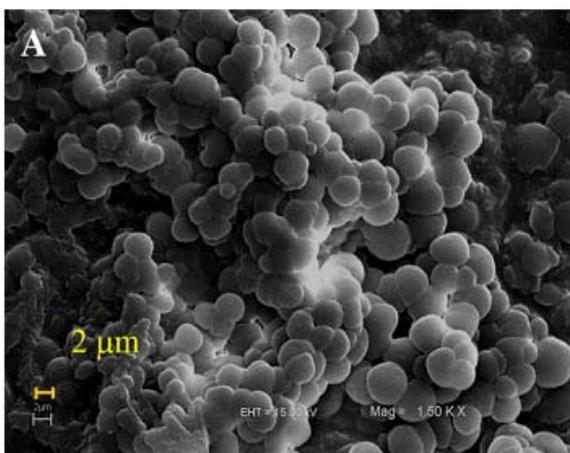
การเกิดเฟสที่มีขนาดใหญ่จะไปลดพื้นที่ผิวหน้า (interfacial area) และพลังงานผิวหน้า (interfacial energy) ในทางกลับกันถ้าคู่พอลิเมอร์ที่มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกัน จะทำให้เกิดการกระจายตัวที่มีเฟสเล็กกว่า (finer dispersion) รูปที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์กับผลต่างของความสามารถในการละลายของคู่พอลิเมอร์เบลนด์ พบว่า ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์มีขนาดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ที่ใช้กับค่าความแตกต่างของความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ซึ่งถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมาก เช่น พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งมีขั้วในขณะที่พอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งไม่มีขั้วก็จะเกิดเป็นเฟสขนาดใหญ่ ซึ่งมีการยึดเหนี่ยว (adhesion) ระหว่างเฟสทำให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์เบลนด์ต่ำลงด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างของการละลายกับขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์ (Holden, 2000)

## 2) เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์

เรียกวัสดุในกลุ่มนี้ว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic vulcanizates, TPV) หรือ ไดนามิกส์วัลคาไนซ์ เป็นการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์เทอร์โมพลาสติกกับอิลาสโตเมอร์ แล้วทำให้ส่วนของอิลาสโตเมอร์เกิดพันธะเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ในขณะที่ทำการบดผสม เรียกว่าเป็นการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (dynamic vulcanization) ซึ่งวัสดุที่ได้จะมีลักษณะโครงสร้างต่างจากเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการเบลนด์ปกติ คือ โครงสร้างประกอบด้วยอนุภาคของอิลาสโตเมอร์วัลคาไนซ์ที่กระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ๆ ในเฟสของเทอร์โมพลาสติกดังแสดงในรูปที่ 2.17 จะเห็นขนาดอนุภาคของเฟสขนาดประมาณ 2 ไมครอน ที่มีรูปร่างค่อนข้างกลมในเฟสต่อเนื่องที่เป็นพลาสติก



รูปที่ 2.17 สันฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับพอลิโพรไพลีน (Nakason *et al*, 2008)

ในการเตรียม TPVs นั้นสามารถเตรียมได้ทั้งแบบแบช (batch process) และแบบต่อเนื่อง (continuous process) โดยจะเป็นการนำยางและพลาสติกมาผสมกันที่อุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้พลาสติกเกิดการหลอมและแรงเฉือนสูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัวของยางและสารเคมีที่เติมลงไป ซึ่งในระหว่างการผสมจะต้องมีการเติมสารวัลคาไนซ์ลงไปด้วย เพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์ในเฟสของยางระหว่างกระบวนการผสมส่งผลให้เฟสของยางมีความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดความแตกต่างของความหนืดระหว่างเฟสยางกับเฟสพลาสติก จึงเกิดการเฉือนเฟสของยางให้มีขนาดอนุภาคเล็กลงเกิดการกระจายตัวในเฟสของพลาสติก ในการผสมนั้นจะต้องให้แรงเฉือนจนกว่ากระบวนการวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยจะพิจารณาจากจุดที่ค่าทอร์คหรือค่าพลังงานในการผสมเริ่มคงที่ จากนั้นจึงนำ TPVs มาทำให้เย็นก่อนที่จะตัดเป็นเม็ดเล็กๆ เพื่อเข้าสู่กระบวนการแปรรูปในขั้นตอนต่อไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะใช้กระบวนการฉีดเข้าเบ้า (injection molding)

ข้อได้เปรียบของการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์แบบไดนามิกส์ (dynamic blend) เมื่อเทียบกับการเบลนด์แบบปกติ (simple blend) เช่น

1. ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเฟสของยางมีความแข็งแรงมากขึ้นจากกระบวนการวัลคาไนซ์ที่เกิดในระหว่างกระบวนการผสม
2. เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีความทนทานต่อตัวทำละลายและน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากพันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในเฟสของยางทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เกิดการบวมพองได้ยากขึ้น
3. มีค่าการผิดรูปอย่างถาวร (permanent set) ต่ำ
4. สามารถเพิ่มปริมาณของยางในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ได้มากกว่าการเบลนด์แบบปกติ และยังคงให้สมบัติเชิงกลที่สูงกว่าด้วยเช่นกัน

## 2.7 พอลิเมอร์เบลนด์

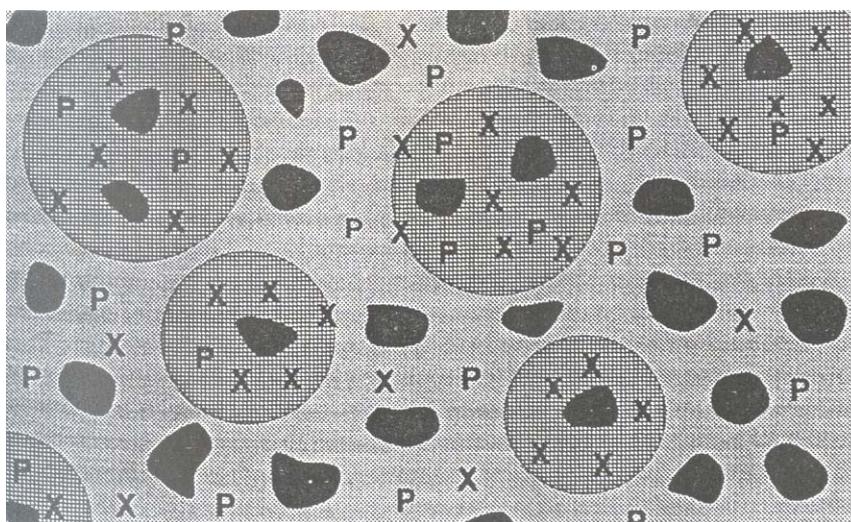
พอลิเมอร์เบลนด์ คือ พอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปที่นำมาผสมด้วยวิธีเชิงกล อาจมีการเติมสารช่วยผสมที่เหมาะสมลงไปด้วย มีสมบัติการใช้งานดีกว่าพอลิเมอร์แต่ละชนิดก่อนที่จะนำมาผสมกัน (ราชบัณฑิตยสถาน, 2551)

การเตรียมยางเบลนด์เป็นการปรับปรุงหรือพัฒนาสมบัติของยางเบลนด์ให้มีสมบัติดีขึ้น เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานเฉพาะด้านได้ ซึ่งในการเตรียมยางผสมนั้นจะต้องนำยางสองชนิดหรือมากกว่ามาผสมให้

เป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้เครื่องผสมแบบปิดหรือแบบเปิด แล้วนำยางที่ได้ไปวัลคาไนซ์ เพื่อให้ยางคงรูปหรือให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยาง ซึ่งในการเตรียมยางเบลนด์ต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อลักษณะเฉพาะและสมบัติของยางผสม ดังนี้ (Tinker and Jones, 1998)

1. อัตราส่วนของยางแต่ละชนิดในยางผสมสามารถควบคุมได้ง่าย โดยจะแบ่งลักษณะสัณฐานวิทยา (phase morphology) ได้ 2 ลักษณะ

1.1 ชนิดของเฟส (phase type) มี 2 ชนิด คือเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) และเฟสกระจาย (dispersion phase) กล่าวคือ ยางชนิดหนึ่งกระจายตัวอยู่ในยางอีกชนิดหนึ่ง โดยขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของยางแต่ละชนิดที่ใช้ ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 รูปแบบของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางผสมที่ประกอบด้วยยางสองชนิด คือ A  และ B , ที่มีทั้งสารตัวเติม , พลาสติกไซเซอร์ (P) และการเชื่อมโยง (X) ที่เกิดขึ้น (Tinker and Jones, 1998)

1.2 ขนาดของเฟส (phase size) ควบคุมได้ค่อนข้างยาก ขึ้นอยู่กับการเตรียมยางผสม โดยในการผสมจะใช้แรงเฉือนสูง เพื่อให้ได้เฟสกระจายที่มีขนาดเล็ก แต่ในบางชนิดสายโซ่จะขาดในระหว่างที่ทำการผสม ซึ่งจะทำให้ผสมได้ง่ายขึ้น (แต่เมื่อผสมนานขึ้นเฟสกระจายจะมีขนาดเพิ่มขึ้น) ในทางปฏิบัติจึงต้องมีการกำหนดเวลาในการผสม เพราะในขณะที่ทำการผสมอุณหภูมิจะเพิ่มสูงขึ้น

2. แรงตึงผิวระหว่างเฟส (interfacial tension) เป็นตัวกำหนดขนาดของเฟสกระจาย กล่าวคือ ถ้าแรงตึงผิวระหว่างผิวต่ำ เฟสกระจายก็มีขนาดเล็ก ซึ่งจะขึ้นอยู่กับแรงเฉือนที่ใช้ ยางบางชนิด เช่น NR, SBR, BR เป็นยางที่ไม่มีขั้ว มีค่าคงที่ของการละลาย (solubility parameter) ใกล้เคียงกันมาก และมีค่าแรงตึงผิวระหว่างเฟสต่ำ ถ้าค่าคงที่ของการละลายของยาง 2 ชนิดมีค่าแตกต่างกันมาก จะมีค่าแรงตึงผิวระหว่างเฟสสูง และเฟสกระจายจะมีขนาดใหญ่ ทำให้ไม่สามารถผสมยางทั้งสองชนิดนี้เข้าด้วยกันได้ ส่วนการยึดติดระหว่างเฟส (interfacial adhesion) และการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางทั้งสองชนิดขึ้นอยู่กับแรงตึงผิวระหว่างเฟส ถ้าค่าแรงตึงผิวระหว่างเฟสมีค่าสูงจะทำให้การผสมยางทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันทำได้ยาก และโอกาสที่จะเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางทั้งสองชนิดก็จะน้อยลง ทำให้ยางทั้งสองชนิดหลุดหรือแยกออกจากกันได้ง่ายขึ้น

3. การกระจายตัวของสารตัวเติม สารตัวเติมจะกระจายตัวอยู่ระหว่างทั้งสองเฟสอย่างสม่ำเสมอ สารตัวเติมที่ใช้ทั่วไป คือ เชม่าดำ จะเตรียมให้อยู่ในลักษณะของมาสเตอร์แบทช์ ซึ่งจะควบคุมปริมาณของ เชม่าดำได้ง่าย โดยปกติยางจะทำปฏิกิริยากับผิวของเชม่าดำได้ดีมาก แต่ในบางชนิดบางชนิดเชม่าดำจะกระจายได้ค่อนข้างยาก

4. การกระจายตัวของพลาสติกไซเซอร์ มีผลต่อสมบัติของยางผสมเช่นกัน โดยที่พลาสติกไซเซอร์จะกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ แต่จะกระจายตัวอยู่ในเฟสต่อเนื่องมากกว่า

5. การกระจายของพันธะการเชื่อมโยง ถ้าการกระจายของพันธะการเชื่อมโยงระหว่างเฟสในยางผสมไม่สม่ำเสมอ จะทำให้สมบัติทางกายภาพของยางผสมมีค่าต่ำ สาเหตุที่ทำให้การเชื่อมโยงเกิดขึ้นไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากยางทั้งสองชนิดมีตำแหน่งที่จะเกิดการเชื่อมโยงแตกต่างกันมากเกินไป

การศึกษาเกี่ยวกับการนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมกันเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติโดยรวมของพอลิเมอร์ที่ได้ให้ดีขึ้นโดยสามารถปรับปรุงสมบัติที่ดีกว่าของพอลิเมอร์ตัวใดตัวหนึ่งให้สามารถใช้งานได้ดีขึ้นและ กว้างขวางขึ้น เหตุผลสำหรับการเบลนด์พอลิเมอร์มีหลายประการด้วยกัน เช่น เพื่อการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์ให้ดีขึ้น เพื่อปรับปรุงความสามารถในการแปรรูป และเพื่อลดต้นทุนในการผลิตการเบลนด์พอลิเมอร์ให้ได้สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ดี จะต้องคำนึงถึงความสามารถในการเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ทั้งคู่นั้นด้วย ซึ่งปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการที่เกี่ยวข้องกับความเข้ากันได้ คือ

1. ความไม่เข้ากันทางความหนืด (Viscosity incompatibility) โดยที่พอลิเมอร์แต่ละชนิดจะมีความหนืดไม่เท่ากัน เมื่อนำมาเบลนด์กันอาจทำให้เกิดความไม่เข้ากันเนื่องจากพลังงานพื้นผิวที่ต่างกัน ดังนั้นก่อนทำการเบลนด์ อาจต้องมีการปรับความหนืดของพอลิเมอร์ หรือ อาจลดปัญหาข้อนี้ โดยการใช้น้ำมัน หรือ สารตัวเติมในปริมาณที่เหมาะสม

2. ความไม่เข้ากันทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic incompatibility) เนื่องจากพอลิเมอร์แต่ละชนิดจะมีพลังงานพื้นผิวที่แตกต่างกัน ทำให้เกิดความไม่เข้ากันทางเทอร์โมไดนามิกส์ สามารถปรับปรุงสมบัติด้านนี้ถ้าพลังงานพื้นผิวมีความแตกต่างกันไม่มากจนก่อให้เกิดเป็นกลุ่มก้อนของพอลิเมอร์ที่มีพลังงานมากกว่า โดยการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer หรือ compatibilizing agent) เพื่อให้เฟสทั้งสองของพอลิเมอร์เบลนด์สามารถยึดติดกันได้เพียงพอ

3. ความไม่เข้ากันทางอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure rate incompatibility) พอลิเมอร์แต่ละชนิดจะมีพลังงานกระตุ้นในการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน และความสามารถในการกระจายตัวของสารเคมีในพอลิเมอร์แต่ละชนิดไม่เท่ากันทำให้ลดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ แต่สามารถปรับปรุงสมบัติข้อนี้ได้โดยการใช้อัตราส่วนของสารวัลคาไนซ์ และสารตัวเร่งในปริมาณที่เหมาะสม หรือ ทำให้พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งเกิดการวัลคาไนซ์แล้วบางส่วนก่อนที่จะนำมาเบลนด์ ความเข้ากันได้ในการเบลนด์พอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปเป็นสิ่งสำคัญมากเพราะทำให้ได้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีสมบัติต่างๆที่ดีกว่าพอลิเมอร์ตั้งต้น โดยความเข้ากันได้ที่ดีควรเป็นการเข้ากันได้ในระดับโมเลกุล การเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์สามารถทำได้หลายวิธี ดังนี้

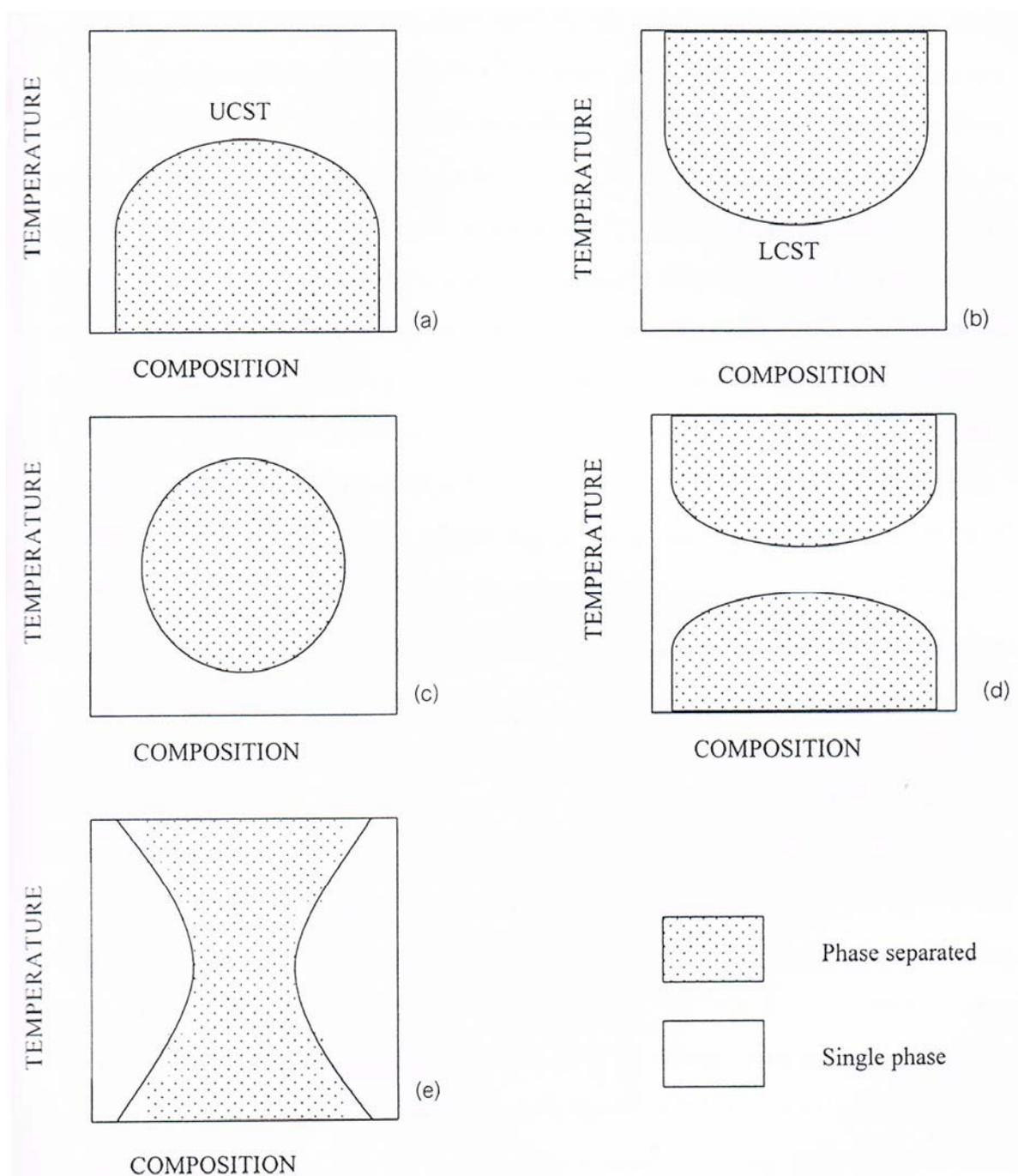
### 2.7.1 การเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์

การพิจารณาความเข้ากันได้ของการผสม มักพิจารณาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์เป็นอันดับแรก กล่าวคือ พอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปจะเกิดการผสมเข้ากันได้ก็ต่อเมื่อค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (gibbs free energy,  $\Delta G_m$ ) ของการผสมจะต้องมีค่าเป็นลบ (Paul and Newman, 1987) ทั้งนี้เนื่องจากผลของ

การสมดุลของค่าเอนโทรปี (entropy,  $\Delta S$ ) และเอนทัลปี (enthalpy,  $\Delta H$ ) ของการผสมค่า เอนโทรปีของการผสมของสารโมเลกุลขนาดเล็กจะมีค่าสูงพอที่จะทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ แต่กรณีพอลิเมอร์ค่าเอนโทรปีมีค่าประมาณศูนย์จึงทำให้เอนทัลปีเท่านั้นเป็นตัวควบคุมการผสมเข้ากันได้พิจารณาการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระของกิบส์ของการผสมตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S$$

ถ้าค่า  $\Delta G_m$  ของการผสมเป็นบวกที่อุณหภูมิหนึ่งพอลิเมอร์สองชนิดที่นำมาผสมกันจะเกิดการแยกเฟส ดังนั้นการผสมที่เข้าได้ค่า  $\Delta G_m$  จะต้องมีค่าเป็นลบ กล่าวคือ ( $\Delta H - T\Delta S < 0$ ) แสดงว่าของผสมพอลิเมอร์ที่คายพลังงาน ( $\Delta H < 0$ ) จะเกิดการผสมเข้ากันได้แต่หากเป็นของผสมที่ดูดพลังงานจะผสมเข้ากันได้ต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเท่านั้น การผสมเข้ากันของพอลิเมอร์สองชนิดสามารถอธิบายได้โดยใช้เฟสไดอะแกรมแสดงดังรูปที่ 2.17 ซึ่งพบว่า มีพฤติกรรมเฟสแบ่งได้เป็นที่อุณหภูมิต่ำ คือ แบบ UCST (upper critical solution temperature) (รูปที่ 2.17a) และที่อุณหภูมิสูงคือ แบบ LCST (lower critical solution temperature) (รูปที่ 2.17b) แบบ UCST อยู่เหนือแบบ LCST ในลักษณะวงปิด (รูปที่ 2.17c) แบบ LCST อยู่เหนือแบบ UCST (รูปที่ 2.17d) และพอลิเมอร์เบลนด์ที่จะเกิดการแยกเฟสที่สัดส่วนพอลิเมอร์ทั้งสองปานกลาง (รูปที่ 2.17e) ในทางปฏิบัติการผสมพอลิเมอร์ในสถานะของแข็งมักจะทำได้โดยการหลอมพอลิเมอร์ในขณะที่ทำการผสม ดังนั้นจึงมีพฤติกรรมเฟสแบบ LCST ซึ่งการผสมแบบนี้จะเกิดการแยกเฟสเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสาเหตุการแยกเฟสเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้พลังงานภายในและปริมาตรอิสระเพิ่มมากขึ้นทำให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนไหวมากขึ้นจึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลลดลงจนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้เองเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้

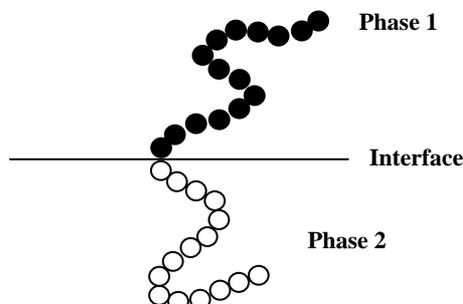


รูปที่ 2.17 เฟสไดอะแกรมของการผสมแบบต่างๆ (a) A mixture with an UCST: (solid line); bimodal (broken line); spinodal. (b) A mixture with LCST: bimodal (broken line); spinodal. (c) A mixture with an UCST above a LCST (closed phase diagram). (d) A mixture with LCST above an UCST. (e) A mixture a tendency toward greater solubility at intermediate temperature (Krause, 1978)

### 2.7.2 การใช้โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์หรือบล็อกเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

การเพิ่มความเข้ากันได้ของการเบลนด์พอลิเมอร์ ทำได้โดยใช้โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์หรือบล็อกเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ เป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์กันมากที่สุด โดยทั่วไปจะนิยมใช้โคพอลิ

เมอร์ที่มีส่วนของโมเลกุลที่มีลักษณะทางเคมีเหมือนกับคู่พอลิเมอร์ที่ต้องการผสม โคพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะอยู่ที่ตำแหน่งผิวประจัญ (interface) ของคู่พอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์กัน แสดงดังรูปที่ 2.18 ซึ่งโคพอลิเมอร์จะช่วยให้เกิดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ในส่วนที่มีธรรมชาติทางเคมีเหมือนกัน



รูปที่ 2.18 แผนภาพแสดงตำแหน่งของโคพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Markham, 1993)

### 2.7.3 การใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันพิเศษเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

เป็นการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยเตรียมจากพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีเหมือนหรือคล้ายกับพอลิเมอร์ที่จะทำการเบลนด์ มาทำการตัดแปลงโมเลกุลโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีลงบนโมเลกุล พอลิเมอร์ที่ตัดแปลงโมเลกุลแล้วสามารถทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในพอลิเมอร์เบลนด์ เนื่องจากจะทำให้ลดแรงตึงผิวและเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะที่ผิวระหว่างสองเฟสดีขึ้น เช่น George *et al.* (1995) ใช้พอลิโพรไพลีนที่ตัดแปลงโมเลกุลด้วยมาลิกอิกแอนไฮไดรด์ (maleic-modified polypropylene, PP-g-MA) และพอลิโพรไพลีนที่ตัดแปลงโมเลกุลด้วยฟีนอลิกเรซิน (phenolic-modified polypropylene, Ph-PP) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิโพรไพลีนกับยางไนไตรล์ พบว่า ยางไนไตรล์จะมีขนาดอนุภาคเล็กกลง เมื่อผสมสารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่น การผสม PP-g-MA ปริมาณ 1% จะทำให้ขนาดอนุภาคของเฟสยางมีขนาดลดลงถึง 35 % แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PP-g-MA มากกว่านี้จะทำให้ขนาดอนุภาคไม่มีการเปลี่ยนแปลง ในกรณีของการใช้ Ph-PP พบว่า ขนาดอนุภาคของเฟสยางจะลดลงจนถึงการผสมที่ปริมาณ Ph-PP 10 %โดยน้ำหนัก โดยจะทำให้ขนาดอนุภาคลดลงถึง 77% เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการตัดแปลงโมเลกุลพอลิโพรไพลีน แต่การเพิ่มปริมาณ Ph-PP มากกว่านี้จะทำให้ขนาดอนุภาคโตขึ้น จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการผสมสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ทั้งสองชนิดปริมาณ 10%โดยน้ำหนัก จะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น แต่ถ้าเพิ่มปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้มากกว่านี้จะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงไม่เปลี่ยนแปลง

## 2.8 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์แบบปกติ (Simple blend)

การเบลนด์แบบปกติเป็นการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์อิลาสโตเมอร์ และพลาสติกในสภาวะที่มีแรงเฉือนสูง โดยไม่มีการใช้สารวัลคาไนซ์ แต่จะต้องใช้ความร้อนสูงเพียงพอที่จะให้เฟสของพลาสติกหลอม และความร้อนดังกล่าวต้องไม่ทำให้ส่วนที่เป็นอิลาสโตเมอร์เสื่อมสภาพ กล่าวคือ อุณหภูมิในการเบลนด์ไม่ควรเกิน 180 องศาเซลเซียส ในการเบลนด์แบบปกติจะมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นแบบสองเฟสซึ่งจะมีลักษณะการกระจายตัวของเฟสอิลาสโตเมอร์และเฟสพลาสติกได้หลายแบบ ดังนี้

1. เฟสอิลาสโตเมอร์กระจายอยู่ในเฟสต่อเนื่องของพลาสติก โดยวัสดุจะมีสมบัติด้านความแข็งตึง (stiffness) และความแข็งแรง (strength) ซึ่งเป็นสมบัติเด่นจากเฟสพลาสติก ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีสมบัติโดยรวมเป็นพลาสติกที่มีความยืดหยุ่น (elasticity) และมีความเหนียว (tough) ตัวอย่าง เช่น พอลิสไตรีนทนแรงกระแทก (High impact polystyrene, HIPS) วัสดุชนิดนี้จะไม่แสดงความเป็นยางที่อุณหภูมิห้อง จึงไม่จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

2. เฟสของพลาสติกจะกระจายในเฟสต่อเนื่องของอิลาสโตเมอร์ พอลิเมอร์เบลนด์แบบนี้จะมีลักษณะกลับกับชนิดที่ 1 โดยวัสดุจะแสดงสมบัติด้านความแข็งตึง ความแข็งแรง และสมบัติอื่นๆของอิลาสโตเมอร์ โดยส่วนของเฟสพลาสติกจะมีกระจายในลักษณะคล้ายกับอนุภาคสารตัวเติม โดยวัสดุที่ได้จะมีความเป็นยางที่ไม่วัลคาไนซ์ โดยจะมีสมบัติด้านความแข็งแรงต่ำ และมีความนิ่มสูง จึงไม่สามารถใช้งานในลักษณะของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ ดังนั้นวัสดุในกลุ่มนี้จึงไม่จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

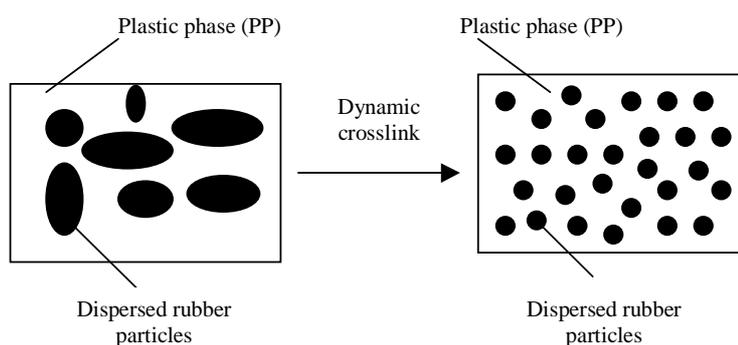
3. เฟสของพลาสติกและเฟสของอิลาสโตเมอร์ จะเกิดสัณฐานวิทยาแบบการกระจายตัวแบบเฟสต่อเนื่อง (co-continuous phase morphology) คือ มีความต่อเนื่องกันทั้ง 2 เฟสในลักษณะ 3 มิติ โดยโครงสร้างที่ได้จะมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างแบบเซลล์เปิดในโฟม (open cell foam) ซึ่งยางจะเป็นเฟสที่ 1 และอากาศจะเป็นเฟสที่ 2 พอลิเมอร์เบลนด์ชนิดนี้ จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ กล่าวคือ มีสมบัติผสมผสานระหว่างเฟสยางกับพลาสติก โดย มีสมบัติเป็นยางที่มีความแข็งแรงที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิใช้งาน แต่สามารถหลอมและแปรรูปได้เช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติก

มีการศึกษาวิจัยโดยใช้เทคนิคการเบลนด์ปกติเพื่อเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ โดยจำเป็นต้องควบคุมสัณฐานวิทยาให้มีโครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง ตัวอย่างอิลาสโตเมอร์ที่ทำการศึกษากันมากคือ ยางไนไตรล์ เนื่องจากมีสมบัติเด่นด้านความต้านทานต่อน้ำมันดีมาก เช่น การเบลนด์ยางไนไตรล์กับพอลิโพรไพลีน (George *et al.*, 1995) ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนการเบลนด์ต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางสัณฐานวิทยา พบว่า ความต้านทานต่อแรงดึง ยังโมดูลัส และความแข็งมีค่าลดลงตามปริมาณยางไนไตรล์ ในขณะที่ความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าเพิ่มขึ้น ที่อัตราส่วนการเบลนด์ PP/NBR เท่ากับ 30/70 จะมีสัณฐานวิทยาแบบเฟสต่อเนื่อง Kumar *et al.* (1996) ศึกษาการเบลนด์ยางไนไตรล์กับไนลอนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้ว โดยทำการเบลนด์ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/Nylon ต่าง ๆ พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาขึ้นอยู่กับอัตราส่วนการเบลนด์ของ NBR/Nylon โดยพอลิเมอร์ใดที่มีอัตราส่วนในปริมาณน้อยกว่าจะเป็นเฟสที่กระจายตัวอยู่ในส่วนที่มีปริมาณมากกว่าซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง ยกเว้นที่อัตราส่วน NBR/Nylon เท่ากับ 60/40 ถึง 40/60 พบว่า เฟสของยาง NBR และ Nylon จะเป็นเฟสต่อเนื่องทั้งคู่ ทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง ยังโมดูลัส ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความแข็ง และความสามารถในการคืนรูปหลังจากการยืด (tension set) พบว่า มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณไนลอนที่ใช้ในการเบลนด์ Ismail and Suryadiansyah (2002) ศึกษาการเบลนด์ยางธรรมชาติรีไซเคิลกับพอลิโพรไพลีน (RR/PP) เปรียบเทียบกับการเบลนด์ยางธรรมชาติกับพอลิโพรไพลีน (NR/PP) พบว่า พอลิเมอร์เบลนด์ของ RR/PP จะให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง และยังมีโมดูลัสสูงกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ของ NR/PP แต่จะให้ความสามารถในการยืดจนขาดและค่าทอร์กคงที่ต่ำกว่า ซึ่งผลที่ได้นี้สามารถยืนยันได้จากลักษณะทางสัณฐานวิทยา นั่นคือพอลิเมอร์เบลนด์ของ RR/PP ต้องการพลังงานที่สูงกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ของ NR/PP ในการทำให้เกิดรอยแยก มีการเตรียมเทอร์โมพลาสติกยางธรรมชาติ (Thermoplastic natural rubber, TPNR) จากยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลเบลนด์แบบปกติกับเทอร์โมพลาสติก เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติก ซึ่งจะส่งผลถึงสมบัติเด่นของเทอร์โมพลาสติกยางธรรมชาติที่เตรียมได้ พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Nakason *et al.*, 2004) พบว่า ค่า

ทอร์กของการผสมเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PMMA และเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นในโมเลกุลยางธรรมชาติ นอกจากนั้นพบว่า ความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนของพอลิเมอร์เบลนด์ในสภาวะหลอมจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ ENR และเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ในโมเลกุล และจากการศึกษาความสามารถในการเข้ากันได้ พบว่า ในเฟสยางอุนทุมิกลาสทรานซิซันสูงขึ้นไป แต่ในส่วนของเฟส PMMA ค่าอุนทุมิกลาสทรานซิซันจะเลื่อนไปยังอุนทุมิกต่ำลง ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์เบลนด์ของ ENR/PMMA มีความเข้ากันได้บางส่วน (partly miscible blend) และจากการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน พบว่า อุนทุมิกการสลายตัวของพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณ ENR และเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ปญญานิช (2552) ศึกษาการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้จากการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วย PDMMMP (NR-g-PDMMMP) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเตรียม NR/EVA โดยแปรที่ปริมาณ 0, 1, 3, 5, 7, 9, 12, และ 15% ของยางธรรมชาติ พบว่า การใช้ NR-g-PDMMMP ที่ปริมาณ 7% จะให้ความหนืดเชิงซ้อน ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด สูงที่สุด และให้ค่าความสามารถในการคืนรูปและ  $\tan \delta$  ต่ำสุด

## 2.9 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์โดยกระบวนการวัลคาไนซ์ในเซชันแบบไดนามิกส์

ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถแปรรูปด้วยกระบวนการแปรรูปแบบเทอร์โมพลาสติก และมีสมบัติเป็นอีลาสโตเมอร์ การวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ เป็นลักษณะการวัลคาไนซ์ที่เกิดพันธะเชื่อมโยงในระหว่างกระบวนการผสม ซึ่งทำโดยการผสมภายใต้การเฉือนสูงและอุนทุมิกที่เหมาะสม ที่จะทำให้เฟสพลาสติกหลอม และเฟสของอีลาสโตเมอร์กระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กในเฟสต่อเนื่องของพลาสติก ในขณะที่เดียวกันก็เกิดพันธะเชื่อมโยงขึ้นในเฟสของอีลาสโตเมอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งอนุภาคขนาดเล็กที่เกิดขึ้นระหว่างทำการผสมทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์ของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เช่น สมบัติด้านการคืนตัว สมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการล้า ความทนทานต่อน้ำมัน การใช้งานที่อุนทุมิกสูง และความแข็งแรงขณะหลอม ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปแปรรูปด้วยเครื่องแปรรูปพลาสติก และนำมาผ่านกระบวนการรีไซเคิล (recycling process) ได้ เรียกว่าวัสดุนี้ว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic Vulcanizates, TPVs)



รูปที่ 2.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (ดัดแปลงจาก George *et al.*, 1999)

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เริ่มจากการนำอีลาสโตเมอร์และเทอร์โมพลาสติกมาผสมเข้าด้วยกันภายใต้แรงเฉือนที่สูง ซึ่งสามารถทำได้ทั้งกระบวนการแปรรูปแบบแบช (batch process) โดยทั่วไปใช้เครื่องบดผสมแบบปิด (internal mixer) หรือกระบวนการแปรรูปแบบต่อเนื่อง (continuous process) จะใช้เครื่องเอ็กซ์ทрудแบบสกรูคู่ชนิดสกรูหมุนในทิศทางเดียวกัน (co-rotating twin screw

extruder) หลังจากบดผสมเข้ากันดีแล้วจึงเติมสารเคมีในการวัลคาไนซ์ ซึ่งอุณหภูมิการบดผสมต้องสูงพอที่จะหลอมเทอร์โมพลาสติก โดยการวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นในระหว่างการบดผสม และเมื่อเกิดการวัลคาไนซ์ ความหนืดของอีลาสโตเมอร์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนถึงจุดที่ความหนืดระหว่างเฟสอีลาสโตเมอร์กับเฟสพลาสติกต่างกัน (mismatch) จึงเป็นสาเหตุให้เฟสของอีลาสโตเมอร์เกิดการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็ก ๆ ในเฟสของพลาสติก และเกิดการวัลคาไนซ์ต่อเนื่อง โดยต้องมีการให้แรงเฉือนจนกระทั่งเกิดการวัลคาไนซ์ที่สมบูรณ์ มิฉะนั้นจะทำให้อนุภาคอีลาสโตเมอร์กลับมารวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (agglomerate) โดยทั่วไปสามารถติดตามการวัลคาไนซ์ได้จากทอร์กการบดผสม (mixing torque) หรือพลังงานการบดผสม (mixing energy) ในระหว่างกระบวนการบดผสม และหลังจากค่าทอร์กหรือพลังงานของการบดผสมขึ้นสูงสุดแล้วทำการบดผสมต่อไปอีกได้ เพื่อปรับปรุงความสามารถในการแปรรูปของพอลิเมอร์เบลนด์ หลังจากนั้นจึงนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ออกจากเครื่องบดผสม ทำเป็นเม็ดขนาดเล็กแล้วนำไปฉีดขึ้นรูปได้

สมบัติที่ได้จากการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์พบว่า ขึ้นกับขนาดอนุภาค ถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กเพียงพอและเกิดการวัลคาไนซ์สมบูรณ์ สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะดีขึ้น คือ

- การผิดรูปอย่างถาวร (เช่น tension set และ compression set) มีค่าลดลง
- สมบัติเชิงกลดีขึ้น
- สมบัติด้านความต้านทานต่อของเหลว เช่น น้ำมันร้อน ดีขึ้น
- การใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้น
- มีความสม่ำเสมอของสัณฐานวิทยาในขณะหลอมดีขึ้น
- ความแข็งแรงขณะหลอม (melt strength) ดีขึ้น
- สามารถแปรรูปด้วยกระบวนการของเทอร์โมพลาสติกได้ง่ายขึ้น

### 2.9.1 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการยางหรือพลาสติกชนิดต่างๆ

George, *et al.* (1999) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางไนไตรล์กับพอลิโพรไพลีน พบว่า การผสมยางไนไตรล์ลงในพอลิเมอร์เบลนด์จะช่วยปรับปรุงสมบัติทนต่อความร้อนของพอลิโพรไพลีน และพบว่า การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้คือ Ph-PP จะช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์ทน ความร้อนสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์มีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณยางไนไตรล์ George, *et al.* (2000) ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางไนไตรล์กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง โดยใช้ไดควิมิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารวัลคาไนซ์ พบว่า ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยึดจุนขาดและความหนืดเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ Mehrabzadeh and Delfan (2000) ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางไนไตรล์กับไนลอน 6 พบว่า การวัลคาไนซ์ยางไนไตรล์ด้วยระบบฟีนอลิก (phenolic curing system) โดยใช้อัตราส่วนการเบลนด์ระหว่าง NBR/PA6 เท่ากับ 60/40 จะให้สมบัติเชิงฟิสิกส์ สมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนคล้ายอีลาสโตเมอร์

นอกจากนี้ยังมีการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ เช่น การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางอีพีดีเอ็มกับไนลอน 6 โดย Oderkerk and Groeninckx (2002) ศึกษาเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ระหว่างไนลอน 6 กับยางอีพีดีเอ็มที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยมาลิคแอนไฮไดรด์ ทำการวัลคาไนซ์โดยใช้ระบบเปอร์ออกไซด์ พบว่า การใช้ยางอีพีดีเอ็มที่ดัดแปลงโมเลกุลทำให้เฟสเกิดการกระจายตัวในเฟสพลาสติกได้ดีและจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกล Liu, *et al.* (2003) ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ จากการเบลนด์ยางอีพีดีเอ็มกับพอลิเอไมด์ โดยใช้คลอ

รินเททท พอลิเอทิลีนเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าสูงที่สุดเมื่อใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักยาง และการวัลคาไนซ์เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ PA/EPDM ด้วยระบบกำมะถันให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดสูงกว่าการใช้ bromonate *tert-butyl phenolic resin* และระบบเปอร์ออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนการเบลนด์ พบว่า ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณพอลิเอไมด์

นอกจากนี้ Asaletha, *et al.* (1999) ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน พบว่า ค่าทอร์กของการผสมจะปรากฏเป็น 2 พีคที่ทุกอัตราส่วนการเบลนด์ ซึ่งพีคแรกเป็นพีคการเพิ่มขึ้นของความหนืดเนื่องจากการหลอมของส่วนประกอบในการเบลนด์ หลังจากนั้นค่าทอร์กจะลดลงเนื่องจากเกิดการหลอมอย่างสมบูรณ์และค่าทอร์กจะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง (พีคที่ 2) เนื่องจากพอลิเมอร์เบลนด์เกิดการวัลคาไนซ์

Nakason *et al.* (2006a) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/HDPE แปรชนิดของสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า การใช้ฟีนอลิกรีซินชนิด SP-1045 และ HRJ-10518 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าสูงกว่าการไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ เนื่องจากหมู่เมทิลอลของ SP-1045 และ HRJ-10518 สามารถทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งพันธะคู่ของยางธรรมชาติเกิดโครงสร้างวงแหวนโครแมน (Chroman ring structure) โดยการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ดัดแปลงโมเลกุลของ HDPE ด้วยฟีนอลิกรีซิน (Ph-HDPE และ HRJ-HDPE) จะให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดสูงกว่าการใช้ฟีนอลิกรีซินที่ไม่ได้ดัดแปลงโมเลกุลและที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ เนื่องจากหมู่เมทิลอลในโมเลกุลของฟีนอลิกสามารถเกิดปฏิกิริยาตรงตำแหน่งพันธะคู่ทั้งของ HDPE และ NR ทำให้เกิดการเชื่อมประสานระหว่างทั้งสองเฟส จึงทำให้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลเพื่อเพิ่มสมบัติเด่นในด้านต่างๆ กับพลาสติก เช่น Nakason, *et al.* (2006e และ 2006f) ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) กับพอลิโพรพิลีน พบว่า สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของอีพอกไซด์ในโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และการเบลนด์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับพอลิเมทิลเมทาคริลเลท (Nakason, *et al.*, 2005) พบว่า ค่าทอร์กเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PMMA และปริมาณของอีพอกไซด์ในโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ส่วนสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็งก็เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

### 2.9.2 อิทธิพลของอัตราส่วนการเบลนด์ต่อการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนการเบลนด์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่สำคัญ โดยงานวิจัยที่ทำการแปรอัตราส่วนการเบลนด์ระหว่างยางกับพลาสติก ส่วนมากการเพิ่มปริมาณยางจะทำให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และความแข็งมีแนวโน้มลดลง แต่ความสามารถในการยืดจนขาดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ENR/PMMA (Nakason *et al.*, 2003) MNR/PP (Nakason *et al.*, 2006c) NR/HDPE (Nakason *et al.*, 2006c) ตามลำดับ นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณยางมักทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เช่น PP/NBR (George *et al.*, 1999) NBR/HDPE (George *et al.*, 2000a) NBR/nylon (Kumar *et al.*, 1996) และ MNR/PP (Nakason *et al.*, 2006b) เป็นต้น

### 2.9.3 อิทธิพลของสารเพิ่มความเข้ากันได้ต่อการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

สารเพิ่มความเข้ากันได้เติมลงในพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้โดย Hashim *et al.*, (2002) ได้ศึกษาการเตรียม NR/PP โดยใช้ยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยพอลิสไตรีน (Polystyrene-modified natural rubber, SNR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ Oommen and Thomas (1997) Dahlan *et al.* (2000) ใช้ LNR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ใน NR/LLDPE มีการศึกษาการใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR/PMMA) (Nakason *et al.*, 2006c) นอกจากนี้ Nakason *et al.* (2005) มีการใช้ PP-g-MA กับ Ph-PP เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากการเบลนด์ MNR/PP ต่อมา Nakason *et al.* (2006c) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/HDPE พบว่า การใช้ ฟีนอลิกเรซินชนิด SP-1045 และ HRJ-10518 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าสูงกว่าการไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ และยังพบว่า Ph-HDPE และ HRJ-HDPE จะให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดสูงกว่าการใช้ฟีนอลิกเรซินที่ไม่ได้ดัดแปลงโมเลกุลและที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ และยังพบว่า การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้ได้ลักษณะสัญญาณวิทยามีเฟสอย่างกระจายในพลาสติกเล็กที่สุด Pichaiyut *et al.* (2008) ได้ทำการศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ MNR/HDPE โดยใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ 3 ชนิด ได้แก่ HDPE-g-MA PhSP-HDPE และ PhHRJ-HDPE พบว่า การใช้ PhSP-HDPE เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้ได้สมบัติเชิงกล สมบัติพลวัตเชิงกล สมบัติหลังการบ่มแรง ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ดีที่สุด

### 2.9.4 อิทธิพลของสารวัลคาไนซ์ต่อการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

งานวิจัยที่ศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ส่วนมากให้ผลในทำนองเดียวกัน คือ เมื่อเพิ่มปริมาณสารวัลคาไนซ์จะให้แนวโน้มการเพิ่มของสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด ความสามารถในการคืนรูป ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความแข็ง ความต้านทานต่อการบวมพอง และสมบัติด้านสัญญาณวิทยา Mousa *et al.* (1999) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ PVC/ENR โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน Nakason *et al.* (2006b) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/HDPE โดยแปรระบบวัลคาไนซ์ พบว่า ระบบผสมระหว่างเปอร์ออกไซด์กับกำมะถันให้ค่าความเค้นเหนือนและความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด รองลงมาคือระบบเปอร์ออกไซด์และระบบกำมะถัน ตามลำดับ Thitithammawong *et al.* (2007) ได้มีการศึกษาอิทธิพลของระบบวัลคาไนซ์โดยการวัลคาไนซ์เฟสของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์จะทำให้เกิดการกระจายตัวของเฟสอย่างสม่ำเสมอมากขึ้นและอนุภาคยางมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ยังมีการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) กับพอลิโพรไพลีนโดยใช้ระบบวัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกเรซิน (HRJ-10518) และระบบผสมฟีนอลิกคือ HRJ-10518 กับ SP-1045 พบว่า วัสดุที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลดีกว่าระบบวัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์และระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน (Nakason *et al.*, 2006a) ซึ่งระบบการวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่มีความทนทานต่อความร้อนสูง คือ ระบบฟีนอลิก ซึ่งพบว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยฟีนอลิกชนิด HRJ-10518 มีสมบัติเชิงความร้อนสูงกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยระบบอื่นๆ และยังให้สมบัติเชิงกลที่ดี (Pichaiyut *et al.*, 2008) การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ระหว่างยางไนไตรล์กับเอทิลีนไวนิลอะซิเตท (EVA) โดย Hima, *et al.* (1999) ซึ่งทำการแปรระบบวัลคาไนซ์ คือ ระบบ

กำมะถัน ระบบเปอร์ออกไซด์ (peroxide) และระบบผสมระหว่างกำมะถันและเปอร์ออกไซด์ พบว่า การใช้ระบบวัลคาไนซ์ผสมระหว่างกำมะถันและเปอร์ออกไซด์ให้สมบัติเชิงกลได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาดดีที่สุด

## 2.10 การเบลนด์ของพอลิเมอร์ 3 ชนิด (Ternary Blending)

ชนิดา (2553) ทำการศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ทนความร้อนจากการเบลนด์พอลิเมอร์ 3 ชนิด คือ ENR/CSM/PP โดยกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์ จากการศึกษา พบว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ที่ใช้ระบบเปอร์ออกไซด์คือ DCP 1 phr ร่วมกับ TMPTMA 20 phr ให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดน้ำมัน พบว่า การใช้น้ำมันอะโรมาติกเกรด A-20 ให้สมบัติที่ดีที่สุด จากนั้นศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนการเบลนด์อย่างต่อเนื่องต่อพลาสติกเท่ากับ 50/50 , 60/40 และ 70/30 พบว่า อัตราส่วน 60/40 ให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด มีเฟสยางวัลคาไนซ์กระจายตัวในเฟสพลาสติกเล็กที่สุด ความทนทานต่อความร้อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มเฟสยาง และความทนทานต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิโพรไพลีน จากนั้นศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณสารเพิ่มความเข้าได้ พบว่า การใช้ PhHRJ-PP ปริมาณ 5 % โดยน้ำหนักของพอลิโพรไพลีน ให้ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด สมบัติพลวัตเชิงกล และมีอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กดีกว่าการใช้ PhSP-PP, PP-g-MA และไม่ใช่สารเพิ่มความเข้าได้ ตามลำดับ จากการศึกษาอิทธิพลอัตราส่วน ENR-25/CSM/PP พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ ENR-25 ทำให้ความต้านทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืดจนขาดมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณ CSM ทำให้ความแข็ง ความทนทานต่อน้ำมัน และความต้านทานต่อความร้อนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้น และที่อัตราส่วน ENR-25/CSM/PP เท่ากับ 30/30/40 ได้ลักษณะตามสัณฐานวิทยาที่มีขนาดอนุภาคยางที่เล็กที่สุดประมาณ 1-3 ไมครอน

อาซีซันและคณะ (2554) ศึกษาการเบลนด์ ENR-25/CPE/PP ด้วยเทคนิคการเบลนด์แบบปกติและการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ ในสภาวะหลอมด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 180°C ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ใช้ระบบเปอร์ออกไซด์คือ DCP 1 phr ร่วมกับ TMPTMA 20 phr จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า การใช้ Ph-HRJPP ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของพอลิโพรไพลีนให้สมบัติเชิงกล สมบัติพลวัตเชิงกลดีกว่าการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดอื่นๆและการไม่ใช่สารเพิ่มความเข้ากันได้ ตามลำดับ โดยมีขนาดอนุภาคเฟสยางเล็กที่สุด จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน ENR-25/CPE/PP พบว่า อัตราส่วน 30/30/40 ให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดดีที่สุด ในขณะที่ความต้านทานต่อน้ำมันและความทนทานต่อความร้อนเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณ CPE จากลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ พบว่า อนุภาคยางที่กระจายตัวมีขนาดเล็กลงตามการเพิ่มปริมาณยาง ENR-25

อาซีซันและคณะ (2554) ศึกษาการเบลนด์ ENR-25/CPE/PP ด้วยเทคนิคการเบลนด์แบบปกติและการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ ในสภาวะหลอมด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 180°C ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ใช้ระบบเปอร์ออกไซด์คือ DCP 1 phr ร่วมกับ TMPTMA 20 phr จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดน้ำมัน พบว่า การใช้น้ำมันทุกชนิดให้สมบัติเชิงกล พลวัตเชิงกล ความต้านทานต่อตัวทำละลายดีกว่าไม่ใช้น้ำมัน โดยที่น้ำมันอะโรมาติก A-20 ให้สมบัติดีที่สุด และพบว่า การใช้น้ำมันและสารตัวเติมที่ปริมาณ 60 phr และ 30 phr ให้สมบัติเชิงกล พลวัตเชิงกล ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และอุณหภูมิกลาสทรานซิชันต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่ใส่น้ำมันและสารตัวเติม จากการศึกษาอิทธิพลชนิดของยางต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ พบว่า ความ

ต้านทานต่อแรงดึง สมบัติพลวัตเชิงกล และความต้านทานต่อตัวทำละลายและสมบัติเชิงความร้อนเพิ่มขึ้นตามปริมาณโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ โดยการใช้ ENR-25 ให้ความสามารถในการยืดจนขาดและการเสียรูปถาวรดีที่สุด และมีขนาดอนุภาคยางกระจายตัวเล็กที่สุด จากการศึกษาชนิดสารตัวเติม พบว่า การใช้เขม่าดำให้ความสามารถในการยืดจนขาด การเสียรูปถาวร และสมบัติพลวัตเชิงกลดีกว่า และอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าสารตัวเติมซิลิกา

ซารินา (2554) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ทนความร้อนจากการเบลนด์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์/เอทิลีนไวนิลอะซิเตทโคพอลิเมอร์/พอลิโพรไพลีน (ENR-25/EVA/PP) โดยกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์ ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ คือ ปริมาณไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรเมทาคริเลท ชนิดน้ำมัน อัตราส่วนของยางต่อพลาสติก ชนิดและปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ อัตราส่วนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ต่อเอทิลีนไวนิลอะซิเตทและชนิดของยาง ทดสอบสมบัติต่างๆของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ คือ สมบัติเชิงกล สมบัติพลวัตเชิงกล ความต้านทานต่อตัวทำละลาย สมบัติเชิงความร้อน และสัณฐานวิทยา จากการศึกษาพบว่า ใช้ DCP 1.0 phr ร่วมกับ TMPTMA 7.5 phr ให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด การใช้น้ำมันให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงพลวัตดีกว่าไม่ใส่น้ำมัน โดยที่น้ำมันอะโรมาติกเกรด A-20 ให้สมบัติดีที่สุด การใช้อัตราส่วนของยางต่อพลาสติกเท่ากับ 60/40 % โดยน้ำหนัก ให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด มีเฟสยางวัลคาไนซ์กระจายตัวในเฟสพลาสติกเล็กที่สุด ความทนทานต่อความร้อนและน้ำมันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณพอลิโพรไพลีน การใช้ PhHRJ-PP ปริมาณ 5 % โดยน้ำหนักของพอลิโพรไพลีน ให้ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด สมบัติพลวัตเชิงกลดีกว่าการใช้ PhSP-PP, PP-g-MA และไม่ใช่สารเพิ่มความเข้ากันได้ ตามลำดับ และมีขนาดอนุภาคเฟสยางเล็กที่สุด จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน ENR-25/EVA/PP พบว่า ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด ความทนทานต่อน้ำมัน ความทนทานต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไวนิลอะซิเตท โดยที่อัตราส่วน 30/30/40 % โดยน้ำหนัก มีลักษณะสัณฐานวิทยาที่มีขนาดอนุภาคยางวัลคาไนซ์เล็กที่สุดประมาณ 1-2 ไมครอน

Halimatuddagliana and Ismail. (2003) ได้ศึกษาการเบลนด์ PP/EPDM/ENR-25 และ PP/EPDM/NR พบว่า PP/EPDM/ENR-25 สามารถแปรรูปได้ง่ายกว่า PP/EPDM/NR และมีค่าทอร์กเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ NR และ ENR-25 ความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อใส่ยางธรรมชาติหรือยางธรรมชาติอีพอกไซด์ แสดงให้เห็นว่าการใส่ยางธรรมชาติหรือยางธรรมชาติอีพอกไซด์ลดความเข้ากันได้ของ PP/EPDM และเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง PP/EPDM/ENR-25 และ PP/EPDM/NR พบว่า PP/EPDM/NR มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่า PP/EPDM/ENR-25 อาจเป็นเพราะความเป็นขั้วของ ENR-25 ส่วนค่าความต้านทานต่อการยืดจนขาดจะลดลงเมื่อใส่ NR และ ENR-25 เช่นเดียวกับความต้านทานต่อแรงดึง แสดงว่าความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ชนิด PP/EPDM/NR สูงกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ชนิด PP/EPDM/ENR-25 นอกจากนี้ยังพบว่า การเบลนด์ PP/EPDM/ENR-25 ให้สมบัติทนน้ำมันที่ดีกว่า PP/EPDM/NR

Hassan *et al.* (2002) ศึกษาสมบัติเชิงกลและลักษณะสัณฐานวิทยาจากการเบลนด์ PP/NR/LLDPE โดยใช้ HVA-2 ซึ่งเป็นสารที่ใช้วัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ พบว่า การใช้สารวัลคาไนซ์ HVA-2 จะช่วยปรับปรุงความสามารถในการยืดจนขาดของพอลิเมอร์เบลนด์ให้ดีขึ้น โดยการใช้ปริมาณ 0.5 % จะให้สมบัติดีที่สุด ความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณพอลิโพรไพลีนในพอลิเมอร์เบลนด์

Li *et al.* (2003) ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์เศษยางผง/พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง/เอทิลีนออกทิลีนโคพอลิเมอร์ (SRP/HDPE/POE) และ SRP/HDPE/EPR และ SRP/HDPE/EPDM โดยศึกษาอิทธิพลของสารวัลคาไนซ์ไดควิมิลเปอร์ออกไซด์และไม่ใช้สารวัลคาไนซ์ พบว่า การใช้สารวัลคาไนซ์ทำให้เกิดการเชื่อมโยงของ SRP/HDPE/POE (EPR และ EPDM) สังเกตจากค่า

ทอร์กที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ไม่ใส่สารวัลคาไนซ์ เมื่อทดสอบปริมาณเจลก็ให้ผลเช่นเดียวกัน กล่าวคือ เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใส่ไดคิมิลเปอร์ออกไซด์มีปริมาณเจลมากกว่าจากการศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่า ถ้าไม่ใส่ไดคิมิลเปอร์ออกไซด์จะทำให้วัสดุมีพฤติกรรมแบบแข็งเปราะแต่ถ้าใส่สารวัลคาไนซ์ จะทำให้ความสามารถในการดึงและความสามารถในการยืดจนขาดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้น

Perera *et al.* (2000) ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ PVC/ENR-50/NBR ด้วยเครื่องบราเบนเดอร์ที่อุณหภูมิ 150°C ความเร็วโรเตอร์ 50 rpm และวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนโดยใช้เทคนิค DMA พบว่า ค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของ NBR, PVC และ ENR-50 มีค่าเท่ากับ -15°C, 90°C และ -8°C ตามลำดับ เมื่อศึกษาผลของความเข้ากันได้ของยางเบลนด์ PVC/ENR-50/NBR พบว่า มีค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน 2 ค่า แสดงว่าเกิดความไม่เข้ากันระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด