



การศึกษาสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้จากอนุพันธ์ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

โดย

นายกฤตกานต์ มณีวงศ์วิโรจน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้จากอนุพันธ์ของยางธรรมชาติและไคโตซาน

โดย

นายกฤตกานต์ มณีวงศ์วิโรจน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**STUDY ON THE PROPERTIES OF MATERIAL PREPARED FROM NATURAL RUBBER
DERIVATIVE AND CHITOSAN**

By

Kittagarn Maneewongvirote

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2009

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ การศึกษาสมบัติของ วัสดุที่เตรียมได้จากอนุพันธ์ของยางธรรมชาติและโคโคซาน ” เสนอโดย นายกฤตกานต์ มณีวงศ์ วิโรจน์ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะตั้งกูร)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศศิประภา รัตนติลก ณ ภูเก็ต)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

...../...../.....

50402204 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์/ยางธรรมชาติ/ยางอีพอกซีไดซ์/ไคโตซาน

กฤตกานต์ มณีวงศ์วิโรจน์ : การศึกษาสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้จากอนุพันธ์ของยางธรรมชาติและไคโตซาน. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส. 115 หน้า.

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (TPE) จัดอยู่ในกลุ่มของโคพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง ซึ่งในวัสดุประเภทนี้จะประกอบไปส่วนที่สำคัญ 2 ส่วนคือ ส่วนที่อ่อน (elastomer region) และส่วนที่แข็ง (thermoplastic region) ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ TPE สามารถแสดงสมบัติเด่นทั้งสองประการ คือมีสมบัติความยืดหยุ่นและสมบัติด้านเทอร์โมพลาสติก. จากคุณสมบัติเด่นดังกล่าวทำให้วัสดุประเภทนี้มีศักยภาพในการหลอมขึ้นรูปใหม่ (recycle) ได้เนื่องจากการเกิดพันธะในลักษณะของ physical crosslink อย่างอ่อนๆ เช่น พันธะไฮโดรเจน ในขณะที่การเกิด crosslink ในวัสดุประเภทยางเทอร์โมเซตแบบดั้งเดิมซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรง และไม่สามารถทำการหลอมขึ้นรูปใหม่ได้ ในงานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาการเตรียม TPE ซึ่งเตรียมได้จากยางธรรมชาติและไคโตซาน โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติให้กลายเป็นยางอีพอกซีไดซ์ (ENR) และได้มีการปรับเปลี่ยนปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกซีไดซ์เป็น 3 ระดับคือที่ 21, 50, และ 53% ตามลำดับ ภายหลังจากการสังเคราะห์ ENR สำเร็จแล้ว ในขั้นตอนต่อไปจะทำการกราฟต์ไคโตซานลงบนโมเลกุลของยาง ENR. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่างสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค FT-IR และ ¹H-NMR. การพิสูจน์สัณฐานวิทยาที่เกิดการแยกออกเป็นสองวัฏภาค (two-phase morphology) สามารถทดสอบด้วยเทคนิค thermal analysis และ dynamic mechanical analysis โดยพบว่า soft segment (ยางธรรมชาติ) จะมีค่า T_g อยู่ที่ -51.67°C และ hard segment (ไคโตซาน) จะมี T_g อยู่ระหว่าง 80°C และ 93°C ซึ่งขึ้นกับปริมาณของ chitosan ที่ใส่เข้าไป และจากการทดสอบ TGA พบการสลายตัว 2 ชั้น โดยเกิดขึ้นในช่วง 170-300°C และ 360-500°C ซึ่งเป็นการสลายตัวของไคโตซานและยางธรรมชาติตามลำดับ และจากการศึกษาพื้นผิวรอยแตกของตัวอย่าง TPE พบว่าจะเห็นกลุ่มของไคโตซานกระจายตัวอยู่ใน matrix ของยางธรรมชาติ โดยที่แผ่นหรือกลุ่มไคโตซานที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเกิดจากอนุภาคของ chitosan เกิดการ agglomeration เนื่องจากสามารถสร้างแรงดึงดูดระหว่างกันได้ดี จึงเกิดการยึดเหนี่ยวกันระหว่างอนุภาค ทำให้มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

50402204 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : THERMOPLASTIC ELASTOMER/ NATURAL RUBBER/ EPOXIDIZED
NATURAL RUBBER / CHITOSAN

KITTAGARN MANEEWONGVIROTE : STUDY ON THE PROPERTIES OF
MATERIAL PREPARED FROM NATURAL RUBBER DERIVATIVE AND CHITOSAN.

THESIS ADVISOR : WANCHAI LERDWIJITJARUD,Ph.D. 115 pp.

Thermoplastic elastomers (TPEs) are a class of copolymer or a physical mixing of polymers, which consist of materials with both soft segments (elastomer region) and hard segments (thermoplastic region). Therefore, TPEs show both typical advantages of rubbery materials and thermoplastic materials. From these advantages, the TPE has a potential to be recycled because the type of physical crosslinking in TPE is a weak dipole-dipole interaction or hydrogen bonding, while the crosslinking in a thermoset polymer is a strong covalent bond. This work aims to study the preparation of TPEs, which are prepared by using polyisoprene (natural rubber) and chitosan (poly- β (1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose) as reagent. In the first step, the epoxidized natural rubber (ENR) was prepared by epoxidation of natural rubber latex with formic acid and hydrogen peroxide. The level of epoxide content was varied at approximately 21, 50 and 53 mole%. The ENRs was, subsequently, grafted with chitosan. The chemical structure of natural rubber, chitosan, ENRs, and TPEs were characterized by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ techniques. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra confirmed the completion of each modification step. The two-phase morphology was conducted from thermal analysis (TGA and DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA), The soft segment glass transition temperature was about -51.67°C and the hard segment glass transition temperature was between 80°C and 93°C depending on the chitosan content. The two-phase morphology of TPEs were corroborated by two-step thermal decomposition around $170-300^\circ\text{C}$ and $360-500^\circ\text{C}$, which were referred to the decomposition of chitosan (hard segments) and natural rubber (soft segments), respectively. The morphology consisted of a heterogeneous dispersion of chitosan in a continuous matrix. The large size of flake's chitosan are formed by the agglomeration of the chitosan particles.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2009

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส อาจารย์ที่ปรึกษา และอาจารย์ ดร. อำนวย ลิขิตตระกูล สำหรับคำแนะนำ การชี้แนะแนวทางการดำเนินงาน และแนวทางการแก้ไขปัญหาในงานวิจัยเสมอมา ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้อย่างราบรื่น รวมไปถึงขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ได้เคยสั่งสอนข้าพเจ้ามาตั้งแต่เล็กจนถึงปัจจุบัน

ขอขอบคุณทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

ขอขอบพระคุณพี่พิณิจ เจียนระลึก ที่คอยอำนวยความสะดวกในการจัดหาอุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ และคุณไพโรจน์ ตั้งสุภราช ที่คอยช่วยเหลือทางด้านเทคนิค และซ่อมบำรุงเครื่องมือให้สามารถใช้งานได้เป็นอย่างดี ขอขอบคุณบริษัทเมทเธอร์-โทเลโด (ประเทศไทย) ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือในการวิเคราะห์ DSC และ DMA ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ขอขอบคุณพี่ๆทุกท่านที่สำนักงานภาควิชาที่ช่วยอำนวยความสะดวกในด้านการเงินและเอกสารต่างๆ

ขอบคุณพี่ๆ ปรินญาเอกและเพื่อนๆ ปรินญาโททุกคนที่คอยช่วยเหลือ, ให้คำปรึกษา, แบ่งปันความสนุกสนานและเป็นกำลังใจมาโดยตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณพ่อและคุณแม่ ที่คอยเลี้ยงดูและอบรมสั่งสอนข้าพเจ้าอย่างดีที่สุดและเป็นกำลังใจข้าพเจ้ามาโดยตลอด รวมถึงครอบครัววงษ์ศิริโรจน์และญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจให้เสมอ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญภาพ	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
แนวคิดของงานวิจัย	2
ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย	3
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	4
ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
ไคตินและไคโตซาน	5
ภาพรวมการใช้ไคติน/ไคโตซานในประเทศไทย.....	5
ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารไคติน/ไคโตซาน	6
กระบวนการผลิตไคติน/ไคโตซาน.....	8
การประยุกต์ใช้งานไคโตซานในด้านวัสดุศาสตร์.....	10
ข้อดีและประโยชน์จากการไคติน/ไคโตซาน.....	11
ยางธรรมชาติ	12
ยางอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber)	21
การเปิดวงของยางอีพอกไซด์.....	29
ยางฟิวเรน.....	30
การวิเคราะห์หาปริมาณอีพอกไซด์.....	31
ยางเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic Elastomer).....	36
ลักษณะทางเคมีและโครงสร้างของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์	38

บทที่	หน้า
	ประเภทของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์..... 40
	พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ 40
	โคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วนที่อ่อนกับส่วนที่แข็ง..... 42
	อีลาสโตเมอร์ที่สามารถสร้าง crosslink ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนได้..... 45
	การใช้งานเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในปัจจุบัน..... 45
	จุดเด่นและจุดด้อยของยางเทอร์โมพลาสติกเมื่อเทียบกับยางเทอร์โมเซต..... 47
3	วิธีดำเนินงานวิจัย..... 50
	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 50
	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... 50
	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์..... 51
	วิธีการดำเนินงานวิจัย 52
	การสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ..... 52
	การสังเคราะห์ยางธรรมชาติที่มีหมู่เอพอกไซด์บนโมเลกุล 53
	การปฏิกิริยาระหว่างยางเอพอกไซด์กับส่วนประกอบที่แข็ง (Chitosan)..... 56
	การผสมทางกายภาพระหว่างยางเอพอกไซด์กับไคโตซาน (Physical Mix) ... 58
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง..... 58
	การทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal analysis)..... 59
	การทดสอบสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic mechanical testing)..... 60
	การเตรียมชิ้นงานทดสอบ..... 60
	การทดสอบ Dynamic mechanical analyzing 62
	การวิเคราะห์สมบัติทางด้านสัณฐานวิทยา (Morphology) 63
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 64
	การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ ¹ H-NMR 64
	การสังเคราะห์ยางธรรมชาติที่มีหมู่เอพอกไซด์อยู่ในโมเลกุล..... 64
	การทำปฏิกิริยาระหว่างยางเอพอกไซด์กับ Poly [β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose] (การเติมไคโตซาน)..... 67
	การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DSC..... 73

บทที่	หน้า
การศึกษาสัณฐานวิทยาของผิวรอยแตกชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM	79
การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตด้วยเทคนิค Dynamic mechanical analysis (DMA) ..	81
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	88
สรุปผลการทดลอง	88
ข้อเสนอแนะ	89
บรรณานุกรม	90
ภาคผนวก	94
ภาคผนวก ก FT-IR spectra ของสารตัวอย่าง.....	95
ภาคผนวก ข ตำแหน่งสัญญาณและพื้นที่ใต้ ¹ H-NMR spectrum ของสารตัวอย่าง	100
ภาคผนวก ค TGA และ DTG thermogram ของยางธรรมชาติ, ENR, และ TPE	105
ภาคผนวก ง DSC thermogram ของยางธรรมชาติ, ENR, และ TPE	110
ประวัติผู้วิจัย	115

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงแหล่งวัตถุดิบที่สำคัญของไคติน/ไคโตซาน	7
2	แสดงองค์ประกอบของน้ำยางลาเท็กซ์	13
3	ปริมาณการผลิตยางธรรมชาติของประเทศต่างๆ	15
4	ปริมาณการส่งออกยางธรรมชาติของประเทศต่างๆ	16
5	สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยางอีพอกไซค์ที่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่.....	25
6	ประเภทของสารอีพอกไซค์ชนิดต่างๆ	26
7	แสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสงของ IR และ Chemical shift ของ ¹ H-NMR	27
8	แสดงข้อดีและการประยุกต์ใช้งานของ ENR	29
9	Glass Transition และ Crystalline Melt Temperatures ของ TPEs ที่สำคัญ.....	39
10	แสดงรายละเอียดของอัตราส่วนในการเตรียมตัวอย่าง ENR ในสูตรต่างๆ	54
11	ปริมาณหมู่เอพอกไซค์ของ NR และ ENR ที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้เส้น ¹ H-NMR- spectrum ที่ตำแหน่ง 2.70 และ 5.12 ppm.....	67
12	ปริมาณหมู่เอพอกไซค์ของ TPE ที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้เส้น ¹ H-NMR spectrum . spectrum ที่ตำแหน่ง 2.70 และ 5.12 ppm.....	72
13	แสดงข้อมูล Thermal Decomposition ของสารตัวอย่างชนิดต่างๆ	76
14	แสดงค่า glass transition temperature (Tg) ของสารตัวอย่างทุกชนิด	79
15	ผลการทดสอบ Dynamic mechanical analysis ของชิ้นงานในแต่ละสูตร	86

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างทางเคมีของไคติน.....	6
2	โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน.....	8
3	โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติ.....	14
4	น้ำยางที่ได้จากต้นยางพารา (<i>Hevea brasiliensis</i>).....	17
5	โครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางอีพอกไซค์ (ENR).....	21
6	ปฏิกิริยา Epoxidation ระหว่าง polyisoprene กับ peroxide.....	23
7	ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำ Epoxidation ของ ENR.....	27
8	การเปลี่ยนแปลงของค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ที่ร้อยละ โดยโมลอีพอกไซค์ต่าง.....	28
9	ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซค์และการเกิดวงฟิวเรน.....	29
10	ปฏิกิริยาการเกิดยางฟิวเรน.....	30
11	การเกิดปฏิกิริยาเคมีของหมู่อีพอกไซค์กับกรดไฮโดรโบรมิก.....	31
12	การเกิดปฏิกิริยาไฮโคลเซชันและปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของหมู่อีพอกไซค์.....	32
13	Calibration curve ในการหาปริมาณร้อยละ โดยโมลอีพอกไซค์ของ ยางอีพอกไซค์เหลวโดยเทคนิค IR.....	33
14	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ซึ่งวัดด้วย เทคนิค DSC กับปริมาณของหมู่อีพอกไซค์.....	34
15	สเปกตรัมของยางธรรมชาติและยางอีพอกไซค์ที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$	35
16	โคพอลิเมอร์ในรูปแบบต่างๆ.....	44
17	ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ.....	53
18	ลักษณะของตัวอย่าง ENR ที่ได้ภายหลังจากการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศ.....	54
19	ขั้นตอนการสังเคราะห์ TPE และกระบวนการ purify ชิ้นงานตัวอย่าง.....	57
20	ชิ้นงานตัวอย่างของ TPE ทั้ง 3 สูตร.....	57
21	ชิ้นงานตัวอย่างจากการผสมทางกายภาพที่เตรียมจาก low-ENR.....	58
22	เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer.....	59
23	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer.....	59
24	เครื่อง Thermogravimetric Analyzer.....	60

ภาพที่	หน้า
25	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter 60
26	ยางตัวอย่างที่เกิดการละลายอย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายที่เหมาะสม..... 61
27	ลักษณะของแม่พิมพ์ซิลิโคนที่ใช้สำหรับการทำ casting..... 62
28	เครื่อง Dynamic Mechanical analyzer 62
29	เครื่อง Scanning Electron Microscope..... 63
30	FT-IR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้ง 3 สูตร..... 65
31	¹ H-NMR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้ง 3 สูตร 66
32	FT-IR spectrum ของ chitosan oligosaccharide 68
33	FT-IR spectrum ยางที่สังเคราะห์ได้เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (TPE) ทั้ง 3 สูตร..... 69
34	FT-IR spectrum ของยาง low-ENR เปรียบเทียบกับยาง Physical mixing 69
35	¹ H-NMR spectrum ไคโตซาน (CS) ที่ละลายใน D ₂ O..... 70
36	¹ H-NMR spectrum ของยางเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ทั้ง 3 สูตร 71
37	TGA thermogram ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้ง 3 สูตร 73
38	DTG thermogram ของไคโตซาน 74
39	TGA thermogram ของยาง TPE ทั้ง 3 สูตร 75
40	DTG thermogram ของ low-ENR, physical mix และ low-TPE 77
41	DSC thermogram ของ (a) ยางธรรมชาติ, (b) low-ENR, (c) med-ENR, (d) high-ENR; (e) low-TPE, (f) med-TPE, และ (g) high-ENR 78
42	SEM micrographs ผิวรอยแตกของยางธรรมชาติและ ENR ทั้ง 3 สูตร..... 80
43	SEM micrographs ผิวรอยแตกของ TPE ทั้ง 3 สูตร..... 81
44	Temperature dependence of storage modulus (G') ของตัวอย่างทุกชนิด..... 82
45	Storage modulus (G') ของ NR, Low-ENR, และ Low-TPE 83
46	Tan delta ของ NR, Low-ENR, และ Low-TPE 83
47	Storage modulus (G') ของ NR, Med-ENR, และ Med-TPE 84
48	Tan delta ของ NR, Med-ENR, และ Med-TPE 84
49	Storage modulus (G') ของ NR, High-ENR, และ High-TPE 85
50	Tan delta ของ NR, High-ENR, และ High-TPE 85

ภาพที่		หน้า
51	FT-IR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR).....	96
52	FT-IR spectrum ของยาง ENR สูตร Low-ENR.....	96
53	FT-IR spectrum ของยาง ENR สูตร Med-ENR.....	97
54	FT-IR spectrum ของยาง ENR สูตร High-ENR.....	97
55	FT-IR spectrum ของยาง physical-mixing ที่เตรียมจาก Low-ENR.....	98
56	FT-IR spectrum ของยาง TPE ในสูตร Low-TPE.....	98
57	FT-IR spectrum ของยาง TPE ในสูตร Med-TPE.....	99
58	FT-IR spectrum ของยาง TPE ในสูตร High-TPE.....	99
59	NMR spectrum ของไคโตซาน (CS).....	101
60	NMR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR).....	101
61	NMR spectrum ของ Low-ENR.....	102
62	NMR spectrum ของ Med-ENR.....	102
63	NMR spectrum ของ High-ENR.....	103
64	NMR spectrum ของ Low-TPE.....	103
65	NMR spectrum ของ Med-TPE.....	104
66	NMR spectrum ของ High-TPE.....	104
67	TGA thermogram ของยางไคโตซาน (CS).....	106
68	TGA thermogram ของยางธรรมชาติ (NR).....	106
69	TGA thermogram ของ ENR สูตร Low-ENR.....	107
70	TGA thermogram ของ ENR สูตร Med-ENR.....	107
71	TGA thermogram ของ ENR สูตร High-ENR.....	108
72	TGA thermogram ของ TPE สูตร Low-TPE.....	108
73	TGA thermogram ของ TPE สูตร Med-TPE.....	109
74	TGA thermogram ของ TPE สูตร High-TPE.....	109
75	DSC thermogram ของยางธรรมชาติ (NR).....	111
76	DSC thermogram ของ Low-ENR.....	111
77	DSC thermogram ของ Med-ENR.....	112
78	DSC thermogram ของ High-ENR.....	112

ภาพที่		หน้า
79	DSC thermogram ของ Low-TPE	113
80	DSC thermogram ของ Med-TPE	113
81	DSC thermogram ของ High-TPE	114

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ยางหรือวัสดุที่มีสมบัติคล้ายยาง (rubber-like materials) ภายในจะประกอบได้ด้วยสายโซ่โพลีเมอร์ขนาดยาวซึ่งจะทำให้โพลีเมอร์ของยางมีความยืดหยุ่น (flexibility) และความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลีเมอร์ (mobility) ในระดับที่สูง จากคุณสมบัติดังกล่าวจึงทำให้วัสดุในกลุ่มนี้มีสมบัติที่เฉพาะตัว กล่าวคือมีความยืดหยุ่นตัวสูง มีความสามารถในการรับแรงกระแทกได้ดีทำให้วัสดุไม่เกิดการแตกหักได้ง่าย แต่จากคุณสมบัติดังกล่าวนี้ส่งผลให้เกิดข้อเสียคือทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนรูปได้ง่ายและรวดเร็วเมื่อได้รับแรงกระทำจากภายนอกหรือมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ นอกจากนี้แล้วการใช้งานยางที่อุณหภูมิต่ำลงจะทำให้มีความแข็งและเปราะขึ้น ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางเพื่อให้มีความคงตัวและสามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง ยางส่วนมากที่มีการใช้ประโยชน์ในปัจจุบัน มักจะผ่านการทำ compound โดยการเติมสารเติมแต่งต่างๆ แล้วนำไปผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) เพื่อให้ยางทำปฏิกิริยากับกำมะถันในปริมาณที่เหมาะสม เพื่อทำให้เกิดพันธะเคมีชนิดพันธะโคเวเลนต์เชื่อมระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ของยาง (crosslink) ทำให้ยางมีสมบัติที่ดีขึ้น สามารถคงตัวที่อุณหภูมิต่างๆ มีความยืดหยุ่นได้ดีมากขึ้น ทนต่อความร้อน แสงแดด และตัวทำละลายได้มากขึ้น ซึ่งการทำให้ยางมีสมบัติดังกล่าวจัดได้ว่าเป็นวัสดุในกลุ่มของเทอร์โมเซต (thermoset) ดังนั้นหลังจากการใช้งานยางในกลุ่มนี้แล้วจะไม่สามารถนำยางดังกล่าวไปทำการหลอมขึ้นรูปใหม่หรือรีไซเคิลได้อีก เนื่องจากโพลีเมอร์ของยางจะไม่เกิดการหลอมแต่จะเกิดการสลายตัวของสายโซ่โพลีเมอร์แทน (degradation) จากสมบัติดังกล่าวจึงเป็นที่มาของข้อจำกัดในการนำยางในกลุ่มนี้มาทำการรีไซเคิลใหม่ได้ ดังนั้นยางที่ผ่านการใช้งานแล้วสุดท้ายก็จะกลายเป็นขยะหรือของเสียที่กำจัดได้ยาก เพราะยางประเภทนี้ส่วนมากจะไม่สลายตัวตามธรรมชาติ จึงไม่เหมาะกับการฝังกลบ และหากทำการกำจัดด้วยวิธีการเผาแล้วก็จะก่อให้เกิดก๊าซพิษซึ่งส่งผลกระทบต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมได้

เนื่องด้วยข้อเสียและข้อจำกัดดังกล่าว จึงได้มีการคิดค้นและพัฒนาายที่มีคุณสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก หรือที่เรียกว่า เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomer, TPE) ซึ่งเป็นการรวมเอาสมบัติทางด้าน elasticity ของยางและสมบัติด้าน plasticity ของเทอร์โมพลาสติกเข้าไว้ด้วยกัน ซึ่งพันธะที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของ TPE จะมีลักษณะเป็น physical crosslink หรือ thermoreversible crosslinks กล่าวคือที่อุณหภูมิต่ำ (อุณหภูมิในการใช้งาน) วัสดุ TPE จะมีสมบัติคล้ายยาง แต่เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิค่าหนึ่งจะทำให้พันธะ physical crosslinks สลายตัว TPE จึงเกิดการอ่อนตัวและไหลได้ (หลอม) คล้าย thermoplastic และเมื่อทำให้ TPE เย็นตัวลงวัสดุก็จะกลับมามีสมบัติเหมือนยางอีกครั้ง ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่ได้ทำให้โครงสร้างของโมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือสลายตัวแต่อย่างใด จึงสามารถนำยาง TPE ไปขึ้นรูปใหม่ด้วยกระบวนการทางความร้อน โดยใช้เครื่องมือในการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกทั่วไปได้อย่างมีประสิทธิภาพอีกด้วย

อย่างไรก็ตาม TPE ที่มีการใช้งานกันอยู่ในปัจจุบันมักจะได้มาจากยางสังเคราะห์ เช่น styrene block copolymers, Polyurethane elastomers, Polyester elastomers, Polyamide elastomers และ Polypropylene-nitrile rubber เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยดังกล่าวจึงมุ่งเน้นที่จะทำการศึกษาและพัฒนา TPE ที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นผลผลิตที่สำคัญทางการเกษตรที่สำคัญและเป็นวัตถุดิบที่มีมากในประเทศไทย นอกจากจะเป็นการช่วยลดของเสียที่เกิดจากยางวัลคาไนซ์แบบดั้งเดิมแล้ว ยังเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับผลผลิตที่สำคัญของประเทศไทยได้อีกทางหนึ่งด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาความเป็นไปได้ในการเตรียม thermoplastic elastomer โดยใช้ยางธรรมชาติ และไคโตซานเป็นสารตั้งต้น

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างส่วนที่อ่อน (soft segment) และส่วนที่แข็ง (hard-segment) ที่มีผลต่อสมบัติของ thermoplastic ที่เตรียมได้

1.3 แนวคิดงานวิจัย

TPE ซึ่งจัดเป็นวัสดุที่มีการรวมเอาสมบัติของยางและเทอร์โมพลาสติกเข้าไว้ด้วยกัน ซึ่งโดยส่วนมาก TPE จะจัดอยู่ในระบบ phase-separated ระหว่างส่วนที่แข็งกับส่วนที่อ่อน TPE จึงประกอบด้วยส่วนประกอบทางโครงสร้างที่สำคัญสองส่วน คือ ส่วนประกอบที่อ่อน (soft segment) และส่วนประกอบที่แข็ง (hard segment) โดยส่วนที่อ่อนจะมีค่า T_g ที่ต่ำมีความเป็นอสัณฐานสูงหรือมีความเป็นผลึกที่ต่ำ มีความสามารถในการดึงยืดที่สูง ในขณะที่ส่วนประกอบที่แข็งจะมีความเป็นผลึกสูงและมีความสามารถในการดึงยืดได้น้อยกว่าส่วนที่อ่อน แต่จะทำหน้าที่ยึดเหนี่ยว (physical crosslink) ส่วนประกอบที่อ่อนให้อยู่รวมกัน เพื่อให้ส่วนที่อ่อนแสดงสมบัติด้านพลาสติกออกมา ซึ่งยางธรรมชาติจัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเหมาะในการนำมาใช้เป็นส่วนประกอบที่อ่อน แต่เนื่องจากบน โมเลกุลของยางธรรมชาติไม่มีตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่สามารถนำเอาส่วนประกอบที่แข็งเข้าไปเชื่อมต่อโดยตรงกับยางธรรมชาติได้ จึงต้องมีการดัดแปรยางธรรมชาติเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเสียก่อน เพื่อที่จะใช้ตำแหน่งดังกล่าวเป็นบริเวณที่เกิดการเชื่อมต่อกับส่วนประกอบที่แข็ง และภายหลังจากการเชื่อมต่อ โมเลกุลของส่วนประกอบที่แข็งลงบน โมเลกุลของยางธรรมชาติแล้ว จะได้วัสดุ TPE ที่ลักษณะโมเลกุลเป็นเส้นตรงที่มีกิ่งเล็กๆ กระจายตัวอยู่เหมือนกับโครงสร้างของ grafted copolymer ดังนั้นการปรับเปลี่ยนจำนวนหรือปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาบน โมเลกุลของยางธรรมชาตินั้นจะส่งผลต่อการปรับเปลี่ยนจำนวนส่วนประกอบที่แข็งบน โมเลกุลของยางธรรมชาติได้อีกด้วย เป็นผลให้ TPE ที่เตรียมได้มีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นหากสามารถรู้ถึงอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างส่วนประกอบที่อ่อนกับส่วนประกอบที่แข็งที่มีผลต่อสมบัติด้านต่างๆของ TPE ก็จะทำให้สามารถสังเคราะห์ TPE ที่มีสมบัติที่เหมาะสมต่อการใช้งานในสภาวะที่หลากหลายได้

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ พิสจูจน์เอกลักษณ์ ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนและสมบัติเชิงกลของ TPE ที่เตรียมขึ้น โดยใช้ยางธรรมชาติเป็นส่วนประกอบที่อ่อน และใช้ไคโตซานน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (chitosan oligosaccharide) มาเป็นส่วนประกอบที่แข็ง โดยทำปฏิกิริยาในระบบ aqueous phase รวมทั้งศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนเชิงปริมาณระหว่างส่วนประกอบที่อ่อนกับส่วนประกอบที่แข็ง ที่มีต่อสมบัติของ TPE

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาและรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการวิจัย
- 1.5.3 จัดหาอุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการวิจัย
- 1.5.4 ดำเนินงานวิจัย

1.5.4.1 สังเคราะห์ยางอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) ที่มียางธรรมชาติเป็นส่วนประกอบที่อ่อน เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ต่อไปเป็น TPE นอกจากนี้ยังมีการปรับเปลี่ยนปริมาณหมู่อีพอกไซด์บนยาง ENR ให้ได้ % epoxide content ที่แตกต่างกัน 3 อัตราส่วน

1.5.4.2 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ TPE ที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้ยังมีการทดสอบสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของ TPE

- 1.5.5 วิเคราะห์ผลงานวิจัยที่ได้
- 1.5.6 สรุปผลงานวิจัย
- 1.5.7 รายงานผลงานวิจัย

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สามารถสังเคราะห์ TPE ที่มียางธรรมชาติเป็นส่วนประกอบที่อ่อนได้
- 1.6.2 รู้ถึงอิทธิพลของอัตราส่วนเชิงปริมาณระหว่างส่วนประกอบที่อ่อนกับส่วนประกอบที่แข็ง ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ TPE

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไคตินและไคโตซาน (Chitin and Chitosan)

2.1.1 ภาพรวมการใช้ไคติน/ไคโตซานในประเทศไทย

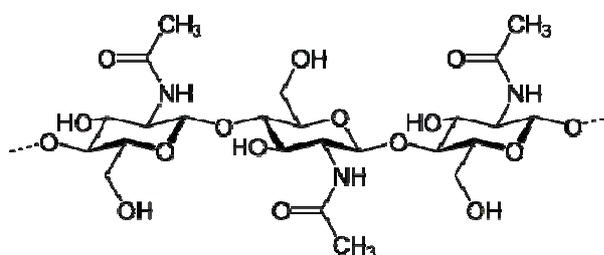
ในแต่ละปีประเทศไทยมีการส่งออกกุ้งแช่แข็งและผลิตภัณฑ์กุ้งแปรรูปเป็นจำนวนมาก และมีแนวโน้มการส่งออกที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งนั่นหมายถึงของเสีย (by product) ที่เหลือจากอุตสาหกรรมประเภทนี้จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยทั่วไปกากของเหลือเหล่านี้จะถูกขายให้กับโรงงานผลิตอาหารสัตว์ในราคาถูกและบางส่วนจะถูกนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตไคตินและไคโตซานเพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าให้สูงขึ้น ซึ่งในปัจจุบันในประเทศไทยมีโรงงานผลิตไคตินและไคโตซานไม่น้อยกว่า 20 แห่ง จากการวิเคราะห์สถานภาพของโรงงานผู้ผลิตและตลาดการใช้ไคติน-ไคโตซานในประเทศไทยพบว่า ประเทศไทยมีความพร้อมทางด้านวัตถุดิบสำหรับการผลิตไคตินและไคโตซาน ซึ่งจะเห็นได้จากปริมาณการส่งออก-นำเข้า และการบริโภคในประเทศสำหรับกุ้ง ปู และหมีก ซึ่งจากการเก็บรวบรวมข้อมูลในปี พ.ศ. 2536 – 2543 จากหน่วยงานราชการ พบว่าประเทศไทยมีปริมาณมวลรวมของการส่งออก นำเข้า และการบริโภคสำหรับ กุ้ง ปู และปลาหมีก ประมาณ 390,000 57,000 และ 190,000 ตันต่อปี ตามลำดับ [1] โดยเฉพาะกุ้ง ซึ่งหากใช้ผลการวิจัยที่พบว่า กากของเหลือที่เกิดจากกุ้ง เช่น เปลือกและหัวกุ้ง มีอยู่ประมาณ 30 – 40% ของน้ำหนักกุ้งทั้งหมด ซึ่งเมื่อนำมาคำนวณหาปริมาณกากของเหลือแล้วจะพบว่าประเทศไทยมีเปลือกกุ้งโดยเฉลี่ยประมาณ 117,000 – 156,000 ตันต่อปี

สำหรับประเทศไทย มีการผลิตไคตินและไคโตซานมาเป็นเวลานานกว่า 10 ปีแล้ว แต่ยังมีกำลังการผลิตในปริมาณที่น้อย ซึ่งพบว่าในแต่ละปีมีปริมาณการผลิตไคตินและไคโตซานของแต่ละโรงงานในประเทศไทย มีค่า 3 – 240 ตัน/ปี และ 2.4 – 12 ตัน/ปี ตามลำดับ โดยที่ร้อยละ 80 ของไคตินจะส่งขายไปยังต่างประเทศ ในส่วนกรณีของไคโตซานพบว่าส่วนใหญ่มีการใช้ภายในประเทศและมีการส่งออกเพียงประมาณ 20 % อย่างไรก็ตามตลาดในประเทศไทยยังไม่เติบโตเท่าที่ควรและผู้ซื้อผู้ขายยังขาดข้อมูลทางวิชาการสนับสนุน ยิ่งไปกว่านั้นยังมีประเทศคู่แข่งทางการค้าที่สำคัญของไทย ได้แก่ สหรัฐอเมริกา จีน และญี่ปุ่น เป็นต้น และเมื่อเปรียบเทียบกับตลาดต่างประเทศพบว่ามีงานวิจัยที่สามารถนำไปใช้ได้จริงในเชิงอุตสาหกรรมและมีเทคโนโลยีในการผลิตไคติน/ไคโตซานที่ทันสมัยและมีคุณภาพสูง ในขณะที่ประเทศไทยยังใช้ไคโตซานในด้าน

การเกษตรเสียส่วนใหญ่ นอกจากนี้ประเทศไทยยังขาดงานวิจัยในด้านนี้และการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตที่มีคุณภาพ จึงทำให้ไม่สามารถแข่งขันกับตลาดต่างประเทศได้เท่าที่ควร

2.1.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับสารไคติน/ไคโตซาน

ไคติน จัดอยู่ในกลุ่มคาร์โบไฮเดรตประเภท โครงสร้างที่เป็นเส้นใยคล้ายคลึงกับ เซลลูโลสของพืชที่มีชื่อทางเคมีว่า Poly [β -(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose] (ดังแสดงในภาพที่ 1) ไคตินสามารถพบได้ในเปลือกนอกของสัตว์ เช่น กุ้ง หอย ปู แกนหมึก แมลง ตัวไหม และผนังเซลล์ของพวกรา ยีสต์ และจุลินทรีย์อีกหลายชนิด โดยที่ไคตินในธรรมชาติมีโครงสร้างของผลึกที่แข็งแรง 3 ลักษณะ ได้แก่ แอลฟาไคติน, เบต้าไคติน และแกมมาไคติน [2]



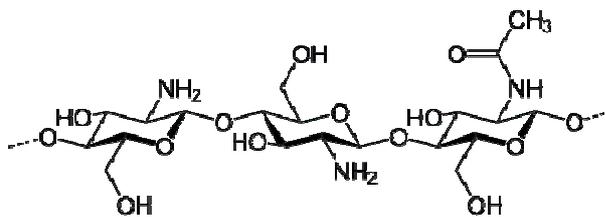
ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของไคติน

ในธรรมชาติเราสามารถพบไคตินมีปริมาณมากเป็นอันดับสองรองจาก เซลลูโลสแต่จะไม่พบเป็นโครงสร้างหลักเดี่ยวๆในสิ่งมีชีวิต โดยพบในรูปที่เป็นสารประกอบปะปนอยู่กับสารอื่นๆ เช่น หินปูนหรือแคลเซียม และ โปรตีน ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน แหล่งวัตถุดิบสำคัญของไคติน สามารถแสดงไว้ในตารางที่ 1 [3]

ตารางที่ 1 แสดงแหล่งวัตถุดิบสำคัญของไคติน/ไคโตซาน [3]

สัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง ประเภท มีข้อปล้อง (Arthropods)	แมลง (Insect)	จุลินทรีย์ (Microorganisms)
หนอนทะเล (Annelida)	แมลงป่อง	สาหร่ายสีเขียว
หอย (Mollusk)	Brachiopods	สาหร่ายสีเขียวแกมน้ำตาล
Coelentera	มด	ยีสต์ (β -type)
Crustaceans	แมลงสาบ	เชื้อรา (ผนังเซลล์)
กุ้งก้ามกราม (Lobster)	แมลงปีกแข็ง	ก้านชูสปอร์ของ Penicillium
กุ้ง (Shrimp)	แมงมุม	สปอร์
กุ้งนาง (Prawn)		Chytriciaceae
Krill		Blastocladiaceae
ปู (Crab)		Ascomyces

ไคโตซาน คือ สารพอลิเมอร์ชีวภาพที่สกัดจากไคติน โดยการทำปฏิกิริยา deacetylation เพื่อกำจัดหมู่ acetyl ของน้ำตาล N-acetyl-D-glucosamine ออกและมีชื่อทางเคมีว่า Poly [β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose] โดยที่ไคติน/ไคโตซาน จัดเป็นโคพอลิเมอร์ที่อยู่ร่วมกันในธรรมชาติ ซึ่งมีปริมาณของไคตินมากเป็นอันดับสองรองจากเซลลูโลส ไคติน-ไคโตซาน มีสมบัติพื้นฐานที่เข้ากับธรรมชาติได้ดี ย่อยสลายตามธรรมชาติได้ง่าย ไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งการที่ไคติน-ไคโตซานมีหมู่อะมิโนอยู่ภายในโครงสร้างจึงทำให้แสดงสมบัติหลายประการที่แตกต่างจากเซลลูโลส เช่น สามารถละลายได้ในกรดอินทรีย์เนื่องจากการจับอออนของโลหะได้ดี และการมีฤทธิ์ทางชีวภาพ ดังนั้นในปัจจุบันจึงได้มีการนำสารไคติน-ไคโตซานมาประยุกต์ใช้ทั้งในภาคอุตสาหกรรม ภาคเกษตรกรรม ทางการแพทย์และเภสัชกรรมกันอย่างแพร่หลาย [4]



ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน

2.1.3 กระบวนการผลิตไคติน/ไคโตซาน

กระบวนการผลิตไคตินจากเปลือกของสัตว์ไม่มีกระดูกสันหลัง (Crustacean shell waste) มีขั้นตอนพื้นฐานอยู่ 3 ขั้นตอนดังนี้ [5]

- **ขั้นตอนที่ 1 การแยกโปรตีน (deproteinization)**

โดยทั่วไป เปลือก-หัวกุ้ง กระจอกปูและแกนหมึกมักจะถูกนำมาบดก่อนนำมาแยกเอาโปรตีนออก ซึ่งขั้นตอนการแยกโปรตีนนี้มักใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1-10% และอุณหภูมิที่ใช้ประมาณ 65 – 100°C นอกจากนี้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (reaction time) ขึ้นอยู่กับวิธีและสถานะที่ใช้ในการสกัดโปรตีน อย่างไรก็ตามหากปล่อยให้ทำปฏิกิริยานานเกินไปในสภาวะรุนแรงอาจจะทำให้สายโซ่ของไคตินถูกตัด (depolymerization) และยังเกิดปฏิกิริยาการกำจัดหมู่อะซิไทลด้วย นอกจากนี้อัตราส่วนของกากเหล่านี้ต่อสารละลายต่าง ตั้งแต่ 1 ต่อ 10 ขึ้นไปสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึง แต่ต้องอาศัยการกวนอย่างสม่ำเสมอ นอกจากวิธีทางเคมีที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว โปรตีนยังสามารถสกัดได้ด้วยวิธีทางชีวภาพ อาทิ การหมักด้วยจุลินทรีย์ หรือการย่อยด้วยเอนไซม์

- **ขั้นตอนที่ 2 การแยกแร่ธาตุ (demineralization)**

การแยกแร่ธาตุออกจากวัตถุดิบมักใช้สารละลายกรดไฮดรอกลอริกเจือจางที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งหากมีการกวนอย่างทั่วถึงจะใช้เวลาเพียง 2-3 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ตั้งแต่ 30 นาที จนถึง 2 วัน ขึ้นอยู่กับวิธีการแยก นอกจากนี้การยืดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจะมีผลเพียงเล็กน้อยต่อการดึงแร่ธาตุออกจากไคติน หากเปรียบเทียบวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไคตินระหว่างเปลือกปูและเปลือกกุ้ง พบว่าการแยกแร่ธาตุออกจากเปลือกปูจะกระทำไต่ยากกว่าเปลือกกุ้ง และความเข้มข้นของ HCl ที่ใช้ในการแยกแร่ธาตุไม่ควรน้อยกว่า 0.7 โมลาร์ อย่างไรก็ตามการใช้กรดมากเกินไปจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของไคโตซานลดลง และเพื่อลดปัญหาเรื่องสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้กรดเหลือ จึงได้มีการเสนอทางเลือกชีวภาพ โดยใช้เชื้อ

แลคติกแอซิดแบคทีเรียในการแยกแร่ธาตุ

- **ขั้นตอนที่ 3 การแยกสี (decoloration)**

การผลิตไคตินจากกระบวนการข้างต้น พบว่าไคตินที่ได้มักจะยังคงมีสี ดังนั้นหากต้องการไคตินฟอกขาวจะต้องนำไคตินมาผ่านกระบวนการแยกสีโดยใช้สารฟอกขาว ได้แก่ เอทานอล โซเดียมไฮโปคลอไรท์ อะซิโตน และ 3% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น การสกัดไคโตซานจากไคตินสามารถทำได้โดยการแช่ไคตินในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 40-50% ที่อุณหภูมิ 100°C หรือสูงกว่า ทำให้หมู่อะซิทิลบางส่วนหรือทั้งหมดจะถูกดึงออกจากพอลิเมอร์

การผลิตไคโตซานจากไคตินสามารถทำได้ทั้งวิธีทางเคมีและวิธีทางชีวภาพ แต่วิธีทางชีวภาพโดยใช้เอ็นไซม์ในการดึงหมู่อะซิทิลออกจากไคตินนั้นยังอยู่ในระดับห้องปฏิบัติการ [6] ส่วนวิธีทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน แต่ข้อเสียของวิธีทางเคมี ได้แก่ คุณภาพในการผลิตจะควบคุมยาก เครื่องมือที่ใช้ถูกกัดกร่อนอันเนื่องมาจากสารเคมีที่เข้มข้นและประการสำคัญคือเรื่องสิ่งแวดล้อม ดังนั้นนักวิจัยหลายท่านและผู้ประกอบการอุตสาหกรรมการผลิตไคโตซานพยายามที่จะคิดค้นหาวิธีการผลิตที่ใช้สภาวะที่ไม่รุนแรงนัก แต่ให้คุณภาพผลิตภัณฑ์ไคโตซานตามต้องการ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไคโตซาน ได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของค่าสภาวะในการผลิตไคติน บรรยากาศและอัตราส่วนของไคตินต่อสารละลายต่างเข้มข้น

2.1.4 การประยุกต์ใช้งานไคโตซานในด้านวัสดุศาสตร์

ไคโตซานสามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของไฮโดรเจล, แผ่นฟิล์ม, เส้นใย หรือ วัสดุที่มีลักษณะคล้ายฟองน้ำ สมบัติเด่นอีกชนิดของไคโตซานคือสามารถขึ้นรูปได้ง่ายกว่าไคติน แต่ความเสถียรจะต่ำกว่า เนื่องจากไคโตซานมีความเป็น hydrophilic มากขึ้น และเฉพาะอย่างยิ่งมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า pH เป็นอย่างมาก ดังนั้นการที่จะควบคุมสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงเคมีของไคโตซานนั้นจำเป็นต้องใช้เทคนิคหลายๆด้านเข้ามาช่วย เพื่อที่จะสามารถพัฒนาการใช้งานของไคโตซานให้กว้างขวางเทียบเท่ากับการใช้งานของเซลลูโลสในปัจจุบัน ในช่วงแรกๆนั้น ไคโตซานสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับสารเคมีตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา เช่น epichlorohydrin [7], diisocyanate [8] หรือ 1,4-butanediol diglycidyl ether และโดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างการผสมแป็งกับไคโตซาน โดยเกิดจากการที่แป็งเกิดออกซิไดซ์ทำให้เกิดเป็นสารประเภท aldehyde ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีน (-NH₂ group) ของไคโตซานในระบบที่มีการใช้ reducing agent ร่วมด้วย [9]

ในการประยุกต์ใช้ทางด้านวัสดุเสริมองค์ประกอบ ได้มีการศึกษาการใช้ไคโตซานมาเป็นวัสดุเสริมองค์ประกอบในพอลิเมอร์ชนิดอื่น และระบบพอลิเมอร์ผสมหรือพอลิเมอร์เบลนด์ เช่น chitosan/polyamide 6 [10], chitosan/cellulose fiber [11], chitosan/cellulose ที่มีการใช้ตัวทำละลายร่วมด้วย [12], chitosan/polyethylene glycol [13], chitosan/polyvinylpyrrolidone และ chitosan/polyvinyl alcohol [14] เป็นต้น และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการใช้งานไคโตซานในรูปแบบของวัสดุเสริมแรงของแผ่นฟิล์มไคโตซานที่เสริมแรงด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) และเมื่อนำวัสดุดังกล่าวไปทดสอบสมบัติเชิงกลจะพบว่า tensile modulus มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น (Multiwall carbon nanotubes) ในปริมาณเพียง 0.8% [15] ข้อดีจากการใช้ไคโตซานมาทำเป็นวัสดุนั้นนอกจากจะมีความสามารถในการย่อยสลายตามธรรมชาติและมีความต้านทานต่อแบคทีเรียแล้ว การที่ไคโตซานมีความเป็น hydrophilic เนื่องจากภายในโครงสร้างมีหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วอยู่ จึงสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวชนิดทุติยภูมิระหว่างโมเลกุล (secondary interaction) ในลักษณะของ hydrogen bonds ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่เอมีน (-NH₂) จากสมบัติดังกล่าวทำให้สามารถพัฒนาการใช้งานทางการแพทย์และเภสัชกรรมมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีการใช้งานในกลุ่มของผลิตภัณฑ์เสริมความงามอีกด้วย

2.1.5 ข้อดีและการใช้ประโยชน์จากไคติน/ไคโตซาน

ปัจจุบัน ได้มีการนิยมนำเอาไคโตซานมาใช้เป็นผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติ เนื่องจากสามารถเกิดการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติและจัดเป็น renewable resource ที่มีการหมุนเวียนนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังมีความปลอดภัยสูงเนื่องจากไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต และไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จึงได้มีการนำเอาไคโตซานมาใช้ประโยชน์กับงานหลายๆ ด้าน เช่น

ด้านการเกษตร

นิยมนำมาเคลือบผิวของผลผลิตทางการเกษตรเพื่อยืดอายุการเก็บรักษา และป้องกันแมลงมากัดกิน เนื่องจากไคโตซานและสารอนุพันธ์ของไคติน/ไคโตซานมีความสามารถในการต่อต้านเชื้อรา ไวรัสและแบคทีเรียบางชนิด ช่วยเสริมความต้านทานโรคให้แก่พืชได้ ทำให้สามารถใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น ยับยั้งการเกิดโรคโคนเน่าจากเชื้อรา และโรคพืชอื่นๆ

ด้านการแพทย์

จากการที่ไคติน/ไคโตซาน ไม่ก่อให้เกิดการต่อต้านจากร่างกาย เนื่องจากมีสมบัติเป็น biocompatibilizer จึงไม่มีผลข้างเคียงที่เป็นอันตราย อีกทั้งยังช่วยส่งเสริมการเจริญของจุลินทรีย์ที่มีประโยชน์ต่อมนุษย์อีกด้วย ไคติน/ไคโตซานจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมากและมีการพัฒนานำไปใช้ทางการแพทย์อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้ส่งเสริมการเจริญของแบคทีเรียในลำไส้ที่ช่วยส่งเสริมสุขภาพ ช่วยลดสารพิษและยับยั้งการเจริญของแบคทีเรียที่เป็นอันตรายอย่างเชื้อซัลโมเนลลา นอกจากนี้ยังมีการค้นพบว่าไคติน/ไคโตซานสามารถเกิดการย่อยสลายได้ภายในร่างกายของมนุษย์ เนื่องจากมีเอนไซม์หลายชนิดสามารถย่อยสลายได้ จากข้อดีต่างๆนี้เองทำให้ไคติน/ไคโตซานถูกนำไปใช้งานทางการแพทย์ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

- ใช้ในการรักษาบาดแผล นิยมใช้ในการรักษาแผลผ่าตัดและไฟไหม้ ซึ่งจะช่วยให้แผลหายเร็วขึ้น เนื่องจากไคติน/ไคโตซานช่วยเร่งให้เกิดการสร้างเนื้อเยื่อใหม่

- ใช้ทำผลิตภัณฑ์แผ่นปิดตกแต่งแผล ด้ายเย็บแผล ซึ่งข้อดีของไคติน/ไคโตซานก็คือจะเกิดการสลายตัวอย่างช้าๆ และถูกดูดซับเข้าร่างกาย โดยไม่เกิดปฏิกิริยาต่อต้านจากร่างกาย

- ใช้ผลิตเป็นเลนส์สายตา, แคลปซูลบรรจุยา, สารป้องกันการตกตะกอนของเลือด, ใช้เป็นตัวจับและตกตะกอนเซลล์มะเร็งเม็ดเลือดขาว, ผลิตผนังเทียม เช่น ผนังไตเทียมนอกจากนี้ยังใช้เป็นสารเชื่อมหรืออุดฟันในด้านทันตกรรมอีกด้วย

ด้านการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

- นิยมนำมาผสมกับพลาสติกเพื่อช่วยให้สามารถย่อยสลายได้ง่ายขึ้น และเป็นการช่วยลดการใช้พลาสติกที่ทำมาจาก petroleum-based อีกด้วย ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ในกลุ่มนี้ได้แก่ ฟิล์มถนอมอาหาร ซึ่งช่วยยืดอายุในการเก็บรักษาอาหารให้นานขึ้น

- ใช้ในกระบวนการผลิตกระดาษ สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับกระดาษ ทำให้มีคุณสมบัติเหนียว ทนทานต่อการฉีกขาด และซับน้ำได้ดี เป็นการช่วยยืดอายุในการเก็บรักษาเอกสารอย่างมีประสิทธิภาพ

- ใช้ในกระบวนการผลิตเส้นใยและสิ่งทอ โดยนำมาเคลือบเส้นใยเพื่อช่วยลดกลิ่นเหม็นและกลิ่นอับชื้น เนื่องจากต้านทานต่อเชื้อราและแบคทีเรียอีกด้วย

2.2 ยางธรรมชาติ (natural rubber)

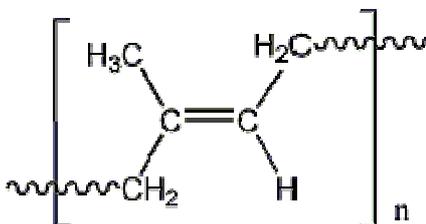
ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) จัดเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ โดยสามารถพบได้ในต้นไม้ต่าง ๆ มากกว่าสองพันชนิด แต่ต้นไม้ที่สามารถผลิตน้ำยางธรรมชาติได้มากจนเป็นที่สนใจในเชิงการค้ามีเพียงสองสายพันธุ์คือต้นยางพาราหรือ *Hevea brasiliensis* (hevea) และ *Perthenium argentatum* (guayule) [16] โดยแหล่งที่มีการผลิตยางธรรมชาติใหญ่ที่สุดในโลกคือ แถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้คิดเป็นร้อยละ 90 ของแหล่งผลิตทั้งหมด ส่วนที่เหลือมาจากแอฟริกากลาง โดยเฉพาะประเทศไทยเป็นประเทศที่มีปริมาณการผลิตและส่งออกยางธรรมชาติมากที่สุดในโลกโดยในช่วงห้าปีที่ผ่านมา (ปี พ.ศ. 2547-2551, ค.ศ.2004-2008) เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 3 แล้วจะเห็นได้ว่าประเทศไทยมีปริมาณการผลิตยางธรรมชาติประมาณหนึ่งในสามของปริมาณการผลิตทั้งหมดทั่วโลก [17] นอกจากนี้ยังมีปริมาณการส่งออกประมาณครึ่งหนึ่งของปริมาณการส่งออกทั้งหมดทั่วโลกอีกด้วย (ดังแสดงในตารางที่ 4) ดังนั้นยางธรรมชาติจึงจัดเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่เป็นสินค้าส่งออกที่สำคัญมากของประเทศไทย ส่วนประเทศที่มีการผลิตและส่งออกยางธรรมชาติรองลงมาก็คืออินโดนีเซียและมาเลเซียตามลำดับ ในขณะที่ประเทศที่มีการนำเข้าน้ำยางธรรมชาติมากที่สุดในโลกคือจีนและสหรัฐอเมริกาตามลำดับ [17]

น้ำยางที่กรี๊ดได้จากต้นยางพาราจะเรียกว่าน้ำยางสด (field latex) ซึ่งจะมีลักษณะเป็นอนุภาคเม็ดขยงเล็กๆ กระจายตัวอยู่ในน้ำ (emulsion) ลักษณะเป็นของเหลวที่ขาวขุ่น และมีสภาพเป็นคอลลอยด์ ซึ่งขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติจะอยู่ในช่วง 50 \AA ถึงประมาณ $30,000 \text{ \AA}$ (3 \mu m) นอกจากนี้ในต้นยางที่มีอายุน้อยจะให้อนุภาคของยางเป็นลักษณะทรงกลม ในขณะที่ต้นยางที่โตเต็มวัยจะมีลักษณะของอนุภาคขยงคล้ายลูกแพร์ (pear-shape) [16] โดยปกติแล้วในน้ำยางธรรมชาติจะมีปริมาณของแข็งประมาณร้อยละ 30 แชนวณลอยอยู่ในน้ำ หากนำน้ำยางดังกล่าวไปทำการปั่นเหวี่ยงจนกระทั่งได้น้ำยางที่มีปริมาณขยงแห้งเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 60 จะเรียกว่าน้ำยางข้น (concentrate latex) นอกจากนี้น้ำยางจะมีค่า pH 6.5-7 มีความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีความหนืด 12-15 เซนติพอยส์ จากตารางที่ 2 จะเป็นการแสดงถึงองค์ประกอบที่มีอยู่ภายในน้ำยางลาเท็กซ์

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบของน้ำยางลาเท็กซ์ [16]

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
Rubber hydrocarbon	93.7
Lipids	3.4
Proteins	2.2
Carbohydrates	0.4
Ash	0.2
Others	0.1

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) โดยมี isoprene unit เป็นหน่วยซ้ำ และมีจำนวนหน่วยซ้ำตั้งแต่ 15 – 20,000 หน่วยในหนึ่งโมเลกุล เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่านั้นจึงจัดเป็นไฮโดรคาร์บอนไม่มีขั้ว ทำใหยางธรรมชาติมีสมบัติทนทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้ว และเป็นฉนวนทางไฟฟ้าได้ดี นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีสายโซ่ที่ยาวจึงสามารถเคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ (elasticity) ทำใหยางคงสภาพความยืดหยุ่นได้ดี สำหรับความสม้าเสมอภายในโครงสร้างโมเลกุลจึงทำใหยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อมีการดึงยืด (stress-induced crystallization) [16] จึงทำใหยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ทนทานต่อการฉีกขาด และต้านทานต่อการกัดถูสูงขึ้นอีกด้วย



ภาพที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติ (*cis*-1,4-polyisoprene)

โดยปกติแล้วยางธรรมชาติจะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่สูงและมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ทำให้ยางมีความแข็งแรงที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จะต้องนำยางไปบดเพื่อลดขนาดสายโซ่ก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป ซึ่งยางธรรมชาติถูกนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆมากมาย เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย ยางรัดของ ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน แต่ยางธรรมชาติมีข้อเสียหลักคือ เกิดการเสื่อมสภาพได้เร็วภายใต้แสงอาทิตย์ ออกซิเจน โอโซน และความชื้น เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนและโอโซน โดยมีรังสี UV จากแสงแดด [18] และความชื้น [19] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องมีการเติมสารเคมีต่างๆ เพื่อยืดอายุการใช้งาน นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีประสิทธิภาพในการทนต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว น้ำมันและสารเคมีต่ำ จึงไม่สามารถใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับสารดังกล่าวได้

ตารางที่ 3 ปริมาณการผลิตยางธรรมชาติของประเทศต่างๆ (หน่วย: 1000 เมตริกตัน) [17]

Country	2004	2005	2006	2007	2008
Thailand	2,984	2,937	3,197	3,056	3,020
Indonesia	2,066	2,271	2,797	2,755	2,824
Malaysia	1,169	1,126	1,284	1,133	1,019
India	743	772	853	811	880
China	573	510	533	600	638
Veitnam	419	482	555	602	663
Cote d'Ivoire	143	165	178	189	195
Liberia	115	111	101	106	81
Brazil	101	107	108	116	118
Sri Lanka	95	104	109	118	126
Philippines	80	79	75	93	95
Cameroon	54	57	62	62	64
Guatemala	60	64	65	79	83
Nigeria	45	41	44	46	45
Cambodia	43	45	64	63	64
Myanmar	52	64	73	81	77
Other Latin America	31	29	29	34	40
Ghana	9	10	11	11	14
Other Africa	3	9	13	21	24
D.R. of Congo	8	8	7	7	8
Total	8,758	8,907	9,701	9,726	9,942

ตารางที่ 4 ปริมาณการส่งออกยางธรรมชาติ ของประเทศต่างๆ (หน่วย: 1000 เมตริกตัน) [17]

Country	2004	2005	2006	2007	2008
Thailand	2,637	2,632	2,772	2,704	2,561
Indonesia	1,875	2,025	2,287	2,407	2,408
Malaysia	1,106	1,128	1,131	1,018	916
Vietnam	480	538	680	682	619
Cote d'Ivoire	139	157	174	190	191
Liberia	115	111	111	115	81
India	71	60	71	29	76
Philippines	44	40	27	30	37
Cameroon	54	57	62	62	63
Guatemala	53	55	55	69	74
Sri Lanka	40	32	46	50	46
Other Africa ^(a)	27	37	40	43	58
Nigeria	29	25	28	29	28
Myanmar	41	48	56	62	55
Cambodia	41	41	60	53	58
Other Asia	7	9	9	10	10
Others	-	-	-	-	-
Total	6,758	6,994	7,597	7,551	7,280

(a) Export from Gabon, Ghana and D.R. of the Congo



ภาพที่ 4 น้ำยางที่ได้จากต้นยางพารา (*Hevea brasiliensis*) [20]

ยางดิบจากธรรมชาติจัดเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นหลายประการที่วัสดุอื่นไม่สามารถเทียบเคียงได้ โดยเฉพาะสมบัติทางด้านความยืดหยุ่น (elasticity) คือ เมื่อให้แรงดึงกับยางจะสามารถยืดได้หลายเท่าของความยาวเดิม และเมื่อปล่อยแรงออกยางก็จะสามารถกลับคืนสู่รูปร่างและความยาวเดิม นอกจากนี้ยางยังมีสมบัติเด่นอื่นๆ อีก เช่น มีความเหนียว (toughness) และความทนทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) ที่สูง [21-22] สามารถป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ มีความสามารถในการยึดติดกับวัสดุอื่นได้ดี เช่น โลหะและสิ่งทอ (เส้นใย ผ้าใบ ฯลฯ) ทำให้สามารถนำยางไปใช้ในงานวิศวกรรมได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม ยางดิบตามลำพังแล้วจะมีขีดจำกัดในการทำงานเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำและมีลักษณะทางกายภาพที่ไม่เสถียร โดยสมบัติต่างๆ จะแปรผันตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิอย่างมาก กล่าวคือ ยางจะอ่อนตัวและเหนียวขึ้นที่อุณหภูมิสูง แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้การใช้ประโยชน์จากยางจำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เป็นต้น หลังจากผสมสารเคมีในยางแล้ว ยางผสมที่ได้หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่ายางคอมพาวด์ (rubber compound) จะถูกนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการคงรูปยางหรือในทางเทคนิคจะเรียกว่ากระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) ยางที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวแล้วจะเรียกว่า “ยางสุกหรือยางคงรูป (vulcanizate)” ซึ่งสมบัติของยางคงรูปที่ได้จะมีความเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก และมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

แม้ว่ายางธรรมชาติสามารถคงรูปได้ด้วยเปอร์ออกไซด์หรือการใช้รังสีที่มีพลังงานสูง แต่ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันก็ยังคงเป็นระบบที่ใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ ยางธรรมชาติต้องการปริมาณของกำมะถันมากกว่าแต่ต้องการปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่า เพราะในยางธรรมชาติมีสารประกอบอินทรีย์บางชนิดที่สามารถเร่งปฏิกิริยาการคงรูปได้

ยางธรรมชาติเป็นของแข็งที่มีความเหนียวและมีความหนืดสูงมาก การผสมสารเคมีให้เข้ากับยางนั้นจึงเป็นไปได้ยาก ด้วยเหตุนี้ก่อนที่จะมีการผสมสารเคมีลงไปจึงต้องมีการบดยางหรือลดความหนืดของยางโดยการตัดน้ำหนักโมเลกุลของยางด้วยกระบวนการเชิงกล ซึ่งอาศัยแรงเฉือนในเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two-roll mill) หรือในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ขั้นตอนการบดยางเพื่อลดความหนืดของยางก่อนผสมสารเคมีนี้เรียกว่าการทำ mastication โดยปกติแล้วการบดยางที่อุณหภูมิต่ำจะให้ประสิทธิภาพการบดที่ดีเพราะยางจะมีความหนืดสูงส่งผลทำให้เกิดแรงเฉือนสูง โมเลกุลยางก็จะเกิดการฉีกขาดได้ดี แต่ที่อุณหภูมิสูง ยางจะมีความหนืดลดลงซึ่งจะส่งผลทำให้แรงเฉือนที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสมลดลงด้วย ทำให้ประสิทธิภาพในการบดยางอันเนื่องจากแรงเชิงกลลดลง แต่ในบางครั้งก็สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการบดยางที่อุณหภูมิสูงได้เช่นกัน โดยการเติมสารเปปไทเซอร์ (peptizer) ลงไปเล็กน้อย เพราะสารเคมีดังกล่าวจะช่วยทำให้โมเลกุลของยางที่ถูกตัดขาดไปแล้วไม่สามารถกลับเข้าไปทำปฏิกิริยารวมตัวกันใหม่ นอกจากนี้การบดยางที่มากเกินไปจะทำให้ยางอ่อนเกินไป ส่งผลทำให้ยางไม่สามารถรับสารตัวเติมได้ในปริมาณมาก ยางคงรูปที่ได้จึงมีความยืดหยุ่น สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงพลวัตที่ไม่ดี ดังนั้นการบดยางจึงไม่ควรบดนานเกินไปหรือบดในช่วงเวลาที่เหมาะสม เพราะนอกจากจะทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติที่ดีแล้ว ยังเป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิตอีกด้วย

ยางธรรมชาติถูกนำมาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เนื่องจากยางธรรมชาติมีข้อดีที่น่าสนใจหลายด้าน ดังนี้

- **ความยืดหยุ่น (elasticity)** สมบัติความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของยางธรรมชาติ กล่าวคือยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อมีแรงจากภายนอกมากระทำ จะเกิดการยืดออก และเมื่อเอาแรงออกจากระบบหรือแรงที่กระทำกับยางหมดไป ยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (ใกล้เคียง) ได้อย่างรวดเร็ว

- **ความเหนียวติดกัน (tack)** ยางธรรมชาติในสภาพที่ยังไม่คงรูป จะมีสมบัติดีเยี่ยมในด้านความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ เป็นต้น

- **ความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength)** เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกลึกได้ง่ายเมื่อถูกดึงยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงมากโดยที่ไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย (~20 MPa หรือสูงกว่านั้น) จึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ประเภท ถูมือยาง ถูยางอนามัย และยางรัดของ เป็นต้น นอกจากนี้การเติมสารตัวเติมหรือสารเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงขึ้น ซึ่งสมบัตินี้จะแตกต่างจากยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่มักมีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำ จึงไม่สามารถนำไปใช้งานในทางวิศวกรรมได้ นอกจากจะมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าไปช่วยเท่านั้น

- **ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength)** เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึงยืด ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีความทนทานต่อการฉีกขาดที่สูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง จึงเหมาะในการผลิตเป็น กระจาบน้ำร้อน ที่นอน เนื่องจากการแกะชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องมีการดึงชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง นอกจากนี้การเติมสารเสริมแรงลงไปก็จะช่วยปรับปรุงให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางเพิ่มสูงขึ้น

- **สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties)** ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดีและยังมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อน (heat build-up) ต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ยังมีสมบัติในการต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) จึงเหมาะสำหรับนำมาผลิตเป็นยางล้อรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

- **ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance)** ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูที่สูง แต่ยังคงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับยาง SBR เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่น เช่น ยาง EPDM, ยางคลอโรพรีน (CR), ยางบิวไทล์ และยางซิลิโคน เป็นต้น จะพบว่ายางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูที่สูงกว่ายางสังเคราะห์ที่ได้กล่าวมาข้างต้น

- **ความเป็นฉนวนทางไฟฟ้า (insulation)** ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง 10^{15} หรือ 10^{16} ohm.cm

- ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี (liquid and chemical resistance) เนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาตินั้นจัดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนชนิดที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน และ โทลูอิน เป็นต้น ความสามารถในการละลายนี้จะลดลงถ้าเกิดการคงรูปเนื่องจากการเชื่อมโยงทางเคมีของโมเลกุลเกิดเป็น โครงสร้างแบบร่างแหตาข่าย 3 มิติในยางคงรูปจะไปขัดขวางกระบวนการละลายของยาง ยางคงรูปจึงเพียงแต่เกิดการบวมตัวในตัวทำละลายเหล่านี้เท่านั้น อย่างไรก็ตามการบวมตัวของยางดังกล่าวจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ด้วยเหตุนี้ยางธรรมชาติจึงไม่ทนต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วชนิดต่างๆ แต่ยางจะทนต่อตัวทำละลายชนิดที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน หรือแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังทนต่อกรดและด่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อกรดไนตริกและกรดกำมะถันเข้มข้น

- การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ยางธรรมชาติยังคงรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ซึ่งยางที่มีสมบัติด้านนี้ดีกว่ายางธรรมชาติมีเพียง 2 ชนิดคือ ยางบิวตาไดอีน (BR) และยางซิลิโคน

- สมบัติด้าน compression set กล่าวคือยางธรรมชาติมีค่า compression set ก่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามค่า compression set ที่อุณหภูมิต่ำยางธรรมชาติจะสูงขึ้นเนื่องจากยางอาจเกิดผลึกทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไป ในขณะที่ค่า compression set ที่อุณหภูมิสูงของยางธรรมชาติจะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากยางธรรมชาติไม่ทนต่อความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งจะส่งผลทำให้สมบัติ compression set ด้อยลง

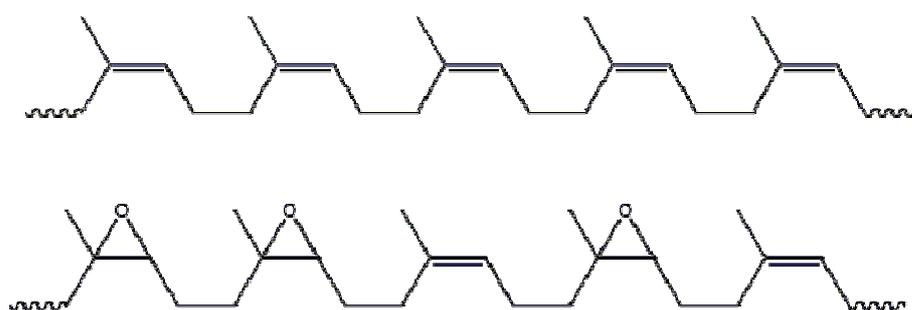
- การกระเด็นกระดอน (rebound resilience) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระเด็นกระดอนสูง และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ยางจะสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อน (มี hysteresis ต่ำ) ยางธรรมชาติจึงมีความร้อนสะสมต่ำเมื่อถูกใช้งานในเชิงพลวัต ยางชนิดนี้จึงเหมาะสมในการใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ยางที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางของรถบรรทุกหรือยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่มีความร้อนสะสมสูงอาจทำให้ยางเกิดระเบิดได้ง่าย

- อุณหภูมิในการใช้งาน (service temperature) ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ทั้งที่อุณหภูมิตั้งแต่ -55°C จนถึง 70°C อย่างไรก็ตามหากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนานๆ ยางอาจเกิดการตกผลึกซึ่งจะทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียสมบัติด้านความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิในการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่างๆก็จะด้อยลงเนื่องจากความร้อนจะทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งในบางกรณีที่มีการออกสูตรผสมเคมียางได้อย่างเหมาะสม (มีการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลง) ทำให้สามารถใช้งานยางธรรมชาติได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงถึง 90°C หรืออาจสูงถึง 100°C

ยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันจะมีสมบัติเป็นพอลิเมอร์แบบเทอร์โมเซต (thermosetting- polymer) ดังนั้นจึงไม่สามารถนำยางดังกล่าวมารีไซเคิลด้วยการหลอมเพื่อขึ้นรูปใหม่ได้อีก เนื่องจากโมเลกุลของยางจะเกิดการสลายตัวก่อนที่จะเกิดการหลอม ซึ่งก่อให้เกิดปัญหามลภาวะจากการสะสมและการทำลายขยะจากวัสดุประเภทยางตามมา จึงได้มีการพัฒนาคิดค้นยางที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก หรือ Thermoplastic elastomer (TPE) เพื่อนำมาทดแทนยางแบบเดิม โดยตัว TPE เองจะรวมสมบัติของยางและพลาสติกไว้เข้าด้วยกัน กล่าวคือจะมีสมบัติของยางที่อุณหภูมิต่ำ (ช่วงอุณหภูมิการใช้งาน) แต่เมื่ออุณหภูมิแวดล้อมสูงขึ้นจนถึงค่าอุณหภูมิหนึ่งจะทำให้ TPE มีความอ่อนตัวและไหลได้เหมือนกับสมบัติของพลาสติก และเมื่อทำให้ TPE เย็นตัวลงจะทำให้ TPE กลับมามีสมบัติเหมือนยางอีกครั้ง โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวไม่ได้ทำให้โครงสร้างของ TPE เปลี่ยนแปลงหรือเกิดการสลายตัว ดังนั้นจึงสามารถนำ TPE ไปผ่านการหลอมขึ้นรูปใหม่ซ้ำได้หลายรอบ TPE จึงจัดเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมอย่างมากเพื่อนำมาใช้ทดแทนยางเทอร์โมเซตแบบดั้งเดิม นอกจากนี้ยังสามารถช่วยลดพลังงานและลดมลภาวะจากกระบวนการผลิตได้อีกด้วย

2.3 ยางอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)

ยางอีพอกไซด์เป็นยางธรรมชาติที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยใช้สารประเภทกรดเปอร์ออกซี (Peroxy acid) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีโมเลกุลของออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติทำให้ ENR มีความเป็นขี้เพิ่มขึ้น และมีสูตรโครงสร้างดังแสดงไว้ในภาพที่ 5



ภาพที่ 5 โครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางอีพอกไซด์ (ENR)

ENR จึงเป็นยางที่เกิดจากการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติตรงบริเวณตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์โดยเกิดผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) โดยที่ ENR ที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ตั้งแต่ร้อยละ 10 – 50 จะทำให้มีความเป็นขี้ที่สูง

กว่ายางธรรมชาติ ส่งผลให้ยาง ENR ทนทานต่อความร้อนและน้ำมันได้ดีขึ้น นอกจากนี้แล้วยาง ENR เกรดที่มีร้อยละโดยโมลของออกไซด์สูงถึงร้อยละ 50 จะมีความเป็นขั้วสูงเทียบเท่ากับยางไนไตรล์ (NBR) ที่มีปริมาณของอะคริโลไนไตรล์ปานกลาง [23] นอกจากนี้ยังพบอีกว่า ENR ที่มีการเสริมแรงด้วยซิลิกาจะมีสมบัติคล้ายกับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ (carbon black) อีกด้วย ซึ่ง ENR สามารถเตรียมได้โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การเตรียม ENR จากปฏิกิริยาออกไซด์เริ่มต้นครั้งแรกในปี 1922 ซึ่งเป็นวิธีการที่ง่ายวิธีหนึ่งที่ใช้ในการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ โดยการใช้กรดเปอร์ออกซีในการทำปฏิกิริยา เช่น กรดเปอร์เบนโซอิก (perbenzoic acid) กรดเปอร์ฟทาลิก (perphthalic acid) กรดเปอร์อะซิติก (peracetic acid) เนื่องจาก peracid สามารถเข้ากันได้กับระบบที่เป็นน้ำ (aqueous system) ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติสามารถเตรียมได้หลายวิธี ทั้งในสถานะน้ำยางและสารละลาย [24]

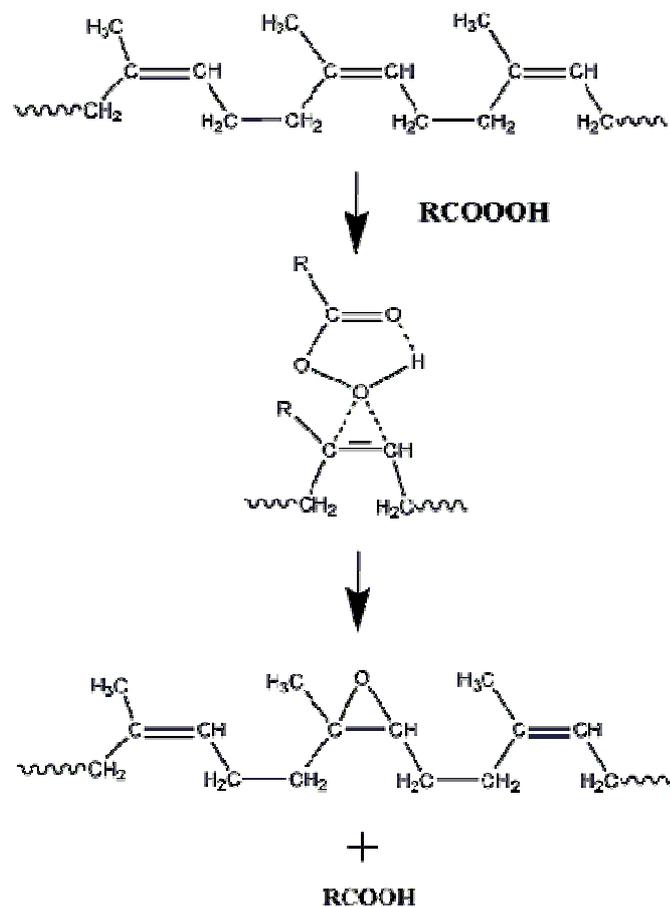
ปฏิกิริยาในสถานะน้ำยาง

1. น้ำยางที่จะใช้ในการปรับสภาพโครงสร้างเป็น ENR นั้นก่อนอื่นจะต้องทำให้อนุภาคของยางมีความเสถียรเสียก่อนโดยการเติมสารลดแรงตึงผิว ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีหลายประเภทสามารถแบ่งเป็น 3 ประเภทใหญ่ได้แก่ สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ (Anionic surfactant) เช่น Sodium alkyl sulfate, Sodium linear alkyl benzenesulfonate เป็นต้น สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (Cationic surfactant) เช่น Alkyl trimethyl ammonium salts และสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Non-ionic surfactant) เช่น พอลิเอทิลีนออกไซด์ เป็นต้น

2. การเตรียมสารละลายของกรดเปอร์ฟอร์มิก (Performic acid) โดยการใช้ formic acid และ hydrogen peroxide ทำปฏิกิริยากันจนเกิดเป็น peroxyformic acid และน้ำ จากนั้น peroxyformic acid ที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดการ epoxidation อย่างรวดเร็วในโครงสร้างของโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว

3. การเติมสารละลายกรดของเปอร์ออกซีฟอร์มิก (Peroxyformic acid) โดยการใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากนั้นเติมสารละลายกรดเปอร์ออกซีฟอร์มิก ในขณะที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (in-situ performic epoxidation) โดยมีการควบคุมสถานะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนออกไซด์ โดยน้ำยางธรรมชาติที่นำมาใช้จะต้องผ่านการทำให้มีความเสถียรต่อกรดเสียก่อน โดยการเติมสารเพิ่มความเสถียรชนิด

ไม่มีประจุ จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 60 – 70°C [24] โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะทำให้ได้ ENR ที่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติ โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากการที่ออกซิเจนของเปอร์ออกไซด์เข้าไปจับบริเวณตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้เกิดสถานะทรานซิชันไบไซคลิก (Bicyclic transition state) หลังจากนั้นเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ได้เป็นโมเลกุลที่มีหมู่เอพอกไซด์ และได้กรดฟอร์มิกกลับคืนมาจากปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชัน (โดยกลไกของปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 6) จากนั้นนำน้ำยางเอพอกไซด์ที่ได้มาทำการจับตัวโดยใช้เมทานอลตามด้วยการล้างน้ำกลั่นแล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C



ภาพที่ 6 ปฏิกิริยา Epoxidation ระหว่าง polyisoprene กับ peroxide [25]

ปฏิกิริยาในสถานะสารละลาย

โดยการนำยางแห้งหรือยางธรรมชาติเหลวทำให้เป็นสารละลายยางก่อน โดยการนำยางดังกล่าวมาละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น โทลูอีน จากนั้นจึงเติมสารอ็อกไซค์ลงไปในระบบ เช่น กรดเปอร์เบนโซอิก (Perbenzoic acid) กรดเปอร์ฟทาลิก (Perphthalic acid) กรดเปอร์แอสติก (Peracetic acid) หรือกรดฟอร์มิค

Burfield และคณะวิจัย [26] ได้มีการศึกษาสมบัติของยาง ENR อาทิเช่น ผลจากการตัดแปรรูปโครงสร้างของยางธรรมชาติให้เกิดเป็นโครงสร้างของอ็อกไซค์ซึ่งทำให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) สูงกว่ายางธรรมชาติ และการที่ยาง ENR ซึ่งมีปริมาณร้อยละโดยโมลของอ็อกไซค์ที่สูงขึ้นนั้นจะส่งผลให้ค่า T_g สูงขึ้นตามไปด้วย การเพิ่มของค่า T_g เป็นผลมาจากการลดลงของปริมาตรอิสระ (Free volume) ของสายโซ่โมเลกุล ในส่วนของสมบัติการบวมตัวของ ENR นั้นจะดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เพราะการตัดแปรรูปให้โครงสร้างของ ENR มีสภาพที่เป็นขั้วมากขึ้น จึงทำให้ ENR สามารถทนทานต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดีกว่ายางธรรมชาติ และความสามารถในการทนต่อตัวทำละลายจะมากขึ้นเมื่อ ENR มีปริมาณร้อยละโดยโมลของอ็อกไซค์เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้สมบัติในด้านการซึมผ่านแก๊สของยาง ENR ที่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่ พบว่าการซึมผ่านของแก๊สจะลดลงเมื่อร้อยละโดยโมลของอ็อกไซค์เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการความสามารถในการเคลื่อนที่ของส่วน isoprene เกิดได้ลดลง และความหนาแน่นของ ENR ที่เพิ่มขึ้น สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยาง ENR แสดงไว้ในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 แสดงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยางอีพอกไซค์ที่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่ [26]

Modification level (mole %)	Modulus (MN.m ⁻²)			Relaxed modulus MR 100 (MN.m-2)	Tensile strength (MN.m-2)	Elongation At break (%)	Hardness (IRHD)	Dunlop Resiliene (%)
	100%	200%	300%					
	Control	1.0	1.8					
5.5	1.1	1.9	3.4	0.99	7.0	380	43	81.1
10.5	1.1	2.0	3.4	-	7.6	400	43	79.6
15.4	1.1	2.0	3.7	-	7.6	380	44	79.5
20.4	1.3	-	-	-	2.0	180	45	74.3
30.0	1.0	2.0	-	-	1.0	200	-	-

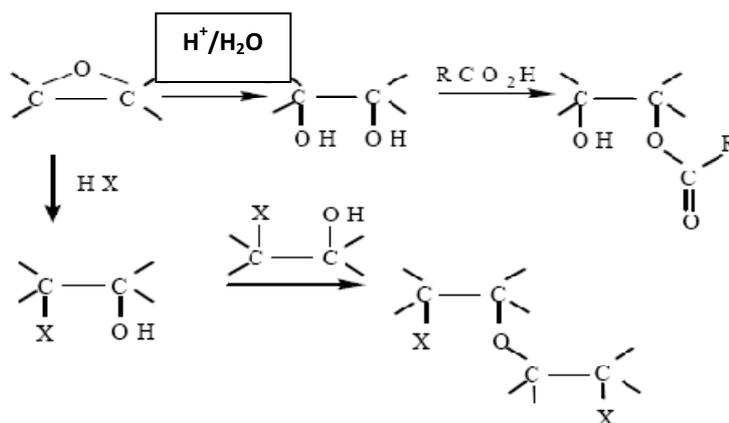
จากข้อมูลในตารางที่ 2.5 จะเห็นได้ว่าค่ามอดูลัส และความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึงของยาง ENR ที่มีร้อยละโดยโมลอีพอกไซค์ 5 – 15 จะสูงขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ใช้เป็นตัวอ้างอิง (Control)

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของไดอีนอีลาสโตเมอร์ สามารถทำได้โดยใช้ peracid และ peroxide ต่างๆ ชนิดของสารอีพอกไซค์จะแตกต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับไดอีนอีลาสโตเมอร์ที่ใช้ ดังแสดงดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ประเภทสารออกซิไดซ์ชนิดต่างๆ [23]

Epoxidizing agents	Elastomer	Reaction
Benzoyl peroxide	Polyisoprene	Solution
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide + dioxomolydenum bis(acetyl acetate)	Polybutadiene	Solution
Perbenzoic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Monoperphthalic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
<i>m</i> -Chloroperbenzoic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Peracetic acid	EPDM, Butyl, Polybutadiene,	Solution and latex
Hydrogen peroxide + Acetic acid	Polyisoprene	
Hydrogen peroxide and Acetic acid+toluene- <i>p</i> -sulfonic acid	Polyisoprene Polybutadiene, Natural rubber	Solution Solution
Hydrogen peroxide + Formic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution and latex
Hydrogen peroxide + Formic acid + A second acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
N-Phenylcarbamoyl azoformate H ₂ O ₂ + Ce(SO ₄) ₂ + Polyether	Polybutadiene, Natural rubber	Solution

ระหว่างกระบวนการออกซิเดชันจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งขึ้นอยู่กับพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ชนิดของรีเอเจนต์ และความเข้มข้นของกรด ซึ่งจะทำให้เกิดเตตระไฮโดรฟิวแรน และหมู่ไฮดรอกซิล เอสเทอร์ คาร์บอนิล และหมู่อีเทอร์ ดังแสดงในกลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงในภาพที่ 7 [23]



ภาพที่ 7 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำ Epoxidation ของ ENR [23]

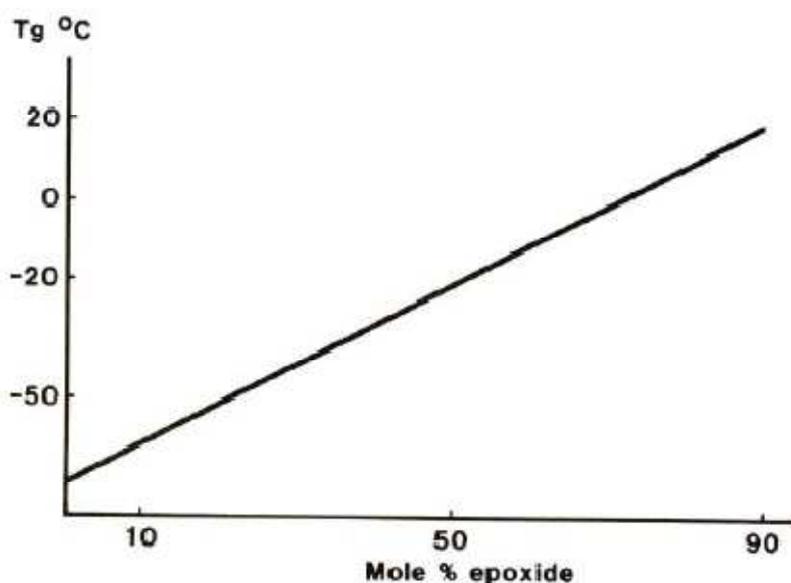
จากปฏิกิริยาดังกล่าวพบว่า ที่ความเข้มข้นกรดสูงจะเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้ (by-product) สูง ในขณะที่ความเข้มข้นของกรดต่ำพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต่ำกว่า โดยที่สามารถตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่เกิดในปฏิกิริยาข้างเคียงโดยเทคนิค ^1H-NMR และ IR โดยข้อมูลจากทั้ง 2 เทคนิค แสดงถึงสัญญาณของหมู่ฟังก์ชัน (แสดงไว้ในตารางที่ 7)

ตารางที่ 7 แสดงตำแหน่งการดูดกลืนแสงของ IR และ Chemical shift ของ ^1H-NMR [22]

Functional group	[IR]	[^1H-NMR]
	Wavenumber (cm^{-1})	Chemical shift (ppm)
Hydroxyl (-OH)	3600-3200	-
-C-H	-	3.85
Ester	1720-1740	-
Carbonyl	1710-1740	-
Formate	1725	9.75
Tetrahydrofuran	1065	3.65
Epoxy (<i>cis</i> -1,4-polyisoprene)	1250,870	2.70

Gelling และคณะวิจัยได้ทำการศึกษาการเกิดอิมพอกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยเปอร์ออกไซด์ิก ทำให้ได้ยาง ENR ที่มีร้อยละโดยโมลอิพอกไซด์เท่ากับ 25, 50 และ 75 โดยในการเตรียมร้อยละโดยโมลอิพอกไซด์ในช่วง 25-100 จะต้องใช้ปริมาณของเปอร์ออกไซด์สูง และอุณหภูมิสูง จะส่งผลต่อโครงสร้าง และสมบัติของยาง ENR ที่ได้ซึ่งยาง ENR ที่ได้มี 2 ลักษณะ คือ ที่ความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์สูง และที่อุณหภูมิสูงจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น คือ ปฏิกิริยาการเกิดวงอิพอกไซด์ ส่งผลให้มีการเกิดเจลมากขึ้น ในขณะที่ความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์ต่ำ และอุณหภูมิต่ำปานกลาง การเกิดอิมพอกซิเดชันจะไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ส่งผลให้ไม่เกิดเจล [27]

ในการเพิ่มขึ้นของหมู่อิพอกไซด์ทุกๆ 1 เปอร์เซ็นต์โมลบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ จะส่งผลให้ค่า T_g เพิ่มขึ้น 0.93°C [28] ดังแสดงในภาพที่ 8 เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยโมลอิพอกไซด์กับค่า T_g ได้กราฟเส้นตรง สามารถนำมาใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณ หรือร้อยละโดยโมลอิพอกไซด์ได้ซึ่งพบว่า ENR-25 มีค่า T_g ประมาณ -47°C และ ENR-50 มีค่า T_g ประมาณ -22°C ผลจากการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g จะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพอย่างเห็นได้ชัด



ภาพที่ 8 การเปลี่ยนแปลงของค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ที่ร้อยละโดยโมลอิพอกไซด์ต่างๆ [28]

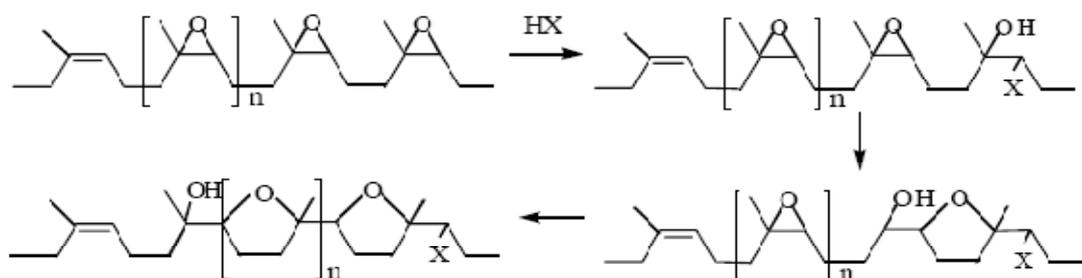
ยาง ENR สามารถนำมาประยุกต์ทำผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายประการ ซึ่งตัวอย่างการใช้งานยาง ENR สามารถแสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 แสดงข้อดีและการประยุกต์ใช้งานของ ENR

ข้อดีของ ENR	การประยุกต์ใช้งาน
ทนทานต่อน้ำมัน	ท่อ ซีล ข้อต่อ และสายยาง
การซึมผ่านของอากาศที่ต่ำ	เบลคเดอร์ ยางใน ใช้เคลือบภายในท่อ
เสริมแรงได้ด้วยซิลิกา	ใช้งานที่ต้องการความแข็งแรงสูงแต่ไม่ต้องการให้เป็นสีดำ
ความต้านทานต่อการหมุนตำ	ดอกยางรถยนต์ พื้นยาง พื้นรองเท้ากีฬา
การหน่วง	ป้องกันการสั่นของเครื่องกลทางวิศวกรรม

2.3.1 การเปิดวงของยางอียพอกไซค์

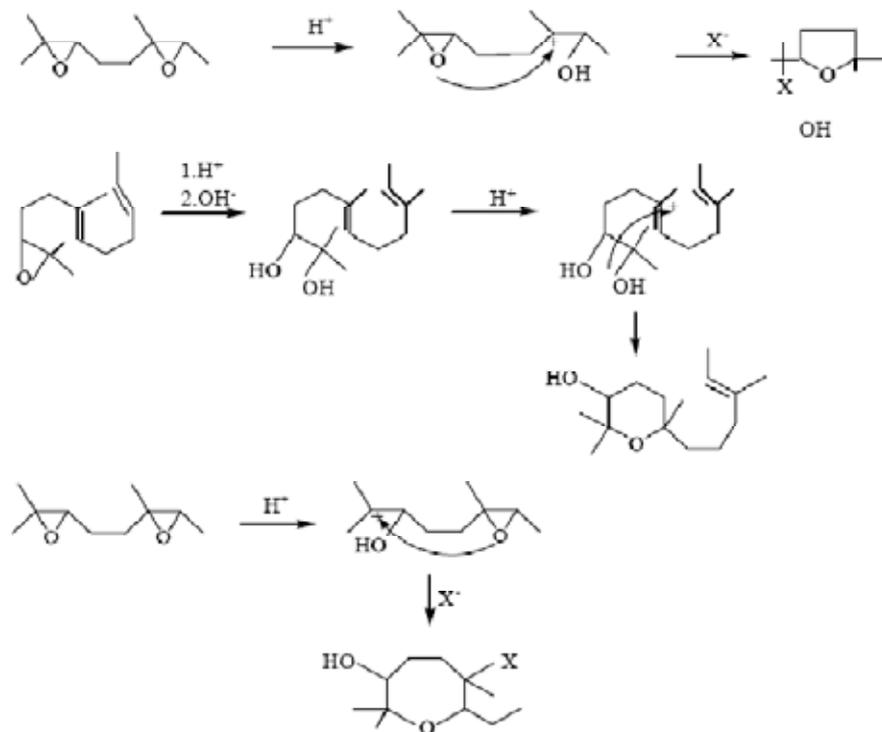
ปฏิกิริยาการเปิดวงนี้เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาอียพอกซิเดชัน เพราะในขณะที่เกิดปฏิกิริยามีน้ำและกรดอยู่ด้วย ทำให้วงแหวนอียพอกไซค์ที่อยู่ภายในโมเลกุลเปิดออก โดยที่ปฏิกิริยาการเปิดวงของ ENR จะขึ้นอยู่กับร้อยละโดยโมลของอียพอกไซค์ที่ร้อยละโดยโมล อียพอกไซค์สูงจะมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงที่สูงกว่า เมื่อเทียบกับ ENR ที่มีร้อยละโดยโมลของอียพอกไซค์ต่ำกว่า และส่งผลให้โอกาสเกิดเป็นวงพิวเรนน้อยลงด้วย โดยปฏิกิริยาการเปิดวงและการเกิดวงพิวเรนสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 9 [27] นอกจากนี้การที่โมเลกุลของ ENR มีหมู่อียพอกไซค์ ซึ่งมีลักษณะเป็นวงสามเหลี่ยม (three-membered rings) ทำให้ยาง ENR มีความว่องไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยามาก และจะเกิดปฏิกิริยาเปิดวงได้ง่ายโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสามารถนำ ENR เป็นสารเริ่มต้นในการตัดแปรรูปโครงสร้างต่อไปให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่เข้าทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 9 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอียพอกไซค์และการเกิดวงพิวเรน [28]

2.3.2 ยางฟิวแรน

ผลิตภัณฑ์รองที่ได้เมื่อมีการเพิ่มปริมาณกรด และเพิ่มอุณหภูมิในการทำออกซิเดชันของยางธรรมชาติกับเปอร์ออกไซด์คือ ยางฟิวแรน ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความแข็ง เปราะ และมีค่า T_g ประมาณ 100°C ซึ่งมีสมบัติหลายประการที่คล้ายกับพอลิสไตรีน แสดงดังปฏิกิริยาในภาพที่ 10 [29]



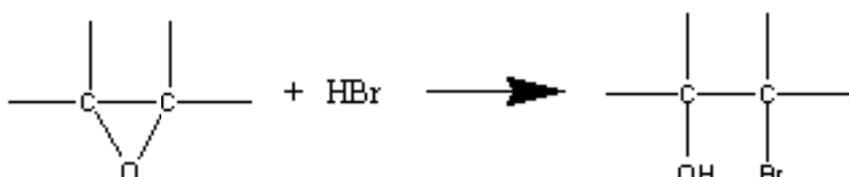
ภาพที่ 10 ปฏิกิริยาการเกิดยางฟิวแรน [29]

2.3.3 การวิเคราะห์หาปริมาณอีพอกซิเดชัน

การวิเคราะห์หาปริมาณอีพอกซิเดชัน สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคดังต่อไปนี้

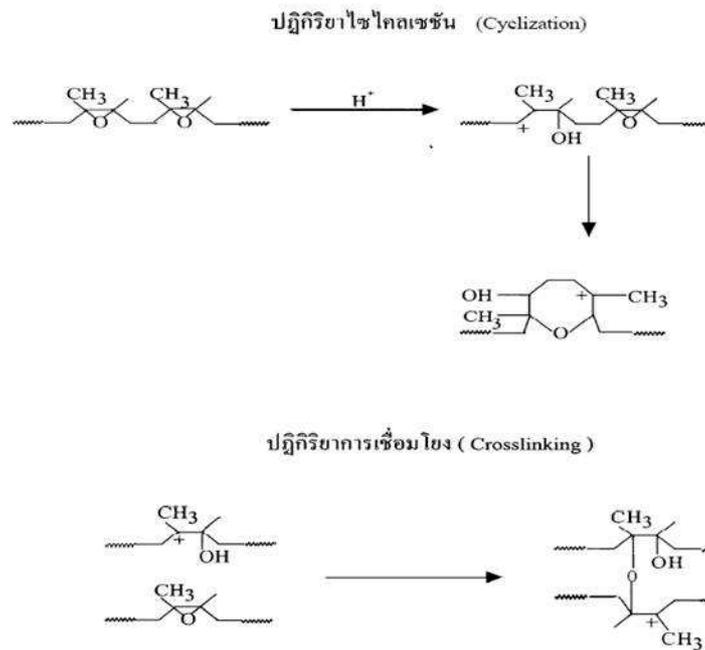
เทคนิคการไตเตรต

การคำนวณปริมาณอีพอกไซด์โดยใช้เทคนิคการไตเตรตกับไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr) ในสารละลายกรดแอซิดิก โดยที่กรดคาร์บอกซิลิก อัลดีไฮด์ อีเทอร์ เอสเทอร์ และเปอร์ออกไซด์ที่ปรากฏในระบบจะไม่เข้าไปรบกวนปฏิกิริยาการไตเตรต แต่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับ HBr อย่างช้าๆ โดยจะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ภาพที่ 11 แสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีของหมู่เอพอกไซด์กับกรดไฮโดรโบรมิก [30]

การไตเตรตโดยตรงของวงออกซิแรน (Oxirane ring) กับ HBr พบว่ามีสารรบกวนน้อยสำหรับพอลิไอโซพรีนที่ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ต่ำ (ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์เท่ากับ 5) สำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์มากกว่า 15 พบว่ามีข้อจำกัดในการละลายในตัวทำละลาย เทคนิคการไตเตรตด้วย HBr เป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และมีความรวดเร็ว จึงเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ ENR ที่ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์น้อยกว่า 15 [31] เนื่องจากหากมีปริมาณของหมู่เอพอกไซด์มีมากจะมีผลทำให้สารตัวอย่างไม่สามารถละลายได้หมด หรืออาจเกิดจากมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นคือการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของหมู่เอพอกไซด์ที่อยู่ใกล้กัน ปฏิกิริยานี้จะไม่เกิดเมื่อปริมาณร้อยละโดยโมลของอีพอกไซด์มีค่าต่ำ หรืออาจเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงเกิดขึ้นดังปฏิกิริยาในภาพที่ 12



ภาพที่ 12 แสดงการเกิดปฏิกิริยาไซโคลเซชันและปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของหมู่อีพอกไซด์ [32]

การใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Spectroscopy; FT-IR)

โดยปกติเมื่อโมเลกุลของสารอินทรีย์ดูดกลืนพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรดจะทำให้เกิดการสั่นภายในโมเลกุล (Molecular vibration) การสั่นของพันธะในโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของขั้วคู่ (Dipole moment) ซึ่งเกิดจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด หมู่ฟังก์ชันต่างๆ จะมีตำแหน่งการดูดกลืนเฉพาะตัวที่ต่างกัน โดยทั่วไปจะบอกตำแหน่งของการดูดกลืนรังสีเป็นเลขคลื่นที่มีหน่วย (cm^{-1}) โดยความเข้มของสัญญาณการดูดกลืนรังสีจะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง สำหรับตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถเตรียมได้โดยการอัดด้วย KBr หรือ NaCl ในทางตรงกันข้ามถ้าตัวอย่าง ENR แห่งสามารถละลายด้วยตัวทำละลาย และเตรียมเป็นแผ่นบางๆ โดยใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120°C หรืออาจจะวิเคราะห์ตัวอย่างโดยตรง โดย IR แผ่นฟิล์มอาจจะถูกเตรียมโดยใช้แผ่นกระจกซิลเวอร์เฮไลด์ (Silver halide) [33]

สัญญาณการดูดกลืนรังสีของวงแหวนออกซิเรนจะปรากฏเลขคลื่น $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสายโซ่หลักของไดอินพอลิเมอร์ เมื่อสายโซ่หลักของ *cis*-1,4-Polyisoprene ที่ถูกตัดแปรโครงสร้างของ *cis*-epoxy จะปรากฏสัญญาณการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 870 cm^{-1} การหาปริมาณ epoxy สามารถทำได้โดยใช้กราฟมาตรฐาน (Calibration internal

standard) โดยการหาอัตราส่วนของความเข้มของการดูดกลืนรังสีของเลขคลื่น 870 cm^{-1} ต่อเลขคลื่นที่ 1375 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ของหมู่เมทิลของหน่วยไอโซพรีนเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของหมู่เอพอกซีคำนวณจาก [31]

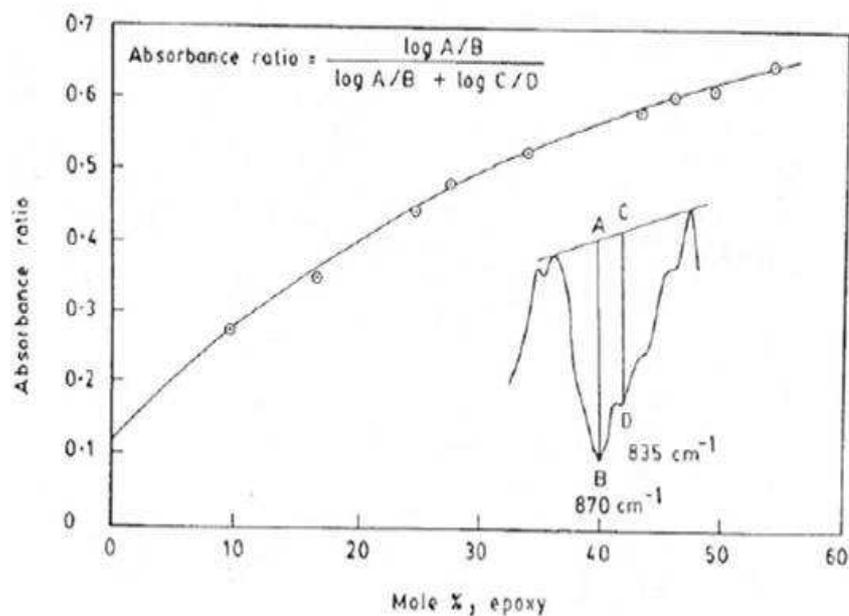
$$A_r = a_{870}/(a_{870} + a_{835})$$

เมื่อ A_r = อัตราส่วนความเข้มข้นของสัญญาณการดูดกลืนรังสี

a_{870} = ความเข้มของสัญญาณการดูดกลืนรังสีของยาง ENR ที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}

a_{835} = ความเข้มของสัญญาณการดูดกลืนรังสีของยาง ENR ที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}
ซึ่งเป็นหน่วยของไอโซพรีน

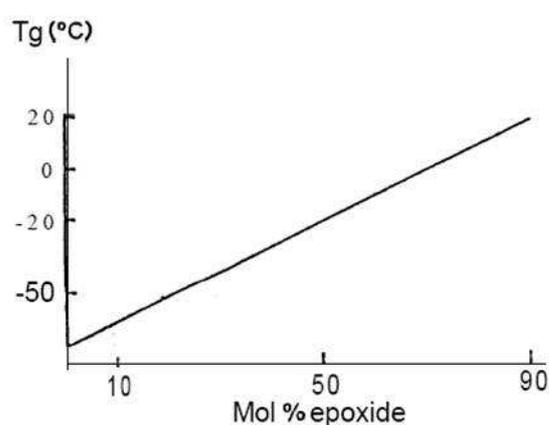
กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเคชันโดยได้จากการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนการดูดกลืนรังสีเทียบกับร้อยละโดยโมลอีพอกซี ดังแสดงดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 Calibration curve ในการหาปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกซีของยางอีพอกซีเหลว โดยเทคนิค IR [33]

การใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry Technique; DSC)

วิธีนี้เป็นการวัดโดยใช้เทคนิค DSC เพื่อหาค่า T_g (onset) ค่า T_g (onset) คือ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) โดยทำการวัดที่ตำแหน่งซึ่งกราฟมีการเปลี่ยนแปลงความชัน เรียกตำแหน่งนี้ว่า onset โดยค่า T_g ของ ENR กับจำนวนโมลของหมู่อีพอกไซด์มีความสัมพันธ์กันเป็นเส้นตรง ดังนั้นในการหาปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ตัวอย่างจึงจำเป็นต้องมีการสร้างกราฟมาตรฐานขึ้นซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณหมู่อีพอกไซด์ กับ $1/T_g$ (onset) ดังแสดงในภาพที่ 14



รูปที่ 14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ซึ่งวัดด้วยเทคนิค DSC กับปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ [34]

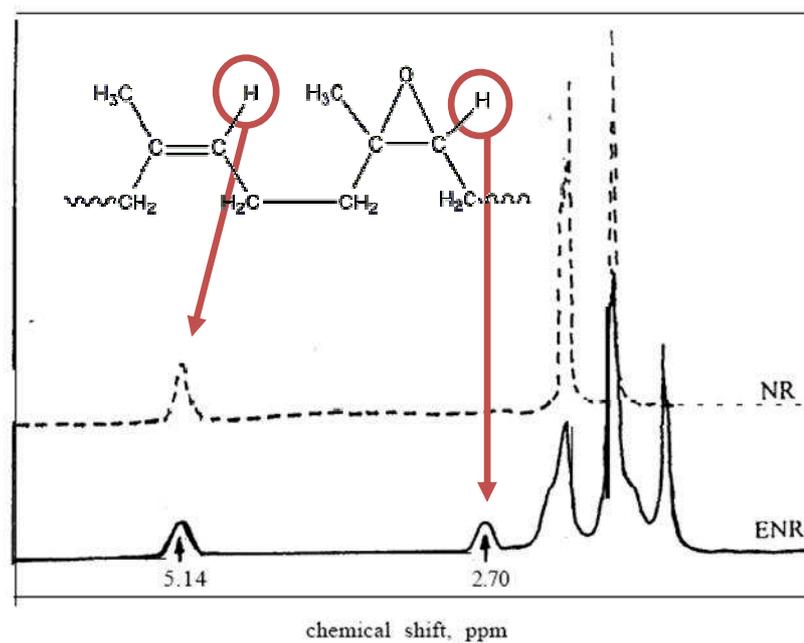
ค่า T_g จะเปลี่ยนแปลงไป 0.85 K ต่อ 1% mol ของหมู่อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ความเที่ยงตรงในการวัด 3 ครั้งอยู่ในช่วง ± 0.2 K ดังนั้นความแม่นยำจากการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค DSC จึงอยู่ในช่วง $\pm 0.25\%$ mol โดยทั่วไปเทอร์โมแกรมแสดงค่า T_g จะมีความกว้างประมาณ 10°C แต่เมื่อปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเกิดขึ้นอย่างไม่เป็นเนื้อเดียวกันจะส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ได้รับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีในปริมาณที่แตกต่างกันด้วย ทำให้เห็นกราฟแสดงค่า T_g กว้างมากขึ้น

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) สามารถแบ่งได้อีก 2 เทคนิคย่อย คือ

1. $^1\text{H-NMR}$ เป็นวิธีที่ทำได้รวดเร็ว และสามารถหาโครงสร้างของสารตัวอย่าง ได้อินพอลิเมอร์ของโอลิฟินิกโปรตอนเกิดการเรโซแนนซ์โดยจะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.14 ppm สำหรับของโปรตอนที่ติดอยู่กับหมู่เอพอกไซด์ใน ENR จะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm (ดังแสดงในภาพที่ 15) ซึ่งจากเทคนิคดังกล่าวสามารถคำนวณหาปริมาณเอพอกไซด์ได้จากสมการต่อไปนี้

$$\% \text{ Epoxide content} = 100 \times \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}}$$

$A_{2.70}$ = พื้นที่พีคที่ตำแหน่ง 2.70 ppm (Proton adjacent epoxide unit)
 $A_{5.14}$ = พื้นที่พีคที่ตำแหน่ง 5.14 ppm (Olefinic proton)



ภาพที่ 15 สเปกตรัมของยางธรรมชาติและยางเอพอกไซด์ที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ [31]

ความถูกต้องแม่นยำในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีที่เกิดขึ้น นอกจากนี้แล้วปริมาณของอีพอกไซด์ที่เกิดขึ้น หากเกิดขึ้นต่ำมากหรือสูงมากก็จะทำให้เกิดความผิดพลาดในการอินทิเกรตพีคของโปรตอนมากขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตามสำหรับยางอีพอกไซด์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์อยู่ในช่วง 20-75% mol นั้น ความเที่ยงตรงของผลการทดลองเมื่อมีการทดลองซ้ำหลายๆครั้งจะอยู่ในช่วง $\pm 1.5\%$ mol ถ้าหากต้องการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นนั้นสามารถทำได้โดยเพิ่มความสามารถในการแยกพีคของเครื่อง (Resolution)

2. $^{13}\text{C-NMR}$ การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิคดังกล่าวในยาง ENR ที่ได้จากพอลิไดอิน ได้แก่ 1,4-Polybutadiene และ 1,4-Polyisoprene ได้มีนักวิจัยหลายๆท่าน ได้ทำการศึกษาตัว 1,4-Polyisoprene และพบสัญญาณของ $^{13}\text{C-NMR}$ คาร์บอนของโอเลฟินส์ที่สัญญาณ 125 ppm และคาร์บอนของอีพอกไซด์เกิดเรโซแนนซ์ที่สัญญาณ 64 ppm ดังนั้นวิธีการคำนวณหาปริมาณของหมู่อีพอกไซด์จากสเปกตรัมที่ให้จะไปในการทำงานเดียวกันกับเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ โดยการรวมพื้นที่ใต้สัญญาณที่ 64 ppm และ 125 ppm ดังนั้นสามารถหาร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ได้ดังนี้ [30]

$$\% \text{ Epoxide content} = 100 \times \frac{A_{64.5}}{A_{64.5} + A_{124.4,125,125.7}}$$

โดย $A_{124.4}$ และ $A_{125.7}$ เป็นพื้นที่ใต้พีคคาร์บอนของโอเลฟิน
 $A_{64.5}$ เป็นพื้นที่ใต้พีคคาร์บอนของหมู่อีพอกไซด์

2.4 ยางเทอร์โมพลาสติกหรือเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers, TPEs)

การสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับอุตสาหกรรมยางพาราเป็นสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งที่จะนำนวัตกรรมทางเทคโนโลยี รวมทั้งนวัตกรรมที่ต่อยอดจากการวิจัยและพัฒนา เพื่อไปสร้างมูลค่าให้กับอุตสาหกรรมยางพาราทั้งในระดับการแปรรูปยางพาราวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ปลายน้ำ โดยเฉพาะวัสดุยางแห่งอนาคตที่เรียกว่า “เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomer: TPE)” ซึ่งในปัจจุบัน TPE จัดเป็นวัสดุที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย และมีการนำเข้าไปในรูปของเม็ดพลาสติกผสมสำเร็จรูป (compound) จากต่างประเทศ เพื่อนำมาทำการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ เนื่องจากประเทศไทยกำลังได้รับการพัฒนาให้เป็นฐานการผลิตรถยนต์ในภูมิภาคนี้ ทำให้มีความต้องการ

ชิ้นส่วนยางในรถยนต์เป็นจำนวนมาก ในขณะที่อุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนยางของไทยสามารถรองรับความต้องการได้เพียงจำนวนหนึ่ง ทำให้ต้องมีการนำเข้ายางจากต่างประเทศซึ่งมีราคาที่สูงกว่า ดังนั้นในฐานะที่ประเทศไทยเป็นผู้นำในการผลิตยางธรรมชาติของโลก จึงควรมีการส่งเสริมงานวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีในการผลิตยาง TPE ซึ่งมีการใช้ยางธรรมชาติเป็นส่วนประกอบเพื่อทดแทนการนำเข้ายางสังเคราะห์จากต่างประเทศ เพื่อผลิตเป็นชิ้นส่วนต่างๆ เช่น อุปกรณ์ยานยนต์ ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถช่วยลดต้นทุนในการผลิตและยังลดปริมาณการนำเข้าได้อีกทาง ยิ่งไปกว่านั้นยังเป็นการช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติได้อีกด้วย

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer, TPE) หรือบางครั้งอาจเรียกว่าเทอร์โมพลาสติกเรबर (Thermoplastic rubber) จัดอยู่ในกลุ่มของโคพอลิเมอร์หรือการผสมทางกายภาพ (physical mixing) ของพอลิเมอร์ เช่น พลาสติกและยางธรรมชาติ ซึ่งทำให้วัสดุชนิดนี้มีสมบัติของความเป็นเทอร์โมพลาสติกและอีลาสติกร่วมด้วยซึ่งแตกต่างจากวัสดุประเภทเทอร์โมเซตหรือลาสโตเมอร์แบบดั้งเดิม ทำให้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีความง่ายต่อกระบวนการขึ้นรูปในอุตสาหกรรมการผลิตในปัจจุบัน เช่น การขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีด, กระบวนการอัด และกระบวนการอัดรีด เป็นต้น โดยที่เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จะมีความแตกต่างจากเทอร์โมเซตตรงที่ชนิดของการเชื่อมขวางภายในโมเลกุล ซึ่งการเชื่อมขวางของเทอร์โมเซตพอลิเมอร์จะเป็นลักษณะของการเกิดพันธะโควาเลนต์ซึ่งเกิดขึ้นขณะการนำยางมาผ่านกระบวนการวัลคาไนคาในเซชัน ทำให้ยางมีสมบัติอีลาสติคเนื่องจากโมเลกุลของยางจะไม่เกิดการเลื่อนไถลออกจากกันเมื่อได้รับแรงดึง จึงไม่เกิดการเสียรูปอย่างถาวร แต่การเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลดังกล่าวจะทำให้โมเลกุลไม่สามารถเคลื่อนที่หรือไหลได้แม้ว่าจะมีการให้พลังงานความร้อนสูงก็ตาม โดยที่ยางจะไม่เกิดการหลอมตัวแต่จะเกิดการสลายตัวของสายโซ่หลักแทน ในขณะที่การเชื่อมขวางภายในโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จะเกิดอย่างอ่อนๆ เกิดในลักษณะของแรงยึดเหนี่ยวชนิด dipole-dipole interaction หรือการเกิดพันธะไฮโดรเจน จากสมบัติดังกล่าวทำให้เราสามารถนำ TPE มารีไซเคิล หรือเศษยาง (scrap) ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปมาทำการขึ้นรูปใหม่ได้

2.4.1 ลักษณะทางเคมีและโครงสร้างของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

โดยปกติแล้วยางเทอร์โมเซตจะเป็นอย่างที่ผ่านกระบวนการเติมสารเคมีหรือสารเติมต่างๆ แล้วนำไปผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันเพื่อทำให้เกิดการเชื่อมโยงของพันธะเคมี เกิดเป็นโครงสร้างแบบร่างแหตาข่าย ซึ่งทำให้ยางเทอร์โมเซตมีสมบัติอีลาสติก กล่าวคือเมื่อมีการให้แรงดึงกับยาง โมเลกุลของยางจะไม่เกิดการเคลื่อนไหวหรือเกิดการไถล (slip) ออกจากกัน นอกจากนี้การเกิด crosslink ภายในโมเลกุลของยางยังทำให้ยางไม่เกิดการหลอมตัวแม้มีการให้อุณหภูมิสูงก็ตาม แต่จะเกิดการสลายตัวของสายโซ่หลักไปก่อน จึงทำให้เราไม่สามารถนำยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันมาขึ้นรูปใหม่ (recycle) ได้อีก

สำหรับ TPE ส่วนใหญ่แล้วจะมีลักษณะของการแยกออกจากกันระหว่างเฟสที่แข็ง (hard segment) กับเฟสที่อ่อน (soft segment) โดยเฟสทั้งสองจะต้องไม่ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้นสองเฟสที่แตกต่างกันจะต้องแยกเฟสกัน แต่อาจอยู่บนโมเลกุลเดียวกันหรือแยกเป็นโมเลกุลเดี่ยวๆก็ได้ เริ่มจากเฟสที่แข็งจะทำให้เกิดลักษณะของ physical crosslink และสร้างความแข็งแรงให้กับ TPE โดยทำการยึดเหนี่ยวส่วนของอีลาสโตเมอร์ให้มาอยู่รวมกันที่อุณหภูมิในการทำงานเพื่อให้เห็นสมบัติความยืดหยุ่นออกมา เพราะไม่มีเฟสที่แข็งมายึดเหนี่ยวเฟสที่อ่อนไว้ ก็จะทำให้เฟสที่อ่อนสามารถเกิดการไหลได้อย่างอิสระภายใต้สภาวะการให้แรงกระทำและทำให้พอลิเมอร์ดังกล่าวไม่สามารถใช้งานได้เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนรูป (deform) อย่างถาวร ในทางตรงกันข้ามเฟสที่อ่อน (elastomeric phase) จะทำให้ TPEs มีความ flexibility และ elasticity. เมื่อส่วนที่แข็งเกิดการหลอมหรือเกิดการละลายในตัวทำละลายจะทำให้วัสดุ TPE เกิดการไหล (หลอม) และสามารถทำการขึ้นรูปโดยกระบวนการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกทั่วไปได้ [35] แต่เมื่อมีการทำให้เย็นตัวลงหรือระเหยเอาตัวทำละลายออกก็จะทำให้ส่วนที่แข็งกลับมารวมตัวอีกครั้งและทำให้ TPE กลับมามีความแข็งแรงและ elasticity อีกด้วย สำหรับพอลิเมอร์แต่ละชนิดจะประกอบไปด้วยเฟสที่แสดงเอกลักษณ์เฉพาะตัวของ glass transition (T_g) หรือ crystalline melting temperature (T_m)

พันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเทอร์โมพลาสติกนี้เกิดขึ้นได้ในหลายลักษณะ ได้แก่ [36]

1. แรงยึดเหนี่ยวที่เกิดจากแรงประเภท ionic
2. แรงยึดเหนี่ยวที่เกิดจากพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond)
3. Crosslink ด้วยพันธะโควาเลนต์ (covalent bond) ที่ไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูงและสามารถสร้างขึ้นใหม่ได้ที่อุณหภูมิต่ำได้
4. แรงยึดเหนี่ยวที่เกิดจากการรวมตัวกันของโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างผลึกเล็กๆ
5. การรวมกลุ่มของ hard segment เนื่องจากการเข้ากันไม่ได้ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ระหว่าง soft segment กับ hard segment

ตารางที่ 9 Glass Transition และ Crystalline Melt Temperatures ของ TPEs ที่สำคัญ [35]

Thermoplastic Elastomer Type	Soft, Rubbery Phase, T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Hard Phase, T_g หรือ T_m ($^{\circ}\text{C}$)
Styrenic block copolymers		
S-B-S	-90	95 (T_g)
S-I-S	-60	95 (T_g)
S-EB-S	-55	95 (T_g) และ 165 (T_m) ^a
Multiblock copolymers		
Polyurethane elastomers	-40 ถึง -60	190 (T_m)
Polyester elastomers	-40	185 ถึง 220 (T_m)
Polyamide elastomers	-40 ถึง -60	220 ถึง 275 (T_m)
Polyethylene-poly(α -olefin)	-50	70 (T_m)
Poly(etherimide)-polysiloxane	-60	225 (T_m)
Hard polymer-elastomer combination		
Polypropylene-hydrocarbon rubber ^b	-60	165 (T_m)
Polypropylene-nitrile rubber	-40	165 (T_m)
PVC-(nitrile rubber+DOP)	-30	80 (T_g) และ 210 (T_m)

a หมายถึง T_m ที่ได้จากการผสมเข้ากับ polypropylene

b หมายถึง ขางในกลุ่มของ EPDM, EPR, butyl rubber และยางธรรมชาติ

2.4.2 ประเภทของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

การแบ่งประเภทของ TPE ตามลักษณะของส่วนประกอบสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือ [37]

1. พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic-elastomer blends)
2. โคอพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วนประกอบที่อ่อนและส่วนประกอบที่แข็ง (Block or segmented copolymers)
3. อีลาสโตเมอร์ที่สามารถสร้าง crosslink ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนได้ (Elastomers with thermally reversible labile crosslink)

2.4.2.1 พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic-elastomer blends)

TPE ประเภทนี้ได้จากการนำเอาพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกมาทำการผสมกับพอลิเมอร์อีกชนิดที่มีสมบัติเป็นอีลาสโตเมอร์ โดยที่พอลิเมอร์ทั้งสองจะต้องไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลและจะเกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ส่วนมากมักจะเข้ากันไม่ได้อยู่แล้ว จึงทำให้เกิดการแยกเฟส และมักจะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ไม่แข็งแรง จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติเชิงกลไม่ค่อยดีนัก ซึ่งสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสารประสาน (compatibilizer) ลงไป ดังนั้นในการเตรียม TPE ประเภทนี้ควรเลือกคู่พอลิเมอร์ที่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีและต้องทำให้ได้ลักษณะ morphology ที่เหมาะสม กล่าวคือเฟสที่อ่อน (elastomer phase) จะต้องเป็นเฟสขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในเฟสของแข็ง (thermoplastic phase) ซึ่งเป็นเฟสที่ต่อเนื่อง (continuous phase) หรืออาจจะเป็นเฟสที่ต่อเนื่องทั้งสองเฟสก็ได้ (co-continuous phase) [38]

การนำเอาเทอร์โมพลาสติกมาผสมกับยางหรืออีลาสโตเมอร์ วัตถุประสงค์เพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติและเพิ่มความสะดวกในการขึ้นรูปหรือการผลิต TPE ชนิดนี้ที่รู้จักกันดีนั้นได้จากการนำเอาโพลิโพรพิลีน (PP) มาผสมกับยางสังเคราะห์ EPR (ethylene propylene rubber) หรือผสมกับยาง EPDM (ethylene propylene diene terpolymer) นอกจากนี้ยังมีการผสมกับยางสังเคราะห์อื่นๆ เช่น ยางบิวทิล (butyl rubber) และยาง SBR เป็นต้น แต่ปัจจุบันได้มีการนำเอายางธรรมชาติมาผสมกับพวก crystalline polyolefins ซึ่ง polyolefin นี้จะเป็นส่วนที่ช่วยสมบัติด้าน stiffness และยางธรรมชาติจะเป็นส่วนที่ให้ความยืดหยุ่น การคืนตัว และ resilience ตัวอย่างของ

พอลิเมอร์ผสมในกลุ่มนี้ ได้แก่ระบบผสมของ NR/PP, NR/HDPE และ NR/LLDPE เป็นต้น ในกรณีที่มี polyolefin เป็นส่วนประกอบในระบบพอลิเมอร์ผสม จะนิยมเรียก TPE ในกลุ่มนี้ว่า thermoplastic polyolefin (TPO)

การปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ในระบบผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับอีลาสโตเมอร์สามารถทำได้ 4 วิธี ดังนี้

1. การเติมตัวประสาน (compatibilizer) ในปริมาณเพียงเล็กน้อยลงไปในระบบพอลิเมอร์ผสม โดยที่ compatibilizer ที่นิยมใช้จะมีลักษณะเป็น block หรือ graft copolymer ซึ่งในแต่ละโมเลกุลจะประกอบด้วย 2 ส่วนที่เหมือนกันกับพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน นอกจากนี้ block copolymer ยังได้รับความนิยมมากกว่า graft copolymer โดยการเติมตัว compatibilizer เข้าไปในระบบจะไปช่วยลดแรงตึงผิว (interfacial tension) ซึ่งจะช่วยให้เฟสที่กระจายตัวอยู่แตกออกเป็นเฟสเล็กๆ ได้ง่ายขึ้น และยังช่วยลดการรวมตัวของเฟสเล็กๆ นี้่อีกด้วย ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ copolymer ที่เลือกใช้ต้องมีโครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมในการที่จะไปอยู่ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

โดยที่โครงสร้างทางเคมีและน้ำหนักโมเลกุลของ copolymer จะมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพ (efficiency) ของการเป็นสารช่วยประสาน จากการตรวจสอบประสิทธิภาพของสารประสาน โดยการทดสอบสมบัติความทนแรงดึง พบว่า

1.1 Block copolymer มีประสิทธิภาพดีกว่า graft copolymer

1.2 Di-block copolymer มีประสิทธิภาพดีกว่า tri-block copolymer

1.3 Di-block copolymer ที่ประกอบด้วย block ที่มีความยาวลดหลั่นลงมาจะมีประสิทธิภาพสูงกว่า di-block copolymer ที่ประกอบด้วย block ที่มีความยาวเท่ากัน

2. การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือส่วนที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Addition of functional/reactive polymers) เป็นการเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเพื่อทำหน้าที่เป็นสารช่วยประสาน บ่อยครั้งเป็นการนำพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งที่จะทำการผสมมาดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือส่วนที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา โดยที่หมู่ฟังก์ชันดังกล่าวต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาหรือมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เช่น พันธะไฮโดรเจน กับพอลิเมอร์ชนิดที่สองได้ กระบวนการดัดแปรพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันสามารถทำได้ในเครื่องปฏิกรณ์หรือโดยกระบวนการอัดรีด ตัวอย่างเช่น การกราฟต์ maleic anhydride ลงบนสายโซ่ของ polyolefin เช่น polyisoprene [39] โดยหมู่ carboxylic ของ maleic anhydride สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีกับหมู่อะมิโนของ polyamide ได้

ทั้งนี้ polyolefin ที่กราฟต์ด้วย maleic anhydride จัดเป็นสารประสานที่ได้รับความนิยมทางการค้า และมีราคาไม่แพงมากนัก

3. การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์โรเซชันในระหว่างการผสม (In-situ grafting polymerization) เป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์โรเซชันในระหว่างการผสม หรือ reactive blending ซึ่งจัดเป็นวิธีใหม่ที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ให้เข้ากัน โดยจะแตกต่างจากวิธีอื่นๆ คือ องค์ประกอบที่ทำการผสมจะถูกนำมาตัดแปรเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งได้ โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารช่วยประสาน

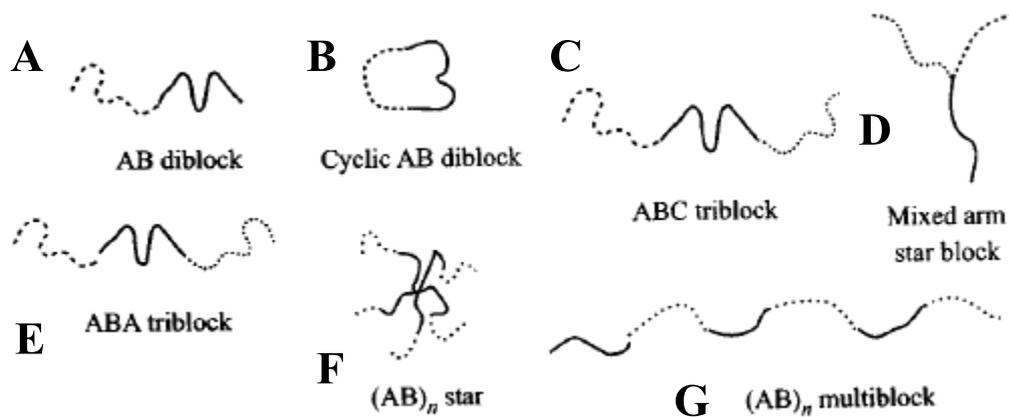
4. การทำให้เกิด crosslink ภายในเฟสของยางระหว่างการผสมหรือการทำ dynamic vulcanization กระบวนการนี้ทำได้โดยการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดในสภาวะหลอมเหลวให้เฟสของยางเกิดการกระจายเป็นเฟสเล็กๆ แล้วจึงเติม vulcanizing agent ลงไป หลังจากนั้นกระบวนการ vulcanization จะเกิดขึ้นในขณะที่ยังทำการผสมต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งกระบวนการดังกล่าวเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ก็จะทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีเฟสของยางซึ่งเกิด crosslink แล้ว ซึ่งจะมีผลทำให้เพิ่มความยืดหยุ่นมากขึ้น นอกจากนี้การเกิด crosslink ระหว่างการผสมจะช่วยลดการรวมตัวของเฟสยางในระหว่างการผสมทำให้ได้เฟสของยางที่มีขนาดเล็ก พอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการ dynamic vulcanization จะเรียกได้ว่าเป็น TPE ที่เป็นการผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับอีลาสติคอย่างแท้จริง ซึ่งบางครั้งอาจเรียกวัดสุประเภนี้ว่า thermoplastic vulcanizate (TPV) หรือ elastic alloy (EA) [37]

2.4.2.2 โคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วนที่อ่อนกับส่วนที่แข็ง (block or segmented copolymer)

TPE ประเภทนี้เป็นการรวมเอาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกและอีลาสโตเมอร์เข้าด้วยกันโดยการนำส่วนของเทอร์โมพลาสติก (hard segment) กับส่วนของอีลาสโตเมอร์ (soft segment) มาอยู่ในโมเลกุลเดียวกันในลักษณะที่เป็น segmented copolymer ซึ่งจะเป็น block, graft หรือ star-shaped copolymer ก็ได้ โดยที่ทั้งสองเฟสจะต้องไม่สามารถผสมเข้ากันได้ (immiscible) จึงเกิดการแยกเฟสระหว่าง soft segment และ hard segment โดยที่เฟสของ hard segment จะรวมกลุ่มกันและมักจะมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรงในช่วงอุณหภูมิไม่สูงมาก (พันธะไฮโดรเจน) ในช่วงอุณหภูมินี้ hard segment จะทำหน้าที่เสมือนกับเป็น crosslink โดยจะยึดเหนี่ยวให้แต่ละโมเลกุลไม่เคลื่อนที่ออกจากกัน แต่ในสภาวะที่มีการให้อุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานความร้อนดังกล่าวสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลได้ ทำให้สายโซ่ของแต่ละ

โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ (ไหลได้) โดยไม่ทำให้สายโซ่เกิดการสลายตัว และเมื่อทำการลดอุณหภูมิลงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลนี้จะกลับมาเกิดขึ้นได้อีก ตัว hard segment ก็จะมารวมตัวกันเสมือนกับเกิด crosslink ขึ้นใหม่ จากลักษณะดังกล่าวทำให้สามารถนำโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ไปผ่านกระบวนการขึ้นรูปใหม่ด้วยความร้อนได้หลายครั้ง

โดยที่ส่วนของ hard segment จะทำหน้าที่เป็น physical crosslink ดังนั้นในแต่ละโมเลกุลของพอลิเมอร์จะต้องประกอบด้วย hard segment อย่างน้อยสองส่วนที่ถูกคั่นด้วย soft segment เพื่อที่จะให้ได้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นโครงข่าย (network) ทำให้โคพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นอีลาสติก ในกรณีที่มี hard segment เพียงส่วนเดียวในโมเลกุล จะเปรียบเสมือนพอลิเมอร์ที่มี crosslink เพียงตำแหน่งเดียวในแต่ละโมเลกุล ทำให้โครงสร้างโดยรวมคล้ายกับพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่กิ่งมาต่อโดยไม่ได้เกิดเป็นโครงข่าย ตัวอย่างลักษณะโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่จะทำให้เกิดโครงสร้างแบบโครงข่ายได้แก่ block copolymer ที่มีจำนวนบล็อกทั้งหมดสามบล็อกหรือมากกว่าสามบล็อกในหนึ่งโมเลกุล (triblock หรือ multiblock copolymer) ถ้ามีสามบล็อกจะต้องมีการจัดเรียงตัวแบบ hard-soft-hard ตามลำดับ สำหรับ graft หรือ star-shaped copolymer จะต้องมีส่วนสายโซ่พอลิเมอร์ที่เป็นกิ่งหรือแขนงที่เป็น hard segment จำนวนสองสายขึ้นไปในหนึ่งโมเลกุล คณะวิจัยของ Paul และ Nair ได้ศึกษาการสังเคราะห์ TPE จาก Hydroxyl-terminated liquid natural rubber (HTNR) โดยส่วนของ hard segment ที่นำมาใช้เป็นส่วนมากจะเป็นกลุ่มของ polyurethane (PU) ซึ่งได้แก่ propylene glycol – toluene diisocyanate (TDI) oligomer [40], 1,3-butanediol – TDI oligomer [41], และ bisphenol A – TDI oligomer [42] จากการศึกษาพบว่า PU สามารถใช้เป็น hard segment ได้ดีเนื่องจากมีโครงสร้างของโมเลกุลที่แตกต่างจากยางธรรมชาติมาก และมีวงแหวนเบนซีนอยู่จึงทำให้มีความ rigid และมีความเป็นขั้วสูง ซึ่งทำให้เกิดการแยกเฟสออกจากกันได้อย่างชัดเจน และมีการยืนยันผลการทดลองด้วยเทคนิค DSC และ DMA โดยการพัฒนางานวิจัยเหล่านี้สามารถทำการเลือกใช้ส่วนของ hard segment ที่เหมาะสม เพื่อให้วัสดุที่ได้มีสมบัติตามต้องการ หรือการเพิ่มปริมาณของ hard segment ก็สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติทำให้ TPE ที่ได้มีความแข็งเหมือนพลาสติกมากยิ่งขึ้น เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของ morphology นั้นเอง จากภาพที่ 16 แสดงถึงโคพอลิเมอร์ในรูปแบบต่าง



ภาพที่ 16 โคลพอลิเมอร์รูปแบบต่างๆ – A: diblock copolymer, B: cyclic diblock copolymer, C: ABC triblock copolymer, D: Mixed arm star block copolymer, E: ABA triblock copolymer, F: star-shaped copolymer, G: multiblock copolymer [34]

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Nair และคณะ [43] ได้ทำการสังเคราะห์ TPE จาก HTNR เช่นกัน โดยคณะวิจัยของเขาได้ใช้ α, ω -diisocyanate telechelics (สังเคราะห์โดย “criss-cross”-cycloaddition) เป็น hard segment เนื่องจากความแตกต่างทางด้านโครงสร้างและความเป็นขั้วระหว่าง hard segment และ soft segment ทำให้ block copolymer นี้มีลักษณะ morphology ที่เกิดการแยกเฟสระหว่าง hard segment และ soft segment ซึ่งยืนยันผลการทดลองด้วยเทคนิค DSC และ TEM และจากการศึกษาสมบัติเชิงกลโดยการใช้พฤติกรรม stress- strain ของวัสดุพบว่า TPE ที่สังเคราะห์มาได้นั้นมีพฤติกรรมของอีลาสโตเมอร์ นอกจากนี้แล้วการวิเคราะห์สมบัติทางด้านการละลายของ TPE สามารถยืนยันการเกิดของลักษณะ phase separated ของวัสดุได้ เนื่องจาก block copolymer ที่ได้นั้นจะมีความสามารถในการละลายและการบวมตัวในตัวทำละลายที่มีขั้วได้ดีใกล้เคียงกับการละลายในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากธรรมชาติของส่วน α, ω -diisocyanate telechelics ปกติแล้วจะมีความเป็นขั้ว

2.4.2.3 อีลาสโตเมอร์ที่สามารถสร้าง crosslink ที่ไม่เสถียรต่อความร้อนได้

(elastomers with thermally reversible labile crosslink)

TPE ประเภทนี้จัดเป็นอีลาสโตเมอร์ที่มี crosslink เป็นพันธะเคมีที่ไม่เสถียรต่อความร้อน โดยพันธะเคมีที่เป็น crosslink จะสลายไปที่อุณหภูมิสูง แต่จะถูกสร้างขึ้นใหม่ได้เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลง TPE ประเภทนี้ไม่ค่อยพบได้มากนัก โดยเริ่มแรกได้มีการศึกษาพันธะเคมีชนิดนี้ใน polyurethane elastomer [37]

2.4.3 การใช้งานเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในปัจจุบัน

ปัจจุบันนี้ได้มีการนำ TPE มาใช้งานเพื่อทดแทนยางเทอร์โมเซตแบบดั้งเดิมเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง TPE ที่ถูกนำมาใช้งานก็มีอยู่หลายประเภทขึ้นอยู่กับลักษณะและประเภทของการใช้งาน นอกจาก TPE ในกลุ่มของระบบพอลิเมอร์ผสม ได้แก่ กลุ่มของ TPO ซึ่งได้กล่าวมาในหัวข้อข้างต้นแล้ว ยังมีระบบของโคพอลิเมอร์ ได้แก่ กลุ่มของ styrenic block copolymer, thermoplastic polyurethane (TPU), poly(ether ester) block copolymer หรือ thermoplastic copolyester (COPE) และ poly(ether amide) block copolymer หรือ thermoplastic copolyamide (COPA) ซึ่งสามารถกล่าวถึงรายละเอียดและคุณสมบัติของโคพอลิเมอร์แต่ละชนิดได้ดังนี้

Styrenic Block Copolymer (SBC) เป็น TPE ซึ่งมี polystyrene (PS) ทำหน้าที่เป็นส่วนของ hard segment (ในกรณีที่เป็น triblock copolymer จะมี PS เป็น block ปลายทั้งสองข้าง) ส่วนของบล็อกที่เป็น soft segment จะใช้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติยืดหยุ่น เช่น polybutadiene, poly(ethylene-butylene), poly(ethylene-propylene), hydrogenated polyisoprene เป็นต้น TPE ในกลุ่มนี้มีราคาถูกกว่า TPE กลุ่มอื่นๆ นอกจากนี้ TPE ในกลุ่มนี้ยังมีสมบัติที่หลากหลายขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็น soft segment จึงทำให้ TPE กลุ่มนี้มีหลายเกรดและครอบคลุมลักษณะการใช้งานที่กว้าง จุดเด่นของ TPE ในกลุ่มนี้คือ มีความยืดหยุ่นและเหนียว ทนทานต่อการเสียดสี ทนทานต่อสถานะแวดล้อมและสารเคมี นอกจากนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้ง่ายและขึ้นรูปได้หลายวิธีอีกด้วย วัสดุกลุ่มนี้ได้รับความนิยมในการประยุกต์ใช้ในหลายอุตสาหกรรม เช่น styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) ใช้เป็นส่วนประกอบรองเท้า, styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS) มีสมบัติเหนียวและอ่อนตัวจึงนิยมนำมาใช้เป็นสารยึดติด ส่วน styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer (SEBS) มีความแข็ง และทนทานมากกว่า SBS และ SIS จึงนิยมใช้ในการผลิตอุปกรณ์ชิ้นส่วนรถยนต์และส่วนประกอบสายเคเบิล ชื่อ

ทางการค้าของ TPE ในกลุ่มนี้ได้แก่ Kraton® (Shell), Monprene® Tekron® Elexar® (Teknor Apex), RTP2700 series (RTP Co.) เป็นต้น

Thermoplastic polyolefin (TPO) ได้จากการผสมเทอร์โมพลาสติกประเภทพอลิโอเลฟิน ยกตัวอย่างเช่น polyethylene หรือ polypropylene กับอีลาสโตเมอร์หรือยางชนิดอื่นๆ ที่ยังไม่ผ่านการบ่ม (cure) เช่น ยางธรรมชาติ ยาง SBR เป็นต้น โดยสมบัติเด่นของวัสดุในกลุ่มนี้คือ ค่าความต้านทานต่อการดึง ค่าความแข็ง (hardness) จะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของเทอร์โมพลาสติกและยางที่นำมาผสมกัน TOP จัดเป็นวัสดุอีกกลุ่มที่มีราคาไม่แพง มีสมบัติเชิงกลระดับปานกลางจนถึงดี สามารถขึ้นรูปได้ง่าย ดังนั้นจึงได้มีการนำเอาวัสดุในกลุ่มนี้มาประยุกต์ใช้แทนชิ้นส่วนที่เป็นยาง เช่น ขอบหน้าต่าง สายเคเบิล เป็นต้น

Elastomeric Alloy (EA) ได้จากการผสมเทอร์โมพลาสติกประเภท polyolefin เช่น polypropylene, nylon เป็นต้น กับยางที่ยังไม่ผ่านการบ่ม เช่น EPDM, SBR เป็นต้น โดยระหว่างกระบวนการผสมจะทำการเติมสารเคมีเพื่อให้เฟสของยางที่กระจายตัวอยู่ในพลาสติกเกิดการคงรูปหรือเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ซึ่งหลังจากเฟสของยางใน elastomeric alloy ถูกบ่มเรียบร้อยแล้วจะทำให้วัสดุชนิดนี้มีสมบัติเชิงกลหลายด้านดีกว่าวัสดุในกลุ่มของ TPO ดังนั้นการประยุกต์ใช้วัสดุในกลุ่มนี้จะมักพบได้ในอุตสาหกรรมสายไฟและเคเบิล ชิ้นส่วนยานยนต์ และผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ใช้กับเครื่องจักร

Thermoplastic polyurethane (TPU) จัดได้ว่าเป็น TPE ชนิดแรกที่ถูกคิดค้นและถูกผลิตขึ้นในเชิงพาณิชย์ โดยที่ TPU จะประกอบด้วย polyurethane (PU) เป็นส่วนของ hard segment และมี polyester หรือ polyether เป็นส่วนของ soft segment ซึ่ง TPE ในกลุ่มนี้จะมีราคาที่สูง แต่มีสมบัติที่เด่นในเรื่องความทนทานต่อการเสียดสีและการฉีกขาด (tear resistance) มีความเหนียวและแข็งแรงทนทาน ยืดหยุ่นแม้มีการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับทำเป็นพื้นรองเท้า หรือทดแทนชิ้นส่วนยางชนิดอื่นที่ไม่ทนทานต่อการขัดสี นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอื่นๆ อุปกรณ์ทางการแพทย์ ชิ้นส่วนยานยนต์ สายไฟและสายเคเบิล เป็นต้น TPU ที่มีการผลิตเชิงการค้าได้แก่ Estane® (Noveon), Versollan™ (GLS Corp.), RTP1200 series (RTP Co.) เป็นต้น

Thermoplastic Copolyester (COPE) เป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วนของ hard segment เป็น polyester และมีส่วนของ soft segment เป็น polyether โดยที่ TPE ชนิดนี้มีสมบัติเด่นทั้งในด้านของเรื่องความแข็งแรง ความยืดหยุ่น ทนทานต่อความร้อน และสารเคมีต่างๆ ได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้หลากหลายวิธีเหมือนกับวัสดุเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เนื่องจากวัสดุในกลุ่มนี้มีสมบัติที่โดดเด่นหลายด้านทำให้โคพอลิเมอร์ชนิดนี้ถูกจัดเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์เชิงวิศวกรรม (engineering thermoplastic elastomer) และถูกประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น นำไปเคลือบใยแก้วนำแสง ผลิตเป็นอุปกรณ์กีฬา และชิ้นส่วนยานยนต์ต่างๆ ชื่อทางการค้าของ COPE ที่รู้จักกันดีได้แก่ Hytrel® (DuPont), Riteflex® (Celanese), RTP1500 series (RTP Co.), และ Ecdel (Eastman Chemical) เป็นต้น

Thermoplastic Copolyamide (COPA) เป็นโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยส่วนของ hard segment เป็น polyamide และมีส่วนของ soft segment เป็น polyether จัดเป็น TPE ที่มีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นสูง ทนทานต่อการฉีกขาด การขัดถู (abrasion) และความล้า (fatigue) จากการใช้งาน นอกจากนี้ยังทนทานต่อสารเคมีและน้ำมันอีกด้วย ดังนั้นจึงมีการนำเอาวัสดุในกลุ่มดังกล่าวไปใช้งาน เช่น พื้นรองเท้า อุปกรณ์กีฬา หุ้มเคเบิล เป็นต้น แต่เนื่องจาก COPA มีราคาที่สูงมาก ทำให้ TPE ชนิดนี้ไม่เป็นที่นิยมมากนัก นอกจากจะนำไปใช้งานบางประเภทที่ต้องการประสิทธิภาพที่สูงเท่านั้น ตัวอย่างชื่อทางการค้าของ COPA ได้แก่ PEBAX® (Arkema), RTP2900 series (RTP Co.) เป็นต้น

2.4.4 จุดเด่นและจุดด้อยของ TPEs เมื่อเปรียบเทียบกับยางเทอร์โมเซต [34]

ภายหลังจากการค้นพบ polyurethane ขึ้นในช่วงปี ค.ศ. 1930 [44] thermoplastic polyurethane (TPU) ซึ่งจัดเป็น TPE ชนิดแรกจึงได้ถูกผลิตขึ้นในเชิงพาณิชย์ในช่วงปี ค.ศ. 1950 [45] และได้มีการศึกษาและพัฒนาเพื่อคิดค้น TPE ชนิดใหม่ๆอย่างต่อเนื่อง โดยในช่วงปี ค.ศ. 1990 อุตสาหกรรม TPE ได้มีการเจริญเติบโตทางการตลาดสูงกว่าอุตสาหกรรมยางถึง 3 เท่าและในปัจจุบัน TPE ได้ถูกนำมาใช้ทดแทนยางเทอร์โมเซตหลายชนิด รวมถึง TPE ที่มีสมบัติโดดเด่นได้ถูกนำมาใช้ทดแทนเทอร์โมเซตแบบอ่อนบางชนิดอีกด้วย และเมื่อพิจารณาแล้ว TPEs มีข้อดีที่เหนือกว่ายางเทอร์โมเซตแบบดั้งเดิม ซึ่งสามารถจำแนกได้ดังต่อไปนี้

จุดเด่นของ TPE

1. TPEs สามารถทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกปกติได้ ซึ่งทำให้เกิดประสิทธิภาพในการผลิต และยังช่วยลดค่าใช้จ่ายได้อย่างมากอีกด้วย
2. สามารถทำให้เป็นสีต่างๆ ตามความต้องการได้ง่าย
3. ช่วยลดเวลาในการผลิตในปริมาณมากๆ ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตลดลง
4. สามารถลดขั้นตอนหรือปราศจากการทำ compounding เนื่องจาก TPEs ส่วนใหญ่จะมีการกำหนดส่วนประกอบทางเคมีในปริมาณที่ต้องการเรียบร้อยแล้ว จึงพร้อมที่จะใช้ในขั้นตอนการผลิตได้เลยทันที ทำให้ไม่เกิดปัญหาความแปรปรวนจากการผสมสารเคมีแต่ละครั้ง (batch-to-batch) ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพที่สม่ำเสมอ
5. มีความเป็นไปได้ที่จะนำเศษเล็กๆ ที่เกิดจากการผลิต TPEs มาทำการขึ้นรูปใหม่ได้ ซึ่งต่างจากเศษชิ้นส่วนที่เกิดจาก thermoset rubbers ส่วนใหญ่จะถูกนำไปทิ้งเนื่องจากไม่สามารถนำมาขึ้นรูปใหม่ได้ โดยที่เศษชิ้นส่วนที่เกิดจากการผลิต TPE จะถูกนำมาบดแล้วนำมาผลิตเป็นวัสดุโดยที่สมบัติยังคงเดิมเหมือนกับวัตถุดิบเริ่มต้นทุกประการ
6. ใช้พลังงานในการผลิตค่อนข้างน้อย เนื่องจากกระบวนการผลิตมี molding cycles ที่สั้น และใช้เครื่องมือในการผลิตที่ง่ายไม่ซับซ้อน
7. สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้อย่างดีและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงกับมาตรฐานที่กำหนดไว้ เนื่องจากใช้วัตถุดิบที่มีองค์ประกอบที่แน่นอนและใช้กระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน
8. สามารถลดค่าใช้จ่ายที่ใช้ในการควบคุมคุณภาพ เนื่องจากเกิดข้อเสียในการผลิตที่น้อย ทำให้ไม่จำเป็นต้องมีการขึ้นรูปใหม่นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติที่สอดคล้องกับ TPE resins ที่ใช้เป็นวัตถุดิบ
9. โดยปกติแล้ว TPEs ความหนาแน่นที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับยางเทอร์โมเซตแบบดั้งเดิม ดังนั้นราคาต่อปริมาตรของ TPEs จะมียราคาที่ถูกลงกว่าเสมอ

จุดเสียของ TPE

1. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีราคาที่สูงกว่า
2. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มักมีการเสียรูปถาวรหลังการกด (compression set) สูงกว่า (มีความยืดหยุ่นน้อยกว่ายางเทอร์โมเซต)
3. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์สามารถหลอมเหลวและไหลได้ในสถานะอุณหภูมิสูงจึงไม่เหมาะกับการใช้งานในสถานะอุณหภูมิสูงมาก
4. เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ส่วนใหญ่มีความแข็งค่อนข้างสูง
5. ในบางกรณี อาจมีความจำเป็นต้องนำเอาเม็ดเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ไปอบเพื่อไล่ความชื้นก่อนนำไปผ่านกระบวนการขึ้นรูป
6. ราคาของวัตถุดิบในการผลิตเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จะสูงกว่าของยางเทอร์โมเซตมาก

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. High ammonia natural rubber latex (60% DRC) (สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร)
2. Poly- β (1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose (90% of deacetylation: YSK Co., Ltd, Japan)
3. Poly (oxy-1,2-ethanedily) (Igepal CO-890 (Sigma-Aldrich, U.S.A)
4. 98% Formic acid (Merck, Germany)
5. 30% Hydrogen peroxide (analytical reagent, Ajax Fine Finechem)
6. Zinc perchlorate hexahydrate (Sigma-Aldrich, U.S.A)
7. 99% Methyl alcohol (commercial grade: Union Intraco Co., Ltd.)
8. Pyridine (analytical reagent, Ajax Fine Finechem)
9. Deuterated chloroform (Wilmad Labglass)
10. Distilled water

3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. Glass reactor
2. 3-Necked round bottom flask
3. Beaker
4. Buchner Funnel
5. Clamp/Clamp holder
6. Condenser
7. Conical flask with joint
8. Erlenmeyer flask
9. Suction flask
10. Cylinder

11. Dropper
12. Pipette
13. Equalizing dropping funnel
14. Hot plate with stirrer
15. Spatula
16. Forceps
17. Stopper
18. Stirring rod
19. Magnetic bar
20. Thermometer
21. Vial tube
22. Filter paper
23. pH indicator paper
24. Vacuum oven with pump
25. Water bath with temperature controller

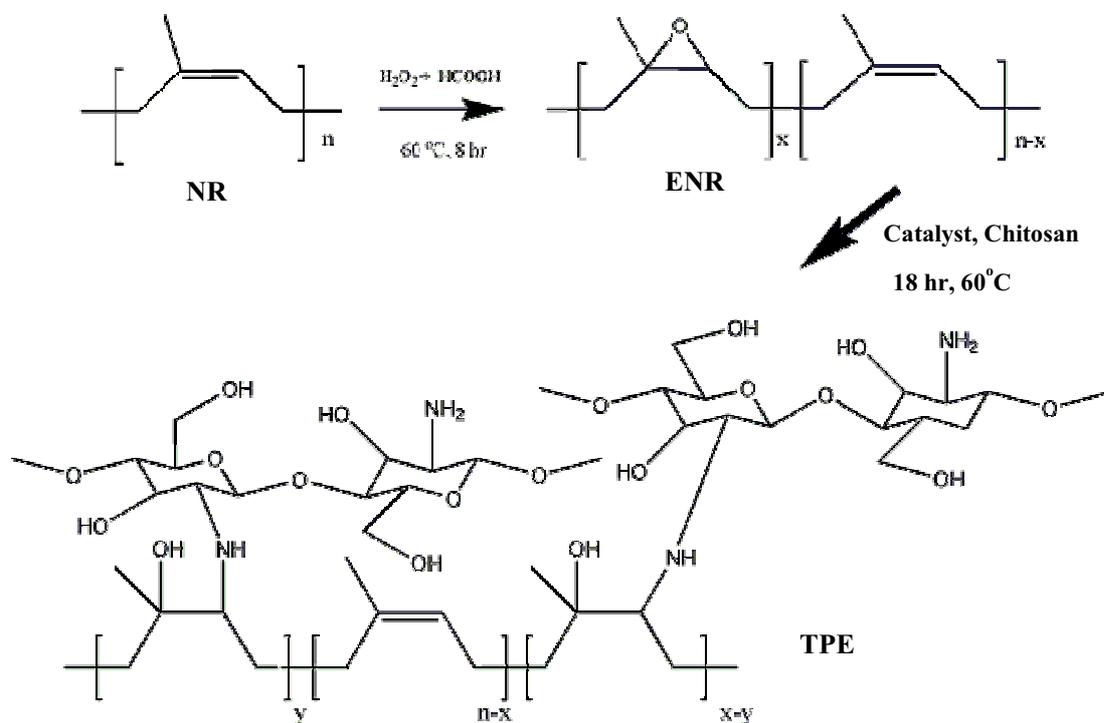
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. Differential scanning calorimeter (Mettler Toledo: DSC1, Switzerland)
2. Fourier transform infrared spectrometer (Bruker Optik GmbH: Vertex70, Germany)
3. Nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker: 300 Ultrasheild, Germany)
4. Thermogravimetric analyzer (Mettler Toledo: TGA/DSC1, Switzerland)
5. Dynamic Mechanical analyzer (Mettler Toledo: SDTA861e, Switzerland)
6. Scanning Electron Microscope (CamScan: MX-2000, England)

3.4 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ เริ่มจากการทำปฏิกิริยา epoxidation ซึ่งเป็นการเติมหมู่อีพอกไซด์ลงบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ (epoxidation) หลังจากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปใน reaction mixture ของยาง ENR ต่อมาจะทำการเติมสารละลายของไคโตซานลงไปเพื่อให้เกิดการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ด้วยหมู่อะมิโนที่อยู่ในโมเลกุลของไคโตซาน โดยโมเลกุลของไคโตซานที่เชื่อมต่อกับโมเลกุลของยางแล้วจะทำหน้าที่เป็น hard segment นั้นเอง ปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถแสดงได้ดังภาพที่ 17 การสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีปริมาณของ hard segment ที่แตกต่างกันนั้นสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณสารตั้งต้น (hydrogen peroxide และ formic acid) ที่ใช้ ในการเกิดปฏิกิริยา epoxidation ในขั้นตอนแรก (ขั้นตอนการสังเคราะห์ ENR) งานวิจัยนี้จึงสังเคราะห์ ENR โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา epoxidation เท่ากันแต่เปลี่ยนแปลงปริมาณโมลของสารเคมีตั้งต้นที่ใช้ ดังนั้นปริมาณการเกิดปฏิกิริยา epoxidation จะแปรผันตาม ปริมาณของสารเคมีตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะใช้อักษรย่อ (ภาษาอังกฤษ) แทนชื่อเต็มของสารตัวอย่างชนิดต่างๆโดยกำหนดให้ “NR” หมายถึงยางธรรมชาติ ส่วน “low-ENR”, “med-ENR”, และ “high-ENR” หมายถึงยาง ENR ที่มีปริมาณของหมู่อีพอกไซด์น้อย (เกิดจากการใช้ปริมาณโมลของสารตั้งต้นลดลง 50% ซึ่งจากสูตรดั้งเดิม 100% จะใช้ hydrogen peroxide 3 mol ต่อ 1 โมลของยางแห้ง และ formic acid 0.3 mol ต่อ 1 โมลของยางแห้ง), ปานกลาง (ใช้ปริมาณของสารตั้งต้นลดลง 25% จากของเดิม), และมาก (ใช้ปริมาณของสารตั้งต้นลดลง 15%) ตามลำดับ ในกรณีของ “TPE-low”, “TPE-mid”, “TPE-high” นั้นจะหมายถึงผลิตภัณฑ์สุดท้ายซึ่งเกิดจากการใช้ ENR ในสูตรข้างต้น (เรียงตาม % epoxide ต่ำสุดไปยังมากที่สุด) มาผ่านปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอีพอกไซด์และทำปฏิกิริยากับ chitosan แล้ว (เหตุที่ไม่ใช้ ENR ที่มีการเตรียมจากสารตั้งต้น 100% นั้นเนื่องจากจะทำให้ได้ ENR ที่มี % epoxide ที่สูงเกินไปเมื่อมีการติดกับส่วนของ hard segment ในปริมาณมากแล้วจะทำให้สมบัติทางด้าน elasticity ลดลง สายโซ่เคลื่อนไหวได้ยากขึ้นด้วย จึงต้องทำการลดปริมาณโมลของสารตั้งต้นลงเพื่อปรับให้ปริมาณของ epoxide ที่ได้ลดลงเช่นกัน)



ภาพที่ 17 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ

3.4.2 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติที่มีหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุล (Epoxidized natural rubber, ENR)

ยาง ENR (สูตร high-ENR) สามารถสังเคราะห์โดยเริ่มจากยางธรรมชาติ โดยใช้น้ำยางข้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้งอยู่ 60% (dry rubber content, DRC) ปริมาณ 200 กรัม ใส่ลงใน glass reactor ขนาด 2,000 mL ที่มีการติดตั้งเทอร์โมมิเตอร์และ condenser จากนั้นนำ non-ionic surfactant (Igepal CO-890) ปริมาณ 6.00 กรัม (5 phr) ละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 400 mL แล้วนำสารละลายที่เตรียมไว้ใส่ลงไปผสมกับน้ำยางเพื่อเป็นการปรับให้น้ำยางมีปริมาณเนื้อยางแห้งเหลือ 30% (DRC) ทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 คืนเพื่อระเหยแอมโมเนียในน้ำยางออก หลังจากนั้นนำ glass reactor ที่มีสารผสมอยู่ใส่ลงใน water bath จากนั้นค่อยๆ หยด 90% formic acid ลงไป 22.80 mL (0.30 mole/mole isoprene unit) ที่อุณหภูมิห้องแล้วทำการกวนต่อเป็นเวลา 15 นาที แล้วทำการปรับให้อุณหภูมิของสารละลายเป็น 60°C จากนั้นค่อยๆ หยด 30% hydrogen peroxide ปริมาตร 504 mL (3.0 mole/mole isoprene unit) โดยใช้ pressure equalizing dropping funnel ซึ่งใช้เวลาในการหยดประมาณ 30-45 นาที โดยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยการที่จะปรับเปลี่ยนปริมาณการเกิด epoxidation ในการสังเคราะห์ยาง ENR สามารถทำได้โดยการ

ปรับเปลี่ยนปริมาณ mole ของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด ในที่นี้ได้ทำการรวบรวมรายละเอียดของปริมาณสารตั้งต้นและสภาวะที่ใช้ในการเตรียม ENR สูตรต่างๆไว้ในตารางที่ 10 เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยาแล้ว นำน้ำยางที่สังเคราะห์ได้ไปตกตะกอนใน methanol โดยพยายามเตรียมให้ได้เป็นแผ่นบางๆ แล้วนำไปล้างตะกอนในน้ำอุ่นที่อุณหภูมิประมาณ 50°C เป็นเวลาประมาณ 20-30 นาที และตามด้วยการล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้องหลายๆครั้ง เพื่อเป็นการกำจัดสารตั้งต้นและ surfactant ที่อาจตกค้างเหลืออยู่ จากนั้นนำไปผึ่งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 คืน ก่อนที่จะนำเข้าสู่อบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1-2 วัน โดยมีการเปิด pump เพื่อดึงเอาไอน้ำหรือ solvent ให้ออกจากชิ้นงานตัวอย่าง ENR อย่างรวดเร็ว แผ่นยาง ENR แห่งที่ได้ในขั้นตอนสุดท้าย (ภาพที่ 18) จะนำไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ของหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ โดยทำการละลายใน d-chloroform เสียก่อน



ภาพที่ 18 ลักษณะของตัวอย่าง ENR ที่ได้ภายหลังการอบภายใต้สภาวะสูญญากาศ

ตารางที่ 10 แสดงรายละเอียดของอัตราส่วนในการเตรียมตัวอย่าง ENR ในสูตรต่างๆ

สูตร ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	Hydrogen Peroxide (mole)	Formic acid (mole)
High-ENR	60	8	2.55	0.255
Med-ENR	60	8	2.25	0.225
Low-ENR	60	8	1.5	0.15

การคำนวณปริมาณของสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม ENR

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้มีการใช้น้ำยางข้น (60% DRC) โดยทำการชั่งน้ำยางข้นมาน้ำหนัก 200 กรัม และสารเคมีอื่นๆ ดังแสดงวิธีการคำนวณปริมาณของสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ดังนี้

(a) น้ำยางข้น 200 g จะมีปริมาณเนื้อยางแห้ง = $200 \times 0.6 = 120$ g

- เติมน้ำกลั่นปริมาตร 400 ml. (แบ่งมา 200 ml เพื่อมาใช้ละลาย surfactant)

(b) Surfactant (CO-890) จำนวน 5 phr (เทียบกับปริมาณของยางแห้ง)

- ดังนั้น surfactant ทำการชั่งมา $(5 \times 120)/100 = 6$ g

(c) Formic acid (98%) โดยใช้ 0.3 mole ต่อ 1 mole ของ isoprene unit

- Isoprene 1 unit = 68g/ mole unit

- เนื้อยางแห้ง 120 g คิดเป็น = $120 / 68$

$$= 1.76 \text{ mole unit}$$

- Formic acid 1 mole = 46g/mole ดังนั้นปริมาณของ formic acid ที่ใช้คือ

$$(120\text{gDRC}) \left(\frac{1\text{mole}}{68\text{gNR}} \right) \left(\frac{46.03\text{gHCOOH}}{1\text{mol}} \right) \left(\frac{1\text{mlHCOOH}}{1.2048\text{gHCOOH}} \right) \left(\frac{100}{98} \right) \left(\frac{0.3\text{moleHCOOH}}{1\text{moleNR}} \right)$$

$$= 20.64 \text{ ml}$$

(d) Hydrogen peroxide (30%) ใช้ 3 mole ต่อ 1 mole ของ isoprene unit

$$(120\text{gDRC}) \left(\frac{1\text{mole}}{68\text{gNR}} \right) \left(\frac{34\text{gH}_2\text{O}_2}{1\text{molH}_2\text{O}_2} \right) \left(\frac{1\text{mlH}_2\text{O}_2}{1.1966\text{gH}_2\text{O}_2} \right) \left(\frac{100}{30} \right) \left(\frac{3\text{moleH}_2\text{O}_2}{1\text{moleNR}} \right)$$

$$= 501.42 \text{ ml}$$

การคำนวณปริมาณของโคโตซานที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ ENR

โคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้จะประกอบไปด้วย composition ต่างๆ ดังนี้

Biose	9.80 %
Triose	23.80 %
Tetraose	27.90 %
Pentaose	23.90 %
Hexaose	9.90 %
Heptaose	4.70 %

ไคโตซาน 1 repeating unit มีน้ำหนักโมเลกุล $(12 \times 6) + (16 \times 4) + (1 \times 11) + (14 \times 1) = 161$

Biose	9.80 %	$9.80 \times (161 \times 2) =$	3,155.60
Triose	23.80 %	$23.80 \times (161 \times 3) =$	11,495.40
Tetraose	27.90 %	$27.90 \times (161 \times 4) =$	17,967.60
Pentose	23.90 %	$23.90 \times (161 \times 5) =$	19,239.50
Hexaose	9.90 %	$9.90 \times (161 \times 6) =$	9,563.40
Heptaose	4.70 %	$4.70 \times (161 \times 7) =$	5,296.90

ผลรวมของน้ำหนักโมเลกุลของทุกองค์ประกอบ 66,718.40

- น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของไคโตซาน คือ $66,718.40/100 = 667.18$

- จาก NMR spectra ของ high-ENR ซึ่งมี % mole ENR = 48.20 %

- น้ำยาง latex ปริมาณ 50 กรัม จะมีปริมาณเนื้อยางแห้ง $50 \times 0.60 = 30$ กรัม

- ปริมาณยางแห้ง 30 กรัม คิดเป็น $30/68 = 0.44$ mol ของ isoprene unit

ดังนั้นในยางแห้ง 100 mole จะมี ENR อยู่ 48.20 mole

ถ้ามีปริมาณยางแห้ง 0.44 mole จะมี ENR อยู่ $(48.20 \times 0.44)/100 = 0.21$ mole

กำหนดให้ ENR 1 mole : chitosan 1 mole

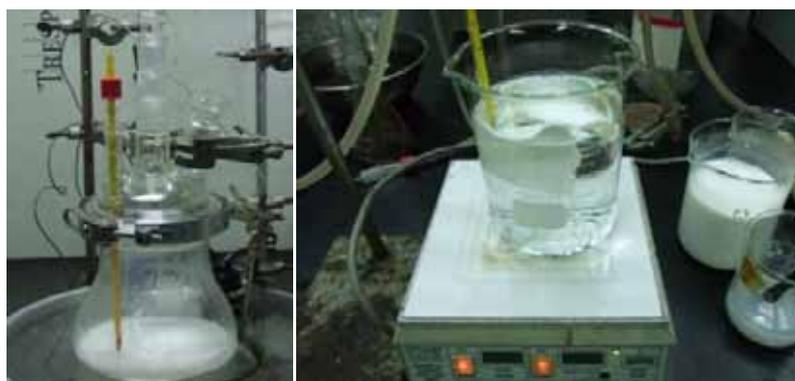
ถ้าเรามี ENR 0.21 mole ก็จะต้องใช้ chitosan 0.21 mole

ถ้าหากคิดเป็นน้ำหนักแล้วจะได้ $0.21 \times 667.18 = 140.1078$ หรือประมาณ 140.11 กรัม

3.4.3 การทำปฏิกิริยาระหว่างยางอพอกไซค์กับส่วนประกอบที่แข็ง (Chitosan)

เตรียมสารละลายของไคโตซาน โดยชั่งไคโตซานมา 50.185 กรัมแล้วนำมาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 200 mL จากนั้นทำการเตรียมสารละลายของ zinc perchlorate hexahydrate $[Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ ซึ่งจากการศึกษาของงานวิจัยของ Asit K. Chakraborti และคณะวิจัย [46] ได้ทำการศึกษาการใช้ Zinc (II) Perchlorate Hexahydrate มาใช้เป็นตัวเร่งในการทำปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอพอกไซค์ด้วยสารในกลุ่มของเอมีน ซึ่งจากการศึกษาพบว่าตัวเร่งชนิดดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเทียบกับโลหะเปอร์คลอเรท (metal perchlorates) ชนิดอื่นๆ ในการเปิดวงแหวนของอพอกไซค์ด้วยสารประเภทเอมีนจนได้เป็นผลิตภัณฑ์ของ 2-amino alcohol และยังให้ yield ของผลิตภัณฑ์ที่สูงภายใต้สภาวะที่ปราศจากการใช้ตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังช่วยให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลงและไม่ต้องใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงอีกด้วย (เนื่องจากการทำปฏิกิริยา polymerization หรือ rearrangement ที่มีการใช้ตัวทำละลายนั้นจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานตั้งแต่ 2.5 – 24 ชั่วโมง, มีการใช้ความดันสูงเข้าช่วย, และระบบมีความว่องไวต้อง

ความชื้นและออกซิเจนในอากาศอีกด้วย) โดยในงานวิจัยนี้จะชั่งตัวเร่งมา 13.09 กรัม (2% mol ของ isoprene unit) ละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 50 mL โดยตัวเร่งดังกล่าวช่วยให้เกิดการเปิดวงแหวน epoxide ในโมเลกุลของ ENR โดยหมู่ amino ของ chitosan ได้มากยิ่งขึ้น เมื่อเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ENR ครบ 8 ชั่วโมงแล้ว นำสารละลายของ zinc perchlorate hexahydrate เทลงใน reaction mixture ของ ENR แล้วทำการกวนเป็นเวลาประมาณ 5-10 นาที หลังจากนั้นจึงตามด้วยการเติมสารละลายของโคโคซานลงไป แล้วปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็นเวลา 18 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 °C แล้วจึงนำไปตกตะกอนใน methanol ที่มีปริมาณมากเกินพอ ทำการล้างตะกอนด้วยกระบวนการเดียวกับที่ใช้ในการล้างตะกอนของยาง ENR หลังจากนั้นนำแผ่นยางตัวอย่างที่ได้ไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน โดยมีการเปิด pump เพื่อทำการดึงตัวทำละลายออกจากชิ้นงานเป็นไปอย่างรวดเร็ว แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, DSC และ TGA ตามลำดับเพื่อติดตามผลของการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 19 ขั้นตอนการสังเคราะห์ TPE และกระบวนการ purify ชิ้นงานตัวอย่าง



ภาพที่ 20 ชิ้นงานตัวอย่างของ TPE ทั้ง 3 สูตร

3.4.4 การเตรียมผสมทางกายภาพระหว่าง ENR กับสารละลายไคโตซาน (Physical Mixing)

กระบวนการดังกล่าวเป็นการเตรียมตัวอย่างชนิดที่เรียกว่า physical mixing โดยเตรียมจากสารละลายของ ENR ที่ได้ภายหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา epoxidation เป็นเวลา 8 ชั่วโมงแล้ว ซึ่งในขณะนั้นอุณหภูมิของสารละลายจะอยู่ที่ประมาณ 60°C จึงต้องทำการลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง ($30 \pm 2^{\circ}\text{C}$) ตามด้วยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (zinc perchlorate hexahydrate) และสารละลายของไคโตซาน (ใช้ปริมาณเท่ากับที่ใช้ในการเตรียม TPE) หลังจากนั้นจึงทำการกวนต่อเป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงนำไปตกตะกอนใน methanol และผ่านขั้นตอนการ purify เดียวกับที่ใช้กับ ENR และ TPE



ภาพที่ 21 ชิ้นงานตัวอย่างผสมทางกายภาพที่เตรียมจาก low-ENR

3.4.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์ผลของปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ สามารถทำได้โดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR การวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง $^1\text{H-NMR}$ จะทดสอบโดยใช้เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer รุ่น Bruker 300 Ultrasield (แสดงในภาพที่ 22) โดยมีการใช้ตัวทำละลายต่างๆ ในการละลายสารตัวอย่าง เช่น deuterated water (D_2O), สำหรับใช้ละลาย chitosan oligosaccharide สำหรับในส่วนของ deuterated chloroform (CDCl_3) และ deuterated pyridine ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) จะใช้ในการละลายตัวอย่าง NR, ENR และ TPE นอกจากนี้ยังมีการใช้ tetramethylsilane (TMS) เป็นสารอ้างอิง สำหรับการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FT-IR นั้นจะทดสอบโดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer รุ่น Bruker Vertex70 (แสดงในภาพที่ 23) โดยจะทำการวิเคราะห์ทั้งในโหมด TR และ ATR ที่อุณหภูมิห้องในช่วงเลขคลื่น $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ที่ความละเอียด (resolution) 1 cm^{-1}



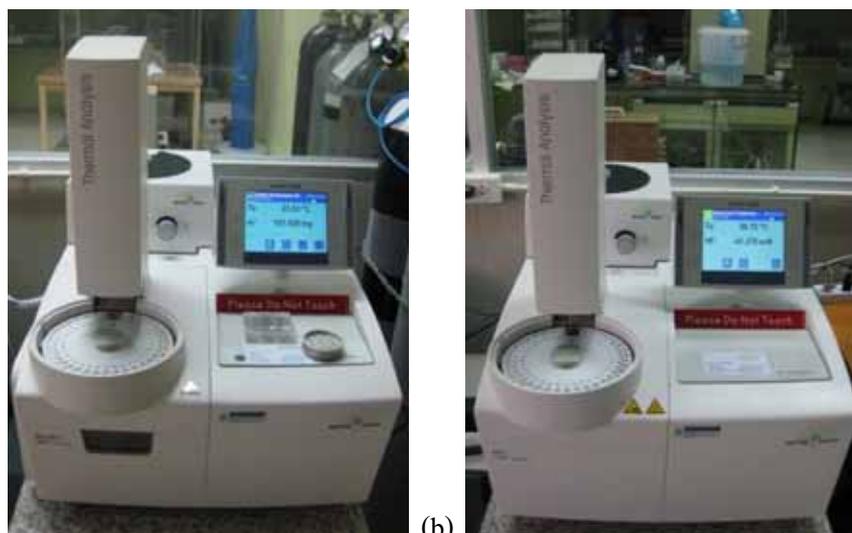
ภาพที่ 22 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (Bruker 300 UltraShield)



ภาพที่ 23 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Bruker Vertex70)

3.4.6 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

สารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์จะถูกนำมาทดสอบความเสถียรทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer รุ่น TGA/DSC1 (แสดงในภาพที่ 24) โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 50°C ถึง 700°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C ต่อ นาที สำหรับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) นั้นจะถูกทดสอบด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter รุ่น DSC1 (แสดงในภาพที่ 25) ในช่วงอุณหภูมิ -85 °C ถึง 100 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 10 °C ต่อ นาทีเช่นเดียวกัน ในขั้นตอนการทดสอบด้วยเทคนิค DSC จะมีการให้ความร้อน 2 รอบ (heat-cool-heat) โดยในการให้ความร้อนในครั้งแรกนั้นเป็นการกำจัด thermal history ที่อาจจะหลงเหลืออยู่ (การเพิ่มอุณหภูมิจาก -85 °C ไปที่ 100 °C) ก่อนที่จะลดอุณหภูมิลงมาที่ -85 °C แล้วจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 100 °C อีกครั้ง



ภาพที่ 24 (a) เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA/DSC1, Mettler Toledo)
ภาพที่ 25 (b) เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC1, Mettler Toledo)

3.4.7 การทดสอบสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic mechanical testing)

3.4.7.1 การเตรียมชิ้นงานทดสอบ

โดยที่ทำการชั่งยางธรรมชาติ ENR และ TPE ที่เตรียมได้ในแต่ละสูตร ให้นำหนักประมาณ 20 กรัม และนำไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น สำหรับยางธรรมชาติ จะใช้ chloroform เป็นตัวทำละลาย ในส่วนของยาง ENR และ TPE จะใช้ pyridine เป็นตัวทำละลาย ทั้งนี้ที่ใช้ตัวทำละลายต่างชนิดกันเนื่องมาจากความเป็นขั้วของตัวอย่างแต่ละชนิดไม่เหมือนกัน ยกตัวอย่างในโมเลกุลของยางธรรมชาติจะไม่มีขั้ว ในขณะที่ยางที่ถูกตัดแปรเป็น ENR และ TPE นั้นจะมีขั้วเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นทำการกวนจนยางแต่ละชนิดเกิดการละลายอย่างสมบูรณ์ (ดังแสดงในภาพที่ 26) ต่อด้วยการนำสารละลายของยางที่ได้ไปทำการกรองเพื่อแยกสารแขวนลอยออก แล้วนำสารละลายที่ผ่านการกรอง หลังจากนั้นนำไปทำการกวนต่อเพื่อไล่ตัวทำละลายออกบางส่วนเพื่อไล่อากาศและทำให้สารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้นเพื่อที่เวลาทำการ casting ลงในแม่พิมพ์จะไม่ทำให้ความหนาของตัวอย่างลดลงไปมาก แล้วจึงนำสารละลายดังกล่าวหล่อลงแม่พิมพ์ซิลิโคน (ในแม่พิมพ์ประดิษฐ์รูปแบบของชิ้นงานทดสอบ DMA ที่มีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส ซึ่งมีความกว้าง \times ยาว \times หนา ที่ 12 mm \times 12 mm \times 3 mm) โดยทำการระเหยตัวทำละลายออกในแม่พิมพ์ซิลิโคนที่อุณหภูมิห้องก่อนเป็นเวลา 3-4 วัน แล้วนำไปเก็บไว้ในตู้อบในสถานะสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องอีก 2 วัน จากนั้นมีการเพิ่มอุณหภูมิการอบเป็น 40°C เป็นเวลา 1 คืน แล้วจึงค่อยๆทำการเพิ่มอุณหภูมิครั้งละ 2°C ทุกๆ 3 ชั่วโมง จนถึงอุณหภูมิ 50°C และ 1°C ทุกๆ 1 ชั่วโมง ครั้ง จนถึงอุณหภูมิ 60°C และจะมีการคงอุณหภูมิที่ 60°C ไว้ต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อลด stress ที่

อาจเกิดขึ้นในขั้นตอนการระเหยตัวทำละลายออก นอกจากนี้ขณะที่ทำการอบภายใต้สภาวะสุญญากาศจะมีการเป่าลมเป็นระยะๆ โดยใช้เวลา 30-45 นาที เพื่อเร่งให้ตัวทำละลายที่หลงเหลืออยู่ออกจากสารตัวอย่างเร็วยิ่งขึ้น หลังจากแผ่นชิ้นงานตัวอย่างถูกระเหยเอาตัวทำละลายออกจนหมดแล้วจะนำแผ่นยางตัวอย่างที่ได้ไปตัดให้ได้ขนาดตามมาตรฐานการทดสอบของแต่ละเครื่องมือ โดยที่ชิ้นงานก่อนที่จะนำไปทดสอบจะถูกเก็บรักษาไว้ในสภาวะที่แห้งปราศจากความชื้น เช่น เก็บไว้ในโถดูดความชื้น

สำหรับตัวอย่างของยางธรรมชาติ จะนำเอาน้ำยางข้น (60% DRC) มาทำการตกตะกอนในเมทานอลและทำให้แห้งตามลำดับ หลังจากนั้นนำยางธรรมชาติที่แห้งแล้วทำการละลายใน Chloroform โดยใส่ตัวอย่างยางละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายอย่างสมบูรณ์ แล้วจึงนำไประเหยตัวทำละลายออกในแม่พิมพ์ซิลิโคนที่อุณหภูมิห้องก่อนเป็นเวลา 2-3 วัน แล้วจึงต่อด้วยการนำไปอบในตู้อบสุญญากาศเช่นเดียวกับในกรณีของ ENR และ TPE ที่เคยได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว



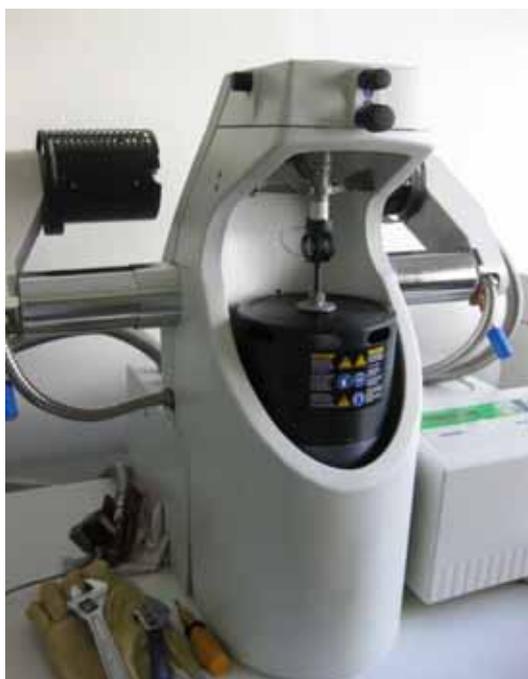
ภาพที่ 26 ลักษณะของยางตัวอย่างที่เกิดการละลายอย่างสมบูรณ์ในตัวทำละลายที่เหมาะสม



ภาพที่ 27 ลักษณะของแม่พิมพ์ซิลิโคนที่ใช้สำหรับการทำ casting

3.4.7.2 การทดสอบ Dynamic Mechanical Analyzing

- ชิ้นรูปชิ้นงานเป็นลักษณะสี่เหลี่ยมจัตุรัส (กว้าง \times ยาว = 12 mm \times 12 mm) และมีความหนาประมาณ 3 มิลลิเมตร
- ทำการทดสอบโดยใช้ shear mode ด้วยความถี่ 5 Hz ตั้งค่า force amplitude ที่ 5 N และค่า displacement amplitude ที่ 60 μ m อุณหภูมิที่ทดสอบคือ -100°C ถึง 100°C อัตราการให้ความร้อนที่ 10°C/min



ภาพที่ 28 เครื่อง Dynamic Mechanical analyzer (SDTA861e, Mettler Toledo)

3.4.8 การวิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะของพื้นผิวรอยแตกหักของวัสดุ NR, ENR และ TPE โดยการนำชิ้นงานตัวอย่างไปจุ่มลงในไนโตรเจนเหลว จากนั้นทำการหักชิ้นงานแล้วเก็บไว้ในโถดูดความชื้น จากนั้นนำชิ้นงานติดลงบนแผ่น slit สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค SEM จะมีการนำชิ้นงานที่จะทดสอบไปทำการเคลือบด้วยทองคำเป็นเวลา 30 นาทีก่อนทำการทดสอบ สำหรับในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวจะใช้กำลังขยายที่ 100 เท่า และ 200 เท่า โดยแรงดันไฟฟ้าที่ใช้อยู่ที่ 15 kV



ภาพที่ 29 เครื่อง Scanning Electron Microscope (MX-2000, CamScan)

บทที่ 4

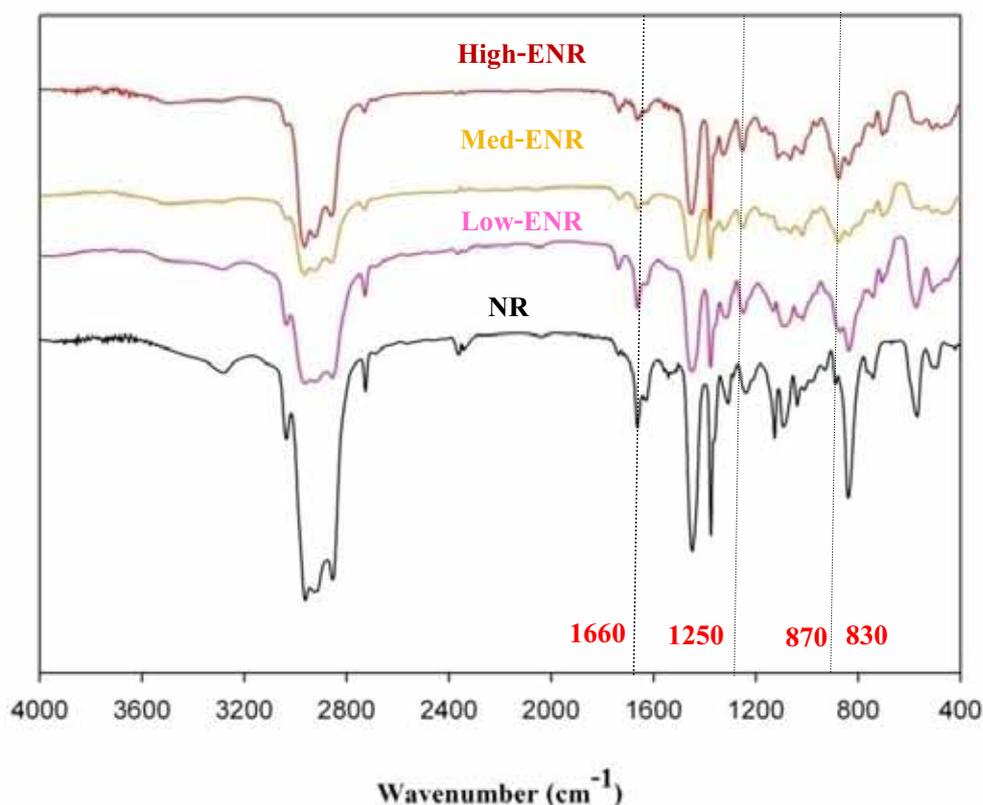
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

4.1.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติที่มีหมู่เอพอกไซด์อยู่บนโมเลกุล (epoxidized natural rubber, ENR)

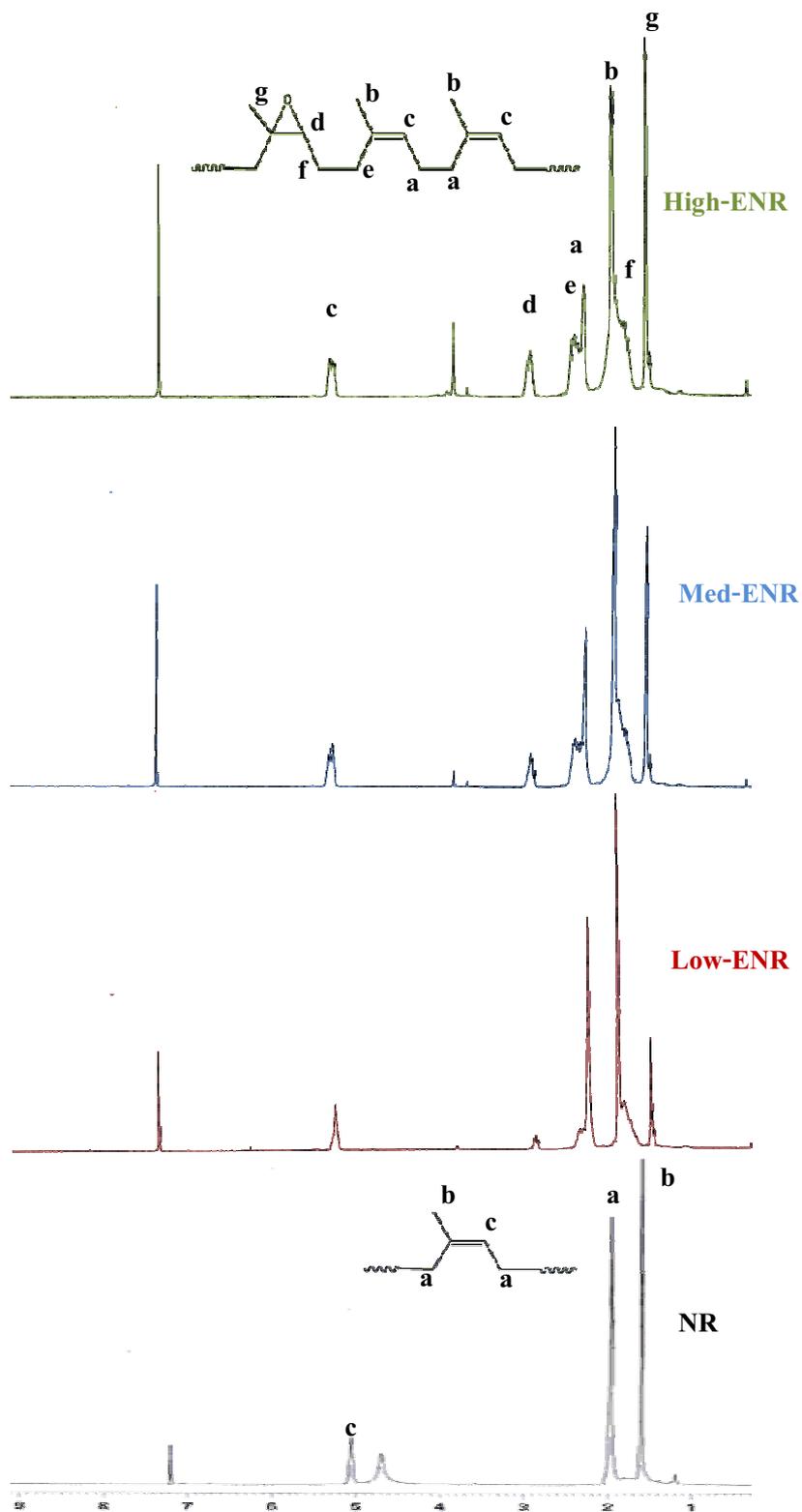
โดยเริ่มจากการวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR ในโหมด TR ของยางธรรมชาติก่อนที่ผ่านปฏิกิริยา epoxidation จะเห็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือ amide (การยืดของ N-H), CH_3 (การยืดของ C-H), CH_2 (การยืดของ C-H), C=C (การยืดของ C=C), amide (2° vibration), CH_2 (การงอ C-H) และ CH_3 (การงอ C-H) จะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3283, 2958, 2856, 1660, 1535, 1447, และ 1372 cm^{-1} ตามลำดับ (หมู่ฟังก์ชันของ amide ที่ปรากฏขึ้นเป็นของโปรตีนที่มีอยู่ในน้ำยางธรรมชาติ) จากนั้นจะนำน้ำยางธรรมชาติไปผ่านปฏิกิริยา in-situ epoxidation โดยใช้ formic acid และ hydrogen peroxide เป็นสารตั้งต้นนั้น โดยที่สามารถเกิดขึ้นได้ดีและปราศจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อย่างไรก็ตามระดับของการเกิด epoxidation (epoxidation level) ในยาง ENR จะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้การปรับเปลี่ยนปริมาณโมลของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด ก็สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของระดับการเกิด epoxidation ของยาง ENR ได้อีกด้วย ในภาพที่ 30 แสดง FT-IR spectra ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้งสามสูตร (low-ENR, med-ENR, และ high-ENR) เมื่อทำการเปรียบเทียบกัน จะเห็นความแตกต่างโดยที่ spectrum ของยาง ENR จะพบการดูดกลืนบริเวณตำแหน่งเลขคลื่นที่ 870 cm^{-1} (การสั่นของวงแหวน oxirane ring) และ 1250 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของพันธะ C-O) ซึ่งแสดงถึงหมู่เอพอกไซด์ และจะสังเกตได้ว่าเมื่อระดับของการเกิด epoxidation เพิ่มมากขึ้น จะพบสัญญาณการดูดกลืนที่บริเวณตำแหน่งดังกล่าวชัดเจนมากขึ้น แสดงว่าตำแหน่งพันธะคู่ของ isoprene unit ในยางธรรมชาติถูกเปลี่ยนเป็นหมู่เอพอกไซด์ได้มากขึ้นนั่นเอง

จากการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา epoxidation ในภาพที่ 6 พบว่าถึงแม้ในระบบจะมี H_2O_2 อยู่ก็ตาม แต่จะไม่ทำให้เกิดการ cure ของยางได้ เนื่องจาก H_2O_2 จะทำหน้าที่เป็น oxidizing agent โดยทำปฏิกิริยากับ formic acid เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซี ซึ่งจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่จากนั้นเกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่แล้วจะได้โมเลกุลที่มีหมู่เอพอกไซด์แล้วได้กรดฟอร์มิกกลับคืนมา



ภาพที่ 30 FT-IR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้ง 3 สูตร

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค ¹H-NMR (ดังแสดงไว้ในภาพที่ 31) นั้นสามารถช่วยในการยืนยันผลการสังเคราะห์จากยางธรรมชาติไปเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ได้อย่างดี โดยที่ ¹H-NMR spectrum ของ ENR จะมีการพบสัญญาณที่ตำแหน่ง chemical shift ที่ 2.70 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณที่แสดงถึงโปรตอนในตำแหน่งที่ติดอยู่กับวงแหวนอีพอกไซด์ ส่วนสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.12 ppm นั้นแสดงถึงโปรตอนในตำแหน่งพันธะคู่ในหน่วยซ้ำของ ENR ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา epoxidation (สำหรับ spectrum ของยางธรรมชาติ นั้นจะพบสัญญาณที่ 5.12 ppm แต่จะไม่ปรากฏสัญญาณที่ 2.70 ppm) และเมื่อทำการเปรียบเทียบความเข้มของสัญญาณทั้งสองตำแหน่ง โดยการ integrate พื้นที่ใต้เส้น spectrum ที่ตำแหน่ง 2.70 และ 5.12 ppm จะสามารถคำนวณหาปริมาณเปอร์เซ็นต์ของหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลของ ENR ได้โดยที่ $I_{2.70}$ และ $I_{5.12}$ คือพื้นที่ใต้พีคของ ¹H-NMR spectrum ของ ENR ที่ตำแหน่ง 2.70 และ 5.12 ppm ตามลำดับ ซึ่งจากการคำนวณปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของ ENR ในสูตรต่างๆ ได้แก่ low-ENR, med-ENR, และ high-ENR จะมีค่าเท่ากับ 21.26%, 50.50%, และ 52.38% ตามลำดับ



ภาพที่ 31 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้ง 3 สูตร

ตารางที่ 11 ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ของ NR และ ENR ที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้เส้น $^1\text{H-NMR}$ spectrum ที่ตำแหน่ง 2.70 และ 5.12 ppm

สารตัวอย่าง	$I_{2.70}$	$I_{5.12}$	ปริมาณ โมลของ หมู่เอพอกไซด์ (%)
NR	0	n/a	0
Low-ENR	0.27	1	21.26
Med-ENR	1.02	1	50.50
High-ENR	1.10	1	52.38

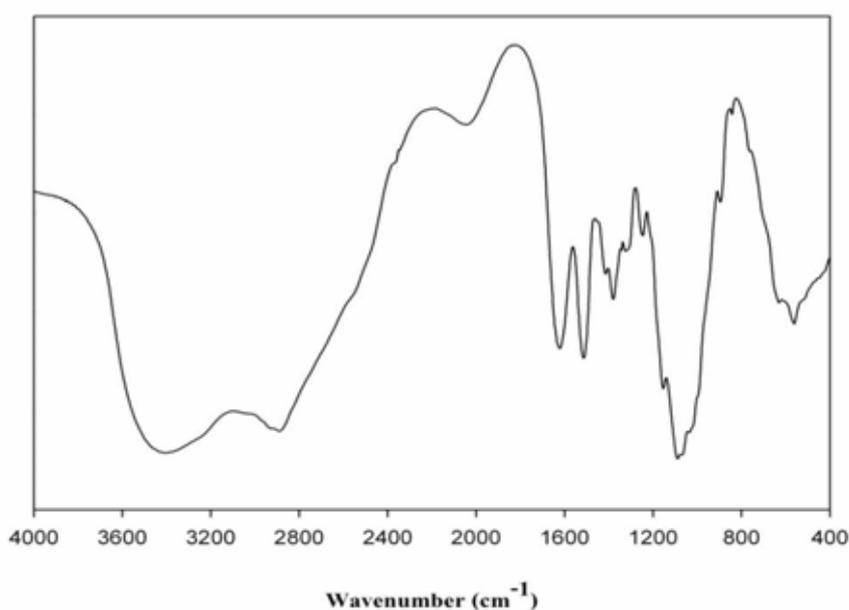
$$\text{ปริมาณ โมลของหมู่เอพอกไซด์ (\%)} = \frac{I_{2.70}}{I_{2.70} + I_{5.12}}$$

4.1.2 การทำปฏิกิริยาระหว่างยางเอพอกไซด์กับ Poly [β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose] (การเติมไคโตซาน)

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการนำเอาโมเลกุลของ chitosan ไปเชื่อมติดกับ โมเลกุลของ ENR ที่เตรียมไว้ก่อนหน้านี้ โดยหมู่เอมิโน ($-\text{NH}_2$) ใน chitosan จะเข้าทำปฏิกิริยาในตำแหน่งของ oxiran ring ของ ENR ทำให้เกิดการเปิดวงแหวนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะมีลักษณะเป็น grafted copolymer โดยมีโมเลกุลของยางทำหน้าที่เป็นสายโซ่หลัก ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ เริ่มจากภาพที่ 32 จะเป็นการแสดง FT-IR spectrum ของ chitosan ซึ่งจะแสดงการดูดกลืนคลื่นที่ตำแหน่ง 3401 cm^{-1} (การเกิด N-H stretching ซึ่งมีการ overlap กับ O-H stretching), 1621 cm^{-1} (N-H bending ของหมู่ $-\text{NH}_2$), และ 1089 cm^{-1} (C-O-C) และในส่วนของ FT-IR spectrum ที่แสดงไว้ในภาพที่ 33 จะเป็นการดูดกลืนคลื่นของ TPE ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3472 และ 3380 (แหลม), 1750, 1622, และ 1074 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะในการสั่นแบบยืดของ N-H ซึ่งมีการ overlap กับสั่นแบบยืดของ O-H, C=O, N-H (การสั่นแบบงอ) และ C-N stretching (aliphatic amine) ตามลำดับ โดยที่ความเข้มของการดูดกลืนนั้นจะเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของการทำปฏิกิริยาของยางแต่ละสูตร มีข้อสังเกตในกรณีของยางสูตร high-TPE จะเห็นลักษณะของการดูดกลืนคลื่นในช่วง $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมีลักษณะเป็น 2 พีก (two bands) ซึ่งแสดงลักษณะเฉพาะของ Primary amine เนื่องจากในยาง high-TPE เป็นยางที่มีปริมาณของ hard segment เชื่อมอยู่ในปริมาณที่มากกว่ายางอีก 2 สูตร และในโมเลกุลของ hard segment (chitosan) จะมีหมู่ $-\text{NH}_2$ (primary amine) อยู่ดังนั้นจะทำให้เห็นลักษณะเป็น 2 พีกได้

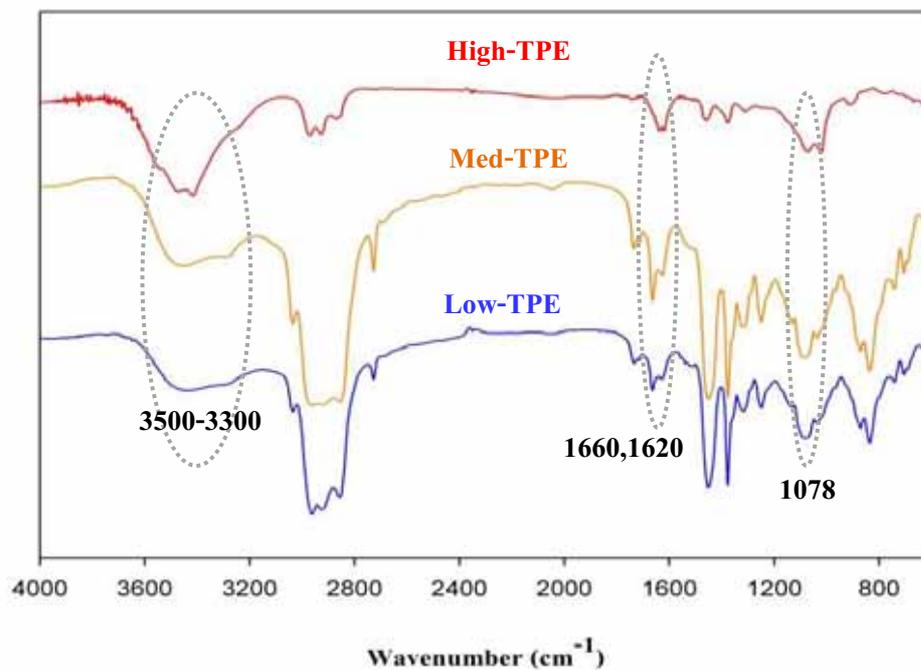
อย่างชัดเจน เมื่อเทียบกับยาง med-ENR และ low-ENR ที่มีปริมาณของ hard segment อยู่น้อยกว่าตามลำดับ

สิ่งหนึ่งที่ช่วยยืนยันว่าไม่เกิดการ cure ของยาง ENRs คือการละลายอย่างสมบูรณ์ของ ENRs ใน d-chloroform เพื่อใช้ในการทดสอบ NMR เพราะถ้าหากเป็นยางที่เกิดการ cure แล้วจะไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ แต่จะเกิดการบวมตัวแทน

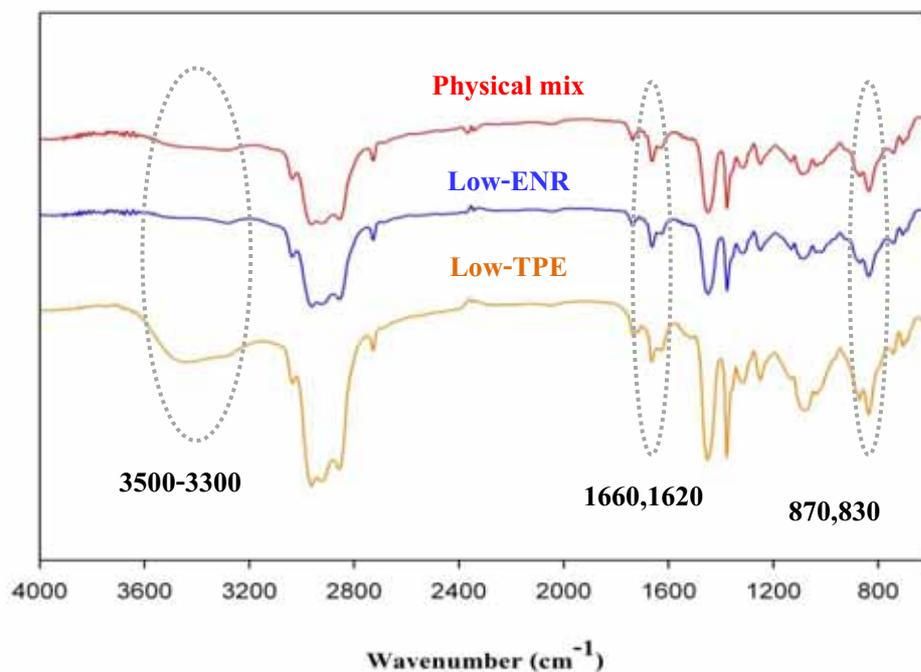


ภาพที่ 32 FT-IR spectrum ของ chitosan oligosaccharide

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองในกรณีของ TPE ในสูตร low-TPE เทียบกับตัวอย่างที่ได้จากการทำ physical mixing โดยใช้ low-ENR เป็นสารตั้งต้น ซึ่งจากผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR แล้วพบว่าในกรณีของ physical mixing ที่ใช้เป็นตัวอย่างนั้นจะพบเห็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือ CH_3 (การยืดของ C-H), CH_2 (การยืดของ C-H), $\text{C}=\text{C}$ (การยืดของ C=C), CH_2 (การงอของ C-H), CH_3 (การงอของ C-H), C-O-C (whole ring stretching) และ C-O-C (half ring stretching) จะปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2962, 2857, 1662, 1451, 1376, 1250 และ 870 ตามลำดับ ซึ่งสัญญาณที่ปรากฏดังกล่าวไม่มีความแตกต่างกับสัญญาณที่พบใน low-ENR ดังนั้นจึงพอจะสรุปได้ว่าการผสมทางกายภาพ (physical mixing) ไม่ได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมติดของโมเลกุล hard segment ลงบน โมเลกุลของยางธรรมชาติ ในขณะที่ low-TPE พบการดูดกลืนที่ตำแหน่งในช่วง $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ และที่ 1620 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการเกิด N-H stretching และ N-H bending ใน โมเลกุลของ chitosan ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 34

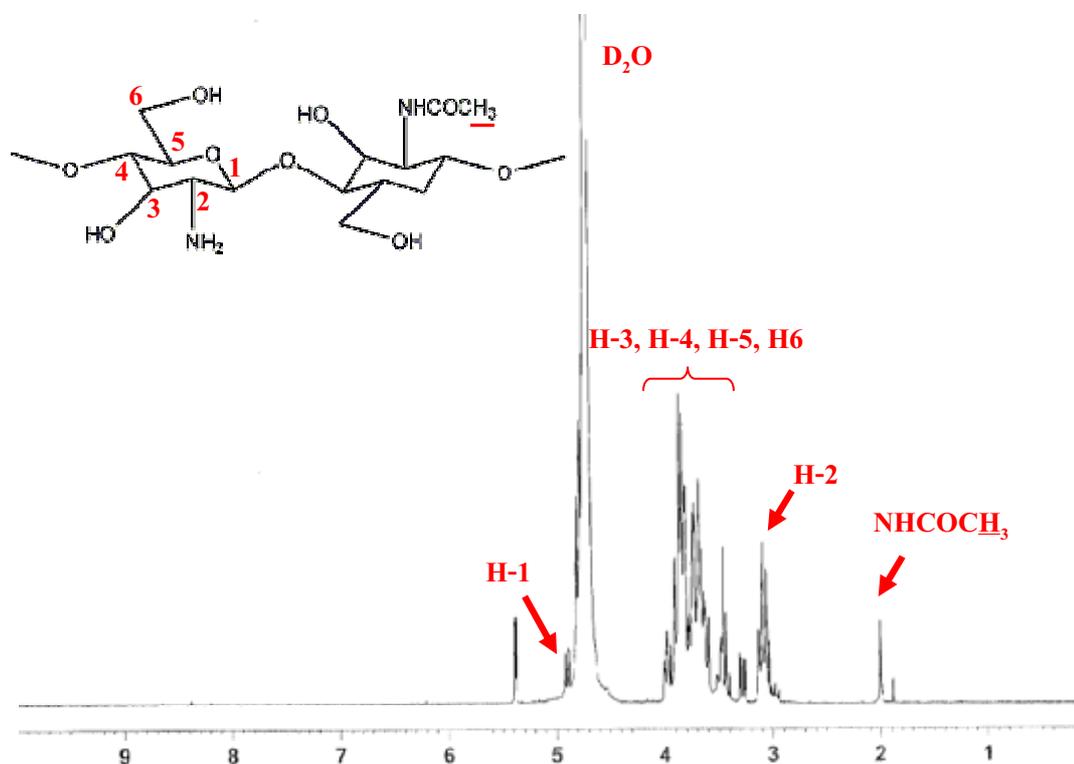


ภาพที่ 33 FT-IR spectrum ของที่สังเคราะห์ได้เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย (TPE) ทั้ง 3 สูตร



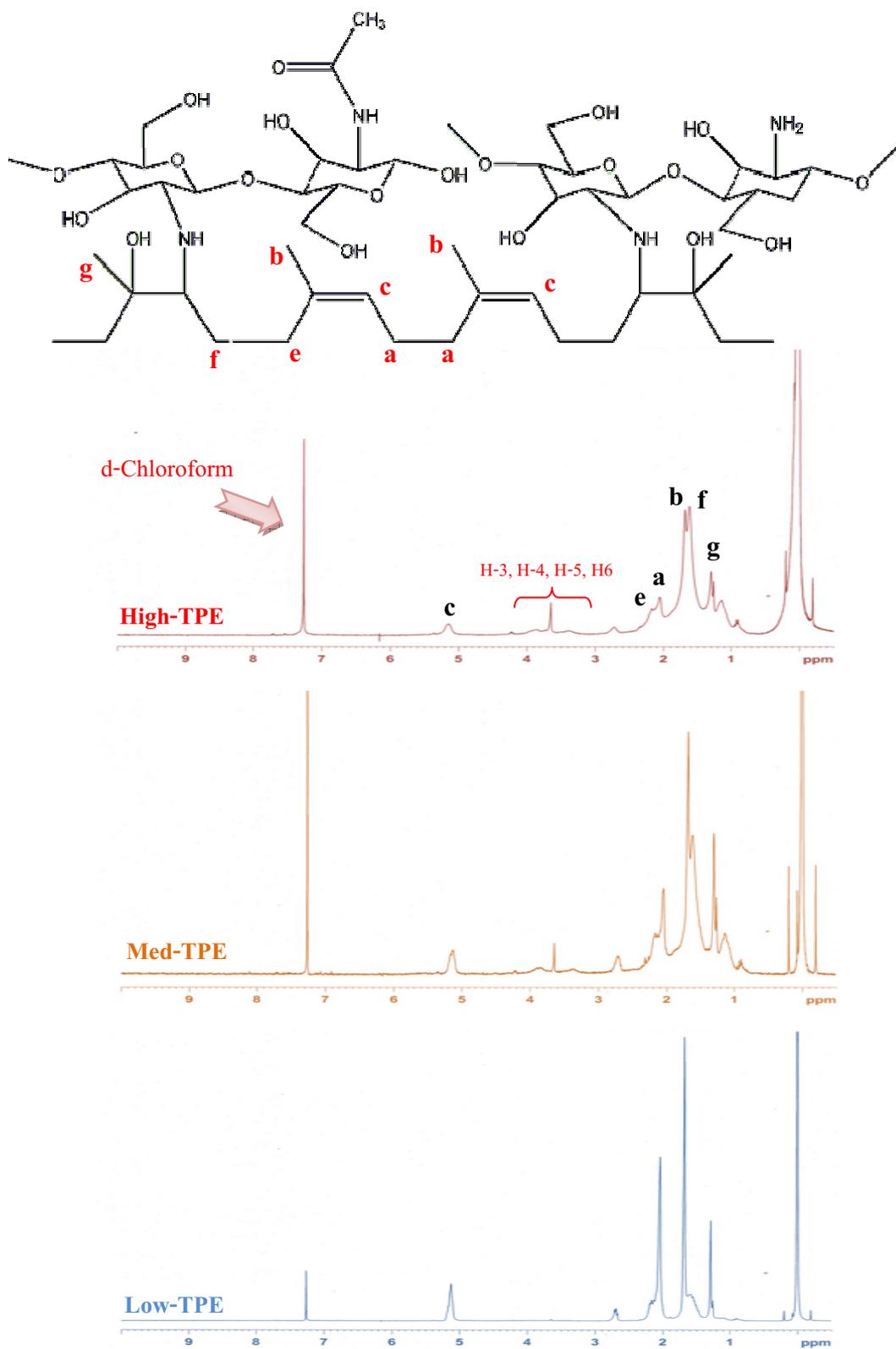
ภาพที่ 34 FT-IR spectrum ของยาง Physical mixing เปรียบเทียบกับ Low-ENR และ Low-TPE

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ในภาพที่ 35 แสดงให้เห็นถึง $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ chitosan ที่ละลายใน D_2O โดยจะปรากฏสัญญาณที่ $\delta = 1.96$ ppm (NHCOCH_3), $\delta = 3.09$ ppm (H-2), $\delta = 3.43\text{-}3.90$ ppm (H-3, H-4, H-5, H6), $\delta = 4.9$ ppm (H-1) ส่วนสัญญาณที่มีลักษณะความเข้มสูงและมีฐานกว้างซึ่งอยู่ในช่วงของ $\delta \sim 4.6\text{-}4.9$ เป็นสัญญาณที่แสดงถึง D_2O โดยที่ลักษณะหรือรูปร่างของ peak ที่ตำแหน่งของ H-1 อาจถูกรบกวนจาก inhibition spectra ของ D_2O ที่อยู่ใกล้เคียงได้



ภาพที่ 35 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ไคโตซาน (CS) ที่ละลายใน D_2O

ส่วนในภาพที่ 36 เป็นการแสดง $^1\text{H-NMR}$ spectra ของ TPE ทั้ง 3 สูตร ซึ่งประกอบไปด้วย Low-TPE, Med-TPE และ High TPE ตามลำดับ โดยเริ่มจาก Low-TPE จะเห็นว่า มี chemical shift ที่สำคัญส่วนใหญ่คล้ายกันกับใน Low-ENR ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และไม่ค่อยเห็น chemical shift ในส่วนของ hard segment (chitosan) ที่ชัดเจนสักเท่าไร ทั้งนี้เนื่องจากการเปิดวงแหวนของ Low-ENR ด้วย chitosan นั้นเกิดขึ้นได้น้อย จึงทำให้ความเข้มของสัญญาณอ่อนลงและไม่ค่อยชัดเจน



ภาพที่ 36 $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของยางเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ทั้ง 3 สูตร

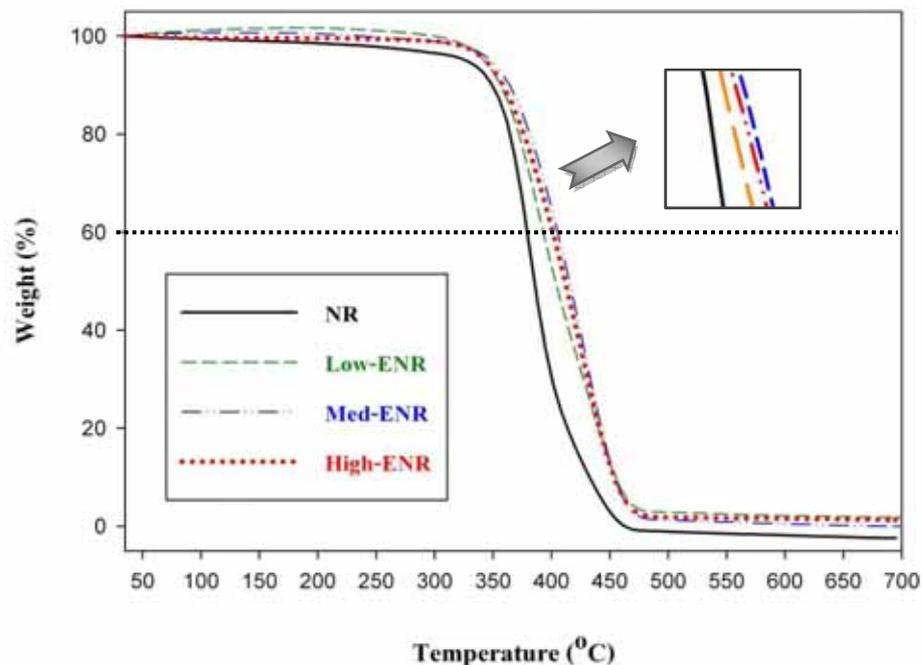
นอกจากนี้ chemical shift ที่สำคัญหลายตำแหน่งที่ปรากฏใน chitosan มีการทับซ้อน (overlap) อยู่ในช่วงเดียวกับ chemical shift ของ ENR ยกตัวอย่างเช่น ตำแหน่ง chemical shift ที่ประมาณ 5.10 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของ H-1 ใน chitosan จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกันกับสัญญาณของโปรตอนที่ติดอยู่กับพันธะคู่ใน isoprene unit ของยางธรรมชาติ ($\delta = 5.14$ ppm) นอกจากนี้ยังพบสัญญาณที่ตำแหน่ง chemical shift ที่ 2.70 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนที่ติดอยู่กับวงแหวนอิมิดาโซลในโมเลกุลของ ENR ทำให้ทราบว่าการเปิดวงแหวนด้วย chitosan นั้นเกิดแบบสุ่ม (random) หรือมีการเปิดวงไปบางส่วนเท่านั้น นอกจากนี้หากพิจารณา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ Med-TPE และ High-TPE จะเห็นได้ว่าการปรากฏสัญญาณในช่วงของ chemical shift ประมาณ 3.3 – 4.0 ppm ซึ่งบริเวณสัญญาณดังกล่าวแสดงถึงตำแหน่งของโปรตอน H-2 ($\delta = 3.09$ ppm) และ H-3, H-4, H-5, H6 ($\delta = 3.43\text{-}3.90$ ppm) ในไคโตซาน ซึ่งช่วงของสัญญาณดังกล่าวไม่ได้ปรากฏใน $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ ENR ตัวใดเลย และเมื่อพิจารณาปริมาณหมู่อิมิดาโซลของ Med-TPE และ High-TPE จะเห็นว่ามีเป็น 49.24% และ 46.80% ตามลำดับและเมื่อเทียบกับ Med-ENR และ High-ENR ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นแล้วจะพบว่ามีการลดลง (แสดงในตารางที่ 12) ดังนั้นจึงพอที่จะวิเคราะห์ผลได้ว่าในโมเลกุลของ TPE นั้นมีการเชื่อมติดกับโมเลกุลของ chitosan ได้จริง แต่การเชื่อมติดอาจเกิดขึ้นได้น้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความเกาะของโมเลกุล chitosan จึงทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ยาก อย่างไรก็ตามการที่จะวิเคราะห์ผลการทดลองให้ถูกต้องและแม่นยำนั้นจะต้องมีการทดสอบร่วมกับเทคนิคอื่นๆ เพื่อใช้ในการยืนยันว่าการทดลองที่กระทำมา มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือได้มากน้อยแค่ไหน

ตารางที่ 12 ปริมาณหมู่อิมิดาโซลของ TPE ที่คำนวณได้จากพื้นที่ใต้เส้น $^1\text{H-NMR}$ spectrum ที่ตำแหน่ง 2.70 และ 5.12 ppm

สารตัวอย่าง	$I_{2.70}$	$I_{5.12}$	ปริมาณโมลของ หมู่อิมิดาโซล (%)
Low-TPE	0.31	1	23.66
Med-TPE	0.97	1	49.24
High-TPE	0.88	1	46.80

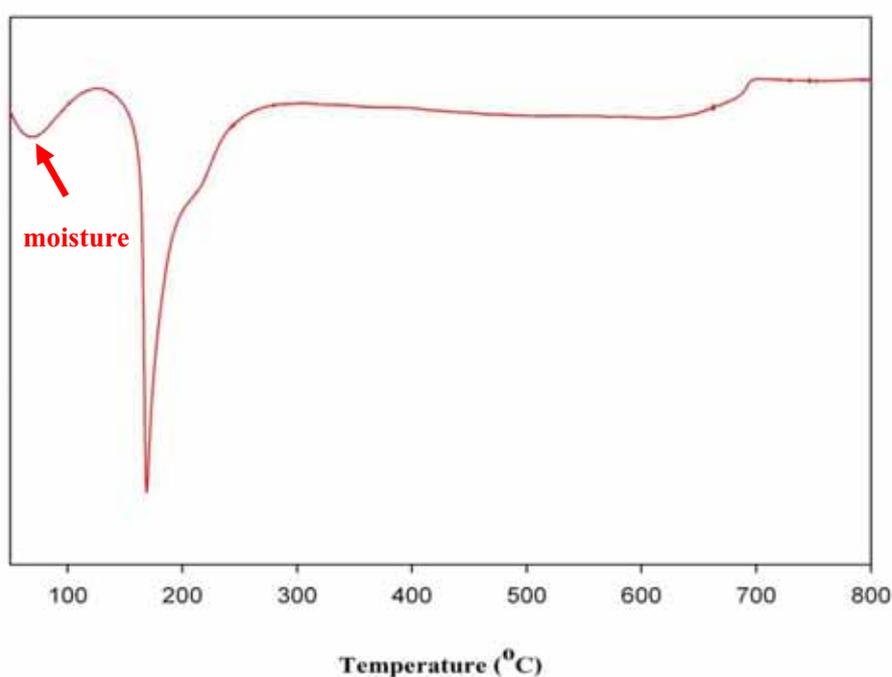
4.2 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และ DSC

จากการทดสอบความเสถียรทางความร้อนของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ด้วยเทคนิค TGA โดยจะแสดงไว้ใน thermogram ดังภาพที่ 37 จาก thermogram ดังกล่าว จะพบว่าในยางธรรมชาติและยาง ENR จะมีการสลายตัวในขั้นเดียว (one-step decomposition) โดยที่ยางธรรมชาติจะมีอุณหภูมิในการสลายตัวอยู่ที่ประมาณ 345°C ในขณะที่ยาง ENR ทั้ง 3 สูตรซึ่งเรียงลำดับจาก ENR ที่มีปริมาณของหมู่เอพอกไซด์น้อยสุดไปยังมากที่สุดจะพบว่ามีอุณหภูมิในการสลายตัวที่สูงขึ้น คือ 356 , 365 , และ 397°C ตามลำดับ สิ่งที่น่าสนใจก็คือจะเห็นได้ว่า ENR ในสูตรที่มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์ต่ำๆ จะมีอุณหภูมิในการสลายตัวไม่แตกต่างจากยางธรรมชาติมาก เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อยาง ENR มีปริมาณของหมู่ epoxide เพิ่มมากขึ้น ยกตัวอย่างในกรณีของ high-ENR ที่มีปริมาณ % epoxide ประมาณ 50% จะเห็นว่าอุณหภูมิในการสลายตัวนั้นเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการ modified โดยที่ infection point ของ high-ENR จะอยู่ที่ประมาณ 400°C ในขณะที่ยางธรรมชาตินั้นจะมี infection อยู่ที่ประมาณ 340°C ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากการที่โมเลกุลของยาง ENR เกิดพันธะไฮโดรเจนมากขึ้น (มีตำแหน่งของ epoxide มาก) ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่สูงตามไปด้วย ดังนั้นจึงทำให้ต้องใช้พลังงานสูงในการที่จะทำลายแรงยึดเหนี่ยวเหล่านั้น



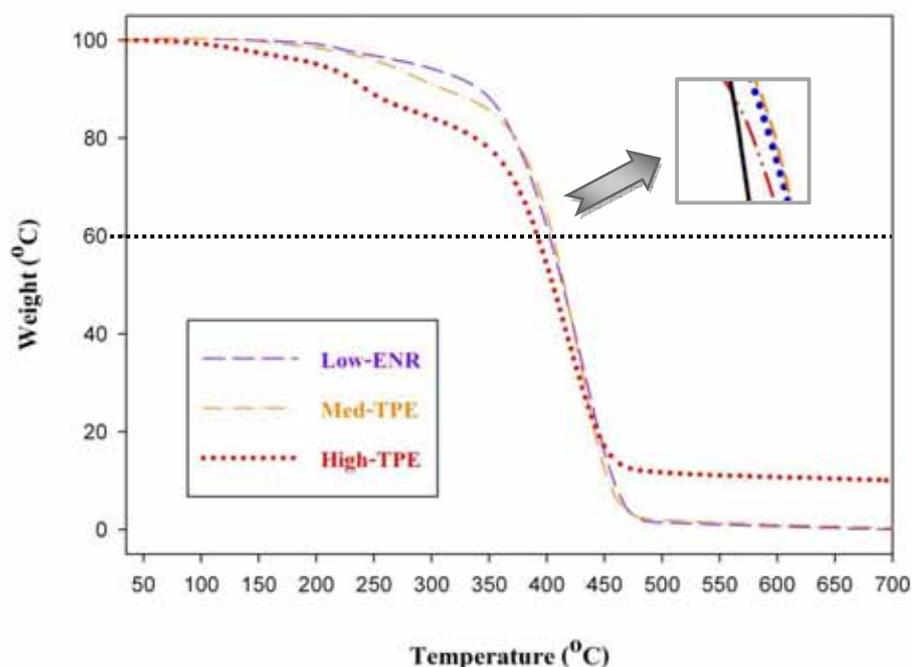
ภาพที่ 37 TGA thermogram ของยางธรรมชาติ (NR) และยาง ENR ทั้ง 3 สูตร

นอกจากนี้ดังได้ทำการทดสอบหาอุณหภูมิการสลายตัวของ chitosan ซึ่งใช้เป็นส่วนของ hard segment (ดังแสดงในภาพที่ 38) เห็นได้ว่าอุณหภูมิในการสลายตัวในช่วงที่ต่ำกว่า 100°C เป็นการระเหยไปของความชื้นที่มีอยู่ภายใน chitosan (เนื่องจากโมเลกุลของ chitosan ประกอบด้วย hydroxyl group (-OH) จำนวนมากจึงสามารถดูดความชื้นในบรรยากาศได้ดี ดังนั้นก่อนที่จะนำไปทดสอบควรทำการอบ chitosan ใน vacuum oven เสียก่อน) ส่วนในการสลายตัวซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $163.2 - 231.7^{\circ}\text{C}$ จะเป็นการสลายตัวของ chitosan



ภาพที่ 38 DTG thermogram ของไคโตซาน (CS)

ในกรณีของ TPE นั้นเกิดจากการนำยาง ENR ในแต่ละสูตรไปตัดแปรจนได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย (ทำการ graft ด้วย chitosan) จะพบลักษณะการสลายตัวที่เปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน (แสดงใน thermogram ในรูปที่ 39) โดยที่ TPE ทั้ง 3 สูตรนั้นจะเกิดการสลายตัวเป็น 2 ขั้น (two-step decomposition) โดยในขั้นต้นแรกจะมีการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $100 - 230^{\circ}\text{C}$ และในการสลายตัวในขั้นที่ 2 จะมีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ $320 - 435^{\circ}\text{C}$ ซึ่งปริมาณในการสลายตัวแต่ละขั้นจะแตกต่างกันไปในยาง TPE แต่ละสูตร (สรุปรวมไว้ในตารางที่ 13) เมื่อพิจารณาปริมาณการสลายตัวในขั้นแรก จะพบว่าปริมาณการสลายตัวจะแปรผันตามปริมาณของ hard segment (chitosan) ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางนั่นเอง จากการศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของ chitosan oligosaccharide พบว่ามีอุณหภูมิ onset อยู่ที่ประมาณ 163°C และจะเกิดการสลายตัวจนหมดที่อุณหภูมิประมาณ 230°C ในการสลายตัวในขั้นต้นแรกของ TPE จะเกิดขึ้นในช่วงของอุณหภูมิ



ภาพที่ 39 TGA thermogram ของยาง TPE ทั้ง 3 สูตร

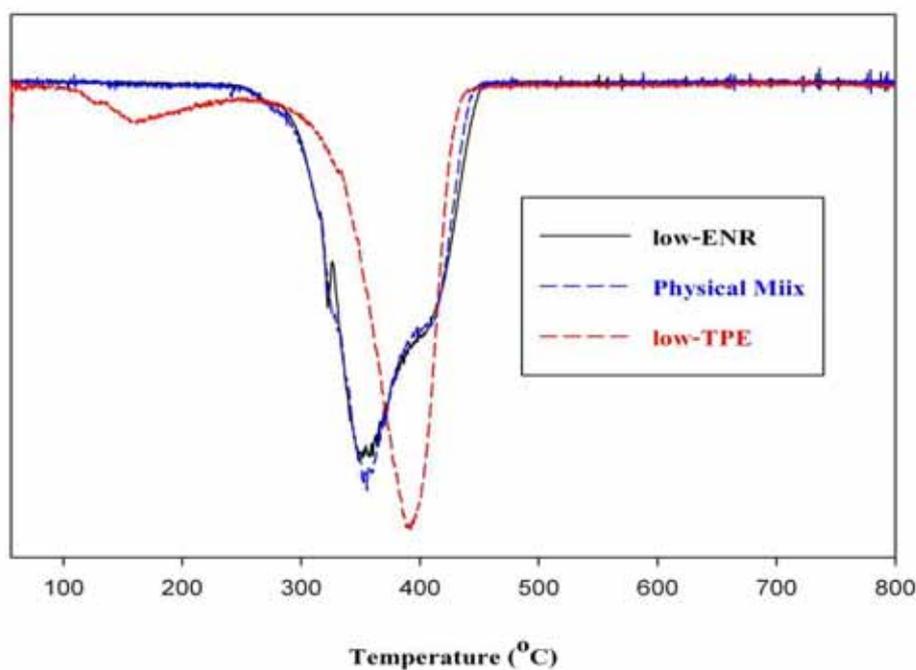
infection point ประมาณ $160 - 220^{\circ}\text{C}$ จึงมีความเป็นไปได้ที่ว่าการสลายตัวในช่วงดังกล่าวนี้เป็น การสลายตัวของส่วน hard segment (chitosan) โดยที่ร้อยละโดยน้ำหนักของการสลายตัวใน ขั้นตอนแรกของยาง low-TPE, med-TPE, และ high-TPE มีค่าเท่ากับ 0.68, 2.30, และ 5.20% ตามลำดับ ในส่วนของการสลายตัวในขั้นที่สองนั้นจะเป็นช่วงอุณหภูมิในการสลายตัวของส่วน soft segment (natural rubber) จึงคาดได้ว่าการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้นเป็นการสลายตัวของหมู่ chitosan (hard segment) ซึ่งเป็นกิ่งบนสายโซ่โมเลกุล ในขณะที่การสลายตัวในช่วงอุณหภูมิที่สูง กว่าเป็นการสลายตัวของยางธรรมชาติในสายโซ่หลักของโมเลกุลนั่นเอง เมื่อเปรียบเทียบกับ งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [47] ซึ่งมีการสังเคราะห์ TPE โดยใช้ยางธรรมชาติเป็นส่วนของ soft segment และใช้ para-toluenesulfonyl isocyanate (PTSI) เป็น hard segment จะเห็นว่าร้อยละโดยน้ำหนัก ของการสลายตัวในขั้นตอนแรก (การสลายตัวของหมู่ซัลโฟนิลยูรีเทน) มีค่าใกล้เคียงกับปริมาณคิด เป็นร้อยละโดยน้ำหนักของ PTSI ที่มีอยู่ในโมเลกุลของ TPE แต่สำหรับในกรณีที่ใช้ chitosan เป็น hard segment จะเห็นได้ว่าร้อยละ โดยน้ำหนักในการสลายตัวในขั้นตอนแรกนั้นมีค่าน้อยกว่า เมื่อ เทียบกับปริมาณของ chitosan ที่ใช้เริ่มต้น (1 mole chitosan : 1 mole ของ ENR) ที่เป็นเช่นนี้ สามารถอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจากการเกิด steric effect เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบขนาดและรูปร่าง ระหว่าง PTSI กับ chitosan แล้วจะพบว่า chitosan จะมีลักษณะโมเลกุลที่ประกอบด้วยวงของ น้ำตาล 6 เหลี่ยมเชื่อมต่อกัน โดยมีหน่วยซ้ำ (repeating unit) ประมาณ 3-4 โมเลกุล จึงทำให้โมเลกุล

มีขนาดใหญ่, ความกะกะสูงและทำให้ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาด้อยกว่า ส่งผลให้ปริมาณ yield หรือผลผลิตที่ได้น้อยกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ hard segment เป็น PTSI

ตารางที่ 13 แสดงข้อมูล Thermal Decomposition ของสารตัวอย่างชนิดต่างๆ

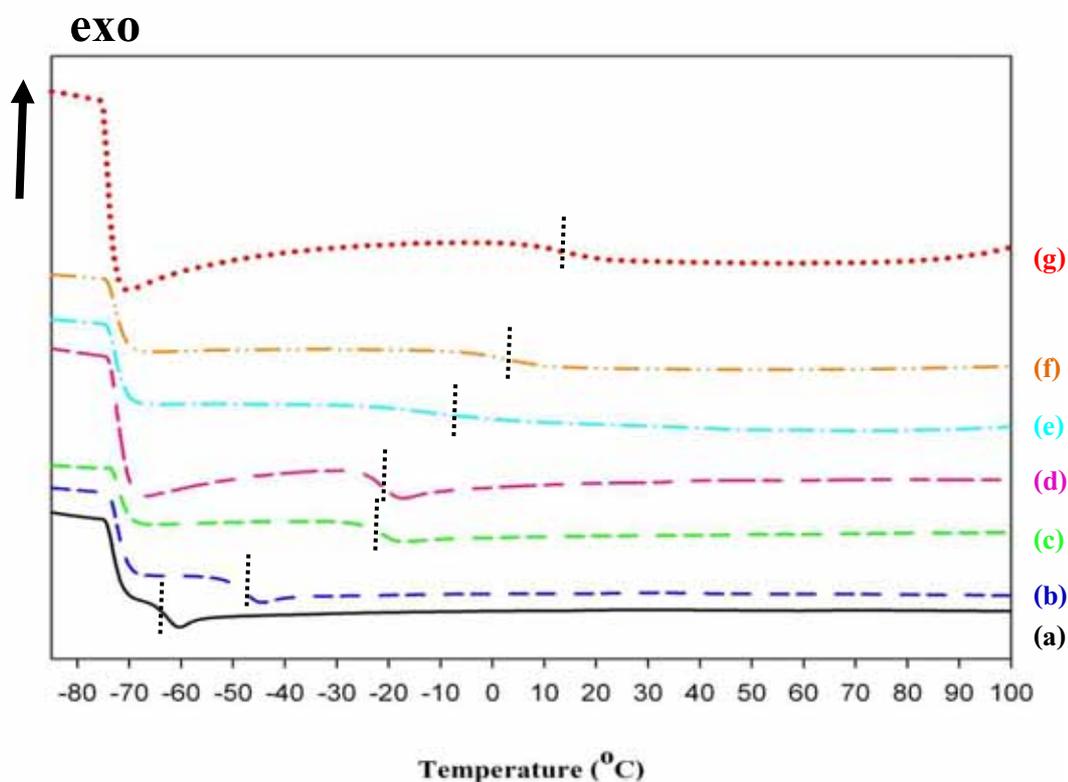
Sample	Onset temperature of mass loss (°C)		Peak Temperature from DTG curve (°C)		% of Mass Loss	
Chitosan	163.2		168.8		-	
NR	277.2		384.3		-	
Low-ENR	336.5		386.9		98.87	
Med-ENR	341.2		427.5		100.85	
High-ENR	332.3		425.5		99.02	
Low-TPE	198.6 (1 st)	343.1 (2 nd)	218.9 (1 st)	431.5 (2 nd)	3.05 (1 st)	95.95 (2 nd)
Med-TPE	247.2 (1 st)	365.0 (2 nd)	281.2 (1 st)	428.3 (2 nd)	10.60 (1 st)	88.03 (2 nd)
High-TPE	205.7 (1 st)	346.0 (2 nd)	234.6 (1 st)	418.8 (2 nd)	14.83 (1 st)	74.45 (2 nd)

นอกจากนี้จากการศึกษา DTG thermogram ของตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการ Physical mixing เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ low-ENR และ low-TPE (แสดงในภาพที่ 40) นั้นพบว่าในกรณีของ physical mix และ low-ENR จะเห็นว่ามีอุณหภูมิ inflection point ใกล้เคียงกันคือที่ 348.1°C และ 355.5°C ตามลำดับ ซึ่งเป็นการสลายตัวของ rubber phase ในยาง ENR และเกิดการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว (one-step decomposition) เหมือนกัน และเมื่อเปรียบเทียบ DTG thermogram ของ physical mix กับ low-TPE จะเห็นว่ามี ความแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยที่ใน low-TPE จะแสดงขั้นตอนการสลายตัว 2 ขั้น (two-step decomposition) โดยในการสลายตัวในขั้นตอนแรกจะมี inflection point ที่ประมาณอุณหภูมิ 220°C ซึ่งเป็นการสลายตัวของ hard segment และการสลายตัวในขั้นที่สองจะมีอุณหภูมิ inflection point ที่ 405.6°C เป็นการสลายตัวของ soft segment แสดงว่าการทำ physical mixing ของ ENR กับ chitosan ที่อุณหภูมิห้องไม่สามารถทำให้เกิดการเปิดวงของ ENR และการเชื่อมโมเลกุลของ chitosan ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติได้ ดังนั้น โครงสร้างของตัวอย่างประเภท physical mix จึงมีความคล้ายคลึงกับ low-ENR ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ในหัวข้อก่อนหน้า



ภาพที่ 40 DTG thermogram ของ low-ENR, physical mix และ low-TPE

จากภาพที่ 41 จะเป็นการแสดง thermogram ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ของตัวอย่างทุกชนิด และค่า T_g ของสารตัวอย่างทุกชนิดได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 14 โดยเริ่มจากยางธรรมชาติจะพบได้ว่ามีค่า glass transition temperature (T_g) อยู่ที่อุณหภูมิ -63.5°C และเมื่อนำยางธรรมชาติไปผ่านการทำปฏิกิริยา epoxidation ได้เป็น low-ENR, med-ENR, และ high-ENR จะพบว่าค่า T_g ของยาง ENR ทั้ง 3 สูตรมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น -49.0 , -22.6 , และ -21.9°C ตามลำดับ เนื่องมาจากการตัดแปรงธรรมชาติให้มีหมู่เอพอกไซด์ซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้ว จึงทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากขึ้น และเมื่อนำยาง ENR ทั้ง 3 ชนิดมาทำปฏิกิริยากับ chitosan ต่อจนได้เป็น low-TPE, med-TPE, และ high-TPE จะพบว่าค่า T_g จะเพิ่มสูงขึ้นเป็น -13.9 , 3.0 , และ 15.0°C ตามลำดับ



ภาพที่ 41 DSC thermogram ของ (a) ยางธรรมชาติ, (b) low-ENR, (c) med-ENR, (d) high-ENR (e) low-TPE, (f) med-TPE, และ (g) high-ENR

จากการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g ดังกล่าวเป็นการช่วยยืนยันผลการทดลองที่ว่ายาง ENR ได้ถูกเปิดวงแหวนและสามารถทำปฏิกิริยากับ chitosan ได้จริง โดยส่วนของ hard segment ที่เติมลงไปโมเลกุลของยางนี้ มีความเป็นขั้วสูงและสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ เนื่องจากในโมเลกุลของ chitosan จะประกอบด้วย hydroxyl group (-OH) และ amino group (-NH₂) ซึ่งมีอยู่หลายตำแหน่ง จึงเป็นสาเหตุทำให้ T_g ของยาง TPE เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ hard segment ที่มีอยู่ในโมเลกุล และอย่างไรก็ดีในการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค DSC ในครั้งนี้จะไม่พบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่แสดงถึงการแยกเฟสของ hard segment อย่างเห็นได้ชัด เหมือนกับที่มีการพบ T_m ของ hard segment ใน TPE ประเภท block copolymer เป็นเพราะว่า hard segment ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น chitosan oligosaccharide ที่มีขนาดเล็กและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงสามารถเกิดการยึดเหนี่ยวด้วยพันธะไฮโดรเจนเท่านั้น ซึ่งผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ในลักษณะดังกล่าวก็พบใน TPE ที่มีส่วนของ soft segment เป็น polybutadiene เช่นเดียวกัน [48]

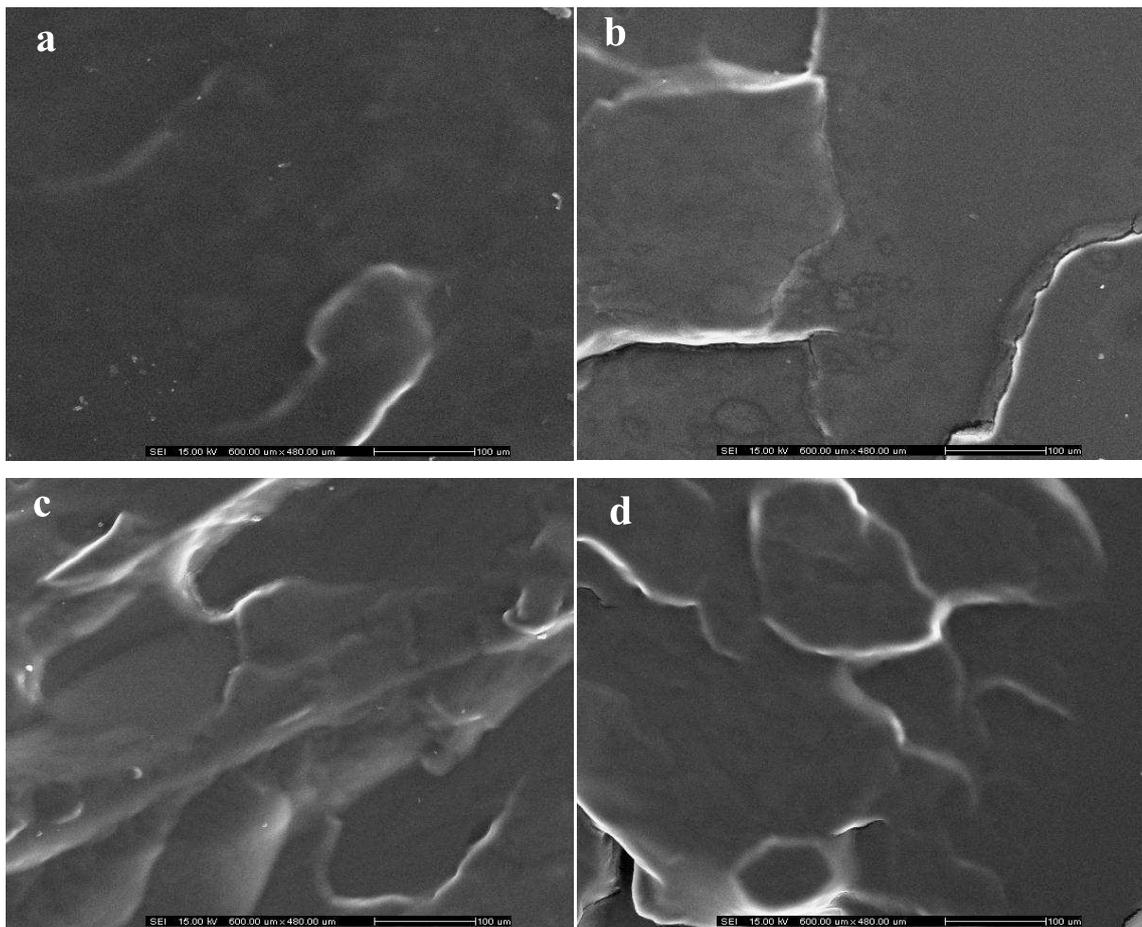
ตารางที่ 14 แสดงค่า glass transition temperature (T_g) ของสารตัวอย่างทุกชนิด

ชนิดของสารตัวอย่าง	Glass transition temperature, T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Natural Rubber	-63.5
Low-ENR	-49.0
Med-ENR	-22.6
High-ENR	-21.9
Low-TPE	-13.9
Med-TPE	3.0
High-TPE	15.0

4.3 การศึกษาพื้นฐานวิทยาของผิวรอยแตกชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM

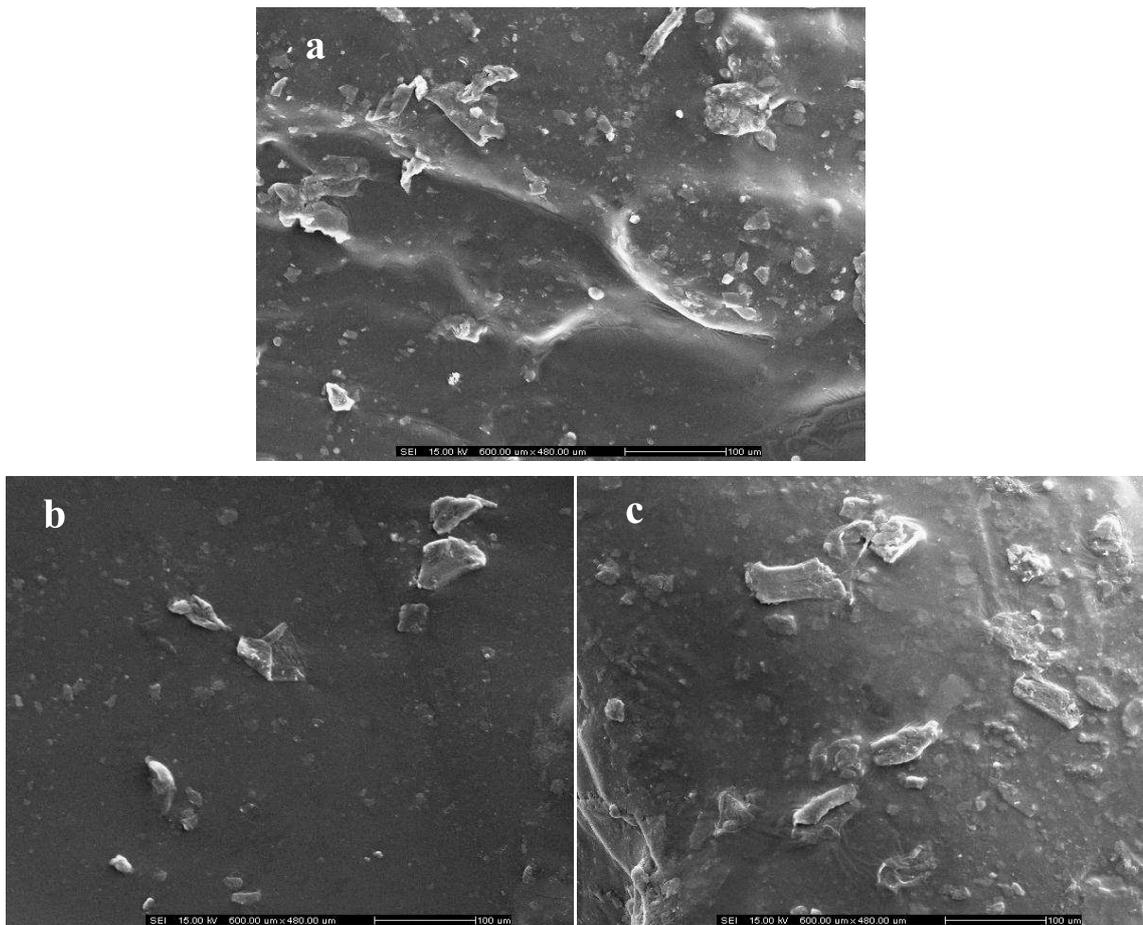
ในงานวิจัยดังกล่าวได้ทำการศึกษาลักษณะผิวหน้ารอยแตก (cross section) ของตัวอย่างยางธรรมชาติ, ยางอีพอกไซค์, และยางเทอร์โมพลาสติก เพื่อพิจารณาการแยกเฟสใน graft copolymer ที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้ โดยในภาพที่ 42a-d แสดงถึง SEM micrographs ของยางธรรมชาติ, Low-ENR, Med-ENR, และ High-ENR ที่กำลังขยาย 200 เท่า ซึ่งจาก SEM micrographs ดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงลักษณะผิวของชิ้นงานที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และมีเฟสที่มีความต่อเนื่องกัน ครอบคลุมทั่วทั้งผิวหน้า (continuous phase)

ในส่วนของภาพที่ 43a-c แสดงถึง SEM micrographs ของ TPE ทั้ง 3 สูตรซึ่งประกอบด้วย Low-TPE, Med-TPE, และ High-TPE ซึ่งความแตกต่างที่เห็นได้อย่างชัดเจนคือจะเห็นการกระจายตัวของกลุ่มอนุภาคที่มีขนาดต่างๆ ของ hard segment (chitosan) ในเฟสของ soft segment (rubber phase) โดยขนาดเฉลี่ยของกลุ่มอนุภาคดังกล่าวอยู่ที่ประมาณ 9.34 – 28.93 μm ซึ่งกลุ่มของอนุภาคของ chitosan ที่เกิด agglomeration จนมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจาก chitosan มีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนที่สูง (chitosan มีความเป็นขั้วสูง) และการที่มีปริมาณของ rubber phase (aliphatic chain) ที่สูงกว่าจึงชอบเกาะกลุ่มกันมากจนเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จนทำให้เกิดการแยกเฟสออกจากเฟสของ rubber อย่างสมบูรณ์ (two phase separation)



ภาพที่ 42 SEM micrographs ผิวยรอยแตกของ a) natural rubber, b) Low-ENR, c) Med-ENR, และ d) High-ENR ที่กำลังขยาย 200 เท่า

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อปริมาณของ chitosan (hard segment) ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนใน High-TPE (ภาพที่ 43c) จะแสดงให้เห็นถึงการรวมกลุ่มของอนุภาค chitosan จนกลายเป็นแผ่นของ chitosan ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและเกิดการกระจายตัวในปริมาณที่มากขึ้นในเฟสของ soft segment เมื่อเปรียบเทียบกับ Low-TPE และ Med-TPE



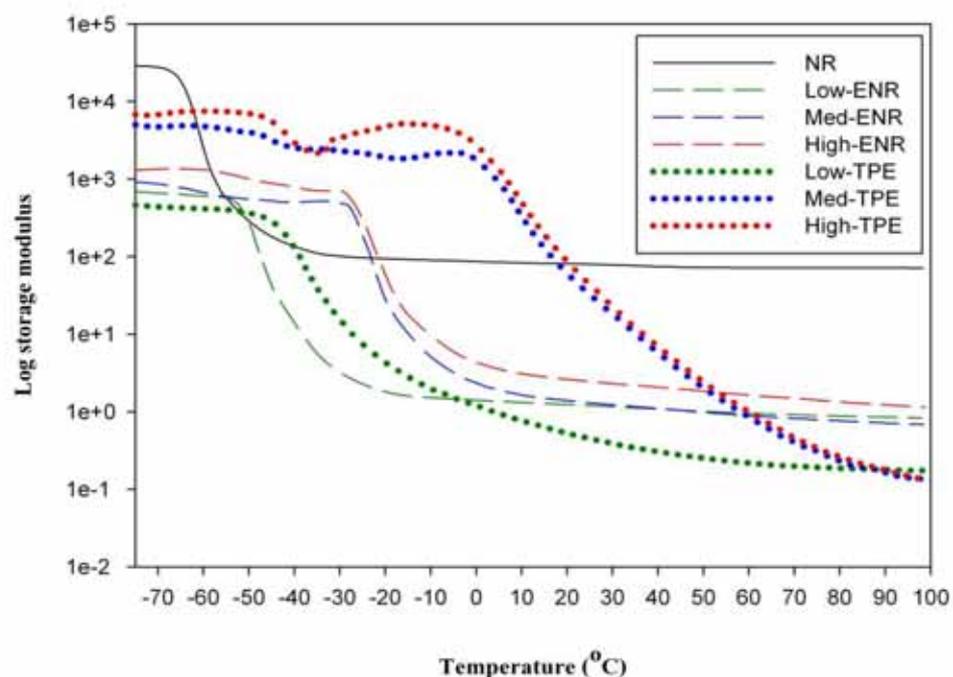
ภาพที่ 43 SEM micrographs ฝัวยรอยแตกของ a) Low-TPE, b) Med-TPE, และ c) High-TPE ที่กำลังขยาย 200 เท่า

4.4 การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตด้วยเทคนิค Dynamic mechanical analysis (DMA)

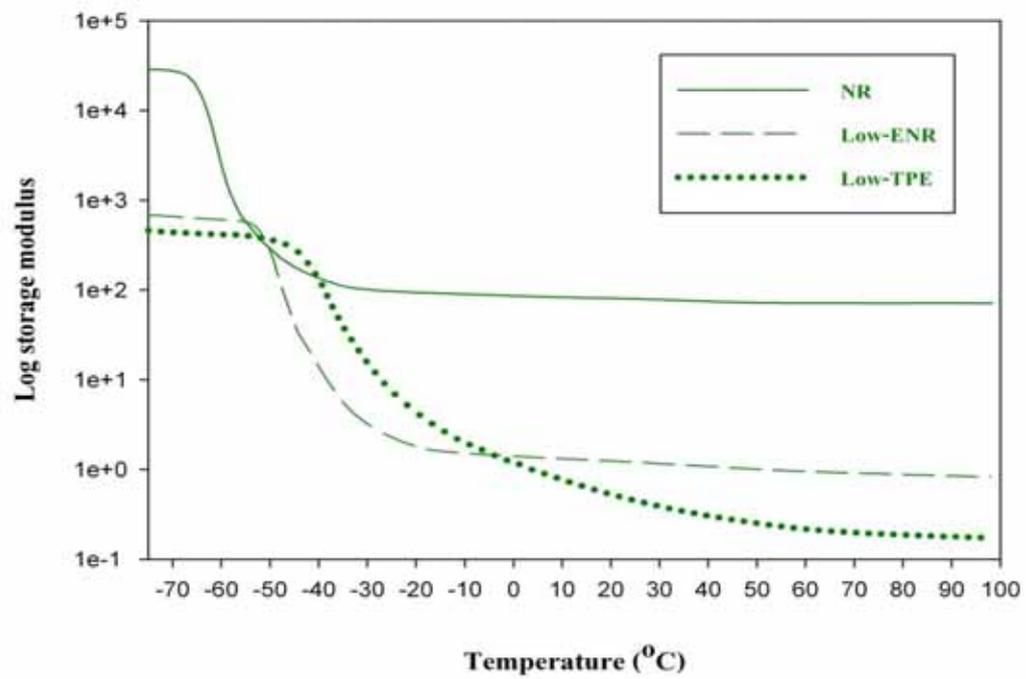
จากผลการทดลองสามารถแสดงได้ด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Log storage modulus และค่า tan delta ที่อุณหภูมิต่างๆ และใช้ความถี่ในการทดสอบอยู่ที่ 5 Hz ดังแสดงในภาพที่ 44-50 โดยที่ลักษณะของกราฟดังกล่าวจะมีลักษณะคล้ายคลึงกันกล่าวคือ ในกรณีของยางธรรมชาติ และยางอีพอกไซค์ทั้ง 3 สูตรจะเกิดการลดลงเพียงตำแหน่งเดียว ในขณะที่ยางอีลาสโตเมอร์ทั้ง 3 สูตรนั้นจะเกิดการลดลงของค่า storage modulus 2 ตำแหน่ง โดยที่เมื่อตำแหน่งของค่า storage modulus ลดลงนั้น ค่า tan delta จะมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึงการเกิด relaxation ของพอลิเมอร์ ในกรณีของยางธรรมชาติตำแหน่งที่เกิด relaxation จะพบที่บริเวณจุด peak มีค่าเป็น -51.8°C นอกจากนี้ในส่วนของยาง Low-ENR, Med-ENR, และ High-ENR จะมีค่าบริเวณที่จุด peak เพิ่มขึ้นเป็น -34.5°C , -9.5°C , และ -10.7°C ตามลำดับเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติเริ่มต้น นอกจากนี้ในการเกิด transition ดังกล่าวเกิดขึ้นเพียงตำแหน่งเดียว สามารถอธิบายได้ว่าใน

พอลิเมอร์ชนิดดังกล่าวประกอบด้วยเฟสเดียว นั่นก็คือเฟสของยางซึ่งอุณหภูมิการเกิด relaxation ของ rubber phase ดังกล่าวถือได้ว่าเป็น glass transition temperature (T_g) ของยางธรรมชาติ และยางอีพอกไซดส์ทั้ง 3 สูตร ในขณะที่ยาง Low-TPE, Med-TPE, และ High-TPE จะเห็นการเกิด relaxation 2 ตำแหน่ง โดยตำแหน่งแรกจะเกิดที่บริเวณ -23.6°C , 24.4°C , และ 24.8°C ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการเกิด relaxation ของ soft segment (rubber phase) และอีกตำแหน่งเกิดที่อุณหภูมิในช่วง $20-30^\circ\text{C}$, 92.7°C , 80.9°C ตามลำดับ ซึ่งเป็นการเกิด relaxation ของส่วน hard segment (chitosan phase) โดยเฉพาะอย่างยิ่งใน Med-TPE และ High-TPE จะเห็นลักษณะการเกิด transition ของ chitosan hard segment อย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังเห็นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (T_g) ในส่วนที่เกิดการ relax ของ rubber phase อีกด้วย ในขณะที่ Low-TPE จะเห็นการ relaxation ของ hard segment ไม่ค่อยเด่นชัด (ดังแสดงในภาพที่ 44) อาจเนื่องมาจากปริมาณของ chitosan hard segments ที่ใส่ลงไป มีปริมาณที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ Med-TPE และ High-TPE จึงทำให้การรวมกลุ่มของ hard segment เกิดขึ้นได้น้อย การเกิด relaxation ของบริเวณดังกล่าวจึงสังเกตเห็นได้ยากกว่า

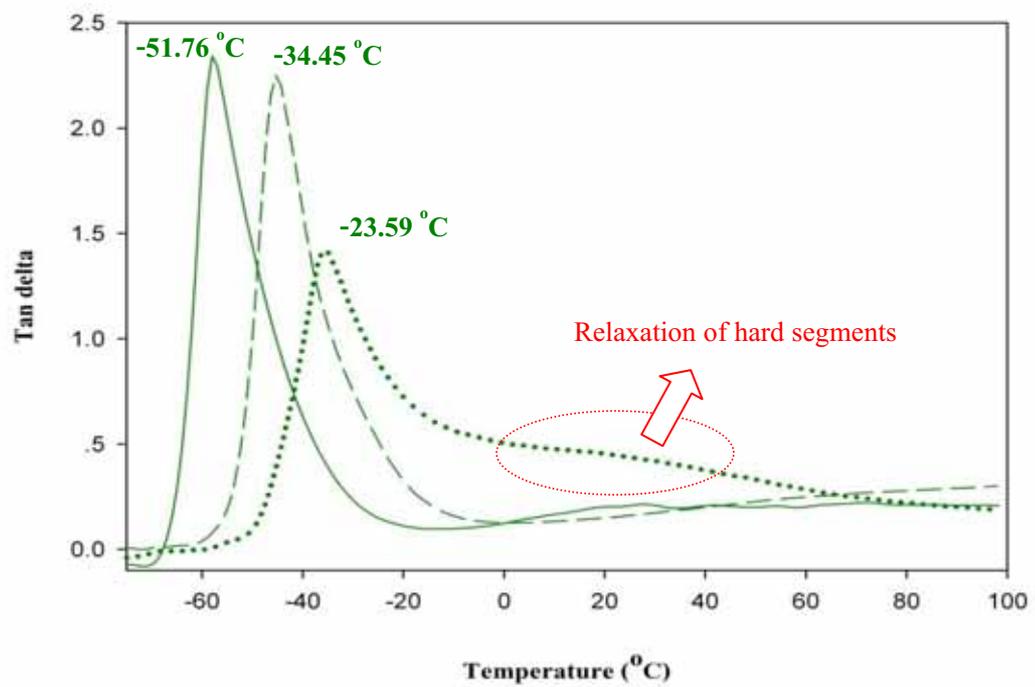
นอกจากนี้ข้อมูลจากกราฟที่ได้ทำให้ทราบข้อมูลที่สำคัญของวัสดุ ดังแสดงในตาราง 15 โดยที่ค่า T_{chitosan} คือ อุณหภูมิการเกิด relaxation ของ chitosan rich phase, T_{rubber} คืออุณหภูมิในการเกิด relaxation ของ rubber rich phase ซึ่งถือได้ว่าเป็น glass transition temperature (T_g) ของ Thermoplastic elastomer และค่า G' หรือ storage modulus ของชิ้นงานที่อุณหภูมิต่างๆ



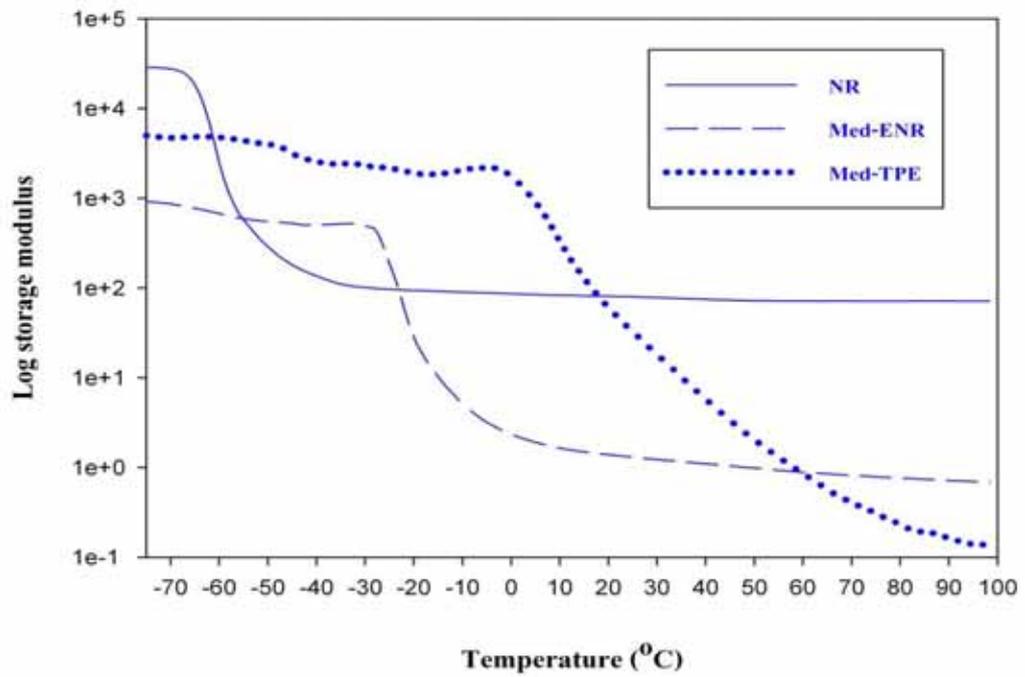
ภาพที่ 44 Temperature dependence of storage modulus (G') ของตัวอย่างทุกชนิด



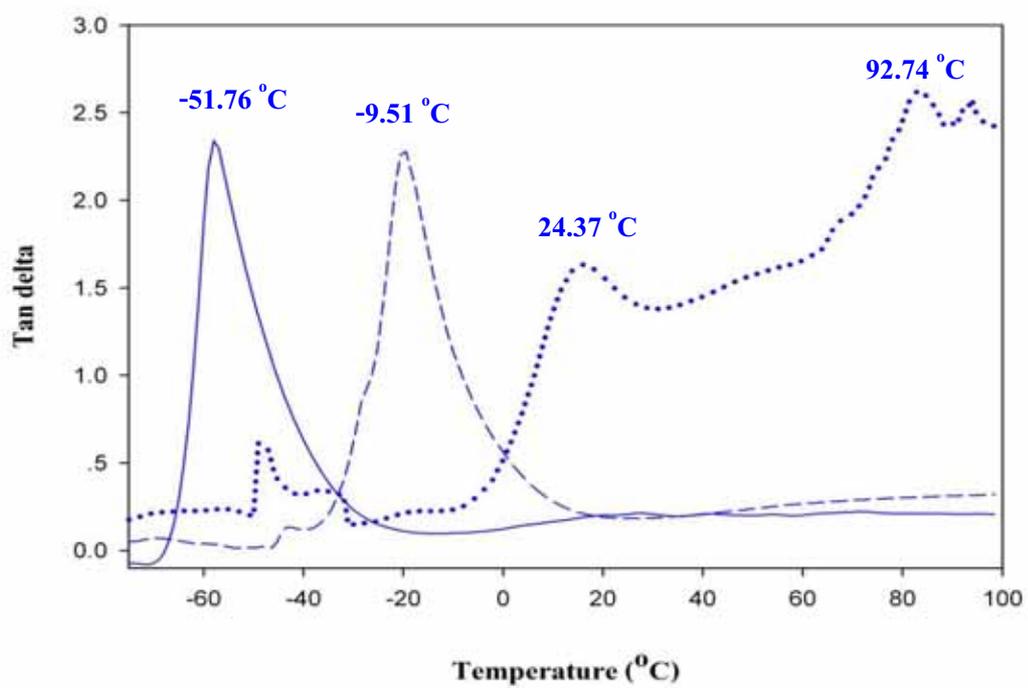
ภาพที่ 45 Storage modulus (G') ของ NR, Low-ENR, และ Low-TPE



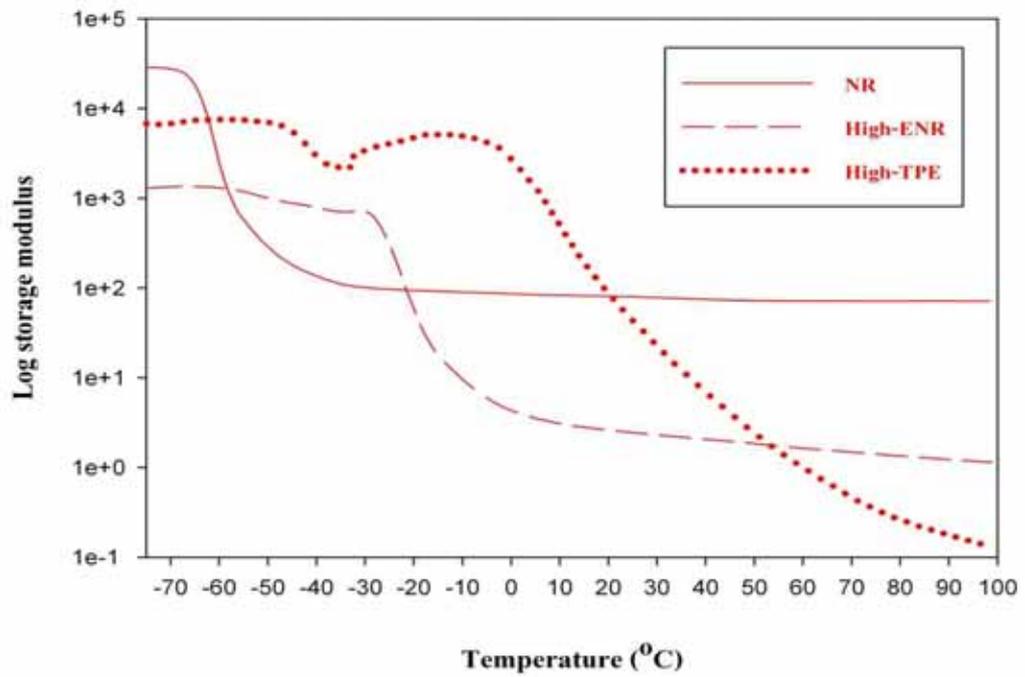
ภาพที่ 46 Tan delta ของ NR, Low-ENR, และ Low-TPE



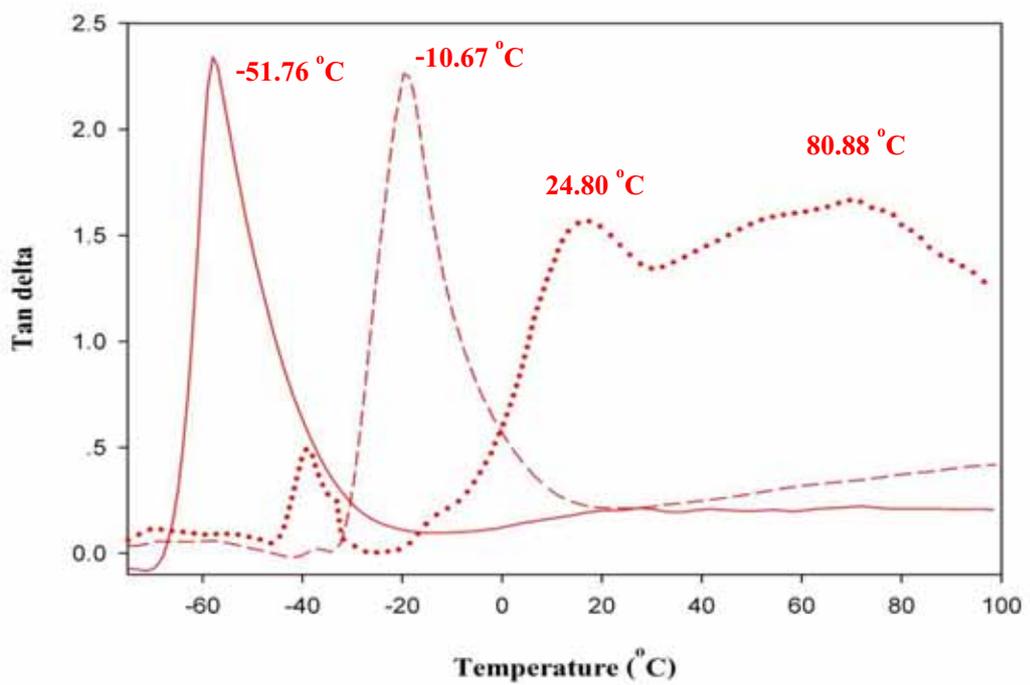
ภาพที่ 47 Storage modulus (G') ของ NR, Med-ENR, และ Med-TPE



ภาพที่ 48 Tan delta ของ NR, Med-ENR, และ Med-TPE



ภาพที่ 49 Storage modulus (G') ของ NR, High-ENR, และ High-TPE



ภาพที่ 50 Tan delta ของ NR, High-ENR, และ High-TPE

ตารางที่ 15 ผลการทดสอบ Dynamic mechanical analysis ของชิ้นงานในแต่ละสูตร

Samples	T _{rubber} , T _g (°C)	T _{chitosan} (°C)	G' at T _g (MPa)	G' at T _{chitosan} (MPa)	G' at 25°C (MPa)	G' at 50°C (MPa)
NR	-51.7	-	1135.67	-	83.19	77.06
Low-ENR	-34.5	-	47.90	-	1.27	1.08
Med-ENR	-9.5	-	24.53	-	1.50	1.12
High-ENR	-10.7	-	53.48	-	2.75	2.09
Low-TPE	-23.6	ช่วง 20-40*	40.96	*	0.61	0.30
Med-TPE	24.4	92.7	112.07	0.19	112.07	5.58
High-TPE	24.8	80.9	154.35	0.45	154.34	6.28

* หมายถึง ข้อมูลที่ไม่ชัดเจน

จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองดังแสดงในตารางที่ 15 เมื่อพิจารณาในเทอมของค่า T_g ของวัสดุจะสามารถบอกได้ถึงความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลีเมอร์ได้ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับธรรมชาติ กับยางที่ถูกดัดแปรไปเป็นยาง ENR จะพบว่าค่า T_g มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ epoxide ที่เพิ่มขึ้นใน Low-ENR, Med-ENR, และ High-ENR ตามลำดับ เนื่องมาจากการที่บางตำแหน่งของพันธะคู่ใน isoprene unit ถูกดัดแปรให้กลายเป็นหมู่ epoxide จึงทำให้โพลีเมอร์ของยาง ENR มีความเป็นขั้วมากขึ้น ทำให้สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โพลีเมอร์ของ ENR สายอื่นๆ ได้มาก ทำให้เกิดการยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่มากยิ่งขึ้น การเคลื่อนไหวของสายโซ่จึงเกิดขึ้นได้ยาก และเมื่อนำ ENR ทั้ง 3 สูตรไปทำการเชื่อมต่อ (graft) กับโพลีเมอร์ของ chitosan กลายเป็น Low-TPE, Med-TPE, และ High-TPE ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่า T_g ของ TPE ทั้ง 3 ชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ ENR 3 ชนิดซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต TPE ดังกล่าว ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความเป็นขั้วภายในวัสดุ เนื่องจากโพลีเมอร์ของ chitosan ที่เติมลงไปนั้นมีความเป็นขั้วสูง เป็นผลให้เกิดการยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ได้มากขึ้น สายโซ่โพลีเมอร์จึงอยู่แบบแนบชิดกันมากขึ้นด้วย

เมื่อพิจารณาในเทอมของ storage modulus (G') พบว่าเมื่อนำยางธรรมชาติไปทำปฏิกิริยา epoxidation ได้เป็นยาง ENR จะทำให้สมบัติเชิงพลวัตเปลี่ยนแปลงไป โดยที่ยาง ENR ทั้ง 3 สูตรจะมีค่า G' ต่ำกว่า NR โดยที่ ENR ที่มีปริมาณหมู่ epoxide น้อยจะมีค่า G' ต่ำกว่า ENR ที่มีหมู่ epoxide มาก ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างขั้วของหมู่ epoxide

จากภาพที่ 42 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จะเห็นการลดลงของค่า G' ของ High-TPE และ Med-TPE มากกว่า Low-TPE และ NR (ที่ไม่มีมีการเชื่อมติดกับ chitosan) ซึ่งน่าจะเป็นผลของปริมาณ chitosan ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยาง เนื่องจากหมู่ amino (NH_2 -group) ใน chitosan นี้สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ ซึ่งพันธะไฮโดรเจนนี้เป็นพันธะที่อ่อนไหวต่อความร้อนมาก ดังนั้นยางที่มีหมู่ amino ในโมเลกุลมาก จะมีค่า G' ที่ลดลงมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า G' ของ NR และ TPE ทั้ง 3 สูตรที่อุณหภูมิเดียวกัน นั่นคือที่อุณหภูมิห้อง (25°C) พบว่า Low-TPE จะมีค่า G' ต่ำที่สุด (ต่ำกว่า NR ด้วย) ในขณะที่ High-TPE จะมีค่า G' สูงที่สุด ส่วน Med-TPE จะมีค่า G' อยู่ระหว่าง Low-TPE และ High-TPE ซึ่งจากผลที่ได้จากการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากแรงที่กระทำในระดับโมเลกุลของยางแต่ละตัว ในการเพิ่มปริมาณ chitosan เข้าไปในโมเลกุลยางเพื่อให้ทำหน้าที่เป็น hard segment จะทำให้เกิดผลใน 2 ลักษณะ คือ ระยะห่างระหว่างโมเลกุลของยางจะเพิ่มมากขึ้น (โมเลกุลของ chitosan มีขนาดใหญ่และมีความเคาะสูง) ซึ่งจะส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและการเกี่ยวพันกันระหว่างโมเลกุลลดน้อยลง โมเลกุลจึงสามารถเกิดการ relax ได้เร็วขึ้น ส่งผลให้ค่า G' ลดลง ในขณะที่เดียวกันการเพิ่มขึ้นของหมู่อะมิโนที่เพิ่มมากขึ้นมาก็สามารถสร้างแรงยึดเหนี่ยวกันได้ด้วยพันธะไฮโดรเจนได้มากขึ้น ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่มากขึ้น โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น การเกิด relax จึงช้าลงส่งผลให้ค่า G' มากขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิห้อง Low-TPE ซึ่งมีปริมาณ chitosan น้อยกว่า (มีหมู่อะมิโนน้อย) อาจได้รับอิทธิพลจากระยะห่างระหว่างโมเลกุลที่เพิ่มมากขึ้นมากกว่าผลของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง hard segment ทำให้ค่า G' ต่ำกว่าของ NR แต่เมื่อปริมาณ chitosan เพิ่มมากขึ้น ผลของพันธะไฮโดรเจนจะมีเหนือกว่าผลจากระยะห่างระหว่างโมเลกุล จึงทำให้ค่า G' ของ Med-TPE และ High-TPE สูงกว่า NR และ Low-TPE ตามลำดับ

ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ค่า G' ของ TPE ทุกสูตรจะมีค่าลดลง โดยค่า G' ของ High-TPE จะลดลงมากที่สุด ส่วน G' ของ Low-TPE จะลดลงน้อยที่สุด (ค่า G' ของ NR ลดลงน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ TPE ทุกสูตร) ซึ่งเป็นผลมาจากแรงยึดเหนี่ยวของพันธะไฮโดรเจนที่ลดลงเนื่องจากพลังงานความร้อนในระบบมีค่าเพิ่มขึ้น High-TPE ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มากที่สุดก็จะได้รับผลนี้มากที่สุดเช่นกัน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ทำการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติและไคโตซาน เริ่มจากการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่เอพอกไซด์ผ่านกระบวนการ epoxidation หลังจากนั้นเป็นการนำส่วนของไคโตซาน (hard segment) ไปเชื่อมติดกับโมเลกุลของยาง ผ่านกระบวนการเปิดวง (ring opening) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติที่มีปริมาณของ hard segment ที่แตกต่างกัน 3 อัตราส่วน โดยการปรับเปลี่ยนจากร้อยละโดยโมลของเอพอกไซด์ของยาง ENR เป็น 3 อัตราส่วน คือ 17, 28, และ 48% ตามลำดับ จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ สามารถช่วยยืนยันโครงสร้างของสารที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆได้ และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR จะพบการดูดกลืนคลื่นของการยึดพันธะ N-H ซึ่งพบว่าใน high-TPE จะมีความเข้มของการดูดกลืนสูงกว่าเมื่อเทียบกับ TPE-med และ TPE-low ตามลำดับ นอกจากนี้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่า T_g เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยาง ENR ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นและยางธรรมชาติ โดยค่า T_g จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ hard segment อีกด้วย สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะมีช่วงการสลายตัวแยกออกเป็น 2 ขั้น โดยขั้นแรกจะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิในช่วง $170-300^\circ\text{C}$ โดยเป็นการสลายตัวของส่วนไคโตซานที่ใช้เป็น hard segment ส่วนการสลายตัวในขั้นที่สองจะเกิดที่อุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ $360-500^\circ\text{C}$ จะเป็นการสลายตัวของ soft segment ที่เหลือ จากการศึกษาสมบัติทาง morphology ของตัวอย่างพบว่าในกรณีของยางธรรมชาติและยาง ENR จะเห็นลักษณะของ continuous phase ที่ต่อเนื่องกันเป็นเฟสเดียว ในขณะที่ TPE จะเห็นลักษณะการแยกเป็น 2 เฟส โดยจะเห็นการกระจายตัวของกลุ่มไคโตซานขนาดต่างๆในเฟสของยางอย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงพลวัตพบว่า จากค่า G' , G'' , และ $\tan \delta$ ของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่สังเคราะห์ได้นั้น มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมาก (โดยเฉพาะเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีปริมาณ hard segment ที่สูง) เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง hard segment ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิอย่างมาก ในด้านสมบัติเชิงกลที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีปริมาณ hard segment สูงที่สุด

จะมีค่า storage modulus สูงกว่ายางธรรมชาติพอสมควร เนื่องจาก hard segment สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้มาก ส่งผลให้โมเลกุลของยางเกิดการยึดเหนี่ยวกันได้มากขึ้น การเคลื่อนไหวของสายโซ่เกิดได้ยากขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตจากค่า T_g ที่สูงขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้การใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณร้อยละโดยโมลของพอลิเอพอกไซด์สูงๆ ถึงแม้จะทำให้เกิดการเปิดวงและเชื่อมติดกับ hard segment ได้มาก แต่การที่มีปริมาณของ hard segment ที่มากเกินไปนั้นสามารถทำให้สมบัติบางประการของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์สูญเสียไป เช่น สมบัติความยืดหยุ่น เนื่องจากยาง TPE ที่สังเคราะห์จากยาง ENR ที่มี % epoxide สูงนั้นจะมีสมบัติแข็งเปราะ ดึงยึดได้น้อย ไม่ค่อยมีความยืดหยุ่น ซึ่งปริมาณร้อยละโดยโมลของพอลิเอพอกไซด์ที่แนะนำให้ใช้นั้นไม่ควรเกิน 25% และจากการที่ยาง TPE ที่มีปริมาณ hard segment สูงๆ นั้น จะหาสถานะในการขึ้นรูปด้วยวิธี compression molding ได้ยาก เพราะอาจเกิดการสลายตัวไปเสียก่อน ทำให้ต้องใช้วิธีในการ casting มาใช้ในการขึ้นรูปแทน ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นการหาตัวทำละลายที่เหมาะสมละลายยางตัวอย่างในแต่ละสูตร พอละลายเป็นเนื้อเดียวกันหมดแล้วจึงมาทำการ cast ในแม่พิมพ์ที่ต้องการ โดยข้อเสียในการทำ film casting คือ 1. อันตรายจากตัวทำละลายที่ใช้ เช่น chloroform, THF, toluene, pyridine เป็นต้น 2. ต้องใช้ปริมาณของตัวทำละลายที่สูง เนื่องจากสารตัวอย่างมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงละลายได้ช้ามาก หากใช้ตัวทำละลายในปริมาณที่น้อย นอกจากนี้ยังใช้เวลาในการละลายที่ค่อนข้างนานมากอีกด้วย 3. การควบคุมขนาดหรือความหนาของชิ้นงานทำได้ยาก เนื่องจากตัวทำละลายแต่ละชนิดมีสมบัติที่แตกต่างกัน ถ้าใช้ตัวทำละลายที่มีจุดเดือดต่ำ เช่น chloroform ก็จะทำให้เกิดปัญหาการเกิดฟองอากาศได้ง่ายในชิ้นงาน ถึงแม้จะทำการระเหยที่อุณหภูมิห้องก็ตาม รวมไปถึงอาจเกิดการหดตัวของชิ้นงานภายหลังการอบในตู้อบสุญญากาศอีกด้วย 4. ความเป็นเนื้อเดียวกันของชิ้นงาน เนื่องจากการเทสารละลายจะต้องมีการเทสารละลายใส่ช้าลงแม่พิมพ์หลายครั้งจนกว่าจะได้ความหนาของชิ้นงานที่ต้องการ ซึ่งหากชั้นของสารละลายที่เติมลงไปครั้งแรกเกิดแห้งไปเสียก่อนที่จะมีการเทช้าลงไปอาจทำให้เกิดเป็นลักษณะของยางเป็นชั้นๆ (layer) ซึ่งมีผลต่อการนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

บรรณานุกรม

1. กรมประมง, 2548, “สถิติการประมงแห่งประเทศไทย พ.ศ.2546”, กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, กรุงเทพฯ, 91 หน้า.
2. A.G. Walton and J. Blackwell. Biopolymers. New York: Academic Press, 1973, p. 474-489.
3. N.K. Mathur and C.K. Narang. “Chitin and chitosan: versatile polysaccharides from marine animals.” Journal of Chemical Education 67 (1990): 938-942.
4. M. Rinaudo. “Chitin and chitosan: Properties and applications.” Progress in Polymer Science 31 (2006): 603-632.
5. H. No and S. Meyers. “Preparation and characterization of chitin and chitosan-A review.” Journal of Aquatic Food Product Technology 4 (1995): 27-52.
6. N.N. Win and W.F. Stevens. “Shrimp chitin as substrate for fungal chitin deacetylase.” Applied and Environmental Microbiology 57 (2001): 334-341.
7. Y.C. Wei, S.M. Hudson, J.M. Mayer, and D.L. Kaplan. “The crosslinking of chitosan fibers.” Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 30 (1992): 2187-2193.
8. E.R. Welsh and R.R. Price. “Chitosan crosslinking with a water-soluble blocked diisocyanate.” Biomacromolecules 4 (2003): 1357-1361.
9. E.T. Baran, J.F. Mano, and R.L. Reis. “Starch-chitosan hydrogels prepared by reductive alkylation crosslink.” Journal of Materials Science: Materials in Medicine 15 (2004): 759-765
10. M.J. Ko, W.H. Jo, H.C. Kim, and S.C. Lee. “Miscibility of chitosan/polyamide 6 blends.” Journal of Polymer 29 (1997): 997-1001.
11. J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, and T. Kubo. “Biodegradable film derive from chitosan and homogenized cellulose.” Industrial and Engineering Chemistry Research 29 (1990): 800-805.
12. M. Hasegawa, A. Isogai, S. Kuga, and F. Onabe. “Preparation of cellulose-chitosan blend film using chloral/dimethylformamide.” Polymer 35 (1994): 983-987.
13. M. Mucha, J. Piekilna, and A. Wiczorek. “Characterization and Morphology of Biodegradable Chitosan/Synthetic Polymer Blends.” Macromolecular Symposia 144 (1999): 391-412.

14. T.H.M. Abou-Aiad, K.N. Abd-El-Nour, I.K. Hakim, and M.Z. Elsabee. "Dielectric and interaction behavior of chitosan/polyvinyl alcohol and chitosan/polyvinyl pyrrolidone blend with some antimicrobial activities." Polymer 47 (2005): 379-389.
15. S.F. Wang, L. Shen, W.D. Zhang, and Y.J. Tong. "Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites." Biomacromolecules 6 (2005): 3067-3072.
16. Anil K. Bhowmick and Howard L. Stephens. Handbook of elastomers. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.
17. Rubber Technology Unit. World rubber statistics [Online]. Accessed 25 February 2010. Available from http://www.rubbercenter.org/informationcenter/static/stat_world.html#1
18. A.K. Bhowmick, J. Heslop, and J.R. White. "Effect of stabilizers in photodegradation of thermoplastic elastomeric rubber-polyethylene blends-a preliminary study." Polymer Degradation and Stability 74 (2001): 513-521.
19. Schanacel W. Polymer degradation: principles and practical applications. New York: Hanser Internacional, 1981
20. http://www.promma.ac.th/chemistry/boonrawd_site/images/para111.jpg
21. J.I. Kroschwitz. Concise encyclopedia of polymer science engineering. London: Wiley&Sons, Inc., 1990, p. 1015-1016.
22. M. Morton. Rubber technology. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1973.
23. S. Roy, B.R. Gupta, and S.K. DEE. Elastomer Technology Handbook. New Jersey: Scitech Technical Service, 1993, p. 635-659.
24. เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. การผลิตยางธรรมชาติ (Natural rubber production). กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ชุมนุมสหกรณ์การเกษตรแห่งประเทศไทย, 2547.
25. A.S. Hashim and S. Kohjiya. "Preparation and properties of epoxidized natural rubber." Kautsch. Gummi. Kunstst. 46 (1993): p. 208-213.
26. D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law, and K. Sanglaw. "Epoxidation of natural rubber lattices: Methods of preparation and properties of modified rubber." Journal of Applied Polymer Science. 29 (1984): p. 1661-1673.
27. I.R. Gelling. "Modification of natural rubber latex with peracetic acid." Rubber Chemistry and Technology. 58 (1985): p. 86-96.

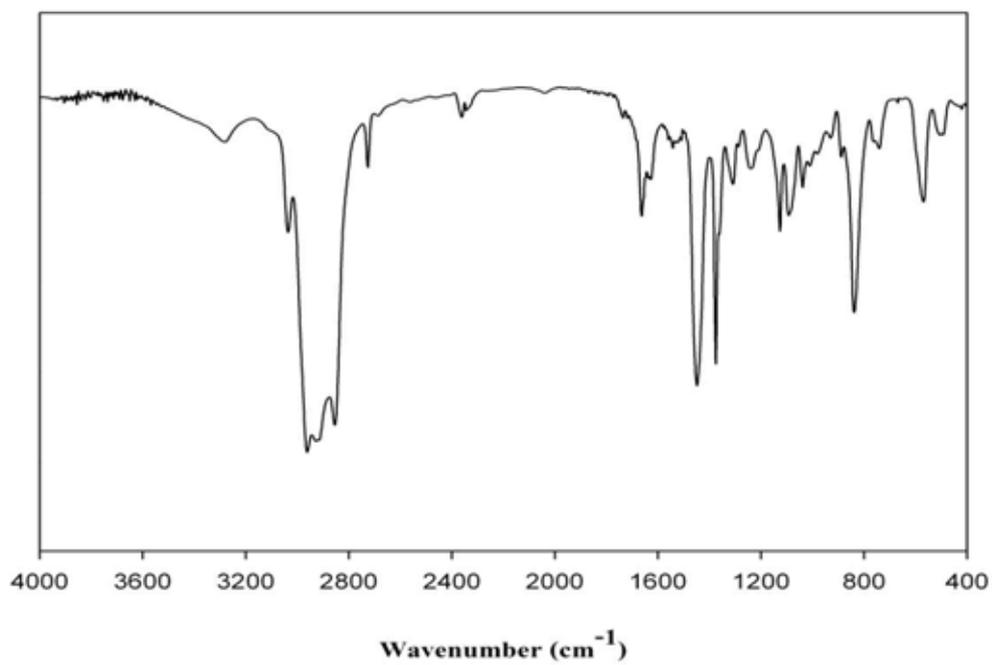
28. I.R. Gelling and M. Porter. Natural Rubber Science and Technology (Roberts A.D., ed.). Oxford: Oxford University Press, 1988, p. 359-362.
29. M.C.S. Perera, J.A. Elix, and J.H. Hradbury. "Furanized rubber studied by NMR spectroscopy." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 26 (1988): p. 637-651.
30. D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law, and K. Sanglaw. "Epoxidation of natural rubber lattices: Method of preparation and properties of Modified Rubbers." Journal of Applied Polymer Science. 29 (1984): 1661-1673.
31. D.R. Burfield, K.L. Lim, K.S. Law, and K. Sanglaw. "Analysis of epoxidized natural rubber. A comparative study of d.s.c., n.m.r., elemental analysis and direct titration methods." Polymer. 25 (1984): p.995-998.
32. M. Perera, J. Elix, and J. Bradbury. "Furanized Rubber Studied by NMR spectroscopy." Journal of Polymer Science: part A: Polymer Chemistry. 26 (1988): 637-651.
33. J.E. Davey and J.R. Loadman. "A chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber." British Polymer. 16 (1984): p.134-138.
34. A. Robert. Natural rubber science and technology. New York: Oxford university press, 1988, 419-442.
35. J.G. Drobny. Handbook of thermoplastic elastomers. New York: William Andrew Inc, 2007.
36. J.A. Brydson. Rubber materials and their compounds. Norfolk: Elsevier Science Publishers Ltd, 1988.
37. Werner Hofmann. Rubber technology handbook. Munich: Hanser Publishers, 1989.
38. Charles A. Harper. Handbook of plastics, elastomers, and composites. New York: McGraw-Hill, Inc., 1992.
39. C. Nakason, A. Kaesaman, and P. Supasanthitikul. "The grafting of maleic anhydride onto natural rubber." Polymer Testing. 23 (2004): p. 35-41.
40. C.J. Paul, M.R. Gopinathan Nair, N.R. Neelakantan, and P. Koshy. "Segmented block copolymers of natural rubber and propylene glycol-toluene diisocyanate oligomers." Polymer Engineering and Science. 38 (1998): p. 440-451.
41. C.J. Paul, M.R. Gopinathan Nair, N.R. Neelakantan, P. Koshy, B.B. Idage, and A.A. Bhelhekar. "Segmented block copolymers of natural rubber and 1,3-butanediol-toluene

- diisocyanate oligomers.” *Polymer*. 39 (1998): p. 6861-6874.
42. C.J. Paul, M.R. Gopinathan Nair, N.R. Neelakantan, P. Koshy, and B.B. Idage. “Segmented block copolymers of natural rubber and bisphenol A-toluene diisocyanate oligomers.” *Journal of Applied Polymer Science*. 74 (1999): p.706-721.
43. G. Maier, V. Knopfova, B. Voit, P.H. Ly, B.T. Dung, and D.B. Thanh. “Synthesis and characterization of segmented block copolymers based on hydroxyl-terminated liquid natural rubber and α,ω -diisocyanato Telechelics.” *Macromolecular Materials and Engineering*. 289 (2004): p. 927-932.
44. O. Bayer, H. Rinke, L. Siefken, L. Ortner, and H. Schild. German Patent 728,981, 1937.
45. C.S. Schollenberger, H.S. Scott, and G.R. Moore. *Rubber world*, 1958, p.594.
46. Shivani, B. Pujala, and A.K. Chakraborti. “Zinc(II) Perchlorate Hexahydrate Catalyzed Opening of Epoxide Ring by Amines: Applications to Synthesis of (RS)/(R)-Propranolols and (RS)/(R)/(S)-Naftopidils.” *Journal of Organic Chemistry*. 72 (2007): p. 3713-3722.
47. นเรนทร์ อาศัยพานิชย์. “การพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ.” วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร, 2550, 40-42.
48. C.C Peng and V. Abetz. “A simple pathway quantitative modification of polybutadiene: A new approach to thermoreversible cross-linking rubber comprising supramolecular hydrogen-bonding networks.” *Macromolecules*. 38 (2005): p.5575-5580.

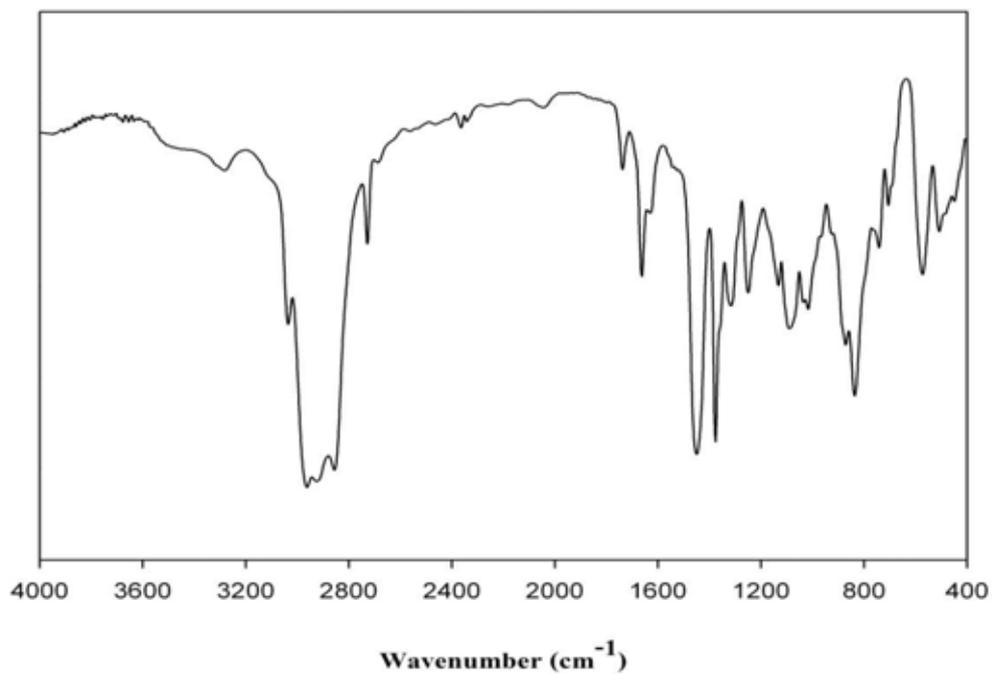
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

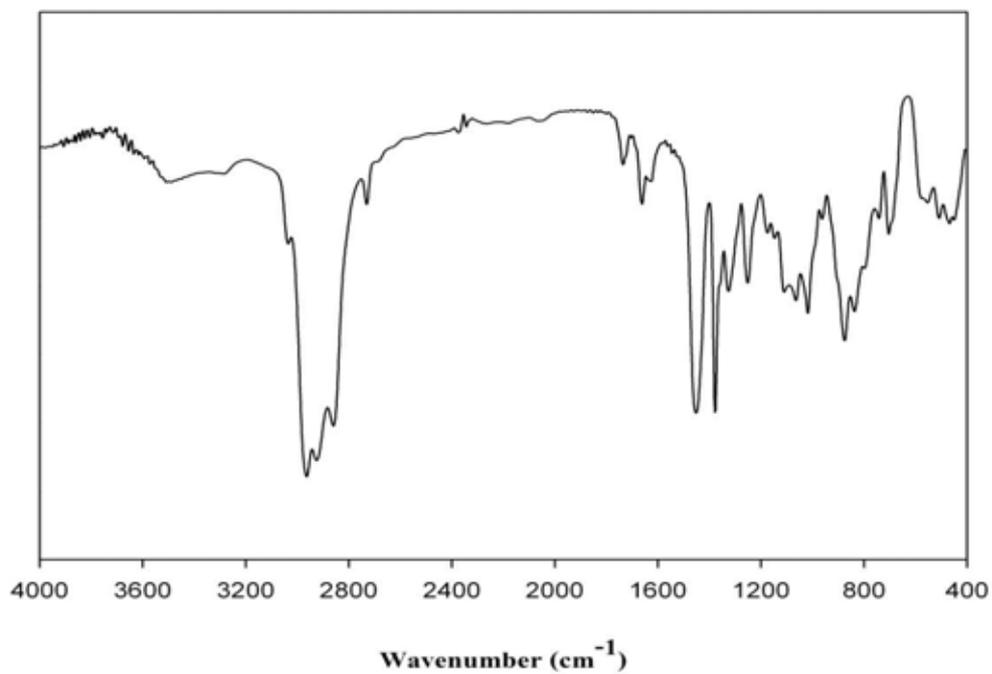
FT-IR spectra ของยางธรรมชาติ,
ยางอีพอกไซด์และยางเทอร์โมพลาสติกทั้ง 3 สูตร



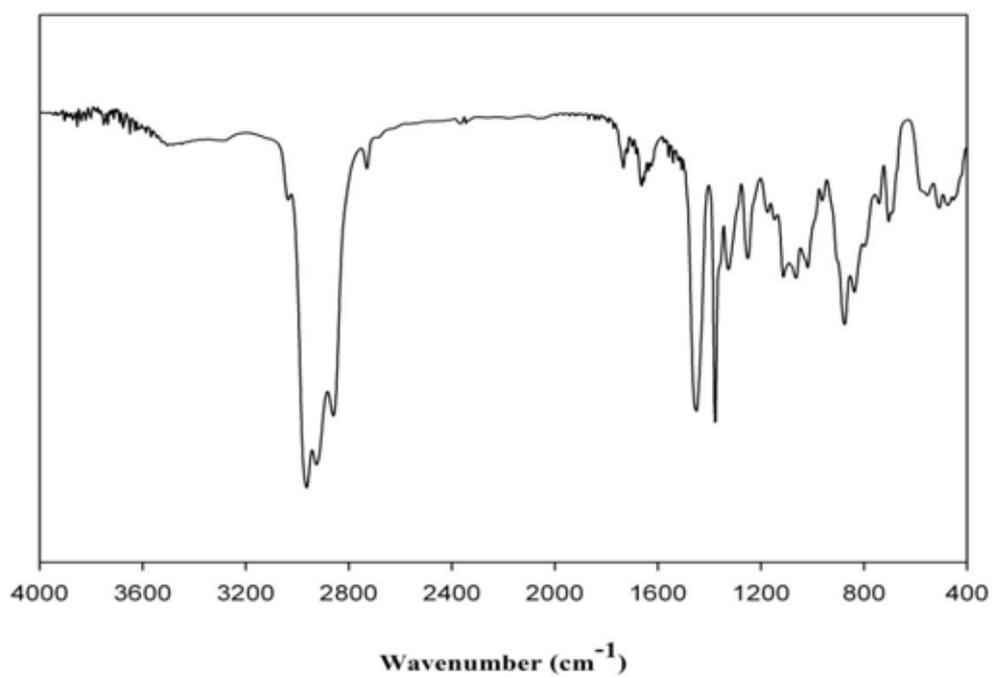
ภาพที่ 51 FT-IR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR)



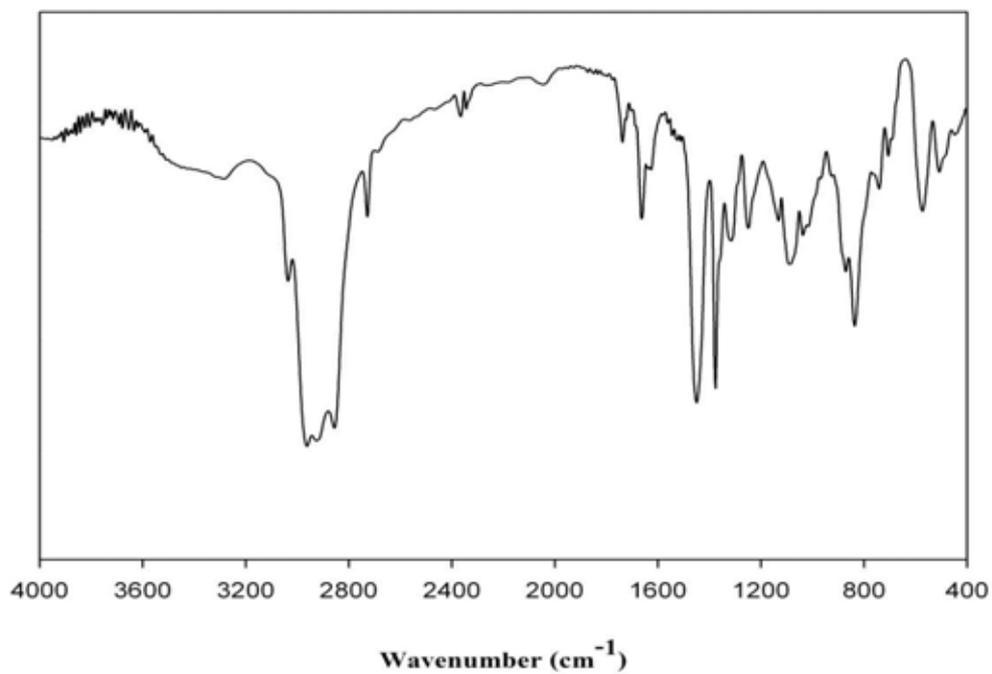
ภาพที่ 52 FT-IR spectrum ของยาง ENR สูตร Low-ENR



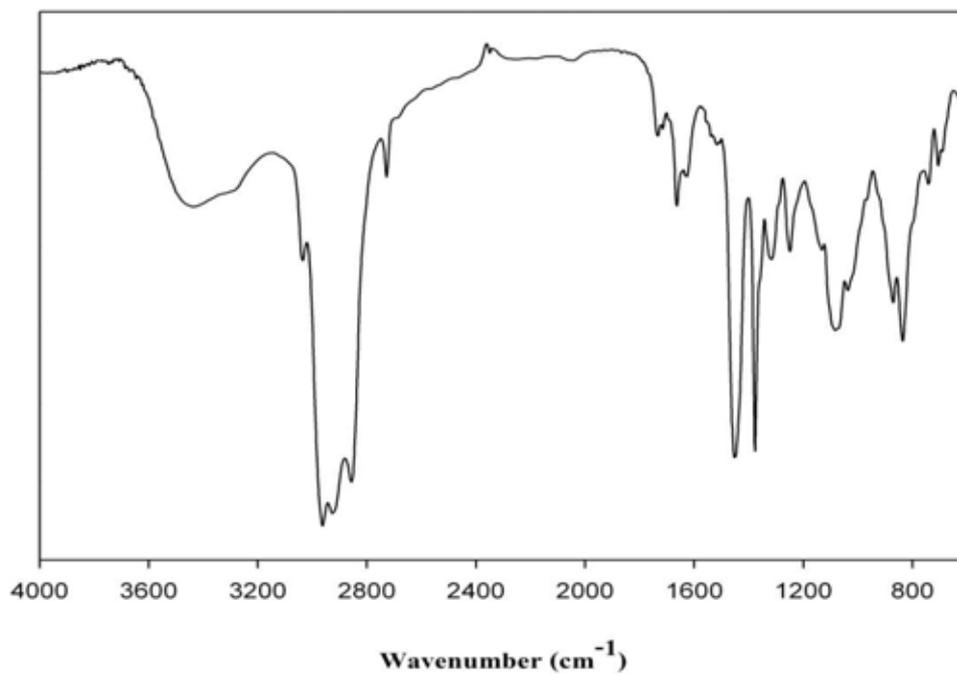
ภาพที่ 53 FT-IR spectrum ของยาง ENR สูตร Med-ENR



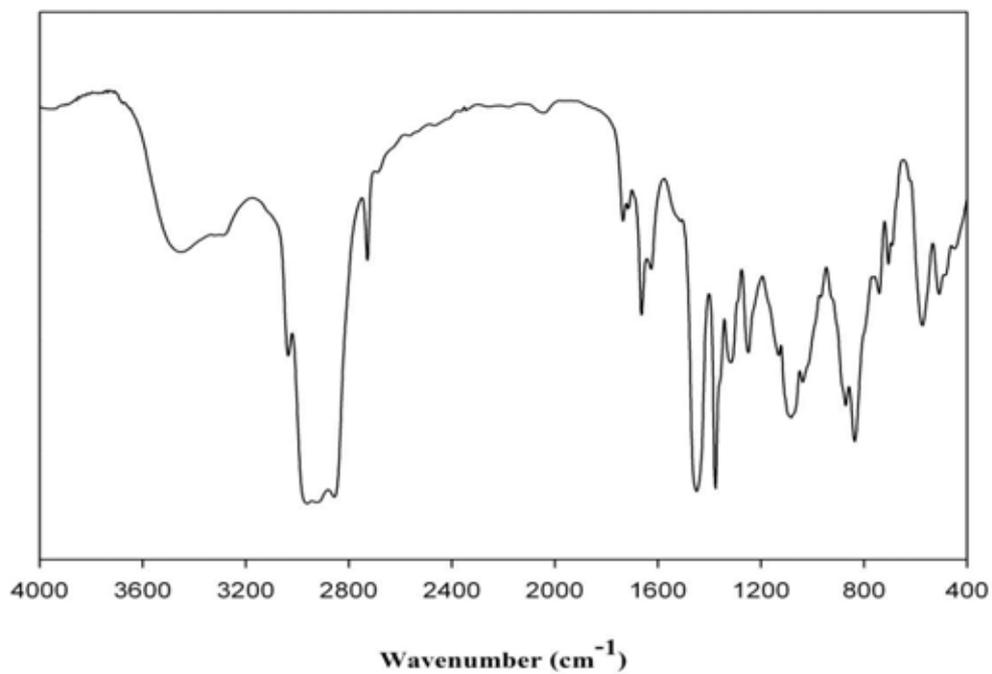
ภาพที่ 54 FT-IR spectrum ของยาง ENR สูตร High-ENR



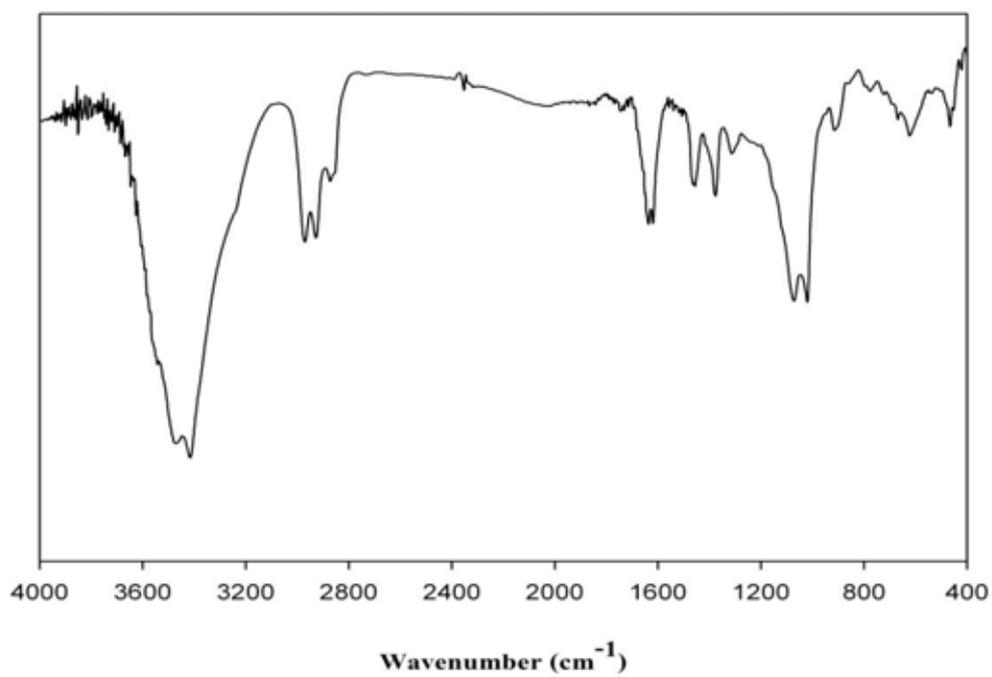
ภาพที่ 55 FT-IR spectrum ของยาง physical-mixing ที่เตรียมจาก Low-ENR



ภาพที่ 56 FT-IR spectrum ของยาง TPE ในสูตร Low-TPE



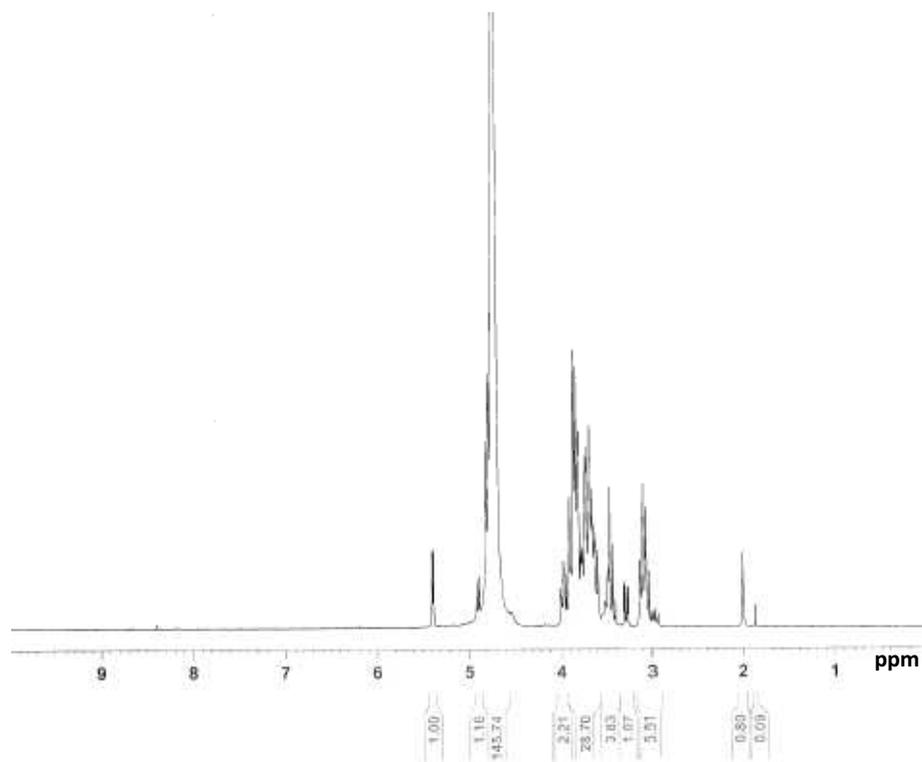
ภาพที่ 57 FT-IR spectrum ของยาง TPE ในสูตร Med-TP



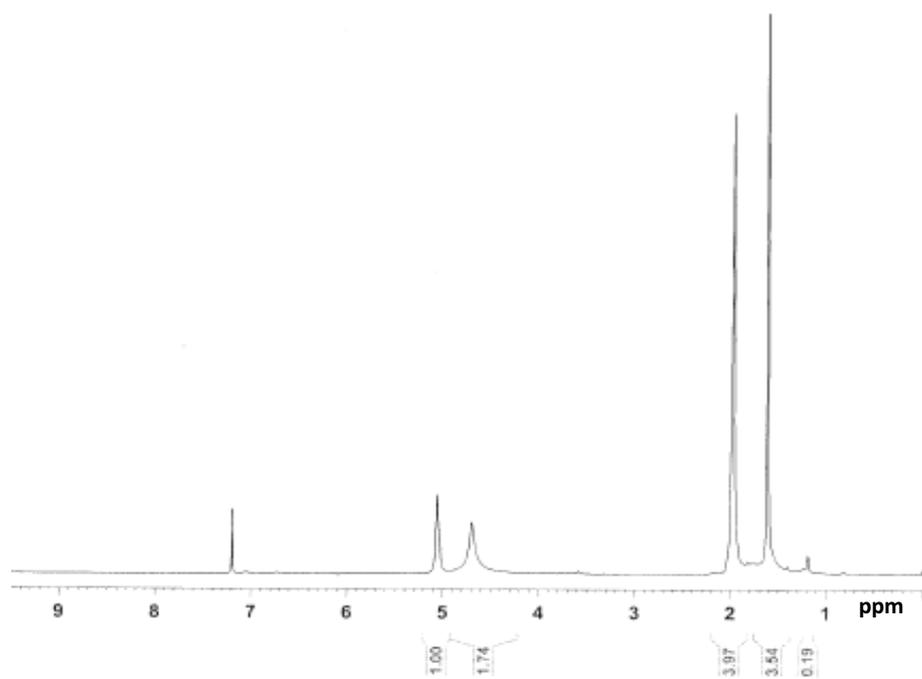
ภาพที่ 58 FT-IR spectrum ของยาง TPE ในสูตร High-TPE

ภาคผนวก ข

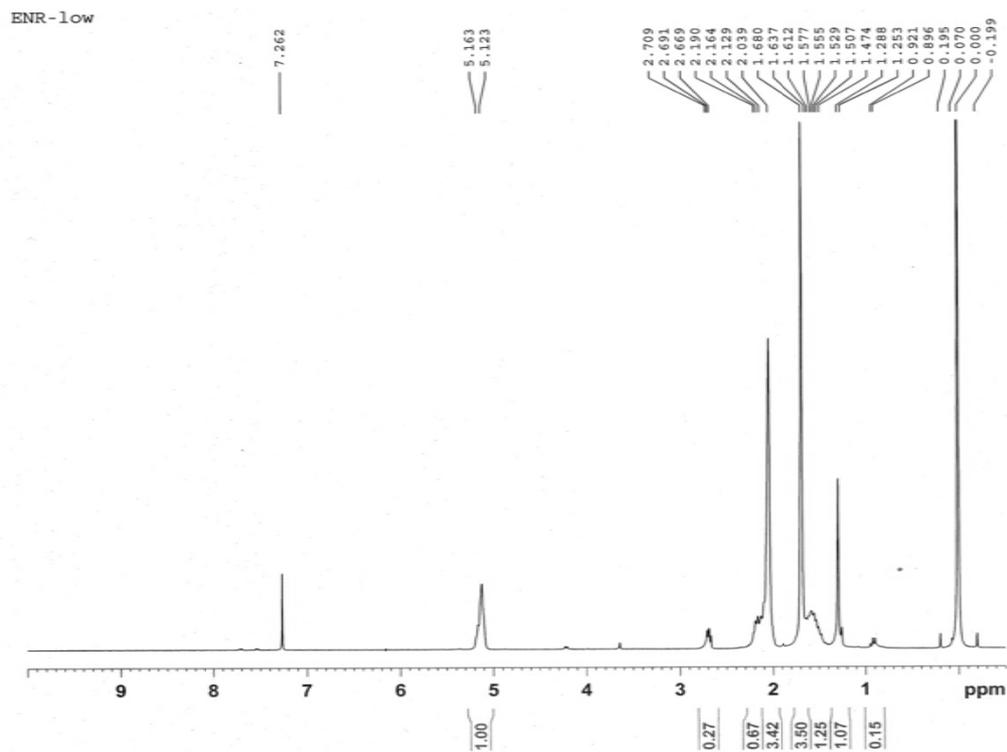
ตำแหน่งสัญญาณและพื้นที่ใต้ $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของสารตัวอย่าง



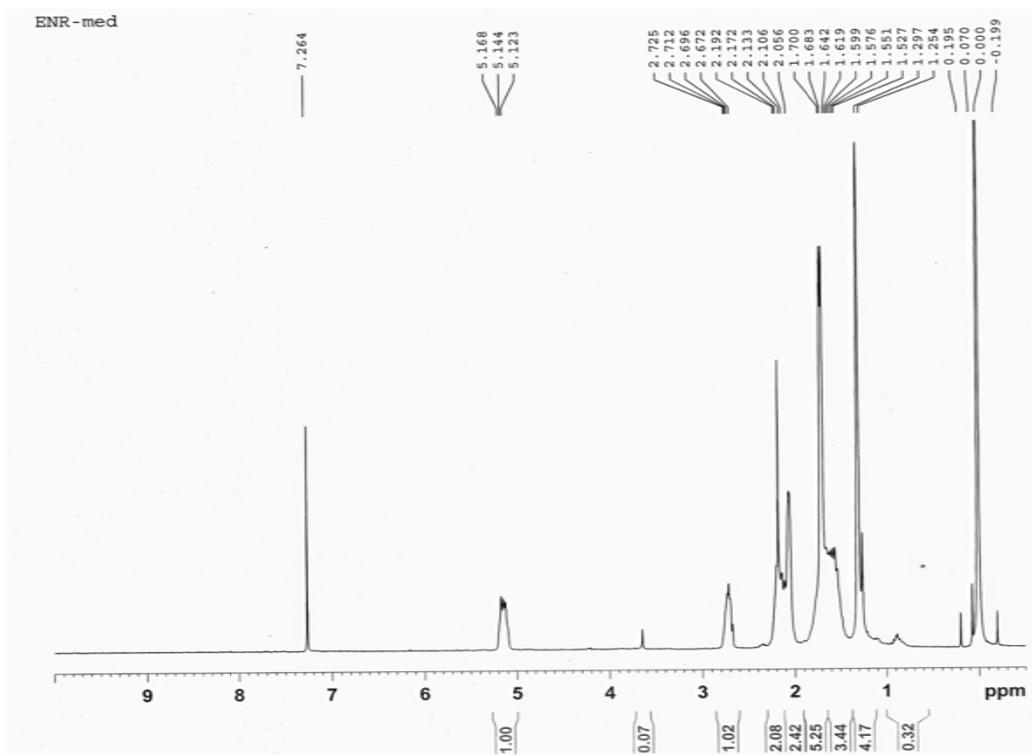
ภาพที่ 59 NMR spectrum ของโคโคอิน (CS)



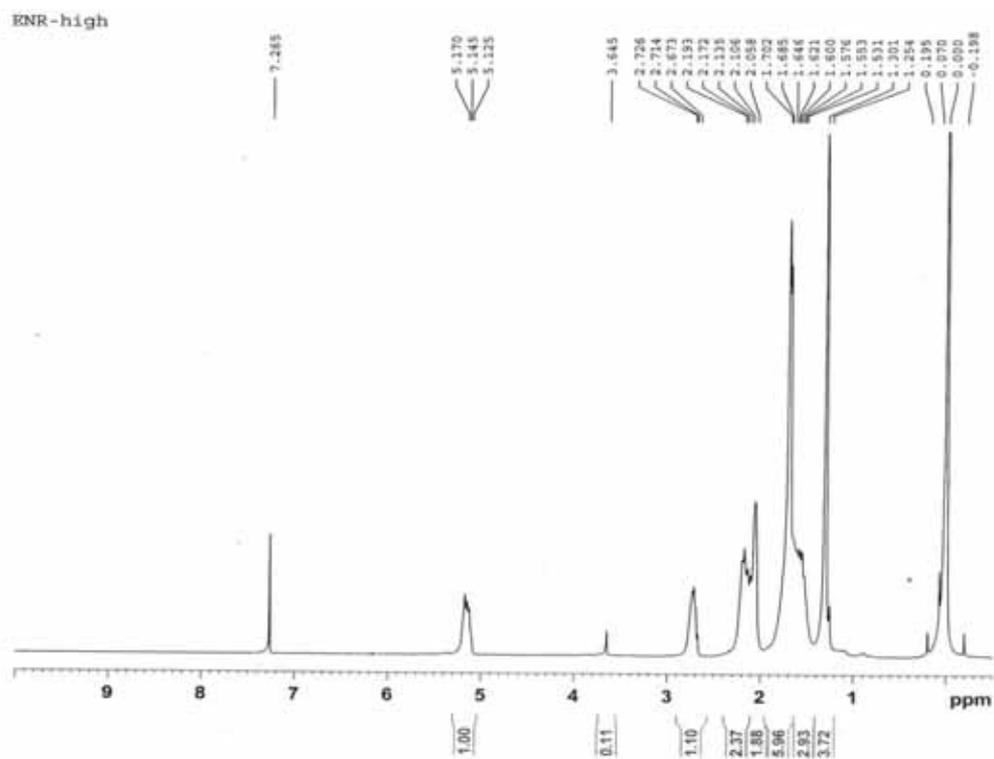
ภาพที่ 60 NMR spectrum ของยางธรรมชาติ (NR)



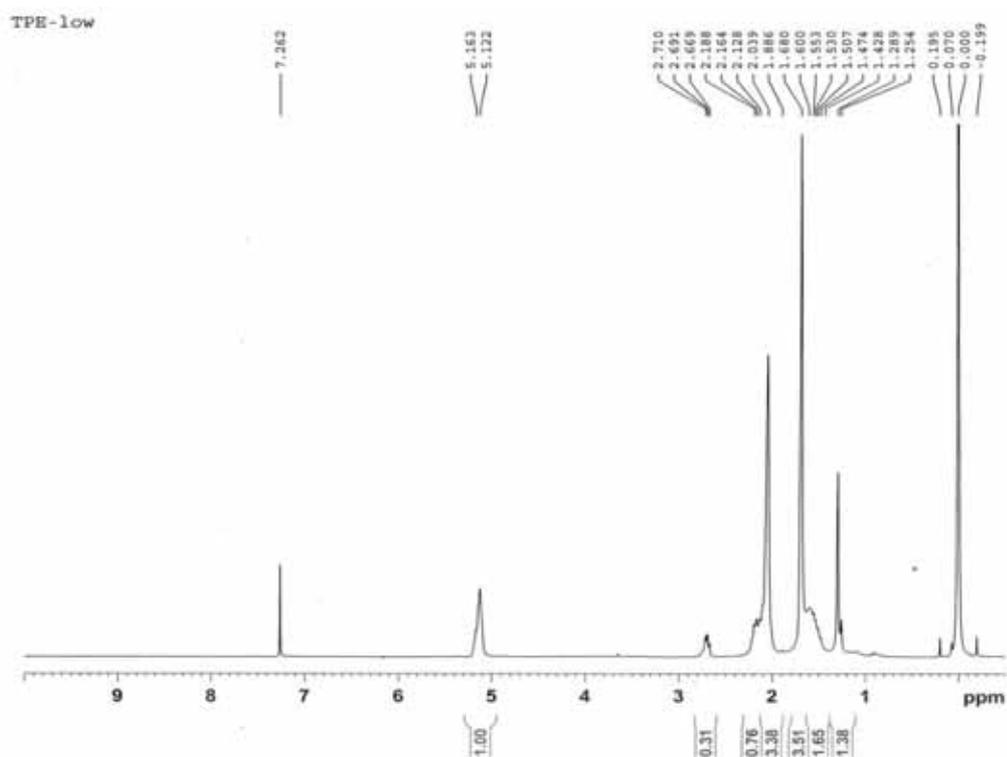
ภาพที่ 61 NMR spectrum ของ Low-ENR



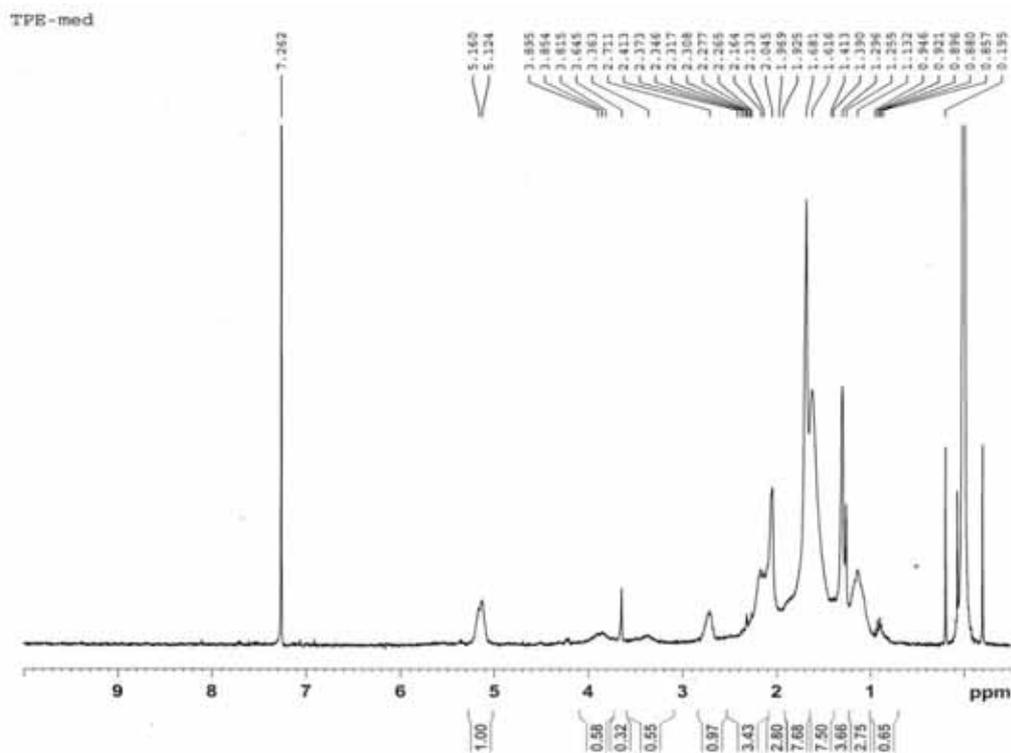
ภาพที่ 62 NMR spectrum ของ Med-ENR



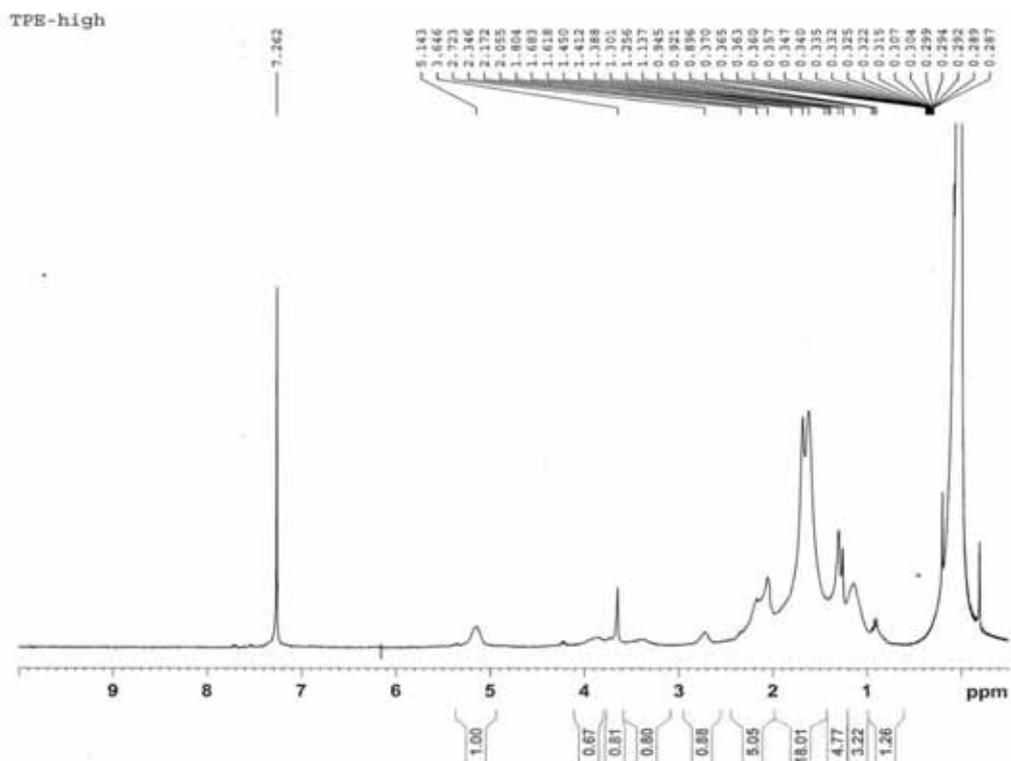
ภาพที่ 63 NMR spectrum ของ High-ENR



ภาพที่ 64 NMR spectrum ของ Low-TPE



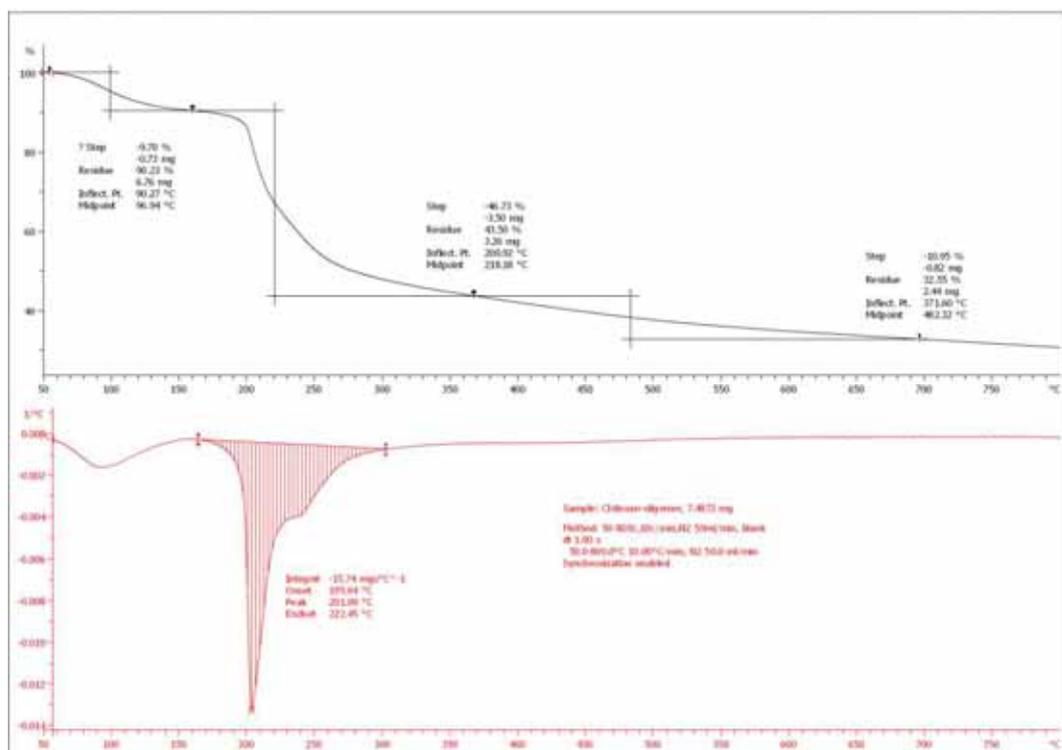
ภาพที่ 65 NMR spectrum ของ Med-TPE



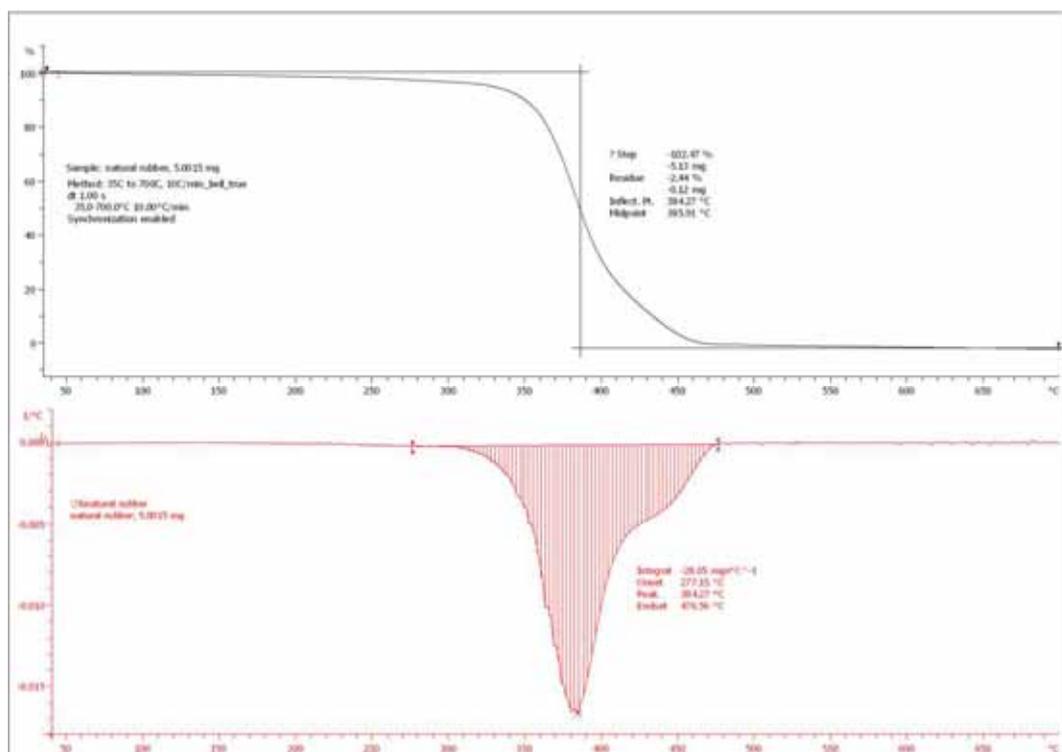
ภาพที่ 66 NMR spectrum ของ High-TPE

ภาคผนวก ค

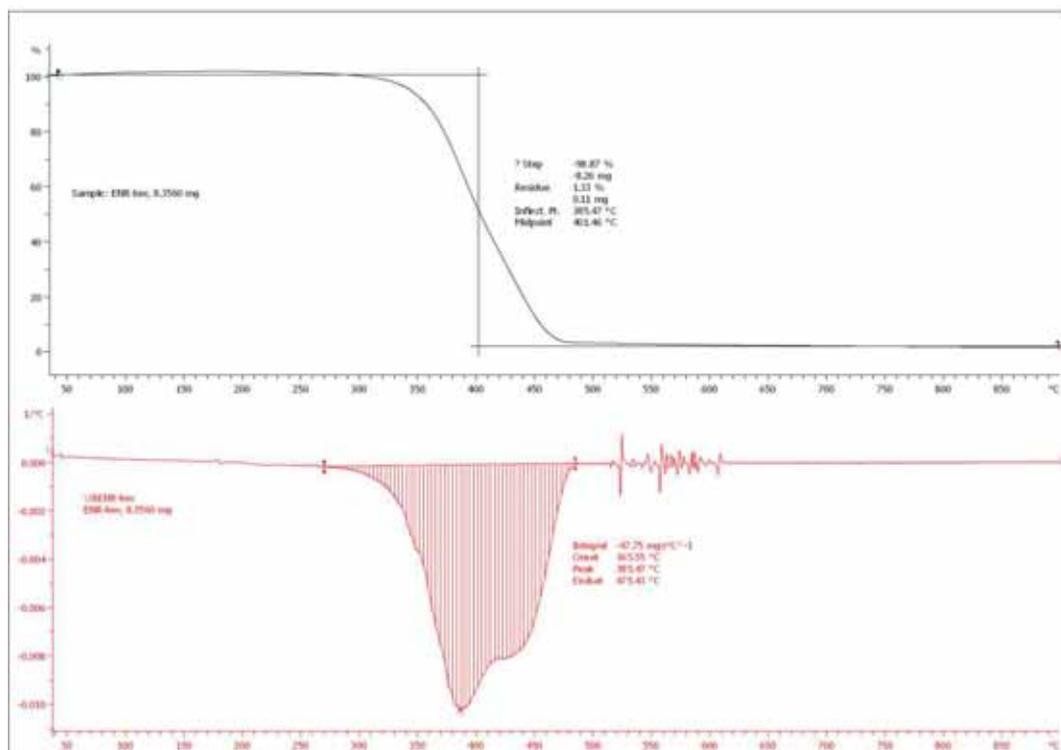
TGA และ DTG thermogram ของไคโตซาน, ยางธรรมชาติ, ENR, และ TPE



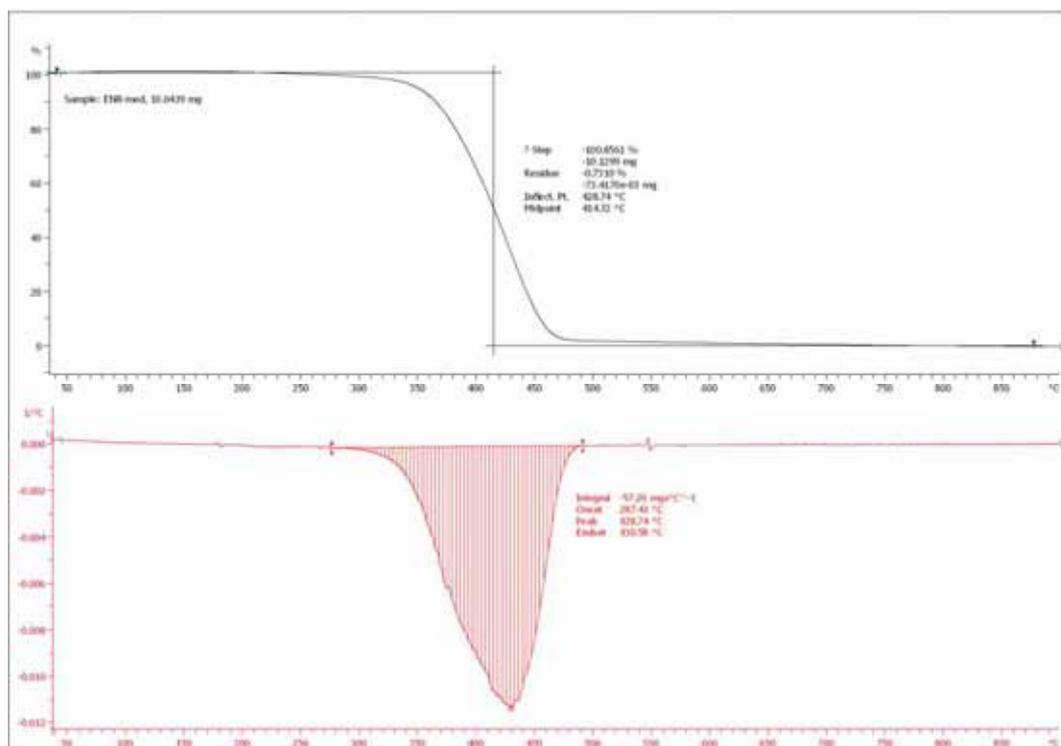
ภาพที่ 67 TGA thermogram ของไคลโทซาน (CS)



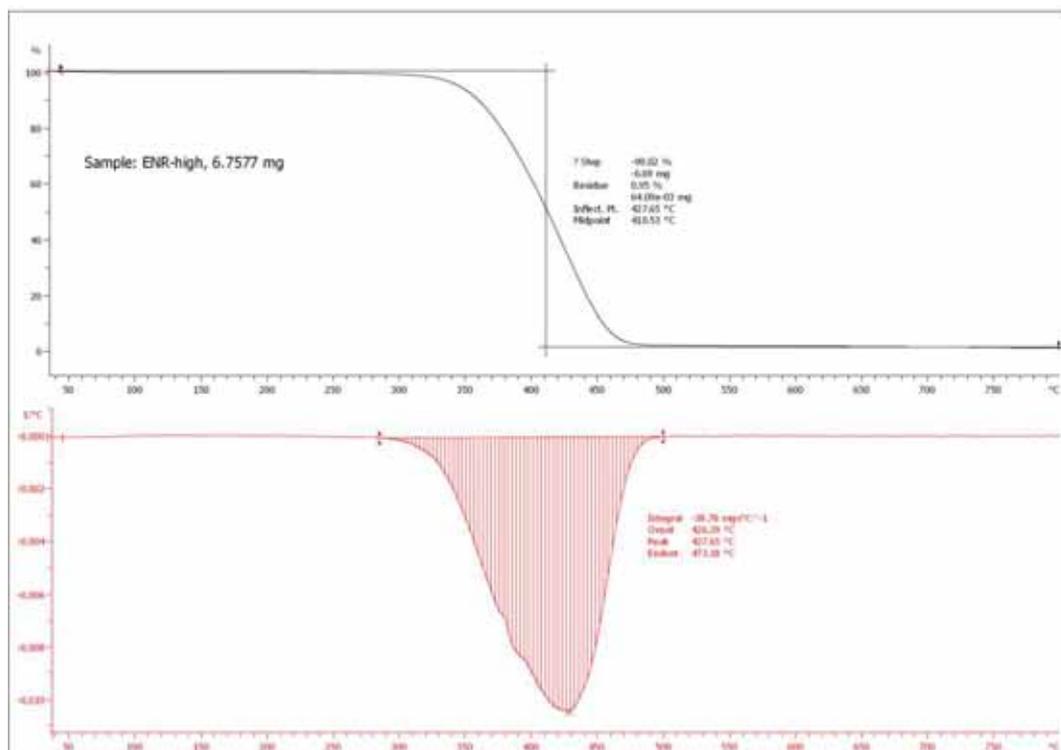
ภาพที่ 68 TGA thermogram ของยางธรรมชาติ (NR)



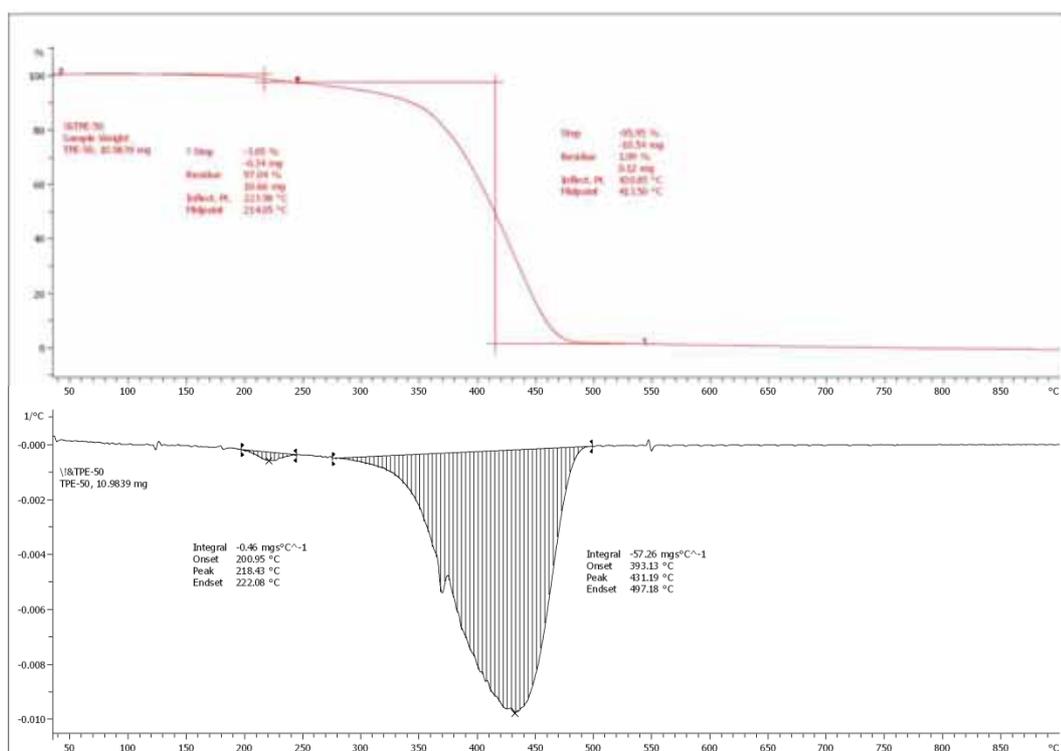
ภาพที่ 69 TGA thermogram ของ ENR สูตร Low-ENR



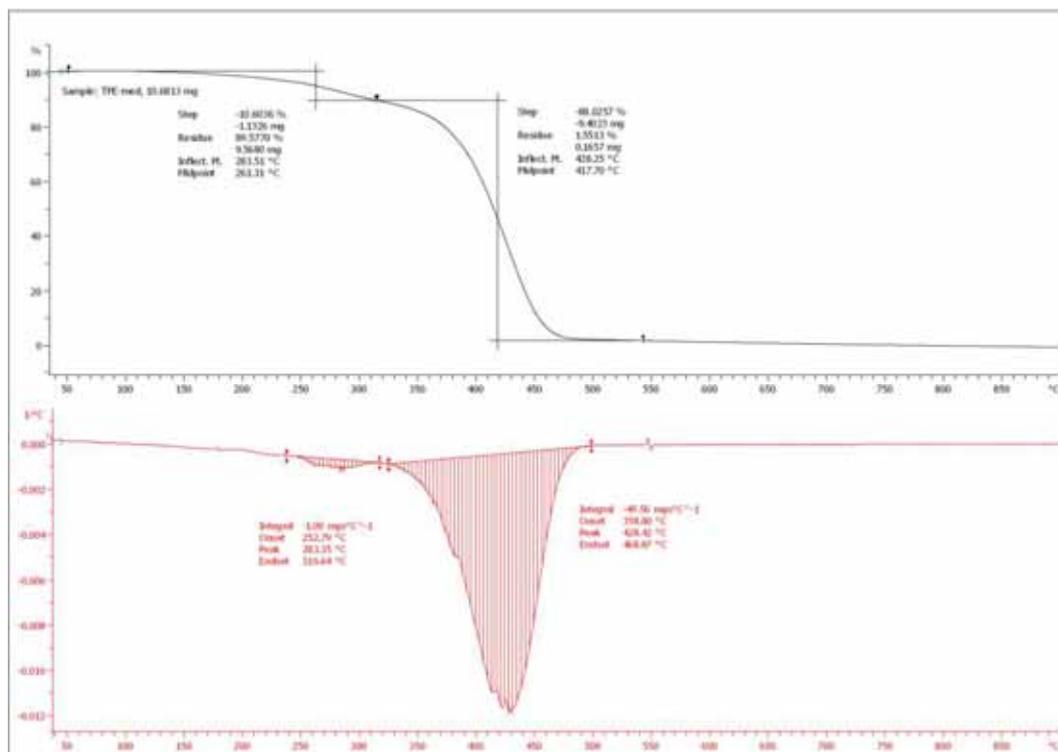
ภาพที่ 70 TGA thermogram ของ ENR สูตร Med-ENR



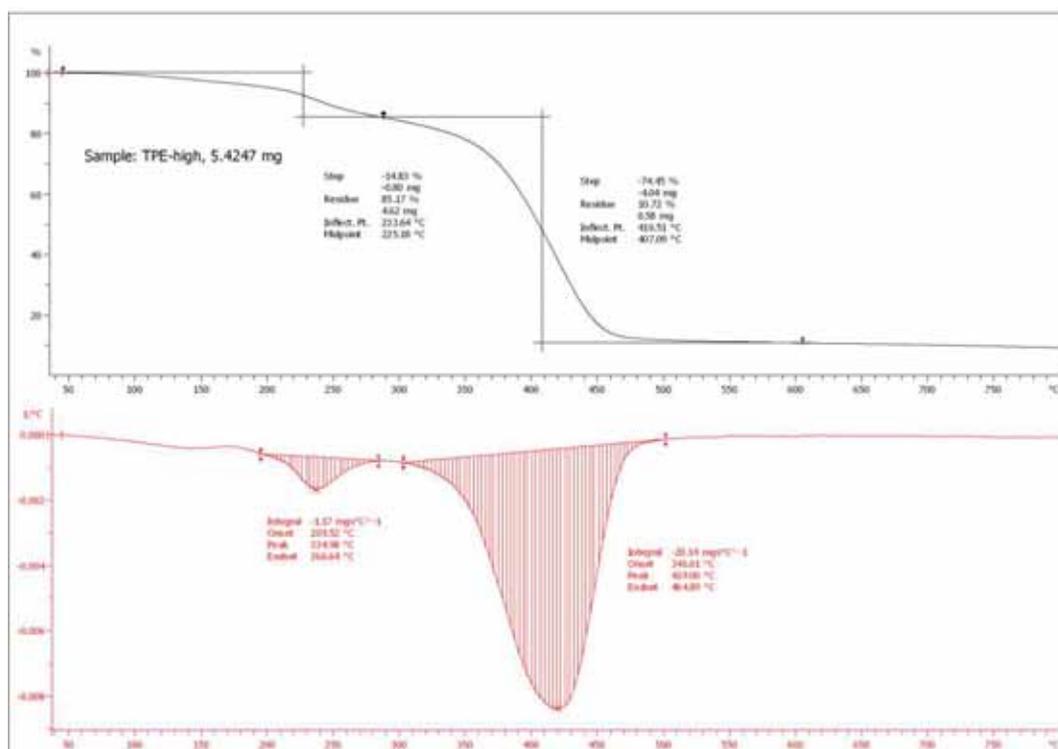
ภาพที่ 71 TGA thermogram ของ ENR สูตร High-ENR



ภาพที่ 72 TGA thermogram ของ TPE สูตร Low-TPE



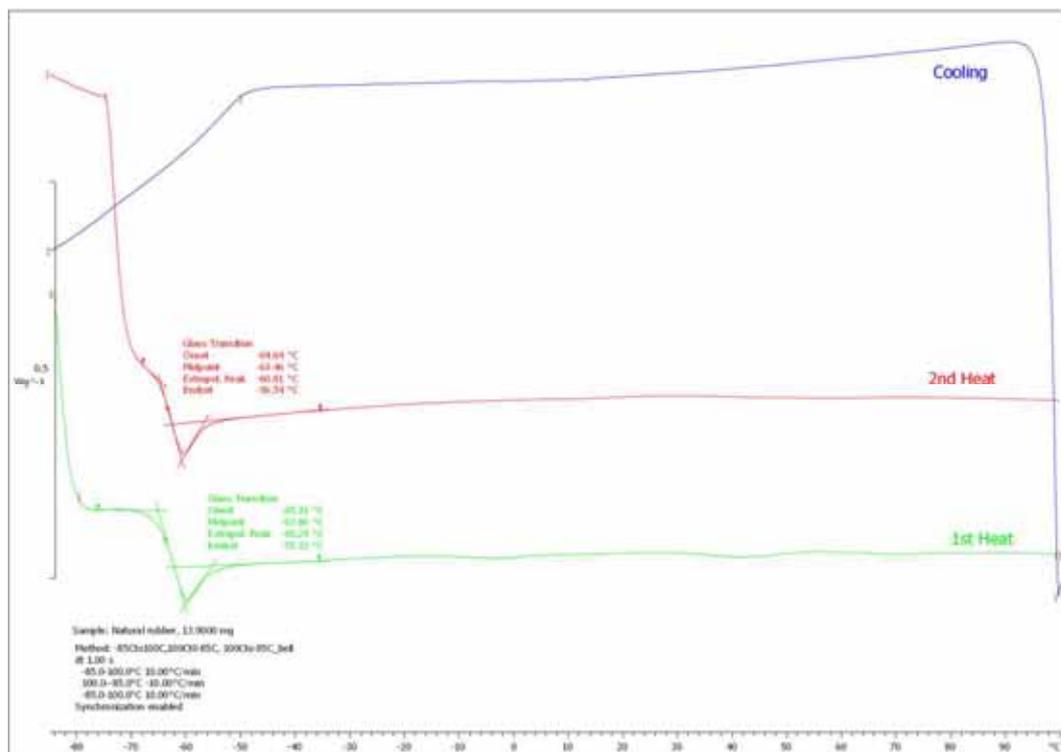
ภาพที่ 73 TGA thermogram ของ TPE สูตร Med-TPE



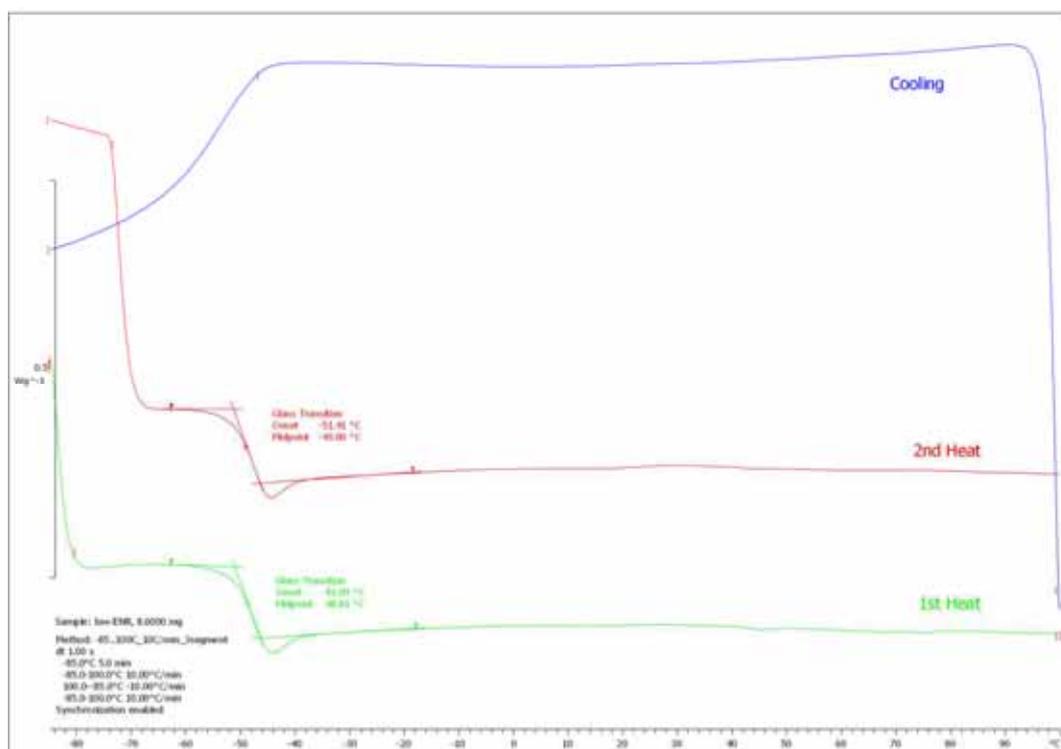
ภาพที่ 74 TGA thermogram ของ TPE สูตร High-TPE

ภาคผนวก ง

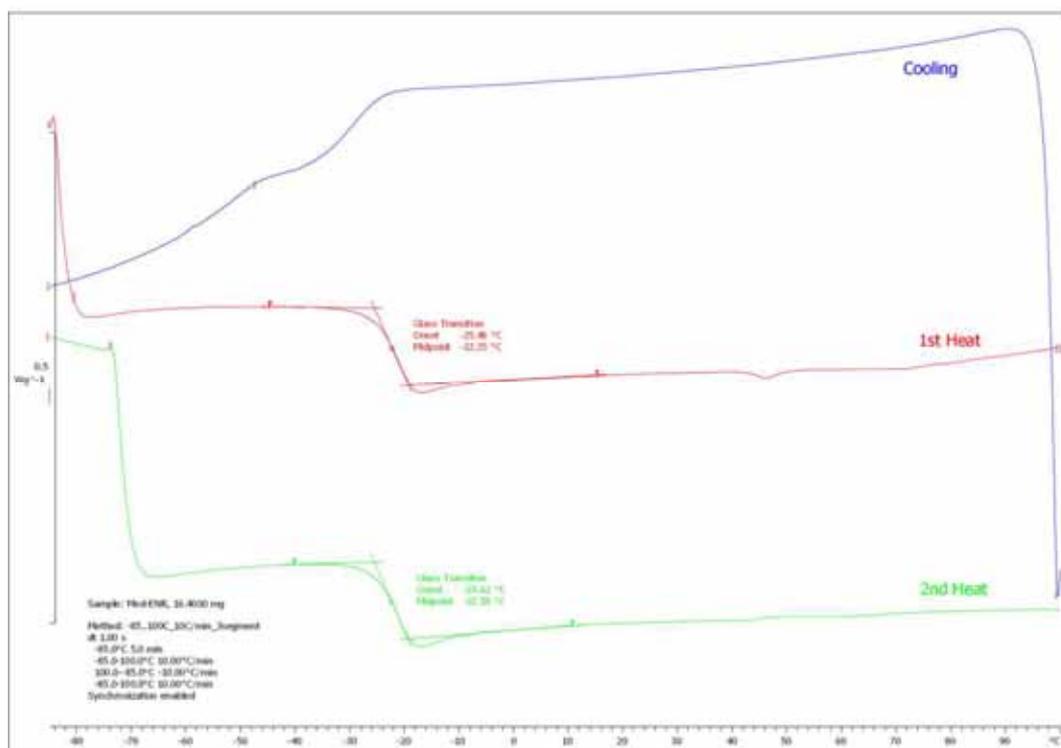
DSC thermogram ของตัวอย่างธรรมชาติ,
ยางอิพอกไซด์ และยางเทอร์โมพลาสติก



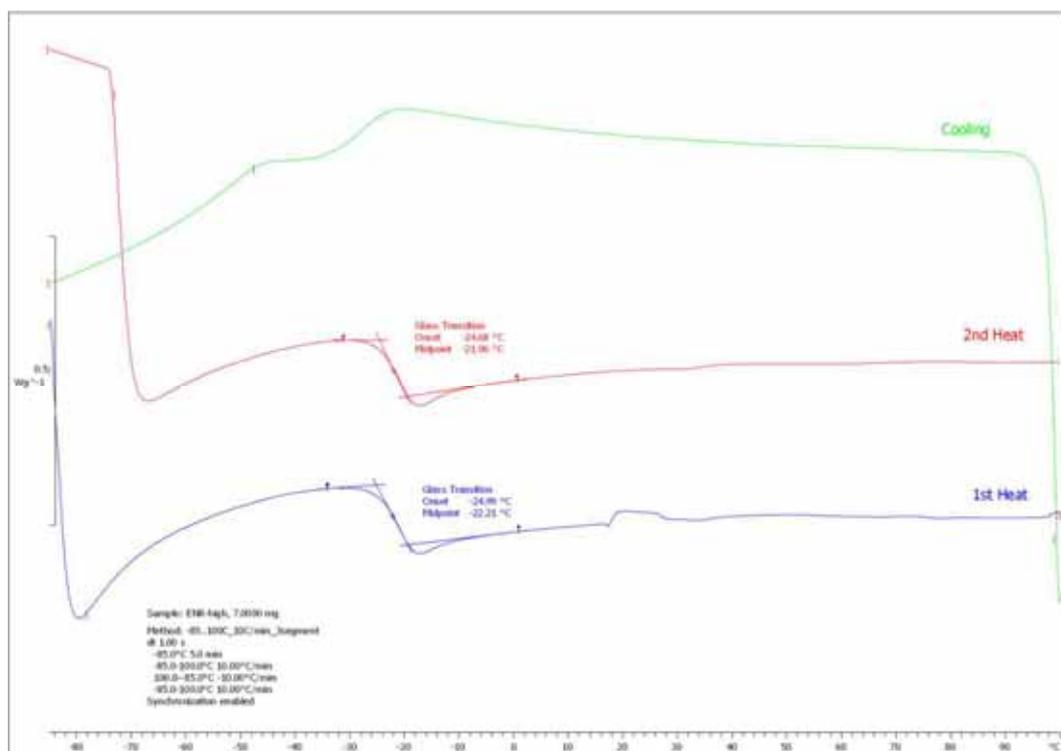
ภาพที่ 75 DSC thermogram ของยางธรรมชาติ (NR)



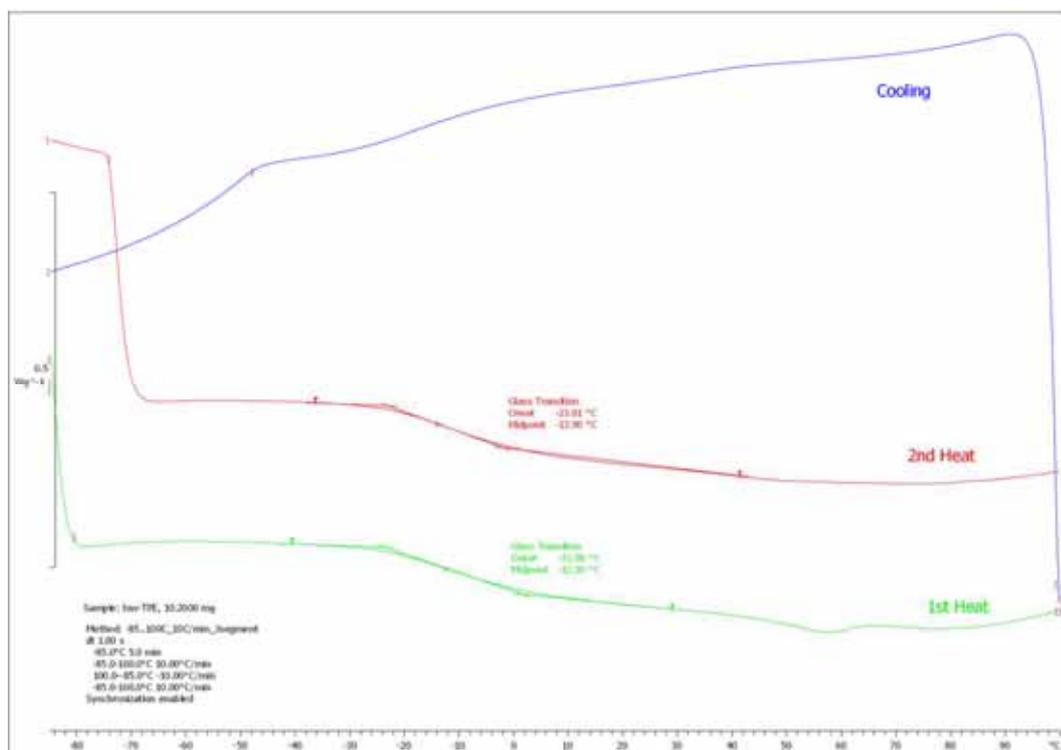
ภาพที่ 76 DSC thermogram ของ Low-ENR



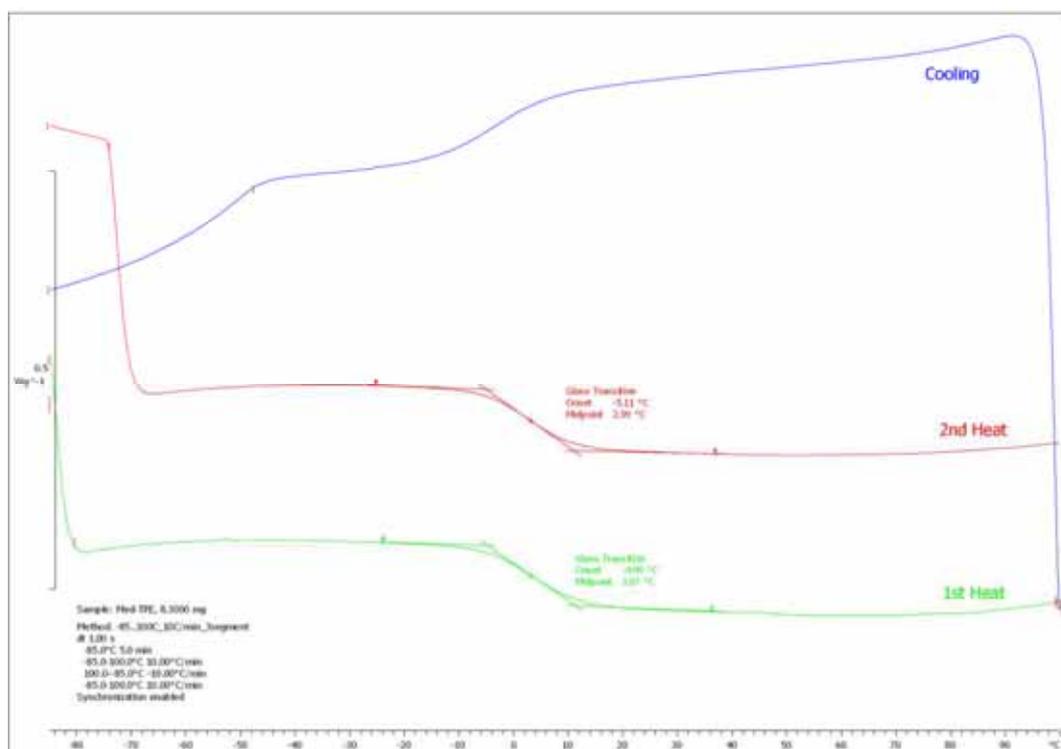
ภาพที่ 77 DSC thermogram ของ Med-ENR



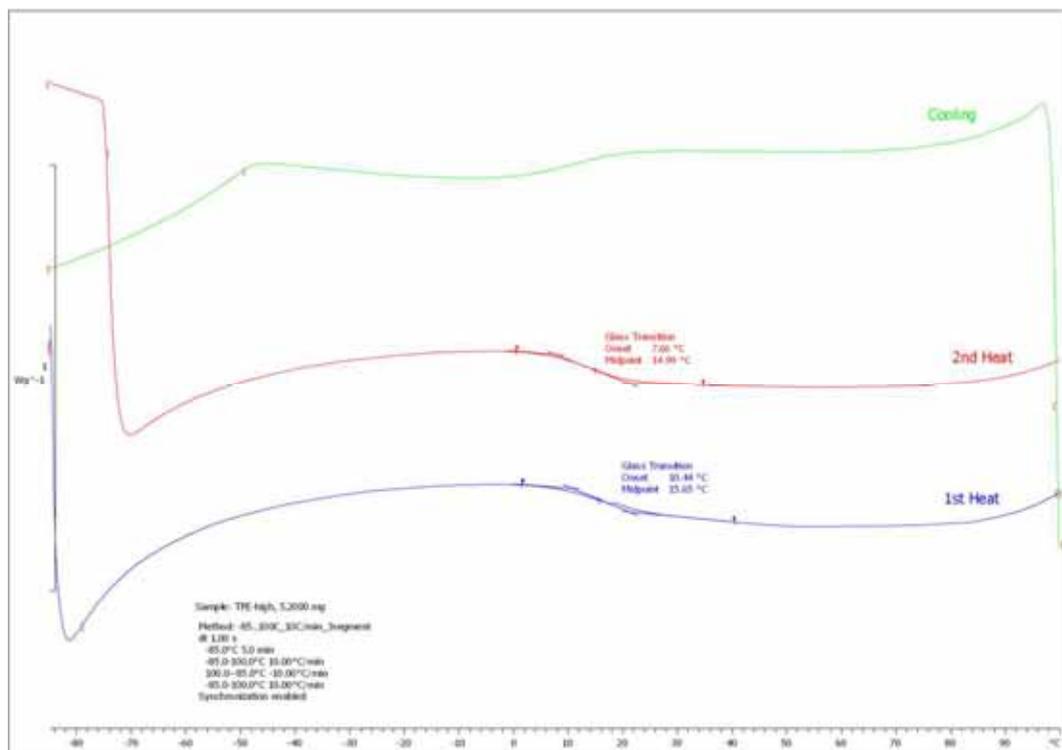
ภาพที่ 78 DSC thermogram ของ High-ENR



ภาพที่ 79 DSC thermogram ของ Low-TPE



ภาพที่ 80 DSC thermogram ของ Med-TPE



ภาพที่ 81 DSC thermogram ของ High-TPE

ประวัติผู้ทำวิจัย

ชื่อ-สกุล นายกฤตกานต์ มณีวงศ์วิโรจน์
 ที่อยู่ 22 ถ.บางกอก ต.ตลาดเหนือ อ.เมือง จ.ภูเก็ต 83000
 โทรศัพท์ (076) 211-946
 (089) 909-2715
 E-mail address krittagarn@hotmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2546 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ตอนปลาย
 โรงเรียนภูเก็ตวิทยาลัย
 พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและ
 วัสดุ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และ
 เทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
 พ.ศ. 2551 ศึกษาต่อในระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการ
 และ วิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2551-2552 ตำแหน่งผู้ช่วยอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
 คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
 วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม

ผลงานทางวิชาการ

1. **Krittagarn Maneewongvirote** , Wanchai Lerdwijitjarud , and Amnard Sittattrakul, "Preparation and Characterization of Poly- β (1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose - grafted Polyisoprene", 7th Eco – Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 19-22 November 2009, Chiangmai, Thailand.