

**รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์**  
**โครงการวิจัย (Project)**  
**โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ.....2558.....**

**ส่วนที่ 1 สรุปผลการดำเนินงานโครงการวิจัย (Project)**

1.1 รหัส ว-ท(ด)156.58 ชื่อโครงการ ...การผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับสไตรีนโดยการฉายลำอิเล็กตรอน.....

1.2 ลักษณะโครงการ  เป็นโครงการวิจัยเดี่ยว  
 เป็นโครงการย่อยในชุดโครงการวิจัย (ระบุชื่อชุดโครงการวิจัย) .....

1.3 ชื่อหัวหน้าโครงการ .....อ.ดร.ปวีณา ประไพไยนา

1.4 หน่วยงานหลักรับผิดชอบ ...วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์.....

1.5 ประเภทโครงการ  โครงการวิจัย 3 สาขา;  เกษตรศาสตร์  วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  สังคมศาสตร์ฯ

- โครงการวิจัยสถาบันเพื่อพัฒนาคุณภาพ
- โครงการวิจัยและถ่ายทอดงานวิจัยสู่ประชาชน
- โครงการเสริมสร้างความเข้มแข็งด้านการวิจัย
- โครงการวิจัยเพื่อพัฒนาหน่วยปฏิบัติการวิจัยเชี่ยวชาญเฉพาะ (SRU)
- โครงการวิจัยและพัฒนาเพื่อเพิ่มศักยภาพเชิงบูรณาการเพื่อการแข่งขันฯ
- โครงการวิจัยพัฒนาร่วมภาครัฐและเอกชน

1.6 ระยะเวลาดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ ...1.....ปี ตั้งแต่ปีงบประมาณ ...2558.....ถึงปีงบประมาณ ...2559.....

1.7 สถานที่ดำเนินงานวิจัย/เก็บข้อมูล ...ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์.....

1.8 งบประมาณรวมตลอดโครงการ.....400,000.....บาท ประกอบด้วย

1.9 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย เพื่อผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติโดยวิธีการฉายลำอิเล็กตรอน โดยมีวัตถุประสงค์ย่อย ดังนี้

- 1) เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์และการวัลคาไนเซชันของโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติโดยวิธีการฉายลำอิเล็กตรอน
- 2) เพื่อทราบสถานะการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติที่ให้ %conversion และ grafting efficiency (%) สูงที่สุด
- 3) เพื่อทราบสมบัติเชิงกล grafting efficiency, grafting yield, crosslink density ของกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยการใช้วิธีการฉายลำอิเล็กตรอน

1.10 เป้าหมายผลงานวิจัยตลอดโครงการ

ปีที่ เดือนที่ ผลงานวิจัยที่คาดว่าจะได้

1. 1-6 ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์โดยการฉายลำอิเล็กตรอน

7-12 อิทธิพลของชนิดของ emulsifier อิทธิพลของปริมาณรังสี และอิทธิพลของปริมาณ sensitizer ต่อ grafting efficiency, grafting yield, crosslink density, mechanical properties ของกราฟต์โคพอลิเมอร์

1.11 สรุปการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ

วัตถุประสงค์ (ตามแผน)	เป้าหมาย / ผลที่คาดหวัง (ตามแผน)	ผลการดำเนินงาน (ปฏิบัติได้จริง)
1ศึกษากระบวนการสังเคราะห์และการวัลคาไนเซชันของโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติ 2เพื่อทราบสถานะการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติที่ ให้ %conversion และ grafting efficiency (%) สูงที่สุด 3เพื่อทราบสมบัติเชิงกล grafting efficiency, grafting yield, crosslink density ของกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยการใช้วิธีการฉายลำอิเล็กตรอน	1สังเคราะห์และการวัลคาไนเซชันของโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติได้สำเร็จ 2ทราบสถานะการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติที่ ให้ %conversion และ grafting efficiency (%) สูงที่สุด 3ทราบสมบัติเชิงกล grafting efficiency, grafting yield, crosslink density ของกราฟต์โคพอลิเมอร์	1สังเคราะห์และการวัลคาไนเซชันของโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติได้สำเร็จ 2ทราบสถานะการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับยางธรรมชาติที่ ให้ %conversion และ grafting efficiency (%) สูงที่สุด 3ทราบสมบัติเชิงกล grafting efficiency, grafting yield, crosslink density ของกราฟต์โคพอลิเมอร์

1.12 สรุปผลการดำเนินงานตามวัตถุประสงค์

- บรรลุ.....
- บรรลุบางส่วน (ร้อยละ.....) เหตุผล.....
- ไม่บรรลุ เหตุผล.....

1.13 ผลผลิต/ สิ่งที่ได้จากการวิจัย (Outputs) (โปรดระบุรายละเอียด)

- องค์ความรู้/ข้อมูลพื้นฐาน องค์ความรู้ของการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอน.....
- สายพันธุ์พืช/สัตว์/จุลินทรีย์.....
- ผลิตภัณฑ์.....
- สิ่งประดิษฐ์.....
- เทคโนโลยี/นวัตกรรม การผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยการฉายลำอิเล็กตรอน.....
- ฐานข้อมูล/ซอฟต์แวร์.....
- คู่มือ.....
- วิดีทัศน์.....
- การสร้างนักวิจัย/สนับสนุนนิสิตปริญญาตรี.....2.....คน ปริญญาโท .....1.....คน ปริญญาเอก .....คน
- สนับสนุนการศึกษาปัญหาพิเศษ.....เรื่อง (ระบุ).....วิทยานิพนธ์.....เรื่อง (ระบุ).....
- อื่นๆ (ระบุ).....

1.14 ผลลัพธ์/ผลสำเร็จที่ได้/หรือคาดว่าจะได้จากการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ (Outcomes)

(1) เป้าหมายการนำไปใช้ประโยชน์ (ระบุกลุ่มเป้าหมายของงานวิจัยเชิงปริมาณ/คุณภาพ)

- ด้านการศึกษา/เสริมการเรียนรู้...วิชา senior project.....
- ด้านการเกษตร.....
- ด้านอุตสาหกรรม.....
- ด้านทรัพยากรธรรมชาติ/สิ่งแวดล้อม.....
- ด้านคุณภาพชีวิต สุขภาพอนามัย.....
- ด้านเศรษฐกิจ.....
- ด้านสังคม.....
- ด้านการทำนุบำรุงศิลป ศาสนา วัฒนธรรม.....
- ด้านการถ่ายทอดเทคโนโลยี/ฝึกอบรมแก่กลุ่มเป้าหมาย.....
- เสนอภาครัฐ เพื่อใช้กำหนดแผน/นโยบาย ฯลฯ .....
- นำความรู้ไปวิจัย/พัฒนาขั้นต่อไป...เป็นพื้นฐานเพื่อพัฒนาสู่อุตสาหกรรม.....
- ก่อให้เกิดความร่วมมือระหว่างหน่วยงาน/การสร้างเครือข่าย.....
- อื่นๆ (ระบุ).....

(2) สรุปผลการนำผลการวิจัยไปเผยแพร่ / ถ่ายทอด ตั้งแต่เริ่มต้นจนถึงสิ้นสุดโครงการ (ระบุรายละเอียด อยู่ระหว่างดำเนินการส่งตีพิมพ์/ตีพิมพ์แล้วในรูปแบบเอกสารอ้างอิงและแนบสำเนาเป็นภาคผนวกของรายงาน)

- ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการต่างประเทศ.....2.....เรื่อง (ระบุ).....
- 1. T. Khamplod, S. Loykulnant, C. Kongkaew, and P. Prapainainar, ‘Preparation of Graft Copolymer of Natural Rubber and Polystyrene by Electron Beam Irradiation’ Advanced Materials Research, 931-932, 2014, p 73-77.
- 2. Khamplod, T.,Loykulnant, S., Kongkaew, C., Sureeyatanapas, P.,Prapainainar, P. ‘Electron beam radiation grafting of styrene on natural rubber using Taguchi's design’ Polymer 79, 2015, p 135–145.
- ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ.....เรื่อง (ระบุ)
- นำเสนอในการประชุม/สัมมนา ต่างประเทศ.....1.....เรื่อง (ระบุ).....
- นำเสนอในการประชุม/สัมมนา ในประเทศ.....1.....เรื่อง (ระบุ).....การประชุมนานาชาติ KKU- ICNC2014 เรื่อง‘Preparation of Graft Copolymer of Natural Rubber and Polystyrene by Electron Beam Irradiation’ ขอนแก่น 27-29 มีนาคม 2014
- นำเสนอทางวิทยุ/โทรทัศน์/Website..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- นำเสนอทางนิทรรศการ ..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- บทความ/เอกสารสิ่งพิมพ์/วีดิทัศน์..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- ถ่ายทอดฝึกอบรมแก่เกษตรกร/ผู้สนใจ.....เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- ถ่ายทอดสู่ภาคเอกชน/อุตสาหกรรม/ผู้ประกอบการ (ประโยชน์เชิงพาณิชย์)..... เรื่อง/ครั้ง (ระบุ).....
- ภาครัฐนำไปใช้กำหนดแผน/นโยบาย ฯลฯ (ระบุ).....

- มีผู้นำผลงานวิจัยไปอ้างอิง (ระบุ).....
- อื่นๆ (ระบุ).....

1.15 การยื่นจด  สิทธิบัตร  อนุสิทธิบัตร  ลิขสิทธิ์  
 มีศักยภาพที่จะยื่นจด (ระบุ).....  ยื่นจดแล้ว เมื่อ.....

1.16 ผลกระทบ (Impact) ที่เกิดจากการนำผลการวิจัยไปใช้ (ระบุว่าก่อให้เกิดผลกระทบอย่างไร)  
 ด้านความมั่นคง อาทิ การเมืองการปกครอง กฎหมาย การต่างประเทศ โครงสร้างพื้นฐาน และบริการโทรคมนาคม ฯลฯ (ระบุ).....  
 ด้านการเศรษฐกิจ อาทิ การพาณิชย์ การเกษตรกรรม การอุตสาหกรรม การท่องเที่ยว วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี พลังงาน ฯลฯ (ระบุ)..... วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.....  
 ด้านคุณภาพชีวิตและสังคม ศักยภาพของคนและการศึกษา การแพทย์และสาธารณสุข หลักประกันความมั่นคง สวัสดิการสังคม วัฒนธรรม จริยธรรมและค่านิยม ฯลฯ (ระบุ).....  
 ด้านทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม การบริการจัดการการใช้ทรัพยากรให้เกิดประโยชน์ การป้องกันการทำลาย ลดการสูญเสีย การฟื้นฟูทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม ฯลฯ  
 อื่นๆ (ระบุ).....

1.17 ผลการดำเนินงานวิจัยสอดคล้องกับยุทธศาสตร์ชาติ ในด้าน  
 ยุทธศาสตร์การจัดความยากจน  
 ยุทธศาสตร์การพัฒนาคคนและสังคมที่มีคุณภาพ  
 ยุทธศาสตร์การปรับโครงสร้างเศรษฐกิจให้สมดุล และแข่งขันได้  
 ยุทธศาสตร์การบริหารจัดการทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม  
 ยุทธศาสตร์การต่างประเทศและเศรษฐกิจระหว่างประเทศ  
 ยุทธศาสตร์การพัฒนากฎหมายและส่งเสริมการบริหารกิจการบ้านเมืองที่ดี  
 ยุทธศาสตร์การส่งเสริมประชาธิปไตยและกระบวนการประชาสังคม  
 ยุทธศาสตร์การรักษาความมั่นคงของรัฐ  
 ยุทธศาสตร์การรองรับการเปลี่ยนแปลงและพลวัตโลก  
 อื่นๆ โปรดระบุ..... วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.....

1.18 ปัญหา อุปสรรค ในการดำเนินงานวิจัยและแนวทางแก้ไข..... -.....

1.19 งานที่จะทำต่อไป/คำชี้แจงเพิ่มเติม..... สมบูรณ์แล้ว.....

1.20 ได้แนบ “รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการ (Project)” ตามหัวข้อ ในส่วนที่ 2 (หน้าถัดไป) มาด้วยแล้ว

ลงชื่อ.....หัวหน้าโครงการ

(.....อ.ดร.ปวีณา ประไพยนา.....)

.....27 / พฤศจิกายน / 2558 วัน/เดือน/ปี ที่รายงาน

## ส่วนที่ 2

รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์  
โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ.....

โครงการวิจัยรหัส ว-ท(ด)156.58.....

การผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับสไตรีนโดยการฉายลำอิเล็กตรอน

Synthesis of styrene grafted natural rubber by electron beam irradiation

<sup>(1)</sup>ปวีณา ประไพไยนา <sup>(1)</sup>ธรรมฤทธิ์ ขำปลอด

<sup>(1)</sup>Paweena Prapainainar, <sup>(1)</sup>Thummarit Khomplod

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการต่อกิ่งยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีน หรือการกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนด้วยวิธีการฉายลำอิเล็กตรอนเป็นครั้งแรก ซึ่งทำการทดลองโดยการออกแบบทางสถิติโดยใช้วิธีทากูชิซึ่งทำผ่านโปรแกรมมินิแทบเพื่อลดจำนวนการทดลองจากการทดลองแบบครบทุกปัจจัย และเพื่อหาปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์อย่างมีนัยสำคัญ โดยปัจจัยที่ทดสอบ คือ ความแรงของลำอิเล็กตรอน (หรือโดส) ปริมาณเซนซีไทเซอร์ และสัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติและสไตรีน จากนั้นยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ถูกทดสอบคุณภาพด้วยวิธีต่างๆ เช่น การทดสอบว่าการกราฟต์สำเร็จหรือไม่โดยใช้ FTIR และทดสอบลักษณะการเกิดแบบคอร์เชลล์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน นอกจากนี้ยังมีการทดสอบการเปลี่ยนแปลงของสไตรีนมอนอเมอร์เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเกิดการเชื่อมโยงเป็นร่างแหอีกด้วย จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่ได้สมบัติเชิงกลทางแรงดึงสูงสุด คือที่โดส 75 kGv และเซนซีไทเซอร์ 5 ส่วนต่อร้อยส่วนของยาง และสัดส่วนยางต่อสไตรีนเป็น 80:20

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ, พอลิสไตรีน, การฉายลำอิเล็กตรอน, วิธีทากูชิ, การต่อกิ่งพอลิเมอร์

### ABSTRACT

Graft copolymer of natural rubber (NR) and polystyrene was successfully prepared by electron beam irradiation for the first time. The experiments were designed based upon the Taguchi method, using Minitab software, in order to reduce a number of experiments from full factorial design. The radiation dose was varied from 25 to 100 kGy. The content of sensitizer (n-BA) was varied from 0 to 5 phr. The NR/St ratio was varied from 90:10, 80:20 to 60:40. Characterization of graft copolymer was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM) techniques. The core-shell structure of graft copolymer was obtained. The monomer conversion, grafting efficiency, grafting yield, and crosslink density were studied. The optimum conditions were determined by the experimental design, which were the radiation dose of 75 kGy, content of n-BA of 5 phr, and NR/St ratio of 80:20. Finally, the tensile strength of latex films was found significantly related to these factors.

**Key words:** Natural rubber; polystyrene; electron beam irradiation; Taguchi's method; graft-copolymerization.

## บทนำ

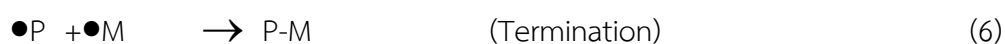
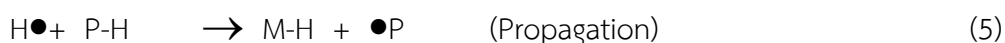
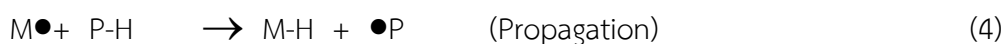
Natural rubber (NR) is polyisoprene rubber naturally produced around the world. It is one of the economical products of Thailand. Export value of NR was up to 4.2 million tons which had value around 315,159 million baths in 2014 [1]. Consequently, utilization of NR in as many applications is to increase the value of NR. Polybutadiene as in styrene butadiene rubber can be replaced by NR in many applications because of the similar structure. Some properties of NR are better than polybutadiene such as high flexibility, high tensile strength, and low heat built up.

Two methods widely used for improving the properties of NR are vulcanization and copolymerization[2]. Various techniques such as emulsion polymerization, photochemical polymerization and high energy irradiation polymerization can be used to synthesis copolymers. Two radiations which are widely used in polymerization are gamma radiation and electron beam radiation. Irradiation of NR and styrene monomer can induce copolymerization. This was proved to produce a more stable than sulfur cross-linking method [3]. Songtip [4] studied the graft copolymerization of NR and polystyrene by gamma radiation. It was found that the high grafting efficiency was achieved from this radiation method. However, the gamma radiation was originated from radioactive isotope element which is harmful for operation. The radioactive waste is also complicated for waste management and it might cause human effect from its radioactive emission [5].

Electron beam is safer and more environmentally friendly than gamma source. This is due to the fact that the beam is originated from electron accelerating machine by using electricity to accelerate the electron source. Generally the electron beam has been used to improve the interfacial properties between polymer matrix and reinforcement phase in polymer composite material such as in polyamides, polyether ether ketone (PEEK), polyphenylene sulfide (PPS), polysulfone, polyetherimide (PEI), and polyamide-imide (PAI) which are used predominantly as melts[5]. For inducing polymer crosslinking such as improve surface of polycaprolactone film by electron beam irradiation [6], improving surface of high density polyethylene (HDPE) film for improving their thermal stability, dielectric properties and optical properties by electron beam irradiation [7]. For the graft copolymerization, the electron beam was used for synthesize the ion exchange membranes [8]. In addition, the irradiation technique is a non-complicated, environmentally friendly, and fast technique. Moreover, the electron beam has also been used to induce NR vulcanization. The rate of vulcanization depended on

the beam current of electron beam accelerator and tensile strength was also improved by the irradiated vulcanization [9].

The role of electron radiation on polymer was studied by many researches [10-12]. Moura *et al.*[10] studied graft copolymerization of styrene onto varied polymer by electron beam irradiation. The mechanism of this reaction was followed the equation (1) to (6). There are three steps of reaction which are solvent and monomer radiolysis, propagation and termination. The reaction caused NR crosslinking, copolymerization and homopolymerization



This work focused on using electron beam irradiation technique to synthesize a set of graft copolymer between NR and polystyrene. The influent of radiation dose (kGy), content of n-BA (phr) and NR/styrene ratio (NR/St) were studied based upon the Taguchi's method. It is an efficient way to optimize quality characteristics through the investigation of parameters settings. This method requires a smaller number of experiments, to cover only pairs of combination, when compared to a full factorial experiment, thus being more suitable when times and/or resources are limited (Yang and Tarng 1998; Ghani, Choudhury, and Hassan 2004). The monomer conversion (%), grafting efficiency (%), grafting yield and crosslink density were investigated. And the morphology and mechanical properties of graft copolymer were characterized by FTIR, TEM and Instron tensile testing machine, respectively.

## วิธีวิจัย

### 1. Materials

#### 2.1 Materials

The main material were 60% dry content of high ammonia NR latex supplied by Thai Rubber Latex Corporation (Thailand) Public Company Limited. Styrene monomer (St) and 99% normal butyl acrylate (n-BA) were supplied by Merck Chemical. Both were purify by washing with 15% of sodium hydroxide solution in order to extract the inhibitor out. Ammonium laurate was prepared by mixing ammonium hydroxide, supplied by AjexFinechem, with lauric acid, supplied by AjexFinechem, at 70 °C. The KOH, supplied by AjexFinechem, was prepared to 10% by weight concentration by mixing with distilled water. Petroleum ether and methyl ethyl ketone having purity higher than 98% were supplied by Fisher Scientific and Carlo Erba, respectively.

#### 2.2 Radiation of graft copolymer

The 60 % NR latex was mixed with KOH in order to stabilize the colloidal system. At the same time, the styrene monomer was mixed with ammonium laurate. After that, the NR latex mixture and styrene monomer mixture were mixed and stirred for 30 min at room temperature before irradiation process. The irradiation process of NR latex compound was carried out at room temperature at the dose rate of 8 kGy/hr. The compound was irradiated under electron beam until the desired dose was reached and it was held for 24 hours before casting into films.

#### 2.3 Design of experiment

##### 2.3.1 Quality characteristic and design parameter

The design of experiment was conducted by the Taguchi method in order to reduce the number of experiments from a full factorial design. The experimental results were analyzed in the form of a signal-to-noise ratio or so-called S/N ratio. Theoretically, S/N ratio represents the robustness of the quality characteristics which relates to the parameter settings that affect process variability. Therefore, Taguchi method is always used in robust design in order to minimize sensitivity to causes of variation [13]. For this study, the S/N ratio was selected to optimize the monomer conversion, grafting yield, mechanical properties and thermal properties. Only two categories of the S/N ratio were here employed: larger is better and smaller is better as in equation (7) and (8), respectively.

$$S/N = -10\log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum \frac{1}{y^2} \right) \tag{7}$$

$$S/N = -10\log_{10} \left( \frac{1}{n} \sum y^2 \right) \tag{8}$$

where  $y$  is the value of quality characteristic measured from the trial.

$n$  is the number of the tests in the trial.

### 2.3.2 Effecting parameters and their levels

The experimental design, based on standard orthogonal array, was conducted to investigate the settings of various process parameters. There are three parameters and four levels of each parameter that were the control variable parameters as shown in Table 1. These parameters were filled in the program using Minitab software. The orthogonal array obtained from the program was L16. Therefore, the L16 orthogonal array was performed in this experiment as shown in Table 2. ANOVA was performed in this experiment to analyze the significant effect of those parameters on graft copolymer properties. The p-value represented the probability to accept the null hypothesis at 95% confidence [14].

**Table 1** Parameters and their levels.

Factor	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	DOF
Radiation dose (kGy)	25	50	75	100	3
Content of n- BA (phr)	0	1	3	5	3
Natural rubber to styrene ratio	60:40	70:30	80:20	90:10	3

**Table 2** Orthogonal array for the experiment (L16).

Experimental	Radiation dose (kGy)	Content of n-BA (phr)	Natural rubber to styrene ratio
--------------	-------------------------	-----------------------	------------------------------------

---

1	25	0	60:40
2	25	1	70:30
3	25	3	80:20
4	25	5	90:10
5	50	0	70:30
6	50	1	60:40
7	50	3	90:10
8	50	5	80:20
9	75	0	80:20
10	75	1	90:10
11	75	3	60:40
12	75	5	70:30
13	100	0	90:10
14	100	1	80:20
15	100	3	70:30
16	100	5	60:40

---

#### 2.4 Measurement of monomer conversion and grafting yield

The weight of gross copolymer was measured both before and after irradiation. The monomer conversion was calculated using equation (9).

$$\text{Monomer conversion (\%)} = \frac{W_A - W_B}{W_C} \times 100\% \quad (9)$$

where  $W_A$  = The weight of dried sample after irradiation.

$W_B$  = The weight of solid (free styrene) in sample before irradiation.

$W_C$  = The weight of initial monomer before irradiation.

A known weight of graft copolymer was extracted by petroleum ether and methyl ethyl ketone for 24 h for each solvent extraction. After extraction, the solid part was dried and measured the certain weight called  $W_E$ . The grafting efficiency, grafting yield, free natural rubber (free NR) and free polystyrene (free PS) were calculated using equation (10) to (13), respectively.

$$\text{Grafting efficiency (\%)} = \frac{W_E}{W_F} \times 100\% \quad (10)$$

$$\text{Grafting yield (\%)} = \frac{W_G - W_H}{W_G} \times 100\% \quad (11)$$

$$\text{Free NR (\%)} = \frac{W_F - W_P}{W_F} \times 100\% \quad (12)$$

$$\text{Free PS (\%)} = \frac{W_F - W_{AM}}{W_F} \times 100\% \quad (13)$$

where  $W_E$  = The weight of dry sample after extraction with both solvents.

$W_F$  = The weight of dry sample before extraction.

$W_G$  = The weight of polystyrene in sample before extract.

$W_H$  = The weight of free polystyrene.

$W_P$  = The weight of dry sample after extraction by petroleum ether.

$W_{AM}$  = The weight of dry sample after extraction by MEK.

## 2.5 Measurement of crosslink density

The solvent resistance testing procedure was following the ASTM D471. A recorded weight sample of rubber film was immersed into toluene for 24 h. The swollen rubber film was taken out from the solvent, weighed, and recorded as  $w_s$ . The swelling ratio was calculated from the difference of the weight of the films before and after swelling test. The swelling ratio was calculated using equation (14). The crosslink density was calculated from Flory and Rehner equation as shown in equation (15).

$$Q = \frac{w_s}{w_o} \quad (14)$$

$$V = kQ^{-5/3} \quad (15)$$

where  $Q$  = Swelling ratio.

$w_s$  = The weight of rubber film after immersing in toluene.

$w_o$  = The weight of rubber film before immersing in toluene.

$V$  = Crosslink density.

$k$  = Constant  $7.93 \times 10^{-18}$ .

## 2.6 Morphology Analysis by FTIR

The purified product or so-called styrene-graft-natural rubber copolymer (PS-g-NR) was characterized by FTIR spectroscopy to find the functional group such as the aromatic ring of styrene and the methyl group of NR. The morphology was examined by using Perkin Elmer System 2000 model FTIR spectroscopy was used. The spectrum range of  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$  was scanned each test.

## 2.7 Morphology analysis by TEM

The product latex after irradiation was diluted with deionized water and stained by the solution of 1 mL of 2% aqueous OsO<sub>4</sub> solution for 2 hour. The morphology was examined by using a Hitachi HT7700 transmission electron microscope (TEM) at 100 kV. The magnification was 6.0 k and 10.0k.

## 2.8 Tensile Testing

The mechanical property studied in this work was tensile strength by the Instron tensile testing machine (INSTRON 3366). They were tested following ASTM D412. The copolymer film was cut into dumbbell shape (type C dumbbell specimen). Five samples from each experiment were tested and averaged.

## ผลและวิจารณ์

### 3.1 Effect of polymerization condition

The experimental results of polymerization were analyzed by analysis of variance (ANOVA). The 95% confidence level was performed. ANOVA result is shown in Table 3. The parameters with P-values less than 0.05 indicated a statistically significant contribution to the quality characteristic being considered. In the case of monomer conversion, the parameters which have significant contribution were radiation dose and NR/St ratio.

**Table 3** Analysis of variance (ANOVA) of monomer conversion and grafting efficiency.

Source	Degree of freedom (DOF)	Sum of squares (SS)	Mean squares (MS)	F-ratio (F)	P - value	% Contribution (%P)
<b>Monomer conversion</b>						
Radiation dose	3	204.95	68.32	23.63	0.00	64.12
n-BA	3	18.00	6.00	2.08	0.20	5.63
NR/St ratio	3	79.32	26.44	9.14	9.14	24.82
Residual error	6	17.35	2.89			5.43
Total	15	319.62				100.00
<b>Grafting Efficiency</b>						
Radiation dose	3	3.02	1.01	9.61	9.61	30.31

n-BA	3	2.73	0.91	8.70	8.70	27.45
NR/St ratio	3	3.58	3.58	1.19	1.93	35.94
Residual error	6	0.63	0.10			6.31
Total	15	9.96				100.00

Increasing the radiation dose means increasing the energy which could induce polymerization reaction. The influence of radiation dose was studied by varying the energy of electron beam in 25, 50, 75 and 100 kGy. From Figure 1 (top), it can be seen that the monomer conversion significantly increased with the increasing of the radiation dose. This was because the high energy of electron beam induced the polymerization reaction. The styrene radical and NR radical were existed in the system and the propagation step was occurred consequently. There were some active monomers in the system that could induce the monomers to converse into polymers [4]. The styrene could be polymerized to polystyrene homopolymer and copolymerized with NR to graft copolymer at the same time.

The influence of NR/St ratio was studied by varying the content of styrene monomer of 10, 20, 30 and 40 percent by weight as shown in Figure 1(bottom). It was found that the trend of monomer conversion was slightly decreased when the content of styrene was increased. This was because the energy of electron beam was not sufficient to induce polymerization of styrene monomer at higher amount of styrene monomer. Moreover the excess of styrene monomer could terminate NR radicals, styrene radicals, or other radicals. Therefore increasing the styrene content resulted in the decreasing of the monomer conversion[15].

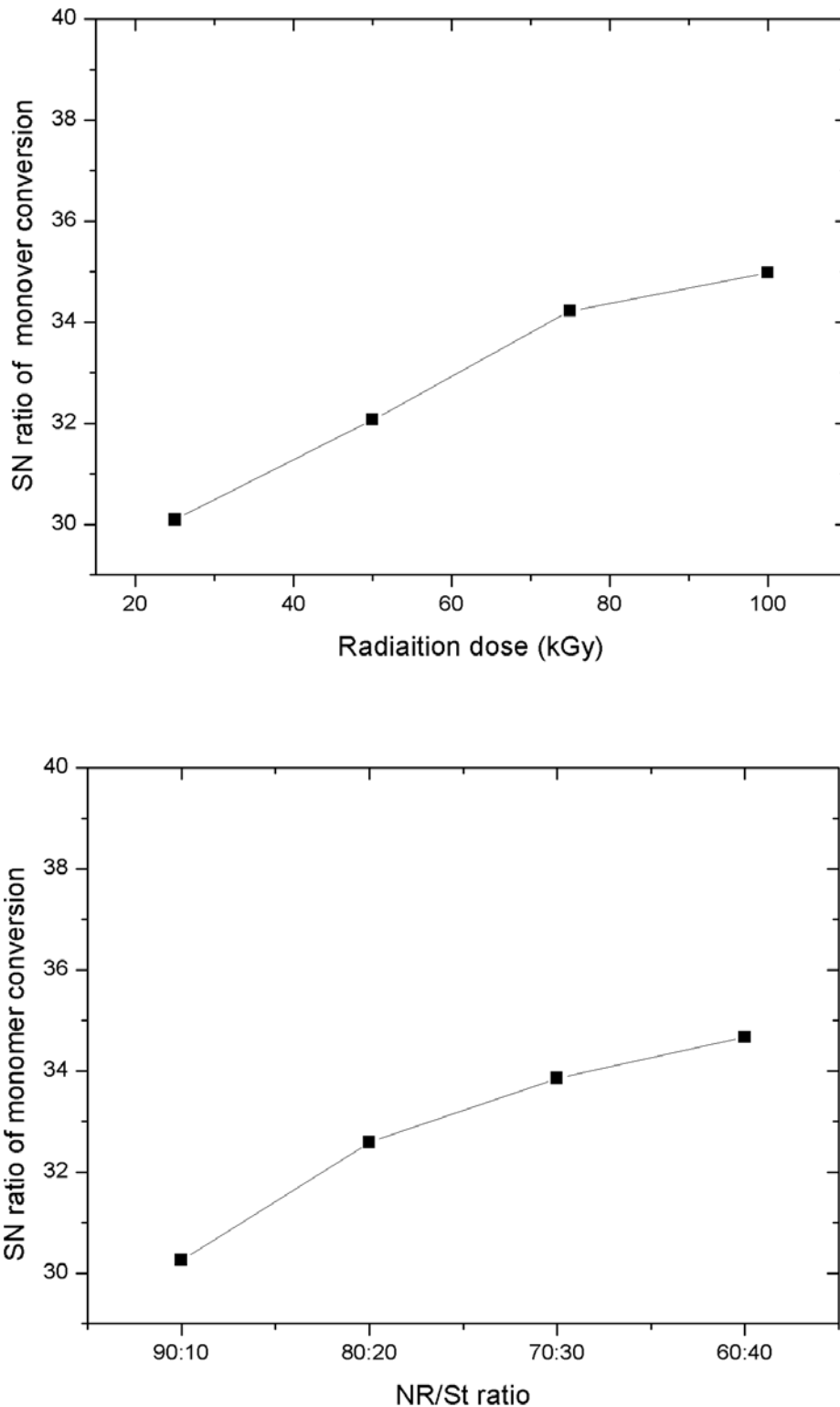
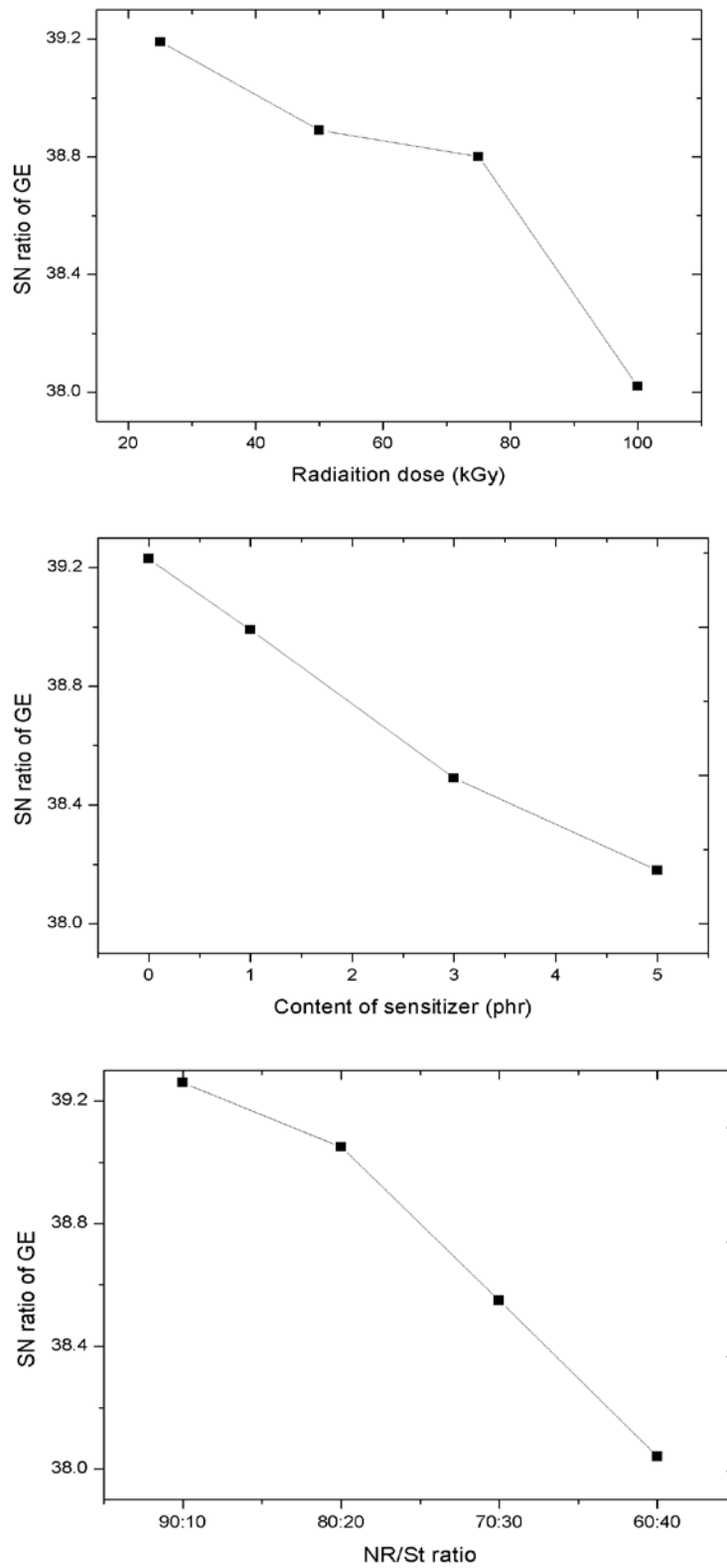


Figure 1 SN ratio (larger-the-better) of monomer conversion for radiation dose (top), and NR/St ratio (bottom).

In terms of grafting efficiency, as shown in Table 3, all factors reported P-values higher than 0.05, and this indicated that the change of their values or levels significantly affected the value of grafting efficiency. From Figure 2(middle), it shows that there was a decreasing of SN ratio of the grafting efficiency when increasing the amount of n-BA. The molecule of n-BA could accelerate the polymerization of styrene monomer and crosslinking of NR as seen in the

increasing of monomer conversion and the decreasing of free NR (Figure 1 and Figure 3, respectively)[16]. However, in the case of high radiation dose, n-BA would not clearly enhance the copolymerization reaction between NR and styrene. There was only homopolymerization of polystyrene and crosslinking of NR which were dominantly enhanced by n-BA[17]. Moreover, at high radiation dose the degradation process would be probable on grafting chains and resulted to incline of grafting efficiency [18]. This can be proved from the increasing of SN ratio of free polystyrene and crosslink density (Figure 3 and Figure 4, respectively).

The influence of NR/St ratio on the grafting efficiency is shown in Figure 2(bottom). The amount of styrene monomer was not directly proportional to the grafting efficiency. After 20% of styrene content, the highest SN ratio of grafting efficiency was obtained. Further increasing the amount of styrene monomer higher than 20%, the sharp decreasing of SN ratio of grafting efficiency was formed. This was due to the fact that the more styrene monomer in the system, the more homopolymerization was occurred. At the same time, more opportunity for graft copolymerization was also possible. In general, there is an optimum monomer concentration for each system. Too low concentration of styrene leads to the decreasing in the length of grafted chains and the too high concentration at styrene leads to high homopolymerization of styrene [19].



**Figure 2** SN ratio(lager-the-better) of grafting efficiency for radiation dose (top), content of n-BA (middle), and NR/St ratio (bottom).

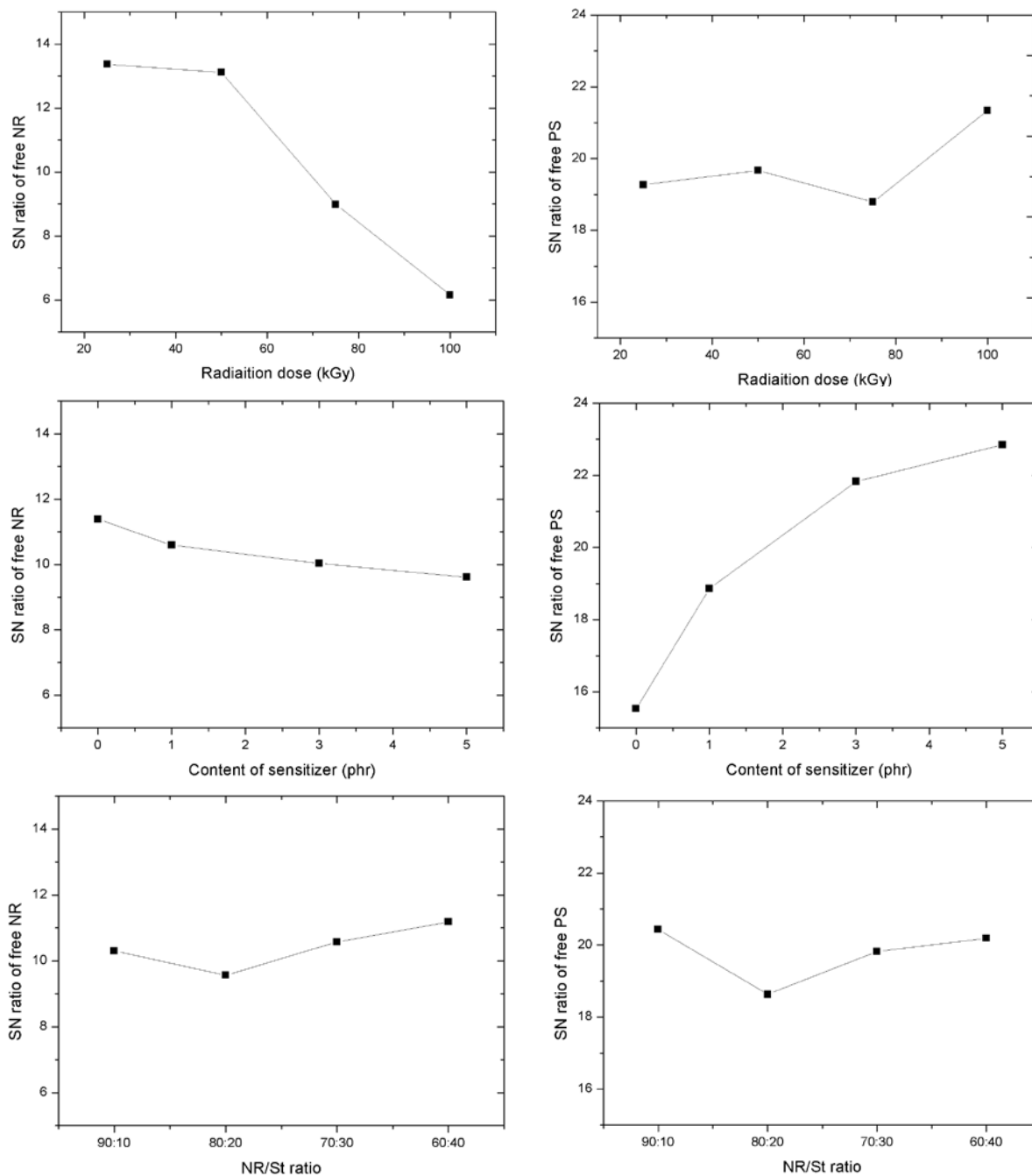
After the Soxhlet extraction, the free PS, the free NR, and the grafting yield were obtained. The results of grafting yield were not in 95% of confidential level in all of parameters

as seen in Table 4. It meant that all parameters were not effect to grafting yield as significantly. However, the influence of radiation dose on grafting yield would be positive relationship. It was because the radiation energy could induce the active molecule or radical to followthe chemical reaction in equation (1) to (6) [4].

**Table 4** Analysis of variance (ANOVA) of grafting yield, free NR and free PS

Source	Degree of freedom (DOF)	Sum of squares (SS)	Mean squares (MS)	F-ratio (F)	P -value
<b>Grafting yield, Free PS, and Free NR</b>					
Radiation dose	3	56.14	56.14	18.71	0.49
n-BA	3	511.13	511.13	170.38	4.42
NR/St ratio	3	117.25	117.25	117.25	39.08
Residual error	6	231.05	231.05	38.51	
Total	15	915.57			

Noted: grafting yield, free NR, and free PS were calculated by the same source of data. Therefore, it resulted in the same statistical characteristic.



**Figure 3** SN ratio (larger-the-better) of (left) free NR and (right) free PS for radiation dose (top), content of n-BA (middle), and NR/St ratio (bottom).

According to Table 3, percent contributions of all factors for monomer conversion and grafting efficiency are presented in Figure 4 and Figure 5, respectively. The order of important contributions of factors was as follows: radiation dose > NR/St ratio > content of n-BA for monomer conversion and NR/St ratio > radiation dose > content of n-BA for grafting efficiency. And the total error was 5.43% and 6.31% for monomer conversion and grafting efficiency, respectively, which their values were lower than 50%. It meant that the results were reliable [20].

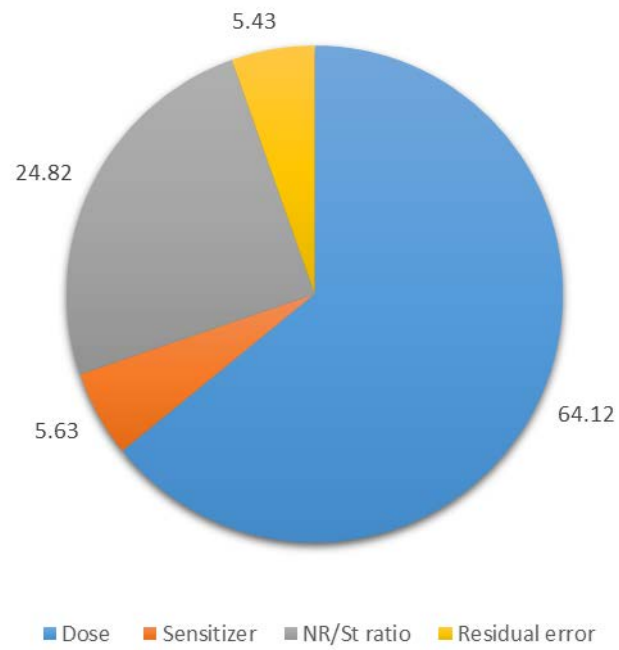


Figure 4 The percent contribution of each factor for monomer conversion.

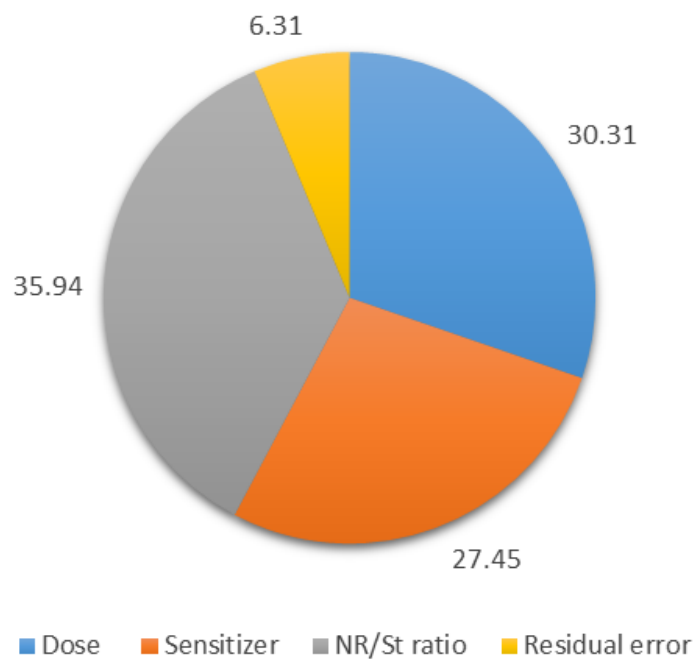


Figure 5 The percent contribution of each factor for grafting efficiency

### 3.2 Measurement of crosslink density

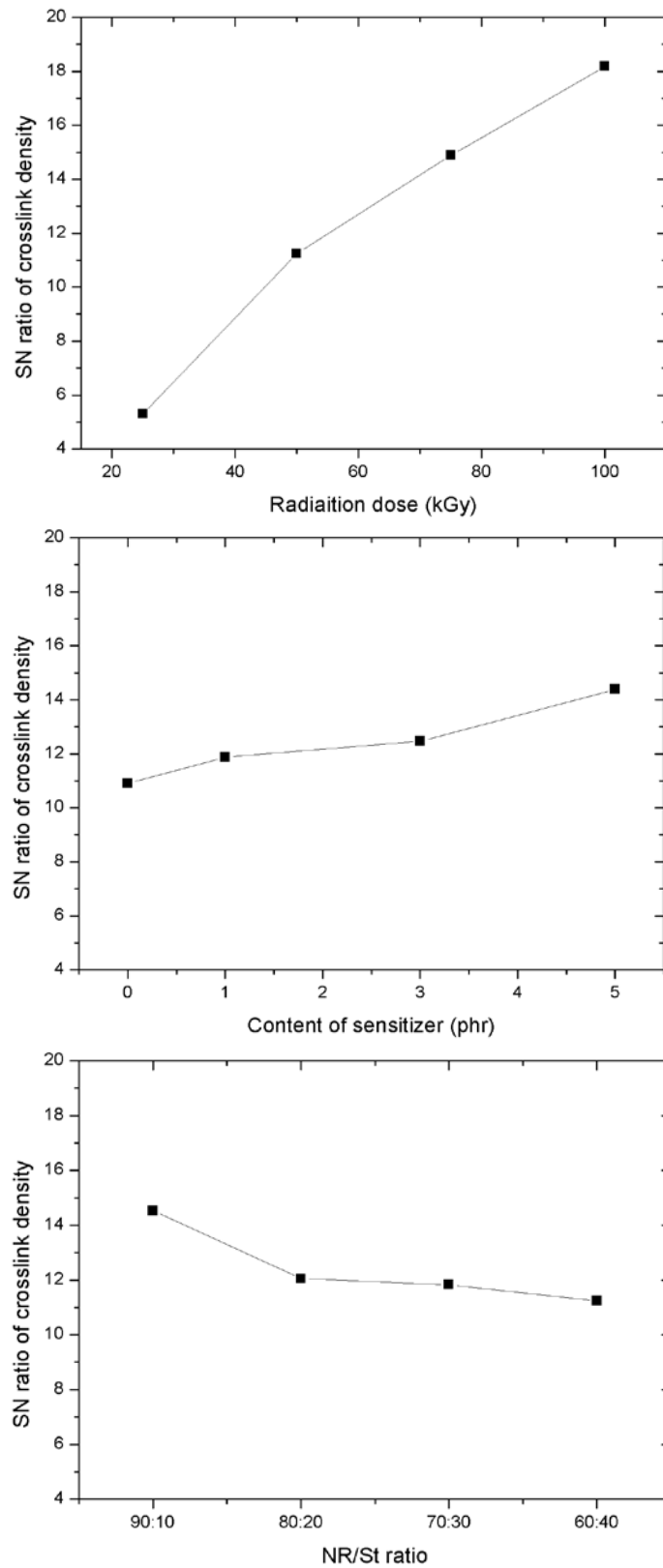
The swelling ratio was obtained by solvent resistant testing with toluene. Then the crosslink density was calculated from the swelling ratio based on Flory and Rehner equation as shown in equation (15). The p-value in table 5 showed that all parameters affected to crosslink density at 0.05 significant levels. Figure 6 reveals the increasing of crosslink density when radiation dose was increased. It can be explained that during the irradiation, not only the copolymerization reaction between NR and styrene was occurred but the crosslink of NR was also occurred. [4].

When the content of n-BA increased, the free NR was decreased as seen in Figure 3 (left, middle). This was due to the higher crosslink density as shown in Figure 6 (middle)[21]. The n-BA plays as an initiator for the ionizing electron which can react with radiolysis products and being as a starter for sensitization reaction in the rubber phase [16]. Because of this reason, the crosslinking increased with the increasing of n-BA.

Moreover, a slightly decrease of SN ratio of the crosslink density when the content of styrene monomer increased was a result from poor graft copolymerization at high amount of styrene monomer. The high concentration of styrene leads to more homopolymerization of polystyrene as seen in Figure 3 (right, bottom).

**Table 5** Analysis of variance (ANOVA) of grafting yield, free NR and free PS

Source	Degree of freedom (DOF)	Sum of squares (SS)	Mean squares (MS)	F-ratio (F)	P -value
<b>Crosslink density</b>					
Radiation dose	3	365.55	121.849	63.00	0.00
n-BA	3	25.96	8.654	4.47	0.04
NR/St ratio	3	25.41	25.41	4.38	0.04
Residual error	6	11.16	1.934		
Total	15	428.52			

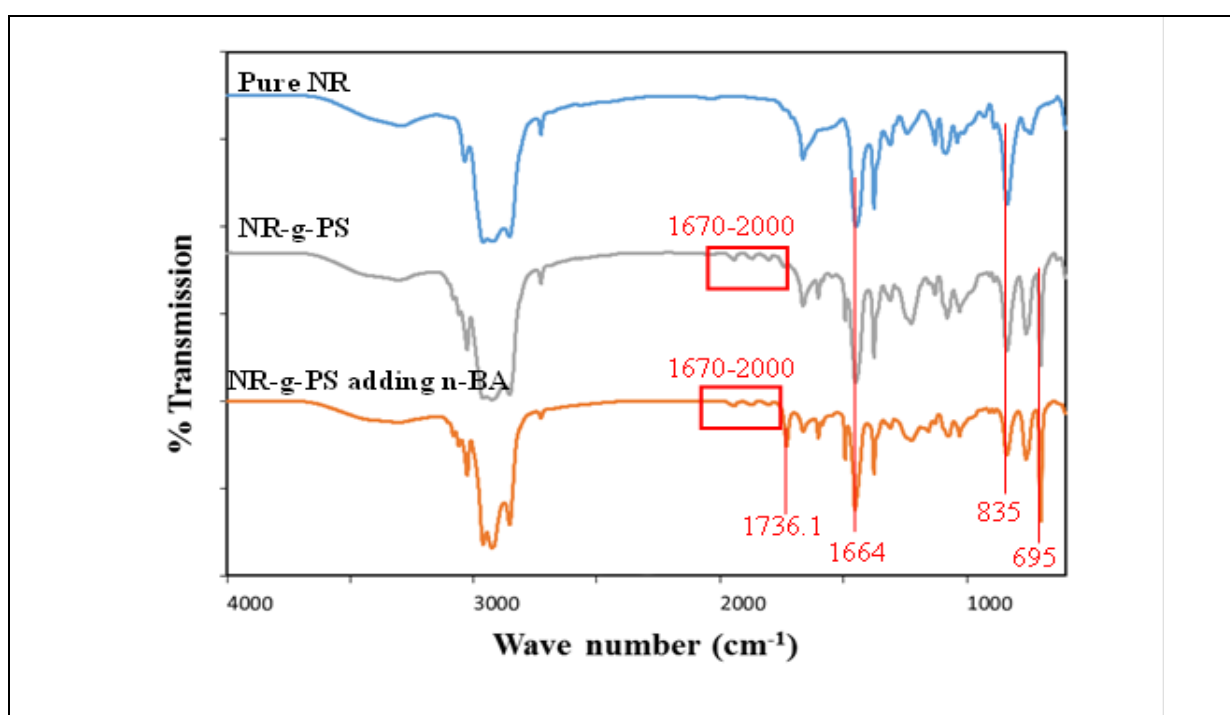


**Figure 6** SN ratio(larger-the-better) of crosslink density for radiation dos (top), content of sensitizer (middle), and NR/St ratio (bottom).

### 3.3 Characterization of graft copolymer

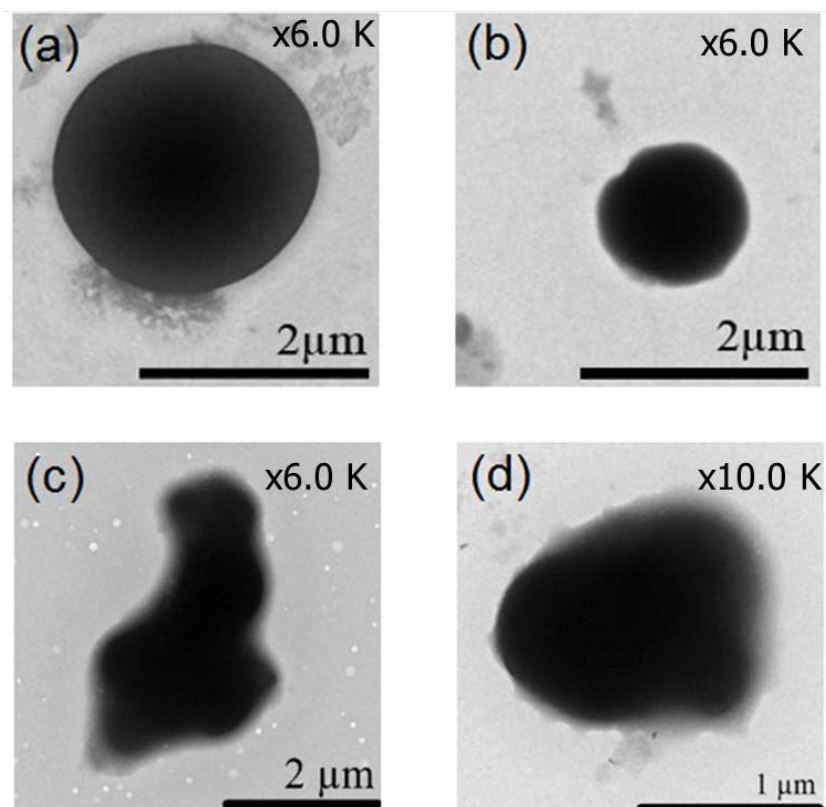
Graft copolymer obtained from electron beam irradiation was characterized by FTIR, TEM and Instron universal testing machine after extraction of free NR and PS out. The FT-IR

spectrums of pure NR, NR-g-PS and NR-g-PS with n-BA are shown in Figure 7. The percent transmission at 1664 and 835  $\text{cm}^{-1}$  represented the C=C stretching of NR and =C-H out of plane bending of NR, respectively. These spectrums were appeared in all samples. The peak around 1670-2000 and 695  $\text{cm}^{-1}$  contributed to the -C-H aromatic overtone of PS and the -C-H aromatic out of plane bending of PS. That showed the occurrence of polystyrene in NR-g-PS[22]. In addition, there was C=O conjugation for NR-g-PS with n-BA as shown in the peak at 1736.1  $\text{cm}^{-1}$ . This peak might come from the over sensitizing effect of n-BA which may lead to polymerization of n-BA into the NR-g-PS system which was also found in other work [21]. It was different to other work which do not use n-BA in NR-g-PS synthesized by emulsion polymerization techniques [23, 24]. In that work there was no peak of n-BA at 1736.1  $\text{cm}^{-1}$



**Figure 7** FTIR spectrum of pure NR, NR-g-PS, and NR-g-PSNR adding n-BA at 60 kGy.

TEM images of pure NR and NR-g-PS are showed in Figure 8. It was found that the shape of NR particles as in Figure 8 (a) and (b) had a sharp edges because of the carbon double bond inside the particle [25]. Figure 8 (c) and (d) reveal that NR-g-PS were irregular shape indicating that PS was extended continuously on the surface of NR particles. The NR-g-PS characteristic was also observed in the same way as in other works which were done in different synthesis method [22, 24, 26, 27]. However, no one has grafted NR with PS by electron beam irradiation. This phenomenal was probably because most of the polymerized styrene were flocculated with NR particles and then overcoated the periphery of the rubbery core surface. It became the glassy shell copolymers. And another mechanism was that styrene was polymerized within the NR seed particles [22].

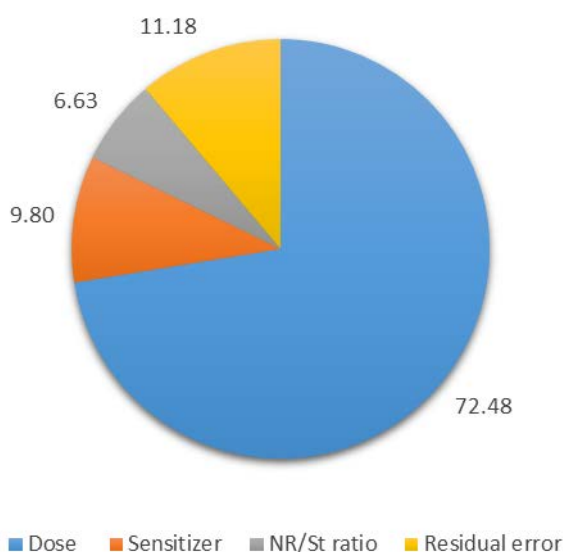


**Figure 8** Transmission electron micrograph of NR particles (a and b) and NR-g-PS at 50 kGy of radiation dose, 5 phr of n-BA and 80:20 of NR/St ratio (c and d).

Tensile strength is a basic property of plastics. It shows the limit of stress in most application. ANOVA provided the significant correlation between tensile strength and radiation dose as seen in Table 6 and Figure 9. The SN ratio of tensile testing was direct proportional with tensile strength. It increased with the radiation dose up to the optimum level and thereafter showed a downward trend. It was because the tensile properties of the latex films was determined mainly by the extent of crosslink formation which is inter-particle integration in dry film and graft copolymer segments [28]. However, since 80 kGy to 100 kGy of radiation dose, the decreasing of the crosslink density was found as seen in Figure 6. This was due to some degradation of the molecular chains occurred resulting from high radiation dose. Too high radiation dose can causes the reduction of graft copolymerization reaction and poor coalescence of highly crosslinking and hard particles during latex film formation. Percent contributions of all factors for tensile strength are presented in Figure 10. The order of the majority factors was as follows: Radiation dose > content of n-BA > NR/St ratio. And the total error is 11.18%. It was found that the radiation dose had highly influent on the tensile strength. This was because the radiation dose had direct effect to crosslink density which was the key factor for tensile strength.



**Figure 9** The SN ratio (larger-the-better) of tensile strength for radiation dose.



**Figure 10** Percent contributions of each factor for tensile strength.

For the 300% modulus, ANOVA results showed that all parameters are significantly affected the value of the 300% modulus at 0.05 significant levels as seen in Table 6. Figure 11 shows the increasing of SN ratio of 300% modulus when the radiation dose increased. The state of cure increased as indicated by crosslink density data which was shown in Figure 6. The tensile strength and 300% modulus increased with the amount of n-BA as a result of increasing of crosslink density and grafting yield of gross copolymer [4]. Moreover, it was observed that there was a dramatic increase in 300% modulus when the content of styrene monomer increased. This was because the copolymer is harder to stretch when PS was produced in the system [29].

And also in elongation at break, there was parameter of radiation dose and NR/St ratio which affected the value of elongation at break at 0.05 significant levels. The trend of elongation at break is an inverse proportional with all factors. This was due to the increased

restrictions impose on the flexibility of molecular chain by additional crosslinking formation which was observed in Figure 12 [30].

**Table 6** Analysis of variance (ANOVA) of tensile strength, 300% modulus, elongation at break

Source	Degree of freedom (DOF)	Sum of squares (SS)	Mean squares (MS)	F-ratio (F)	P - value	% Contribution (%P)
<b>Tensile strength</b>						
Radiation dose	3	279.25	93.082	12.97	0.005	72.48
n-BA	3	37.74	12.58	1.75	0.256	9.80
NR/St ratio	3	25.53	8.511	1.19	0.391	6.63
Residual error	6	43.07	7.178			11.18
Total	15	385.29				
<b>300% modulus</b>						
Radiation dose	3	309.347	103.116	84.60	0.001	45.41
n-BA	3	129.396	43.132	35.39	0.001	18.99
NR/St ratio	3	235.194	78.398	64.32	0.001	34.52
Residual error	6	7.313	1.219			1.07
Total	15	681.25				
<b>Elongation at break</b>						
Radiation dose	3	5.084	1.6946	5.33	0.040	15.78
n-BA	3	3.964	1.3215	4.16	0.065	12.30
NR/St ratio	3	21.264	7.088	22.30	0.001	66.00
Residual error	6	1.907	0.3178			5.92
Total	15	32.219				

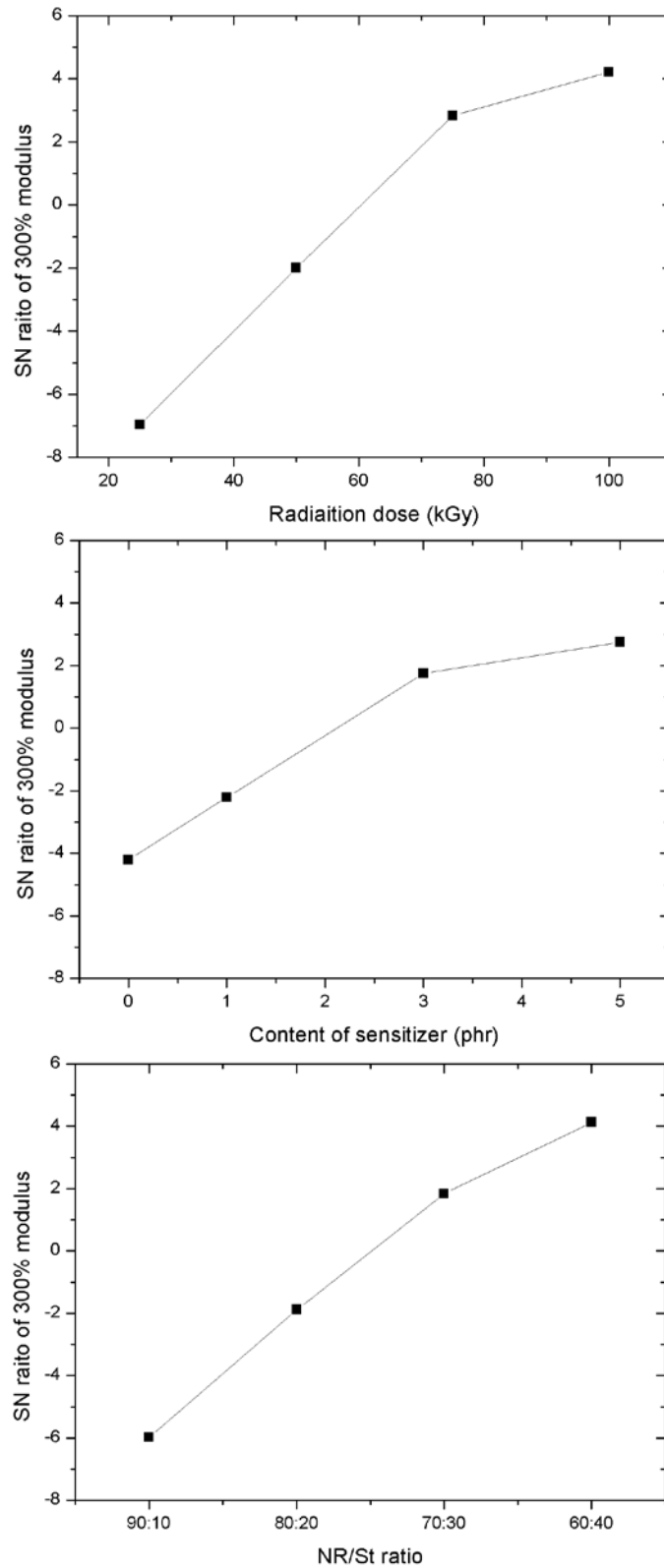
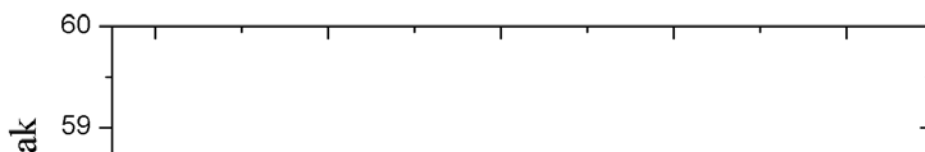


Figure 11 The SN ratio (larger-the-better) of 300% modulus which factor of radiation dos (top), content of sensitizer (middle), and NR/St ratio (bottom).



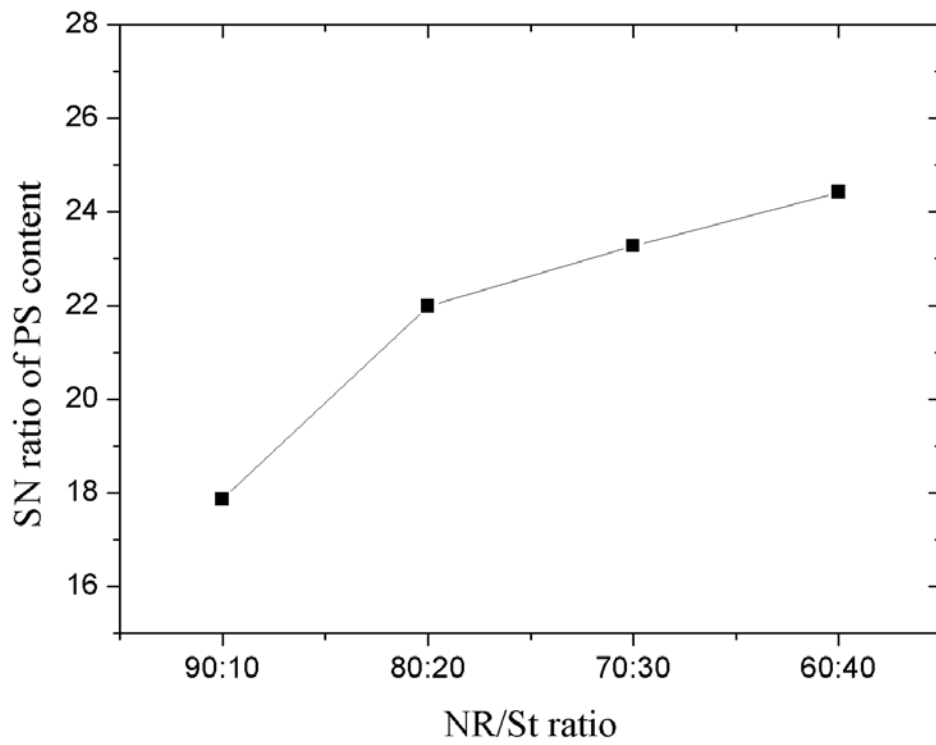


Figure 12 The SN ratio (larger-the-better) of elongation at break for radiation dose (top) and NR/St ratio (bottom).

### สรุปและเสนอแนะ

The NR-g-PS was successfully prepared by the electron beam irradiation technique. The advantage of this technique is the occurring of crosslinking of NR at the same time as grafting of PS onto NR leading to better mechanical properties. The FTIR spectrum and TEM micrographs could confirm the existing of PS on the graft copolymers. The monomer conversion and grafting efficiency were directly influenced by the radiation dose, the content of n-BA, and the NR/St ratio. The optimum NR/St ratio was 80:20. It was observed from the satisfied grafting efficiency and highest tensile strength which were optimized by the Taguchi's experimental design. Moreover, the important parameter which mostly contributed to monomer conversion was the radiation dose (64.12 %). And all parameters influenced to grafting efficiency equally at a similar degree (around 30% each).

### เอกสารอ้างอิง

- [1] T.T.r. association, 2014.
- [2] C.V. Chaudhari, Y.K. Bhardwaj, N.D. Patil, K.A. Dubey, V. Kumar, S. Sabharwal, Radiation Physics and Chemistry, 72 (2005) 613-618.
- [3] S.D. Gehman, I. Auerbach, Applied Radiation and Isotopes, 1 (1956) 102-114.
- [4] L. Songtip, department of packaging and material technology, Kasetsart university, 2010.
- [5] J.G. Drobny, 6 - Industrial Applications of Ionizing Radiation, in: J.G. Drobny (Ed.) Ionizing Radiation and Polymers, William Andrew Publishing, 2013, pp. 149-212.
- [6] C.H. Jung, I.S. Kuk, I.T. Hwang, J.H. Choi, D. Cho, Y.C. Nho, Y.M. Lee, Journal of Adhesion Science and Technology, 27 (2013) 1374-1381.
- [7] H.G.H. Kumar, R.D. Mathad, S. Ganesh, K.S.S. Sarma, C.R. Haramaghatti, Brazilian Journal of Physics, 41 (2011) 7-14.
- [8] M.M. Nasef, E.-S.A. Hegazy, Progress in Polymer Science, 29 (2004) 499-561.
- [9] H. Chirinos, F. Yoshii, K. Makuuchi, A. Lugao, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 208 (2003) 256-259.
- [10] E. Moura, E.S.R. Somessari, C.G. Silveira, H.A. Paes, C.A. Souza, W. Fernandes, J.E. Manzoli, A.B.C. Geraldo, Radiation Physics and Chemistry, 80 (2011) 175-181.
- [11] W. Mondelaers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 139 (1998) 43-50.
- [12] C. Padeste, S. Neuhaus, Chapter 2 - Polymer-on-Polymer Structures Based on Radiation Grafting, in: C.P. Neuhaus (Ed.) Polymer Micro- and Nanografting, William Andrew Publishing, Oxford, 2015, pp. 11-41.

- [13] J.A. Ghani, I.A. Choudhury, H.H. Hassan, *Journal of Materials Processing Technology*, 145 (2004) 84-92.
- [14] R.S. Rana, R. Purohit, A.k. Sharma, S. Rana, *Procedia Materials Science*, 6 (2014) 503-511.
- [15] S. Kawahara, T. Kawahara, T. Sawada, Y. Isono, *Polymer Journal*, 44 (2003) 4527-4531.
- [16] S. Sabharwal, T.N. Das, C.V. Chaudhari, Y.K. Bhardwaj, A.B. Majali, *Radiation Physics and Chemistry*, 51 (1998) 309-315.
- [17] J. Peng, M. Wang, J. Qiao, G. Wei, *Radiation Physics and Chemistry*, 72 (2005) 739-743.
- [18] S. Kiatkamjornwong, M. Sonsuk, S. Wittayapichet, P. Prasassarakich, P.-C. Vejjanukroh, *Polymer Degradation and Stability*, 66 (1999) 323-335.
- [19] N. Sheikh, A. Akhavan, E. Ataeivarjovi, *Radiation Physics and Chemistry*, 85 (2013) 189-192.
- [20] J. Zolgharnein, N. Asanjarani, T. Shariatmanesh, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85 (2013) 66-77.
- [21] K. Hossain, A.S. Chowdhury, *Grafting of n-butyl acrylate with natural rubber latex film by gamma radiation: a reaction mechanism*, 2010.
- [22] W. Arayaprane, P. Prasassarakich, G.L. Rempel, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 63-74.
- [23] N. Pukkate, T. Kitai, Y. Yamamoto, T. Kawazura, J. Sakdapipanich, S. Kawahara, *European Polymer Journal*, 43 (2007) 3208-3214.
- [24] S. Jaimuang, T. Vatanatham, S. Limtrakul, P. Prapainainar, *Polymer*, 67 (2015) 249-257.
- [25] S.A. Riyajan, W. Sukhlaaied, *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 33 (2013) 1041-1047.
- [26] P. Wongthong, C. Nakason, Q. Pan, G.L. Rempel, S. Kiatkamjornwong, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 4035-4046.
- [27] L. Fukuhara, N. Kado, K. Kosugi, P. Suksawad, Y. Yamamoto, H. Ishii, S. Kawahara, *Solid State Ionics*, 268 (2014) 191-197.
- [28] V. George, I.J. Britto, M.S. Sebastian, *Radiation Physics and Chemistry*, 66 (2003) 367-372.
- [29] W. Wirachakul, *Chemical Engineering, Kasetsart University, Graduated School*, 2011.
- [30] T. Yasin, S. Ahmed, M. Ahmed, F. Yoshii, *Radiation Physics and Chemistry*, 73 (2005) 155-158.

---

<sup>(1)</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineer*