

บทที่ 4
ผลการดำเนินงานวิจัย

4.1 การเตรียมนุภาคพอลิสไตรีน (PS) และพอลิ(สไตรีน-กรดเมทาคริลิก) (P(S-MAA))

4.1.1 การสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีน และพอลิ(สไตรีน-กรดเมทาคริลิก)

ในขั้นตอนนี้ เป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมนุภาคพอลิสไตรีนและพอลิ(สไตรีน-กรดเมทาคริลิก)ให้มีประจุลบกระจายอยู่บนผิวอนุภาค โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว สภาวะในการสังเคราะห์และผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการสังเคราะห์พอลิสไตรีนและพอลิ(สไตรีน-กรดเมทาคริลิก)

ผลการทดลอง	ครั้งที่					
	1	2	3	4	5	6
น้ำ (g)	300	300	300	300	300	300
KPS (g)	0.13	0.12	0.20	0.86	0.13	0.22
S (g)	33.00	7.70	9.30	9.30	30.60	30.60
MAA (g)	-	-	-	-	2.80	2.80
Conversion (%) ^a	-	-	-	86.39	7.93	94.61

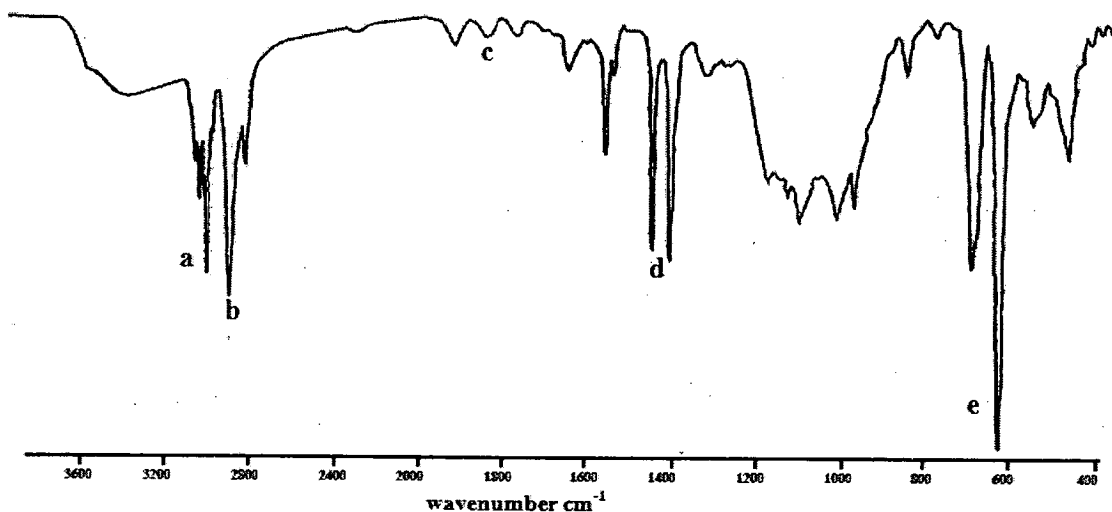
200 rpm , 70 °C , 24 hr, Purged by N₂

จากผลการทดลองพบว่า ในกรณีการสังเคราะห์ PS การทดลองครั้งที่ 1, 2 และ 3 ไม่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาไม่เพียงพอ เมื่อทำการเพิ่มปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาในการทดลองที่ 4 จึงเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน และได้ % Conversion 86.39% ส่วนการสังเคราะห์ P(S-MAA) ได้ผลดีในครั้งที่ 6 เมื่อพิจารณาจาก % Conversion 94.61 ดังนั้น จึงเลือกสภาวะดังการทดลองครั้งที่ 4 และ 6 ไปใช้ในการสังเคราะห์ PS และ P(S-MAA) ตามลำดับ

4.1.2 การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของอนุภาค PS และ P(S-MAA) ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy)

4.1.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของ PS

พบว่าอนุภาค PS ที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ฟังก์ชันและส่วนของโครงสร้างที่ Active ได้ในอินฟราเรดปรากฏในความถี่ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.2

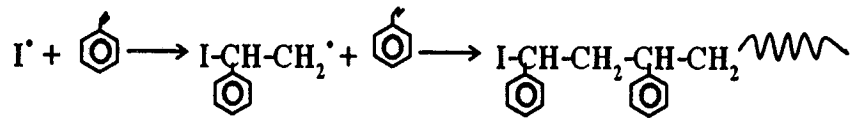


รูปที่ 4.1 Infrared spectrum แสดงหมู่ฟังก์ชันและส่วนของโครงสร้างที่ Active ของ PS ในอินฟราเรด ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Emulsifier-free emulsion polymerization (200 rpm, 70 °C, 24 hr., 10.2 %wt Styrene, 0.29 %wt KPS)

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันและส่วนของโครงสร้างที่ Active ของ PS ในอินฟราเรดสเปกตรัมของ PS

Function Group	Wave Number (cm ⁻¹)
a) $\nu_{\text{-CH(aromatic)}}$	3081-3001
b) $\nu_{\text{-CH(arifatic)}}$	2922-2849
c) Overtone	1944-1601
d) $\nu_{\text{-C-C}}$	1493-1452
e) $\delta_{\text{OP-CH-benzene}}$	757-698

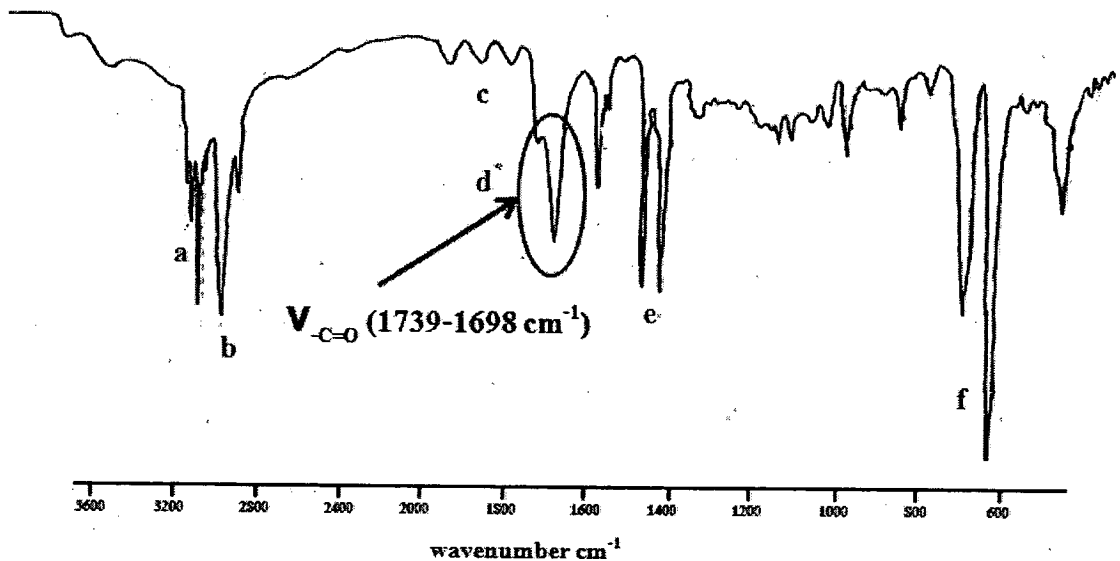
ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์ไอโซเมอร์ของสไตรีนแบบอนุโมลอิสระ มีกลไกดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 กลไกการเกิดพอลิเมอร์ไอโซเมอร์ของพอลิสไตรีน

4.1.2.2 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของ P(S-MAA)

พบว่าอนุภาค P(S-MAA) ที่สังเคราะห์ได้มีหมู่ฟังก์ชันและส่วนของโครงสร้างที่ Active ได้ในอินฟราเรดปรากฏในความถี่ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.3

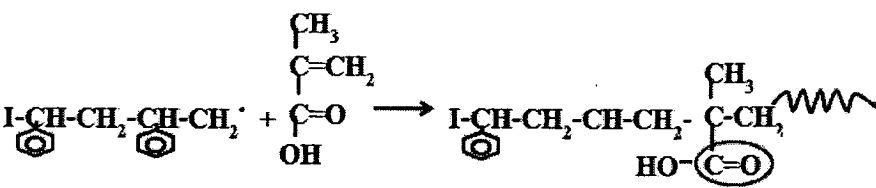


รูปที่ 4.3 Infrared spectrum แสดงหมู่ฟังก์ชันและส่วนของโครงสร้างที่ Active ของ P(S-MAA) ในอินฟราเรด ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ Emulsifier - free emulsion polymerization (200 rpm, 70°C, 24 hr, 30.60 %wt styrene, 0.93 %wt MAA, 0.93 %wt KPS)

ตารางที่ 4.3 แสดงหมู่ฟังก์ชันและส่วนของโครงสร้างที่ Active ของ P(S-MAA) ในอินฟราเรดสเปกตรัมของ P(S-MAA)

Function Group	Wave Number (cm ⁻¹)
a) $\nu_{\text{-CH(aromatic)}}$	3082-3001
b) $\nu_{\text{-CH(arifatic)}}$	2923-2849
c) Overtone	1943-1803
d) $\nu_{\text{-C=O}}$	1739-1698
e) $\nu_{\text{-C-C}}$	1493-1452
f) $\delta_{\text{OP-CH-benzene}}$	757-698

หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏดังตารางที่ 4.3 เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏดังตารางที่ 4.2 พบว่ามีกลุ่มฟังก์ชันปรากฏเพิ่มเติมขึ้นมาที่เลขคลื่น 1739-1698 cm⁻¹ ซึ่งเป็นย่านเลขคลื่นที่จะพบหมู่คาร์บอนิลของ MAA ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่าพอลิเมอร์ที่ได้ คือ P(S-MAA) ที่สังเคราะห์ได้จริงจัดเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนกับกรดเมทาคริลิก ซึ่งต่างจาก PS ที่จัดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ของสไตรีน โดยกลไกการเกิดพอลิเมอร์เชนซ์ของสไตรีนกับกรดเมทาคริลิกแบบอนุมูลอิสระแสดงดังรูปที่ 4.4

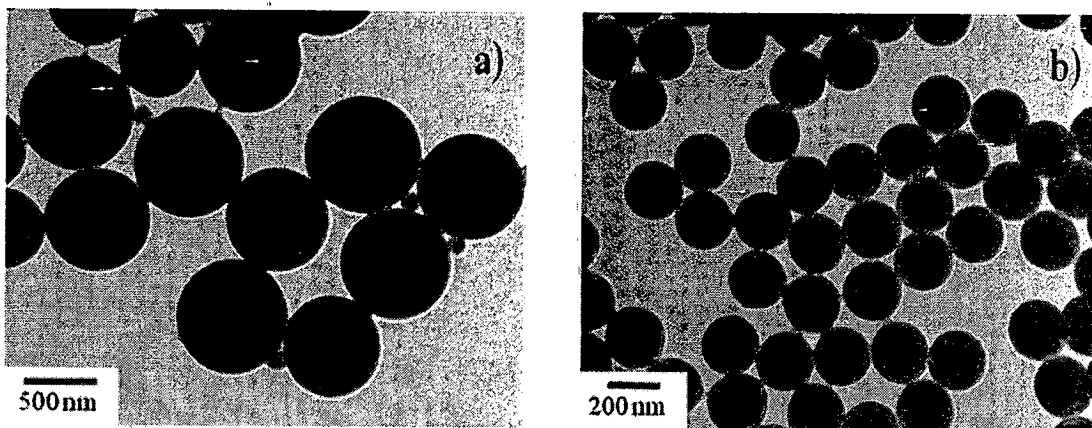


รูปที่ 4.4 กลไกการเกิดพอลิเมอร์เชนซ์ของพอลิ(สไตรีน-กรดเมทาคริลิก)

4.1.3 รูปร่างและขนาดของอนุภาคพอลิไสตรีน และพอลิ(ไสตรีน- กรดเมทาคริลิก) ที่สังเคราะห์ได้

เมื่อทำการตรวจสอบรูปร่างของอนุภาค PS และ P(S-MAA) ที่เตรียมได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน หรือ TEM พบว่า อนุภาคของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.5 อนุภาค PS มีขนาดประมาณ 500 nm ส่วน P(S-MAA) มีขนาดประมาณ 200 nm ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ดังรูปที่ 4.6 เมื่อทำการวัดขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด พบว่า อนุภาคของ PS และ P(S-MAA) มีขนาดอนุภาคประมาณ 325 nm และ 140 nm ตามลำดับ

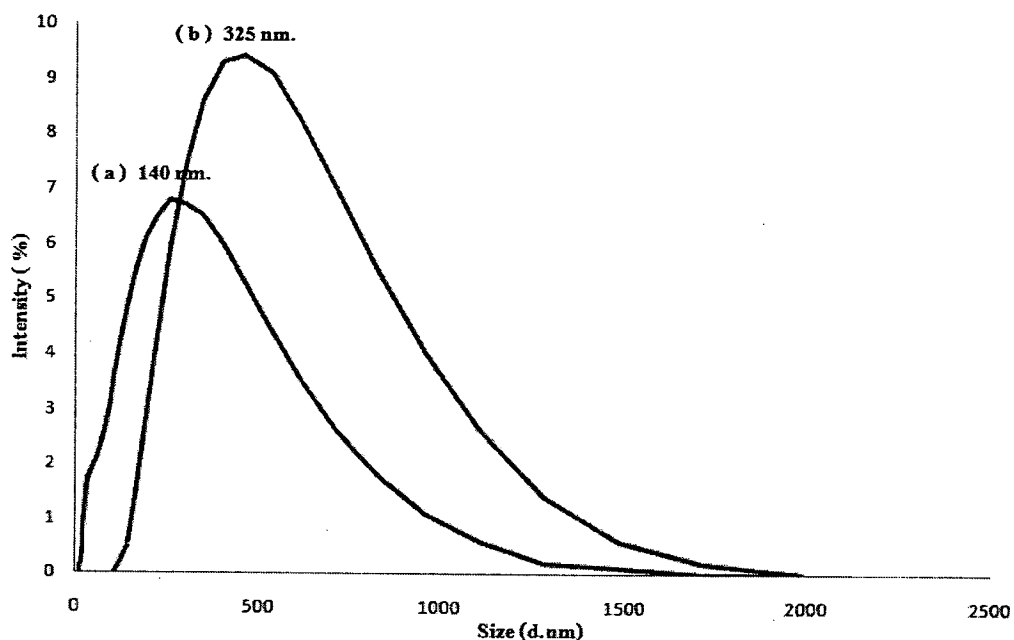
การที่อนุภาค P(S-MAA) มีขนาดเล็กกว่า PS ทั้งที่อนุภาคทั้งสองชนิดถูกสแตบิไลซ์ด้วยแรงผลักระหว่างประจุ (Electrostatic repulsion) ของหมู่ซัลเฟตที่เกิดจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตที่เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาเหมือนกัน เนื่องจากอนุภาค P(S-MAA) มีหมู่คาร์บอกซิลจากเมทาคริลิกมอนอเมอร์ด้วย ซึ่งสามารถช่วยสแตบิไลซ์อนุภาคได้เช่นกัน จึงทำให้อนุภาค P(S-MAA) มีขนาดเล็กกว่า PS นอกจากนี้ อนุภาคที่เตรียมได้ทั้งสองชนิดยังมีการกระจายตัวของขนาดที่ค่อนข้างแคบ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 4.5 TEM micrograph ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการ Emulsifier-free emulsion polymerization: a) PS และ b) P(S-MAA)

นอกจากนี้ เมื่อทำการวัดค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาค โดยอาศัยหลักการอิเล็กโทรโฟเรซิส (Electrophoresis) พบว่าอนุภาค PS และ P(S-MAA) มีค่าความเป็นประจุ -35.6 และ -4.3 mV ตามลำดับ แสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีประจุลบที่ผิว ซึ่งมาจากหมู่ซัลเฟตของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต โดยจำนวนประจุลบจะมีมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับจำนวนประจุลบที่อยู่บนผิวอนุภาคของพอลิเมอร์แต่ละ

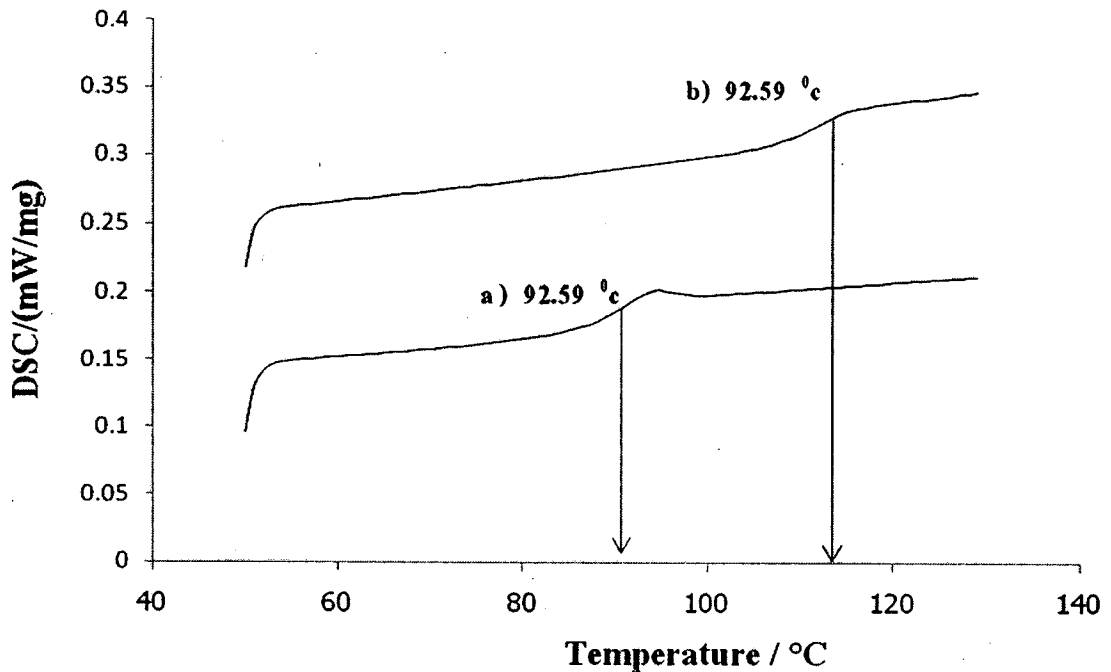
ชนิด ซึ่งค่า Zeta Potential ของ P(S-MAA) จะมีค่าน้อยกว่า PS เนื่องจากปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตที่เติมลงไปในการบวนการสังเคราะห์ไม่เท่ากัน โดยกรณี PS จะใช้ปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต มากกว่า P(S-MAA) จึงทำให้จำนวนประจุลบที่เกิดขึ้นบนผิวอนุภาค ซึ่งมาจากหมู่ซัลเฟตของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตมีมากกว่า P(S-MAA) ถึงแม้ว่า ในกรณีของ P(S-MAA) กรดเมทาคริลิกจะมีองค์ประกอบของหมู่ COOH อยู่ แต่ P(S-MAA) ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ มีค่าพีเอชเท่ากับ 1 ทำให้หมู่ COOH ไม่แตกตัวให้หมู่ COO⁻ ประกอบกับจำนวนประจุที่มาจากหมู่ซัลเฟตของโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตที่เกิดขึ้นบนผิวอนุภาคน้อย ดังนั้น ค่า Zeta Potential ของ P(S-MAA) จึงมีค่าต่ำกว่าของ PS มาก แต่ถึงอย่างไรก็ตาม อนุภาค P(S-MAA) ก็ยังคงมีประจุลบกระจายอยู่ที่ผิวอนุภาคเพียงพอต่อการนำไปใช้ ในกระบวนการผสม ดังนั้น จึงสามารถใช้อนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จับกับอนุภาคยางธรรมชาติในสถานะที่มีประจุตรงข้ามกันได้โดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction)



รูปที่ 4.6 DLS histogram ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการ Emulsifier-free emulsion polymerization: a) P(S-MAA) และ b) PS

4.1.4 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิ(สไตรีน และพอลิ(สไตรีน- กรดเมทาคริลิก) ที่สังเคราะห์ได้ โดยเทคนิค DSC

เมื่อทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนของ PS และ P(S-MAA) ด้วยเทคนิค DSC โดยพิจารณาจากค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว หรือ T_g พบว่า PS และ P(S-MAA) มีค่า T_g อยู่ที่ 92.6 °C และ 112.3 °C ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลใน Polymer handbook



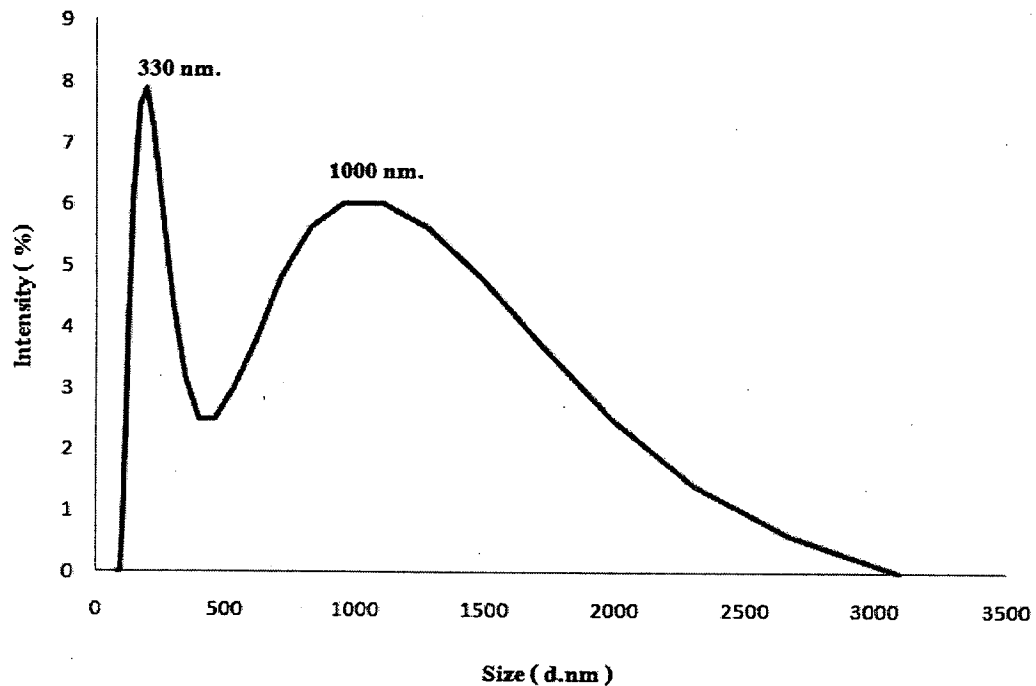
รูปที่ 4.7 DSC Thermogram ของพอลิเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบ emulsifier-free emulsion polymerization: a) PS และ b) P(S-MAA)

4.2 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของอนุภาคของยางธรรมชาติ

4.2.1 ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค

ก่อนนำยางธรรมชาติมาผสมกับอนุภาค PS และ P(S-MAA) ได้ทำการวัดขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค DLS พบว่า เส้นกราฟมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคยางธรรมชาติเป็น 2 ช่วง เนื่องจากอนุภาคของยางธรรมชาติมีการกระจายตัวเป็นแบบ Bimodal ช่วงแรก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวน (Number average diameter; D_n) ประมาณ 330 nm และช่วงที่สอง มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยจำนวนประมาณ 1,000 nm ซึ่งอนุภาคโดยส่วนใหญ่เมื่อคิดเป็นจำนวนอนุภาคจะมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 330 nm แต่ถ้าเทียบกับน้ำหนักโดยส่วนใหญ่จะมีขนาดเฉลี่ยประมาณ 1,000 nm ดังรูปที่ 4.8

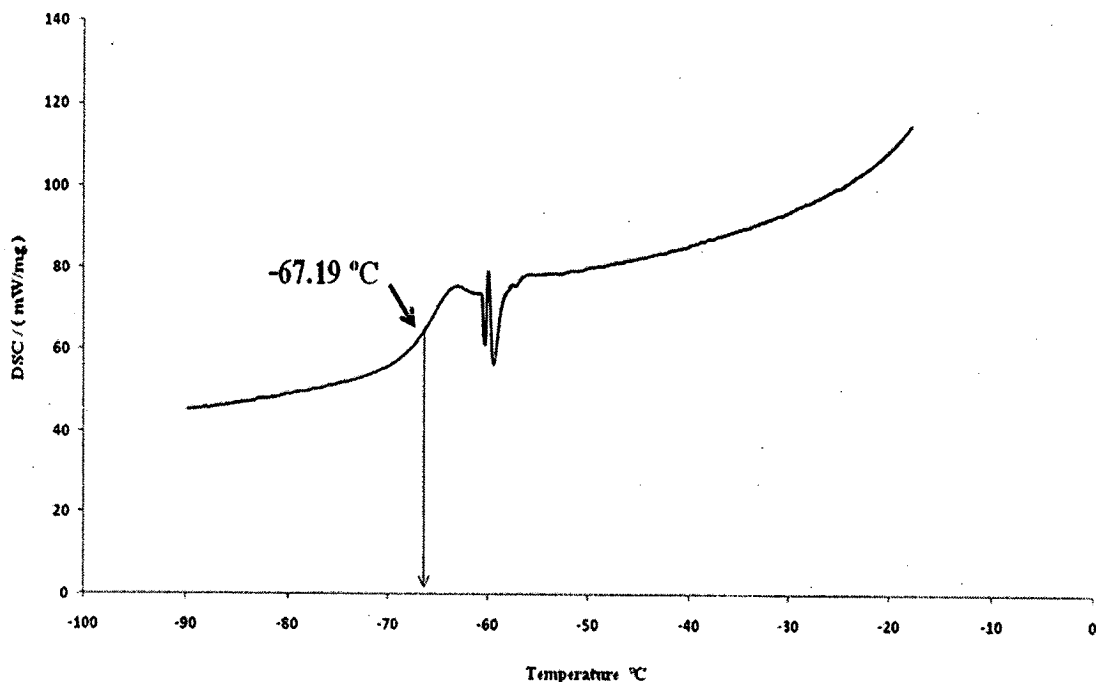
จากผลการทดลองนี้ แสดงว่าสามารถใช้ยางธรรมชาติเป็นแกน (Core) ในการเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นได้ โดยที่อนุภาคนาโนพอลิเมอร์จะเป็นเปลือก (Shell) เนื่องจาก หลักการผสมพอลิเมอร์โดยใช้แรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต โดยเทคนิค Heterocoagulation อนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าจะเป็นแกน ส่วนอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจะเป็นเปลือก



รูปที่ 4.8 DLS histogram ของยางธรรมชาติ

4.2.2 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ โดยเทคนิค DSC

จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนของ NR ด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีค่า T_g อยู่ที่ -67.19°C ดังรูปที่ 4.9 แสดงว่าที่อุณหภูมิห้อง ยางธรรมชาติมีสถานะเป็น Rubbery state จะมีความนุ่ม เหนียวและยืดหยุ่น



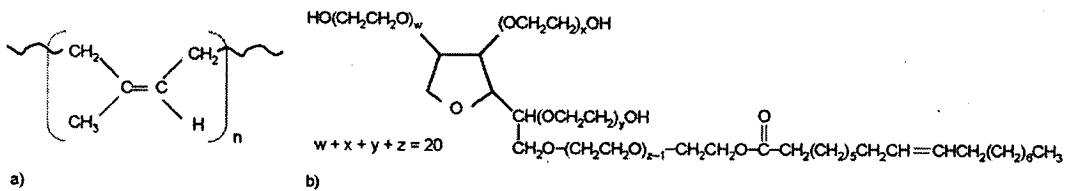
รูปที่ 4.9 DSC Thermogram ของอนุภาคยางธรรมชาติ

4.2.3 การศึกษาผลของพีเอชต่อสภาพประจุของอนุภาคของยางธรรมชาติ

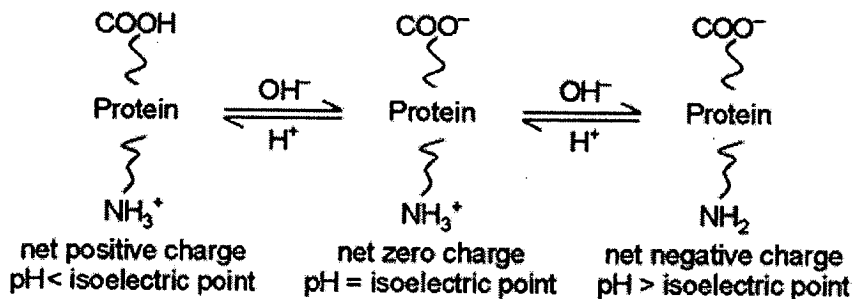
การทดลองนี้ เป็นการศึกษาผลของค่าพีเอชที่มีต่อสภาพความเป็นประจุของอนุภาคยางธรรมชาติ (โครงสร้างดังรูปที่ 4.10a) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติมีประจุเป็นบวก กระดาษอยู่ที่ผิวอนุภาค โดยทั่วไปยางธรรมชาติอาศัยสมบัติของโปรตีนที่เคลือบอยู่ที่ผิวของยางธรรมชาติ ที่สามารถแสดงประจุบวก (มาจากหมู่เอมิโน) และลบ (หมู่คาร์บอกซิล) ได้ในช่วงพีเอชที่แตกต่างกัน ที่พีเอชที่เหมาะสมที่ทำให้ประจุบวกและลบเท่ากันทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์เรียกว่า “Isoelectric point” หากพีเอชของระบบสูงกว่า “Isoelectric point” หมู่คาร์บอกซิลจะสูญเสียโปรตรอน (Deprotonation) ได้มากกว่าการได้รับโปรตรอน (Protonation) ของหมู่เอมิโน ทำให้ประจุรวมสุทธิเป็นลบ แต่หากพีเอชของระบบต่ำกว่า Isoelectric point การรับโปรตรอนของหมู่เอมิโนจะมากกว่าการสูญเสียโปรตรอนของหมู่คาร์บอกซิลทำให้ประจุสุทธิเป็นบวก กลไกการเกิดประจุของโปรตีนที่อยู่บนผิวของยางธรรมชาติแสดงดังรูปที่ 4.11

ยางธรรมชาติที่นำมาผสมมีสถานะเป็นคอลลอยด์ สีขาวขุ่น มีค่าพีเอชประมาณ 11 เนื่องจากถูกเก็บรักษาสภาพไว้ในสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น ซึ่งถ้าพีเอชของยางธรรมชาติอยู่ในสภาพกรด อนุภาคของยางธรรมชาติจะเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนยางสีขาว จึงต้องมีการแก้ไขปัญหที่เกิดจากการรวมตัว โดยการเติมสารลดแรงตึงผิว (Tween 80; โครงสร้างดังรูปที่ 4.10b) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ เพื่อช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคยางธรรมชาติเมื่อพีเอชต่ำลง ก่อนที่จะศึกษาผลของพีเอชต่อสภาพประจุของยางธรรมชาติ เพื่อหาพีเอชที่เหมาะสมที่สุดในการทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติมี

ประจุบวกกระจายที่ผิวอนุภาค จากนั้น ทำการปรับพีเอชของยางธรรมชาติที่ผสมสารลดแรงตึงผิวแล้ว ให้มีพีเอชเริ่มต้นตั้งแต่ 1-11 ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.3 M และสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.3 M แล้ววัดค่าความเป็นประจุที่ผิวของอนุภาคด้วยเครื่อง Zeta meter โดยอาศัยหลักการอิเล็กโทรโฟรีซิส ผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.12

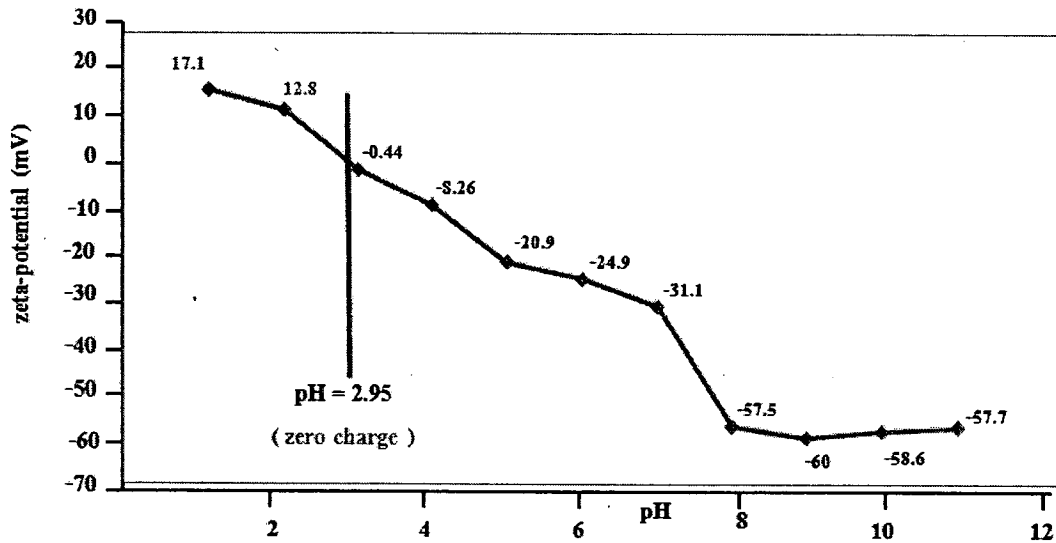


รูปที่ 4.10 โครงสร้างของยางธรรมชาติ (a) และ Tween 80 (b)

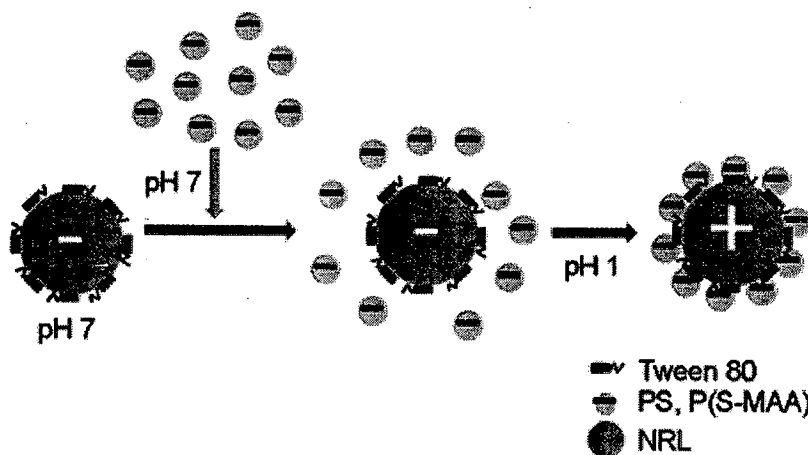


รูปที่ 4.11 กลไกการเกิดประจุของโปรตีนที่อยู่บนผิวของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองพบว่า อนุภาคของยางธรรมชาติที่ผสมสารลดแรงตึงผิวจะแสดงประจุบวกและประจุลบได้ทีพีเอชต่าง ๆ กัน อันเนื่องมาจากสมบัติของโปรตีนที่มีอยู่ในยางธรรมชาติ จากเส้นกราฟจะเห็นว่า ทีพีเอช 2.95 เป็น Isoelectric point เนื่องจากอนุภาคยางธรรมชาติมีประจุเป็น 0 ที่ช่วงพีเอชต่ำกว่า 2.95 เป็นช่วงที่อนุภาคของยางธรรมชาติจะแสดงประจุบวกที่ผิวของอนุภาค ทั้งนี้พีเอชที่มีความเหมาะสมที่สุดที่ทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติแสดงประจุบวกที่ผิวและให้ค่า Zeta potential เป็นบวกมากที่สุด คือที่พีเอชเท่ากับ 1 ซึ่งให้ค่า Zeta potential เท่ากับ + 17.1 mv ดังนั้น จึงเลือกค่าพีเอชเท่ากับ 1 ในการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดกับยางธรรมชาติ ในกระบวนการผสมโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต



รูปที่ 4.12 ค่า Zeta-potential ของอนุภาคยางธรรมชาติที่ผสมสารลดแรงตึงผิวที่พีเอชต่าง ๆ



รูปที่ 4.13 กลไกการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคระดับนาโนเมตรของ PS และ P(S-MAA)

4.3 การผสมอนุภาคพอลิเมอร์ PS และ P(S-MAA) กับยางธรรมชาติ

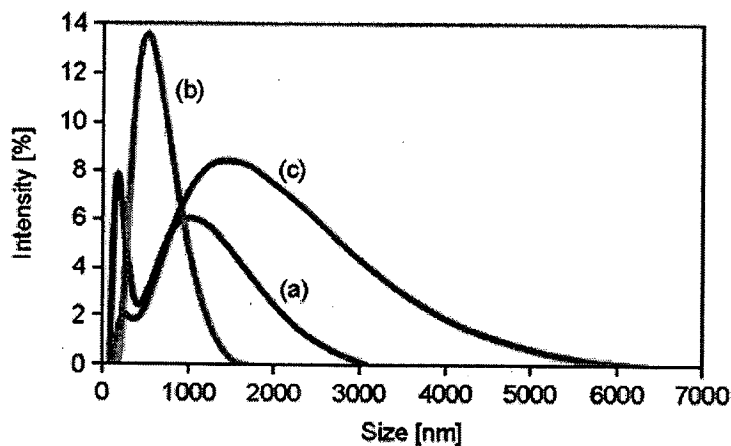
ในขั้นตอนนี้ เป็นการศึกษาการผสมอนุภาคพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติในสถานะอิมัลชัน ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 1 โดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต เนื่องจากอนุภาคยางธรรมชาติ เกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนใหญ่เมื่อปรับ pH ให้ต่ำลง จึงต้องมีการเติมสารลดแรงตึงผิว Tween80 ลงในยางธรรมชาติ ก่อนเพื่อป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคยางธรรมชาติที่พีเอชต่ำๆดังที่ได้กล่าวมาแล้วในขั้นตอนที่ผ่านมา ดังนั้น

จึงได้ทำการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองที่พีเอช 7 ที่ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองมีประจุเป็นลบเหมือนกันไม่เกิดการรวมตัวกันทันที จากนั้นค่อยๆลดพีเอชของระบบไปในสภาวะกรดจนถึงพีเอช 1 ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติจะค่อยๆเปลี่ยนเป็นบวกทำให้ PS หรือ P(S-MAA) ที่มีประจุลบที่ผิวสามารถจับกับผิวของยางธรรมชาติได้ ซึ่งพอลิเมอร์ผสมที่ได้ คือ NR-Tween 80/PS และ NR-Tween 80/ P(S-MAA) ซึ่งยังคงมีลักษณะเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น กลไกการผสมพอลิเมอร์แสดงดังรูปที่ 4.13

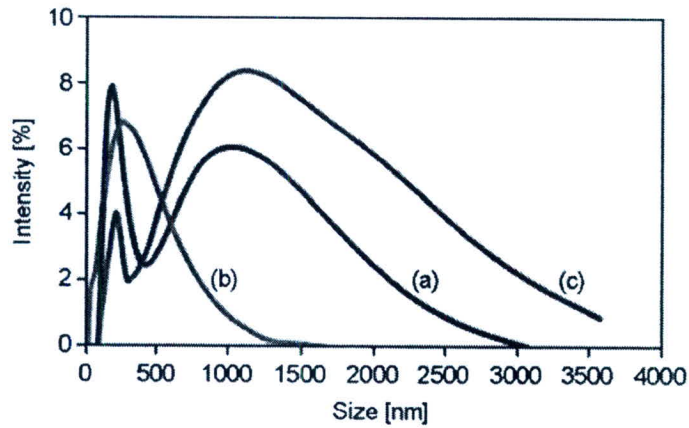
4.3.1 การตรวจสอบขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ผสม

เมื่อทำการผสมอนุภาคพอลิเมอร์ (PS และ P(S-MAA)) กับยางธรรมชาติแล้ว ได้ทำการวัดขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้เทคนิค DLS เพื่อเป็นการยืนยันการจับตัวกันของอนุภาคพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติ ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 4.14 และ 4.15 สำหรับ NR- Tween80/PS และ NR- Tween80/P(S-MAA) ตามลำดับ

จากผลการวัดขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DLS พบว่า อนุภาคของพอลิเมอร์ผสมของ NR- Tween80/PS (รูปที่ 4.14) และ NR-Tween80/P(S-MAA) (รูปที่ 4.15) มีขนาดอนุภาคประมาณ 1,500 nm ซึ่งมีขนาดที่ใหญ่กว่าอนุภาคเริ่มต้นของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นนี้แสดงว่ามีการเกาะของ P(S-MAA) บนผิวของ NR-Tween80 เกิดขึ้น



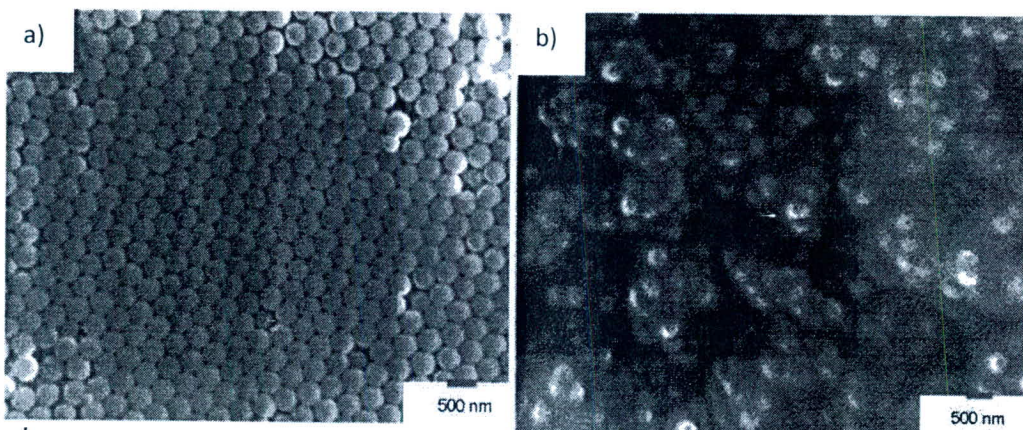
รูปที่ 4.14 DLS histogram ของการกระจายตัวของอนุภาคของยางธรรมชาติ (a), อนุภาค PS ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (b) และอนุภาคผสมของ NR/PS (c) ที่เตรียมโดยเทคนิค heterocoagulation



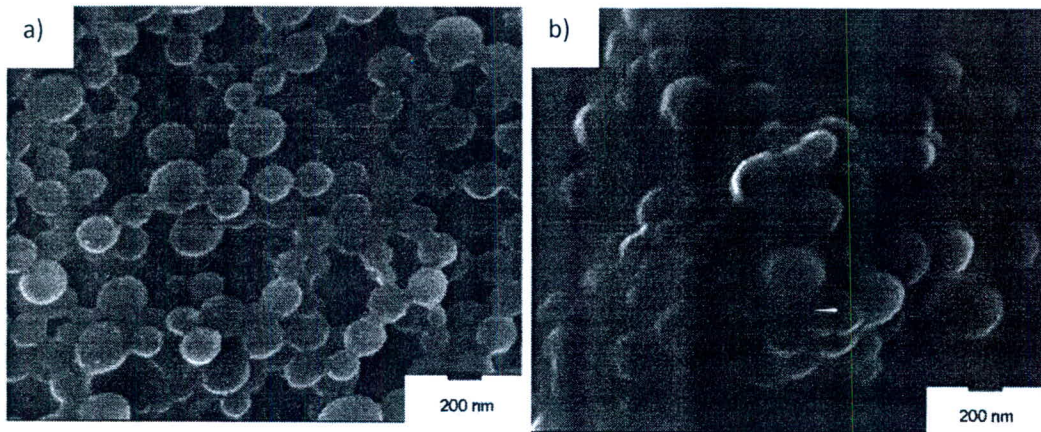
รูปที่ 4.15 DLS histogram ของการกระจายตัวของอนุภาคของยางธรรมชาติ (a), อนุภาค P(S-MAA) ที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว (b) และอนุภาคผสมของ NR/P(S-MAA) (c) ที่เตรียมโดยเทคนิค heterocoagulation

4.3.2 การตรวจสอบลักษณะอนุภาคของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

จากรูปที่ 4.16 พบว่าลักษณะอนุภาค PS (a) มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคประมาณ 500 nm ซึ่งสอดคล้องกับผลของรูป TEM (รูปที่ 4.5) ส่วนภาพ b) เป็นอนุภาค PS ที่ผสมกับ NR-Tween 80 (NR-Tween 80/PS) บริเวณที่เป็นพื้นนี้ คือ NR เม็ดกลม ๆ ที่เห็นเป็นอนุภาค PS ซึ่งยืนยันได้ด้วยขนาดที่เท่ากันกับอนุภาคในภาพ a) โดยที่ PS มีการกระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณที่เป็น NR โดยไม่ได้จับตัวกันเป็นก้อน ในทำนองเดียวกันการผสมอนุภาค P(S-MAA) กับ NR ดังรูปที่ 4.17 อนุภาคของ P(S-MAA) จะมีการกระจายตัวเกาะกับอนุภาคยางธรรมชาติเป็นกลุ่ม (Cluster) เช่นเดียวกับอนุภาค PS ที่ผสมกับ NR ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของ DLS ที่มีขนาดเพิ่มขึ้น

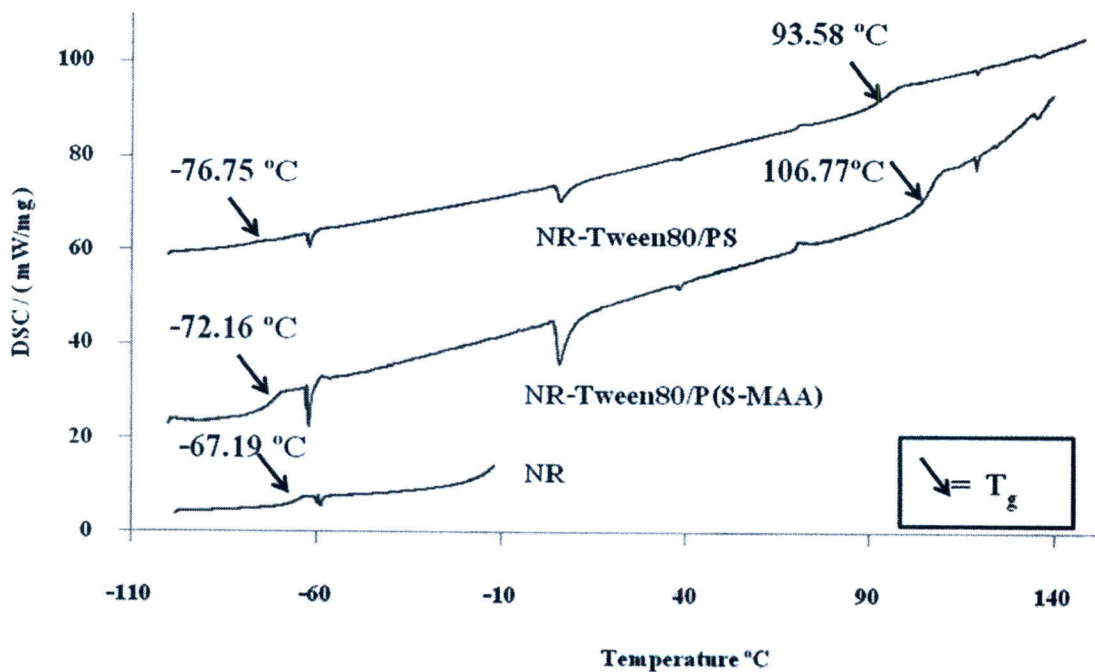


รูปที่ 4.16 SEM micrograph ของ a) PS และ b) NR-Tween80/PS ที่ผสมกันโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต อัตราส่วนในการผสม = N_{max}



รูปที่ 4.17 SEM micrograph ของ a) P(S-MAA) และ b) NR-Tween80/P(S-MAA) ที่ผสมกันโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต อัตราส่วนในการผสม = $N_{\max}$

4.3.3 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ โดยเทคนิค DSC



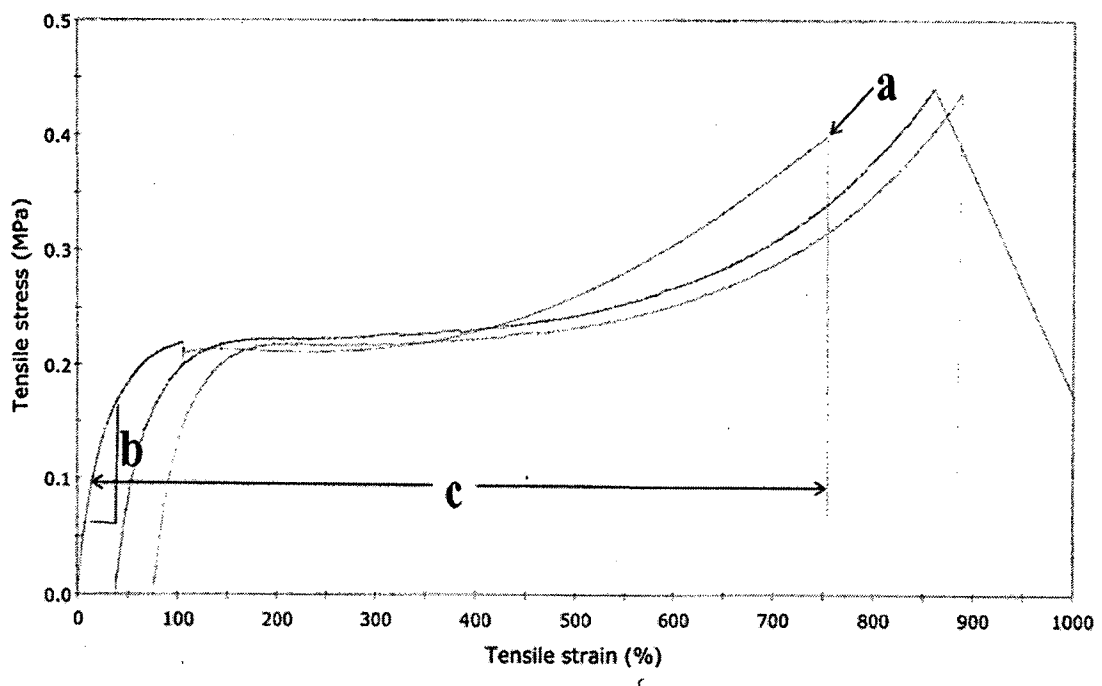
รูปที่ 4.18 DSC thermogram ของ NR NR-Tween80/PS และ NR-Tween80/P(S-MAA) ที่ผสมกันโดยอาศัยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต อัตราส่วนในการผสม = $N_{\max}$

เมื่อทำการวัดค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์และยางธรรมชาติก่อนผสมพบว่า พอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติที่ได้มีค่า T_g 2 ค่า เมื่อเทียบกับ NR ที่มี T_g เพียงค่าเดียว โดยที่ NR-Tween80/PS มีค่า T_g = -76.75 และ 93.58 °C ส่วน NR-Tween80/P(S-MAA) มีค่า T_g = -72.16 และ 106.77

°C ในขณะที่ NR มีค่า $T_g = -67.19$ °C ซึ่งแสดงว่าพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติมีทั้งส่วนของอนุภาคพอลิเมอร์และยางธรรมชาติผสมกันอยู่จริง

4.4 การเตรียมแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติผสม

เมื่อสามารถเตรียมพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ได้แล้ว ได้ทำการเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มเพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลต่อไป โดยทำการวัดค่า Tensile strength เปรียบเทียบความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับแผ่นฟิล์มของยางธรรมชาติ เพื่อศึกษาผลของการผสมกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติ ซึ่งได้ผลการทดสอบดังรูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.19 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ (จุด a = ความต้านทานแรงดึงสูงสุด จุด b = นอดูลัส และ จุด C = การยืดตัว ณ จุดขาด)

ตารางที่ 4.4 สมบัติเชิงกลต่าง ๆ ของ NR, NR-Tween80/PS และ NR-Tween80/P(S-MAA)

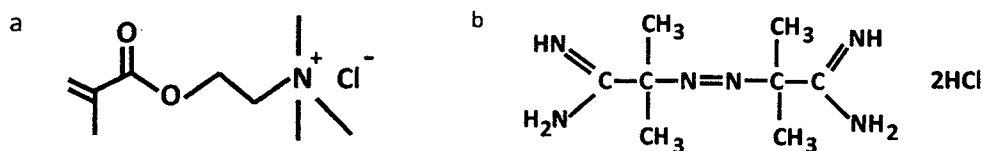
ตัวอย่าง	ความต้านทาน แรงดึงสูงสุด (เมกะพาสคัล) [a]	มอดูลัส (เมกะพาสคัล) [b]	การยืดตัว ณ จุดขาด (%) [c]
NR	0.43	0.70	795.76
NR-Tween80/PS	3.69	594.20	2.01
NR-Tween80/P(S-MAA)	7.05	2,553.91	0.57

จากตารางที่ 4.4 พบว่าแผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ผสม (NR/PS and NR/P(S-MAA)) มีสมบัติเชิงกลดีขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ โดยในกรณีของยางธรรมชาติจะมีความยืดหยุ่นสูงซึ่งมีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดที่ 796% ในขณะที่มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดและมอดูลัสต่ำ (0.43 and 0.70 MPa,ตามลำดับ) ในทางตรงข้ามค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดและมอดูลัสเพิ่มขึ้นในกรณีของแผ่นฟิล์มผสม (NR/PS and NR/P(S-MAA)) เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์ม NR ซึ่งเป็นผลมาจากการเสริมแรงด้วยอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรของ PS และ P(S-MAA) อย่างไรก็ตามความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ (ฟิล์ม) ผสมทั้งสองมีค่าต่ำเนื่องจากสายโซ่ของยางธรรมชาติเกิดการเคลื่อนตัวผิดพลาดหรือลื่น (Slipping) ได้ง่ายรอบๆผิวของอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตร อย่างไรก็ตามในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยใช้การผสมกับอนุภาคนาโนพอลิเมอร์สามารถปรับสัดส่วนที่เหมาะสมได้เพื่อให้ได้สมบัติเชิงกลตามต้องการ

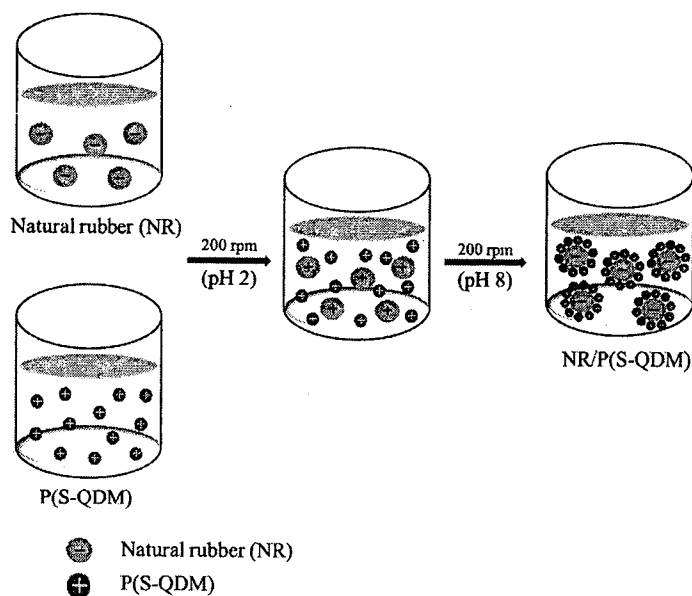
4.5 การผสมอนุภาคพอลิเมอร์ P(S-QDM) กับยางธรรมชาติ

ถึงแม้ว่าจะประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมของ NR/PS และ NR/P(S-MAA) และสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มก็เพิ่มขึ้นอย่างมาก อย่างไรก็ตาม พบว่าในระหว่างการผสม (ที่สภาวะกรด) หรือหลังผสม หากทิ้งตัวอย่างไว้นาน อนุภาคของพอลิเมอร์ผสมจะรวมตัวกันได้ง่าย ทั้งนี้เนื่องมาจากประจุประมาณ +17 mV นั้นไม่เพียงพอต่อการป้องกันการรวมตัวของยางธรรมชาติ (ปกติการที่อนุภาคจะมีความเสถียรทางคอลลอยด์ อนุภาคจะต้องมีประจุที่ผิวมากกว่า + 30 mV หรือ น้อยกว่า - 30 mV) ถึงแม้จะมี Tween 80 ช่วยอีกทางหนึ่งก็ตามและอาจจะทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างประจุของทั้งสองพอลิเมอร์ต่ำ

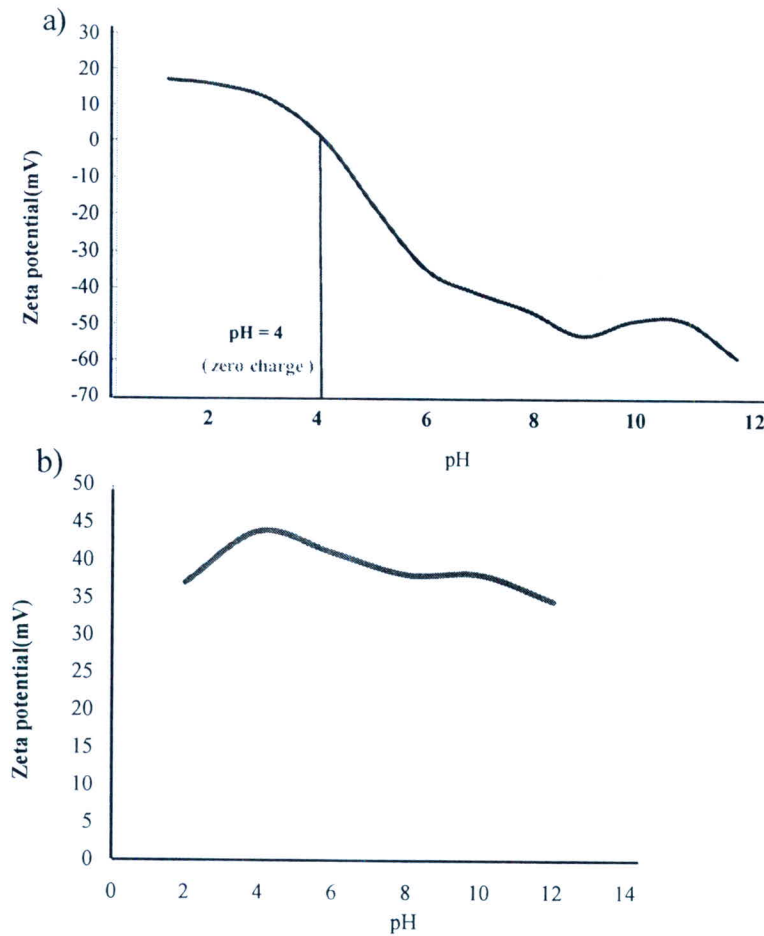
ไปด้วย ดังนั้น จึงมีความสนใจที่จะเปลี่ยนสภาวะการผสมจาก พีเอช 1 ไปเป็นพีเอชที่เป็นเบส (พีเอช 8) เพื่อที่จะทำให้ผิวของยางธรรมชาติมีประจุเป็นลบน้อยกว่า -30 mV ดังที่ได้ศึกษาประจุบนผิวของยางธรรมชาติที่พีเอชต่างๆ ดังรูปที่ 4.12 ในขณะที่เดียวกันจะต้องเปลี่ยนชนิดของอนุภาคพอลิเมอร์ระดับนาโนเมตรจาก PS และ P(S-MAA) เป็น P(S-QDM) ซึ่งมีประจุบวกที่ผิว ที่มาจากตัวเริ่มปฏิกิริยาและ QDM มอนอเมอร์ (ดังรูปที่ 4.20) ซึ่งคาดว่าจะทำให้การผสมกับยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น โดยเริ่มต้นจะทำการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองที่พีเอชที่เหมาะสม ที่ทำให้ผิวของพอลิเมอร์ทั้งสองมีประจุเป็นบวก แล้วค่อยๆปรับพีเอชเป็น 8 ซึ่งประจุที่ผิวของยางธรรมชาติจะเปลี่ยนเป็นลบทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองผสมกันได้ กลไกการผสมแสดงดังรูปที่ 4.21



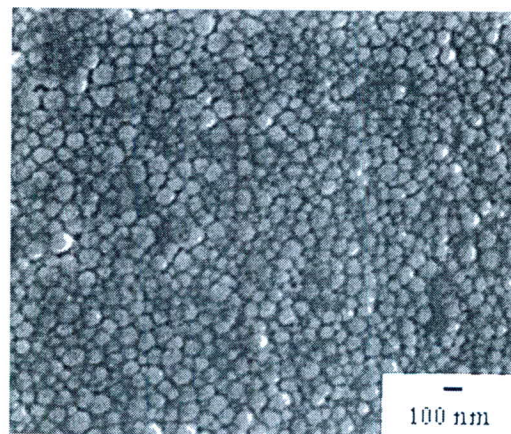
รูปที่ 4.20 โครงสร้างทางเคมีของ QDM (a) และ AIBA (b)



รูปที่ 4.21 กลไกการผสมยางธรรมชาติกับอนุภาคระดับนาโนเมตรของ P(S-QDM)



รูปที่ 4.22 การวัดประจุบนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ (a) และ P(S-QDM) (b) ที่พีเอชต่างๆ



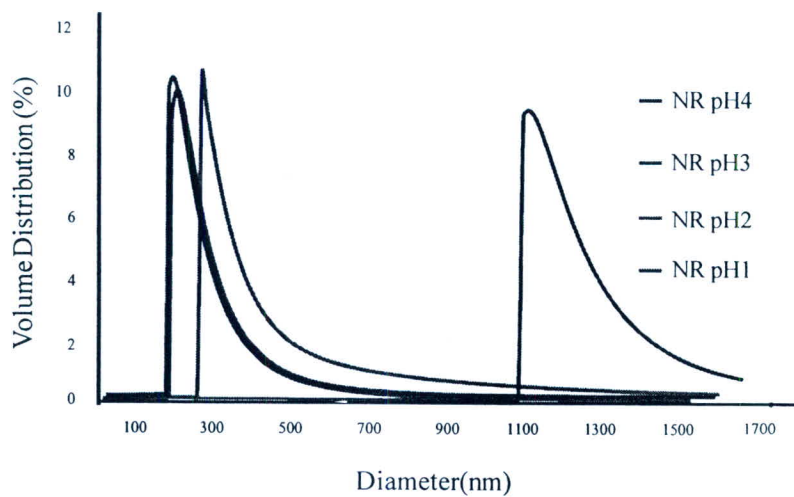
รูปที่ 4.23 SEM micrograph ของอนุภาค P(S-QDM) ที่เตรียมโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

โดยทั่วไปประจุบวกของ P(S-QDM) จะมาจากทั้งตัวริเริ่มปฏิกิริยา AIBA และ QDM มอนอเมอร์ แต่จากการทดลองครั้งนี้ เราจะผสมกับยางธรรมชาติที่ประมาณ พีเอช 8 ซึ่งในกรณีของหมู่อะมิโนที่มาจาก AIBA จะไม่สามารถรับโปรตรอนได้ ดังนั้น ที่สภาวะนี้ประจุบวกจะมาจาก QDM ซึ่งเป็นเบสที่แก่

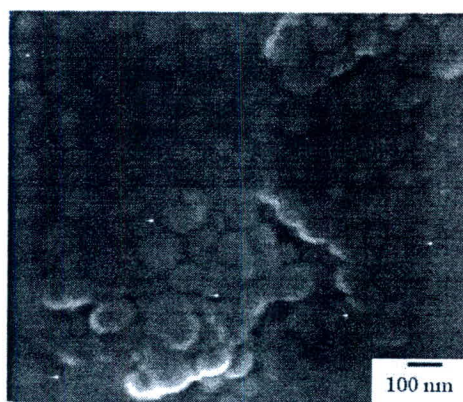
ซึ่งสอดคล้องกับการวัดประจุบนผิวอนุภาคของ P(S-QDM) ที่พีเอชต่างๆ ดังรูปที่ 4.22b ซึ่งตลอดช่วงพีเอช ผิวของ P(S-QDM) มีค่าประจุบวกมากกว่า +30 mV โดยในช่วงพีเอชที่เป็นกรดค่าความเป็นประจุบวกจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเนื่องมาจากการรับโปรตรอนของหมู่อะมิโนของ AIBA นอกจากนี้ ขนาดอนุภาค P(S-QDM) ที่เตรียมได้โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชันจะมีขนาด 76 nm มีอนุภาคเป็นทรงกลมผิวเรียบและมีการกระจายตัวของอนุภาคแคบดังรูปที่ 4.23 ในกรณีของยางธรรมชาติเนื่องจากเปลี่ยนตัวอย่างเป็นคนละรุ่น (Lot) กับที่ใช้ในการทดลองก่อนหน้านี้ เมื่อทำการวัดขนาดด้วยเทคนิค DLS พบว่าอนุภาคยางธรรมชาติที่ได้มีขนาดเล็กกว่าเดิมมาก (142 nm) แต่มีประจุบนผิวใกล้เคียงกับรุ่นเดิมที่ใช้ในการทดลองก่อนหน้านี้ และเมื่อทำการวัดความมีประจุที่ผิวที่พีเอชต่างๆ (ดังรูปที่ 4.22a) พบว่า isoelectric point จะอยู่ที่พีเอชเท่ากับ 4

การผสมพอลิเมอร์ทั้งสองจะทำที่พีเอช 8 ที่ซึ่งทั้งสองพอลิเมอร์แสดงความเป็นประจุตรงกันข้ามที่มีค่าสูง ซึ่งจะทำให้เกิดแรงดึงดูดที่มีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม ในการผสมจำเป็นต้องเติมอนุภาค P(S-QDM) ลงไปในอิมัลชันของอนุภาคยางธรรมชาติที่มีประจุเป็นบวก เพื่อหลีกเลี่ยงการเกาะกันทันทีระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ดังนั้น ในขั้นตอนนี้พีเอชจึงมีความสำคัญ เนื่องจากอาจจะทำให้อนุภาคของยางธรรมชาติเกิดการรวมตัวกันเองระหว่างการผสมกับ P(S-QDM) หากพีเอชไม่เหมาะสมซึ่งจะส่งผลให้ประจุที่ผิวของยางธรรมชาติมีความเป็นประจุบวกต่ำเกินไป (ถึงแม้จะมีการเติม Tween 80 ลงไปช่วยป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคยางธรรมชาติ แต่อาจไม่เพียงพอ เนื่องจากใช้ปริมาณที่ไม่มากนัก เพื่อหลีกเลี่ยงผลที่อาจจะไปลดแรงดึงดูดระหว่างประจุของพอลิเมอร์ทั้งสองที่พีเอช 8) จึงได้มีการหาสภาวะที่เหมาะสมของพีเอชในขั้นการผสมที่ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองมีประจุเป็นบวกเหมือนกัน โดยทำการศึกษาทั้งหมด 4 พีเอช คือ 1 2 3 และ 4 จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.24 พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมของ NR/P(S-QDM) จะเพิ่มขึ้นตามพีเอช โดยในกรณีของพีเอช 3 และ 4 ขนาดของอนุภาคผสมจะมีขนาดใหญ่มาก (299 และ 2,766 nm สำหรับพีเอช 3 และ 4 ตามลำดับ) ซึ่งดูเหมือนมีการเกิดการเกาะตัวกันของอนุภาคยางธรรมชาติในระหว่างการผสม ในทางตรงกันข้ามในกรณีของพีเอช 1 และ 2 ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมมีความใกล้เคียงกับขนาดของพอลิเมอร์ทั้งสองก่อนผสมรวมกัน (175 และ 229 nm สำหรับพีเอช 1 และ 2 ตามลำดับ) ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้พีเอช 2 เนื่องจากมีความเป็นกรดน้อยกว่าจากนั้นจึงค่อยๆ ปรับพีเอชไปที่ 8 จะได้อนุภาคผสมของยางธรรมชาติกับ P(S-QDM) การเปรียบเทียบอนุภาคพอลิเมอร์ผสมกับอนุภาคของยางธรรมชาติและ P(S-QDM) แสดงดังรูปที่ 4.25 อนุภาคพอลิเมอร์ผสมที่ซึ่งมีอนุภาค P(S-QDM) เกาะที่ผิวของยางธรรมชาติแสดงดังรูป 4.26

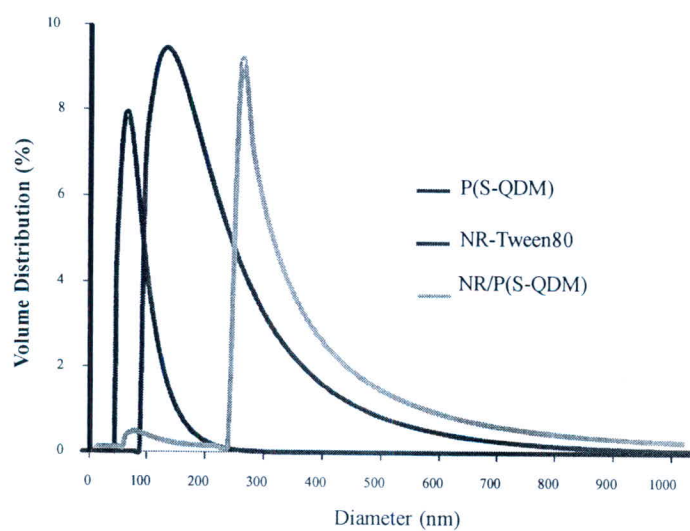
จากงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้ โดยการผสมกับกับอนุภาคอื่นๆ ที่มีประจุที่ผิว ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวก ไม่ซับซ้อน



รูปที่ 4.24 การกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ผสม NR/P(S-QDM) ที่สภาวะการผสมเริ่มต้นของพีเอชต่างๆ



รูปที่ 4.25 SEM micrograph ของอนุภาคพอลิเมอร์ผสม NR/P(S-QDM)



รูปที่ 4.26 การกระจายตัวของอนุภาคพอลิเมอร์ผสม NR/P(S-QDM) เทียบกับอนุภาคยางธรรมชาติและ P(S-QDM)