

## บทคัดย่อ

จากการศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติฟ็อกไซค์ (ENR) ชนิดต่างๆ (ENR-12, ENR-27 และ ENR-42) ในปริมาณแตกต่างกัน (PVA/ENR = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) ต่อสมบัติของ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ชนิดต่างๆ (PVA-BF17, PVA-BP17 และ PVA-BF26) พบว่าการผสมยาง ENR ในปริมาณร้อยละ 10 – 30 ให้สมบัติของฟิล์มดีขึ้น (ความต้านทานแรงดึง และ ระยะยืดเมื่อขาด สูงขึ้น) และสมบัติการยึดติดดีขึ้น (ความแข็งแรงของการยึดติด และ ระยะยืดของการยึดติดสูงขึ้น) โดยเฉพาะโพลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR-12 ในอัตราส่วนผสม 80/20 ให้สมบัติการยึดติดดีที่สุด (ความแข็งแรงของการยึดติดเท่ากับ  $2.77 \pm 0.15 \text{ N/mm}^2$ , ระยะยืดสูงสุดเท่ากับ  $2.45 \pm 0.35 \text{ mm}$ ) และให้ฟิล์มที่มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด (ความต้านทานแรงดึง เท่ากับ  $105.45 \pm 1.45 \text{ MPa}$ , การยืดตัวเมื่อขาดเท่ากับ  $137.34 \pm 1.84\%$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับ PVA ที่ไม่เติม ENR

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิการติดประคบ (อุณหภูมิห้อง และ  $50^\circ\text{C}$ ) ต่อการพัฒนาความแข็งแรงของการยึดติดไม้ของโพลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR12 (80/20) พบว่า การติดประคบที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  ให้ค่าความแข็งแรงของการยึดติดสูงสุดที่ระยะเวลาการติดประคบภายใน 24 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติการยึดติดของโพลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA-BF26/ENR12 (80/20) กับกาวทางการค้าชนิดต่างๆ พบว่า โพลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความแข็งแรงของการยึดติดใกล้เคียงกับกาวยางทางการค้า (Scotch®) แต่ต่ำกว่ากาวลาเท็กซ์ (TOA®) และกาวยูเรียฟอร์มาลดีไฮด์ และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มโพลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) กับฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ พบว่า ฟิล์มโพลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความต้านทานแรงดึงใกล้เคียงกับฟิล์ม LDPE และฟิล์ม PP แต่มีค่าต่ำกว่าฟิล์มลามิเนต Nylon/LLDPE และ PET/LDPE นอกจากนี้ฟิล์มโพลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR12 (80/20) มีความต้านทานต่อการซึมผ่านไอน้ำและการละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วเพิ่มขึ้น จึงทำให้ฟิล์มผสมดังกล่าวมีความคงตัวระหว่างการเก็บรักษาและใช้งานที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์สูงได้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PVA ที่ไม่เติม ENR (PVA-BF26)

ดังนั้นการเติมยาง ENR ชนิดและปริมาณที่เหมาะสมใน PVA สามารถปรับปรุงสมบัติการยึดติด และสมบัติของฟิล์มตลอดจนความคงตัวของฟิล์ม PVA ได้ อันเป็นผลมาจากความเข้ากันได้ของโมเลกุล PVA และ ENR ซึ่งเกิดจากอันตรกิริยาที่ีระหว่างโมเลกุลของโพลิเมอร์ทั้งสองชนิด

## Abstract

Effect of epoxidized natural rubber (ENR) (ENR-12, ENR-27 and ENR-42) incorporated in polyvinyl alcohol (PVA) at various ratios (PVA/ENR = 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 and 0/100) on adhesive and film properties of different PVA (BF-17, BP-17 and BF-26) was investigated. Incorporation of ENR at 10-30% could improve the film mechanical properties (i.e., increased tensile strength and elongation at break) and adhesion properties (i.e., increased adhesive shear strength and elongation) of the PVA. In particular, PVA/ENR blend prepared from PVA-BF26 and ENR-12 at PVA/ENR ratio of 80/20 exhibited the best adhesive properties (adhesive shear strength =  $2.77 \pm 0.15$  N/mm<sup>2</sup> and breaking elongation =  $2.45 \pm 0.35$  mm). This blend also showed the greatest improvement of mechanical properties of the resulting film (tensile strength =  $105.45 \pm 1.45$  MPa and elongation at break =  $137.34 \pm 1.84\%$ ), compared to the PVA without ENR incorporation.

The evolution of adhesive strength with applied time of selected PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend was measured at different applied temperatures (room temperature (RT) and 50 °C). The maximum adhesive strength was developed within 24 and 12 hr at applied temperature of RT and 50 °C, respectively. Moreover, adhesive property of PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend was also compared to that of different commercial glues. The PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend showed similar adhesive strength to that of the commercial solvent-based rubber adhesive (Scotch<sup>®</sup>) but lower than that of the commercial latex adhesive (TOA<sup>®</sup>) and urea-formaldehyde adhesive. The properties of PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend film and different commercial plastic films were comparatively investigated. Film from PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend exhibited similar tensile strength compared to that of LDPE and PP films, but lower than that of Nylon/LLDPE and PET/LDPE laminated films. In addition, the PVA-BF26/ENR12 (80/20) blend film had higher water vapor barrier and polar-solvent resistance, compared to the PVA-BF26 without ENR incorporation, which resulted in increased the stability during storage and application at high relative humidity condition of the PVA/ENR blend film.

Therefore, incorporation of ENR with appropriate type and amount in PVA could improve the adhesive property and film properties as well as the stability of PVA. This was mostly contributable to good compatibility of PVA and ENR molecules, resulted from intermolecular interactions of both polymers.

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัย ประจำปี 2552-2553 ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์และหน่วยงานต่างๆที่อนุเคราะห์ให้ใช้สถานที่และเครื่องมือ

## สารบัญ

|                                                                                    | หน้า |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|
| บทคัดย่อ                                                                           | i    |
| Abstract                                                                           | ii   |
| กิตติกรรมประกาศ                                                                    | iii  |
| สารบัญ                                                                             | iv   |
| สารบัญตาราง                                                                        | vii  |
| สารบัญรูป                                                                          | viii |
| บทที่                                                                              |      |
| 1. บทนำและการตรวจเอกสาร                                                            | 1    |
| 1. พอลิไวนิลแอลกอฮอล์                                                              | 2    |
| 1.1 สมบัติทั่วไปของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์                                              | 2    |
| 1.2 การใช้งานพอลิไวนิลแอลกอฮอล์                                                    | 4    |
| 2. ยางธรรมชาติ                                                                     | 4    |
| 3. ยางธรรมชาติฟ็อกไซด์                                                             | 7    |
| 4. พอลิเมอร์ผสม                                                                    | 13   |
| 5. พอลิเมอร์ผสมที่มียางธรรมชาติฟ็อกไซด์เป็นส่วนประกอบ                              | 18   |
| 6. กาวและการยึดติด                                                                 | 21   |
| วัตถุประสงค์ของงานวิจัย                                                            | 28   |
| 2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง                                                   | 29   |
| 1. วัสดุและสารเคมี                                                                 | 29   |
| 2. อุปกรณ์และเครื่องมือ                                                            | 31   |
| 3. วิธีการทดลอง                                                                    | 32   |
| 3.1 การเตรียมยางธรรมชาติฟ็อกไซด์                                                   | 32   |
| 3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างและปริมาณหมู่ฟ็อกซีของยางธรรมชาติฟ็อกไซด์                 | 33   |
| 3.3 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และ ENR ในสถานะลาเทกซ์ | 35   |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                                                                      | หน้า |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.4 ศึกษาผลของการใช้ ENR ชนิดต่างๆ ต่อสมบัติของ PVA                                                  | 35   |
| 3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาการติดประคบต่อสมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม                        | 38   |
| 3.6 ศึกษาสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR                                               | 38   |
| 3.7 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ที่เก็บไว้ที่เวลาและความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ | 41   |
| 3. ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง                                                                            | 42   |
| 1. การวิเคราะห์ทางโครงสร้างและปริมาณหมู่ฟังก์ชันของน้ำยางธรรมชาติที่ฟอกไฮค์                          | 42   |
| 2. การหาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR ในสถานะแขวนลอย                         | 45   |
| 2.1 ผลของอุณหภูมิในการผสม                                                                            | 45   |
| 2.2 ผลของระยะเวลาการผสม                                                                              | 45   |
| 3. ผลของการเติม ENR ต่อสมบัติของ PVA                                                                 | 46   |
| 3.1 ความหนืดของพอลิเมอร์ผสม                                                                          | 46   |
| 3.2 ผลของชนิดและปริมาณ ENR ต่อสมบัติของ PVA ที่มีระดับการไฮโดรไลซิสแตกต่างกัน                        | 47   |
| 3.3 ผลของ ENR ต่อสมบัติของ PVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน                                            | 51   |
| 4. ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาการติดประคบต่อความแข็งแรงการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR                 | 55   |
| 5. การวิเคราะห์ทางโครงสร้างและสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA/ENR                          | 56   |
| 5.1 การวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR                                                          | 56   |
| 5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค                                                                      | 57   |
| 5.3 สมบัติการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR เปรียบเทียบกับกาวทางการค้าชนิดต่างๆ                       | 57   |

## สารบัญ (ต่อ)

|                                                                                                     | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 5.4 สมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR เปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ                        | 58   |
| 6. การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA/ENR ระหว่างการเก็บที่ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ | 65   |
| 4. สรุปผลการทดลอง                                                                                   | 69   |
| เอกสารอ้างอิง                                                                                       | 71   |
| ผลผลิต (output) จากงานวิจัย                                                                         | 73   |

## สารบัญตาราง

| ตารางที่                                                                   | หน้า |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| 1.1 ตัวอย่างส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ                                    | 6    |
| 2.1 สมบัติของเทอริก N30                                                    | 29   |
| 2.2 สมบัติของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้                         | 30   |
| 2.3 สูตรส่วนผสมสำหรับการเตรียมน้ำยางธรรมชาติอ็อกไซด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างๆ | 33   |
| 3.1 ปริมาณหมู่ฟังก์ชันของยาง ENR ที่เตรียมได้                              | 42   |

## สารบัญรูป

| รูปที่                                                                                                                                                     | หน้า |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1.1 ปฏิริยาการเตรียมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จากพอลิไวนิลอะซิเตด                                                                                                  | 2    |
| 1.2 สมบัติของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลและระดับการไฮโดรไลซิส                                                                               | 3    |
| 1.3 สูตรโครงสร้างทางธรรมชาติ                                                                                                                               | 5    |
| 1.4 ปฏิริยาอ็อกซิเดชันโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์                                                                                                           | 7    |
| 1.5 กลไกการเกิดปฏิริยาอ็อกซิเดชันแบบ 1,1-addition mechanism                                                                                                | 7    |
| 1.6 กลไกการเกิดปฏิริยาอ็อกซิเดชันแบบ 1,3-addition mechanism                                                                                                | 8    |
| 1.7 ปฏิริยาข้างเคียงที่ทำให้เกิดสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูราน                                                                                                 | 8    |
| 1.8 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติอ็อกไซด์                                                                                                                   | 9    |
| 1.9 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่พอกซีจากเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี                                                                           | 10   |
| 1.10 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของยางธรรมชาติอ็อกไซด์                                                                                                      | 11   |
| 1.11 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับการอ็อกซิเดชันและอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน                                                                                        | 12   |
| 1.12 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ ( $\Delta G_m$ ) กับสัดส่วนของพอลิเมอร์ชนิดที่ 2 (Volume fraction, $f_2^B$ ) ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ | 15   |
| 1.13 เฟสไดอะแกรมของพอลิเมอร์ผสม                                                                                                                            | 17   |
| 1.14 แรงยึดติดทางกล                                                                                                                                        | 24   |
| 1.15 แรงยึดติดด้วยแรงทางไฟฟ้า                                                                                                                              | 24   |
| 1.16 การยึดติดด้วยแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของกาวและวัสดุ                                                                                                     | 25   |
| 1.17 การยึดติดที่เกิดจากพันธะเคมี                                                                                                                          | 25   |
| 1.18 การยึดติดที่เกิดจากการแทรกผ่านรวมเข้ากันของโมเลกุล                                                                                                    | 25   |
| 1.19 การทดสอบการยึดติดภายใต้แรงดึงแบบต่างๆ (a) การดึงในแนวตั้งฉากกับการติดยึด (b) การดึงในแนวระนาบที่ขนานกับการยึดติด (c) แรงแยก และ (d) แรงดึงลอก         | 26   |
| 1.20 มุมสัมผัสระหว่างกาวและพื้นผิววัสดุ                                                                                                                    | 27   |
| 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์                                                                                                                  | 30   |
| 2.2 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอ็อกไซด์                                                                                                         | 31   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่                                                                                                                                                | หน้า |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 2.3 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่เอพอกซีจากเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี                                                                    | 34   |
| 2.4 ลักษณะชิ้นงานสำหรับการทดสอบ shear strength                                                                                                        | 36   |
| 3.1 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติ (a) และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ที่มีหมู่เอพอกซีร้อยละโดยโมลเท่ากับ 12 (ENR-12) (b), 27 (ENR-27) และ (ENR-42) (d)  | 43   |
| 3.2 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของยางธรรมชาติ (a) และยางธรรมชาติ (ENR) ที่มีหมู่เอพอกซีร้อยละโดยโมลเท่ากับ 15 (b), 25 (ENR-27) (c) และ 42 (ENR-42) (d) | 44   |
| 3.3 ผลของอุณหภูมิการผสมต่อระยะเวลาการแยกชั้นของสารผสมระหว่าง PVA-BF17/ENR-12 (ใช้เวลาการผสมคงที่เท่ากับ 1 ชั่วโมง)                                    | 45   |
| 3.4 ผลของระยะเวลาการผสมที่อุณหภูมิ 60 °C ต่อระยะเวลาการแยกชั้นของสารผสมระหว่าง PVA-BF17/ENR-12                                                        | 46   |
| 3.5 ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVA และ ENR ที่ชนิดและอัตราส่วนผสมต่างๆ                                                                            | 47   |
| 3.6 ค่าความต้านทานแรงเฉือน (A) และระยะยืดเมื่อขาด (B) ของการยึดติดไม้อัดของ PVA ชนิด BF17 และ BP17 ที่ไม่เติมและที่เติม ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆ     | 48   |
| 3.7 ค่าความต้านทานแรงดึง (A) และระยะยืดเมื่อขาด (B) ของฟิล์มจาก PVA-BF17 และ PVA-BP17 ที่ไม่เติมและที่เติม ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆ                  | 50   |
| 3.8 ค่าความต้านทานแรงเฉือน (A) และระยะยืดเมื่อขาด (B) ของการยึดติดไม้ของ PVA ชนิด BF17 และ BF26 ที่ไม่เติมและที่เติม ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆ        | 52   |
| 3.9 ค่าความต้านทานแรงดึง (A) และระยะยืดเมื่อขาด (B) ของฟิล์ม PVA ชนิด BF17 และ BF26 ที่ไม่เติมและที่เติม ENR ชนิดและอัตราส่วนต่างๆ                    | 54   |
| 3.10 ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาการติดประกบตัวอย่างไม้อัดต่อค่าการต้านทานแรงเฉือนของการยึดติดของพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20)                     | 55   |
| 3.11 FTIR spectra ของพอลิเมอร์ PVA-BF26, PVA-BF26/ENR-12(80/20) และ ENR-12                                                                            | 56   |
| 3.12 ภาพถ่ายจากเทคนิค SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของฟิล์ม (a) PVA-BF26, (b) PVA-BF26/ENR-12(80/20) และ (c) ENR-12                                           | 57   |

## สารบัญรูป (ต่อ)

| รูปที่                                                                                                                                                                | หน้า |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.13 ความต้านทานแรงเฉือนของการยึดติดไม้ของพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) และกาวทางการค้าชนิดต่างๆ                                                               | 58   |
| 3.14 สมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA BF-26/ENR-12(80/20) และฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ                                                           | 60   |
| 3.15 ความสามารถในการส่องผ่านแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA BF-26/ENR-12 (80/20) และฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ                                                        | 61   |
| 3.16 ร้อยละการดูดซับไอน้ำ (90%RH, 30 °C) ที่เวลาต่างๆของฟิล์มพอลิเมอร์ PVA/ENR (80/20) และฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ                                              | 62   |
| 3.17 การซึมผ่านไอน้ำ (90%RH, 30 °C) ที่เวลาต่างๆของฟิล์มพอลิเมอร์ PVA/ENR (80/20) และฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ                                                   | 62   |
| 3.18 ร้อยละการบวมตัวในตัวทำละลายต่างๆของฟิล์มพอลิเมอร์ PVA/ENR (80/20) และฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ                                                              | 63   |
| 3.19 ร้อยละการละลายในตัวทำละลายต่างๆ ของฟิล์มพอลิเมอร์ PVA/ENR (80/20) และฟิล์มพลาสติกทางการค้าชนิดต่างๆ                                                              | 64   |
| 3.20 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานแรงดึงและการยืดตัวเมื่อขาดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) ระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ | 66   |
| 3.21 ค่าร้อยละการดูดซับไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) ระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ                                | 67   |
| 3.22 การละลายในตัวทำละลายชนิดต่างๆของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) ระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ                          | 68   |
| 3.23 ค่าความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PVA-BF26/ENR-12 (80/20) ระหว่างการเก็บรักษาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความชื้นสัมพัทธ์ต่างๆ                                              | 68   |