



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่
อีพอกไซด์ผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอล

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วารุณี อริยวิริยะนันท์

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่
อีพอกไซด์ผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอล

โดย

ผศ.ดร.วารุณี อริยวิริยะนันท์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
รศ.ดร. เชอีชี คาวาฮาร่า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาगाโอกะ
ศ.ดร.จิตต์ลัดดา ศักดาภิพานิชย์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความคิดเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้จัดทำขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัยตลอดทั้งโครงการ นอกจากนี้ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. เซอิชิ คาวาฮาระ จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาโกะ และ ศาสตราจารย์ ดร.จิตต์ลัดดา ศักดาภิพานิช จากมหาวิทยาลัยมหิดล ที่คอยให้คำปรึกษา อภิปรายผลการทดลอง รวมทั้งคำแนะนำในการเขียนผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี และห้องปฏิบัติการของ ศ.ดร.จิตต์ลัดดา ศักดาภิพานิช สถาบันวิจัยและพัฒนาทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหิดล ศาลายา ที่สนับสนุนสถานที่ใช้เป็นห้องทดลองในการเตรียมชิ้นงานและทดสอบในการทำงานวิจัยร่วมกัน

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5180112
 ชื่อโครงการ : การเตรียมโพลีเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่
 อีพอกไซด์ผสมกับโพลีเอทีลีนไกลคอล
 ชื่อนักวิจัยและสถาบัน : วารุณี อริยวิริยะนันท์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
 E-mail address: warunee.a@en.rmutt.ac.th
 ระยะเวลาโครงการ : 1 พฤษภาคม 2551 – 31 สิงหาคม 2555

พฤติกรรมเฟสและการเข้ากันได้ของโพลีเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่
 อีพอกไซด์ (LEDPNR) และโพลีเอทีลีนไกลคอล (PEG) ทำการทดสอบโดยใช้เส้นโค้งแสดงขอบเขต
 การละลาย (binodal curve) วัสดุยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์สามารถเตรียมจากการ
 นำน้ำยางธรรมชาติมากำจัดโปรตีนออกโดยใช้ยูเรียและสารสบู่ จากนั้นนำน้ำยางธรรมชาติโปรตีน
 ต่ำดังกล่าวมาทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ออกไซด์ที่เตรียมขึ้นใหม่ ๆ ได้เป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่อีพอก
 ซไซด์ จากนั้นนำยางที่ได้มาทำปฏิกิริยาดีโพลีเมอไรเซชัน นำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอก
 ซไซด์เหลวที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่างๆ กัน ได้แก่ 10, 16, 23, 27 and 30 โมลเปอร์เซ็นต์ มาผสม
 กับโพลีเอทีลีนไกลคอลด้วยสารละลายคลอโรฟอร์มที่อัตราส่วนผสม 100/0, 90/10, 70/30, 50/50,
 30/70, 10/90 และ 0/100 ตามลำดับ เนื่องจากโพลีเมอร์ผสมระหว่าง LEDPNR/PEG นั้นมีส่วนที่มี
 ขั้วจากหมู่อีพอกไซด์ในยาง LEDPNR และหมู่เอทีลีนออกไซด์ใน PEG ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่าง
 ความเข้ากันได้หรือการแยกเฟส และการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของ LEDPNR และ PEG จะ
 ถูกพิจารณาจากการทดลองโดยใช้เส้นโค้งแสดงขอบเขตการละลาย จากการทดลองพบว่า
 ค่าพารามิเตอร์ผสม (χ_{12} parameter) ระหว่าง LEDPNR/PEG นั้นมีค่าเกือบคงที่เมื่อปริมาณหมู่
 อีพอกไซด์เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเสนอแนะว่าการกระจายตัวของหมู่อีพอกไซด์บนสายโซ่ยาง LEDPNR เป็น
 แบบการกระจายตัวอย่างอิสระ ดังนั้น LEDPNR จึงจัดว่าเป็นโฮโมโพลีเมอร์ ผลการทดลองพบว่า
 การผสมกันของวัสดุยางและโพลีเมอร์สามารถผสมเข้ากันได้ในลักษณะของ UCST เฟส ดังนั้นวัสดุ
 ผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์กับโพลีเอทีลีนไกลคอลนั้นมีความเป็นไปได้ใน
 การเตรียมเป็นวัสดุนำไฟฟ้า ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของยางสามารถพัฒนาให้สูงขึ้นได้โดยการผสมกับ
 โพลีเอทีลีนไกลคอล โดยให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเป็น 7.0×10^{-5} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K สูงกว่าค่า
 การนำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.0×10^{-6}
 S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์; โพลีเอทีลีนไกลคอล; ค่าการนำไฟฟ้า;
 โพลีเมอร์นำไฟฟ้า; การเข้ากันได้

Abstract

Project Code : MRG5180112
Project Title : Polymer Electrolyte Prepared From Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group (LEDPNR)/ Polyethylene Glycol(PEG) Blend
Investigator : Warunee Ariyawiriyanan, Rajamangala University of Technology Thanyaburi
E-mail Address : warunee.a@en.rmutt.ac.th
Project Period : 1 May 2008 – 31 August 2012

Phase behavior and miscibility between deproteinized natural rubber (DPNR) having epoxy and polyethylene glycol (PEG) was investigated through binodal curve. Liquid DPNR having epoxy group (LEDPNR) was prepared from depolymerization of epoxidized natural rubber (ENR) latex, which was prepared by deproteinization of natural rubber latex with urea and surfactant followed by epoxidation with fresh peracetic acid and depolymerization. The LEDPNR with various amount of epoxy group, i.e. 10, 16, 23, 27 and 30 mol% was mixed with PEG in chloroform at various compositions, i.e. 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 and 0/100, respectively. Since LEDPNR/PEG blends contain polar groups, i.e. epoxy group in LEDPNR and ethylene oxide units in PEG therefore a relationship between miscibility or phase separation and intermolecular interactions between LEDPNR and PEG was investigated through binodal curve. It was found that χ_{12} parameter for LEDPNR/PEG is nearly constant as epoxy group increased. This suggests that the epoxy group distribution along the chain of LEDPNR is random distribution. Therefore the LEDPNR were regards as a homopolymer. Miscibility of LEDPNR/PEG blends was found to be UCST Phase Behavior. The ionic conductivity of LEDPNR was further improved by incorporated with polyethylene glycol (PEG). LEDPNR/PEG based electrolytes incorporating lithium TFSI salt are potential polymer electrolytes. It showed the ionic conductivity (σ) about 7.0×10^{-5} S/cm at 323 K, higher than LEDPNR in which the highest σ was about 2.0×10^{-6} S/cm at 323 K.

Keywords: Epoxidized DPNR; Poly(ethylene glycol); Ionic conductivity; Polymer electrolyte; Miscibility

บทนำ

ที่มาของปัญหา

โพลีเมอร์นำไฟฟ้า (Solid Polymer Electrolyte) มีความสำคัญในการเตรียมโพลีเมอร์แบตเตอรี่เนื่องจากมันสามารถถ่ายเทไอออน นั่นคือ ลิเทียม ไปมาได้ สามารถขึ้นรูปได้ง่ายและบาง และสามารถยึดติดกับขั้วแคโทดและแอโนดได้ ดังนั้นงานวิจัยทางด้านการพัฒนาโพลีเมอร์นำไฟฟ้าจากวัสดุโพลีเมอร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมีจำนวนมาก โดยส่วนใหญ่จะศึกษาวัสดุโพลีเมอร์ประเภท โพลีเอทิลีนออกไซด์ โพลีพรพิลีนออกไซด์ เนื่องจากมีความเป็นขั้วสูงและเกลือโลหะสามารถละลายได้มาก มีการแตกตัวของเกลือได้ดี แต่โพลีเอทิลีนออกไซด์มีข้อเสียคือ มีความเป็นผลึกสูง จะสามารถใช้งานได้ดีถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส จากนั้นได้มีการพัฒนาโดยการเตรียมเป็นสารโพลิโกลีเมอร์ที่มีค่า T_g และ T_m ต่ำ แต่สารโพลิโกลีเมอร์เหล่านั้นมีความแข็งแรงทางกลต่ำ ยากต่อการขึ้นรูป และการยึดติดไม่ดี ทำให้นักวิจัยหลายกลุ่มหันมาให้ความสนใจวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์ เพราะว่ามันมีความเป็นอีลาสติก ยืดหยุ่นได้ดี มีค่า T_g ต่ำ ทำให้มีการเคลื่อนไหวตัวที่อุณหภูมิห้องได้ดี เช่น การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ขายทั่วไป ได้แก่ ENR 25 หรือ ENR 50 มาเตรียมเป็นโพลีเมอร์นำไฟฟ้า มีการนำยางธรรมชาติมาผสมกับโพลีเอทิลีนออกไซด์ เป็นต้น แต่เนื่องจากค่าความนำไฟฟ้าจะว่องไวต่อความชื้นที่มีอยู่ในสารโพลิเมอร์ได้ง่าย นั่นคือ ผลการทดลองของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ขายทั่วไปให้ค่าการนำไฟฟ้าเป็น 1.8×10^{-4} S/cm เมื่อผสม ENR 50 กับเกลือซัลเฟต 60 wt% ซึ่งผลที่ได้ตรงข้ามในระบบโพลีเมอร์นำไฟฟ้าปกติ ยกเว้นแต่ว่าในสารโพลิเมอร์มีน้ำผสมอยู่ และเป็นที่ทราบว่ายางธรรมชาติมีสารที่ไม่ใช่ยางธรรมชาติ (non-rubber components) ผสมอยู่ด้วยประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง เช่น โปรตีน ไขมัน และอื่นๆ ซึ่งสารเหล่านี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปรตีนในยางธรรมชาติสามารถดึงดูกับน้ำได้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องกำจัดโปรตีนจากยางธรรมชาติก่อนที่จะเตรียมโพลีเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติ ปัจจุบันทางคณะผู้วิจัยได้ค้นพบวิธีการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยวิธีการบ่มด้วยยูเรีย (urea treatment) และพบว่าค่าของโปรตีนในยางธรรมชาติลดลงจาก 0.35 wt% เป็น 0.02 wt% และ 0.005 wt% ตามลำดับได้ ผลที่ดีมาก ราคาถูกและระยะเวลาในการทำน้อยกว่า เป็นวิธีการใหม่ที่สะดวก เมื่อเทียบกับการกำจัดโปรตีนด้วยเอนไซม์ (enzymatic deproteinization) ซึ่งมีราคาแพงกว่าและใช้เวลานานกว่า เหตุผลอีกประการที่เลือกศึกษาด้านยางธรรมชาติเป็นแหล่งวัตถุดิบในการเตรียมวัสดุอินทรีย์ (organic materials) เพราะเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีมากในประเทศไทย ไม่มีความเป็นพิษเพราะเกิดมาจากการสังเคราะห์ตามธรรมชาติต่างกับสารโพลิเมอร์อื่นๆ ที่เตรียมมาจากน้ำมันปิโตรเลียม และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งถ้าหากมีการรณรงค์ให้มีการใช้งานของยางธรรมชาติมากขึ้นจะทำให้มีการปลูกต้นยางมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจะส่งผลให้มีการดึงเอาก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศไปใช้มากขึ้น เป็นอีกแนวทางหนึ่งในการช่วยลดปัญหาโลกร้อนขึ้น

ในการวิจัยจะศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการเตรียมโพลีเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอล และทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่าง

ผลของหมู่ฮีพอกไซด์ต่อค่าการนำไฟฟ้าคือ ถ้าต้องการเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติควรมีหมู่ฮีพอกไซด์ที่เหมาะสมระหว่าง 30-35 mole% โดยงานวิจัยนี้ได้ใช้โพลีเอทิลีนไกลคอลที่น้ำหนักโมเลกุล 300, 1000, 2000 และ 6000 g/mol โดยคาดหวังเพื่อพัฒนาวัสดุโพลิเมอร์นำไฟฟ้าให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นและสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการศึกษาถึงผลของกำจัดโปรตีนด้วยวิธีการบ่มด้วยยูเรีย แทนการใช้เอนไซม์ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้า รวมถึงศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเอทิลีนไกลคอลที่เหมาะสม ความเข้ากันได้ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮีพอกไซด์กับโพลีเอทิลีนไกลคอลที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กัน ผลที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาสร้างเป็นองค์ความรู้พื้นฐานใหม่ในการเตรียมยางธรรมชาติ ฮีพอกไซด์ผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอลที่ไม่มีเจล มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำขณะที่หมู่ฮีพอกไซด์สูงได้ในห้องปฏิบัติการ และสามารถนำไฟฟ้าได้สูงกว่าเดิมคือ 10^{-6} S/cm รวมถึงศึกษาความเข้ากันได้โดยอธิบายเชิงทฤษฎีของ Flory-Huggins Equation ของโพลิเมอร์ผสม รวมถึง Thermodynamic ของสารละลายผสมสองชนิด และขยายผลการศึกษาดังกล่าวในส่วนของคุณสมบัติของเกลือโลหะอัลคาไลน์ที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้าของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮีพอกไซด์เมื่อผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอลและเกลือโลหะในสัดส่วนที่เหมาะสม ความสัมพันธ์ของค่าการนำไฟฟ้า (Ionic conductivity) กับความเข้ากันได้ของผสม (Miscibility) ดังนั้นในการวิจัยตลอดทั้งโครงการสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้รับนำไปใช้ได้ในการพัฒนางานทางด้านสาขาโพลิเมอร์ โดยเฉพาะด้านยางธรรมชาติในประเทศไทยในงานวิจัยขั้นสูงต่อไปได้

ในการวิจัยนี้ได้เตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วยเอนไซม์ เรียกว่า deproteinized natural rubber latex (DNR latex) และยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วยยูเรีย เรียกว่า urea-deproteinized natural rubber latex (UDNR latex) พบว่าปริมาณไนโตรเจนในยางธรรมชาติลดลงจาก 0.38 wt% เป็น 0.017 wt% และ 0.02 wt% ตามลำดับ แต่ระยะเวลาในการบ่มด้วยเอนไซม์จะใช้เวลาานมากคือ 24 ชม ในขณะที่ทำการบ่มด้วยยูเรียใช้เวลาเพียง 1 ชม สามารถทำให้ปริมาณไนโตรเจนลดลงมาในระดับที่เท่าๆ กันได้ หลังจากนั้นนำน้ำย้างทั้ง 2 ชนิด มาปฏิกิริยาฮีพอกซิเดชันตามด้วยดีโพลีเมอไรเซชัน ได้เป็นยางโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮีพอกไซด์และไม่มีเจล (LEDNR หรือ LEUDNR) ซึ่งพบว่ากระบวนการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำไม่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าปริมาณหมู่ฮีพอกไซด์ที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ 30-35 mol% และนำยางดังกล่าวมาเตรียมฟิล์มโพลิเมอร์นำไฟฟ้า โดยนำยาง LEDNR หรือ LEUDNR ที่มีหมู่ฮีพอกไซด์คือ 30 mol% มาผสมกับ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กันดังนี้คือ 300, 1000, 2000 และ 6000 ตามลำดับ

วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมโพลีเมอร์นำไฟฟ้า (Polymer Electrolyte) จากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮีมูอีพอกไซต์ (LEDPNR) ผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG)
2. เพื่อศึกษาการเข้ากันได้ของโพลีเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮีมูอีพอกไซต์กับโพลีเอทิลีนไกลคอล
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางความร้อนและความเข้ากันได้ (Miscibility) ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮีมูอีพอกไซต์เมื่อผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอล
4. เพื่อศึกษาค่าความนำไฟฟ้า (Ionic Conductivity) ของโพลีเมอร์นำไฟฟ้าที่เตรียมได้จากข้อ 3
5. เพื่อศึกษาผลของการกำจัดโปรตีนด้วยการบ่มด้วยยูเรียกับโพลีเมอร์ผสม

วิธีการทดลอง

1. สารเคมี

1. น้ำยางธรรมชาติที่มีแอมโมเนียมสูง (High-ammonium Natural Rubber Latex, HANR)
2. เอนไซม์ หรือ ยูเรียสำหรับการเตรียมยางโปรตีนต่ำ
3. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) หรือ Emulwin W เป็น Surfactant
4. Acetic acid และ Hydrogen Peroxide
5. $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ และ Propanal
6. Chloroform, Methanol และ Tetrahydrofuran
7. เกลือลิเทียม
8. Polyethylene glycol (PEG) น้ำหนักโมเลกุล 300, 1000, 2000 และ 6000 g/mol

2. ลำดับขั้นตอนการวิจัย

- 2.1 การเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ: สามารถเตรียมได้ 2 วิธี
 - a) นำน้ำยางธรรมชาติที่เติมแอมโมเนียมมาบ่มด้วยเอนไซม์ย่อยโปรตีนในปริมาณ 0.04 wt% ที่อุณหภูมิ 38°C ใช้เวลา 24 ชั่วโมง นำยางที่ได้มาทำการบั่น 2 ครั้ง จะได้น้ำยางโปรตีนต่ำที่เรียกว่า deproteinized natural rubber latex (DPNR latex)
 - b) นำน้ำยางธรรมชาติที่เติมแอมโมเนียมมาบ่มด้วยยูเรีย 1.0 wt% ที่อุณหภูมิห้อง ใช้เวลา 1 ชั่วโมง นำยางที่ได้มาทำการบั่น 2 ครั้ง จะได้น้ำยางโปรตีนต่ำที่เรียกว่า Urea deproteinized natural rubber latex (UDPNR latex)
- 2.2 การอิมพอกซิเดชันของยาง DPNR : นำน้ำยาง DPNR latex มาทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์อะซิดิกที่เตรียมขึ้นใหม่ ๆ ที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-10 ชั่วโมง หลังจากนั้นปรับค่า

pH เป็นกลาง และทำการจับตัวยางด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำมาก ๆ เรียกว่าน้ำยางที่เตรียมได้ว่า Epoxidized DPNR (EDPNR)

2.3 การดีโพลีเมอไรเซชันน้ำยาง EDPNR : นำน้ำยาง EDPNR มาเติมด้วย $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ ในอัตราส่วน 1 ส่วน และ Propanal 15 ส่วน นำมาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส 8 ชั่วโมง ทำการจับตัวยางด้วยเมทานอล และทำการ Purification ยางด้วยเมทานอลและโทลูอีน 3 ครั้ง ก่อนอบให้แห้ง ยางที่ได้เรียกว่า Liquid Epoxidized DPNR (LEDPNR)

2.4 การเตรียมโพลิเมอร์ผสม : นำยาง LEDPNR ที่มีหมู่อีพอกไซด์ต่างๆ กันมาผสมกับ Polyethylene glycol (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 500 ในขณะที่น้ำยาง LEDPNR มีหมู่อีพอกไซด์ประมาณต่างๆ กันมาผสม Polyethylene glycol (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ คือ 300, 1000, 2000, และ 6000 g/mol และนำมาละลายในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม คนจนเป็นเนื้อเดียวกันในสัดส่วนที่เหมาะสม ทำการเตรียมฟิล์มโดย Solvent Casting ทิ้งให้ระเหยแห้ง และทดสอบหาจุด cloud point

2.5 การเตรียมฟิล์มโพลิเมอร์นำไฟฟ้า : นำโพลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากข้อ 2.3 และ 2.4 มาเติมด้วยเกลืออัลคาไลน์ โดยละลายในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูเรน คนจนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ทำเป็นฟิล์มหนาเท่าเซลล์ที่ใช้วัดค่าการนำไฟฟ้า อบให้แห้งก่อนทำการวัดด้วย Impedance Analyzer

3. การวิเคราะห์ผล

3.1 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้าง และคำนวณหา % Conversion of Epoxidation โดยใช้ FTIR Spectroscopy และ $^1\text{H-NMR}$ Spectroscopy ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยา

3.2 วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของยาง LEDPNR และ โพลิเมอร์ผสม LEDPNR/PEO ด้วยเทคนิค SEC

3.3 ตรวจสอบความเข้ากันได้ของโพลิเมอร์ผสมด้วยการใช้การแยกเฟสตามทฤษฎีใช้เส้นโค้งแสดงขอบเขตการละลาย (binodal curve) และวัดค่า T_g ด้วยเทคนิค DSC และส่องดูด้วยกล้อง Microscope

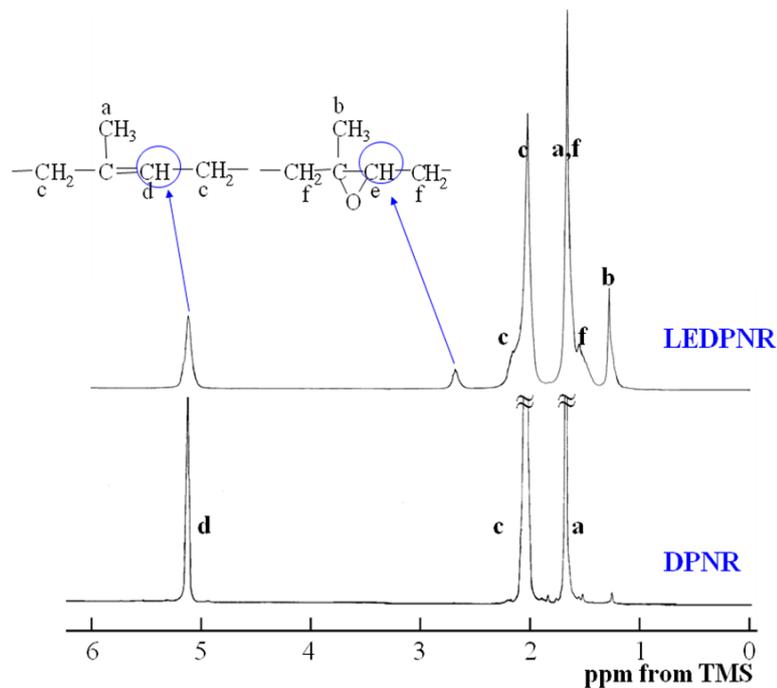
3.4 วัดค่าความนำไฟฟ้าของโพลิเมอร์นำไฟฟ้าด้วย Impedance Analyzer

3.5 สรุปและอภิปรายผลการทดลองเชิงทฤษฎีประกอบ

ผลการทดลอง

1. การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและความร้อนของยาง Liquid Epoxidized Deproteinized Natural Rubber (LEDPNR) ที่มีหมู่อีพอกไซด์ต่างๆ กัน

หลังจากเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์แล้ว นำมาทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ตรวจสอบโดยใช้เครื่อง Scanning Differential Calorimeter (DSC) ปริมาณไนโตรเจน โดยเครื่อง Nitrogen analyzer การหาน้ำหนักโมเลกุล ตรวจสอบโดยใช้เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) และการตรวจสอบโครงสร้างของยางธรรมชาติและการหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ รูปที่ 1 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของยาง DPNR และ LEDPNR30



รูปที่ 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra for DPNR and Liquid EDPNR30.

จากรูปที่ 1 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของยาง DPNR และ LEDPNR ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 30 mol% จากสเปกตรัมของยาง DPNR พบพีคที่เป็นโปรตอนของหมู่เมทิล เมทิลลีน และ เมไธน์ที่ไม่อิ่มตัว ของหน่วยไอโซพรีนปรากฏขึ้นที่ 1.7, 2.1 และ 5.1 ppm ตามลำดับ และสำหรับ LEDPNR จะมีพีคใหม่เกิดขึ้นที่ 1.28, 1.55, 2.2 และ 2.7 ppm ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [6] นั่นคือ พีคที่ 1.28 และ 1.55 ppm เป็นโปรตอนของหมู่ เมทิลและหมู่เมทิลลีน ใน EDPNR และพีคที่ 2.2 และ 2.7 ppm เป็นโปรตอนของหมู่เมทิลลีน และเมไธน์ ใน NR โดยที่ปริมาณหมู่อีพอกไซด์สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนความเข้มข้นของพีคระหว่าง 2.7 และ 5.1 ppm ดังสมการ (1)

$$X_{epoxy} = \frac{I_{2.7}}{I_{2.7} + I_{5.1}} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่ I คืออัตราส่วนความเข้มข้นของพีกและอักษรห้อยท้ายใช้แทน chemical shift (ppm). ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่คำนวณได้สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 Epoxy group content, X_{epoxy} , Glass transition temperature, T_g , weight average molecular weight, M_w , number average molecular weight, M_n , and polydispersity, M_w/M_n , for liquid epoxidized DPNR (LEDPNR).

Sample	X_{epoxy} (mol%)	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	M_w/M_n	T_g (K)
LEDPNR(10)	10	1.44	5.22	3.70	220
LEDPNR(16)	16	1.10	3.78	3.42	226
LEDPNR(23)	23	1.15	2.58	2.24	227
LEDPNR(27)	27	1.17	3.57	3.06	240
LEDPNR(30)	30	3.94	9.85	2.50	235

จากตารางที่ 1 พบว่า เราสามารถเตรียมยางโปรตีนต่ำที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่างๆ กันโดยใช้กระบวนการอีพอกซิเดชันและการดีโพลีเมอไรเซชัน เหมือนกับงานวิจัยที่ผ่านมา [1-4] ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าหมู่อีพอกไซด์ที่เตรียมขึ้นนั้นมีความเสถียรและสามารถควบคุมปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่อยู่สายโซ่โมเลกุลของธรรมชาติโปรตีนต่ำได้ โดยปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่ได้คือ 10, 16, 23, 27 และ 30 mol% ตามลำดับ นอกจากนี้ในตารางที่ 1 ยังพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ T_g ของยาง LEDPNR จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ [4] โดยที่ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงนั้นไม่ส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางมากนัก นั่นคือ ยาง LEDPNR10, LEDPNR16, LEDPNR23, LEDPNR27 และ LEDPNR30 จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ประมาณ 10^4 g/mol ใกล้เคียงกัน

2. ผลของการกำจัดโปรตีนด้วยยูเรียที่มีต่อสมบัติของ Liquid Epoxidized Deproteinized Natural Rubber (LEDPNR)

ผลที่ได้จากวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและความร้อน หมู่อีพอกไซด์ ของยาง Liquid Epoxidized Deproteinized Natural Rubber (LEDNR) และ Liquid Epoxidized Urea Deproteinized Natural Rubber (LEUDNR) ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 33, และ 34 mol% ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 Epoxy group content, X_{epoxy} , % Nitrogen, Glass transition temperature, T_g , Weight average molecular weight, M_w , Number average molecular weight, M_n , and Polydispersity, M_w/M_n , for Deproteinized Natural Rubber (DPNR) and Liquid Epoxidized DPNR.

Sample	X_{epoxy} (mol%)	% Nitrogen (wt)	T_g (K)	M_w (10^5)	M_n (10^4)	M_w / M_n
DPNR	-	0.017	213	15.9	19.9	7.98
LEDNR33	33	0.017	238	0.41	1.80	2.20
LEUDNR32	32	0.020	237	0.36	1.71	2.11

จากตารางที่ 2 พบว่าการกำจัดโปรตีนด้วยวิธีการบ่มด้วยยูเรียหรือการใช้เอนไซม์ย่อยโปรตีนในยาง ไม่ส่งผลต่อยาง LEDPNR ที่ผ่านกระบวนการทางเคมี ส่งผลทำให้สมบัติทางกายภาพและความร้อน กล่าวคือ ยาง LEDPNR33 และยาง LEUDPNR32 มีค่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน รวมถึงค่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิคล้ายแก้วด้วย ดังนั้นนักวิจัยที่ต้องการใช้สารตั้งต้นที่เป็นน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำสามารถทำการกำจัดโปรตีนได้ทั้งสองวิธีการ โดยจากการวิจัยที่ผ่านมาการกำจัดโปรตีนด้วยยูเรียไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการกราฟปฏิกิริยาการอีพอกซิเดชัน และปฏิกิริยาการดีโพลิเมอร์ไรเซชัน เป็นต้น

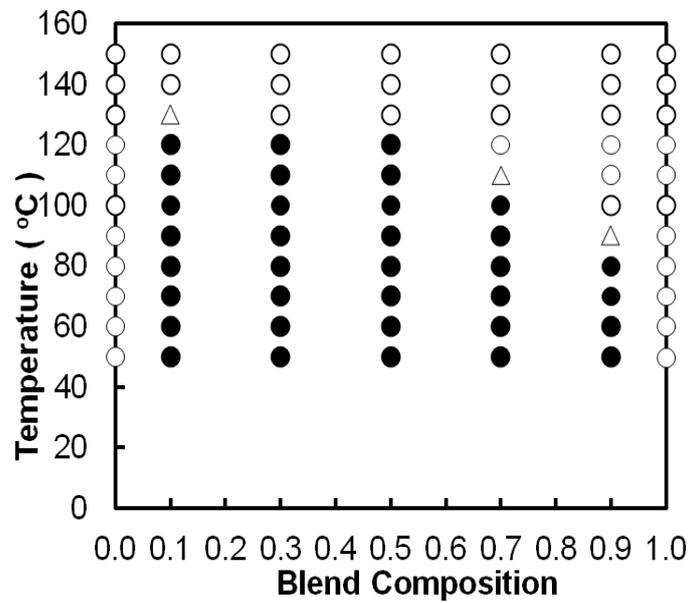
3. การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลกับการเข้ากันได้ของโพลีเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์กับโพลีเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ

น้ำยางธรรมชาติ LEDNR30 มาผสมกับโพลีเอทิลีนออกไซด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 300, 1000, 2000 และ 6000 g/mol ตามลำดับ ใช้เรียกแทน PEG300, PEG1000, PEG2000 และ PEG6000 และทำการศึกษาการเข้ากันได้ที่สัดส่วนต่างๆ กันดังนี้ LEDNR30/PEG คือ 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 และ 0/100 ของโพลีเมอร์ผสม ดังรูปที่ 2

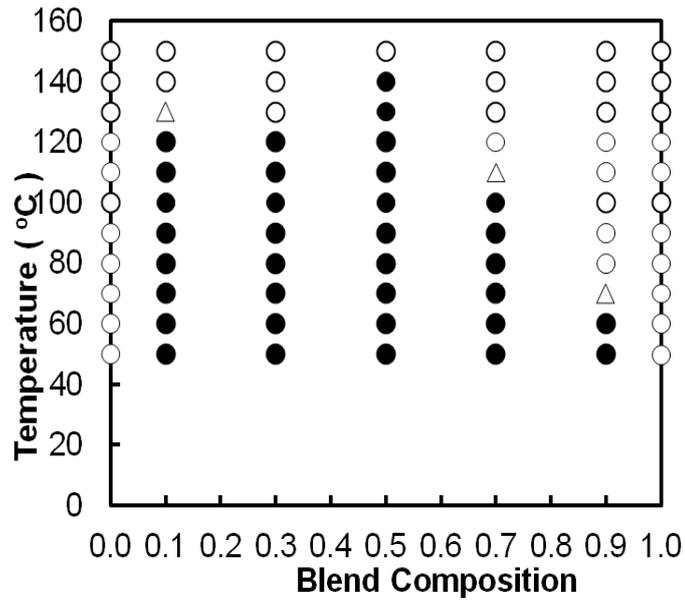


รูปที่ 2 Cloud point Observation of LEDPNR/PEG Blends.

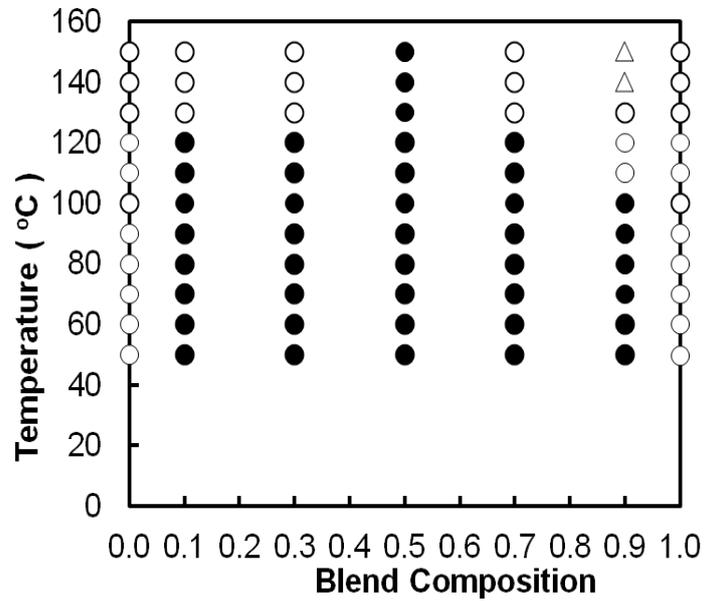
ทำการทดสอบหาจุดขุ่นมัว (Cloud point) ด้วยการวัดโดยใช้เตาอบร้อนที่ควบคุมอุณหภูมิให้เพิ่มขึ้นทุกๆ 5°C ตั้งอุณหภูมิตั้งแต่ $30-150^{\circ}\text{C}$ โดยในเตาอบจะมีการหมุนเวียนอากาศภายใน และทำการตรวจสอบจุดขุ่นมัวโดยแสดงในรูปของเฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ทำซ้ำหลายครั้งจนได้ไม่พบการเปลี่ยนแปลง ผลของเฟสไดอะแกรมของโพลิเมอร์ผสมต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3-6



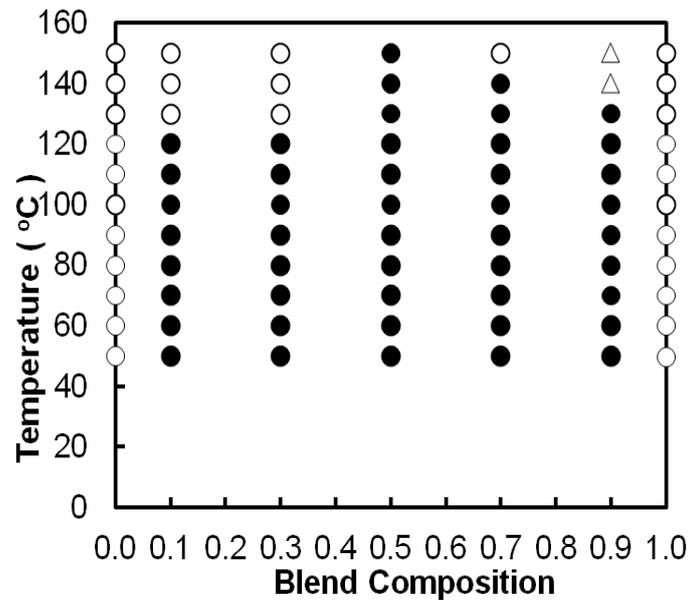
รูปที่ 3 Phase diagram of LEDPNR30/PEG300 system; (○) Transparent, (●) opaque and (Δ) semitransparent.



รูปที่ 4 Phase diagram of LEDPNR30/PEG1000 system; (○) Transparent, (●) opaque and (△) semitransparent.



รูปที่ 5 Phase diagram of LEDPNR30/PEG2000 system; (○) Transparent, (●) opaque and (△) semitransparent.



รูปที่ 6 Phase diagram of LEDPNR30/PEG2000 system; (○) Transparent, (●) opaque and (△) semitransparent.

จากรูปเฟสไดอะแกรมของโพลิเมอร์ผสมระหว่าง LEDPNR/PEG นั้น ทุกระบบจัดว่าเป็นการผสมประเภท upper critical solution temperature (UCST) ซึ่งอุณหภูมิวิกฤติ (critical temperature) อยู่ที่ 130-160°C และปริมาณของโพลิเอทิลีนไกลคอล ณ จุดวิกฤติ (critical point) อยู่ที่ 10-70 wt% โดยในทุกระบบของโพลิเมอร์ผสมนี้จะกลายเป็นขุ่นเมื่อเกิดการแยกเฟส โดยที่บริเวณของเฟสที่เข้ากันไม่ได้ของ LEDPNR30/PEG6000 แบบ UCST จะกว้างมากที่สุดเมื่อเทียบกับระบบอื่นๆ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลของน้ำหนักโมเลกุลที่สูงที่สุด ส่งผลต่อการแตกตัว (dissociation) ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอทิลีนไกลคอล คล้ายกับระบบของสารยึดติด tackifier กับยางธรรมชาติที่การผสมในรูปแบบของ lower critical solution temperature (LCST) ถ้าน้ำหนักโมเลกุลของ tackifier สูงขึ้น ค่าอุณหภูมิวิกฤติจะลดลง [12]

4. การศึกษาผลของหมู่ไฮดรอกซิลกับการเข้ากันได้ของโพลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่างๆ กันกับโพลิเอทิลีนไกลคอล

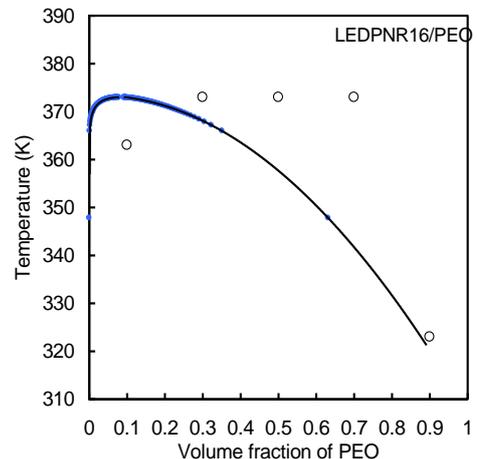
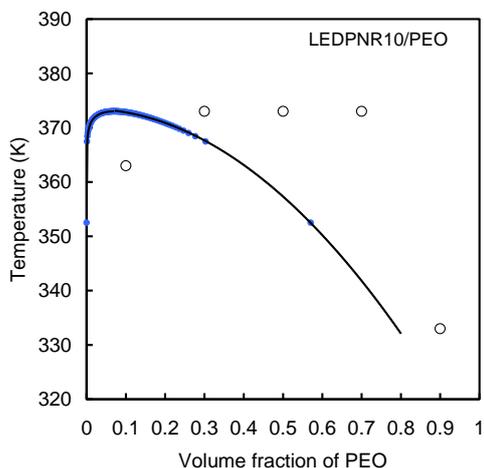
ในการศึกษาความเข้ากันได้ของโพลิเมอร์ผสมเป็นที่ทราบกันว่าพฤติกรรมของการแยกเฟสของโพลิเมอร์ต่างชนิดนั้นมีความผลอย่างมาก ซึ่งเกิดมาจากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารสองชนิด การใช้เส้นโค้งแสดงขอบเขตการละลาย (bimodal curve) เป็นการบ่งบอกถึงการเข้ากันได้โดยในบางโพลิเมอร์ผสมนั้นจะมีความจำเป็นอย่างมากในการพิสูจน์โครงสร้างที่ใช้กับวัสดุที่น่าสนใจและสมบัติทางการนำไฟฟ้าซึ่งดูได้จากขอบเขตภายในกราฟเส้นโค้ง การศึกษาโดยใช้กราฟแสดงขอบเขตการละลายพบว่าสามารถควบคุมและเข้าใจถึงพฤติกรรมของโพลิเมอร์ผสมได้เป็นอย่างดีใช้อธิบายควบคู่กับการข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิก

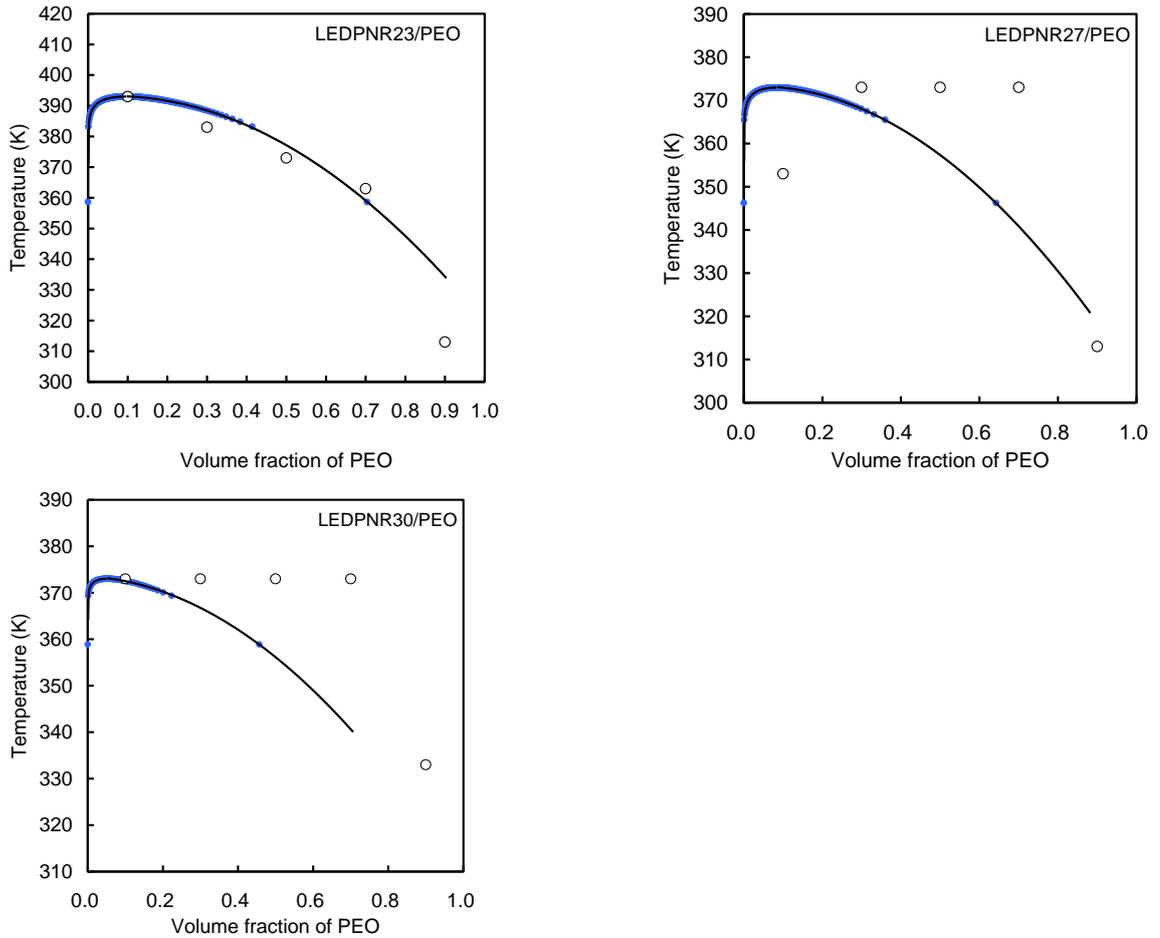
โมเดลทางเทอร์โมไดนามิกของโพลิเมอร์ผสมได้ถูกพัฒนามาจากสมการของ Flory and Huggins ซึ่งจะใช้ตัวแปรของการเกิดกิริยา (interaction parameter) เป็น χ ค่าพลังงานอิสระในของผสมคือ ΔG_{mix} ดังแสดงในสมการที่ 2

$$\Delta G_{\text{mix}} = NRT \{ (\phi_1/m_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/m_2) \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \} \quad (2)$$

โดยที่ m คือขนาดน้ำหนักโมเลกุล และ ϕ คือสัดส่วนโดยปริมาตรของสารแต่ละชนิด (volume fraction) ในกรณีของโพลิเมอร์ผสมเป็นแบบเข้ากันได้ ค่า ΔG_{mix} ควรจะมีค่าเป็นลบเสมอ และจากสมการสังเกตได้ว่าเทอมของค่าเอนโทรปีจะมีค่าน้อยลงในกรณีที่โพลิเมอร์มีขนาดน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เนื่องจากเทอมของเอนทาลปีปกติจะมีค่าเป็นบวก คือไม่ชอบเกิดปฏิกิริยากับคู่โมเลกุลที่ไม่เหมือนกัน และเทอมของเอนโทรปีซึ่งมีค่าเป็นลบจะเป็นตัวควบคุมในระบบโพลิเมอร์ ดังนั้นโพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากจะเกิดการผสมแบบเข้ากันได้ยากขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ในสมการยังสามารถคาดเดาถึงพฤติกรรมการผสมประเภท upper critical solution behavior (UCST) ได้ หมายถึงระบบผสมจะเกิดการแยกเฟสเมื่อลดอุณหภูมิลง

จากผลของเฟสไดอะแกรมของโพลิเมอร์ผสมข้างต้น พบว่าโพลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีการละลายเข้ากันได้กับยาง LEDPNR ดังนั้นนักวิจัยจึงนำยางธรรมชาติ LEDPNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่าง ๆ มาผสมกับโพลิเอทิลีนออกไซด์ (PEG300) และทำการศึกษาการเข้ากันได้ที่สัดส่วนต่าง ๆ กันดังนี้ LEDPNR/PEG300 คือ 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 และ 0/100 ดังแสดงในรูปที่ 7





รูปที่ 7 Binodal curve for LEDPNR10/PEG, LEDPNR16/PEG, LEDPNR23/PEG, LEDPNR27/PEG and LEDPNR30/PEG.

จากกราฟที่ 7 เรานำมาคำนวณและทำการ Fit Curve จาก Binodal Curve เพื่อหาค่าอัตราส่วนวิกฤติ (Critical Composition) และอุณหภูมิวิกฤติ (Critical Temperature) ของโพลิเมอร์ผสม และค่าตัวแปรของการเข้ากันได้ของโพลิเมอร์ผสม คือค่า χ_{12} โดยใช้สมการ 2 และ 3 และนำค่าที่ได้ไปใส่ในตารางที่ 2

$$1/T_c = -AR/B \quad (2)$$

$$\chi_{12} = A + B/RT \quad (3)$$

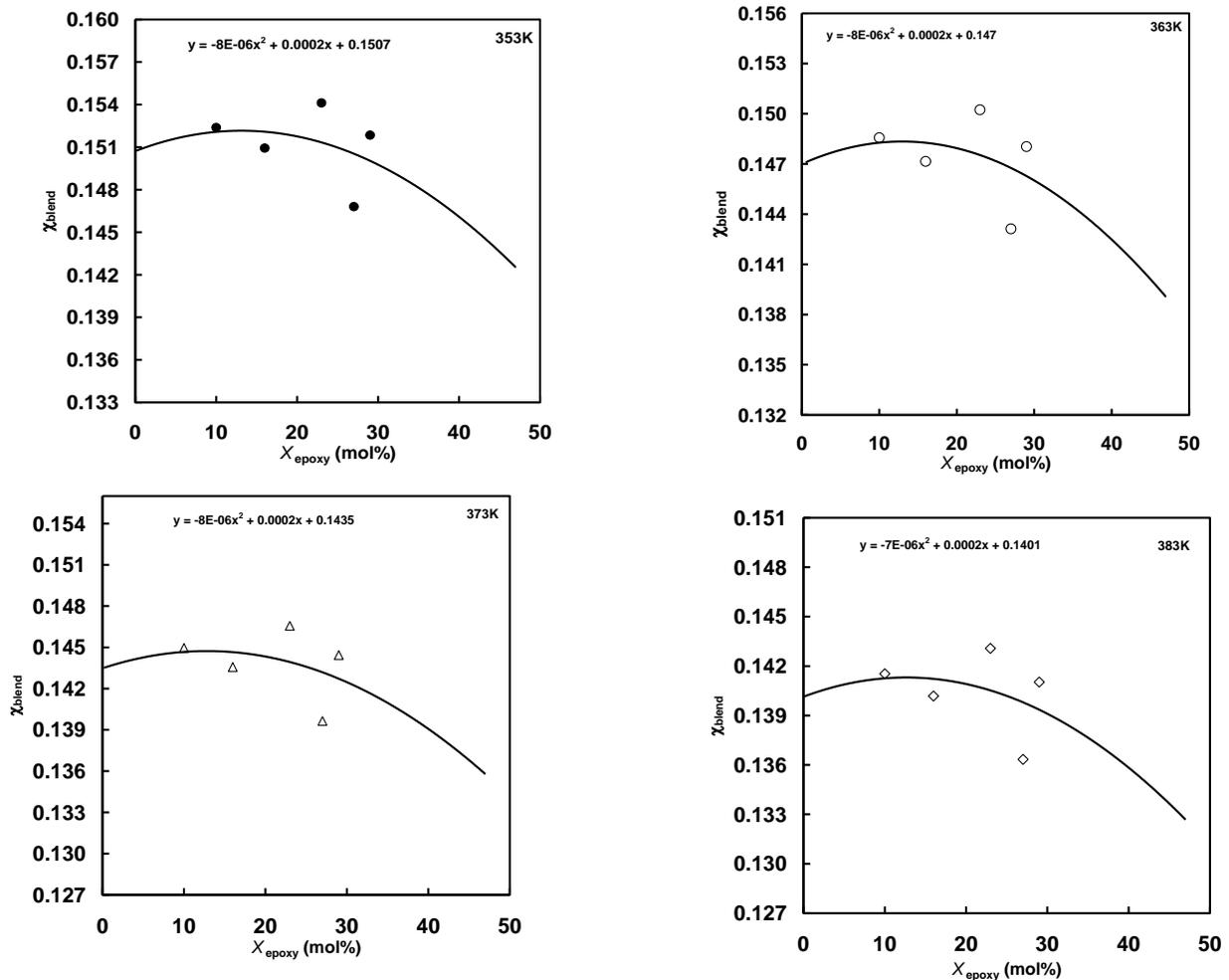
ซึ่ง T_c คือ อุณหภูมิวิกฤติ ค่า A และ B เป็นค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา

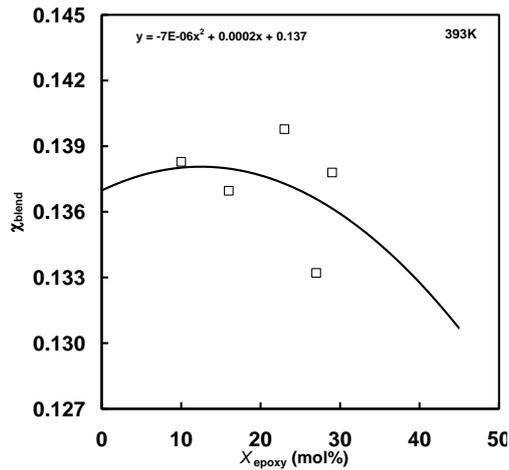
ตารางที่ 2 χ_{12} Parameters of LEDPNR/PEG Blend

Sample	$X_{\text{epoxy}}(\text{mol}\%)$	χ_{12}
LEDPNR(10)	10	$-0.01384 + 48.91/T$
LEDPNR(16)	16	$-0.01365 + 48.46/T$
LEDPNR(23)	23	$-0.01318 + 49.75/T$
LEDPNR(27)	27	$-0.01322 + 47.15/T$
LEDPNR(29)	29	$-0.01385 + 48.71/T$

จากตารางพบว่าค่าตัวแปร A และ B ของค่า χ_{12} ระหว่าง LEDPNR/PEG นั้นค่อนข้างคงที่ ถึงแม้ว่าปริมาณหมู่อีพอกไซด์จะเพิ่มสูงขึ้นก็ตาม ผลนั้นเสนอแนะว่าการกระจายตัวของหมู่อีพอกไซด์บนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาตินั้นเป็นการกระจายตัวแบบอิสระ ดังนั้นยาง LEDPNR จึงถือว่าเป็นโฮโมโพลิเมอร์

ต่อมาเพื่อดูผลของหมู่อีพอกไซด์ที่มีต่อการเข้ากันได้ จึงนำค่า χ_{12} ระหว่าง LEDPNR/PEG ที่ได้มาพล็อตกับหมู่อีพอกไซด์ในยาง LEDPNR ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 8





รูปที่ 8 χ_{blend} of LEDPNR/PEG against epoxy group content in LEDPNR at different temperature.

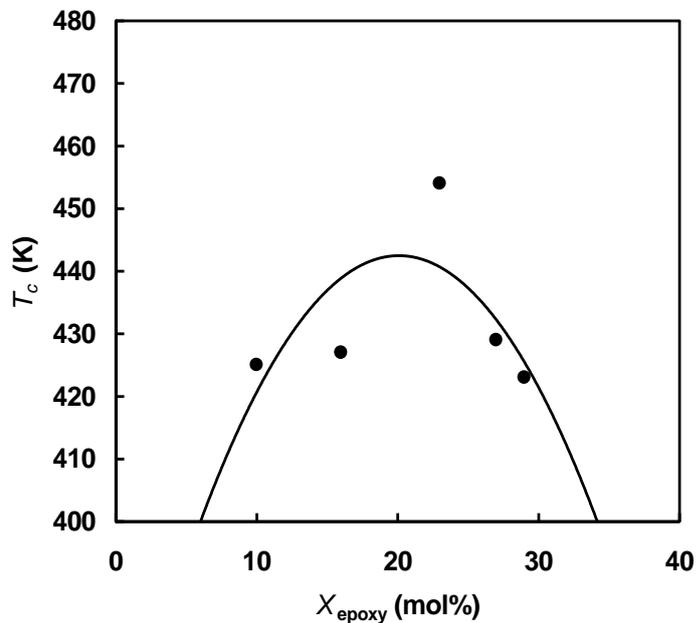
เนื่องจากโพลิเมอร์ผสมระหว่าง LEDPNR/PEG นั้นมีหมู่ที่มีขั้วของหมู่อีพอกไซด์ในยาง LEDPNR และหมู่เอทิลีนออกไซด์ใน PEG ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการศึกษาถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ที่มีขั้วทั้งสองเพื่อใช้อธิบายการเข้ากันได้ของโพลิเมอร์ผสม จากกราฟรูปที่ 8 เราสามารถนำมาคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ของการเข้ากันได้ของหมู่ยางและอีพอกไซด์ (χ_{NE}) ค่าพารามิเตอร์ของการเข้ากันได้ของหมู่เอทิลีนออกไซด์และอีพอกไซด์ (χ_{EOE}) และ ค่าพารามิเตอร์ของการเข้ากันได้ของหมู่เอทิลีนออกไซด์และยาง (χ_{EON}) สำหรับโพลิเมอร์ผสม LEDPNR/PEG ค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 χ_{NE} , χ_{EOE} and χ_{EON} for LEDPNR/PEG blends.

Temperature (K)	χ_{NE}	χ_{EOE}	χ_{EON}
353	-8E-06	0.150892	0.1507
363	-8E-06	0.147192	0.1470
373	-8E-06	0.143692	0.1435
383	-7E-06	0.140293	0.1401
393	-7E-06	0.137193	0.1370

จากตารางที่ 3 พบว่า ค่า χ_{NE} นั้นมีค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ค่า χ_{EOE} และ χ_{EON} นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของหมู่เอทิลีนออกไซด์ใน PEG ทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกไซด์ในยาง LEDPNR

จากการนำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซด์มาผสมกับโพลีเอทิลีนไกลคอล โดยใช้เฟสไดอะแกรมและค่า χ_{blend} พบว่าโพลิเมอร์ทั้งสองชนิดเกิดการเข้ากันได้แบบ Upper Critical Solution Temperature (UCST) Phase Diagram ดังรูปที่ 9



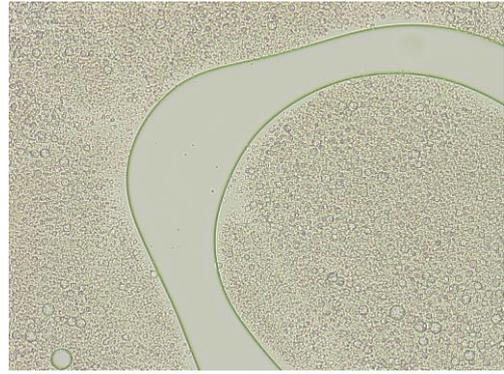
รูปที่ 9 Locus of UCST against the epoxy group content (miscibility valley), where ● are obtained from UCSTs.

จากรูปที่ 9 แสดงอุณหภูมิที่เกิดการแยกออกจากกันของหน่วยที่เกิดปฏิกิริยาคือระหว่างโมเลกุลของหมู่เอทิลีนออกไซด์ใน PEG ทำปฏิกิริยากับหมู่ฮิพอกไซด์ในยาง LEDPNR ในรูปวงกลมสีดำหมายถึงอุณหภูมิการแยกตัวของโพลิเมอร์ผสม LEDPNR/PEG ที่ได้จากเส้นกราฟแสดงขอบเขตการละลาย และเส้นทึบสีดำคือขอบเขตการแยก ซึ่งพล็อตกับปริมาณหมู่ฮิพอกไซด์ในยาง LEDPNR เราเรียกว่า Miscibility Valley ตามที่ได้มีการศึกษาจากงานวิจัยที่ผ่านมา [7] ดังนั้นจากรูปพบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่าเส้นกราฟ Miscibility Valley ระบบโพลิเมอร์ผสมระหว่าง LEDPNR/PEG จะเข้ากันได้ อุณหภูมิการแยกตัวของหมู่เอทิลีนออกไซด์และหมู่ฮิพอกไซด์ในระบบ LEDPNR/PEG นั้นมีค่าใกล้เคียงกับเส้นกราฟของ Miscibility Valley สามารถสรุปได้ว่าการแยกเฟสในระบบโพลิเมอร์ผสมระหว่าง LEDPNR/PEG อาจเกิดได้จากการจับตัวกันของหมู่ฮิพอกไซด์และหมู่เอทิลีนออกไซด์นั่นเอง

สามารถยืนยันสมมุติฐานนี้โดยการนำโพลิเมอร์ผสมระหว่าง LEDPNR30/PEG300 ทำการศึกษาการเข้ากันได้โดยการส่องกล้องไมโครสโคป ดังแสดงในรูปที่ 10 ซึ่งที่อุณหภูมียังไม่ถึงค่าวิกฤติโพลิเมอร์จะเกิดการแยกเฟสจากกัน



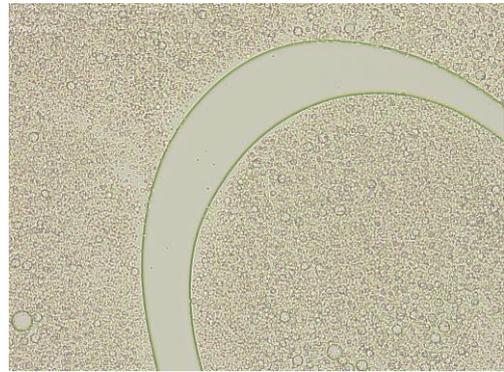
a)



b)



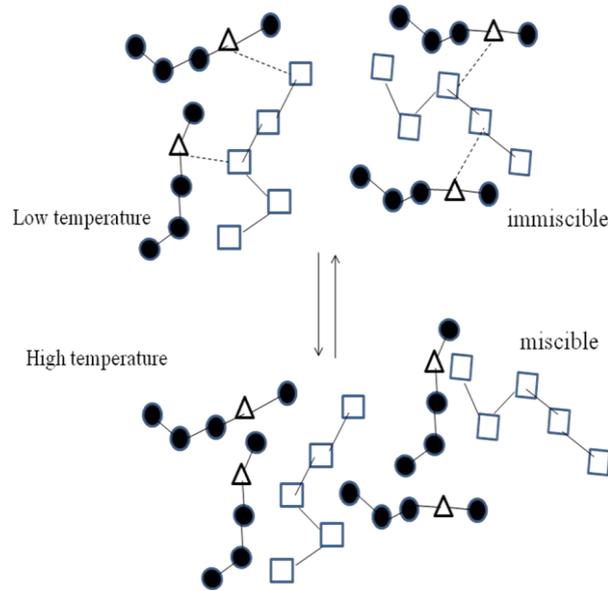
c)



d)

รูปที่ 10 Micrograph of LEDNR30/PEG300 at 70/30 at 100°C in various reaction time; a) 0 min, b) 10 mins, c) 30 mins and d) 60 mins

รูปที่ 11 แสดงภาพวาดถึงลักษณะการแยกตัวของของผสมใน LEDPNR/PEG ที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ จากรูปเส้นวงกลม สามเหลี่ยมและสี่เหลี่ยมหมายถึงหมู่ของไอโซปรีน หมู่อีพอกไซด์และหมู่เอทีลีนออกไซด์ตามลำดับ ที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีการยึดจับกับแบบอ่อนๆ ระหว่างหมู่อีพอกไซด์ในยาง LEDPNR และหมู่เอทีลีนออกไซด์ใน PEG ส่งผลให้เกิดการแยกเฟส ในทางกลับกัน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น การยึดจับกันนั้นจะเกิดการแยกออก ดังนั้นจึงส่งผลให้ระบบผสม LEDPNR/PEG นั้นเกิดการเข้ากันได้ตั้งผลการทดลองข้างต้นในเรื่องของค่า χ หมายถึงค่าการแยกตัวหรือผลักกันของโมเลกุล ในการทดลองนี้พบว่าค่า χ ที่ต่ำที่สุดเกิดขึ้นในยาง LEDPNR ที่มีหมู่อีพอกไซด์เท่ากับ 23 mol% ดังนั้นในระบบผสม LEDPNR 23/PEG300 จะมีช่วงผสมที่เข้ากันได้กว้างมากที่สุด



รูปที่ 11 Schematic representation of UCST behavior of LEDPNR/PEG blend.

5. ค่าการนำไฟฟ้าของยางผสมระหว่าง LEDPNR/PEG

ค่าการนำไฟฟ้าของยางผสมระหว่าง LEDPNR30/PEG300 ในอัตราส่วน 60/40 และผสมกับเกลือลิเทียมปริมาณ 20wt% เตรียมเป็นแผ่นฟิล์มและทดสอบค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 323 K เหมือนกับยาง LEDPNR30/LiTFSI พบว่าระบบที่ผสมด้วย PEG300 ให้ค่าการนำไฟฟ้าเป็น 7.0×10^{-5} S/cm

บทวิจารณ์

จากการวิจัยที่ได้สามารถสรุปได้ว่าเราสามารถเตรียมโพลิเมอร์นำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซต์ผสมโพลีเอทีลีนไกลคอล ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ากันได้ระหว่างโมเลกุลของ LEDPNR และ PEG ทำได้โดยใช้เส้นโค้งแสดงขอบเขตการละลาย และค่าพารามิเตอร์ผสม (χ_{12}) ระหว่าง LEDPNR/PEG ผลการทดลองพบว่าการผสมกันของวัสดุยาง LEDPNR และ PEG สามารถผสมเข้ากันได้ในลักษณะของ UCST เฟส โดยน้ำหนักโมเลกุลของ PEG และปริมาณหมู่ฮิพอกไซต์ในยางที่นำมาทดสอบคือ LEDPNR30/PEG300 ในอัตราส่วน 60/40 โดยนำวัสดุผสมระหว่างยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซต์กับโพลีเอทีลีนไกลคอลมาเตรียมเป็นวัสดุนำไฟฟ้า ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของยางสามารถพัฒนาให้สูงขึ้นได้โดยการผสมกับโพลีเอทีลีนไกลคอล โดยให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเป็น 7.0×10^{-5} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K สูงกว่าค่าการนำไฟฟ้าจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซต์ ที่มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.0×10^{-6} S/cm ที่อุณหภูมิ 323 K จากการวิจัยยังพบอีกว่าการกำจัดโปรตีนด้วยการบ่มด้วยยูเรียและการย่อยด้วยเอนไซม์ไม่ส่งผลกระทบต่อค่าการเตรียมวัสดุยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซต์และการผสมรวมทั้งค่าการนำไฟฟ้า

หนังสืออ้างอิง

- [1] Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Sakdapipanich JT, Isono Y and Ohno H. *European Polymer Journal* 2003; 39: 1707-1712.
- [2] Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Sakdapipanich JT, Isono Y and Ohno H. *Solid State Ionics* 2004; 168 : 131-136.
- [3] Kawahara S, Klinklai W, and Isono Y. *Polymer for Advanced Technologies* 2004; 15: 181- 184.
- [4] Klinklai W, Saito T, Kawahara S, Tashiro K, Suzuki Y, Sakdapipanich J and Isono Y. *Journal of Applied Polymer Science* 2004; 93: 555-559.
- [5] Yoshikawa M, Marwanta E and Ohno H. *Polymer* 2000; 41: 9049-9053.
- [6] MacCallum J R and Vincent C A. *Polymer Electrolyte Reviews-2*. 1989; Elsevier Science Publications Ltd. England, 338 pages.
- [7] Glasse M D, Idris R, Latham R J, Linford R G and Schlindwein W S. *Solid State Ionics* 2002; 147: 289-294.
- [8] Idris R, Glasse M D, Latham R J, Linford R G and Schlindwein W S. *J Power Sources* 2001; 94: 206-211.
- [9] Roy S, Gupta B R and Maiti B R. *Journal of Elastomers and Plastics* 1990; 22(4) : 280-194.
- [10] Gan S N and Burifield D R. *Polymer* 1989; 30 : 1903-1908.
- [11] Tominaga Y, Takizawa N and Ohno H. *Electrochimica Acta* 2000; 45: 1285-1290.
- [12] S. Akiyama, K. Ishikawa, S. Kawahara and I. Akiba, *Polymer* 2001; 42: 6657-6660

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาในโครงการ

1.1 Nghia PT, Yamamoto Y, **Klinklai W** and Kawahara S. Compatibility of Liquid Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group (LEDPNR)/Poly(L-Lactide) Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, 108: 393-399 (2008).

1.2 Saito T, **Klinklai W**, Yamamoto Y, Kawahara S. "Quantitative Analysis for Reaction between Epoxidized Natural Rubber and Poly (L-lactide) through ¹H NMR Spectroscopy". *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (6): 3598–3604 (2010).

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

-เชิงพาณิชย์

วิธีการเตรียมวัสดุน้ำยางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำปัจจุบันได้มีการผลิตในปริมาณแบบชใหญ่ๆ โดยทางบริษัทโตโยต้าประเทศไทยได้ร่วมทุน จดสิทธิบัตรและทำการผลิตเป็นเทคโนโลยีใหม่ที่ได้ผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติบริสุทธิ์

-เชิงนโยบาย

จากงานวิจัยพบวิธีการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในด้านการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ง่ายและรวดเร็ว ราคาถูกเมื่อเทียบกับเทคโนโลยีแบบเดิมที่ต้องเตรียมโดยใช้การย่อยโปรตีนในยางด้วยเอนไซม์

-เชิงสาธารณะ

มีการสร้างเครือข่ายความร่วมมือระหว่างมหาวิทยาลัยในไทย และในต่างประเทศ และสร้างความสนใจในวงการของอุตสาหกรรมยาง

-เชิงวิชาการ

เป็นการวิจัยพื้นฐานเพื่อการต่อยอดในการพัฒนาวัสดุที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติและการวิจัยด้านการเข้ากันได้ของวัสดุผสมดังกล่าวกับโพลีเมอร์ประเภทที่มีสภาพขั้ว เช่น โพลีแลกติก (Polylactic acid, PLLA) โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นต้น มีการศึกษาถึงระบบการเข้ากันได้ การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างและทฤษฎีที่เกิดขึ้นกับนักวิจัย ซึ่งส่งผลต่อการพัฒนาการเรียนการสอนและสร้างความชำนาญ เชี่ยวชาญเฉพาะกับอาจารย์หรือนักวิจัยรุ่นใหม่ของประเทศ

3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

3.1 ไปเสนอผลงานวิจัยภาคบรรยายในงาน The 4th International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009);

Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Isono Y, and Ohno H. Ionic Conductivity of Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group Mixed with Polyethylene Glycol in the Presence of Lithium Salt. International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009), 2-6 August 2009, Yokohama, Japan.

3.2 ไปเสนอผลงานวิจัยภาคบรรยายในงาน The 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium (TJRS2013);

Klinklai W, Kawahara S and Sakdapipanich J. MISCIBILITY BEHAVIOR OF DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER HAVING EPOXY GROUP/POLYETHYLENE GLYCOL. Proceeding of 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium, March 10-14, 2013, Hachioji, Tokyo, Japan

3.3 ไปเสนอผลงานวิจัยภาคบรรยายเป็น Keynote speaker ในงาน The 3rd Polymer Conference of Thailand (PCT-3);

Ariyawiriyanan W, Kawahara S and Sakdapipanich J. Phase behavior of Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group/Polyethylene glycol. The 3rd Polymer Conference of Thailand, March 28-29, 2013, Bangkok, Thailand.

ภาคผนวก

1. Preprint จากวารสารชื่อ Journal of Applied Polymer Science จำนวน 1 ฉบับ
2. Preprint จากวารสารชื่อ Journal of Applied Polymer Science จำนวน 1 ฉบับ
3. Manuscript เรื่อง Miscibility of Polymer Electrolytes Prepared from Highly Deproteinized Natural Rubber Having Epoxy Group (LEDPNR) / PEG Blend ที่เตรียมส่งในวารสาร Journal of Applied Polymer Science จำนวน 1 ฉบับ