

การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติ/
ยางธรรมชาติอีพอกไซด์/มอนต์มอริลโลไนต์คอมพอสิต
Preparation and Properties of Natural Rubber/
Epoxidized Natural Rubber/Montmorillonite Composite

ศุภ ธี, ชนาธิป สามารถ และสุวดี ก้องพารากุล*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

บุญญาวันย์ อยู่สุข

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย
ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Duy Le, Chanatip Samart and Suwadee Kongparakul*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,
Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Boonyawan Yoosuk

National Metal and Materials Technology Center, Thailand Science Park,
Phahonyothin Road, Khlong Nueng, Klong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาถึงการเตรียมน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์และการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกไซด์/มอนต์มอริลโลไนต์ในระบบลาเทกซ์ รวมทั้งทดสอบสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตที่ได้ น้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถเตรียมได้โดยทำปฏิกิริยาเคมีกับกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มสเปกโตรสโคปีและโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกสเปกโตรสโคปี จากการวิจัยพบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ได้ร้อยละของหมู่เอพอกไซด์เพิ่มขึ้น โดยมีร้อยละของหมู่เอพอกไซด์ในยางธรรมชาติสูงที่สุดเมื่อทำปฏิกิริยาอีพอกไซด์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เมื่อนำน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (NR/ENR) และยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกไซด์/มอนต์มอริลโลไนต์คอมพอสิต (NR/ENR/MT) ในระบบลาเทกซ์ พบว่าการเพิ่มสัดส่วนปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด์และร้อยละของหมู่เอพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าลดลง เนื่องจากความมีขั้วที่แตกต่างกันของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ปริมาณ 1-3 ส่วนต่อยาง 100 ส่วนไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตอย่างมีนัยสำคัญ

*ผู้รับผิดชอบบทความ : ksuwadee@tu.ac.th

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ; อีพอกซิเดชัน; คอมพอสิต; ออร์กาโนเคลย์

Abstract

This research focused on the preparation of epoxidized natural rubber and natural rubber/epoxidized natural rubber/montmorillonite composites in latex system and also reported on mechanical properties of the composites. Epoxidized natural rubber latex was prepared in latex via formic acid-hydrogen peroxide reaction and characterized by FTIR and $^1\text{H-NMR}$. The results showed an increase in reaction time increased degree of epoxidation. Maximum oxirane oxygen was achieved at epoxidation period for 8 h. For natural rubber/epoxidized natural rubber (NR/ENR) and natural rubber/epoxidized natural rubber/montmorillonite composites (NR/ENR/MT) in latex system, an increase in portion of ENR and oxirane oxygen content decreased mechanical properties according to the differences in polarity of natural rubber and epoxidized natural rubber. The addition of montmorillonite of 1-3 phr was not significantly effected to mechanical properties of the composites.

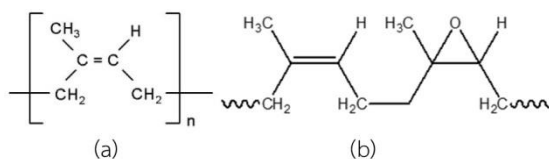
Keywords: natural rubber; epoxidation; composite; organoclay

1. บทนำ

การเบลนดระหว่างพอลิเมอร์มากกว่าสองชนิดขึ้นไปเป็นวิธีพื้นฐานในการปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของพอลิเมอร์ให้ได้สมบัติตามการประยุกต์ใช้งานต่าง ๆ ยางพาราหรือยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถหาได้ง่ายในประเทศไทยและมีใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็น อุตสาหกรรมถุงมือยาง และอุตสาหกรรมยานยนต์ เป็นต้น ยางธรรมชาติมีโครงสร้างทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน โดยมีสมบัติเด่น เช่น สมบัติเชิงกลและความยืดหยุ่นสูง [1] อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติสามารถเสื่อมสภาพง่ายเมื่อมีการสัมผัสกับออกซิเจนหรือโอโซน เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอน ($\text{C}=\text{C}$) อยู่มากจึงทำให้มีความทนต่อน้ำมันต่ำ ดังนั้นการปรับปรุงข้อด้อยของยางธรรมชาติสามารถทำได้โดยการผสมกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่น ๆ หรือการทำปฏิกิริยาที่บริเวณ

พันธะคู่คาร์บอน งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์โดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์เป็นยางธรรมชาติที่ประกอบไปด้วยหมู่เอพอกไซด์ออกซิเจน ซึ่งการมีหมู่ดังกล่าวจะแสดงว่ามีขั้วสูงกว่ายางธรรมชาติโดยทั่วไป ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์สามารถทนต่อสารเคมีหรือน้ำมันต่าง ๆ ได้ดีกว่ายางธรรมชาติ ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น โดยสมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์นั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ ออกซิเจนในสายโซ่ของยางธรรมชาติ โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์แสดงได้ดังรูปที่ 1

สำหรับยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชันจะมีหมู่เอพอกไซด์ออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างของยางธรรมชาติ สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติโดยตรงและสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการมีราคาไม่แพง เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดเปอร์ฟอร์มิก นอกจากนี้การผสมยางธรรมชาติอีพอกซิ



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ (a) ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน และ (b) อีพอกซิไดซ์ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน

ไดซ์ที่ได้กับอนุภาคนาโนคอมพอสิตที่มีสมบัติเชิงกลจะทำให้มีความทนต่อน้ำมันที่ตื้อขึ้น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite หรือ MT) เป็นอนุภาคนาโนที่นำมาผสมกับยางได้หลายชนิด ได้แก่ ยางฟลูออโร ยางพอลิบิวตะไดอิน ยางไนไตรล์และยางธรรมชาติ เป็นต้น [2-9] การกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์ที่ดีเป็นปัจจัยหลักในการพัฒนาสมบัติของยางเบลนด์ให้ดีขึ้น รวมทั้งมีการดัดแปรพื้นผิวของมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมเพื่อพัฒนาการกระจายตัวของอนุภาคนาโน [10] ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จึงได้เลือกใช้น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มาเตรียมเป็นคอมพอสิตกับออร์กาโนเคลย์ โดยมุ่งเน้นการเตรียมในระบบลาเทกซ์เพื่อเป็นการลดกระบวนการเตรียมคอมพอสิตที่ต้องใช้เครื่องมือหลายขั้นตอน เช่น เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งและเครื่องขึ้นรูปแบบอัดความดัน รวมทั้งสมบัติเชิงกลและความทนน้ำมันของคอมพอสิตที่เตรียมได้มาทำการดัดแปรเพื่อให้คุณสมบัติเปลี่ยนแปลงไป โดยจะทำการนำยางธรรมชาติมาดัดแปรให้เกิดเป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่เอพอกซิเรโนเอพอกซิเจนเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการผสมกับสารเคมีชนิดอื่น ๆ เพื่อทำให้น้ำยางธรรมชาติมีสมบัติในการใช้งานที่กว้างขวางมากขึ้น โดยศึกษากระบวนการสังเคราะห์น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ในระบบลาเทกซ์ การเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/ออร์กาโนเคลย์ในระบบลาเทกซ์ รวมทั้งทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การสังเคราะห์น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์

นำน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียความเข้มข้นสูง (ร้อยละของเนื้อยางในน้ำยางข้นประมาณ 60) ผสมกับสารละลายไตรตัน-เอกซ์ (triton-X100) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ โดยให้ความเข้มข้นของเนื้อยางสุทธิเท่ากับร้อยละ 20 จากนั้นเทลงในขวดก้นกลมสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร ที่ต่ออยู่กับเทอร์โมมิเตอร์ กรวยหยดสาร และเครื่องควบคุมปั่นความเร็วทั้งหมดให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ 50 °C แล้วจึงเติมสารละลายกรดฟอร์มิก (อัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิกต่อหนึ่งโมลของไอโซพรีนเท่ากับ 0.25) และหยดสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อหนึ่งโมลของไอโซพรีนเท่ากับ 0.75) ตามลำดับ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 2-17 ชั่วโมง โดยปั่นความเร็ว 700 รอบต่อนาที ปรับค่า pH ของลาเทกซ์เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาให้มีค่าประมาณ 9 ด้วยสารละลายแอมโมเนียเพื่อรักษาเสถียรภาพของน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ จัดเก็บที่อุณหภูมิประมาณ 4-5 °C น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ได้นี้จะนำไปใช้สำหรับการเตรียมคอมพอสิตในระบบลาเทกซ์ในลำดับต่อไป

2.2 การวิเคราะห์น้ำยางธรรมชาติและน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์

ยางธรรมชาติและน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ได้จะนำมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของหมู่ฟังก์ชันและปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น สามารถทดสอบได้โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโตรสโคปี (FTIR) และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) สำหรับการทดสอบด้วยเครื่อง FTIR นำตัวอย่างยางแห้งปริมาณ 5 กรัม ละลายในตัวทำละลาย

โทลูอิน 40 มิลลิลิตร จากนั้นหยดสารละลายที่ได้ลงบนเซลล์โซเดียมคลอไรด์และอบให้แห้งเป็นฟิล์ม แล้วนำมาทดสอบด้วยเครื่อง FTIR [รุ่นสเปกตรัมจีเอกซ์ (spectrum GX), Perkin Elmer] ช่วงความถี่ที่ทำการตรวจสอบ $400-4,000\text{ cm}^{-1}$ และความถี่ในการสแกนเท่ากับ 20 ปริมาณหมู่ออกซิเรนออกซิเจนที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณได้จากค่าการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นของ C-H ที่เกาะบนพันธะคู่ (C=C) ที่เปลี่ยนแปลงไป และ C-H และ O-H ที่เกิดขึ้นบริเวณหมู่ออกซิเรนออกซิเจน ดังแสดงได้ในสมการที่ 1 [11]

$$C_e = \frac{A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \quad (1)$$

เมื่อ C_e คือ ปริมาณหมู่ออกซิเรนออกซิเจน, A_1 คือ ค่าการดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 835 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของ C-H ที่เกาะบนพันธะคู่ C=C), A_2 คือ ค่าการดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น 870 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของ C-H ที่เกาะบนหมู่ออกซิเรนออกซิเจน) และ A_3 คือ ค่าการดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่น $3,200\text{ cm}^{-1}$ (การสั่นแบบยืดของ O-H)

ในการทดสอบหาปริมาณโดยโมลของหมู่ออกซิเรนออกซิเจนด้วยเครื่อง NMR สามารถทำได้โดยนำตัวอย่างยางแห้งปริมาณ 5 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม-D (CDCl_3) และวิเคราะห์โดยใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance, Bruker 300 MHz) การคำนวณจำนวนโมลของหมู่ออกซิเรนออกซิเจนที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมที่ตำแหน่ง Chemical shift (δ) เท่ากับ 2.7 ppm (โปรตอนบริเวณหมู่ออกซิเรนออกซิเจน, $I_{2.7}$) และ 5.1 ppm (โปรตอนบริเวณพันธะคู่คาร์บอน, $I_{5.1}$) ดังแสดงในสมการที่ 2 [12]

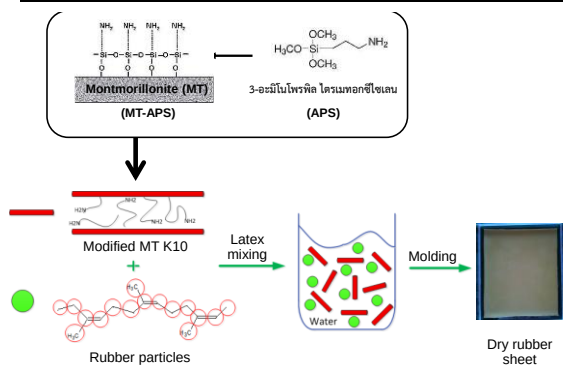
$$\text{Mole (\%)} \text{ epoxidation} = \frac{I_{2.7}}{I_{2.7} + I_{5.1}} \times 100 \quad (2)$$

2.3 การเตรียมคอมพอลิเมอร์ในระบบลาเทกซ์

นำน้ำยางข้น น้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มอนต์มอริลโลไนต์และสารสำหรับขึ้นรูปยาง มาผสมกันในอัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 1 โดยสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบที่แสดงในตารางคิดเทียบจากน้ำหนักยางแห้ง 100 ส่วน (part per hundred part of rubber หรือ phr) หลังจากนั้นนำลาเทกซ์ที่ได้ไปขึ้นรูปและวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 นาที สำหรับการเตรียมคอมพอลิเมอร์ของ NR/ENR/MT มอนต์มอริลโลไนต์ที่ใช้จะทำการดัดแปรพื้นผิวด้วย 3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซี ซิเลน (APS) ได้มอนต์มอริลโลไนต์ที่มีหมู่เอมีนบนพื้นผิว (MT-APS) ซึ่งช่วยในการขยายชั้นของซิลิเกตในออร์กาโนเคลย์ โดยปริมาณเอมีนที่อยู่บนพื้นผิวมีค่า 0.52 โมลต่อกรัมของมอนต์มอริลโลไนต์ ดังแสดงในรูปที่ 2

ตารางที่ 1 องค์ประกอบของคอมพอลิเมอร์ระบบลาเทกซ์

องค์ประกอบ	สัดส่วน (ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยางแห้ง, phr)	
NR/ENR-28 % epoxide	แปรค่า	-
NR/ENR*	-	Δ
10 % โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	0.5	0.5
50 % ซิงค์ออกไซด์	1.0	1.0
50 % แคลเซียมคาร์บอเนต	10	10
50 % กำมะถัน	1.0	1.0
50 % ซิงค์ไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาร์เมต (ZDEC)	0.75	0.75
50 % วินิลสเตียเรล	1.0	1.0
50 % มอนต์มอริลโลไนต์ (MT)	-	1, 3



รูปที่ 2 การเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์/มอนต์มอริลโลไนต์ (NR/ENR/MT)

2.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลของแผ่นคอมพอสิตที่ได้ เช่น ค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ค่าระยะยืด ณ จุดขาด (% elongation at break) และมอดูลัส ที่ 100 และ 300 % สามารถทดสอบโดยใช้เครื่อง universal testing machine (INSTRON 3366) อ้างอิงตามวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D412 ใช้ความเร็วในการดึงตัวอย่างเท่ากับ 500 มิลลิเมตรต่อ นาที สำหรับค่าความแข็งสามารถวัดโดยใช้ shore A hardness tester (WALLACE) อ้างอิงตามมาตรฐานการวัด ASTM D2240

2.5 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

สมบัติทางความร้อนของมอนต์มอริลโลไนต์สามารถทดสอบด้วยเครื่อง thermal gravimetric analyzer (TGA) โดยวัดค่าร้อยละของน้ำหนักสารตัวอย่างที่สูญเสียไป ณ อุณหภูมิต่าง ๆ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 700 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

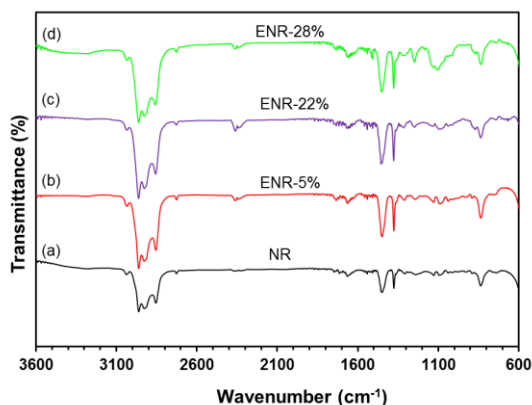
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

จากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค FTIR และ ^1H NMR เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ พบว่ายางธรรมชาติที่มีโครงสร้างทางเคมี คือ *cis*-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-polyisoprene) ปรากฏลักษณะเฉพาะของพันธะคู่คาร์บอน (C=C bending) ที่ตำแหน่ง Wavenumber 835 cm^{-1} และหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$ stretching) ที่ตำแหน่ง Wavenumber 2960 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะที่ตรงกับโครงสร้างของ *cis*-1,4-พอลิไอโซพรีน เมื่อเปรียบเทียบกับ FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีร้อยละของออกซิเรนออกซิเจนประมาณ 28 พบว่ามีพีคที่ปรากฏเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ ออกซิเรนออกซิเจนที่เกิดขึ้นใหม่ที่ตำแหน่ง Wavenumber 870 cm^{-1} (C-O-C, asymmetric stretching) และ 1247 cm^{-1} (C-O-C, symmetric stretching) ซึ่งพีคนี้ไม่ปรากฏในตัวอย่างยางธรรมชาติ จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้าง *cis*-1,4-polyisoprene หลังจากเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันจะมีหมู่ ออกซิเรนออกซิเจนเกิดขึ้นใหม่ในโครงสร้างที่บริเวณตำแหน่ง C=C นอกจากนี้ปริมาณร้อยละของออกซิเรนออกซิเจนที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้พีคที่ปรากฏเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ ออกซิเรนออกซิเจน (Wavenumber 870 cm^{-1} และ 1247 cm^{-1}) เพิ่มขึ้นเช่นกัน สำหรับพีคที่ปรากฏใน Wavenumber อื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับลักษณะเฉพาะของโครงสร้างทางเคมีสามารถสรุปได้ในรูปที่ 3

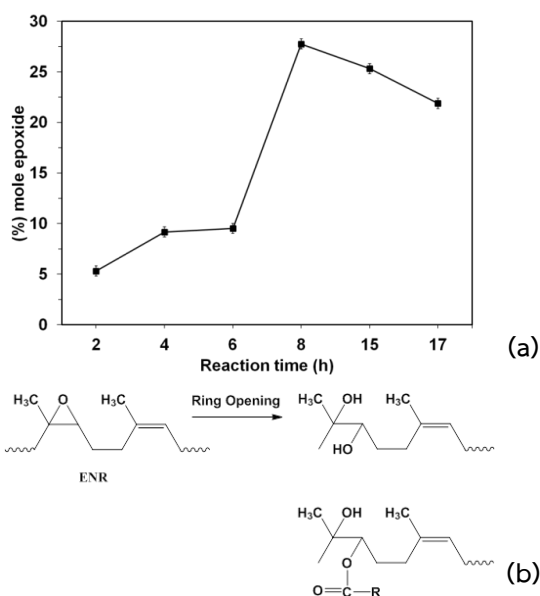
การศึกษาปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ ได้ศึกษาถึงผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณออกซิเรนออกซิเจนที่เกิดขึ้น (รูปที่ 4) จากการทดลองพบว่าจำนวนโมลของอีพอกไซด์ที่เกิดขึ้นเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยาที่ 2-8 ชั่วโมง หากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 8 ชั่วโมง จำนวนโมลของอีพอกไซด์ที่เกิดขึ้นจะลดลง ทั้งนี้อาจ

เป็นผลเนื่องมาจากการเปิดวงแหวนออกซิเรนออกซิเจน โดยวงแหวนดังกล่าวมีเสถียรภาพไม่สูงมาก จึงสามารถเปิดวงแหวนได้ง่าย (รูปที่ 4b) และเมื่อมีการเปิดวงแหวนแล้วจะทำให้ส่วนหนึ่งของยางมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และ คาร์บอกซิเลต (-COOR) ซึ่งจะส่งผลต่อเสถียรภาพของน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์เช่นเดียวกัน ผลการทดลองแสดงได้เช่นเดียวกันในการวิเคราะห์ด้วย ^1H NMR (รูปที่ 5) ดังนั้นในการเตรียมน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ จึงต้องเลือกระยะเวลาในการบ่มกวนและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้น้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีเสถียรภาพและสามารถนำไปเตรียมเป็นยางผสมหรือคอมพอสิตในระบบลาเทกซ์ในลำดับต่อไปได้



Wavenumber (cm ⁻¹)	Peak designation
835	C=C, bending
870	C-O-C, asymmetric stretching
1247	C-O-C, symmetric stretching
1377	-CH-, deformations
1450	-CH ₂ -, deformations
2860	-CH ₂ -, symmetric stretching
2926	-CH ₂ -, asymmetric stretching
2960	-CH ₃ stretching
3036	R ₁ R ₂ C=CHR ₃

รูปที่ 3 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR (a) ยางธรรมชาติ (NR) และ (b-d) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ที่ปริมาณหมู่ออกซิเรนออกซิเจนต่าง ๆ



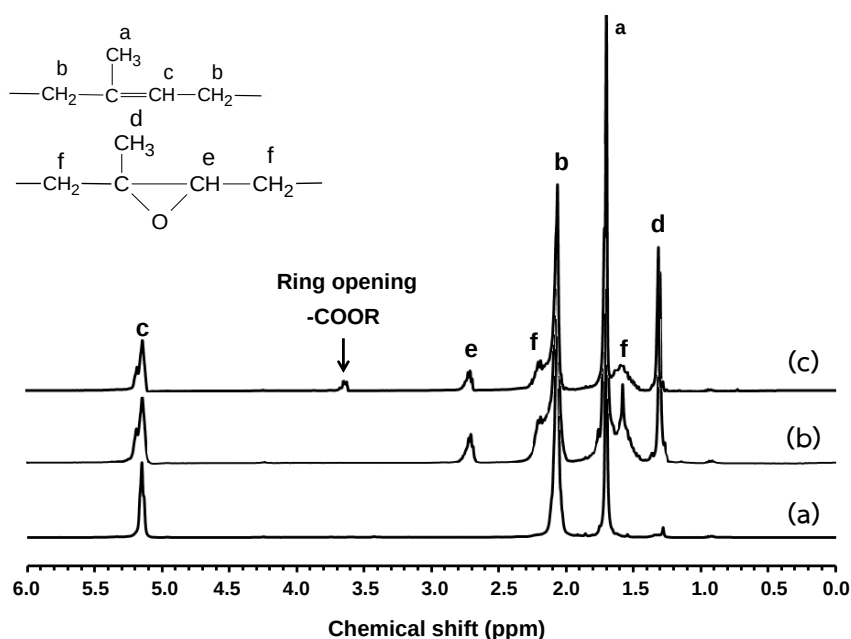
รูปที่ 4 (a) ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาอีพอกไซด์ (b) การเปิดวงแหวนออกซิเรนออกซิเจน

3.2 สมบัติเชิงกลของคอมพอสิต

จากการทดลองการแปรค่าสัดส่วนของ NR/ENR ที่ 100/0, 90/10, 75/25, 50/50 และ 25/75 (รูปที่ 6a และ 6b) พบว่าค่าความทนต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดของ NR/ENR มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนเมื่อมีการเพิ่มสัดส่วนของ ENR โดยที่สัดส่วนของ NR/ENR เท่ากับ 90/10 จะให้ค่าความทนต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดสูงสุด ประมาณ 26 MPa ซึ่งเทียบเท่าและใกล้เคียงกับแผ่นยางธรรมชาติที่ไม่ผสมกับยางอีพอกไซด์ (NR/ENR 100/0) สำหรับค่าระยะยืด ณ จุดขาดของ NR/ENR มีแนวโน้มที่ลดลงซึ่งบ่งบอกถึงคุณภาพของวัสดุว่าอาจมีรูพรุนหรือรอยแยกภายในวัสดุ การลดลงของค่าความทนต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดของ NR/ENR อาจเป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของช่วงที่แตกต่างกันของ NR และ ENR โดยที่ยางธรรมชาติจัดเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วเพราะมีเพียงพันธะคู่ (C=C) ในสายโซ่ไฮโดร-

คาร์บอนเท่านั้น ในขณะที่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ประกอบด้วยวงแหวนออกซิเรนออกซิเจน ซึ่งแสดงความเป็นขั้วในโครงสร้าง สำหรับค่าความแข็ง shore A ของแผ่นยาง NR/ENR มีค่าลดลงจาก 1.8 เหลือ 1.4 แสดงว่าเมื่อสัดส่วนของ ENR เพิ่มขึ้นทำให้แผ่นยางที่ได้มีความอ่อนตัวมากขึ้น นอกจากนี้มีการศึกษาผลของปริมาณร้อยละของออกซิเรนออกซิเจนในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ (ร้อยละ 5-28) โดยกำหนดให้อัตราส่วนของ NR/ENR เท่ากับ 90/10 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลแสดงได้ดังรูปที่ 6c และ 6d จากการทดสอบพบว่าค่าความทนต่อแรงดึงของแผ่นยาง NR/ENR มีค่าใกล้เคียงกัน คือ อยู่ในช่วง 22-

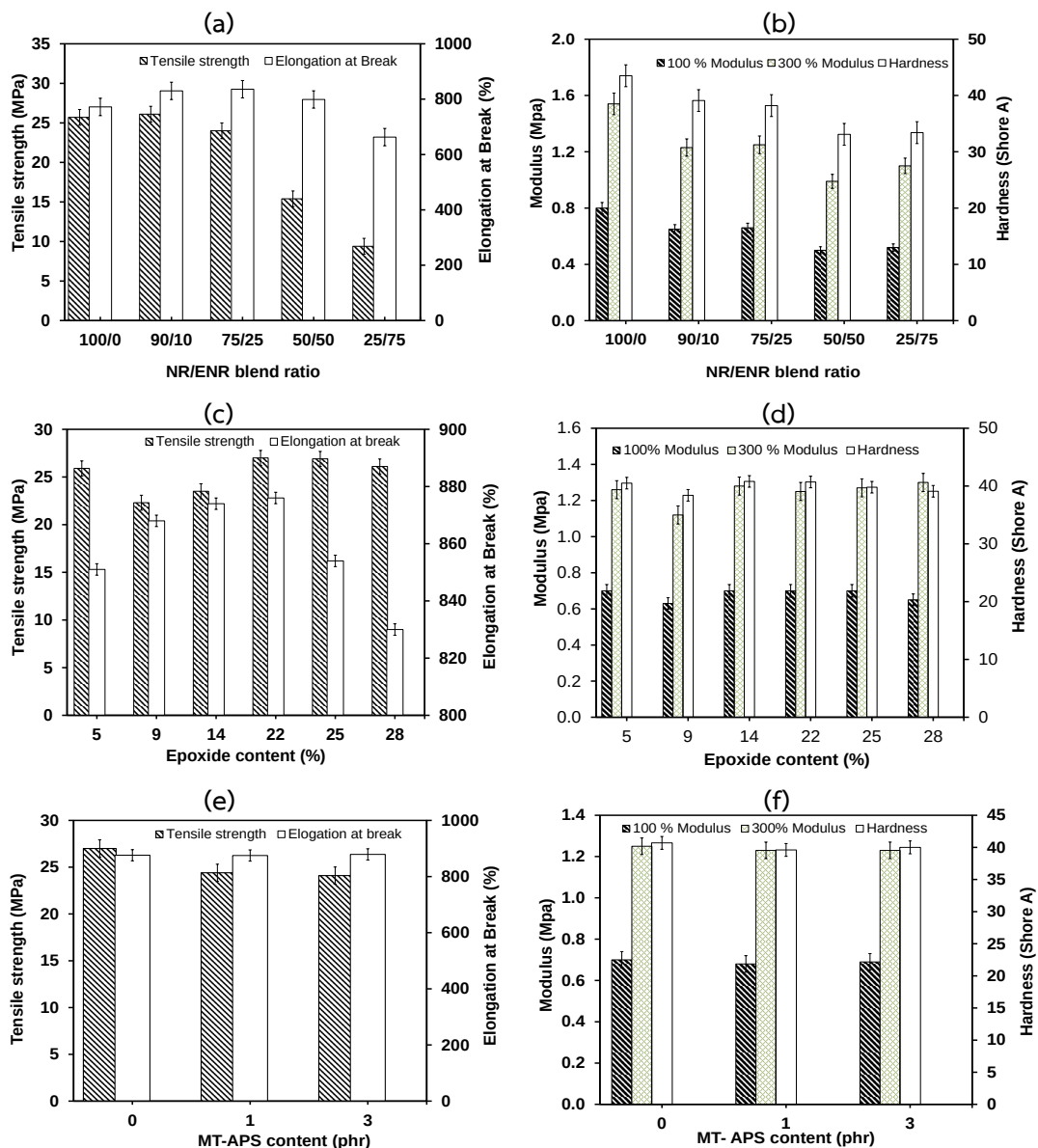
26 MPa และค่าระยะยืด ณ จุดขาดมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งอธิบายได้จากผลของความแตกต่างของขั้วที่แตกต่างกันของ NR และ ENR ดังที่ได้กล่าวข้างต้น สำหรับค่าความแข็ง shore A มีค่าใกล้เคียงกัน ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญสำหรับผลของการทดสอบสมบัติเชิงกลของ NR/ENR/MT-APS คอมพอสิต (รูปที่ 6e และ 6f) พบว่าสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตที่ได้ เมื่อเติม MT-APS ในช่วง 1-3 phr มีค่าไม่แตกต่างจากสมบัติเชิงกลของ NR/ENR 90/10 ดังนั้นการเติม MT-APS ในช่วง 1-3 phr ไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของ NR/ENR/MT คอมพอสิต



รูปที่ 5 ¹H-NMR ของ (a) ยางธรรมชาติ (b) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (อีพอกไซด์ร้อยละ 28 ทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง) (c) และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (อีพอกไซด์ร้อยละ 20, ทำปฏิกิริยา 17 ชั่วโมง)

จากการทดสอบการบวมของยางเบลนด์ที่อัตราส่วน NR/ENR ต่าง ๆ พบว่าเมื่อสัดส่วน ENR เพิ่มขึ้นจะทำให้ยางเบลนด์บวมตัวได้น้อยลง กล่าวคือ มีความทนต่อน้ำมันเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากหมู่

ออกซิเรนที่เพิ่มขึ้น ส่วนการเติมมอนอเมอร์ไอโนต์ 1 หรือ 3 phr ยังไม่ส่งผลต่อการปรับปรุงอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 7



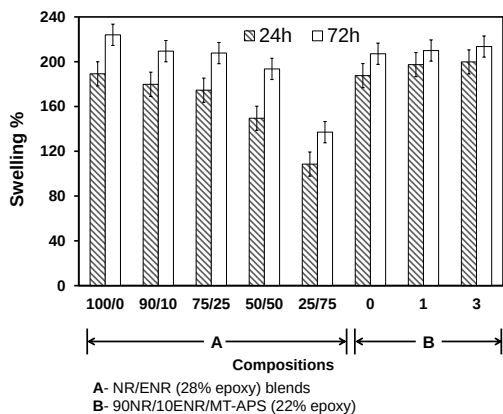
รูปที่ 6 ค่าความทนต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด มอดุลัส (100 และ 300 %) และความแข็งของ (a-b) NR/ENR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (c-d) ความแข็งของ NR/ENR 90/10 โดยมีร้อยละของออกซิเรนออกซิเจนต่าง ๆ และ (e-f) NR/ENR/MT-APS คอมพอสิต

4. วิจัยและสรุป

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมน้ำยางธรรมชาติ อีพอกไซด์ ยางเบลนด์ (NR/ENR) และคอมพอสิตของ ยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกไซด์/มอนต์มอริล-

ไลต์ (NR/ENR/MT-APS) ได้ในระบบลาเทกซ์ สมบัติเชิงกลและการทนต่อน้ำมันของคอมพอสิตที่ได้ขึ้นอยู่กับ การเพิ่มสัดส่วนปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และร้อยละของหมู่เอพอกซิเรนออกซิเจนในยางธรรมชาติ

อีพอกซีไดซ์ นอกจากนี้การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ ปริมาณ 1-3 ส่วนต่ออย่าง 100 ส่วน ไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 7 การบวมตัวในน้ำมันดีเซลของ (a) NR/ENR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ (b) 90NR/10ENR/MT ที่อัตราส่วนมอนต์มอริลโลไนต์ต่าง ๆ

5. กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2556 และทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์ ประจำปี 2557 (เลขที่ ทน 49/2557) และโครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ (NRU) มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

6. รายการอ้างอิง

- [1] วราภรณ์ ขจรไชยกุล, 2555, เทคโนโลยีน้ำยาง (Latex Technology), สำนักกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), กรุงเทพฯ.
- [2] Yu, H., Sidong, L. and Zheng, P., 1999, Preparation and study of epoxidized natural rubber, J. Therm. Anal. Calorim. 58: 293-299.
- [3] Mohamad, N., Muchtar, A., Ghazali, M.J., Mohd, D.H. and Azhari, C.H., 2008, The effect of filler on epoxidized natural rubber-alumina nanoparticles composites, Eur. J. Sci. Res. 4: 538-547.
- [4] Mohamad, N., Muchtar, A., Ghazali, M.J., Mohd, D.H. and Azhari, C.H.J., 2010, Epoxidized natural rubber-alumina nanoparticle composites: Optimization of mixer parameter via response surface methodology, Appl. Polym. Sci. 7: 183-189.
- [5] Gao, J., Gu, Z. and Song, G., 2008, Preparation and properties of organo-montmorillonite/fluoroelastomer nanocomposites, Appl. Clay. Sci. 42: 272-275.
- [6] Gu, Z., Song, G., Liu, W., Wang, B. and Li, J., 2009, Preparation and properties of organo-montmorillonite/cis-1, 4 -polybutadiene rubber nanocomposites by solution intercalation, Appl. Clay. Sci. 45: 50-53.
- [7] Madani, M. and Alyb, R.A., 2010, Monitoring of the physical aging of radiation cross-linked conductive rubber blends containing clay nanofiller, Mater. Design. 31: 1444-1449.
- [8] Yu, Y., Gu, Z., Song, G., Li, P., Li, H. and Liu, W., 2011, Structure and properties of organo-montmorillonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites prepared from latex dispersions, Appl. Clay. Sci. 52: 381-385.

- [9] Uraivan, S., Charoen, N., Woothichai, T. and Norbert, V., 2014, Influence of modifying agents of organoclay on properties of nanocomposites based on natural rubber, Polym. Test. 33: 48-56.
- [10] Miroslav, H., Majda, Z. and Marica, I., 2013, Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts, Appl. Clay. Sci. 85: 109-115.
- [11] Yu, H., Zeng, Z., Lu, G. and Wang, Q., 2008, Processing characterization and thermal stabilities of gel and sol of epoxidized natural rubber, Eur. Polym. J. 44: 453-464.
- [12] Saito, T., Klinklai, W. and Kawahara, S., 2007, Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy, Polymer 48: 750-757.