

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์และพอลิสไตรีน



นางสาวสุขใจ สกกุลกิจไพบูลย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4954-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM
EPOXIDIZED NATURAL RUBBER AND POLYSTYRENE

Miss Sukjai Sakulkijpiboon

11

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-17-4954-6

481621

สุขใจ สกฤตกิจไพบูลย์ : การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และพอลิสไตรีน (PREPARATION OF THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM EPOXIDIZED NATURAL RUBBER AND POLYSTYRENE)

อ. ที่ปรึกษา : รศ. เสาวรจณี ช่วยจุลจิตรี, 93 หน้า. ISBN 974-17-4954-6

ในงานวิจัยนี้ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ยาง ENR 25 ENR 35 และ ENR 50) เตรียมโดยวิธี 'in situ' epoxidation โดยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พอลิสไตรีนเตรียมด้วยเทคนิค อิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน โดยให้โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา และโซเดียมลอร์ริลซัลเฟต เป็นอิมัลซิฟายเออร์ น้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์และพอลิสไตรีนที่อยู่ในสภาพที่เป็นเลเท็กซ์ได้ถูกนำมา ผสมกันที่อุณหภูมิห้องด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ที่หมุนด้วยความเร็ว 50 รอบ/นาที ยาง ENR ผสม กับพอลิสไตรีนด้วยอัตราส่วน 100:20 100:40 100:60 100:80 และ 100:100 โดยน้ำหนัก ของผสม เหล่านี้หล่อเป็นแผ่นบางๆ บนแผ่นกระจก จากการตรวจสอบสมบัติเชิงกล พบว่า ชิ้นงานที่มีความหนา แรงดึงสูงที่สุดเตรียมได้จากยาง ENR 25 ผสมกับพอลิสไตรีนในอัตราส่วน 100:40 โดยน้ำหนัก เปอร์เซ็นต์การยืดตัวและความแข็งของชิ้นงานขึ้นกับปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยาง ENR และปริมาณ พอลิสไตรีนในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวลดลงและความ แข็งเพิ่มขึ้นเมื่อโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์และปริมาณพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบสัณฐาน วิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่า ส่วนผสมที่มีอยู่เป็นส่วน น้อยกระจายตัวอยู่ในเฟสหลัก ซึ่งการพิจารณาความเข้ากันได้ของทั้ง 2 เฟส สังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลง T_g ของพอลิสไตรีนไปในทางที่ลดลง ซึ่งจากสัณฐานวิทยาและผลของ DSC แสดงว่า พอลิเมอร์ ผสมระหว่างยาง ENR และพอลิสไตรีนเป็นการผสมกันได้บางส่วนเท่านั้น

ภาควิชา ...วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... สกฤตกิจไพบูลย์.....

สาขาวิชา .. วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ.. ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... เสาวรจณี ช่วยจุลจิตรี.....

ปีการศึกษา ...2548.....

467 25475 23: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORD: POLYSTYRENE/ EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/ DISPERSING/ COALESCENCE

SUKJAI SAKULKIPIBOON: PREPARATION THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM EPOXIDIZED NATURAL RUBBER AND POLYSTYRENE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT, 93 pp. ISBN: 974-17-4954-6.

In this research, epoxidized natural rubbers (ENR 25, ENR 35 and ENR 50) were prepared by 'in situ' epoxidation method with formic acid and hydrogen peroxide. Polystyrene was prepared by emulsion polymerization technique, using potassium persulphate as an initiator and sodium lauryl sulphate as an emulsifier. ENR and PS were later blended at room temperature in latex state using a magnetic stirrer with a speed of 50 rpm. ENRs were blended with PS at ENR:PS ratio of 100:20, 100:40, 100:60, 100:80 and 100:100 by weight. The mixtures were casted into thin sheets on glass plate. Mechanical and thermal properties of the prepared sheets were investigated. It was found that the maximum tensile strength was obtained at ENR 25/PS blend ratio of 100:40. Percent elongation and hardness of the specimens depended on the amount of epoxide groups in ENR and the amount of PS in the blends. The results revealed that percent elongation decreased and hardness increased with increasing of the mole % epoxide and PS content. A two-phase morphology was observed with scanning electron microscopy. Micrographs showed that the minor component was dispersed in the major phase. For the determination of blend compatibility, shifts in T_g to a lower temperature for the PS phase were observed by DSC technique. According to the morphology and differential scanning calorimetry results, the ENR/PS blends could be described as partly miscible blends.

DepartmentMaterials Science..... Student's signature..... *Sukjai Sakulkipiboon*.....
Field of study..Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature..... *Saowaroj Chuayjuljit*.....
Academic year ...2005.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ โดยได้รับความช่วยเหลือ ความร่วมมือ ตลอดจนคำแนะนำจากผู้ทรงคุณวุฒิและหน่วยงานต่างๆ ดังนั้นข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคล และหน่วยงานต่างๆ ดังรายชื่อนี้

1. รศ.เสาวรจณี ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ปัญหา แนะนำแนวทาง รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. รศ.ไพพรรณ สันติสุข ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.อรอุษาสรวารี และ ผศ.ดร.ประณัฐ โพธิยะราช กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่สละเวลาในการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำจนกระทั่งวิทยานิพนธ์เสร็จสมบูรณ์
3. คุณชัยวัฒน์ นรگانต์กร ที่สละเวลาให้คำปรึกษาและข้อมูลในการทำวิจัย
4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และบุคลากร สำหรับ ใช้อุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือทดสอบ (Universal Testing Machine และ Durometer Shore A) และประสานงานในการติดต่อหน่วยงานต่างๆ
5. บริษัท ไทยรับเบอร์ลาเท็กซ์คอร์ปอเรชั่น (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) ให้ความอนุเคราะห์น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง
6. บริษัท อีเทอร์นอลเรซิน จำกัด ให้ความอนุเคราะห์ PS CN 5901
7. บริษัท ฟาบริเนท จำกัด ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือ DSC
8. ศูนย์วิจัยเครื่องมือวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทดสอบยางด้วยเทคนิค FT-IR
9. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ให้ความอนุเคราะห์ทดสอบสารด้วยเทคนิค GPC
10. บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและกำลังใจซึ่งเป็นสิ่งสำคัญมาโดยตลอด ตลอดจนคุณครู-อาจารย์ทุกท่านที่ให้ความรู้ที่สามารถนำมาประยุกต์ในงานวิจัยจนเป็นผลสำเร็จ และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ ที่รับฟัง ให้กำลังใจและความบันเทิง ทำให้มีการผ่อนคลายและมีร่างกายและกำลังใจเพื่อที่จะทำการทดลองต่อไป

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ง
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ	1
2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 ยางธรรมชาติ	3
2.1.1 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ	7
2.2 ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR).....	9
2.2.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	9
2.2.2 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์	11
2.2.3 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	14
2.3 พอลิสไตรีน (Polystyrene)	15
2.3.1 การเตรียมมอนอเมอร์	15
2.3.2 พอลิเมอไรเซชัน.....	15
2.3.3 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์	17
2.4 อิมัลชันพอลิเมอร์.....	18
2.4.1 ส่วนประกอบของอิมัลชันพอลิเมอร์	19
2.4.2 ตัวแปรที่มีผลต่ออิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน	21
2.4.3 ผลของอุณหภูมิต่ออิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน.....	21
2.4.4 สมบัติทางกายภาพของอิมัลชัน	21
2.5 กลไกของโคพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Mechanism of Copolymerization emulsion).....	23

บทที่	หน้า
2.6	25
2.7	28
3	31
3.1	31
3.2	32
3.3	32
3.4	33
3.5	33
3.5.1	34
3.5.2	34
3.6	34
3.7	35
3.7.1	36
3.7.2	36
3.8	36
3.9	37
3.10	38
3.11	38
3.11.1	38
3.11.2	39
3.11.3	40
3.11.4	41
4	42
4.1	42
4.2	45
4.3	45

บทที่	หน้า
4.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของแผ่นยางพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM	45
4.5 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม.....	58
4.5.1 ความทนแรงดึง	58
4.5.2 เบร็คเชนจ์การยืด.....	60
4.5.3 ผลการทดสอบความแข็งของพอลิเมอร์ผสม	62
4.6 ผลการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำ	64
4.7 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC	66
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	68
5.1 สรุปผลการทดลอง	68
5.2 ข้อเสนอแนะ	69
รายการอ้างอิง.....	70
ภาคผนวก.....	73
ภาคผนวก ก	74
ภาคผนวก ข	76
ภาคผนวก ค.....	80
ภาคผนวก ง.....	81
ภาคผนวก จ	83
ภาคผนวก ฉ.....	85
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	93

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์ยางธรรมชาติด้วยเทคนิค FT-IR.....	6
ตารางที่ 2.2 ผลของความเร็วในการทดสอบต่อค่าความทนแรงดึง.....	8
ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของยาง ENR ชนิดต่างๆที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์.....	14
ตารางที่ 2.4 ลักษณะปรากฏที่ขนาดต่างๆ ของอนุภาคอิมัลชัน.....	23
ตารางที่ 2.5 จำนวนอนุภาคในแต่ละระยะของการเกิดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน.....	27
ตารางที่ 3.1 สมบัติน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง.....	31
ตารางที่ 3.2 สูตรการเตรียมยาง ENR.....	33
ตารางที่ 3.3 สูตรการสังเคราะห์พอลิสไตรีนอิมัลชัน.....	35
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์อีพอกซีไดซ์ของยาง ENR.....	44
ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้.....	45
ตารางที่ 4.3 แสดง T_g ของพอลิสไตรีนที่เปลี่ยนไปในพอลิเมอร์ผสม.....	66

สารบัญรูป

รูปประกอบ	หน้า
รูปที่ 2.1 อนุภาคของยางธรรมชาติในน้ำยาง.....	4
รูปที่ 2.2 แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ	5
รูปที่ 2.3 การยืดของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใส่ตัวเติม จากตัวอย่างยางทดสอบแบบวงแหวน โดยแสดงผลต่างของความเครียดของยางส่วนใน (A) และส่วนนอกวงแหวน (B)	8
รูปที่ 2.4 ปฏิริยาอิพอกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยเปอร์แอซิด	9
รูปที่ 2.5 ปฏิริยาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์.....	10
รูปที่ 2.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (B) ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์.....	12
รูปที่ 2.7 กราฟมาตรฐานสำหรับหาโมลเปอร์เซ็นต์อิพอกไซด์ของ ENR วิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR....	13
รูปที่ 2.8 สเปกตรัม ^1H NMR ของ (A) ยางธรรมชาติ และ (B) ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์.....	13
รูปที่ 2.9 ลักษณะของไมเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลสบู่หลายๆ โมเลกุล.....	23
รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในไมเซลล์	24
รูปที่ 2.11 การเกิดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันระยะที่ 1	26
รูปที่ 2.12 อัตราการพอลิเมอไรเซชันในระบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน.....	26
รูปที่ 3.1 เครื่อง FT-IR สเปกโทรมิเตอร์	35
รูปที่ 3.2 เครื่อง Gel Permeation Chromatograph	37
รูปที่ 3.3 เครื่อง SEM รุ่น JSM-6400	38
รูปที่ 3.4 ลักษณะและขนาดชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติความทนแรงดึง	39
รูปที่ 3.5 เครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LR 10K plus.....	39
รูปที่ 3.6 Durometer Shore A.....	40
รูปที่ 3.7 เครื่อง DSC รุ่น DSC 822 ^o	41
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (b) ยาง ENR A (c) ยาง ENR B และ (d) ยาง ENR C.....	54
รูปที่ 4.2 สันฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอริสสมระหว่างยางธรรมชาติ กับพอลิสไตรีนทางการค้า ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40, c) 100:60 d) 100:80 และ e) 100:100	47

รูปประกอบ	หน้า
รูปที่ 4.3 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ กับพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40, c) 100:60 d) 100:80 และ e) 100:100	49
รูปที่ 4.4 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง ENR 25 กับพอลิสไตรีนทางการค้า ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40, c) 100:60 และ d) 100:80	51
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง ENR 25 กับพอลิสไตรีนที่เตรีนมได้ ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40	52
รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง ENR 35 กับพอลิสไตรีนทางการค้า ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40, c) 100:60 และ d) 100:80	53
รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง ENR 35 กับพอลิสไตรีนที่เตรีนมได้ ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40	54
รูปที่ 4.8 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง ENR 50 กับพอลิสไตรีนทางการค้า ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40, c) 100:60 และ d) 100:80	56
รูปที่ 4.9 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวหน้าตัดของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง ENR 50 กับพอลิสไตรีนที่เตรีนมได้ ด้วยอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเนื้อยางแห้งและ พอลิสไตรีนแห้ง a) 100:20, b) 100:40	57
รูปที่ 4.10 ความทนแรงดึงของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางและพอลิสไตรีนทางการค้า	58
รูปที่ 4.11 ความทนแรงดึงของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางและพอลิสไตรีนที่เตรียมได้	59
รูปที่ 4.12 เปอร์เซ็นต์การยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้พอลิสไตรีนทางการค้า	60
รูปที่ 4.13 เปอร์เซ็นต์การยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้พอลิสไตรีนที่เตรียมได้	61
รูปที่ 4.14 ความแข็งของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิสไตรีนทางการค้า	62
รูปที่ 4.15 ความแข็งของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิสไตรีนที่เตรียมได้	63
รูปที่ 4.16 เปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิสไตรีนทางการค้า	64
รูปที่ 4.17 เปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากพอลิสไตรีนที่เตรียมได้	65