

51402227 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์/เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์/ความสามารถในการ
ปรับเปลี่ยนตามอุณหภูมิ

เพื่อศรี อนุรักษ์ : การสังเคราะห์และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติ
ปรับเปลี่ยนตามอุณหภูมิ. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ศศ. ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ อ. ดร. อำนาจ
สิทธิ์ตระกูล. 129 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติ
ปรับเปลี่ยนตามอุณหภูมิจากยางธรรมชาติ สำหรับการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในการศึกษานี้
จะทำโดยใช้ยางธรรมชาติเป็นส่วนประกอบที่อ่อน (soft segment) และใช้ *p*-toluenesulfonyl isocyanate (PTSI)
เป็นส่วนประกอบที่แข็ง (hard segment) โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) จากการ
ทำปฏิกิริยาของน้ำยางธรรมชาติกับกรดฟอร์มิคและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการศึกษานี้จะทำการ
ปรับเปลี่ยนระดับของการเกิดอีพอกซีเดชันเป็น 3 ระดับ คือ 20, 34, และ 45 mol% ตามลำดับ และกำหนดให้ชั้น
ของการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันเป็นตัวควบคุมระดับของการตัดแปรในขั้นตอนถัดๆ ไป จากนั้นนำยาง ENR
latex ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย NH₄OH และใช้ silica gel (70-230 mesh) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อทำการเปิด
วงแหวนอีพอกไซด์ให้โครงสร้างทางเคมีของยางมีหมู่ฟังก์ชันเป็นเอมีน 2 หมู่ (diamine) ในขั้นตอนสุดท้ายจะ
นำผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการเปิดวงไปทำปฏิกิริยากับ PTSI การพิสูจน์เอกลักษณ์ต่างๆ ของสารตัวอย่างจะทำ
โดยใช้เทคนิค FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC, SEM, และ DMA จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และ
¹H-NMR สามารถยืนยันผลการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอนได้และสเปกตรัมของ FT-IR ยังแสดงให้เห็นถึงการ
เคลื่อนไปยังตำแหน่งเลขคลื่นที่ต่ำลงของพันธะ S=O เมื่อปริมาณของ hard segment เพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นผลมา
จากการเกิดพันธะไฮโดรเจน จากการทดสอบด้วย TGA แสดงให้เห็นถึงการสลายตัวที่เป็นแบบ 2 ชั้น ซึ่งเกิดที่
ช่วงอุณหภูมิ 240-320°C และ 350-500°C สันนิษฐานว่าน่าจะเป็นการสลายตัวของหมู่ซัลโฟนิลยูเรียและยาง
ธรรมชาติ ตามลำดับ ลักษณะทางด้านสัณฐานวิทยาของ TPES จากภาพถ่าย SEM จะพบการกระจายตัวที่เป็น
แบบสุ่มของกลุ่ม hard segment อยู่ในเฟสของยางธรรมชาติที่มีความต่อเนื่อง จากการทดสอบด้วย DSC และ
DMA พบว่า TPES ที่สังเคราะห์ได้จะมี T_g สูงขึ้นตามปริมาณของ hard segment ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากหมู่ซัลโฟนิลยู
เรีย (-NH-CO-NH-SO₂-) สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกันได้ นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติเชิงพลวัต (G' และ
tan δ) ของ TPES จะมีการเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิด้วย เนื่องมาจากสมบัติความเป็น thermo-sensitive ของ
พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่ซัลโฟนิลยูเรียซึ่งมีความอ่อนไหวต่ออุณหภูมินั่นเอง

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2553

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

51402227 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : NATURAL RUBBER/ EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/THERMOPLASTIC ELASTOMER/ THERMO-REVERSIBLE

PENSRI ANURAK : SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES OF A THERMO-REVERSIBLE THERMOPLASTIC ELASTOMER. THESIS ADVISORS : ASST. PROF. WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D., AND AMNARD SITTATTRAKUL, Ph.D. 129 pp.

The aim of this research is to study the synthesis of a thermo-reversible thermoplastic elastomer based on natural rubber. In this study, a novel thermoplastic elastomer (TPE) was prepared by using natural rubber (NR) as soft segment and *p*-toluenesulfonyl isocyanate (PTSI) as hard segment. In the first step, the epoxidized natural rubber (ENR) was prepared from the reaction of NR latex with formic acid and hydrogen peroxide. The epoxidation level was varied at approximately 20, 34, and 45 mole% and the degree of modification is quantitatively controlled by epoxidation reaction. The ENR latex was further reacted with NH₄OH by using silica gel (70-230 mesh) as a catalyst for the opening of epoxide rings to yield diamino compounds. The final step, the product obtained after ring opening reaction was reacted with PTSI (hard segment) for synthesis of TPEs. The natural rubber, ENRs, the product obtained after ring opening reaction, and TPEs were characterized by using FT-IR, ¹H-NMR, TGA, DSC, SEM, and dynamic mechanical analyses. It was found that the completion of each modification step was confirmed by FT-IR and ¹H-NMR spectra. FTIR spectra also showed a shift of S=O stretching to lower frequency with increasing hard segment content as a result of the formation of hydrogen bonds between sulfonylurea hard segments. TGA analysis showed that a two-step decomposition around 240-320°C and 350-500°C which referred to the decomposition of sulfonylurea hard segment and natural rubber soft segment, respectively. The SEM analysis showed that the phase-separated morphology in TPEs. The micrographs show a randomly dispersion of hard domains in a continuous rubber matrix. The glass transition (T_g) of TPEs was elevated to higher temperatures with increasing hard segment content. Because of the introduction of sulfonylurea groups (-NH-CO-NH-SO₂-) which are prone to hydrogen-bonding networks. The DMA results indicate that the dynamic mechanical properties (G' and tan δ) of TPEs were changed with temperature which might be ascribed to the thermo-sensitive characteristic of hydrogen-bonds.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University Academic Year 2010

Student's signature.....

Thesis Advisors' signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ต้องขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และอาจารย์ ดร. อำนวย สิทธิธรรมกุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมของงานวิจัยนี้ สำหรับคำแนะนำ การชี้แนะแนวทาง ในการดำเนินงาน และแนวทางสำหรับการแก้ไขปัญหาในงานวิจัยเสมอมา ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่เคยสั่งสอน ข้าพเจ้ามาตั้งแต่เด็กจนถึงปัจจุบัน

ขอขอบคุณทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศ แห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้าน วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

ขอขอบพระคุณพี่พินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ ผู้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการจัดเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีต่างๆ เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย ตลอดจนวิธีการในการใช้เครื่องมือต่างๆ และคุณไพโรจน์ ตั้งสุขวิช ที่คอยช่วยเหลือทางด้านเทคนิค และซ่อมบำรุงเครื่องมือให้สามารถใช้งานได้เป็นอย่างดี ขอขอบพระคุณบริษัทเมทเธอร์-โทเลโด (ประเทศไทย) และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือในการ วิเคราะห์ Dynamic mechanical analysis (DMA) นอกจากนี้ขอขอบคุณพี่ๆทุกท่านที่สำนักงาน ภาควิชาที่ช่วยอำนวยความสะดวกในด้านการเงินและเอกสารต่างๆ

ขอบคุณพี่ๆ ปรินญาเอกและเพื่อนๆ ปรินญาโททุกคนที่คอยช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา แบ่งปันความสนุกสนานและเป็นกำลังใจให้เสมอมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อและคุณแม่ ที่คอยเลี้ยงดูและอบรมสั่งสอนข้าพเจ้า อย่างดีที่สุดและเป็นกำลังใจให้ข้าพเจ้ามาโดยตลอด รวมถึงครอบครัวอนุภักย์และญาติพี่น้องที่ เป็นกำลังใจให้เสมอ