

บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์



2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber) [1]

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้าเป็นยางซึ่งได้จากต้นไม้ใหญ่ชื่อว่า “ยางพารา” มีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า *Heavea brasiliensis* ซึ่งสามารถงอกงามดีในภาคใต้และภาคตะวันออกของประเทศไทย เมื่อต้นยางโตเต็มที่ชาวสวนจะเก็บน้ำยางด้วยการกรีดเปลือก (tapping) ของลำต้น เพื่อให้ให้น้ำยางซึมออกมา น้ำยางที่ได้ถูกนำไปผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อให้ได้ยางออกมาในลักษณะต่างๆ เช่น น้ำยางข้น (concentration latex) และยางดิบแห้งชนิดต่างๆ ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air dried sheet) ยางเครพ (crepe) และยางแท่งเอสทีอาร์ (STR, Standard Thai Rubber) เป็นต้น จากนั้นจึงนำยางดิบเหล่านี้ไปป้อนให้กับโรงงานแปรรูปเพื่อแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทต่างๆ เช่น ยางรถยนต์ ยางรัดของ ท่อยาง เบาะที่นอน ฟองน้ำ รองเท้า และลูกโป่ง เป็นต้น ทั้งนี้เพราะยางมีสมบัติจำเพาะแตกต่างจากวัสดุอื่นๆ คือ มีความยืดหยุ่น นอกจากนี้ ยังมีเนื้อที่บสามารถกั้นน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแส ไฟฟ้าไหลผ่าน

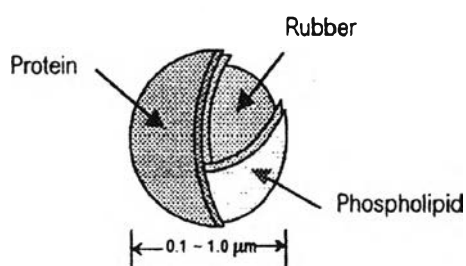
เนื้อยางแห้ง (ในน้ำยางมีเนื้อยางแห้ง 20-45% โดยน้ำหนัก) คือ สารไฮโดรคาร์บอน (rubber hydrocarbon) ที่มีไฮโดรคาร์บอนอยู่ประมาณ 92% อีกประมาณ 8% เป็นสารอื่นที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber contents) ซึ่งได้แก่ โปรตีน (protein) ไกลโคไซด์ (glycosides) ไลปิด (lipids) เกลือแร่ (mineral salts) และเอนไซม์ (enzymes)

เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติไม่อิมตัวจึงประกอบด้วยพันธะคู่ที่วงวโคตอปฏิกิริยา ซึ่งมีทั้งข้อดีและข้อเสีย สำหรับข้อดี คือ สามารถทำปฏิกิริยากับกำมะถันในกระบวนการวัลคาไนเซชันได้ ส่วนข้อเสีย คือ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนและโอโซนโดยมีโลหะ (เช่น Mn, Fe, Cu และ Co เป็นต้น) ความร้อน แสง และความเครียดที่มีอยู่ในเนื้อยาง (เช่น การหักงอขยับไปมา) เป็นตัวเร่งให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้นเมื่อตั้งทิ้งไว้หรือในขณะที่ใช้งาน ดังนั้น จึงต้องใช้สารแอนติออกซิแดนซ์ (antioxidant) และสารแอนติโอโซนแนนท์ (antiozonant) ผสมเข้าไปในยางเพื่อยืดอายุการใช้งานหรือการเก็บรักษา

ตัวทำละลายของยางธรรมชาติ ได้แก่ อะลิฟาติกและอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic and aromatic hydrocarbon) คลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอน (chlorinated hydrocarbon) อีเทอร์ (ether) และคาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide) เป็นต้น ส่วนตัวไม่ทำละลายของยางธรรมชาติ ได้แก่ คีโตน (lower ketone) แอลกอฮอล์ (alcohol) และเอสเทอร์ (lower ester) เป็นต้น

ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากไม่สามารถวัดด้วยวิธีลดจุดเยือกแข็ง (depression of freezing point) หรือวิธีการเพิ่มจุดเดือด (elevation of boiling point) แต่ใช้วิธีวัดความดันออสโมติก (osmotic pressure) และความหนืดแทนได้ จากการแยกลำดับส่วน (fractionation) ของสารละลายยางธรรมชาติ พบว่ามีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 200,000-500,000

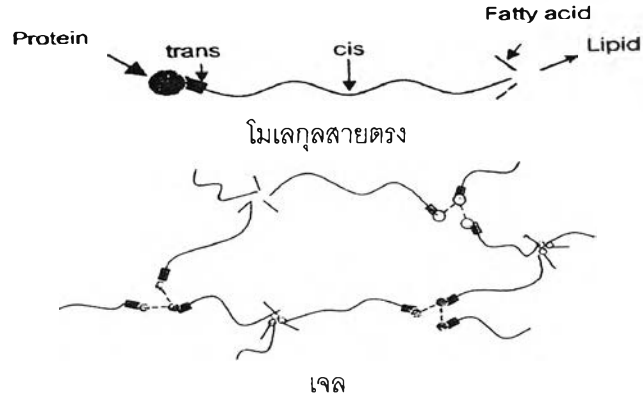
ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระดอน (resilience) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ การใช้ฟิลเลอร์เสริมแรง เช่น คาร์บอนแบล็ก และซิลิกา จะสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติมีความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 0.915-0.930 และตัวทำละลายของยางธรรมชาติ คือ แนพทา โทลูอิน เบนซีน น้ำมัน และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เป็นต้น ยางมีความทนทานน้ำ กรดเจือจาง ด่าง และเกลือได้ดี แต่กับออกซิเจน โอโซน แสงแดด และแสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้ยางธรรมชาติเกิดรอยแตกหรือแตกหักได้ โดยปริมาณโอโซน 100 ppm สามารถทำลายยางภายใน 2 นาที และถ้าจุ่มยางธรรมชาติในกรดไนตริก กรดซัลฟิวริก กรดโครมิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือโซเดียมไฮโปคลอไรด์ ยางจะถูกทำลายอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีความทนน้ำมันต่ำมาก จึงทำให้ยางบวมตัวเมื่อจุ่มในน้ำมัน รูปที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของอนุภาคของยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.1 อนุภาคของยางธรรมชาติในน้ำยาง [2]

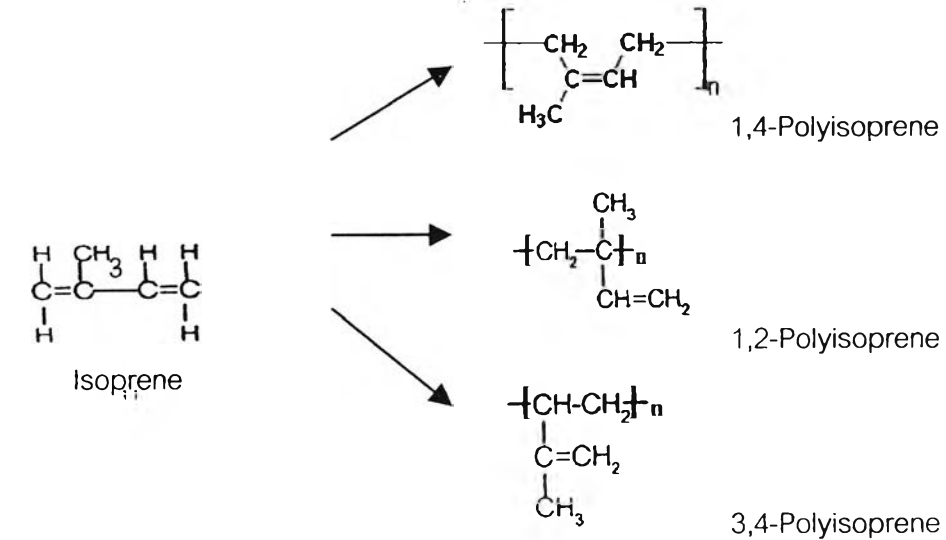
ส่วนประกอบของยางธรรมชาติที่แยกโดยวิธีตกตะกอนด้วยกรด [2]

สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	93.7%
นิวทรัลไลปิด	2.4%
ไกลโคไลปิด	1.0%
โปรตีน	2.2%
คาร์โบไฮเดรต	0.4%
สารอนินทรีย์	0.2%
สารอื่นๆ	0.1%

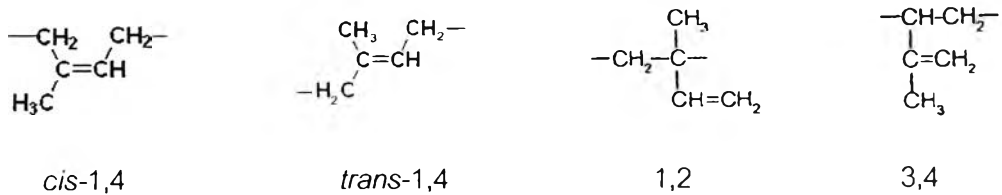


รูปที่ 2.2 แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ [2]

จากการศึกษา พบว่า ยางธรรมชาติ คือ พอลิไอโซพรีน (polyisoprene, $(C_5H_8)_n$) ซึ่งได้จากหน่วยของไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail) ซึ่งพอลิไอโซพรีนสามารถเกิดเป็นไอโซเมอร์ (isomers) ได้ดังนี้ :



หรือ



จากการศึกษาด้วย FT-IR พบว่า ความแตกต่างระหว่างยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างแบบ *cis*- และ *trans*- มีความแตกต่างกันดังแสดงในตาราง 2.1 [3]

ตารางที่ 2.1 ผลการวิเคราะห์ยางธรรมชาติด้วยเทคนิค FT-IR [3]

<i>cis</i> -	<i>trans</i> -	Assignment
3070	3053	=C-H stretching
3036	3015	=C-H stretching
	2975	CH ₃ asymmetric stretching
2962	2965	CH ₃ asymmetric stretching
2928	2936	CH ₂ asymmetric stretching
2915	2915	CH ₂ symmetric stretching
	2890	CH ₃ symmetric stretching
	2880	CH ₃ symmetric stretching
2855	2852	CH ₂ symmetric stretching
	2830	CH ₂ symmetric stretching
1665	1668	C=C stretching
1645		C=C stretching
1450	1447	CH ₂ deformation
	1433	CH ₂ deformation
1377	1382	CH ₃ asymmetric stretching
1359	1358	CH ₃ symmetric stretching
1311	1330	CH ₂ wagging
1286	1280	=C-H in plane bending
1242	1254	CH ₂ twisting
	1207	CH ₂ twisting
	1150	CH ₃ wagging
1130		CH ₂ wagging
1100	1096	C-CH ₂ stretching
1089	1089	C-CH ₂ stretching
	1051	CH ₃ rocking

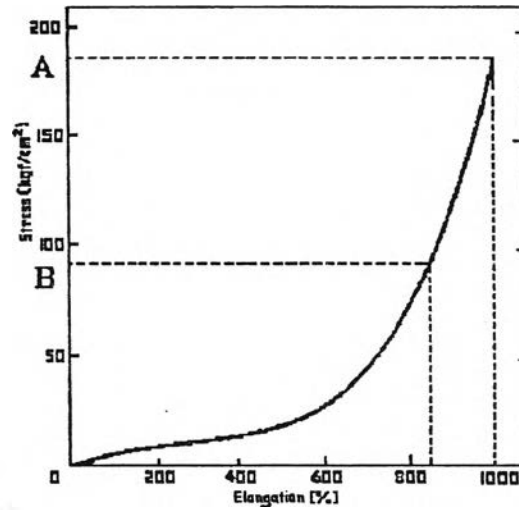
ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

<i>cis</i> -	<i>trans</i> -	Assignment
1038	1030	CH ₃ rocking
	990	C-CH ₃ stretching
889	883	CH ₃ wagging
	862	CH ₃ wagging
837		=C-H wagging
	800	=C-H wagging
764		CH ₂ rocking
	751	CH ₂ rocking
740	737	CH ₂ rocking

จากการศึกษาด้วย X-ray พบว่า โครงสร้างเกือบทั้งหมดของยางธรรมชาติเป็น *cis*-1,4 ดังนั้น ชื่อทางเคมีของยางธรรมชาติ คือ *cis*-1,4 polyisoprene และจากการศึกษาด้วยเทคนิค IR ยืนยันว่า ยางธรรมชาติประกอบด้วย *cis*-1,4 polyisoprene ประมาณ 97% และมี stereoregularity ดังนั้น เมื่อนำไปดึงให้ยืดออกสามารถเกิดผลึก (strain crystallization) ได้ จึงทำให้ความทนแรงดึงของยางดิบ (gum tensile strength) มีค่าสูง

2.1.1 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ [4]

ยางเป็นวัสดุที่สามารถยืดได้มากกว่าความยาวเดิมหลายร้อยเท่าตัว ถึงแม้การใช้งานส่วนใหญ่ไม่ใช่เพื่อรับแรงดึงและมีการยืดตัวไม่เกิน 100% แต่สมบัติด้านการรับแรงดึงเป็นสมบัติพื้นฐานที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากเป็นสมบัติที่เห็นได้ชัดเจน ซึ่งเมื่อยางได้รับแรงกระทำ ยางจะยืดออกโดยส่วนยืดตัวเป็นส่วนที่สอดคล้องกับขนาดแรงที่มากกระทำ แต่ความสัมพันธ์ระหว่างแรงกับส่วนยืดตัวไม่เป็นแบบเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การยืดของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใส่สารตัวเติม จากตัวอย่างชิ้นทดสอบแบบวงแหวน โดยแสดงผลต่างของความเครียดของยางส่วนใน (A) และส่วนนอกวงแหวน (B) [4]

สมบัติความทนแรงดึงของยางไม่ใช่สมบัติประจำตัว (intrinsic property) ที่คงที่ แต่เป็นสิ่งที่แปรค่าได้ ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ของการทดสอบ เช่น ชนิด ขนาด รูปร่างของชิ้นทดสอบ วิธีเตรียมชิ้นทดสอบ ชนิดและระบบเครื่องทดสอบ อัตราเร็วของการดึงยาง อุณหภูมิ และสภาวะแวดล้อมต่างๆ ของการทดสอบ ตลอดจนประวัติการถูกดึงของชิ้นทดสอบ เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 ผลของความเร็วในการทดสอบต่อค่าความทนแรงดึง [4]

Compound	Pure gum		Soft black filler		Gas black filler		China clay filler	
	เร็ว	ช้า	เร็ว	ช้า	เร็ว	ช้า	เร็ว	ช้า
Elongation (%)	ความทนแรงดึง (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)							
100	92	56	250	180	390	295	470	345
200	161	107	435	355	910	810	940	705
300	330	173	705	580	1700	1540	1460	1215
400	329	270	1225	1070	2610	2430	2130	1980
500	530	455	2010	2025	3430	3415	2840	2840
600	912	895	2990	3085	-	-	-	-
700	1770	1760	-	-	-	-	-	-
Tensile strength	3120	2850	3040	3705	3704	4280	2840	2900

จากข้อมูลแสดงว่าความทนแรงดึงไม่ใช่ค่าคงที่เหมือนค่าความถ่วงจำเพาะ ดังนั้น ขึ้นตัวอย่าง ยางที่ทำการทดสอบต้องทำภายใต้ภาวะเดียวกัน โดยนำสมบัติที่ได้มาเปรียบเทียบกัน และใช้สมบัติ เหล่านี้เป็นเครื่องชี้คุณภาพของยาง ไม่ว่าจะเป็นการทดสอบเพื่อประเมินวัสดุ เพื่อพัฒนาสูตร เพื่อควบคุม คุณภาพ เพื่อการออกแบบ หรือเพื่อทำมาตรฐานผลิตภัณฑ์ก็ตาม

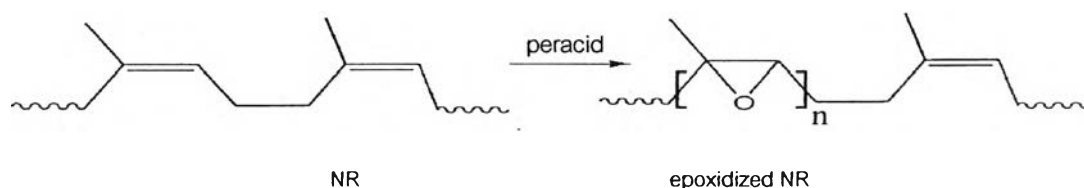
2.2 ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)

2.2.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) มีหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลของ ยางธรรมชาติอย่างกระจุกกระจายไม่สม่ำเสมอในปริมาณต่างๆ เช่น ยาง ENR 25 และ ENR 50 จะมี หมู่อีพอกไซด์ 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งการสังเคราะห์ยาง ENR ด้วยวิธีต่างกัน จะได้ ยางที่มีโครงสร้างและสมบัติแตกต่างกัน กระบวนการอีพอกซิเดชันเป็นวิธีที่ใช้เตรียมยาง ENR ที่มี ประสิทธิภาพและให้ยางที่มีคุณภาพดีที่สุด [5] ตัวอย่างเช่น

กระบวนการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติด้วยเปอร์ออกไซด์

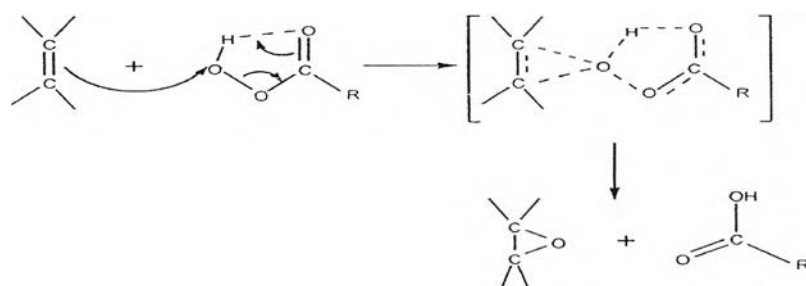
กระบวนการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติด้วยเปอร์ออกไซด์ ถูกค้นพบโดย Pummerer และ Burkard [6] ในปี ค.ศ. 1922 และให้โครงสร้างหมู่อีพอกไซด์บนสายโซ่โมเลกุลของยาง ดังแสดงในรูปที่ 2.4



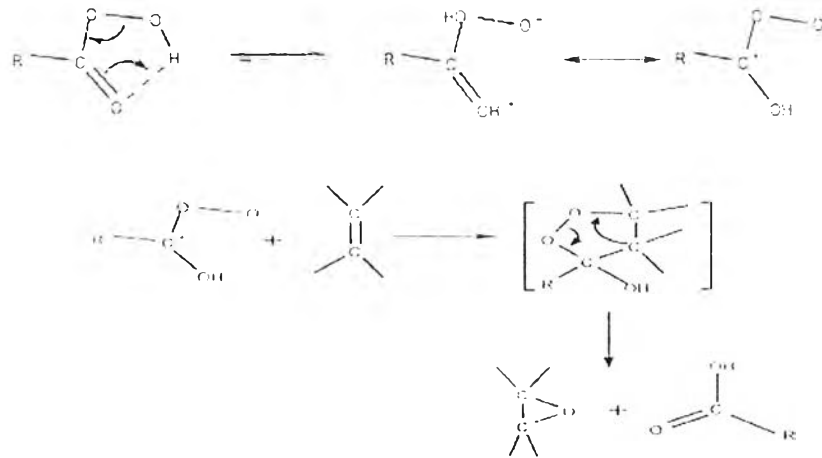
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยเปอร์ออกไซด์ [6]

กระบวนการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติด้วยเปอร์ออกไซด์ มี 2 กลไก คือ

1. Molecular mechanism (หรือ 1,1-addition mechanism) เสนอครั้งแรกโดย Bartlett เป็นกลไกที่อาศัยการเข้าเกาะของโอเลฟินส์บนโมเลกุลของเปอร์ออกไซด์ [7] ดังนี้



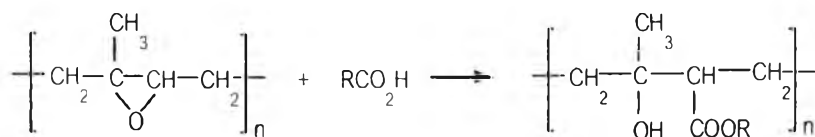
2. 1,3-Dipolar mechanism (หรือ 1,3-addition mechanism) เสนอโดย Kwart และ Hoffmann [11] เป็นกลไกที่อาศัยปฏิกิริยาการเข้าเติมแบบ 1,3-dipolar ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ (ได้จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี) บนโมเลกุลอโรเลฟินส์ ดังนี้



ปฏิกิริยาดังกล่าวจะให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีการเปิดออกของวงแหวนหมู่เอพิออกไซด์ ดังนั้น กระบวนการเอพิออกซิเดชันยางธรรมชาติด้วยเปอร์ออกซีแอซิดจึงไม่เป็นที่สนใจมากนัก

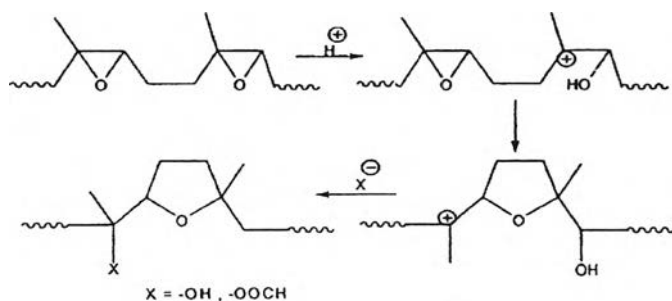
กระบวนการเอพิออกซิเดชันยางธรรมชาติด้วยกรด

ในปี ค.ศ. 1985 Gelling [8] พบว่าความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิของปฏิกิริยาเอพิออกซิเดชันเป็นตัวควบคุมปริมาณการเปิดวงที่เกิดขึ้น โดยถ้าความเข้มข้นของกรดและ/หรืออุณหภูมิที่ใช้สูงยางธรรมชาติเอพิออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับกรด ทำให้มีการเปิดออกของวงแหวนเอพิออกไซด์เป็นสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และเป็นผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้



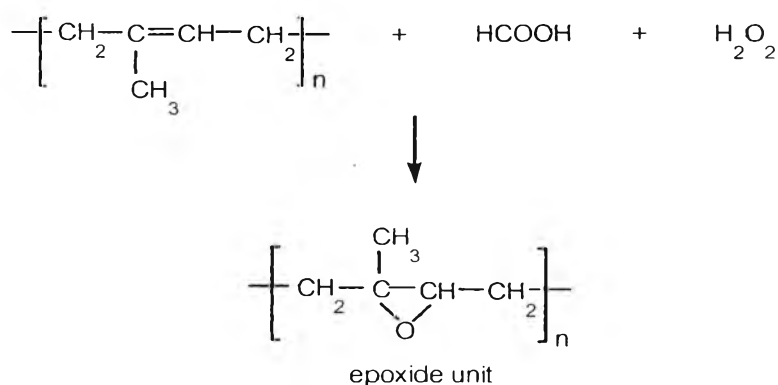
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์ [8]

อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่น่าจะเกิดขึ้นเมื่อมีหมู่เอพิออกไซด์มากๆ หรือมีหมู่เอพิออกไซด์ที่อยู่ติดกัน (เมื่อมีกรดอยู่ด้วย) จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งกันและกันและให้สารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูเรน (tetrahydrofuran) ดังนี้



กระบวนการอิพอกซิเดชันอย่างธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก

วิธี 'in situ' epoxidation นำมาอย่างธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิก เพื่อให้ได้ธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1982 (สิทธิบัตรของประเทศอังกฤษเลขที่ 2113692) โดยปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



หลังจากค้นพบวิธีนี้ธรรมชาติอิพอกซิไดซ์จึงเป็นที่สนใจอีกครั้งตั้งแต่ปี ค.ศ. 1988 เป็นต้นมา ประเทศมาเลเซียได้เริ่มผลิตธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ในเชิงการค้าขึ้นมา 2 เกรด คือ ENR 25 และ ENR 50 ซึ่งมีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ประมาณ 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

2.2.2 การวิเคราะห์ธรรมชาติอิพอกซิไดซ์

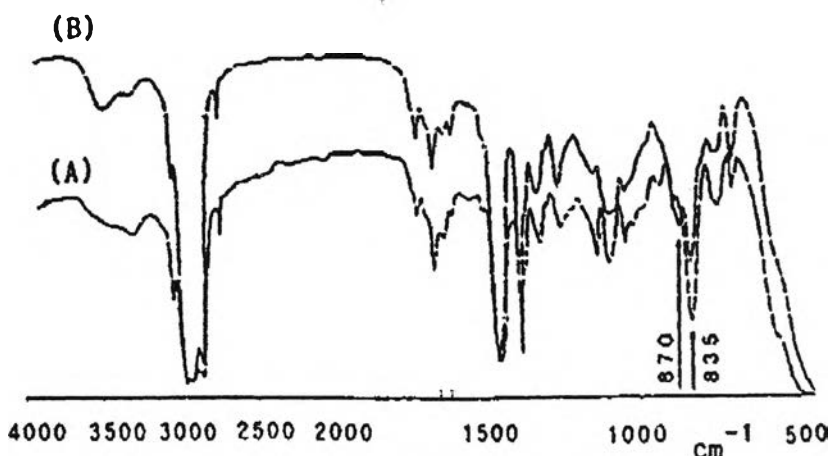
ถ้ามีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ต่ำ (ต่ำกว่า 15 โมลเปอร์เซ็นต์) จะสามารถวิเคราะห์โดยวิธีไทเทรตด้วย HBr ใน glacial acetic acid โดยใช้ crystal violet เป็น indicator แต่ถ้ามีหมู่อิพอกไซด์สูงจะสามารถวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกตรัม โปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ หรือการหาอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันด้วยเทคนิค DSC [9]

อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) [8]

ใช้วิเคราะห์หาหมู่เฉพาะตัวของสารที่เกิดหมู่อิพอกไซด์ พิสูจน์ได้จากการปรากฏของพีกที่เลขคลื่น 870 cm^{-1} และ 1240 cm^{-1} (แสดงการสั่นแบบเส้นของ C-O ของหมู่อิพอกไซด์) ที่มีการเพิ่มขึ้น และพีกที่เลขคลื่น 835 cm^{-1} (แสดงการสั่นแบบงอของ C-H ใน *cis*-1,4-polyisoprene) ที่มีการลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และเปอร์เซ็นต์อิพอกซิเดชันคำนวณได้โดยอาศัยวิธีของ Davey และ Loadman [15] ดังนี้

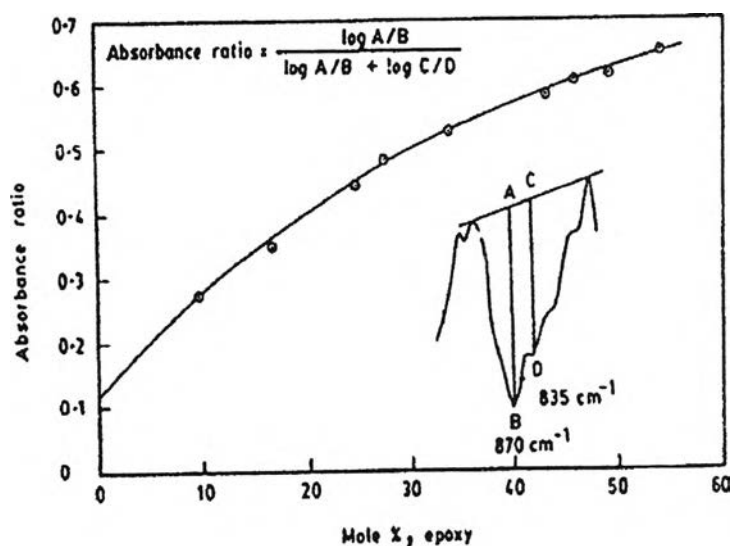
$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{835} + a_{870}}$$

เมื่อ	Ar	คือ	ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสง
	a_{835}	คือ	ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}
	a_{870}	คือ	ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}



รูปที่ 2.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (B) ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ [8]

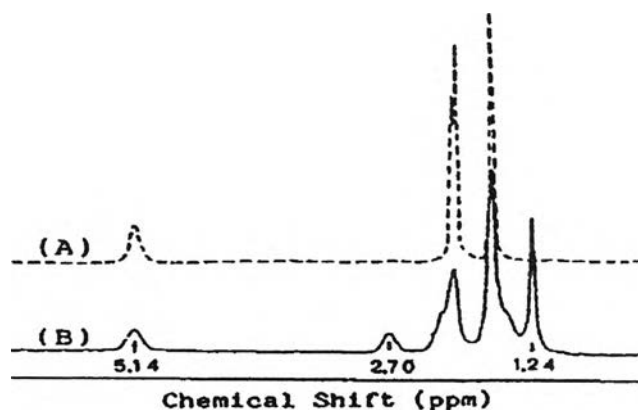
นำค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อิพอกไซด์ โดยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่พล็อตระหว่างค่าโมลเปอร์เซ็นต์อิพอกไซด์กับอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น $835/870 \text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กราฟมาตรฐานสำหรับหาโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของ ENR วิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR [8]

โปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance, $^1\text{H NMR}$) [8]

ใช้หาตำแหน่งโปรตอนของหมู่อีพอกไซด์ที่เกิดขึ้น พิสูจน์ได้จากการลดลงของสัญญาณเรโซแนนซ์โปรตอนที่ 5.14 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของโอเลฟินส์ของโมเลกุล *cis*-1,4-isoprene ($\text{CH}_3\text{-CH=CH}$) และการเกิดสัญญาณปรากฏที่ 2.70 ppm (สัญญาณวงแหวนอีพอกไซด์ -CH- ที่ต่อกับ -O-) นอกจากนี้ยังปรากฏสัญญาณที่ 1.24 ppm ซึ่งโปรตอนของหมู่เมทิลของอีพอกไซด์ (สัญญาณ -CH₃- ที่ต่อกับ -C- ที่ต่อกับ -O-) อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ (A) ยางธรรมชาติ และ (B) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ [8]

สำหรับการวิเคราะห์หมู่ไฮดรอกไซด์ที่น้อยมาก (มีโมลเปอร์เซ็นต์ 1 ถึง 1.5) จะสามารถวิเคราะห์ด้วยวิธีที่ต่างกัน เช่น หา gel content โดยใช้เตตระไฮโดรฟูรานเป็นมาตรฐานที่อุณหภูมิห้อง หรือการหาความหนืดด้วย Ubbelohde viscometer [9]

2.2.3 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ [10]

ยาง ENR ที่ถูกผลิตในทางการค้า มี 2 เกรด คือ ยาง ENR 25 และ ENR 50 โดยสมบัติกายภาพ และ T_g จะเปลี่ยนไปตามการเพิ่มของระดับอีพอกซีเดชัน โดยยาง ENR 25 มี $T_g = -45^{\circ}\text{C}$ ส่วนยาง ENR 50 มี $T_g = -20^{\circ}\text{C}$ และยาง ENR 50 มีความทนน้ำมันเช่นเดียวกับยางสังเคราะห์ เช่น ยางคลอโรพรีน และยางบิลทิล เป็นต้น นอกจากนี้ ยาง ENR ยังสามารถเกิดผลึกจากการดึงยืด (strain crystallization) เช่นเดียวกับยางธรรมชาติจึงทำให้มีสมบัติด้านการดึงและความล้าที่ดีเยี่ยม (superior tensile and fatigue properties)

กระบวนการอีพอกซีเดชันจะเพิ่มสภาพความมีขั้วให้กับพอลิเมอร์ จึงทำให้มีความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ ไนลอน และยางคาร์บอกซีเลเตดไนไตรล์ (carboxylated nitrile rubber) เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของยาง ENR ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ และยางไนไตรล์ (NBR)

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของยาง ENR ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ และยางไนไตรล์ [8]

สมบัติ	NR	ENR 50	ENR 25	NBR
Cure time, min at 150°C	45	22	40	50
Tensile strength, MPa	27.0	27.3	25.6	15.3
Elongation at break, %	550	565	580	365
Modulus at 300%, MPa	7.7	8.7	6.7	9.0
Hardness, IRHD	59	58	52	61
Resilience at 23°C	78	24	59	32
Fatigue, 50-150% extension, kcs	1300	317	615	35

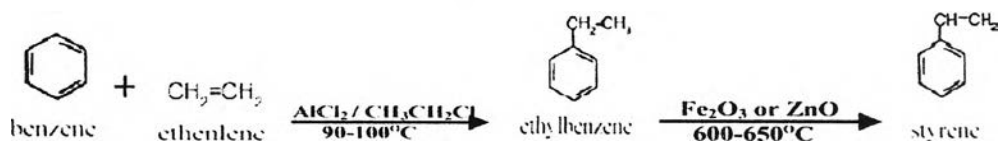
2.3 พอลิสไตรีน (Polystyrene) [11]

พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ได้จากการสังเคราะห์สไตรีนมอนอเมอร์ด้วยวิธีแบบรวมตัว (addition polymerization) ได้เป็นพอลิสไตรีนชนิดใช้งานทั่วไป (general purpose polystyrene, GPPS) ถูกผลิตขึ้นครั้งแรกโดยบริษัท I.G. Farbenindustrie ประเทศเยอรมัน และบริษัท Dow chemical ประเทศสหรัฐอเมริกา การนำพอลิสไตรีนมาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ได้รับความนิยมมานานแล้ว เนื่องจากขึ้นรูปง่าย และมีความใส ทำให้มองเห็นผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่ได้ชัดเจน

พอลิสไตรีนมีความโปร่งใส แข็งแต่เปราะ ไม่ดูดความชื้น ไม่นำไฟฟ้า ฉนวนต่อสารเคมี ทนกรด ทนด่าง ผสมสีได้ง่าย ทั้งยังขึ้นรูปได้ง่าย ทนความร้อนได้ดี และละลายได้ดีในตัวทำละลายอะโรมาติก เช่น เบนซีน และโทลูอีน เป็นต้น จัดเป็นพลาสติกที่มีน้ำหนักเบาที่สุดในพลาสติกชนิดแข็ง สามารถเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ได้ง่าย เช่น SBR SAN และ ABS เป็นต้น

2.3.1 การเตรียมมอนอเมอร์ [11]

อุตสาหกรรมการเตรียมสไตรีนมอนอเมอร์จากเบนซีนมีดังนี้



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในขั้นตอนดีไฮโดรเจนเนชัน (ขั้นตอนที่ 2) อาจเป็นออกไซด์ของโลหะ เช่น Cr_2O_3 , Cu_2O และ K_2O เป็นต้น สไตรีนที่ได้สามารถแยกออกจากเอทิลเบนซีน และทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นแบบลำดับส่วนและลดความดัน อีกทั้งมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นเฉพาะตัวคล้ายกลิ่นกระเทียม และมีจุดเดือด 145 องศาเซลเซียส

2.3.2 พอลิเมอไรเซชัน [12]

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนมีได้ทั้งแบบบัลค์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย และแบบอิมัลชัน

พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization)

เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ประกอบด้วยสไตรีนมอนอเมอร์ สารเริ่มต้นปฏิกิริยาประเภทเปอร์ออกไซด์ และอาจเติมตัวทำละลายลงไปเล็กน้อย ในระหว่างการเตรียมอาจเกิดจุดร้อน (heat spot) ในเครื่องปฏิกรณ์ เป็นผลให้พอลิเมอไรท์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สม่ำเสมอ หรือเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า "ทรมมส์ดอร์ฟ" (Trommsdorf) ดังนั้น จึงแก้ปัญหาดังกล่าวโดยแบ่งขั้นตอนการสังเคราะห์เป็น

2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรก เรียกว่า ขั้นพรีพอลิเมอร์ไรเซชัน (prepolymerization) ซึ่งมีแต่สไตรีนมอนอเมอร์ เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาด้วยความร้อน (thermal polymerization) ที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไป 33-35% และในเครื่องปฏิกรณ์จะประกอบด้วยสายโซ่พอลิเมอร์สั้นๆ และมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ในขั้นที่สอง ของผสมที่ได้จากขั้นแรกจะถูกถ่ายไปยังหอปฏิกิริยาซึ่งสูงประมาณ 25 ฟุต ในหอปฏิกิริยาดังกล่าวของเหลวจะไหลจากด้านบนลงด้านล่าง ซึ่งแต่ละตอนของหอ จากบนสู่ล่างนั้นมีช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 110-180 องศาเซลเซียส ส่วนตรงกลางหอนี้มีอุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส และส่วนด้านล่างสุดของหอนี้มีอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ และอีกเหตุผลหนึ่ง คือ เพื่อไล่มอนอเมอร์ที่เหลือติดมากับพอลิเมอร์ออก ส่วนพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะเข้าสู่เครื่องอัดรีดเพื่อทำเป็นเม็ดพอลิสไตรีนต่อไป

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization)

เป็นกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันที่แก้ปัญหาค่าการเตรียมพอลิสไตรีนแบบบัลค์ที่มีปัญหาเรื่องการถ่ายเทความร้อนขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป และความหนืดที่สูงขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้ควบคุมการผลิตได้ยาก อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งการเตรียมพอลิสไตรีนแบบสารละลายประกอบด้วยสไตรีนมอนอเมอร์ สารเริ่มต้นปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และสารถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer agent) ตัวทำละลายส่วนใหญ่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีจุดเดือดปานกลาง เช่น โทลูอีน และไซโคลเฮกเซน เป็นต้น

การเตรียมพอลิสไตรีนแบบสารละลายจะได้พอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสม่ำเสมอ แต่ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง เนื่องจากราคาของตัวทำละลายและค่าใช้จ่ายในการนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างสูง ดังนั้น กระบวนการนี้จึงไม่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์ แต่จะใช้ในห้องปฏิบัติการมากกว่า

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบสารละลาย มีข้อจำกัดเรื่องค่าใช้จ่ายของตัวทำละลาย ซึ่งตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดมีค่าการถ่ายเทความร้อนต่ำ เพราะมีค่าความจุความร้อนต่ำ ส่วน "น้ำ" เป็นตัวทำละลายที่มีจุดเดือดและค่าความจุความร้อนสูง และที่สำคัญ คือ ไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวทำละลายในการเตรียมพอลิสไตรีน แต่น้ำเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูง ไม่สามารถละลายสไตรีนมอนอเมอร์และพอลิสไตรีนได้ ดังนั้น จึงมีการผสมผสานระหว่างการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์และแบบสารละลายเข้าด้วยกัน ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการแบบแขวนลอย โดยสไตรีนมอนอเมอร์และสารเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยาจะกระจายเป็นเม็ดเล็กๆ แขวนลอยอยู่ในน้ำ ด้วยการใส่ไบพัตตี และสารช่วยการกระจาย (dispersant) หรือสารเพิ่มเสถียรภาพ

(stabilizer) โดยสารทั้งสองจะหุ้มเม็ดสไตรีนเพื่อป้องกันการรวมตัว ซึ่งภายในเม็ดสไตรีน มอนอเมอร์ที่แขวนลอยจะเหมือนเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (microreactor) และจะมีการถ่ายโอนความร้อนดีกว่ากระบวนการแบบสารละลาย โดยทั่วไปนิยมใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารช่วยกระจาย ซึ่งลักษณะและขนาดของเม็ดพอลิสไตรีนที่เตรียมได้จะถูกควบคุมด้วยความเร็วของการกวน และอัตราส่วนโดยปริมาตรของสไตรีนมอนอเมอร์และน้ำที่เติมเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์

ข้อเสียของการเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบแขวนลอย คือ ปริมาณเม็ดพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ต่อครั้งค่อนข้างน้อย เนื่องจากปริมาตรส่วนใหญ่ในเครื่องปฏิกรณ์เป็นน้ำ (70%) และเม็ดพอลิสไตรีนที่ได้มีความชื้นสูง จึงต้องนำไปอบก่อนใช้งาน บางครั้งการอบด้วยความร้อนสูงอาจทำให้เม็ดพอลิสไตรีนเปลี่ยนสีได้ ซึ่งปกติวิธีนี้นิยมใช้เตรียมโฟมพอลิสไตรีน (expandable polystyrene, EPS) เป็นส่วนใหญ่ เพราะสามารถเติมสารฟู (blowing agent) เข้าไปในระหว่างการผลิตได้

พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

การเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบอิมัลชัน จะมีวิธีและหลักการคล้ายกระบวนการแบบแขวนลอย ต่างกันตรงที่สารเริ่มต้นปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในน้ำซึ่งเป็นตัวกลางสำหรับการกระจาย ดังนั้น สารเริ่มต้นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate) โดยเม็ดสไตรีนจะแขวนลอยอยู่ในน้ำในลักษณะของคอลลอยด์ และมีสารประเภทสบู่ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ป้องกันไม่ให้เม็ดสไตรีนกลับมารวมตัวกัน

2.3.3 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ [11]

พอลิสไตรีนมีความหนาแน่น 1.04-1.06 g/cm^3 มีโครงสร้างเป็นแบบอะแทกติก และมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) หรือไม่มีความเป็นผลึกเลย พอลิสไตรีนที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติกสามารถเตรียมได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-นาคตา เช่น *n*-butyllithium แต่สมบัติไม่มีอะไรดีกว่าโครงสร้างแบบอะแทกติกมากนัก ดังนั้น จึงไม่มีการผลิตพอลิสไตรีนแบบไอโซแทกติกในเชิงพาณิชย์

พอลิสไตรีนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิด ได้แก่ ตัวทำละลายจำพวกอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน และโทลูอีน เป็นต้น ตัวทำละลายจำพวกคลอริเนตไฮโดรคาร์บอน เช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) คลอโรฟอร์ม ($CHCl_3$) ไตรคลอโรเอทิลีน ($CHCl=CCl_2$) คลอโรเบนซีน (Ar-Cl) และ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน (Ar-2Cl) เป็นต้น ตัวทำละลายจำพวกคีโตน เช่น เมทิลเอทิลคีโตน ($CH_3CH_2COCH_3$) แต่ไม่ละลายในอะซีโตน และตัวทำละลายจำพวกเอสเทอร์ เช่น เอทิลอะซิเตต ($CH_3COOC_2H_5$) แต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว เช่น เฮกเซน และเฮปเทน เป็นต้น

พอลิสไตรีนมีสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีทั่วไปเช่นเดียวกับไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์อื่นๆ แต่สามารถทนกรดแก่ และเบสแก่ทั่วไปได้ดี อีกทั้งสามารถทนกรดเฮไลด์ ตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์ทั่วไป อย่างไรก็ตาม สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์นี้จะลดลง ถ้าพอลิเมอร์สัมผัสกับแสงแดดที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานๆ (เช่น อาจเปลี่ยนเป็นสีเหลืองและเกิดรอยแตกได้)

สมบัติของพอลิสไตรีนที่ทำให้ได้รับความสนใจในเชิงการค้า คือ ขึ้นรูปง่าย โดยเฉพาะด้วยการฉีดแบบ (injection molding) และพอลิสไตรีนหลังการเติมสาร เช่น พลาสติไซเซอร์ แอนติออกซิแดนท์ สเตบิลไลเซอร์ที่เหมาะสมแล้ว จะสามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์มากมาย เช่น เป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์เครื่องใช้ ไฟฟ้า ด้ามปากกา ลูกคลื่น ไม้บรรทัด ภาชนะ ขวดบรรจุอาหาร ของเด็กเล่น และโฟม เป็นต้น

2.4 อิมัลชันพอลิเมอร์ (Emulsion polymers) [13]

อิมัลชันพอลิเมอร์ประกอบด้วยพอลิเมอร์ซึ่งมีขนาดอนุภาค 0.05-5.0 ไมครอน กระจายลอยตัวอย่างเสถียรในตัวกลางที่เป็นน้ำ โดยมีอิมัลซิไฟเออร์อยู่ที่รอยต่อระหว่างน้ำและอนุภาคพอลิเมอร์

ข้อดีของอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ

- ในการใช้งานหลายๆ ด้าน การใช้อิมัลชันพอลิเมอร์มีความเหมาะสมมากกว่าวิธีอื่นๆ เช่น การทำสี สารเคลือบผิว การเคลือบกระดาษ และกาว เป็นต้น

- การควบคุมขั้นตอนการเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiation) และขั้นตอนการสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) สามารถทำได้ง่าย อีกทั้งอุณหภูมิไม่สูงมาก (0-80 องศาเซลเซียส)

- มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง จึงทำให้พอลิเมอร์มีระดับของพอลิเมอร์ไรเซชัน (degree of polymerization) สูงตามไปด้วย

- สามารถทำเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องได้ง่าย และเหมาะกับงานในด้านอุตสาหกรรม

- ความหนืดของอิมัลชันไม่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังนั้น จึงเกิดพอลิเมอร์ที่มีเปอร์เซ็นต์สูงโดยมีความหนืดต่ำได้

- ตัวกลางที่ใช้มักเป็นน้ำจึงไม่มีปัญหาเรื่องราคาของตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวกลาง

2.4.1 ส่วนประกอบของอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน

ในระบบของอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1. ตัวกลาง (continuous phase) ได้แก่ น้ำ ซึ่งหน้าที่
 - เป็นตัวระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา
 - เป็นสารที่ช่วยให้เกิดการกระจายตัวของสารเริ่มต้นปฏิกิริยา และอิมัลซิไฟเออร์

น้ำที่ใช้ในอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันต้องปราศจากไอออนต่างๆ ซึ่งน้ำที่มีไอออนสามารถยับยั้งปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชัน และลดประสิทธิภาพของอิมัลซิไฟเออร์ โดยไปลดความว่องไวของประจุ และทำให้เปอร์ซัลเฟตไม่ละลายด้วย

2. มอนอเมอร์ (monomer)

3. อิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน โดยเป็นสารที่ทำให้เกิดการกระจายตัวของ เป็นโมเลกุลที่มีทั้งสภาพโพลาร์ (ไฮโดรฟิลิก) และนอนโพลาร์ (ไฮโดรโฟบิก) อยู่ด้วยกัน ซึ่งสามารถแบ่งประเภทตามหมู่ไฮโดรฟิลิกและไฮโดรโฟบิก ดังนี้

3.1 อิมัลซิไฟเออร์ประเภทแอนไอออนิก (anionic emulsifier) ที่นิยมใช้ คือ เกลือ แอลคาไลน์ของออร์แกนิกคาร์บอกซิลิกแอซิดที่มีคาร์บอน 12-18 อะตอม สารที่มีคาร์บอนน้อยกว่า 12 อะตอม จะละลายมากเกินไป และถ้ามีคาร์บอนมากกว่า 18 อะตอม จะละลายได้ยาก สารนี้จะทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวได้ดีมากในช่วง pH 9-11

3.2 อิมัลซิไฟเออร์ประเภทนอนไอออนิก (nonionic emulsifier) ได้แก่ สารพวก เอสเทอร์ของพอลิแอลกอฮอล์ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีเสถียรภาพที่ดีที่ pH ต่างๆ

หน้าที่ของอิมัลซิไฟเออร์

- ลดแรงตึงผิวระหว่างมอนอเมอร์และน้ำ เพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวของตัวที่เสถียร
- ทำให้มอนอเมอร์เป็นอนุภาคขนาดเล็กที่เสถียร
- ทำให้เกิดไมเซลล์ (micelle) ซึ่งเป็นตำแหน่งที่เกิดพอลิเมอร์โรเซชัน
- ทำให้เกิดอนุภาคพอลิเมอร์ และป้องกันไม่ให้เกิดการเกาะกันเป็นก้อนทั้งในระหว่าง

และหลังปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชัน

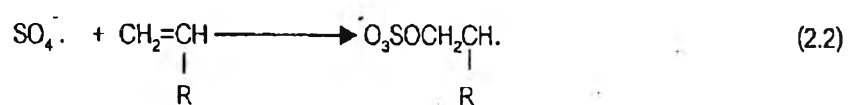
ลักษณะสำคัญอีกอย่างหนึ่งของอิมัลซิไฟเออร์ คือ critical micelle concentration (CMC) ซึ่งหากความเข้มข้นของอิมัลซิไฟเออร์ต่ำกว่า CMC จะไม่เกิดไมเซลล์ขึ้น

4. สารเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiation) มีความสำคัญไม่น้อยกว่าอิมัลซิไฟเออร์ โดยสารเริ่มต้นปฏิกิริยาอาศัยคุณสมบัติในการแตกตัว (เช่น แอมโมเนียม โซเดียม และโปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต) และแตกตัวให้ฟรีเรดิคัลที่อุณหภูมิเหมาะสม ซึ่งฟรีเรดิคัลจะทำปฏิกิริยากับไวนิลมอนอเมอร์ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

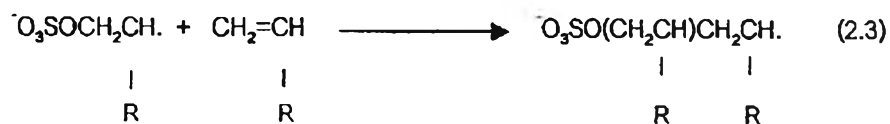
การเกิดฟรีเรดิคัล



ขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator)

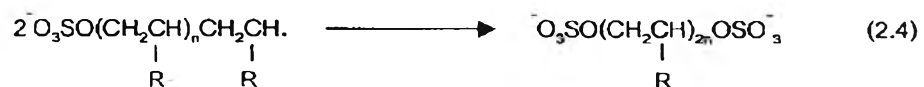


ขั้นตอนดำเนินปฏิกิริยา (propagation)

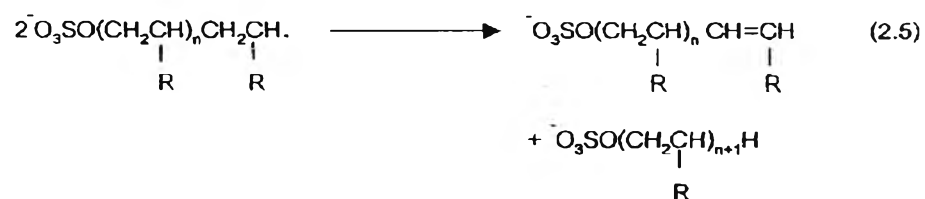


ขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination)

1. โดยคอมบิเนชัน



2. โดยดิสพรอพชันเนชัน



2.4.2 ตัวแปรที่มีผลต่ออิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

- เสถียรภาพของมอนอเมอร์
- ชนิดและเสถียรภาพของสารเริ่มต้นปฏิกิริยา
- ชนิดของอิมัลซิฟายเออร์
- สารยับยั้งปฏิกิริยา

2.4.3 ผลของอุณหภูมิต่ออิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

เมื่ออุณหภูมิในระบบเพิ่มขึ้นมีผลต่ออิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน ดังนี้

- ความเข้มข้นของฟรีแรดิคัลเพิ่มขึ้นเป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น
- โมเชลล์เพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นด้วย
- อัตราการแพร่ของมอนอเมอร์เข้าไปยังอนุภาคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น
- อัตราการแพร่ของฟรีแรดิคัลเข้าไปยังอนุภาคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ยังมีผลข้างเคียงที่เกิดขึ้นอีก ซึ่งมักเกิดในระหว่างปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยผลเหล่านี้ได้แก่

- ความไม่เสถียรภาพของอิมัลชัน เนื่องจากการจับตัวเป็นก้อนหรือความหนืดเปลี่ยนไป
- การเกิดเจลพอลิเมอร์ (Gelled polymer)
- การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

2.4.4 สมบัติทางกายภาพของอิมัลชัน

1. เสถียรภาพของอนุภาคอิมัลชัน บอกได้จากเปอร์เซ็นต์การเกาะเป็นก้อนของอนุภาคว่ามากหรือน้อย ถ้ามากหมายความว่าอิมัลชันมีเสถียรภาพน้อย และเสถียรภาพนี้ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ดังนี้

- ปริมาณและชนิดของอิมัลซิฟายเออร์ ซึ่งมีขอบเขตในการพิจารณากว้างมาก บางชนิดสามารถให้เสถียรภาพที่ดีโดยไม่ต้องใช้สารอื่นๆ แต่บางชนิดต้องใส่สารเพิ่มเสถียรภาพช่วย และถ้าอิมัลซิฟายเออร์มีประสิทธิภาพไม่ดี กล่าวคือ ไม่สามารถปกคลุมอนุภาคได้ทั่วถึง จะทำให้เกิดการเกาะกันเป็นก้อนใหญ่ได้ ดังนั้น จึงแก้ไขด้วยการเพิ่มปริมาณอิมัลซิฟายเออร์อีก

- ผลของความเป็นกรดต่าง การปรับ pH บางครั้งมีความจำเป็นในการทำให้อิมัลชันมีเสถียรภาพเพิ่มขึ้น บางทีอาจเติมบัฟเฟอร์ เช่น ฟอสเฟต กรดอะมิโน หลังปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุดลง

- อุณหภูมิที่สูงหรือต่ำเกินไปจะมีผลทำให้ประสิทธิภาพของอิมัลซิฟายเออร์หมดไป ซึ่งส่งผลต่อเสถียรภาพของอิมัลชัน
- แรงเฉือน หากรุนแรงเกินไปจะมีผลต่อเสถียรภาพของอิมัลชัน ทำให้อิมัลซิฟายเออร์หลุดออกมา

2. ความหนืด (viscosity) ของอิมัลชันนั้น ไม่ได้เกิดจากการที่พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง หรือมีระดับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสูง แต่เกิดจาก

- ชนิดของอิมัลซิฟายเออร์
- จำนวนอนุภาคที่อยู่ในอิมัลชัน หรือความเข้มข้นของอนุภาค โดยถ้ามีอนุภาคมากก็ให้ความหนืดสูง เพราะเมื่อมีจำนวนอนุภาคมากก็มีพื้นผิวทั้งหมดมากขึ้นด้วย
- ขนาดอนุภาค ถ้ามีขนาดเล็กนั้นจะเป็นผลให้ความหนืดสูง เพราะมีพื้นผิวทั้งหมดมากเช่นเดียวกัน

3. ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) คือ ค่าที่บอกว่าสารมีความหนาแน่นเป็นกี่เท่าของน้ำ และสามารถบ่งบอกความเข้มข้นของสารแต่ละตัวในของผสมได้

4. ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค (particle size and particle size distribution) ในระบบอิมัลชัน อินเทอร์นัลเฟส (internal phase) ของอิมัลชันกระจายตัวอยู่ในรูปทรงกลมที่มีลักษณะเป็นหยดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่า 0.1 ไมครอน ซึ่งส่วนใหญ่มีขนาดเล็กกว่า 0.25 ไมครอน และขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุดที่พบนั้นใหญ่กว่า 0.25 ไมครอน ประมาณ 100 เท่า

ขนาดของอนุภาคขึ้นกับสิ่งต่างๆ ดังนี้

- ความเข้มข้นของสารเริ่มต้นปฏิกิริยา ถ้ามีความเข้มข้นสูงจะให้ขนาดอนุภาคเล็ก แต่มีผลทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีการกระจายขนาดของอนุภาคสูง
- อุณหภูมิที่ใช้ต้องไม่สูงหรือต่ำเกินไป
- อัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าสูงขึ้นจะทำให้ได้ขนาดอนุภาคที่เล็ก
- ชนิดและปริมาณของอิมัลซิฟายเออร์ เช่น ถ้าใช้อิมัลซิฟายเออร์แบบประจุลบและมีความเข้มข้นต่ำ จะทำให้อนุภาคมีขนาดเล็ก และขนาดอนุภาคมีผลต่อสิ่งต่างๆ ภายในระบบของอิมัลชัน คือ มีผลต่อลักษณะที่ปรากฏให้เห็นของอิมัลชัน ดังได้แสดงในตารางที่ 2.4

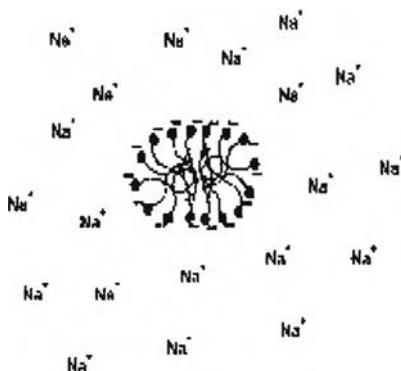
ตารางที่ 2.4 ลักษณะปรากฏที่ขนาดต่างๆ ของอนุภาคอิมัลชัน

ขนาดของอนุภาค	ลักษณะที่ปรากฏ
Micro globules	เห็นเป็น 2 ส่วน
1 ไมครอน	ขาวเหมือนน้ำมัน
0.1-1 ไมครอน	มีสีขาวอมฟ้า
0.05-0.1 ไมครอน	มีสีเทา และกึ่งโปร่งใส
0.05 ไมครอน	โปร่งใส

ลักษณะที่ปรากฏให้เห็นของอิมัลชันจะทำให้สามารถประมาณขนาดอนุภาคได้ว่ามีขนาดเท่าไร และมีผลต่อความหนืดของอิมัลชัน คือ ถ้าขนาดอนุภาคเล็กกลงจะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น เพราะพื้นที่ผิวอนุภาคที่มากขึ้นจึงทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคมากขึ้น และส่งผลให้มีความหนืดเพิ่มขึ้น

2.5 กลไกของพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Mechanism of emulsion polymerization) [14]

อิมัลซิฟายเออร์มีความสำคัญต่อกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยโมเลกุลของอิมัลซิฟายเออร์ประกอบด้วยส่วน 2 ส่วน คือ ส่วนที่ละลายน้ำ และส่วนที่ไม่ละลายน้ำ โดยส่วนที่ละลายน้ำมีหมู่คาร์บอกซิเลต ($-COO^-Na^+$) ซึ่งมีสภาพขั้วอยู่ที่ปลายโมเลกุล ส่วนที่ไม่ละลายน้ำเป็นส่วนของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีสภาพขั้ว โมเลกุลของอิมัลซิฟายเออร์อยู่ในลักษณะเป็นกลุ่มก้อนเล็กๆ เรียกว่า "ไมเซลล์" (micelles) ซึ่งแต่ละไมเซลล์ประกอบด้วยโมเลกุลของสบู่ 50-100 โมเลกุล ซึ่งมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยที่ปลายโมเลกุลที่มีสภาพขั้วนั้นชี้ออกข้างนอกเพราะละลายน้ำ

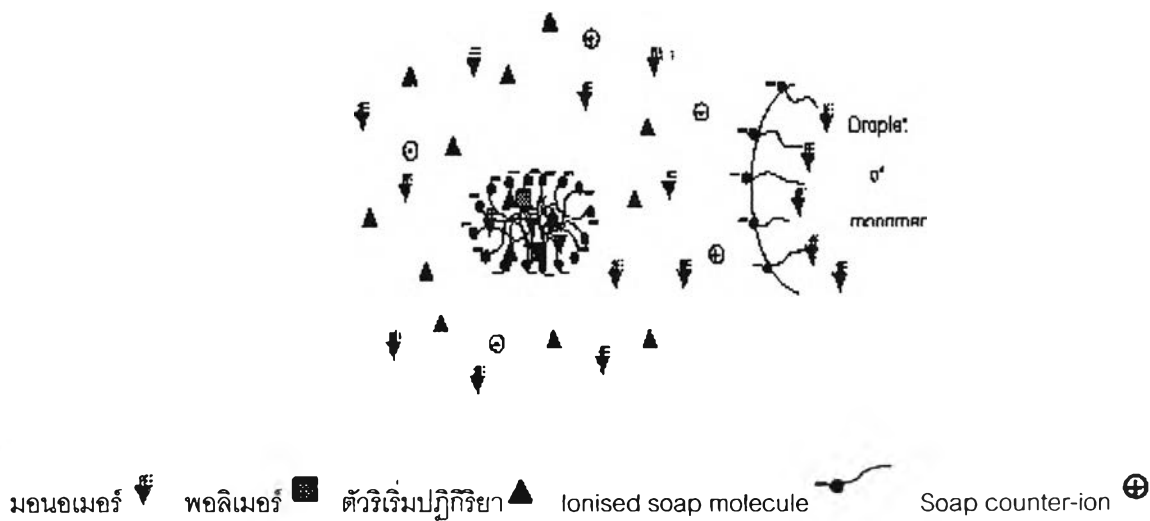


รูปที่ 2.9 ลักษณะของไมเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลสบู่หลายๆ โมเลกุล [15]

ในระบบประกอบด้วยอนุภาคต่างกัน 3 ชนิด คือ หยดมอนอเมอร์ (monomer droplets) ไมเซลล์ที่ไม่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน และไมเซลล์ที่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งจะพองโตขึ้นเมื่อมอนอเมอร์ละลายเข้าไปภายในไมเซลล์

ภายในหยดมอนอเมอร์จะไม่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน หากแต่จะเกิดในไมเซลล์ ซึ่งหยดมอนอเมอร์มีขนาดใหญ่กว่าไมเซลล์ การพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดเมื่อโมเลกุลของสารเริ่มต้นปฏิกิริยาแพร่เข้าไปในไมเซลล์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น หลังจากนั้นมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์จะแพร่เข้าไปในไมเซลล์เรื่อยๆ ซึ่งเป็นขั้นแพร่ขยายในไมเซลล์ และทำให้หยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็กลง ขณะที่ไมเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น จนกระทั่งมีการเปลี่ยนแปลงไป 50-80% หยดมอนอเมอร์จะหมดไปเพราะมอนอเมอร์แพร่เข้าไปในไมเซลล์หมด ดังนั้น ไมเซลล์จึงประกอบด้วยพอลิเมอร์ และมอนอเมอร์บางส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่า อนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์ การพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดขึ้นไปอีกระยะหนึ่งแล้ว อัตราการพอลิเมอร์ไรเซชันจะลดลงเนื่องจากความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในไมเซลล์ลดลง ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจะเกิดสมบูรณ์ และเป็นปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดเมื่อมีฟรีเรดิคัลตัวใหม่ซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์

การที่ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดในไมเซลล์ เพราะปริมาณของไมเซลล์มีมากถึง 10^{10} - 10^{20} ไมเซลล์/ลบ. ซม. ขณะที่หยดมอนอเมอร์น้อยกว่ามากในตัวกลาง นอกจากนี้ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไประยะหนึ่งแล้วหยุดกวน หยดมอนอเมอร์จะรวมตัวเป็นหยดน้ำมันที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งจะตรวจไม่พบว่ามีพอลิเมอร์เกิดขึ้น ดังนั้น จึงยืนยันได้ว่าไม่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในหยดมอนอเมอร์ โดยหยดมอนอเมอร์จะทำหน้าที่เหมือนแหล่งจ่ายมอนอเมอร์ให้แก่ไมเซลล์ ทั้งนี้เพื่อให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนินไปได้เรื่อยๆ รูปที่ 2.10 แสดงการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันภายในไมเซลล์



รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์ [15]

2.6 จลนพลศาสตร์ของการเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน [15]

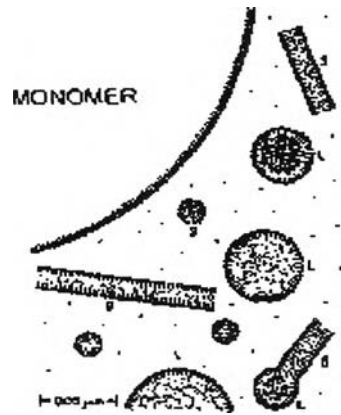
การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันสามารถแบ่งออกเป็น 3 ระยะ ดังนี้

ระยะที่ 1

ฟรีเรดิคัลสายโซ่สั้นๆ (short chain radicals) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างฟรีเรดิคัลของสารเริ่มต้นปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในวัฏภาคน้ำแพร่เข้าไปในไมเซลล์ของสบู่ และจึงเริ่มต้นการพอลิเมอร์โดยเรียกไมเซลล์นี้ว่า "อนุภาคลาเท็กซ์" (latex particle) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปไมเซลล์จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากมอนอเมอร์จากวัฏภาคน้ำแพร่เข้าไปในอนุภาคลาเท็กซ์เพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันมอนอเมอร์ในวัฏภาคน้ำก็เพิ่มขึ้น โดยการถ่ายโอนมาจากหยดมอนอเมอร์ ดังนั้น หยดมอนอเมอร์จึงทำหน้าที่เป็นแหล่งป้อนมอนอเมอร์ (reservoir of monomer) สำหรับการพอลิเมอร์ในอนุภาคลาเท็กซ์

แรงผลักดันให้มอนอเมอร์แพร่ไปยังอนุภาคลาเท็กซ์ คือ พลังงานเสรีของการผสมกัน (free energy of mixing) ซึ่งมาจากพลังงานเสรีที่เปลี่ยนแปลงระหว่างผิว (interfacial) ของระบบ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของอนุภาคจากการพองตัว แต่อนุภาคลาเท็กซ์สามารถดูดซับมอนอเมอร์ได้จนถึงภาวะอิ่มตัว โดยดูได้จากสัดส่วนปริมาตรสมดุลของมอนอเมอร์ (equilibrium volume fraction of monomer, Φ_m) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานเสรีที่เปลี่ยนแปลงระหว่างผิวและพลังงานเสรีของการผสมกัน สำหรับเอทิลีน ไวนิลคลอไรด์ บิวตะไดอีน สไตรีน เมทิลเมทาคริลิต และไวนิลอะซีเตต จะมีค่า Φ_m เท่ากับ 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.71 และ 0.85 ตามลำดับ ดังนั้น ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในอนุภาคคงที่ตลอดเวลาตราบใดที่ยังมีหยดน้ำมอนอเมอร์อยู่ในวัฏภาคน้ำ

เมื่อปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชันดำเนินต่อไป อนุภาคลาเท็กซ์และพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นนั้น จำเป็นที่ต้องการอิมัลซิฟายเออร์มากขึ้นเพื่อให้คงเป็นอนุภาคลาเท็กซ์ไว้ได้ และหากอิมัลซิฟายเออร์ลดน้อยลงจนมีค่าต่ำกว่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต ทำให้ไมเซลล์ที่ไม่เกิดการพอลิเมอร์โรเซชันคงตัวและอยู่ในรูปของไมเซลล์ต่อไปไม่ได้ อีกทั้งทำให้ไม่เกิดการเริ่มต้นใหม่เพื่อกลายเป็นอนุภาคลาเท็กซ์ได้อีก จุดนี้เป็นจุดสิ้นสุดระยะที่ 1 ซึ่งเป็นระยะที่มีการเกิดนิวคลิเอชันของอนุภาค (particle nucleation หมายถึง การเกิดอนุภาคลาเท็กซ์ (latex particles) หรืออนุภาคพอลิเมอร์ (polymer particles) และเป็นจุดที่ไม่มีโซพไมเซลล์อยู่ในสารละลายน้ำอีกต่อไป) นั่นคือ ทำให้แรงดึงผิวของลาเท็กซ์เพิ่มขึ้นด้วย รูปที่ 2.11 แสดงการเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันระยะที่ 1



รูปที่ 2.11 การเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันระยะที่ 1 [15]

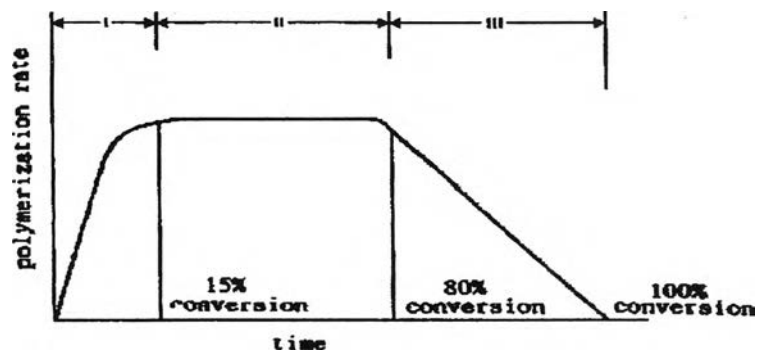
ระยะที่ 2

อนุภาคลาเทกซ์ที่เกิดในระยะที่ 1 ยังคงขยายขนาดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากจำนวนอนุภาคและความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในแต่ละอนุภาคมีค่าคงที่ ดังนั้น อัตราการพอลิเมอร์ไรซ์โดยรวม (overall rate of polymerization) จึงมีค่าคงที่ จนกระทั่งปฏิกิริยาดำเนินไป 50-80% หยดมอนอเมอร์ทั้งหมดไป และเกิดอนุภาคลาเทกซ์ที่เก็บมอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาเอาไว้

ระยะที่ 3

อัตราการพอลิเมอร์ไรซ์ลดลง เนื่องจากอนุภาคลาเทกซ์ได้ใช้มอนอเมอร์ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาในระยะที่ 2 ไปจนหมด และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเกือบ 100% ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ที่ได้ในขั้นสุดท้ายนี้อยู่ระหว่าง 0.05-0.2 ไมโครเมตร (ซึ่งเป็นขนาดระหว่างไมเซลล์และหยดของมอนอเมอร์)

รูปที่ 2.12 แสดงอัตราการพอลิเมอร์ไรซ์ที่แปรตามการดำเนินไปของปฏิกิริยา (conversion) ซึ่งขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น การขยายขนาด และการสิ้นสุดปฏิกิริยา โดยความสัมพันธ์ของอัตราเร็วเหล่านี้ขึ้นกับมอนอเมอร์ และภาวะของปฏิกิริยาตามที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 2.12 อัตราการพอลิเมอร์ไรซ์ในระบบอิมัลชันพอลิเมอร์เซชัน [15]

ตารางที่ 2.5 แสดงจำนวนอนุภาค (particle number, N) ซึ่งหมายถึงความเข้มข้นของอนุภาคพอลิเมอร์ (มีหน่วยเป็นจำนวนอนุภาคต่อมิลลิลิตร) ในแต่ละระยะ โดยจำนวนอนุภาคเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ปฏิกิริยาดำเนินไปในระยะที่ 1 แต่คงที่ในระยะที่ 2 และ 3

ตารางที่ 2.5 จำนวนอนุภาคในแต่ละระยะของการเกิดอิมัลชันพอลิเมโรเลชัน [15]

จำนวน	ระยะที่ 1	ระยะที่ 2	ระยะที่ 3
โซพไมเซลล์ (จำนวนไมเซลล์/มล)	10^{18}	0	0
หยดมอนอเมอร์ (จำนวนหยด/มล)	10^{12}	10^{12} (ขนาดเล็กกล)	0
อนุภาคลาเทกซ์ (จำนวนอนุภาค/มล)	0	10^{14} (ขนาดใหญ่ขึ้น-ขนาดคงที่)	10^{14}

การเกิดอนุภาคลาเทกซ์เริ่มในระยะที่ 1 พร้อมกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามเวลา เมื่อจำนวนอนุภาคเพิ่มมากขึ้น โดยมอนอเมอร์ได้แพร่เข้าไปแทนที่มอนอเมอร์ที่ถูกใช้ไปในอนุภาคลาเทกซ์ และการที่พอลิเมอร์เกิดมากขึ้นในอนุภาคลาเทกซ์ก็ยิ่งต้องการอิมัลซิฟายเออร์มากขึ้น (ขนาดใหญ่ขึ้น) ในขณะที่หยดมอนอเมอร์มีขนาดเล็กกล ซึ่งระยะที่ 1 จะใช้เวลาน้อยที่สุด (2-15% conversion) ขึ้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (initiation rate) ถ้ามีอัตราการเริ่มต้นต่ำจะใช้เวลาในการพอลิเมอไรซันานขึ้น ส่วนมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้มากกว่า เช่น ไวนิลอะซิเตต จะมีอัตราเริ่มต้นปฏิกิริยาเร็วกว่ามอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย จนอัตราเพิ่มขึ้นถึงจุดสูงสุดแล้วคงอยู่ในลักษณะนี้ตลอดระยะที่ 2

ระยะที่ 2 สิ้นสุดเมื่อไม่มีหยดมอนอเมอร์เหลืออยู่ (50-80% conversion) ซึ่งขึ้นกับมอนอเมอร์ว่าสามารถละลายน้ำได้มากหรือน้อย และขึ้นกับค่า Φ_M เช่น ไวนิลคลอไรด์ สามารถละลายน้ำ และมีค่า Φ_M น้อย การสิ้นสุดระยะที่ 2 อยู่ในช่วง 70-80% conversion สไตรีนและบิวทาไดอีนอยู่ในช่วง 40-50% conversion เมทิลเมทาคริเลตอยู่ที่ 25% conversion และไวนิลอะซิเตตอยู่ที่ 15% conversion จำนวนอนุภาคลาเทกซ์จะเท่าเดิมจากระยะที่ 2 ถึงระยะที่ 3 แต่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์และอัตราการพอลิเมอไรซันจะลดลงตามเวลาจนกระทั่งถึง 100% conversion

สำหรับปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมโรเลชันอุดมคติ (ideal emulsion polymerization) อัตราการเกิดฟรีเรดิคัลในวัฏภาคน้ำ (R_i) มีค่าประมาณ 10^{13} ต่อมิลลิลิตรต่อวินาที และมีอนุภาคลาเทกซ์หรืออนุภาคพอลิเมอร์ประมาณ 10^{14} อนุภาคต่อมิลลิลิตร จากการคำนวณพบว่าการหยุดยั้งของฟรีเรดิคัลในวัฏภาคน้ำแทบไม่เกิดขึ้นเลย อีกทั้งฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นนี้สามารถแพร่เข้าไปในโซพไมเซลล์เพื่อเกิดการทวีคูณเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ขึ้น โดยเฉลี่ยอนุภาคหนึ่งๆ นั้นได้รับฟรีเรดิคัลใหม่หนึ่งตัวภายใน 10 วินาที

จากการคำนวณโดยอาศัยค่าคงที่อัตราการหยุดยั้ง พบว่า การหยุดยั้งเกิดขึ้นทันที (instantly) เพราะบริเวณที่เกิดการทวีคูณมีปริมาณเล็กมาก (ในโซโพลีเมอร์) นั่นคือ อนุภาคพอลิเมอร์แต่ละอนุภาคจะมีฟรีเรดิคัลหรือไม่มีฟรีเรดิคัลก็ได้ และพบว่าโดยเฉลี่ยแล้วอนุภาคครึ่งหนึ่งมีฟรีเรดิคัลส่วน อีกครึ่งหนึ่งไม่มีฟรีเรดิคัลอยู่ ดังนั้น อัตราเร็วของการเกิดอิมัลชันพอลิเมอร์เซชันโดยรวม (มีหน่วยเป็นต่อมิลลิลิตร) เป็นดังนี้

$$R_p = k_p [M] (N/2)$$

ซึ่ง N = จำนวนอนุภาคพอลิเมอร์หรืออนุภาคลาเทกซ์ต่อมิลลิลิตร

$[M]$ = ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ซึ่งมีค่าคงที่ ดังนั้น อัตราของปฏิกิริยาอิมัลชันจึงขึ้นกับจำนวนอนุภาคที่มีอยู่ ไม่ขึ้นกับอัตราการเกิดฟรีเรดิคัล

ระดับของพอลิเมอร์เซชัน (\bar{X}_n) ขึ้นกับจำนวนอนุภาคเช่นกัน ดังนี้

$$\bar{X}_n = k_p N [M] / R_i$$

ซึ่ง R_i = อัตราการเกิดฟรีเรดิคัล

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

NG และ Gan [16] ได้ทดลองเตรียมยาง ENR จากปฏิกิริยา 'in situ' epoxidation ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิก แต่เนื่องจากกรดเปอร์ฟอร์มิกมีความเป็นกรดสูงจึงทำให้วงแหวนออกซิเรน (oxirane) ในยาง ENR เปิดออกเกิดเป็นไฮดรอกซีฟอร์มเท (hydroxyformate) และไกลคอล ซึ่งยางที่ได้จะจับตัวเป็นก้อนภายในเวลา 2 ชั่วโมง และถ้าทำปฏิกิริยาต่อไปอีกจะเกิดวงแหวนเตตระไฮโดรฟูแรน ส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางด้วยพันธะอีเทอร์ของเตตระไฮโดรฟูแรน

Davies และคณะ [6] ได้พบว่า cis-1,4-polyisoprene สามารถถูกดัดแปรทางเคมีด้วยกรดเปอร์อะซิติค ทำให้เกิดหมู่พอกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติแบบสุ่ม วัสดุที่ได้มีสมบัติต้านทานน้ำมันปิโตรเลียม และมีความแข็งแรงสูง จากการศึกษาด้วยเทคนิค X-ray พบว่า วัสดุนี้สามารถเกิด strain crystallization ได้ และความสามารถในการเกิดผลึกเมื่อถูกดึงจะยังคงอยู่แม้จะมีหมู่พอกไซด์ถึง 95 โมลเปอร์เซ็นต์ จากการศึกษาที่ทราบผลึกนี้ ทำให้วัสดุมีความทนแรงดึงสูง และมีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันเพิ่มขึ้นอีกด้วย

เจริญ นาคะสวรรค์ และคณะ [17] ได้เตรียมยาง ENR โดยใช้น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ฟอร์มิก โดยใช้สบู่นอนไอออนิกเป็นสารเพิ่มเสถียรภาพของน้ำยาง โดยพิสูจน์การเกิด

หมู่เอพอกไซด์ในโมเลกุลของยางธรรมชาติ และวิเคราะห์หาปริมาณหมู่เอพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR และพบตำแหน่งของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 870 และ 1240 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่เอพอกไซด์ในโมเลกุลของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ ยังพบว่าปริมาณหมู่เอพอกไซด์ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่วนอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของยาง ENR มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณหมู่เอพอกไซด์

Tanrattanakul และคณะ [18] ได้สังเคราะห์ยาง ENR ด้วยวิธี 'in situ' epoxidation จากน้ำยางธรรมชาติที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 20% โดยใช้สารลดแรงตึงผิว (terric 16A16) ปริมาณ 5 phr ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนของน้ำยางธรรมชาติต่อกรดฟอร์มิกต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1: 0.75: 0.75 เป็นเวลา 3 ถึง 8 ชั่วโมง ซึ่งยาง ENR ที่ได้มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์ประมาณ 22-39 โมลเปอร์เซ็นต์ ส่วนสมบัติความทนแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาดดีเท่ากับหรือดีกว่ายางธรรมชาติและยาง ENR ทางการค้า นอกจากนี้ ยังมีการปรับปรุงสมบัติความต้านทานน้ำมันปิโตรเลียมอีเทอร์ แต่ไม่มีผลกับความต้านทานต่อโพลีเอทิลีน

Asaetha และคณะ [19, 20] ได้เตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับ พอลิสไตรีน ซึ่งพอลิเมอร์คู่นี้มีความเข้ากันได้ไม่ดี จึงมีการเติมสารช่วยผสมที่เป็นยางธรรมชาติกราฟต์สไตรีน ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้รังสีแกมมาเป็นสารตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์ผสมนี้ใช้ตัวทำละลายในการช่วยผสม หลังการตรวจสอบพื้นฐานวิทยาศาสตร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมโดยใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์ให้พื้นผิวที่มีความละเอียดมากกว่าการใช้คลอโรฟอร์ม และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้นเมื่อมีการใช้สารช่วยผสมร่วมด้วยในระบบ การผสม

Chevalier และคณะ [21] ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลและโครงสร้างของคอมพอสิตฟิล์มที่เตรียมจากพอลิสไตรีน (PS) ที่มี T_g สูง กระจายอยู่ในพอลิบิวทิลอะคริเลต (polybutylacrylate: PbuA) ที่มี T_g ต่ำ ฟิล์มซึ่งเตรียมโดยวิธีการหล่อ (cast) จากลาเทกซ์ผสมของ PS และ PbuA จะมีการจับตัวของอนุภาคพอลิสไตรีน ถึงแม้จะมีสัดส่วนโดยปริมาตรของ PS ต่ำเพียง 10% และจะได้ก้อนอนุภาคของ PS ที่มีความหนาแน่นสูงเกิดขึ้น ซึ่งอาจแก้ปัญหาโดยการใช้อนุภาคที่มีพื้นฐานวิทยาศาสตร์เป็นแบบ core-shell นอกจากนี้ ยังพบว่าการเสริมแรงเชิงกลอาจทำได้โดยการให้ความร้อนกับฟิล์มที่แห้งที่อุณหภูมิเหนือ T_g ของ PS เพราะทำให้อนุภาคของ PS อ่อนตัวและเกิดการยึดติดกันของ glassy phase มีผลทำให้พื้นที่ผิวอนุภาคของ PS ลดลง และการให้ความร้อนเป็นเวลานานทำให้เกิดการแยกเฟสของ PS และ PbuA

Chuayjuljit และคณะ [22] ได้ทดลองเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนที่อัตราส่วนต่างๆ กัน โดยใช้ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนเป็นสารช่วยผสม ซึ่งฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเตรียมด้วยวิธีการหล่อแบบสารละลายโดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ความทนแรงดึงและความทนการฉีกขาดของฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมยางธรรมชาติกราฟต์พอลิสไตรีนเป็นสารช่วยผสม อย่างไรก็ตาม การเติมสารช่วยผสมในปริมาณมากๆ กลับทำให้สมบัติเหล่านี้ลดลง เนื่องจากปริมาณพอลิสไตรีนในกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นทำให้ฟิล์มมีความเปราะมากขึ้น