

ผลิตภัณฑ์ชีวภาพสำหรับวัสดุเชิงวิศวกรรมจากอีพ็อกซีเรซินที่ปรับปรุงด้วย ยางธรรมชาติอีพอกไซด์และนาโนเซลลูโลส

Bio-based Products for Novel Engineering Materials from Epoxy Resin with Modified Epoxide Natural Rubber and Nanocellulose

อัญนุดา หลั่นหน๊ะ และ สุนิสา สุชาติ*

*Aunnuda Lanna and Sunisa Suchat**

สาขาวิชาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี

จ. สุราษฎร์ธานี 84100

Department of Rubber Technology, Faculty of Sciences and Industrial Technology, Prince of Songkla University,

Surat Thani Campus, Surat Thani 84100, Thailand

*Corresponding author: E-mail: sunisa.su@psu.ac.th

(Received: August 22, 2019; Accepted: November 15, 2019)

Abstract: Bio-based products for new engineered materials from modified epoxide natural rubber (ENR 50) with epoxy resins and nanocellulose were investigated. Nanocellulose from eucalyptus wood cellulose, and ENR modified from natural rubber (NR) are renewable natural crop resources and are considered green materials. NR has excellent mechanical properties, a low cost, and has potential to partly substitute for polymers obtained from petroleum refining. Nanocomposites (epoxy resin/ ENR 50/ nanoparticles) were characterized with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS), atomic force microscopy (AFM), and scanning electron microscopy (SEM). Effects of filler nanoparticle loading on mechanical properties (impact and tensile strengths) and thermal properties by thermal gravimetric analysis (TGA) were assessed. The result show that, the nanoparticles contributed to the highest mechanical and thermal properties among the cases tested, obtained at 0.75 parts per hundred parts of resin. Impact strength was improved to 129% of baseline (14.94 kJ/m²) due to the good dispersion in epoxy resin matrix giving good energy absorption and distribution in the composite. The bio-based products for new engineering materials from epoxy resin modified with epoxide natural rubber and nanocellulose can be applied in propellers for drones and wind turbine.

Keywords: Bio-based products, engineered materials, epoxy resin, epoxide natural rubber, nanocellulose

บทคัดย่อ: ผลึกภัณฑ์ชีวภาพสำหรับวัสดุวิศวกรรมชนิดใหม่เตรียมจากยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (ENR 50) กับอีพ็อกซีเรซิน และนาโนเซลลูโลส ซึ่งนาโนเซลลูโลสได้จากต้นยูคาลิปตัสและยาง ENR 50 ได้มาจากการดัดแปรโครงสร้างจากยางธรรมชาติ โดยวัสดุทั้งสองชนิดได้จากธรรมชาติซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ยางมีคุณสมบัติเชิงกลดีเยี่ยม และราคาถูก อีกทั้งยังเป็นวัสดุที่มีศักยภาพทดแทนพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปิโตรเลียม นาโนคอมโพสิตประกอบด้วยอีพ็อกซีเรซิน ยาง ENR 50 และนาโนเซลลูโลส นำไปทดสอบลักษณะเฉพาะด้วยเครื่อง FTIR, DLS, AFM และ SEM สมบัติเชิงกล (ความต้านทานต่อแรงกระแทกและความต้านทานต่อแรงดึง) และสมบัติทางความร้อน ผลจากการศึกษาพบว่า การเติมนาโนเซลลูโลสที่ปริมาณ 0.75 ส่วนต่ออีพ็อกซีเรซิน 100 ส่วน ช่วยปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงถึง 129% (14.94 kJ/m^2) เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีของนาโนคอมโพสิต ส่งผลให้เกิดการดูดซับและกระจายพลังงานได้ดี ผลึกภัณฑ์ชีวภาพสำหรับวัสดุวิศวกรรมชนิดใหม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในใบพัดโดรนและกังหันลมได้

คำสำคัญ: ผลึกภัณฑ์ชีวภาพ วัสดุวิศวกรรม อีพ็อกซีเรซิน ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ นาโนเซลลูโลส

คำนำ

ปัจจุบันประเด็นการคุ้มครองผู้บริโภค และการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม ถือเป็นปัจจัยหลักในการตัดสินใจเลือกซื้อสินค้าของผู้บริโภค ดังนั้นกรรมวิธีการในการผลิตจำเป็นต้องมีกระบวนการในการผลิตเทคโนโลยีสีเขียว (green technology) เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Chaliewsak, 2019) สอดคล้องกับวิจัย Pithaksareetham *et al.* (2018) ผลิตวัสดุใช้งานกับอากาศยานไร้คนขับ (unmanned aerial vehicle, UAV) หรือที่รู้จักกันในชื่อโดรน (drone) มีคุณสมบัติที่หลากหลายตามการใช้งาน (Wongkamchang and Kanyoo, 2018) การใช้งานโดรนในปัจจุบันมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากจุดเด่นที่มีความสามารถการควบคุมจากระยะไกลหรือสำรวจสอดแนม เข้าถึงพื้นที่ต่างๆ ได้รวดเร็วและแม่นยำ ช่วยประเมินสถานการณ์ได้อย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพที่จะก่อให้เกิดประโยชน์อีกมากมาย (Pithaksareetham *et al.*, 2018) ใบพัดโดรนถือได้ว่าเป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญมากเนื่องจากทำหน้าที่ในการพาโดรนไปยังสถานที่

ต่าง ๆ เมื่อนำไปใช้งานมักจะเกิดความเสียหายกับส่วนใบพัดมากที่สุด เนื่องจากได้รับแรงกระแทกหรือเกิดอุบัติเหตุในขณะการลงจอดหรือใช้งานทำให้เกิดการแตกหักและฉีกขาดต้องมีการเปลี่ยนตัวใบพัดใหม่อาจจะใช้เวลานานและมีราคาแพงเนื่องจากนำเข้าจากต่างประเทศ จึงมีแนวคิดนำวัสดุธรรมชาติในประเทศวิจัยพัฒนาแทน

ใบพัดโดรนผลิตจากวัสดุคอมโพสิตอีพ็อกซีเรซินเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลดี มีน้ำหนักเบาและสามารถปรับปรุงสมบัติได้ตามต้องการ (Jaiganesh *et al.*, 2014) แต่อีพ็อกซีเรซินมีข้อเสียคือมีความแข็งเปราะแตกหักง่าย และมีความทนทานต่อแรงกระแทกได้ต่ำ จึงได้ทำการปรับปรุงโดยการนำยางธรรมชาติมาใช้ผสมเพื่อปรับปรุงความยืดหยุ่นสูง มีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง มีความสามารถในการดูดซับและกระจายพลังงานได้ดี แต่ยางธรรมชาติไม่มีความเป็นฉนวน จึงทำให้ผสมเข้ากับอีพ็อกซีเรซินที่มีความเป็นฉนวนได้ยาก จึงมีการดัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความเป็นฉนวนในสายโซ่โมเลกุลของ “ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (epoxide natural

rubber, ENR)” (Suchat and Yingprasert, 2014) นำยาง ENR ผสมกับอีพ็อกซีเรซินทำให้วัสดุทั้งสองชนิดมีความเข้ากันได้มากขึ้น เนื่องจากความเป็นขั้วที่เหมือนกัน แต่การเติมยางจะส่งผลให้ความแข็งแรงของคอมโพสิตลดลง (Pithaksareetham *et al.*, 2018) เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลดังกล่าวนี้ จึงได้มีการประยุกต์ใช้นาโนเซลลูโลสเป็นสารเสริมความแข็งแรงและเป็นวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (Saba *et al.*, 2017) สามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์ชีวภาพเป็นวัสดุใช้ทางวิศวกรรมทั้งเรือ ตัวถังรถ และใบพัดกังหันลม ด้วยนาโนคอมโพสิตผสมกับยาง ENR เกิดความหวังในการผลิตพลังงานสะอาดทดแทนที่ยั่งยืนในอนาคต

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้พัฒนานาโนวัสดุจากธรรมชาติมาปรับปรุงข้อเสียของใบพัดโดรนและกังหันลมด้วยการนำยางธรรมชาติผสมอีพ็อกซีเรซินและใช้นาโนเซลลูโลสเป็นสารตัวเติมเสริมแรงเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่ใช้เป็นผลิตภัณฑ์ชีวภาพ พัฒนาวัตถุดิบและเพิ่มมูลค่าสินค้าพัฒนาศักยภาพการผลิตและการตลาดสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chaliewsak *et al.*, 2019 ส่งผลพัฒนาอุตสาหกรรมวัสดุธรรมชาติเกิดขึ้นได้จริงและต่อเนื่องมีประสิทธิภาพในการแข่งขันในตลาดโลกได้ โดยการมุ่งเน้นการพัฒนาและเซลลูโลสไปใช้ในผลิตภัณฑ์ชีวภาพในการคอมโพสิตเพื่อเพิ่มโอกาสทางการค้าสร้างมูลค่าเพิ่ม และเพิ่มรายได้แก่เกษตรกรให้มีคุณภาพชีวิตที่ดียิ่งขึ้น

อุปกรณ์และวิธีการ

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (epoxide natural rubber; ENR) ได้จากน้ำยางธรรมชาติมาปรับปรุงโครงสร้าง โดยเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

ระหว่างยางธรรมชาติกับกรดเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ ENR 50 เปอร์เซ็นโมลอีพอกไซด์ (ENR 50) เป็นของเหลว มีปริมาณเนื้อยางแห้ง (DRC) 33.89% ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ประมาณที่ $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ และมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.93 g/cm^3 ได้จากบริษัท เมืองใหม่ กัดทรี จำกัด (มหาชน) ประเทศไทย

อีพ็อกซีเรซินชนิด YD 535 LV ลักษณะสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 700 g/mol ความหนาแน่น 1.15 g/cm^3 จาก Neotech Composite Co., Ltd.

สารคงรูป (hardener) ใช้ polyamine ชนิด Th 7255 เป็นของเหลวใสสีเหลือง สารคงรูปก่อเกิดการแข็งตัว ความหนาแน่น 1.20 g/cm^3 จาก Neotech Composite Co., Ltd. ประเทศไทย

นาโนเซลลูโลส (ใช้ nanocrystals, ชื่อย่อ CNC) ผลิตจากเยื่อไม้ยูคาลิปตัส มีลักษณะเป็นผงสีขาวมีขนาดอนุภาคนาโนเซลลูโลสเฉลี่ย $2.3\text{--}4.5\text{ nm}$ น้ำหนักโมเลกุล $14,700\text{--}27,850\text{ g/mol}$ ความถ่วงจำเพาะ 400 ได้จาก Cellu Force ประเทศแคนาดา

วิธีการวิจัย

การเตรียมนาโนคอมโพสิต
เตรียมนาโนคอมโพสิตจากอีพ็อกซีเรซินผสมยาง ENR 50 และนาโนเซลลูโลส มีวิธีในการเตรียมดังนี้ นำยาง ENR 50 มา 5 phr (phr: ส่วนในเรซินร้อยละ) ผสมกับอีพ็อกซีเรซิน 100 phr ศึกษาการแปรปริมาณนาโนเซลลูโลส 0, 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 phr โดยกวนเป็นเวลา 15 นาที ด้วยความเร็ว 50 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) หลังจากนั้นเติมสารคงรูป 35 phr กวนต่อเป็นเวลา 5 นาที เทลงในแบบพิมพ์ที่ทำจากยาง นำไปอบที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง นำทดสอบการทดสอบสมบัติ

1. สมบัติของวัตถุดิบเบื้องต้น

สมบัติของวัตถุดิบโดยการนำยางธรรมชาติ อีพ็อกไซด์และนาโนเซลลูโลส นำมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะยืนยันสูตรโครงสร้างทางเคมีของวัตถุดิบด้วยเทคนิค FTIR การหาเปอร์เซ็นต์โมลของอีพ็อกไซด์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยใช้เครื่อง particle size analyzer มีรายละเอียดดังนี้

1.1 วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัตถุดิบ fourier transform infrared spectrometer (FTIR)

ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์และนาโนเซลลูโลสนำมาวิเคราะห์เพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างทางเคมีของวัตถุดิบ ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ด้วยเครื่อง FTIR โดยใช้ ATR Mode วิเคราะห์ช่วงเลขคลื่นระหว่าง $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ จำนวน 256 สแกน

1.2 การหาเปอร์เซ็นต์โมลของอีพ็อกไซด์โดย proton nuclear magnetic resonance spectrometer ($^1\text{H-NMR}$)

นำยางธรรมชาติมาละลายในตัวทำละลายดีวเทอเรตเตตระคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำตัวอย่างไปทดสอบด้วยเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ รุ่น Bruker Ultrashield Advance 400 จากนั้นนำสเปกตรัมที่ปรากฏตำแหน่งสัญญาณของโปรตอน (chemical shift) ที่ตำแหน่งสัญญาณ 2.70 ppm และ 5.14 ppm ซึ่งเป็นของเมทีนโปรตอนที่ตำแหน่งวงแหวนอีพ็อกไซด์ และโอเลฟินิกโปรตอนที่ตำแหน่งพันธะคู่ตามลำดับ มาคำนวณปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ตามสมการ (Suchat and Yingprasert, 2014)

$$\text{Mol \% epoxidation} = \left[\frac{A_{\text{ENR}}}{(A_{\text{ENR}} + A_{\text{NR}})} \right] \times 100$$

โดยที่ A_{ENR} คือพื้นที่ใต้พีค ENR ที่สัญญาณ 2.7 ppm และ A_{NR} คือ พื้นที่ใต้พีค NR ที่สัญญาณ 5.14 ppm

1.3 วิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยใช้เทคนิค

atomic force microscope (AFM)

การวิเคราะห์ทดสอบขนาดอนุภาคใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (laser diffraction) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องวัดขนาดอนุภาค (particle size analyzer) เครื่องจะสามารถวัดได้ทั้งขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค

2. การทดสอบสมบัติเชิงกล (mechanical properties) การทดสอบสมบัติเชิงกลของนาโนคอมโพสิตจากอีพ็อกซีเรซินผสมยาง ENR 50 และนาโนเซลลูโลส เช่น ความต้านทานต่อแรงกระแทก ความต้านทานแรงดึงและความแข็ง รายละเอียดดังนี้

2.1 ความต้านทานต่อแรงกระแทก (impact strength)

ทดสอบความต้านทานแรงกระแทกเป็นแบบ Izod ตามมาตรฐาน ASTM D 256 มีหัวค้อนสำหรับเหวี่ยงลูกตุ้มเคลื่อนที่ผ่านระหว่างขาตั้งของเครื่องเพื่อกระแทกกับชิ้นงาน โดยขึ้นทดสอบขนาด $63.5 \times 12.7 \times 3.0$ มิลลิเมตร และมีรอยบากอยู่ตรงกลางของชิ้นงานเป็นรูปตัววี ซึ่งจะทำมุม 45 องศา

2.2 ความต้านทานแรงดึง (tensile strength)

การทดสอบความต้านทานแรงดึงจะเป็นความแข็งแรงของวัสดุ ตามมาตรฐาน ASTM D 638 โดยตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ชนิด I ขนาดชิ้นตัวอย่าง 50×3 มิลลิเมตร ความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาวพิคัด (gauge length, L_0) 40 มิลลิเมตร วัดความกว้างและความหนาของชิ้นตัวอย่างเพื่อใช้คำนวณพื้นที่หน้าตัดเริ่มต้น (cross sectional area, A_0) อัตราเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตรต่อวินาที และใช้ load cell 10 กิโลนิวตัน ในการทดสอบ

2.3 ความแข็ง (hardness)

การทดสอบความแข็งตามมาตรฐาน ASTM D 2240 โดยเครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) แบบชอร์ ดี (Shore D) ใช้ 5-6 ตัวอย่างทดสอบ ซึ่งชั้นทดสอบมีลักษณะผิวเรียบ ความหนาของชิ้นงานอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร โดยกดทิ้งไว้ประมาณ 30 วินาทีและกดตัวอย่างละ 4-5 จุด จากนั้นอ่านค่าที่ได้

3. ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology)

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (scanning electron microscope: SEM, Thermo Fisher Scientific, USA) นำตัวอย่างหลังจากทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก ตัดขนาดตัวอย่างนำมาติดกับแท่งวางชิ้นตัวอย่าง (stab) ทดสอบ SEM

4. สมบัติทางความร้อน (thermal properties)

การทดสอบสมบัติทางความร้อนของวัสดุ นาโนคอมโพสิต โดยใช้เทคนิค thermogravimetric analyzer (TGA), Mettler Toledo, TGA/DSC 3+ ซึ่งทำโดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง ตั้งแต่อุณหภูมิ 30 °C จนถึง 1000 °C อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min ภายใต้สภาวะของก๊าซไนโตรเจนและออกซิเจน การทดสอบแต่ละครั้ง ชิ้นตัวอย่างต้องมีการควบคุมน้ำหนักระหว่าง 5-10 mg

ผลการศึกษาและอภิปราย

1. ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัตถุดิบ

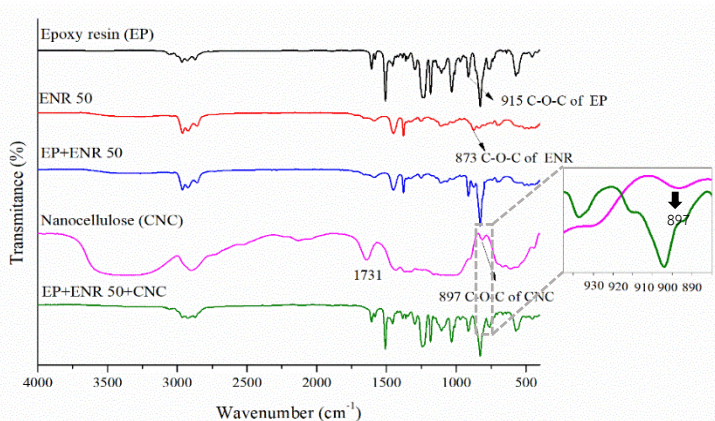
1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของวัตถุดิบด้วยเทคนิค FTIR

โดยชิ้นตัวอย่างถูกนำมาเย็นย่นสูตรโครงสร้างด้วยเครื่อง FTIR ใช้ ATR mode ช่วงเลขคลื่นระหว่าง 400-4000 cm^{-1} จำนวน 256 สแกน

แสดงผลการทดลองดัง Figure 1 เส้นกราฟสีแดงคืออิพ็อกซีเรซินผสมกับฮาร์ดเดนเนอร์ พบว่าพิกที่เป็นลักษณะเฉพาะของอิพ็อกซีเรซินคือวงออกซิเรน (C-O-C) ที่ตำแหน่ง 915 cm^{-1} (Hospodarova *et al.*, 2018) และปรากฏพิกที่สองตรงตำแหน่งเลขคลื่น 2963 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณการยืดหมู่เมทิลีน (C-H) ในวงอิพ็อกซี โดยวงออกซิเรนในโครงสร้างของอิพ็อกซีเรซิน เกิดการแตกออกแล้วทำปฏิกิริยาหมู่เอมีนของสารคงรูป ยางอิพ็อกซีโดซ์สามารถเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาเคมีกับกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผลจากการวิเคราะห์ FTIR แสดงสเปกตรัมเส้นกราฟสีแดง พบว่ายางธรรมชาติมีโครงสร้างทางเคมี คือ ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ปรากฏลักษณะเฉพาะของคาร์บอนพันธะคู่ (C=C) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} และการสั่นยืดของหมู่เมทิล (-CH₃) 2959 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะที่ตรงกับโครงสร้างของซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน เมื่อเปรียบเทียบ FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพ็อกซีโดซ์พบว่ามีพิกที่ปรากฏเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ออกซิเรนที่เกิดขึ้นใหม่ที่ 873 cm^{-1} เป็นการสั่นยืดแบบไม่สมมาตรของวงออกซิเรน และ 1247 cm^{-1} เป็นการสั่นยืดแบบสมมาตรของวงแหวนออกซิเรน ซึ่งพิกนี้จะไม่ปรากฏในตัวอย่างของยางธรรมชาติ จึงสรุปได้ว่าโครงสร้าง cis-1,4-polyisoprene หลังจากเกิดปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันมีหมู่ออกซิเรนที่เกิดขึ้นใหม่ในโครงสร้างตรงตำแหน่งคาร์บอนพันธะคู่ (C=C) (Nurgesang *et al.*, 2016) เมื่อนำอิพ็อกซีเรซินผสมกับยาง ENR 50 ปรากฏวงออกซิเรนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 915 cm^{-1} และ 873 cm^{-1} ในโครงสร้างร่วมของอิพ็อกซีเรซินและ ENR 50 เกิดการแตกออกแล้วทำปฏิกิริยาหมู่

เอมีนของสารคงรูปส่งผลให้ความเข้มข้นที่ตำแหน่งดังกล่าวลดลงแสดงดังเส้นกราฟสีน้ำเงิน ในกรณีของนาโนเซลลูโลสสเปกตรัมเส้นกราฟสีชมพูปรากฏแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1731 cm^{-1} เกิดจากการสั่นยืดของ $\text{C}=\text{O}$ ในกรดคาร์บอกซิลิกหรือหมู่เอสเทอร์ของเซลลูโลส ลักษณะเฉพาะของคาร์บอนพันธะคู่ ($\text{C}=\text{C}$) ในวงแหวนอะโรมาติก ในลิกลินที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1506 cm^{-1} และมีการสั่น

ยืดของ $\text{C}-\text{O}$ ในเอมีเซลลูโลส ที่ตำแหน่งเลขคลื่นตรง 1246 cm^{-1} นอกจากนี้ยังปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 897 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเชื่อมโยงของ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ glycosidic ระหว่างหน่วยกลูโคสในเซลลูโลส และที่ประมาณ 3440 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นยืดของ $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ ของน้ำที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของสารนาโนเซลลูโลส (Davydov *et al.*, 2009) ดังแสดงไว้ใน Figures 1



Figures 1. The FTIR spectra of raw material for bio-based product from nanocomposite

1.2 การหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ โดยใช้

เทคนิค $^1\text{H-NMR}$

การหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ได้จากการคำนวณค่าโมเลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์โดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ซึ่งจากการนำยาง ENR 50 มาละลายในตัวทำละลายดีวเทอเรตเตตระคลอโรฟอร์ม แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ นำสเปกตรัมที่ปรากฏ Chemical shift ที่ตำแหน่งสัญญาณ 2.70 ppm และ 5.14 ppm ซึ่งเป็นของเมทินโปรตอนตำแหน่งที่ 1 และ 2 ตามลำดับ มี chemical shift ของโปรตอนของหมู่ต่างๆ ใน ENR 50 เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของยางธรรมชาติเป็นสัญญาณของเมทินโปรตอนตำแหน่งที่ 1 และนำพื้นที่ใต้พีคคำนวณหาค่าโมเลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ ได้เท่ากับ 49.75% จึงยืนยันผลได้ว่าเป็นยาง ENR 50

ธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR 50) ปรากฏสัญญาณ chemical shift ที่ตำแหน่ง 2.7 และ 5.14 ซึ่งเป็นสัญญาณของเมทินโปรตอนตำแหน่งที่ 1 และโอเลฟินิกโปรตอนตำแหน่งที่ 2 ตามลำดับ มี chemical shift ของโปรตอนของหมู่ต่างๆ ใน ENR 50 เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของยางธรรมชาติเป็นสัญญาณของเมทินโปรตอนตำแหน่งที่ 1 และนำพื้นที่ใต้พีคคำนวณหาค่าโมเลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ ได้เท่ากับ 49.75% จึงยืนยันผลได้ว่าเป็นยาง ENR 50

$$\text{Mole \% Epoxide} = \frac{A_{2.7}}{A_{2.7} + A_{5.14}} \quad (1)$$

โดย $A_{2.7}$ คือพื้นที่ใต้พีคสัญญาณ 2.7 ppm และ $A_{5.14}$ คือพื้นที่ใต้พีคสัญญาณ 5.14 ppm

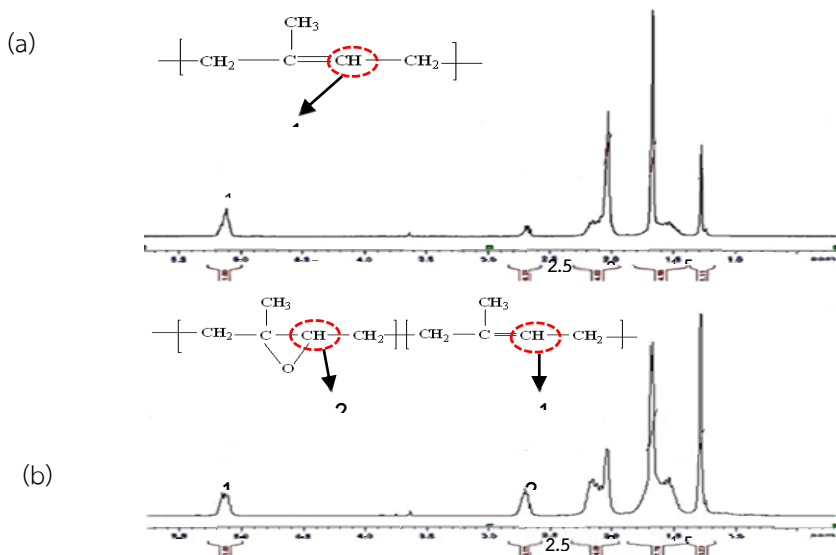


Figure 2. The chemical shifts by the ^1H -NMR spectrum of: (a) NR, and (b) ENR 50

1.3 การวิเคราะห์ทดสอบขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค AFM

การหาขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคในเนื้อวัสดุเป็นเรื่องสำคัญ เนื่องจากมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสสาร สำหรับสารเคมีที่มีขนาดและการกระจายตัวต่างกันมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยเมื่อเปรียบเทียบสารชนิดเดียวกัน มวลหรือน้ำหนักเท่ากัน และมีการกระจายตัวสม่ำเสมอใกล้เคียงกัน สารที่มีขนาดเล็กจะมีจำนวนอนุภาคมากกว่าเป็นผลให้พื้นที่ผิวโดยรวมของสารมากกว่า จึงมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูงกว่า การวิเคราะห์ทดสอบอนุภาคในการวิจัยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงและใช้เทคนิค AFM โดยผลที่ได้แสดงดัง Figure 3 นาโนเซลลูโลส พบว่ามีขนาดอนุภาค 50 nm และ 20.3 nm ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคของนาโนเซลลูโลสยังสามารถยืนยันผลด้วยเทคนิค AFM แสดงดัง Figure 3 (a1-a3) แสดงภาพ 3 มิติและการแยกเฟส (phase separate)

ของนาโนเซลลูโลสขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 17.9 (15.4 และ 20.34) nm และ 52.8 nm ตามลำดับ

2. การทดสอบสมบัติเชิงกลของนาโนคอมโพสิต

การปรับปรุงนาโนคอมโพสิตโดยการเติมยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ลงในอีพ็อกซีเรซินคอมโพสิต พบได้ว่าการเติมยาง ENR 50 ปริมาณ 5 phr ช่วยปรับปรุงความต้านทานแรงกระแทกให้แก่วัสดุคอมโพสิตได้ เนื่องจากยางมีสมบัติความยืดหยุ่นเกิดการดูดซับและกระจายพลังงานทำให้สามารถรับแรงกระแทกได้ดี (Pithaksareetham *et al.*, 2018) แต่ส่งผลให้ค่าความแข็งลดลง จึงนำนาโนเซลลูโลสซึ่งถือได้ว่าเป็นวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมนำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในยางเพื่อปรับปรุงความแข็งและสมบัติเชิงกลให้แก่วัสดุนาโนคอมโพสิต โดยทำการแปรปริมาณของนาโนเซลลูโลส ในอัตราส่วน 0, 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 phr และผลของสมบัติเชิงกลของนาโนคอมโพสิต แสดงดัง Table 1

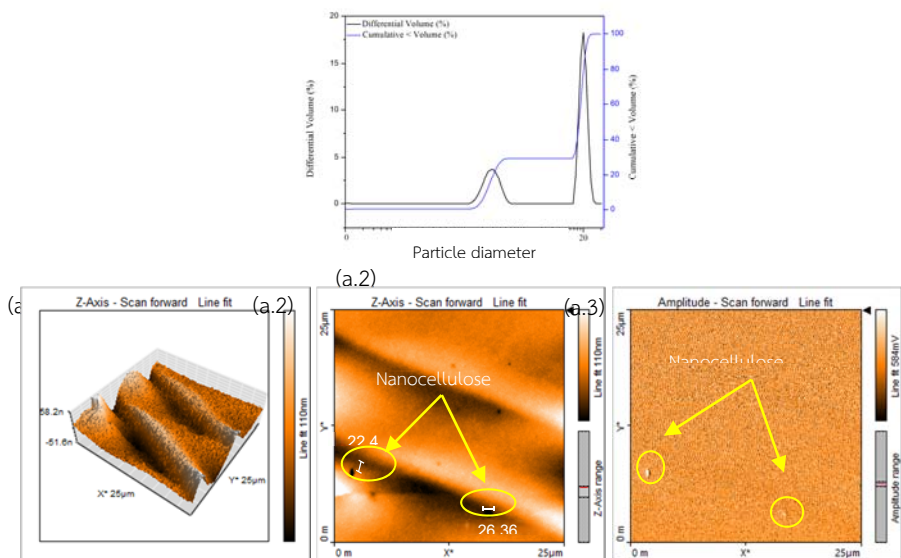


Figure 3. Particle size of nanocellulose; (1) 3-D topography images, (2) phase 2-D of nanoparticles and (3) phase separate of nanoparticles

Table 1. Mechanical properties of nanocomposite

Nanocellulose (phr)	Impact strength (kJ/m ²)	Hardness (Shore D)	Tensile strength (MPa)
0	6.50±0.75 ^d	65.67±0.90 ^a	35.40±1.00 ^b
0.25	8.01±0.36 ^c	52.00±0.50 ^c	25.69±1.07 ^c
0.5	11.50±0.69 ^b	53.33±0.58 ^c	33.10±1.21 ^b
0.75	14.94±0.30 ^a	62.17±1.02 ^b	39.22±1.09 ^a
1.00	13.05±0.54 ^a	65.50±0.50 ^a	24.63±1.49 ^c

a,b,c,d,e Different superscripts in a column indicate statistically significant differences at 95% confidence by Duncan’s method. Mean±SD: mean and standard deviation on triplicate samples

พบว่า การเติมนานเซลลูโลสส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ 0.75 phr เนื่องจากขนาดอนุภาคเล็กและมีสภาพความเป็นขั้วของสารนาโน

เซลลูโลสช่วยเพิ่มความเข้ากันได้และสามารถกระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ของยางและอีพ็อกซีเรซิน ประกอบกับการเกิดอันตรกิริยาที่ดีระหว่างยางและสารตัวเติมทำให้อนุภาคยางและสารตัวเติมช่วยลด

การขยายตัวของรอยแตกของขึ้นตัวอย่าง และเมื่อปริมาณนาโนเซลลูโลสมากกว่า 0.75 phr ความต้านทานต่อแรงกระแทกของนาโนคอมโพสิตมีค่าลดลง เนื่องจากการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของสารตัวเติมที่จะเกิดเป็นจุดอ่อนแอได้ขึ้นตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Suchiva, 2015; Strong, 2008) ส่วนในกรณีของความต้านทานต่อแรงดึงจะพบว่าการเติมยางลงในคอมโพสิตส่งผลทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าลดลง เนื่องจากพันธะ C-C ในนาโนเซลลูโลส ทำให้อนุภาคจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเกิดการแตกหักของยางน้อยลง แต่เมื่อปริมาณของสารตัวเติมเพิ่มขึ้นค่าความต้านทานแรงดึงกลับมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากนาโนเซลลูโลสมีโครงสร้างแบบผลึกรวมถึงโครงสร้างตาข่ายช่วยเสริมแรง และเป็นสารประกอบอินทรีย์เช่นเดียวกันกับอีพ็อกซีเรซินและยาง ENR 50 จึงมีความสามารถในการเข้ากันได้ดีและเกิดอันตรกิริยาทางเคมีได้สูงขึ้น ส่วนค่าความแข็งของนาโนคอมโพสิตหลังจากการเติมนาโนเซลลูโลสจะไม่ส่งผลต่อค่าความแข็งของคอมโพสิตอย่างมีนัยสำคัญ

3. สมบัติทางความร้อน (thermal properties)

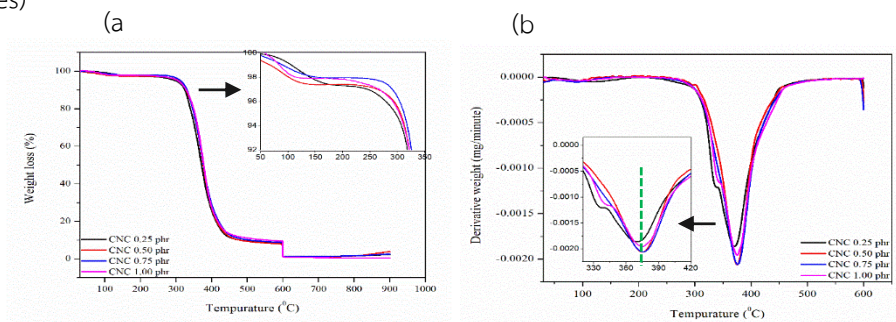


Figure 4. Thermal degradation of nanocomposites (1) TGA thermogram and (2) DTG thermogram

ปริมาณนาโนเซลลูโลสแตกต่างกันส่งผลต่อการสลายตัวทางความร้อนของนาโนคอมโพสิต ดัง Figure 4 สังเกตได้ว่าความเสถียรทางความร้อนของนาโนคอมโพสิตถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งจะสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนใน Figure 4(a) การสลายตัวในช่วงเริ่มต้นที่อุณหภูมิ 200 °C ซึ่งคาดว่าเป็นการสลายตัวของโมเลกุลของยาง ENR และพฤติกรรมของการสลายตัวนี้สามารถสังเกตได้ชัดเจนที่อุณหภูมิของการสลายตัวประมาณ 330-350 °C จากกราฟ TGA โดยการสลายตัวข้างต้นเป็นการสลายตัวของอีพ็อกซีเรซิน และปริมาณของสารที่เหลืออยู่ประมาณ 6-7 % ดัง Figure 4(a) สามารถสังเกตได้ว่าวัสดุชีวภาพนาโนคอมโพสิตมีอุณหภูมิการเสื่อมสูงสุด (T_d) จากกราฟ DTG (derivative thermogravimetric curve) ประมาณ 370 °C สำหรับในทุกๆ ปริมาณของนาโนเซลลูโลส แสดงดัง Figure 4(b) พบว่าปริมาณนาโนเซลลูโลส 0.75 phr ส่งผลทำให้วัสดุชีวภาพนาโนคอมโพสิตมีความเสถียรทางความร้อนสูงที่สุดทำให้มีอายุการใช้งานนานขึ้น ส่งผลทำให้วัสดุทางชีวภาพสามารถรักษาสภาพที่ดี

4. ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology)

การวิเคราะห์ผลการเพิ่มขึ้นของสมบัติทางเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของวัสดุชีวภาพนาโนคอมโพสิตเป็นผลมาจากความเข้ากันได้สามารถยืนยันผลดังกล่าวโดยการทดสอบด้วย SEM (กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด) ซึ่งเป็นการทดสอบความเข้ากันได้ของนาโนคอมโพสิตอีพ็อกซีเรซินที่เติมนาเซลลูโลสแสดงดัง Figure 5 จากการศึกษาปริมาณของสารตัวเติมเพื่อปรับปรุงสมบัติของคอมโพสิตยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผสมอีพ็อกซีเรซินพบว่า การเติมนาโนเซลลูโลสลงไปนั้น จะทำให้อนุภาคยาง ENR มีการเกาะกลุ่มทำให้ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นตามปริมาณของนาโนเซลลูโลส แสดงดัง Figure 5(a-d) การใช้นาเซลลูโลสที่ปริมาณ 0.75 phr ส่งผลให้สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและ

สมบัติทางความร้อนของคอมโพสิตได้ ซึ่งสามารถยืนยันผลดัง Figure 5(c) พบว่าอนุภาคของยางกระจายตัวในเมทริกซ์ของอีพ็อกซีเรซิน และเห็นได้อย่างชัดเจนว่านาโนเซลลูโลสมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ปริมาณอื่นๆ จะมีความเข้ากันได้ดีกับอีพ็อกซีเรซิน เนื่องจากนาโนเซลลูโลสมีส่วนที่เป็นทั้งอสัณฐาน (amorphous) และส่วนที่เป็นผลึก (crystallizes) รวมทั้งมีช่องว่างที่สามารถช่วยในการดูดซับพลังงานของวัสดุนาโนคอมโพสิต ส่งผลให้ปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกและความต้านทานต่อแรงดึงได้ดีกว่าคอมโพสิตเดิม จึงสรุปได้ว่าการใช้นาโนเซลลูโลสปริมาณ 0.75 phr เป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงสมบัติของนาโนคอมโพสิตใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

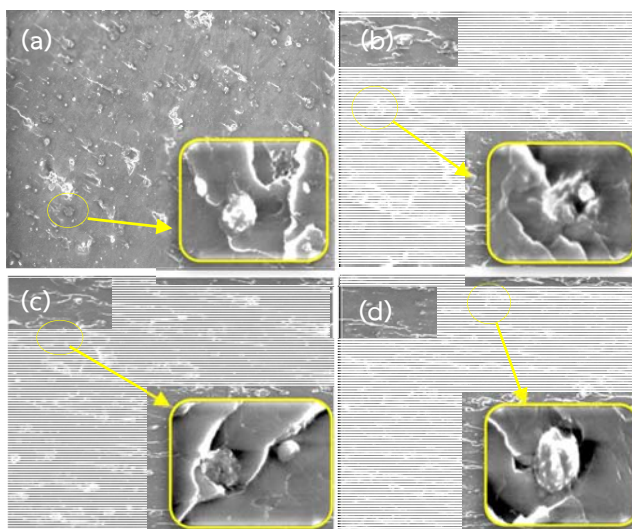


Figure 5. SEM micrograph of nanocellulose loading in nanocomposite (phr);

(a) 0.25, (b) 0.50, (c) 0.75 and (d) 1.00

สรุป

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพนาโนคอมโพสิตที่เตรียมจากยางธรรมชาติฟ็อกไซด์ผสมกับอ็อกซีเรซินและใช้นาโนเซลลูโลสสามารถเสริมแรงและสมบัติที่สำคัญของนาโนคอมโพสิต ซึ่งการใช้อย่างธรรมชาติฟ็อกไซด์ 5 phr ร่วมกับนาโนเซลลูโลส 0.75 phr เป็นสูตรที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงนาโนคอมโพสิตใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกล เช่น ความต้านทานต่อแรงกระแทกให้แก่วัสดุนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้น 129% (เพิ่มขึ้นจาก 6.5 เป็น 14.94 kJ/m²) และช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้แก่วัสดุนาโนคอมโพสิตให้ดีขึ้นสามารถใช้งานได้ยาวนาน ซึ่งส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ชีวภาพสำหรับวัสดุเชิงวิศวกรรมของนาโนคอมโพสิตชนิดใหม่ที่น่าสนใจประยุกต์ในงานอุตสาหกรรมต่างๆ (อุตสาหกรรมยานยนต์ เรือ ใบพัดโดรนและใบกังหันลม) ที่ได้สมบัติทางเชิงกลดีเป็นผลิตภัณฑ์ชีวภาพที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมสำหรับวัสดุวิศวกรรมชนิดใหม่

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนานวัตกรรมยางพารา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์รหัสโครงการ SIT601019S และโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) สำหรับการสนับสนุนวิจัยและสถานที่ในการทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Chaliewsak, J., C. Kleebbua, A. Rungouthai and T. Thioop. 2019. Design and value-added local product of Thailand: traditional Isan printed Pha Sin. Journal of Community Development and Life Quality 7(3): 226-238. (in Thai)
- Hospodarova, V., E. Singovszka and N. Stevulova. 2018. Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. American Journal of Analytical Chemistry 9(6): 303-310.
- Jafari, V. and A. Allahverdi. 2014. Synthesis and characterization of colloidal nano silica via an ultrasound assisted route based on alkali leaching of silica fume. International Journal of Nanoscience and Nanotechnology 10(3): 145-152.
- Jaiganesh, V., S. Manivannan and S. Manivannan. 2014. Numerical analysis and simulation of nylon composite propeller for aircraft. Procedia Engineering 97: 1079-1088.
- Nurgesang, F.A., S. Wattanasiriwech, D. Wattanasiriwech and P. Aungkavattana. 2016. Mechanical and physical properties of fly ash

- geopolymer-mullite composites. Suranaree Journal of Science and Technology 23(1): 45-52.
- Pithaksareetham, N., N. Hongkarnjanakul and S. Suchat. 2018. Eco-nanocomposites with epoxidized natural rubber for improved mechanical properties essential to unmanned aerial vehicles propeller applications. Advances in Polymer Technology 37(8): 2946-2957.
- Saba, N., F. Mohammad, M. Pervaiz, M. Jawaid, O. Alothman and M. Sain. 2017. Mechanical, morphological and structural properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites. International Journal of Biological Macromolecules 97: 190-200.
- Suchat, S. and W. Yingprasert. 2014. ECO-adhesive from modified natural rubber for wood applications. Advanced Materials Research 844: 182-185.
- Suchiva, K. 2015. Rubber nanocomposite. (Online). Available: <http://rubber.oie.go.th/box/Article/95.pdf> (October 2, 2017). (in Thai).
- Wongkamchang, P. and P. Kanyoo. 2018. Design and development of a small fixed-wing vertical take-off and landing unmanned aerial vehicle. Kasem Bundit Engineering Journal 8(2): 194-205. (in Thai).