



**A STUDY OF THE PREPARATION AND PERMEATION
BEHAVIOUR OF POLYMER FILMS BASED ON
NATURAL RUBBER LATEX**

MONNASIT KHAWPRASERT

**With compliments
of**

ศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

Copyright by Mahidol University

1998

ISBN 974-661-413-4

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

3836545 SCPO/M: MAJOR: POLYMER SCIENCE ; M.Sc. (POLYMER SCIENCE)

KEY WORD : NATURAL RUBBER LATEX, COMPOSITE LATEX, POLYMER
FILM, SORPTION, PERMEATION

MONNASIT KHAWPRASERT : A STUDY OF THE PREPARATION AND
PERMEATION BEHAVIOUR OF POLYMER FILMS BASED ON NATURAL
RUBBER LATEX. THESIS ADVISOR : PRAMUAN TANGBORIBOONRAT
Ph.D., KRISDA SUCHIVA Ph.D., ORAPIN RANGSIMAN Dr.rer.nat. 180 p.
ISBN 974-661-413-4

To act as a model for natural rubber (NR)-based latex, synthetic composite latex particles of polystyrene (PS) and poly (butyl acrylate) (PBA) were firstly prepared by using three methods, *i.e.*, latex blending, batch and semicontinuous seeded emulsion polymerization. The concentration of surfactant (sodium dodecyl sulfate, SDS) in batch process influenced the polymerization rate and particle size of PS latex as normally stated in Smith-Ewart theory. The PS latex was blended with PBA latex and also used as seed particles for preparation of PS/PBA core-shell latex particles by both batch and semicontinuous processes. The morphology of films cast from the composite latices was studied under scanning electron microscope (SEM) and the differential scanning calorimeter (DSC). Their glass transition temperature (T_g) confirmed the formation of composite latex particles as expected. However, PS/PBA “semicontinuous” and PS could not form films. Swelling method was then used to investigate the permeation behaviour of the films. Results showed that the sorbed amount of cyclohexane (Q_{eq}) was in order PBA > PS/PBA “blending” > PS/PBA “batch”. Diffusion coefficient (D) values varied in order of PBA < PS/PBA “blending” < PS/PBA “batch”, while sorption coefficient (S) values showed the opposite trend. Transport mechanism of films cast from synthetic latices was an anomalous Fickian type. When the NR latex was vulcanized by using sulphur, peroxide and γ -irradiation techniques, the sulphur prevulcanized latex films showed the lowest Q_{eq} value even though the more flexible disulfidic linkages existed. Moreover, the Q_{eq} was inversely proportional to the degree of crosslinking *i.e.*, the irradiation dose of γ -rays and was also affected by the removal of proteins by enzyme alcalase. Transport mechanisms of sulphur and peroxide showed anomalous type ($n \sim 0.7$), while those of RVNR were close to Fickian ($n \sim 0.5$). The composite NR-based latex was also synthesized. PS subinclusion within NR particles were obtained by using AIBN as initiator and AD-33 as surfactant. To prepare NR/PS core-shell latex particles, semicontinuous process with redox initiating system was suitable. The sorption behaviour of the films cast from the NR-composite latices was finally studied and the transport mechanisms for all polymer-solvent systems were anomalous diffusion or non-Fickian ($n \sim 0.7 - 0.9$).

3836545 SCPO/M : สาขาวิชา : วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ; วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

มนตรีธิ์ ชาวประเสริฐ : การศึกษาการเตรียมและพฤติกรรมการซึมผ่านของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่ทำจากน้ำยางธรรมชาติ (A STUDY OF THE PREPARATION AND PERMEATION BEHAVIOUR OF POLYMER FILMS BASED ON NATURAL RUBBER LATEX) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์ Ph.D., กฤษฎา สุชีวะ Ph.D., อรพินท์ รังสิมันต์ Dr.rer.nat. 180 หน้า ISBN 974-661-413-4

อนุภาคของลาเทกซ์ที่มีองค์ประกอบเป็นพอลิสไตรีน (PS) และพอลิบิวทิลอะคริเลท (PBA) เตรียมขึ้นได้โดยใช้วิธีการผสมลาเทกซ์ 2 ชนิด (blending) การพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันโดยวิธีเต็มทั้งหมดครั้งเดียว (batch process) และวิธีเติมแบบต่อเนื่อง (semicontinuous process) เพื่อใช้เป็นแบบจำลองในการศึกษาของอนุภาคของยางธรรมชาติ (NR) ที่มีโครงสร้างพื้นฐานแบบต่างๆ พบว่าความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ (โซเดียมโคเดซิลซัลเฟต, SDS) มีผลต่ออัตราการพอลิเมอไรเซชันและขนาดของอนุภาค PS ที่ได้ ตามระบุไว้ในทฤษฎีของ Smith-Ewart นำลาเทกซ์ของ PS ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ใกล้เคียงกับของอนุภาค NR มาใช้เตรียมอนุภาคของ PS/PBA ที่มีพื้นฐานแบบ core-shell ซึ่งเมื่อศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวัดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ด้วยเครื่องวัดการเปลี่ยนแปลงความร้อน (DSC) ทำให้สามารถยืนยันโครงสร้างของอนุภาคลาเทกซ์ที่เตรียมขึ้นได้ จากนั้นได้ศึกษาพฤติกรรมการซึมผ่าน (permeation behaviour) ของแผ่นฟิล์มโดยวิธีวัดการบวมตัว พบว่าเมื่อใช้โซลเฮกเซน ปริมาณการบวมตัวของฟิล์ม (Q_{∞}) ของ PBA > PS/PBA "blending" > PS/PBA "batch" ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D) ของ PBA < PS/PBA "blending" < PS/PBA "batch" ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับ (S) แสดงแนวโน้มตรงกันข้าม ซึ่งกลไกการส่งผ่าน (transport mechanism) เป็นแบบเบี่ยงเบน (anomalous mechanism) ต่อมาได้ทำการเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์ในลาเทกซ์ของยางธรรมชาติ (NR) โดยใช้ กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และรังสีแกมมา พบว่าแผ่นฟิล์มที่เชื่อมโยงด้วย disulfide มีค่า Q_{∞} ต่ำที่สุด ถึงแม้ว่าควรจะมีควมยืดหยุ่นมากที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีปริมาณการเชื่อมโยงมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่พบว่า Q_{∞} แปรผกผันกับปริมาณรังสีแกมมาที่ใช้เชื่อมโยง นอกจากนี้ยังพบว่าโปรตีนที่อยู่ในยาง NR มีผลต่อ Q_{∞} ด้วย เมื่อศึกษากลไกการส่งผ่านพบว่าแผ่นฟิล์มที่เชื่อมโยงโดยกำมะถันและเปอร์ออกไซด์เป็นแบบเบี่ยงเบน ($n \sim 0.7$) ในขณะที่แผ่นฟิล์มที่เชื่อมโยงโดยรังสีแกมมาใกล้เคียงกับแบบ Fickian ($n \sim 0.5$) นอกจากนี้ยังได้ศึกษาวิธีเตรียมและพฤติกรรมการซึมผ่านของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากลาเทกซ์ NR/PS แบบต่างๆ ซึ่งเมื่อใช้ AIBN เป็นตัวริเริ่มร่วมกับเมื่อใช้ AD-33 เป็นสารลดแรงตึงผิวจะได้ PS ฝังอยู่ในอนุภาคของยาง (PS subinclusion within NR) ส่วนวิธีที่เหมาะสมในการเตรียม NR/PS แบบ core-shell ได้แก่การใช้วิธีเติมแบบต่อเนื่องร่วมกับตัวริเริ่มแบบปฏิกิริยารีดอกซ์ สำหรับกลไกการส่งผ่านในทุกระบบของแผ่นฟิล์มที่ทำจากลาเทกซ์ NR เป็นแบบเบี่ยงเบนหรือแบบ non-Fickian ($n \sim 0.7 - 0.9$)