

การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/คาร์บอนนาโนทิว์นาโนคอมพอสิต

นางสาวปิยาภรณ์ มั่งมีชัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/CARBON  
NANOTUBE NANOCOMPOSITES

Miss Piyaphorn Mungmeechai



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 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์/ คาร์บอนนาโนทิวบ์นาโนคอมพอสิต
โดย	นางสาวปิยาภรณ์ มั่งมีชัย
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร. อัญญาพร บุญมทิตสิสุทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทมหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริธน์วิ์ เจียมศิริเลิศ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(อาจารย์ ดร. อัญญาพร บุญมทิตสิสุทธิ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร. พศวรรธน์ ชัยวุฒินันท์)





# # 5672170823 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS: EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / IN SITU EPOXIDATION / NANOCOMPOSITES / MECHANICAL PROPERTIES / THERMAL BEHAVIOR / OIL RESISTANCE / CARBON NANOTUBE

PIYAPHORN MUNGMEECHAI: PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITES. ADVISOR: ANYAPORN BOONMAHITTHISUD, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHAUYJULJIT, M.D., 129 pp.

Epoxidized natural rubber (ENR)/carbon nanotube (CNT) nanocomposites were prepared via '*in situ*' epoxidation of natural rubber (NR) using the molar ratio of formic acid/hydrogen peroxide to isoprene unit at 0.75/0.75 with five loading levels of CNTs (0.5–2.5 parts per hundred parts of rubber, phr) at 50°C for 4 h. Based on FT-IR spectra, epoxide content of ENR in the nanocomposites was about 32.5–33.2 mole%. Accordingly, the products were next referred to ENR-30/CNT nanocomposites. The curing characteristics (scorch and cure times), mechanical properties (tensile properties, tear strength and hardness), glass transition temperature, thermal stability and oil resistance of the *in-situ* ENR-30/CNT nanocomposites were investigated and compared with NR and ENR-30. The results showed that the scorch and cure times of ENR-30/CNT nanocomposites were the longest followed by NR and ENR-30. The incorporation of an appropriate amount of CNTs into the *in-situ* epoxidation apparently improved the properties of NR. Among them, the nanocomposites filled with 2 phr CNTs exhibited the highest mechanical properties, thermal stability and oil resistance. The mechanical properties of the *in-situ* nanocomposites were also compared with those of the control nanocomposites prepared by adding CNTs directly in the prepared ENR-30 latex. It was found that at similar CNT loadings, the *in-situ* nanocomposites exhibited higher mechanical properties than the control nanocomposites.

Department: Materials Science Student's Signature .....

Field of Study: Applied Polymer Science Advisor's Signature .....  
and Textile Technology Co-Advisor's Signature .....

Academic Year: 2015

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน ทั้งคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อในด้านเครื่องมือ วัสดุติบ และสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความสนับสนุน ช่วยเหลือ และแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานต่างๆ ที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

1. อาจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมทิทธิสุทธิ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และรองศาสตราจารย์ เสาวรจันท์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้โอกาสผู้วิจัยในการทำวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และคอยสนับสนุนในการจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยในครั้งนี้ ตลอดจนการดูแลและเอาใจใส่ อีกทั้งยังเสียสละเวลามาค่อยตรวจสอบ และแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์เป็นอย่างดีโดยตลอดมา

2. กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาแนะนำทางวิชาการในการทำวิจัย

3. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำวิจัย

4. รุ่นพี่ เพื่อน และบุคลากรภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่คอยช่วยเหลือและให้คำปรึกษาเป็นอย่างดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา และมารดา และขอบคุณพี่สาว และเพื่อนที่คอยให้การสนับสนุน และคอยให้กำลังใจในการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงผ่านไปได้ด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถเขียนและสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตการดำเนินการวิจัย.....	2
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR).....	3
2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex).....	3
2.1.2 น้ำยางข้น (Concentrated latex).....	4
2.1.3 องค์ประกอบของน้ำยางข้น.....	6
2.1.4 ข้อดีของน้ำยางข้น.....	6
2.1.5 ข้อเสียของน้ำยางข้น.....	7
2.2 สมบัติของยางธรรมชาติ.....	7
2.3 ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR).....	8
2.3.1 ปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชัน (Epoxidation reaction).....	9
2.3.2 วิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์.....	10

2.3.2.1	ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี .....	10
2.3.2.2	โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ .....	11
2.3.3	สมบัติและการใช้งานของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	12
2.4	คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes, CNTs).....	13
2.4.1	ประวัติการค้นพบ .....	13
2.4.2	โครงสร้าง .....	14
2.4.3	การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์.....	14
2.4.3.1	กระบวนการใช้อุณหภูมิสูง.....	14
2.4.3.2	กระบวนการใช้อุณหภูมิปานกลาง .....	15
2.5	กระบวนการวัลคาไนเซชัน (Vulcanization).....	15
2.5.1	กระบวนการวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน (Sulphur vulcanization) .....	16
2.5.2	ข้อดีของกำมะถัน.....	16
2.5.3	ข้อเสียของกำมะถัน .....	16
2.5.4	โครงสร้างเชื่อมขวาง (Crosslinking structure).....	17
2.6	การผสมยางกับสารเคมี (Rubber and chemical mixing) .....	18
2.6.1	เครื่องผสมยางแบบเปิด (Open mill mixer).....	18
2.6.2	เครื่องผสมยางแบบปิด (Internal mixer).....	18
2.7	สารตัวเติม (Fillers) .....	18
2.8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3	การทดลอง .....	21
3.1	วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	21
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง .....	22
3.3	ขั้นตอนการทดลอง .....	24

3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซีเดชัน .....	24
3.3.2 การเตรียมนานาคอมพอสิตของ ENR/CNT .....	26
3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพ็อกซีไดซ์ .....	27
3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR .....	27
3.4.2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี .....	28
3.5 การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่มด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer) .....	29
3.6 การขึ้นรูปชิ้นทดสอบ (Sample preparation) .....	32
3.7 การทดสอบสมบัติเชิงกล .....	34
3.7.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง .....	34
3.7.2 สมบัติความทนแรงฉีกขาด .....	35
3.7.3 สมบัติความแข็ง .....	36
3.8 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน .....	36
3.8.1 การทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal properties) .....	36
3.8.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties) .....	37
3.9 สมบัติความต้านทานน้ำมัน .....	38
3.10 การตรวจสอบสัมมนาวิทยา .....	39
3.10.1 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน .....	39
3.10.2 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	41
4.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน .....	41
4.1.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR .....	41
4.1.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค <sup>1</sup> H-NMR .....	43
4.2 การหาลอยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชัน .....	44

4.3 การตรวจสอบพฤติกรรมการบ่ม.....	46
4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	47
4.4.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง.....	47
4.4.2 สมบัติความทนแรงฉีกขาด.....	50
4.4.3 สมบัติความแข็ง.....	52
4.5 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน.....	53
4.5.1 สมบัติเชิงกลพลวัต.....	53
4.5.2 เสถียรภาพทางความร้อน.....	55
4.6 ความต้านทานน้ำมัน.....	56
4.7 สันฐานวิทยา.....	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	60
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	60
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	61
รายการอ้างอิง.....	62
ภาคผนวก ก การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไอดีซ์.....	69
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	72
ภาคผนวก ค ผลการทดสอบค่า pH.....	77
ภาคผนวก ง ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการบ่ม.....	79
ภาคผนวก จ ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล.....	83
ภาคผนวก ฉ ผลการทดสอบความต้านทานน้ำมัน.....	89
ภาคผนวก ช ผลการทดสอบความแข็ง.....	90
ภาคผนวก ซ ผลการทดสอบทางความร้อน.....	92
ภาคผนวก ฎ ผลการทดสอบทางพลวัต.....	108

ภาคผนวก ฉ ผลการทดสอบสัณฐานวิทยา.....	117
ภาคผนวก ช สมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตอ้างอิง.....	122
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	129



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบและปริมาณของแข็งของน้ำยางชั้น .....	6
ตารางที่ 2.2 เวลาการบ่มและสมบัติทางกายภาพของยางชนิดต่างๆ .....	13
ตารางที่ 3.1 สมบัติของน้ำยางชั้นชนิด HA .....	21
ตารางที่ 3.2 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติฟ็อกซีไคซ์ .....	25
ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน .....	26
ตารางที่ 3.4 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารประกอบยาง .....	30
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR .....	42
ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งของ chemical shift และหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย เทคนิค <sup>1</sup> H-NMR .....	44
ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยโมลฟ็อกซีเดชันของยางธรรมชาติฟ็อกซีไคซ์ .....	44
ตารางที่ 4.4 ร้อยละโดยโมลฟ็อกไซด์ของยางธรรมชาติฟ็อกซีไคซ์/คาร์บอนนาโนทิวบ์ นาโนคอมพอสิต .....	45
ตารางที่ 4.5 พฤติกรรมการบ่มของยางธรรมชาติ ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต .....	47
ตารางที่ 4.6 สมบัติด้านความทนแรงดึงของชั้นทดสอบ .....	49
ตารางที่ 4.7 ความทนแรงฉีกขาดของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว .....	51
ตารางที่ 4.8 ความแข็งของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว .....	53
ตารางที่ 4.9 T <sub>g</sub> ของตัวอย่างที่ได้จากพิกของ tan δ .....	54
ตารางที่ 4.10 T <sub>onset</sub> , T <sub>50%</sub> , T <sub>end set</sub> , T <sub>max</sub> และ %char ของตัวอย่าง .....	56
ตารางที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างภายหลังจุ่ม .....	57



## สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของทางเคมี isoprene และ <i>cis</i> -1,4 polyisoprene.....	3
รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบของเครื่องหมุนเหวี่ยง .....	5
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ .....	9
รูปที่ 2.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ (ENR) .....	11
รูปที่ 2.5 <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ .....	11
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลง $T_g$ ตามร้อยละโดยโมลของหมู่อิพอกไซด์ .....	12
รูปที่ 2.7 คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวและผนังหลายชั้น.....	14
รูปที่ 2.8 การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกัมมันตรูปแบบต่างๆ .....	17
รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ .....	25
รูปที่ 3.2 หม้ออบและรางที่ใช้หมักลิ่งหม้ออบ .....	26
รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ .....	28
รูปที่ 3.4 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ .....	28
รูปที่ 3.5 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ .....	29
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ.....	30
รูปที่ 3.7 เครื่องผสมแบบปิด .....	31
รูปที่ 3.8 เครื่องบดผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง .....	31
รูปที่ 3.9 เครื่องรีโอมิเตอร์.....	32
รูปที่ 3.10 เครื่องอัดแบบ .....	33
รูปที่ 3.11 ขั้นตอนทดสอบที่ผ่านกระบวนการอัดแบบ .....	33
รูปที่ 3.12 ขั้นตอนทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D412.....	34
รูปที่ 3.13 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล .....	34

รูปที่ 3.14	ขั้นตอนทดสอบแบบ angle ตามมาตรฐาน ASTM D624 .....	35
รูปที่ 3.15	หัวจับที่ใช้ดึงขั้นตอนทดสอบเพื่อหาความทนแรงฉีกขาด .....	35
รูปที่ 3.16	เครื่องทดสอบความแข็งดูโรมิเตอร์แบบ Shore A .....	36
รูปที่ 3.17	เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (TGA/SDTA 851 <sup>๕</sup> ).....	37
รูปที่ 3.18	เครื่องวิเคราะห์สมบัติกลพลวัต (DMA/SDTA861 <sup>๕</sup> ) .....	38
รูปที่ 3.19	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน .....	39
รูปที่ 3.20	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	40
รูปที่ 4.1	FT-IR สเปกตรัมของ (a) NR, (b) ENR, (c) ENR/CNT นาโนคอมพอสิต และ (d) CNT .....	41
รูปที่ 4.2	ปฏิกิริยาอิพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ ‘อินซิพู’ อิพ็อกซิเดชัน .....	42
รูปที่ 4.3	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ .....	43
รูปที่ 4.4	ชิ้นงานรูปดัมเบลล์ที่ใช้ทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง .....	48
รูปที่ 4.5	สมบัติ: (a) ความทนแรงดึง, (b) มอดุลัสที่ความเครียด 300% และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาด .....	48
รูปที่ 4.6	ความทนแรงฉีกขาดของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว.....	51
รูปที่ 4.7	ความแข็งของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว.....	52
รูปที่ 4.8	Tan $\delta$ ของตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ.....	54
รูปที่ 4.9	(a) TGA และ (b) DTG ของตัวอย่าง.....	55
รูปที่ 4.10	การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างภายหลังจากจุ่มในน้ำมัน .....	57
รูปที่ 4.11	สัณฐานวิทยาของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน.....	58
รูปที่ 4.12	สัณฐานวิทยาของ (a) ยาง ENR-30 และ (b-f) นาโนคอมพอสิต ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด .....	59

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) เป็นพืชเศรษฐกิจและทรัพยากรที่สำคัญของประเทศไทย เนื่องจากประเทศไทย เป็นประเทศผู้ผลิตยางธรรมชาติอันดับหนึ่งของโลก จึงทำให้ประเทศไทยมีความได้เปรียบในด้านอุตสาหกรรมยาง นอกจากนี้ ยังมีโอกาสและความเป็นไปได้สูงในการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ยาง ทั้งนี้เพื่อเพิ่มมูลค่าและสนับสนุนให้มีการใช้ยางธรรมชาติภายในประเทศเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีเหมาะสมสำหรับทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น มีความยืดหยุ่น มีสมบัติเหนียวติดกัน มีความทนแรงดึง (tensile strength) และความทนแรงฉีกขาด (tear strength) สูง เป็นต้น หากแต่ยางธรรมชาติมีความต้านทานน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขี้ด้า และเสื่อมสภาพได้ง่ายภายใต้แสงแดด โอโซน ออกซิเจน และความชื้น เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์มีขี้ด้าอื่นๆ เช่น ยางคลอโรพรีน และยางไนไตรล์ เป็นต้น จึงทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งาน ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติไม่มีขี้ด้าและมีความไม่อิ่มตัวสูง โดยมีพันธะคู่ (C=C) ตลอดความยาวของสายโซ่ โมเลกุลจึงทำให้ยางธรรมชาติถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายด้วยโอโซนและออกซิเจนโดยมีแสงแดดและความชื้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) โดยการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอีพ็อกซิเดชัน (epoxidation) เพื่อเปลี่ยนพันธะคู่เป็นหมู่อีพอกไซด์ (epoxide group) ที่มีขี้ด้า ซึ่งเป็นแนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าว อย่างไรก็ตาม การมีหมู่อีพอกไซด์จำนวนมากในโมเลกุลของยางธรรมชาติจะทำให้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะค่อนข้างแข็งกระด้างและความเป็นยางลดลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการดัดแปรยางธรรมชาติให้มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ระดับปานกลาง (ร้อยละ 30–35 โดยโมล) จากน้ำยางธรรมชาติเข้มข้น (concentrated NR) ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน (‘in situ’ epoxidation) ด้วยกรดฟอร์มิก (formic acid) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความต้านทานน้ำมัน และสภาพดินฟ้าอากาศสูงกว่ายางธรรมชาติ โดยจะยังสามารถรักษาสภาพยืดหยุ่น และการเกิดผลึกภายใต้การยืดดึง (strain-induced crystallization) ไว้ได้ เช่นเดียวกับยางธรรมชาติ ซึ่งมีผลทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีความทนแรงดึง ความทนแรงฉีกขาด และความล้า (fatigue) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ ที่มีความต้านทานน้ำมันระดับเดียวกัน นอกจากนี้ การใส่สารเสริมแรงเพื่อปรับปรุงความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ยางยังมีความจำเป็นอย่างมากในทางอุตสาหกรรม ซึ่งนอกจากปริมาณของสารเสริมแรงที่ใช้แล้ว ยังมีปัจจัยสำคัญอื่นๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการเสริมแรง ได้แก่ ขนาดอนุภาค (พื้นที่ผิว) โครงสร้าง และอันตรกิริยาระหว่างยาง

และสารเสริมแรง โดยพบว่าการใช้สารเสริมแรงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนและมีอัตราส่วน ความยาว/เส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) สูง จะเพิ่มพื้นผิวสัมผัสกับเมทริกซ์ ซึ่งส่งผลให้มีประสิทธิภาพการเสริมแรงสูงกว่าสารเสริมแรงทั่วไป เช่น คาร์บอนแบล็ก (carbon black) ที่มีอนุภาคหยาบกว่าและมีอัตราส่วนความยาว/เส้นผ่านศูนย์กลางต่ำ ซึ่งจะต้องใช้ในปริมาณสูงกว่ามากจึงจะแสดงผลของการเสริมแรง โดยงานวิจัยนี้จะใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube, CNTs) ที่อนุภาคมีอัตราส่วนความยาว/เส้นผ่านศูนย์กลางสูงกว่ามากในปริมาณไม่เกิน 5 ส่วน/ยาง 100 ส่วน (parts per hundred parts of rubber, phr) เสริมแรงยางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์ที่เตรียมได้ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อทั้งความหนาแน่นหรือน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ซึ่งหากงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จจะสามารถขยายขอบเขตการใช้งานและยังช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติอีกด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์

สังเคราะห์ยางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์เพื่อใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ และศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้

## 1.3 ขอบเขตการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมายางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์ให้มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์ร้อยละ 30–35 โดยโมล เพื่อเตรียมนาโนคอมพอสิตด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ แล้วทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน ความต้านทานน้ำมัน และสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

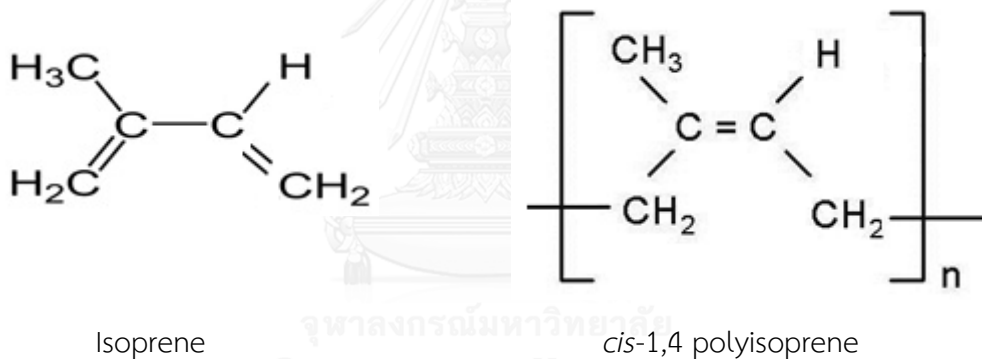
## 1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

ได้นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์/คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีทั้งสมบัติเชิงกลและความต้านทานน้ำมันที่ดี

## บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์

### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) [1,2]

ยางธรรมชาติในทางการค้าได้จากต้นยางพารา ที่มีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า '*Hevea Brasiliensis*' ประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (isoprene) ต่อกันแบบหัวต่อหาง (head-to-tail) ได้เป็น *cis*-1,4 polyisoprene ดังแสดงโครงสร้างทางเคมีในรูปที่ 2.1 และมีน้ำหนักโมเลกุลและจำนวนพันธะคู่แบบซิส (*cis*) สูงกว่ายางสังเคราะห์ มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ประมาณ -72 องศาเซลเซียส ทำให้ยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำเมื่อถูกดึงยืดและสามารถเกิดผลึกได้ จึงทำให้ยางธรรมชาติมีความทนแรงดึงและความแข็งแรงมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงยางจะอ่อนตัวลงและกลับสู่สภาพเดิม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของทางเคมี isoprene และ *cis*-1,4 polyisoprene

#### 2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex) [3,4]

น้ำยางที่กรีตได้จากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนม มีสภาพเป็นคอลลอยด์ (colloid dispersion) หรือสารแขวนลอย (suspension) มีความหนาแน่น 0.975-0.98 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร และมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ประมาณ 6.8-7 น้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยอนุภาคขนาดต่างๆ กัน ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05-5 ไมครอน แขนงลอยอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า 'เซรัม' (serum) โดยอนุภาคเหล่านี้มีประจุลบ ซึ่งจะผลักรันตลอดเวลา ส่งผลให้อนุภาคเหล่านี้แขวนลอยและคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้นานจนกว่าจะมีสภาวะแวดล้อมและปัจจัยต่างๆ มารบกวน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งจะทำให้ น้ำยางเสียเสถียรภาพและจับตัวกันเป็นก้อน

นอกจากนี้ น้ำยางธรรมชาติยังประกอบด้วยส่วนที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber substances) ได้แก่ โปรตีน คาร์โบไฮเดรต ไขมัน และอนุมูลของโลหะอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม เหล็ก สังกะสี ทองแดง และ แมงกานีส เป็นต้น โดยปริมาณเนื้อยางในน้ำยางธรรมชาติอาจเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงร้อยละ 30–40 ทั้งนี้ขึ้นกับสภาพภูมิอากาศ ภูมิภาคที่ใช้ปลูกยาง ชนิดของยาง วิธีการกรีด และคุณภาพของดินที่ใช้ในการปลูก เป็นต้น เนื่องจากน้ำยางธรรมชาติมีเนื้อยางเพียงร้อยละ 30–40 นอกนั้นมีน้ำและสารอื่นๆที่ไม่ใช่ยางเป็นส่วนประกอบ จึงส่งผลให้มีการนำน้ำยางธรรมชาติไปใช้ประโยชน์โดยตรงน้อยมาก เนื่องจากมีปริมาณน้ำสูง อีกทั้งน้ำยางสดไม่สามารถเก็บรักษาไว้ได้นาน เพราะเกิดการเน่าเสียเนื่องจากเชื้อราและแบคทีเรีย และมักจับตัวเป็นก้อนก่อนส่งถึงโรงงานอุตสาหกรรม ตลอดจนสิ้นเปลืองค่าขนส่งน้ำยางจากแหล่งต้นยางไปยังโรงงานผลิตวัตถุดิบสำเร็จรูป จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนน้ำยางสดให้เป็นน้ำยางข้นเสียก่อน

### 2.1.2 น้ำยางข้น (Concentrated latex) [2-4]

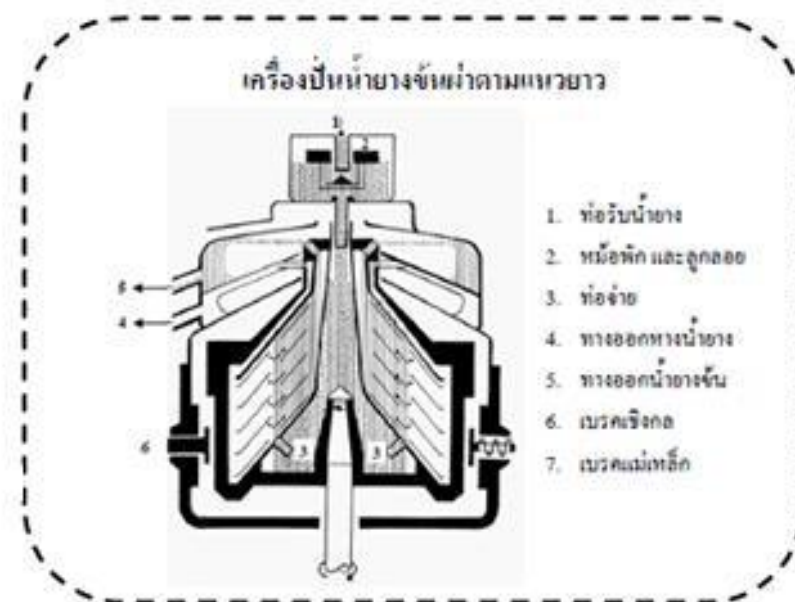
น้ำยางข้น หมายถึง น้ำยางที่ผ่านกระบวนการกำจัดน้ำออกไปบางส่วนเพื่อให้มีเนื้อยางเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 60 ซึ่งทำให้ง่ายต่อการเก็บรักษาและขนส่ง ผลิตภัณฑ์ที่ใช้น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบ ได้แก่ ผลิตภัณฑ์แบบหล่อ (casting) แบบจุ่ม (dipping) แบบทา (spreading) แบบพ่น (spraying) และแบบใช้แม่แบบ (molding) เป็นต้น ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ได้แก่ ที่นอน ตุ๊กตาที่กลวง ถูมือ ลูกโป่ง ยางพองน้ำ กาว และสีทา เป็นต้น นอกจากนี้ พบว่าน้ำยางข้นจะถูกจำแนกตามวิธีการผลิตน้ำยางข้น และชนิดของสารรักษาสภาพที่ใช้

การผลิตน้ำยางข้นในทางการค้าแบ่งเป็น 4 วิธี ดังนี้

1. **วิธีทำให้เกิดครีม (creaming)** โดยใช้สารทำให้เกิดครีม (creaming agent) เช่น โซเดียมหรือแอมโมเนียมอัลจิเนต (sodium or ammonium alginate) เติมนลงในน้ำยางสด แล้วคนให้เข้ากัน จากนั้นทิ้งไว้ระยะหนึ่ง พบว่าน้ำยางแยกชั้นเป็น 2 ชั้น โดยชั้นล่างเป็นของเหลวที่มีส่วนของยางเพียงเล็กน้อย ซึ่งจะถูกแยกออกไป ส่วนชั้นบนเป็นครีมที่มีเนื้อยางสูง ประกอบด้วยปริมาณของแข็งทั้งหมด (%total solid content, %TSC) ประมาณร้อยละ 61.5 และปริมาณเนื้อยางแห้ง (% dry rubber content, %DRC) ร้อยละ 60 จากนั้นเติมแอมโมเนียมร้อยละ 0.6- 0.8 ของน้ำหนักยาง เพื่อรักษาสภาพน้ำยางข้น แล้วบรรจุในถังที่มีความจุ 200 ลิตร แต่วิธีนี้ไม่นิยมทำเพราะมีความยุ่งยาก อีกทั้งยังสิ้นเปลืองเวลา

2. **วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuging machine)** เป็นวิธีที่ใช้ผลิตน้ำยางข้นในทางการค้า (ประมาณร้อยละ 95 ของผลผลิตรวม) เครื่องหมุนเหวี่ยง (รูปที่ 2.2) ประกอบด้วยถัง

เหยียงที่หมุนด้วยความเร็ว 7,000–8,000 รอบ/นาที และส่วนประกอบของเครื่องส่วนที่สัมผัสกับน้ำยางควรมีความทนทานต่อการกัดกร่อนของแอมโมเนีย ซึ่งควรทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) ไม่ควรใช้โลหะทองแดง ทองเหลือง ทองสัมฤทธิ์ และแมงกานีส เพราะจะทำให้น้ำยางชั้นเสื่อมสภาพเร็วขึ้น ซึ่งน้ำยางชั้นที่ได้มักมี %TSC ประมาณร้อยละ 61.5 และมี %DRC ร้อยละ 60–62 ส่วนที่เหลือเป็นของเหลวเจือจางที่เรียกว่า “หางน้ำยาง” (skim latex) ซึ่งจะถูกแยกออกไป เมื่อได้น้ำยางชั้นแล้วจึงทำการปรับระดับแอมโมเนียโดยผ่านแก๊สแอมโมเนียลงไปร้อยละ 0.6–0.8 ของน้ำหนักยาง จะได้น้ำยางที่มีความถ่วงจำเพาะ 0.94–0.95 น้ำยางชั้นที่ผลิตได้มี 2 ชนิด คือ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HA latex) และชนิดแอมโมเนียต่ำ (LA หรือ LA-TZ latex)



รูปที่ 2.2 ส่วนประกอบของเครื่องหมุนเหยียง [5]

3. วิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า (electrodecentration) ทำโดยผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในน้ำยางเพื่อทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นภายในเซลล์ และอนุภาคของยางจะเคลื่อนเข้าหาภาคที่เป็นขั้วบวกซึ่งอยู่ใกล้ที่สุด อนุภาคของยางจะมารวมกันหนาแน่นจนเกิดเป็นน้ำยางชั้นและลอยตัวขึ้นข้างบน จึงสามารถช้อนเอาน้ำยางชั้นออกจากถังได้ วิธีนี้จะได้น้ำยางที่มี %TSC ร้อยละ 62–63 และมี %DRC ร้อยละ 60 จากนั้นจึงเติมแอมโมเนียร้อยละ 0.7 ของน้ำหนักน้ำยาง

4. วิธีทำให้น้ำระเหย (evaporation) เป็นการทำให้น้ำระเหยออกไปจากน้ำยางสด ดังนั้นในขั้นตอนการทำจึงต้องเติมสารที่ทำให้น้ำยางคงตัวและไม่ระเหิดลงไป ได้แก่ กลู (glue) โปแทส หรือสบู่เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางที่ผิวหน้าหรือบริเวณที่น้ำระเหยจับตัว ซึ่งการผลิตทำโดยรองน้ำยาง

พร้อมทั้งเติมสารที่ทำให้คงตัว เช่น โพลีแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.05 จากนั้นทำให้น้ำระเหยด้วยความร้อนโดยผ่านน้ำร้อนเข้าไปในถัง 2 ชั้น ที่มีน้ำยางอยู่ภายใน และขณะที่ถังบรรจุน้ำยางหมุนไปรอบๆ อากาศภายในถังจะถูกดูดออกไป พร้อมกับพาน้ำที่ระเหยจากน้ำยางออกไปให้เร็วที่สุด วิธีนี้จะได้น้ำยางชั้นที่มี %TSC ร้อยละ 70–75 น้ำยางชั้นที่ได้มีความคงตัวสูงสามารถนำไปใช้โดยผสมกับสารที่มีความหนืดสูง เช่น กาว และซีเมนต์ เป็นต้น

### 2.1.3 องค์ประกอบของน้ำยางชั้น

น้ำยางชั้นประกอบด้วยส่วนที่เป็นเนื้อยาง และส่วนของเซรุ่มที่เป็นของเหลวโดยเซรุ่มในน้ำยางชั้นมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นโปรตีน กรดไขมัน เกลืออินทรีย์ และเกลืออนินทรีย์ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 [3]

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบและปริมาณของแข็งของน้ำยางชั้น

องค์ประกอบ	HA latex		LA-TZ latex	
	น้ำยางชั้น	TSC	น้ำยางชั้น	TSC
เนื้อยาง	59.67	97.61	59.61	97.62
โปรตีน	1.06	1.73	1.03	1.69
กรดไขมัน	0.23	0.38	0.23	0.38
เกลือ	0.4	0.28	0.38	0.32
แอมโมเนีย	0.68	-	0.21	-
น้ำ	37.59	-	38.54	-

### 2.1.4 ข้อดีของน้ำยางชั้น [6,7]

1. ผลิตภัณฑ์บางอย่างไม่สามารถขึ้นรูปจากยางแห้ง แต่จะขึ้นรูปได้ง่ายและสะดวกเมื่อนำน้ำยางชั้น เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตด้วยเทคนิคการจุ่ม
2. น้ำยางชั้นเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำ และสามารถผสมเข้ากับสารตัวเติมของยางได้ง่าย ซึ่งสามารถใช้สารตัวเติมในรูปแบบของเหลว และใช้พลังงานในการผสมต่ำ ซึ่งไม่จำเป็นต้องอาศัยเครื่องผสมที่มีราคาแพงที่มีขนาดใหญ่เหมือนการขึ้นรูปยางแห้ง



3. การผลิตยางผสมในภาวะที่เป็นเลเท็กซ์จะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ดีทางกายภาพ โดยไม่เกิดการแยกเฟสหรือเกิดการตกตะกอน

4. ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากน้ำยางชั้นมีสมบัติเชิงกลที่ดี เนื่องจากน้ำยางชั้นมีความหนืดต่ำ จึงใช้เวลาในการผลิตน้อย เพราะไม่ต้องเสียเวลาในการบดย่อย (mastication) ให้นิ่มตัวก่อนทำการผสมเหมือนยางแห้ง ซึ่งการบดย่อยมีผลทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางขาดออก หรือมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ทำให้น้ำยางมีสมบัติเชิงกลต่ำลงเมื่อเทียบกับน้ำยางชั้น อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลของยางมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติเชิงกล กล่าวคือ ยางในน้ำยางชั้นมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงเกิดการพันกันของสายโซ่ (chain entanglement) ทำให้น้ำยางมีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น ความแข็งแรงดึง และการยืดตัว ณ จุดขาด เป็นต้น

5. มีความปลอดภัยในการผลิตมากกว่าการใช้ยางแห้ง เนื่องจากน้ำยางชั้นมีน้ำเป็นองค์ประกอบจึงไม่ติดไฟได้ง่าย

### 2.1.5 ข้อเสียของน้ำยางชั้น [6,7]

1. น้ำยางชั้นไม่เหมาะกับการนำไปทำผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่น เนื่องจากในน้ำยางมีน้ำเป็นองค์ประกอบจำนวนมาก (ร้อยละ 40) ซึ่งถ้าทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาจะเกิดการหดตัวมากเมื่อยางแห้ง โดยทำให้ผลิตภัณฑ์เสียรูปหรือไม่คงขนาด

2. ในกระบวนการผลิตจากน้ำยางชั้นต้องดูแลการผลิตอย่างพิถีพิถันมากกว่ายางแห้ง เนื่องจากน้ำยางชั้นมีเสถียรภาพต่ำ จึงอาจเกิดการจับตัวกันและแยกวัฏภาค หรือตกตะกอนถ้าควบคุมการผลิตไม่ดี เช่น สูตรผสม ความเป็นกรด-ด่าง และลักษณะของสารตัวเติม เป็นต้น

3. สารเพิ่มเนื้อยางหรือฟิลเลอร์เป็นสารที่ใส่ลงไปเพื่อเพิ่มเนื้อ และช่วยลดต้นทุนในการผลิต โดยที่ไม่สามารถทำหน้าที่เสริมแรงในน้ำยางชั้น อีกทั้งการเติมสารเพิ่มเนื้อในยางอาจจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางลดลง

## 2.2 สมบัติของยางธรรมชาติ [2]

1. ยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีเยี่ยมด้านความทนแรงดึง ถึงแม้ไม่ได้เติมสารเติมแต่งหรือสารเสริมแรง และมีความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะที่จะนำมาใช้ทำผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ยางรัดของ ถุงมือยาง และถุงยางอนามัย เป็นต้น

2. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง มีความร้อนภายใน (heat build-up) ที่เกิดขณะใช้งานต่ำ อีกทั้งมีสมบัติการเหนียวติดกันดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางล้อเครื่องบิน ยางรถบรรทุก และนำไปใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น
3. ยางธรรมชาติมีความทนการฉีกขาดสูงทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง ดังนั้นเหมาะในการผลิตยางกระเปาะน้ำร้อน เพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ขณะร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีความทนการฉีกขาดขณะร้อนสูง
4. ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งเมื่อแรงภายนอกที่มากระทำหมดไป ยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิมอย่างรวดเร็ว
5. ยางธรรมชาติมีความถ่วงจำเพาะที่ 20 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.934 และมีค่าเพิ่มขึ้นถ้ายางถูกแช่แข็งหรือถูกยืด ค่าความร้อนจำเพาะที่ 20 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.502 และมีความต้านทานไฟฟ้า  $10^{15}$  ohms-cm ซึ่งแสดงความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี
6. โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง ทำให้แปรรูปได้ยาก ก่อนนำไปใช้งานจึงต้องบดก่อนแปรรูปทุกครั้ง และการบดยางทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลง ทำให้ยางนิ่มลง ขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น แต่อาจทำให้เกิดปัญหาต่างๆ เช่น กรณีการอัดแบบจะเกิดอากาศขังในยางได้ง่าย นอกจากนี้ ยางธรรมชาติมีสมบัติความเหนียวติดกันที่ดี โหลได้ง่าย และมีความทนการฉีกขาดที่อุณหภูมิสูงได้ดี จึงไม่มีปัญหาในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางโดยการอัดแบบ
7. ยางธรรมชาติเกิดการบวมพองและละลายในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดได้สารละลายที่มีความหนืดสูงในบางกรณี โดยยางธรรมชาติที่เกิดการเชื่อมโยงแล้วจะบวมพองในตัวทำละลายได้น้อยมาก ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายและระดับการเชื่อมโยง ดังนั้น การเชื่อมโยงทางเคมีสามารถช่วยปรับปรุงความทนทานต่อการบวมพองในตัวทำละลายของยางธรรมชาติ

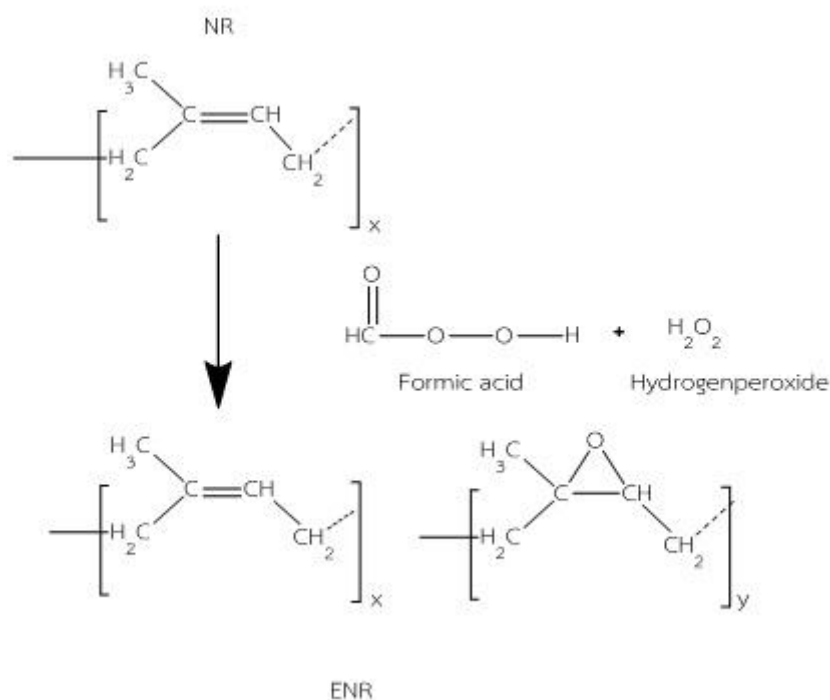
### 2.3 ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR) [8]

ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์สามารถเตรียมได้จากการดัดแปรยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) ทำให้เกิดวงแหวนอีพอกไซด์หรือวงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) บริเวณตำแหน่งพันธะคู่บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติความต้านทานน้ำมัน และความต้านทานการซึมผ่านของอากาศ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้แพร่หลายมากขึ้น โดยยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) สามารถทนน้ำมันและต้านทานการซึมผ่านของอากาศได้ดีเทียบเท่ากับยางสังเคราะห์บางชนิด

เช่น ยางคลอโรพรีน ยางบิวทิล และยางไนไตรล์นอกจากนี้ ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ยังสามารถเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลขณะดึงยืดได้เช่นเดียวกับยางธรรมชาติจึงทำให้มีความทนแรงดึงสูง

### 2.3.1 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation reaction) [9-12]

กระบวนการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติถูกค้นพบโดย Pummerer และ Burkard ในปี ค.ศ. 1922 แต่ยังไม่มีการผลิตในทางการค้า และการใช้งานยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ยังไม่เป็นที่รู้จัก ต่อมา พบว่า การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้ปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เทียบได้กับยางสังเคราะห์ ซึ่งทำได้หลายวิธี ได้แก่ การเติมหมู่อีพอกไซด์ (อีพอก-ซิเดชัน) การเติมไฮโดรเจนให้กับพันธะคู่ (ไฮโดรจิเนชัน) และกราฟต์โคพอลิเมอร์ไฮโดรเจน เป็นต้น โดยยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์เตรียมได้จากการตัดแปรงยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ 'อินซิพู' อีพอกซิเดชันด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นกระบวนการ 2 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ

การที่ยางธรรมชาติถูกอีพอกซิไดซ์จะมีผลทำให้ทั้งสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเปลี่ยนแปลงไป โดยขึ้นกับปริมาณร้อยละโดยโมลของหมู่อีพอกไซด์ในยาง เช่น  $T_g$  มีค่าเพิ่มขึ้น การกระดอน (resilience) ที่อุณหภูมิห้องลดลง ความต้านทานน้ำมันเพิ่มขึ้น สภาพให้แก๊สซึมผ่านได้ลดลง ความหนืด และความมีขี้ของยางเพิ่มขึ้นตามระดับอีพอกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสมบัติของยางธรรมชาติ

อีพ็อกซิไดซ์อาจใกล้เคียงกับยางสังเคราะห์บางชนิดมากกว่ายางธรรมชาติ โดยยางที่มีหมู่อีพ็อกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 50 โดยโมล จะแสดงความเป็นอิลาสโตเมอร์ที่มีลักษณะโปร่งแสงถึงทึบแสง ส่วนยางที่มีปริมาณอีพ็อกไซด์สูงกว่าร้อยละ 50 โดยโมล จะมีความแข็งมากกว่า และความยืดหยุ่นลดลง อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ยังสามารถรักษาสมบัติที่ดีบางอย่างของยางธรรมชาติไว้ได้ เช่น มีความทนแรงดึงและความล้าสูง เนื่องจากมีความสามารถในการเกิดผลึกภายใต้การยืดดึงซึ่งระดับความเป็นผลึกจะลดลงอย่างมากเมื่อมีปริมาณอีพ็อกไซด์ในยางมากกว่าร้อยละ 50 โดยโมล

### 2.3.2 วิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ [13]

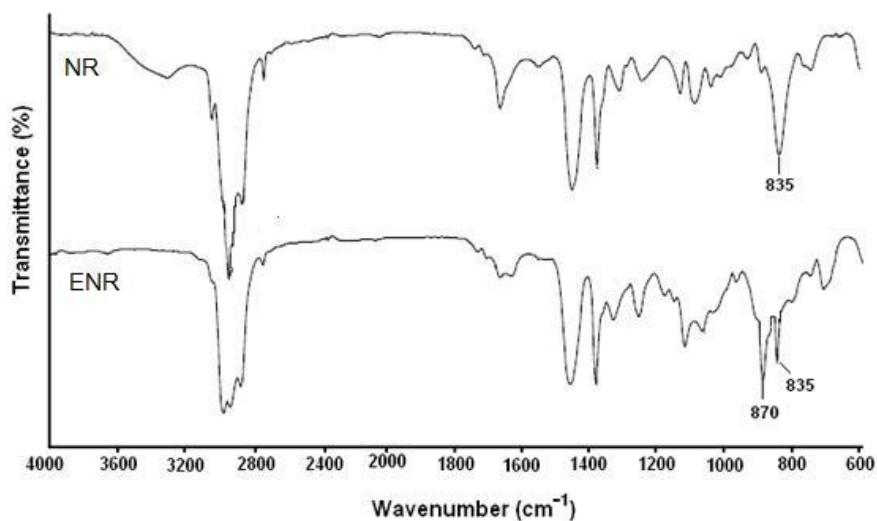
ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ต่ำ (< 15 โมลเปอร์เซ็นต์) จะสามารถวิเคราะห์โดยวิธีไทเทรตด้วย HBr glacial acetic acid โดยใช้ crystal violet เป็น indicator แต่ถ้ามีหมู่อีพ็อกไซด์สูงจะสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier infrared spectroscopy, FT-IR) และเทคนิคโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (proton nuclear magnetic resonance,  $^1\text{H-NMR}$ )

#### 2.3.2.1 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [13,14]

อินฟราเรดสเปกตรัมสามารถใช้วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและร้อยละโดยโมลของหมู่อีพ็อกไซด์ (mole% epoxidation) ในยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ได้ โดยใช้พิกที่ตำแหน่ง 835 และ 870  $\text{cm}^{-1}$  (รูปที่ 2.4) มาคำนวณด้วยสมการที่ 2.1

$$\text{Mole\% epoxidation} = [A_{870}/(A_{870} + A_{835})] \times 100 \quad (2.1)$$

เมื่อ  $A_{835}$  และ  $A_{870}$  คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 และ 870  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ



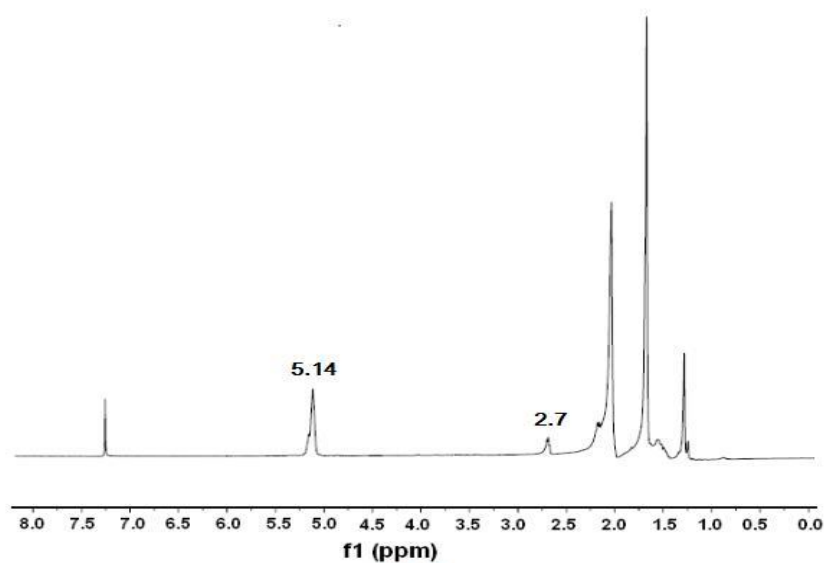
รูปที่ 2.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR)

### 2.3.2.2 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ [14-16]

โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สามารถใช้วิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากสัญญาณปรากฏที่ 2.7 และ 5.14 ppm (รูปที่ 2.5) มาคำนวณด้วยสมการที่ 2.2

$$\text{Mole\% epoxidation} = [A_{2.7}/(A_{2.7} + A_{5.14})] \times 100 \quad (2.2)$$

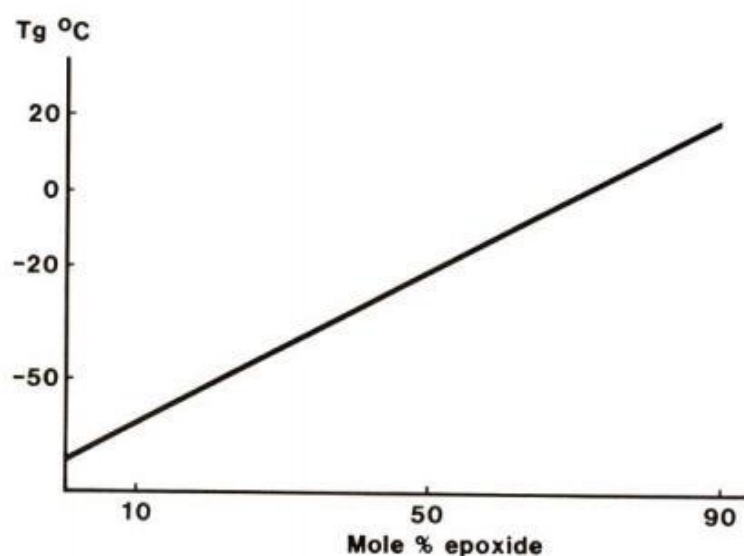
เมื่อ  $A_{2.7}$  และ  $A_{5.14}$  คือ พื้นที่ใต้พีกที่สัญญาณ 2.7 และ 5.14 ppm ตามลำดับ



รูปที่ 2.5  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

### 2.3.3 สมบัติและการใช้งานของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ [13,17]

จากการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอีพ็อกซิเดชันทำให้ได้ หมู่อีพ็อกไซด์โมโนเมอร์ของยางธรรมชาติแบบคละ (random) ซึ่งจะส่งผลทำให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์มี  $T_g$  สูงกว่ายางธรรมชาติ และมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณร้อยละโดยโมลของหมู่อีพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของปริมาตรอิสระ (free volume) นอกจากนี้ ยางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรโครงสร้างจะแสดงสภาพความมีขั้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์มี  $T_g$  สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งพบว่าการมีหมู่อีพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นร้อยละ 1 โดยโมล บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ จะส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์มี  $T_g$  เพิ่มขึ้นประมาณ 0.93 องศาเซลเซียส ตัวอย่างเช่น ยาง ENR-25 มี  $T_g$  ประมาณ -47 องศาเซลเซียส และ ENR-50 มี  $T_g$  ประมาณ -22 องศาเซลเซียส ดังนั้น จึงอาจสามารถนำค่า  $T_g$  มาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ในโครงสร้างโมเลกุลได้ นอกจากนี้พบว่า กรณีที่มีการเปิดออกของวงแหวนอีพ็อกไซด์ จะทำให้มีช่องของอนุมูลอิสระที่กว้างขึ้น



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลง  $T_g$  ตามร้อยละโดยโมลของหมู่อีพ็อกไซด์ [18]

ความสามารถในการละลายของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์จะขึ้นกับระดับของการเกิดปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชัน และชนิดของตัวทำละลาย โดยตัวทำละลายที่เหมาะสมได้แก่ โทลูอิน คลอโรฟอร์ม และเททระไฮโดรฟูแรน เป็นต้น

ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่ผลิตในทางการค้าโดยทั่วไปจะมี 2 เกรด คือ ยาง ENR-25 และ ENR-50 โดยมีสมบัติทางกายภาพ และ  $T_g$  เปลี่ยนไปตามการเพิ่มของระดับอีพ็อกซิเดชัน ดังที่ได้กล่าว

มาแล้ว ซึ่งยาง ENR-50 มีสมบัติด้านความทนทานน้ำมันดีกว่ายาง ENR-25 หากแต่ยาง ENR-25 สามารถเกิดผลึกจากการดึงยึดได้มากกว่ายาง ENR-50 จึงทำให้มีสมบัติด้านความทนแรงดึงและความล้าที่ดีกว่า ดังแสดงในตารางที่ 2.2 นอกจากนี้ ยาง ธรรมชาติฟ็อกซีไคซ์ยังมีความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์หรือยางที่มีขี้ว เช่น พอลิไวนิลคโอรด์ ไนลอน และยางไนไทรล์ เป็นต้น

**ตารางที่ 2.2** เวลาการบ่มและสมบัติทางกายภาพของยางชนิดต่างๆ

Property	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% strain, 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

จากสมบัติเด่นหลายประการของยางธรรมชาติฟ็อกซีไคซ์ทำให้สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้หลากหลาย ได้แก่ ท่อ ข้อต่อ สายยาง ยางในเคลือบภายในท่อ ดอกยางรถยนต์ เคลือบสายพาน พื้นรองเท้ากีฬา และกาว เป็นต้น

## 2.4 คาร์บอนนาโนทิวบ์ (Carbon nanotubes, CNTs) [19]

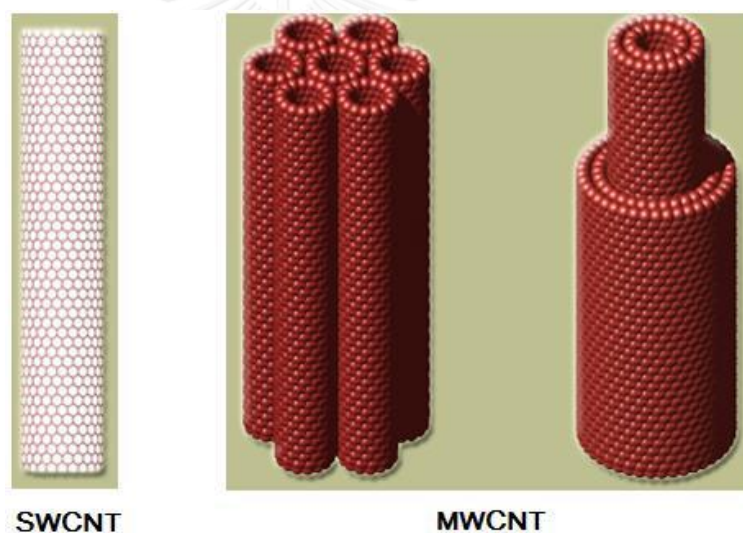
### 2.4.1 ประวัติการค้นพบ

คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นวัสดุที่เกิดจากอะตอมของคาร์บอนเรียงต่อกันเป็นรูปท่อทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระดับนาโนเมตร ขณะที่ความยาวท่ออาจสูงถึงระดับไมโครเมตรหรือมากกว่า ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 โดยศาสตราจารย์ซุมิโอะ ลิจิมะ (Sumio Iijima) ซึ่งคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ค้นพบในช่วงแรกมีผนังท่อหลายชั้น (multi-walled) ต่อมาจึงค้นพบคาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังท่อชั้นเดียว (single-walled) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 แต่คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีผนังหลายชั้นสามารถผลิตได้ง่ายและมีราคาถูกกว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีผนังชั้นเดียว จึงมีความสำคัญ

ในทางการค้ามากกว่า โดยท่อนาโนเหล่านี้ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนเชื่อมโยงเป็นโครงข่ายที่มีรูรูปหกเหลี่ยม เป็นโครงสร้างที่แข็งแรง น้ำหนักเบา และมีความยืดหยุ่นสูง จึงทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์มีสมบัติพิเศษที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น เป็นเส้นใยเสริมแรงวัสดุนาโนคอมพอสิต ทำอิเล็กทรอนิกส์เพิ่มกำลังไฟและอายุการใช้งานในแบตเตอรี่ และตัวเก็บประจุ เป็นต้น

## 2.4.2 โครงสร้าง

คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นท่อที่มีขนาดเล็กมากระดับนาโน โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.4–4 นาโนเมตร โดยสามารถสังเคราะห์ให้มีความยาวได้ถึง 10 ไมโครเมตร โดยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่สังเคราะห์ได้สามารถแบ่งเป็น 2 แบบ คือ แบบผนังชั้นเดียว (SWCNT) และแบบผนังหลายชั้น (MWCNT) ซึ่งคล้ายกับการเอาท่อมาซ้อนกันหลายๆ ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 คาร์บอนนาโนทิวบ์แบบผนังเดี่ยวและผนังหลายชั้น [20]

## 2.4.3 การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ [21-23]

โดยทั่วไปคาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถสังเคราะห์ได้จาก 2 กระบวนการ ดังนี้

### 2.4.3.1 กระบวนการใช้อุณหภูมิสูง

การสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยกระบวนการนี้จะใช้วิธียิงแผ่นแกรไฟต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เพื่อให้อะตอมของคาร์บอนและตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการแตกตัว โดย



ความหนาแน่นของอะตอมทั้งสองนี้เป็นตัวแปรสำคัญต่อการสร้างพันธะของคาร์บอนจนได้เป็นนาโนทิวบ์ ซึ่งในการสังเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยกระบวนการนี้มี 2 วิธี คือ

1. **วิธียิงด้วยอิเล็กตรอน (electron arc discharge)** โดยการป้อนไฟฟ้ากระแสตรงระหว่างขั้วของคาร์บอน ทำให้คาร์บอนแตกตัวกลายเป็นพลาสมาร้อนและเกิดการควบแน่นก่อตัวเป็นท่อนาโนที่ขั้วแคโทด ซึ่งถ้าใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้สังเคราะห์ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังชั้นเดียว วิธีการสังเคราะห์นี้เป็นวิธีที่ง่าย และราคาถูก แต่คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ได้มี ขนาดไม่สม่ำเสมอและมีสิ่งเจือปนจำนวนมาก เช่น ซี้แก้ว และคาร์บอนอสัณฐาน

2. **วิธียิงด้วยเลเซอร์ (laser ablation)** โดยการใช้เลเซอร์ที่มีพลังงานสูงยิงกระทบกับแท่งคาร์บอนที่ผสมโลหะในเตาเผา ซึ่งทำให้ได้อะตอมคาร์บอนและแก๊สคาร์บอน จากนั้นใช้แก๊สเฉื่อย เช่น อาร์กอน หรือไนโตรเจนในการกวาดท่อนาโนที่เกิดขึ้น และนำไปหล่อเย็นที่ตัวกักเก็บทองแดง การสังเคราะห์วิธีนี้ทำให้ได้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีค่าใช้จ่ายในการผลิตสูงเช่นกัน

#### 2.4.3.2 กระบวนการใช้อุณหภูมิปานกลาง

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการนี้จะใช้แก๊สไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นแหล่งให้คาร์บอนอะตอมเช่น มีเทน และอะเซทิลีน เป็นต้น บนโลหะตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น นิกเกิล เหล็ก และโคบอลต์ เป็นต้นโดยใช้ทั้งความร้อนและพลาสมาเข้ามาช่วย ซึ่งใช้อุณหภูมิในการสลายตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอนไม่เกิน 900 องศาเซลเซียส ซึ่งวิธีนี้นิยมใช้มากที่สุดในปัจจุบัน ข้อดีของกระบวนการนี้คือ สามารถควบคุมความยาวและขนาดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้

#### 2.5 กระบวนการวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) [24,25]

กระบวนการวัลคาไนเซชันของยาง หมายถึง การเปลี่ยนยางซึ่งมีสภาพไม่คงตัวให้มาเป็นยางที่มีสภาพคงตัว โดยมักใช้สารเคมีต่างๆที่เรียกว่า “สารวัลคาไนซ์” (vulcanizing agent) ในการทำให้เกิดการโครงสร้างเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างโมเลกุลของยางตรงตำแหน่งที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา ถึงแม้ใส่สารเพียง 0.5-5 ส่วนต่ออย่างร้อยละ แต่จะมีความสำคัญต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์และต่อต้นทุนการผลิต โดยมีผลต่อทั้งโครงสร้างและสมบัติ ดังนี้

1. โครงสร้างของยางเปลี่ยนจากแบบเชิงเส้นเป็นแบบร่างแห โดยเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล ทำใหยางมีสมบัติความเป็นอีลาสติคสูงขึ้น

2. โครงสร้างแบบร่างแหทำให้ยางไม่หลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน และไม่แข็งตัวเมื่อได้รับความเย็น ความสามารถในการละลายลดลง อาจเหลือเพียงแค่การบวมตัวเท่านั้น
3. ช่วยปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของยาง เช่น ความทนแรงดึง ความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance) ความแข็ง (hardness) ความต้านทานการสึกหรอ (wear resistance) และความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility)
4. มีความทนทานความร้อนและแสงเพิ่มขึ้น จึงสามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิกว้างขึ้น
5. สามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดีขึ้น

### 2.5.1 กระบวนการวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน (Sulphur vulcanization)

กำมะถันหรือซัลเฟอร์ (S) เป็นสารวัลคาไนซ์ชนิดแรกที่ถูกนำมาใช้ในทางการค้า โดยเริ่มจากใช้กำมะถันอย่างเดียวก่อนกับยางในอัตราส่วนที่มากถึง 8 ส่วน ต่ออย่าง 100 ส่วน (phr) และต้องใช้เวลาถึง 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เพื่อให้ยางคงรูป ซึ่งส่วนใหญ่จะสูญเสียไป เนื่องจากกำมะถันจะเชื่อมต่อกันเองเป็นสายยาว หรืออยู่ในรูปของกำมะถันเสรี (free sulphur) ภายในเนื้อยาง หรือซึมออกมาบนผิวของผลิตภัณฑ์ ดังนั้น เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงต้องใช้สารเร่งวัลคาไนซ์ (accelerator) ร่วมกับการใช้สารวัลคาไนซ์เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการการวัลคาไนซ์ อีกทั้งช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา รวมทั้งลดปริมาณการใช้กำมะถันให้น้อยลง และเพื่อลดการซึมของกำมะถันออกมาบนผิวของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ ยังต้องมีการเติมสารกระตุ้นวัลคาไนซ์ (activator) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของสารเร่งวัลคาไนซ์อีกด้วย ปัจจุบันการใช้กำมะถันในระบบวัลคาไนซ์เริ่มลดลง แต่จะเพิ่มปริมาณสารเร่งวัลคาไนซ์ให้มากขึ้น หรือใช้สารประกอบที่สลายตัวให้กำมะถันแทนการใช้กำมะถันโดยตรง เพื่อปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและความต้านทานปฏิกิริยาออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์

### 2.5.2 ข้อดีของกำมะถัน

กำมะถันมีข้อดี คือ

1. ราคาถูก ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำ
2. กระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ของยาง
3. ไม่เป็นอันตรายต่อร่างกายและสิ่งแวดล้อม
4. ส่งผลโดยตรงต่อสารเร่งวัลคาไนซ์ จึงเป็นตัวควบคุมอัตราการคงรูปที่ดี

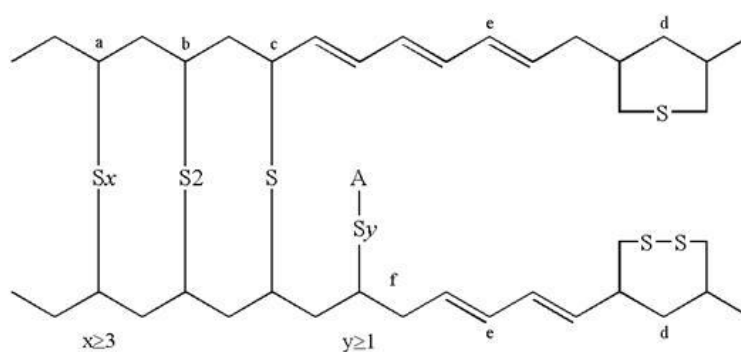
### 2.5.3 ข้อเสียของกำมะถัน

1. อาจเกิดการแยกตัวออกมาบนผิวของผลิตภัณฑ์

2. มีการติดสีของซัลไฟด์ คือ เป็นสีเหลืองที่ดูง่าย
3. กำมะถันสามารถใช้กับยางที่ไม่มีมันตัวเท่านั้น

#### 2.5.4 โครงสร้างเชื่อมขวาง (Crosslinking structure)

ยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์จะมีรูปแบบการเชื่อมขวางแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกำมะถันรูปแบบต่างๆ [26]

รูป (a)–(c) เป็นโครงสร้างที่ส่งเสริมสมบัติต่างๆ ของยางที่ได้ วัลคาไนซ์แล้ว ส่วนรูป (d)–(f) เป็นรูปแบบการตัดแปรมอเลกุลของยาง ซึ่งมีผลต่อการเสื่อมสภาพของยาง นอกจากนี้ การเลือกชนิดและปริมาณสารเร่งวัลคาไนซ์และกำมะถันจะมีผลต่อการใช้กำมะถันอย่างมีประสิทธิภาพในการทำให้ยางคงรูป โดยระบบวัลคาไนซ์ที่มีประสิทธิภาพ (efficient vulcanization, EV) ควรมีค่า  $x$  ประมาณ 1 หรือ 2 และไม่มีโครงสร้างที่เป็นวง (cyclic) หรือน้อยมาก ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์มีความต้านทานการเสื่อมสภาพด้วยความร้อนสูงแต่ถ้าเป็นระบบที่ไม่มีประสิทธิภาพ เช่น ระบบที่มีปริมาณกำมะถันมากกว่าสารวัลคาไนซ์หรือที่เรียกว่า conventional vulcanization (CV) ซึ่ง  $x$  มีค่าสูงถึง 8 และมีโครงสร้างเป็นวงมาก จะทำให้ยางที่วัลคาไนซ์แล้วมีสมบัติเชิงกลลดลงและความทนความร้อนต่ำ ส่วนยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ semi-efficient vulcanization, semi-EV ซึ่งมีความเข้มข้นของซัลเฟอร์และสารเร่งวัลคาไนซ์ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน จะมีสมบัติทนทานการล้าที่ดีทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อน

## 2.6 การผสมยางกับสารเคมี (Rubber and chemical mixing) [27]

การผสมยางกับสารเคมีจะนิยมใช้เครื่องจักรในการผสมยางซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามรูปแบบในการใช้งานดังนี้

### 2.6.1 เครื่องผสมยางแบบเปิด (Open mill mixer)

เครื่องผสมยางแบบเปิด ได้แก่ เครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two-roll mill) ซึ่งเป็นเครื่องที่นิยมใช้กันมาตั้งแต่อดีต มีลักษณะเป็นลูกกลิ้ง 2 ลูก หมุนเข้าหากัน โดยมีอัตราเร็วในการหมุนลูกกลิ้งต่างกัน ซึ่งส่วนใหญ่ลูกกลิ้งที่อยู่ด้านหน้าจะหมุนช้ากว่าลูกกลิ้งตัวหลัง แต่บางครั้งเพื่อให้สะดวกในการใช้งานจะออกแบบให้ลูกกลิ้งตัวหน้าหมุนเร็วกว่า เพราะยางบางชนิดโดยเฉพาะยางสังเคราะห์ชอบพันลูกกลิ้งที่มีความเร็วสูง ดังนั้น การออกแบบให้ลูกกลิ้งตัวหน้าหมุนเร็วกว่าจะทำให้สามารถผสมได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตาม เครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง จะมีข้อเสีย คือ

1. มีระยะเวลาในการผสมค่อนข้างนาน
2. ประสิทธิภาพในการผสมจะขึ้นกับทักษะของผู้ปฏิบัติการ
3. มีฝุ่นละอองฟุ้งกระจายและมีความสกปรกสูง
4. ควบคุมความสม่ำเสมอของคุณภาพยางได้ยาก

### 2.6.2 เครื่องผสมยางแบบปิด (Internal mixer)

เครื่องผสมยางแบบปิดสามารถบดผสมยางกับสารเคมีได้ในปริมาณมากกว่าเครื่องผสมแบบเปิด อีกทั้งยังสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพและรวดเร็ว ซึ่งการบดผสมจะเกิดภายในห้องผสม โดยมีเครื่องกระทิ้ง (ram) ยางลงมาในห้องผสมที่มีโรเตอร์ 2 ชุด ขนานกัน ที่ผิวของโรเตอร์มีลักษณะเป็นใบมีดตัดและดันยางและสารเคมีเข้ามาผสมกัน เครื่องผสมแบบปิดมีความเหมาะสมและมีความจำเป็นสำหรับการบดผสมในปริมาณมากและโดยเฉพาะกับการบดผสมที่มีส่วนผสมของสารพวกเขม่าดำ เพราะจะช่วยแก้ปัญหาการฟุ้งกระจายของเขม่าดำและสารเติมแต่งต่างๆ

## 2.7 สารตัวเติม (Fillers) [27,28]

สารตัวเติม หมายถึง สารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางหรือเพื่อลดต้นทุนการผลิต เช่น ซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต และคาร์บอนแบล็ก โดยมีวัตถุประสงค์ประสงค์ในการเติมดังนี้

1. เพื่อช่วยในกระบวนการผลิต
2. เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติของยาง

3. เพื่อลดต้นทุน
4. เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานของยาง
5. ลดการพองตัวของยางในน้ำมัน

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Davies และคณะ [29] ได้เตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์จากกรดเปอร์แอซิติค (peracetic acid) ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดแอซิติคและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผ่านกระบวนการ “อินซิทู” อีพ็อกซีเดชัน พบว่า สามารถสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์แบบสุ่มบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความต้านทานน้ำมันปิโตรเลียมและความแข็งแรงสูง อีกทั้งมี  $T_g$  สูง

Tanrattanakul และคณะ [30] ได้เตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์โดยใช้กรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid) ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ผ่านกระบวนการ “อินซิทู” อีพ็อกซีเดชันเช่นกัน โดยใช้อัตราส่วนของกรดฟอร์มิก:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.75:0.75 เป็นเวลา 3-8 ชั่วโมง พบว่า สามารถสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ 22-39 โมลเปอร์เซ็นต์ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ทางการค้า อีกทั้งมีสมบัติความต้านทานน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันสำหรับเครื่องยนต์ได้ดี

Poh และคณะ [31] ได้ศึกษาเวลายางเริ่มคงรูป (scorch time) ของยาง ENR-10, ENR-25 และ ENR-50 โดยใช้กัมมะถันเป็นสารวัลคาไนซ์ ด้วยเครื่องวัดความหนืดมูนนี่ (Mooney viscometer) ในช่วงอุณหภูมิ 100-180 องศาเซลเซียส จากการทดลอง พบว่า ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์มีเวลายางเริ่มคงรูปสั้นกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากว่าพันธะคู่จะถูกกระตุ้นด้วยหมู่อีพ็อกไซด์ที่อยู่ข้างๆ

Ismail และคณะ [32] ได้ศึกษาผลของการเติมสารตัวเติมในแบบ multifunctional (MFA) ต่อเวลาที่ยางเริ่มคงรูป และเวลายางคงรูป (cure time) ของยาง ENR-25 จากการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณของ MFA มีค่าเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้เวลายางเริ่มคงรูป และเวลายางคงรูปมีค่าลดลง ซึ่งนอกจากนี้ยังได้ศึกษาระบบการวัลคาไนซ์ระบบต่างๆ ในปริมาณสาร MFA ที่เท่ากัน จะพบว่าในระบบ EV มีค่าเวลายางเริ่มคงรูปและเวลายางคงรูปน้อยที่สุด ในขณะที่ระบบ CV มีค่ามากที่สุด อีกทั้งยังพบว่าระบบ semi-EV นั้นให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด

Andikkadu และคณะ [33] ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/คาร์บอนนาโนทิวบ์ชนิดผนังหลายชั้น (MWCNT) โดยใช้สารคู่ควบซิเลิน APS ดัดแปรผิวของ MWCNT พบว่า ค่าของทอร์คเพิ่มขึ้นเมื่อเติม MWCNT ที่ผ่านการดัดแปรผิว เนื่องจากมีอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ

อิพ็อกซีไคซ์และ MWCNT นอกจากนี้พบว่า นาโนคอมพอสิตมีทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า และเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์

Chuayjuljit และคณะ [34] ได้เตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อิพ็อกซีเคชัน จากน้ำยางธรรมชาติด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 8 และ 12 ชั่วโมง จากการทดลอง พบว่า ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น โดยมีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 20, 45 และ 65 โดยโมลตามลำดับ ซึ่งยางที่มีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 65 โดยโมล (ENR-65) มีความต้านทานน้ำมันเทียบได้กับยางไนไตรล์ และยังมีความแข็งแรงมากกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ อื่นๆ ส่วนยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่มีหมู่อิพ็อกไซด์ร้อยละ 20 โดยโมล (ENR-20) มีความทนแรงดึงสูงกว่า ENR-45 และ ENR-65 นอกจากนี้ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ยังมี  $T_g$  สูงกว่ายางธรรมชาติ ( $T_g = -62.4$  องศาเซลเซียส) โดย ENR 20 มี  $T_g = -38.2$  องศาเซลเซียส, ENR-45 มี  $T_g = -27.8$  องศาเซลเซียส และ ENR-65 มี  $T_g = -19.7$  องศาเซลเซียส

Saravari และคณะ [35] ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีผนังหลายชั้นปริมาณ 0.1-0.4 phr ด้วยวิธีหล่อ (casting) เป็นแผ่นหนา 3 มิลลิเมตร แล้วศึกษาสมบัติเชิงกล (ความทนแรงดึง ความทนแรงฉีกขาด และความแข็ง) และสภาพต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (surface electrical resistivity) จากการทดสอบ พบว่า การใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณเล็กน้อยสามารถปรับปรุงความทนแรงดึง (สูงที่สุดเมื่อใส่ 0.2 phr) มอดูลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 (สูงที่สุดเมื่อใส่ 0.2 phr) การยืดตัว ณ จุดขาด (สูงที่สุดเมื่อใส่ 0.4 phr) ความทนแรงฉีกขาด (สูงที่สุดเมื่อใส่ 0.4 phr) และความแข็ง (สูงที่สุดเมื่อใส่ 0.4 phr) ซึ่งประสิทธิภาพของการเสริมแรงเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มี aspect ratio และพื้นที่ผิวสูงมาก

Anoop และคณะ [36] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีผนังชั้นเดียวปริมาณ 0.5-2 phr ด้วยวิธีการหล่อแบบ จากการทดสอบ พบว่า การใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 2 phr มีผลทำให้ความทนแรงดึงและมอดูลัสของนาโนคอมพอสิตสูงกว่ายางธรรมชาติร้อยละ 56 และ 63 ตามลำดับ ส่วนการนำไฟฟ้าเริ่มเมื่อใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ 1.5 phr แต่การใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณเพียงเล็กน้อยไม่มีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

### บทที่ 3 การทดลอง

#### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 น้ำยางธรรมชาติชั้นชนิด HA ที่มีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติของน้ำยางชั้นชนิด HA

สมบัติ	ผลทดสอบ
Total solid content (%)	61.69
Dry rubber content (%)	60.08
Non-rubber solids content (%)	1.61
Ammonia content (on total weight) (%)	0.75
Ammonia content (on water phase) (%)	1.96
pH value	10.86
KOH number	0.54
Volatile fatty acid number (VFA)	0.02
Specific gravity at 25°C	0.94
Magnesium content (ppm)	26.25
Viscosity (cps)	79.00

3.1.2 กรดฟอร์มิก (98%) จากบริษัท Fisher Chemical ประเทศไทย

3.1.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) จากบริษัท Asian Scientific ประเทศไทย

3.1.4 Polyalcohol ethyleneoxide condensate (Terric 16A-16) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

3.1.5 โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) จากบริษัท Merck Thailand ประเทศไทย

3.1.6 เมทานอล (methanol) จากบริษัท RCI Lab Scan ประเทศไทย

3.1.7 สารดีสเพอร์ชันซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จากสถาบันวิจัยยางกรมวิขา-การเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

3.1.8 กรดสเตียริก (stearic acid) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

3.1.9 คาร์บอนนาโนทิวป์ (carbon nanotubes; CNTs) จากบริษัท EM-Power ประเทศไทย

3.1.10 n-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide (CBS) จากสถาบันวิจัยยางกรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

3.1.11 สารดีสเพอร์ชันซิลิโคนที่มีน้ำหนัก 50 โดยน้ำหนัก จากสถาบันวิจัยยางกรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

3.1.12 น้ำมัน ASTM Oil No.1 (IRM 901) และน้ำมัน ASTM Oil No.3 (IRM 903) จากบริษัท Innovation ประเทศไทย

3.1.13 วัลทามอล (vultamol) จากสถาบันวิจัยยางกรมวิชาการ เกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

3.1.14 เบนโทไนต์ (bentonite) จากสถาบันวิจัยยางกรมวิขา การเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ประเทศไทย

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

3.2.1.1 ปีกเกอร์ ขนาด 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร

3.2.1.2 เครื่องให้ความร้อนและกวนสารแบบควบคุมด้วยระบบดิจิทัล (stirring/temperature controlled digital hot plate)

3.2.1.3 หลอดหยดสาร (dropper)

3.2.1.4 แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)

3.2.1.5 แท่งแก้วกวนสาร (stirring rod)

3.2.1.6 เครื่องกวนเชิงกลชนิดความเร็วสูง (high speed mechanical stirrer)



- 3.2.1.7 เครื่องกวนเชิงกล (mechanical stirrer)
- 3.2.1.8 ตู้อบชิ้นงานตัวอย่าง (geer rubber aging oven)
- 3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมสารดีสเพอร์สชัน
  - 3.2.2.1 หม้ออบและลูกบิด
  - 3.2.2.2 เครื่องควบคุมรางบิด
- 3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมชิ้นงานในการทดสอบ
  - 3.2.3.1 เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ของ Lab Tech Engineering Company (สมุทรปราการ ประเทศไทย)
  - 3.2.3.2 เครื่องบดผสมแบบปิด (internal mixing) ของ Chareon TUT company รุ่น MX500-D75L90 (สมุทรปราการ ประเทศไทย)
  - 3.2.3.3 เครื่องวัดการคงรูป (moving die rheometer, MDR) ของ Techpro รุ่น A0225-rheo TECH MD<sup>+</sup> (Ohio, USA)
- 3.2.4 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ
  - 3.2.4.1 เครื่องทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง (universal testing machine) ของ Techpro รุ่น T-TS01 (Ohio, USA)
  - 3.2.4.2 เครื่องทดสอบความทนแรงฉีกขาด (universal testing machine) ของ Techpro รุ่น T-TS01 (Ohio, USA)
  - 3.2.4.3 เครื่องทดสอบความแข็ง (Zwick/Roell-R868 Durometer) แบบ Shore A (Hanover, USA)
  - 3.2.4.4 เครื่องตัดชิ้นงาน (compression air sample cutter) ของ Intro Enterprise Company รุ่น SDAP-100-N (Massachusetts, USA)
  - 3.2.4.5 เครื่องอัดแบบ (compression molding machine) ของ Lab Tech Engineering Company (สมุทรปราการ ประเทศไทย)
  - 3.2.4.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ของ Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet 6700-FT-IR (Massachusetts, USA)

3.2.4.7 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (nuclear magnetic resonance spectrometer,  $^1\text{H}$  NMR) ของ Varian รุ่น YH-400 (Oxford, USA)

3.2.4.8 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analyzer, TGA) ของ Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA 851<sup>e</sup> (Greifensee, Switzerland)

3.2.4.9 เครื่องวิเคราะห์สมบัติกลพลวัต (dynamic mechanical analyzer, DMA) ของ Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA 851<sup>e</sup> (Greifensee, Switzerland)

3.2.4.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ของ Jeol รุ่น JEM-2100 (Akishima, Japan)

3.3.4.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของ Jeol รุ่น JSM-6480LV (Akishima, Japan)

### 3.3 ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพอกซิเดชัน

นำน้ำยางธรรมชาติที่มีเนื้อยางแห้งร้อยละ 60 มาเจือจางในบีกเกอร์ด้วยน้ำกลั่นให้เหลือเนื้อยางแห้งร้อยละ 20 จากนั้นเติม Terric 16A-16 ปริมาณ 3 phr เพื่อป้องกันน้ำยางจับตัว และปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วหยุดกรดฟอร์มิกความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 โดยใช้เวลาในการหยุด 10–15 นาที บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (รูปที่ 3.1) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เป็น 50 องศาเซลเซียส แล้วหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 เป็นเวลา 5–10 นาที พร้อมทั้งปั่นกวนตลอดเวลา โดยปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 4, 6, 8 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้ตกตะกอนด้วยเมทานอล (95% v/v) แล้วนำไปรีดเป็นแผ่นบางๆ และล้างด้วยโซเดียมคาร์บอเนต (5% w/v) โดยแช่ไว้ 5–10 นาที เพื่อให้ ENR ที่เตรียมได้มีสภาพเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ก่อนนำไปตรวจสอบหาร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชัน (mole% epoxidation) ด้วยเทคนิค FT-IR และ NMR



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติฟ็อกซิไดซ์

ตารางที่ 3.2 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติฟ็อกซิไดซ์

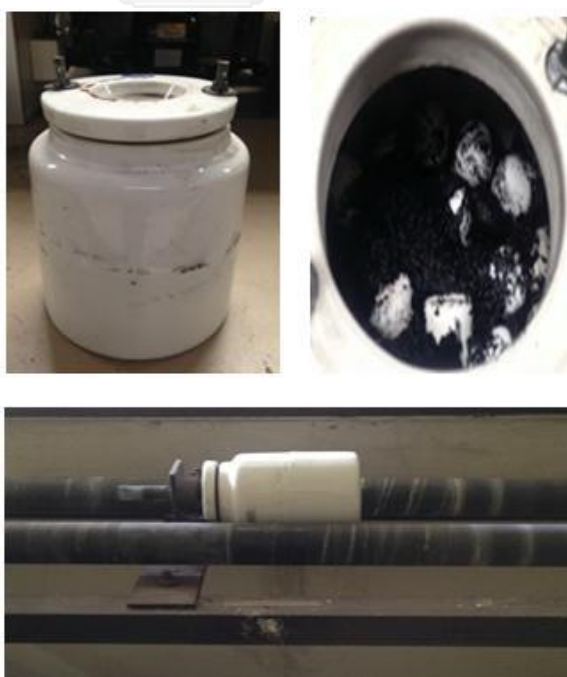
สารเคมี	สูตร						
	1	2	3	4	5	6	7
NR (g)	100	100	100	100	100	100	100
Terric 16A-16 (g)	3	3	3	3	3	3	3
Formic acid (M)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.25	0.5	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	0.25	0.50	0.75	1	0.75	0.75	0.75

### 3.3.2 การเตรียมนานาโนคอมพอสิตของ ENR/CNT

ก่อนนำคาร์บอนนาโนทิวบ์ไปผสมกับยางต้องเตรียมให้อยู่ในสภาพที่เป็นสารดีสเพอร์ชันก่อน โดยเติมสารต่างๆ ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.3 ซึ่งเริ่มจากการนำคาร์บอนนาโนทิวบ์มาผสมกับวัลทามอลและเบนโทไนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสารช่วยการกระจายตัว จากนั้นจึงใส่น้ำกลั่นในหม้อบดที่บรรจุลูกบดอะลูมินาประมาณ 3 ใน 4 ของหม้อบด แล้วนำไปหมุนกลิ้งบนราง (รูปที่ 3.2) เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมสารดีสเพอร์ชัน

ส่วนผสม	ปริมาณสาร
คาร์บอนนาโนทิวบ์ (กรัม)	2
วัลทามอล (กรัม)	2
เบนโทไนด์ (กรัม)	1
น้ำกลั่น (กรัม)	95



รูปที่ 3.2 หม้อบดและรางที่ใช้หมุนกลิ้งหม้อบด

การเตรียมนาโนคอมพอสิตผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชันเริ่มจากนำน้ำยางธรรมชาติ มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนเหลือเนื้อยางแห้งร้อยละ 20 แล้วเติม Terric 16A-16 ปริมาณ 3 phr เพื่อป้องกันน้ำยางจับตัว และคาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ปั่นกวน ด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงหยดกรดฟอร์มิกตามความเข้มข้นในสูตรที่ 3 ที่ปรากฏใน ตารางที่ 3.2 โดยใช้เวลาในการหยด 10–15 นาที ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นปรับอุณหภูมิให้ เป็น 50 องศาเซลเซียส แล้วหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ตามความเข้มข้นในสูตรที่ 3 ที่ปรากฏใน ตารางที่ 3.2 เป็นเวลา 5–10 นาที พร้อมทั้งปั่นกวนตลอดเวลา โดยปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็น เวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้ตกตะกอน แล้วนำไปรีดเป็นแผ่นบางๆ และล้างด้วยโซเดียม- คาร์บอเนต เช่นเดียวกับการเตรียม ENR โดยแช่ไว้ 5–10 นาที เพื่อให้ทำให้นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มี สภาพเป็นกลาง จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ก่อนนำไป ตรวจสอบหาร้อยละโดยโมลอีพ็อกซิเดชันด้วยเทคนิค FT-IR

นอกจากนี้ ยังเตรียมนาโนคอมพอสิตโดยการผสมคาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr โดยตรงกับยาง ENR ที่เตรียมได้จากสูตรที่ 3 ในตารางที่ 3.2 ภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์ แล้ว ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำไปตกตะกอนและล้างด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เพื่อนำผล การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติไปเปรียบเทียบกับนาโนคอมพอสิตที่เตรียมโดยวิธี ‘อินซิทู’

### 3.4 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพ็อกซิไดซ์

#### 3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด-สเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) (รูปที่ 3.3) โดยวิเคราะห์ในโหมด attenuated total reflectance (ATR) ระหว่างช่วงเลขคลื่น (wavenumber)  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  โดยนำชิ้นงานมาตัดเป็นชิ้นมีขนาดประมาณ  $2 \times 3$  เซนติเมตร แล้วดัดให้ตั้งจนวางใส เพื่อให้แสงอินฟราเรดสามารถส่องผ่านได้



รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

### 3.4.2 วิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

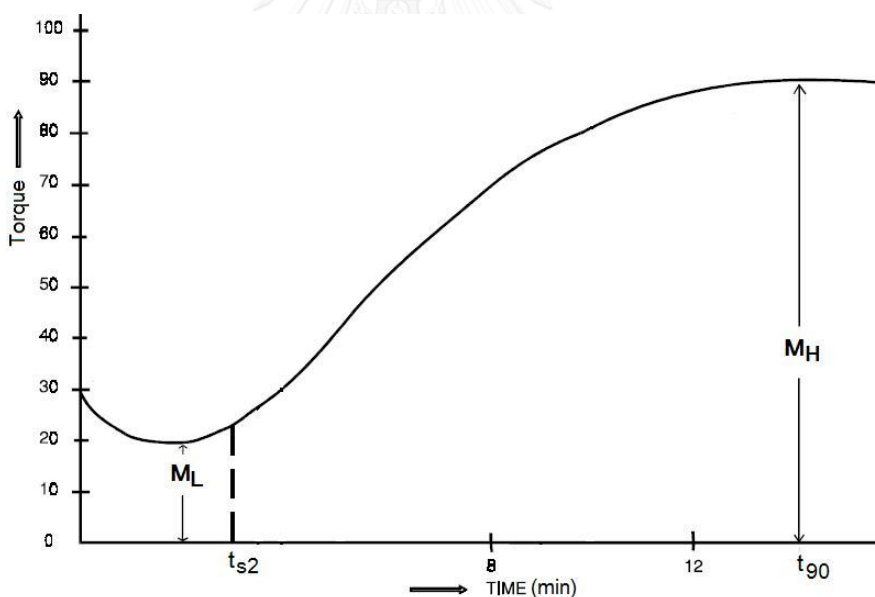
การวิเคราะห์ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (รูปที่ 3.4) โดยใช้โปรตอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม ( $^1\text{H}$  NMR) โดยนำตัวอย่างที่เตรียมได้มาละลายด้วยคลอโรฟอร์ม-ดีวทีเรียม (chloroform-d) และวิเคราะห์ที่ความถี่ 400 MHz ช่วง 0-10



รูปที่ 3.4 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์

### 3.5 การวิเคราะห์พฤติกรรมกรรมการบ่มด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer)

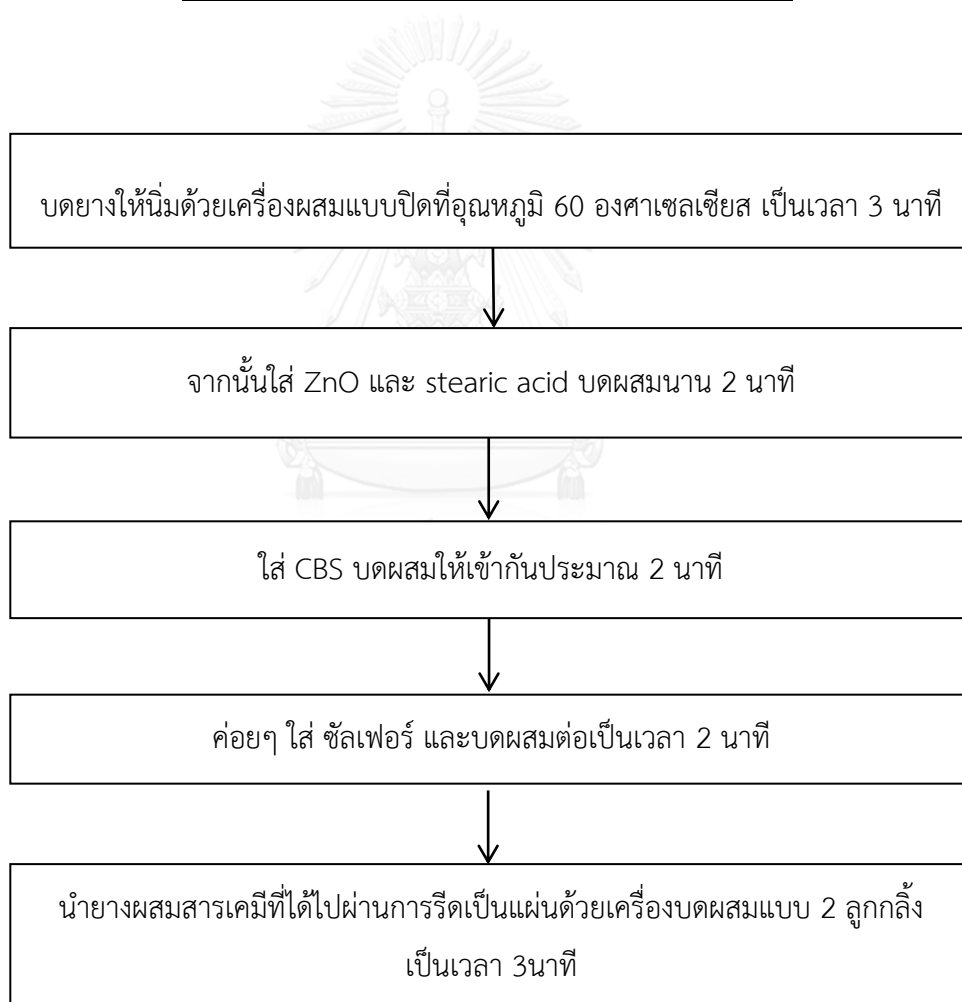
เพื่อวิเคราะห์หาพฤติกรรมกรรมการบ่ม (cure characteristics) เช่น เวลาสคอร์ช (scorch time,  $T_{s2}$ ), เวลาการบ่ม (cure time,  $T_{90}$ ), อัตราการบ่ม (cure rate, CR), ทอร์คต่ำสุด (minimum torque,  $M_L$ ), ทอร์คสูงสุด (maximum torque,  $M_H$ ) และผลต่างของทอร์ค ( $M_H - M_L$ ,  $\Delta T$ ) จากกราฟที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ (รูปที่ 3.5) ก่อนทดสอบต้องผสมยางกับสารเคมีต่างๆ ตามอัตราส่วนในตารางที่ 3.4 และขั้นตอนการผสมดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยเริ่มบดยางให้นิ่มด้วยเครื่องผสมแบบปิด (รูปที่ 3.7) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นใส่ ZnO และ stearic acid บดผสมนาน 2 นาที จากนั้นใส่ CBS บดผสมเข้ากันเป็นเวลา 2 นาที และค่อยๆ ใส่ซิลเฟอร์บดทิ้งไว้อีก 2 นาที ซึ่งในขั้นตอนนี้จะใช้เวลาทั้งสิ้นประมาณ 9 นาที เป็นอันเสร็จสิ้นขั้นตอนในการผสม จากนั้นนำยางก้อนที่ผสมได้ไปรีดผ่านเครื่องบดผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง (รูปที่ 3.8) ซึ่งจะทำการม้วนยางผ่านหัวหรือท้ายลงในช่องว่างระหว่างลูกกลิ้ง 3-6 ครั้ง โดยปรับความหนาของยางตามความต้องการและรีดเป็นแผ่นออกมา ใช้เวลาประมาณ 1-2 นาที



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างกราฟที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์

ตารางที่ 3.4 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารประกอบยาง

สารเคมี	ปริมาณสารเคมี
ยาง	100
ZnO	5
Stearic acid	2
Sulphur	2
CBS	1



รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ





รูปที่ 3.7 เครื่องผสมแบบปิด



รูปที่ 3.8 เครื่องบดผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง

จากนั้นจึงนำยางผสมสารเคมีไปทดสอบหาพฤติกรรมการบ่มด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (รูปที่ 3.9) โดยใช้ชิ้นยางหนักไม่เกิน 5 กรัม ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ตาม ASTM D2084-93 หลังจากนั้นนำเวลาการบ่ม ( $T_{90}$ ) ที่ได้จากการทดสอบไปใช้ในขั้นตอนการขึ้นรูปขึ้นทดสอบ



รูปที่ 3.9 เครื่องรีโอมิเตอร์

### 3.6 การขึ้นรูปชิ้นทดสอบ (Sample preparation)

นำยางผสมสารเคมีที่ออกจากเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง วางบนพื้นโลหะที่เรียบแห้งและสะอาด แล้วตัดแผ่นยางให้มีความกว้างและความยาวน้อยกว่าแม่แบบเล็กน้อย แล้วทิ้งไว้ประมาณ 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบ (รูปที่ 3.10) ที่ความดัน 3-3.5 MPa ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ตามเวลา  $T_{90}$  ที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ จะได้ชิ้นงานขนาด 15 ซม. × 15 ซม. × 2 มม. (รูปที่ 3.11) แล้วนำไปตัดเป็นชิ้นทดสอบต่อไป



รูปที่ 3.10 เครื่องอัดแบบ

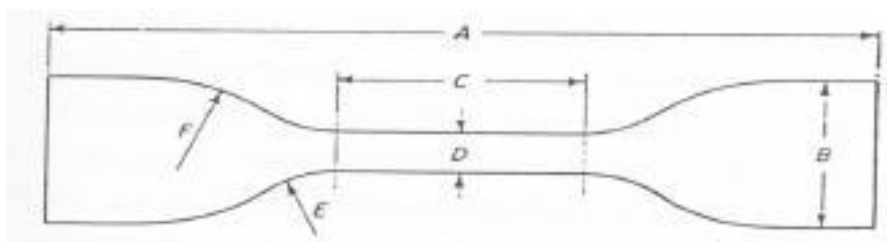


รูปที่ 3.11 ชั้นทดสอบที่ผ่านกระบวนการอัดแบบ

### 3.7 การทดสอบสมบัติเชิงกล

#### 3.7.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง

นำแผ่นขึ้นทดสอบมาตัดเป็นรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D412 (รูปที่ 3.12) แล้วทำการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบ ยูนิเวอร์แซล (รูปที่ 3.13) เพื่อหาความทนแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และมอดูลัสที่ความเครียด 300% ภายใต้ภาวะการทดสอบ คือ ระยะดึง (gauge length) เท่ากับ 25 มิลลิเมตร ขนาด load cell เท่ากับ 10 กิโลนิวตัน และทำการยึดดึงด้วยอัตราเร็วคงที่เท่ากับ 500 มิลลิเมตร/นาที



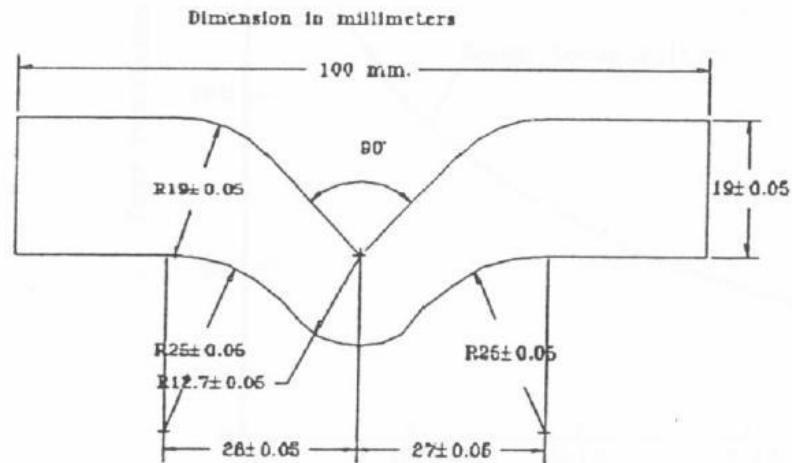
รูปที่ 3.12 ขึ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D412



รูปที่ 3.13 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล

### 3.7.2 สมบัติความทนแรงฉีกขาด

นำแผ่นขึ้นทดสอบมาตัดเป็นรูป angle ตาม ASTM D624 (รูปที่ 3.14) เพื่อทำการทดสอบความทนแรงฉีกขาดด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (รูปที่ 3.15) โดยใช้ความเร็วในการเคลื่อนที่ของหัวจับ 500 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.14 ชิ้นทดสอบแบบ angle ตามมาตรฐาน ASTM D624



รูปที่ 3.15 หัวจับที่ใช้ดึงขึ้นทดสอบเพื่อหาความทนแรงฉีกขาด

### 3.7.3 สมบัติความแข็ง (ASTM D2240)

นำชิ้นทดสอบมาค่าความแข็งของยางที่ผ่านการคงรูปแล้วด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) แบบ Shore A (รูปที่ 3.16) โดยชิ้นทดสอบที่ใช้วัดควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มม. นอกจากนี้ชิ้นทดสอบต้องมีพื้นผิวเรียบและขนานกับพื้นผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนชิ้นทดสอบ



รูปที่ 3.16 เครื่องทดสอบความแข็งดูโรมิเตอร์แบบ Shore A

## 3.8 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน

### 3.8.1 การทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

ตรวจสอบหาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analyzer) (ดังรูปที่ 3.17) เพื่อหาเสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นงาน ซึ่งจะดูจากการเปลี่ยนแปลงมวลเทียบกับอุณหภูมิ โดยสมบัติที่ได้จากผลการทดลอง คือ อุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature) และปริมาณเถ้าที่เกิดขึ้น (%char) ของชิ้นงาน ทำโดยการนำชิ้นงานหนักประมาณ 5–15 มิลลิกรัม บรรจุลงในภาชนะที่ทำจากอะลูมินา ทำในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบระหว่าง 30–1,000 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ( $N_2$ ) ที่ไหลด้วยอัตราเร็ว (gas flow rate) 40 ml/min โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate)  $20\text{C}^0/\text{min}$





รูปที่ 3.17 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ)(TGA/SDTA 851<sup>๕</sup>)

### 3.8.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties)

การทดสอบการมอดุลัสสะสม (storage modulus) และอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ของชิ้นงานนั้นสามารถตรวจสอบจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติกลพลวัต (ดังรูปที่ 3.18) โดยจะใช้ตัวจับแบบเฉือน (shear) เพื่อจับชิ้นงานที่มีขนาด  $5 \times 5 \times 1$  มิลลิเมตร และทดสอบภายใต้ความถี่ 1 Hz ในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 80 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเหลวมาช่วยในการลดอุณหภูมิในการทดสอบ



รูปที่ 3.18 เครื่องวิเคราะห์สมบัติกลพลวัต (DMA/SDTA861<sup>๕</sup>)

### 3.9 สมบัติความต้านทานน้ำมัน

นำชิ้นทดสอบที่มีขนาด 1 นิ้ว × 2 นิ้ว × 2 มิลลิเมตร มาทดสอบหาความต้านทานน้ำมันตาม ASTM D471-79 โดยชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบทั้งในอากาศและในน้ำ จากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่ในน้ำมัน ASTM Oil No.1 และน้ำมัน IRM 903 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้นำชิ้นทดสอบขึ้นจากน้ำมัน ล้างผิวชิ้นทดสอบด้วยแอสซิโตน แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบทั้งในอากาศและในน้ำอีกครั้ง เพื่อคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร จากสมการต่อไปนี้

$$\text{การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร (\%)} = 100 \times [(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)] / (m_1 - m_2)$$

เมื่อ  $m_1$  : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันซึ่งในอากาศ (กรัม)

$m_2$  : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันซึ่งในน้ำ (กรัม)

$m_3$  : น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังแช่น้ำมันซึ่งในอากาศ (กรัม)

$m_4$  : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันซึ่งในน้ำ (กรัม)



### 3.10 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

#### 3.10.1 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของคาร์บอนนาโนทิวบ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 3.19) ด้วยกำลังขยาย 25,000 เท่า



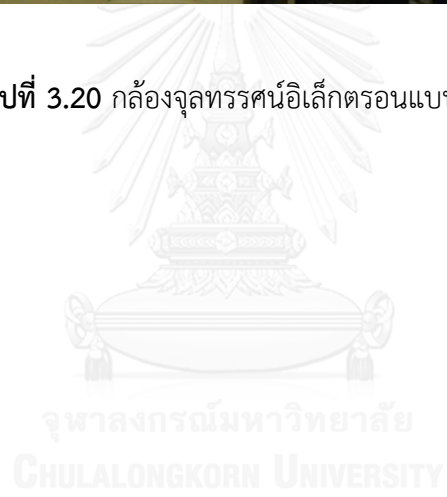
รูปที่ 3.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

#### 3.10.2 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชั้นทดสอบที่ได้จากการทดสอบความทนแรงดึง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 3.20) โดยนำชั้นทดสอบมายึดติดบนแท่นวางชิ้นงาน ทำการเคลือบทองบางๆ บนผิวชิ้นทดสอบเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับชิ้นงานและเพื่อป้องกันการเกิดประจุอิเล็กตรอนบนผิวชิ้นทดสอบ แล้วทำการตรวจสอบที่กำลังขยาย 1000 เท่า



รูปที่ 3.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



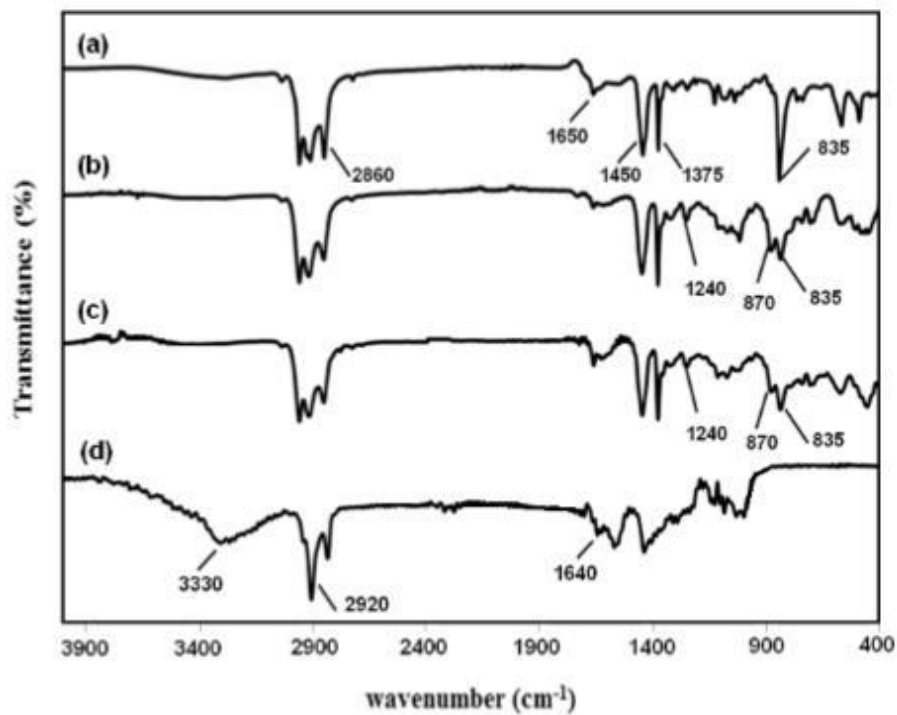
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

##### 4.1.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

รูปที่ 4.1 แสดงตัวอย่าง FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR), ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR), ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/คาร์บอนนาโนทิวบ์ (ENR/CNT) นาโนคอมพอสิต และคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNT)



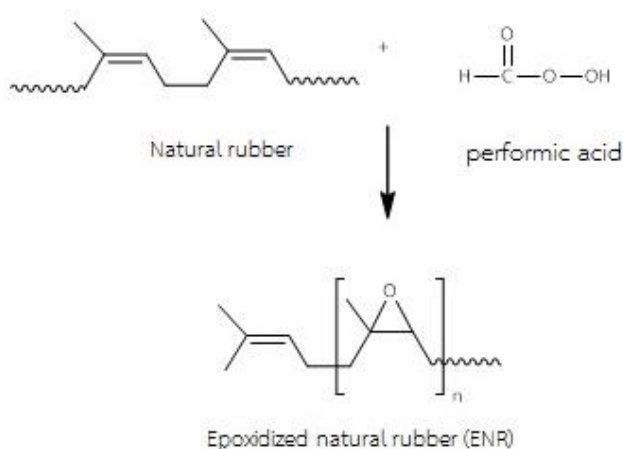
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของ (a) NR, (b) ENR, (c) ENR/CNT นาโนคอมพอสิต และ (d) CNT

รูปที่ 4.1(a) แสดง FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ ซึ่งปรากฏพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835, 1375, 1450, 1650 และ 2860  $\text{cm}^{-1}$  [16,32,37] ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของหมู่ =C-H, C-H, -CH<sub>2</sub>-, -C=C- และ -CH ตามลำดับ (ตารางที่ 4.1) และรูปที่ 4.1(b) แสดง FT-IR สเปกตรัมตัวอย่างของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ ซึ่งปรากฏพีกที่ตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่อีพ็อกไซด์

(epoxide groups) ที่เลขคลื่น 870 และ 1240  $\text{cm}^{-1}$  (ตารางที่ 4.1) ซึ่งไม่พบในสเปกตรัมของยางธรรมชาติ ดังนั้น ถ้าพีกที่ตำแหน่ง 870  $\text{cm}^{-1}$  เพิ่มขึ้น แสดงว่าร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชัน (mole% epoxidation) ของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีค่าเพิ่มขึ้น และจำนวนพันธะคู่ในยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ลดลงแสดงโดยการลดลงของพีกที่ตำแหน่ง 1650 และ 835  $\text{cm}^{-1}$  อีกทั้งยังไม่พบพีกของหมู่คาร์บอนิล, ไฮดรอกซิล และวงแหวนไฮโดรฟูแรนที่เกิดจากการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1720, 3600-3200 และ 1065  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าสามารถเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติจากกรดเปอร์ฟอร์มิก (เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ที่ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ ( $\text{C}=\text{C}$ ) ในยางธรรมชาติ (รูปที่ 4.2) โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

หมู่ฟังก์ชัน	ตำแหน่งเลขคลื่น ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H stretching of $\text{CH}_3$	2960
C-H stretching of $\text{CH}_2$	2925
C-H bending of $\text{CH}_2$	1446
C-H bending of $\text{CH}_3$	1376
-C-O-C- (epoxide)	870, 1248
-C=C ( <i>cis</i> 1,4)	835
O-H (hydroxyl group)	3430
C=O (carboxyl group)	1620

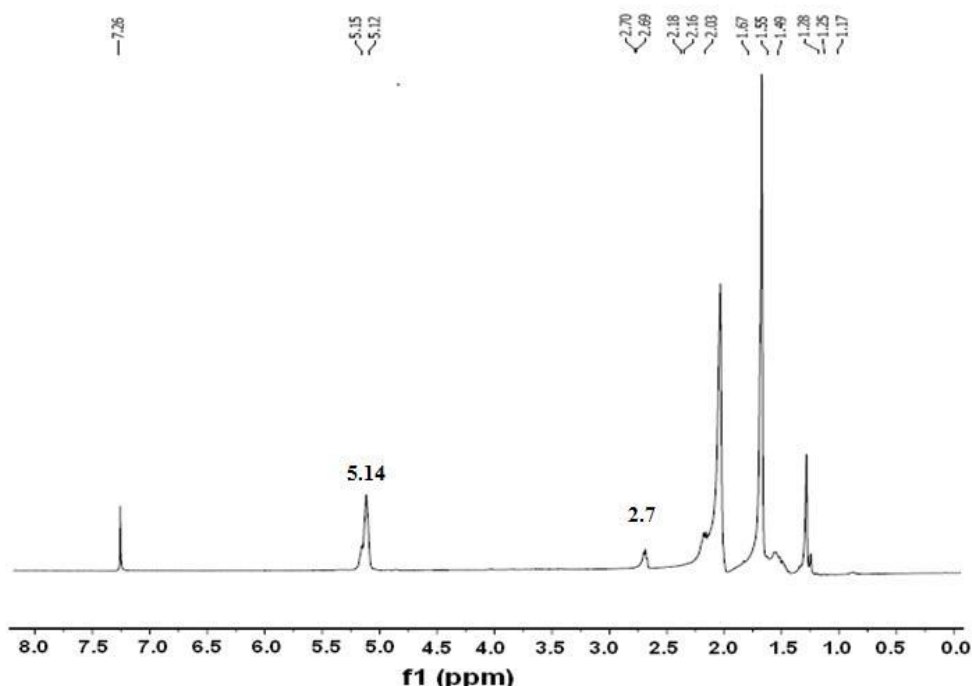


รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชัน

พิกเอกลักษณะของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/คาร์บอนนาโนทิวบ์นาโนคอมพอสิต (รูปที่ 4.1(c)) สามารถยืนยันการเกิดหมู่อีพ็อกไซด์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซีเดชันที่มีการเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์เข้าไปในน้ำยางธรรมชาติได้จากพิกเอกลักษณะที่ตำแหน่ง  $870$  และ  $1240\text{ cm}^{-1}$  โดยไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากการเปิดวงของหมู่อีพ็อกไซด์ในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์เช่นเดียวกัน รูปที่ 4.1(d) แสดงพิกเอกลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid groups) ที่ตำแหน่ง  $1640\text{ cm}^{-1}$  (ตารางที่ 4.1) บนพื้นผิว [33]

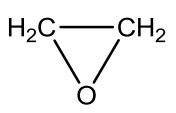
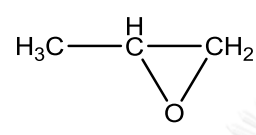
#### 4.1.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

รูปที่ 4.3 แสดงตัวอย่าง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ โดยพบพิกที่ตำแหน่งประมาณ  $2.7$  และ  $1.3$  ppm ซึ่งแสดงถึงโปรตอนที่ต่อกับวงแหวนอีพ็อกไซด์และโปรตอนจากหมู่เมทิลที่ต่อกับวงแหวนอีพ็อกไซด์ ตามลำดับ ขณะที่พิกที่ตำแหน่งประมาณ  $5.14$  ppm เป็นโปรตอนของโอเลฟินส์ (ตารางที่ 4.2) ในยางธรรมชาติที่ไม่เกิดปฏิกิริยา [16,38,39]



รูปที่ 4.3  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งของ chemical shift และหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

Proton resonance	Chemical shift (ppm)
$-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$	1-2.50
$\text{C}=\text{CH}$	5.14
	2.70
	1.40

#### 4.2 การหาร้อยละโดยโมลของฟอร์มิกแอซิด

ผลของการหาร้อยละโดยโมลของฟอร์มิกแอซิดของยางธรรมชาติที่เตรียมโดยสูตรต่างๆ ในตารางที่ 3.2 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 6 และ 8 ชั่วโมง ที่คำนวณจากสมการที่ 2.1 ด้วยข้อมูลที่ได้จาก FT-IR สเปกตรัม แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ร้อยละโดยโมลของฟอร์มิกแอซิดของยางธรรมชาติที่เตรียมโดยสูตร

ชั่วโมง	ร้อยละโดยโมลของฟอร์มิกแอซิด						
	สูตรที่ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :formic acid)						
	1	2	3	4	5	6	7
	0.25:0.75	0.5:0.75	0.75:0.75	1:0.75	0.75:0.25	0.75:0.5	0.75:1
4	16.9	29.5	32.6	41.9	18.4	30.3	45.8
6	19.3	32.0	37.1	47.8	19.1	36.2	51.0
8	24.5	36.5	43.3	53.2	27.3	42.2	60.4

จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าร้อยละโดยโมลของฟอร์มิกแอซิดของยางธรรมชาติที่เตรียมโดยสูตรที่มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเวลาที่ใช้ในการทดลองเพิ่มขึ้น และเมื่อใช้อัตราส่วนระหว่าง  $\text{H}_2\text{O}_2$ :formic acid เป็น  $x:0.75$  พบว่า ร้อยละโดยโมลของฟอร์มิกแอซิดของยางธรรมชาติที่เตรียมโดยสูตรที่มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $x$  ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 (สูตรที่ 1-4) เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการทดลองเท่าๆ กัน

และในทางตรงกันข้าม เมื่อใช้อัตราส่วนระหว่าง  $H_2O_2$ :formic acid เป็น 0.75:x พบว่า ร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.25, 0.5, 0.75 และ 1 (สูตรที่ 5, 6, 3 และ 7 ตามลำดับ) เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการทดลองเท่าๆ กัน ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเวลาที่ใช้ในการทดลองเพิ่มขึ้นมีผลทำให้เกิดกรดเปอร์ฟอร์มิกเพิ่มขึ้นในน้ำยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของยางธรรมชาติได้มากขึ้น นอกจากนี้ ปริมาณกรดฟอร์มิกและ/หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่มีค่าเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกัน เนื่องจากปริมาณกรดเปอร์ฟอร์มิกที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่มีร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลสูงจะทำให้ยางมีความแข็ง สภาพความเป็นยางลดลง มีการยืดตัวต่ำ มีการคืนตัว (resilience) ต่ำ ความยืดหยุ่น (elasticity) ต่ำ ไรต่อความชื้นและสารละลายมีขี้ รวมถึงมีการเกิดผลึกเนื่องจากการดึงยึด (strain crystallization) ต่ำ จึงทำให้มีความเหนียวต่ำกว่ายางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่มีร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลต่ำ แต่มีความต้านทานน้ำมัน (oil resistance) สูงกว่า ดังนั้น จากสมบัติดังกล่าวจึงได้เลือกยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่มีร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลปานกลาง (30-35 mole%) ไปใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ต่อไป โดยเลือกอัตราส่วนระหว่าง  $H_2O_2$ :formic acid เท่ากับ 0.75:0.75 (สูตรที่ 3) และใช้เวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งเป็นระยะเวลาที่สั้นที่สุดเพื่อประหยัดเวลาและพลังงานที่ใช้ในการทดลอง โดยมีร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลประมาณ 31.3 โมล% ซึ่งต่อไปจะเรียกว่ายาง ENR-30 ส่วนร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิล/คาร์บอนนาโนทิวบ์นาโนคอมพอสิตมีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลเล็กน้อย คือ มีค่าประมาณ 33.6-35.2 โมล% ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นกรดของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ทำให้เกิดกรดเปอร์ฟอร์มิกได้มากกว่า

**ตารางที่ 4.4** ร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิล/คาร์บอนนาโนทิวบ์นาโนคอมพอสิต

ร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิล				
0.5 phr CNT	1 phr CNT	1.5 phr CNT	2 phr CNT	2.5 phr CNT
33.6	33.7	35.1	35.2	34.6

นอกจากนี้ เมื่อนำยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่เตรียมได้จากสูตรที่ 3 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปทดสอบหาร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลด้วยเทคนิค  $^1H$ -NMR ด้วยการคำนวณจากสมการที่ 2.2 พบว่า ร้อยละโดยโมลของฟีนอลิกไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติฟีนอลิกไฮดรอกซิลที่เตรียมได้มีค่าประมาณ 27.4 โมล%

### 4.3 การตรวจสอบพฤติกรรมการบ่ม

ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการบ่มของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 และจากตาราง พบว่า เวลาที่ยางเริ่มบ่ม ( $T_{s2}$ ) และเวลาการบ่ม ( $T_{90}$ ) ของยาง ENR-30 สั้นกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากพันธะคู่ที่อยู่แยกกันในยาง ENR-30 สามารถเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าพันธะคู่ที่อยู่ติดต่อกัน และ หมู่อิพ็อกไซด์ในยาง ENR-30 ยังสามารถกระตุ้นให้พันธะคู่ที่อยู่ใกล้ๆ ให้วัลคาไนซ์ได้เร็วขึ้น [32,40-44] ดังนั้น ยาง ENR-30 จึงมีทั้ง  $T_{s2}$  และ  $T_{90}$  สั้นกว่ายางธรรมชาติ โดยยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่มีหมู่อิพอกไซด์จำนวนมากจะกระตุ้นให้เกิดการบ่มเร็วขึ้น นอกจากนี้ การบ่มถึงขีดจำกัดของยาง ENR-30 จะถึงเร็วกว่ายางธรรมชาติ เพราะยาง ENR-30 มีความไม่อิ่มตัวน้อยกว่ายางธรรมชาติ (มีพันธะคู่น้อยกว่า) จึงถึงขีดจำกัดการบ่มเร็วกว่า อย่างไรก็ตาม ทั้ง  $T_{s2}$  และ  $T_{90}$  ของยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต เพิ่มขึ้นตามปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เพิ่มขึ้นไปจนถึง 2 phr เนื่องจากหมู่อิพอกไซด์บนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ดูดซับสารเร่งวัลคาไนซ์ที่มีความเป็นด่างไว้ ส่งผลให้ประสิทธิภาพของการเป็นสารเร่งวัลคาไนซ์ลดลง จึงทำให้ทั้ง  $T_{s2}$  และ  $T_{90}$  ของ ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต มากกว่าของยาง ENR-30 อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มขึ้นเป็น 2.5 phr กลับทำให้ทั้ง  $T_{s2}$  และ  $T_{90}$  มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์เกิดการเกาะกลุ่ม (agglomeration) จึงทำให้การดูดซับสารเร่งวัลคาไนซ์ลดลง

นอกจากนี้ ดรรชนีอัตราการบ่ม (cure rate index, CRI) ของยางสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

$$CRI = 100/(t_{90}-t_{s2}) \quad (4.1)$$

จากผลการทดสอบ พบว่า ยาง ENR-30 มีค่า CRI มากกว่ายางธรรมชาติ แสดงว่ายาง ENR-30 บ่มได้เร็วกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากการกระตุ้นพันธะคู่ที่อยู่ใกล้ๆ ของหมู่อิพอกไซด์ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์ในยาง ENR-30 พบว่า CRI ของนาโนคอมพอสิตลดลงตามปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เพิ่มขึ้นจนถึง 2 phr เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ได้ดูดซับสารเร่งวัลคาไนซ์ แต่เมื่อปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มเป็น 2.5 phr กลับทำให้ CRI ลดลง เนื่องจากการเกาะกลุ่มของคาร์บอนนาโนทิวบ์ทำให้การดูดซับสารเร่งวัลคาไนซ์ลดลง ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

ค่าทอร์คต่ำสุด ( $M_L$ ) ที่อ่านได้จากรีโอมิเตอร์ (rheograph) โดยทั่วไปสามารถบอกถึงความหนืด (viscosity) และ/หรืออีลาสติคโมดูลัสของสารประกอบที่ยังไม่ผ่านการบ่ม ในขณะที่ค่าทอร์คสูงสุด ( $M_H$ ) มีความสัมพันธ์กับความแข็ง และ/หรือโมดูลัสของชิ้นงานที่ผ่านการบ่มแล้ว [41,45,46] ส่วนค่าความต่างของทอร์ค ( $M_H-M_L$ ,  $\Delta$  torque) ใช้ในการวัดโมดูลัสแรงเฉือนพลวัต (dynamic shear modulus) และมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของการเชื่อมขวางของสารประกอบยางใน



ทางอ้อม [47-50] ซึ่งจากตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าทั้ง  $M_L$ ,  $M_H$  และ  $M_H - M_L$  ของยาง ENR-30 มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะความหนืด อีลาสติคโมดูลัส และความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นเนื่องจากสภาพมีขี้ของยาง ENR-30 ที่ยึดสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR-30 ทำให้ไหลยากขึ้น และเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ยาก อย่างไรก็ตาม การเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์ในยาง ENR-30 มีผลทำให้ทั้ง  $M_L$ ,  $M_H$  และ  $M_H - M_L$  ของนาโนคอมพอสิตมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เพิ่มขึ้นจนถึง 2 phr เนื่องจากความแข็งดึงของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยาง และค่าเหล่านี้มีแนวโน้มลดลงเมื่อใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 2.5 phr ซึ่งแสดงว่ายางที่ผ่านการบ่มมีโมดูลัสและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลง

ตารางที่ 4.5 พฤติกรรมการบ่มของยางธรรมชาติ ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT

นาโนคอมพอสิต

Composition	$t_{S2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	CRI (%.min <sup>-1</sup> )	$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)
NR	8.5	17.1	11.6	0.72	5.47	4.75
ENR30	8.1	16.0	12.7	0.75	5.60	4.85
<i>ENR30/MWCNT</i>						
100/0.5	8.7	17.2	11.8	0.77	5.65	4.88
100/1.0	9.7	18.4	11.5	0.79	6.00	5.21
100/1.5	10.2	19.0	11.4	0.81	6.25	5.44
100/2.0	10.5	19.5	11.1	0.83	6.32	5.49
100/2.5	9.5	17.5	12.5	0.64	5.60	4.96

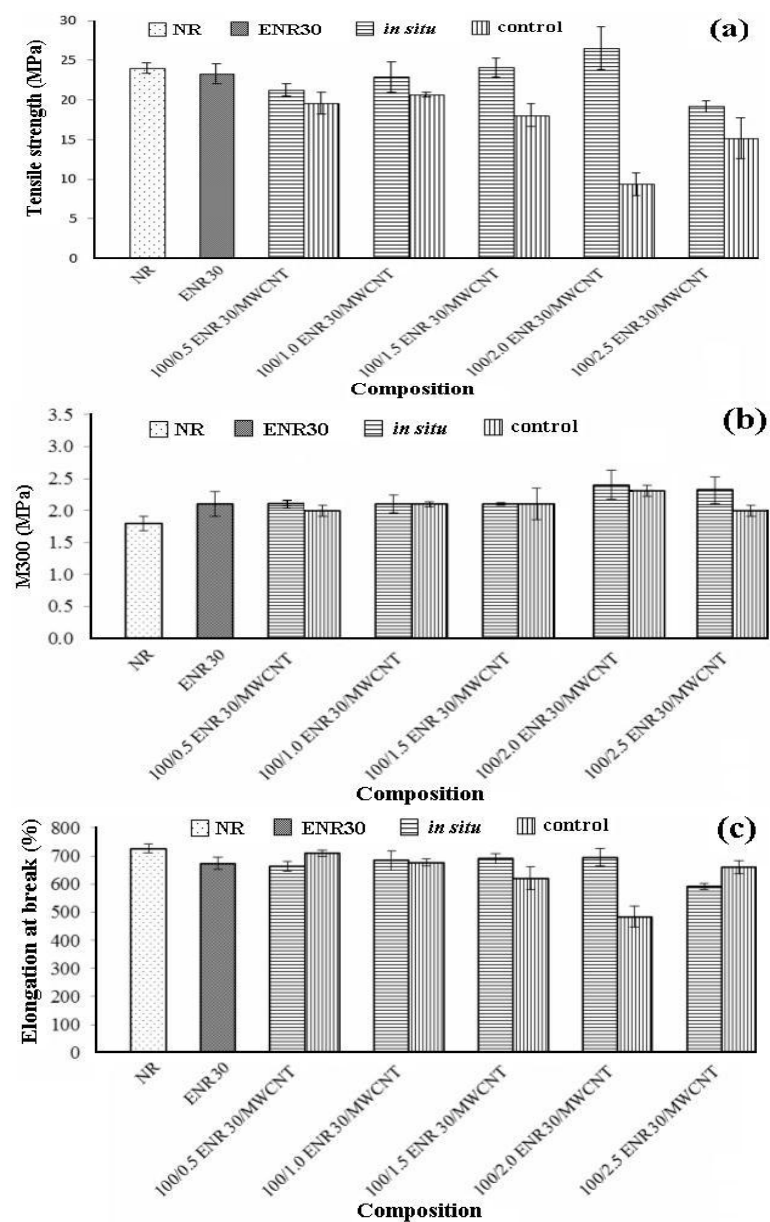
#### 4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

##### 4.4.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง

รูปที่ 4.4 แสดงชิ้นงานรูปดัมเบลล์ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง ซึ่งได้แก่ ความทนแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และโมดูลัสที่ความเครียด 300% (M300) โดยผลที่ได้จากการทดสอบแสดงไว้ในรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.4 ชิ้นงานรูปดัมเบลล์ที่ใช้ทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง



รูปที่ 4.5 สมบัติ: (a) ความทนแรงดึง, (b) โมดูลัสที่ความเครียด 300% และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาด

ตารางที่ 4.6 สมบัติด้านความทนแรงดึงของขึ้นทดสอบ

Composition	Tensile strength (MPa)		M300 (MPa)		Elongation at break (%)	
NR	24.0		1.8		726.6	
ENR30	23.3		2.1		673.8	
<i>ENR30/CNT</i>						
100/0.5	21.2 (i)	19.6 (c)	2.1 (i)	2.0 (c)	662.5 (i)	709.6 (c)
100/1.0	22.9	20.7	2.2	2.0	683.7	676.7
100/1.5	24.1	18.1	2.3	2.1	691.6	620.0
100/2.0	26.5	9.4	2.4	2.3	695.3	484.2
100/2.5	19.2	15.2	2.3	2.0	591.2	660.5

(i): *in situ* nanocomposite, (c): control nanocomposite

จากรูปที่ 4.5(a) และตารางที่ 4.6 พบว่า ความทนแรงดึงของยางธรรมชาติมีค่าสูงกว่าของยาง ENR-30 เล็กน้อย และการที่ความทนแรงดึงของทั้งยางธรรมชาติและยาง ENR-30 มีค่าค่อนข้างสูงเนื่องจากมีความสามารถในการเกิดผลึกเมื่อถูกดึงยึด [32,37,39,50-52] อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติมีความสามารถในการเกิดผลึกมากกว่ายาง ENR-30 ส่วนความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตที่เตรียมผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน (i) ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 0.5 และ 1 phr จะไม่ได้รับการปรับปรุง เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยาง ENR-30 เนื่องจากการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวบ์ในเมทริกซ์ของยางไม่เพียงพอทำให้การส่งผ่านความเค้น (stress transfer) ในยางไม่สม่ำเสมอ แต่เมื่อปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มเป็น 1.5 และ 2 phr ความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนมีค่าสูงที่สุด แสดงว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์มีการกระจายตัวดีขึ้นในเมทริกซ์ของยาง ENR-30 ทำให้มีการส่งผ่านความเค้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์มีพื้นที่ผิวและ aspect ratio สูงมากจึงทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างคาร์บอนนาโนทิวบ์และยาง ENR-30 และเมื่อปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มขึ้นเป็น 2.5 phr พบว่า ความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตกลับมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้อาจเนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์เกิดการเกาะเป็นกลุ่มก้อนทำให้ขัดขวางการเกิดผลึกเมื่อได้รับการดึงยึด และยอมให้ความเค้นส่งผ่านข้ามเฟสได้น้อยลง

นอกจากนี้ เมื่อเปรียบเทียบความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตอ้างอิง (c) ซึ่งเตรียมจากการผสมคาร์บอนนาโนทิวบ์กับน้ำยาง ENR-30 กับนาโนคอมพอสิตที่เตรียมผ่านวิธี ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน (i) เมื่อใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณเท่าๆ กัน พบว่า ความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิต (c) มีค่าต่ำกว่าของนาโนคอมพอสิต (i) ในทุกๆ อัตราส่วนผสม (รูปที่ 4.1(a) และตารางที่ 4.6) ทั้งนี้อาจ

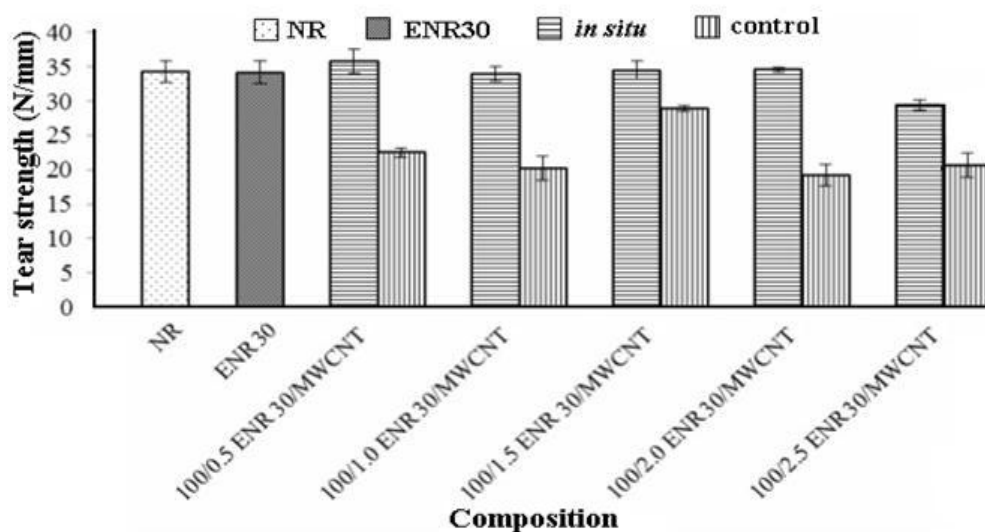
เนื่องจากเกิดการเกาะกลุ่มของคาร์บอนนาโนทิวบ์ในนาโนคอมพอสิต (c) ซึ่งมีผลทำให้พื้นที่ผิวของอนุภาคคาร์บอนนาโนทิวบ์ลดน้อยลง และการมีอันตรกิริยาระหว่างยาง ENR-30 และคาร์บอนนาโนทิวบ์ลดลง รวมทั้งกระจายตัวไม่สม่ำเสมอในเมทริกซ์ของยางเมื่อเปรียบเทียบกับนาโน-คอมพอสิต (i)

รูปที่ 4.5(b) และตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่า M300 ของ ENR-30 รวมทั้งนาโนคอมพอสิต (i) และนาโนคอมพอสิต (c) มีค่าสูงกว่าของยางธรรมชาติเล็กน้อย ซึ่งการที่ M300 มีค่าสูงขึ้นจะมีความสัมพันธ์กับค่าทอร์คสูงสุด ( $M_H$ ) ของสารประกอบยางที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากสภาพมีขั้วของยาง ENR-30 ที่ยึดโมเลกุลของยางไว้ จึงทำให้ยางเปลี่ยนแปลงรูปร่างยากขึ้น รวมทั้งคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีความแข็งตึง (stiffness) และการพันกัน (entanglement) ซึ่งเปรียบเสมือนการเชื่อมขวางทางกายภาพในยาง ENR-30 ที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของยางระหว่างถูกดึง อย่างไรก็ตาม ค่า M300 ของยางทั้งหมดมีค่าค่อนข้างต่ำ คือ อยู่ในช่วง 1.8–2.4 MPa เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ใส่เข้าไปมีปริมาณไม่สูงมากนัก และนาโนคอมพอสิตของยางจัดเป็นนาโนคอมพอสิตแบบอ่อนตัว (soft nanocomposites) จึงทำให้ M300 ของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ดังนั้น นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้จะสามารถรักษาสภาพยืดหยุ่นของยางไว้ได้

จากรูปที่ 4.5(c) และตารางที่ 4.6 พบว่า การยืดตัว ณ จุดขาดของยาง ENR-30 นาโนคอมพอสิต (i) และนาโนคอมพอสิต (c) มีค่าต่ำกว่าของยางธรรมชาติ เนื่องจากสภาพมีขั้วของยาง ENR-30 ที่ยึดโมเลกุลของยางไว้ รวมทั้งความแข็งตึงและการพันกันของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของยางระหว่างถูกดึง ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งมีผลทำให้การยืดตัว ณ จุดขาดของยางที่ผ่านการบ่มแล้วลดลง อย่างไรก็ตาม การยืดตัว ณ จุดขาดของยาง ENR-30 (673.8%) และนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ (591.2–695.3) ยังมีค่าที่ค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับของยางธรรมชาติ (726.6%) จึงอาจยืนยันได้ว่านาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้เป็นนาโนคอมพอสิตแบบอ่อนตัว

#### 4.4.2 สมบัติความทนแรงฉีกขาด

รูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.7 แสดงค่าความทนแรงฉีกขาดของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว



รูปที่ 4.6 ความทนแรงฉีกขาดของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว

ตารางที่ 4.7 ความทนแรงฉีกขาดของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว

Composition	Tear strength (N/mm)	
NR	34.3	
ENR30	34.2	
<i>ENR30/MWCNT</i>		
100/0.5	35.8 (i)	22.5 (c)
100/1.0	33.9	20.2
100/1.5	34.5	28.9
100/2.0	34.6	19.2
100/2.5	29.4	20.7

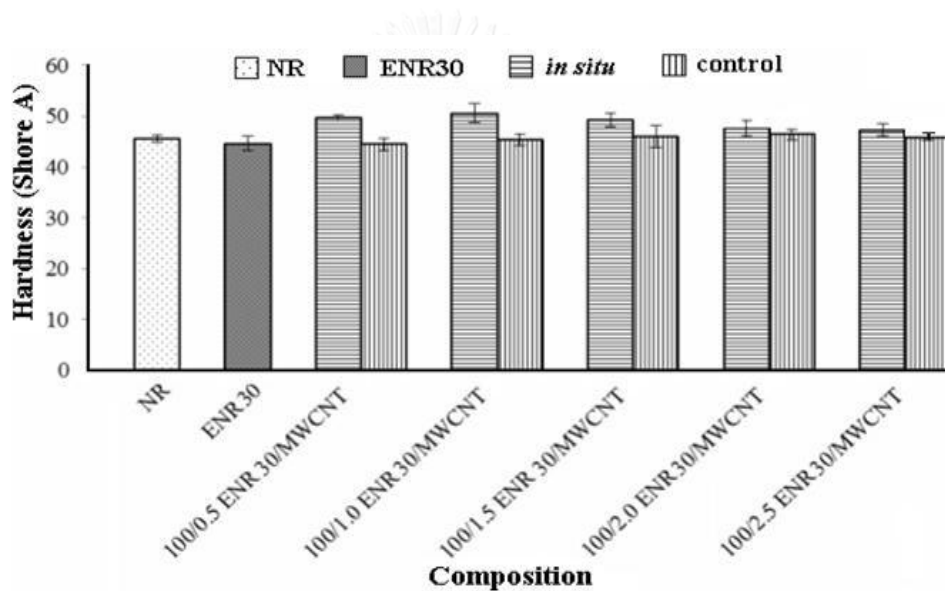
(i): *in situ* nanocomposite,  
(c): control nanocomposite

จากรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.8 พบว่า ยางธรรมชาติ ยาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิต (i) ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 0.5–2 phr มีความทนแรงฉีกขาดอยู่ในช่วงเดียวกัน (33.9–35.8 N/mm) แสดงว่าความทนแรงฉีกขาดของนาโนคอมพอสิต (i) เปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีนัยสำคัญตามปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ความทนแรงฉีกขาดมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 2.5 phr เนื่องจากคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนได้เป็นตัว

ก่อความเค้นสะสม (stress concentrator) ซึ่งมีผลทำให้ความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิต (i) ลดลง นอกจากนี้ ความทนแรงฉีกขาดของนาโนคอมพอสิต (i) มีความทนแรงฉีกขาดมากกว่านาโนคอมพอสิต (c) เมื่อเปรียบเทียบกับที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์เท่าๆ กัน ทั้งนี้อาจเนื่องจากการผสมคาร์บอนนาโนทิวบ์กับยาง ENR-30 ของนาโนคอมพอสิต (c) ไม่สมบูรณ์เท่าการเตรียมนาโนคอมพอสิต (i) ดังนั้น มีผลทำให้คาร์บอนนาโนทิวบ์กระจายตัวไม่ดีและเกิดการเกาะกลุ่มมากกว่าในเมทริกซ์ของยาง ENR-30 ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

#### 4.4.3 สมบัติความแข็ง

รูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.8 แสดงค่าความแข็งของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว



รูปที่ 4.7 ความแข็งของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว

ตารางที่ 4.8 ความแข็งของยางที่ผ่านการบ่มแล้ว

Composition	Hardness (Shore A)	
NR	44.6	
ENR30	45.5	
<i>ENR30/MWCNT</i>		
100/0.5	47.6 (i)	44.5 (c)
100/1.0	49.2	45.4
100/1.5	49.6	46.0
100/2.0	50.5	49.6
100/2.5	47.8	47.3

(i): *in situ* nanocomposite,

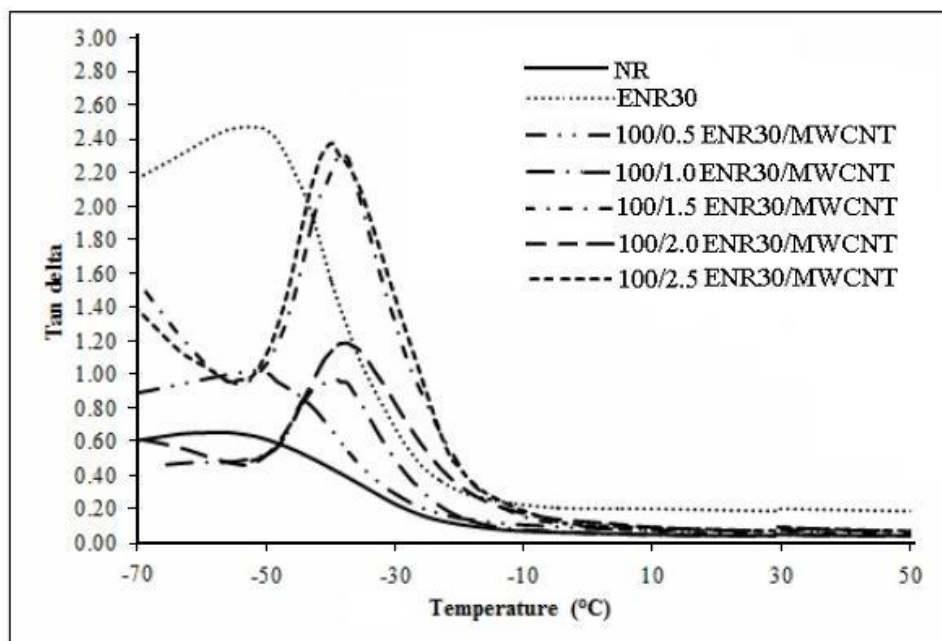
(c): control nanocomposite

รูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่า ENR-30 และนาโนคอมพอสิต (i) และ (c) มีความแข็งมากกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติถูกขัดขวางการเคลื่อนที่ อย่างไรก็ตาม ความแข็งของนาโนคอมพอสิตมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับยาง ENR-30 (เพิ่มขึ้น 1.8–5 Shore A) แสดงว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์มีผลต่อความแข็งที่พื้นผิวของนาโนคอมพอสิตเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ทั้งนี้เพราะคาร์บอนนาโนทิวบ์อยู่ในเมทริกซ์ของยาง ENR-30

#### 4.5 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน

##### 4.5.1 สมบัติเชิงกลพลวัต

รูปที่ 4.8 แสดงแทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent,  $\tan\delta$ ) ของยางธรรมชาติ ยาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิต (i) เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (จาก -60 ถึง 80 องศาเซลเซียส) โดยอุณหภูมิที่พีกของ  $\tan\delta$  คืออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ( $T_g$ ) ของชิ้นทดสอบ ซึ่งค่า  $T_g$  ของแต่ละตัวอย่างแสดงไว้ในตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.8 Tan  $\delta$  ของตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

ตารางที่ 4.9  $T_g$  ของตัวอย่างที่ได้จากพิกของ tan  $\delta$

Composition	$T_g$ (°C)
NR	-60.0
ENR30	-51.0
<i>ENR30/MWCNT</i>	
100/0.5	-49.2
100/1.0	-40.0
100/1.5	-39.0
100/2.0	-38.9
100/2.5	-40.5

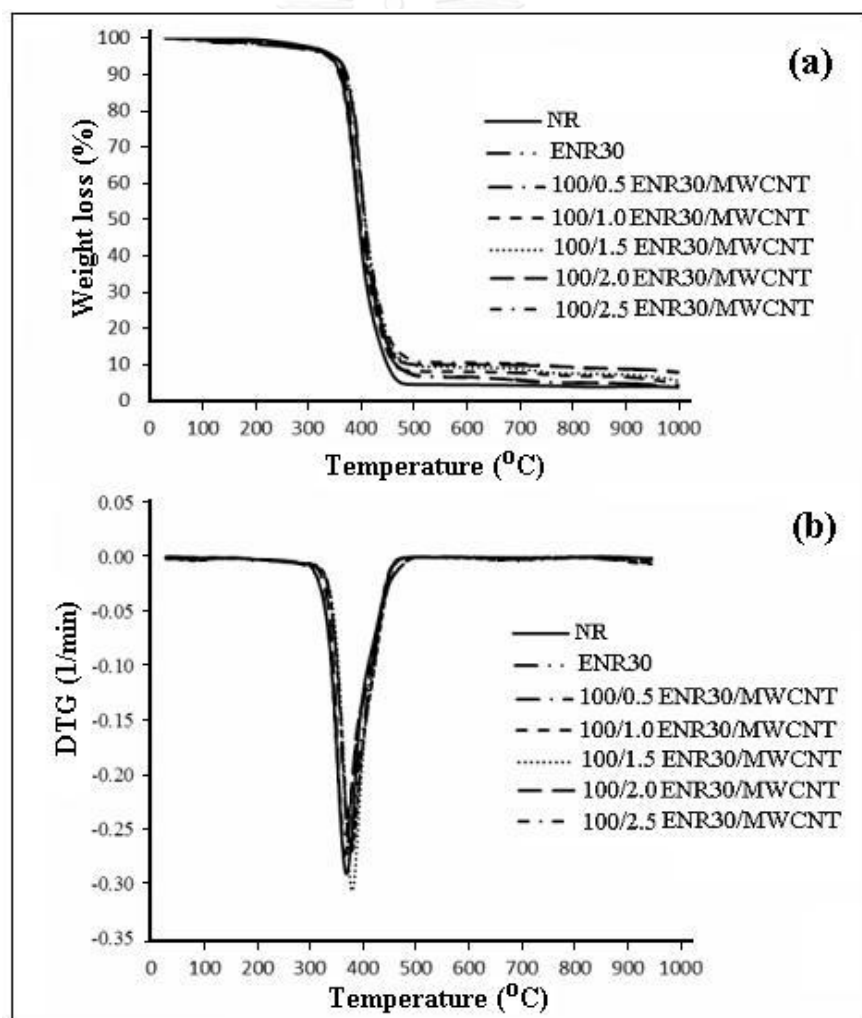
จากรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.9 พบว่า ยาง ENR-30 มี  $T_g$  สูงกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากหมู่อีพ็อกไซด์ในโมเลกุลของยาง ENR-30 ที่ทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากกว่า รวมทั้งยาง ENR-30 มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่ายางธรรมชาติ ทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR-30 น้อยกว่า นอกจากนี้ การใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ (0.5–2 phr) ยังมีผลทำให้  $T_g$  ของนาโนคอมพอสิตเพิ่มขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้น และความแข็งดึงของคาร์บอน



นาโนทิวบ์ที่ขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลิเมอร์ของยาง ENR-30 อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มเป็น 2.5 phr นาโนคอมพอสิตมี  $T_g$  สูงกว่ายาง ENR-30 เนื่องจากความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลงรวมทั้งเกิดการเกาะกลุ่มของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่มีอยู่เป็นจำนวนมาก

#### 4.5.2 เสถียรภาพทางความร้อน

รูปที่ 4.9 แสดง TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของชิ้นทดสอบที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (จาก 30–1,000 องศาเซลเซียส) เพื่อวิเคราะห์หาเสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นทดสอบ โดยอุณหภูมิเริ่มสลายตัว ( $T_{onset}$ ) อุณหภูมิสลายตัว 50% ( $T_{50\%}$ ) อุณหภูมิสลายตัวสุดท้าย ( $T_{end\ set}$ ) อุณหภูมิสลายตัวสูงสุด ( $T_{max}$ ) และเปอร์เซ็นต์ชาร์ (%char) ของตัวอย่างได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.10



รูปที่ 4.9 (a) TGA และ (b) DTG ของตัวอย่าง

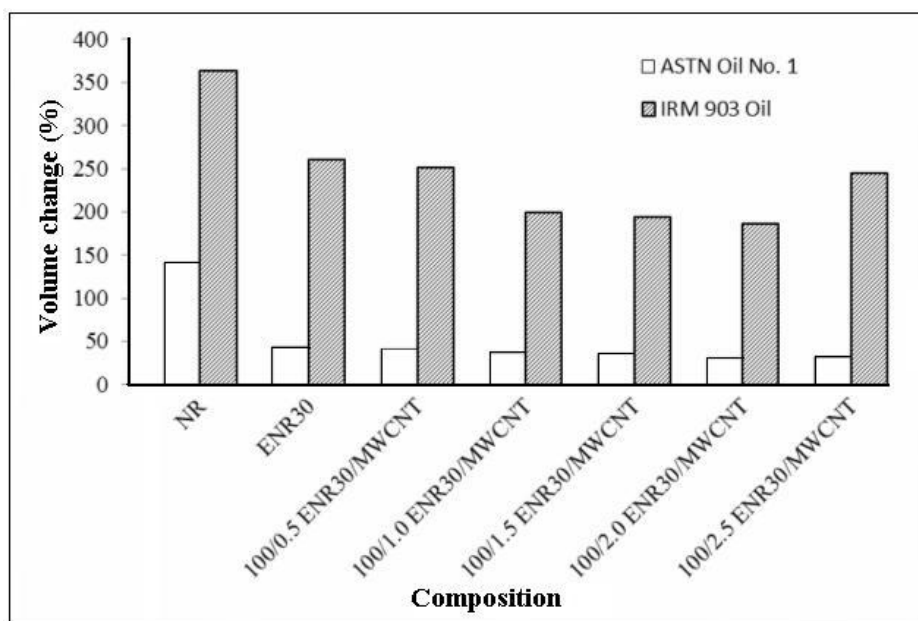
ตารางที่ 4.10  $T_{onset}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{end set}$ ,  $T_{max}$  และ %char ของตัวอย่าง

Composition	$T_{onset}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{end set}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Char (%)
NR	363.7	394.7	422.6	389.6	3.6
ENR30	375.3	405.7	427.9	399.2	3.4
<i>ENR30/MWCNT</i>					
100/0.5	375.3	406.0	428.0	399.5	3.4
100/1.0	375.4	406.3	428.0	398.4	4.3
100/1.5	375.7	407.3	429.0	398.5	5.4
100/2.0	376.6	408.0	429.2	399.8	7.7
100/2.5	374.1	403.0	425.4	395.7	7.8

จากรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.10 พบว่า เสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติได้รับการปรับปรุงเมื่อได้ใส่หมู่ฮิพ็อกไซด์ที่มีขั้วเข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติ เนื่องจากทั้ง  $T_{onset}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{end set}$  และ  $T_{max}$  มีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น และการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยางที่ลดลง ดังนั้น เสถียรภาพทางความร้อนของยาง ENR-30 จึงได้รับการปรับปรุง อย่างไรก็ตาม ผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่า การใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของนาโนคอมพอสิตเปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เนื่องจากปริมาณของคาร์บอนนาโนทิวบ์มีไม่มากพอที่จะแสดงประสิทธิภาพในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของนาโนคอมพอสิต นอกจากนี้ ปริมาณชาร์ที่เกิดขึ้นอาจทำให้การสลายตัวทางความร้อนเกิดได้ช้าและลดลงด้วยการขัดขวางการซึมผ่านของผลิตภัณฑ์ระเหยได้ที่เกิดจากการแตกสลายออกไปจากภายนอก หรือป้องกันออกซิเจนไม่ให้เข้าไปสัมผัสกับชิ้นงาน ทำให้การลุกไหม้ลดลง

#### 4.6 ความต้านทานน้ำมัน

รูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.11 แสดงร้อยละการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ของยางธรรมชาติ ยาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิต (i) หลังการจุ่มใน ASTM Oil No. 1 และ IRM 903 Oil ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดย ASTM Oil No. 1 เป็นน้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่มีขั้วต่ำและมีจุดอะนิลีน (aniline point) สูง (123.8 องศาเซลเซียส) ขณะที่ IRM 903 Oil เป็นน้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่มีขั้วสูง และมีจุดอะนิลีนต่ำ (89.5 องศาเซลเซียส) [34,53] โดยทั่วไปน้ำมันที่มีจุดอะนิลีนต่ำกว่าจะแสดงการบวมตัวที่รุนแรงมากกว่า



รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างภายหลังจุ่มในน้ำมัน

ตารางที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างภายหลังจุ่มในน้ำมัน

Composition	Volume change (%)	
	ASTM Oil No. 1	IRM 903 Oil
NR	141.4	363.2
ENR30	43.8	260.1
<i>ENR30/MWCNT</i>		
100/0.5	41.1	251.3
100/1.0	36.7	199.3
100/1.5	35.4	193.6
100/2.0	30.5	186.4
100/2.5	32.2	244.5

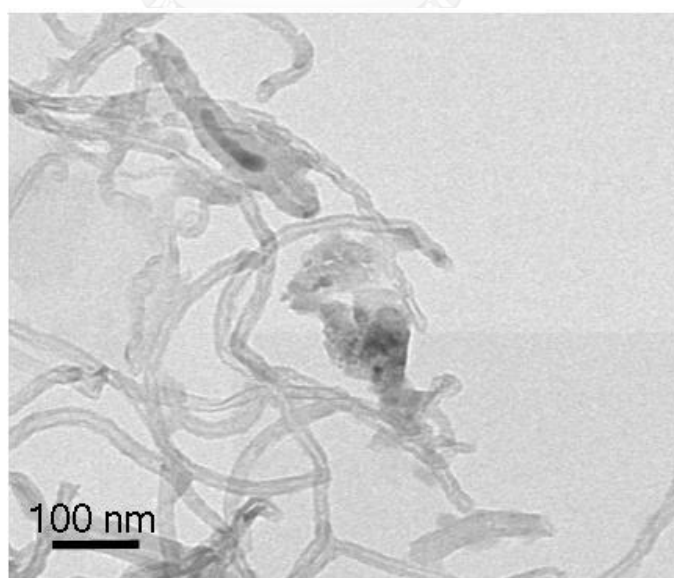
จากรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ภายหลังการจุ่มใน ASTM Oil No. 1 มากกว่ายาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิต (i) อย่างเห็นได้ชัด ซึ่ง แสดงว่ากระบวนการอิพ็อกซิเดชันมีผลเป็นอย่างมากในการทำให้ยาง ENR-30 และนาโนคอม- พอสิตของยาง ENR-30 มีความต้านทาน ASTM Oil No. 1 มากกว่ายางธรรมชาติ นอกจากนี้ การใส่ คาร์บอนนาโนทิวบ์ยังมีผลทำให้นาโนคอมพอสิตมีความต้านทานน้ำมันมากกว่า ENR-30 เนื่องจาก

นาโนคอมพอสิตมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่า ซึ่งจำกัดการแทรกผ่านของน้ำมันเข้าไปในเมทริกซ์ของยาง อย่างไรก็ตาม ความต้านทานน้ำมันของ ENR-30 ยังไม่สูงเท่าอย่างสังเคราะห์ที่มีความต้านทานน้ำมันสูงเช่นยางไนไตรล์ (nitrile rubber)

นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางธรรมชาติภายหลังการจุ่มใน IRM 903 Oil ยังคงสูงกว่ายาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 เนื่องจากยางธรรมชาติและน้ำมันมีโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนที่คล้ายกัน และจะเป็นไปตามที่คาดไว้ คือ ยาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรใน IRM 903 Oil มากกว่าใน ASTM Oil No. 1 มาก เนื่องจาก IRM 903 Oil และ ENR-30 มีสภาพมีขั้วมากเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ ยังพบว่านาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 มีความต้านทาน IRM 903 Oil มากกว่า ยาง ENR-30 เนื่องจากนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่า ซึ่งจำกัดการแทรกผ่านของน้ำมันเข้าไปในเมทริกซ์ของยางดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

#### 4.7 สัณฐานวิทยา

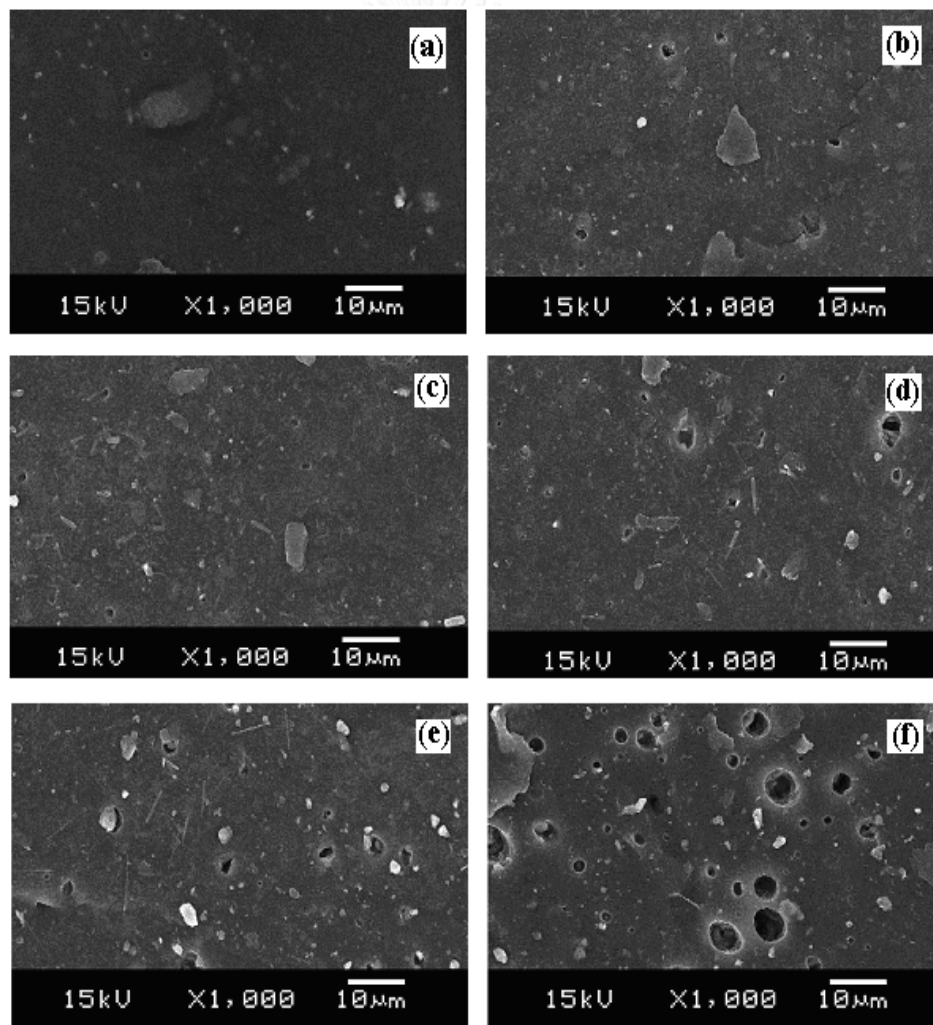
รูปที่ 4.11 แสดงสัณฐานวิทยาของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยปรากฏการพันกันของนาโนทิวบ์ ซึ่งเปรียบเสมือนการเชื่อมต่อทางกายระหว่างนาโนทิวบ์เหล่านี้



รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของผิวรอยขาดของชิ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึงที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภายใต้กำลังขยาย 1,000 เท่า โดยจะปรากฏอนุภาคสีขาวขนาดเล็กกระจายอยู่ในเมทริกซ์ของยาง ENR-30 ซึ่งแสดงว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์กระจายตัวได้ดีในนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 ขณะที่อนุภาคสีขาวที่มีขนาดใหญ่กว่าคือ อนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เป็นสารกระตุ้นวัลคาไนซ์ (activator) ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา [54-57]

รูปที่ 4.12(a) และ 4.12(b) แสดงพื้นผิวที่เรียบของยาง ENR-30 และนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 0.5 phr ตามลำดับ และจากรูปที่ 4.12(c)–4.12(d) พบว่า เมื่อปริมาณคาร์บอนนาโนทิวบ์เพิ่มขึ้นจะสังเกตเห็นรูและโพรงที่มีขนาดใหญ่ที่เกิดระหว่างการเตรียมชิ้นทดสอบ ซึ่งความบกพร่อง (defects) เหล่านี้จะมีผลทำให้สมบัติต่างๆ ลดลง



รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของ (a)ยาง ENR-30 และ (b–f) นาโนคอมพอสิต ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่มีร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันประมาณ 30 (ยาง ENR-30) สามารถเตรียมผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซีเดชันด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิกที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีนเท่ากับ 0.75:0.75 ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2. การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 ด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณต่างๆ (0.5–2.5 phr) ผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซีเดชัน ทำให้ได้ร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันของยาง ENR มีค่าอยู่ในช่วง 33.6-35.2

3. พฤติกรรมการบ่มของนาโนคอมพอสิตแสดง  $T_{s2}$ ,  $T_{90}$  และ  $\Delta$  torque ที่มากกว่าของยางธรรมชาติและยาง ENR-30

4. นาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 ด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ปริมาณ 2 phr มีสมบัติเชิงกล (สมบัติด้านความทนแรงดึง ความทนแรงฉีกขาด และความแข็ง),  $T_g$ , เสถียรภาพทางความร้อน และความต้านทานน้ำมันสูงที่สุด

5. นาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 ด้วยคาร์บอนนาโนทิวบ์ที่เตรียมผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซีเดชันมีสมบัติเชิงกลสูงกว่านาโนคอมพอสิตที่เตรียมด้วยการผสมคาร์บอนนาโนทิวบ์กับยาง ENR-30 เมื่อเปรียบเทียบกับที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณเท่ากัน

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. นำน้ำยางสด (field latex) หรือน้ำยางข้น (skim latex) ที่ได้จากการผลิตน้ำยางข้นมาใช้ทดลองเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์เปรียบเทียบกับที่เตรียมจากน้ำยางข้นเพื่อลดต้นทุนการผลิต
2. ทดลองใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่มีร้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันต่างๆ กัน มาเตรียมนานโนคอมพอสิตเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สมบัติแตกต่างออกไป
3. ทดลองตัดแปรคาร์บอนนาโนทิวบ์เพื่อเพิ่มการยึดเกาะและการกระจายตัวในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์
4. ทดลองเตรียมนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ด้วยสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนประเภทอื่น



## รายการอ้างอิง

- [1] Barlow, F.W. Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [2] พงษ์ธร แซ่ฮุย. ยาง: ชนิดสมบัติและการใช้งาน, 2<sup>nd</sup> ed. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), 2548.
- [3] Roberts, A.D. Natural Rubber Science and Technology, 2<sup>nd</sup> ed. London: Oxford University Press, 1988.
- [4] Blaclay, D.C. Polymer Lattices: Science and Technology, 2<sup>nd</sup> ed. Volume 2. Types of Lattices. New York: Chapman & Hall, 1997.
- [5] สำนักงานคณะกรรมการกำกับและส่งเสริมการประกอบธุรกิจหลักทรัพย์ (ก.ล.ต.). กระบวนการผลิตน้ำยาง. 2558. Available from: [http://www.aftc.or.th/itc/products\\_analyze.php?id=137&fgrp\\_id=1&fmnu\\_id=3](http://www.aftc.or.th/itc/products_analyze.php?id=137&fgrp_id=1&fmnu_id=3)
- [6] อธิพิณ แจ่มชัด. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2547.
- [7] Stephen, R., Jose, S., Joseph, K., Thomas, S., and Oommen, Z. Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends. Polymer degradation and stability 91(8)(2006): 1717-1725.
- [8] ธงศักดิ์ แก้วประกอบ. อิทธิพลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีผลต่อการหดตัวด้วยความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเอททิลีนไวนิลอะซีเตต. สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2551.
- [9] Derouet, D., Intharapat, P., Tran, Q.N., Gohier, F., and Nakason, C. Graft copolymers of natural rubber and poly (dimethyl (acryloyloxymethyl) phosphonate)(NR-g-PDMAMP) or poly (dimethyl (methacryloyloxyethyl) phosphonate)(NR-g-PDMMEP) from photopolymerization in latex medium. European Polymer Journal 45(3) (2009): 820-836.
- [10] Saramolee, P., Lopattananon, N., and Sahakaro, K. Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly (methyl methacrylate) and epoxide groups. European Polymer Journal 56 (2014): 1-10.



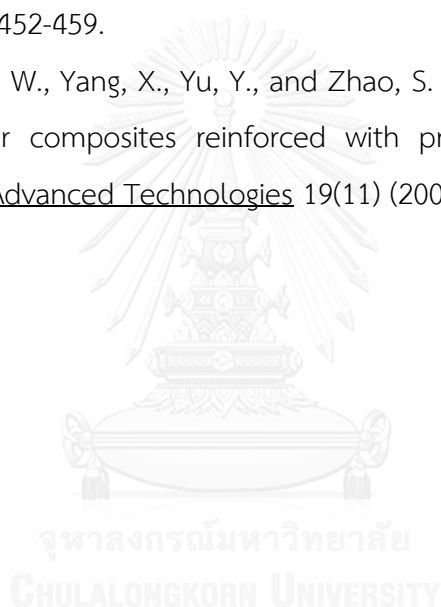
- [11] Ishak, Z.M. and Bakar, A.A. An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR). European Polymer Journal 31(3) (1995): 259-269.
- [12] Bac, N.V., Terlemezyan, L., and Mihailov, M. On the stability and in situ epoxidation of natural rubber in latex by performic acid. Journal of Applied Polymer Science 42(11)(1991): 2965-2973.
- [13] นิภาพรพรณ โสทธิยานนท์. พอลิเมอร์ผสมระหว่างอีพ็อกซีเรซินและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์. มหำบัณฑิต, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [14] Davey, J.E. and Loadman, M.J.R. A chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. British Polymer Journal 16(3) (1984): 134-138.
- [15] Burfield, D.R., Lim, K.-L., Law, K.-S., and Ng, S. Analysis of epoxidized natural rubber. A comparative study of dsc, nmr, elemental analysis and direct titration methods. Polymer 25(7)(1984): 995-998.
- [16] Jeerupun, J., Wootthikanokkhan, J., and Phinyocheep, P. Effects of epoxidation content of ENR on morphology and mechanical properties of natural rubber blended PVC. in Macromolecular Symposia. 2004; 216(1): 281-292.
- [17] กรรณิกำร ขวัญมิ่ง. การเกิดโครงร่างตาข่ายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตของยางธรรมชาติเหลวอะครีเลทเพื่อการประยุกต์ใช้ในการเคลือบผิว. ปริญญำมหำบัณฑิต, สาขาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลำนครินทร์, 2551.
- [18] Gelling, I.R.a.P., M., Natural Rubber Science and Technology, (Roberts A.D., ed.), Oxford University Press, 1988.
- [19] พงษ์ธรร แซ่ฮุ่ย และภุขงค์ ทั้บทอง. คาร์บอนนาโนทิวบ์: วัสดุแห่งอนาคตสำหรับอุตสาหกรรมยาง. วารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมยางไทย, 2553. [3]
- [20] สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนร่ำมหาวิทยาลัยมหิดล. นาโนเทคโนโลยีจากระบบธรรมชาติสู่การสังเคราะห์. 2557. Available from: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit3-8.html>
- [21] Das, A., et al. Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends. Polymer 49(24) (2008): 5276-5283.
- [22] พิษณัฏ์ ศุภผล. Carbon nanotube. 2555. Available from: <http://www.technologymedia.co.th/>

- [23] Raymond, M.R. Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. Journal of Nuclear Medicine 48 (2007): 1039-1042.
- [24] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. ระบบการคงรูปของยาง (Vulcanization System). ชาติใหญ่: งานอุตสาหกรรมยาง ศูนย์วิจัยยางหาดใหญ่, 2536.
- [25] พรพรรณ นิธิอุทัย. สารเคมีสำหรับยาง. ปัตตานี: คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, 2528.
- [26] Graf, et al. การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกำมะถันในรูปแบบต่างๆ. in *EPDM compounds for dynamic applications*. 2004, Cooper Technology Services, LLD, Findlay, OH (US).
- [27] พงษ์ธร แซ่ฮ้อย, ช.ส. ยางกระบวนการการผลิตและทดสอบ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), 2528.
- [28] Gerard, K. Reinforcement of Elastomer. Interscience, 1965.
- [29] Davies, C.K.L., Wolfe, S. V., Gelling, I. R., & Thomas, A. G.. Strain crystallization in random copolymers produced by epoxidation of cis 1, 4-polyisoprene. Polymer 24(1) (1983): 107-113.
- [30] Tanrattanakul, V., Wattanathai, B., Tiangjunya, A., and Muhamud, P. In situ epoxidized natural rubber: improved oil resistance of natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 90(1) (2003): 261-269.
- [31] Poh, B., Chen, M., and Ding, B. Cure characteristics of unaccelerated sulfur vulcanization of epoxidized natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 60(10) (1996): 1569-1574.
- [32] Ismail, H. and Chia, H. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. European Polymer Journal 34(12) (1998): 1857-1863.
- [33] Shanmugaraj, A.M. and Hun Ryu, S. Influence of aminosilane-functionalized carbon nanotubes on the rheometric, mechanical, electrical and thermal degradation properties of epoxidized natural rubber nanocomposites. Polymer International 62(10) (2013): 1433-1441.
- [34] Chuayjuljit, S., Yaowsang, C., Na-Ranong, N., and Potiyaraj, P. Oil resistance and physical properties of in situ epoxidized natural rubber from high ammonia concentrated latex. Journal of Applied Polymer Science 100(5) (2006): 3948-3955.

- [35] Saravari, O., Boonmahitthisud, A., Satitnaithum, W., and Chuayjuljit, S. Mechanical and Electrical Properties of Natural Rubber/Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Latex Compounding. Advanced Materials Research, (2013): 543-546.
- [36] Anand K, A., Jose T, S., Alex, R., and Joseph, R. Natural rubber-carbon nanotube composites through latex compounding. International Journal of Polymeric Materials 59(1) (2009): 33-44.
- [37] Bijarimi M, A.S.a.R.R. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/epoxidized natural rubber blends. Journal of Elastomer and Plastics 46(4) (2014): 338-354.
- [38] Fernandes, R., Visconte, L., and Nunes, R. Curing characteristics and aging properties of natural rubber/epoxidized natural rubber and cellulose II. International Journal of Polymeric Materials 60(5) (2011): 351-364.
- [39] Gelling IR. Epoxidized natural rubber. Journal Natural Rubber Research 6 (1991): 184-205.
- [40] Ismail, H. and Leong, H. Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends. Polymer Testing 20(5)(2001): 509-516.
- [41] Vu, C.M., Vu, H.T., and Choi, H.J. Fabrication of natural rubber/epoxidized natural rubber/nanosilica nanocomposites and their physical characteristics. Macromolecular Research 23(3) (2015): 284-290.
- [42] Chuayjuljit S, N.T., Saravari O, et al., Preparation and characterization of epoxidized natural rubber and epoxidized natural rubber/carboxylated styrene butadiene rubber blends. Journal of Metals, Materials and Minerals. 25 (2015): 27-36.
- [43] Noriman NZ, I.H.a.R.A. Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: the effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer. Polymer Testing 29(2) (2010): 200-208.
- [44] Akiba M and Hashim AS. Vulcanization and crosslinking in elastomers. Progress Polymer Science 22(3) (1997): 475-521.

- [45] Teh, P., Ishak, Z.M., Hashim, A., Karger-Kocsis, J., and Ishiaku, U. Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber–organoclay nanocomposites. European Polymer Journal 40(11) (2004): 2513-2521.
- [46] Ismail, H. and Hairunezam, H. The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends. European Polymer Journal 37(1) (2001): 39-44.
- [47] Ismail, H. and Nordin, R. Effect of epoxidized natural rubber (ENR) and ethylene-co-acrylic acid copolymer on properties of silica-filled natural rubber/recycle rubber powder blends. Polymer-Plastics Technology and Engineering 43(2) (2004): 285-300.
- [48] Nordin, R., Said, C., and Ismail, H. Properties of rice husk powder/natural rubber composite. Solid State Science and Technology 15(2) (2007): 83-91.
- [49] Gu, Z., et al. Preparation and properties of styrene butadiene rubber/natural rubber/organo-bentonite nanocomposites prepared from latex dispersions. Applied Clay Science 46(3) (2009): 241-244.
- [50] Poh, B. and Khok, G. Tensile property of epoxidized natural rubber/natural rubber blends. Polymer-Plastics Technology and Engineering 39(1) (2000): 151-161.
- [51] Ooi, Z.X., Ismail, H., and Bakar, A.A. Curing characteristics, mechanical, morphological, and swelling assessment of liquid epoxidized natural rubber coated oil palm ash reinforced natural rubber composites. Polymer Testing 33 (2014): 145-151.
- [52] Ismail, H., Ishiaku, U., Arinab, A., and Mohd Ishak, Z. Epoxidized natural rubber compounds: Effect of vulcanization systems and fillers. Polymer-Plastics Technology and Engineering 37(4) (1998): 469-481.
- [53] AD, W. Preparation and mechanical property of the epoxidized natural rubber from field Latex. Rubber Thailand Journal 2 (2013): 1-8.

- [54] Ismail, H., Salleh, S., and Ahmad, Z. Properties of halloysite nanotube (HNT) Filled SMR L and ENR 50 nanocomposites. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials 62(6) (2013): 314-322.
- [55] Mohamad, N., Muchtar, A., Ghazali, M.J., Mohd, D.H., and Azhari, C.H. Epoxidized natural rubber–alumina nanoparticle composites: optimization of mixer parameters via response surface methodology. Journal of Applied Polymer Science 115(1) (2010): 183-189.
- [56] Chuayjuljit, S., Soatthiyanon, N., and Potiyaraj, P. Polymer blends of epoxy resin and epoxidized natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 102(1) (2006): 452-459.
- [57] Sui, G., Zhong, W., Yang, X., Yu, Y., and Zhao, S. Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes. Polymers for Advanced Technologies 19(11) (2008): 1543-1549.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

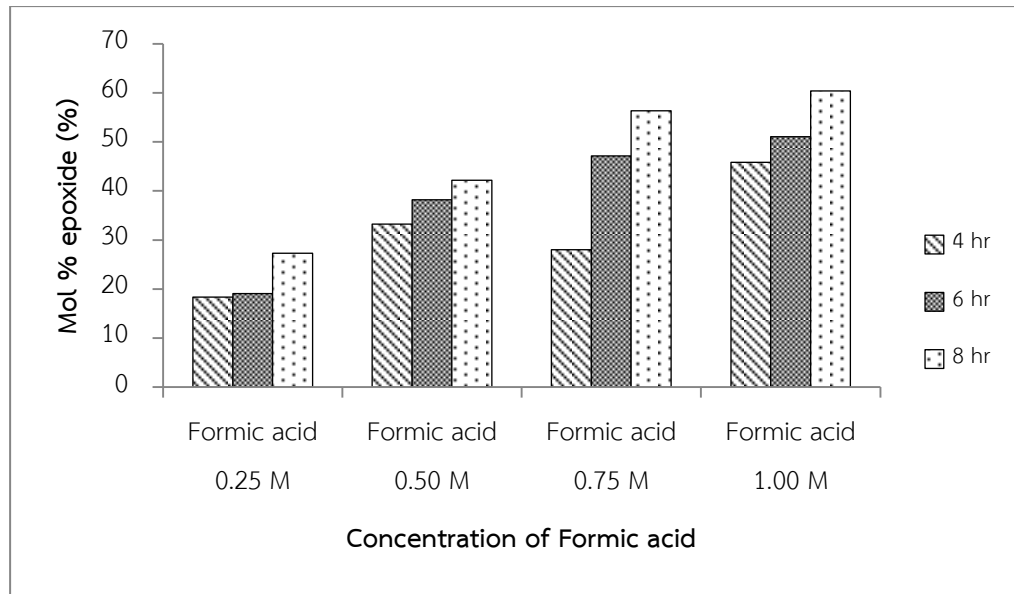
**ภาคผนวก ก**  
**การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์**

**ตารางที่ ก-1** สูตรการเตรียมยางยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR)

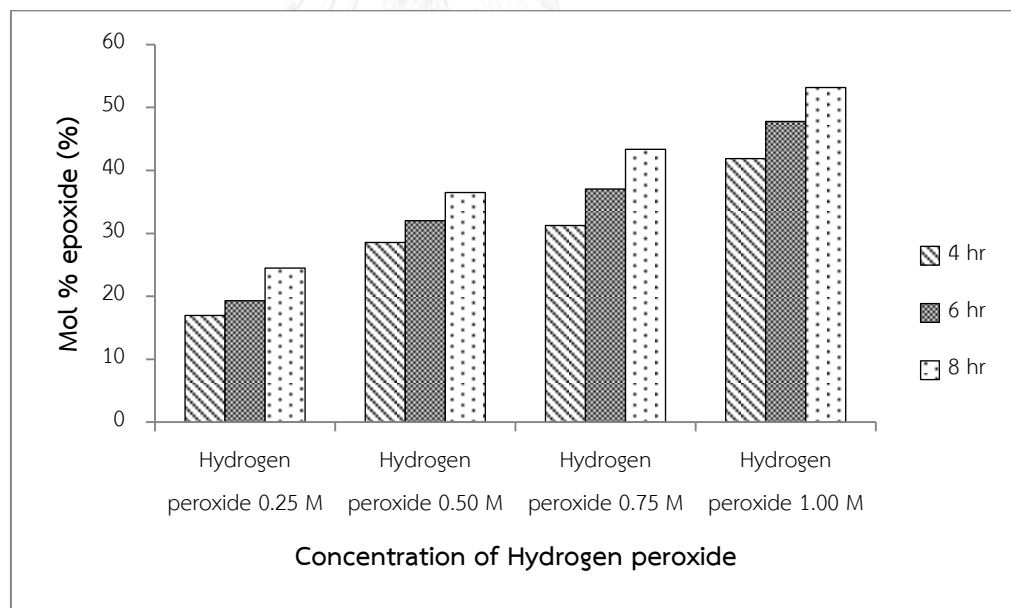
สารเคมี	สูตร						
	1	2	3	4	5	6	7
Latex20% DRC (g)	300	300	300	300	300	300	300
Terric 16A-16(g)	30	30	30	30	30	30	30
Formic acid (M)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.25	0.50	1
Hydrogen peroxide (M)	0.25	0.50	0.75	1	0.75	0.75	0.75

**ตารางที่ ก-2** โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR) ที่ภาวะต่างๆ

ชั่วโมง	โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ (%)						
	สูตร (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Formic acid)						
	1	2	3	4	5	6	7
	(0.25 : 0.75)	(0.50 : 0.75)	(0.75 : 0.75)	(1.00 : 0.75)	(0.75 : 0.25)	(0.75 : 0.50)	(0.75 : 1.00)
4	16.98	28.53	31.27	41.90	18.38	33.26	45.85
6	19.32	32.03	37.07	47.77	19.05	38.18	51.04
8	24.47	36.48	43.34	53.18	27.27	42.20	60.37



รูปที่ ก-1 ผลของความเข้มข้นของกรดฟอร์มิกต่อการเกิดปฏิกิริยาอีพอกไซด์



รูปที่ ก-2 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการเกิดปฏิกิริยาอีพอกไซด์



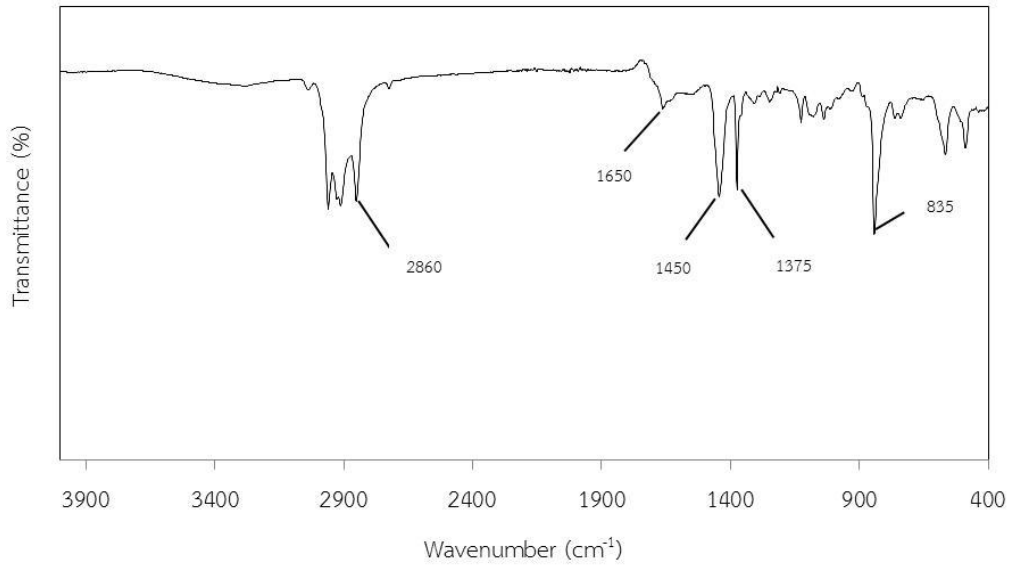
ตารางที่ ก-3 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา  
ที่ 4 ชั่วโมง

Character	Formula						
	1	2	3	4	5	6	7
Mole % epoxidation	17.0	28.5	31.3	42.0	18.4	33.3	46.0

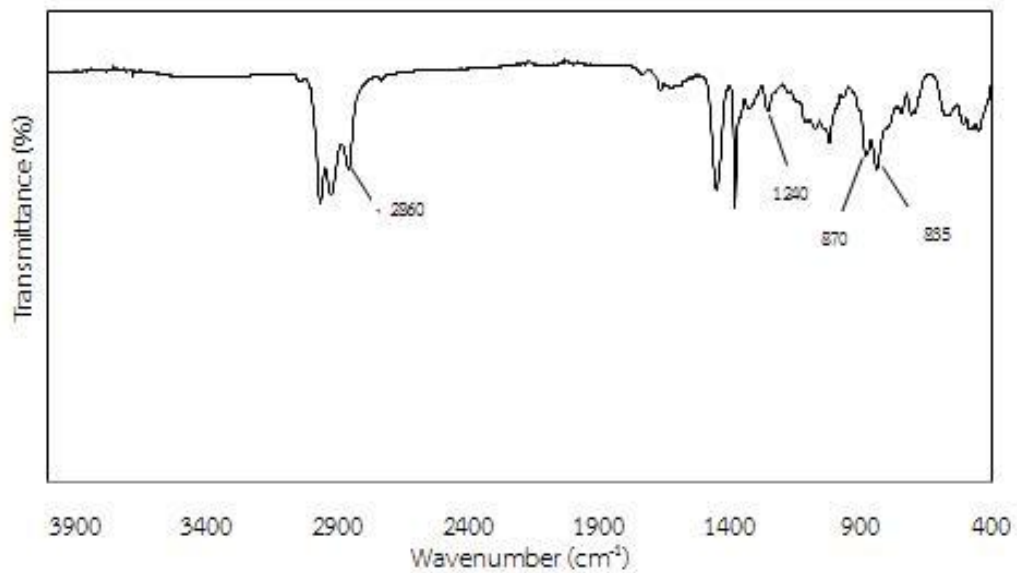
ตารางที่ ก-4 แสดงโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ของสูตรที่ 3 ที่ได้จากงานวิจัย

ชั่วโมง	โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ (%)		
	สูตร (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Formic acid)		
	(0.75 : 0.75)		
4	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
		33.72	30.44

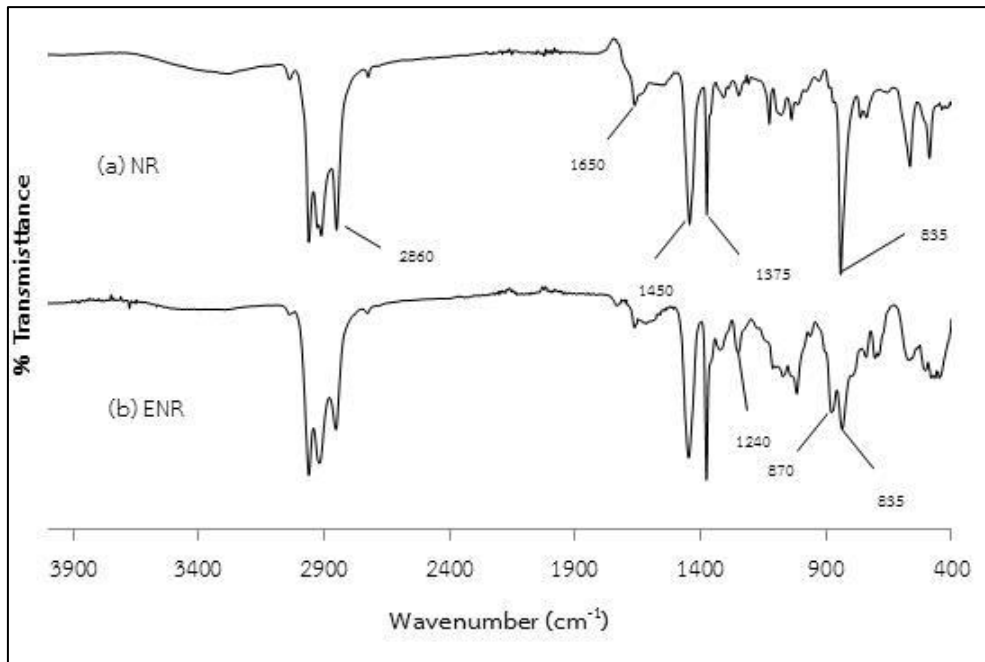
ภาคผนวก ข  
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR



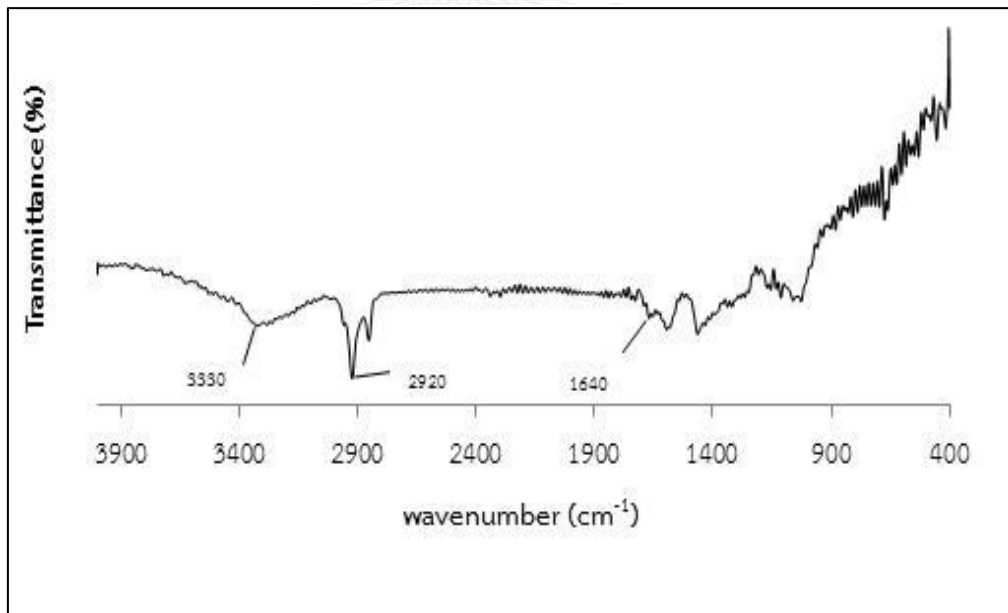
รูปที่ ข-1 FT-IT สเปกตรัม ของยางธรรมชาติ (NR)



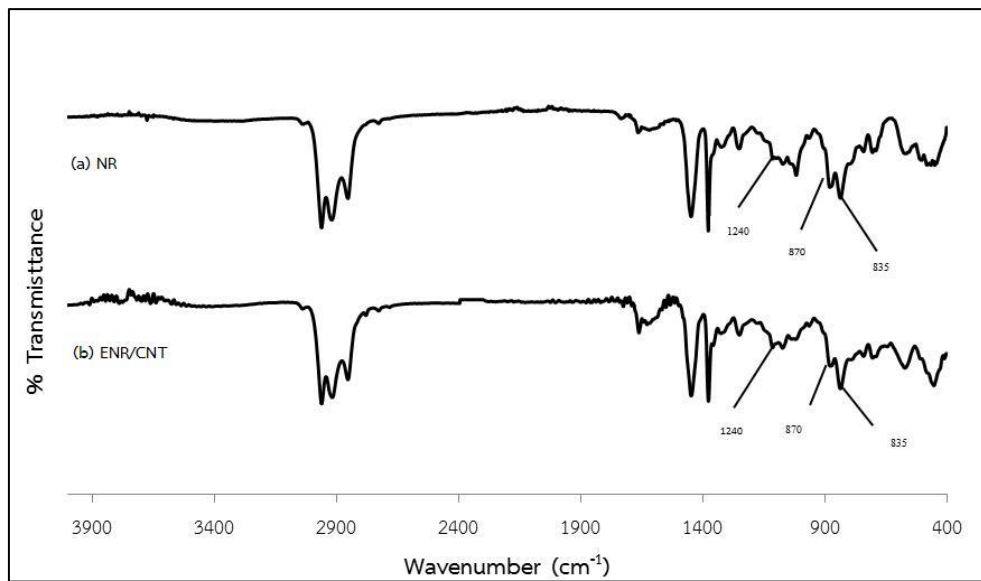
รูปที่ ข-2 FT-IT สเปกตรัม ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR)



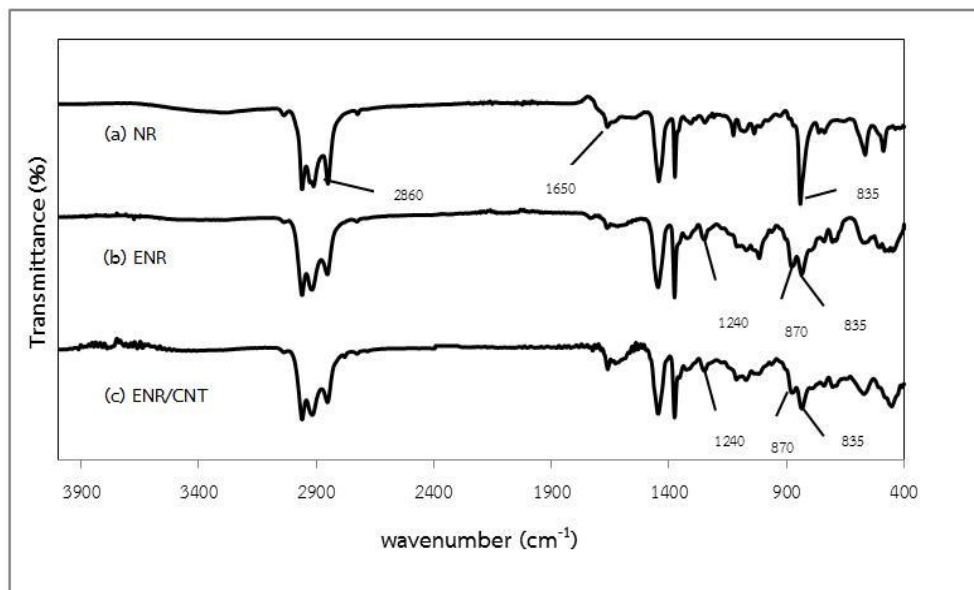
รูปที่ ข-3 FT-IT สเปกตรัม ของยาง NR(a)เปรียบเทียบกับยาง ENR(b)ที่ได้จากการใช้  
สูตรที่ 3 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



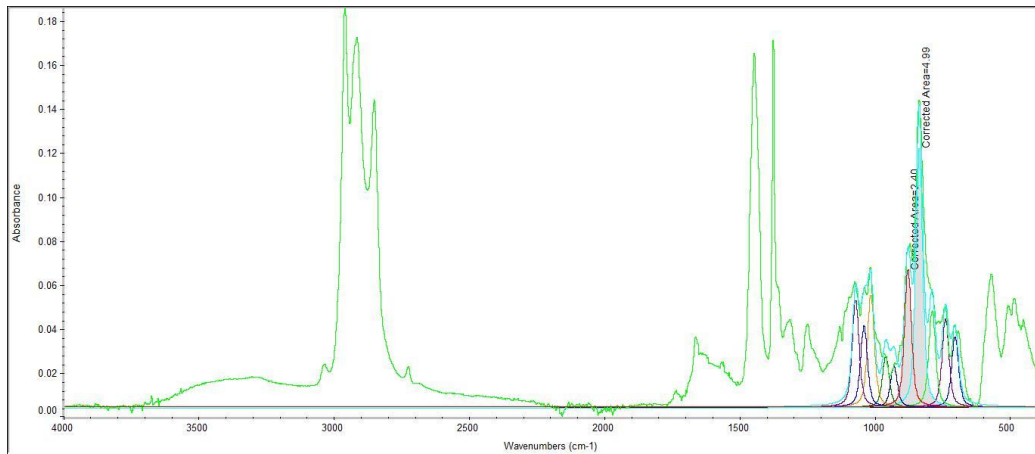
รูปที่ ข-4 FT-IT สเปกตรัม ของ CNTs



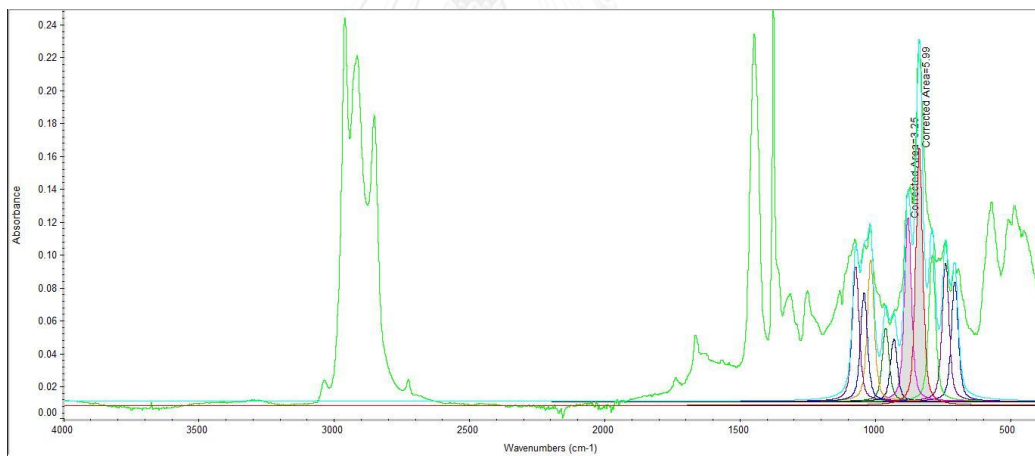
รูปที่ ข-5 FT-IT สเปกตรัม ของยาง (a)ENR เปรียบเทียบกับยาง (b)ENR/CNT นาโนคอมพอสิต



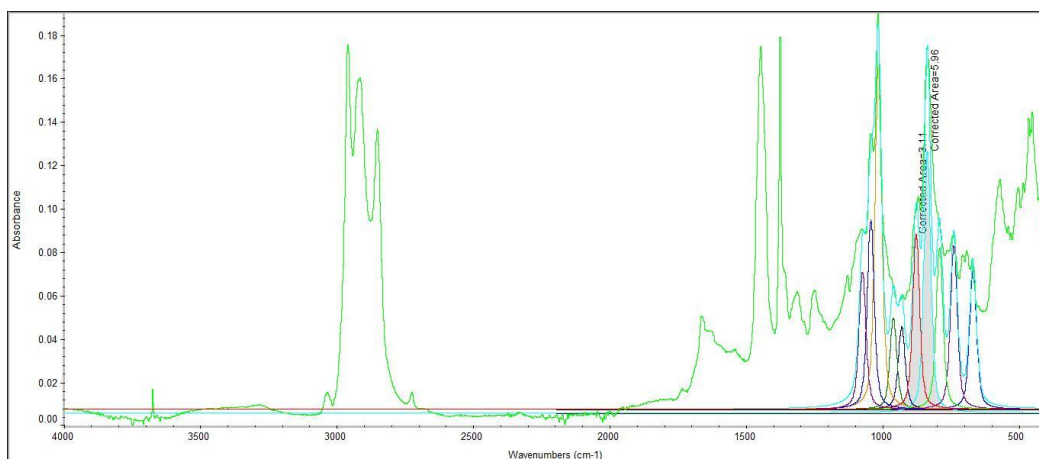
รูปที่ ข-6 FT-IT สเปกตรัม ของยาง NR(a), ยาง ENR(b) เปรียบเทียบกับ  
ยาง ENR/CNT นาโนคอมพอสิต (c)



รูปที่ ข-7 ตัวอย่างการนำค่าของอัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (mole% epoxidation) ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ซ์ จากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR (32.47%)



รูปที่ ข-8 ตัวอย่างการนำค่าของอัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (mole% epoxidation) ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ซ์ จากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR (35.17%)



รูปที่ ข-9 ตัวอย่างการนำค่าของอัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (mole% epoxidation) ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ จากการใช้ FT-IR (34.28%)



**ภาคผนวก ค**  
**ผลการทดสอบค่า pH**

ค่ากรด – เบส ของของยางธรรมชาติ, ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต พร้อมทั้งนำ อินซิทู-นาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับนาโนคอมพอสิตอ้างอิง (Compounding nanocomposites) ที่เตรียมได้จากการใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยตรงในน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์-30

**ตารางที่ ค-1** ค่ากรด – เบส ของของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต ในระบบ In-situ

Sample	Before	After
NR	6.90	6.90
ENR-30	2.85	7.00
In-situ ENR/0.5 phr CNT	2.67	7.10
In-situ ENR/1.0 phr CNT	2.65	7.00
In-situ ENR/1.5 phr CNT	2.43	7.10
In-situ ENR/2.0 phr CNT	2.39	6.90
In-situ ENR/2.5 phr CNT	2.35	7.00

ตารางที่ ค-2 ค่ากรด – เบส ของของยางธรรมชาติ, ยาง ENR30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต  
ในระบบ Compounding

Sample	Before	After
NR	6.90	6.90
ENR-30	2.85	7.00
Compounding ENR/0.5 phr CNT	2.70	7.00
Compounding ENR/1.0 phr CNT	2.62	7.20
Compounding ENR/1.5 phr CNT	2.53	7.10
Compounding ENR/2.0 phr CNT	2.44	7.00
Compounding ENR/2.5 phr CNT	2.36	6.90





**ภาคผนวก ง**  
**ผลการตรวจสอบพฤติกรรมการบ่ม**

**ตารางที่ ง-1** ผลการทดสอบเวลาสคอรัช ( $t_{s2}$ ) เวลาการคงรูป ( $t_{90}$ ) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min and max torq)

Sample	$t_{s2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	min torq (in.lbs.)	max torq (in.lbs.)
NR	8.50	17.10	0.70	5.33
ENR-30	8.10	16.6	0.36	4.86
In-situ ENR/0.5 phr CNT	8.66	17.20	0.59	5.45
In-situ ENR/1.0 phr CNT	9.70	18.40	0.45	5.26
In-situ ENR/1.5 phr CNT	10.20	19.80	0.38	5.62
In-situ ENR/2.0 phr CNT	10.50	19.40	0.29	5.49
In-situ ENR/2.5 phr CNT	9.00	15.00	0.13	4.57

**ตารางที่ ง-2** ผลการทดสอบเวลาสคอรัช ( $t_{s2}$ ) เวลาการคงรูป ( $t_{90}$ ) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min and max torq)

Sample	$t_{s2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	min torq (in.lbs.)	max torq (in.lbs.)
NR	8.11	16.55	0.7	5.33
ENR-30	8.46	17.11	0.36	4.86
Com ENR/0.5 phr CNT	5.35	11.90	0.43	5.2
Com ENR/1.0 phr CNT	11.57	15.13	0.11	2.95
Com ENR/1.5 phr CNT	12.23	16.85	0.11	3.21
Com ENR/2.0 phr CNT	12.68	16.33	0.1	2.86
Com ENR/2.5 phr CNT	10.73	16.71	0.08	3.54

ตารางที่ ง-3 สมบัติทาง Cure chaticracteris ในระบบ In-situ จากการทดสอบ ครั้งที่ 1

	NR	ENR-30	In-situ ENR/0.5 phr CNT	In-situ ENR/1.0 phr CNT	In-situ ENR/1.5 phr CNT	In-situ ENR/2.0 phr CNT	In-situ ENR/2.5 phr CNT
$M_L$	0.63	0.57	0.59	0.15	0.38	0.29	0.13
$M_H$	4.77	4.94	5.45	5.26	5.62	5.49	4.57
$T_{s2}$	10.92	11.17	8.66	10.51	7.79	9.02	10.24
$T_{c90}$	18.15	18.17	16.45	18.36	17.31	16.38	17.19
$T_{c100}$	55.38	39.13	37.67	40.29	38.62	32.32	42.01
$T_{c95}$	21.44	21.36	19.95	21.83	20.44	18.70	19.78
$M_H-M_L$	4.14	4.38	4.85	5.10	5.24	5.26	4.44
<u>Mx@tc50</u>	0.47	0.48	0.52	0.54	0.48	0.60	0.46

ตารางที่ ง-4 สมบัติทาง Cure chaticracteris ในระบบ In-situ จากการทดสอบ ครั้งที่ 2

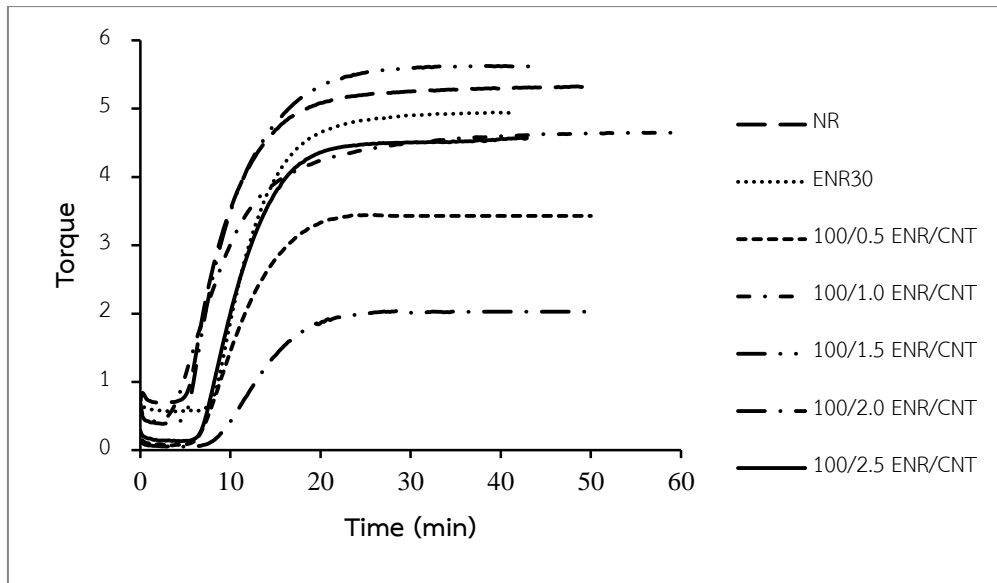
	NR	ENR-30	In-situ ENR/0.5 phr CNT	In-situ ENR/1.0 phr CNT	In-situ ENR/1.5 phr CNT	In-situ ENR/2.0 phr CNT	In-situ ENR/2.5 phr CNT
$M_L$	0.70	0.36	0.07	0.06	0.13	0.05	0.09
$M_H$	5.33	4.86	3.44	0.70	1.34	2.04	4.27
$T_{s2}$	8.11	8.46	11.84	12.36	12.87	11.77	9.23
$T_{c90}$	16.55	17.11	17.19	26.07	19.81	19.39	14.98
$T_{c100}$	50.02	15.82	25.62	46.82	48.05	28.80	22.96
$T_{c95}$	20.47	20.53	19.08	32.75	24.85	21.70	16.77
$M_H-M_L$	4.63	4.50	3.37	0.63	1.21	1.99	4.18
<u>Mx@tc50</u>	0.46	0.43	0.33	0.06	0.13	0.19	0.48

ตารางที่ ง-5 สมบัติทาง Cure chaticracteris ในระบบ Compounding จากการทดสอบ ครั้งที่ 1

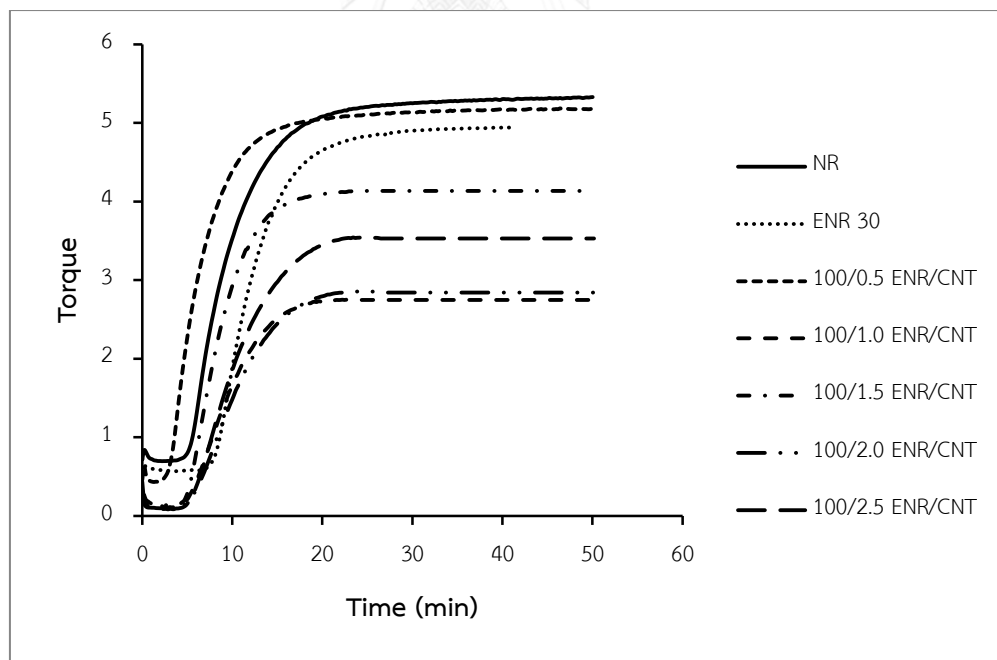
	NR	ENR-30	Com ENR/0.5 phr CNT	Com ENR/1.0 phr CNT	Com ENR/1.5 phr CNT	Com ENR/2.0 phr CNT	Com ENR/2.5 phr CNT
M <sub>L</sub>	0.63	0.57	0.43	0.11	0.11	0.08	0.09
M <sub>H</sub>	4.77	4.94	5.20	2.95	3.21	3.92	4.95
T <sub>s2</sub>	10.92	11.17	5.35	11.57	12.23	9.11	10.05
T <sub>c90</sub>	18.15	18.17	11.90	15.13	16.85	15.14	20.40
T <sub>c100</sub>	55.38	39.13	48.41	25.78	26.5	23.39	29.88
T <sub>c95</sub>	21.44	21.36	15.76	11.17	19.33	16.99	23.22
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	4.14	4.38	4.77	2.85	3.1	3.84	4.86
<u>Mx@tc50</u>	0.47	0.48	0.64	0.31	0.30	0.39	0.36

ตารางที่ ง-6 สมบัติทาง Cure chaticracteris ในระบบ Compounding จากการทดสอบ ครั้งที่ 2

	NR	ENR-30	Com ENR/0.5 phr CNT	Com ENR/1.0 phr CNT	Com ENR/1.5 phr CNT	Com ENR/2.0 phr CNT	Com ENR/2.5 phr CNT
M <sub>L</sub>	0.70	0.36	0.44	0.11	0.13	0.10	0.08
M <sub>H</sub>	5.33	4.86	5.19	2.75	4.14	2.86	3.54
T <sub>s2</sub>	8.11	8.46	5.23	12.02	8.19	12.68	10.73
T <sub>c90</sub>	16.55	17.11	12.19	14.78	13.39	16.33	16.71
T <sub>c100</sub>	50.02	15.82	46.85	22.21	24.05	24.79	23.40
T <sub>c95</sub>	20.47	20.53	15.82	16.49	15.51	18.22	18.71
M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	4.63	4.50	4.75	2.64	4.01	2.76	3.46
<u>Mx@tc50</u>	0.46	0.43	0.59	0.28	0.5	0.27	0.33



รูปที่ ง-1 MDR ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต  
ในระบบ In-situ



รูปที่ ง-2 MDR ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต  
ในระบบ Compounding

**ภาคผนวก จ**  
**ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล**

**ตาราง จ-1** ผลการทดสอบสมบัติด้านการดึง (Tensile strength)(MPa) ในระบบ In-situ

No.	NR	ENR-30	In-situ ENR/0.5 phr CNT	In-situ ENR/1.0 phr CNT	In-situ ENR/1.5 phr CNT	In-situ ENR/2.0 phr CNT	In-situ ENR/2.5 phr CNT
1	23.96	21.80	22.16	21.35	25.03	27.96	19.75
2	24.22	21.88	21.88	22.40	22.51	25.18	18.84
3	24.10	22.86	20.90	21.60	24.96	25.41	18.77
4	24.35	24.17	20.27	26.03	23.05	27.64	17.96
5	22.66	24.38	20.93	23.06	24.90	26.52	20.68
Average	23.86	23.32	21.23	22.89	24.09	26.54	19.20
SD	0.69	1.22	0.77	1.88	1.21	2.65	1.04

**ตาราง จ-2** ผลการทดสอบสมบัติด้านการดึง (Tensile strength)(MPa) ในระบบ Compounding

No.	NR	ENR-30	Com ENR/0.5 phr CNT	Com ENR/1.0 phr CNT	Com ENR/1.5 phr CNT	Com ENR/2.0 phr CNT	Com ENR/2.5 phr CNT
1	23.96	21.80	20.06	22.89	17.82	11.57	15.28
2	24.22	21.88	18.88	23.00	16.91	9.49	16.40
3	24.10	22.86	18.93	22.14	19.19	9.11	15.00
4	24.35	24.17	18.23	22.74	19.89	7.51	14.30
5	22.66	24.38	21.68	22.74	16.72	9.11	15.20
Average	23.86	23.32	19.55	22.70	18.11	9.36	15.24
SD	0.69	1.22	1.36	0.33	1.40	1.45	0.76

ตาราง จ-3 ร้อยละการยืดตัว ณ จุดขาด (%elongation at break) ในระบบ In-situ

No.	NR	ENR-30	In-situ ENR/0.5 phr CNT	In-situ ENR/1.0 phr CNT	In-situ ENR/1.5 phr CNT	In-situ ENR/2.0 phr CNT	In-situ ENR/2.5 phr CNT
1	745.5	651.2	679.8	661.1	699.4	657.1	576.2
2	737.2	708.8	658.0	651.0	672.1	668.8	580.9
3	703.7	671.7	667.6	664.3	700.1	703.2	602.6
4	727.5	680.2	633.9	725.1	675.7	717.4	595.7
5	719.0	657.1	673.3	717.0	710.6	730.0	600.5
Average	726.58	673.80	662.52	683.70	691.58	695.30	591.18
SD	16.22	22.69	17.89	34.57	16.78	31.29	11.91

ตาราง จ-4 ร้อยละการยืดตัว ณ จุดขาด (%elongation at break) ในระบบ Compounding

No.	NR	ENR-30	Com ENR/0.5 phr CNT	Com ENR/1.0 phr CNT	Com ENR/1.5 phr CNT	Com ENR/2.0 phr CNT	Com ENR/2.5 phr CNT
1	745.5	651.2	709.1	670.3	588.6	527.8	687.0
2	737.2	708.8	696.9	666.3	602.4	444.5	642.0
3	703.7	671.7	723.0	673.3	635.4	521.3	657.3
4	727.5	680.2	697.8	699.4	590.0	455.1	632.7
5	719.0	657.1	721.2	674.0	683.6	472.2	683.4
Average	726.58	673.80	709.60	676.66	620.00	484.18	660.48
SD	16.22	22.69	12.39	13.07	40.24	38.22	24.25

ตาราง จ-5 มอดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain)(MPa) ในระบบ In-situ

No.	NR	ENR-30	In-situ ENR/0.5 phr CNT	In-situ ENR/1.0 phr CNT	In-situ ENR/1.5 phr CNT	In-situ ENR/2.0 phr CNT	In-situ ENR/2.5 phr CNT
1	1.69	2.26	2.10	2.17	2.29	2.47	2.32
2	1.69	1.86	2.16	2.16	2.13	2.02	2.18
3	1.96	2.10	2.13	2.23	2.39	2.56	2.34
4	1.83	2.20	2.14	2.24	2.19	2.52	2.29
5	1.75	2.10	2.12	2.18	2.33	2.55	2.21
Average	1.78	2.11	2.13	2.19	2.26	2.42	2.27
SD	0.12	0.15	0.02	0.04	0.11	0.23	0.07

ตาราง จ-6 มอดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain) (MPa) ในระบบ Compounding

No.	NR	ENR-30	Com ENR/0.5 phr CNT	Com ENR/1.0 phr CNT	Com ENR/1.5 phr CNT	Com ENR/2.0 phr CNT	Com ENR/2.5 phr CNT
1	1.69	2.26	2.20	2.00	2.17	2.50	1.91
2	1.69	1.76	1.90	2.15	2.15	2.37	2.11
3	1.96	2.10	2.35	1.90	2.16	2.23	1.99
4	1.83	2.20	1.73	2.07	2.07	2.43	2.06
5	1.75	2.10	2.05	2.10	2.13	2.19	1.91
Average	1.78	2.09	2.05	2.04	2.13	2.34	2.00
SD	0.12	0.19	0.25	0.10	0.04	0.13	0.09

ตาราง จ-7 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tear strength) (N/mm) ในระบบ In-situ

No.	NR	ENR-30	In-situ ENR/0.5 phr CNT	In-situ ENR/1.0 phr CNT	In-situ ENR/1.5 phr CNT	In-situ ENR/2.0 phr CNT	In-situ ENR/2.5 phr CNT
1	35.0	33.0	36.3	33.1	35.1	35.4	29.4
2	33.0	33.2	34.5	34.6	35.7	34.0	30.5
3	36.6	35.2	34.8	34.5	34.5	33.7	28.2
4	34.0	34.3	36.3	33.0	33.0	34.8	30.1
5	33.0	35.3	37.1	34.5	34.0	35.3	29.0
Average	34.32	34.20	35.80	33.94	34.46	34.64	29.44
SD	1.52	1.08	1.10	0.81	1.04	0.76	0.91

ตาราง จ-8 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tear strength) (N/mm) ในระบบ Compounding

No.	NR	ENR-30	Com ENR/0.5 phr CNT	Com ENR/1.0 phr CNT	Com ENR/1.5 phr CNT	Com ENR/2.0 phr CNT	Com ENR/2.5 phr CNT
1	35.0	33.0	23.80	20.50	28.30	19.10	22.5
2	33.0	33.2	22.40	20.00	28.70	20.20	20.9
3	36.6	35.2	22.30	19.00	27.1	18.00	19.5
4	34.0	34.3	21.90	22.90	29.20	21.30	21.2
5	33.0	35.3	22.30	18.40	29.30	17.60	19.3
Average	34.32	34.20	22.54	20.20	28.88	19.24	20.68
SD	1.52	1.08	0.73	1.74	0.46	1.53	1.32



ตาราง จ-9 ผลรวมค่าการทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในระบบ In-situ

Composition	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 300% strain (MPa)	Tear Strength (N/mm)	Hardness
NR	23.96	726.58	1.8	34.3	44.60
ENR-30	23.32	673.8	2.1	34.2	45.50
In-situ ENR / 0.5 phr CNT	21.23	662.52	2.1	35.8	47.60
In-situ ENR / 1.0 phr CNT	22.89	683.7	2.2	33.9	49.20
In-situ ENR / 1.5 phr CNT	24.09	691.58	2.3	34.5	49.60
In-situ ENR / 2.0 phr CNT	26.54	695.3	2.4	34.6	50.50
In-situ ENR/ 2.5 phr CNT	19.2	591.18	2.3	29.4	47.80

ตาราง จ-10 ผลรวมค่าการทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในระบบ Compounding

Composition	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus at 300% strain (MPa)	Tear Strength (N/mm)	Hardness
NR	24.0	726.6	1.8	34.3	44.6
ENR-30	23.3	673.8	2.1	34.2	45.5
Com ENR /0.5 phr CNT	19.6	709.6	2.0	22.5	44.5
Com ENR /1.0 phr CNT	22.7	676.7	2.0	20.2	45.4
Com ENR /1.5 phr CNT	18.1	620.0	2.1	28.9	46.0
Com ENR /2.0 phr CNT	9.4	484.2	2.3	19.2	49.6
Com ENR /2.5 phr CNT	15.2	660.5	2.0	20.7	47.3

**ภาคผนวก จ**  
**ผลการทดสอบความต้านทานน้ำมัน**

**ตาราง จ-1** ความต้านทานน้ำมันของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ

Composition	ASTM Oil No.1	IRM 903 Oil
NR	141.4	363.2
ENR-30	43.8	260.1
In-situ ENR/0.5 phr CNT	41.1	251.3
In-situ ENR/1.0 phr CNT	36.7	199.3
In-situ ENR/1.5 phr CNT	35.4	193.6
In-situ ENR/2.0 phr CNT	30.5	186.4
In-situ ENR/2.5 phr CNT	32.2	244.5

**ตาราง จ-2** ความต้านทานน้ำมันของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding

Composition	ASTM Oil No.1	IRM 903 Oil
NR	141.4	363.2
ENR-30	43.8	260.1
Compounding ENR/0.5 phr CNT	39.0	245.9
Compounding ENR/1.0 phr CNT	35.6	223.0
Compounding ENR/1.5 phr CNT	33.7	199.3
Compounding ENR/2.0 phr CNT	30.2	183.2
Compounding ENR/2.5 phr CNT	26.7	236.4

**ภาคผนวก ข**  
**ผลการทดสอบความแข็ง**

**ตาราง ข-1** ความแข็งของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต  
ในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ

No.	NR	ENR-30	In-situ ENR /0.5 phr CNT	In-situ ENR /1.0 phr CNT	In-situ ENR /1.5 phr CNT	In-situ ENR /2.0 phr CNT	In-situ ENR /2.5 phr CNT
1	45.00	45.00	47.00	49.00	49.00	50.00	48.00
2	45.00	46.00	51.00	48.00	50.00	53.00	47.00
3	46.00	45.00	46.00	49.00	49.00	52.00	49.00
4	47.00	46.00	48.00	49.00	50.00	49.00	46.00
5	45.00	45.00	48.00	50.00	49.00	49.00	46.50
6	43.00	46.00	46.00	47.00	49.00	53.00	48.00
7	44.00	47.00	48.00	51.00	50.00	49.00	48.00
8	44.00	45.00	48.00	51.00	50.00	49.00	48.00
9	42.00	45.00	48.00	48.00	50.00	49.00	49.50
10	45.00	45.00	46.00	50.00	50.00	52.00	48.00
Average	44.60	45.50	47.60	49.20	49.60	50.50	47.80
SD	1.43	0.71	1.51	1.32	0.52	1.78	1.06

ตาราง ข-2 ความแข็งของของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต  
ในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding

No.	NR	ENR-30	Com ENR /0.5 phr CNT	Com ENR /1.0 phr CNT	Com ENR /1.5 phr CNT	Com ENR /2.0 phr CNT	Com ENR /2.5 phr CNT
1	45.00	45.00	46.00	47.00	46.00	51.00	47.50
2	45.00	46.00	43.00	45.00	48.00	49.00	47.00
3	46.00	45.00	44.00	45.00	42.00	50.00	47.00
4	47.00	46.00	46.00	44.00	47.00	48.00	48.50
5	45.00	45.00	43.00	46.00	47.00	50.00	46.50
6	43.00	46.00	45.00	47.00	46.00	51.00	48.00
7	44.00	47.00	46.00	45.00	48.00	49.00	46.50
8	44.00	45.00	43.00	45.00	42.00	50.00	48.00
9	42.00	45.00	44.00	44.00	47.00	48.00	47.50
10	45.00	45.00	45.00	46.00	47.00	50.00	47.00
Average	44.60	45.50	44.50	45.40	46.00	49.60	47.35
SD	1.43	0.71	1.27	1.08	2.21	1.08	0.67

**ภาคผนวก ข**  
**ผลการทดสอบทางความร้อน**

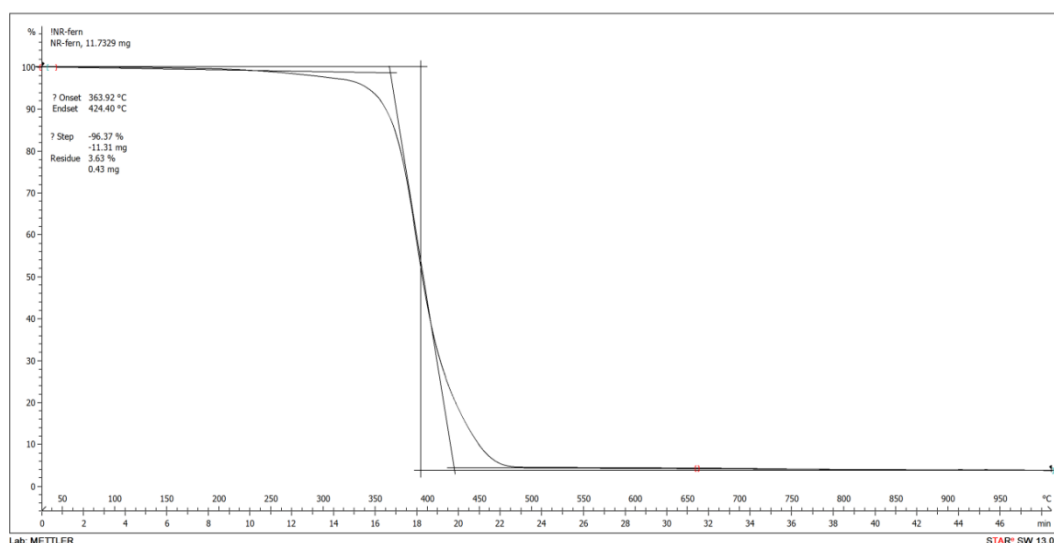
**ตารางที่ ข-1** ลักษณะสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในระบบ In-situ

Composition	$T_g$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{end\ set}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Char (%)
NR	-60.0	363.7	394.7	422.6	389.6	3.6
ENR-30	-51.0	375.3	405.7	427.9	399.2	3.4
ENR-30/CNT						
100/0.5	-49.2	375.3	406.0	428.0	399.5	3.4
100/1.0	-40.0	375.4	406.3	428.0	398.4	4.3
100/1.5	-39.0	375.7	407.3	429.0	398.5	5.4
100/2.0	-38.9	376.6	408.0	429.2	399.8	7.7
100/2.5	-40.5	374.1	403.0	425.4	395.7	7.8

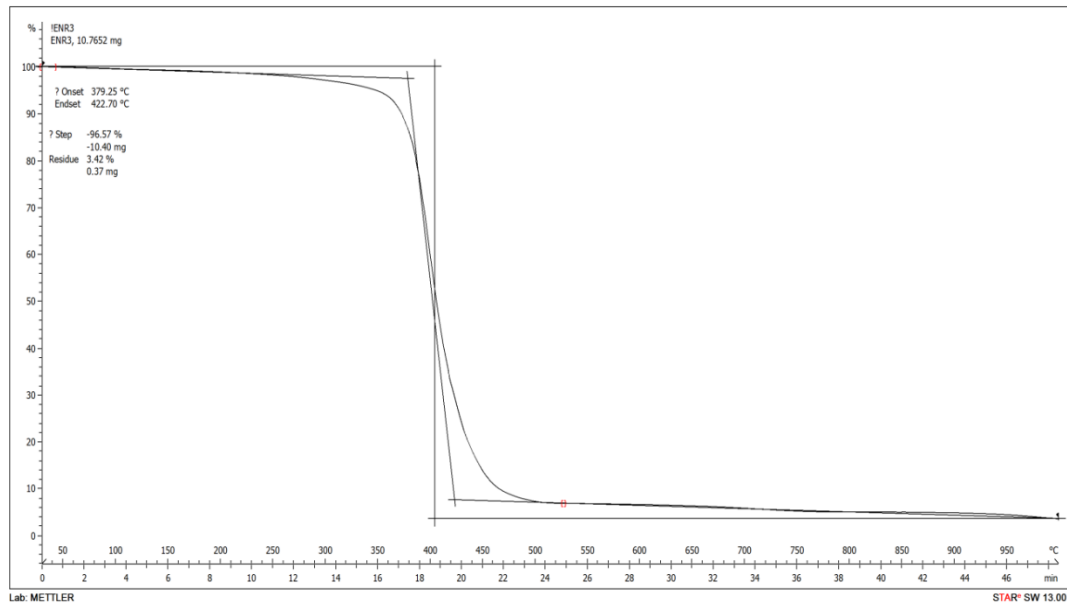
**ตารางที่ ข-2** ลักษณะสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในระบบ Compounding

Composition	$T_g$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{end\ set}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Char (%)
NR	-60.0	363.7	394.7	422.6	389.6	3.6
ENR-30	-51.0	375.3	405.7	427.9	399.2	3.4
ENR-30/CNT						
100/0.5	-37.5	374.9	403.0	427.4	398.1	2.8
100/1.0	-37.0	375.7	404.0	427.9	395.3	5.4
100/1.5	-35.8	371.2	402.4	417.9	394.7	6.2
100/2.0	-34.9	364.6	401.5	429.7	389.4	6.7
100/2.5	-28.9	374.1	405.6	425.7	396.3	7.8

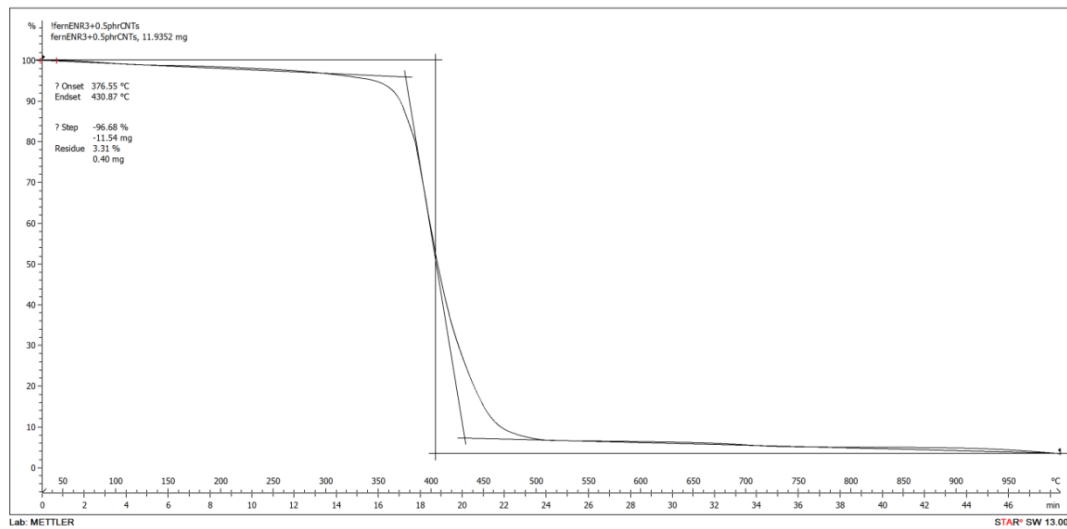
TGA Curve ของยางธรรมชาติ, ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต พร้อมทั้งนำ อินซิทู-นาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับนาโนคอมพอสิตอ้างอิง (Compounding nanocomposites) ที่เตรียมได้จากการใส่คาร์บอนนาโนทิวป์โดยตรงในน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์-30



**รูปที่ ข-1** TGA Curve ของยางธรรมชาติ (NR)

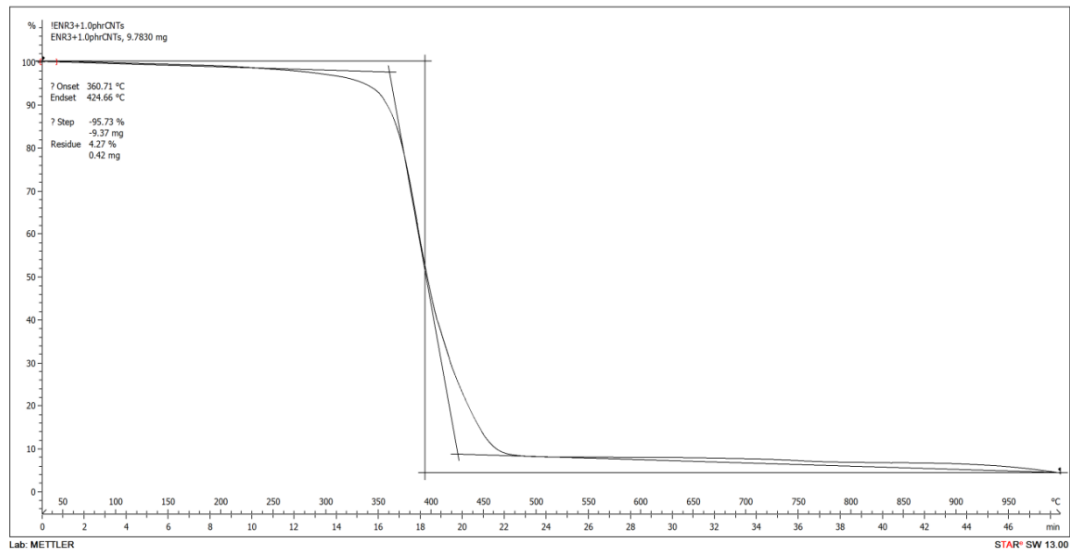


รูปที่ ซ-2 TGA Curve ของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ 30-35% โดยโมล (ENR-30)

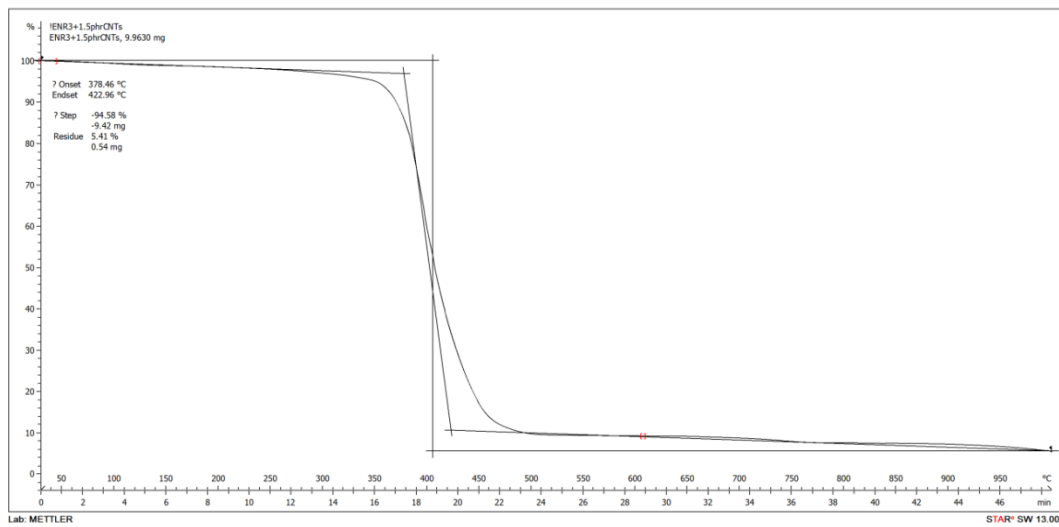


รูปที่ ซ-3 TGA Curve ของ In-situ ENR/0.5 phr CNT

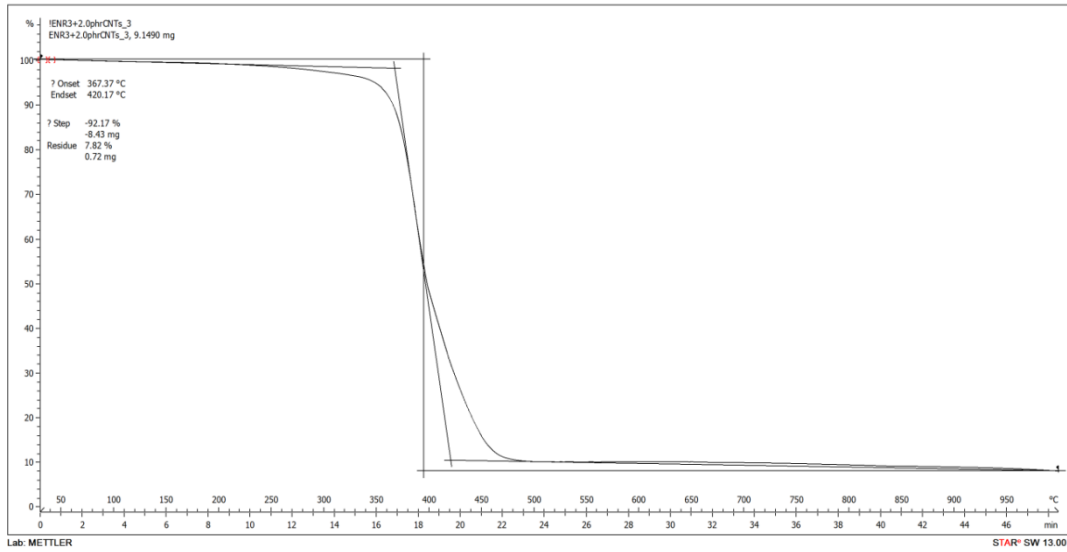




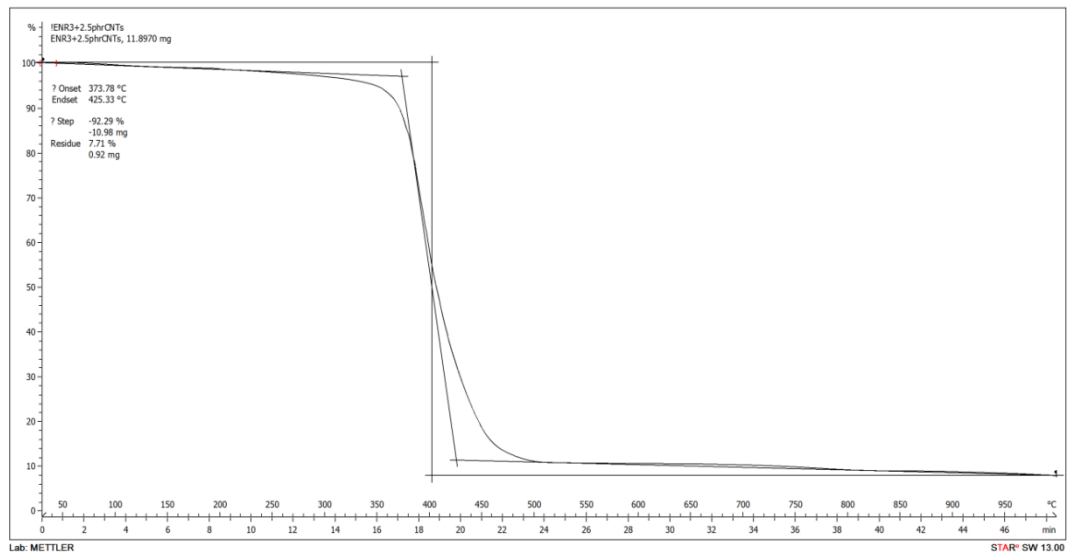
รูปที่ ๔-4 TGA Curve ของ In-situ ENR/1.0 phr CNT



รูปที่ ๔-5 TGA Curve ของ In-situ ENR/1.5 phr CNT

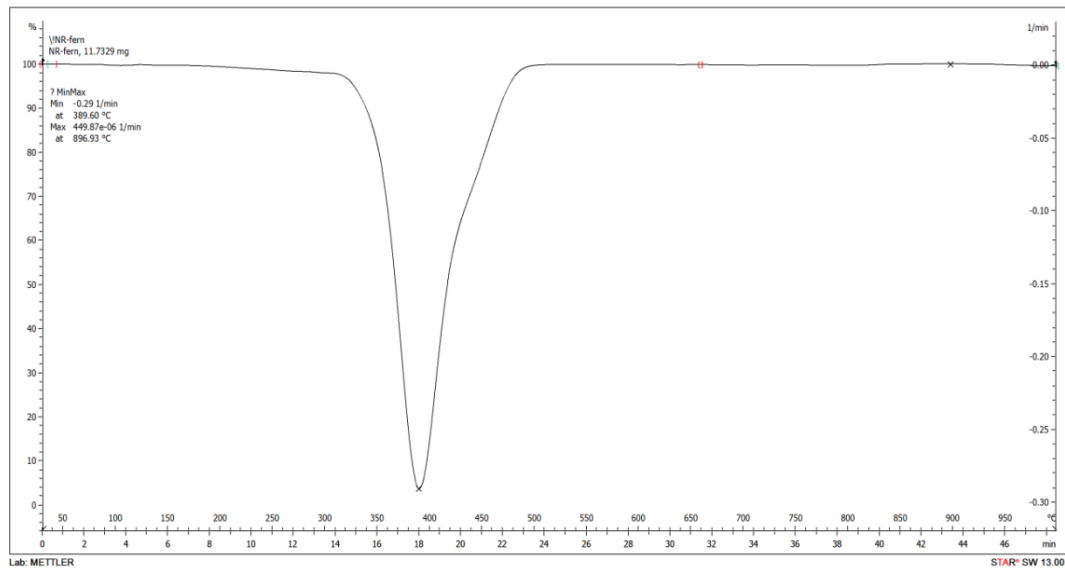


รูปที่ ๖-6 TGA Curve ของ In-situ ENR/2.0 phr CNT



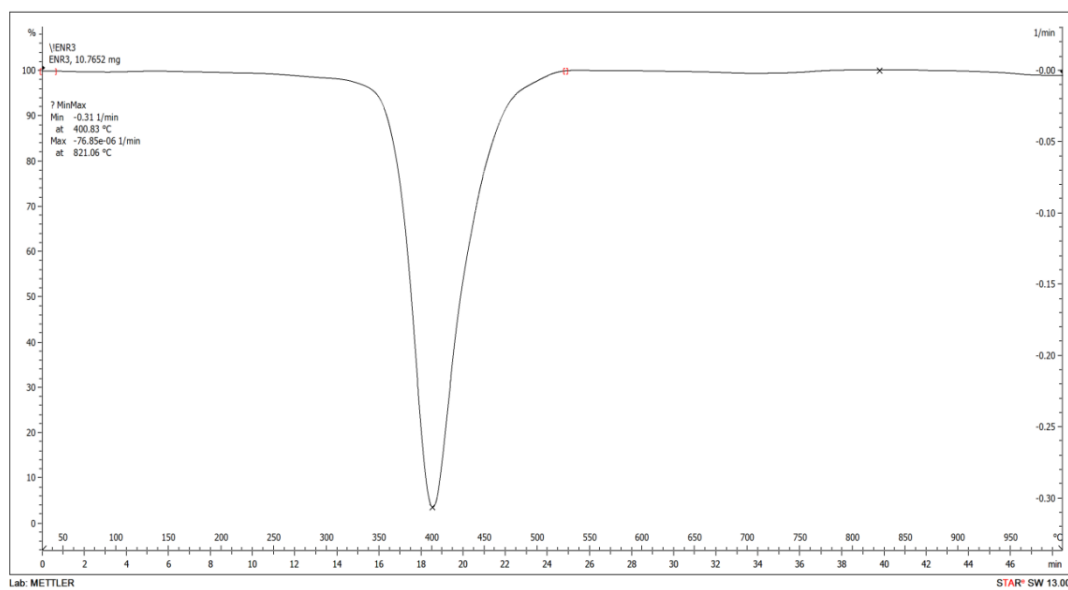
รูปที่ ๖-7 TGA Curve ของ In-situ ENR/2.5 phr CNT

DTG แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลต่ออุณหภูมิ ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ

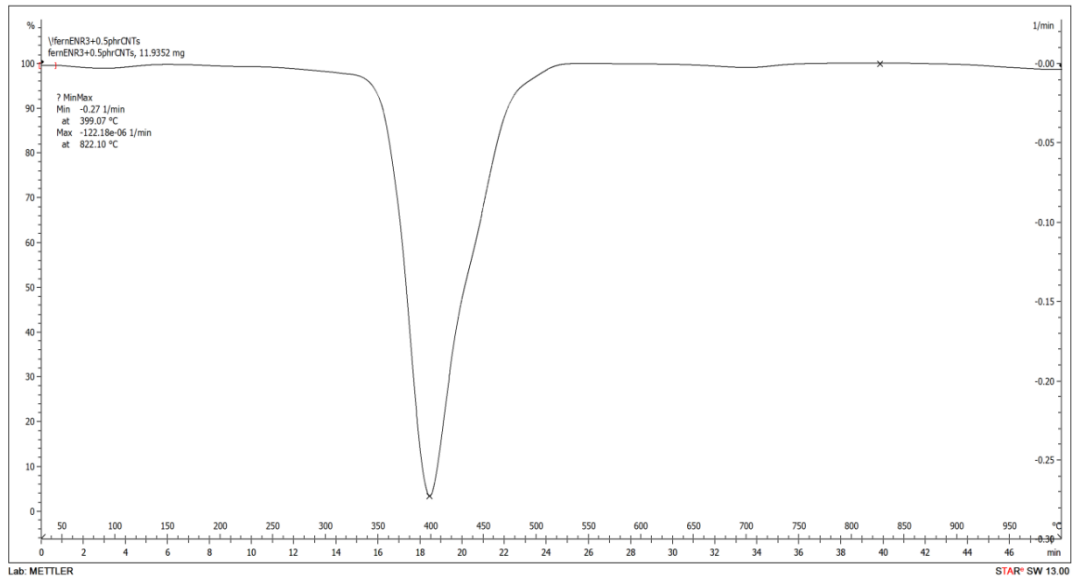


รูปที่ ซ-8 DTG Curve ของยางธรรมชาติ (NR)

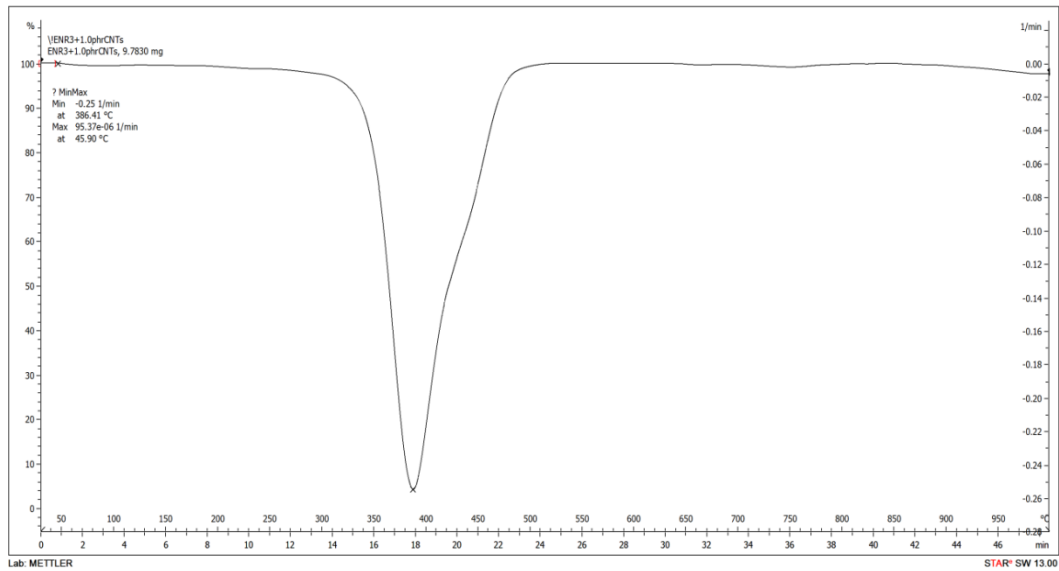
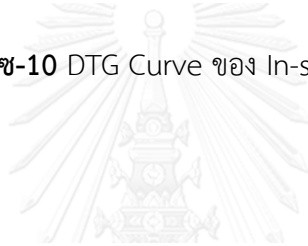
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



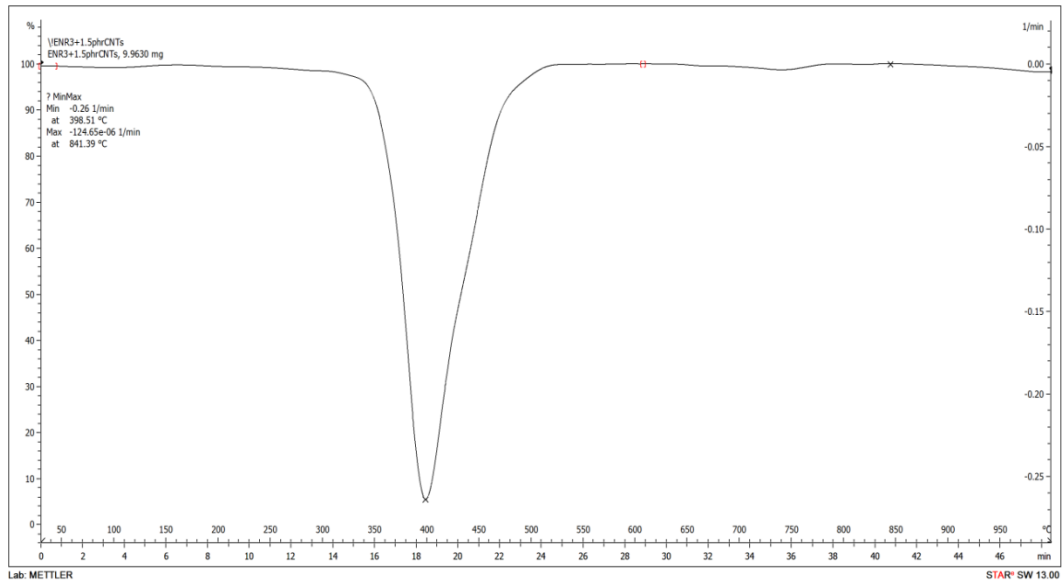
รูปที่ ซ-9 DTG Curve ของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไคซ์ 30-35% โดยโมล (ENR-30)



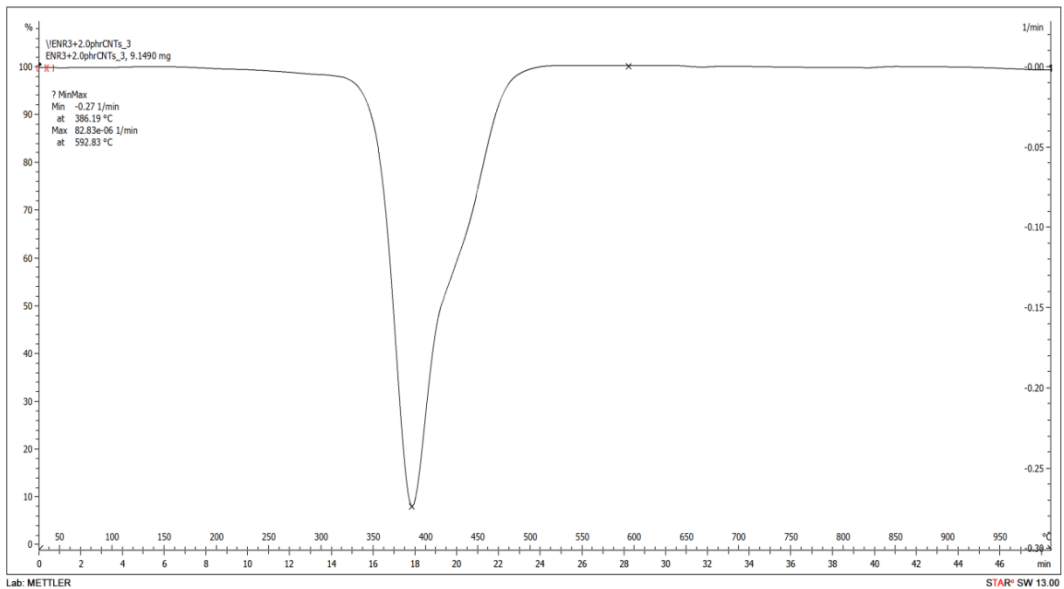
รูปที่ ๙-10 DTG Curve ของ In-situ ENR/0.5 phr CNT



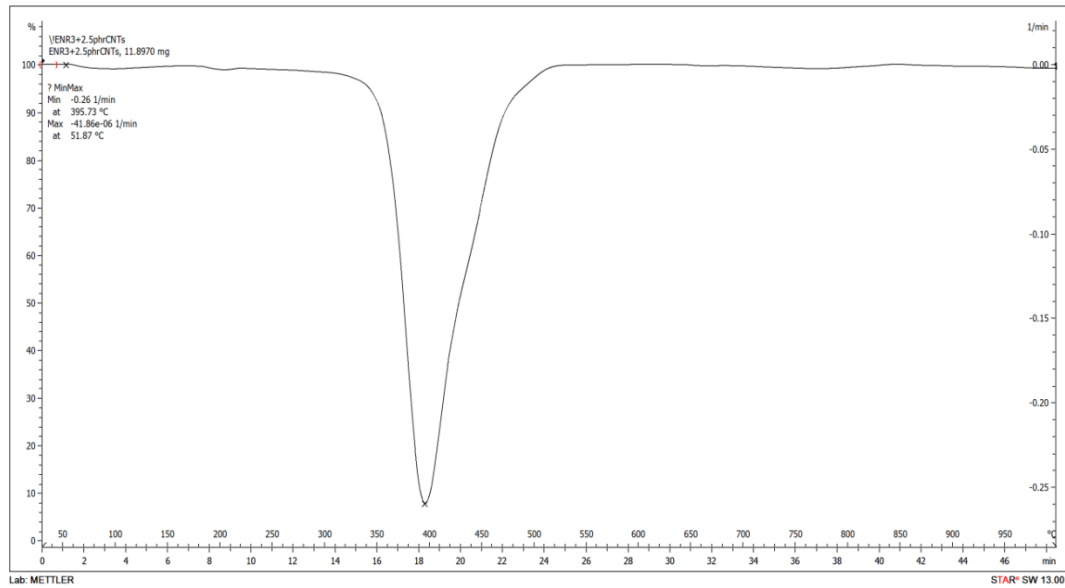
รูปที่ ๙-11 DTG Curve ของ In-situ ENR/1.0 phr CNT



รูปที่ ๗-12 DTG Curve ของ In-situ ENR/1.5 phr CNT

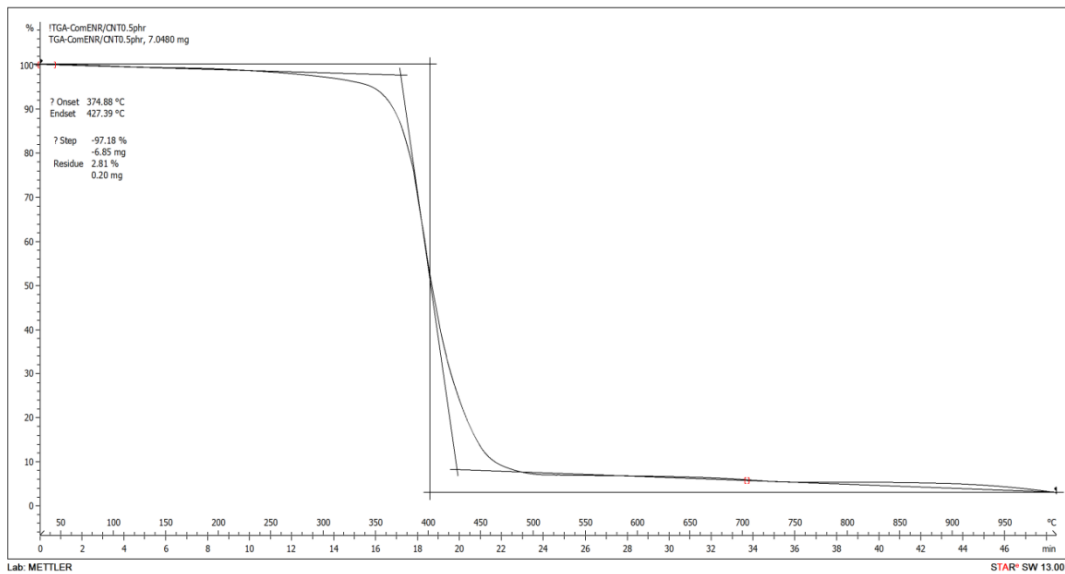


รูปที่ ๗-13 DTG Curve ของ In-situ ENR/2.0 phr CNT

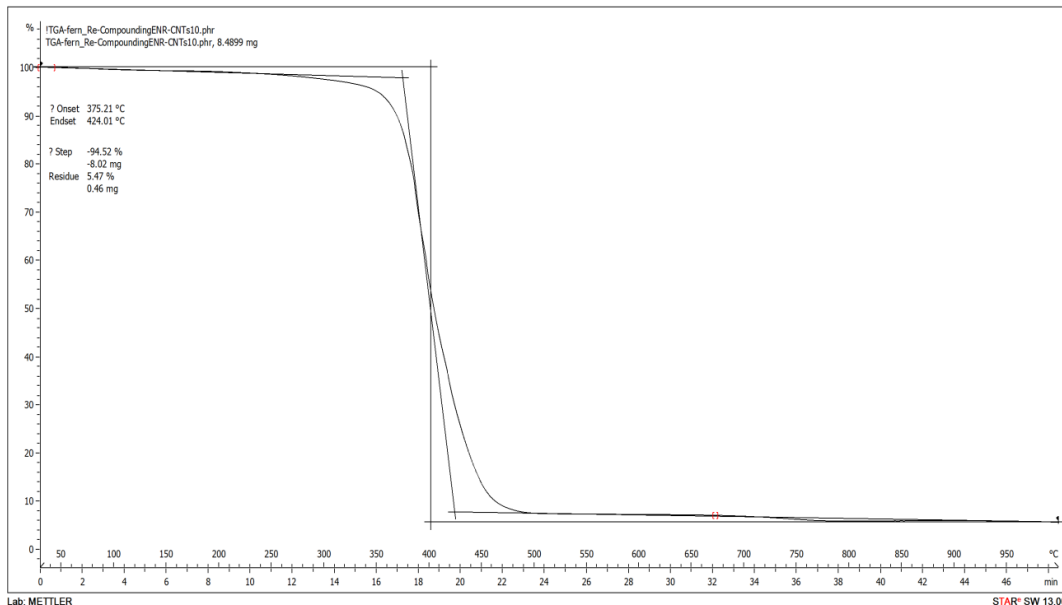


รูปที่ ซ-14 DTG Curve ของ In-situ ENR/2.5 phr CNT

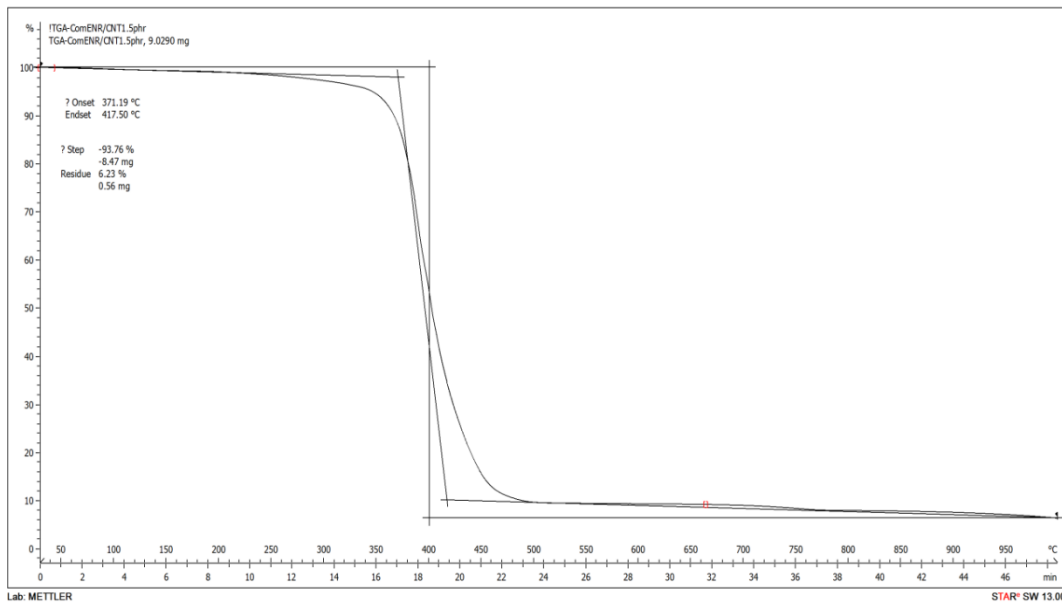
TGA โดยทดสอบสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding



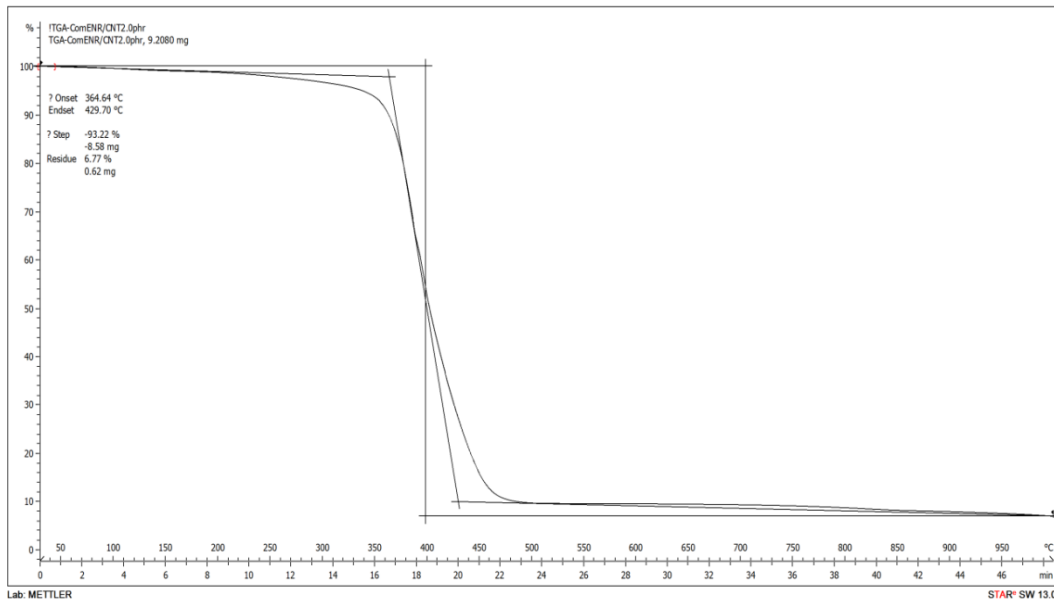
รูปที่ ซ-15 TGA Curve ของ Compounding ENR/0.5 phr CNT



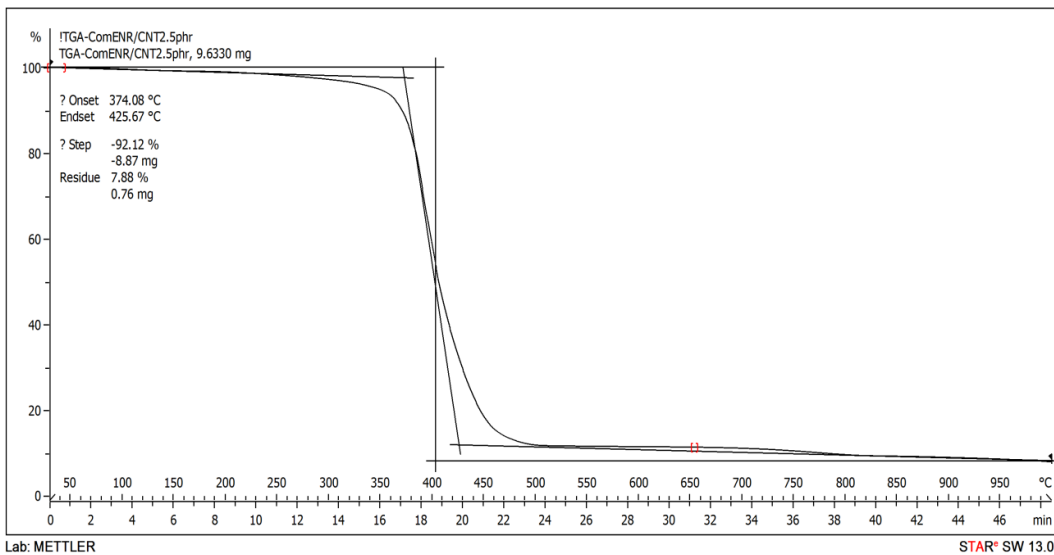
รูปที่ ซ-16 TGA Curve ของ Compounding ENR/1.0 phr CNT



รูปที่ ซ-17 TGA Curve ของ Compounding ENR/1.5 phr CNT



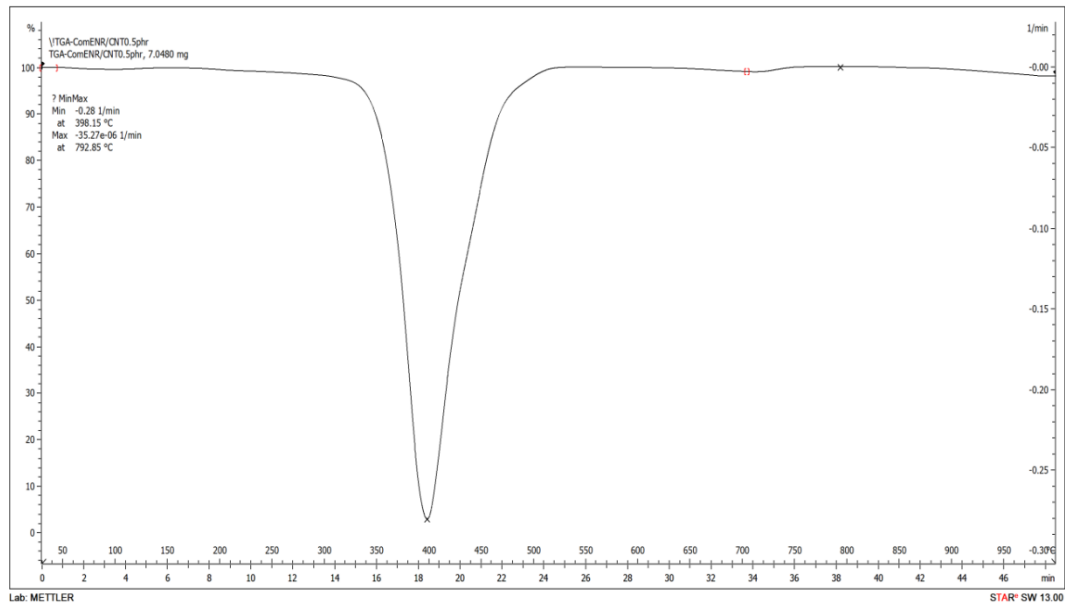
รูปที่ ซ-18 TGA Curve ของ Compounding ENR/2.0 phr CNT



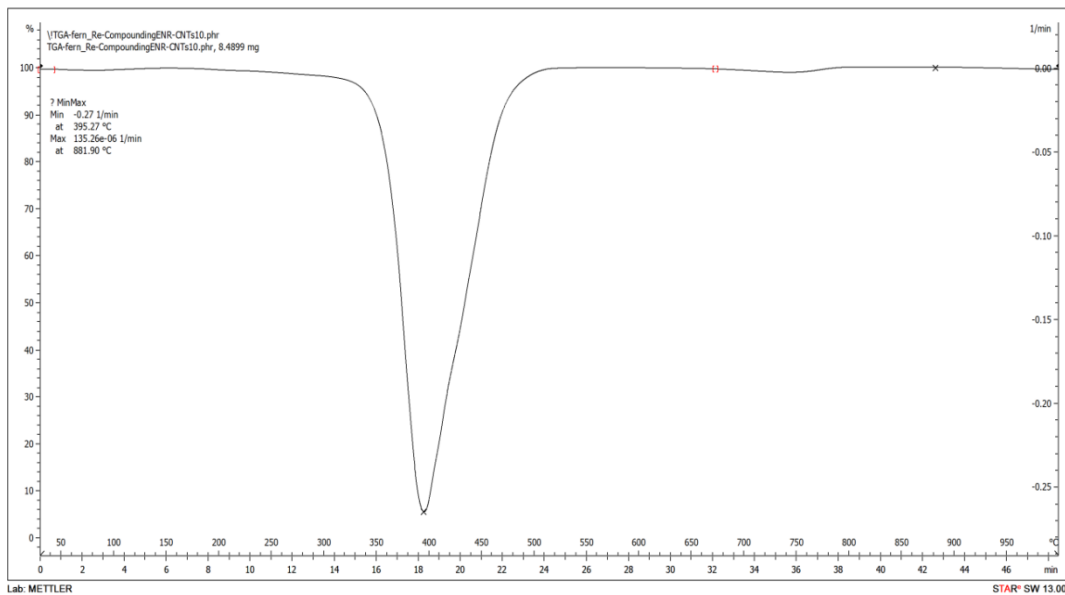
รูปที่ ซ-19 TGA Curve ของ Compounding ENR/2.5 phr CNT



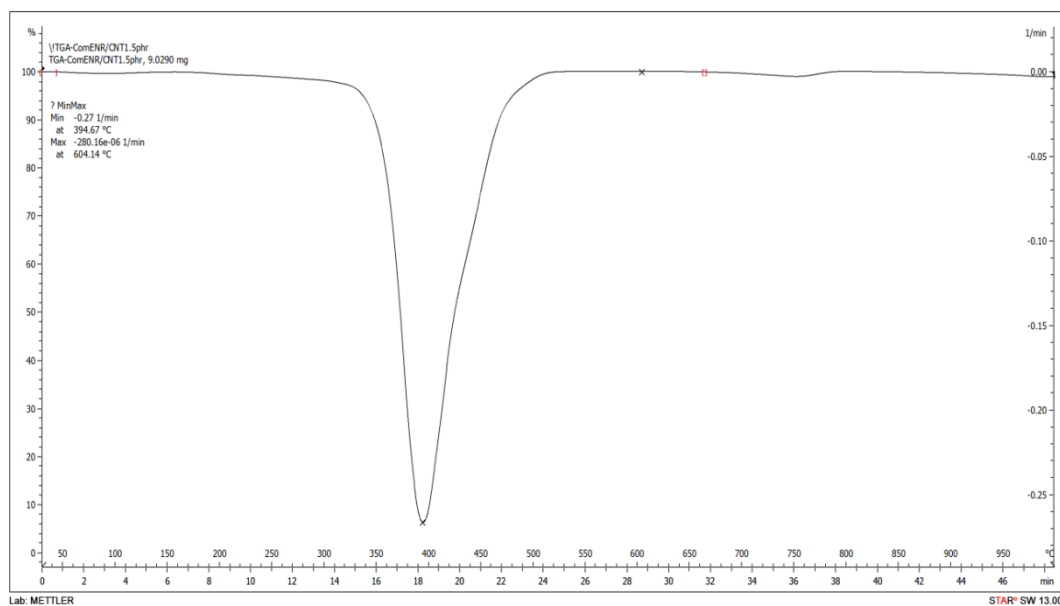
DTG แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงมวลต่ออุณหภูมิ ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในระบบ Compounding



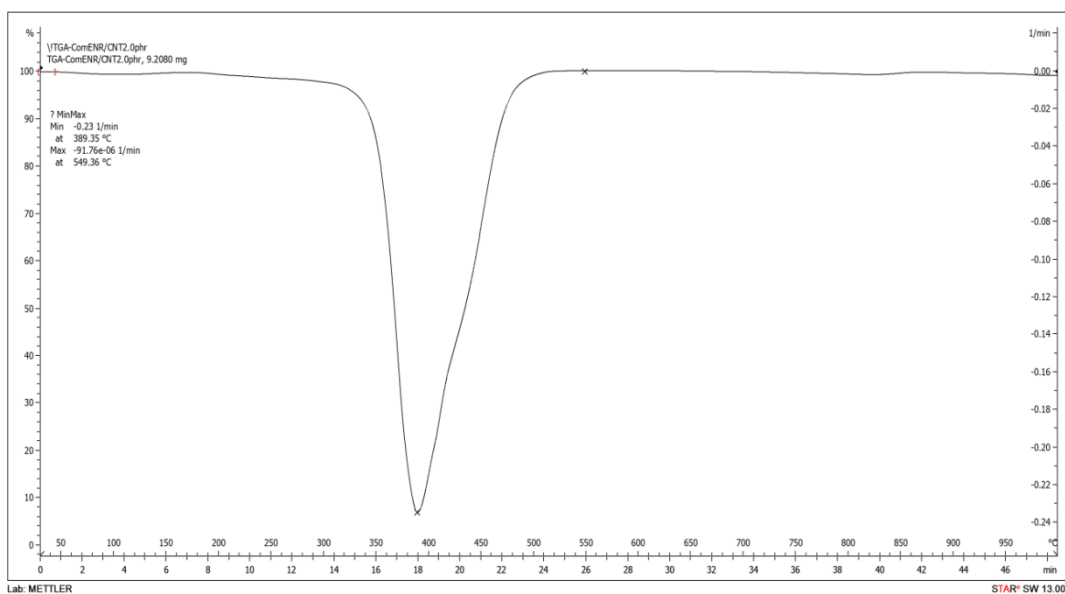
รูปที่ ซ-20 DTG Curve ของ Compounding ENR/0.5 phr CNT



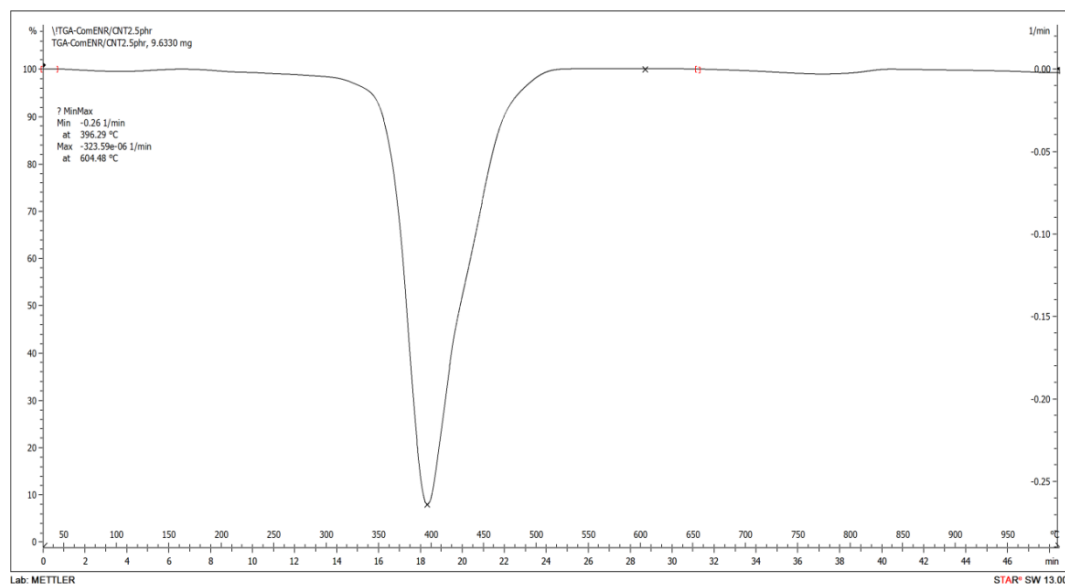
รูปที่ ซ-21 DTG Curve ของ Compounding ENR/1.0 phr CNT



รูปที่ ๒-22 DTG Curve ของ Compounding ENR/1.5 phr CNT

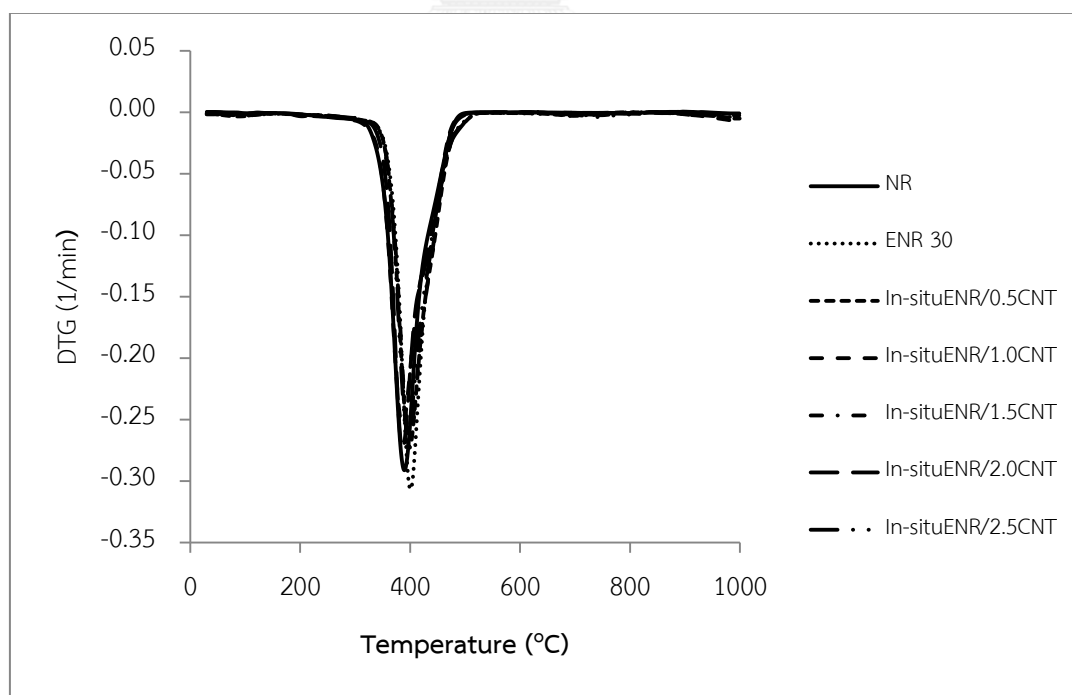


รูปที่ ๒-23 DTG Curve ของ Compounding ENR/2.0 phr CNT

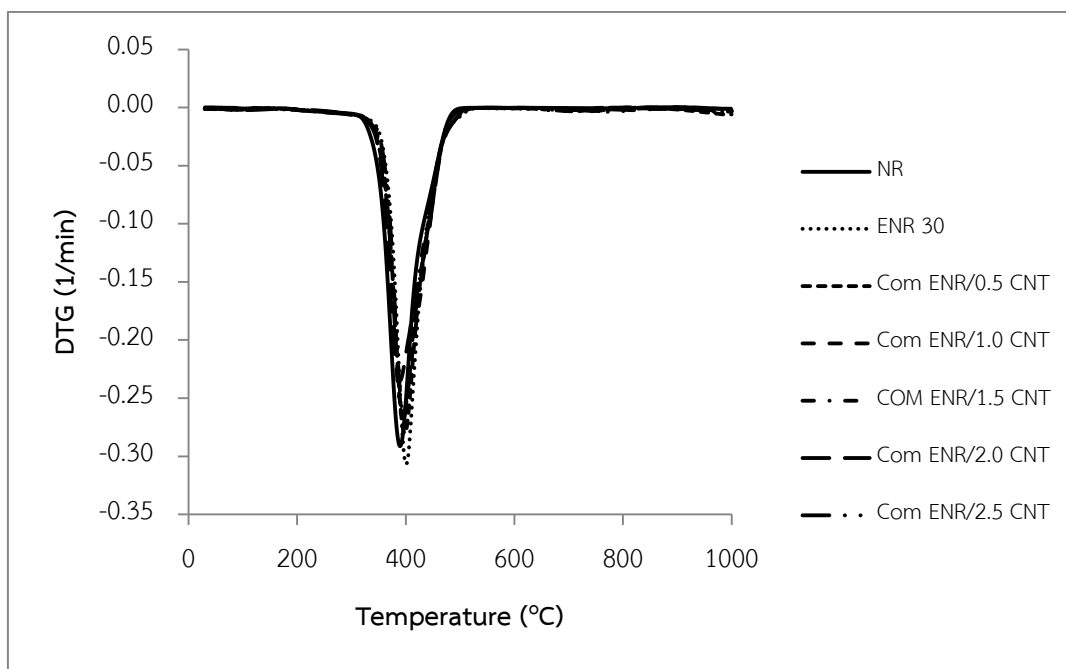


รูปที่ ซ-24 DTG Curve ของ Compounding ENR/2.5 phr CNT

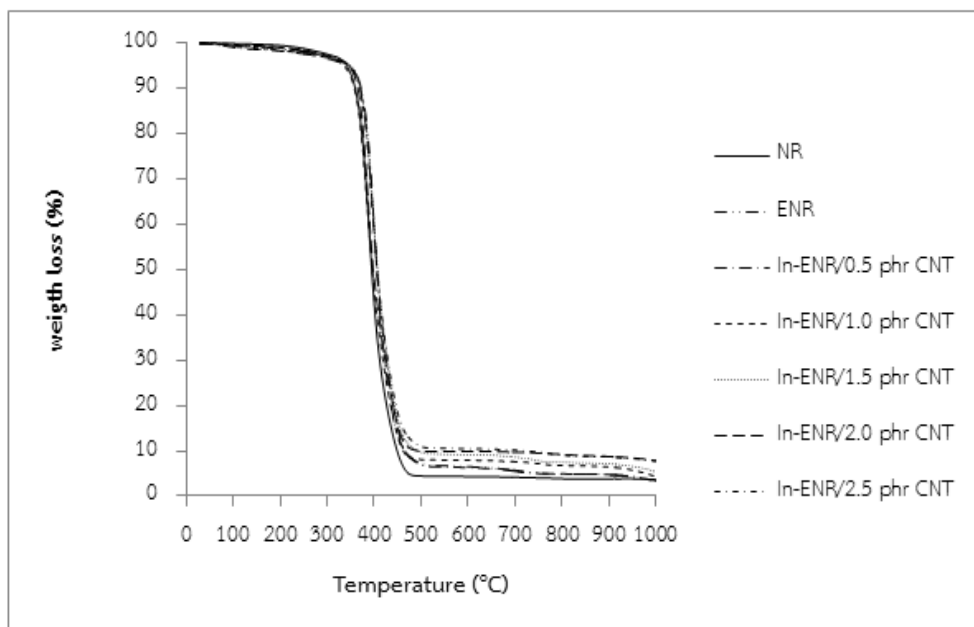
TGA และ DTG Curve เปรียบเทียบกันระหว่างของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต



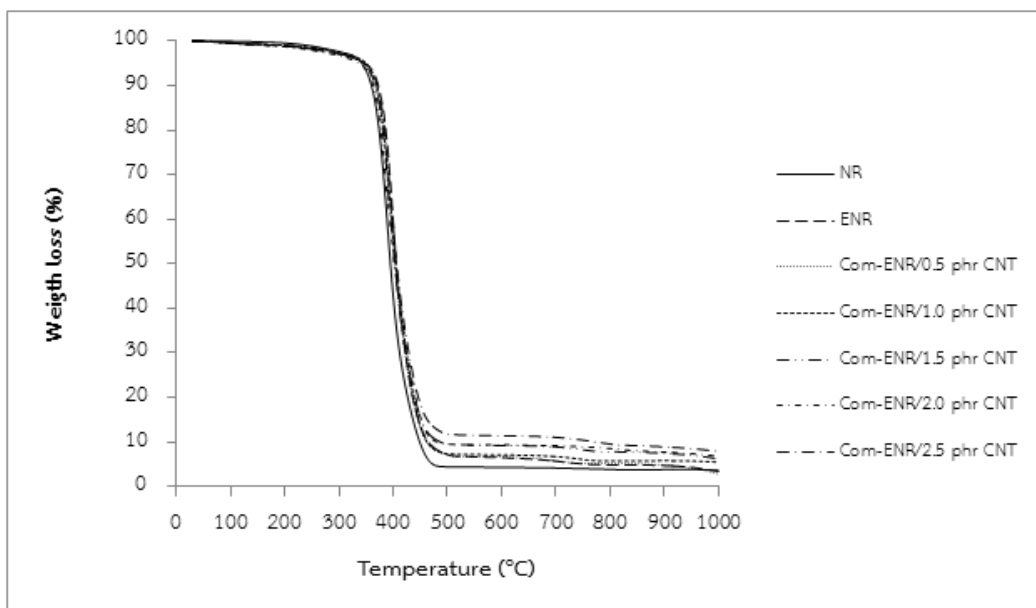
รูปที่ ซ-25 DTG Curve เปรียบเทียบกันระหว่างของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ



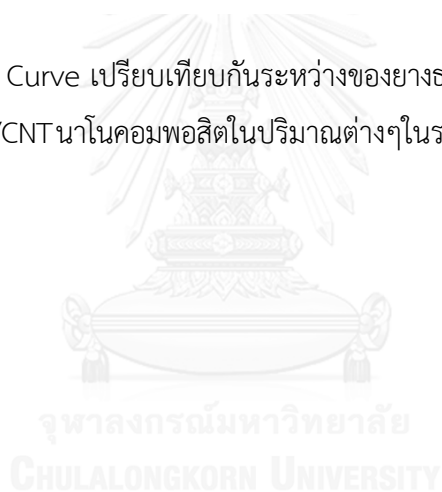
รูปที่ ซ-26 DTG Curve เปรียบเทียบกันระหว่างของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding



รูปที่ ซ-27 TGA Curve เปรียบเทียบกันระหว่างของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ

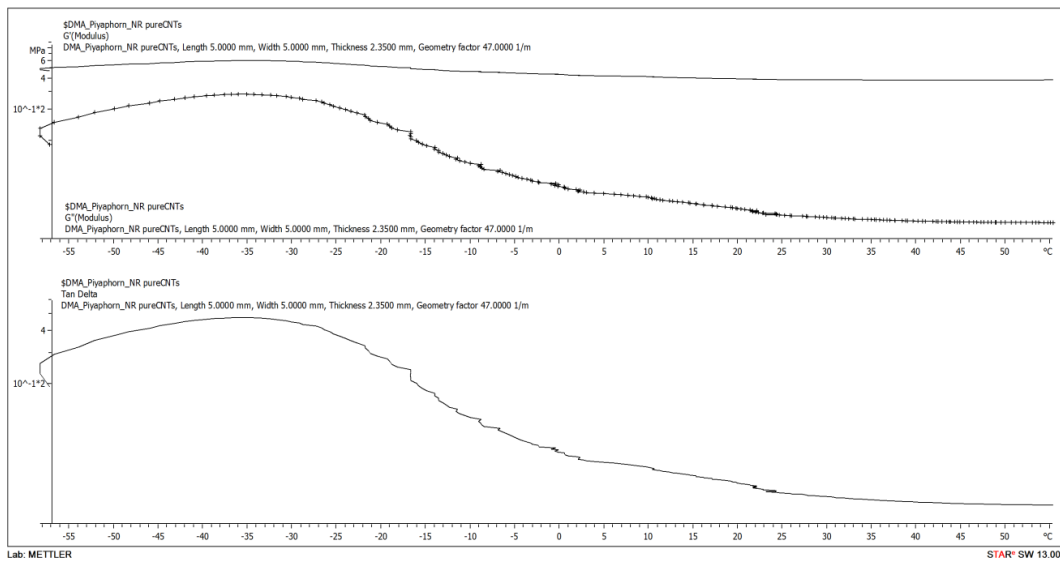


รูปที่ ซ-28 TGA Curve เปรียบเทียบกันระหว่างของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding



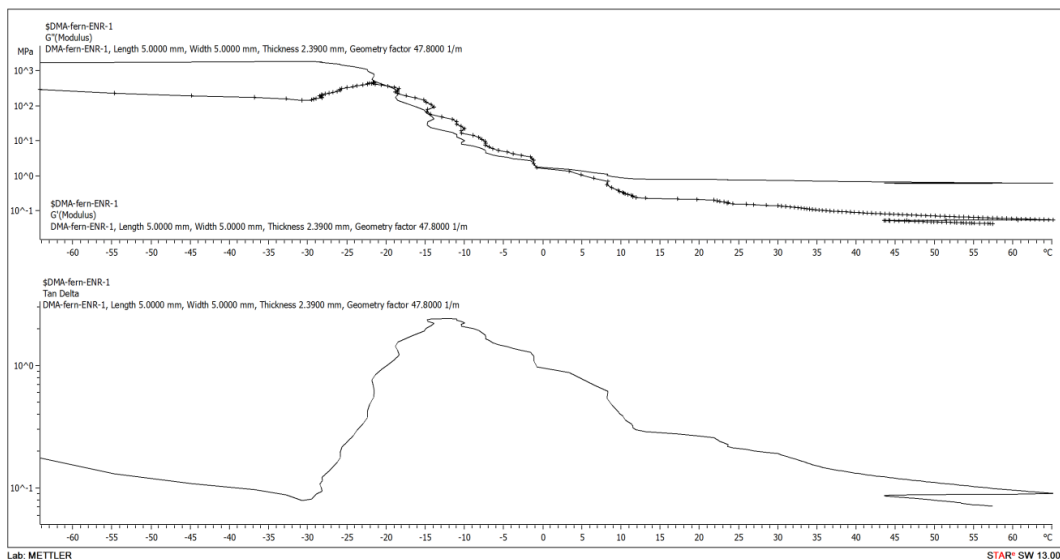
## ภาคผนวก ก ผลการทดสอบทางพลวัต

DMA แสดงสมบัติทางพลวัตของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ

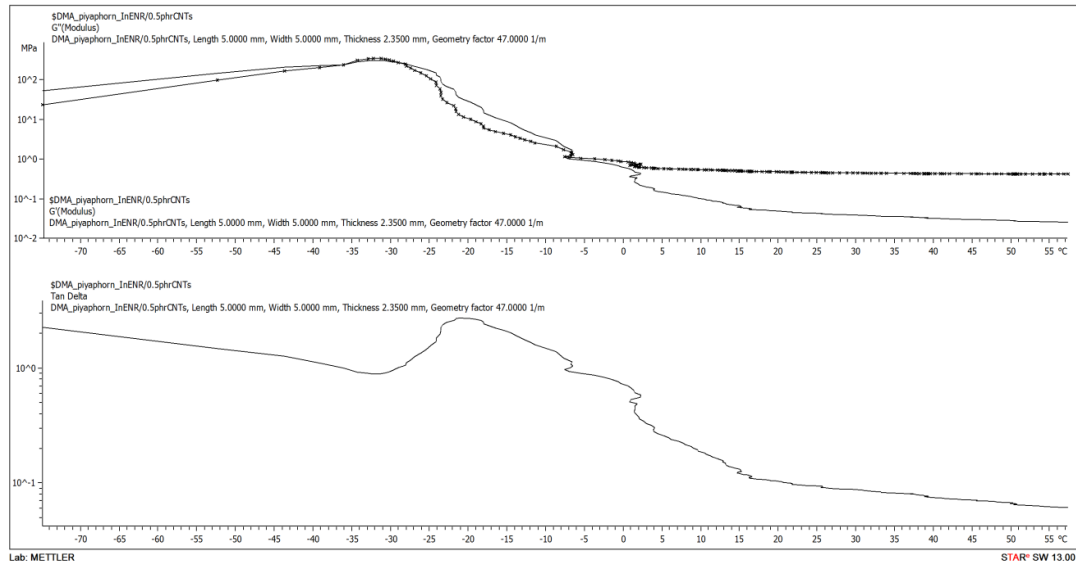


รูปที่ ก-1 DMA Curve ของยางธรรมชาติ (NR)

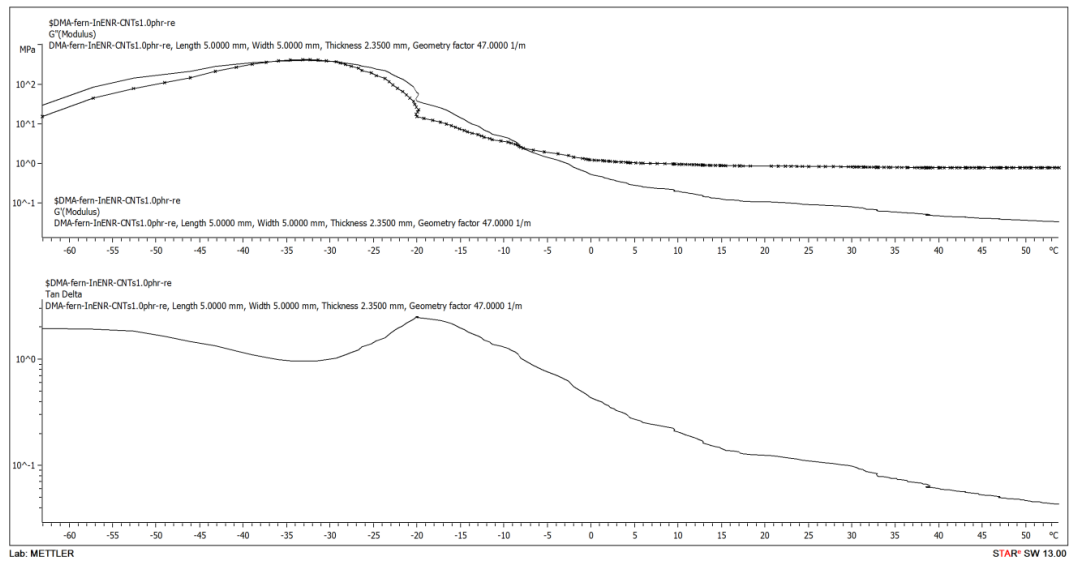
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



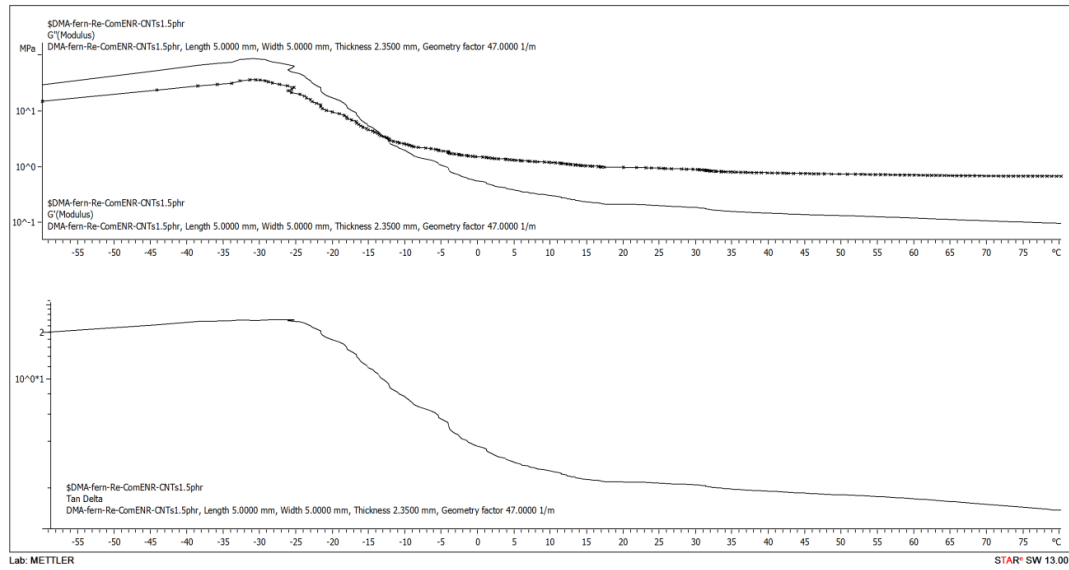
รูปที่ ก-2 DMA Curve ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ 30-35% โดยโมล (ENR-30)



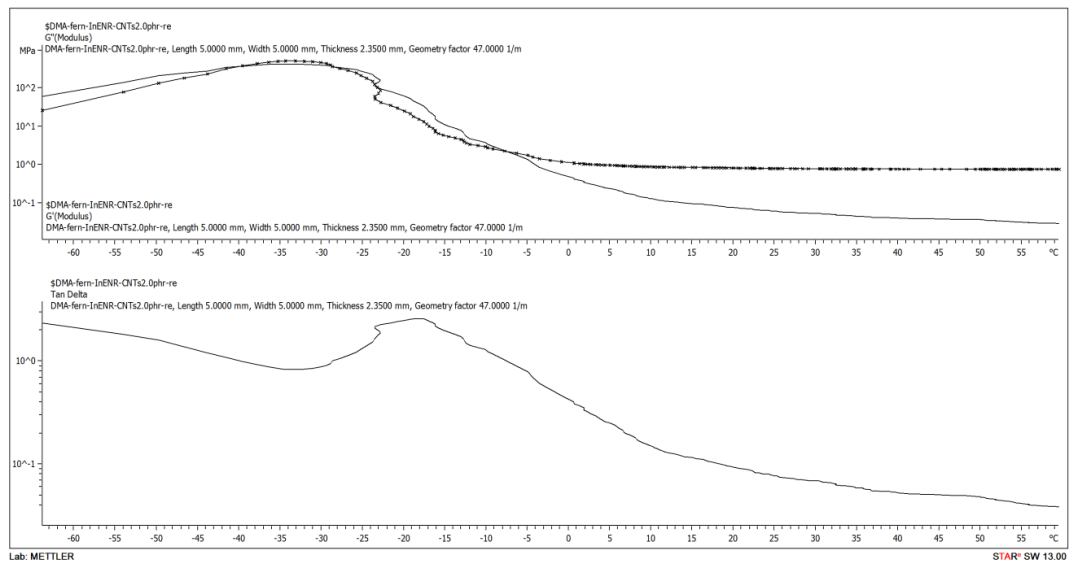
รูปที่ ๓-3 DMA Curve ของ In-situ ENR/0.5 phr CNT



รูปที่ ๓-4 DMA Curve ของ In-situ ENR/1.0 phr CNT

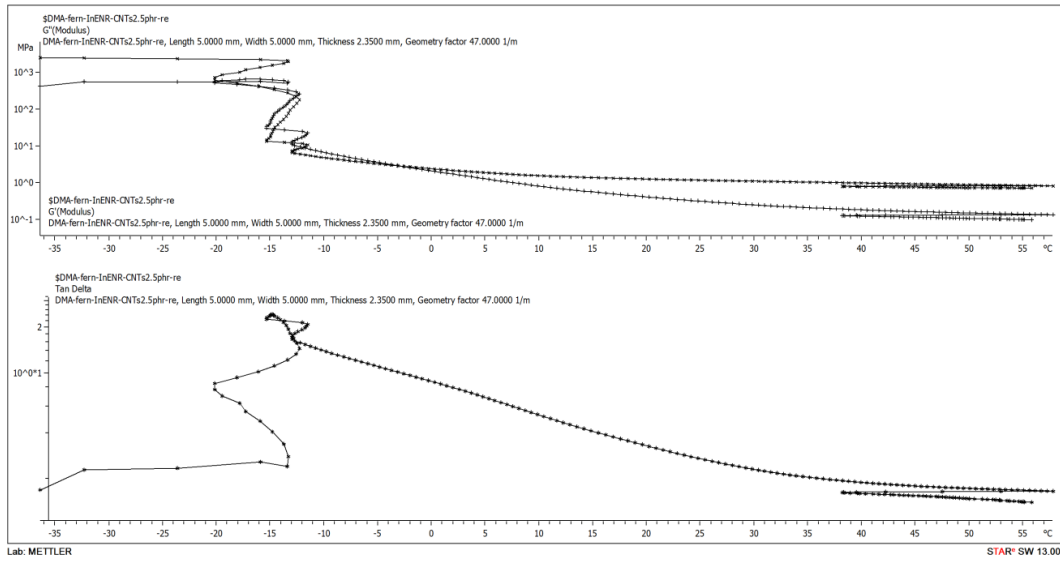


รูปที่ ๕ DMA Curve ของ In-situ ENR/1.5 phr CNT



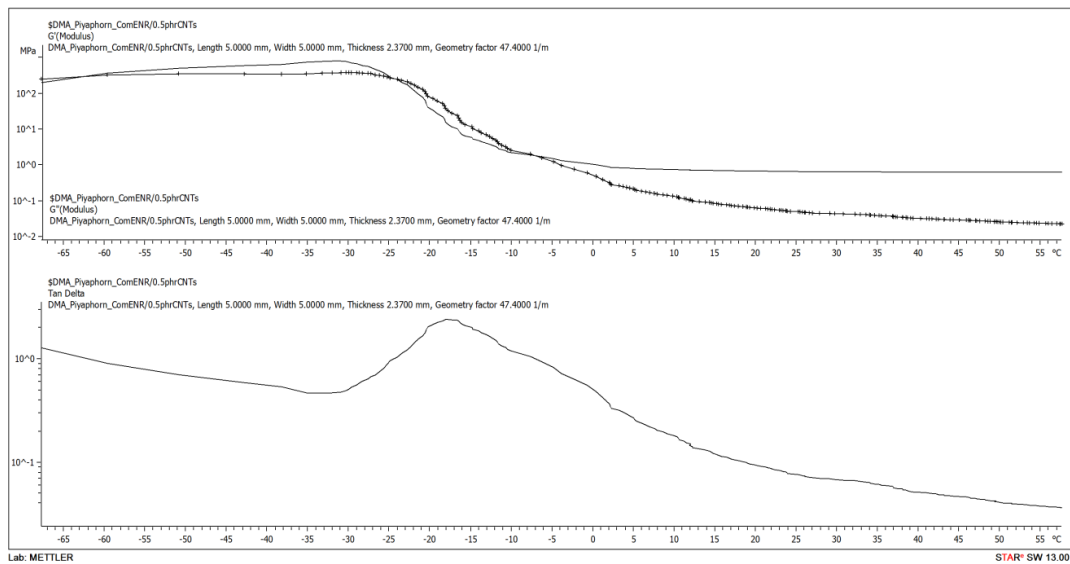
รูปที่ ๖ DMA Curve ของ In-situ ENR/2.0 phr CNT



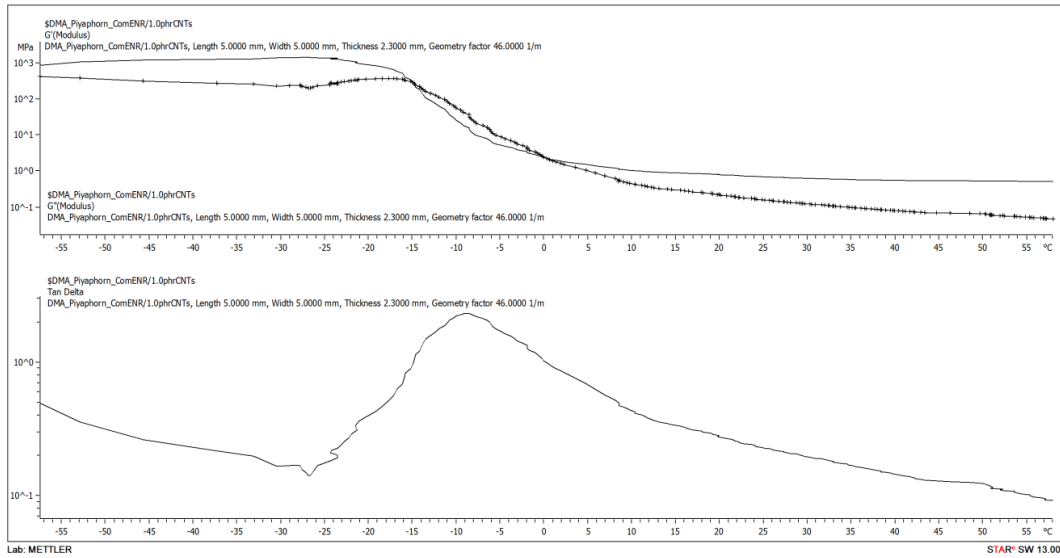


รูปที่ ๗-7 DMA Curve ของ In-situ ENR/2.5 phr CNT

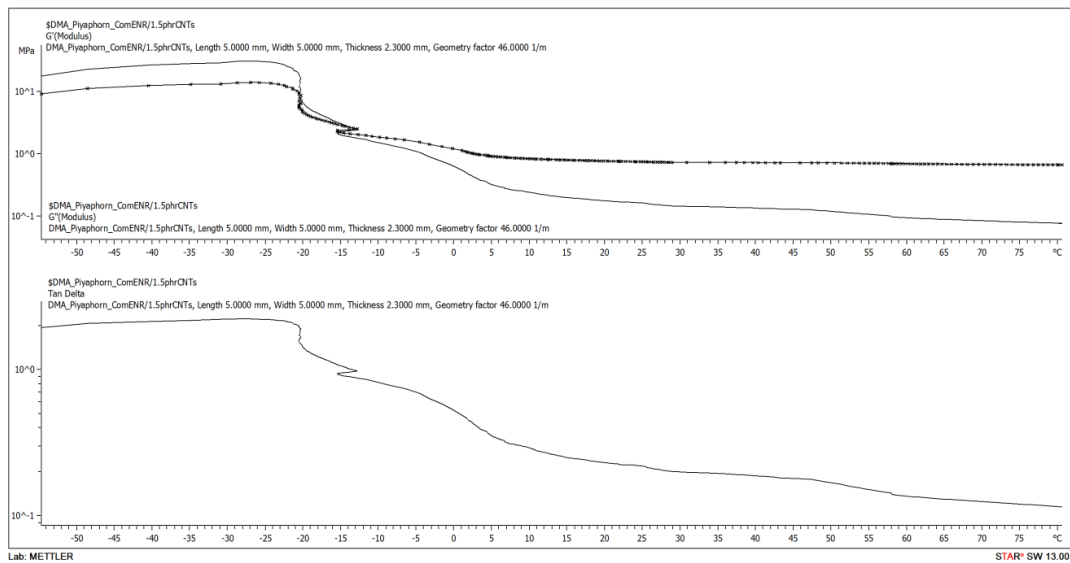
DMA แสดงสมบัติทางพลวัตของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding



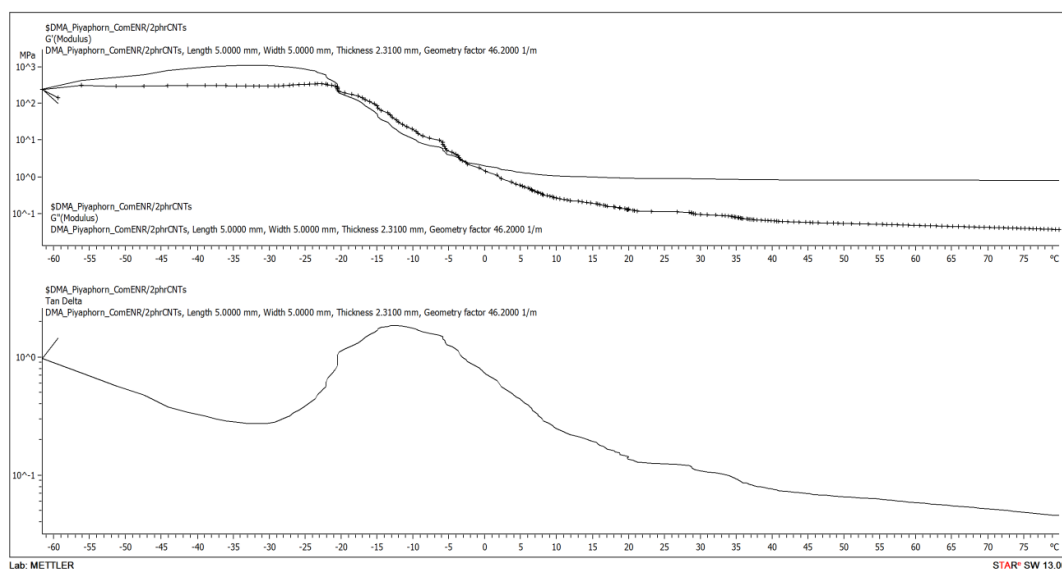
รูปที่ ๗-8 DMA Curve ของ Compounding ENR/0.5 phr CNT



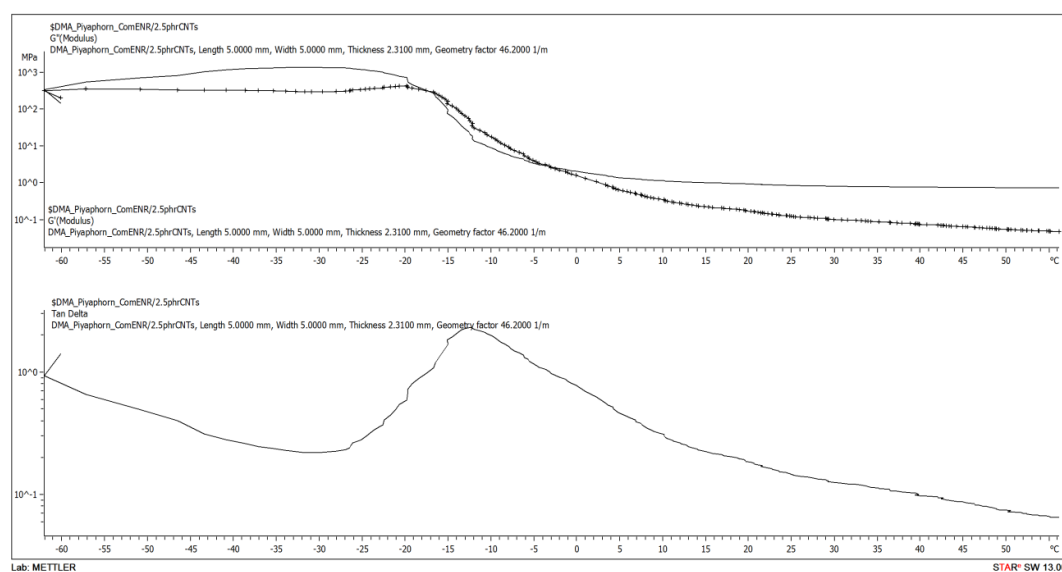
รูปที่ ๙-9 DMA Curve ของ Compounding ENR/1.0 phr CNT



รูปที่ ๙-10 DMA Curve ของ Compounding ENR/1.5 phr CNT

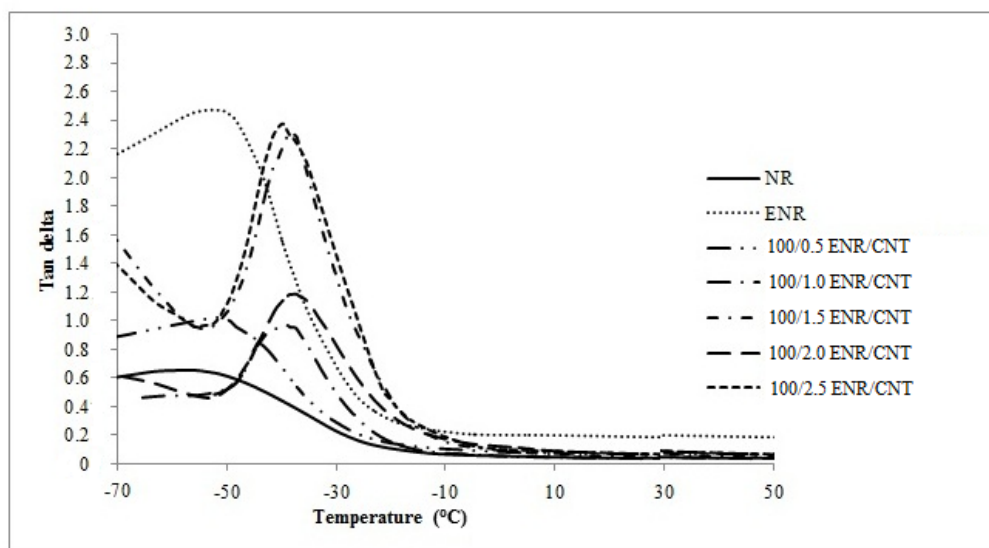


รูปที่ ๑-11 DMA Curve ของ Compounding ENR/2.0 phr CNT

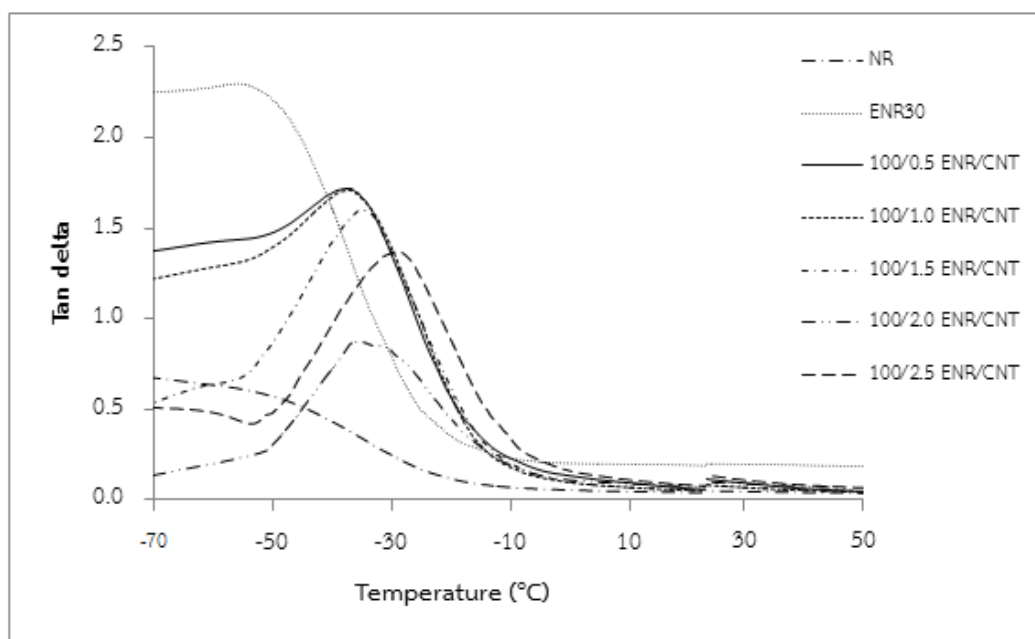


รูปที่ ๑-12 DMA Curve ของ Compounding ENR/2.5 phr CNT

DMA ศึกษาค่าของ Tan delta ซึ่งแสดงค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ



รูปที่ ๑๓-13 DMA กราฟ Tan delta แสดงค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ In-situ



รูปที่ ๑๓-14 DMA กราฟ Tan delta แสดงค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และ ยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในปริมาณต่างๆในระบบ Compounding

ตาราง ฎ-1 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในระบบ In-situ

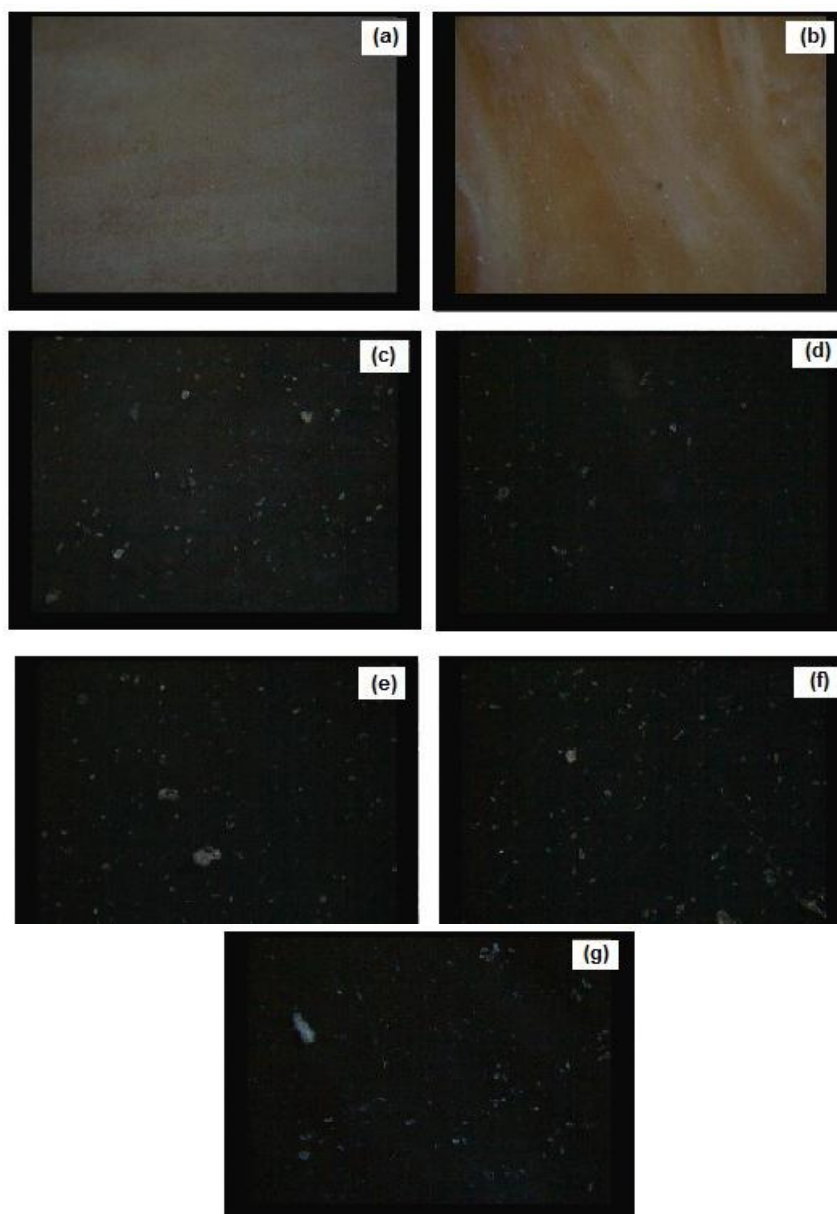
Sample	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) from $\tan \delta$ max ENR phase	$\tan \delta$	Storage modulus ( $E'$ , MPa) $-60^{\circ}\text{C}$
NR	-60.5	0.67	319.88
ENR-30	-53.2	2.48	434.97
In-situ ENR/0.5 phr CNT	-50.5	1.00	392.51
In-situ ENR/1.0 phr CNT	-40.0	2.33	412.39
In-situ ENR/1.5 phr CNT	-38.9	0.97	434.90
In-situ ENR/2.0 phr CNT	-39.1	1.20	492.97
In-situ ENR/2.5 phr CNT	-40.5	2.39	629.84

ตาราง ฎ-2 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต  
ในระบบ Compounding

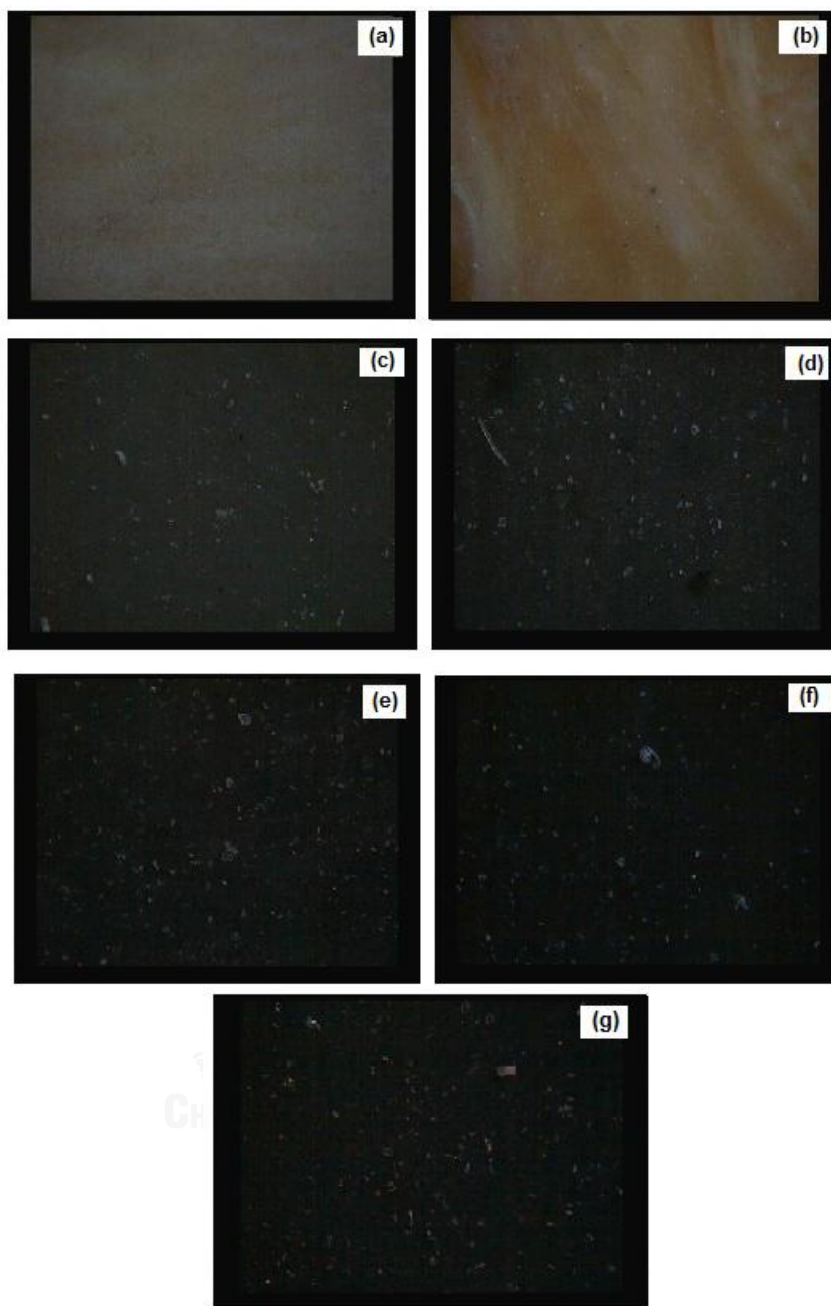
Sample	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) from $\tan \delta$ max ENR phase	$\tan \delta$	Storage modulus ( $E'$ , MPa) $-60^{\circ}\text{C}$
NR	-60.5	0.67	319.88
ENR-30	-53.2	2.48	434.97
Compounding ENR/0.5 phr CNT	-37.5	1.75	370.26
Compounding ENR/1.0 phr CNT	-37.3	1.74	359.87
Compounding ENR/1.5 phr CNT	-35.8	1.56	136.85
Compounding ENR/2.0 phr CNT	-35.2	0.92	333.54
Compounding ENR/2.5 phr CNT	-28.9	1.41	409.73

## ภาคผนวก ฎ ผลการทดสอบสัณฐานวิทยา

จากการทดสอบกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง OM (optical microscope) ซึ่งมีการตัดแสงเพิ่มเข้ามาจึงเรียกว่า การส่อง POM (polarizing microscope photograph) โดยมีลักษณะในการใช้และวิธีการใช้เดียวกัน โดยใช้เลนส์ที่มีกำลังขยาย 10 เท่า



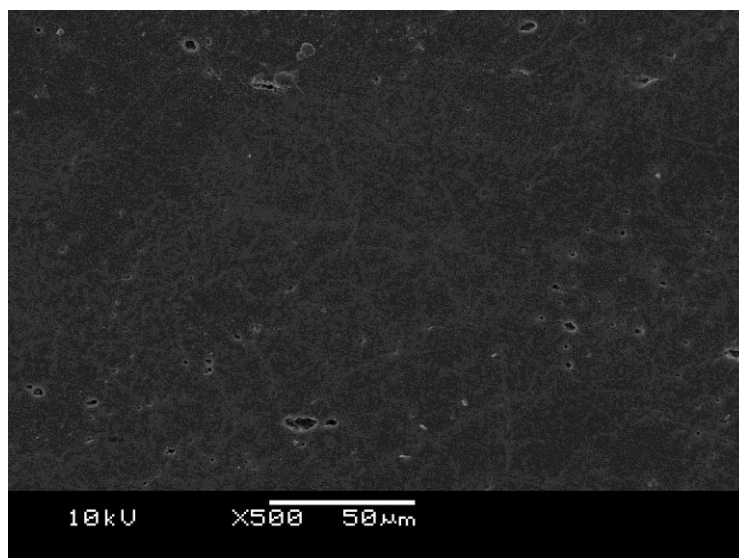
**รูปที่ ฎ-1** สัณฐานวิทยาของ (a) ยาง NR (b) ยาง ENR-30 และ (c-g) นาโนคอมพอสิต ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วย POM ในระบบ In-situ



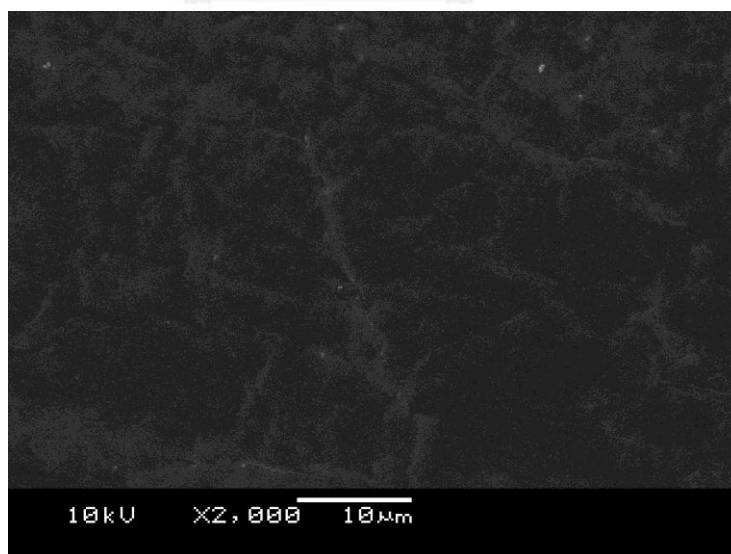
รูปที่ ๒-2 สัณฐานวิทยา ของ (a)ยางNR(b)ยางENR-30 และ(c-g)นาโนคอมพอสิต ที่ใส่คาร์บอน-นาโนทิวบ์ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วย POMในระบบ Compounding หรือ Control นาโนคอมพอสิต ในการตรวจสอบ



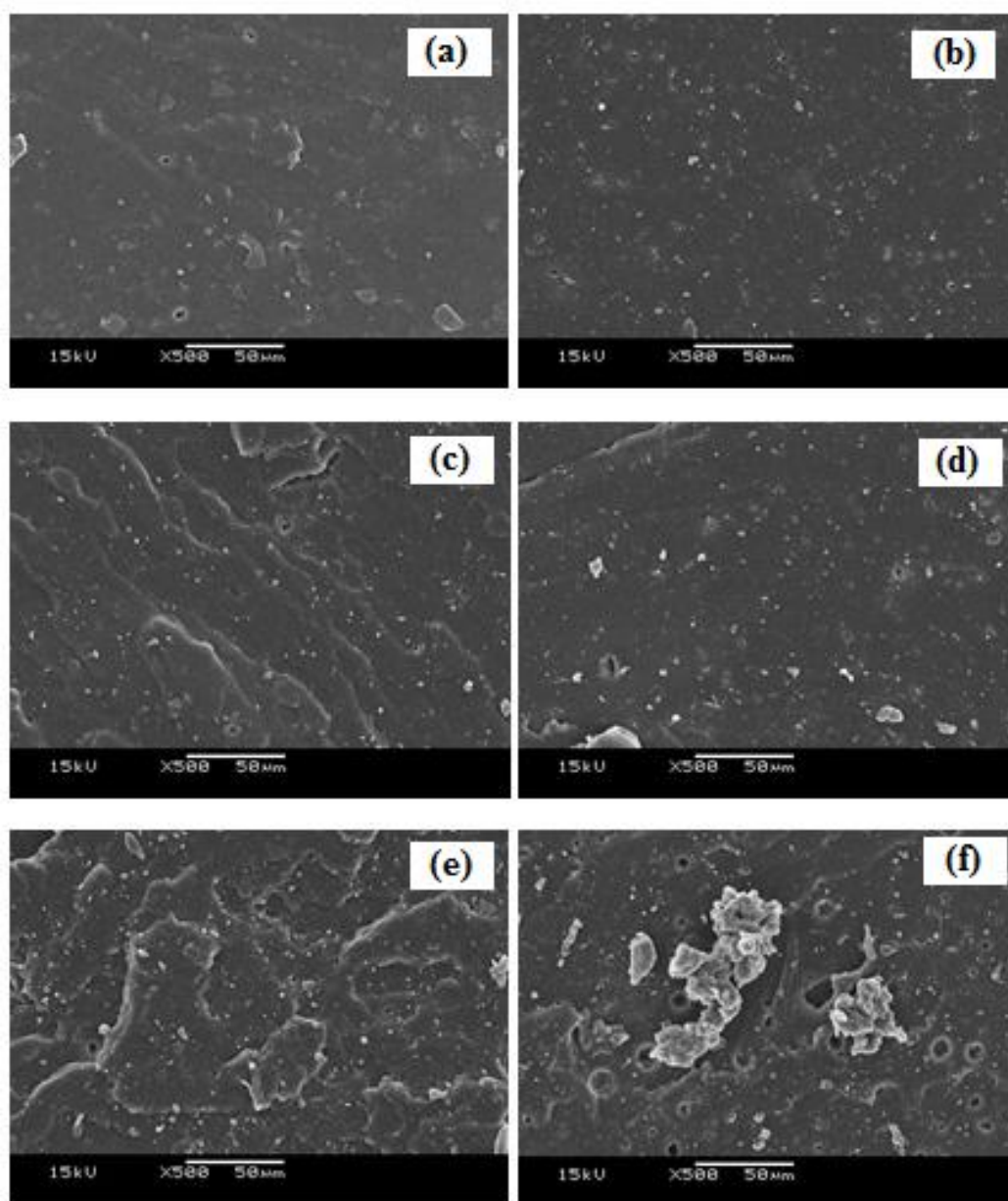
สัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยเทคนิค SEM ของยางธรรมชาติ, ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต พร้อมทั้งนำ อินซิทู-นาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับ นาโนคอมพอสิตอ้างอิง (Compounding หรือ Control nanocomposites) ที่เตรียมได้จากการใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์โดยตรงในน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์-30



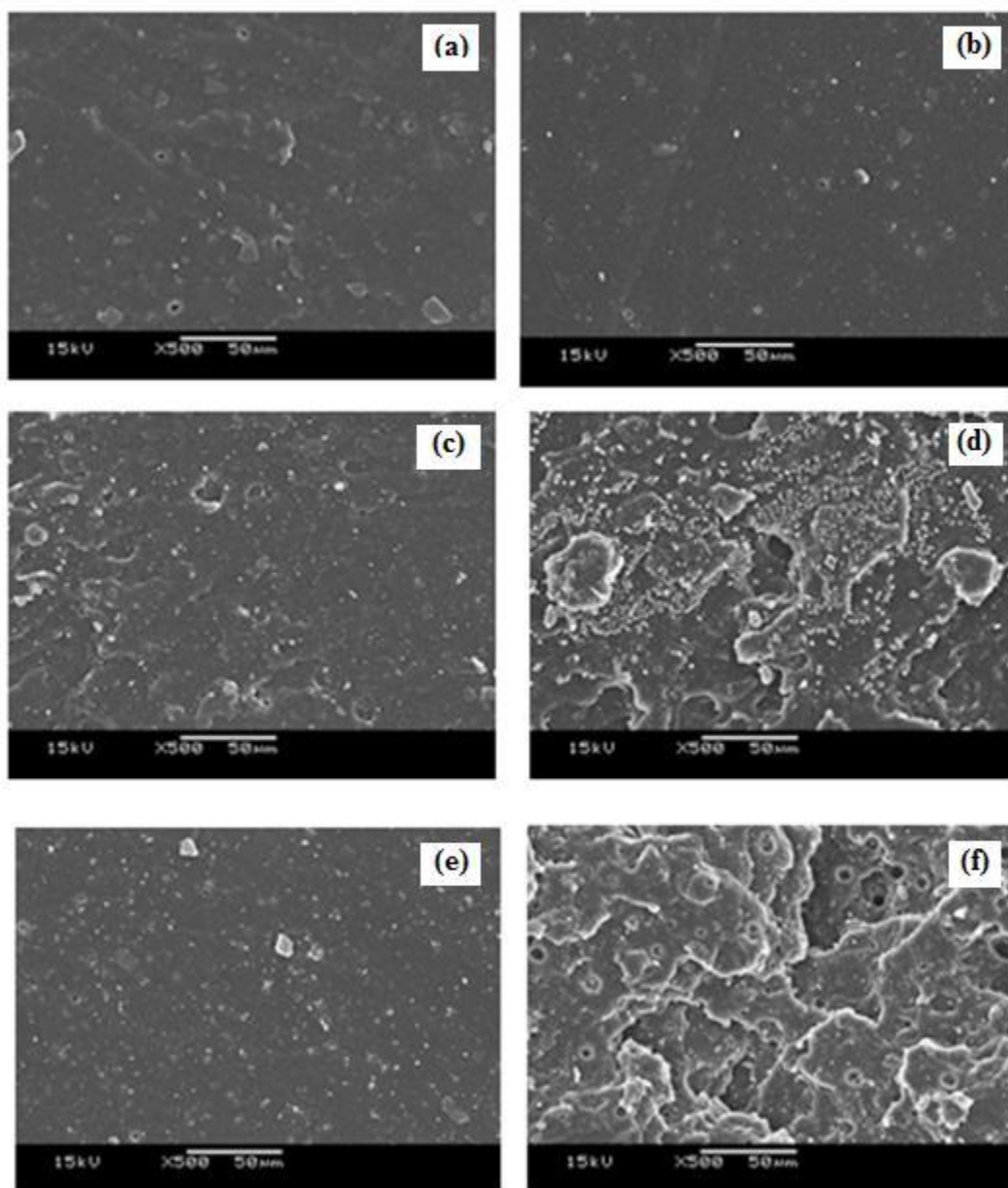
รูปที่ ๓-3 SEM ของ ยางธรรมชาติ (NR) ที่กำลังขยาย 500 เท่า



รูปที่ ๓-4 SEM ของ ยางธรรมชาติ (NR) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า



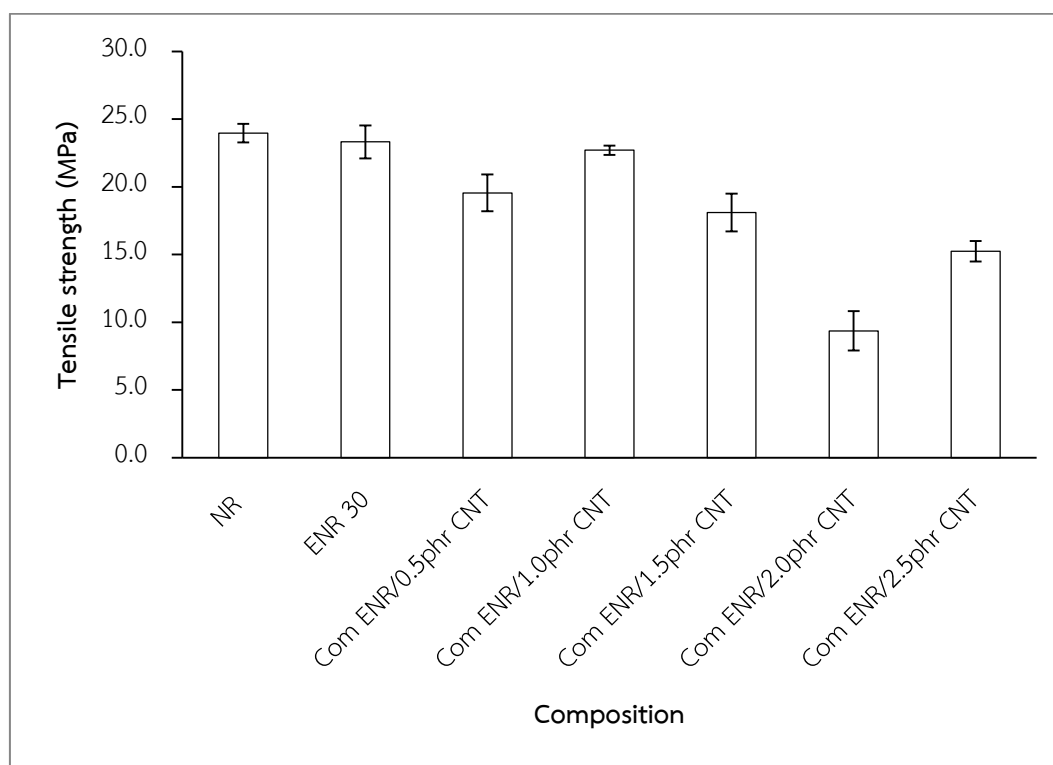
รูปที่ ๕-5 สัณฐานวิทยาของ (a) ยาง ENR-30 และ (b-f) นาโนคอมพอสิต ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในระบบ In-situ นาโนคอมพอสิต โดยใช้กำลังขยาย 500 เท่าในการตรวจสอบ



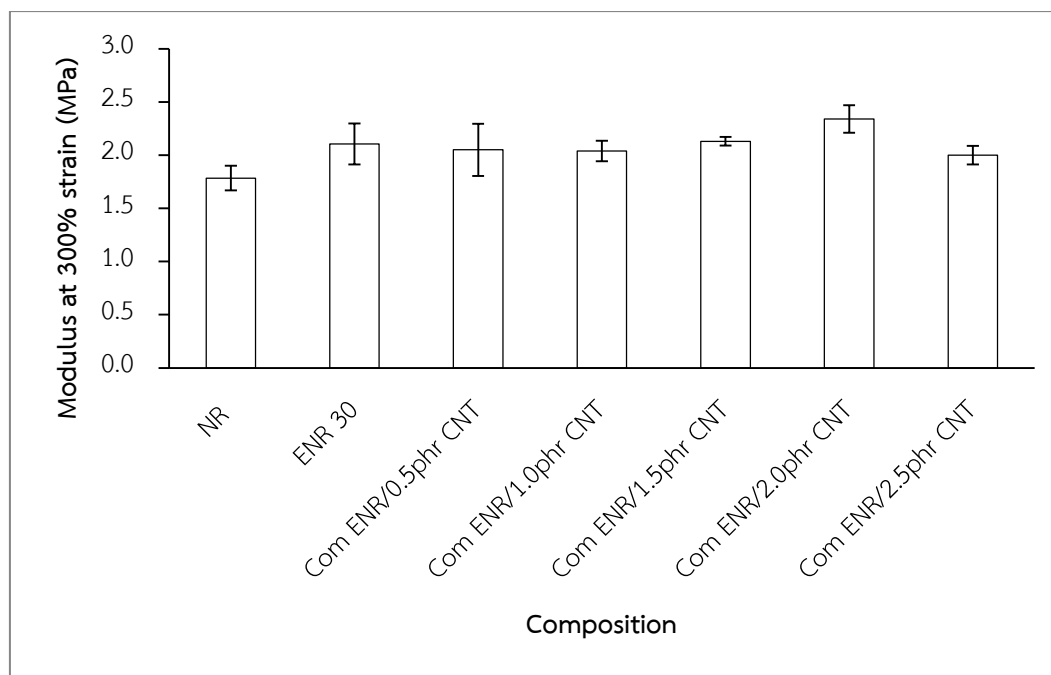
รูปที่ ๖-6 สัณฐานวิทยาของ (a) ยาง ENR-30 และ (b-f) นาโนคอมพอสิต ที่ใส่คาร์บอนนาโนทิวบ์ 0.5, 1, 1.5, 2 และ 2.5 phr ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในระบบ Compounding หรือ Control นาโนคอมพอสิต โดยใช้กำลังขยาย 500 เท่าในการตรวจสอบ

ภาคผนวก ฐ  
สมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตอ้างอิง

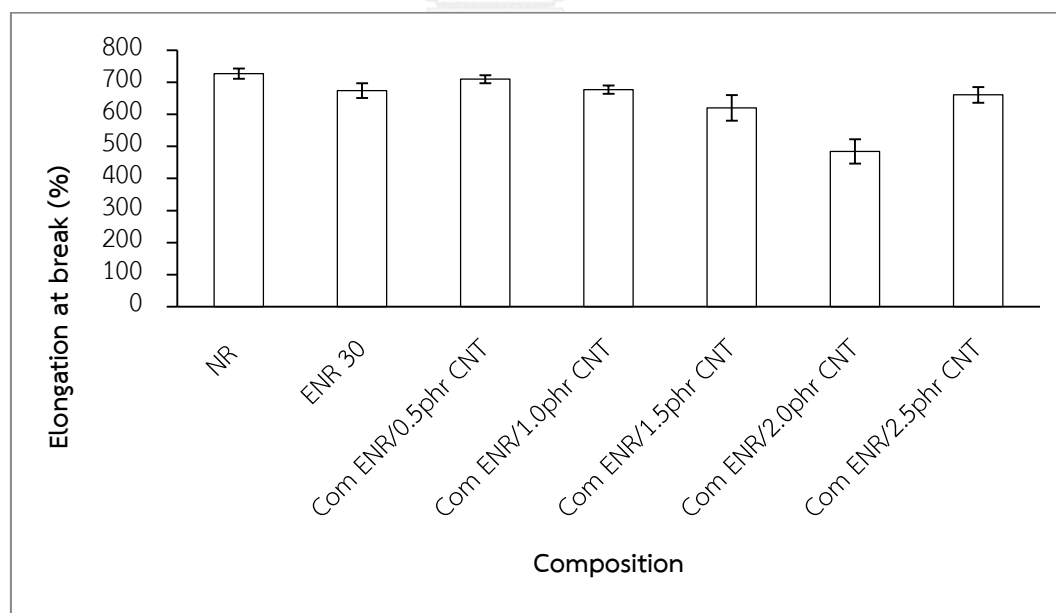
สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต (นาโนคอมพอสิตอ้างอิง) ในปริมาณต่างๆ ที่ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 2.5 phr ของ CNTs



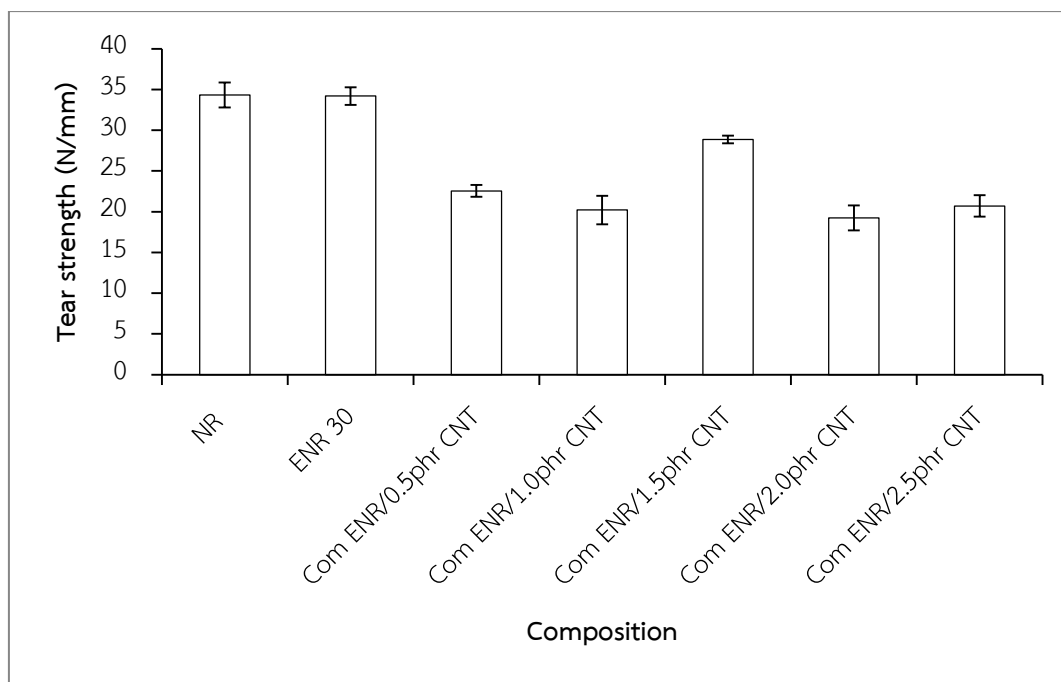
รูปที่ ฐ-1 ความทนแรงดึง ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต



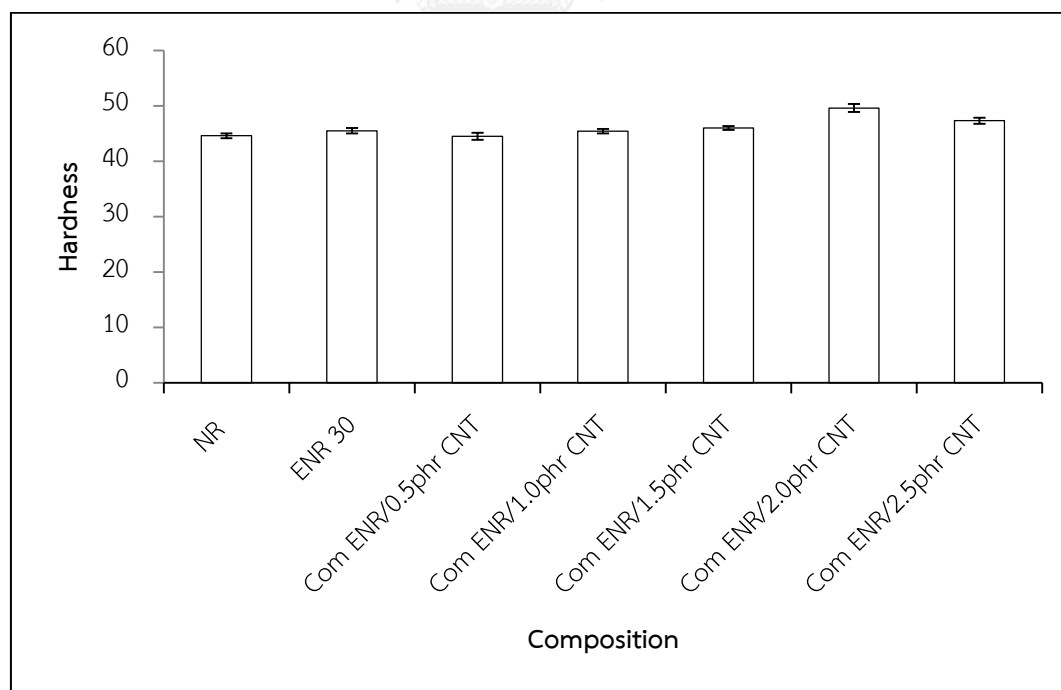
รูปที่ ๒-๒ มอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT  
นาโนคอมพอสิต



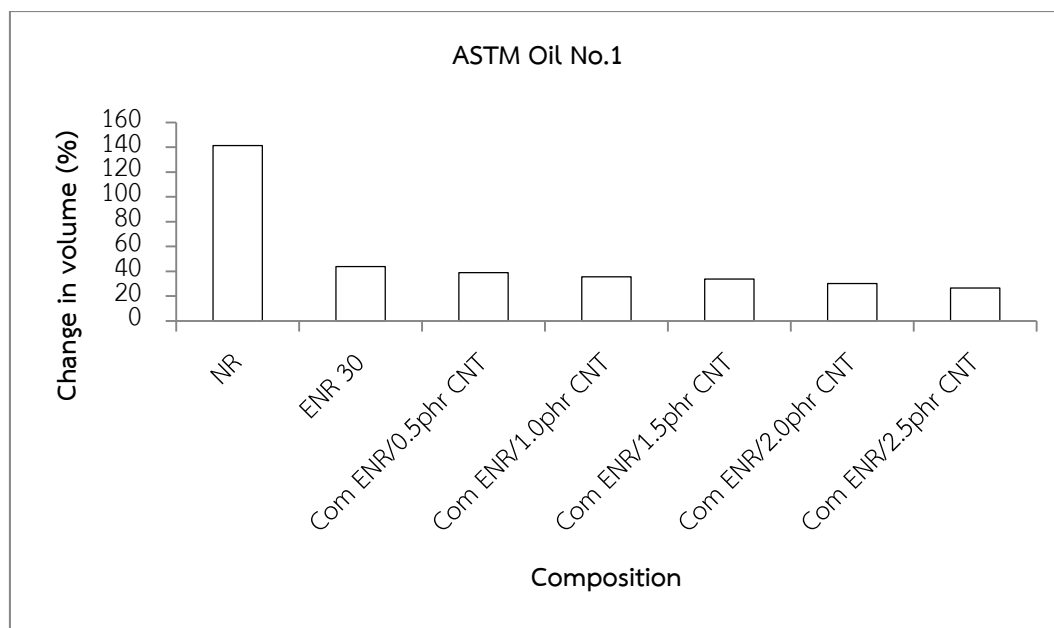
รูปที่ ๒-๓ การยืดตัว ณ จุดขาด ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT  
นาโนคอมพอสิต



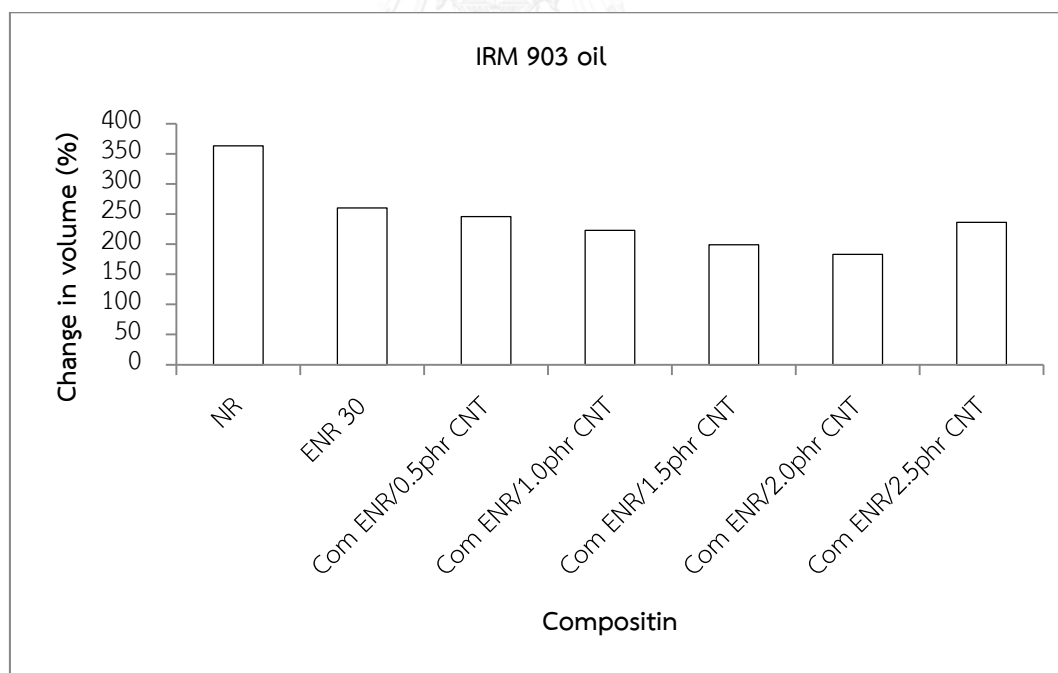
รูปที่ ๔-4 ความทนแรงฉีกขาด ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต



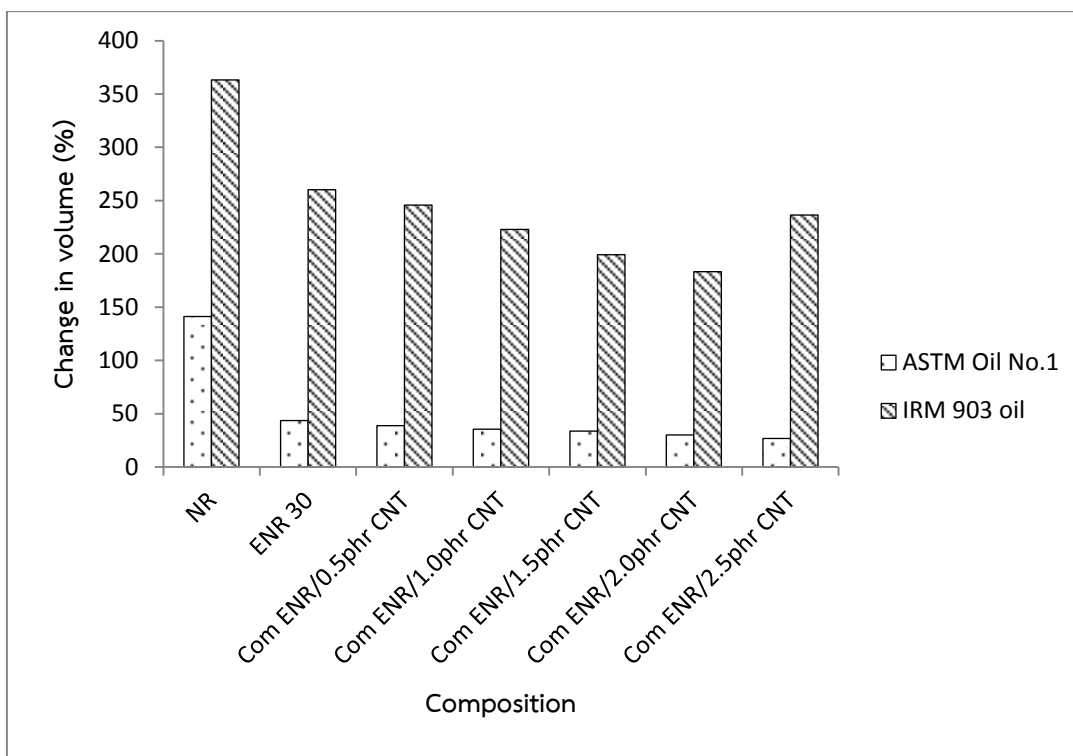
รูปที่ ๕-5 แสดงความแข็งแรง (Hardness) ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต



**รูปที่ ๕-5** การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิตในการทดสอบด้วยน้ำมัน ASTM Oil No.1



**รูปที่ ๕-6** การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต ในการทดสอบด้วยน้ำมัน IRM 903



รูปที่ ๗-7 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติความต้านทานน้ำมัน ASTM Oil No.1 และน้ำมัน IRM 903 ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต

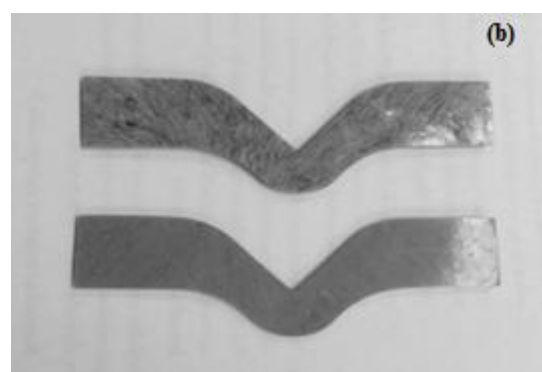


รูปที่ ๗-8 ตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบในน้ำมัน ASTM Oil No.1





รูปที่ 9- ตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบในน้ำมัน IRM 903



รูปที่ 10- ตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบความทนแรงฉีกขาด โดยชิ้นงานแบบ angle โดยรูป (a) ยาง NR และ ยาง ENR-30 ส่วนรูป (b) ยาง ENR-30/CNT nanocomposites



รูปที่ ๑๐-10 ตัวอย่างชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติเชิงกลในเทอมของความทนแรงดึง, มอดุลัสที่ความเครียด 300% และการยืด ณ. จุดขาดของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต



รูปที่ ๑๐-10 ตัวอย่างชิ้นในการทดสอบ Cure characteristics ด้วยเครื่อง MDR ของยางธรรมชาติ, ยาง ENR-30 และยาง ENR-30/CNT นาโนคอมพอสิต

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปิยาภรณ์ มั่งมีชัย เกิดเมื่อวันที่ 3 กันยายน พ.ศ. 2530 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต จากภาควิชาเคมี สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ (หลักสูตรนานาชาติ) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในปีการศึกษา 2552 จากนั้นเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในภาคการศึกษาต้น ปีการศึกษา พ.ศ. 2556 และสำเร็จการศึกษาในภาคการศึกษาต้น ปีการศึกษา 2558