

การเตรียมคอมพอสิตของยางคาร์บอนซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน/ยางธรรมชาติ/นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

นายวสุเทพ ภาชา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF CARBOXYLATED STYRENE BUTADIENE RUBBER/
NATURAL RUBBER/POLYSTYRENE-ENCAPSULATED NANOSILICA COMPOSITES

Mr. Wasuthep Luecha

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 2009
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมคอมพอสิตของยางคาร์บอนซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน/ ยางธรรมชาติ/นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน
โดย	นายวสุเทพ ภาษา
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริวัณว์ เจียมศิริเลิศ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร. กนกทิพย์ บุญเกิด)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร. พรทิพย์ แซ่เบ๊)

วัสดุทพ ภาขา : การเตรียมคอมพอสิตของยางคาร์บอซีเลตสไตรีนบิวทาไดอิน/ยาง -
ธรรมชาติ/นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PREPARATION OF CARBOXYLATED-
STYRENE BUTADIENE RUBBER/NATURAL RUBBER/POLYSTYRENE-
ENCAPSULATED NANOSILICA COMPOSITES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:
รศ.เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ.ดร. กนกทิพย์ บุญเกิด, 109 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางผสมระหว่าง
ยางคาร์บอซีเลตสไตรีนบิวทาไดอิน (XSBR) และยางธรรมชาติ เต็มด้วยนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีน โดยการผสมยาง XSBR กับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักแห้ง เท่ากับ 70/30
50/50 และ 30/70 ก่อนผสมกับนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนปริมาณ 3 ส่วนต่อยางร้อยละ
โดยผสมในสภาพเลเท็กซ์ ซึ่งนาโนเลเท็กซ์ของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนถูกสังเคราะห์ด้วย
กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ ‘อินซิทีว’ ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันของสไตรีนมอนอเมอร์กับ
นาโนซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วยสารคู่ควมเมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิเลน ซึ่งอนุภาค
ไฮบริดขนาดนาโนเมตรที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบ ‘คอร์-เชลล์’ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ
34 นาโนเมตร โดยเลเท็กซ์ผสมของยาง XSBR ยางธรรมชาติและนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนถูกหล่อให้เป็นแผ่นในแม่แบบที่ทำจากกระจก แล้วทำให้แห้งในอากาศ ตามด้วยการ
บ่มในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นชิ้นงานได้ถูกตรวจสอบ
สมบัติเชิงกล (ด้านความทนแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาดและความแข็ง) สมบัติเชิงกลพลวัต
พฤติกรรมทางความร้อนและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล เครื่องวัดความแข็ง
ชอร์เอ เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริกแอนาไลเซอร์และกล้อง
จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตามลำดับ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสมบัติด้าน
ความทนแรงดึง สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสมนาโนคอมพอสิตได้รับการปรับปรุงด้วยการเติมนา
โนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน ในขณะที่ อนุภาคของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีผลต่อ
ความทนทานต่อการฉีกขาด ความแข็งและเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิต
อย่างไม่มีนัยสำคัญ

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อ.....
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา	2552	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

#5072663323: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORDS: XSBR / NR/ POLYSTYRENE-ENCAPSULATED NANOSILICA

WASUTHEP LUECHA : PREPARATION OF CARBOXYLATED STYRENE BUTADIENE RUBBER/NATURAL RUBBER/POLYSTYRENE-ENCAPSULATED NANOSILICA COMPOSITES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT, THESIS CO-ADVISOR: KANOKTIP BOONKERD, Ph.D., 109 pp.

This research aims to prepare the rubber blend nanocomposites of carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and natural rubber (NR) filled with polystyrene (PS)-encapsulated nanosilica. The XSBR and NR were blended at XSBR/NR dry weight ratios of 70/30, 50/50 and 30/70, before mixing with PS-encapsulated nanosilica at 3 parts per hundred rubber by latex compounding method. The nanolatex of PS-encapsulated nanosilica was first synthesized via *in situ* differential microemulsion polymerization of styrene monomer in the presence of nanosized silica pretreated with 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane coupling agent. The resulting hybrid nanoparticles showed core-shell structure with an average diameter of 34 nm. The blended latices of XSBR, NR and PS-encapsulated nanosilica were cast into sheets on a glass mold, air dried and then cured in an oven at 80°C for 3 h. After that, the specimens were examined for their mechanical properties (tensile properties, tear strength and hardness), dynamic-mechanical properties, thermal behaviors and morphology using a universal testing machine, Shore A hardness tester, dynamic mechanical analyzer, thermal gravimetric analyzer and scanning electron microscope. The results showed that the tensile and dynamic mechanical properties of the obtained rubber blend nanocomposites could be improved by the addition of the PS-encapsulated nanosilica. Whereas the PS-encapsulated nanosilica provided insignificant effects on the tear strength, hardness and thermal stability of the rubber blend nanocomposites.

Department: Materials Science

Student's Signature.....

Field of Study: Applied Polymer Science and Textile technology

Advisor's Signature.....

Academic Year: 2009

Co-Advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ เพราะได้รับความเอื้อเฟื้อด้านข้อมูล วัสดุดิบ วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือในการทำวิจัย รวมถึงการให้คำปรึกษาทางวิชาการ และคำแนะนำจากผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่านที่มีส่วนทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้เสร็จสมบูรณ์ ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังรายชื่อนาม ต่อไปนี้

1. รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ การแก้ไขปัญหา การสนับสนุนทุนในการวิจัย รวมทั้งการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. อาจารย์ ดร. กนกทิพย์ บุญเกิด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำและแนวทางอันเป็นประโยชน์ในการทำวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
3. ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูงที่ได้ให้ทุนสนับสนุนด้านการศึกษาและงานวิจัย
4. ดร.ชัยวัฒน์ นรกานต์กร ที่เป็นผู้จุดประกายความคิดดีๆ ให้คำแนะนำและการแก้ปัญหาอย่างดียิ่งโดยเสมอมา
5. อ.ดร.พรทิพย์ แซ่เบ๊ ที่ให้เกียรติมาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์
6. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
7. สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์
8. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
9. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
10. บริษัท ดาว คอนนิง จำกัด
11. บริษัท ดาวเคมีคัล จำกัด
12. บริษัทสยาม ซินเทติก ลาเทกซ์ จำกัด

ในการนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีส่วนในการจัดทำวิทยานิพนธ์ทุกท่านโดยเฉพาะอย่างยิ่งนางสาวเกศกนก ใจวัง ที่ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 วารสารปริทัศน์.....	3
2.1 ยางคาร์บอนซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน.....	3
2.1.1 กระบวนการผลิตยางคาร์บอนซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน.....	3
2.1.2 การใช้งานของยางคาร์บอนซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีนเลเท็กซ์.....	4
2.2 ยางธรรมชาติ.....	5
2.2.1 น้ำยางธรรมชาติ.....	6
2.2.2 น้ำยางข้น.....	7
2.2.2.1 องค์ประกอบของน้ำยางข้น.....	7
2.2.2.2 ข้อดีของน้ำยางข้น.....	8
2.2.3 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ.....	9
2.3 ระบบวัลคาไนเซชัน.....	10
2.3.1 วัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์.....	11
2.3.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางโมเลกุล.....	11
2.4 ยางผสม.....	12
2.5 พอลิสไตรีน.....	13
2.6 สารเติมแต่ง.....	14
2.7 ซิลิกา.....	16
2.7.1 ปัญหาในการใช้นาโนซิลิกาเป็นสารเติมแต่ง.....	17
2.8 การเพิ่มการยึดติดระหว่างซิลิกากับพอลิเมอร์.....	20

บทที่	ซี หน้า
2.9 สารคู่ควบ.....	20
2.9.1 สารคู่ควบประเภทซีเลน.....	21
2.9.2 การเชื่อมต่อของซีเลนกับสารอินทรีย์.....	23
2.9.3 การเชื่อมต่อซีเลนกับพอลิเมอร์.....	24
2.9.4 การนำสารคู่ควบซีเลนไปประยุกต์ใช้.....	25
2.10 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	26
2.11 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน.....	32
2.12 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน.....	37
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	39
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	39
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	40
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมนาโนเลเทกซ์.....	40
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมชั้นทดสอบ.....	40
3.2.3 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ.....	40
3.3 วิธีการทดลอง.....	41
3.3.1 การเตรียมน้ำยางคอมพาวด์.....	41
3.3.2 การตัดแปรมีวของนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซีเลน.....	42
3.3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวนาโนซิลิกาที่ถูกตัดแปรรด้วยสารคู่ควบ ซีเลน.....	42
3.3.4 การสังเคราะห์นาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน.....	43
3.3.5 การวิเคราะห์นาโนเลเท็กซ์.....	47
3.3.5.1 เปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนใน นาโนเลเท็กซ์.....	47
3.3.5.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค.....	48
3.3.5.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย พอลิสไตรีน.....	48
3.3.6 การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยาง XSBR/ยางNR.....	49
3.3.7 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของนาโนคอมพอสิต.....	53
3.3.7.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง.....	53

บทที่	ณ หน้า
3.3.7.2 สมบัติความทนการฉีกขาด.....	55
3.3.7.3 ความแข็ง.....	56
3.3.7.4 สมบัติทางความร้อน.....	56
3.3.7.5 สมบัติเชิงกลพลวัต.....	57
3.3.7.6 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา.....	58
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	59
4.1 นาโนเลทเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีน.....	59
4.2 เปอร์เซนต์ผลได้และเปอร์เซนต์ของแข็งของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีน.....	59
4.3 ขนาดอนุภาคของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีน.....	61
4.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน.....	62
4.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีน.....	64
4.6 สมบัติเชิงกลของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	65
4.6.1 ความทนแรงดึง.....	65
4.6.2 เปอร์เซนต์การยืดตัว ณ จุดขาด.....	67
4.6.3 มอดุลัสที่ความเครียด 300%.....	68
4.6.4 ความทนทานต่อการฉีกขาด.....	69
4.6.5 ความแข็ง.....	70
4.7 สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	71
4.8 เสถียรภาพทางความร้อน.....	77
4.9 สัณฐานวิทยา.....	80
5 สรุปผลการทดลอง.....	83
รายการอ้างอิง.....	85
ภาคผนวก.....	90
ภาคผนวก ก.....	91
ภาคผนวก ข.....	92
ภาคผนวก ค.....	97
ภาคผนวก ง.....	103
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	109

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ.....	7
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของน้ำยางชั้นและปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางชั้น.....	8
ตารางที่ 3.1 สูตรน้ำยาง XSBR และยาง NR คอมพาวด์ (ปริมาณโดยน้ำหนักแห้ง)	41
ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมที่ใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตของ XSBR/NR/PS-encap nanosilica.....	50
ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมที่ใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตของ XSBR/NR/nanosilica.....	51
ตารางที่ 4.1 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของพอลิไสไตรีนและ MPTMS.....	64
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิการสลายตัวของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโน คอมพอสิต.....	79

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1	โครงสร้างของยางคาร์บอนิลเลตสไตรีนบิวทาไดอีน..... 3
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์คาร์บอนิลเลตสไตรีนบิวทาไดอีนเลเท็กซ์..... 4
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาการเกิด 4-phenyl cyclohexene..... 4
รูปที่ 2.4	โครงสร้างของไอโซพรีน และ cis-1,4 polyisoprene..... 6
รูปที่ 2.5	ลักษณะการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยซัลเฟอร์..... 11
รูปที่ 2.6	โมเดลแสดงลักษณะโครงสร้างของซิลิกา..... 17
รูปที่ 2.7	ลักษณะของหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา..... 18
รูปที่ 2.8	สัณฐานวิทยาของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ซิลิกา (a) 4% โดยน้ำหนักและ (b) 8% โดยน้ำหนัก..... 19
รูปที่ 2.9	การยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์กับสารเสริมแรงโดยการใส่สารคู่ควบ..... 20
รูปที่ 2.10	สัณฐานวิทยาของอิพอกซีเรซินที่เติมซิลิกา (a) ไม่ได้ปรับปรุงผิว (b) ปรับปรุงผิว..... 22
รูปที่ 2.11	กลไกการทำงานของสารคู่ควบซิลเลน..... 22
รูปที่ 2.12	ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของ alkoxysilanes..... 23
รูปที่ 2.13	การเกิดพันธะของซิลเลนบนผิวของสารอินทรีย์..... 24
รูปที่ 2.14	กลไกการเกิดพันธะแบบ inter-penetrating network (IPN)..... 25
รูปที่ 2.15	การปรับปรุงผิวหน้าของสารตัวเติมด้วยสารคู่ควบซิลเลน..... 26
รูปที่ 2.16	ค่า CMC และสมบัติทางกายภาพของสารละลายสารลดแรงตึงผิว..... 27
รูปที่ 2.17	การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน..... 28
รูปที่ 2.18	องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน..... 29
รูปที่ 2.19	กระบวนการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน..... 31
รูปที่ 2.20	สัณฐานวิทยาแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต..... 31
รูปที่ 2.21	การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตแบบ core-shell ของซิลิกา/พอลิสไตรีน 32
รูปที่ 2.22	โครงสร้างแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต..... 32
รูปที่ 2.23	แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion..... 33
รูปที่ 2.24	กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน..... 34

รูปที่ 2.25	อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/ พอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	36
รูปที่ 2.26	กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดแบบดิฟเฟอเรนเชียล ไมโครอิมัลชัน.....	37
รูปที่ 3.1	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700...	42
รูปที่ 3.2	ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเท็กซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย พอลิสไตรีน.....	43
รูปที่ 3.3	เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์เลเท็กซ์ของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน...	44
รูปที่ 3.4	นาโนเลเท็กซ์ที่เตรียมได้ภายในเครื่องปฏิกรณ์.....	45
รูปที่ 3.5	การตกตะกอนพอลิสไตรีนด้วยเมทานอลที่มากเกินไป.....	45
รูปที่ 3.6	การล้างและกรองตะกอนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ.....	46
รูปที่ 3.7	ตะกอนของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนก่อนนำไปอบ.....	46
รูปที่ 3.8	เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX.....	48
รูปที่ 3.9	เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-1230....	49
รูปที่ 3.10	ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยาง XSBR/NR.....	50
รูปที่ 3.11	เครื่องปั่นกวนเชิงกล.....	52
รูปที่ 3.12	แม่พิมพ์ที่ทำจากแผ่นกระจกขนาด 20 × 20 × 0.15 เซนติเมตร.....	52
รูปที่ 3.13	ขั้นตอนทดสอบรูปดัมเบลล์สำหรับทดสอบความทนแรงดึง.....	53
รูปที่ 3.14	เครื่องตัดชิ้นงาน compress air sample cutter รุ่น SDAP-100-N.....	54
รูปที่ 3.15	เครื่อง Instron Testing Machine รุ่น Instron IX1011.....	54
รูปที่ 3.16	ขั้นตอนทดสอบแบบ Angle สำหรับทดสอบความทนการฉีกขาด.....	55
รูปที่ 3.17	เครื่อง Peel/Lap Shear Adhesive Tester LLOYD รุ่น TG22.....	55
รูปที่ 3.18	เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Shore A durometer hardness system	56
รูปที่ 3.19	เครื่อง Thermogravimetric analyzer ของ METTLER TOLEDO รุ่น TGA/SDTA 851 ^o	57
รูปที่ 3.20	เครื่อง Dynamic mechanical analyzer ของ METTLER TOLEDO รุ่น DMA/SDTA 861 ^o	57
รูปที่ 3.21	เครื่อง Scanning electron microscope รุ่น JEOL JSM-6480 LV.....	58

รูปที่ 4.1	นาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมออร์แบบ 'อินซิทู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน.....	59
รูปที่ 4.2	กลไกปฏิกิริยาของการห่อหุ้มนาโนซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน.....	60
รูปที่ 4.3	ปฏิกิริยาการแตกตัวของสารริเริ่ม AIBN.....	60
รูปที่ 4.4	การกระจายขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน.....	61
รูปที่ 4.5	FT-IR สเปกตรัมของ (a) ซิลิกา และ (b) ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วย MPTMS.....	62
รูปที่ 4.6	FT-IR สเปกตรัมของ (a) พอลิสไตรีน และ (b) ซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน....	63
รูปที่ 4.7	สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน.....	65
รูปที่ 4.8	ความทนแรงดึงของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	65
รูปที่ 4.9	เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต....	67
รูปที่ 4.10	มอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	68
รูปที่ 4.11	ความทนแรงฉีกขาดของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	69
รูปที่ 4.12	ความแข็งของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	70
รูปที่ 4.13	DMA เทอร์โมแกรมของยางผสม (XSBR/NR): (a) storage modulus และ (b) $\tan\delta$	71
รูปที่ 4.14	DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 70XSBR/30NR: (a) storage modulus และ (b) $\tan\delta$	73
รูปที่ 4.15	DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 50XSBR/50NR: (a) storage modulus และ (b) $\tan\delta$	74
รูปที่ 4.16	DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 30XSBR/70NR: (a) storage modulus และ (b) $\tan\delta$	76
รูปที่ 4.17	TGA เทอร์โมแกรมของยางผสม XSBR/NR ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	77
รูปที่ 4.18	TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต เปรียบเทียบกับยางผสม 70XSBR/30NR.....	78
รูปที่ 4.19	TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 50XSBR/50NR.....	78

รูปที่ 4.20	TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต เปรียบเทียบกับยางผสม 30XSBR/70NR	79
รูปที่ 4.21	ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของของยาง XSBR และยางธรรมชาติ (2000X)	80
รูปที่ 4.22	สัณฐานวิทยาของยางผสม : (a) 70XSBR/30NR, (b) 50XSBR/50NR, (c) 30XSBR/70NR และยางผสมนาโนคอมพอสิต: (d) 70XSBR/30NR/3nanosilica, (e) 50XSBR/50NR/3nanosilica, (f) 30XSBR/70NR/3nanosilica, (g) 70XSBR/30NR/3PS-encap nanosilica, (h) 50XSBR/50NR/3PS-encap nanosilica, และ (i) 70XSBR/30NR/3PS-encap nanosilica,(2000x).....	81

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบัน เทคโนโลยีการผลิตยางผสม (rubber blends) และวัสดุเชิงประกอบยาง (rubber composites) กำลังได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง ทั้งนี้เพราะเป็นเทคนิคที่สามารถปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ยางที่ทำได้ง่าย อีกทั้งยังสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการลงทุนน้อยกว่า การคิดค้นและสังเคราะห์ยางชนิดใหม่ๆ ออกมาใช้งาน ซึ่งการผสมยางชนิดต่างๆ ที่มีอยู่แล้ว ร่วมกับการใช้สารตัวเติมที่เหมาะสมจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางประเภทใหม่ที่สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขวางมากขึ้น ปัจจุบันได้มีการนำยางคาร์บอซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน (carboxylated styrene butadiene rubber) หรือเอ็กซ์เอสบีอาร์ (XSBR) ซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่มีสมบัติความต้านทานน้ำมันและการยึดติดที่ดี [1] มาผสมกับยางธรรมชาติ (natural rubber) ที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีความทนแรงดึงสูง (เนื่องจากสามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึง) มี compression set และการผ่อนคลายความเค้น (stress relaxation) ต่ำ เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี มีความต้านทานการขีดถู การฉีกขาดและความล้า (fatigue) สูง [2] รวมทั้งมีราคาถูก แต่จะมีความต้านทานสารเคมีต่ำ ถึงแม้ยางทั้งสองชนิดนี้มีความไม่เข้ากันทางเทอร์โมไดนามิกส์ หากแต่การผสมในภาวะที่เป็นเลเท็กซ์จะเพิ่มความเข้ากันได้ทางกายภาพโดยไม่เกิดการแยกเฟสหรือตกตะกอน [1] อย่างไรก็ตาม การผลิตผลิตภัณฑ์ยางในทางอุตสาหกรรมยังมีความจำเป็นต้องใส่สารตัวเติม (fillers) เพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลให้เหมาะกับการใช้งาน โดยสารตัวเติมที่ใช้ในทางการค้า เช่น คาร์บอนแบล็กและซิลิกา เหมาะที่จะใช้เป็นสารเสริมแรง ในผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากยางแห้ง (dry rubber) แต่จะไม่มีผลมากนักกับผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยาง (latex) [3,4]

ปัจจุบันการใช้สารตัวเติมอนินทรีย์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรกำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในอุตสาหกรรมยาง โดยสารดังกล่าว ได้แก่ ซิลิกา อะลูมิเนียมออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นต้น ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าซิลิกาเป็นสารเสริมแรงประเภทสีไม่ดำ (non-black) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง ดังนั้น การใช้ซิลิกาที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตร (หรือนาโนซิลิกา) ในปริมาณเล็กน้อยแทนการใช้ซิลิกาทางการค้าทั่วไปอาจปรับปรุงสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยางให้ดีขึ้น อย่างไรก็ตาม พื้นผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาประกอบด้วยหมู่ซิลานอล (Si-OH) ซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้ว รวมทั้งอนุภาคของนาโนซิลิกามีพื้นที่ผิวสูงมาก จึงส่งผลให้อนุภาคเหล่านี้จับตัวเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งไม่สามารถทำให้แยกจากกันได้ภายใต้กระบวนการขึ้นรูป จึงมีผลทำให้การกระจายตัวในเนื้อยางไม่สม่ำเสมอและประสิทธิภาพในการเสริมแรงลดลง แนวทางในการแก้ไขดังกล่าว ได้แก่ การดัดแปรผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาหรือห่อหุ้มอนุภาคของ

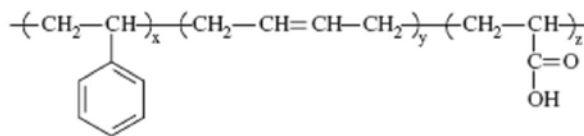
นาโนซิลิกาด้วยชั้นบางๆ ของพอลิเมอร์บางชนิด เช่น พอลิเมทิลเมทาคริเลต (polymethyl methacrylate, PMMA) และพอลิสไตรีน (polystyrene, PS) เป็นต้น โดยนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มยังคงมีอนุภาคขนาดนาโนเมตรเช่นเดิม นอกจากนี้ การห่อหุ้มนาโนซิลิกาด้วยพอลิเมอร์นอกจากช่วยเพิ่มการกระจายตัวและความสามารถในการเข้ารวมตัวกับยางผสมแล้ว ยังเพิ่มเสถียรภาพของซิลิกาและลดความเป็นพิษของสารอนินทรีย์อีกด้วย โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการใช้นาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PS-encapsulated nanosilica) เป็นสารเสริมแรงในยางผสมระหว่างยาง XSBR และยางธรรมชาติ ซึ่งขั้นตอนในการวิจัยจะเริ่มจากการสังเคราะห์นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิตู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (*in situ*- differential microemulsion polymerization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้สารลดแรงตึงผิว (surfactant) ในปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (microemulsion polymerization) ทั่วไป การใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากจะมีผลทำให้ต้นทุนการผลิตสูงเนื่องจากสารลดแรงตึงผิวมีราคาค่อนข้างแพงและการกำจัดสารลดแรงตึงผิวภายหลังสิ้นสุดปฏิกิริยาทำได้ยาก อีกทั้งสารลดแรงตึงผิวตกค้างมีผลทำให้สมบัติเชิงกลบางประการของผลิตภัณฑ์ลดลงอีกด้วย นอกจากนี้ ยังเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ภายในระบบประกอบด้วยตัวกลาง (น้ำ) สารลดแรงตึงผิว สารเริ่มปฏิกิริยา (initiator) และนาโนซิลิกาผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงอุณหภูมิที่สามารถเกิดพอลิเมอร์ได้แล้ว จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงไปทีละหยดด้วยระยะเวลาอันสั้น ซึ่งการกระทำเช่นนี้จะสามารถคงอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิว/มอนอเมอร์ให้สูงได้เป็นเวลานาน จึงทำให้เทคนิคนี้ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติ (critic micelle concentration, CMC) โดยงานวิจัยนี้จะใช้เอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (azobisisobutyronitrile) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate) เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทแอนไอออนิก (anionic surfactant) และนาโนซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 15 นาโนเมตร อย่างไรก็ตาม ก่อนห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน จำเป็นต้องดัดแปรผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลีน (silane coupling agent) เพื่อให้หมู่ซิลานอลบนอนุภาคของนาโนซิลิกาทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบผ่านพันธะ Si-O ทำให้เกิดพันธะคู่บนผิวของนาโนซิลิกา ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นโคมอนอเมอร์และทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์เกิดเป็นพอลิสไตรีนห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกา แล้วจึงนำนาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ผสมกับเลเท็กซ์ของยาง XSBR ผสมยางธรรมชาติ แล้วขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยวิธีการหล่อ (casting) ซึ่งภายหลังการบ่ม (cure) ขึ้นทดสอบจะถูกนำไปตรวจสอบสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต สมบัติทางความร้อนและสัณฐานวิทยา แล้วรวบรวมผลที่ได้เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับการประยุกต์ในทางอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ยางคาร์บอกซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน (Carboxylated styrene butadiene rubber, XSBR) [5-7]

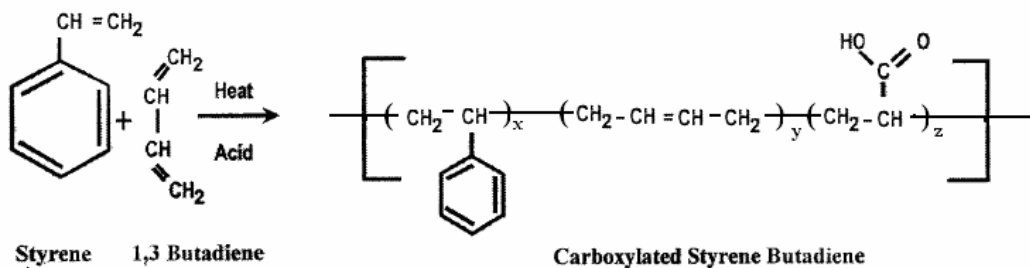
ยางคาร์บอกซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีนเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีนและบิวทาไดอีน โดยมี การเติมกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน คือหมู่คาร์บอกซีเลต (carboxylated group, -COOH) ในโครงสร้างของยาง ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของยางคาร์บอกซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน [5]

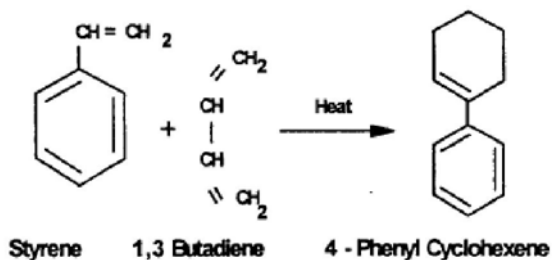
2.1.1 กระบวนการผลิตยางคาร์บอกซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน

การผลิตยางคาร์บอกซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีนเลเท็กซ์ (XSBR latex) กระทำโดยนำสไตรีน มอนอเมอร์ (styrene monomer) มาทำปฏิกิริยากับบิวทาไดอีนมอนอเมอร์ (butadiene monomer) ภายใต้ภาวะอุณหภูมิและความดันสูง เพื่อให้เกิดเป็นสไตรีนบิวทาไดอีนโคพอลิเมอร์ และในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะเติมกรดคาร์บอกซิลิกเพื่อให้เกิดหมู่คาร์บอกซีเลต และเติม สารลดแรงตึงผิว (surfactant) เพื่อรักษาเสถียรภาพของพอลิเมอร์เลเท็กซ์และทำให้เกิดฟอง เติมน้ำมันดัดแปร (modifier) เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและสารเร่งปฏิกิริยา (catalysts) เพื่อให้เกิดการริเริ่มและการดำเนินไปด้วยดีของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งกระบวนการ ผลิตอาจเป็นแบบแบทช์ (batch) โดยเป็นการเติมมอนอเมอร์อย่างต่อเนื่อง (continuous monomer addition) หรือการเกิดพอลิเมอร์แบบต่อเนื่อง (continuous polymerization)



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์คาร์บอซิลเลตสไตรีนบิวทาไดอีนแลเท็กซ์ (XSBR latex) [6]

ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะมีปฏิกิริยา Diels-Alder เกิดขึ้นควบคู่กับปฏิกิริยาข้างต้น ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์ คือ 4-phenyl cyclohexene ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งต้องควบคุมให้เกิดน้อยกว่า 50 ส่วนในร้อยส่วน (50 ppm) หรือน้อยกว่าร้อยละ 0.1 ของพอลิเมอร์อีมีลชัน



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการเกิด 4-phenyl cyclohexene [6]

หลังจากที่มีการป้องกันและกำจัด 4-phenyl cyclohexene ที่เกิดขึ้น ในขั้นสุดท้ายจะเติมสารเคมีอื่นๆ ลงไปเพื่อให้แลเท็กซ์มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งาน เรียกกระบวนการนี้ว่า “post-adds” ซึ่งสารเคมีที่เติม ได้แก่ สารทำให้เป็นกลาง (neutralizing agents) สารแอนติออกซิแดนต์ (antioxidants) สารช่วยให้กระจายตัว (dispersants) และสารก่อกัมพ (chelating agents) และท้ายที่สุดจะมีการระบุสมบัติทางกายภาพต่างๆ เช่น ปริมาณของแข็ง (total solids) ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ความหนืด (viscosity) ขนาดอนุภาค (particle size) เป็นต้น

2.1.2 การใช้งานของยางคาร์บอซิลเลตสไตรีนบิวทาไดอีนแลเท็กซ์

ยางคาร์บอซิลเลตสไตรีนบิวทาไดอีนแลเท็กซ์ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้แก่ อุตสาหกรรมพรม กระดาษ รองเท้าและหนังเทียม เป็นต้น

ในอุตสาหกรรมพรมมีการนำยาง XSBR latex ไปใช้เป็นวัสดุเคลือบหลังพรม ทั้งพรมอัด (needle punch) พรมขนห่วง (loop carpet) และพรมขนสัตว์ (woolen carpet) ซึ่งในการใช้งาน ต้องมีการเติมสารเติมแต่งต่างๆ เช่น น้ำ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และสารลดแรงตึงผิว เป็นต้น

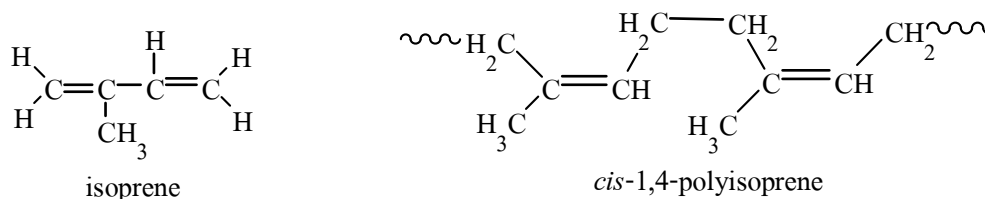
ในอุตสาหกรรมกระดาษมีการนำยาง XSBR latex ไปใช้ในการเคลือบกระดาษและใช้ร่วมกับสารเคลือบผิวต่างๆ ซึ่งยาง XSBR latex จะให้ฟิล์มที่บางและแข็งแรง มีการยึดติดกับกระดาษได้ดี ทำให้กระดาษมีความขาว (whiteness) ความเงางาม (glossiness) และความราบเรียบ (smoothness) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในการเคลือบกระดาษอาร์ต (art paper) กระดานมนิลา (Manila board) และกระดาษเงา (glazed paper)

ในอุตสาหกรรมรองเท้า มีการใช้ยาง XSBR latex เพื่อเป็นกาวทาภายใน ที่เส้นใยสามารถดูดซึมได้ดี ช่วยให้เกิดการเชื่อมติดกันของวัสดุและเพิ่มสมบัติการทนทานต่อการลอก และเพิ่มความคงทนของพื้นผิวต่อการใช้งานของรองเท้า

ในอุตสาหกรรมหนังเทียม มีการใช้ยาง XSBR latex ในการผลิตหนังเทียมที่สามารถเกิดการเชื่อมขวางได้ด้วยตัวเอง (self-crosslinking) หรือผสมกับน้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex) เพื่อเพิ่มเสถียรภาพและความสวยงามให้กับหนังเทียม

2.2 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) [8-10]

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติ ซึ่งได้จากต้นไม้ที่ชื่อว่า “ยางพารา” มีชื่อเรียกทางวิทยาศาสตร์ว่า ‘Hevea Brasiliensis’ โดยมีถิ่นกำเนิดอยู่ในทวีปอเมริกาใต้ ต่อมาได้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา ซึ่งสามารถเจริญงอกงามได้ดีทางภาคใต้และภาคตะวันออกของประเทศไทย ปัจจุบันประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติเป็นอันดับหนึ่งของโลก ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-polyisoprene (รูปที่ 2.4) เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรง โดยมีหน่วยซ้ำๆ กัน คือ ไอโซพรีน (C_5H_8) ต่อกันแบบหัวต่อหาง (head-to-tail) โดยยางธรรมชาติ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000-400,000 มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างมากและมีความหนาแน่น 0.93 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ประมาณ -72 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของไอโซพรีน และ cis-1,4 polyisoprene [8]

2.2.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex) [10-12]

น้ำยางธรรมชาติขณะสดมีสีขาวหรือขาวออกเหลือง มีความหนืด 12-15 centipoise มีความหนาแน่น 0.975-0.980 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีความเป็นกรด-ด่าง 6.5-7.0 น้ำยางธรรมชาติเป็นสารแขวนลอยที่มีน้ำเป็นตัวกลาง ประกอบด้วยอนุภาคขนาดต่างๆ ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 ไมครอน แขวนลอยอย่างกระจัดกระจายอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า “เซรัม” (serum) อนุภาคเหล่านี้มีประจุเป็นลบ ซึ่งผลัดกันตลอดเวลา จึงทำให้อนุภาคเหล่านี้แขวนลอยและคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้นาน จนกว่าจะมีสภาวะแวดล้อมและปัจจัยต่างๆ มารบกวนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ ยังมีสารที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber substances) ได้แก่ โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรตและอนุมูลของโลหะอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม เหล็ก สังกะสี ทองแดงและแมงกานีส เป็นต้น โดยส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติดังแสดงในตารางที่ 2.1 และเนื่องจากมีปริมาณน้ำสูง และไม่สามารถเก็บรักษาน้ำยางสดเอาไว้ได้นาน เพราะเกิดการเน่าเสียเนื่องจากเชื้อราและแบคทีเรียและจับตัวเป็นก้อนก่อนส่งถึงโรงงานอุตสาหกรรม ตลอดจนถึงเปลี่ยนแปลงค่าขนส่งน้ำยางจากแหล่งต้นยางไปยังโรงงานผลิตผลิตภัณฑ์สำเร็จรูป จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนแปลงสภาพน้ำยางสดให้เป็นน้ำยางข้นก่อนที่จะนำไปใช้งาน

ตารางที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ [10]

ส่วนประกอบ	ปริมาณ(%)
ปริมาณของแข็งทั้งหมด	22-48 %
ปริมาณเนื้อยาง	20-45 %
สารจำพวกโปรตีน	1.5 %
สารจำพวกเรซิน	2.0 %
คาร์โบไฮเดรต	1.0 %
สารอินทรีย์	0.5 %
น้ำ	45-60 %

2.2.2 น้ำยางข้น (Concentrated latex)

น้ำยางข้น หมายถึง น้ำยางที่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดน้ำออกไปบางส่วน เพื่อให้มีเนื้อยางเพิ่มขึ้นเป็น 60% ของน้ำหนักน้ำยางข้น เพื่อให้ง่ายต่อการเก็บรักษา และขนส่ง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบจะมีเสถียรภาพมากขึ้น

2.2.2.1 องค์ประกอบของน้ำยางข้น

น้ำยางข้นประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นเนื้อยางและเซรุ่มซึ่งเป็นของเหลว โดยเซรุ่มมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นโปรตีนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของโปรตีน กรดไขมัน กลีเซอรินและกลีเซอริน โดยตารางที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูงและแอมโมเนียต่ำ ทั้งในส่วนของน้ำยางและส่วนของแข็งทั้งหมด

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของน้ำยางชั้นและปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางชั้น [11]

องค์ประกอบ	HA		LA-TZ	
	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	0.40	0.28	0.38	0.32
แอมโมเนีย	0.68	–	0.21	–
น้ำ	37.59	–	38.54	–

2.2.2.2 ข้อดีของน้ำยางชั้น [13]

- ผลิตภัณฑ์บางอย่างไม่สามารถขึ้นรูปจากยางแห้งหรือสารละลายยาง แต่จะขึ้นรูปได้ง่ายและสะดวกเมื่อใช้น้ำยางชั้น เช่น ผลิตภัณฑ์ยางที่ผลิตด้วยเทคนิคการจุ่ม (dipping process)
- น้ำยางชั้นเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำ จึงสามารถผสมกับสารเติมแต่งของยางได้ง่ายสามารถใช้สารเติมแต่งในรูปของเหลว และใช้พลังงานในการผสมต่ำ โดยไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องผสมราคาแพงที่มีขนาดใหญ่เหมือนการขึ้นรูปยางแห้ง
- ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากน้ำยางชั้นมีสมบัติเชิงกลที่ดี เนื่องจากน้ำยางชั้นมีความหนืดต่ำใช้เวลาในการผลิตน้อย เพราะไม่ต้องทำการบดย่อย (mastication) ให้ยางนิ่มตัวก่อนทำการผสมเหมือนยางแห้ง ซึ่งการบดย่อยมีผลทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางขาดออก หรือน้ำหนักโมเลกุลลดลง ทำใหยางมีสมบัติเชิงกลต่ำลง ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลของยางมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติเชิงกล กล่าวคือ ยางในน้ำยางชั้นมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงเกิดการพันกันของสายโซ่ (chain entanglement) ทำใหยางมีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น ความแข็งแรง การยืดตัว ณ จุดขาด เป็นต้น
- ความปลอดภัยในการผลิตมากกว่าใช้สารละลายยางหรือยางแห้ง เนื่องจากน้ำยางชั้นมีน้ำเป็นองค์ประกอบ จึงไม่ติดไฟได้ง่าย

2.2.3 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ [9]

ความยืดหยุ่น (Elasticity) ยางธรรมชาติที่ผ่านการคงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง ยางสามารถกลับสู่รูปร่างเดิมหรือใกล้เคียงเดิมอย่างรวดเร็ว

ความเหนียวติดกัน (Tack) ยางธรรมชาติที่ยังไม่คงรูปมีสมบัติดีในด้านความเหนียวติดกัน ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องประกอบหลายชิ้นส่วนเข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์

ความทนแรงดึง (Tensile strength) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูง จึงเกิดผลึกได้ง่ายเมื่อถูกดึงยืด ซึ่งจะเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความทนแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใส่สารเสริมแรง

ความทนการฉีกขาด (Tear strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถแตกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกยืด ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความทนการฉีกขาดสูงทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิต่ำ

สมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) สูงมากอีกด้วย

ความต้านการขัดถู (Abrasion resistance) ยางธรรมชาติมีความต้านการขัดถูสูง แต่ยังคงต่ำกว่ายาง SBR

ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (Electrical insulation) ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง 10^{15} หรือ 10^{16} ohm.cm

ความต้านของเหลวและสารเคมี (Liquid and chemical resistance) เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนไม่มีขั้ว ดังนั้น ยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซิน เฮกเซน และโทลูอีน เป็นต้น ยางธรรมชาติไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่างๆ แต่ทนต่อของเหลวที่มีขั้ว เช่น แอซีโตน หรือแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังทนต่อการกัดและด่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อการกรัดไนตริกและกรดกำมะถันเข้มข้น

การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature flexibility) ยางธรรมชาติสามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ซึ่งยางสังเคราะห์ที่มีสมบัตินี้ดีกว่ายางธรรมชาติมี 2 ชนิด คือ ยางบิวตะไดอีน (BR) และยางซิลิโคน (Q)

การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด (Aging properties) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มากทำให้องค์ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน โดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดส์ได้ง่าย นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อถูกยึดและได้รับโอโซนนานๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมากที่บริเวณพื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศทางการยืดตัวของยาง จึงต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปเพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

การยุบตัวเมื่อได้รับแรงอัด (Compression set) ยางธรรมชาติมีการยุบตัวเมื่อได้รับแรงอัดค่อนข้างต่ำที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตาม ค่าการยุบตัวเมื่อได้รับแรงอัดที่อุณหภูมิต่ำของยางธรรมชาติจะสูงขึ้นเนื่องจากยางอาจเกิดการตกผลึก ทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไป มีผลทำให้ค่าการยุบตัวเมื่อได้รับแรงอัดที่อุณหภูมิสูงมีค่าสูงขึ้น

การกระดอน (Rebound resilience) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระดอนสูง (สูงกว่ายางชนิดอื่นๆ ทั้งหมด ยกเว้นยาง BR) และในขณะการเปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำ ยางธรรมชาติจึงมีความร้อนสะสมต่ำเมื่อถูกใช้งานในเชิงพลวัต จึงเหมาะใช้ทำผลิตภัณฑ์ยางขนาดใหญ่ เช่น ยางรถบรรทุก หรือยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่มีความร้อนสะสมสูง อาจทำให้ยางเกิดการระเบิดได้ง่าย

อุณหภูมิของการใช้งาน (Service temperature) ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -55°C ถึง 70°C อย่างไรก็ตาม หากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนานๆ ยางอาจเกิดการตกผลึกซึ่งทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป เมื่ออุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่างๆ จะลดลงเนื่องจากความร้อนทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ

2.3 ระบบวัลคาไนเซชัน (Vulcanization systems) [14]

ระบบวัลคาไนเซชันของยาง หมายถึง ระบบที่ประกอบด้วยสารเคมีต่างๆ ที่ทำให้ยางคงรูปด้วยการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยาง แม้ว่าจะประกอบด้วยสารเพียง 0.5–5% โดยน้ำหนักของยางผสม แต่จะมีความสำคัญต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์และต่อต้นทุนการผลิต ระบบที่มีความสำคัญเป็นระบบที่มีซัลเฟอร์เชื่อมขวางโมเลกุลของยาง โดยใช้ซัลเฟอร์ร่วมกับสารเร่งอินทรีย์ (organic accelerators) ระบบการทำให้ยางคงรูปในปัจจุบันจะใช้ปริมาณซัลเฟอร์ลดลง และเพิ่มปริมาณสารเร่งวัลคาไนซ์ หรือการใช้ระบบของสารประกอบที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์ (sulphur donors) เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านเสถียรภาพทางความร้อนและต่อการออกซิเดชันของ

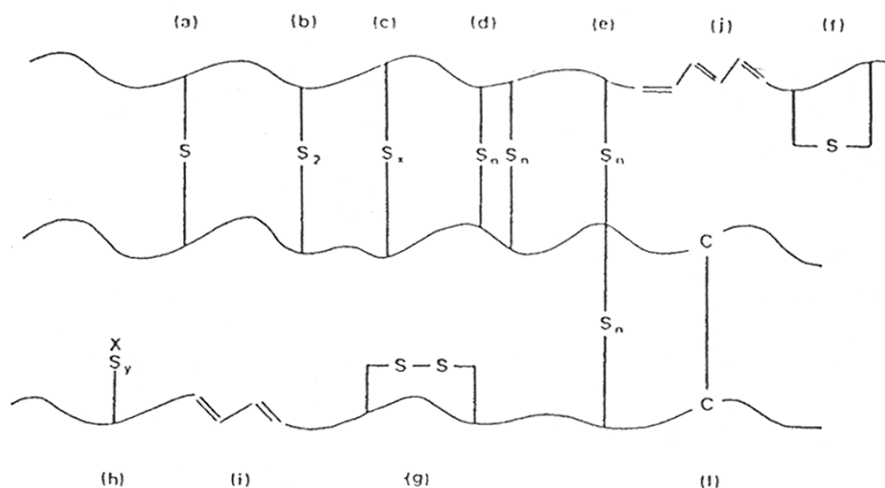
ผลิตภัณฑ์ ระบบการคงรูปแบบอื่นๆ ที่ไม่ใช่ซัลเฟอร์หรือสารที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์มีใช้น้อย ระบบเหล่านี้ ได้แก่ การใช้ยูรีเทน (urethanes), เปอร์ออกไซด์ (peroxides), โลหะออกไซด์ (metal oxides) และเรซิน เป็นต้น

2.3.1 วัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์ (Sulphur vulcanization)

ซัลเฟอร์เป็นสารชนิดแรกที่ใช้ในเชิงการค้าเพื่อทำให้ยางคงรูป โดยเริ่มจากการใช้ซัลเฟอร์เพียงอย่างเดียวผสมกับยางธรรมชาติในสัดส่วนมากถึง 8 ส่วน ต่ออย่าง 100 ส่วน (Parts per hundred of rubber, phr) ใช้เวลาถึง 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เพื่อให้ยางคงรูป การเติมโลหะออกไซด์ (ซิงก์ออกไซด์ 5 phr) กรดไขมันและสารตัวเร่งอินทรีย์ (0.5–2.0 phr) สามารถทำให้ยางวัลคาไนซ์ภายในเวลาอันสั้น (2–5 นาที) และการใช้สารที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์ได้ (2–3 phr) สามารถทำให้ยางที่วัลคาไนซ์แล้วมีสมบัติทางกายภาพ และการใช้งานดีขึ้น

2.3.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางโมเลกุล (Molecular crosslinking structure)

สมบัติของยางที่วัลคาไนซ์แล้วขึ้นกับจำนวนหรือความหนาแน่น และรูปแบบของการเชื่อมขวาง ซึ่งการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์จะมีรูปแบบของการเชื่อมขวางแบบต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยซัลเฟอร์ [14]

โครงสร้าง (a)–(e) เป็นโครงสร้างที่ส่งเสริมสมบัติต่างๆ ของยางที่วัลคาไนซ์แล้ว ส่วนโครงสร้าง (f)–(h) เป็นรูปแบบของการดัดแปรสายโมเลกุลหลักของยาง (main-chain modification) ซึ่งเชื่อว่าเป็นส่วนที่มีผลต่อการเชื่อมสภาพเช่นเดียวกับโครงสร้าง (i) และ (j) (conjugated dienes and trienes) การเลือกชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งวัลคาไนซ์ และซัลเฟอร์ จะมีผลต่อการใช้ซัลเฟอร์อย่างมีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาทำให้ยางคงรูป ระบบวัลคาไนเซชันที่มีประสิทธิภาพ (efficient vulcanization, EV) จะมีส่วนของ mono- และ disulphide crosslinks มาก และมี polysulphides น้อย ซึ่งลักษณะดังกล่าวมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์มีความต้านทานการเสื่อมสภาพด้วยความร้อน (thermal aging) สำหรับระบบที่มีปริมาณซัลเฟอร์มากกว่าสารเร่งวัลคาไนซ์ ที่เรียกว่า 'conventional vulcanization' (CV) จะเกิดการเชื่อมขวางแบบ polysulphide และไซคลิกซัลเฟอร์ (cyclic sulphur) มาก ซึ่งส่งผลให้ยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์มีสมบัติเชิงกลลดลงและการทนต่อความร้อนไม่ดี ยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยระบบ semi-EV (มีสัดส่วนความเข้มข้นของซัลเฟอร์กับสารเร่งวัลคาไนซ์ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน) จะมีสมบัติทนทานการล้าที่ดีทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อน

การเชื่อมขวางโมเลกุลทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสมบัติเปลี่ยนไป เช่น ไม่หลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน ไม่แข็งตัวเมื่อได้รับความเย็น ความสามารถในการละลายลดลง อาจมีเพียงการบวมตัว (swell) เท่านั้น ความทนแรงดึง (tensile strength) ความแข็ง (hardness) ความต้านทานการสึกหรอ (abrasion resistance) และการหักงอที่อุณหภูมิต่ำๆ (low temperature flexibility) เพิ่มขึ้น แก๊สซึมผ่านได้น้อยลง และช่วงอุณหภูมิการใช้งานกว้างขึ้น

2.4 ยางผสม [15]

ยางผสม (rubber blend) หมายถึง โครงสร้างแบบที่มีสายโซ่โมเลกุลของยางมากกว่าหนึ่งชนิดมาอยู่รวมกัน และระหว่างโมเลกุลของยางสองชนิดที่เชื่อมต่อกันด้วยแรงทางกายภาพมากกว่าการเป็นพันธะเคมี เหตุผลโดยทั่วไปในการทำยางผสม คือ การปรับปรุงสมบัติบางประการของยางที่มีอยู่แล้วให้ดีขึ้นเพื่อตอบสนองต่อเงื่อนไขของภาวะการใช้งาน โดยนำไปผสมกับยางที่มีสมบัติตามต้องการ การผสมยาง XSBR กับยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงสมบัติบางอย่างที่ไม่มีในยาง XSBR โดยยาง XSBR เป็นยางที่มีความต้านทานน้ำมันและสารเคมีดีกว่ายางธรรมชาติ ในขณะที่ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตที่ดี มีความยืดหยุ่น การกระดอนสูง แต่มีความต้านทานสารเคมีไม่ดี และถึงแม้ว่ายางทั้งสองชนิดนี้จะมีความไม่เข้ากันทาง

เทอร์โมไดนามิกส์ เนื่องจากความแตกต่างกันของสภาพมีขั้ว แต่การผสมยางทั้งสองในสภาพที่เป็นเลเท็กซ์จะสามารถเพิ่มความเข้ากันได้ โดยจะไม่เกิดการแยกเฟสหรือตกตะกอนออกมา

Stephen และคณะ [1] ได้ทำการผสมยาง XSBR กับยางธรรมชาติเพื่อตรวจสอบเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสม พบว่า เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยาง XSBR เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้ทางกายภาพของยางทั้งสองชนิด

Stephen และคณะ [16] ศึกษาการแพร่ออกของแก๊สในนาโนและไมโครคอมพอสิตของยางธรรมชาติ ยาง XSBR และยางผสม 70:30 NR/XSBR ที่เติมแต่งด้วยซิลิเกตที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรและไมโครเมตร จากงานวิจัย พบว่า อนุภาคซิลิเกตที่ขนาดระดับนาโนเมตรมีการยึดเกาะกับพอลิเมอร์และการกระจายในเนื้อยางดีกว่าอนุภาคที่มีขนาดระดับไมโครเมตร โดยพิจารณาจากปริมาณของแก๊สที่ยังคงอยู่ภายในและสัมประสิทธิ์การแพร่ออกของแก๊ส (permeability coefficient) ผ่านชิ้นงาน

2.5 พอลิสไตรีน (Polystyrene) [17]

พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ได้จากการสังเคราะห์สไตรีนมอนอเมอร์ด้วยวิธีแบบรวมตัว (addition polymerization) ได้เป็นพอลิสไตรีนชนิดใช้งานทั่วไป (general purpose polystyrene, GPPS) ถูกผลิตขึ้นครั้งแรกโดยบริษัท I.G. Farbenindustrie ประเทศเยอรมันและบริษัท Dow chemical ประเทศสหรัฐอเมริกา การนำพอลิสไตรีนมาใช้เป็นเป็นบรรจุภัณฑ์ได้รับความนิยมมานานแล้ว เนื่องจากขึ้นรูปง่ายและมีความใส ทำให้มองเห็นผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่ได้ชัดเจน พอลิสไตรีนมีสมบัติความโปร่งใส แข็งแต่เปราะ ไม่ดูดความชื้น ไม่นำไฟฟ้า เชื่อยต่อสารเคมี ทนกรด ทนด่าง ผสมสีได้ง่าย ทั้งยังขึ้นรูปได้ง่าย ทนความร้อนได้ต่ำและละลายได้ดีในตัวทำละลายอะโรมาติก เช่น เบนซีนและโทลูอีน เป็นต้น จัดเป็นพลาสติกที่มีน้ำหนักเบาที่สุดในพลาสติกชนิดแข็ง สามารถเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ได้ง่าย เช่น SBR SAN และ ABS เป็นต้น

2.6 สารเติมแต่ง (Fillers) [18]

สารเติมแต่ง หมายถึง สารอื่นๆ ที่ใส่ลงไปในยาง เพื่อลดต้นทุนในการผลิตหรือปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้น เช่น เขม่าดำ แคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกา เป็นต้น สารเติมแต่งที่ใส่ลงไป ในยาง เพื่อวัตถุประสงค์ต่างๆ ดังนี้

1. เพื่อลดต้นทุน
2. เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติของยาง
3. เพื่อช่วยในกระบวนการผลิต
4. ลดการพองตัวของยางในน้ำมัน
5. เพิ่มอายุการใช้งานของยาง

การแบ่งชนิดของสารเติมแต่งตามการผลิตแบ่งได้เป็น 5 ชนิด

1. สารเติมแต่งที่มีตามธรรมชาติ หรือจากผลพลอยได้จากธรรมชาติ แล้วนำมาบดให้ละเอียด ซึ่งได้แก่

- แคลเซียมคาร์บอเนตจากหินปูน เปลือกหอย และชอล์ก
- แคลเซียมและแมกนีเซียมซิลิเกตจากแป้งทัลคัม
- ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica)

2. สารเติมแต่งตามธรรมชาติที่ร่อนแยกความละเอียด เช่น คาโอลิน

3. สารเติมแต่งที่ได้จากวิธีการตกตะกอน เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ไฮเดรตซิลิกา อะลูมิเนียมซิลิเกต โซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกตและไฮเดรตอะลูมิเนียมออกไซด์

4. สารเติมแต่งในรูปของเขม่าหรือผงฝุ่น เช่น เขม่าดำ ซิงก์ออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์

5. สารเติมแต่งประเภทที่มีการทำปฏิกิริยาที่ผิว เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัมและซิลิกา ที่ทำปฏิกิริยาที่ผิวหรือฉาบผิว ผลิตภัณฑ์ที่นำสารเติมแต่งดังกล่าวมาทำปฏิกิริยาที่ผิว เพื่อให้สารเติมแตงนั้นเกาะติดแน่นกับยาง ซึ่งทำให้ยางมีสมบัติกายภาพที่ดีขึ้น

การแบ่งชนิดของสารเติมแต่งตามลักษณะแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเม็ด (particulated fillers)
 - สารเสริมแรง (reinforce fillers) เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยให้ยางมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น คือ มีความทนแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอและความทนการฉีกขาดสูง เป็นต้น แต่ถ้าเพิ่มปริมาณของสารเติมแตงมากขึ้นจะทำให้ยางมีความต้านทานการกระดอนลดลง

สารเติมแต่งประเภทนี้ส่วนใหญ่มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 180-600 Å เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเขม่า เช่น เขม่าดำและซิลิกา เป็นต้น

- สารกึ่งเสริมความแข็งแรง (semireinforcing fillers) เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยเสริมความแข็งแรงของยางได้บ้าง สารเติมแต่งเหล่านี้มีขนาดอนุภาคปานกลาง เช่น อลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และคาโอลิน เป็นต้น

- สารช่วยลดต้นทุนการผลิต (diluent fillers) สารเติมแต่งประเภทนี้ไม่เสริมประสิทธิภาพความแข็งแรงให้กับยาง มีราคาถูก มีอนุภาคขนาดใหญ่ตั้งแต่ 100 Å ขึ้นไป เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แบงก์ทัลคัมและแบเรียมซัลเฟต เป็นต้น สารเติมแต่งประเภทนี้จะทำให้สมบัติทางกายภาพบางอย่างลดลง เช่น ความทนแรงดึง ความทนการฉีกขาดและความต้านทานการสึกหรอ แต่ปรับปรุงสมบัติบางอย่างให้ดีขึ้น เช่น ทำให้ความแข็งและมอดุลัสดีขึ้น ทำให้กระบวนการแปรรูปง่าย ลดการพองของยางและช่วยลดต้นทุนการผลิตเพราะมีราคาถูก

นอกจากนี้ สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเม็ด ยังแบ่งได้เป็นชนิดที่มีสีดำและชนิดที่ไม่ใช่สีดำ ซึ่งเขม่าดำเป็นสารเติมแต่งชนิดที่มีสีดำที่นิยมใช้กันมาก ส่วนสารเติมแต่งชนิดที่ไม่เป็นสีดำที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ ซิลิกา

2. สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous fillers)

- แอสเบสตอส (asbestos) เป็นเส้นใยที่ได้จากธรรมชาติ ช่วยเพิ่มสมบัติในด้านความทนทานต่อเปลวไฟ หรือความร้อนของยาง

- ผงเยื่อไม้ (wood flour) ได้จากการบดไม้ให้มีขนาดเล็ก มักใช้เป็นสารเติมแต่งในยางประเภทเกรดต่ำ สารเติมแต่งประเภทนี้ไม่มีผลต่อการคงรูปของยาง ถ้าใช้ในปริมาณมากจะทำให้ยางแข็งขึ้น และช่วยลดอัตราการหดตัวของยาง

3. สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเรซิน (resinous fillers)

เรซินที่ใส่เข้าไปในยางจะทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการทำให้ยางแข็งขึ้น มักใช้สารเติมแต่งที่เป็นผง เช่น เขม่าดำ และซิลิกา แต่สารเคมีที่เป็นผงนี้สามารถผสมเข้าไปในยางได้ในปริมาณจำกัด ถ้ามากเกินไปจะทำให้ผสมเข้ากับยางได้ยาก ยางจะแห้งและมีความร้อนเกิดขึ้นในขณะผสม จึงมีการเลือกใช้เรซินเติมลงไปในยาง สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเรซิน ได้แก่ สไตรีนเรซิน และฟีนอลิกเรซิน เป็นต้น

2.7 ซิลิกา (Silica) [19-20]

ซิลิกามีชื่อทางเคมีว่า ซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide, SiO_2) และอาจมีน้ำในผลึกอยู่ด้วย ซิลิกาเป็นสารเติมแต่งที่ไม่ใช่สีดำ (nonblack filler) ที่ดีที่สุดและนิยมใช้กันมาก เพราะเป็นสารเติมแต่งชนิดที่เสริมความแข็งแรงให้กับยาง มักใช้กับผลิตภัณฑ์ยางพวกที่มีสีขาวหรือสีต่างๆ สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ซิลิกาบด (ground mineral silica) เป็นแร่ซิลิกาบด หรือทรายบดละเอียด มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 200 เมช ($75,000 \text{ \AA}$) ซึ่งเป็นขนาดที่หยาบ ไม่ช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยางแต่มีราคาถูกจึงนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในยางทนความร้อน เนื่องจากขนาดอนุภาคใหญ่ จึงทำให้สมบัติไม่ดีและพื้นที่ผิวน้อย การดูดซึมสารเร่งวัลคาไนซ์ไว้ที่ผิวจะมีน้อย ดังนั้น ซิลิกาบดจึงไม่มีผลต่อเวลาในการคงรูป

2. ซิลิกาที่ได้จากการตะกอน (precipitated silica) โดยการนำทรายมาละลายในด่างให้กลายเป็นสารประกอบซิลิเกต จากนั้นจึงตกตะกอนเอาซิลิกาออกมาล้างและทำให้แห้ง จะได้ซิลิกาผง ซึ่งมีน้ำอยู่ในอนุภาคซิลิกาที่ได้มีขนาดตั้งแต่ $100\text{-}400 \text{ \AA}$

ซิลิกาชนิดนี้เป็นสารเติมแต่งที่เสริมความแข็งแรงให้กับยางที่นิยมใช้มากที่สุด โดยทำให้ยางมีความทนแรงดึง การฉีกขาดและการสึกหรอ นอกจากนี้ยังทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปมักใช้กับการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการลักษณะโปร่งแสงและมีสีสวย

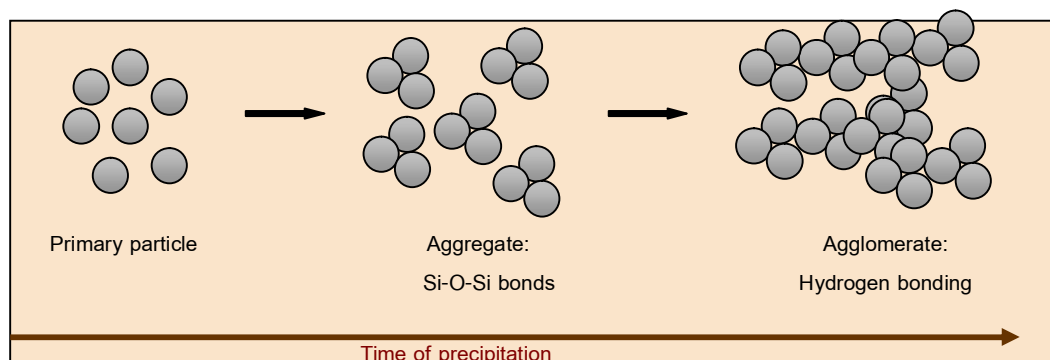
3. ซิลิกาที่เตรียมได้จากการเผาไหม้ (furnace silica) ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง SiCl_4 กับไอน้ำในเปลวไฟของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,400 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวให้ซิลิกาออกมา มีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงเสริมความแข็งแรงได้ดีมาก ทำให้ยางมีความทนแรงดึง การฉีกขาดและการสึกหรอ ซิลิกาชนิดนี้มีราคาแพงมากมักใช้เพื่อวัตถุประสงค์พิเศษกับยางซิลิโคน เป็นต้น

ซิลิกาที่เตรียมจากการตกตะกอนและการเผาไหม้ เมื่อใช้กับยางจะก่อให้เกิดการชะลอการคงรูป เนื่องจากผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยาของอนุภาคซิลิกา จะดูดซึมสารเร่งวัลคาไนซ์ จึงจำเป็นต้องเพิ่มปริมาณของสารเร่งวัลคาไนซ์ หรือใช้สารเคมีช่วยเร่งปฏิกิริยาการคงรูป ได้แก่ พวกไกลคอล เช่น DEG และ PEG เป็นต้น หรือพวกเอมีน เช่น triethanolamine เป็นต้น โดยใช้ประมาณ 6% ของปริมาณซิลิกาในยาง

ปัจจุบันการใช้สารเติมแต่งอนินทรีย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานของพอลิเมอร์กำลังได้รับความสนใจและถูกนำมาใช้ในทางการค้าเพิ่มมากขึ้น โดยสารอนินทรีย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรที่นิยมใช้ ได้แก่ ซิลิกา ไททาเนียมไดออกไซด์และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

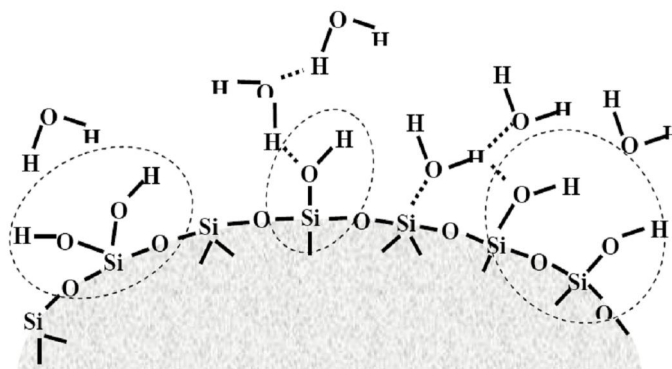
2.7.1 ปัญหาในการใช้นาโนซิลิกาเป็นสารเติมแต่ง [21-22]

เนื่องจากซิลิกาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมยางมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิ 10-40 นาโนเมตร ซิลิกาจะไม่อยู่อย่างเดี่ยวๆ ในรูปของอนุภาคปฐมภูมิ แต่จะจับกลุ่มรวมกันเป็นก้อนที่เรียกว่า “แอกกรีเกต” (aggregate) เกิดเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ (primary structure) ซึ่งโครงสร้างนี้ไม่สามารถถูกทำลายได้ในระหว่างกระบวนการผสม นอกจากนี้ แอกรีเกตของซิลิกายังชอบจับกลุ่มกันเป็นก้อนใหญ่มากขึ้น เรียกว่า “แอกโกลเมอเรต” (agglomerate) เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary structure) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โมเดลแสดงลักษณะโครงสร้างของซิลิกา

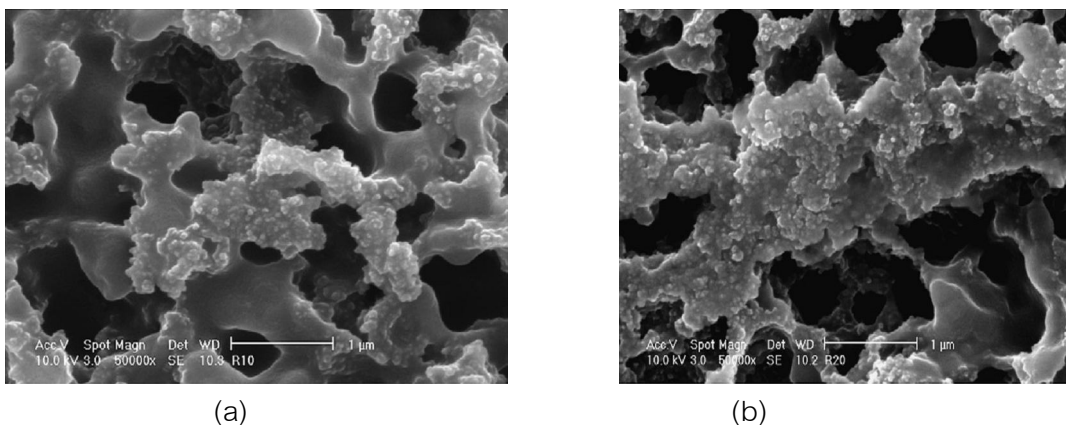
การจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกานี้จะทำให้การกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์เกิดได้ยาก เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพของการเป็นสารเสริมแรงลดลง นอกจากนี้โครงสร้างบนพื้นผิวของซิลิกาประกอบด้วยหมู่ซิลานอล (silanol groups, -Si-OH) ปกคลุมอยู่อย่างหนาแน่น (4-5 หมู่ต่อ 100 \AA^2) ซึ่งหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกานี้จะเกาะอยู่ในหลายลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะของหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา

หมู่ซิลานอลนี้จะทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกัน (filler-filler interaction) ซิลิกาจึงอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ที่เรียกว่า ‘แอกโกลเมอเรต’ เพราะอันตรกิริยาที่ยึดซิลิกาเข้าด้วยกัน ได้แก่ พันธะไฮโดรเจน (H-bonds) ซึ่งมีความแข็งแรงค่อนข้างมาก ด้วยเหตุนี้ซิลิกาจึงแตกตัว (disperse) และกระจายตัว (distribute) ในยางได้ยาก สำหรับในกรณีที่เติมซิลิกา ลงไปในยางในปริมาณค่อนข้างมากกลุ่มก้อนของซิลิกาจะเข้ามาอยู่ใกล้กันมากจนทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาด้วยตัวเองเกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า “โครงสร้างตาข่ายของสารเติมแต่ง” (filler-filler network) ซึ่งโครงสร้างตาข่ายของสารเติมแต่งนี้จะทำให้ยางคอมพาวด์มีความเหนียวสูงขึ้น ทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปด้วยความยากลำบากและทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการผลิตมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ หมู่ซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกายังสามารถดูดความชื้นจากอากาศได้ดี โดยในสภาพการเก็บรักษาทั่วไปแล้ว ซิลิกาจะมีความชื้น 4-7% (ปริมาณความชื้นเปลี่ยนแปลงไปตามความชื้นของสิ่งแวดล้อม) ความชื้นที่จับอยู่กับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกานอกจากทำให้ซิลิกาแตกตัวและกระจายตัวในยางได้ยากขึ้นเล็กน้อยแล้วยังส่งผลต่อปฏิกิริยาของยางได้อีกด้วย ถ้าปริมาณความชื้นในซิลิกาสูงขึ้น เวลาที่ใช้ในการคงรูปยางในระบบที่ใช้กำมะถันจะยาวขึ้น เพราะซิลิกาที่อิมมิดด้วยน้ำจะหน่วงปฏิกิริยาของยาง นอกจากนี้ หมู่ซิลานอลเหล่านี้สามารถดูดซับสารเร่งวัลคาไนซ์ที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น DPG รวมถึงสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี (Zn complex) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นวัลคาไนซ์ การดูดซับดังกล่าวทำให้สารเร่งวัลคาไนซ์ หรือสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีมีปริมาณลดลง ซึ่งจะส่งผลทำให้ยางมีระดับของการคงรูปลดลงด้วย

Peng และคณะ [3] ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติและซิลิกาโดยใช้การผสมแบบเลเท็กซ์ โดยใช้ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 14 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิว $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ ผสมกับยางธรรมชาติในปริมาณ 0.5-8.5 wt% และใช้พอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ [poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA] เป็นสารเชื่อมประสาน จากผลการทดลอง พบว่า สมบัติความทนแรงดึง มอดุลัสและความทนแรงฉีกขาดได้รับการปรับปรุงเมื่อเติมนาโนซิลิกาลงไปที่มีปริมาณต่ำกว่า 4% และที่มีปริมาณนาโนซิลิกาสูงกว่า 4% ซิลิกาเริ่มจับกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้น (รูปที่ 2.8) ส่งผลให้สมบัติต่างๆ ลดลง ทั้งนี้ขึ้นกับการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ กล่าวคือ การกระจายตัวที่ดีมีผลทำให้การปรับปรุง ทั้งสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.8 สัณฐานวิทยาของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ซิลิกา (a) 4% โดยน้ำหนัก และ (b) 8% โดยน้ำหนัก

ปัจจุบันเทคนิคการห่อหุ้มอนุภาคของสารอินทรีย์ด้วยพอลิเมอร์เป็นอนุภาคนาโนคอมพอสิต (nanocomposite particles) กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งนี้เพราะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพของวัสดุที่ถูกห่อหุ้ม เนื่องจากอนุภาคเหล่านี้แสดงสมบัติที่ดีเยี่ยมหรือสมบัติใหม่ๆ ทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมีและเพิ่มการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ลดความเป็นพิษของสารอินทรีย์และสามารถเก็บและขนส่งได้สะดวก [23] ด้วยเหตุนี้ การห่อหุ้มซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนด้วยพอลิเมอร์ เช่น พอลิสไตรีน (polystyrene) สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต ซึ่งการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

2.8 การเพิ่มการยึดติดระหว่างซิลิกากับพอลิเมอร์ [24]

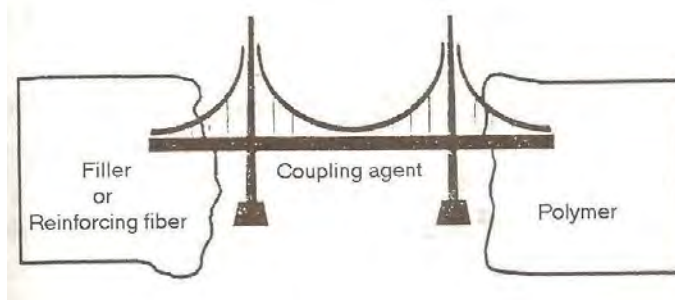
ปัญหาในการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาในระดับนาโนด้วยพอลิเมอร์ คือ การแยกเฟสระหว่างอนุภาคซิลิกาและพอลิเมอร์ ซึ่งวิธีเพิ่มการยึดเกาะระหว่างอนุภาคคอลลอยด์และพอลิเมอร์อาจทำได้ 5 วิธี คือ

1. การใช้พอลิเมอร์ที่มีอันตรกิริยากับอนุภาคคอลลอยด์
2. การยึดติดด้วยพันธะโควาเลนต์ของชั้นอินทรีย์บนผิวของอนุภาคคอลลอยด์
3. ทำการห่อหุ้มอนุภาคด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์
4. การยึดติดของหมู่ฟังก์ชันบนอนุภาคที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับพอลิเมอร์
5. การยึดติดของหมู่เริ่มปฏิกิริยาบนผิวอนุภาคสำหรับการกราฟต์สายโซ่พอลิเมอร์

2.9 สารคู่ควบ (Coupling agents) [25-26]

ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ด้วยสารเสริมแรงนั้น คอมพอสิตที่ได้จะมีสมบัติดี ถ้าทำให้สารเสริมแรงกระจายตัวหรือยึดกับพอลิเมอร์ได้ดี ซึ่งวิธีหนึ่งที่ยอมรับใช้กัน คือ การเคลือบหรือดัดแปรผิวของสารเสริมแรงด้วยสารที่สามารถเข้ากันได้กับทั้งพอลิเมอร์และสารเสริมแรง

การปรับปรุงการยึดระหว่างสารเสริมแรงกับพอลิเมอร์ นอกจากการใช้สารปรับแต่งผิวแล้วยังอาจใช้สารเติมแต่งอีกประเภทหนึ่ง คือ สารคู่ควบ (coupling agents) ซึ่งสารประเภทนี้ทำหน้าที่เป็นสะพานหรือตัวกลางเชื่อมระหว่างพอลิเมอร์กับสารเสริมแรง ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยการสร้างพันธะที่แข็งแรงกับเฟสทั้งสอง ทำให้มีการยึดเกาะระหว่างเฟสดีขึ้น



รูปที่ 2.9 การยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์กับสารเสริมแรงโดยการใช้สารคู่ควบ [25]

การใช้งานสารคู่ควมมี 2 วิธี คือ

1. นำไปเคลือบหรือปรับแต่งที่พื้นผิวของสารเสริมแรงแล้วจึงนำไปผสมกับพอลิเมอร์
2. ผสมกับพอลิเมอร์โดยตรงระหว่างกระบวนการคอมพาวด์ดิ้ง

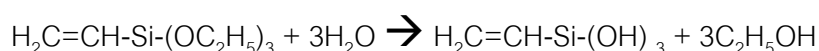
สารคู่ควมที่ใช้ทั่วไป ได้แก่

1. สารโครเมียมเชิงซ้อน (chromium complexes)
2. ซิลีน (silanes)
3. ไททานเนต (titanates)
4. เซอร์โคเนียมอะลูมิเนต (zirconium aluminates)

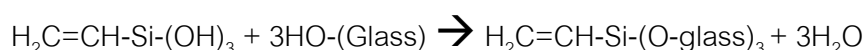
2.9.1 สารคู่ควมประเภทซิลีน (Silane coupling agent)

สารคู่ควมซิลีน คือ สารเคมีที่ประกอบด้วยซิลิกอนเป็นโครงสร้างพื้นฐานและมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา 2 ชนิด ภายในโมเลกุลเดียว คือ หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์และอินทรีย์ เป็นสารคู่ควมที่นิยมใช้มากที่สุดกับผลิตภัณฑ์พลาสติกเสริมแรงด้วยเส้นใยแก้ว โดยมีสูตรทั่วไปคือ $Y-Si(OR)_3$ โดยหมู่ OR (เช่น $-OCH_3$, $-OC_2H_5$) จะเข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะกับเส้นใยแก้ว ขณะที่หมู่ Y [หมู่ไวนิล อะมิโน อีพอกซี เมอร์แคปโต (mercapto)] จะทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ ซึ่งมีผลทำให้เส้นใยแก้วยึดเกาะกับพอลิเมอร์ได้ดี เช่น การใช้ไวนิลไตรเอทอกซีซิลีน (vinyltriethoxy silane) จะช่วยให้เส้นใยแก้วยึดเกาะกับพอลิเมอร์ ดังนี้

ขั้นที่ 1 หมู่เอทอกซีถูกไฮโดรไลซ์ได้เป็นหมู่ซิลานอล (Si-OH)



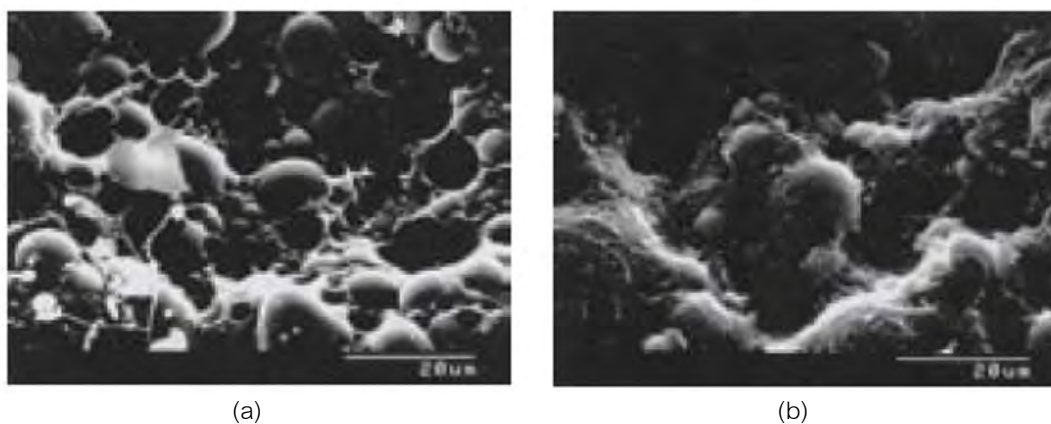
ขั้นที่ 2 ซิลานอลเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ OH ที่พื้นผิวของเส้นใยแก้ว เกิดพันธะ Si-O-Si ระหว่างสารคู่ควมกับเส้นใยแก้ว



ในขณะเดียวกันหมู่ไวนิลจะเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ระหว่างสารคู่ควมกับพอลิเมอร์ โดยวิธีการนี้ทำให้เส้นใยแก้วยึดกับพอลิเมอร์ได้ดี การใช้ซิลีนจะมีประสิทธิภาพสูงเมื่อใช้เป็นสารคู่ควมกับซิลิกา แก้ว อะลูมินาและอะลูมินซิลิเกต

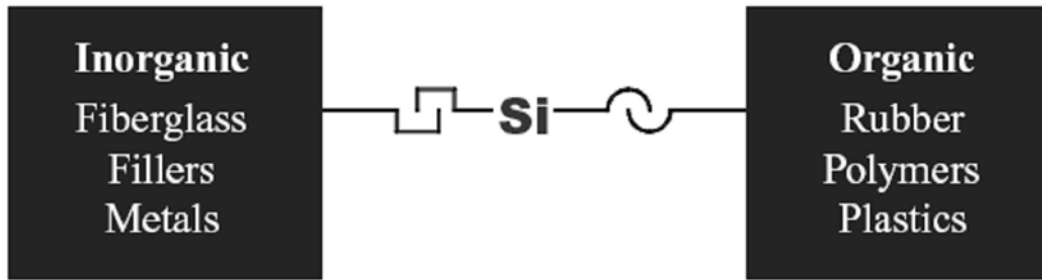
ซีเลนที่ผลิตออกจำหน่ายในทางการค้ามีหมู่ฟังก์ชัน (หมู่ Y) แตกต่างกันหลายแบบเพื่อให้เหมาะสมในการใช้งานกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ตัวอย่างเช่น ซีเลนซึ่งประกอบด้วยหมู่ไวนิล จะถูกนำไปใช้งานกับพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว ขณะที่ซีเลนซึ่งประกอบด้วยหมู่อีพอกซี หรือ หมู่อะมิโนจะถูกนำไปใช้งานกับพอลิเอไมด์ อีพอกซีเรซิน หรือพอลิยูรีเทนชนิดเทอร์โมเซต จากรูปที่ 2.10 แสดงความแตกต่างของคอมพอสิต 2 ระบบ ระหว่างอีพอกซีเรซินที่เติมซิลิกาที่ไม่ได้ปรับปรุงผิวด้วยซีเลนกับระบบที่ปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยซีเลน พบว่า ระบบที่ปรับปรุงผิวด้วยซีเลน อนุภาคของซิลิกามีการยึดเกาะกับอีพอกซีเรซินได้ดีกว่าระบบที่ไม่ได้ปรับปรุงผิว วัสดุคอมพอสิตที่ใช้ซีเลนที่เหมาะสมจะสามารถเพิ่มความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength) ได้ โดยสารคู่ควบซีเลนจะไปช่วยเพิ่มความแข็งแรงของพันธะที่รอยต่อระหว่างผิวของวัสดุคอมพอสิต อีกทั้งยังมีความทนต่อความชื้นและการเสื่อมสลายจากสภาพแวดล้อมต่างๆ ข้อดีของสารคู่ควบซีเลนยังมีอีก ดังนี้

1. เพิ่มความสามารถในการเปียกผิวของวัสดุอินทรีย์
2. ความหนืดระหว่างการเตรียมวัสดุคอมพอสิตต่ำลง
3. ผิวของคอมพอสิตมีความเรียบ



รูปที่ 2.10 สัณฐานวิทยาของอีพอกซีเรซินที่เติมซิลิกา (a) ไม่ได้ปรับปรุงผิว (b) ปรับปรุงผิว

สารคู่ควบซีเลนจะเกิดพันธะหรือเชื่อมต่ที่รอยต่อ (interface) ระหว่างสารอินทรีย์ (เช่น แก้ว โลหะและแร่) และสารอนินทรีย์ (พอลิเมอร์ สารเคลือบผิวหรือกาว) ดังแสดงในรูปที่ 2.11

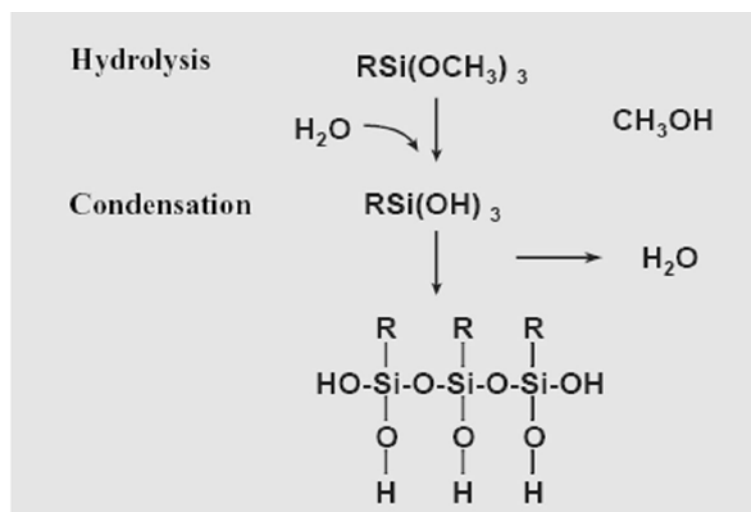


รูปที่ 2.11 กลไกการทำงานของสารคู่ควบซิลิโคน

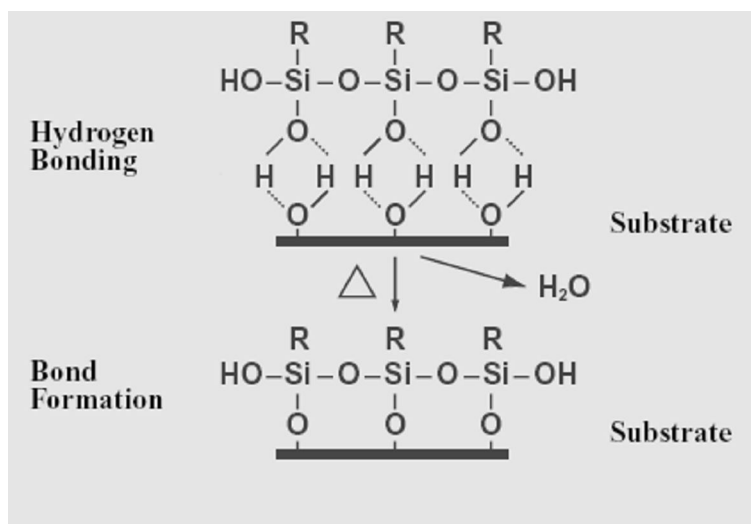
2.9.2 การเชื่อมต่อของซิลิโคนกับสารอินทรีย์

ปฏิกิริยาของซิลิโคนมีทั้งหมด 4 ขั้น ดังนี้

1. หมู่ alkoxy (X) เกิดการไฮโดรไลซิส (hydrolysis)
2. หลังจากที่หมู่ alkoxy ถูกไฮโดรไลซิสแล้วเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) กลายเป็นโอลิโกเมอร์ (oligomer)
3. หมู่ methoxy ได้จากการไฮโดรไลซิสเกิดการจัดเรียงตัวและเกิดพันธะไฮโดรเจน หรือ oxane bond กับหมู่ไฮดรอกซี (hydroxyl group) บนพื้นผิววัสดุ
4. silanol เกิดพันธะโควาเลนต์กับ metal hydroxyl group บนพื้นผิววัสดุเกิดเป็น oxane bond และเกิดการกำจัดน้ำออกมา ซิลิโคนแต่ละโมเลกุลเกิดพันธะกันเองกลายเป็นโครงสร้างโมเลกุลใหญ่ (multimolecular structure) บนพื้นผิวของวัสดุมากกว่า 1 ชั้น



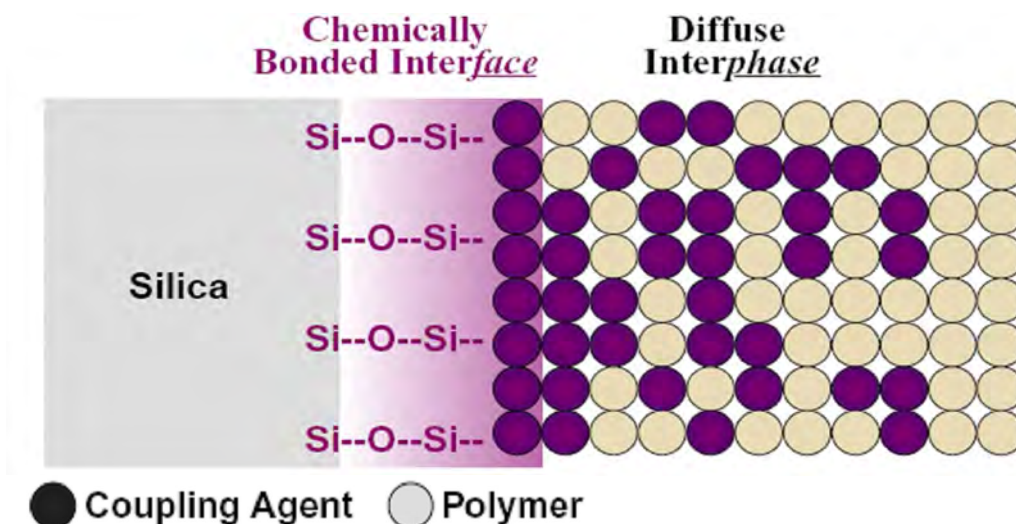
รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ alkoxy silanes



รูปที่ 2.13 การเกิดพันธะของซิลิโคนบนผิวของสารอินทรีย์

2.9.3 การเชื่อมต่อซิลิโคนกับพอลิเมอร์

พันธะที่เชื่อมต่อซิลิโคนกับพอลิเมอร์อินทรีย์นั้นเป็นพันธะเชิงซ้อน โดยพอลิเมอร์เทอร์โมเซตจะต้องมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมกับความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของซิลิโคน เช่น อีพอกซีซิลิโคนหรืออะมิโนซิลิโคนจะทำพันธะกับอีพอกซีเรซิน อะมิโนซิลิโคนจะทำพันธะกับฟีนอลิกเรซินและเมทาคริเลตซิลิโคนจะทำพันธะผ่าน styrene crosslinking กับพอลิเอสเทอร์เรซินที่ไม่อิมิตัว ส่วนการเกิดพันธะของเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์กับซิลิโคนนั้นจะอธิบายด้วยการเกิด inter-diffusion และ inter-penetrating (IPN) ในส่วนรอยต่อระหว่างสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ (interphase region) ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 กลไกการเกิดพันธะแบบ inter-penetrating network (IPN)

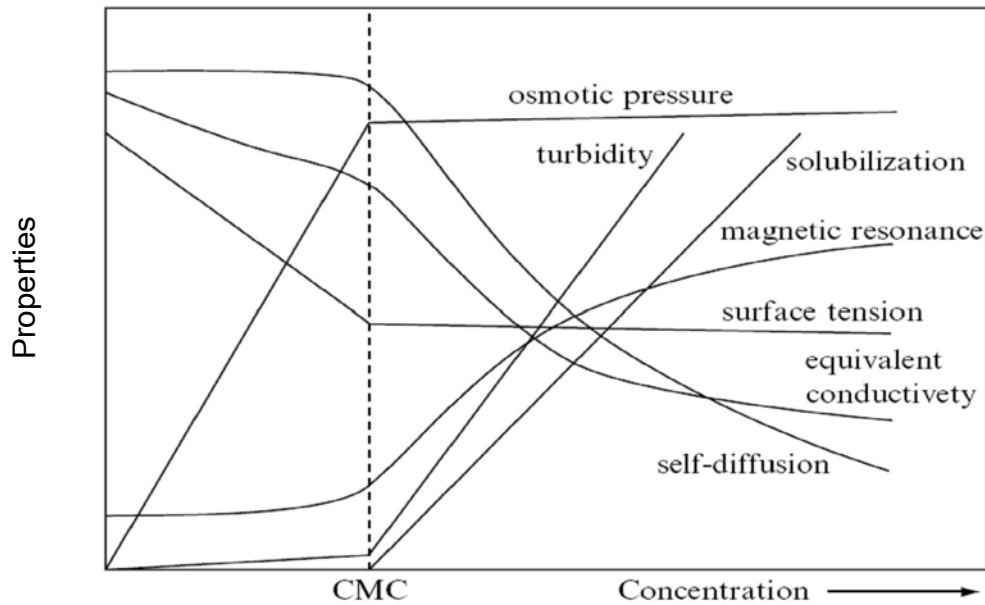
ความสามารถในการเข้ากันระหว่างซิลอนกับเทอร์โมพลาสติกขึ้นกับการเกิด inter-penetrating network (IPN) ที่เหมาะสม อีกวิธีการหนึ่ง คือ การเลือกลักษณะทางเคมีของสารสองตัวให้เหมาะสมกัน ซึ่งจะช่วยให้ปรับปรุงความสามารถในการยึดติดทำให้สมบัติของคอมพอสิตดีขึ้น

2.9.4 การนำสารคู่ควบซิลอนไปประยุกต์ใช้

ออร์กาโนฟังก์ชันัลแอลคอกซีซิลอน สามารถคู่ควบพอลิเมอร์อินทรีย์กับวัสดุอนินทรีย์ได้ ดังนั้น จึงได้มีการนำสารคู่ควบซิลอนไปใช้ในการปรับปรุงผิวของสารเสริมแรงต่างๆ เช่น เส้นใยแก้ว เพื่อให้เข้ากันได้ดีกับพลาสติกและยาง ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งในระบบของพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตและเทอร์โมพลาสติก สารตัวเติม เช่น ซิลิกา ไมกา หรือเคลย์ สามารถทำการปรับปรุงผิวก่อนเติมสู่ระบบหรือปรับปรุงผิวในขณะดำเนินกระบวนการขึ้นรูป หรือเรียกว่า 'อิซิทู' (in situ)

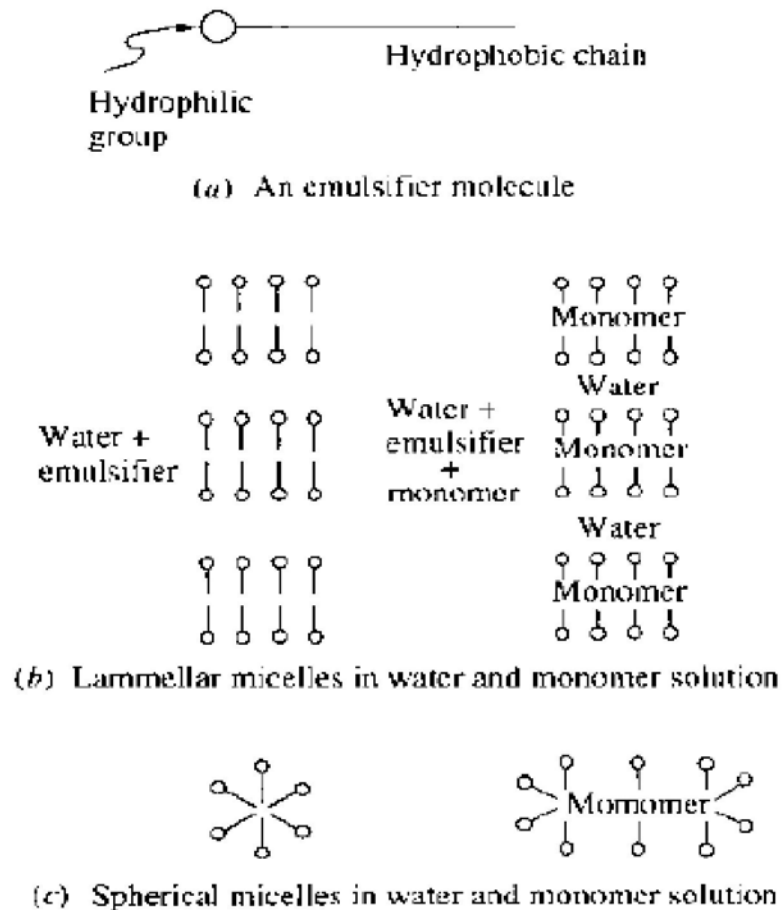
ปัจจุบันสารตัวเติมได้กลายเป็นสารเติมแต่งที่สำคัญให้กับพอลิเมอร์อินทรีย์หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวหน้าของแร่ธาตุส่วนใหญ่เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และไม่สามารถเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์อินทรีย์ อัลคอกซีซิลอนจึงเหมาะสมต่อการปรับปรุงพื้นผิวของแร่ธาตุนั้นเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้และการกระจายตัวในพอลิเมอร์ แร่ธาตุที่ประกอบด้วยซิลิกอนและหมู่อะลูมิเนียมไฮดรอกซิลบนผิวหน้าจะว่องไวในการเกิดพันธะกับอัลคอกซีซิลอนเป็นอย่างมาก การปรับปรุงผิวหน้าของแร่ธาตุด้วยออร์แกโนซิลอนแสดงดังรูปที่ 2.15 สารคู่ควบซิลอนสามารถปรับปรุงผิวซิลิกา เม็ดแก้ว ททราย ทัลค์ ไมกา เคลย์และวอลลาสไทท์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

pressure) สภาพการนำ (conductivity) ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity) และแรงตึงผิว (surface tension) จะเปลี่ยนไปจากสมบัติเดิมของน้ำ โดยรูปที่ 2.16 แสดงการเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นเชิงโมลาร์ของสารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำ พบว่า ที่ระดับความเข้มข้นหนึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงความชันของสมบัติต่างๆ อย่างทันทีทันใด ซึ่งความเข้มข้นนี้ เรียกว่า ความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต (critical micelle concentration, CMC)



รูปที่ 2.16 ค่า CMC และสมบัติทางกายภาพของสารละลายสารลดแรงตึงผิว [27]

เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเล็กน้อยในน้ำ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะกระจายไปทั่วอย่างอิสระ และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นสูงกว่า critical micelle concentration (CMC) หมายถึง ความเข้มข้นต่ำสุดของสารลดแรงตึงผิวซึ่งอยู่ในรูปไมเซลล์) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวกันในลักษณะเป็นกลุ่มคอลลอยด์เล็กๆ เรียกว่า ไมเซลล์ (micelles) โดยค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 0.001-0.1 โมลต่อลิตรและรูปแบบของไมเซลล์ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.17

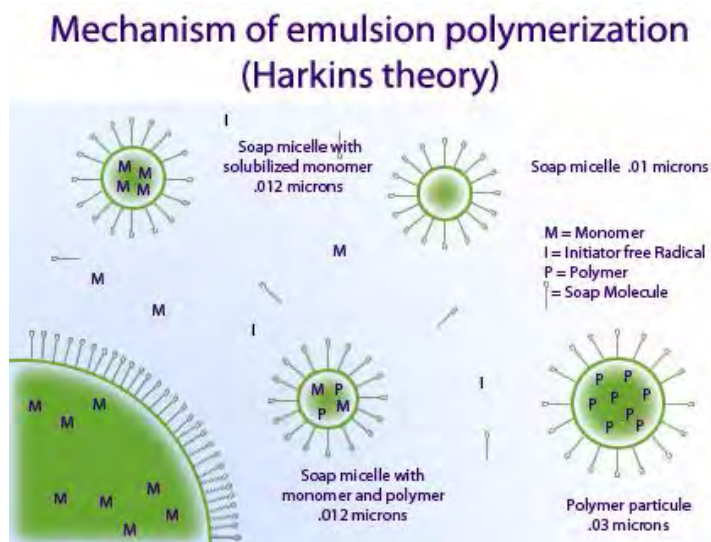


รูปที่ 2.17 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [28]

ฮาร์กินส์ [29] อธิบายว่าการเกิดอนุภาคในไมเซลล์พบในระบบมอนอเมอร์ที่ละลายได้น้อยมากในน้ำ (0.34-15 มิลลิโมลาร์) เช่น สไตรีน คลอโรพรีนและบิวทาไดอีน เป็นต้น เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวมากกว่าความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ ไมเซลล์ทั่วไปมีขนาด 2-10 นาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 50-150 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่จัดตัวในรูปไมเซลล์อยู่ในลักษณะที่หันปลายไม่ชอบน้ำเข้าด้านในของไมเซลล์ และหันปลายไฮอิกออกทางตัวกลางที่เป็นน้ำ

เมื่อเติมมอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการละลายน้ำต่ำ (0.01-1%) เข้าสู่ระบบที่มีการกวนตลอดเวลา มอนอเมอร์บางส่วนจะละลายในไมเซลล์ ทำให้ขนาดของไมเซลล์ใหญ่ขึ้น มอนอเมอร์อื่นๆ (ยกเว้นส่วนที่ละลายน้ำซึ่งมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น) จะอยู่กันเป็นหยดเล็กๆ ที่มีรัศมี 2-3 ไมโครเมตร กระจายไปทั่วระบบ หยดมอนอเมอร์เหล่านี้ค่อนข้างเสถียร (ไม่รวมตัวเป็นหยดใหญ่) ดังนั้น ระบบจึงประกอบด้วย 3 วัฏภาค คือ

1. วัฏภาคของน้ำที่มีมอนอเมอร์และสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่เล็กน้อย
2. หยดมอนอเมอร์ที่อยู่ค่อนข้างเสถียร
3. ไมเซลล์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์ ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าหยดมอนอเมอร์มาก แต่มีจำนวนมากว่ามาก องค์ประกอบของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน [31]

เมื่อเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้เข้าสู่ระบบ ฟรีเรดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารริเริ่มปฏิกิริยาจะสามารถทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในระบบได้ทั้ง 3 วัฏภาค ภายในระบบ คือ

1. มอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำ
2. หยดมอนอเมอร์ (โดยการแพร่)
3. ไมเซลล์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์ (โดยการแพร่)

เนื่องจากในสารละลายส่วนที่เป็นน้ำจะมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำมาก จึงอาจกล่าวได้ว่าไม่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ในน้ำ ดังนั้น จึงเหลือเพียง 2 วัฏภาค เท่านั้นที่จะเกิดปฏิกิริยา คือ ในไมเซลล์และในหยดมอนอเมอร์ จากการคำนวณพบว่าจำนวนไมเซลล์มีประมาณ 10^{18} ไมเซลล์ต่อตารางเซนติเมตร หรือเท่ากับพื้นผิว 50-100 ตารางเมตร หรือประมาณ 10-1000 เท่าของพื้นผิวทั้งหมดของหยดมอนอเมอร์ จากอัตราการแพร่ของฟรีเรดิคัลซึ่งแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิว ฟรีเรดิคัลทั้งหมดที่เกิดขึ้นจึงแพร่เข้าสู่ ไมเซลล์ทำให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งหมดเกิดขึ้นภายในไมเซลล์ นอกจากนี้ จากการคำนวณพบว่าไม่มีการเกิดพอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์เลย

เมื่อฟรีแรดิคัลแพร่เข้าไปในไมเซลล์กระบวนการเริ่มปฏิกิริยาและการขยายขนาดจะเกิดขึ้นทันที ซึ่งในขณะเดียวกันจะมีการป้อนมอนอเมอร์จากแหล่งอื่นๆ คือ จากหยดมอนอเมอร์และมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำเข้าสู่ไมเซลล์นี้ ขนาดของไมเซลล์จะขยายใหญ่ขึ้นควบคู่ไปกับการขยายขนาดของพอลิเมอร์ (ซึ่งขณะนี้เรียกว่าอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์) จึงจำเป็นต้องมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มเข้ามาเพื่อคงความเสถียรของไมเซลล์ ซึ่งทำโดยการดึงจากไมเซลล์อื่นๆ ที่ไม่ได้มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ การขยายขนาดจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ ในอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์ จนกว่าฟรีแรดิคัลอื่นจะแพร่เข้าไปยังอนุภาคนั้นเพื่อดำเนินขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัว หรือฟรีแรดิคัลของพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบถ่ายทอดสู่มอนอเมอร์อื่นและแพร่ออกจากอนุภาคนั้น

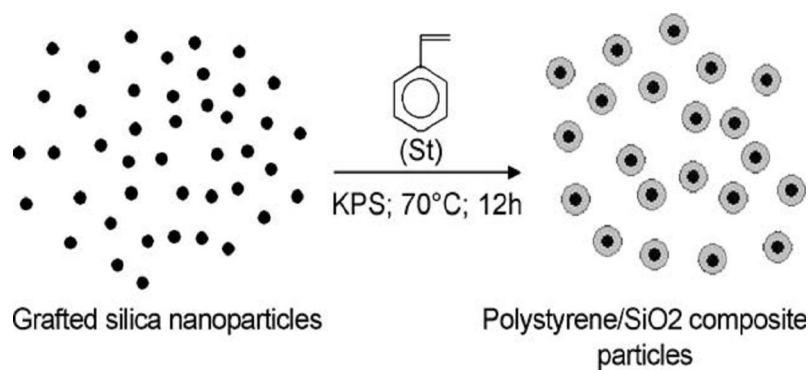
ข้อดีของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. ความหนืดต่ำตลอดปฏิกิริยา
2. การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่าย
3. พอลิเมอร์ที่ได้อยู่ในรูปของอิมัลชันหรือเลเท็กซ์ สามารถนำไปใช้ได้ทันทีโดยไม่ต้องนำไปผ่านกระบวนการตกตะกอน
4. ได้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเป็นพอลิเมอร์ (% conversion) สูง
5. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีการกระจายขนาดอนุภาคที่แคบ

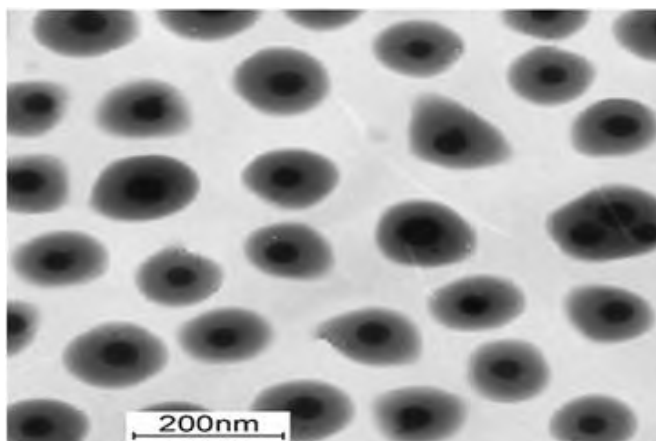
ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. การกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากพอลิเมอร์อิมัลชันทำได้ยาก
2. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ (มากกว่า 100 นาโนเมตร)

Ding และคณะ [23] ได้ทำการห่อหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยพอลิสไตรีนผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อิมัลชัน' อิมัลชัน (*in situ*- emulsion polymerization) รูปที่ 2.19 แสดงกระบวนการห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน โดยการดัดแปรอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยกรดโอเลอิก (oleic acid) เพื่อให้พันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) ของกรดโอเลอิกสร้างพันธะโควาเลนต์กับหมู่ซิลานอล (silanol groups) บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาและเป็นส่วนหนึ่งของการเกิดพอลิเมอร์ร่วม (copolymer) กับ สไตรีนมอนอเมอร์ ได้เป็นพอลิสไตรีนห่อหุ้มอนุภาคของซิลิกาและมีโครงสร้างเป็นแบบ 'core-shell' ดังแสดงในรูปที่ 2.20

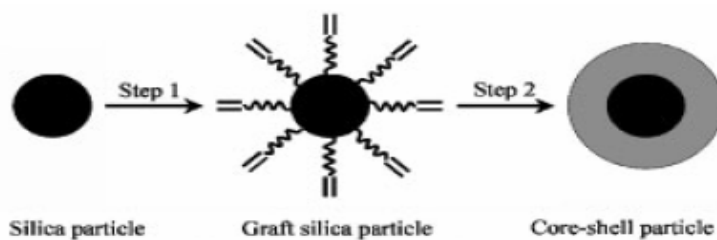


รูปที่ 2.19 กระบวนการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน



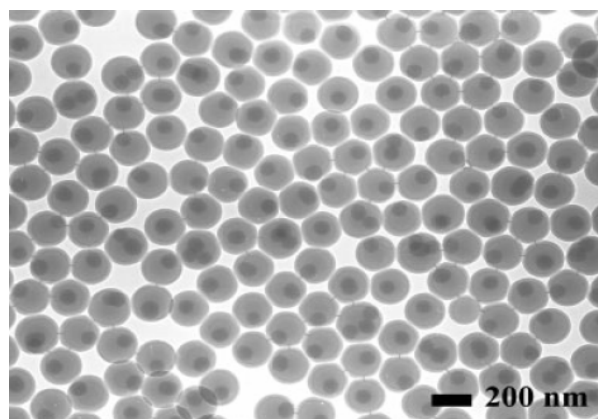
รูปที่ 2.20 สัณฐานวิทยาแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต

Zhang และคณะ [31] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) โดยใช้ซิลิกาที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 120-181 nm และดัดแปรผิวซิลิกาด้วย 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (KPS) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา (initiator) และโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (SDBS) เป็นสารลดแรงตึงผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตแบบ 'core-shell' ของซิลิกา/พอลิไธรีน

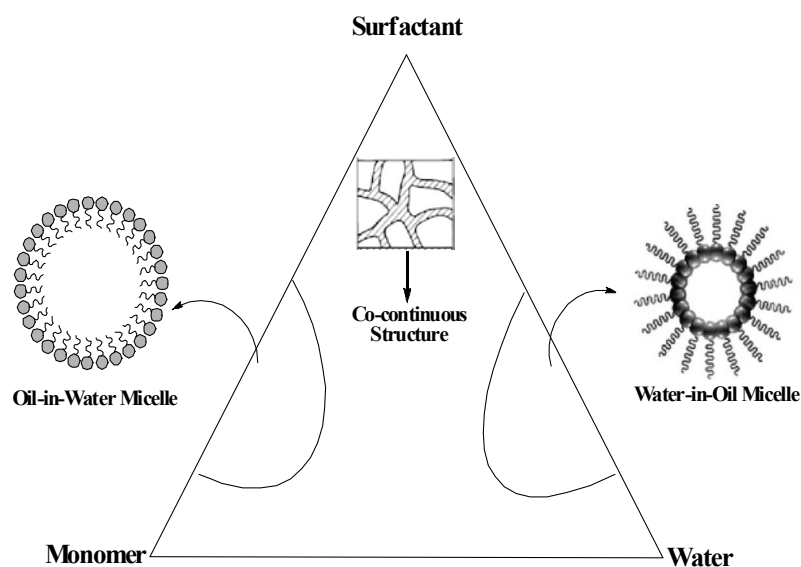
จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า อนุภาคนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบ 'core-shell' ดังแสดงในรูปที่ 2.22 โดยความหนาของเปลือกหุ้มขึ้นอยู่กับปริมาณมอนอเมอร์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคขึ้นกับขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกกราฟต์และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 2.22 โครงสร้างแบบ 'core-shell' ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต

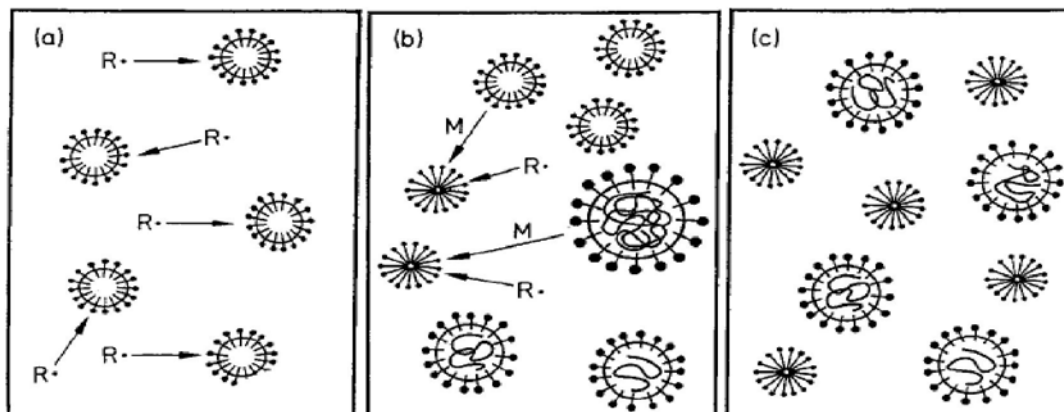
2.11 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) [32]

ไมโครอิมัลชัน คือ ของเหลวสองชนิดที่ไม่สามารถผสมผสานกันได้ โดยมีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ มีความเป็นไอโซโทรปิก และมีความเสถียร ซึ่งประกอบด้วยน้ำ น้ำมันและสารลดแรงตึงผิว ในระบบไมโครอิมัลชันที่มีปริมาณน้ำมากกว่าน้ำมันจะเกิดไมเซลล์แบบ oil-in-water(o/w) และในระบบที่มีปริมาณน้ำมันมากกว่าน้ำจะเกิดไมเซลล์แบบ water-in-oil (w/o) ซึ่งระบบทั้งสองจะมีหยดน้ำมันเล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 1 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion [33]

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Stoffer และคณะ [34] โดยใช้เมทิลอะคริเลต (methyl acrylate) มอนอเมอร์ในการศึกษาระบบอิมัลชันดังกล่าวเป็นระบบแบบน้ำในน้ำมัน (water-in-oil system, w/o) กล่าวคือ มีเฟสกระจาย (dispers phase) ได้แก่ เฟสน้ำที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำมันซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) ปัจจุบันกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากสามารถใช้เตรียมพอลิเมอร์เลทเท็กซ์ที่มีอนุภาคขนาดระดับนาโนเมตรได้และพอลิเมอร์ที่แล้วยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในงานหลายๆ ด้าน เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymer) พอลิเมอร์ซัพพอร์ตสำหรับการประสานไอออนของโลหะ (polymeric support for binding metal ions) และอนุภาคคอลลอยด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายสำหรับใช้งานในด้านวัสดุพอลิเมอร์ทางการแพทย์ อย่างไรก็ตาม กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันเป็นวิธีที่ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากและบางครั้งมากกว่าปริมาณมอนอเมอร์ โดยกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 2.24 ซึ่งในระบบประกอบด้วยน้ำ มอนอเมอร์ สารเริ่มปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 2.24 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครมิลลัน [32]

กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครมิลลันมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. รูปที่ 2.24 (a) แสดงขั้นเริ่มปฏิกิริยา (initiation) โดยระบบประกอบด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำ มอนอเมอร์ไมเซลล์ (monomer micelles) และฟรีแรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยา (R) โดยปฏิกิริยาของการเกิดพอลิเมอร์เริ่มขึ้นเมื่อฟรีแรดิคัลเคลื่อนเข้าไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในมอนอเมอร์ไมเซลล์

2. รูปที่ 2.24 (b) แสดงขั้นขยายขนาด (propagation) ของพอลิเมอร์ภายในไมเซลล์ว่าง (empty micelles) และทำให้มอนอเมอร์ไมเซลล์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ (polymer micelle) นอกจากนี้ มอนอเมอร์ (M) ในมอนอเมอร์ไมเซลล์และที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์ไมเซลล์อาจแพร่เข้าสู่ไมเซลล์และทำปฏิกิริยากับฟรีแรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยาที่ถูกจับโดยไมเซลล์ว่างเกิดเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ได้เช่นกัน

3. รูปที่ 2.24 (c) แสดงขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) โดยฟรีแรดิคัลที่มีในระบบถูกทำให้หมดไปด้วยกระบวนการสิ้นสุดการขยายขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ (chain termination process)

Yu และคณะ [35] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิตด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครมิลลัน โดยใช้ซิลิกาขนาดอนุภาค 10 ± 5 นาโนเมตร ซึ่งก่อนการห่อหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกาจำเป็นต้องดัดแปรผิวของซิลิกาด้วย 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) ซึ่งเป็นสารคู่ควบซิลเลน (silane coupling agent) เพื่อให้หมู่ซิลินอลของซิลิกาทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบซิลเลนผ่านพันธะโควาเลนต์ของ O-Si ทำให้เกิดพันธะคู่บนผิวของซิลิกาและสามารถทำปฏิกิริยากับสไตรีนเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ จากผลการทดลอง พบว่าซิลิกาที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรผิวจะไม่มีพอลิสไตรีนมากราฟต์บนผิวของ

ซิติกาเลย ขณะที่ซิติกาที่ผ่านการตัดแปรผิวมีพันธะคู่ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสไตรีนเกิดเป็นโคพอลิเมอร์และได้โครงสร้างแบบ 'core-shell' ที่มีซิติกาเป็นแก่นกลาง (core) และพอลิสไตรีนเป็นเปลือกหุ้ม (shell) ที่มีอย่างหนาแน่น

Leong และ Candau [36] ได้รายงานการเกิดพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันของอะคริลาไมด์ (acrylamide) ในโทลูอีน ซึ่งทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กและน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก แต่ต้องใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่สูงกว่าระบบอิมัลชันทั่วไป เนื่องจากในระบบมีไมเซลล์เป็นจำนวนมากจึงจำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากกว่า สารลดแรงตึงผิวเหล่านี้ นอกจากมีราคาแพงแล้ว ยังมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบภายหลังการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลงทำได้ยากและต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงอีกด้วย นอกจากนี้ ร้อยละของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

โดยทั่วไปแล้ว การเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันต่างจากการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน เพราะระบบประกอบด้วยหยดไมโครอิมัลชันขนาดระดับนาโนเมตรที่มีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์และหยดเล็กๆ เหล่านี้มีอนุภาคของพอลิเมอร์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 10-50 นาโนเมตร) บรรจุอยู่ โดยแต่ละอนุภาคของพอลิเมอร์ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เพียง 2-3 โมเลกุลเท่านั้น นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (10^6 - 10^7 g/mol) อีกด้วย

เนื่องจากอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมีขนาดเล็กมาก ไมโครเลเท็กซ์ที่เตรียมได้จึงแสดงสมบัติที่เหมือนกันทุกด้าน โดยมีความโปร่งใสและมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ แต่พบว่ามีการกระจายของอนุภาคที่กว้าง

ข้อดีของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน คือ

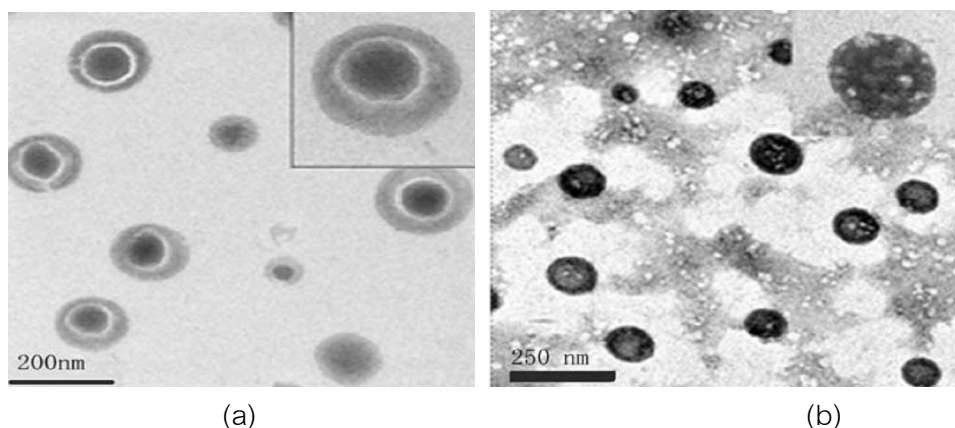
1. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดเล็ก (น้อยกว่า 50 นาโนเมตร)
2. ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง
3. เลเท็กซ์ที่เตรียมขึ้นได้จึงแสดงสมบัติที่เหมือนกันทุกด้าน
4. เลเท็กซ์มีความโปร่งใสและมีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์

ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน คือ

1. อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิวดำ (ปริมาณน้อยกว่า 1)
2. ปริมาณการเกิดพอลิเมอร์ต่ำ (น้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)

Perez-Carrillo และคณะ [37] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีน/พอลิบิวทิลอะครีเลต ซึ่งมีโครงสร้างแบบ 'core-shell' ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชันแบบสองขั้นตอน (two-stage emulsion or microemulsion polymerization) โดย SDS และโดเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (DTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน ตามลำดับ โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (KPS) และไฮโดรคลอไรด์ (V-50) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในระบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน ตามลำดับ จากผลการทดลอง พบว่า อนุภาคพอลิสไตรีน/พอลิบิวทิลอะครีเลตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยต่ำกว่าแบบอิมัลชัน (น้อยกว่า 30 นาโนเมตร) และมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าแบบอิมัลชัน (มากกว่า 2×10^6 g/mol) จึงส่งผลให้อนุภาคพอลิสไตรีน/พอลิบิวทิลอะครีเลตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมี modulus ความแข็งแรงและความแข็งมากกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

Xu และคณะ [38] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาครีเลต ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน โดยทำการดัดแปรผิวซิลิกาด้วยสารประกอบซิลีน γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (MSMA) และใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาและโซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว จากผลการทดลอง พบว่าการดำเนินปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่เป็นกรดทำให้พื้นผิวอนุภาคซิลิกามีความเป็นประจุเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้อนุภาคนาโนคอมพอสิตมีอนุภาคซิลิกาเพียงอนุภาคเดียวเป็นแกน (core) ดังแสดงในรูปที่ 2.25 (a) และการดำเนินปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่เป็นเบสทำให้ความเป็นประจุบนพื้นผิวอนุภาคซิลิกาเพิ่มขึ้นนำไปสู่การเกิดโครงสร้างแบบเซลล์ลูลารีในอนุภาคนาโนคอมพอสิต ดังแสดงในรูปที่ 2.25 (b)

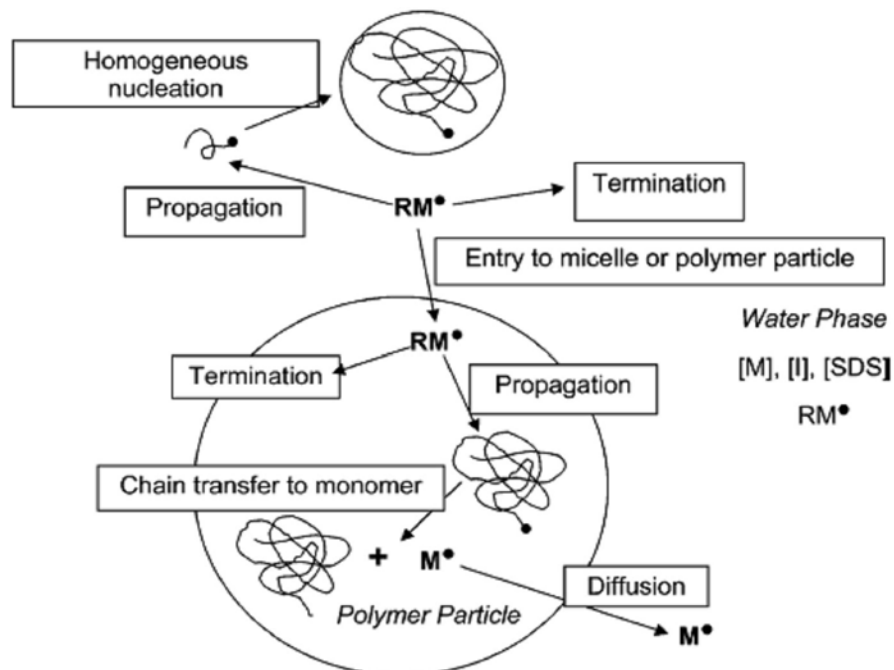


รูปที่ 2.25 อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/ พอลิเมทิลเมทาครีเลต

2.12 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (Differential microemulsion polymerization)

การเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันเป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนามาจากวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน โดยเป็นวิธีที่สามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวในการเกิดพอลิเมอร์ได้ อีกทั้งสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คล้ายการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน กล่าวคือในระบบแรกเริ่มประกอบด้วยน้ำ สารลดแรงตึงผิวและสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต, APS) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงที่อุณหภูมิที่กำหนด จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงไปในระบบที่ละหยด ไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวจะแย่งกันดึงมอนอเมอร์เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ได้ง่ายกว่าเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน จึงทำให้เทคนิคนี้สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จำเป็นต้องใช้ให้มีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติได้ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย

รูปที่ 2.26 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่นำเสนอโดย He และคณะ [39] ซึ่งภายในระบบก่อนเริ่มเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสารเริ่มปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวร่วม (co-surfactant)



รูปที่ 2.26 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดแบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

โดยสารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวในเฟสน้ำกลายเป็นเรดิคัลปฐมภูมิ ซึ่งแบ่งส่วนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบด้วยการหยดอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นมอนอเมอร์เรดิคัล (RM) และขยายเป็นพอลิเมอร์เรดิคัล ดังแสดงในรูปที่ 2.26 ซึ่งพอลิเมอร์เรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดในเฟสน้ำจนได้ความยาวสายโซ่วิกฤติ (critical chain length) และตกตะกอนโดยการเคลื่อนเข้าไปอยู่ในไมเซลล์เกิดเป็นอนุภาคของพอลิเมอร์ กลไกดังกล่าวนี้เรียกว่าการเกิดอนุภาคแบบเนื้อเดียวกัน (homogeneous nucleation) นอกจากนี้ RM ยังสามารถเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในไมเซลล์ที่บวมตัวด้วยมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์กลไกนี้เรียกว่าการเกิดอนุภาคแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous nucleation) ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์พีเรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดต่อไป สายโซ่พอลิเมอร์จะสิ้นสุดการขยายภายหลังการเกิด chain transfer ไปยังมอนอเมอร์ มอนอเมอร์เรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer และมอนอเมอร์เรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer (M') สามารถเริ่มต้นเกิดพอลิเมอร์ต่อไปได้ หรือแพร่ออกสู่เฟสน้ำเนื่องจากมีขนาดเล็กมาก [40]

He และ Pan [41] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาและโซเดียมไดเตลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว จากผลการทดลอง พบว่าการสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันนอกจากได้พอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 50 นาโนเมตร (ประมาณ 20 นาโนเมตร) ยังใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณน้อยกว่าวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมาก

Norakankorn และคณะ [42] ได้สังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้ AIBN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) และใช้โซเดียมไดเตลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 1-3 ล้าน และมีขนาดอนุภาคประมาณ 20-30 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้เลขที่ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ที่มีปริมาณของแข็งสูงถึงร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวจะทำให้การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) สูงขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อน้ำไม่มีนัยสำคัญใดๆ ต่อ %conversion ในงานวิจัยนี้สามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวให้ต่ำลงได้ถึง 1/130 ของปริมาณมอนอเมอร์ โดยน้ำหนักและอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อน้ำก็ลดลงอยู่ที่ 1/600

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. น้ำยางคาร์บอซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีน (carboxylated styrene butadiene latex) เกรด DL 832 (ปริมาณสไตรีน: บิวทาไดอีน 60:40, ปริมาณเนื้อยางแห้ง 52% โดยน้ำหนัก) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสยาม ซินเทติก ลาเทกซ์ จำกัด (Siam Synthetic Latex Co., Ltd.)
2. น้ำยางธรรมชาติ (ปริมาณเนื้อยางแห้ง 60 %โดยน้ำหนัก) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์
3. สไตรีนมอนอเมอร์ (มีส่วนผสมของสารยับยั้ง (inhibitor) 10-15 ส่วนในล้านส่วน (part per million, ppm)) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทดาวเคมีคัล จำกัด (Dow Chemical Co., Ltd.)
4. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) ชนิดผง ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 92 ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคอกนิส (ประเทศไทย) จำกัด [Cognis (Thailand) Co., Ltd.]
5. 2,2'-อะโซบิสไอโซบิวทีโรไนไตรล์ (2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสยามเคมีคัล จำกัด (Siam Chemical Industry Co., Ltd.)
6. เมทานอล เกรดที่ใช้ทั่วไป (practical grade)
7. ซิลิกา (silica) ที่มีขนาดอนุภาค 15-20 นาโนเมตร จากบริษัทซิกมา-อัลดริช จำกัด (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
8. 3-เมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน (3-methacryloxypropyltrimethoxysilane methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTMS) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทดาวคอร์นิ่ง จำกัด (Dow Corning Co., Ltd.)
9. น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมนานิลเท็กซ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แก้วไพเร็กซ์ (Pyrex glass reactor) ขนาด 500 ml แบบมีฝาปิด-เปิด
2. อุปกรณ์ควบแน่นแบบสองชั้น (double jacket condenser)
3. กรวยหยดสารแบบปิด (closed dropping funnel)
4. เครื่องให้ความร้อนและกวนสารแบบควบคุมด้วยระบบดิจิทัล (stirring/temperature controlled digital hot plate)
5. แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมชั้นทดสอบ

1. เครื่องกวนแบบเชิงกล (mechanical stirrer) ที่สามารถปรับความเร็วรอบได้
2. แม่พิมพ์ที่ทำจากแผ่นกระจกขนาด 20×20×0.15 เซนติเมตร
3. เตาอบแบบสุญญากาศ (vacuum oven)

3.2.3 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ

1. เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic Light Scattering Analyzer, DLS) รุ่น Nano-series ZX (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEOL JSM-6480LV (ภาควิชาพยาธิวิทยา คณะแพทยศาสตร์ โรงพยาบาลศิริราช)
3. ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR) รุ่น NICOLET 6700 (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
4. เครื่องทดสอบความทนแรงดึง (Tensile Testing Machine) รูปที่ 3.16 เครื่อง Instron Testing Machine รุ่น Instron IX-1011 (สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์)
5. เครื่องทดสอบความแข็ง (hardness tester) แบบ Shore A รุ่น Model 716 durometer hardness system (สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์)

6. เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer, TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851° (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

7. เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) รุ่น METTLER TOLEDO DMA/SDTA 861° (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-6400 (คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมน้ำยางคอมพาวด์

น้ำยางคอมพาวด์ถูกเตรียม ตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สูตรน้ำยาง XSBR และยาง NR คอมพาวด์ (ปริมาณโดยน้ำหนักแห้ง)

ส่วนผสม	ปริมาณ (phr)	
น้ำยางธรรมชาติ (NR)	100	-
น้ำยางคาร์บอซิลเลตสไตรีนบิวทาไดอีน (XSBR)	-	100
โพแทสเซียมโอเลเอต (20 wt%)	0.2	0.2
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (10 wt%)	0.2	0.2
ซัลเฟอร์ (50 wt%)	1.0	1.0
ซิงค์ออกไซด์ (50 wt%)	1.0	1.0
ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต, ZDDC (50 wt%)	1.0	1.0
แอนติ-ออกซิแดนต์ (50 wt%)	1.0	1.0

3.3.2 การดัดแปรผิวของนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลเลน

นำน้ำกลั่น 800 มิลลิลิตร มาปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ให้มีค่าเท่ากับ 3.5-4.5 ด้วยกรดแอสติก แล้วจึงเติมสารละลายเจือจางของ MPTMS (ความเข้มข้น 0.5 wt%) ปริมาณ 4 กรัม (น้ำหนักแห้งของ MPTMS) ในสารละลายกรดแอสติกที่เตรียมได้ โดยกวนส่วนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กไปพร้อมๆ กัน เมื่อเติมสารละลายเจือจางของสารคู่ควบซิลเลนจนหมด ทำการกวนส่วนผสมต่อไปอีก 30 นาที จนได้สารละลายใสเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงค่อยๆ เติมนาโนซิลิกา (ขนาด 10-20 นาโนเมตร) ปริมาณ 13.33 กรัม (MPTMS:ซิลิกา เท่ากับ 0.3:1) ในส่วนผสมแล้วกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง นำส่วนผสมที่ได้ไปทำให้แห้งในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (วิธีดัดแปรของบริษัท Dow Corning)

3.3.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวของนาโนซิลิกาที่ถูกดัดแปรด้วยสารคู่ควบซิลเลน

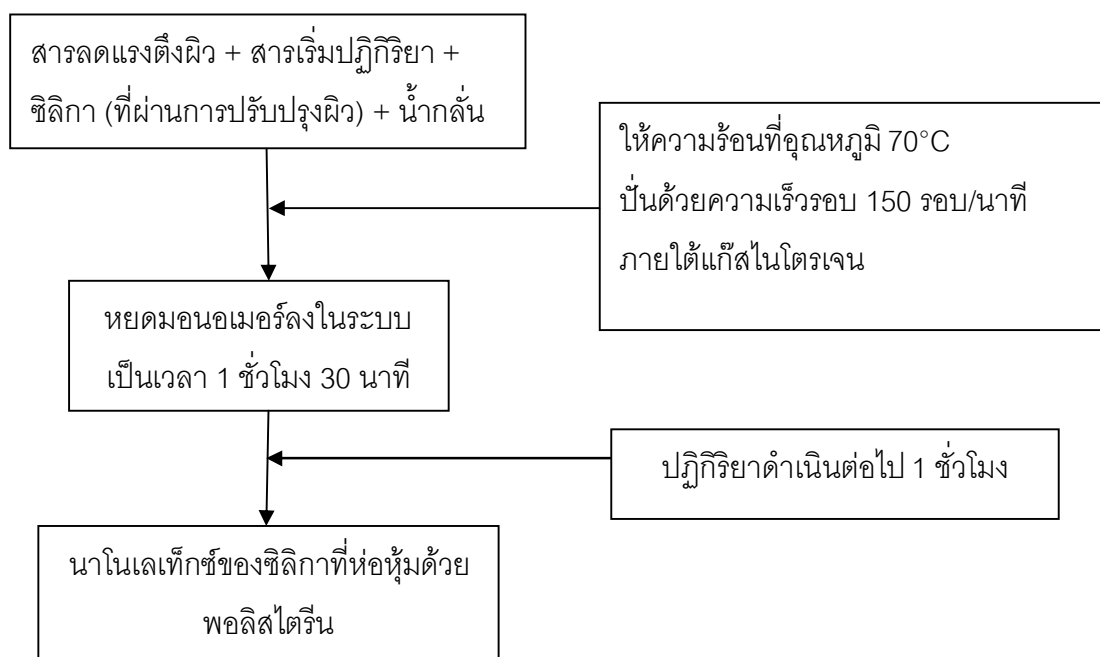
วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกดัดแปรด้วยสารคู่ควบ MPTMS ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700 (รูปที่ 3.1)



รูปที่ 3.1 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700

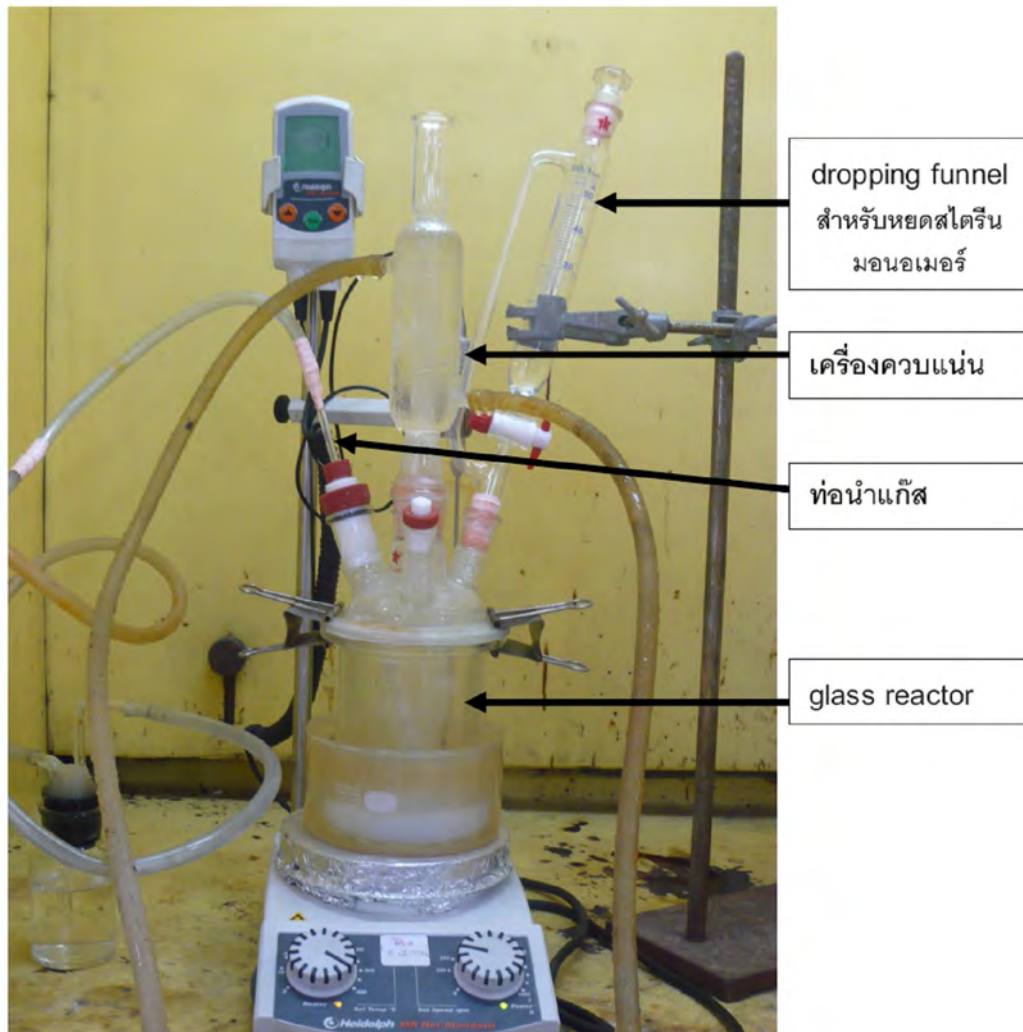
3.3.4 การสังเคราะห์นาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

ขั้นตอนการสังเคราะห์นาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิทู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครมิลชันแสดงไว้ในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเท็กซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

การเตรียมนาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนเริ่มจากนำสารลดแรงตึงผิว (SDS) 8 กรัม สารเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) 0.12 กรัม ซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยสารคู่ควบ MPTMS 0.4 กรัม และน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร ใส่ลงใน glass reactor ขนาด 500 มิลลิลิตร ที่ต่อกับอุปกรณ์ควบแน่น ท่อนำแก๊สไนโตรเจน และกรวยหยุดสาร ดังแสดงในรูปที่ 3.3 จากนั้นให้ความร้อนภายใต้การกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่อัตราเร็ว 150 รอบต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 70 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยุดสไตรีนมอนอเมอร์ (22.5 มิลลิลิตร) ที่ละลายอย่างสม่ำเสมอจนหมดภายในเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ (รูปที่ 3.4) แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง

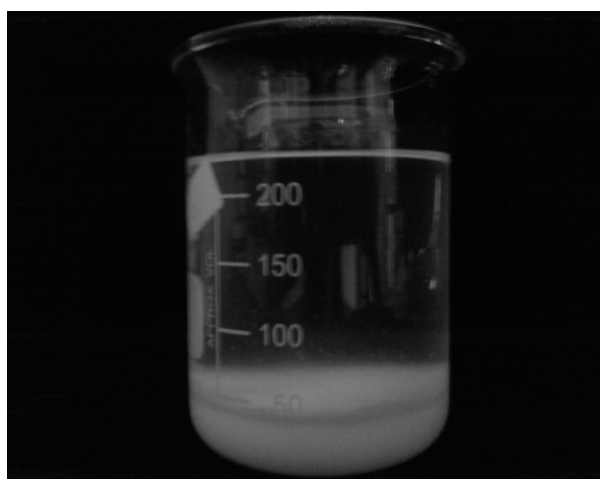


รูปที่ 3.3 เครื่องปฏิกิริยาที่ใช้สังเคราะห์โพลีเอทิลีนไกลคอลด้วยพอลิสไตรีน



รูปที่ 3.4 นาโนเลตทิคที่เตรียมได้ภายในเครื่องปฏิกรณ์

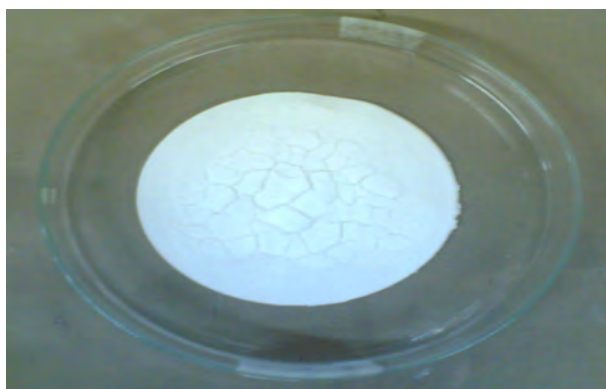
บางส่วนของนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิไสไตรีนจะถูกแยกออกจากเลตทิคที่เตรียมได้ โดยการทำให้ตกตะกอนด้วยเมทานอลปริมาณมากเกินไป ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนประมาณ 5-10 นาที แล้วกรองด้วยเครื่องกรองระบบสุญญากาศ และล้างสารลดแรงตึงผิวและโพลิโกเมอร์ ด้วยน้ำกลั่นและเมทานอลอย่างละ 1 ลิตร นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (ดังแสดงในรูปที่ 3.5-3.6) แล้วเก็บไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.5 การตกตะกอนพอลิไสไตรีนด้วยเมทานอลที่มากเกินไป



รูปที่ 3.6 การล้างและกรองตะกอนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ



รูปที่ 3.7 ตะกอนของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนก่อนนำไปอบ

3.3.5 การวิเคราะห์นาโนเลเท็กซ์

3.3.5.1 เปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) ของซิลิกาห่อหุ้มด้วย พอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์

เปอร์เซ็นต์ผลได้ของนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.4 คำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$\text{เปอร์เซ็นต์ผลได้ (\%yield)} = \frac{\text{เปอร์เซ็นต์ของแข็ง}}{\text{เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์}} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยเปอร์เซ็นต์ของแข็งหาได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของแข็ง (\%solid)} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิสไตรีนและ SiO}_2 \text{ ในนาโนเลเท็กซ์}}{\text{น้ำหนักของนาโนเลเท็กซ์ (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

และเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์หาได้จากสมการที่ 3.3

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์} = \frac{\text{น้ำหนักของมอนอเมอร์ (g)}}{\text{น้ำหนักของของผสม (g)}} \times 100 \quad (3.3)$$

หมายเหตุ :

1. น้ำหนักของซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์ หาได้จากการตกตะกอนนาโนเลเท็กซ์ในข้อ 3.3.4
2. น้ำหนักของมอนอเมอร์หาได้จากความหนาแน่นของสไตรีน (0.904) × ปริมาตรของสไตรีน
3. น้ำหนักของของผสมได้จากน้ำหนักของซิลิกา + สไตรีนมอนอเมอร์ + SDS + AIBN + น้ำกลั่น

3.3.5.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค

นำนาโนเลทเท็กซ์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.4 ไปวิเคราะห์หา number-average diameter (D_n) และ intensity-average diameter (D_z) ด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX (รูปที่ 3.8) ของอนุภาคต่างๆ ที่อยู่ในนาโนเลทเท็กซ์ ซึ่งวิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคระดับนาโนได้ในช่วง 0.6-6000 นาโนเมตร



รูปที่ 3.8 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX

3.3.5.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

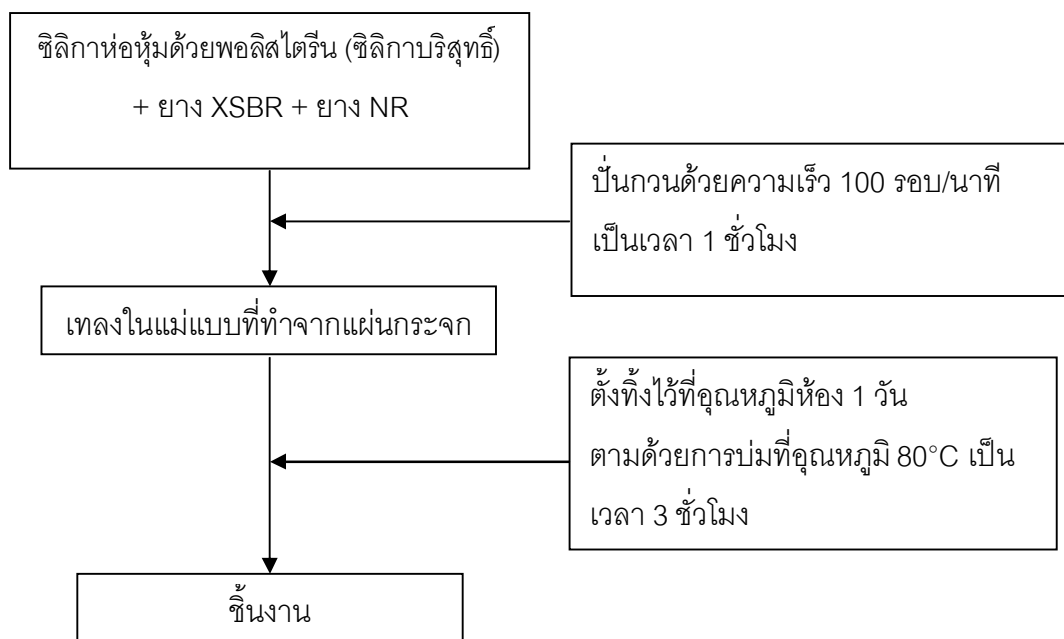
วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOLJEM-1230 (รูปที่ 3.10) ซึ่งดำเนินการที่ 80 kV โดยทำการเจือจางนาโนเลทเท็กซ์ด้วยน้ำกลั่นก่อนหยดตัวอย่างลงบนคอปเปอร์กริด นำคอปเปอร์กริดวางในจานเพาะเชื้อ แล้วจึงนำออสเมียมเตตระออกไซด์ (OsS_4) เข้มข้น 1-2 wt% หยดลงบนสำลีพอชุ่ม นำไปวางไว้ข้างๆ คอปเปอร์กริด ปิดฝาทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เพื่อให้พอลิเมอร์สามารถเกิดปฏิกิริยากับแสงอิเล็กตรอนได้



รูปที่ 3.9 เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-1230

3.3.6 การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยาง XSBR/ยาง NR

ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางผสมระหว่างยาง XSBR และยางธรรมชาติที่เติมด้วยนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PS-nanosilica) และไม่ได้ห่อหุ้มแสดงไว้ในรูปที่ 3.10 โดยปริมาณส่วนผสมแสดงไว้ในตารางที่ 3.2-3.3



รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอลสิตของยาง XSBR/NR

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมที่ใช้เตรียมนาโนคอมพอลสิตของ XSBR/NR/PS-encap nanosilica

XSBR/NR/PS-encap nanosilica	ปริมาณ XSBR latex (g)	ปริมาณ NR latex (g)	ปริมาณนาโนเลเท็กซ์ (g)
70/30/0	72.75	27.25	-
70/30/3	72.75	27.25	6.62
50/50/0	53.36	46.64	-
50/50/3	53.36	46.64	6.79
30/70/0	32.91	67.09	-
30/70/3	32.91	67.09	7.01

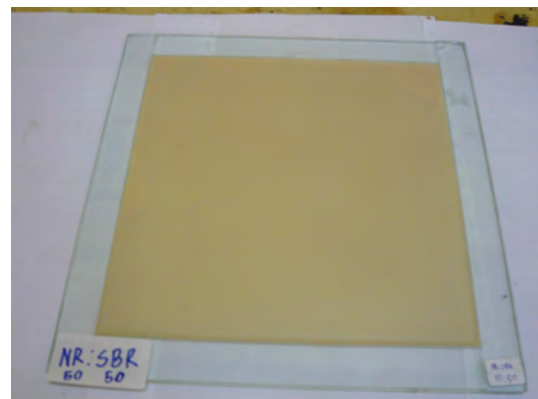
ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมที่ใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตของ XSBR/NR/nanosilica

XSBR/NR/nanosilica	ปริมาณ XSBR latex (g)	ปริมาณ NR latex (g)	ปริมาณนาโนซิลิกา (g)
70/30/3	72.75	27.25	1.53
50/50/3	53.36	46.64	1.57
30/70/3	32.91	67.09	1.62

การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางผสม (XSBR/NR) ที่เสริมแรงด้วยนาโนซิลิกาบริสุทธิ์ และนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน เริ่มจากนำองค์ประกอบตามปริมาณที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 และ 3.3 มาผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องปั่นกวนเชิงกล (รูปที่ 3.12) ด้วยความเร็ว 100 รอบ/นาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อทำการปั่นเสร็จตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเทน้ำยางผสมลงในแม่แบบที่ทำจากแผ่นกระจกที่มีขนาด $20 \times 20 \times 0.15$ เซนติเมตร (รูปที่ 3.13) และตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน แล้วจึงทำการบ่ม (cure) ในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ชิ้นงานสำหรับวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ต่อไป



รูปที่ 3.11 เครื่องปั่นกวนเชิงกล

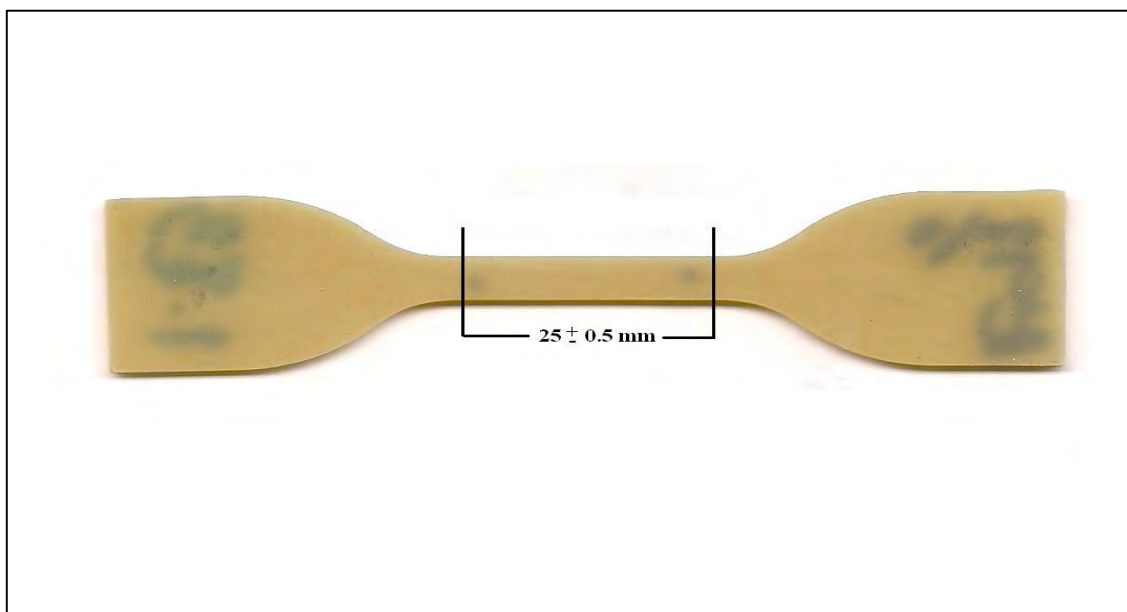


รูปที่ 3.12 แม่พิมพ์ที่ทำจากแผ่นกระจกขนาด $20 \times 20 \times 0.15$ เซนติเมตร

3.3.7 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของนาโนคอมพอสิต

3.3.7.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile properties)

การทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตเป็นไปตามมาตรฐาน ISO 37 (Type 1) เพื่อหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength) เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% elongation at break) และมอดุลัสที่ความเครียด 300 เปอร์เซ็นต์ (modulus at 300% strain) โดยนำแผ่นยางที่เตรียมได้มาตัดเป็นรูปดัมเบลล์ (รูปที่ 3.13) ด้วยเครื่องตัด compress air sample cutter รุ่น SDAP-100-N (รูปที่ 3.14) และใช้เครื่อง Instron Testing Machine series IX รุ่น 1011 (รูปที่ 3.15) ในการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง กำหนดภาวะในการทดสอบคือ ระยะดึง (gauge length) 25 มิลลิเมตร ขนาดของ load cell 1000 นิวตัน ทำการยืดดึงด้วยอัตราเร็วคงที่เท่ากับ 500 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.13 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์สำหรับทดสอบความทนแรงดึง



รูปที่ 3.14 เครื่องตัดชิ้นงาน compress air sample cutter รุ่น SDAP-100-N



รูปที่ 3.15 เครื่อง Instron Testing Machine รุ่น Instron IX-1011

3.3.7.2 สมบัติความทนการฉีกขาด (Tear Strength)

การทดสอบสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดของชิ้นงานนาโนคอมพอสิตเป็นไปตามมาตรฐาน ISO 34 (Angle test piece) โดยนำชิ้นทดสอบดังกล่าว (รูปที่ 3.16) และใช้เครื่อง Peel/Lap Shear Adhesive Tester LLOYD รุ่น TG22 (รูปที่ 3.17) ในการทดสอบสมบัติด้านความทนทานต่อแรงฉีกขาด กำหนดภาวะในการทดสอบ คือ load cell 1000 นิวตัน ทำการดึงด้วยอัตราเร็วคงที่เท่ากับ 500 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.16 ชิ้นทดสอบแบบ Angle สำหรับทดสอบความทนการฉีกขาด



รูปที่ 3.17 เครื่อง Peel/Lap Shear Adhesive Tester LLOYD รุ่น TG22

3.3.7.3 ความแข็ง (Hardness)

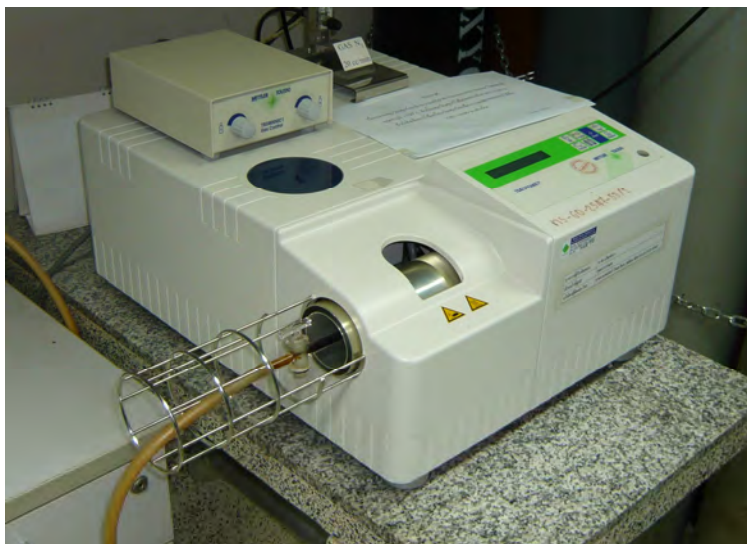
การหาค่าความแข็งของชิ้นงานเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D2240 ด้วยเครื่อง Model 91 Maximum Hardness Indicator Shore A (รูปที่ 3.18) ชิ้นงานที่ใช้ทดสอบควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร นอกจากนี้ ชิ้นงานต้องมีพื้นผิวเรียบและขนานกับพื้นผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนชิ้นงาน



รูปที่ 3.18 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Shore A durometer hardness system

3.3.7.4 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis) เพื่อหาเสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นงาน ทำโดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงของมวลเทียบกับอุณหภูมิ สมบัติสำคัญที่สามารถหาได้จากผลการทดลองนี้คือ อุณหภูมิในการสลายตัว (degradation temperature) ของชิ้นงาน การทดสอบใช้เครื่อง METTLER TOLEDO รุ่น TGA/SDTA 851^o (รูปที่ 3.19) โดยนำชิ้นงานที่มีน้ำหนักประมาณ 5-20 มิลลิกรัม บรรจุลงในภาชนะที่ทำจากอะลูมินาแล้วนำไปทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-1000^oC โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 20^oC/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่ไหลด้วยอัตราเร็ว (gas flow rate) 20 มิลลิลิตร/นาที



รูปที่ 3.19 เครื่อง Thermogravimetric analyzer ของ METTLER TOLEDO รุ่น TGA/SDTA 851°

3.3.7.5 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Properties)

คุณสมบัติกลพลวัตของชิ้นงานสามารถหาได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer (DMA) ของ METTLER TOLEDO รุ่น 861° (รูปที่ 3.20) โดยใช้ตัวจับแบบ shear เพื่อจับชิ้นงานที่มีขนาด $5 \times 5 \times 1$ มิลลิเมตร ทดสอบภายใต้ความถี่ 10 Hz ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -80°C ถึง 120°C โดยใช้แก๊สไนโตรเจนไหลตลอดอุณหภูมิในการทดสอบ และใช้โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 3°C/นาที



รูปที่ 3.20 เครื่อง Dynamic mechanical analyzer ของ METTLER TOLEDO รุ่น DMA/SDTA 861°

3.3.7.6 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

การตรวจสอบสัณฐานวิทยาพื้นผิวของชิ้นงานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM รุ่น JEOL JSM-6480 LV) (รูปที่ 3.21) ดำเนินการที่ 15 kV เตรียมชิ้นทดสอบโดยนำไปจุ่มในไนโตรเจนเหลว แล้วนำไปหักด้วยมือ และเคลือบชิ้นทดสอบด้วยทองคำก่อนส่องด้วยกล้อง



รูปที่ 3.21 เครื่อง Scanning electron microscope รุ่น JEOL JSM-6480 LV

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 นาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

รูปที่ 4.1 แสดงนาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิทู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน ซึ่งมีลักษณะเป็นอิมัลชันสีขาวขุ่น

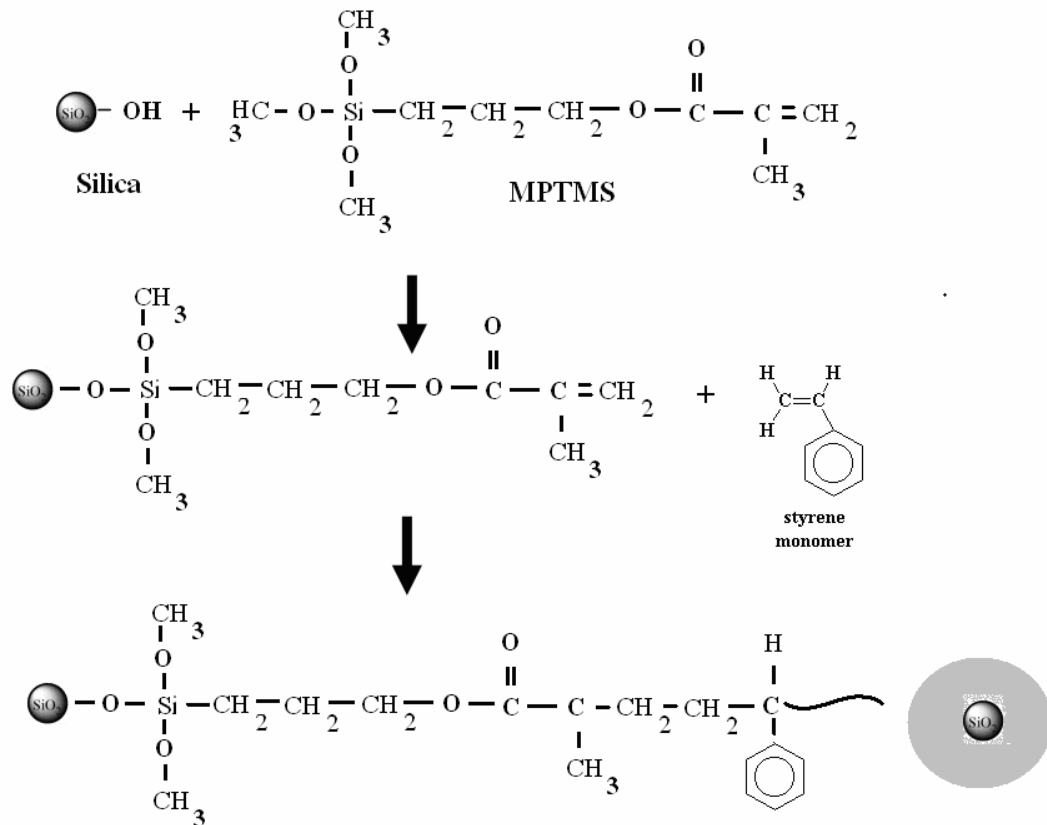


รูปที่ 4.1 นาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิทู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

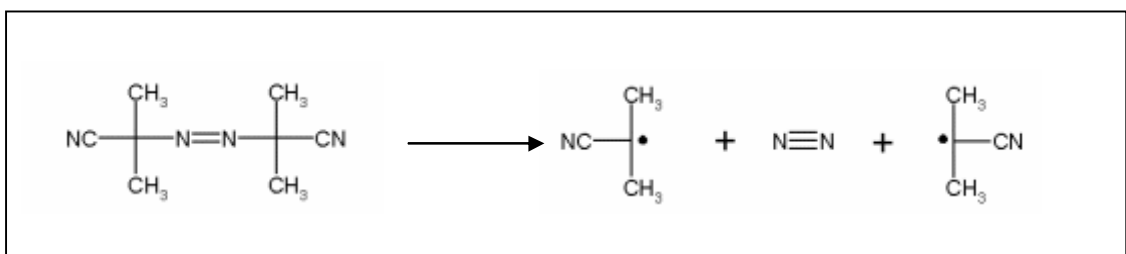
4.2 เปอร์เซ็นต์ผลได้และเปอร์เซ็นต์ของแข็งของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%yield) และเปอร์เซ็นต์ของแข็ง (%solid) ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนในนาโนเลเท็กซ์ที่คำนวณจากสมการที่ 3.1 และ 3.2 มีค่าประมาณ 99% และ 23% ตามลำดับ โดยกลไกของการที่นาโนซิลิกาถูกห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนเกิดจากปฏิกิริยาที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.2 เริ่มจากโมเลกุลของสารคู่ควบ MPTMS กราฟต์ติดกับอนุภาคของนาโนซิลิกาผ่านทางพันธะ Si-O โดยที่ปลายอีกด้านหนึ่งของ MPTMS มีพันธะคู่ที่สามารถทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์เกิดเป็น

พอลิสไตรีนได้ เมื่อได้มีการใส่สารเริ่มปฏิกิริยา AIBN เข้าไป ซึ่งแตกตัวให้บิวทิลฟรีเรดิคัล (butyl free radical) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 แล้วเข้าทำปฏิกิริยาตรงพันธะคู่ของ MPTMS ที่กราฟต์อยู่บนผิวของนาโนซิลิกา เกิดฟรีเรดิคัลซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์เกิดเป็นพอลิสไตรีนห่อหุ้มเป็นชั้นบางๆ บนอนุภาคนาโนซิลิกาได้



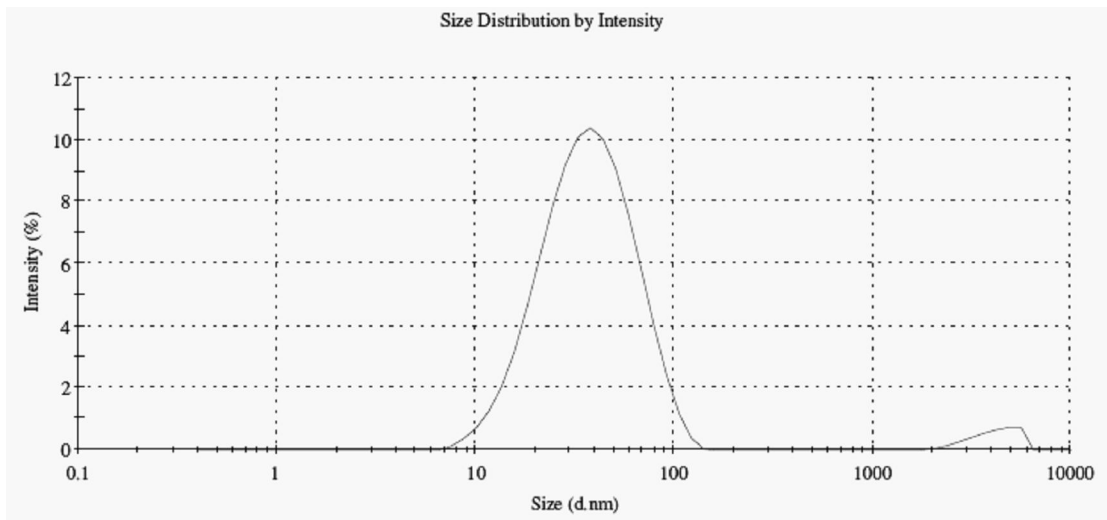
รูปที่ 4.2 กลไกปฏิกิริยาการห่อหุ้มนาโนซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน



รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาการแตกตัวของสารริเริ่ม AIBN [44]

4.3 ขนาดอนุภาคของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีน

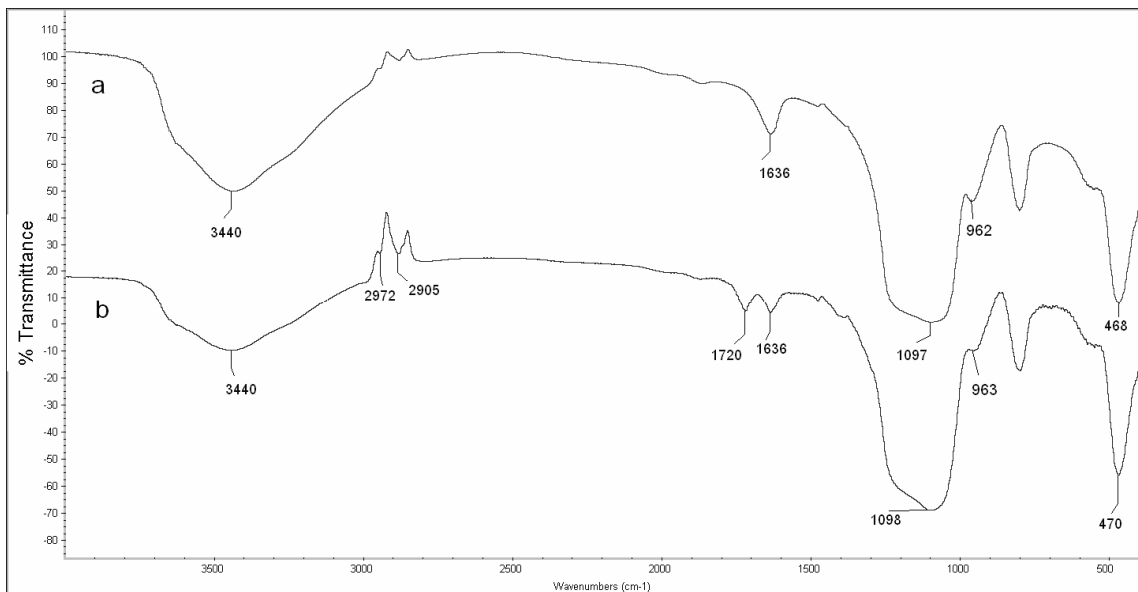
ผลการวัดขนาดอนุภาคของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีนด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering พบว่า มีขนาดโดยเฉลี่ยประมาณ 33.83 นาโนเมตร และมีการกระจายขนาดดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 การกระจายขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีน

4.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

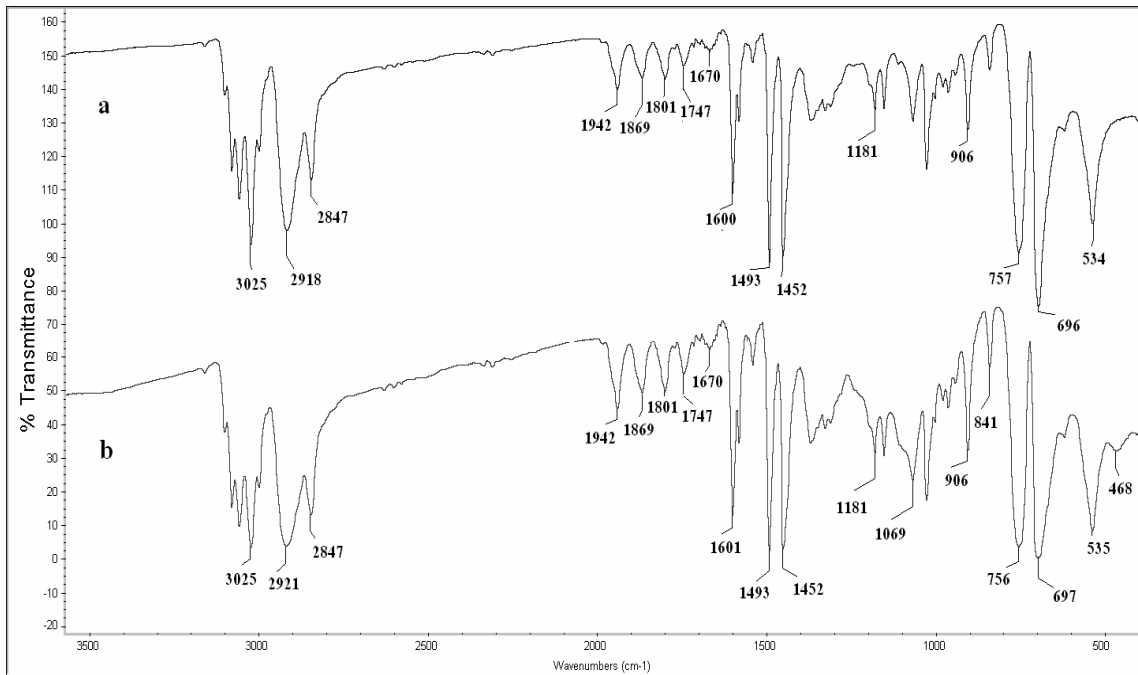
ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโนซิลิกา อนุภาคนาโนซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วยสารคู่ควบ MPTMS พอลิไสตรีนและอนุภาคนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิไสตรีนด้วยเทคนิค FT-IR แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 และ 4.6 โดยตารางที่ 4.1 แสดงค่าเลขคลื่น (wave number) ของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง



รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมของ (a) นาโนซิลิกาและ (b) นาโนซิลิกาที่ดัดแปรผิวด้วย MPTMS

รูปที่ 4.5(a) แสดง FT-IR สเปกตรัมของนาโนซิลิกา ซึ่งปรากฏพีกของ Si-O-Si ที่เลขคลื่น 1097 และ 468 cm^{-1} ; พีกของ Si-OH ที่เลขคลื่น 962 cm^{-1} พีกของ -OH group ที่เลขคลื่น 3440 cm^{-1} และพีกของความชื้นที่เลขคลื่น 1636 cm^{-1} [43]

รูปที่ 4.5(b) แสดง FT-IR สเปกตรัมของซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยสารคู่ควบซิลีน (MPTMS) ซึ่งปรากฏพีกของ $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ และ C=O เกิดเพิ่มขึ้นที่เลขคลื่น 2972, 2905, 1720 cm^{-1} ตามลำดับ และพีก C=C ไม่สามารถมองเห็นได้จากรูปที่ 4.5 เนื่องจากพีกดังกล่าวจะซ้อนทับกับพีกของน้ำที่เลขคลื่น 1636 cm^{-1} [44] ซึ่งจากข้อมูลทั้งหมดเป็นการยืนยันของการเกาะติดของ MPTMS บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา



รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของ (a) พอลิสไตรีน และ (b) นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

รูปที่ 4.6(a) แสดง FT-IR สเปกตรัมของพอลิสไตรีน ซึ่งปรากฏพีกของ C-H aromatic ที่เลขคลื่น 3025 cm^{-1} ; พีกของ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ที่เลขคลื่น 2918 และ 2847 cm^{-1} ; พีกของ C=C aromatic ที่เลขคลื่น 1600 cm^{-1} ; พีกของ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ที่เลขคลื่น 1493 และ 1452 cm^{-1} ; พีกของ $-\text{CH}=\text{aromatic}$, out of plane ที่เลขคลื่น 1181 cm^{-1} พีกของ $-\text{CH}=\text{aromatic}$ in plane ที่เลขคลื่น 906 และ 697 cm^{-1} พีกที่บ่งบอกลักษณะของพอลิสไตรีน ซึ่งจะปรากฏที่เลขคลื่น $1942 - 1670$ และ 757 cm^{-1} [44]

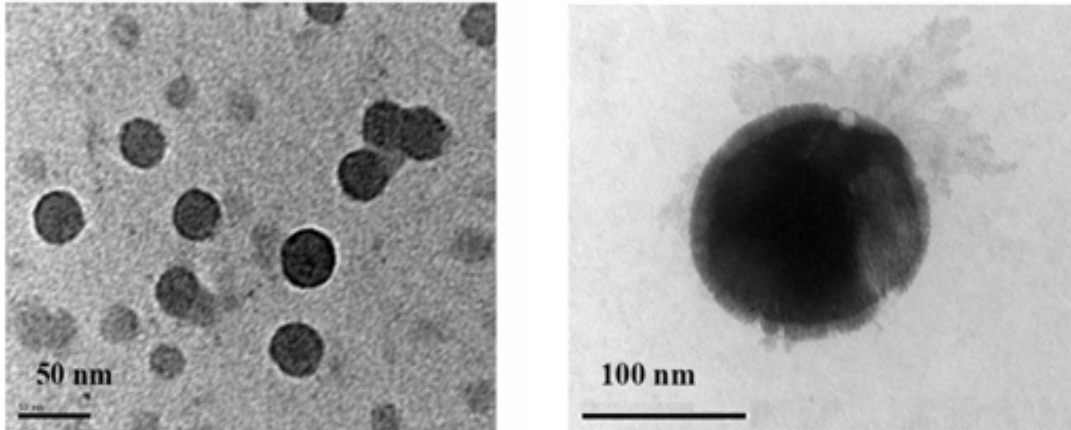
รูปที่ 4.6(b) แสดง FT-IR สเปกตรัมของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน ซึ่งจะปรากฏพีกของพอลิสไตรีนตามรูป 4.6(a) และปรากฏพีกของ Si-O-Si ที่เลขคลื่น 1069 และ 468 cm^{-1} และพีกของ Si-O-C ที่เลขคลื่น 841 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของสารคู่ควบ MPTMS ที่ทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของซิลิกาซึ่งมีพันธะไฮบริด (hybridization bonding) ที่ช่วยเพิ่มการเกาะติดของพอลิสไตรีนและอนุภาคนาโนซิลิกา

ตารางที่ 4.1 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของซิลิกา MPTMS และ พอลิस्टาไร์น [44-45]

หมู่ฟังก์ชัน	Wavenumber (cm ⁻¹)		
	ซิลิกา	MPTMS	พอลิस्टาไร์น
-OH	3049		
Si-O-Si stretching	1100		
Si-OH stretching	956		
Si-O-Si bending	471		
-CH ₃		2982	
-CH ₂		2926	
C=O		1710	
C=C		1640	
Si-O-Si asym		1100	
Si-O-C		821	
C-H aromatic			3024
CH ₂ -CH ₂			2921 , 2847
-C=C aromatic			1601
-C ₆ H ₅			1492, 1452
-CH= aromatic, out of plane			1200
-CH= aromatic, in of plane			906 , 697

4.5 สันฐานวิทยาของอนุภาคซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไร์น

สันฐานวิทยาของอนุภาคนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไร์นที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ซึ่งพบว่าอนุภาคของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไร์นมีโครงสร้างแบบ 'คอร์-เชลล์' (core-shell structure) โดยมีอนุภาคซิลิกา (สีดำ) เป็นแกนที่ล้อมรอบด้วยโมเลกุลของพอลิस्टาไร์น (สีเทา)

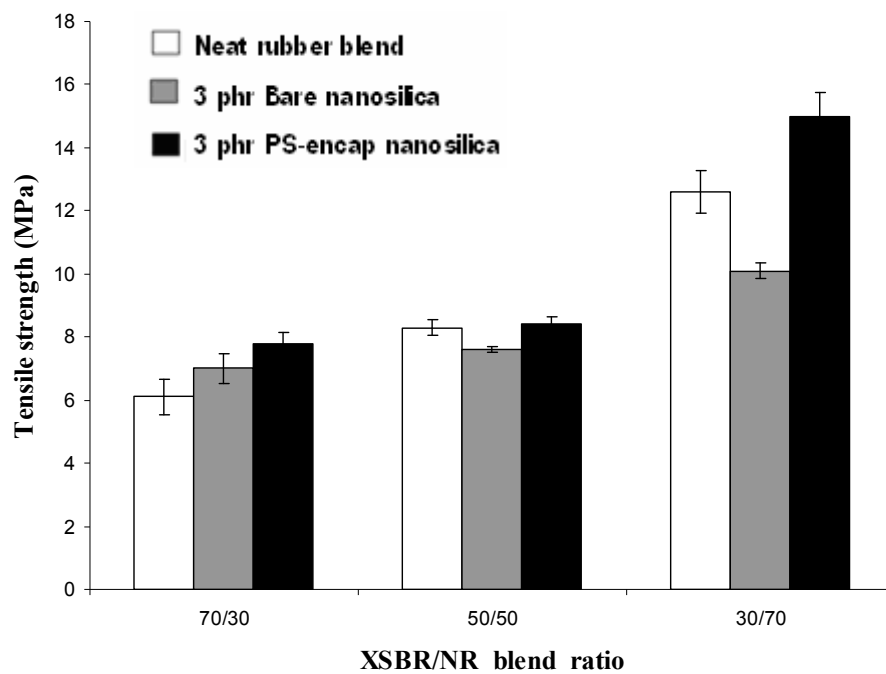


รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

4.6 สมบัติเชิงกลของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

4.6.1 ความทนแรงดึง (Tensile strength)

ความทนแรงดึงของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิต (XSBR/NR/PS-encap nanosilica) ทุกอัตราส่วนผสมแสดงไว้ในรูปที่ 4.8

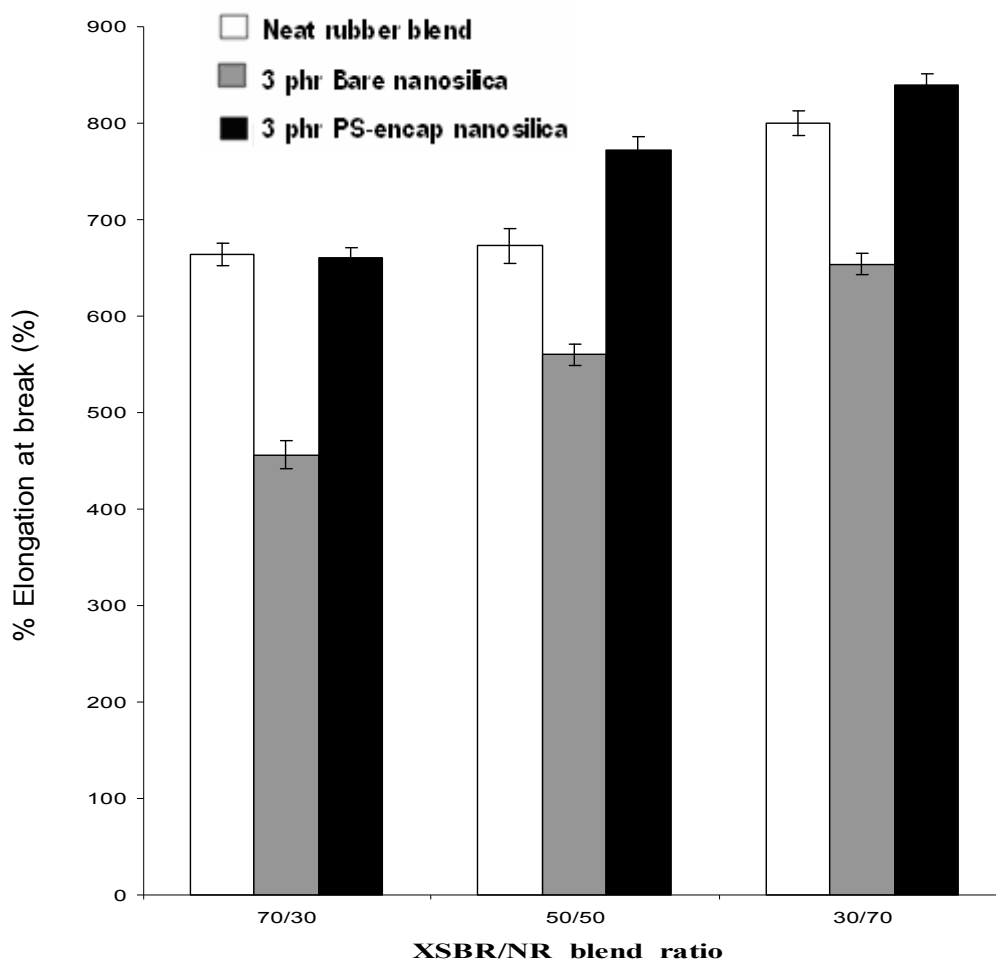


รูปที่ 4.8 ความทนแรงดึงของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

จากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่ายางผสม 30/70 XSBR/NR มีค่าความทนแรงดึงสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางผสมสูตร 50/50 และ 70/30 ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าค่าความทนแรงดึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณยางธรรมชาติในยางผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึง (strain induced crystallization) จึงทำให้ชิ้นงานมีความทนแรงดึงเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การเติมนาโนซิลิกาที่ไม่ได้ถูกห่อหุ้ม (bare nanosilica) ในปริมาณ 3 phr เข้าไปในยางผสมที่มียาง XSBR ปริมาณมาก (70/30 XSBR/NR) มีผลทำให้ชิ้นงานมีความทนแรงดึงสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากมีอันตรกิริยาของพื้นผิว (interfacial reaction) ระหว่างหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของยาง XSBR กับหมู่ไฮดรอกซิลของนาโนซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน และอันตรกิริยาพื้นผิวมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณยาง XSBR ในยางผสมลดลง (50/50 และ 30/70 XSBR/NR) ซึ่งมีผลทำให้นาโนซิลิกาเกาะกันเองเป็นกลุ่มก้อน (self aggregation) และกระจายตัวในเมทริกซ์ของยางได้ไม่ดี ดังนั้นยางผสมนาโนคอมพอสิตดังกล่าวจึงมีความทนแรงดึงต่ำกว่ายางผสมล้วน อย่างไรก็ตาม เมื่อใส่นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีนในปริมาณ 3 phr เท่ากัน พบว่า ความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับการใส่ซิลิกาที่ไม่ได้ถูกห่อหุ้มรวมทั้งมากกว่ายางผสมล้วนในแต่ละอัตราส่วนอีกด้วย โดยนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไรีนแสดงประสิทธิภาพในการเสริมแรงอันเนื่องมาจากพอลิस्टาไรีนที่ห่อหุ้มบนอนุภาคนาโนซิลิกาได้เพิ่มอันตรกิริยาของพื้นผิวระหว่างนาโนซิลิกาและเมทริกซ์ของยาง นอกจากนี้ โมเลกุลของพอลิस्टาไรีนยังป้องกันการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคนาโนซิลิกาอีกด้วย ซึ่งส่งผลให้มีการกระจายตัวได้สม่ำเสมอมากขึ้น

4.6.2 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break)

เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอลสิต (XSBR/NR/PS-encap nanosilica) ทุกอัตราส่วนผสมแสดงไว้ในรูปที่ 4.9



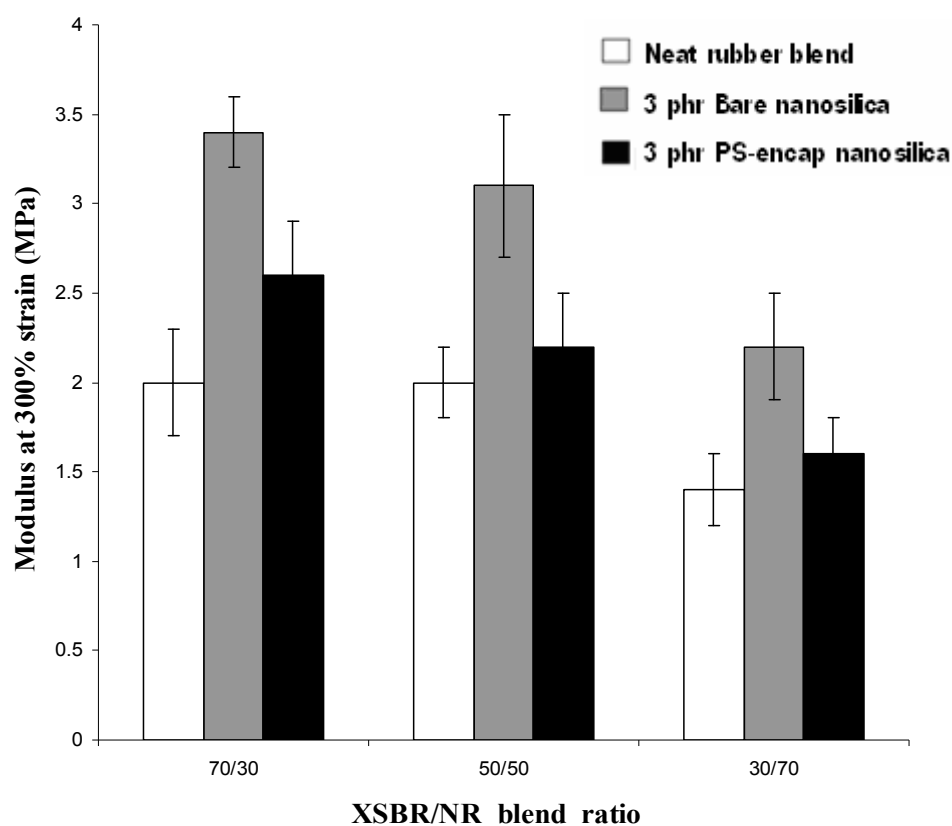
รูปที่ 4.9 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอลสิต

จากรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่ายางผสม 30/70 XSBR/NR มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางผสมสูตร 50/50 และ 70/30 XSBR/NR ซึ่งการที่เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดของยางผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติสูงมีค่าเพิ่มขึ้น อาจเนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูงกว่ายาง XSBR อย่างไรก็ตาม เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของยางผสมแต่ละอัตราส่วนมีค่าลดลงเมื่อเติมนาโนซิลิกาที่ไม่ได้ถูกห่อหุ้ม ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าการใส่อนุภาคเสริมแรงที่มีความแข็งตึงมีผลทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลเกิดได้อย่างจำกัดและลดความสามารถในการยืดตัวของพอลิเมอร์เมทริกซ์

ซึ่งการปรับปรุงสมบัติการยึดตัวทำได้โดยการใส่อนุภาคของนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.9 ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคของนาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนสามารถกระจายตัวในเมทริกซ์ของยางได้ดีกว่า ตามเหตุผลดังที่ได้กล่าวมาแล้วในสมบัติความทนแรงดึง

4.6.3 มอดุลัสที่ความเครียด 300% (Modulus at 300% strain)

มอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิต (XSBR/NR/PS-encap nanosilica) ทุกอัตราส่วนผสมแสดงไว้ในรูปที่ 4.10



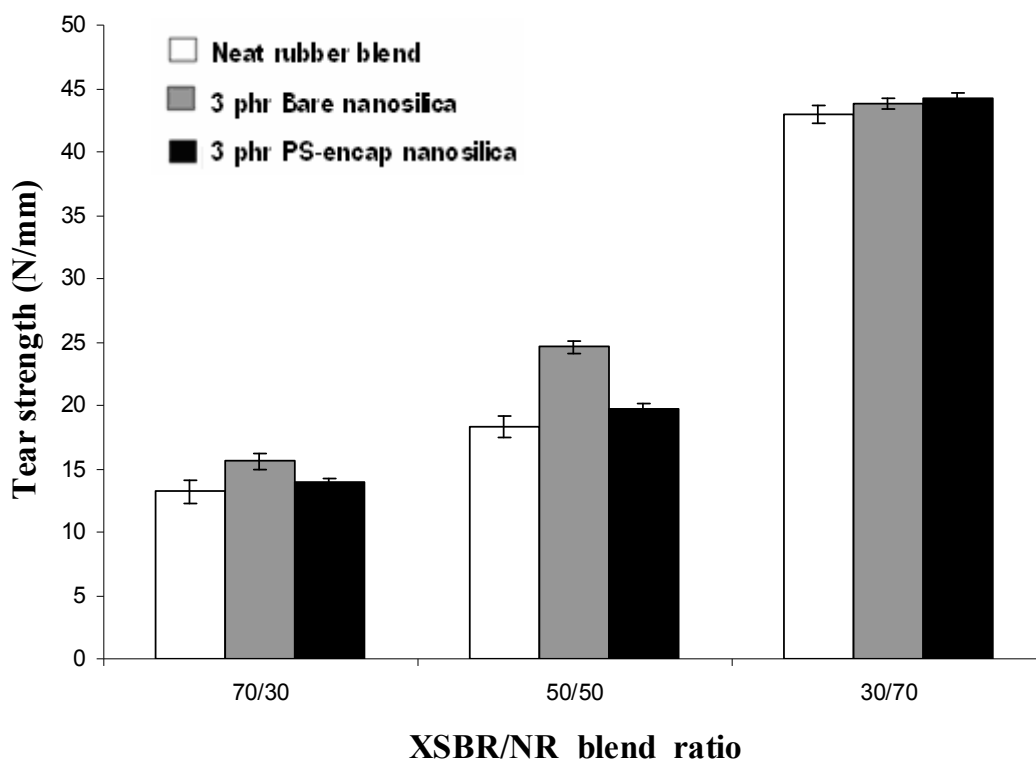
รูปที่ 4.10 มอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

จากรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่ามอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสมที่มีปริมาณยาง XSBR สูง จะมีค่าสูงกว่ายางผสมที่มีปริมาณยาง XSBR ต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของยาง XSBR มีอันตรกิริยาซึ่งกันและกันเนื่องจากเป็นยางที่มีขั้ว อีกทั้งโมเลกุลของยาง XSBR มีความยืดหยุ่นน้อยกว่ายางธรรมชาติ จึงทำให้เปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ยากกว่า การเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลเกิดได้จำกัด อย่างไรก็ตาม มอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสมในทุกอัตราส่วนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใส่อนุภาคของนาโนซิลิกาทั้งที่ห่อหุ้มและไม่ได้ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน โดยอนุภาคที่ไม่ได้ห่อหุ้ม

มีผลทำให้มีออกซิเจนเพิ่มขึ้นได้มากกว่า เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มมีความแข็งตึงมากกว่าและสามารถยึดเกาะกับโมเลกุลของยาง XSBR ได้ดี จึงขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยางได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า นอกจากนี้ โมเลกุลของพอลิสไตรีนที่ห่อหุ้มอยู่บนอนุภาคนาโนซิลิกาช่วยให้เกิดปริมาตรอิสระ (free volume) ภายในเมทริกซ์ของยาง ทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่ภายในโมเลกุลของยางมีมากขึ้น จึงมีความยืดหยุ่นมากกว่าอนุภาคนาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มดังที่ได้กล่าวมาแล้วและทำให้มีออกซิเจนต่ำกว่า

4.6.4 ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear Strength)

ความทนทานต่อการฉีกขาดของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิต (XSBR/NR/PS-encap nanosilica) ทุกอัตราส่วนผสมแสดงไว้ในรูปที่ 4.11



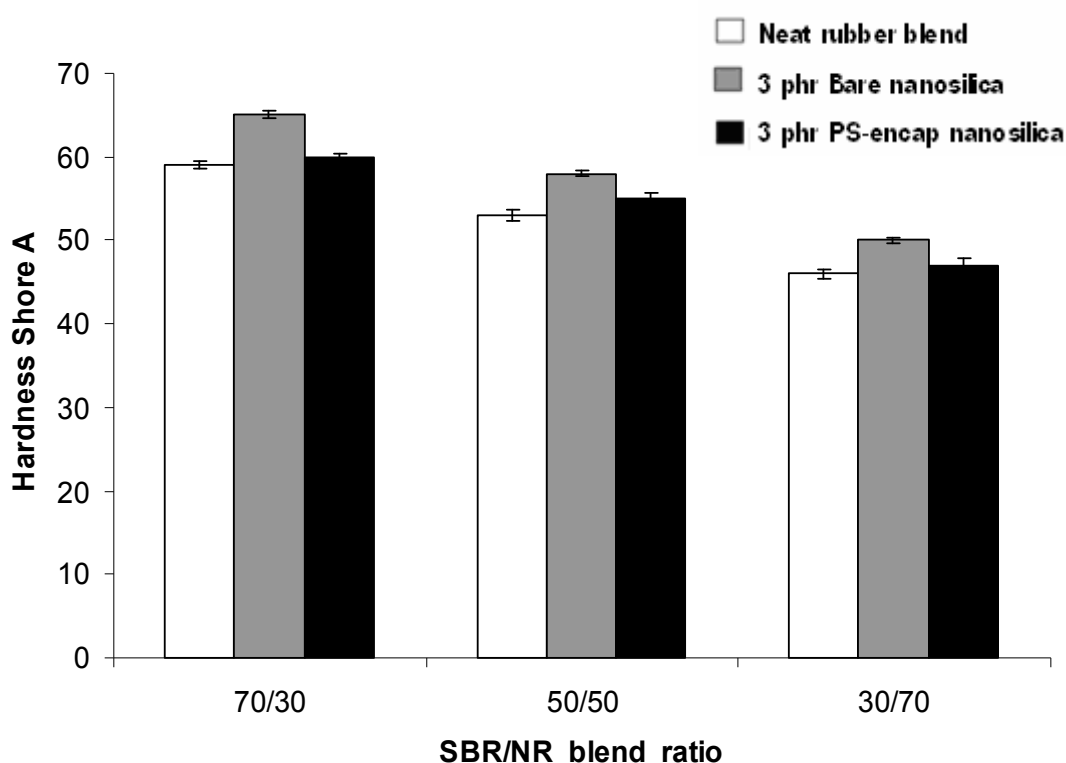
รูปที่ 4.11 ความทนทานต่อการฉีกขาดของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

จากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่ายางผสม 30/70 XSBR/NR มีค่าความทนทานต่อการฉีกขาดสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางผสมสูตร 50/50 และ 70/30 ซึ่งอาจสังเกตได้ว่าความทนแรงฉีกขาดมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะยางธรรมชาติมีความเหนียวมากกว่ายาง XSBR อย่างไรก็ตาม การใส่ยานาโนซิลิกาทั้งที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วย

พอลิสไตรีนไม่มีผลในการปรับปรุงสมบัติความต้านทานการฉีกขาดมากนัก เพราะทั้งอนุภาคนาโนซิลิกาและพอลิสไตรีนไม่ได้มีความเหนียวหรือยืดหยุ่น จึงไม่ได้ช่วยด้านความทนแรงฉีกขาด แต่ก็ไม่ได้ทำให้มีค่าต่ำกว่ายางผสมล้วนเหมือนสมบัติอื่นๆ ในบางอัตราส่วน

4.6.5 ความแข็ง (Hardness)

ความแข็งของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิต (XSBR/NR/PS-encap nanosilica) ทุกอัตราส่วนผสมแสดงไว้ในรูปที่ 4.12

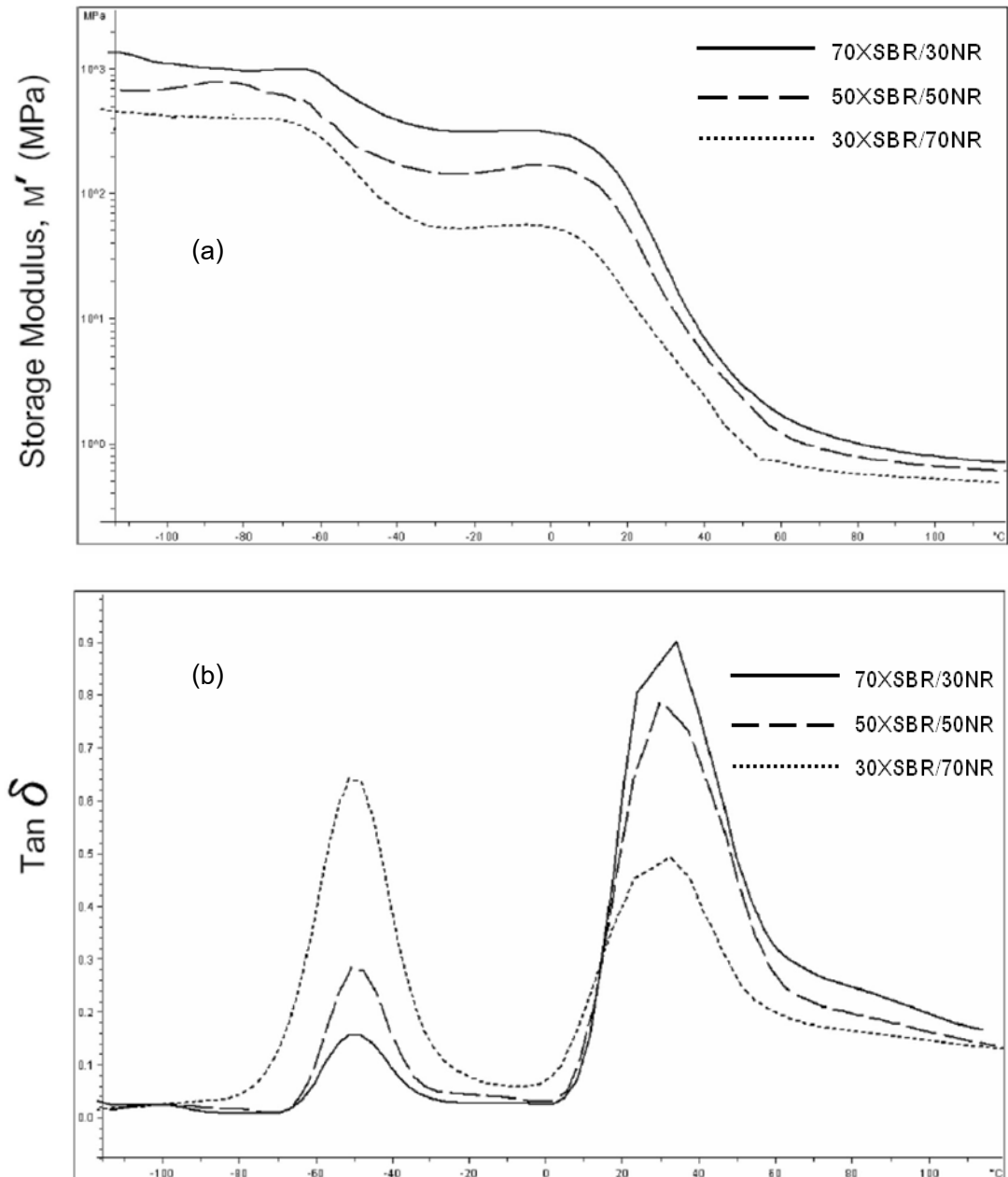


รูปที่ 4.12 ความแข็งของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

จากรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่ายางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิตในกลุ่มที่มีปริมาณยาง XSBR มากกว่า จะมีค่าความแข็งสูงกว่า ดังแสดงในรูป ทั้งนี้เนื่องจากยาง XSBR เป็นยางที่มีข้อดีคือมีอัตราทวิระหว่างโมเลกุล จึงทำโมเลกุลมีความแข็งมากกว่ายางธรรมชาติซึ่งเป็นยางที่ไม่มีข้อ นอกจากนี้ การใส่นาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มมีผลช่วยปรับปรุงสมบัติความแข็งของยางผสมได้มากกว่าการใส่นาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน ก็ด้วยเหตุผลเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้ว ซึ่งพบว่า ความแข็งของชิ้นงานไม่ได้เพิ่มขึ้นมากนักอาจเป็นเพราะใส่นาโนซิลิกาปริมาณไม่มากพอที่จะต้านแรงกด เพราะชิ้นงานยังมีความยืดหยุ่นอยู่มากพอสมควร

4.7 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties) ของยางผสม และยางผสมนาโนคอมพอสิต

สมบัติเชิงกลพลวัตที่ได้ทำการตรวจสอบและวิเคราะห์ ได้แก่ มอดุลัสสะสม (storage modulus, M') และ $\tan\delta$ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยรูปที่ 4.13 แสดง DMA เทอร์โมแกรมของยางผสม (XSBR/NR) ที่อัตราส่วนต่างๆ

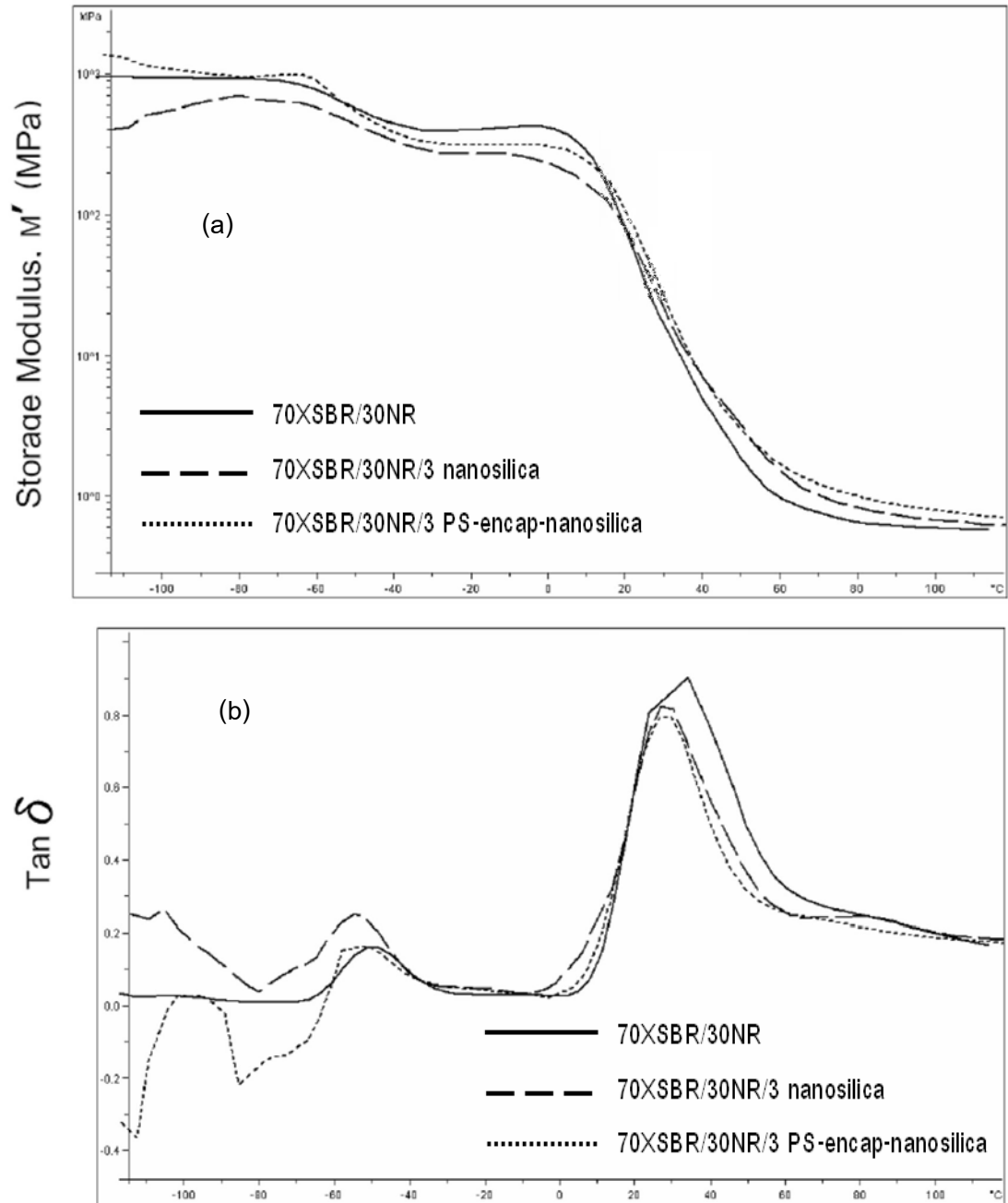


รูปที่ 4.13 DMA เทอร์โมแกรมของยางผสม (XSBR/NR): (a) storage modulus และ (b) $\tan\delta$

รูปที่ 4.13 แสดง DMA เทอร์โมแกรมของยางผสม (XSBR/NR) ที่อัตราส่วนต่างๆ ซึ่งจากรูปแสดงให้เห็นว่ายางทั้งสองชนิดมีความเข้ากันได้ปานกลาง (semi-compatible) เพราะสามารถมองเห็น T_g สอง แห่ง โดยยางผสมที่มีปริมาณยาง XSBR สูง จะมีมอดุลัสสูงกว่า เนื่องจากยาง XSBR มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลดังที่ได้กล่าวไปแล้ว นอกจากนี้ การทำยางผสมมีผลทำให้ T_g ของยางธรรมชาติในยางผสมทุกอัตราส่วนลดลงจากประมาณ -38°C ลงมาเป็นประมาณ -50°C แสดงว่ายางธรรมชาติสามารถรักษาความยืดหยุ่นไว้ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิมมาก เนื่องจากไม่มีอันตรกิริยากับโมเลกุลของยาง XSBR ดังนั้น โมเลกุลจึงอยู่ห่างกันทำให้มีปริมาตรเสรี (free volume) ในยางผสมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ T_g ของยางธรรมชาติลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่ T_g ของยาง XSBR เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เพราะถึงแม้ไม่มีอันตรกิริยากับยางธรรมชาติแต่มีกับโมเลกุลของยาง XSBR ด้วยกันเอง จึงทำให้ T_g เปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ คือ อยู่ในช่วง $30-35^{\circ}\text{C}$ นอกจากนี้ ยังพบว่า มอดุลัสสะสมของยางผสมมีค่าลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม

เมื่อพิจารณาเทอร์โมแกรมของ $\tan\delta$ ในรูปที่ 4.14(b) พบว่า ยางธรรมชาติในยางผสม 70XSBR/30NR มีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g ต่ำกว่ายางผสม 50XSBR/50NR และต่ำกว่ายางผสม 30XSBR/70NR ตามลำดับ ซึ่งเมื่อพิจารณาในระดับโมเลกุล อาจอธิบายได้ว่ายางธรรมชาติเกิดการบ่มได้เร็วกว่ายาง XSBR จึงทำให้ยางธรรมชาติที่มีปริมาณน้อยเกิดการเชื่อมขวางที่หนาแน่นกว่าในยาง XSBR มีการเชื่อมขวางเบาบางกว่า จึงทำให้มีความยืดหยุ่นใกล้เคียง T_g มากกว่า

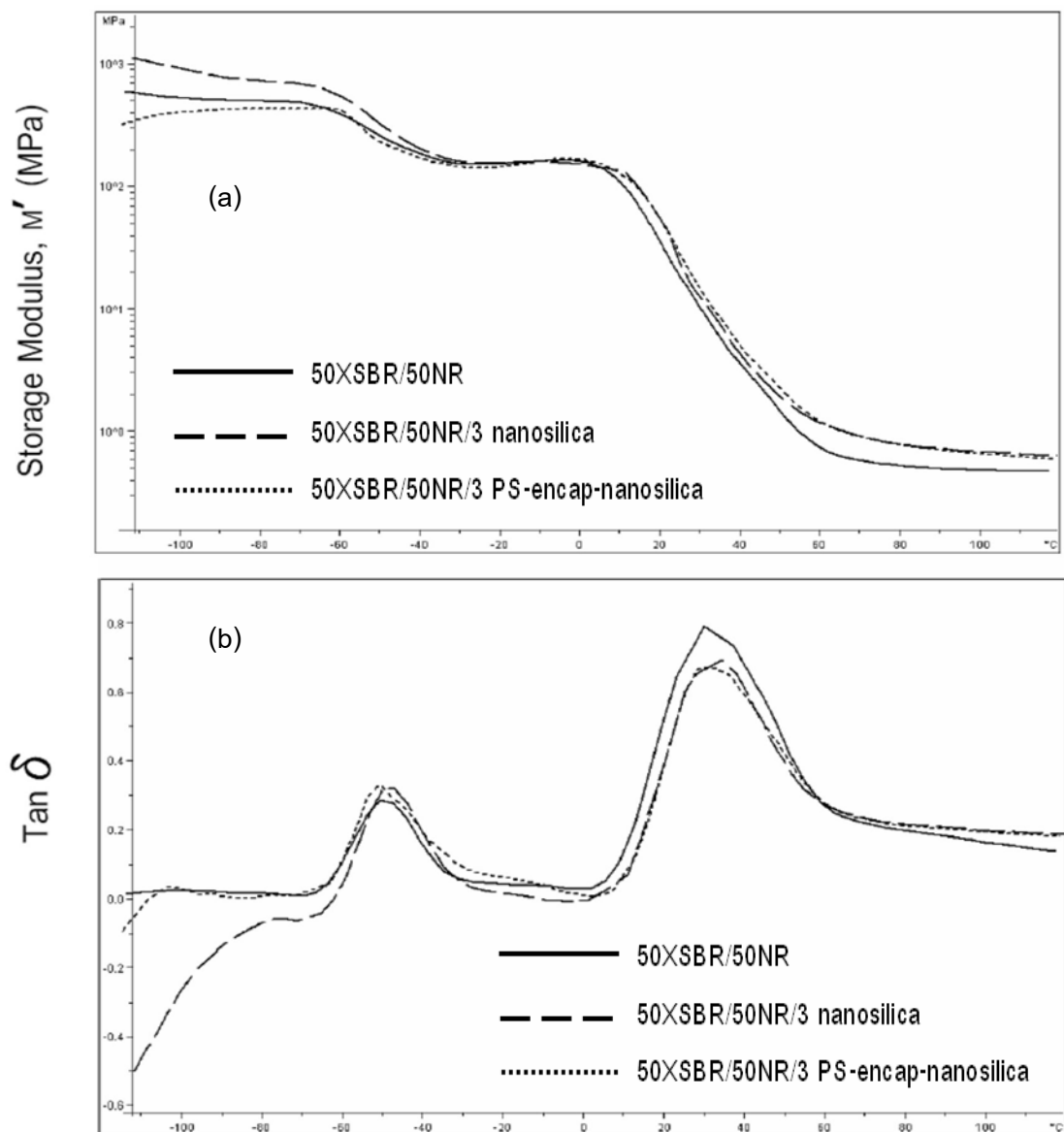
รูปที่ 4.14-4.16 แสดง DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตที่เติมนาโนซิลิกา ทั้งที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนในปริมาณ 3 phr เปรียบเทียบกับยางผสมล้วนในอัตราส่วนของ XSBR/NR เดียวกัน



รูปที่ 4.14 DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 70XSBR/30NR: (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$

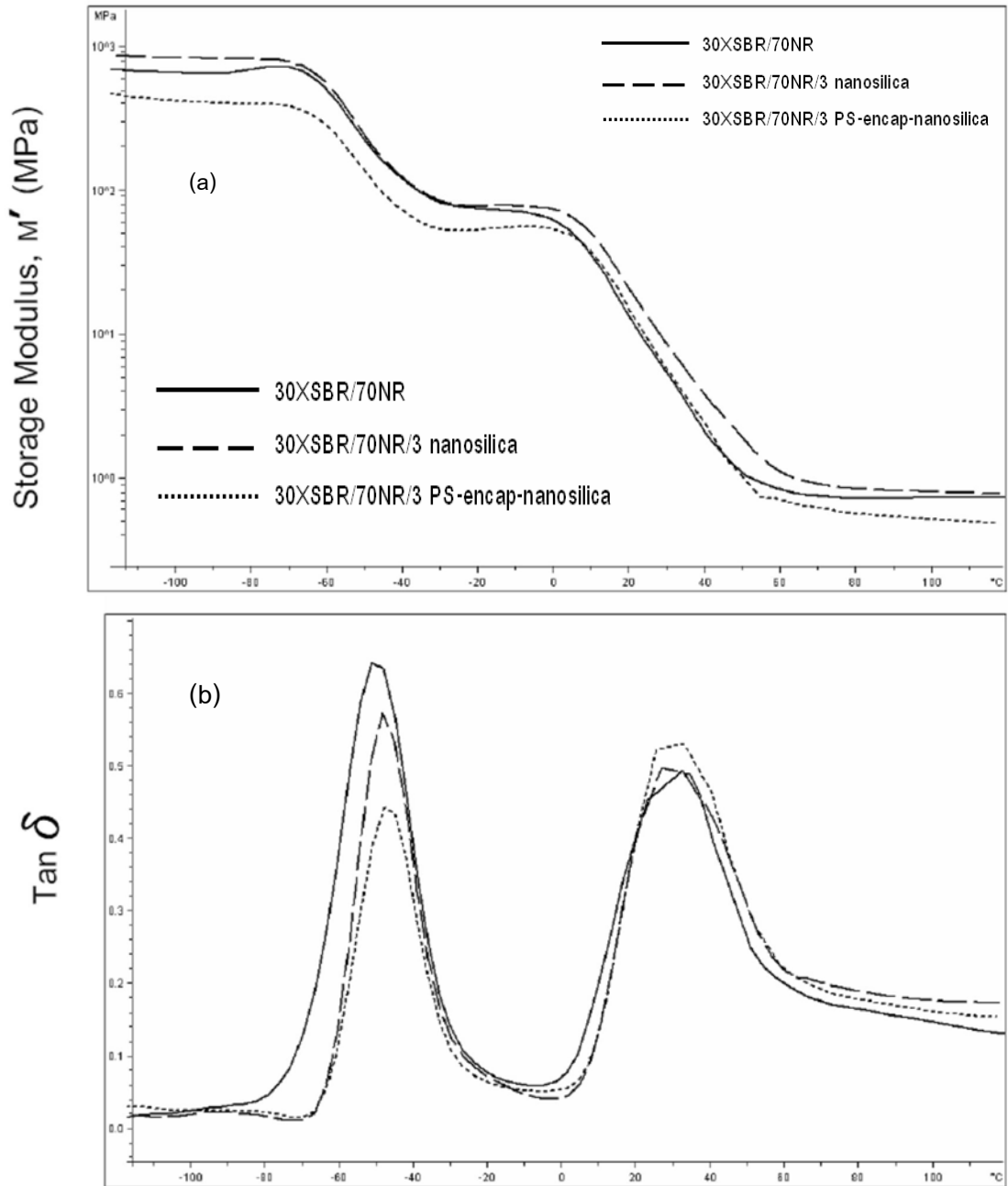
รูปที่ 4.14 แสดงผลของการใส่ nano silica ที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วย polystyrene ในยางผสม 70XSBR/30NR พบว่า ยางธรรมชาติในนาโนคอมพอสิตที่ใส่ silica ที่ไม่ได้ห่อหุ้มมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิบริเวณใกล้กับ T_g มากที่สุดและมี T_g ต่ำกว่ายางผสมล้วนและนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nano silica ที่ห่อหุ้มด้วย polystyrene เล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะพื้นผิวของนาโนซิลิกาซึ่งมีความ

เป็นกรดลดระดับการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติลง ซึ่งมีผลทำให้ความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิบริเวณใกล้เคียงกับ T_g เพิ่มขึ้น รวมทั้งมีมอดุลัสและ T_g ต่ำลง ขณะที่ยางธรรมชาติในยางผสมล้วนและยางผสมที่ใส่นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่า จึงมีความยืดหยุ่นลดลง แต่มีมอดุลัสและ T_g สูงกว่าและเมื่อพิจารณาความยืดหยุ่นของยาง XSBR ใกล้เคียงกับ T_g พบว่าจะให้ผลแตกต่างกัน โดยยาง XSBR ในยางผสมล้วนมีความยืดหยุ่นมากกว่า ถึงแม้มีการเชื่อมขวางมากกว่ายางผสมที่ใส่นาโนซิลิกาก็ตาม แต่ไม่มีอนุภาคของนาโนฟิลเลอร์มายึดเกาะ จึงทำให้มีความยืดหยุ่นมากกว่าเล็กน้อย



รูปที่ 4.15 DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 50XSBR/50NR: (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$

รูปที่ 4.15 แสดงผลการใส่ยานาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไทรินในยางผสม 50XSBR/50NR พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g ของยางธรรมชาติ ยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ใส่ยานาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มมีมอดุลัสสูงที่สุดและที่ใส่ยานาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไทรินมีมอดุลัสต่ำที่สุด เพราะที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g โมเลกุลของยางธรรมชาติไม่มีการเคลื่อนไหว เมื่อใส่ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มซึ่งเป็นอนุภาคแข็งตึงจึงเพิ่มมอดุลัสให้กับยางธรรมชาติอีกด้วยและการใส่ซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไทรินมีผลทำให้มอดุลัสลดลงเพราะสายโซ่พอลิस्टาไทรินมีความยืดหยุ่นมากกว่าและทำให้มีปริมาตรเสรีเพิ่มขึ้น จึงทำให้มอดุลัสลดลงและเมื่อพิจารณาความยืดหยุ่นของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิใกล้ๆ T_g ในรูป 4.15 (b) พบว่า ยางธรรมชาติในยางผสมและในนาโนคอมพอสิตมีความยืดหยุ่นใกล้เคียงกัน ส่วนความยืดหยุ่นของยาง XSBR ที่อุณหภูมิใกล้ๆ T_g ในยางผสมล้วนมีมากกว่าในนาโนคอมพอสิต เนื่องจากไม่มีอนุภาคนาโนฟิลเลอร์มายึดติดจึงเคลื่อนไหวได้ง่ายกว่า



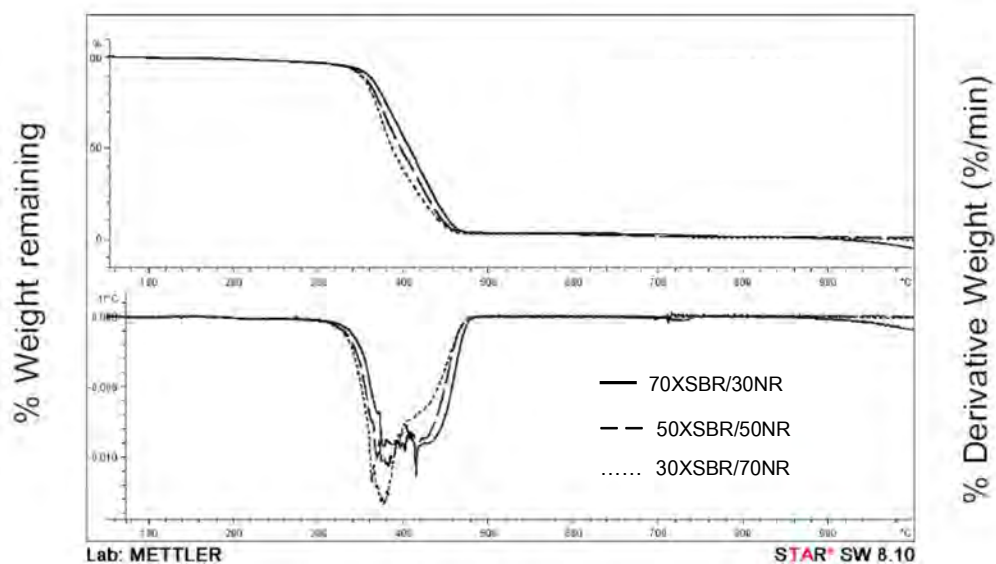
รูปที่ 4.16 DMA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิตเปรียบเทียบกับยางผสม 30XSBR/70NR: (a) storage modulus และ (b) $\text{tan } \delta$

รูปที่ 4.16 แสดงผลการใส่ nano-silica ที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนในยางผสม 30XSBR/70NR พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g ของยางธรรมชาติ ยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nano-silica ที่ไม่ได้ห่อหุ้มมี modulus สูงที่สุดและที่ใส่ nano-silica ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมี modulus ต่ำที่สุด ด้วยเหตุผลเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว แต่เมื่อพิจารณาความยืดหยุ่นของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิใกล้ๆ T_g ในรูป 4.16 (b) พบว่า ยางธรรมชาติในยางผสมล้วนมีความยืดหยุ่นมากที่สุดเนื่องจากในสูตรนี้มียางธรรมชาติเป็นจำนวนมาก การเชื่อมขวางจึงไม่หนาแน่นเท่ายางผสมสูตรที่มียางธรรมชาติน้อย

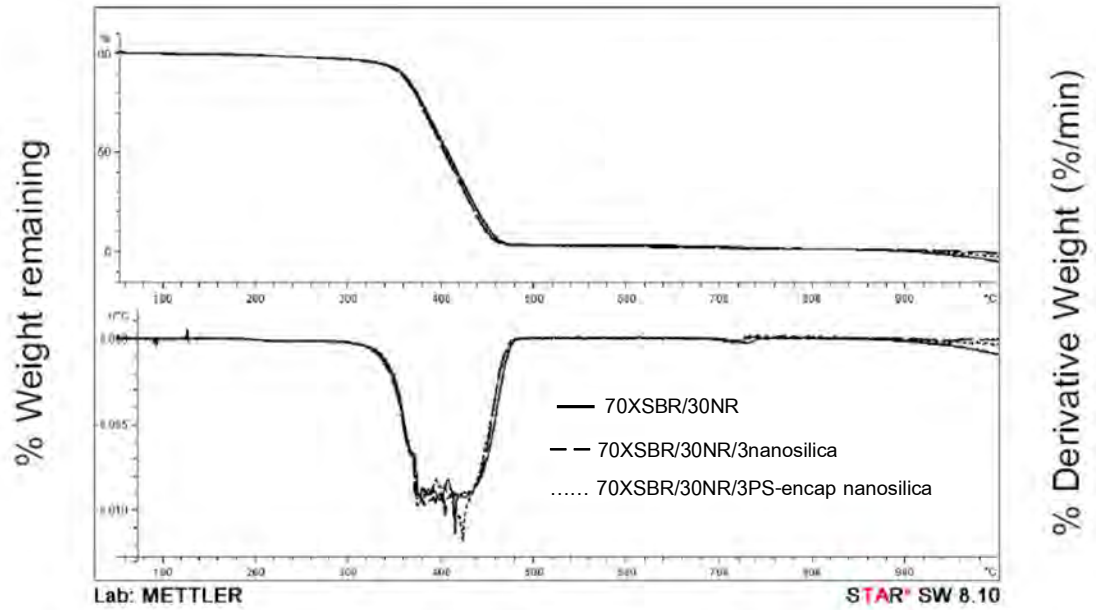
และการใส่อนุภาคของนาโนฟิลเลอร์มีผลทำให้ความยืดหยุ่นของยางธรรมชาติลดลง เพราะจะขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ส่วนความยืดหยุ่นของยาง XSBR ที่อุณหภูมิใกล้ๆ T_g ในยางผสมล้วนมีค่าใกล้เคียงกับนาโนคอมพอสิตที่ใส่นาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม และมีความยืดหยุ่นน้อยกว่านาโนคอมพอสิตที่ใส่นาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนเล็กน้อย เพราะพอลิสไตรีนที่ห่อหุ้มอยู่รอบอนุภาคของนาโนซิลิกาได้ลดการยึดเกาะระหว่างอนุภาคนาโนซิลิกากับยาง XSBR และยังเพิ่มปริมาตรเสรีในนาโนคอมพอสิตอีกด้วย

4.8 เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)

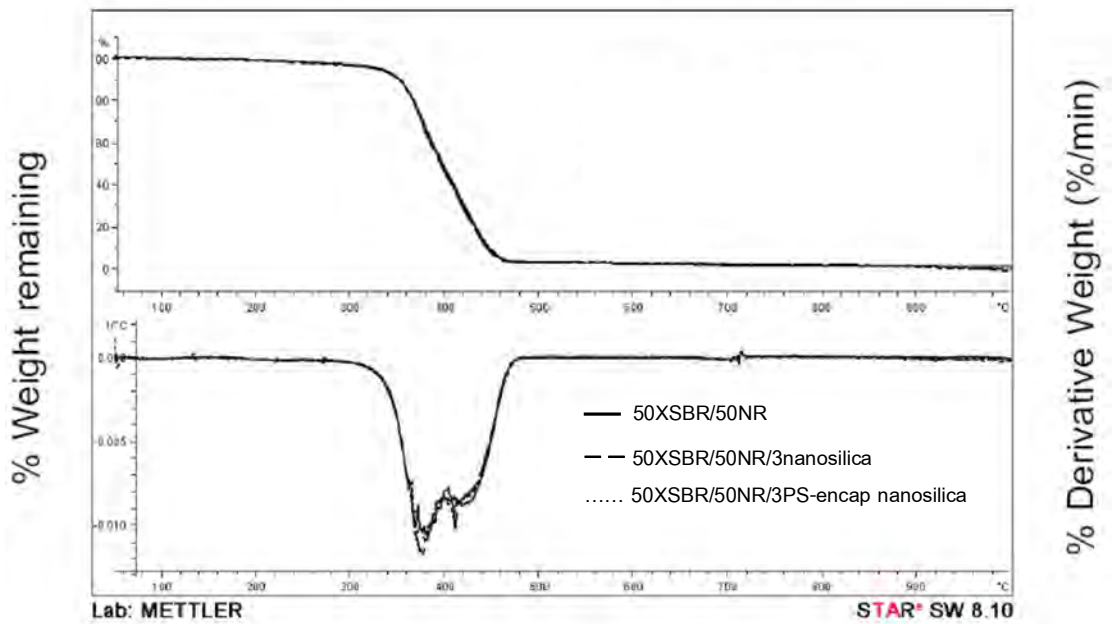
รูปที่ 4.17-4.20 และตารางที่ 4.2 แสดงผลการตรวจสอบเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ใส่นาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยเทคนิค TGA



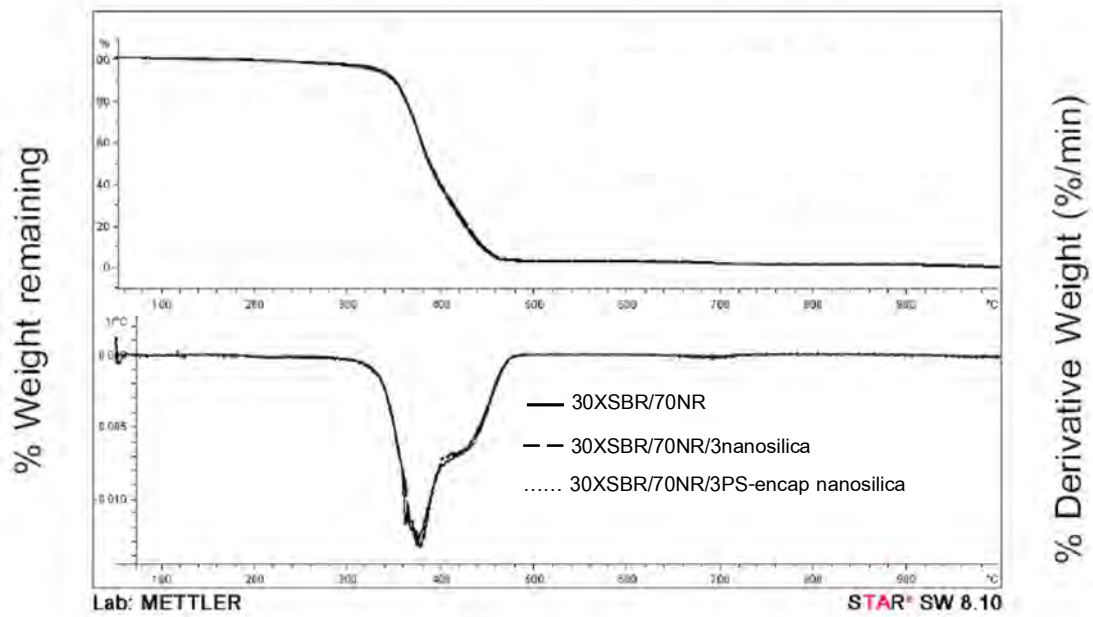
รูปที่ 4.17 TGA เทอร์โมแกรมของยางผสม XSBR/NR ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.18 TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต
เปรียบเทียบกับยางผสม 70XSBR/30NR



รูปที่ 4.19 TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต
เปรียบเทียบกับยางผสม 50XSBR/50NR



รูปที่ 4.20 TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต
เปรียบเทียบกับยางผสม 30XSBR/70NR

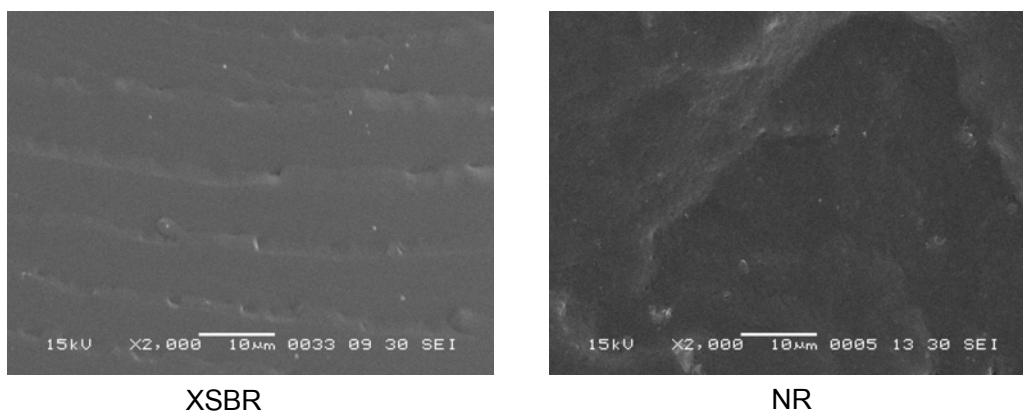
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิการสลายตัวของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิต

Composition	Onset (°C)	Endset (°C)	50%
			Decomposition temperature(°C)
70XSBR/30NR	360	453	405
70XSBR/30NR/3nanosilica	361	450	405
70XSBR/30NR/3PS-encap nanosilica	371	448	410
50XSBR/50NR	353	440	393
50XSBR/50NR/3nanosilica	354	433	395
50XSBR/50NR/3PS-encap nanosilica	355	438	397
30XSBR/70NR	352	422	390
30XSBR/70NR/3nanosilica	352	424	390
30XSBR/70NR/3PS-encap nanosilica	353	423	390

จากรูปที่ 4.17 ตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่ายางผสม (XSBR/NR) มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงขึ้นตามปริมาณของยาง XSBR ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากยาง XSBR เป็นยางที่มีขั้วสูง จึงมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่ายางธรรมชาติ โดยยาง XSBR เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 376-457°C และยางธรรมชาติเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 352-408°C และจากรูปที่ 4.18-4.20 และตารางที่ 4.2 พบว่า การใส่ไนโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิस्टไทรีน ปริมาณ 3 phr เข้าไปในยางผสมแต่ละอัตราส่วน จะมีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิตน้อยมาก ทั้งนี้อาจเนื่องจากการใส่ไนโนฟิลเลอร์ในปริมาณน้อยมาก จึงไม่ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นงานเพิ่มขึ้น

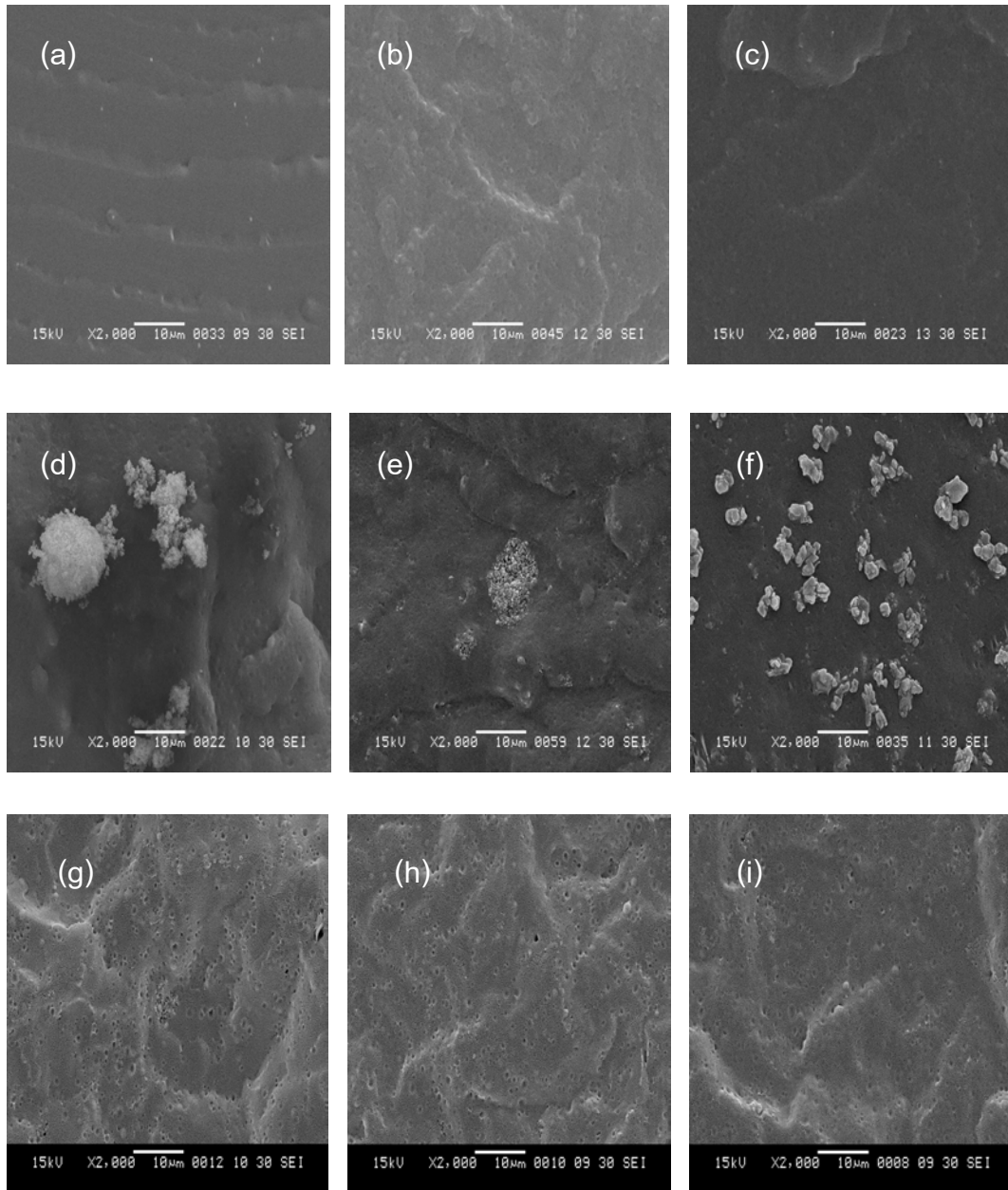
4.9 สัณฐานวิทยา (Morphology)

รูปที่ 4.21 แสดงสัณฐานวิทยาของยาง XSBR และยางธรรมชาติที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 2000 เท่า ซึ่งจะเห็นพื้นผิวที่เรียบเพราะมีเฟสเดียว แต่มีขอบเตี้ยๆ คล้ายคลื่นที่แสดงถึงการมีรอยแตกหักของวัสดุที่เหนียว



รูปที่ 4.21 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของของยาง XSBR และยางธรรมชาติ (2000X)

รูปที่ 4.22 แสดงสัณฐานวิทยาของยางผสม (XSBR/NR) และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กำลังขยาย 2000 เท่า



รูปที่ 4.22 สัณฐานวิทยาของยางผสม: (a) 70XSBR/30NR, (b) 50XSBR/50NR, (c) 30XSBR/70NR และยางผสมนาโนคอมพอสิต: (d) 70XSBR/30NR/3nanosilica, (e) 50XSBR/50NR/3nanosilica, (f) 30XSBR/70NR/3nanosilica, (g) 70XSBR/30NR/3PS-encap nanosilica, (h) 50XSBR/50NR/3PS-encap nanosilica, และ (i) 70XSBR/30NR/3PS-encap nanosilica, (2000x)

จากรูปที่ 4.22 แสดงให้เห็นว่ายาง XSBR และยางธรรมชาติมีการผสมเข้ากันได้ดีพอสมควร เนื่องจากไม่เห็นการแยกเฟสระหว่างยางทั้งสองชนิด นอกจากนี้ การใส่ nano ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้มมีผลทำให้เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและมีการกระจายตัวไม่ดีในเมทริกซ์ของยางผสม อย่างไรก็ตาม การใส่ nano ซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไร์นช่วยให้นาโนซิลิกากระจายตัวได้ดีขึ้นในยางผสม

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถสังเคราะห์นาโนเลทีก์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิْتُ' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยมีเปอร์เซ็นต์ผลได้และเปอร์เซ็นต์ของแข็งเท่ากับ 99% และ 23% ตามลำดับ นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 34 นาโนเมตร

5.1.2 จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า นาโนเลทีก์ที่เตรียมได้มีสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลม และมีโครงสร้างแบบ 'คอร์-เชลล์' (core-shell) โดยมีอนุภาคซิลิกาเป็นแกนกลางและมีพอลิสไตรีนห่อหุ้มอยู่บนผิวของอนุภาคซิลิกา

5.1.3 ยางผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติจำนวนมากมีความทนแรงดึงสูงเนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึง นอกจากนี้ การเติมนาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนช่วยปรับปรุงความทนแรงดึง เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ยางผสมได้มากกว่าการใส่นาโนซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม แต่มีผลทำให้มอดุลัสเพิ่มขึ้นได้น้อยกว่าการใส่นาโนซิลิกาที่ไม่ได้ถูกห่อหุ้ม

5.1.4 อนุภาคนาโนซิลิกาทั้งที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีผลช่วยปรับปรุงความทนแรงฉีกขาด ความแข็ง เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมอย่างไม่มีนัยสำคัญ

5.1.5 จากการตรวจสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA พบว่า ยางผสมระหว่างยาง XSBR และยางธรรมชาติมีความสามารถเข้ากันได้ปานกลางเพราะสามารถเห็นอนุภาคซิลิกา 2 แห่ง ซึ่งเป็นของยาง XSBR และยางธรรมชาติ นอกจากนี้ นาโนซิลิกาทั้งที่ไม่ได้ห่อหุ้มและห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีผลปรับปรุงสมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณของยางแต่ละชนิดในยางผสมนาโนคอมพอสิต

5.6 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของยางผสม XSBR/NR ไม่พบว่ามี การแยกเฟสในเมทริกซ์ของยาง การเติมนาโนซิลิกาที่ไม่ได้ถูกห่อหุ้มจะพบการเกาะกันเป็นกลุ่มทำให้เกิดการกระจายตัวที่ไม่ดีในเมทริกซ์ของยาง แต่นาโนซิลิกาที่ห่อหุ้มพอลิสไตรีนมีการกระจายตัวที่ดีและไม่เกาะกันเป็นกลุ่ม

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ทดลองขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีแบบหลอมเหลวแทนการขึ้นรูปในภาวะของเดทีกซ์
- 5.2.2 ทดลองใช้ยางผสมคู่อื่นๆ เพื่อปรับปรุงการใช้งานให้กว้างมากขึ้น
- 5.2.3 ทดลองใช้อนุภาคที่มีขนาดนาเมตรชนิดอื่นมาทำการห่อหุ้มด้วยพอลิเมอร์

รายการอ้างอิง

- [1] Stephen, R., Jose, S., Joseph, K., Thomas, S., Oommen, Z. Thermal stability and Ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) lattices and their blends. Polymer degradation and stability 91 (2006): 1717-1725.
- [2] Asaletha, R., Kumaran, MG., Thomas, S. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties. European polymer journal 35 (1999): 253-271.
- [3] Peng, Z., Kong, L.X., Li, S.D., Chen, Y., Huang, M.F. Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: its preparation and characterization, Composites science and technology 67 (2007): 3130-3139.
- [4] Cai, HH., Li, SD., Tian, GR., Wang, HB., Wang, JH. Reinforcement of natural rubber latex film by ultrafine calcium carbonate. Journal of applied polymer science 87 (2003): 982-985.
- [5] Du, M., Guo, B., Lei, Y., Liu, M., Jia, D. Carboxylated butadiene-styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance. Polymer, 49 (2008): 4871-4876.
- [6] Stamper, K. An overview of carpet laminates. Journal of industrial textiles 25 (1996): 257-267.
- [7] Heibei JINLIJI Chemical Group. Carboxylated styrene-butadiene rubber latex [Online]. 2007. Available from : <http://www.jinlijichem.com/english/cp.asp?id=8> [2010, April]
- [8] Barlow, F.W. Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [9] พงษ์ธร แซ่อูย. ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), 2548.

- [10] บริษัท เอ็น แอนด์ พี เคมีคัลแอ็ดวานซ์ จำกัด. ภาวลาเทคโนโลยีทางธรรมชาติ [ออนไลน์]. 2546. แหล่งที่มา : <http://www2.se-ed.net/coolant/index.htm> [16 มกราคม 2547]
- [11] Robert, A.D. Natural Rubber Science and Technology. London : Oxford University-Press, 1988.
- [12] Blacley, D.C. Polymer Lattices: Science and Technology. 2nd ed. Volume 2. New York: Chapman&Hall.
- [13] อธิพิณ แจ่มชัด. ปฏิบัติการเทคโนโลยีพอลิเมอร์. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง, 2545.
- [14] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. ระบบการคงรูปของยาง (Vulcanization System). หาดใหญ่: งานอุตสาหกรรมยาง ศูนย์วิจัยยางหาดใหญ่, 2536.
- [15] เอกชัย วิมลมาลา. การเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางอคริลิก, วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี, 2543.
- [16] Stephen, R., Varghese, S., Joseph, K., Oommen, Z., Thomas, S. Diffusion and transport through nanocomposites of natural rubber (NR), carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and their blends. Journal of membrane science 282 (2006): 162-170.
- [17] ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์. เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน. สงขลา: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2527.
- [18] Gerard, K. Reinforcement of Elastomer. New York: Interscience, 1965.
- [19] Ralph, K. The Chemistry of Silica. London: John Wiley&Sons, 1997.
- [20] อธิพิณ แจ่มชัด. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2547.
- [21] พงษ์ธร แซ่อู๋. เทคโนโลยียาง. [ออนไลน์]. 2550. แหล่งที่มา: <http://rubber.sc.mahidol.ac.th/rubbertech/rubbertech.htm> [2553, มกราคม 23]

- [22] Ansarifar, A., Shiah, S.F., Bennett, M. Optimising the chemical bonding between silanised silica nanofiller and assessing its effects on the properties of the rubber. International Journal of adhesion&adhesives 26 (2006): 454-463.
- [23] Ding, X., Zhao, J., Liu, Y., Zhang, H., Wang, Z. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and *in situ* emulsion polymerization. Materials letters 58 (2004): 3126-3130.
- [24] Kickelbick, G. Concepts for the incorporation of Inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. Progress in polymer Science 28 (2003): 81-114.
- [25] อรุษา สรวารี. สารเติมแต่งพอลิเมอร์. เล่มที่ 1, พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [26] Dow Corning Corporation. Silane Guide. USA: 2005.
- [27] Preston, W. Some correlating principles of detergent action. Journal of physical colloid chemistry 52 (1948): 84-97.
- [28] Capek, I. Radical polymerization of polar unsaturated monomer in direct microemulsion system. Advances in colloid and interface science 80 (1999): 85-149.
- [29] ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์. พอลิเมอร์คอลลอยด์. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพมหานคร: มารวยการพิมพ์, 2547.
- [30] Encyclopedia Britannica. Chemistry of industrial polymers [Online]. 1985.
Available from : <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/1426100/chemistry-of-industrial-polymers> [2010, February]
- [31] Zhang, K., Chen, H., Chen, X., Chen, Z., Cui, Z., Yang, B. Silica-Polymer core-shell microspheres via surface grafting and emulsion polymerization. Macromolecular materials and engineering 288 (2003): 380-385.

- [32] Antonietti, M. Polymerization in microemulsions-a new approach to ultrafine, highly functionalized polymer dispersions. Macromolecular chemistry and physics 196 (1995): 441-466.
- [33] Elaissari, A. Colloidal Polymers. New York : Marcel Dekker.
- [34] Stoffer, J.O. and Bone, T. Polymerization in water-in-oil microemulsion systems. Journal of polymer science: polymer chemistry edition 18 (1980): 2641- 2648.
- [35] Yu, J., Yu, J., Guo, Y., Gao, Z. Grafting of polystyrene onto a nanometer silica surface by microemulsion polymerization. Chinese journal of polymer science 20 (2001): 71-76.
- [36] Jayakrishnan, A., and Shah, D.O. Polymerization of oil-in-water microemulsion: polymerization of styrene and methyl methacrylate. Journal of polymer science: polymer letters edition 22 (1984): 31-38.
- [37] Perez-Carrillo, L.A., Puca, M., Rabelero, M., Meza, K.E., Puig, J.E., Mendizabal, E., Lopez-Serrano, F. and Lopez, R.G. Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly(butyl acrylate) core/shell polymers. Polymer 48 (2007): 1212-1218.
- [38] Xu, P., Wang, H., Tong, R., Du, Q., Zhong, W. Preparation and morphology of SiO₂/PMMA nanohybrids by microemulsion polymerization. Colloid polymer science 284 (2006): 755–762.
- [39] He, G., Pan, Q., Rempel, G.L. Modeling of differential microemulsion polymerization for synthesizing nanosized poly(methyl methacrylate) particles. Industrial engineering and chemistry research 46 (2007): 1682-1689.
- [40] He, G., Pan, Q., and Rempel, G. L. Synthesis of poly(methyl methacrylate) nanosize particles by differential microemulsion polymerization. Macromolecular rapid communications 24 (2003): 585-588.

- [41] He, G., Pan, Q. Synthesis of polystyrene and polystyrene/poly(methyl/methacrylate) nanoparticles. Macromolecular rapid communications 25 (2004): 1545-1548.
- [42] Norakankorn, C., Pan, Q., Rempel, G.L. Kiatkamjornwong, S. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) initiated by 2,2' azobisisobutyronitrile via differential microemulsion polymerization. Macromolecular rapid communications 28 (2007): 1029-1033.
- [43] Li, X., Cao, Z., Zhang, H. Dang, surface-modification in situ of nano-SiO₂ and its structure and tribological properties. Applied surface science 252 (2006): 7856-7861.
- [44] Zhang, K., Wu, W., Meng, H., Guo, K., Chen, J.F. Pickering emulsion polymerization :preparation of polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres with core-shell structure. Powder technology 190 (2009): 393-400.
- [45] Bourgeat-Lami, E., Tissot, I., Lefebvre, F. Synthesis and characterization of SiOH-Functionalied polymer latexes using methacryloxy propyl trimethoxysilane in emulsion polymerization. Macromolecules, 35 (2002): 6185-61911.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตาราง ก. ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของนาโนเลเท็กซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

สารตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)
ซิลิกา	33.88	
ห่อหุ้มด้วย พอลิสไตรีน	33.83	33.88
นาโนเลเท็กซ์	33.88	

ภาคผนวก ข

ตาราง ข-1 ค่าความทนแรงดึงของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอลิเมอร์

ตัวอย่างชิ้นงาน XSBR/NR /3phr nanofiller	ค่าความทนแรงดึง (MPa)			ค่ามัธยฐาน (MPa)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3		
70/30/0	6.1	5.8	6.9	6.1	0.57
70/30/3 phr bare silica	7.8	6.9	7.0	7.0	0.49
70/30/3 phr PS-encap nanosilica	8.2	7.8	7.5	7.8	0.35
50/50/0	8.6	8.3	8.1	8.3	0.25
50/50/3 phr bare silica	7.6	7.5	7.7	7.6	0.1
50/50/3 phr PS-encap nanosilica	8.4	8.4	8.8	8.4	0.23
30/70/0	13	12.6	11.7	12.6	0.67
30/70/3 phr bare silica	10.0	10.5	10.1	10.1	0.26
30/70/3 phr PS-encap nanosilica	15	15.5	14	15	0.76

ตารางที่ ข-2 ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

ตัวอย่างชิ้นงาน XSBR/NR /3phr nanofiller	ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (%)			ค่ามัธยฐาน (MPa)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ขั้นที่ 1	ขั้นที่ 2	ขั้นที่ 3		
70/30/0	678	655	664	664	11.6
70/30/3 phr bare silica	460	433	456	456	14.57
70/30/3 phr PS-encap nanosilica	660	670	647	660	11.5
50/50/0	678	673	645	673	17.8
50/50/3 phr bare silica	560	545	566	560	10.8
50/50/3 phr PS-encap nanosilica	785	758	772	772	13.5
30/70/0	800	789	814	800	12.5
30/70/3 phr bare silica	645	654	667	654	11.1
30/70/3 phr PS-encap nanosilica	856	840	836	840	10.6

ตารางที่ ข-3 ค่ามอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิต

ตัวอย่างชิ้นงาน XSBR/NR /3phr nanofiller	ค่ามอดุลัสที่ความเครียด 300% (MPa)			ค่ามัธยฐาน (MPa)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3		
70/30/0	1.5	2.1	2	2	0.3
70/30/3 phr bare silica	3.4	3.7	3.4	3.4	0.2
70/30/3 phr PS-encap nanosilica	2,2	2.6	3.0	2.6	0.3
50/50/0	2.4	2.0	1.99	2	0.2
50/50/3 phr bare silica	3.1	3.5	2.8	3.1	0.4
50/50/3 phr PS-encap nanosilica	2.6	2.0	2.2	2.2	0.3
30/70/0	1.3	1.4	1.6	1.4	0.2
30/70/3 phr bare silica	2.5	2.0	2.2	2.2	0.3
30/70/3 phr PS-encap nanosilica	1.6	1.8	1.3	1.6	0.2

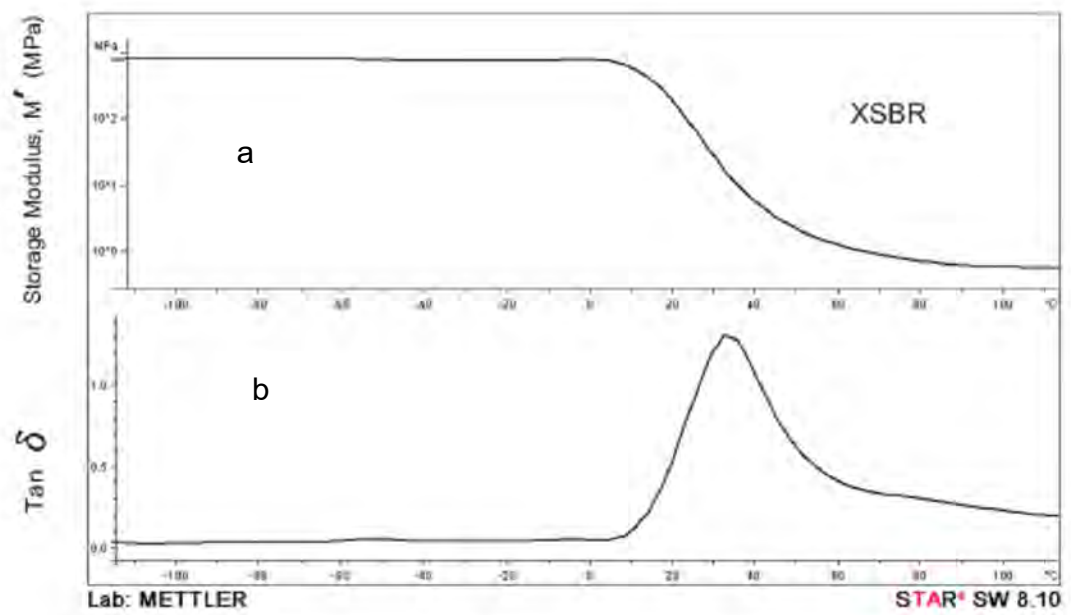
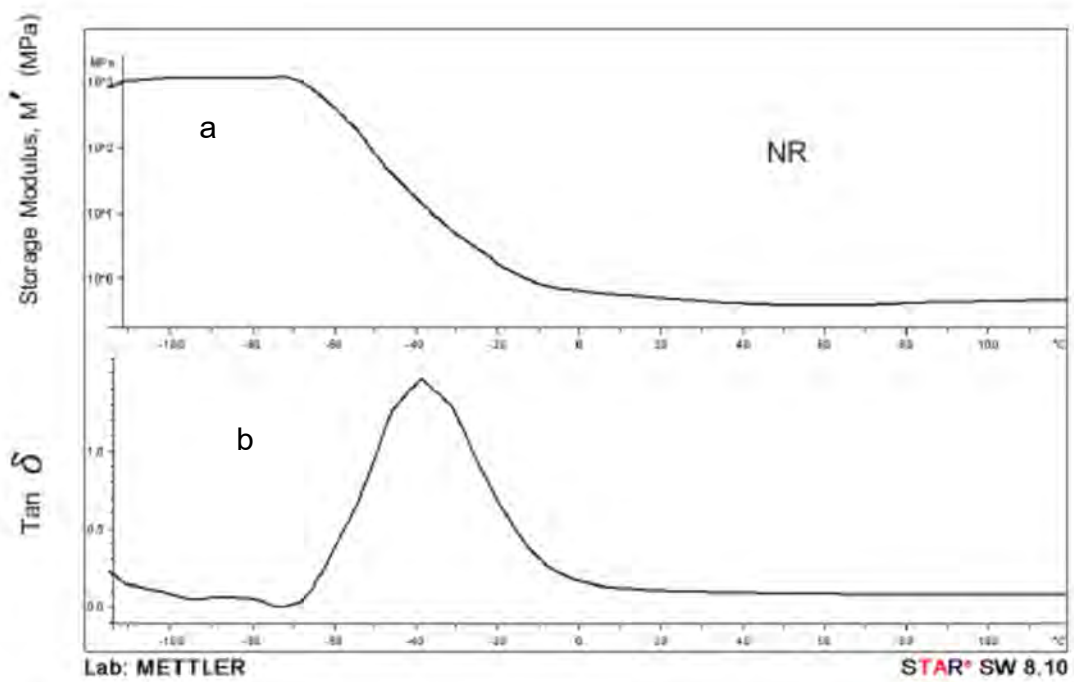
ตารางที่ ข-4 ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอลสิต

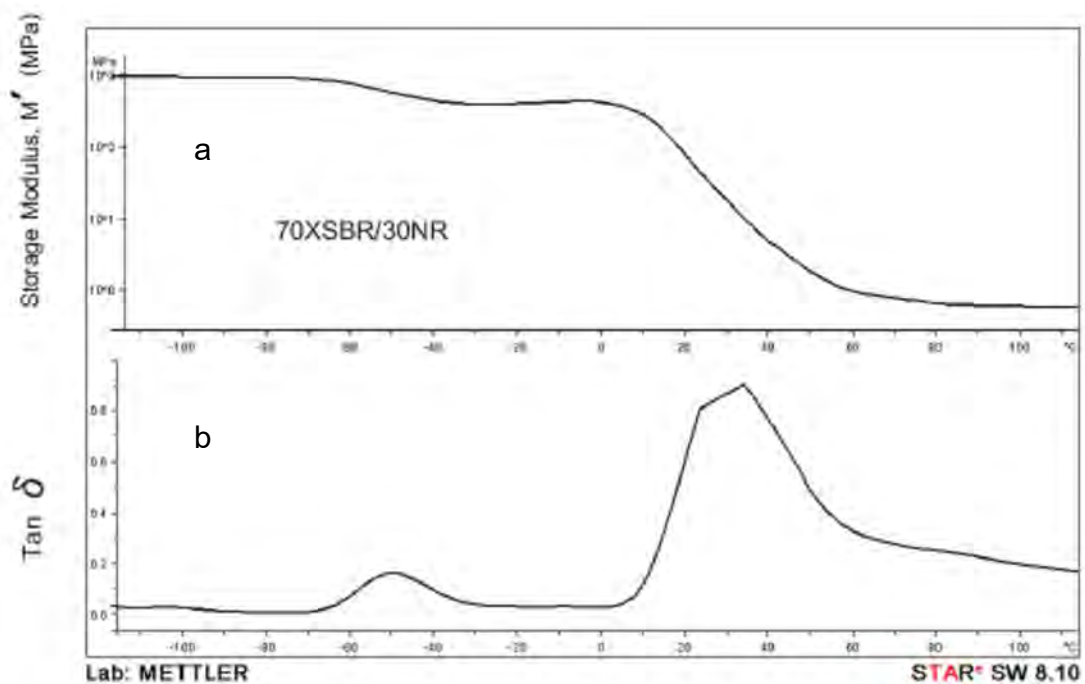
ตัวอย่างชิ้นงาน XSBR/NR /3phr nanofiller	ค่าความทนทานต่อการฉีกขาด (N/mm)			ค่ามัธยฐาน (N/mm)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3		
70/30/0	14.2	11.0	13.2	13.2	0.9
70/30/3 phr bare silica	15.0	16.1	15.6	15.6	0.6
70/30/3 phr PS-encap nanosilica	13.7	13.9	14.3	13.9	0.3
50/50/0	18.3	17.0	18.8	18.3	0.9
50/50/3 phr bare silica	24.9	24.6	24.0	24.6	0.5
50/50/3 phr PS-encap nanosilica	19.7	19.1	20.1	19.7	0.5
30/70/0	42.1	42.9	43.5	42.9	0.7
30/70/3 phr bare silica	43.6	44.4	43.8	43.8	0.4
30/70/3 phr PS-encap nanosilica	45.0	44.2	44.2	44.2	0.5

ตารางที่ ข-5 ค่าความแข็งของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอลิเมอร์

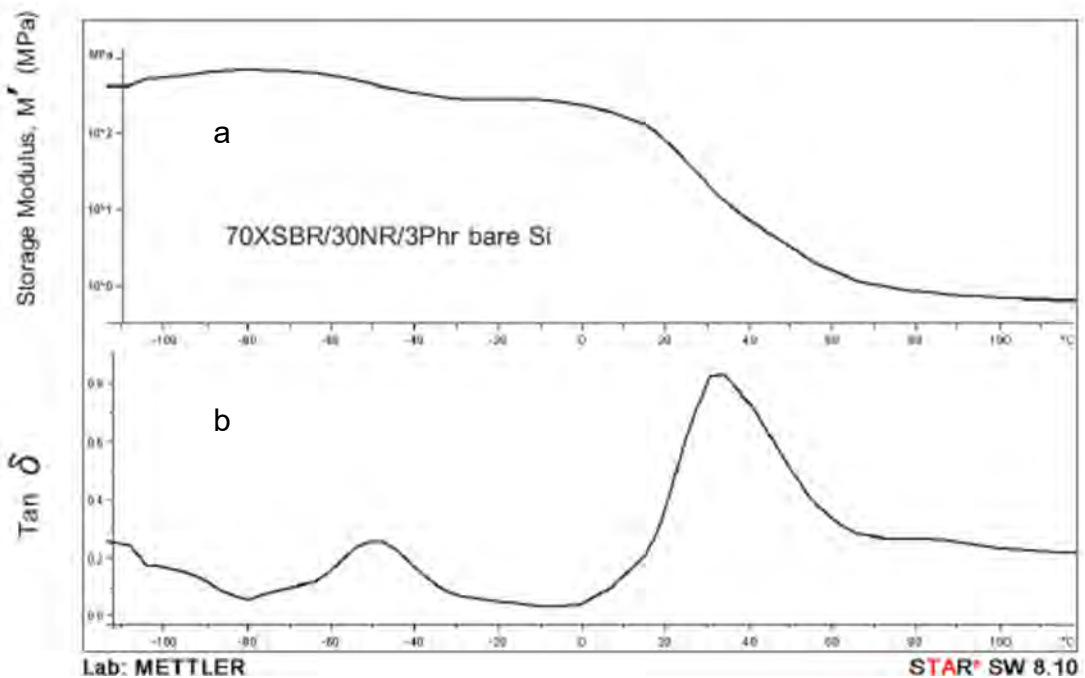
ตัวอย่างชิ้นงาน XSBR/NR /3phr nanofiller	ค่าความแข็ง (Shore A)			ค่ามัธยฐาน (Shore A)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3		
70/30/0	13.2	12.8	13.6	13.2	0.4
70/30/3 phr bare silica	15.3	15.6	15.8	15.6	0.3
70/30/3 phr PS-encap nanosilica	13.5	13.9	14.2	13.9	0.4
50/50/0	17.3	18.6	18.3	18.3	0.7
50/50/3 phr bare silica	24.6	24.1	24.9	24.6	0.4
50/50/3 phr PS-encap nanosilica	18.8	20.2	19.7	19.7	0.7
30/70/0	42.9	43.5	42.3	42.9	0.6
30/70/3 phr bare silica	43.3	43.8	44.2	43.8	0.5
30/70/3 phr PS-encap nanosilica	44.2	45.3	43.8	44.2	0.8

ภาคผนวก ค

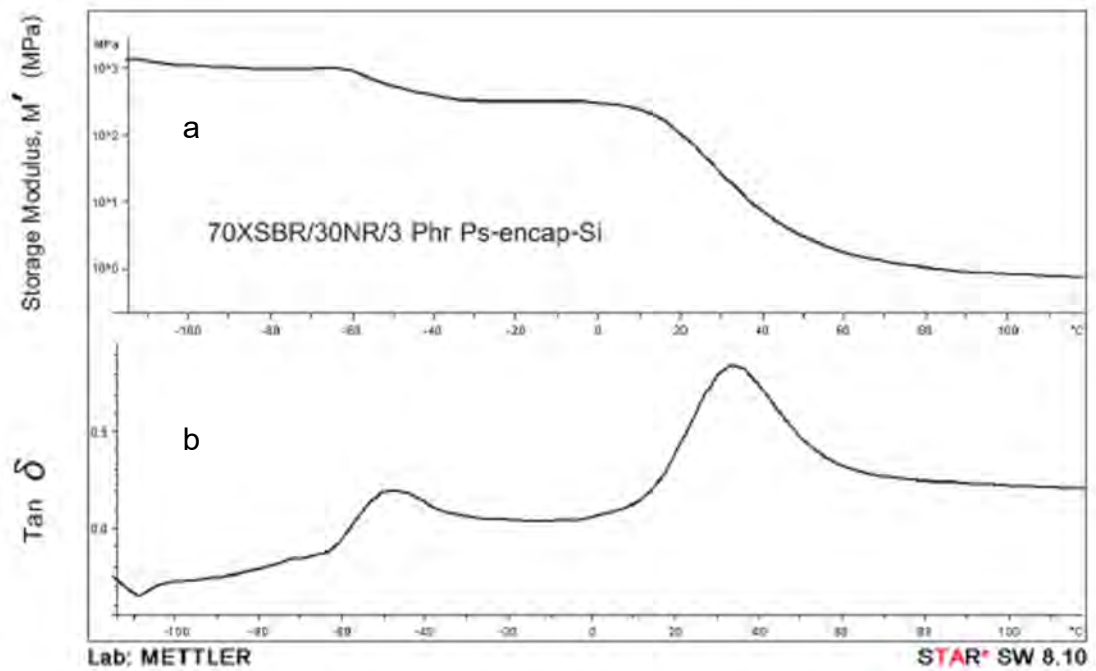
รูป ค-1 DMA เทอร์โมแกรมของยาง XSBR (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$ รูป ค-2 DMA เทอร์โมแกรมของยาง XSBR (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



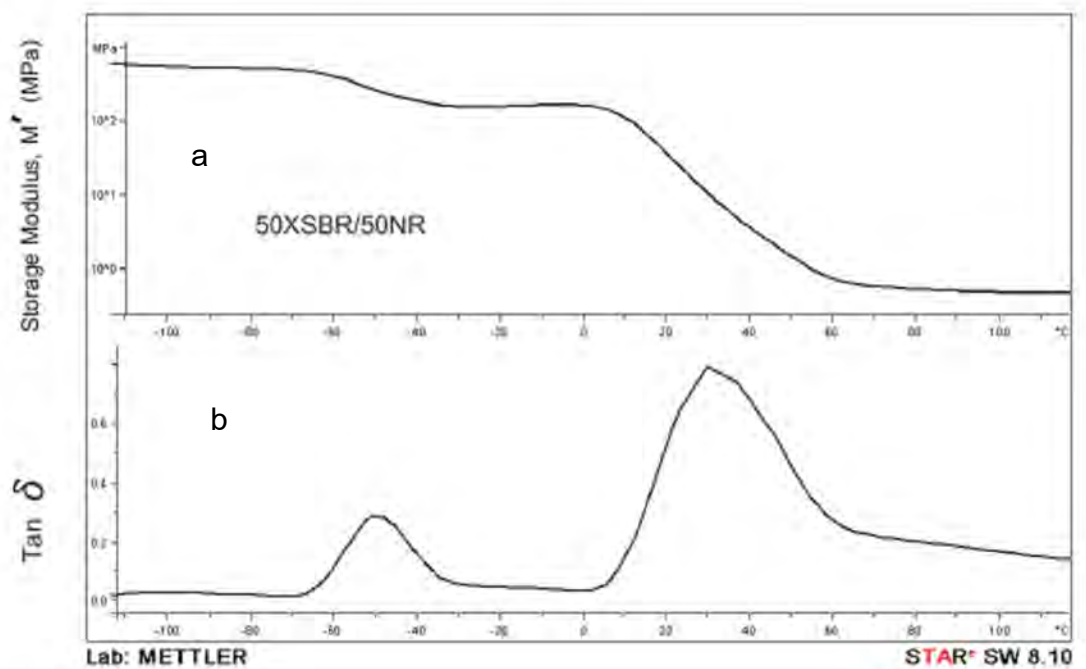
รูป ค-3 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 70XSBR/30NR (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



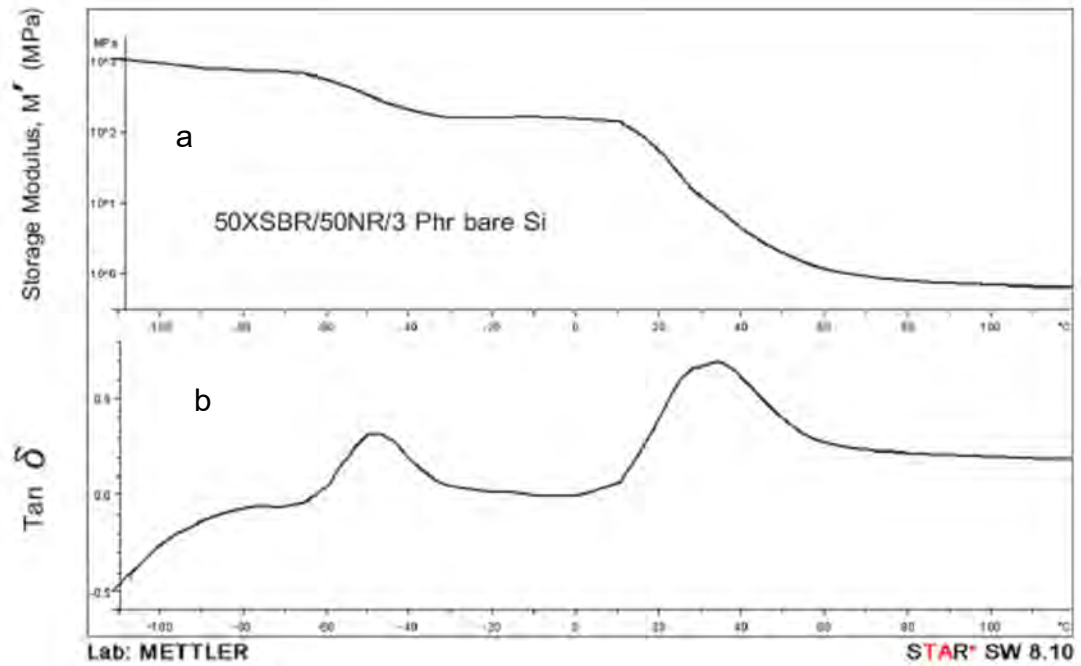
รูป ค-4 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 70XSBR/30NR/3 phr ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม (bare silica)
(a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



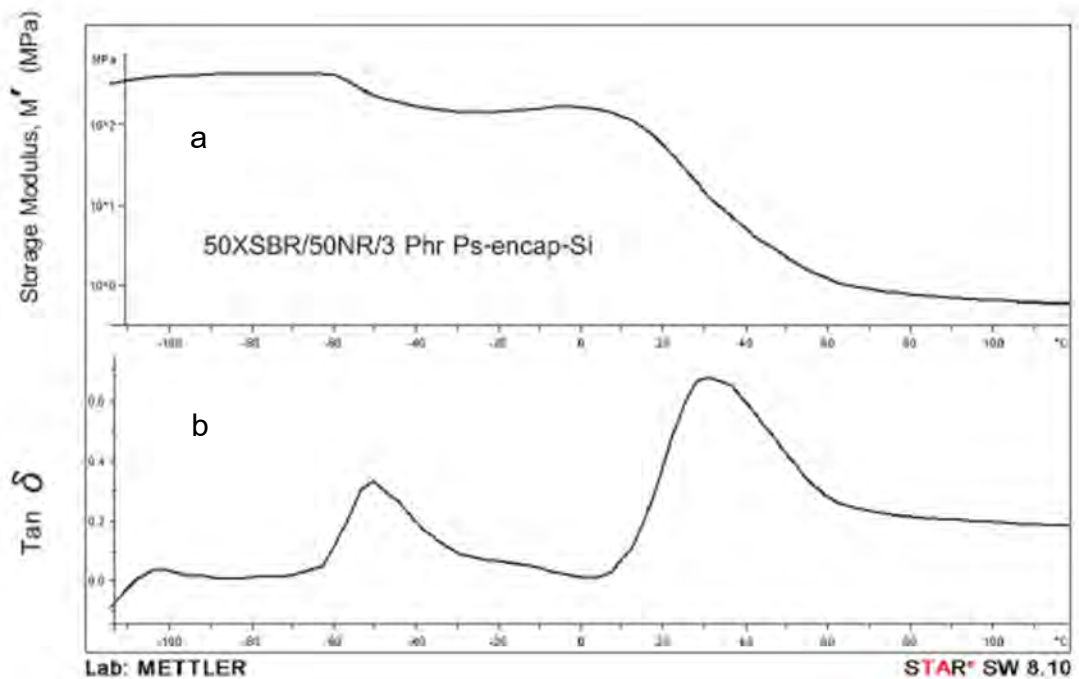
รูป ค-5 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 70XSBR/30NR/3 phr นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PS-encapsulated nanosilica) (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



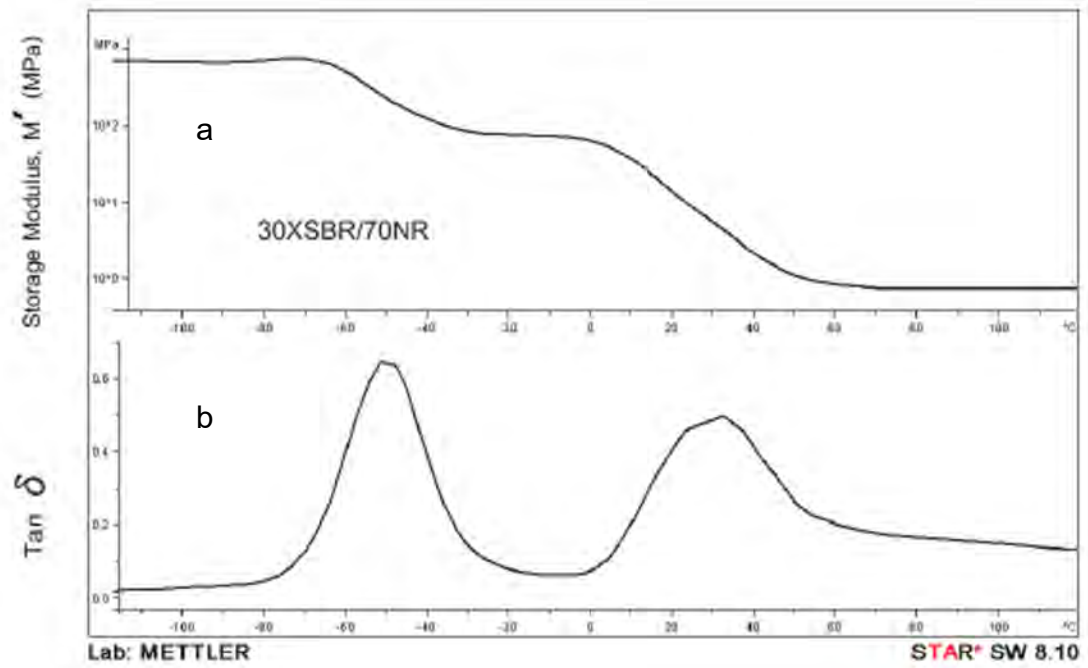
รูป ค-6 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 50XSBR/50NR (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



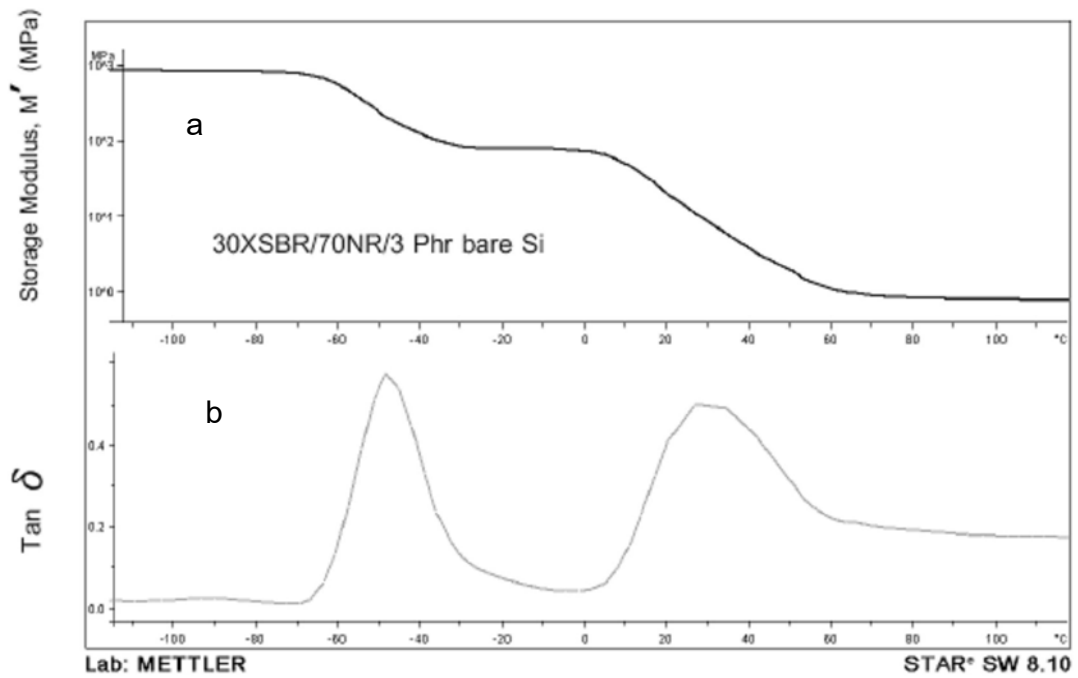
รูป ค-7 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 50XSBR/50NR/3 phr ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม (bare silica)
(a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



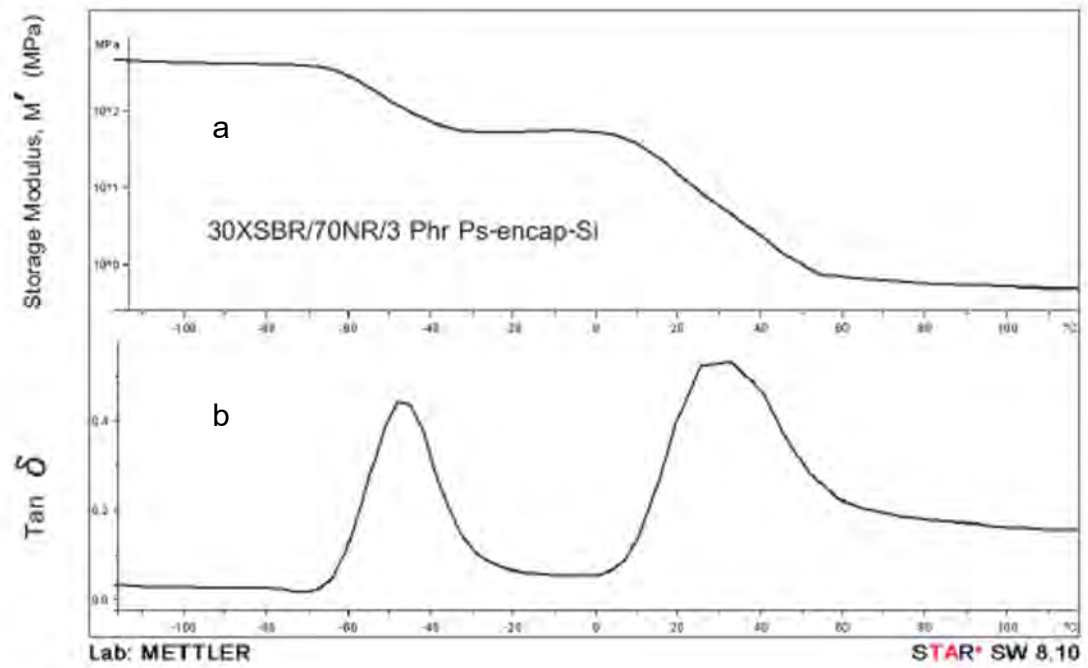
รูป ค-8 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 50XSBR/50NR/3 phr นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน
(PS-encapsulated nanosilica) (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$



รูป ค-9 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 30XSBR/70NR (a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$

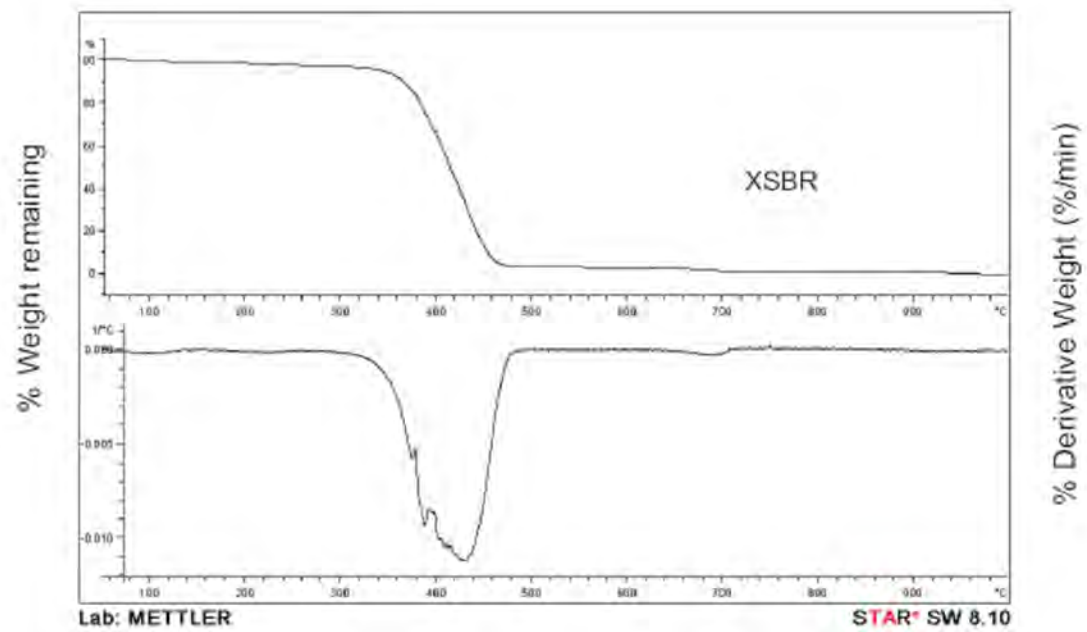


รูป ค-10 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 30XSBR/70NR/3 phr ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม (bare silica)
(a) storage modulus และ (b) $\tan \delta$

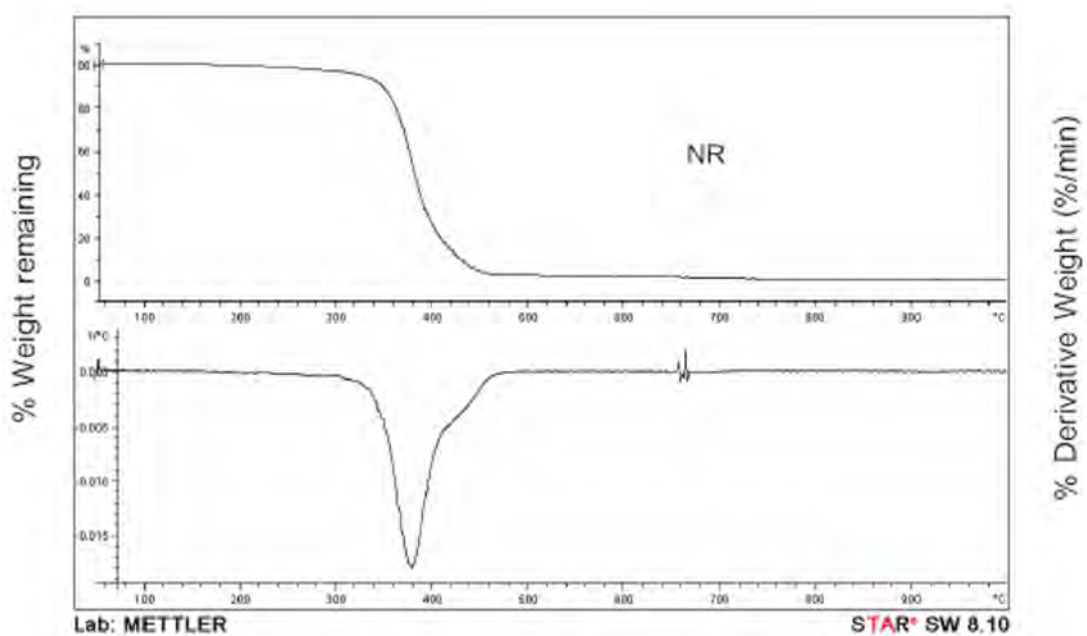


รูป ค-11 DMA เทอร์โมแกรมของยาง 30XSBR/70NR/3 phr นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PS-encapsulated nanosilica) (a) storage modulus และ (b) tan δ

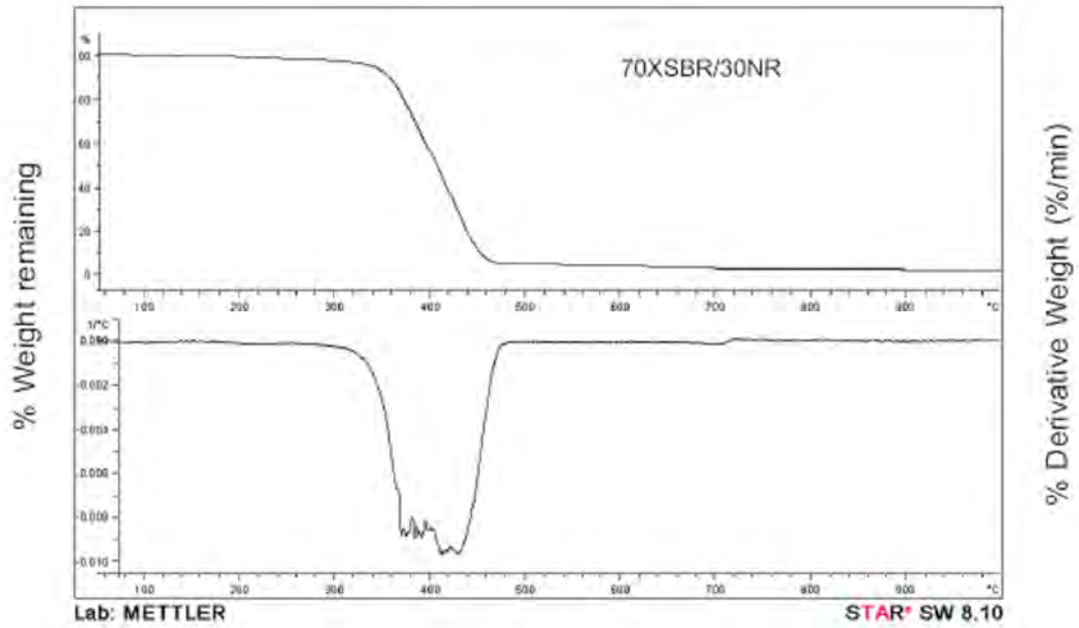
ภาคผนวก ง



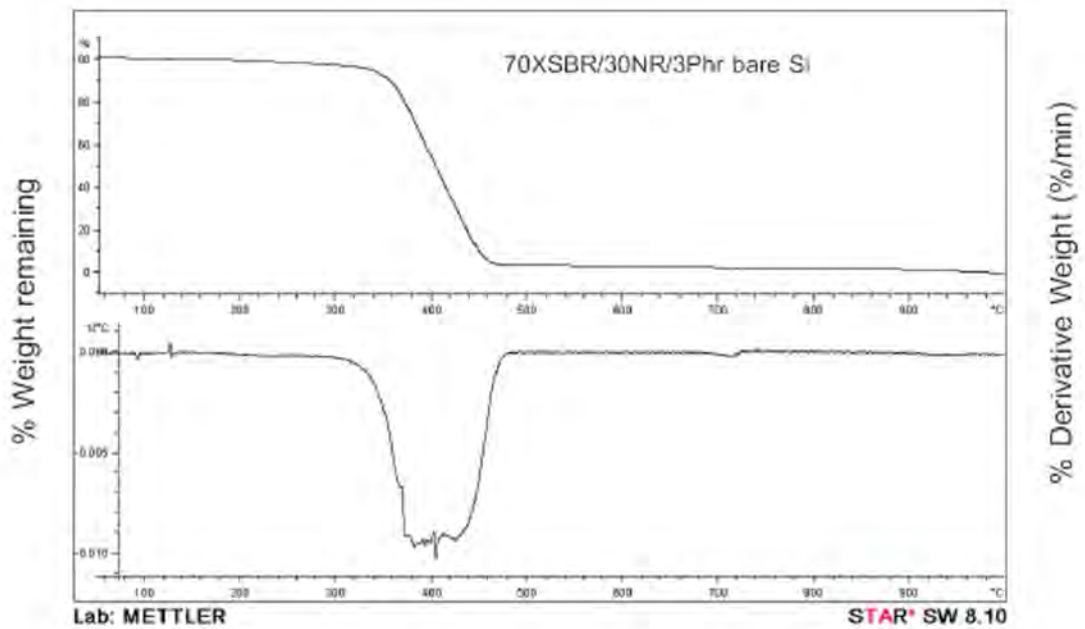
รูป ง-1 TGA เทอร์โมแกรมของยาง XSBR



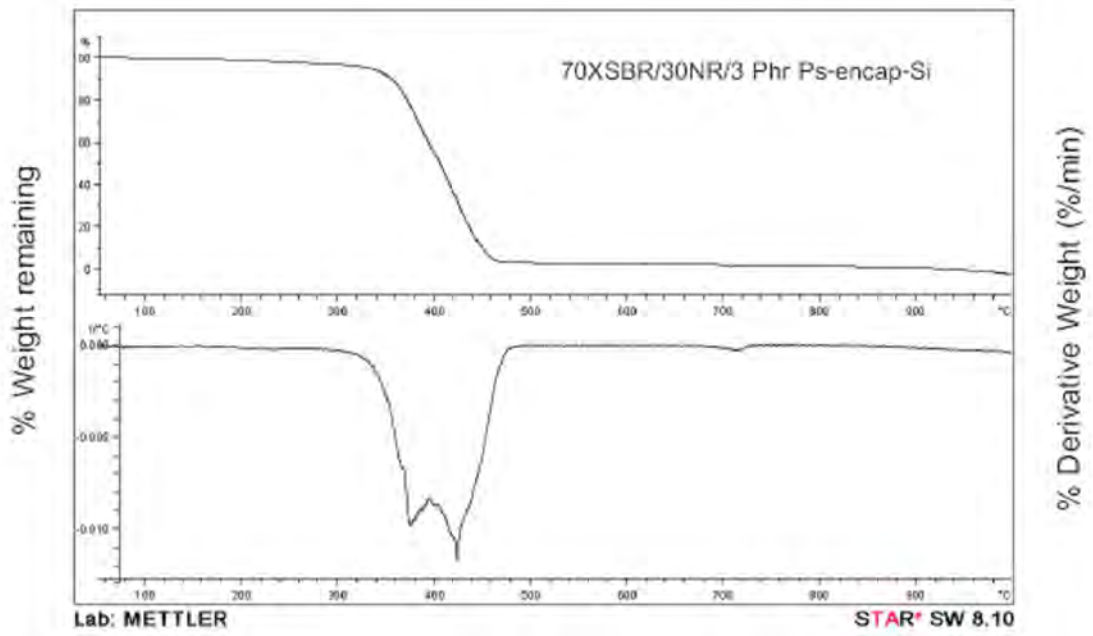
รูป ง-2 TGA เทอร์โมแกรมของยาง NR



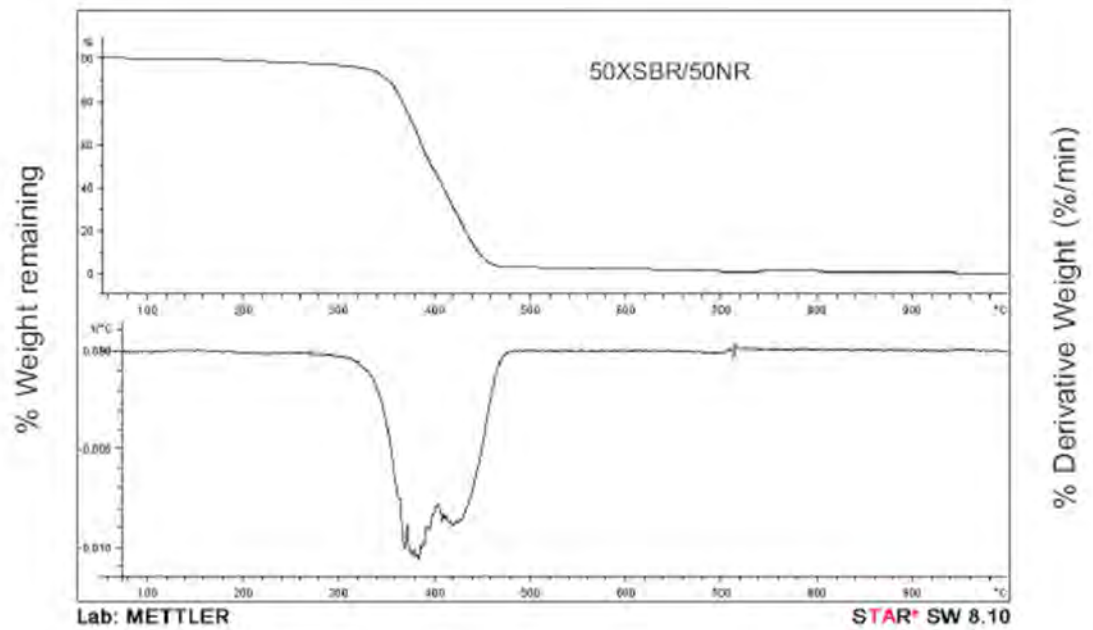
รูป ง-3 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 70XSBR/30NR



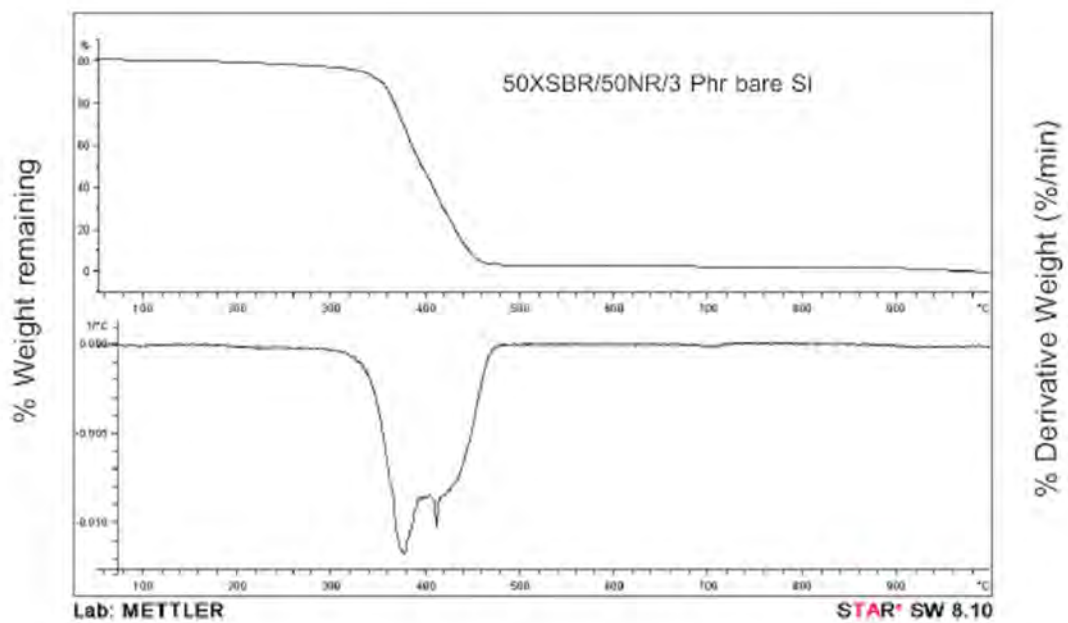
รูป ง-4 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 70XSBR/30NR/3 phr ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม (bare silica)



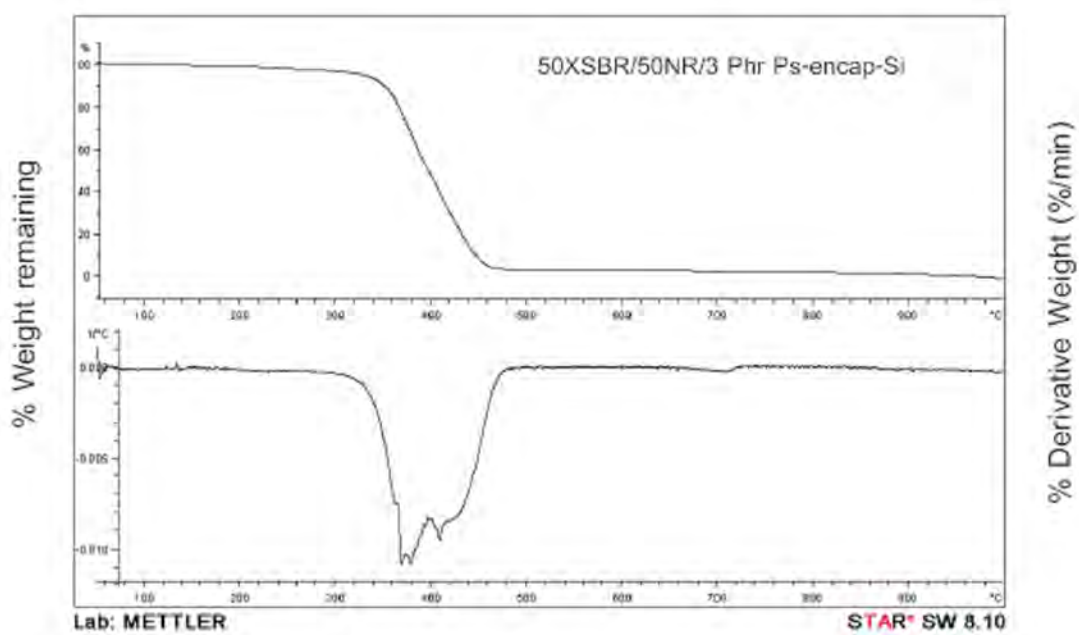
รูป ง-5 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 70XSBR/30NR/3 phr นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PS-encapsulated nanosilica)



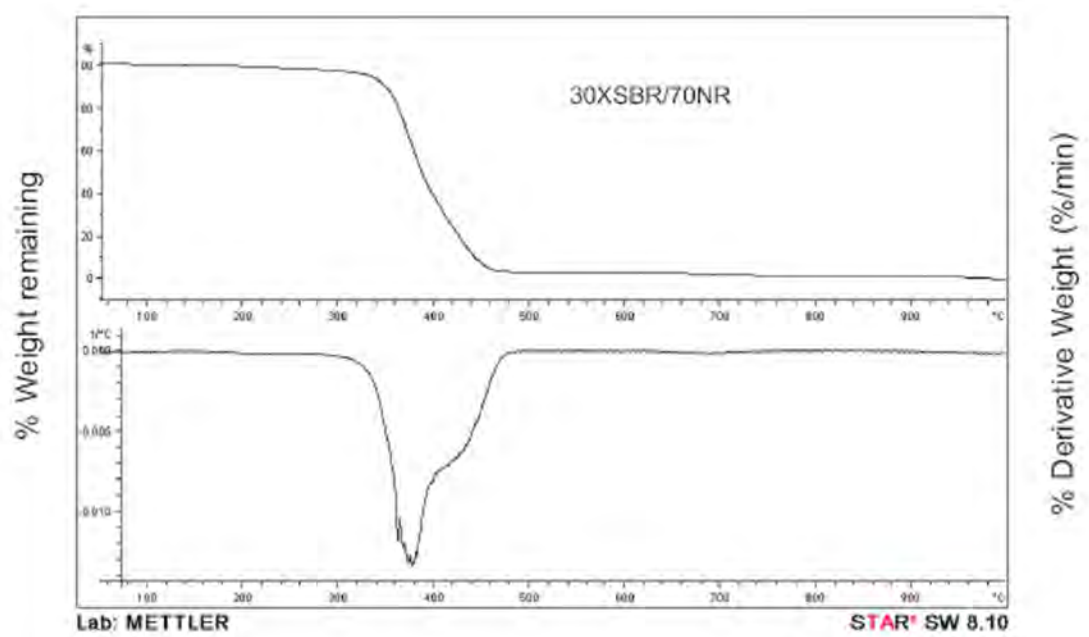
รูป ง-6 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 50XSBR/50NR



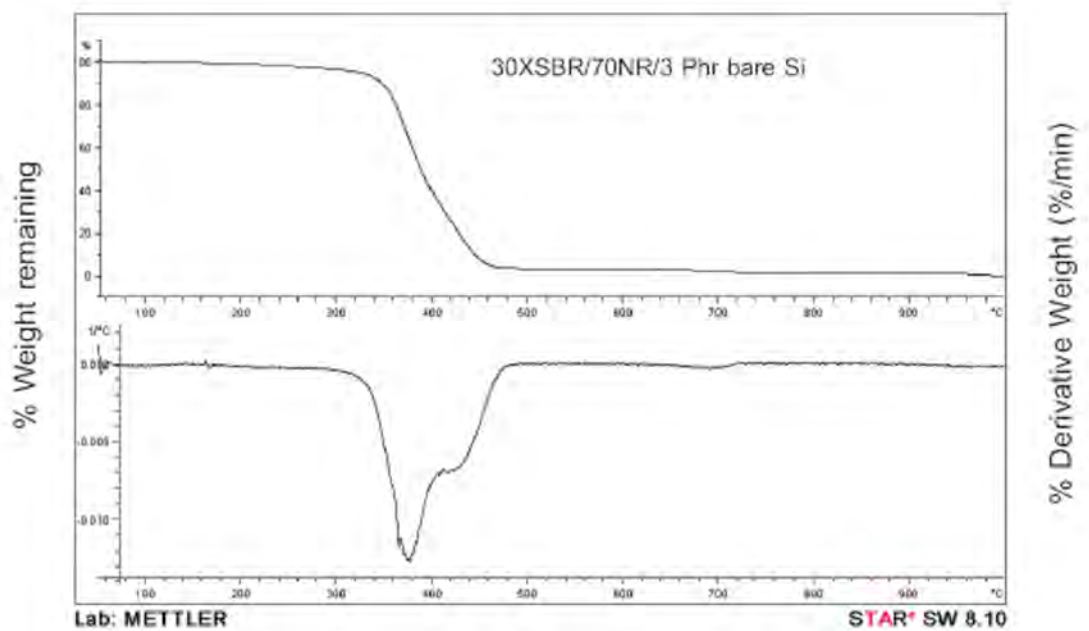
รูป ง-7 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 50XSBR/50NR/3 phr ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม (bare silica)



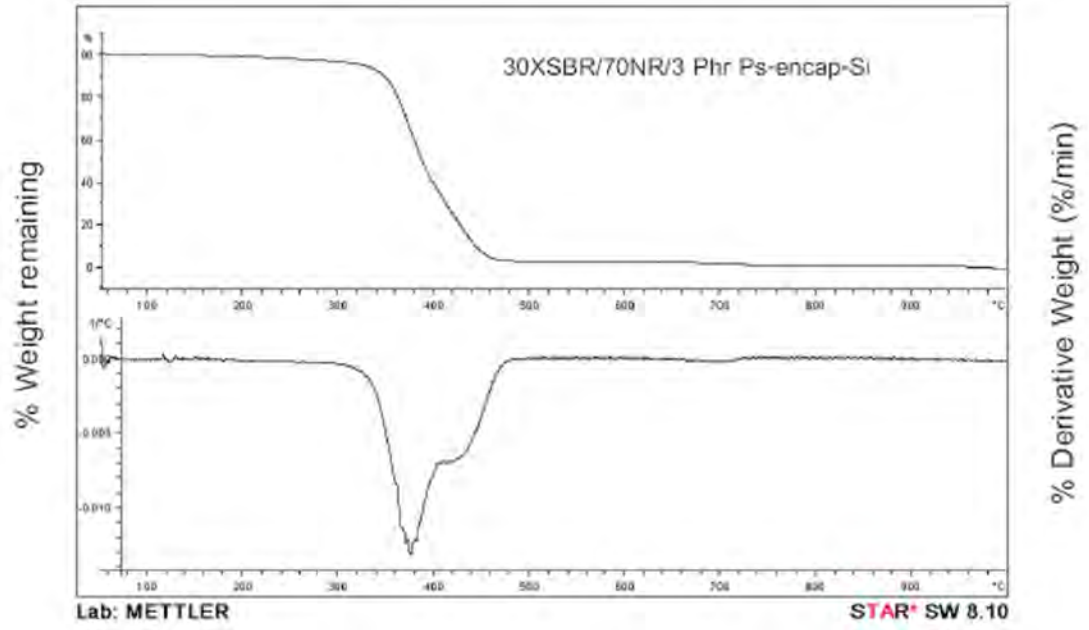
รูป ง-8 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 50XSBR/50NR/3 phr นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน (PS-encapsulated nanosilica)



รูป ง-9 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 30XSBR/70NR (a) storage modulus และ (b) $\tan\delta$



รูป ง-10 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 30XSBR/70NR/3 Phr ซิลิกาที่ไม่ได้ห่อหุ้ม (bare silica)



รูป ง-11 TGA เทอร์โมแกรมของยาง 30XSBR/70NR/3 phr นาโนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไร์น (PS-encapsulated nanosilica)

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวสุเทพ ภาฯา เกิดเมื่อวันที่ 18 เมษายน พ.ศ. 2527 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2552