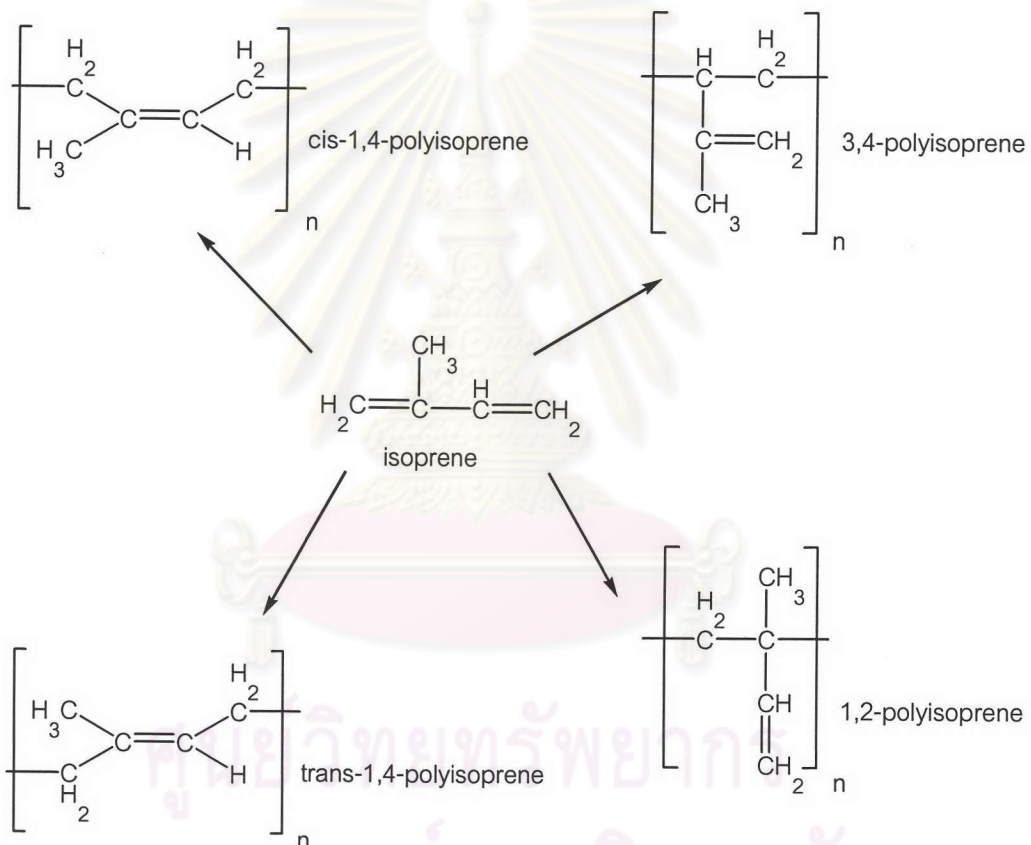


บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber) ¹

ยางธรรมชาติประกอบด้วยหน่วยของ 'ไอโซพรีน' (isoprene) ต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail) ได้เป็น 'พอลิไอโซพรีน' (polyisoprene) ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ $-(CH)_n-$ โดย n มีค่าตั้งแต่ 15,000 และสามารถเกิดเป็นไอโซเมอร์ (isomers) ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ไอโซเมอร์ของพอลิไอโซพรีน

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้าได้จากต้นยางพารา ซึ่งมีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า '*Hevea brasiliensis*' ที่มีโครงสร้างเป็น cis-1,4 polyisoprene ประมาณ 97% โดยยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยเท่ากับ 1.85×10^6 และถ้าทุกโมเลกุลประกอบด้วยไอโซเมอร์เดียวกันจะได้ยางที่มีโครงสร้างสม่ำเสมอ หรือมี 'stereoregularity' และเมื่อถูกนำไปยืดดึงจะสามารถเกิดผลึกได้ ที่เรียกว่า 'strain crystallization' จึงทำให้ความทนแรงดึงของยางดีมีค่าสูง

ปัจจุบันประเทศไทยผลิตยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบในรูปแบบต่างๆ ทั้งที่เป็นยางดิบแห้ง ซึ่งได้แก่ ยางแผ่นรมควัน ยางแท่ง STR ยางแผ่นผึ่งแห้ง และยางเครพ เป็นต้น รวมทั้งยางเหลว เช่น น้ำยางข้น เป็นต้น ประเทศไทยส่งยางเป็นสินค้าออกไปยัง 66 ประเทศทั่วโลก โดยส่งออกไปยังประเทศญี่ปุ่น จีน ประเทศประชาคมยุโรป (EU) สหรัฐอเมริกา มาเลเซีย และเกาหลีใต้ ยางธรรมชาติที่ส่งออกส่วนใหญ่เป็นยางแผ่นรมควัน รองลงมา คือ ยางแท่ง และน้ำยางข้น (60% DRC) อุตสาหกรรมที่สำคัญที่สุดของยางธรรมชาติ คือ ยางรถยนต์ (มากกว่า 60%) นอกนั้นใช้ทำผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมและในครัวเรือน เช่น รองเท้ายาง ท่อยาง ชิ้นส่วนรถยนต์ สายพานลำเลียง ถูมือยาง ฟันพรม ผลิตภัณฑ์ยางพองน้ำ และยางยืด เป็นต้น การที่ยางเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้ในงานต่างๆ มากมาย เนื่องจากมีสมบัติแตกต่างจากวัสดุอื่นๆ คือ มีสภาพยืดหยุ่น (elasticity) และมีความยืดหยุ่น (flexibility) สูง นอกจากนี้ ยังมีเนื้อหีบ กันน้ำและอากาศไม่ให้ซึมผ่านได้ อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้น ยางจึงเป็นวัสดุที่มีประโยชน์และมีคุณค่ามาก

ยางธรรมชาติเป็นยางซึ่งเหมาะที่จะใช้ทำผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปทั่วไปที่ไม่ต้องการสมบัติพิเศษ เช่น การทนน้ำมัน หรือทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ถึงแม้ในปัจจุบันจะมีการผลิตยางสังเคราะห์ขึ้นหลายชนิด แต่ปริมาณการใช้ยางธรรมชาติเพื่อทำผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปก็ยังสูงอยู่ ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ มีความทนแรงดึง (tensile strength) ความทนการฉีกขาด (tear strength) และความสามารถในการคืนตัวหรือการกระดอน (resilience) สูง มีสมบัติเหนียวติดกันเอง (tackiness) ดีมาก มีความต้านทานการสึกหรอ (abrasion resistance) ดีมาก แต่ด้อยกว่า ยาง SBR เล็กน้อย สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดี และมีความร้อนสะสมต่ำ

สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ อาจเปลี่ยนแปลงไปได้บ้างเล็กน้อยจากการที่มีสารซึ่งไม่ใช่ยางปะปนอยู่ และจากระดับการเกิดผลึก (degree of crystallinity) สมบัติที่สำคัญของยางธรรมชาติ คือ มีการกระดอน (resilience) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ และสามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึง จึงทำให้ยางมีความทนแรงดึง (tensile strength) สูง โดยตัวของมันเอง การใช้สารตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) เช่นคาร์บอนแบล็ก (carbon black) จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติมีโครงสร้างเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว (nonpolar) ดังนั้น ยางธรรมชาติจะละลายได้ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น อะลิฟาติก และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic and aromatic hydrocarbon) คลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอน (chlorinated hydrocarbon) อีเทอร์ (ethers) คาร์บอนไดซัลไฟด์ (carbon disulfide) เป็นต้น ส่วนตัวไม่ทำละลายของยางธรรมชาติ ได้แก่ คีโตน (ketone) แอลกอฮอล์ (alcohol) และเอสเทอร์ (ester) เป็นต้น แต่เมื่อยางผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว จะบวมพองในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ยางธรรมชาติมีความทนน้ำ กรดเจือจาง ต่างและเกลือได้ดี แต่ออกซิเจน โอโซน แสงแดด และแสงอัลตราไวโอเล็ต จะทำให้ยางธรรมชาติเกิดรอยแตกหักได้ ซึ่งปริมาณโอโซน 100 ppm สามารถทำลายยางได้ภายใน 2 นาที และถ้าจุ่มยางใน

กรดไนตริก กรดซัลฟิวริก กรดโครมิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือโซเดียมไฮโปคลอไรต์ ยางจะถูกทำลายอย่างรวดเร็ว และความหนืดน้ำมันของยางธรรมชาติมีค่าต่ำมาก ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ¹

Density	0.92
Refractive index (20 °C)	1.52
Coefficient of cubical expansion	0.00062/°C
Cohesive energy density	63.7 cal/cm ³
Heat of combustion	10,700 cal/g
Thermal conductivity	0.0032 cal/sec/cm ² /°C
Dielectric constant	2.37
Power factor (1,000 cycles)	0.15–0.2
Volume resistivity	10 ¹⁵ ohms/cm ³
Dielectric strength	1,000 volts/mil

2.1.1 สารเติมแต่งสำหรับยางธรรมชาติ (Additives for Rubber)¹⁻⁴

สารเติมแต่งต่างๆ ที่ใส่เข้าไปในยางจะช่วยทำให้ยางมีสมบัติตามต้องการ ทั้งในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป การวัลคาไนซ์ และการใช้งาน ยางที่ใส่สารเติมแต่งแล้วยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้จนกว่าจะเกิดการวัลคาไนซ์เสียก่อน ยางที่ยังไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ เรียกว่า 'ยางดิบหรือยางไม่คงรูป' (green rubber หรือ uncured rubber) ส่วนยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว เรียกว่า 'ยางคงรูป' (vulcanized rubber หรือ cured rubber) ซึ่งปกตินิยมบอกปริมาณสารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปในยางเทียบกับยาง 100 ส่วน จึงมีหน่วยเป็น phr (parts per hundred of rubber) ทั้งนี้เพื่อความสะดวกในการเปรียบเทียบสูตรยางผสมสารเคมีที่มีปริมาณสารแตกต่างกันว่ามีผลต่อกระบวนการผลิตและสมบัติของยางอย่างไร และการเขียนสูตรส่วนผสมของยางมักเขียนเรียงลำดับสารที่ใส่เข้าไปในยางก่อน-หลัง เพื่อช่วยให้ผู้ผลิตจัดตารางการผสมสารเติมแต่งได้ง่ายขึ้น สารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปในยางมีหลายประเภท และทำหน้าที่ต่างๆ กัน ซึ่งได้แก่

สารช่วยในกระบวนการผลิต (processing aids) : เป็นสารเคมีที่ใส่เข้าไปในยางปริมาณเล็กน้อยเพื่อปรับปรุงความสามารถในการผลิตทั้งในขั้นตอนการผสมและการแปรรูป เช่น ในระหว่างการอัดรีด (extrusion) การรีดแผ่น (calendering) หรือการฉีดแบบ (injection molding)

โดยจะเป็นส่วนสำคัญในการลดต้นทุนการผลิต การปรับปรุงคุณภาพ และเพิ่มปริมาณการผลิต ซึ่งเป็นสิ่งที่ต้องการสำหรับอุตสาหกรรมการทำผลิตภัณฑ์ยาง

สารวัลคาไนซ์ (vulcanizing agents) : เป็นสารที่มีความสำคัญในการทำผลิตภัณฑ์ยาง ช่วยทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล ซึ่งถ้าไม่มีการเชื่อมขวางก็จะไม่มีการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ สารที่นิยมใช้เป็นสารวัลคาไนซ์มากที่สุด ได้แก่ กำมะถัน

สารเร่งวัลคาไนซ์ (accelerators) : ใช้ร่วมกับสารวัลคาไนซ์เพื่อลดเวลาของการวัลคาไนซ์หรือการบ่ม (vulcanization time หรือ cured time) โดยเพิ่มอัตราเร็วของการวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ ยังอาจช่วยปรับปรุงสมบัติทางกายภาพบางอย่างของผลิตภัณฑ์ได้อีกด้วย สารเร่งวัลคาไนซ์มีหลายชนิดชื่อทางเคมีและโครงสร้างของสารเร่งวัลคาไนซ์แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ชื่อและโครงสร้างของสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยงชนิดต่างๆ²⁻⁴

Compound	Abbreviation	Structure
<i>Benzothiazoles</i>		
2-Mercaptobenzothiazole	MBT	
2,2'-Dithiobisbenzothiazole	MBTS	
<i>Benzothiazolesulfenamides</i>		
N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	CBS	
N-t-Butylbenzothiazole-2-sulfenamide	TBBS	
2-Morpholinothiobenzothiazole	MBS	
N-Dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	DCBS	
<i>Dithiocarbamates</i>		
Tetramethylthiuram monosulfide	TMTM	
Tetramethylthiuram disulfide	TMTD	
Zinc diethyldithiocarbamate	ZDEC	
<i>Amines</i>		
Diphenylguanidine	DPG	
Di-o-tolylguanidine	DOTG	

สารกระตุ้นวัลคาไนซ์ (activators) : เป็นสารที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารเร่งวัลคาไนซ์ให้ทำหน้าที่ได้ดีขึ้น โดยเข้าทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสารเร่งวัลคาไนซ์ ช่วยให้การวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วขึ้น และยังปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์อีกด้วย สารกระตุ้นที่นิยมใช้มากที่สุดในอนาคตหากรรมยาง ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ร่วมกับกรดสเตียริก (ZnO/stearic acid) เนื่องจากมีราคาไม่แพงและมีประสิทธิภาพสูงในการทำงาน สามารถใช้ได้กับยางทั่วไป ซิงค์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับกรดสเตียริกเกิดเป็นซิงค์สเตียเรท (zinc stearate) ที่สามารถละลายได้ในยาง

สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (ageing resistors) : ได้แก่ สารแอนติออกซิแดนท์ (antioxidants) สารแอนติโอโซนแนนท์ (antiozonant) และสารอื่นๆ ที่ป้องกันยางจากการเสื่อมสภาพขณะใช้งาน หรือถูกตั้งทิ้งไว้ โดยมีออกซิเจน โอโซน แสง ความร้อน และอื่นๆ เร่งให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

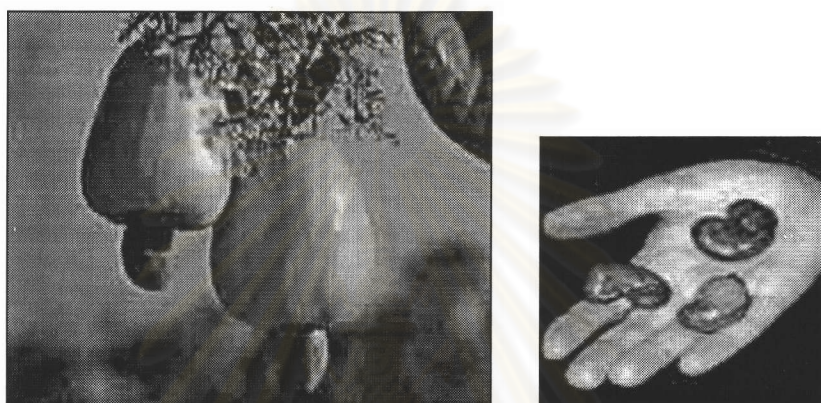
สารตัวเติมหรือฟิลเลอร์ (fillers) : เป็นสารเติมแต่งซึ่งเป็นของแข็งที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อลดต้นทุนการผลิต หรือปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ยาง สารตัวเติมที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรง (โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความทนแรงดึง) ให้กับพอลิเมอร์ จะเรียกว่า 'สารตัวเติมเสริมแรง หรือฟิลเลอร์เสริมแรง' (reinforcing fillers) สารที่นิยมใช้กันมากที่สุด ได้แก่ คาร์บอนแบล็ก และ ซิลิกา เพราะจะช่วยเสริมแรงให้กับผลิตภัณฑ์ยางได้ แต่ถ้าใช้ปริมาณมากเกินไปจนเนื้อหรือเมทริกซ์ของยางไม่สามารถยึดสารตัวเติมเข้าด้วยกัน จะทำให้ยางมีความแข็งแรงกระด้างและเปราะในที่สุด ความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์จะเสียไป

สารเติมแต่งอื่นๆ (miscellaneous ingredients) : เป็นสารที่มีการใช้งานจำเพาะ ไม่ใช่สารที่ใช้กันทั่วไป ซึ่งได้แก่ สารหน่วงไฟ (flame retardant) สารขัดถู (abrasive) สารพู่ (blowing agent) สารสี (colorant) และสารก่อกลิ่น (odorant) เป็นต้น

2.2 น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew Nut Shell Liquid, CNSL)

มะม่วงหิมพานต์จัดเป็นพืชที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจชนิดหนึ่งของประเทศไทย⁵ โดยได้รับการส่งเสริมให้เป็นพืชอุตสาหกรรมในช่วงแผนพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมแห่งชาติที่ผ่านมา มีแหล่งปลูกดั้งเดิมอยู่ในภาคใต้และได้มีการขยายการปลูกอย่างกว้างขวางไปยังภาคตะวันออก และทางภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ซึ่งความต้องการบริโภคในปัจจุบัน นับว่ามีมากขึ้นตลอดเวลา ปริมาณการผลิตของไทยและของโลกยังมีไม่เพียงพอ ทั้งนี้เพราะตลาดโลกมีความต้องการบริโภคถึง 160,000 ตัน ต่อปี แต่ผลผลิตรวมทั่วโลกได้ประมาณ 110,000 ตันต่อปี เท่านั้น⁶

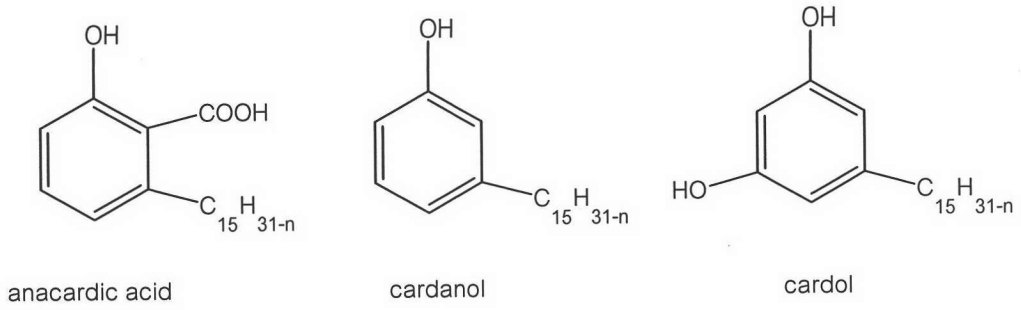
ลักษณะของผลมะม่วงหิมพานต์จะคล้ายผลแอปเปิ้ล เมื่อนำเนื้อออกจะเหลือแต่เมล็ดที่มีลักษณะคล้ายไตหรือเมล็ดถั่ว ดังแสดงในรูปที่ 2.2 กระบวนการแปรรูปเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ประกอบด้วยขั้นตอน คือ การเตรียมเมล็ด การกะเทาะเปลือก การอบเมล็ดเนื้อใน การลอกเยื่อ การคัดเกรด และการบรรจุเพื่อจำหน่าย โดยเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ที่มีเป็นจำนวนมากจะเป็นส่วนเหลือทิ้งหลังจากเอาเมล็ดในออกแล้ว ซึ่งจะเป็นปัญหาต่อเกษตรกร ตลอดจนผู้ประกอบการ ในการกำจัดอีกทั้งยังส่งผลต่อสภาพแวดล้อมอีกด้วย^{7,8}



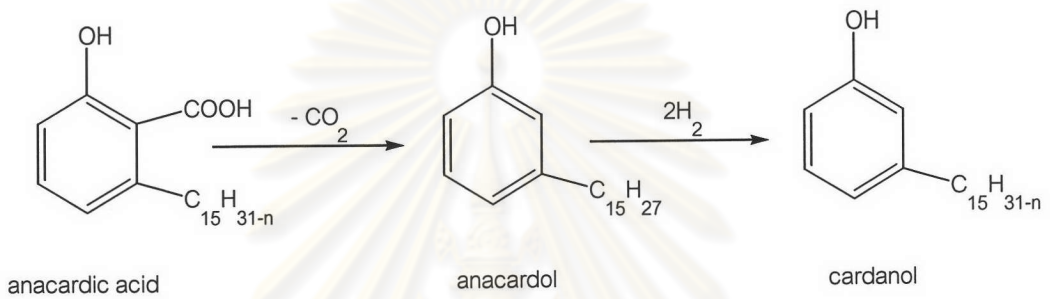
รูปที่ 2.2 ผลและเปลือกของเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

เปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์สามารถนำมาสกัดให้น้ำมันพีนอลิกสีน้ำตาลเข้ม ที่เรียกว่า 'น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์' (cashew nut shell liquid, CNSL) ซึ่งมีการนำไปใช้งานกันบ้างแล้วในทางอุตสาหกรรมและวิศวกรรม โดย CNSL เป็นของผสมระหว่างสารประกอบพีนอลิกต่างๆ ที่ได้จากธรรมชาติ การใช้งานของ CNSL ได้แก่ ใช้ทำสี และวารนิช ที่ต้องการความต้านทานต่อการกัดกร่อน และทำวัสดุเชิงประกอบ (composite materials)³ เป็นต้น

CNSL ในรูปของน้ำมันดิบประกอบด้วยกรดอะนาคาร์ดิก (anacardic acid), คาร์ดอล (cardol) และคาร์ดานอล (cardanol)⁹ ซึ่งสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.3 ส่วนประกอบหลักของ CNSL ได้แก่ กรดอะนาคาร์ดิก ซึ่งมีอยู่ประมาณ 70-80% และสามารถเปลี่ยนกรดอะนาคาร์ดิกให้เป็นคาร์ดานอลได้ด้วยกระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation)¹¹ โดยการให้ความร้อนกับ CNSL ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 2.4 และลักษณะเฉพาะของ CNSL แสดงในตารางที่ 2.2¹⁰



รูปที่ 2.3 ส่วนประกอบของน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์¹¹



รูปที่ 2.4 กระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน¹¹

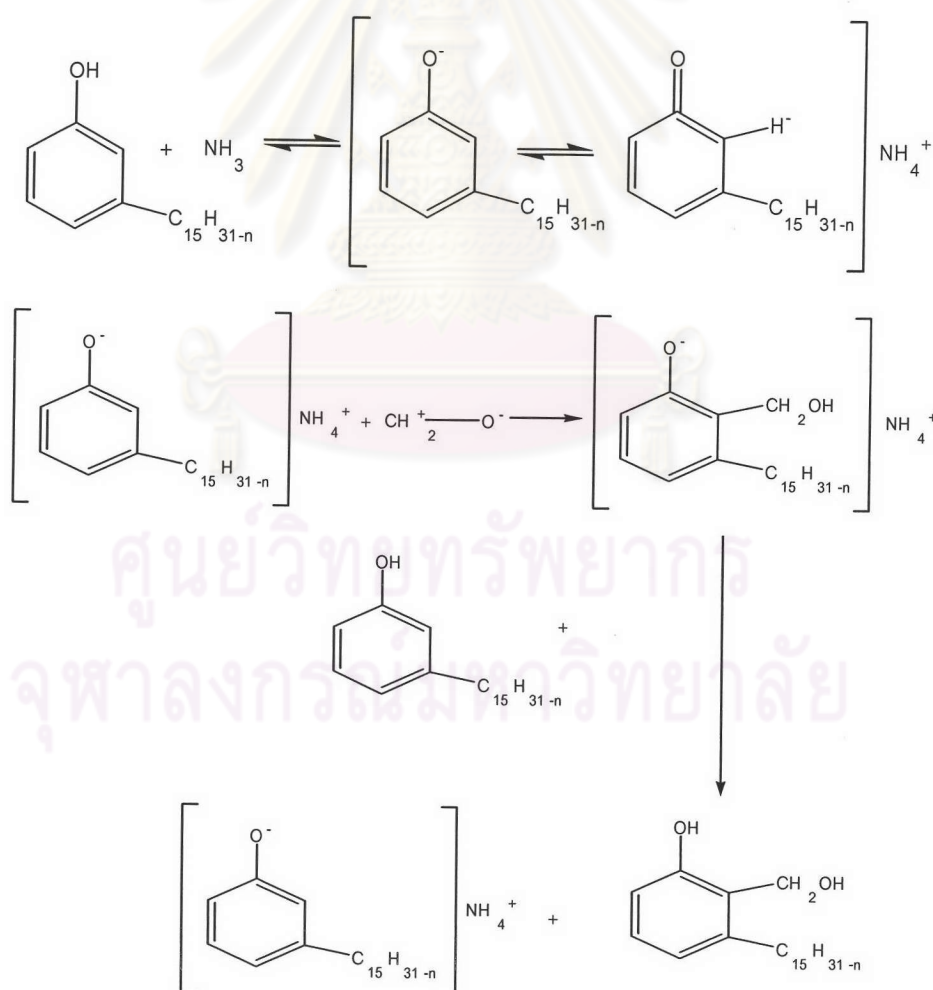
ตารางที่ 2.2 ลักษณะเฉพาะของ CNSL มาตรฐาน¹⁰

Characteristic	Requirement
Specific gravity,30/30 °C	0.95 – 0.97
Viscosity, cP	550
Moisture, % by wt	1.0
Matter insoluble in toluene,% by wt	1.0
Loss in wt on heating,% by wt	2.0
Ash,% by wt	1.0
Iodine value	
a) Wij's method	250
b) Catalytic method	375
Polymerization	
a) time,min	4
b) Viscosity,cP	30
c) Viscosity after acid washing,cP	200

เมื่อนำคาร์ดานอลไปเตรียมเป็นคาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน จะได้เรซินที่มีสมบัติสำคัญได้แก่ ทนความร้อน ทนสารเคมีและสารซักฟอกได้ดี มีพื้นผิวที่แข็ง และราคาถูก^{12,13} ซึ่งกลไกการเตรียมคาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน จะคล้ายกับของฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน กล่าวคือสามารถเกิดได้ทั้งชนิดรีโซลเรซิน (resole resin) และโนโวแลกเรซิน (novolak resin)

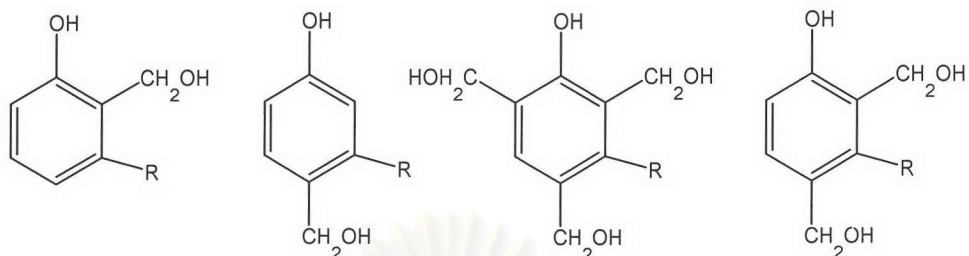
คาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินชนิดรีโซล

เรซินชนิดนี้เกิดได้เมื่อใช้ฟอร์มัลดีไฮด์มากเกินไป (excess) ในภาวะปฏิกิริยาที่เป็นต่างอัตราส่วนโดยโมลอยู่ในช่วง 1.2–3.0 : 1 (ฟอร์มัลดีไฮด์ : คาร์ดานอล)^{14,15} ซึ่งฟอร์มัลดีไฮด์นี้จะอยู่ในรูปของสารละลาย (ฟอร์มาลิน : formalin) ประมาณ 36–50% ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือสารละลายแอมโมเนีย (NH₃) ที่อุณหภูมิ 70–100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาประมาณ 6–9 ชั่วโมง จึงได้เป็นเมทิลอลคาร์ดานอลพรีพอลิเมอร์ (methylol cardanol prepolymer) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



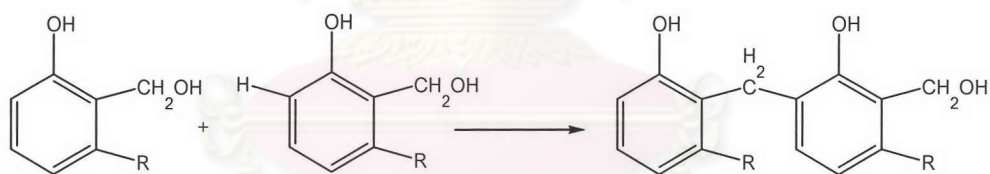
รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของรีโซลเรซิน^{14,15}

เนื่องจากมีฟอรั่มลดีไฮด์ที่มากเกินไป จึงสามารถเกิดเมทิลอลคาร์ดานอลได้หลายรูปแบบ ดังนี้ :

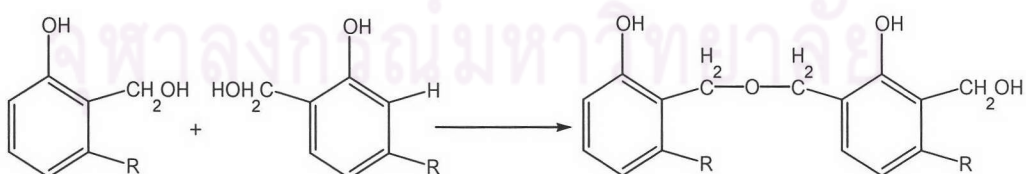


รูปที่ 2.6 โครงสร้างของเมทิลอลคาร์ดานอลที่เกิดขึ้นได้^{14,15}

เมทิลอลคาร์ดานอลนี้ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากและสามารถทำปฏิกิริยาได้ 2 ทาง คือ หมู่ไฮดรอกซิลของเมทิลอลคาร์ดานอลเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนของเมทิลอลคาร์ดานอลของอีกโมเลกุลหนึ่งเกิดพันธะเมทิลีน (methylene bridge) ดังรูปที่ 2.7 และหมู่ไฮดรอกซิลของเมทิลอลคาร์ดานอลเข้าทำปฏิกิริยากันเองเกิดพันธะอีเทอร์ (ether bridge) ดังรูปที่ 2.8

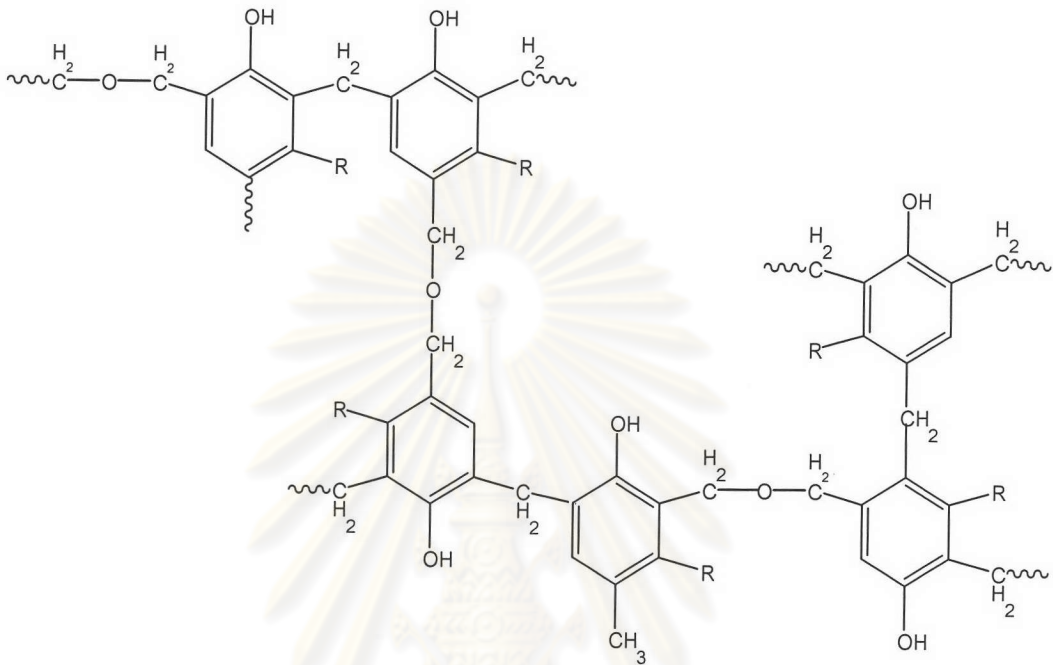


รูปที่ 2.7 พันธะเมทิลีน^{14,15}



รูปที่ 2.8 พันธะอีเทอร์^{14,15}

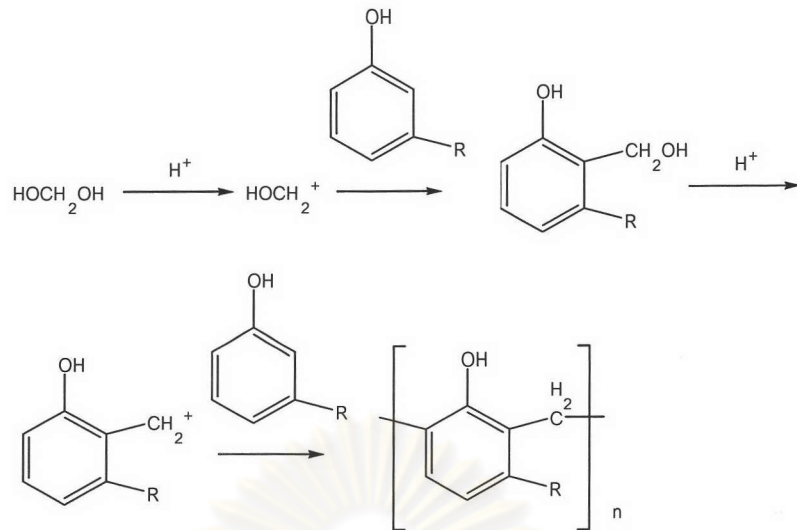
เนื่องจากคาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินชนิดรีโซลมีหมู่เมทิลอลที่มากเกินไป ดังนั้น เมื่อให้ความร้อนต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมรีโซลจะสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink) เกิดเป็นเทอร์โมเซตพลาสติกได้เองโดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างเชื่อมขวางที่เกิดในรีโซลเรซิน^{14,15}

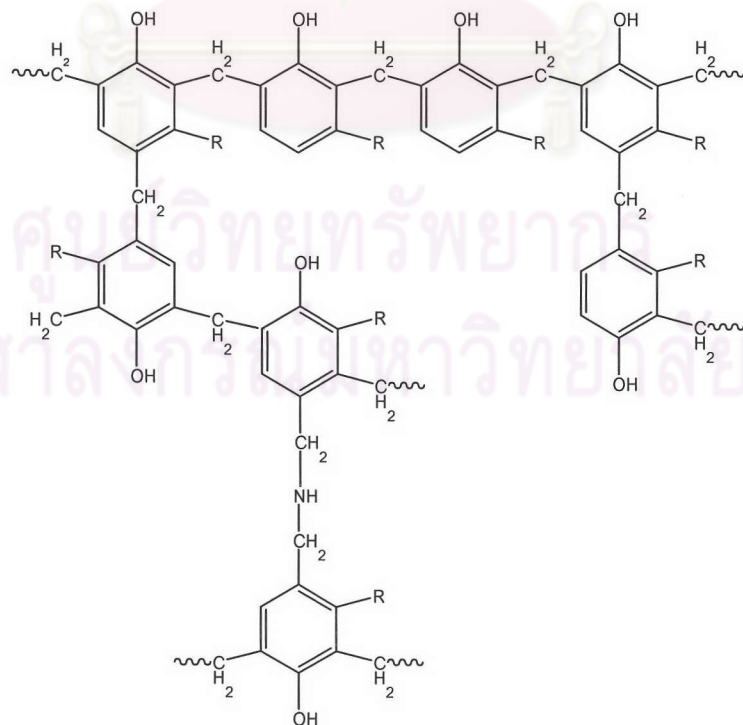
คาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินชนิดโนโวแลกเรซิน

เรซินชนิดนี้เตรียมได้จากการใช้คาร์ดานอลปริมาณมากเกินไป ภายใต้ภาวะที่เป็นกรด อัตราส่วนโดยโมลอยู่ในช่วง 0.75–0.85 : 1 (ฟอร์มัลดีไฮด์ : คาร์ดานอล) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริกเข้มข้นหรือกรดออกซาลิกประมาณ 1–2 หรือน้อยกว่า 1 ส่วน ต่อ คาร์ดานอล 100 ส่วน ที่อุณหภูมิ 80–110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6–9 ชั่วโมง^{14,16} เนื่องจากการเตรียมโนโวแลกเรซินใช้ฟอร์มัลดีไฮด์น้อย ดังนั้น โอกาสเกิดพันธะอีเทอร์จึงมีน้อยมาก มีเพียงพันธะเมทิลีนเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของโนโวลแลกเรซิน^{14,16}

เนื่องจากโนโวลแลกมีหมู่เมทิลอลอยู่เล็กน้อย ดังนั้น การให้ความร้อนเพียงอย่างเดียวไม่สามารถทำให้นโนโวลแลกเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางได้สมบูรณ์ จึงต้องมีการใส่สารบ่ม (curing agent) เพื่อช่วยให้เกิดการเชื่อมขวาง เช่น เฮกซะเมทิลีนเตตระมีน (hexamethylene tetramine, HMTA) ประมาณ 5–15% ลงไปแล้วให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวาง โดยพันธะที่เกิดขึ้นจะมีทั้งพันธะเมทิลีนและพันธะเบนซิลเอมีน (benzylamine crosslink bridge) ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างเชื่อมขวางที่เกิดในโนโวลแลกเรซิน^{14,16}

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Mahanwar และคณะ¹⁶ ได้ทดลองเตรียมฟีนอลิกเรซินจากน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ซึ่งเป็นน้ำมันฟีนอลิกที่ได้จากธรรมชาติ แทนการใช้ฟีนอลบางส่วนหรือทั้งหมด ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์มีราคาถูกกว่าฟีนอลมาก เขาทั้งสองได้ศึกษาผลของการแทนที่ฟีนอลบางส่วนด้วย CNSL ในการเตรียมคาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินทั้งชนิดรีโซลและโนโวแลก ซึ่งเขาพบว่าเวลาในการเกิดคาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินจะเพิ่มขึ้น เนื่องจาก CNSL มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาต่ำ เพราะมี steric hindrance ที่เกิดจากหมู่ที่อยู่ด้านข้าง นอกจากนี้ ยังพบว่าการเติม CNSL ทำให้ความทนแรงดึง (tensile strength) ของผลิตภัณฑ์ลดลง แต่เพิ่มสมบัติความทนแรงกระแทก (impact strength) และสมบัติทางไฟฟ้าของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ เขายังพบว่า CNSL ที่มีค่าความเป็นกรด (acid value) มากกว่า 10 ไม่สามารถใช้เตรียมเรซินได้ ผลที่ได้จะเป็นเพียงของไหลหนืดที่มีปริมาณเรซินน้อยมาก ซึ่งเขาแนะนำว่า CNSL ที่มีค่าความเป็นกร دن้อยกว่า 10 เท่านั้น จึงจะเหมาะสมในการนำมาใช้เตรียมเรซิน

Maria และคณะ¹⁷ ได้หาแนวทางการใช้ประโยชน์ของน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ โดยนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารประกอบต่างๆ ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์เป็นแหล่งกำเนิดของสาร non-isoprenoid phenolic lipids เช่น กรดอะนาคาร์ดิก คาร์ดอล คาร์ดานอล และเมทิลคาร์ดอล ทางธรรมชาติที่สำคัญ และราคาถูกที่สุด โดยเขาได้แยกคาร์ดอลออกจาก CNSL เพื่อนำไปสังเคราะห์ lasiodiphodin ซึ่งมีสมบัติแอนติลูคีเมีย (anti-leukemic properties) จากการนำเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ 500 กรัม มาสกัดด้วยเอทานอลปริมาณ 2 ลิตร จะได้ CNSL 157 กรัม (31% โดยน้ำหนัก) และเมื่อนำ CNSL 25 กรัม ไปแยกส่วนจะได้กรดอะนาคาร์ดิก (17.28 กรัม, 69.1%) คาร์ดอล (6.15 กรัม, 24.6%) คาร์ดานอล (1.2 กรัม, 4.8%) และเมทิลคาร์ดอล (0.37 กรัม, 1.5%)

Vu และคณะ¹⁸ ได้สังเคราะห์คาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน โดยนำ CNSL ไปต้มที่อุณหภูมิ 130-140 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนกรดอะนาคาร์ดิกให้เป็นคาร์ดานอล จากนั้นจึงนำไปสังเคราะห์คาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซินทั้งชนิดรีโซล (CF-resole) และโนโวแลก (CF-novolak) ภายใต้ภาวะการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน เมื่อนำเรซินที่สังเคราะห์ได้ไปผสมกับยางธรรมชาติแทนการใช้ฟีนอลิกเรซินเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่างๆ และสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ เช่น ความเหนียว การทนความร้อน ความแข็ง และมอดุลัส ซึ่งจากการศึกษาพบว่าพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติเมื่อใช้รีโซลและโนโวแลกจะแตกต่างกัน ส่วนสมบัติความทนแรงดึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเรซินเพิ่มขึ้นโดยไม่ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติเสียไป นอกจากนี้ ยังพบว่าโนโวแลกเป็นสารแอนติออกซิแดนซ์ที่มีประสิทธิภาพสูงในยางธรรมชาติอีกด้วย

Ikeda และคณะ¹⁹ ได้นำคาร์บอนที่ได้จาก CNSL ไปสังเคราะห์พอลิฟีนอลด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบออกซิเดชันที่ใช้ iron-*N,N'*-ethylenebis(salicylideneamine) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการบ่มด้วย cobalt naphthenate เพื่อนำไปใช้เป็นสารเคลือบผิวในระบบที่ปราศจากฟอร์มาลดีไฮด์ เพื่อหลีกเลี่ยงความเป็นพิษของฟอร์มาลดีไฮด์ จากการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพอลิฟีนอลด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า พอลิฟีนอลที่ได้ประกอบด้วยหมู่อัลคิลที่ไม่อิ่มตัวในสายโซ่ที่อยู่ด้านข้างของโมเลกุล และฟิล์มที่ได้จะมีความเงามันสูง

Menon และคณะ²⁰ ได้นำ CNSL และ CNSL-formaldehyde (CNSLF) เรซิน มาผสมกับยางธรรมชาติในปริมาณ 5–15 phr โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาความสามารถในการแปรรูปและสมบัติทางกายภาพ/สมบัติเชิงกลของยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว จากการทดลองพบว่า เรซินช่วยลดความเหนียว และกำลังไฟฟ้าในระหว่างกระบวนการผสมด้วยเครื่อง brabender ซึ่งการใส่ CNSL ปริมาณ 15 phr และ CNSLF ปริมาณ 5–10 phr จะเพิ่มความทนแรงดึง ความต้านทานการฉีกขาด (tear strength) และระยะยืด ณ จุดขาดให้สูงขึ้นมากกว่ายางที่ไม่ได้ใส่สารดังกล่าว อีกทั้ง CNSL และ CNSLF ยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติให้ดีขึ้นอีกด้วย

2.3 คาร์บอนแบล็ก (Carbon Black)²¹

คาร์บอนแบล็กได้จากกระบวนการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ (incomplete combustion) หรือการแตกตัวเนื่องจากความร้อน (thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันเชื้อเพลิง และแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น คาร์บอนแบล็กเป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่มีการใช้มากในอุตสาหกรรมยาง โดยอาจทำให้ความแข็งแรง (strength) ของยางเพิ่มมากกว่า 10 เท่า นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูป (processability) ของยาง ลดการหดตัว (shrinkage) และการบิดเบี้ยว (distortion) ของผลิตภัณฑ์ยางหลังการขึ้นรูป เป็นต้น

คาร์บอนแบล็กที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยางสำเร็จรูปมี 3 ประเภท คือ คาร์บอนแบล็กเฟอร์เนส (furnace black) คาร์บอนแบล็กเทอร์มอล (thermal black) และคาร์บอนแบล็กแชนแนล (channel black)

คาร์บอนแบล็กที่นิยมใช้ในปัจจุบัน คือ คาร์บอนแบล็กเฟอร์เนส ซึ่งผลิตโดยกระบวนการเฟอร์เนส (furnance process) โดยการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของแก๊สธรรมชาติ หรือน้ำมัน heavy aromatic ที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมถ่านหินหรือน้ำมัน คาร์บอนแบล็กที่ได้โดยกระบวนการนี้มีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคตั้งแต่ 20–80 นาโนเมตร

คาร์บอนแบล็กเทอร์มอลได้จากกระบวนการเทอร์มอล (thermal process) โดยจะประกอบด้วยกระบวนการแยกสลายแก๊สธรรมชาติโดยใช้ความร้อนสูงถึง 1,300 องศาเซลเซียส ในภาวะที่ปราศจากอากาศ เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีขนาดตั้งแต่ 120–500 นาโนเมตร

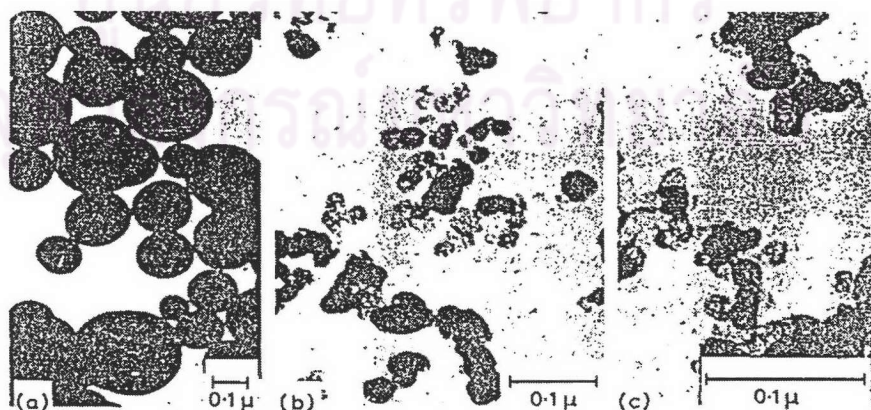
คาร์บอนแบล็กแซนแนลได้จากกระบวนการแซนแนล (channel process) โดยการเผาไหม้แก๊สธรรมชาติ และเปลวไฟจากการเผาไหม้จะกระทบกับท่อเหล็ก (channel iron) ซึ่งเคลื่อนมาเหนือเปลวไฟ เมื่อเกิดเขม่าหรือผงดำขึ้นจะมีอุปกรณ์กวาดคาร์บอนแบล็กลงช่องเก็บ และส่งไปที่รวบรวมโดยสายพาน คาร์บอนแบล็กแซนแนลมีราคาสูงมากเมื่อเทียบกับคาร์บอนแบล็กเฟอร์เนส

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะของคาร์บอนแบล็กชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบลักษณะของคาร์บอนแบล็กชนิดต่างๆ²⁻⁴

ลักษณะ	เฟอร์เนส	เทอร์มอล	แซนแนล
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	10 – 100	100 - 500	1 - 3
พื้นที่ผิว (m ² /g)	27 – 145	7 - 11	100 – 1125
การดูดซับน้ำมัน (ml/g)	0.67 – 1.55	0.32 – 0.47	1.0 – 6.0
ปริมาณสารระเหยได้ (%)	0.3 – 2.8	0.1 – 1.0	3.5 – 16.0
ปริมาณเถ้า (%)	0.1 – 1.0	0. – 0.5	0 – 0.1
ปริมาณกำมะถัน (%)	0.5 – 1.5	10 ppm	0 – 0.1
ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	5.0 – 9.5	7 - 9	3 - 6

รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน



รูปที่ 2.12 โครงสร้างของคาร์บอนแบล็กชนิดต่างๆ ที่ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน²⁻⁴

(a) thermal black (b) channel black (c) furnace black

การแบ่งเกรดและการเรียกชื่อคาร์บอนแบล็ก

มาตรฐาน ASTM D1765 ได้แบ่งเกรดคาร์บอนแบล็กตามขนาดอนุภาคเฉลี่ย (average particle size) และระดับการออกซิเดชันบนพื้นผิว (degree of surface oxidation) ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อความเร็วในการเชื่อมขวางโมเลกุลของยาง โดยใช้อักษร "N" หรือ "S" ตามด้วยตัวเลขสามหลัก (เช่น N330 และ S330) เป็นต้น หลักการเรียกชื่อมีดังนี้

- อักษร "N" มาจาก '*normal-curing*' ใช้เรียกคาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนส และชนิดเทอร์มอล
- อักษรนำ "S" มาจาก '*slow-curing*' ใช้เรียกคาร์บอนแบล็กชนิดแซนแนล และชนิดเฟอร์เนสที่ถูกออกซิไดซ์
- ตัวเลขหลักแรก แสดงถึง '*ขนาดอนุภาคเฉลี่ย*' ตัวเลขน้อยใช้แทนอนุภาคขนาดเล็ก ตัวเลขมากใช้แทนอนุภาคขนาดใหญ่ ดังตารางที่ 2.4
- ตัวเลขหลักที่ 2 และ 3 แสดงถึง '*โครงสร้าง*' ตัวเลขน้อยใช้แทนคาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างต่ำ ตัวเลขมากใช้แทนคาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างสูง การใช้ตัวเลขไม่มีหลักการที่แน่นอน

ตารางที่ 2.4 การจำแนกคาร์บอนแบล็กตามมาตรฐาน ASTM D1765²⁻⁴

Range of ASTM numbers	Average particle diameter (nm)
900 - 999	201 - 500
800 - 899	101 - 200
700 - 799	61 - 100
600 - 699	49 - 60
500 - 599	40 - 48
400 - 499	31 - 39
300 - 399	26 - 30
200 - 299	20 - 25
100 - 199	11 - 19
000 - 099	1 - 10

โครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก หมายถึง การเชื่อมกันระหว่างอนุภาคของคาร์บอนแบล็ก ทำให้มีลักษณะเป็นสายโซ่ยาว บ้างก็เป็นกลุ่มคล้ายผลองุ่น (grape-like cluster) และแอกกรีเกต (aggregate) ที่พันกันสามมิติ (tangled three-dimensional aggregate) ถ้ามีการเชื่อมต่อกันเป็นจำนวนมาก แสดงว่ามีโครงสร้างสูง ในทางกลับกัน ถ้าเชื่อมต่อกันน้อย แสดงว่ามีโครงสร้างต่ำ

อันตรกิริยา (interaction) ระหว่างคาร์บอนแบล็กและยางมีความสำคัญมาก เนื่องจากจะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการเสริมแรงของคาร์บอนแบล็กในยาง กล่าวคือ ถ้ามีอันตรกิริยากับยางมาก จะทำให้ยางผสมคาร์บอนแบล็กมีความแข็งแรงมากกว่ายางผสมคาร์บอนแบล็กที่มีอันตรกิริยากับยางน้อย ซึ่งอันตรกิริยาที่เกิดระหว่างคาร์บอนแบล็กและยาง 2 ลักษณะ คือ

อันตรกิริยาทางกายภาพ : เนื่องจากคาร์บอนแบล็กโดยเฉพาะชนิดที่มีโครงสร้างสูงจะมีความซับซ้อนเป็นกิ่งก้าน และมีช่องว่างระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็ก ทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางสามารถแทรกตัวระหว่างโครงสร้างและเกิดการยึดติดที่ดีกับคาร์บอนแบล็ก

อันตรกิริยาทางเคมี : บริเวณพื้นผิวอนุภาคของคาร์บอนแบล็กจะมีหมู่ฟังก์ชัน เช่นเดียวกับบริเวณริมแผ่นแกรไฟต์ (graphite basal planes) โดยเฉพาะในคาร์บอนแบล็กบางชนิด เช่น ชนิดเฟอ์เนส และชนิดแซนแนล ซึ่งหมู่ฟังก์ชันประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจน เช่น หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl) ฟีนอล (phenol) ควิโนน (quinone) และแลคโตน (lactone) หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้อาจเกิดปฏิกิริยาต่อกิ่ง (grafting) ทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างคาร์บอนแบล็กกับสายโซ่โมเลกุลของยาง อาจเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการผสม การขึ้นรูป หรือระหว่างการเชื่อมขวาง ทั้งนี้เนื่องจากการผสมที่มีแรงเฉือนสูงทำให้มีโอกาสที่สายโซ่โมเลกุลของยางขาดเกิดอนุมูลอิสระขึ้น อนุมูลอิสระนี้จะเกิดปฏิกิริยาต่อกิ่ง ทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางกับหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนอนุภาคของคาร์บอนแบล็กได้

เมื่อผสมคาร์บอนแบล็กกับยางด้วยเครื่องผสมใดๆ ก็ตาม เริ่มแรกของการผสมสายโซ่โมเลกุลของยางจะแทรก (penetration) เข้าไปในช่องว่างระหว่างโครงสร้างที่เป็นแอกกรีเกตขนาดใหญ่ของคาร์บอนแบล็ก ซึ่งถ้ายางมีอันตรกิริยากับคาร์บอนแบล็กมากจะทำให้คาร์บอนแบล็กกระจายตัวในยางได้ยาก ทั้งนี้เนื่องจากยางสามารถยึดแอกกรีเกตของคาร์บอนแบล็กเข้าไว้ด้วยกันด้วยเหตุผลนี้ จึงทำให้คาร์บอนแบล็กที่มีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวมากกระจายตัวในยางได้ยาก ดังนั้น ในการผสมจึงต้องใช้แรงเฉือนสูงเพื่อทำให้แอกกรีเกตของคาร์บอนแบล็กแตกออก เพื่อให้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง ซึ่งปัจจัยที่ทำให้แอกกรีเกตของคาร์บอนแบล็กแตกออกจากกันและกระจายตัวในยางได้ดี คือ

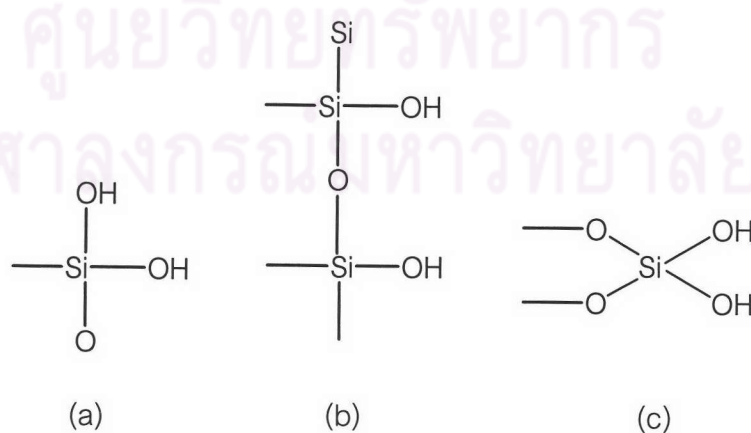
- ยางมีความหนืด (viscosity) สูงมากพอที่จะทำให้เกิดแรงเฉือนสูง
- แรงยึดเหนี่ยวในกลุ่มก้อนแอกกรีเกตต่ำ
- เครื่องผสมทำให้เกิดแรงเฉือนขณะผสมสูง

การผสมที่ดีทำให้คาร์บอนแบล็กกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และจากการศึกษาพบว่า อนุภาคของคาร์บอนแบล็กจะเกิดการต่อกันได้เป็นโครงสร้างร่างแห (network) ภายในยาง หลักฐานที่แสดงให้เห็นว่าคาร์บอนแบล็กเกิดโครงสร้างร่างแห คือ ความสามารถในการนำไฟฟ้า ของยางผสมคาร์บอนแบล็กสูงขึ้นเมื่อคาร์บอนแบล็กกระจายตัวได้ดีในยาง และเมื่อทำการยืดดึง ยางเพียงเล็กน้อย พบว่า ความสามารถในการนำไฟฟ้าของยางผสมคาร์บอนแบล็กลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้เนื่องจากการยืดดึงจะทำลายความต่อเนื่องของโครงสร้างร่างแหของคาร์บอนแบล็ก

2.4 ซิลิกา²²

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่สามารถเสริมแรงได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวเติมเสริมแรง สีไม่ดำอื่นๆ โดยเฉพาะซิลิกาที่มีอนุภาคขนาดเล็ก ซิลิกามีสูตรโครงสร้างเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ข้อดีของซิลิกา คือ ช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของยาง เช่น เพิ่มความต้านทานการฉีกขาด (tear strength) ลดความร้อนสะสม (heat buildup) เพิ่มความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance) และเพิ่มการยึดเกาะ (adhesion) กับองค์ประกอบอื่นๆ ในยาง เป็นต้น ในการใช้งาน นิยมใช้สารคู่ควบ (coupling agent) เช่น สารประกอบซิลเลน (silane coupling agent) เคลือบผิว อนุภาคของซิลิกาเพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะกับยาง ทำให้สมบัติของยางดีขึ้น

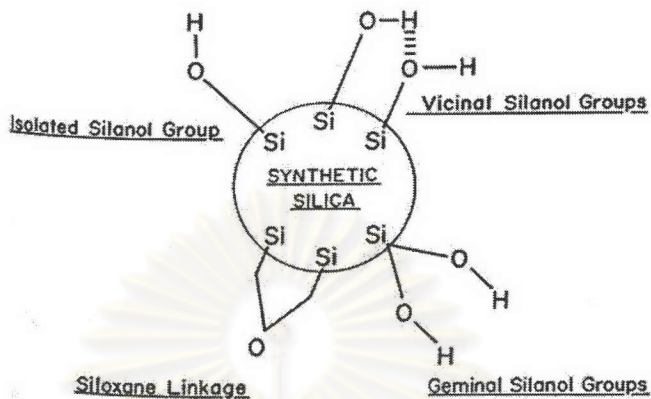
ซิลิกาเป็นสารที่ได้ทั้งจากธรรมชาติและการสังเคราะห์ สมบัติของซิลิกาขึ้นกับหลาย ปัจจัย ได้แก่ ขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิว ปริมาณน้ำในโครงสร้าง (extent of hydration) และสมบัติ ทางกายภาพ เช่น pH องค์ประกอบทางเคมี การดูดซับน้ำมัน (oil absorption) เนื่องจากซิลิกา ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและออกซิเจน จึงมีหมู่ซิลานอล (silanol groups, $-\text{Si}-\text{OH}$) ชนิด ต่างๆ บนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกา ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 หมู่ฟังก์ชันซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกา (a) Isolated silanol group

(b) Vicinal silanol group (c) Germinal silanol group²²

พื้นผิวของซิลิกาสังเคราะห์จะมีหมู่ไฮดรอกซิลปรากฏอยู่ 3 ชนิด คือ หมู่ silanol, vicinol silanols (silanol ที่อยู่บนซิลิกอนอะตอมข้างๆ) และ geminal silanols (silanol 2 ตัวที่อยู่บนซิลิกอนอะตอมเดียวกัน) ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ชนิดของหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาสังเคราะห์²²

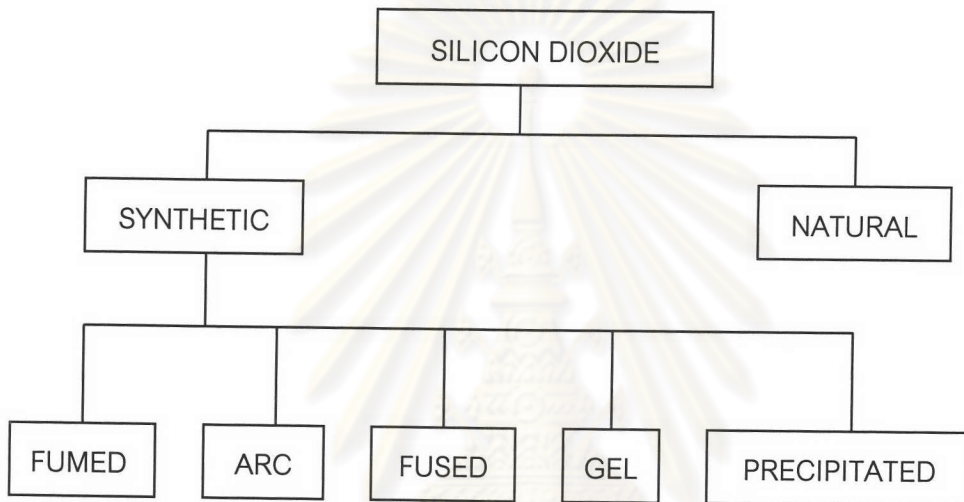
แต่ละอนุภาคของซิลิกาประกอบด้วย 4 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยชั้นแรก (inner core) เป็นชั้นของพอลิเมอร์ที่มีหน่วยเป็น SiO_2 มาต่อกันและเรียงตัวแบบ 3 มิติอย่างสุ่ม ชั้นที่ 2 คือ หมู่ silanol ชั้นที่ 3 ประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำที่เกาะกับหมู่ silanol ด้วยพันธะไฮโดรเจน ชั้นนอกสุดเรียกว่า 'free water หรือ free moisture' ซึ่งเป็นชั้นที่เกิดเนื่องจากลักษณะไฮโดรฟิลิกของซิลิกา

Silica Structure (Segment of Ultimate Particle)	Description	Reaction to Elevated Temperature
	Free Water	Released at 105°C
	Hydrogen-Bonded Water	Released at 105° to 200°C
	Silica Surface Silanol Groups	Converted to siloxane groups at 200°C and above $2SiOH \rightarrow Si-O-Si + H_2O$
	Silica Core	Melts at 1700°C

รูปที่ 2.15 โครงสร้างของซิลิกา²²

ปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวจะมีผลโดยตรงต่อปริมาณน้ำที่เกาะติดบนพื้นผิว และยังมีผลต่อความเป็นกรดบนพื้นผิวของซิลิกาอีกด้วย จากความมีขั้วหรือความชอบน้ำ (hydrophilic) ของซิลิกาทำให้สารชนิดนี้สามารถเสริมแรงได้ดีในยางที่มีขั้ว เช่น ยางไนไตรล์ หรือยางคลอโรพรีน มากกว่ายางที่ไม่มีขั้วเช่นยางธรรมชาติ

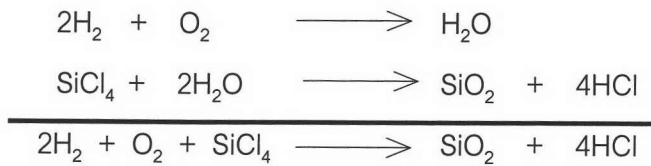
ซิลิกาสังเคราะห์สามารถแบ่งได้หลายชนิด ดังนี้ ซิลิกาชนิดไอ (fumed), electric arc, fused, เจล (gel) และชนิดตกตะกอน (precipitated) ดังแสดงในแผนภาพต่อไปนี้



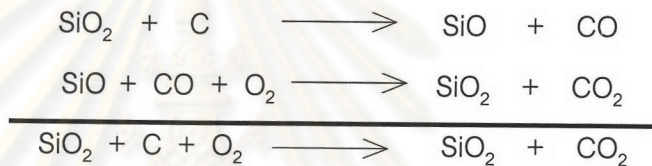
ซิลิกาสังเคราะห์มีองค์ประกอบทางเคมีเป็น SiO_2 เมื่อศึกษาด้วย X-ray พบว่ามีลักษณะที่เป็นอสัณฐาน ในการนำซิลิกาสังเคราะห์ไปใช้งานจะขึ้นกับเคมีพื้นผิว และสมบัติทางกายภาพของซิลิกาเป็นหลัก ซิลิกาสังเคราะห์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิวมาก (มากกว่า 200 ตร.ม/กรัม) สามารถนำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในยางได้ดี ส่วนซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคใหญ่และมีพื้นที่ผิวน้อย (น้อยกว่า 200 ตร.ม/กรัม) สามารถใช้เป็นสารตัวเติมกึ่งเสริมแรง ส่วนซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคใหญ่มาก และมีพื้นที่ผิวน้อยมาก (น้อยกว่า 50 ตร.ม/กรัม) ถือเป็นสารตัวเติมที่ไม่เสริมแรง

การผลิตซิลิกาสังเคราะห์

ซิลิกาชนิดไอ : เตรียมโดยกระบวนการทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิสูง ซิลิกาชนิดไอถูกเตรียมขึ้นเป็นครั้งแรกในปี 1941 โดย Dr. Harry Klopfer นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน เพื่อหาสารตัวเติมเสริมแรงสีขาวที่มีสมบัติเทียบได้กับคาร์บอนแบล็ก ปัจจุบันเตรียมจากวิธีไฮโดรลิซิสของซิลิกอนเตตระคลอไรด์ในเปลวไฟของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ $1,000^\circ\text{C}$ หรือสูงกว่า ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



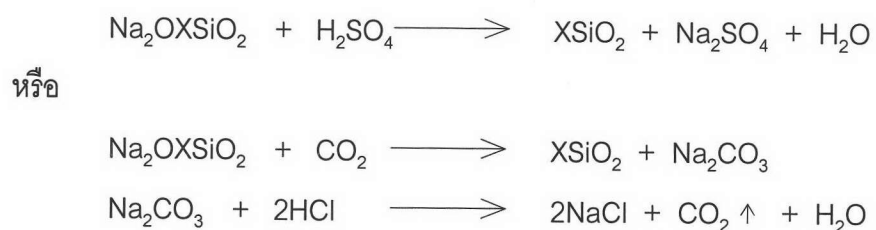
Electric arc silica : หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า *'thermal silica'* มีขั้นตอนการผลิตที่ต้องใช้พลังงานมาก และมีค่าใช้จ่ายสูง โดยทั่วไปใช้เป็นสารลดความเงา (matting or flattening agent) โดยเตรียมได้จากกระบวนการรีดิวซ์ควอทซ์ด้วยถ่านหินที่อุณหภูมิสูงกว่า 2,000 องศาเซลเซียส โดย SiO จะถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศหรือน้ำในขั้นตอนที่ 2 ของการผลิตซิลิกา ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ซิลิกาเจล : เป็นซิลิกาสังเคราะห์ที่เก่าแก่ที่สุด โดยบริษัท Davison เป็นบริษัทแรกที่ผลิตในทางการค้า เมื่อ ปี 1920 โดยเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate; water glass) กับกรดซัลฟิวริก ภายใต้ภาวะที่เป็นกรด ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ซิลิกาชนิดตกตะกอน : เตรียมโดยการทำ acidulation สารละลายโซเดียมซิลิเกตกับกรดซัลฟิวริก หรือของผสมของคาร์บอนไดออกไซด์และกรดไฮโดรคลอริก ภายใต้ภาวะที่เป็นด่าง ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



การใช้งาน

การใช้งานของซิลิกาสังเคราะห์แสดงไว้ในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การใช้งานของซิลิกาสังเคราะห์²²

Function	Application area
Reinforcement	Silicone rubber, natural and synthetic rubber, polymers and plastic
Thixotrope	Unsaturated polyester, epoxy, phenolic, and PVC diersion resins
Thickening	Paints, coating, inks, wire cable jacketing
Rheology control	Cosmetics, pharmaceuticals, toothpaste, and liquids
Matting	Paints, coatings, PVC and plastics
Dry-up liquids	Flavor, fragrances, foods, cosmetics
Filler	Plastics
Plate-out	Thermoplastics
Anti-blocking	Foods, plastics, resins
Abrasive and polishing agent	Toothpaste