

การเสริมแรงทางธรรมชาติที่ออกซีไดซ์ด้วยอินซูลินซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล



นาย ภาสวุฒิ แก้วกนกวิจิตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



IN SITU SILICA REINFORCEMENT OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER VIA
SOL-GEL PROCESS



Mr. Passawut Kaewkanokvijit

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเสริมแรงยางธรรมชาติอิพ็อกซีได้ซ์ด้วยอินทิลูซิลิกาผ่าน
กระบวนการโซล-เจล

โดย

นายภาสวุฒิ แก้วกนกวิจิตร

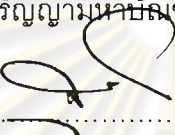
สาขาวิชา

เคมีเทคนิค


อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

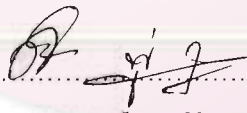
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ

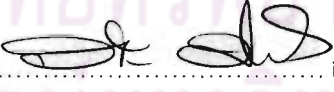
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

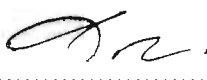

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ นารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)


..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)


..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. อิทธิพล แจ่มชัด)

ภาสวุฒิ แก้วกนกวิจิตร : การเสริมแรงยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ด้วยอินชิทูลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล. (IN SITU SILICA REINFORCEMENT OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER VIA SOL-GEL PROCESS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 85 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์อินชิทูลิกาในน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์โดยปฏิกิริยาโซล-เจล โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ของปฏิกิริยาโซล-เจลที่มีผลต่อปริมาณอินชิทูลิกา เช่น ความเป็นกรด-เบสของน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไฮเลนและปริมาณเตตระเอทอกซีไฮเลน ขั้นแรกทำการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ผ่านปฏิกิริยาอินชิทูลิฟิเคชัน หลังจากนั้นทำการสังเคราะห์อินชิทูลิกาในน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์โดยปฏิกิริยาโซล-เจล โดยใช้เตตระเอทอกซีไฮเลนเป็นสารตั้งต้น พบว่า ที่ภาวะความเป็นเบสของน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ส่งผลให้หมู่อีพอกไซด์เปิด ในขณะที่ภาวะความเป็นกรดไม่ส่งผลต่อการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ การเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณเตตระเอทอกซีไฮเลนส่งผลให้ปริมาณอินชิทูลิกาเพิ่มขึ้น และการเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไฮเลนส่งผลให้ปริมาณอินชิทูลิกาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นและอนุภาคอินชิทูลิกากระจายตัวในยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ดีขึ้น ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินชิทูลิกาในน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์คือ การใช้เตตระเอทอกซีไฮเลน 90 ส่วนในร้อยละของเนื้อยาง (phr) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไฮเลนเท่ากับ 57.77:1 ที่อุณหภูมิ 40 °C ภายใต้ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 5 วัน สามารถสังเคราะห์อินชิทูลิกาที่ได้สูงถึง 24 phr หลังจากนั้นศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางคอมพอสิต เช่น เวลาในการคงรูป สมบัติการดึง ความต้านทานการฉีกขาด ความร้อนสะสม ความต้านทานไอโซน และน้ำมัน พบว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่เติมอินชิทูลิกามีสมบัติทางกายภาพดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกาเกรดค้า

ภาควิชา.....ภาควิชาเคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....*ภาสวุฒิ แก้วกนกวิจิตร*
 สาขาวิชา.....ภาควิชาเคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....*ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ*
 ปีการศึกษา.....2553.....

5172407123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS : EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / IN SITU SILICA / SOL-GEL REACTION / EPOXIDATION

PASSAWUT KAEWKANOKVIJIT : IN SITU SILICA REINFORCEMENT OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER VIA SOL-GEL PROCESS. ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 85 pp.

The aim of this work was to synthesize the in situ silica in epoxidized natural rubber (ENR) latex using a sol-gel reaction. The effects of various parameters for the sol-gel reaction such as pH, reaction temperature, mole ratio of water to tetraethoxysilane (TEOS) and TEOS content on the silica content were investigated. ENR was prepared by the in situ epoxidation of natural rubber latex. Then, the ENR was reinforced with in situ silica via the sol-gel reaction using TEOS as a precursor. The results show that the sol-gel reaction under basic condition resulted in the ring-opening of epoxy groups whereas the sol-gel reaction under acid condition did not affect that one. The increase of the reaction temperature and TEOS content provided the increase of in situ silica content and the increase of mole ratio water to TEOS resulted in a fast equilibrium of in situ silica content and good dispersion of in situ silica in ENR matrix. The optimum condition for the sol-gel reaction in ENR was the use of TEOS 90 phr and mole ratio water to TEOS of 57.77:1 under 40 °C for 5 days. The in situ silica content was up to 19.25% (23.85 phr). Moreover, the effects of the commercial silica and in situ silica on the physical properties (i.e. cure time, tensile properties, hardness, tear strength, heat buildup and oil and ozone resistance) of ENR vulcanizates were also investigated and compared with ENR vulcanizates. The physical properties of in situ silica filled ENR vulcanizates were higher than those of ENR vulcanizates with and without commercial silica.

Department : Chemical Technology

Student's Signature

Passawat Kaeumkanokvijit

Field of Study : Chemical Technology

Advisor's Signature

Sirilux P.

Academic Year : 2010

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัยตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการทำวิจัยมาตลอด

ขอขอบคุณการสนับสนุนจาก บริษัทโตโยต้า ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและ วัสดุขั้นสูง และ ทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตตานนท์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรพรณ ประศาสน์สารกิจ และ รองศาสตราจารย์ ดร. อธิธิพล แจ่มชัด กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ เสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ยิ่ง

ขอขอบพระคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ และ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคและหลักสูตรปิโตรเคมีและพอลิเมอร์ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฒ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ยางธรรมชาติ.....	5
2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ.....	5
2.1.2 การเสียดสภาพและรักษาสภาพของน้ำยางธรรมชาติ.....	6
2.1.3 น้ำยางข้น.....	7
2.2 ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์.....	9
2.2.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์.....	11
2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์.....	15
2.3 สารตัวเติม.....	19
2.4 ซิลิกา.....	19
2.4.1 การผลิตซิลิกาสังเคราะห์.....	20
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเสริมแรงของซิลิกา.....	21
2.4.3 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง.....	22
2.5 กระบวนการโซล-เจล.....	23

บทที่	หน้า
2.6	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 25
3	วิธีดำเนินการ..... 29
3.1	วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้..... 29
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือ..... 30
3.3	แนวทางการทดลอง..... 31
3.4	การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์..... 31
3.5	การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์..... 32
3.5.1	วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR..... 32
3.5.2	วิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค ¹ H-NMR..... 33
3.5.3	วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC..... 33
3.6	การสังเคราะห์อินทียูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผ่านปฏิกิริยา ไซล-เจล..... 33
3.7	การหาปริมาณอินทียูซิลิกา..... 35
3.8	การศึกษาการกระจายตัวของอินทียูซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์..... 35
3.9	การศึกษาขนาดอนุภาคของอินทียูซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์..... 35
3.10	การเตรียมยางคอมปาวด์และการขึ้นรูปยาง..... 35
3.11	การทดสอบการบวมตัว..... 37
3.12	การทดสอบสมบัติเชิงกล..... 37
3.12.1	การทดสอบสมบัติการดึง..... 37
3.12.2	การทดสอบสมบัติความแข็ง..... 39
3.12.3	การทดสอบสมบัติการขาด..... 39
3.12.4	การทดสอบสมบัติการฉีกขาด..... 39
3.13	การทดสอบความต้านทานน้ำมัน..... 40
3.14	การทดสอบความต้านทานโอโซน..... 41
3.15	การทดสอบความร้อนสะสม..... 41
3.16	พลวัตการทดสอบสมบัติพลวัต..... 41
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 42
4.1	การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์..... 42
4.1.1	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างยาง ENR ด้วยเทคนิค FTIR..... 42

บทที่	หน้า
4.1.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างยาง ENR ด้วยเทคนิค ¹ H-NMR.....	43
4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ อีพ็อกซีไดซ์ด้วยเทคนิค DSC.....	43
4.2 ผลการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ผ่านปฏิกิริยา ไซล-เจล.....	46
4.2.1 ผลของ pH ของน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	46
4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไซล-เจล.....	49
4.2.3 ผลของอัตราส่วนของน้ำต่อ TEOS.....	50
4.2.4 ผลของปริมาณ TEOS.....	52
4.3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	53
4.4 การศึกษาลักษณะการคงรูป.....	55
4.5 การศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่ผ่านการ วัลคาไนซ์.....	57
4.6 การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่ผ่านกระบวนการ การวัลคาไนซ์.....	58
4.7 การทดสอบความต้านทานน้ำมัน.....	61
4.8 การทดสอบความต้านทานทายไอโซน.....	62
4.9 การทดสอบสมบัติพลวัต.....	64
4.10 การทดสอบค่าความร้อนสะสม.....	66
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	71
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
รายการอ้างอิง.....	73
ภาคผนวก.....	76
ภาคผนวก ก.....	77
ภาคผนวก ข.....	79
ภาคผนวก ค.....	81
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	85

สารบัญญัตินำ

ตารางที่		หน้า
1.1	ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์.....	3
2.1	ส่วนประกอบและปริมาณของสารต่างๆในน้ำยาง.....	6
2.2	สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์.....	16
2.3	ความหนืดของน้ำมันของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ชนิดต่างๆ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์.....	17
2.4	เปรียบเทียบยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ซึ่งผ่านการวัลคาไนซ์แล้วที่มีซิลิกาและคาร์บอนแบล็กเป็นสารตัวเติม.....	18
3.1	ภาวะที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาไซล-เจล.....	34
3.2	ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์.....	36
4.1	สมบัติการคงรูปของคอมปาวด์ยาง.....	58
4.2	ผลของการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีนของยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์.....	60
4.3	ระดับความต้านทานไอโซน.....	64
4.4	สมบัติพลวัตของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์.....	68
ก.1	องค์ประกอบของน้ำยางน้ำยางชั้น.....	77
ก.2	องค์ประกอบของยางธรรมชาติ STR 5L.....	77
ก.3	สมบัติของซิลิกาชนิดพีริซิพีเตด Hisil 255.....	77
ก.4	สมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์.....	78
ค.1	ค่าโมดูลัสที่ 300% ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา.....	81
ค.2	ค่าทนแรงดึงสูงสุดของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา.....	81
ค.3	ค่าระยะยืด ณ จุดขาด ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา.....	81
ค.4	ค่าความแข็งของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา.....	82

ตารางที่	หน้า
ค.5 ค่าความทนต่อการขัดถูของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เต็ม และเต็มซิลิกา.....	82
ค.6 ค่าความทนต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เต็ม และเต็มซิลิกา.....	82
ค.7 ค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เต็มและ เต็มซิลิกา.....	83
ค.8 ค่าการต้านทานน้ำของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เต็มและเต็ม ซิลิกา.....	83



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	5
2.2	ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ.....	9
2.3	ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์.....	10
2.4	อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (B) ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์.....	12
2.5	กราฟมาตรฐานสำหรับหาโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของยาง ENR จากการวิเคราะห์ด้วย IR.....	13
2.6	¹ H-NMR สเปกตรัมของ ENR-50.....	13
2.7	¹³ C-NMR สเปกตรัมของ ENR-20.....	15
2.8	ค่าคงที่ของการซึมผ่านของอากาศที่อุณหภูมิต่างๆ ของยางแต่ละชนิด.....	18
2.9	หมู่ฟังก์ชันซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา (a) Isolated silanol group (b) Vicinal silanol group (c) Geminal silanol group1.....	20
2.10	รูปโครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลน Si-69.....	22
2.11	การเปลี่ยนสถานะจากซิลเป็นเจล.....	23
3.1	ขั้นตอนการบดผสมยางกับสารเคมี.....	37
3.2	ขั้นตอนทดสอบแบบดัมเบล.....	38
3.3	ขั้นตอนทดสอบแบบมูม ASTM D624-1 (Die C).....	40
4.1	FTIR สเปกตรัมของ (a) NR และ (b) ENR-20.....	43
4.2	¹ H-NMR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ และ (b) ENR-20.....	45
4.3	DSC thermogram ของ (a) NR และ (b) ยาง ENR 20.....	46
4.4	ยางธรรมชาติอีพอกไซด์หลังทำปฏิกิริยาซิล-เจล ที่ (a) ภาวะกรด และ (b) ภาวะเบส.....	47
4.5	FTIR สเปกตรัมของยาง ENR หลังทำปฏิกิริยาซิล-เจลที่ (a) ภาวะกรด และ (b) ภาวะเบส.....	49
4.6	ผลของอุณหภูมิในเกิดปฏิกิริยาซิล-เจลที่มีผลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกา.....	51
4.7	ผลของอัตราส่วนโดยโมลน้ำต่อ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกา.....	52
4.8	ผลของปริมาณ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกา.....	53

ภาพที่	หน้า
4.9 SEM micrograph ของอนุภาคอินทิลิก้าในยาง ENR-20 ที่อัตราส่วนโดย โมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ (a) 38.51:1 (TEOS 50 phr), (b) 57.77:1 (TEOS 50 phr) และ (c) ที่ ปริมาณ TEOS 90 phr (H ₂ O: TEOS = 57.77:1)..	55
4.10 กลไกการเกิด (a) การเกาะกลุ่มของอนุภาคอินทิลิก้า และ (b) การกระจาย ตัวของอนุภาคอินทิลิก้า โดย (---) แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮลา นอลกับหมู่ไฮลันอลของอินทิลิก้า (- - -) แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่าง หมู่ไฮลันอลกับโมเลกุลของน้ำ และ (- - - -) แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่าง โมเลกุลของน้ำกับโมเลกุลของน้ำ.....	55
4.11 TEM micrograph ของอนุภาคอินทิลิก้าในยาง ENR-20 ที่อัตราส่วนโดย โมลของน้ำต่อ TEOS 57.77:1 (TEOS 50 phr).....	56
4.12 SEM micrograph ของยาง ENR-20 ที่เติมอินทิลิก้า (a) 12 phr และ (b) 24 phr เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (c) 12 phr และ (d) 24 phr	59
4.13 สมบัติยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินทิลิก้า เปรียบเทียบ กับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) โมดูลัสที่ระยะยืด 300% (b) ระยะ ยืด ณ จุดขาด และ (c) การทนแรงดึงสูงสุด (d) สมบัติความแข็ง.....	62
4.14 สมบัติของยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ไม่เติมและเติมอินทิลิก้า เปรียบเทียบ กับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) สมบัติต้านทานการขีดถู (b) สมบัติการฉีกขาด	63
4.15 สมบัติความต้านทานน้ำมันของยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติม อินทิลิก้า เปรียบเทียบกับ ENR-20 เติมซิลิกาเกรดการค้า.....	65
4.16 สมบัติความต้านไอโซนที่ 72 ชั่วโมง ของ NR-V, ENR-V, EIn-12, ESI-12, EIn-24 และ ESI -24	66
4.17 สมบัติพลวัตของ ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินทิลิก้า เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า โดย (a) โมดูลัสสะสม และ (b) $\tan \delta$	68
4.18 ค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินทิลิก้า เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 เติมซิลิกาเกรดการค้า.....	70

ภาพที่		หน้า
ค.1	โมดูลัสสะสมของยางธรรมชาติ และ ENR-20.....	83
ค.2	$\tan \delta$ ของยางธรรมชาติ และ ENR-20.....	84



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

ASTM	American Society for Testing and Materials
°C	Degree Celsius
DPG	Diphenylguanadine
ENR-V	Epoxidized natural rubber with 20 mol% epoxide
In-ENR	Epoxidized natural rubber with in situ silica
MBS	N-oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide
NR-V	Natural rubber
phr	Part per hundred part of rubber
SEM	Scanning Electron Microscopy
Si-ENR	Epoxidized natural rubber with commercial silica
STR 5L	Standard Thai Rubber grade 5L
T _g	Glass transition temperature
TEM	Transmission Electron Microscopy
TEOS	Tetraethoxysilane
TGA	Thermal Gravimetric Analysis

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) อันดับหนึ่งของโลก และยางธรรมชาติถือเป็นผลิตภัณฑ์ส่งออกที่สำคัญของประเทศ โดยการผลิตรายางส่งออกจะอยู่ในรูปแบบของน้ำยางข้น (Concentrated latex) และยางดิบแห่งธรรมชาติ เช่น ยางแท่งเอสทีอาร์ (Standard Thai rubber, STR) ยางแผ่นรมควัน (Ribbed smoke sheet, RSS) เป็นต้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติที่โดดเด่น คือ มีความยืดหยุ่น (Elasticity) ด้านทานการฉีกขาด (Tear strength) กันน้ำและไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน แต่อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติไม่มีสมบัติต้านทานน้ำมัน (Oil resistance) โดยจะบวมตัวหรือละลายได้เมื่อสัมผัสกับน้ำมันปิโตรเลียม เพราะว่ามีโมเลกุลของยางธรรมชาติไม่มีขั้ว นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานโอโซน (Ozone resistance) และแสงแดดค่อนข้างต่ำ ดังนั้นจึงมีการนำน้ำยางข้นมาดัดแปรด้วยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) ให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR) ซึ่งเป็นยางกึ่งสังเคราะห์ที่มีโครงสร้างทางเคมีที่สามารถต้านทานน้ำมันและต้านทานโอโซนได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีสมบัติบางประการที่ต่ำกว่ายางธรรมชาติ เช่น มีความยืดหยุ่น ความต้านทานการฉีกขาดต่ำลง การเติมสารเสริมแรง (Reinforcing filler) เป็นวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ให้มีสมบัติดีขึ้น เช่น ค่าความแข็ง (Hardness) โมดูลัส (Modulus) และความต้านทานต่อการฉีกขาด เป็นต้น โดยซิลิกาเป็นสารเสริมแรงชนิดนอนแบล็ค พิลเลอร์ (Non-black filler) ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ด้านทานการฉีกขาด (Tear strength) ด้านทานต่อการขีดถู และทนทานต่อความร้อน (Heat resistance) มากขึ้น การเติมซิลิกาในยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์สามารถทำได้โดยวิธีดั้งเดิม (Conventional method) เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีความเป็นขั้วสูงกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นอนุภาคของซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารคู่ควบ (Coupling reagent) นอกจากนี้การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา (In situ silica) ในเนื้อยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ของเตตระเอทอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane, TEOS) ถือเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่ส่งผลให้อินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้สามารถกระจายตัวได้ดีมากขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์เมื่อเทียบกับ

ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาแบบดั้งเดิม (Conventional silica) ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์มีค่าสูงกว่าการเสริมแรงด้วยซิลิกาแบบดั้งเดิม ในงานวิจัยนี้ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ประเภท ENR-20 ด้วยปฏิกิริยาอินซิทูอีพ็อกซีไคซ์และศึกษาการเสริมแรงของอินซิทูซิลิกาที่ผ่านกระบวนการไซล-เจลของเตตระเอทอกซีไฮเลนในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์เปรียบเทียบกับ การเสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า โดยงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยศึกษาปฏิกิริยาไซล-เจลในน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ในสถานะของน้ำยางหรือเลเท็กซ์ (Latex) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ยังไม่เคยมีผู้ใดศึกษามาก่อน คาดว่าจากการทำงานวิจัยนี้ จะได้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ทำการเสริมแรงด้วยซิลิกาผ่านกระบวนการไซล-เจลที่มีความต้านทานโอโซน ต้านทานน้ำมัน และสมบัติเชิงกล อาทิเช่น ทนต่อแรงดึง ค่าการยืดตัวก่อนขาด ทนต่อการขูดถู ดีขึ้น และสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ กาวและรองเท้าได้

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาวิธีการและหาภาวะที่เหมาะสมในการเสริมแรงยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ด้วยเตตระเอทอกซีไฮเลนโดยใช้กระบวนการไซล-เจลในรูปแบบเลเท็กซ์
- 1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของอินซิทูซิลิกาที่มีต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่เปรียบเทียบกับ การเสริมแรงด้วยซิลิกาแบบเกรดการค้า

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ผ่านปฏิกิริยาอีพ็อกซีไคซ์
- 1.3.2 วิเคราะห์โครงสร้างและหาเปอร์เซ็นต์โมลของหมู่อีพ็อกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) และ Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
- 1.3.3 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเสริมแรงยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ด้วยกระบวนการไซล-เจลโดยมีตัวแปรที่สนใจดังนี้
 - ภาวะความเป็นกรด-เบสของน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์
 - อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
 - อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทอกซีไฮเลนต่ออาน้ำ
 - ปริมาณเตตระเอทอกซีไฮเลน

- 1.3.4 วิเคราะห์ปริมาณของอินซูลินที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)
- 1.3.5 วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ที่มีอินซูลินเป็นองค์ประกอบ ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)
- 1.3.6 เตรียมยางคอมปาวด์โดยใช้เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) ดังสูตรที่แสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์

Ingredients	ปริมาณสารที่ใช้ (phr)					
	NR-V	ENR-V	ESi-12	ESi-24	EIn-12	EIn-24
NR	100	-	-	-	-	-
ENR-20	-	100	100	100	112	124
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Sulphur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBS ^a	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DPG ^b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silica	-	-	12	24	-	-
Naphthalene oil	-	-	1.5	2.5	-	-

^a N-oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide

^b Diphenylguanadine

- 1.3.7 ศึกษาสมบัติเชิงกลและพลวัตของคอมพอสิตยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ด้วยอินซูลินเปรียบเทียบกับสมบัติที่ได้กับคอมพอสิตยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ด้วยซิลิกาเกรดการค้า เช่น
- สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ด้วยเครื่อง Universal Tensile Testing ความแข็ง (Hardness) ด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ ความต้านทานต่อการขัดถู (Abrasion resistance) ด้วยเครื่อง Abrasion tester สมบัติพลวัตเชิงกล ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer

เพื่อหาค่า โมดูลัสสะสม (Modulus storage) โมดูลัสสูญเสีย (Modulus loss) แทนเดลต้า ($\tan \delta$)

- 1.3.8 ศึกษาความต้านทานน้ำมันและความทนทานโอโซนของคอมพอสิตยางธรรมชาติพ็อกซีไธซ์ด้วยอินซิทูทิก้าเปรียบเทียบกับคอมพอสิตยางธรรมชาติพ็อกซีไธซ์ด้วยซิลิกาเกรดการค้า

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถผลิตยางธรรมชาติพ็อกซีไธซ์ที่เสริมแรงด้วยอินซิทูทิก้าผ่านกระบวนการไหล-เจลของเตตระเอทอกซีไฮเลน
- 1.4.2 ยางธรรมชาติพ็อกซีไธซ์ที่เสริมแรงด้วยอินซิทูทิก้ามีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการเสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

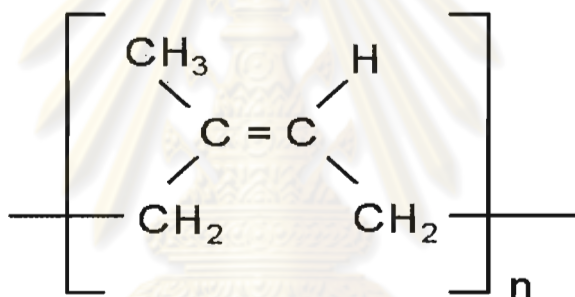
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 ยางธรรมชาติ⁽¹⁾

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-Polyisoprene) เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรง ยาว มีหน่วยซ้ำๆ กันคือไอโซพรีน (C₅H₈) โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.1 เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ คือต้นยางพารา ที่มีชื่อวิทยาศาสตร์คือ "ฮีเวีย-บราซิลเลียนซิส" (Hevea Brasiliensis) บางครั้งจึงเรียกกยางธรรมชาติว่า "ยางฮีเวีย" (Hevea latex) หรือยางพารา เป็นต้นไม้ยืนต้น สูงใหญ่ อายุยืน มีมากมายหลายพันธุ์ ซึ่งให้ปริมาณและองค์ประกอบของน้ำยางที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ⁽¹⁾

2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (NR Latex)⁽²⁾

น้ำยางธรรมชาติ (NR Latex) จากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นหรือสีครีม ในทางเคมีจัดเป็นสารแขวนลอยหรือคอลลอยด์ (Colloids) มีความหนาแน่นประมาณ 0.975-9.98 g/cm³ มีความเป็นกรด-ด่าง (pH) ประมาณ 6.5-7.0 มีความหนืด (Viscosity) ไม่แน่นอน และมีส่วนประกอบของสารอื่นๆ ที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber constituents) เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และสารอินทรีย์อื่นๆ ไม่แน่นอน ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุต้นยาง ฤดูกาลกรีดยาง วิธีการกรีดยาง เป็นต้น ส่วนประกอบของน้ำยางแสดงได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบและปริมาณของสารต่างๆในน้ำยาง⁽²⁾

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (%)
เนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC)	33
โปรตีน	1.4
คาร์โบไฮเดรต	1.6
ไขมัน	1.0
ไกลโคไลปิด (Glycolipid) และสารฟอสโฟไลปิด (Phospholipids)	0.6
สารอินทรีย์	0.5
อื่นๆ	0.4
น้ำ	58.5

2.1.2 การเสถียรภาพและการรักษาสภาพของน้ำยางธรรมชาติ^(1, 2)

การที่น้ำยางมีสถานะเป็นของเหลวแขวนลอยของก้อนอนุภาคยางลอยตัวอยู่ในเซรัมได้ เนื่องจากก้อนอนุภาคยางถูกห่อหุ้มด้วยชั้นโปรตีนที่มีประจุลบ (Negative charges) ล้อมรอบ ซึ่งชั้นโปรตีนจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้แต่ละอนุภาคยางมารวมตัวกันเป็นก้อนยางแข็งตกตะกอนที่เรียกว่า โคแอกคูลัม (Coagulum) เนื่องจากประจุลบรอบอนุภาคยางจะผลักรันทำให้อนุภาคยางไม่จับตัวกันเป็นก้อนยาง

นอกจากชั้นโปรตีนจะห่อหุ้ม ทำหน้าที่รักษาสถานะการเป็นของเหลวให้น้ำยางแล้ว ในชั้นโปรตีนนี้ยังมีอนุมูลลบของคาร์บอกซีเลต (Carboxylate, RCOO^-) ซึ่งก่อให้เกิดการผลักรันระหว่างอนุภาคยาง นั่นคือ น้ำยางจะคงสภาพเป็นของเหลวอยู่ได้ด้วยปัจจัยสำคัญ 2 ประการ คือ 1) ชั้นโปรตีนที่ห่อหุ้มอนุภาคยาง และ 2) อนุมูลลบของคาร์บอกซีเลต

การเสถียรภาพ (Destability) จากการเป็นของเหลวของน้ำยาง จะเกิดขึ้นเมื่อมีการทำลายปัจจัยสำคัญทั้งสองดังกล่าวข้างต้น เช่น การสูญเสียน้ำ (Dehydrated) ในชั้นโปรตีน การทำลายอนุมูลลบของคาร์บอกซีเลต สภาพที่น้ำยางถูกกระทบกระเทือนดังกล่าวนี้ จะทำให้อนุภาคยางเกิดการรวมตัวเป็นก้อนยาง แยกตัวออกจากเซรัม

มีสองทฤษฎีที่อธิบายกลไกของการเสถียรภาพของน้ำยางสด และจับก้อนเองตามธรรมชาติ (Natural or spontaneous coagulation) ทฤษฎีแรกอ้างว่ามีกรดเกิดขึ้นอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาของจุลินทรีย์กับสารที่ไม่ใช่ยางซึ่งอยู่ในน้ำยาง ส่วนทฤษฎีที่สองเชื่อว่าการสลายตัวของอิออนของกรด

ไขมันจากการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของสารไลปิดต่างๆ ที่มีอยู่ในน้ำยาง อีออนเหล่านี้จะถูกดูดซับแทนที่โปรตีนที่ผิวอนุภาคของยาง และทำปฏิกิริยากับอีออนโลหะ เช่น แคลเซียม แมกนีเซียม ซึ่งมีอยู่ในน้ำยางธรรมชาติ หรือเกิดจากการหลุดออกมาจากสารประกอบที่เกิดโดยปฏิกิริยาของเอนไซม์ในน้ำยาง

การรักษาคุณภาพน้ำยางเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของน้ำยาง ชาวสวนยางต้องทำการใส่ "สารรักษาคุณภาพน้ำยาง" (Preservative) สารรักษาคุณภาพน้ำยางที่สำคัญได้แก่ แอมโมเนีย (Ammonia) โซเดียมซัลไฟต์ (Sodium sulphite) ฟอรัมาลดีไฮด์ (Formaldehyde) เป็นต้น ซึ่งมีหน้าที่คือ

1. มีความสามารถในการทำลาย กัดขวาง หรือระงับการทำงานของจุลินทรีย์ต่างๆ เช่น แบคทีเรียและเอนไซม์ที่จะทำให้ยางเสื่อมสภาพ
2. ช่วยเพิ่มเสถียรภาพการเป็นสารแขวนลอย (Colloid stability) ของน้ำยางโดยการเพิ่มประจุลบของอนุภาคยาง และเพิ่มพลังงานยึดเกาะระหว่างอนุภาคยางและตัวกลางน้ำ (Rubber-water interface) ทำให้สามารถถอยตัวระจัดกระจาย ไม่รวมตัวเป็นก้อนของแข็งแยกสถานะ
3. ควรมีสสมบัติเป็นด่าง (Alkali) เนื่องจากชั้นโปรตีนหุ้มอนุภาคยางมีประจุลบ มีสมบัติเป็นด่าง ดังนั้นสารรักษาคุณภาพน้ำยางควรเพิ่ม pH หรือเพิ่มความเป็นด่างให้กับน้ำยาง
4. ช่วยป้องกันหรือยับยั้งปฏิกิริยาของอนุมูลของโลหะ โดยเฉพาะอีออนโลหะหนักที่อาจทำปฏิกิริยาเกิดเป็นตะกอนเกลือของโลหะที่ไม่ละลายน้ำ เช่น แคลเซียมและแมกนีเซียม อนุมูลของโลหะยังเป็นตัวช่วยให้จุลินทรีย์เจริญเติบโตและมีชีวิตอยู่ได้ อันเป็นสาเหตุสำคัญของการเสื่อมสภาพของน้ำยาง

2.1.3 น้ำยางข้น (Concentrated NR latex)⁽³⁾

น้ำยางข้น หมายถึง น้ำยางที่ได้ผ่านการไล่น้ำออกไปบางส่วนเพื่อให้มีเนื้อยางเพิ่มขึ้นประมาณ 60% ของน้ำหนักยางทั้งหมด ทำให้ง่ายต่อการเก็บรักษาและขนส่ง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบจะมีความเสถียรมากขึ้น โดยน้ำยางข้นจะถูกจำแนกตามวิธีการผลิตและชนิดของสารรักษาคุณภาพที่ใช้

การผลิตน้ำยางข้นในทางการค้ามี 4 วิธี ดังนี้

1. วิธีทำให้เกิดครีม (Creaming) ซึ่งเป็นวิธีที่เก่าแก่ที่สุด โดยในปี ค.ศ. 1924 Traube ได้ทดลองผลิตน้ำยางข้นโดยใช้สารที่ทำให้เกิดครีม (Cream agent) ซึ่งได้แก่ โซเดียมหรือแอมโมเนียอัลจิเนต

(Sodium or ammonium alginate) เติมน้ำยางสด และคนให้เข้ากับน้ำยาง ที่ทิ้งไว้ระยะหนึ่งจะพบว่าน้ำยางแยกเป็น 2 ชั้น ชั้นล่างเป็นของเหลวที่มีส่วนของยางเพียงเล็กน้อยซึ่งจะถูกแยกออกไป ส่วนชั้นบนเป็นครีมที่มีเนื้อยางสูง ประกอบด้วยปริมาณของแข็งทั้งหมด (% Total solid content, %TRC) ประมาณ 61.5% และมีปริมาณเนื้อยางแห้ง (% Dry rubber content, %DRC) 60% หลังจากนั้นเติมแอมโมเนียลงไป 0.6-0.8% ของน้ำหนักยา เพื่อรักษาสภาพน้ำยางชั้น แล้วจึงบรรจุลงในถังที่มีความจุประมาณ 200 ลิตร

2. **วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuging machine)** ในปี ค.ศ. 1923 Utermark ได้ทดลองผลิตน้ำยางชั้นโดยวิธีหมุนเหวี่ยง (Centrifuging) ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในปัจจุบันอย่างกว้างขวาง ประมาณ 95% ของผลผลิตรวม และสามารถนำน้ำยางชั้นที่ได้ไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ยางสำเร็จรูปได้แทบทุกชนิด โดยทั่วไปเครื่องหมุนเหวี่ยงประกอบด้วยถ้วยเหวี่ยงแกนที่หมุนด้วยความเร็วประมาณ 7,000-8,000 รอบ/นาที ส่วนประกอบของเครื่องที่สัมผัสกับน้ำยางควรมีความทนทานต่อการกัดกร่อนของแอมโมเนียด้วย ซึ่งควรทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) น้ำยางชั้นที่ได้จะมีปริมาณของแข็งทั้งหมด 61.5% และมีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60-62% ส่วนที่เหลือเป็นของเหลวเจือจาง เรียกว่า "หางน้ำยาง" (Skim latex) ซึ่งมีเนื้อยางน้อยมาก และจะถูกแยกออกไป เมื่อได้น้ำยางชั้นมาแล้วจะปรับระดับแอมโมเนียในน้ำยางโดยผ่านแก๊สแอมโมเนียลงไป 0.6-0.8% ของน้ำยาง

3. **วิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodecanation)** ปี ค.ศ. 1937 Semperit ทดลองผลิตน้ำยางชั้นโดยใช้วิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า เนื่องจากน้ำยางสดเป็นของเหลวประเภทคอลลอยด์ ประกอบด้วยสารแขวนลอยหรืออิมัลชันของอนุภาคยางลอยตัวอยู่ในของเหลวที่เป็นตัวกลาง การเคลื่อนไหวของอนุภาคเหล่านี้จะเกิดอย่างต่อเนื่องตามประจุไฟฟ้าที่มีอยู่ เนื่องจากอนุภาคยางมีประจุเป็นลบจึงวิ่งเข้าหาขั้วบวก ซึ่งทำโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงในน้ำยาง ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นภายในเซลล์ อนุภาคของยางจะเคลื่อนเข้าจากที่เป็นขั้วบวกซึ่งอยู่ใกล้ที่สุด ทำให้อนุภาคของยางอยู่รวมกันหนาแน่นจนเกิดเป็นน้ำยางชั้นและลอยตัวขึ้นสู่ด้านบน วิธีนี้จะได้น้ำยางชั้นที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมด 62-63% และมีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60% หลังจากนั้นเก็บรักษาโดยเติมแอมโมเนีย 0.7% ของน้ำยาง

4. **วิธีทำให้น้ำระเหย (Evaporation)** ในปี ค.ศ. 1938 Revertex ได้ทดลองผลิตน้ำยางชั้นโดยวิธีการระเหยน้ำ ซึ่งมีเพียงการระเหยน้ำออกจากน้ำยางสดเท่านั้น ดังนั้นจึงต้องเติมสารที่ทำให้น้ำยางคงตัวและไม่ระเหิดลงไป ได้แก่ กลู (Glue) โฟแทสเซียมหรือสบู่ และป้องกันไม่ให้น้ำยางที่ผิวหน้าหรือบริเวณที่มีการระเหยน้ำเกิดการจับตัว การผลิตทำโดยกรองน้ำยางปกติ พร้อมทั้งเติมสารที่ทำให้คงตัวลงไป เช่น โฟแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 0.05% สบู่โฟแทสเซียมที่ทำจากน้ำมันมะพร้าว

(Potassium coconut oil) 2% หลังจากนั้นทำให้น้ำระเหยด้วยความร้อน โดยผ่านน้ำร้อนเข้าไปในถัง 2 ชั้น ที่มีน้ำยางอยู่ภายใน ขณะที่ถึงบรรจุ น้ำยางหมุนไปรอบๆ อากาศภายในถังจะถูกดูดออกไปพร้อมกับพาน้ำที่ระเหยจากน้ำยางออกไปให้เร็วที่สุด วิธีนี้จะได้น้ำยางชั้นที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมด 70-75% น้ำยางชั้นที่ได้มีความคงตัวสูง สามารถนำไปใช้ประโยชน์โดยการผสมกับสารที่มีความหนืดสูง เช่น การทำกาวและซีเมนต์ลาดถนน เป็นต้น

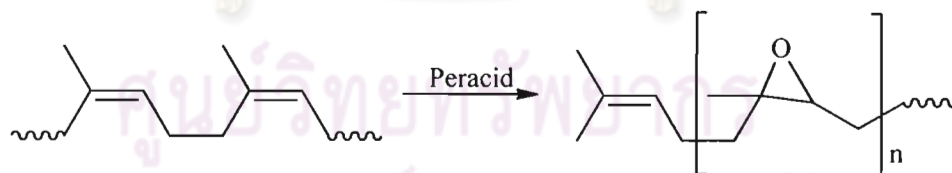
น้ำยางชั้นแบ่งได้เป็น 2 ประเภท

1. HA latex (High Ammonia latex) ใช้แอมโมเนียสูงถึง 0.7% เพื่อรักษาสภาพน้ำยาง
2. LA latex (Low Ammonia latex) ใช้แอมโมเนีย 0.2% ในน้ำยางและสารเคมี อื่นๆ เช่น boric acid 0.2 เปอร์เซนต์ santobrite 0.2% อยู่ด้วย เป็นต้น

น้ำยางชั้นสามารถนำไปแปรรูปเป็นยางวัตถุดิบขั้นต้น (Crude rubber) ได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับว่าจะต้องการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายประเภทใด น้ำยางชั้นจัดเป็นยางวัตถุดิบขั้นต้นชนิดหนึ่ง นอกจากน้ำยางชั้นแล้วยังมียางประเภทอื่นๆ อีกเช่น ยางแผ่น ยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางเครพและยางแท่ง เป็นต้น

2.2 ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)⁽⁴⁾

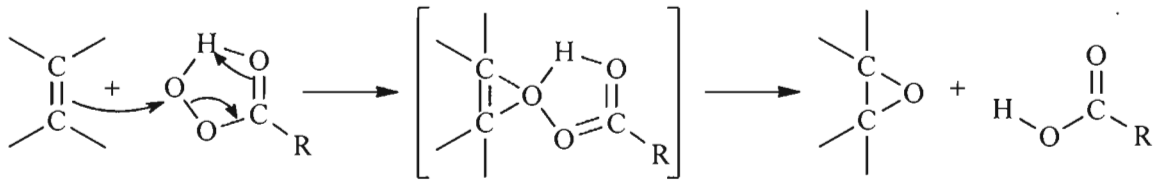
กระบวนการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติถูกค้นพบโดย Pummerer และ Burkard ในปี ค.ศ. 1922 ซึ่งยางทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ออกไซด์ (Peracid) ได้หมู่อีพอกไซด์ (Epoxy group) บนสายโซ่โมเลกุลของยาง ดังแสดงดังรูปที่ 2.2



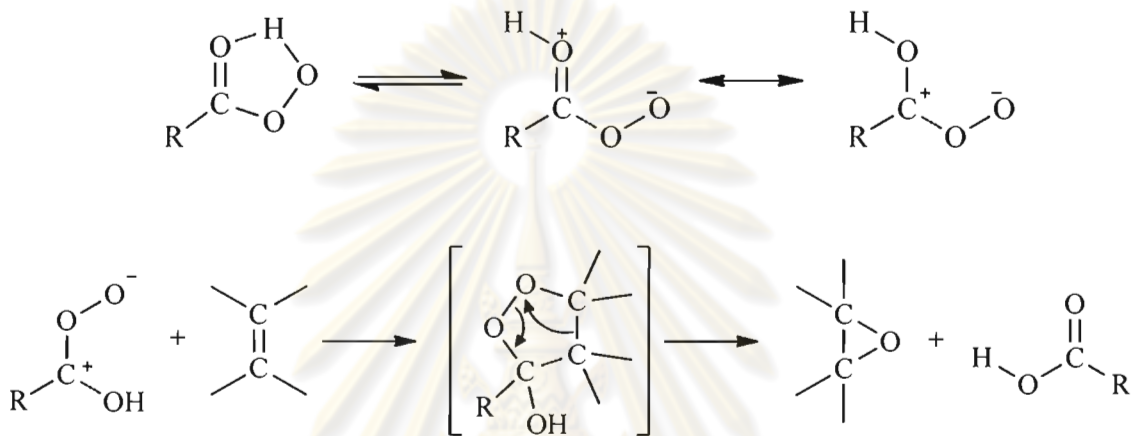
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ⁽⁴⁾

กลไกปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์ออกไซด์ อาจเป็นได้ 2 กลไก คือ

1. Molecular mechanism (หรือ 1,1-addition mechanism) เสนอครั้งแรกโดย Barlett เป็นกลไกเกี่ยวกับการเข้าเกาะของกรดเปอร์ออกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติดังนี้

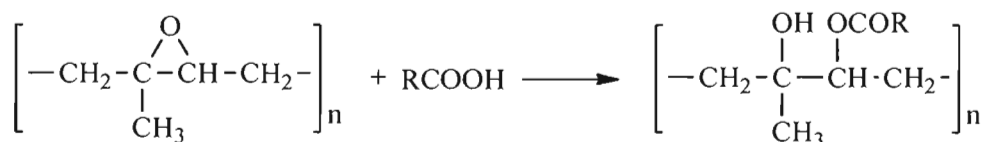


2. 1,3-Dipolar mechanism (หรือ 1,3-addition mechanism) เสนอโดย Kwart และ Hoffima กลไกนี้เกี่ยวกับปฏิกิริยาการเติมแบบ 1,3-Dipo ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ (จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี) บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนี้



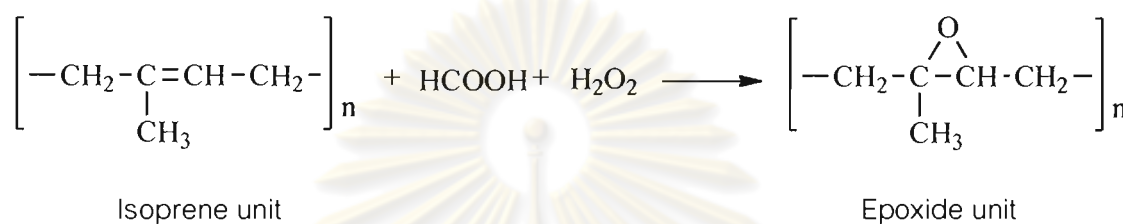
แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีการเปิดวงของหมู่เอพอกไซด์ วิธีนี้จึงไม่เป็นที่สนใจมากนัก และในช่วงยุคที่ 80 จึงเริ่มมีกระบวนการเอพอกซิเดชันโดยใช้กรดเปอร์ออกซีติกและกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งวิธีนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ปราศจากการเปิดวงของหมู่เอพอกไซด์

ในปี ค.ศ. 1985 Gelling⁽⁵⁾ พบว่าความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิของปฏิกิริยาเอพอกซิเดชันเป็นปัจจัยควบคุมปริมาณการเปิดวงที่เกิดขึ้น ซึ่งส่งผลถึงสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น เมื่อความเป็นกรด และ/หรืออุณหภูมิที่ใช้สูง ยางธรรมชาติที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรด ทำให้หมู่เอพอกไซด์เปิดออก กลายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์ ดังแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์⁽⁵⁾

วิธี "in situ" epoxidation ของน้ำยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก ซึ่งจะถูกใช้หมดในการทำปฏิกิริยากับหน่วยไอโซพรีนในน้ำยางเพื่อให้ได้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจให้สารอันตราย และป้องกันการแตกสลายของออกซิเจน ถูกคิดค้นขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1982 โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วที่อุณหภูมิห้องหรือที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



หลังจากที่ค้นพบวิธีนี้ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ได้กลายเป็นที่สนใจอีกครั้ง ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1988 เป็นต้นมา เนื่องจากการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผ่านปฏิกิริยา in situ epoxidation สามารถควบคุมภาวะในการทำปฏิกิริยาได้ง่าย ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง ประเทศมาเลเซียได้เริ่มผลิตยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในเชิงการค้าขึ้นมา 2เกรด คือ ENR-25 และ ENR-50 ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ประมาณ 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

2.1.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์^(6, 7)

ถ้ายางธรรมชาติอีพอกไซด์มีหมู่อีพอกไซด์ต่ำ (ต่ำกว่า 15 โมลเปอร์เซ็นต์) จะสามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีไทเทรตด้วย HBr ใน glacial acetic acid โดยใช้ crystal violet เป็น indicator แต่ถ้ามีหมู่อีพอกไซด์สูงจะสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectroscopy) โปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance) หรือการหาอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry)⁽⁸⁾

2.1.1.1 อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared Spectroscopy, IR)⁽⁹⁾

เทคนิคนี้ใช้วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของการเกิดหมู่อีพอกไซด์ ซึ่งฟังก์ชันของหมู่อีพอกไซด์จะปรากฏขึ้นที่ตำแหน่ง 870 และ 1240 cm^{-1} (การสั่นแบบเส้นของ C-O ของหมู่อีพอกไซด์) ในขณะที่ตำแหน่ง 835 cm^{-1} (จากการสั่นแบบงอของ C-H ใน cis-1,4-Polyisoprene) จะลดลง ดัง

แสดงในรูปที่ 2.4 และเปอร์เซ็นต์การอิพิออกซิเดชันสามารถคำนวณได้โดยอาศัยวิธีของ Devey และ Loadman⁽¹⁰⁾ ดังนี้

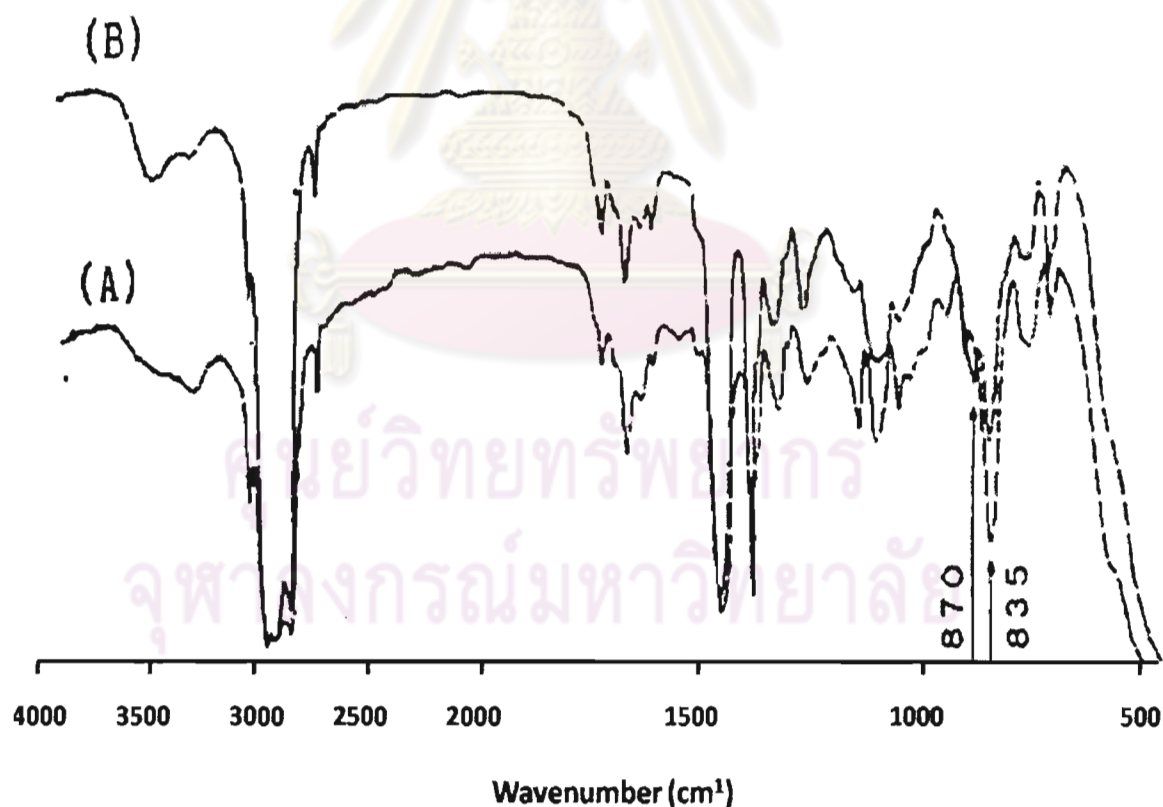
$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{870} + a_{835}}$$

เมื่อ Ar คือ ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสง

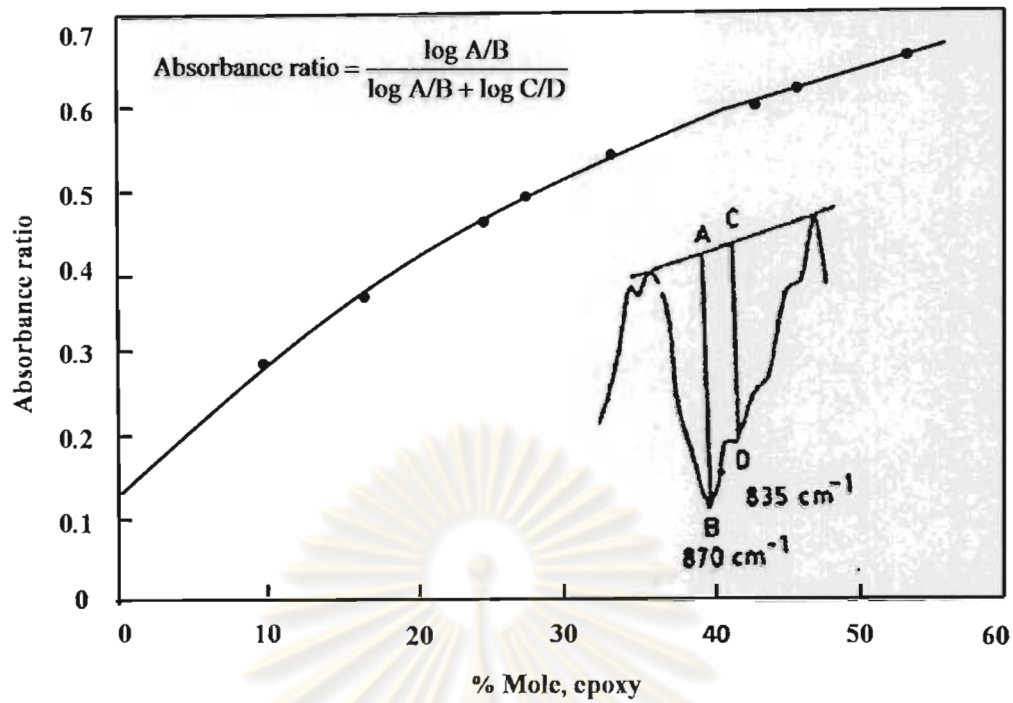
a_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}

a_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}

นำค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อิพิออกไซด์ โดยเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่พล็อตระหว่างค่าโมลเปอร์เซ็นต์อิพิออกไซด์กับอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น $870/835 \text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



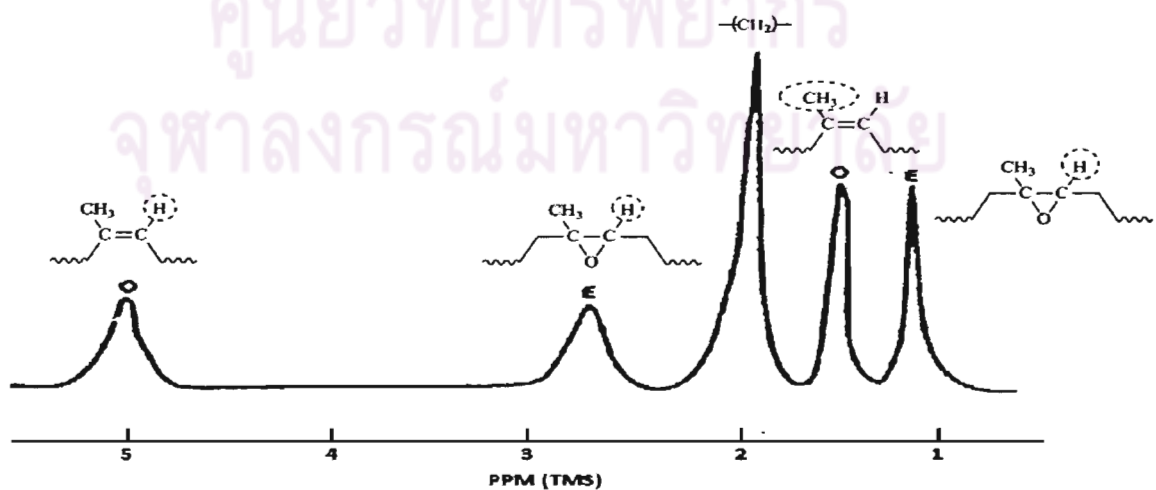
รูปที่ 2.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (B) ยางธรรมชาติอิพิออกซิไดซ์⁽¹⁰⁾



รูปที่ 2.5 กราฟมาตรฐานสำหรับหาโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของยาง ENR จากการวิเคราะห์ด้วย IR⁽¹⁰⁾

2.1.1.2 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance, ¹H-NMR)

เทคนิค ¹H-NMR เป็นวิธีที่รวดเร็วและให้ข้อมูลทางโครงสร้างที่เป็นประโยชน์อีกด้วย วิธีการวิเคราะห์คอมพาวด์อีพอกไซด์โดยเทคนิค ¹H-NMR ถูกพัฒนาเป็นครั้งแรกโดย Dubertaki⁷ และ Miles⁽¹¹⁾ วิธีนี้ใช้วิเคราะห์หาตำแหน่งของโปรตอน และยังใช้หาจำนวนโมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่อีพอกไซด์ได้อีกด้วย ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ¹H-NMR สเปกตรัมของ ENR-50⁽⁶⁾

$^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม เป็นการสนับสนุนตำแหน่งของโปรตอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติ อีพอกซีไดซ์ เพื่อยืนยันว่าเป็นยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จริง การคำนวณหาจำนวนโมลเปอร์เซ็นต์ของ หมู่อีพอกไซด์ทำได้โดยการเปรียบเทียบพื้นที่ใต้เส้นโค้งระหว่างสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm เป็น สัญญาณของโปรตอนบนคาร์บอนที่วงอีพอกไซด์ (-CH- ที่ต่อกับ -O-) และตำแหน่ง 5.14 ppm เป็น สัญญาณโปรตอนโอเลฟินของโมเลกุล cis-1,4-polyisoprene ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH-}$) โดยมีสูตรคำนวณดังนี้

$$\text{Mol \% epoxide} = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}} \times 100$$

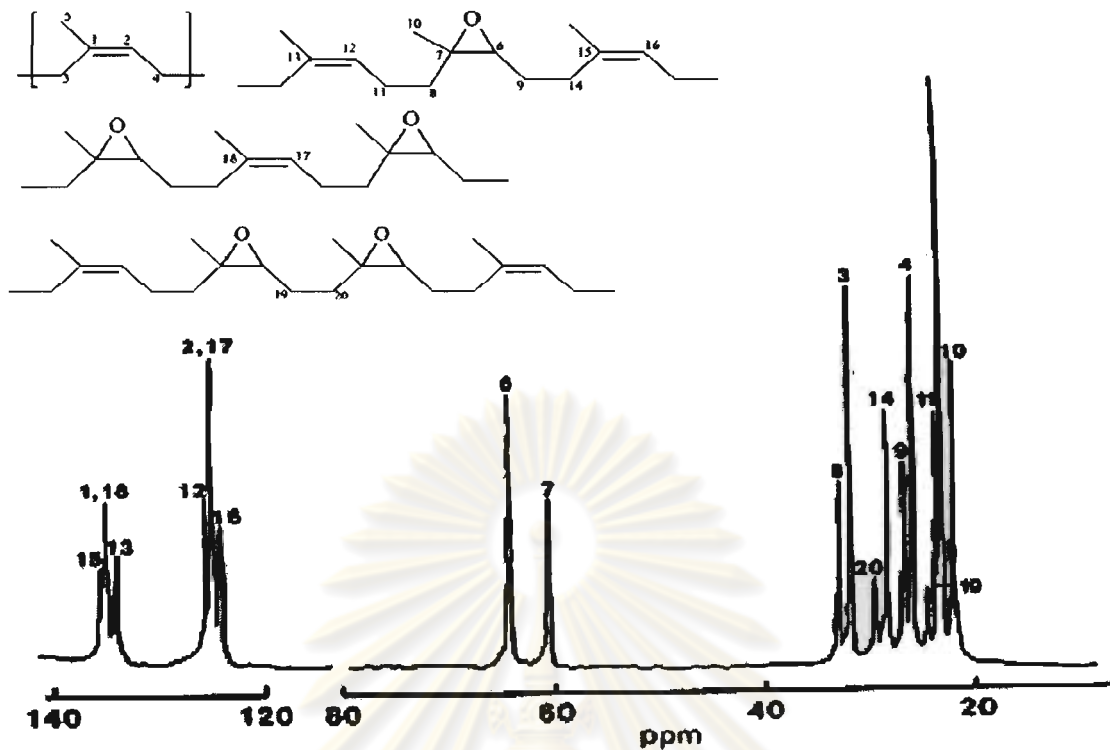
เมื่อ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm

$A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.14 ppm

จากตัวอย่างในรูปที่ 2.6 เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ใต้พีกที่ตำแหน่งทั้งสองจะมีค่าเท่ากัน แสดงว่า เป็นผลิตภัณฑ์ของยาง ENR-50 คือ มีพันธะคู่ที่เปลี่ยนไปเป็นวงแหวนอีพอกไซด์เท่ากับพันธะคู่ที่ยังไม่ได้ เกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน

2.1.1.3 คาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Carbon Nuclear Magnetic Resonance $^{13}\text{C-NMR}$)

เทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ ใช้ศึกษาหาตำแหน่งของคาร์บอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ตัวอย่างผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 2.7 จากรูปที่ 2.7 จะสังเกตได้ว่า คาร์บอนแต่ละตำแหน่งใน โครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ นั้นมีความแตกต่างกันอย่างมาก ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การ เกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันมีการกระจายทั่วไปในโครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์และกระจาย แบบสุ่ม (Random) คือ ไม่เป็นระเบียบ



รูปที่ 2.7 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ ENR-20⁽⁶⁾

2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์

ในปี ค.ศ. 1985 Baker, Gelling และ Newell⁵ ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว โดยใช้ยางอิพ็อกซีไดซ์ที่มีปริมาณอิพอกไซด์ 10 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าเมื่อปริมาณของหมู่อิพอกไซด์เพิ่มขึ้น จะทำให้อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียสโดยประมาณ ต่อโมลเปอร์เซ็นต์หมู่อิพอกไซด์ ซึ่งส่งผลให้สมบัติการกระดอนของ ENR-50 ลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งจะแสดงสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ เมื่อระดับอิพอกไซด์เพิ่มขึ้นสมบัติการกระดอนที่อุณหภูมิห้องจะลดลงทำให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์เป็นยางที่มี damp สูง และที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์จะมีสมบัติการกระดอนสูงเหมือนยางธรรมชาติ

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์
เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์⁽⁴⁾

	NR	ENR-50	ENR-25	ENR-10	NBR
Cure, min at 150°C	45	22	40	50	50
Tensile strength, MPa	27	27.3	25.6	25.4	15.3
Elongation at break, %	550	565	580	515	365
Modulus at 300%, MPa	7.7	8.7	6.7	8	9
Hardness, IRHD	59	58	52	54	61
Resilience at 23 °C, %	78	24	59	73	32
Fatigue, 50-150%					
Extension, kcs	1300	317	615	>1380	35
Goodrich HBU, °C	43	51	45	32	88

ถึงแม้ยางธรรมชาติจะถูกดัดแปรทำให้ได้ ENR-50 แต่ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ยังสามารถเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (Strain induced crystallization) ได้ ดังนั้นจึงทำให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์มีความทนแรงดึงสูง ในปี ค.ศ. 1983 Davies และคณะ¹² ได้ทำการศึกษายางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction พบว่าปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชันเป็น stereospecific จึงทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มี cis-1,4 configuration โดยออกซิเจนอะตอมของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์สามารถลงได้พอดีกับ crystal lattice ของยางธรรมชาติโดยไม่ทำให้เกิดความเครียดขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อมีปริมาณอีพอกไซด์มากกว่า 50 โมลเปอร์เซ็นต์ปริมาณความเป็นผลึกจะลดลง

จากตารางที่ 2.3 กระบวนการอีพ็อกซิเดชันช่วยปรับปรุงความต้านทานต่อตัวทำละลาย และน้ำมันของยางธรรมชาติ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยาง ENR-25 และ ENR-50 ในน้ำมัน ASTM No. 1-3 พบว่ายาง ENR-25 เหมาะที่จะนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่การใช้งานไม่ต้องสัมผัสกับน้ำมันมากนัก ส่วนยาง ENR-50 มีความต้านทานน้ำมันเทียบเท่ากับยางไนไตรล์ (ระดับกลาง) จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังนี้ สายยางดูดน้ำมัน, seal, oil-well pipe protector และอื่นๆ

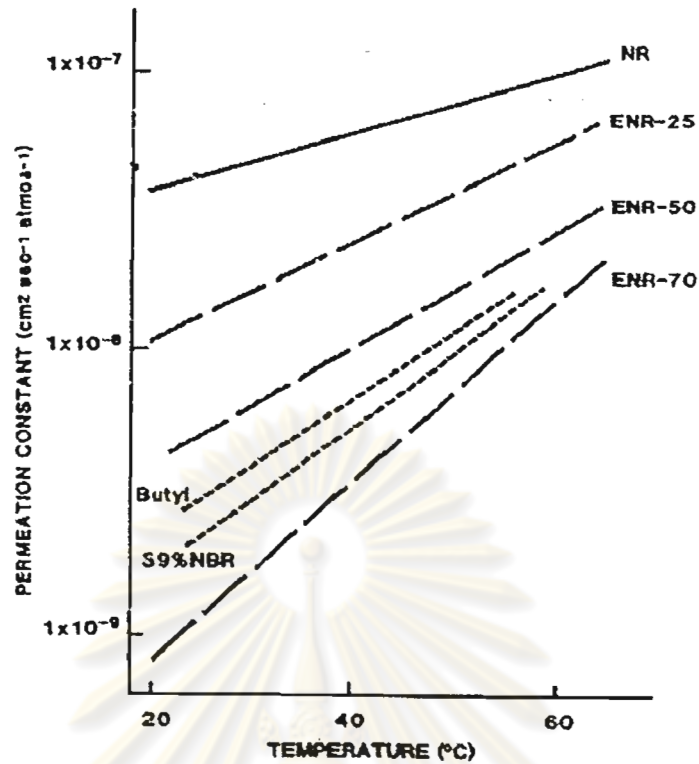
ตารางที่ 2.3 ความทนทานน้ำมันของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซอชนิดต่างๆ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์⁽⁴⁾

	% ของปริมาตรที่เพิ่มขึ้น (4 วัน ที่ 23 °C)			
	NR	ENR-25	ENR-50	NBR
ASTM No. 1 oil	15	12	0.1	0.2
ASTM No. 2 oil	28	3	0.6	0.3
ASTM No. 3 oil	78	40	1.1	0.7

นอกจากนี้กระบวนการอีพ็อกซีเคชันยังลดความสามารถในการซึมผ่านของอากาศ เพื่อศึกษาถึงศักยภาพของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซอในการนำไปใช้เป็นยางใน รูปที่ 2.8 แสดงค่าคงที่ของการซึมผ่านของอากาศผ่านยาง ENR-25 ENR-50 และ ENR-70 เปรียบเทียบกับยางบิวทิลและยางไนไตรล์ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ 39 เปอร์เซ็นต์ ที่ช่วงอุณหภูมิ 20-60 องศาเซลเซียส (สำหรับการนำไปใช้งานในด้าน tire, tube และ liner การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง) ถึงแม้ว่าที่ 70 โมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกซีไคซอจะปรับปรุงความสามารถในการซึมผ่านของอากาศจนมีความสามารถใกล้เคียงกับยางบิวทิล แต่อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติการใช้ยาง ENR-50 ก็เพียงพอแล้ว

ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซอสามารถเสริมแรงด้วยซิลิกาได้ (ไม่ต้องใช้ Coupling agent) มีการรายงานว่าทั้งยาง ENR-25 และ ENR-50 จะให้สมบัติที่เหมือนกันเมื่อเสริมแรงด้วยซิลิกาและคาร์บอนแบล็ก เช่น N330 ดังแสดงในตารางที่ 2.4 โดยความแข็ง มอดุลัส และสมบัติความทนแรงดึงมีค่าใกล้เคียงกันสำหรับสารเสริมแรงทั้ง 2 ชนิด นอกจากนี้ยังมีความคล้ายกันทางด้านลักษณะความทนต่อการสึกหรอ และทนความร้อนสะสม ซึ่งเป็นส่วนสำคัญสำหรับการนำไปใช้งานอุตสาหกรรมรองเท้าและยางรถยนต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.8 ค่าคงที่ของการซึมผ่านของอากาศที่อุณหภูมิต่างๆ ของยางแต่ละชนิด⁽⁴⁾

ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบยางธรรมชาติที่ออกซิไดซ์ซึ่งผ่านการวัลคาไนซ์แล้วที่มีซิลิกาและคาร์บอนแบล็กเป็นสารตัวเติม⁽⁴⁾

	ENR-25		ENR-50	
	คาร์บอนแบล็ก ^a	ซิลิกา ^a	คาร์บอนแบล็ก ^a	ซิลิกา ^a
Hardness, IRHD	69	67	73	68
Modulus at 300%, MPa	12.4	12.8	13.5	12.6
Tensile strength, MPa	25.4	21.0	24.5	22.4
Elongation at break, MPa	435	405	500	435
Abrasion, Akron, min/500rev	14	15	11	14
DIN, mm	272	250	278	289
Goodrich heat build-up, from 100 °C	7	7	23	19

^a 50 phr คาร์บอนแบล็ก (N330) หรือ 50 phr ซิลิกา (Hi-Sil 233)

2.3 สารตัวเติม (Filler for rubber)⁽¹⁾

สารตัวเติม (Fillers) เป็นหนึ่งในสารเติมแต่งที่สำคัญที่สุดของยางเนื่องจากสารตัวเติมเป็นวัสดุที่มีราคาถูก เทียบกับยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ ซึ่งมีราคาแพง สามารถใช้ผสมในยางเพื่อเพิ่มปริมาณของยางผสมสูตรหรือผลิตภัณฑ์ยาง นั่นคือเป็นการลดต้นทุนการผลิตนั่นเอง นอกจากนี้สารตัวเติมบางชนิดยังสามารถ “เสริมแรง” (Reinforcement) ให้กับยาง กล่าวคือทำให้พอลิเมอร์ที่ผสมกับสารตัวเติมมีความแข็งแรงสูงขึ้น บางชนิดสามารถทำให้ยางผสมสูตรมีความแข็งแรงมากขึ้นกว่า 10 เท่า จึงไม่เป็นที่สงสัยเลยว่าเหตุใดสารตัวเติมชนิดเสริมแรงจึงเป็นที่นิยม และมีการใส่สารตัวเติมปริมาณมาก (ประมาณ 50-80 phr) สารตัวเติมสามารถแบ่งได้ 2 ชนิด

1. สารตัวเติมชนิดเสริมแรง (Reinforcing fillers) ทำหน้าที่เพิ่มหรือลดต้นทุนการผลิต และช่วยเสริมแรงทำให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์เพิ่มสูงขึ้น สารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่สำคัญได้แก่ เขม่าดำหรือคาร์บอนแบล็ค (Carbon black) ซิลิกา (Silica) ฯลฯ
2. สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรง (Non-reinforcing fillers) ทำหน้าที่เพิ่มปริมาณหรือลดต้นทุนการผลิตอย่างเดียว ไม่ช่วยเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรงได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ดินขาว (Kaolin หรือ Clay) ฯลฯ

ในอุตสาหกรรม สารตัวเติมที่นิยมใช้มากที่สุดคือ คาร์บอนแบล็ค เนื่องจากมีราคาถูกและช่วยเสริมแรงอย่างมากให้กับยาง ข้อจำกัดของการใช้คาร์บอนแบล็ค คือได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสีดำเท่านั้น จึงมีการใช้สารตัวเติมชนิดอื่น เช่น ซิลิกา ดินขาว และแคลเซียมคาร์บอเนต ในผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องการสี

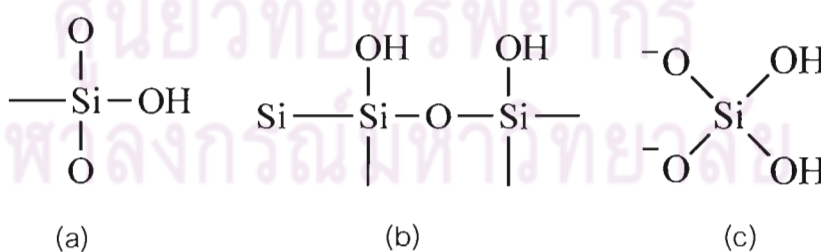
ในงานวิจัยนี้สนใจใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมซึ่งสามารถเสริมแรงได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวเติมสีไม่ดำชนิดอื่นๆ เนื่องจากซิลิกามีขนาดอนุภาคเล็ก และมีสูตรโครงสร้างเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ข้อดีของซิลิกาคือช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของยางเช่น เพิ่มความต้านทานฉีกขาด (Tear strength) ลดความร้อนสะสม (Heat buildup) เพิ่มความต้านทานการขัดถู (Abrasion resistance) และเพิ่มการยึดเกาะ (Adhesion) กับองค์ประกอบอื่นๆ ในยาง เป็นต้น ในการใช้งานซิลิกานิยมใช้สารคู่ควบ (Coupling agents) เช่น สารประกอบไฮลเลน (Silane coupling agent) เคลือบผิวอนุภาคซิลิกา เพื่อเพิ่มความแข็งแรงในการยึดเกาะระหว่างวัฏภาค ทำให้สมบัติของยางดีขึ้น

2.4 ซิลิกา (Silica)⁽¹⁾

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่ได้จากธรรมชาติและการสังเคราะห์ สมบัติของซิลิกาขึ้นกับหลายปัจจัย ได้แก่ ขนาดของอนุภาค และพื้นที่ผิว ปริมาณน้ำในโครงสร้าง (Extent of hydration) และสมบัติทางกายภาพ เช่น pH องค์ประกอบทางเคมี การดูดซับทางเคมี (Oil adsorption)

เนื่องจากซิลิกาประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอนและออกซิเจน จึงมีหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol group, -Si-OH) ชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 2.9 บนพื้นที่ผิวของอนุภาคซิลิกา ปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นที่ผิวจะมีผลโดยตรงต่อปริมาณน้ำที่สามารถเกาะติดบนพื้นผิว และยังมีผลต่อความเป็นกรดบนพื้นผิวของซิลิกาด้วย จากความมีขั้วหรือความชอบน้ำ (Hydrophilic) ของซิลิกา ทำให้สารตัวเติมชนิดนี้สามารถเสริมแรงได้ดีในยางที่มีขั้ว เช่น ยางไนไตรล์ (NBR) หรือยางคลอโรพรีน (CR) มากกว่ายางที่ไม่มีขั้วเช่น ยางธรรมชาติ และยางเอสปีอาร์ (SBR) ซิลิกาสามารถแบ่งได้ 2 ชนิดดังนี้

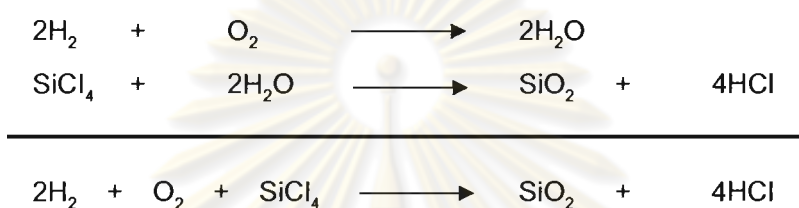
1. ซิลิกาจากธรรมชาติหรือซิลิกาชนิดบด (Ground Silica) เป็นซิลิกาที่ได้จากธรรมชาติ โดยการขุดจากเหมืองแล้วทำการบดให้มีขนาดเล็ก เป็นผลึกโดยธรรมชาติ ซิลิกาชนิดบดนิยมใช้เติมเพื่อลดต้นทุนเนื่องจากมีราคาถูกและช่วยเพิ่มสมบัติการทนความร้อน (Heat resistance) สามารถแบ่งย่อยได้เป็นสามชนิด ได้แก่ ซิลิกากลึก (Crystalline silica) ซิลิกากลึกเล็ก (Microcrystalline silica) และซิลิกาไดอะตอมเมเชียส (Diatomaceous silica)
2. ซิลิกาสังเคราะห์ (Synthetic silica) มีลักษณะเป็นผงสีขาวขนาดเล็ก สามารถแบ่งย่อยได้เป็นสามชนิดคือ ซิลิกาชนิดไอ (Fumed silica) ซิลิกาชนิดตกตะกอน (Precipitated silica) และซิลิกาชนิดเจล (Gel silica)



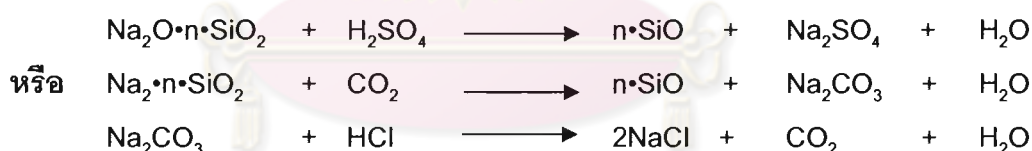
รูปที่ 2.9 หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา (a) Isolated silanol group (b) Vicinal silanol group (c) Geminal silanol group⁽¹⁾

2.4.1 การผลิตซิลิกาสังเคราะห์⁽¹⁰⁾

ซิลิกาชนิดไอ (Fumed silica) เตรียมโดยกระบวนการทำให้เป็นไอที่อุณหภูมิสูง ซิลิกาชนิดไอเตรียมขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1941 โดย Dr. Harry Klopfer นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันเพื่อหาสารตัวเติมเสริมแรงสีขาวที่มีสมบัติเทียบได้กับคาร์บอนแบล็ค ปัจจุบันซิลิกาชนิดไอเตรียมได้จากซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (Silicon tetrachloride, SiCl_4) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในเปลวไฟของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ หรือสูงกว่านั้น คิวน์หรือไอของผลิตภัณฑ์จะควบแน่นกลายเป็นซิลิกาขนาดเล็กมาก (ประมาณ 20 nm) ปฏิกิริยาการเตรียมแสดงได้ดังนี้



ซิลิกาชนิดตกตะกอน (Precipitated silica) เตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาของสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate) กับกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) หรือของผสมของคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) ภายใต้สภาวะที่เป็นเบส ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



ซิลิกาชนิดเจล (Gel silica) เป็นซิลิกาสังเคราะห์ที่เก่าแก่ที่สุด โดยบริษัท Davison เป็นบริษัทแรกที่ผลิตขึ้นในทางการค้า เมื่อปี ค.ศ. 1920 โดยเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารละลายโซเดียมซิลิเกตกับกรดซัลฟิวริก ภายใต้สภาวะที่เป็นกรด ปฏิกิริยาการเตรียมแสดงดังดังนี้



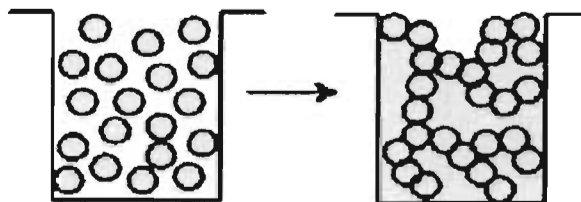
2.4.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเสริมแรงของซิลิกา⁽¹³⁾

ปัจจุบัน ซิลิกาชนิดที่นิยมนำมาใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมยางคือ ซิลิกาชนิดตกตะกอน ซึ่งสามารถ แบ่งออกได้เป็นหลายเกรด ซิลิกาแต่ละเกรดจะแตกต่างกันตามขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ

(Primary particle size) หรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) โดยทั่วไปซิลิกาเกรดที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิเล็กหรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะช่วยเสริมแรงให้แก่ยางได้ดีกว่าซิลิกาเกรดที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิใหญ่หรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ นอกจากปัจจัยดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังมีปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเสริมแรงของซิลิกา คือลักษณะทางเคมีของพื้นผิวซิลิกา (Surface chemistry) เพราะซิลิกาทุกเกรดที่นำมาใช้เป็นสารตัวเติมในยางล้วนแล้วแต่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) อยู่ที่พื้นผิวในปริมาณมาก ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้ค่อนข้างว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและมีความเป็นขั้วค่อนข้างสูง จึงส่งผลทำให้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่มีความเป็นขั้วสูง ด้วยเหตุนี้ ซิลิกาจึงผสมให้เข้ากับยางชนิดต่างๆ ได้ยาก เพราะยางส่วนใหญ่จะไม่มีขั้วหรือมีความเป็นขั้วต่ำ เมื่อผสมซิลิกาลงไปในยางจึงทำให้อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างยางกับซิลิกามีค่าค่อนข้างต่ำ ประสิทธิภาพในการเสริมแรงของซิลิกาจึงต่ำกว่าคาร์บอนแบล็คเมื่อเปรียบเทียบที่พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากัน

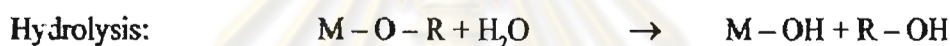
2.4.3 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง

เนื่องจากบนพื้นผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลปริมาณมาก ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้จะทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกัน (Filler-filler interaction) สูง ทำให้ซิลิกาอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เรียกว่า แอกลอเมอเรต (Agglomerate) อย่างเหนียวแน่นเพราะอันตรกิริยาหรือแรงดึงดูดที่ยึดกลุ่มก้อนซิลิกาเข้าด้วยกันคือพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ซึ่งมีความแข็งแรงค่อนข้างมาก ด้วยเหตุนี้ซิลิกาจึงกระจายตัวในยางได้ยากกว่าคาร์บอนแบล็ค สำหรับกรณีที่เติมซิลิกาลงไปในยางปริมาณค่อนข้างมาก กลุ่มก้อนของซิลิกาก็จะเข้ามาอยู่ใกล้กันมากจนทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาด้วยกัน เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า "โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติม" (Filler-filler network) โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติมนี้ทำให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดสูงขึ้น ส่งผลให้กระบวนการผลิตเป็นไปด้วยความยากลำบากและทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการผลิตมากยิ่งขึ้น จากปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดยการใช้สารคู่ควบไฮโดรเจน ซึ่งการเติมสารคู่ควบไฮโดรเจนลงไปจะทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางและซิลิกาสูงขึ้นเพราะสารคู่ควบไฮโดรเจนประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันเคมี 2 หมู่ที่แตกต่างกัน คือหมู่อัลคอกซี (Alkoxy group) เช่น หมู่เมทอกซี (-OCH₃) หรือ หมู่เอทอกซี (-OC₂H₅) และหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ (Organo-functional group) แสดงดังรูปที่ 2.10 หรือทำการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา (In situ silica) ในเนื้อยางผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ของเตตระเอทอกซีไฮโดรเจน (Tetraethoxysilane, TEOS) ถือเป็นอีกเทคนิคหนึ่งซึ่งส่งผลให้อินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้สามารถกระจายตัวได้ดีมากขึ้นในเนื้อยางคอมปาวด์⁽¹⁴⁾



รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนสถานะจากโซลเป็นเจล⁽¹⁵⁾

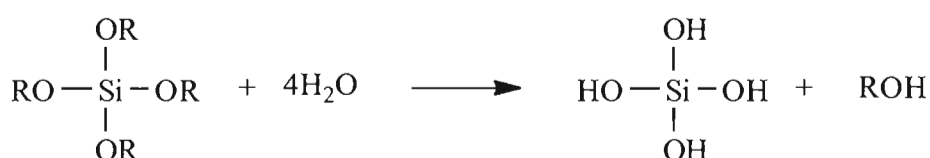
ปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ Hydrolysis, Water condensation และ Alcohol condensation มีปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ pH ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลน้ำต่อโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ ในสภาพที่ต่างกันจะทำให้โซลและเจลที่ได้มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน ปฏิกิริยา Hydrolysis, Water condensation และ Alcohol condensation ของกระบวนการโซล-เจลแสดงดังต่อไปนี้



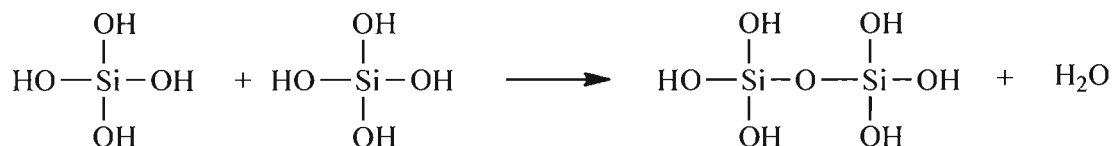
เมื่อ M แทนโลหะ ได้แก่ Si, Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ OR แทน Alkoxy group

ขั้นตอนแรกในการทำโซล-เจล คือการผสมสารตั้งต้น (Precursor) กับน้ำ สารตั้งต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการโซล-เจล เป็นสารประกอบโลหะและกึ่งโลหะที่ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Metal alkoxide เป็นสารตั้งต้นที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เช่น Tetramethoxysilane (TMOS) และ Tetraethoxysilane (TEOS) ส่วน Alkoxide ชนิดอื่น เช่น Aluminate, Titanate และ Borate มีใช้กันอย่างแพร่หลายโดยมักจะใช้ร่วมกับ Tetraethoxysilane เช่น

Si(OR)_4 ซึ่ง R คือ CH_3 (TMOS), C_2H_5 (TEOS) หรือ C_3H_7 จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสน้ำ ดังปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



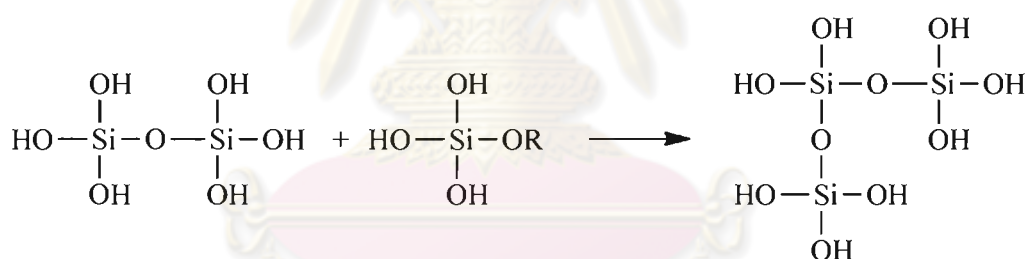
และในขณะเดียวกันก็จะเกิดก็จะเกิดปฏิกิริยาcondensation reaction : Water condensation reaction



หรือ Alcohol condensation reaction



สารประกอบที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาcondensation reactionต่อไปจนกลายเป็น Silica Network อยู่ในสถานะที่เรียกว่า เจล จึงเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาโพลีcondensation reaction



ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะที่เป็นซิลและเจล เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งจะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ เช่น fiber, aerogel, xerogel, powder, และ coating film เป็นวัสดุพิเศษสำหรับอุตสาหกรรม

การนำเทคโนโลยีซิล-เจลมาใช้ประโยชน์สามารถทำได้หลายรูปแบบ เช่น อยู่ในรูปของผงละเอียด ฟิล์มบาง เส้นใย และ วัสดุก้อน เป็นต้น ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ แนวโน้มการนำเทคโนโลยีดังกล่าวมาใช้ในเชิงพาณิชย์มีความเป็นไปได้สูง เนื่องจากกระบวนการซิล-เจลเป็นเทคโนโลยีการผลิตที่ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นกระบวนการซิล-เจลสามารถทำได้ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการจนถึงระดับอุตสาหกรรม

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

D.R. Burfield และคณะ⁽¹⁶⁾ ศึกษาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์โดยใช้โบรมไฮไดริน (Bromohydrin) เป็นสารตัวกลาง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และกรดเปอร์อะซิติก (Peracetic acid) เป็นตัวทำปฏิกิริยา ผลการศึกษาทางจลนพลศาสตร์พบว่า ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสองและพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 56.2 กิโลจูลต่อโมล ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้มีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และค่าความหนาแน่นมีค่าที่เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ นอกจากนี้พบว่าการบวมตัวด้วยตัวทำละลาย (Solvent swelling) ที่มีขั้วและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ดีขึ้นเมื่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้น

S.C. NG และ L.H. Gan⁽¹⁷⁾ ศึกษาปฏิกิริยา in situ epoxidation ในน้ำยางธรรมชาติโดยใช้กรดฟอร์มิกในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ แต่เนื่องจากกรดฟอร์มิกมีความเป็นกรดสูง ดังนั้นทำให้งวนออกซิเรนที่อยู่ในยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์เปิดออกเกิดเป็นไฮดรอกซีฟอรัมและไกลคอล ในกรณีนี้ น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ได้จะจับตัวเป็นก้อนภายใน 2 ชั่วโมง และถ้าทำปฏิกิริยาต่อไปจะเกิดวงแหวนเตตระไฮโดรฟูแรน ส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางด้วยพันธะอีเทอร์ของเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran)

Y. Heping และคณะ⁽¹⁸⁾ ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ ที่มีสัดส่วนปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่างกัน จากปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal degradation temperature) และพลังงานการกระตุ้น (Activation energy) น้อยสุดที่ใช้ในการสลายตัวของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ทำให้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ

เจริญ นาคะสรรค์ และคณะ⁽¹⁹⁾ ได้เตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ โดยใช้ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงทำปฏิกิริยากับกรดฟอร์มิก โดยใช้สบู่นอนไอออนิกเป็นสารเพิ่มเสถียรภาพของน้ำยาง และพิสูจน์การเกิดหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลของยางธรรมชาติ และวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR พบตำแหน่งของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 870 และ 1240 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโมเลกุลของยางธรรมชาติขึ้นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ และมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณหมู่อีพอกไซด์

U.N. Okwu และคณะ⁽²⁰⁾ ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์และดัดแปลงด้วยการเติมกรดไทโกลโคลลิก (Thioglycolic, TGA) เพื่อดัดแปลงยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ไปเป็นยาง ENR-

TGA ร้อยละ 17 ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ และได้นำ ENR-TGA ที่มีอัตราส่วน 10 phr ผสมกับยางธรรมชาติ หลังจากนั้นนำยางที่ผสมมาเติมคาร์บอนแบล็ค (Carbon black) และทำการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-efficient vulcanization) ส่งผลให้ค่าโมดูลัส (Modulus) เพิ่มขึ้นร้อยละ 46 ต่ำความแข็ง ความต้านทานต่อการบวมตัวด้วยตัวทำละลายและน้ำมันดีเซล เนื่องจากการเติมยาง ENR-TGA ผสมกับยางธรรมชาติ มีสมบัติเหมือนการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยเรซิน แต่ทำให้ค่าการยืดตัวก่อนขาด และความต้านทานต่อแรงดึงลดลง เพราะความเป็นผลึกของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ลดลง

Bandyopadhyay A. และคณะ⁽²¹⁾ ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างและสมบัติของยางธรรมชาติที่เกิดการอีพ็อกซีไดซ์และเสริมแรงโดยซิลิกาโดยใช้เทคนิคโซล-เจลของเตตระเอทอกซีไซเลน ได้แก่ ตัวทำละลาย อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน ผลจากการทดลองพบว่าตัวทำละลายชนิดเตตระไฮโดรฟูแรน ส่งผลให้ปริมาณซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับคลอโรฟอร์ม และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เพราะความสามารถในการรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกับน้ำน้อยกว่า นอกจากนี้พบว่าอนุภาคของซิลิกากระจายตัวได้ดีที่อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทอกซีไซเลนต่อน้ำเท่ากับ 1:2 ในสารละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยากันระหว่างพอลิเมอร์และสารตัวเติม

Yoshikai K. และคณะ⁽²²⁾ ศึกษาการเสริมแรงของอินทิลูซิลิกาที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซล-เจลในน้ำยางสไตรีนบิวทาไดอีนและน้ำยางไนไตรล์ โดยมีเตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้นในการเกิดซิลิกา พบว่าปริมาณของเตตระเอทอกซีไซเลนและอัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทอกซีไซเลนต่อน้ำมีผลต่อปริมาณ ขนาด และประสิทธิภาพในการเสริมแรงของอินทิลูซิลิกา เมื่อใช้อินทิลูซิลิกาเป็นสารเสริมแรงพบว่าค่าทนทานต่อแรงดึงสูงสุด (Tensile strength) ถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากแรงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างยางธรรมชาติและอนุภาคซิลิกาสูงขี้นนั่นเอง

Tangpasuthadol V. และคณะ⁽²³⁾ ศึกษาคุณสมบัติของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นภายในน้ำยางธรรมชาติ อนุภาคซิลิกานี้เกิดขึ้นด้วยกระบวนการโซล-เจลที่ 50 องศาเซลเซียสของเตตระเอทอกซีไซเลนผสมกับน้ำยางธรรมชาติซึ่งเป็นน้ำยางที่มีเนื้อยางอยู่ประมาณ 60% การเปลี่ยนรูปจากเตตระเอทอกซีไซเลนไปเป็นซิลิกาเกิดได้เกือบร้อยละเก้าสิบและได้ขนาดอนุภาคประมาณ 100-200 nm จากการตรวจด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน นอกจากนี้ได้ทำการออกแบบวิธีการทางสถิติชื่อ "การออกแบบแบบแฟกตอเรียลสองระดับ" สำหรับศึกษาอิทธิพลของปริมาณ เตตระเอทอกซีไซเลน แอมโมเนีย และเวลาคงรูปต่อสมบัติเชิงกลของยางคอมพอสิต สามารถเตรียมคอมพอสิตที่มีซิลิกา 19% และพบว่าคอมพอสิตที่มีอินทิลูซิลิกาให้ค่าเวลาในการคงรูป

สั้นลงและเทนไซล์มอดุลัส (Tensile modulus) สูงขึ้นกว่ายางคอมพอสิตที่ใช้ซิลิกาเกรดการค้าและทำการผสมแบบดั้งเดิม (Conventional mixing)

A.S. Hashim และคณะ⁽¹⁴⁾ ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่อยู่ในรูปยางแห้งมาเสริมแรงด้วยซิลิกาที่สังเคราะห์โดยผ่านกระบวนการโซล-เจลของเตตระเอทอกซีไฮเลน โดยชั้นแรกนำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์มาเคลือบด้วยอะมิโนโพรพิลไทรเอทอกซีไฮเลน (3-Aminopropyltriethoxysilane, APS) โดยให้ความร้อนที่ 180 องศาเซลเซียส สำหรับเวลาที่ใช้ในการคงรูป (Cure time) และนำมาทำปฏิกิริยาโซล-เจล ของเตตระเอทอกซีไฮเลนในสารละลายบิวทิลเอมีน (Butylamine) พบว่ามีปริมาณซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ร้อยละ 28 และอัตราการเปลี่ยน (Conversion) มากกว่าร้อยละ 60 จากการเสริมแรงยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ด้วยซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์มีความแข็งแรงกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์วัลคาไนซ์ทั่วไป โดยค่าความเค้น (Stress) ความเครียด (Strain) และสมบัติพลวัต (Dynamic mechanical properties) ดีขึ้น เนื่องจากการเชื่อมโยงพันธะระหว่างซิลิกากับยาง ENR-APS ในกระบวนการโซล-เจล

Poompradub S. และคณะ⁽²⁴⁾ ศึกษาการเตรียมอินทิทูลิกาในสารละลายยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล เพื่อแก้ปัญหาการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกาในตัวยางธรรมชาติเมื่อปริมาณของอินทิทูลิกามีปริมาณสูงกว่า 50 ส่วนในร้อยละ โดยการศึกษาผลของตัวทำละลายชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทอกซีไฮเลนต่อน้ำ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณการเกิดอนุภาคอินทิทูลิกา พบว่าร้อยละของผลได้ของอินทิทูลิกาสูงถึง 70 ส่วนในร้อยละ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทำปฏิกิริยาโซล-เจลในยางแข็ง นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคอินทิทูลิกากระจายตัวได้ดีในเนื้อยางธรรมชาติ แม้ว่าปริมาณซิลิกาจะเพิ่มสูงขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 วัสดุดิบและสารเคมี

สารเคมี	บริษัท
1. น้ำยางข้นชนิด HA	Thai Rubber Latex Co.,Ltd.
2. ยางธรรมชาติ STR 5L	Pan Innovation Ltd., Thailand
3. กรดฟอร์มิก 98% (AR grade)	Merck, Germany
4. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% (AR grade)	Qrec, New Zealand
5. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต	Qrec, New Zealand
6. เมทานอล (AR grade)	Merck, Germany
7. โซเดียมโอดีเตกซิลซัลเฟต	BDH, UK
8. เททระเอทอกซีไซเลน (AR grade)	Fluka, USA
9. ซิงก์ออกไซด์ (Commercial grade)	Pan Innovation Ltd., Thailand
10. กรดลเตียริก (Commercial grade)	Pan Innovation Ltd., Thailand
11. DPG (Commercial grade)	Pan Innovation Ltd., Thailand
12. Naphaline oil (Commercial grade)	Pan Innovation Ltd., Thailand
13. N-oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide (Commercial grade)	Pan Innovation Ltd., Thailand
14. ซัลเฟอร์ (Commercial grade)	Pan Innovation Ltd., Thailand
15. ซิลิกาชนิดพรีซิพิเตด (Hisill-255) (Commercial grade)	PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand
16. โซเดียมคาร์บอเนต	Qrec, New Zealand
17. น้ำมัน ASTM oil No. 1	Pan Innovation Ltd., Thailand

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 3.2.1 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง : Model R 11-3FF(3338)
(Two roll mill) Tokyo, Japan
- 3.2.2 เครื่องวัดลักษณะการคงรูป : Rheotech MD+, Thailand
(Moving die rheometer, MDR)
- 3.2.3 เครื่องทดสอบสมบัติด้านการดึง : Lloyd Universal Testing Machine
(Univesal testing machine, UTM) LR 10 K PLUS, England
- 3.2.4 เครื่องทดสอบสมบัติด้านความแข็ง : REX GAUGE 2000 & OS-2 Stand, UK
(Hardness testing machine)
- 3.2.5 เครื่องทดสอบสมบัติการฉีกขาด : Universal Testing Machine
(Universal testing machine) INSTRON 3366, Thailand
- 3.2.6 เครื่องอัดแบบขึ้นตัวอย่าง : Model V75h-18-BPX, Serial
(Compression molding hydraulic) 9593 Wabash, Indiana, USA
- 3.2.7 เครื่องทดสอบความร้อนสะสม : BF Goodrich Flexometer Model II, USA
- 3.2.8 เครื่องจับขึ้นตัวอย่างและทดสอบไอโซน : TOYOSEKI, Japan
- 3.2.9 เครื่องทดสอบสมบัติพลวัต : GABO EPLEXOR QC 25, USA
(Dynamic Mechanical Thermal Analyzer, DMTA)
- 3.2.10 เครื่อง TG/DTA : Perkin Elmer Pyris Diamond, USA
- 3.2.11 เครื่อง FT-IR : Perkin Elmer FTIR spectrum RX-I, USA
- 3.2.12 เครื่อง DSC : Mettler Toledo 822 E, USA
- 3.2.13 เครื่องปั่นกวนแม่เหล็ก : IKA C-MAG HS 7
- 3.2.14 เครื่องปั่นกวนไฟฟ้า : IKA C-MAG HS 7
- 3.2.15 ตู้อบสูญญากาศ : MMM Vacucell 55 R
- 3.2.16 กระบอกตวงขนาด 100 มล., 500 มล.
- 3.2.17 ปีกเกอร์ขนาด 50 มล., 100 มล., 250 มล., 1000 มล.

- 3.2.18 หลอดหยด
- 3.2.19 แท่งแก้วคนสารและช้อนตักสาร
- 3.2.20 ขาดังพร้อมที่หนีบ
- 3.2.21 แท่งแม่เหล็ก
- 3.2.22 เดซิเคเตอร์

3.3 แนวทางการทดลอง

แนวทางการทดลองแบ่งเป็น 4 ส่วน คือ

- การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR-20)
- การสังเคราะห์หินซิทูซิลิกาในน้ำยางอีพ็อกซีไดซ์ผ่านกระบวนการไฮล-เจล
- การเตรียมยางคอมปาวด์ และการขึ้นรูปยาง
- การทดสอบสมบัติเชิงกล และสมบัติพลวัต
- การทดสอบความต้านทานน้ำมันและโอโซน

3.4 การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

- 3.4.1 ชั่งโซเดียมโตเดคซิลซัลเฟต 3.6 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 200 กรัม
- 3.4.2 ชั่งโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต 7.4 กรัม และกรดฟอร์มิก 16.24 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 200 กรัม
- 3.4.3 เติมน้ำละลายโซเดียมโตเดคซิลซัลเฟตที่ได้จากข้อ 3.4.1 เติมน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HA) ที่มี 60 %DRC ปริมาณ 200 กรัม กวนและปรับอุณหภูมิสารละลายยางให้เป็น 50 °C
- 3.4.4 เติมน้ำละลายระหว่างโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตกับกรดฟอร์มิกที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.2 ลงในสารละลายยาง
- 3.4.5 หลังจากนั้นหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30% ปริมาณ 40.01 กรัมลงสารละลายยาง โดยใช้เวลาหยุด 8-10 นาที ทำการกวน และให้อุณหภูมิที่ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 3.4.6 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้น้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (ENR-20) ที่มี pH 4 ตกตะกอนยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่ได้ด้วยเมทานอล 1000 มิลลิลิตร และล้างด้วยน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร 2 ครั้ง
- 3.4.7 นำยาง ENR-20 ที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ด้วยตู้อบสูญญากาศ จนยางมีน้ำหนักคงที่ และทำการเก็บยาง ENR-20 ไว้ในเดสซิเคเตอร์

3.5 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์

3.5.1 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

นำยาง ENR-20 มาละลายในตัวทำละลายทุติยภูมิเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปทาบนแผ่น KBr หลังจากนั้นนำไปอบเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยเครื่องอบสูญญากาศ เพื่อระเหยตัวทำละลาย แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR รุ่น Perkin Elmer FTIR spectrum RX-I โดยทั่วไปอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ฟังก์ชันของหมู่ฟังก์ชันจะปรากฏฟังก์ชันที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} และ 1240 cm^{-1} ซึ่งฟังก์ชันทั้งสองนี้จะไม่ปรากฏในยางธรรมชาติ ดังนั้นการวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันสามารถคำนวณได้จากการคำนวณอัตราส่วนการดูดกลืน (Absorbance ratio) ของฟังก์ชันที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} ต่อฟังก์ชันที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} ร่วมกับฟังก์ชันที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} (แสดงถึงการมีพันธะ C-H ต่อกับ -C=C- ของ cis-1,4-polyisoprene) โดยคำนวณหาอัตราส่วนการดูดกลืนจากสมการที่ (3.1)

$$\text{อัตราส่วนการดูดกลืน} = \frac{a_{870}}{a_{870} + a_{835}} \quad (3.1)$$

เมื่อ a_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}
 a_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}

อัตราส่วนการดูดกลืนแสงที่ได้จากสมการ (3.1) เมื่อคูณด้วย 100 จะเป็นปริมาณที่คิดเป็นเปอร์เซ็นต์หมู่ฟังก์ชัน

3.5.2 วิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR)

นำยาง ENR-20 มาละลายในตัวทำละลายดีคลอโรฟอร์ม หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ¹H-NMR รุ่น Varian FTNMR spectrometer โดยพีคของหมู่อีพอกไซด์จะปรากฏที่ chemical shifts 2.7 ppm ปริมาณหมู่อีพอกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการดังที่ (3.2)

$$\text{Mol \% epoxide} = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}} \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งของสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm

$A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.14 ppm

3.5.3 วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

โดยนำตัวอย่างยาง ENR-20 ปริมาณ 0.5 กรัม ใส่เซลล์อะลูมิเนียม แล้วนำไปวางในตำแหน่งวาง เซลล์ของเครื่อง DSC รุ่น Mettler Toledo 822 E ทดลองภายใต้ภาวะบรรยากาศของไนโตรเจน โดยใช้ ไนโตรเจนเหลวเป็นสารหล่อเย็นเพื่อให้อุณหภูมิการทดลองต่ำกว่าค่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (Glass transition temperature, T_g) ของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ และเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา 10 °C/นาที

3.6 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจล

นำน้ำยาง ENR-20 ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3 มาทำการปรับ pH หลังจากนั้นเติมน้ำกลั่น และ ค่อยๆหยดเททระเอทอกซีไฮเลน (Tetraethoxysilan TEOS ลงในน้ำยาง ENR-20 ทำการเก็บตัวอย่างทุก 24 ชั่วโมง โดยแบ่งสารละลายมาประมาณ 5 มิลลิกรัม และทำการตกตะกอนยาง In situ silica/ENR ด้วยเมทานอลและนำไปอบจนน้ำหนักคงที่ ภาวะของปฏิกิริยาไฮล-เจลที่ศึกษามีดังต่อไปนี้ pH อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS อุณหภูมิ และปริมาณ TEOS แสดงดังตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาซิล-เจล

No.	pH	TEOS (phr)	Mole ratio	Temperature (°C)	Reaction time (Day)
			H ₂ O/TEOS		
1	4	10	- ^a	50	1
2	10	10	- ^a	50	1 ^b
3	4	10	- ^a	50	9
4	4	20	- ^a	50	9
5	4	30	- ^a	50	1 ^c
6	4	30	- ^a	50	1 ^c
7	4	30	- ^a	40	1 ^c
8	4	30	- ^a	RT	1 ^c
9	4	30	38.51	50	1 ^c
10	4	30	38.51	40	9
11	4	30	38.51	RT	9
12	4	30	38.51	40	9
13	4	40	38.51	40	9
14	4	50	38.51	40	7
15	4	50	46.22	40	7
16	4	50	53.92	40	7
17	4	50	57.77	40	7
18	4	70	57.77	40	5
19	4	80	57.77	40	5
20	4	90	57.77	40	5
21	4	100	57.77	40	- ^d

^a ไม่มีการเติมน้ำลงในน้ำยาง ENR

^b เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของยาง ENR

^c เกิดการตกตะกอนของยาง ENR

^d เกิดการแยกเฟสระหว่างน้ำกับยาง ENR

3.7 การหาปริมาณอินซิทูซิลิกา

ซึ่งยาง In situ silica/ENR-20 มาประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ใน platinum pan แล้วนำไปใส่ในเครื่อง TGA/DTA รุ่น PerkinElmer (Pyris Diamond) ทำการวัดที่อุณหภูมิ 40 °C จนถึง 1000 °C ที่อัตรา 10 °C/นาที ภายใต้ภาวะที่ใช้อากาศ ปริมาณอินซิทูซิลิกาและร้อยละการเปลี่ยนของ TEOS คำนวณได้จากสมการที่ (3.3) และ (3.4) ตามลำดับ (การคำนวณแสดงในภาคผนวก ก.)

$$\text{ปริมาณซิลิกา (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา} - \text{น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา}}{\text{น้ำหนักตัวอย่างก่อนเผา}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{ร้อยละคืนกลับ (\%)} = \frac{\text{ปริมาณซิลิกา}}{\text{ปริมาณซิลิกาตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (3.4)$$

3.8 การศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์

การศึกษาการกระจายตัวของอินซิทูซิลิกาในยาง ENR-20 โดยนำยาง In situ silica/ENR-20 มาหักด้วยไนโตรเจนเหลวแล้วนำไปวางบนแผ่นทองเหลืองแล้วนำไปเคลือบด้วยทอง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-6400 ที่ความยาวคลื่น 10 ไมโครเมตร ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์

3.9 การศึกษาขนาดของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์

การศึกษาขนาดอนุภาคของอินซิทูซิลิกาในยาง ENR-20 โดยนำยาง In situ silica/ENR-20 ไปตัดด้วยเครื่อง Ultramicrotome รุ่น MT-XL ภายใต้ไนโตรเจนเหลว และนำไปบนลวดตะขாயทองแดง (Copper grid) แล้วนำไปเคลือบด้วยคาร์บอน หลังจากนั้นนำเข้าเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEOL TEM-100U ที่ความต่างศักย์ 80 กิโลโวลต์

3.10 การเตรียมยางคอมปาวด์และการขึ้นรูปยาง

นำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่เตรียมได้มาผสมกับสารเคมีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 บดผสมโดยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง เริ่มจากการนำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์มาบดให้นิ่มและใส่โซเดียมคาร์บอเนต เป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นใส่ซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริกลงไปผสมกับยางเป็นเวลา 2 นาที แล้วค่อยๆ ใส่ซิลิกาลงไปบดผสมกับยางด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง (ถ้ามีน้ำมันซึ่งเป็นสารช่วยในการผสมให้ค่อยๆ ใส่ไปพร้อมกับซิลิกา) หลังจากนั้นบดผสมกับ MBS และ DPG ซึ่งใช้เป็นสารเร่ง

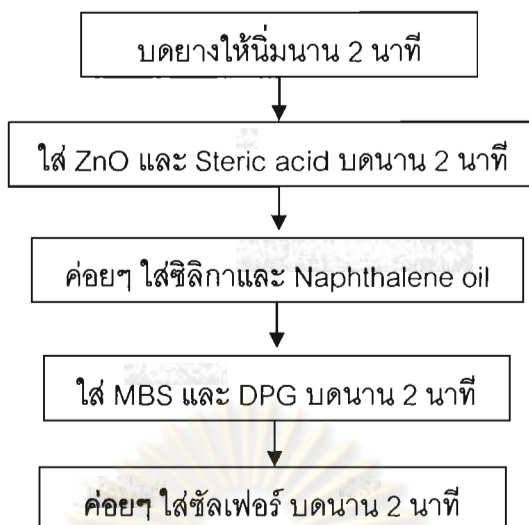
ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงปฏิกิริยาและทุติยภูมิ ตามลำดับ เป็นเวลา 2 นาที เมื่อครบ 2 นาที ค่อยๆเติม ซัลเฟอร์ลงไปด้วย โดยใช้เวลาผสมประมาณ 2 นาที สุดท้าย ควบคุมอุณหภูมิลูกกลิ้งไม่ให้เกิน 50 °C โดยลำดับการบดผสมยางแสดงในรูป 3.1 หลังจากนั้นนำยางคอมปาวด์ที่ได้ไปทดสอบหาเวลาเริ่มคงรูป (Scorch time) และเวลาการคงรูป (Cure time) ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR) รุ่น Rheotech MD+ โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบ 150 °C เป็นเวลา 30 นาที ตาม ASTM D2084-93 จากนั้นนำเวลาการคงรูปมาใช้ในขั้นตอนการขึ้นรูปขึ้นทดสอบโดยแม่พิมพ์แบบอัด ที่ความดันต่ำกว่า 1.5 MPa อุณหภูมิ 150 °C ตามระยะเวลาในการคงรูปของยางที่ได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง MDR จากนั้นทิ้งชิ้นงานที่ได้ไว้ 24 ชม. แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติการคงรูป สมบัติการดึง สมบัติพลวัต และ ความต้านทานไอโซนและน้ำมัน โดยกลุ่มยางที่นำมาทดสอบทดแบ่งได้ดังนี้ ยางธรรมชาติ ยาง ENR-20, ยาง ENR-20 เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า, ยาง ENR-20 เสริมแรงด้วย อินทิลซิลิกา ต่อไปจะเรียกว่า NR-V, ENR-V, ESi และ EIn ตามลำดับ

ตารางที่ 3.2 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์

Ingredients	ปริมาณสารที่ใช้ (phr)					
	NR-V	ENR-V	ESi-12	ESi-24	EIn-12	EIn-24
NR	100	-	-	-	-	-
ENR-20	-	100	100	100	112	124
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
Sulphur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBS ^a	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DPG ^b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silica	-	-	12	24	-	-
Naphthalene oil	-	-	1.5	2.5	-	-

^a N-oxydiethylenebenzothiazole-2-sulfenamide

^b Diphenylguanidine



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการบดผสมยางกับสารเคมี

3.11 การทดสอบการบวมตัว

นำชิ้นทดสอบขนาดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร ตาม ASTM D471 ไปแช่น้ำหนัก แล้วบันทึกน้ำหนักที่ได้ จากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่ในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นทดสอบที่ผ่านการแช่ในตัวทำละลายโทลูอีนมาชั่งน้ำหนัก นำผลที่ได้ คำนวณหาอัตราการบวมตัว ดังสมการที่ (3.5)

$$\text{อัตราการบวมตัว (Swelling ratio)} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad (3.5)$$

เมื่อ M_1 = น้ำหนักชิ้นทดสอบก่อนแช่ในตัวทำละลายในโทลูอีน
 M_2 = น้ำหนักชิ้นทดสอบหลังแช่ในตัวทำละลายในโทลูอีน

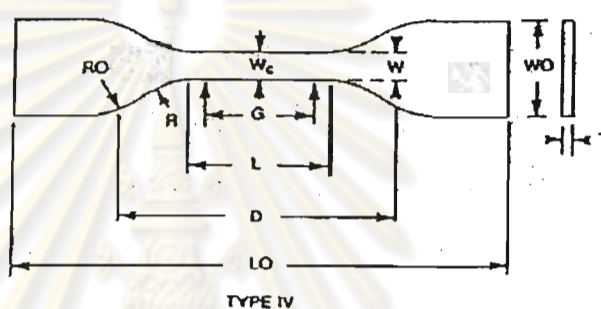
3.12 การทดสอบสมบัติเชิงกล

3.12.1 การทดสอบสมบัติการดึง (Tensile test)

การทดสอบสมบัติการดึงเป็นการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412-80 (Die-C) ชิ้นทดสอบจะมีรูปทรงดัมเบล (Dumbbell specimen) โดยมีรูปร่างและขนาดดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยนำยางที่ผ่านการคงรูปแล้วมาตัดด้วยด้วยเครื่องตัดชิ้นทดสอบสำหรับแรงดึง ชิ้นทดสอบจะถูกทดสอบด้วยเครื่อง

ทดสอบ Universal Testing Machine, UTM รุ่น Lloyd Universal Testing Machine LR 10 K PLUS เพื่อทดสอบสมบัติด้านการดึงของยางที่ผ่านการคงรูปแล้วเพื่อหาค่าความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) และค่ามอดุลัส (Modulus) ซึ่งขึ้นตัวอย่างจะถูกวัด 5 ครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย เงื่อนไขการทดสอบมีดังต่อไปนี้

อุณหภูมิ	25 °C
ความชื้นสัมพัทธ์	60%
ความเร็วในการดึง	500 มม./นาที



W : 6 มม.	W0 : 19 มม.	G : 25 มม.	R : 14 มม.	T : 4 มม. หรือต่ำกว่า
L : 33 มม.	LO : 115 มม.	D : 65 มม.	RO : 25 มม.	

รูปที่ 3.2 ชิ้นทดสอบแบบดัมเบล

ซึ่งสมบัติต่างๆ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3.6), (3.7) และ (3.8) ตามลำดับ

$$- \text{ความแข็งแรงดึง (Tensile strength, TS)} = \frac{F_u}{A} \quad (3.6)$$

$$- \text{ระยะยืดเมื่อขาด (Elongation at break, EB)} = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3.7)$$

$$- \text{มอดุลัสที่ระยะยืด 300% (Modulus, M)} = \frac{F/A}{\epsilon_{300}} \quad (3.8)$$

เมื่อ	F_u	คือ แรงดึงสูงสุด (N)
	F	คือ แรงดึงที่ทำให้ยางยืดออกจนได้ระยะที่กำหนด (N)
	A	คือ พื้นที่หน้าตัดเดิม (nm^{-1})
	L_u	คือ ความยาวเมื่อยางขาด (mm)
	L_o	คือ ความยาวเดิม (mm)
	E_{300}	คือ ความเครียดที่ระยะยืด 300%

3.12.2 การทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness test)

การทดสอบหาค่าความแข็งของยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2240-81 ด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (Durometer) แบบ Shore A รุ่น REX GAUGE 2000 & OS-2 Stand และเครื่องมือในการหาค่าความแข็ง โดยขั้นตอนทดสอบที่ใช้วัดควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มม. นอกจากนี้ขั้นตอนทดสอบต้องมีผิวเรียบและขนานกับพื้นผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนขั้นตอนทดสอบ ทำการวัดความแข็งของยาง ที่ตำแหน่งต่างๆ กัน 5 จุดๆ ละ 5 วินาที ทำการบันทึกค่า แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

3.12.3 สมบัติด้านการขัดถู (Abrasion test)

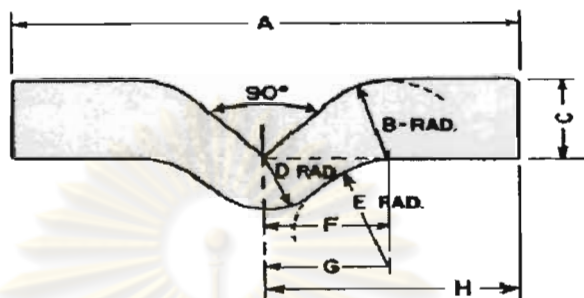
การทดสอบความต้านทานต่อการขัดถูของยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว ทำการทดสอบตามมาตรฐาน DIN 53516 แรงที่ใช้ในการกดเท่ากับ 12.5 นิวตัน ที่ความเร็วในการขัดถู (Abrasion speed) เท่ากับ 0.32 เมตร/วินาที และนำชิ้นงานมาซึ่งห้าน้ำหนักสุดท้าย เพื่อนำไปคำนวณหาค่าปริมาตรการสูญเสียเนื้อยาง (Abrasion loss)

3.12.4 สมบัติการฉีกขาด (Tear Test)

สมบัติการฉีกขาดเป็นการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D624-1 (Die C) โดยนำยางที่ผ่านการคงรูปมาตัดด้วยเครื่องตัดขั้นตอนทดสอบสำหรับทดสอบสมบัติการฉีกขาด ขั้นตอนทดสอบจะเป็นแบบมุม มีลักษณะดังรูปที่ 3.3 ทำการวัดความหนาของขั้นตอนทดสอบ 3 ตำแหน่ง แล้วใช้ค่ากลาง (Median) เป็นความหนาของขั้นตอนทดสอบเพื่อใช้หาค่าทดสอบการฉีกขาด การทดสอบจะใช้เครื่องทดสอบแรงดึง โดยใช้อัตราการดึง 500 mm/min ผลการทดสอบจะอยู่ในรูปความต้านทานการฉีกขาด โดยคำนวณได้จากสมการที่ (3.9)

$$\text{ค่าความต้านทานการฉีกขาด (T_s)} = \frac{F}{t} \quad (3.9)$$

เมื่อ F คือ แรงดึงที่ทำให้ฉีกงานขาด (N)
t คือ ความหนาของชิ้นงาน (mm)



รูปที่ 3.3 ชิ้นทดสอบแบบมุม ASTM D624-1 (Die C)

3.13 การทดสอบความต้านทานน้ำมัน (Oil resistance test)

นำชิ้นทดสอบขนาดกว้าง 1 นิ้ว ยาว 2 นิ้ว และหนา 2 มิลลิเมตร โดยซึ่งน้ำหนักชิ้นทดสอบในอากาศและในน้ำ แล้วบันทึกน้ำหนักที่ได้ จากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่น้ำมัน ASTM oil No. 1 ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นทดสอบที่ผ่านการแช่น้ำมันมาชั่งในอากาศและในน้ำ นำผลที่ได้คำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร ดังสมการที่ (3.10)

$$\text{การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร \%} = \frac{(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)}{(m_1 - m_2)} \times 100 \quad (3.10)$$

เมื่อ m_1 = น้ำหนักชิ้นทดสอบชั่งในอากาศก่อนแช่น้ำมัน
 m_2 = น้ำหนักชิ้นทดสอบชั่งในน้ำก่อนแช่น้ำมัน
 m_3 = น้ำหนักชิ้นทดสอบชั่งในอากาศหลังแช่น้ำมัน
 m_4 = น้ำหนักชิ้นทดสอบชั่งในน้ำหลังแช่น้ำมัน

3.14 การทดสอบความต้านทานโอโซน (Ozone resistance test)

ขั้นตอนทดสอบที่ใช้ทดสอบสมบัติการเสื่อมสภาพของยางเนื่องจากการสัมผัสโอโซนโดยใช้เครื่อง Ozone aging tester รุ่น TOYOSEKI มีขนาดกว้าง 19 มิลลิเมตร ยาว 90 มิลลิเมตร และหนา 4 มิลลิเมตร โดยชิ้นโดยขั้นตอนทดสอบจะถูกยึดด้วยเครื่องจับที่ปลายทั้งสองด้านก่อนนำเข้าตู้อบโอโซน เงื่อนไขในการทดสอบมีดังต่อไปนี้

ความเข้มข้นโอโซน	50 ppm
อุณหภูมิ	40 °C
เปอร์เซ็นต์การยืดตัว (Static/Dynamic)	20%
เวลา	24, 48 และ 72 ชั่วโมง

3.14 การทดสอบความร้อนสะสม (Heat build up test)

วัดความร้อนสะสมของยางด้วยเครื่อง BF Goodrich Flexometer (Model II) ตามมาตรฐาน ASTM D623 (A) โดยขึ้นรูปขั้นตอนทดสอบเป็นรูป ทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 17.8 มิลลิเมตร สูง 25 มิลลิเมตร วางไว้ในระหว่างตัวจับบนและล่าง มอเตอร์ของเครื่องหมุน 1 รอบจะเป็นการกดแรงและคลายแรงที่ขั้นตอนทดสอบสลับกันด้วยความเร็ว 1,800 รอบ/นาที Stroke 4.45 มิลลิเมตร เป็นเวลานาน 25 นาที จดบันทึก อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในระหว่างการทดสอบ

3.15 การทดสอบสมบัติพลวัต (Dynamic mechanical test)

การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตจะใช้เครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) รุ่น GABO EPLEXOR QC 25 สมบัติที่ทำการศึกษ ได้แก่ มอดุลัสสะสม (Storage modulus) มอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus) และแทนเจนต์ (tan δ) ขั้นตอนทดสอบจะมีขนาดกว้าง 15 มิลลิเมตร ยาว 30 มิลลิเมตร และหนา 1.5 มิลลิเมตร โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -80°C ถึง 30°C อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 5°C/นาที ความถี่ 1 Hz รับภาระแบบแรงดึง โดยมีความเครียด (Strain) เท่ากับ 0.005 หรือ 5%

บทที่ 4

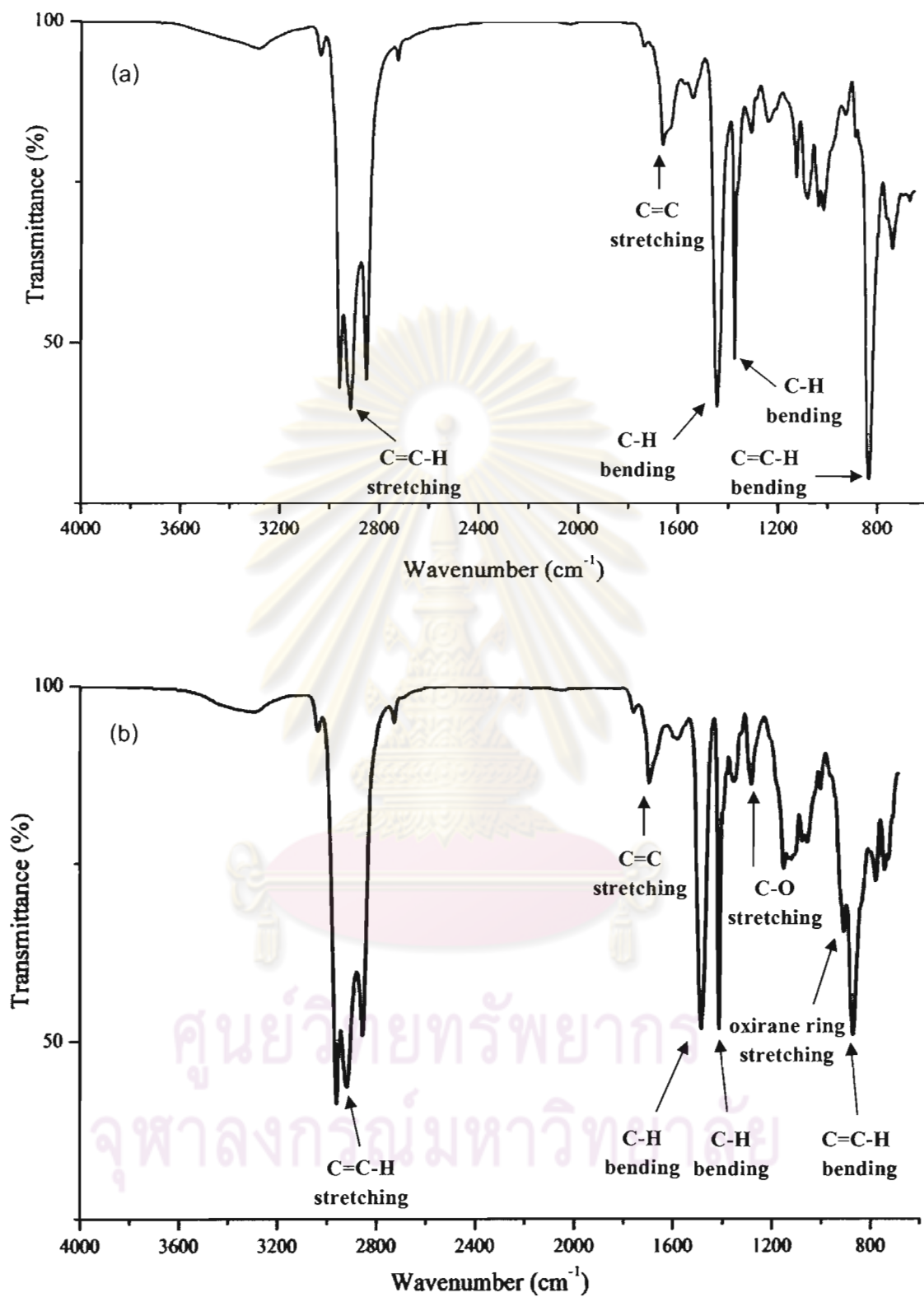
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

4.1.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างยาง ENR ด้วยเทคนิค FTIR

การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR-20) ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแสดงดังรูปที่ 4.1 จาก FTIR สเปกตรัมของ NR (4.1 (a)) พบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 2916 (การสั่นแบบยืดของ C-H), 1643 (การสั่นแบบยืดของ C=C), 1446 (การสั่นแบบงอของ C-H), 1375 (การสั่นแบบงอของ C-H) และ 835 cm^{-1} (การสั่นแบบงอของ C=C-H) ซึ่งเป็นเลขคลื่นแสดงหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของยางธรรมชาติ ในขณะที่ FTIR สเปกตรัมของ ENR-20 ในรูปที่ 4.1 (b) แสดงการดูดกลืนในช่วงเดียวกับยางธรรมชาติ แต่จะพบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 870 (การสั่นแบบยืดของวงอีพ็อกไซด์) และ 1240 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของ C-O ในอีเธอร์) ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่อีพ็อกไซด์ แสดงว่ามีหมู่อีพ็อกไซด์เกิดขึ้นบนโมเลกุลของยางธรรมชาติหลังการทำปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชัน หลังจากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่ได้ไปคำนวณหาปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ โดยคำนวณอัตราการดูดกลืนของแสงของพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} ต่อพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} รวมกับพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} โดยคำนวณจากสมการที่ (3.1) ผลการคำนวณปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ พบว่ามีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์เท่ากับ 21.3%

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



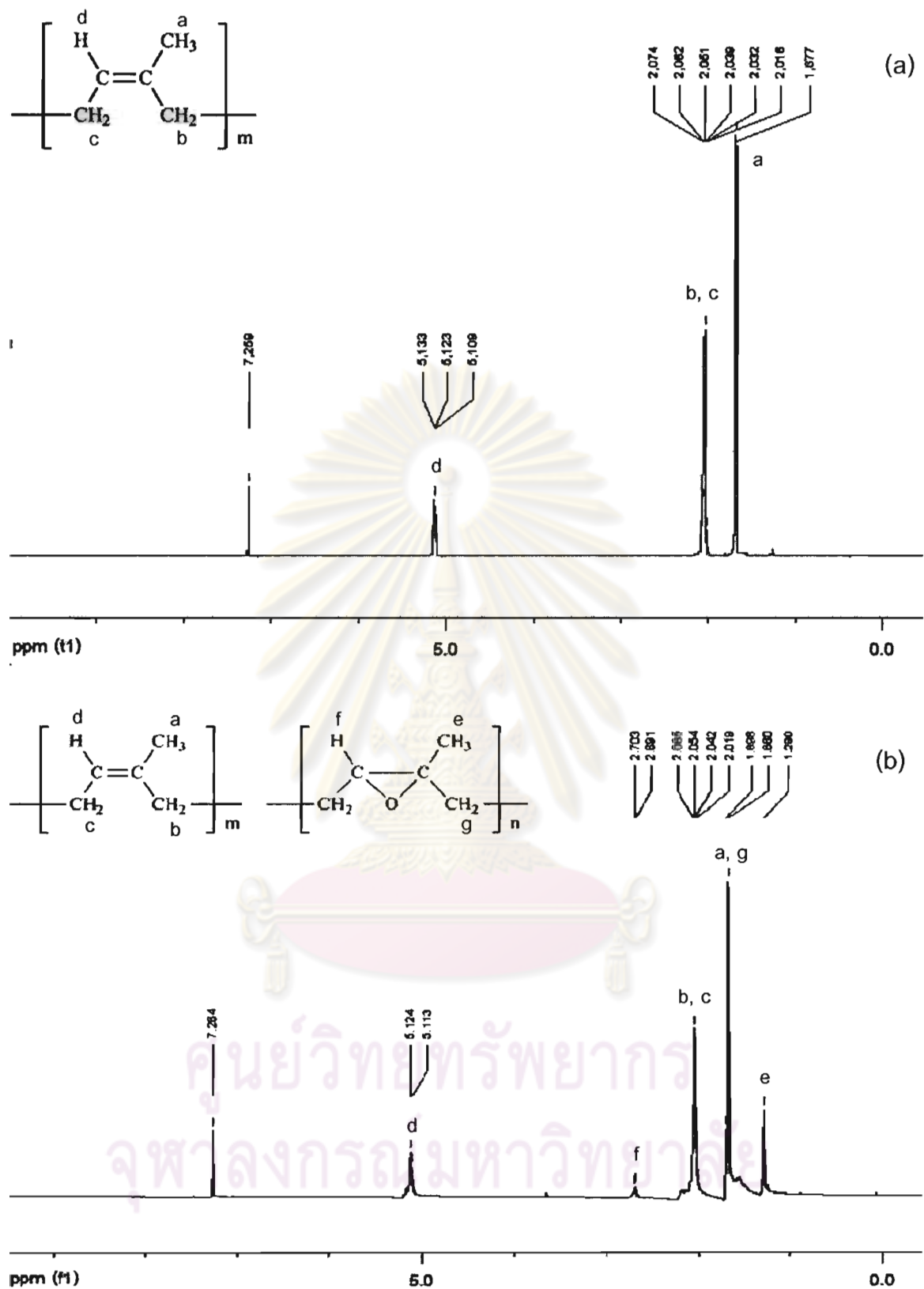
รูปที่ 4.1 FTIR สเปกตรัมของ (a) NR และ (b) ENR-20

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ทาง ENR ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

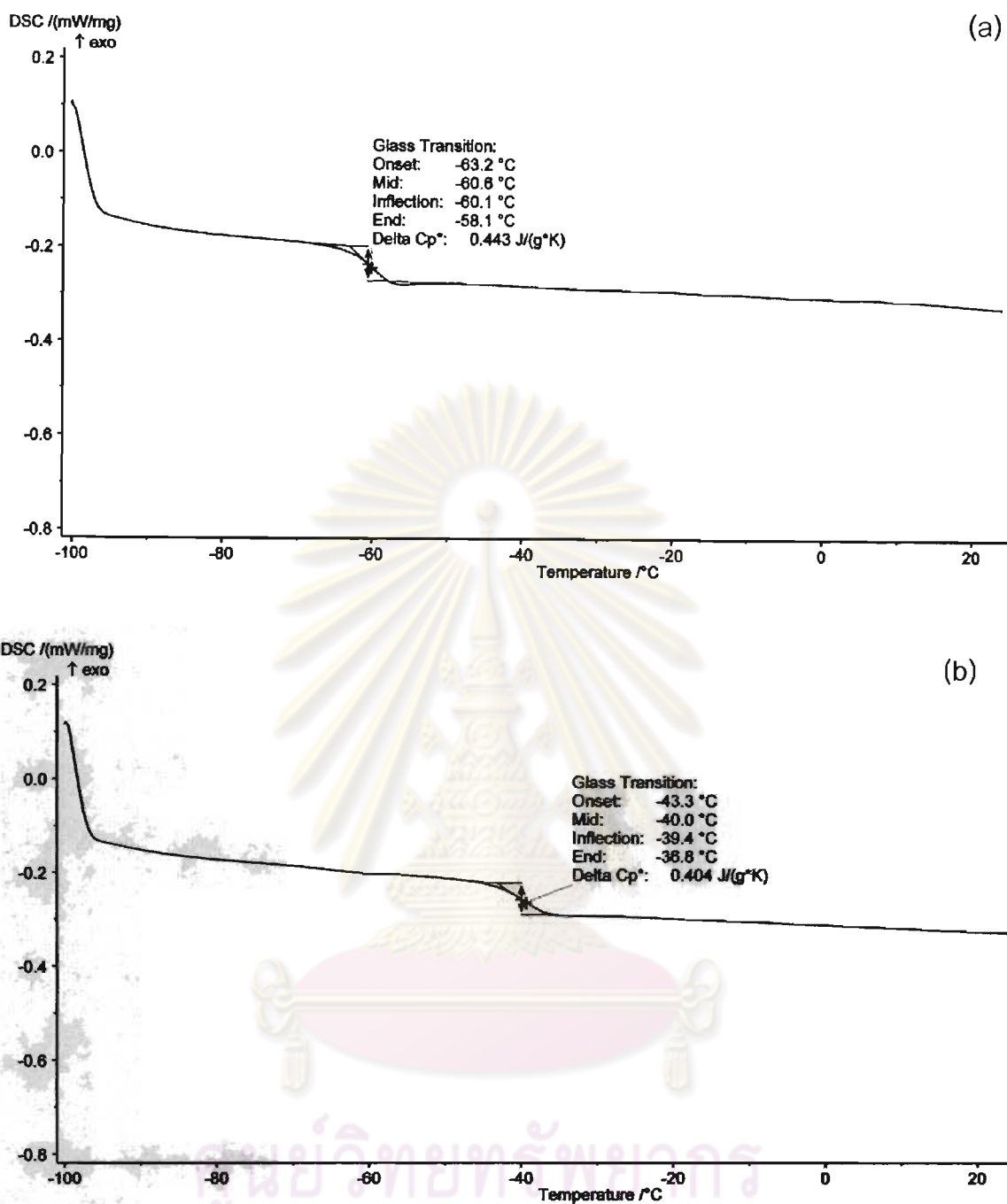
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงดังรูปที่ 4.2 จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ NR จะประกอบด้วย Chemical shift ที่ตำแหน่ง 1.68 ppm (จุด a) เป็นสัญญาณโปรตอนของเมทิล ($-\text{CH}_3$) ที่ตำแหน่ง 2.04 ppm (จุด b และ c) เป็นสัญญาณโปรตอนของเมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) และ ที่ตำแหน่ง 5.1 ppm (จุด d) เป็นสัญญาณโปรตอนของเมไธน์ (Methine) ที่ไม่อิ่มตัว ($=\text{C-H}$) ซึ่งในสเปกตรัมของของ ENR-20 จะประกอบด้วย Chemical shift ที่ตำแหน่ง 1.68, 2.04 และ 5.1 ppm เหมือนกับสเปกตรัมของ NR และยังพบ Chemical shift ที่ตำแหน่ง 2.7 ppm (จุด f) ซึ่งเป็นตำแหน่งของโปรตอนที่ติดกับคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบของหมู่อิพ็อกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ ปริมาณของหมู่อิพ็อกไซด์คำนวณได้ดังสมการที่ (3.2) จากผลการคำนวณปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ พบว่ามีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์เท่ากับ 21.55% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการคำนวณโดยใช้เทคนิค FTIR แสดงว่ายางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ที่เตรียมได้มีปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ประมาณ 20%

4.1.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ ENR-20

นำตัวอย่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ของยางธรรมชาติเท่ากับ -60.6°C ในขณะที่ T_g ของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์ ซึ่งมีค่าเท่ากับ -40°C จะเห็นได้ว่า T_g ของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ ทั้งนี้มีผลเนื่องมาจากหมู่อิพ็อกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์เป็นหมู่ที่มีขั้ว ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากขึ้น นอกจากนี้การที่ T_g ของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น 1°C ส่งผลให้ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ในโครงสร้างของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น 1%⁽²⁵⁾ นั้นแสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติถูกอิพ็อกไซด์เข้าไปในปริมาณเท่ากับ 20.6% ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ที่คำนวณได้จากเทคนิค FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ ตามลำดับ



รูป 4.2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ (a) NR และ (b) ENR-20



รูปที่ 4.3 DSC thermogram ของ (a) NR และ (b) ยาง ENR 20

จากการวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ด้วยเทคนิค FTIR, ¹H-NMR และ DSC สามารถพิสูจน์ได้ว่ามีหมู่อีพอกไซด์เกิดขึ้นบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ และมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เกิดขึ้นประมาณ 20% หลังจากได้นำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันแล้ว นำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่ได้เข้าสู่กระบวนการทำปฏิกิริยาไซลเจลในขั้นตอนต่อไป (สมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้แสดงดังภาคผนวก ก)

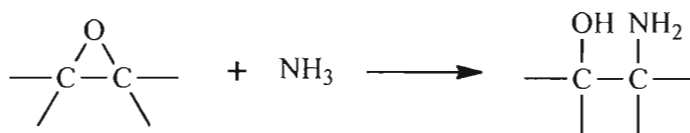
4.2 ผลการสังเคราะห์อินชิทูลิกาในน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล

4.2.1 ผลของค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์

ในการทดลองนี้ศึกษาผลของค่า pH ของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ที่มีผลต่อปริมาณอินชิทูลิกา โดย pH ที่ทำการศึกษามี 2 ภาวะคือ pH เท่ากับ 4 และ 9 ดังแสดงในตารางที่ 3.1 (ภาวะการทดลองที่ 1 และ 2) น้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์หลังผ่านปฏิกิริยาอิพอกซิไคซ์ในการทดลองนี้จะมีค่า pH ประมาณ 4 ซึ่งแสดงภาวะที่เป็นกรด ส่วนการเตรียมน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ในภาวะที่เป็นเบส สามารถเตรียมได้โดยนำน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์มาปรับ pH ด้วยสารละลายแอมโมเนียที่มีความเข้มข้น 2.5 %w/w จนกระทั่งได้ค่า pH ของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์เท่ากับ 9 หลังจากนั้นนำน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ที่มีภาวะกรด-เบสที่ต่างกันมาผสมกับ TEOS เพื่อทำการสังเคราะห์อินชิทูลิกาโดยผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล พบว่าที่ pH เท่ากับ 4 หลังนำน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ที่ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล 1 วัน มาทำการตกตะกอนด้วยเมทานอล ยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์สามารถจับตัวเป็นก้อนเหมือนกับยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ที่ไม่ได้ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล แสดงดังรูปที่ 4.4 (a) ขณะที่ pH เท่ากับ 9 เมื่อนำน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ที่ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล 1 วัน มาทำการตกตะกอนด้วยเมทานอล พบว่าหลังจากตกตะกอนยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ไม่สามารถจับตัวกันเป็นก้อนและเนื้อเยื่อที่ได้มีลักษณะคล้ายขาว แสดงดังรูปที่ 4.4(b) ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องมาจากการปรับ pH ของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ส่งผลให้วงแหวนของหมู่อิพอกไซด์เปิดออกเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและเอมีนบนสายโซ่ของยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์⁽⁵⁾ แสดงดังสมการที่ 4.1



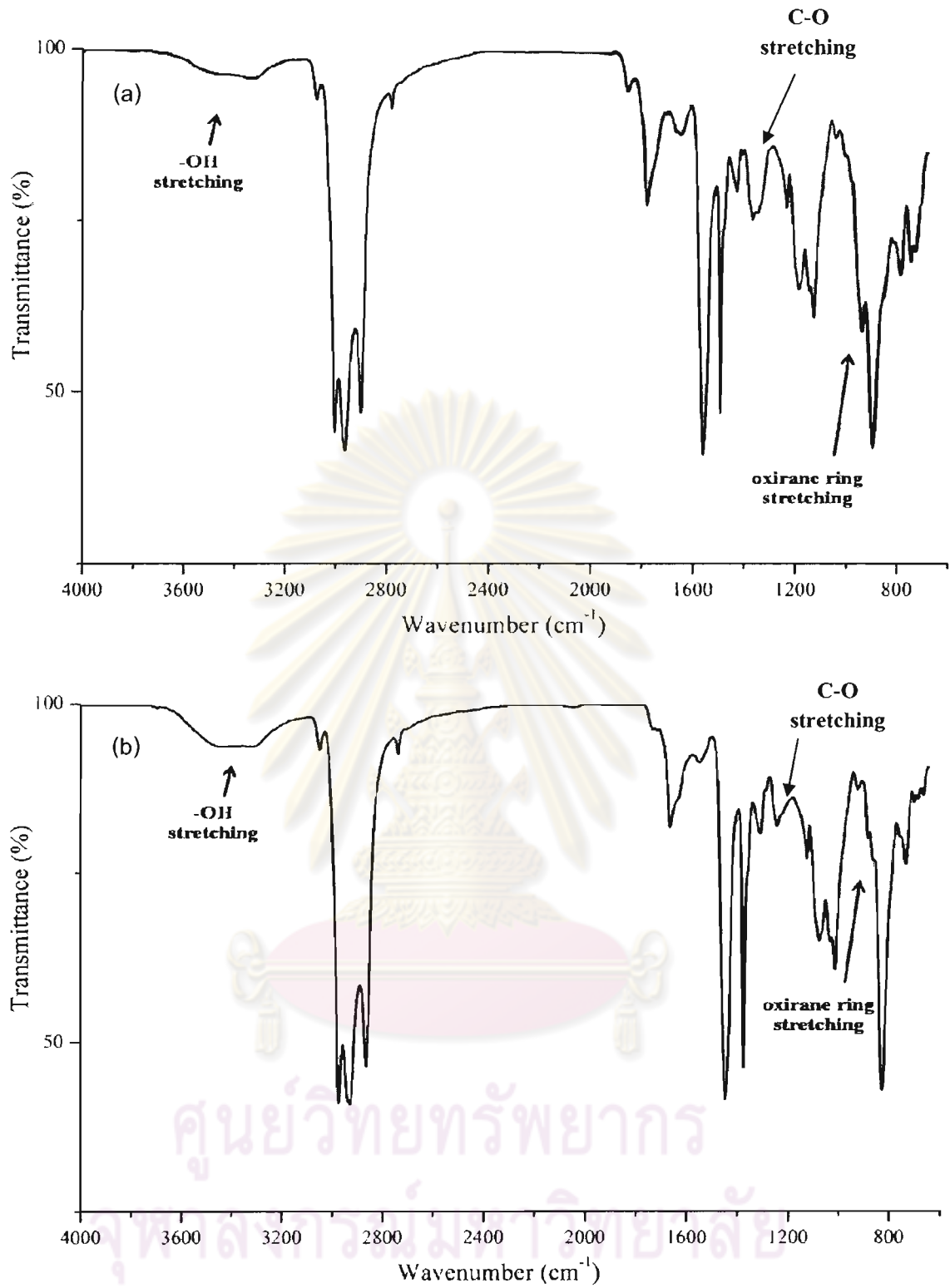
รูปที่ 4.4 ยางธรรมชาติอิพอกซิไคซ์หลังทำปฏิกิริยาโซล-เจล ที่ (a) ภาวะกรด และ (b) ภาวะเบส



สมการที่ 4.1 การเปิดวงของหมู่อิพอกไซด์⁽⁵⁾

หลังจากนั้นนำยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่ได้ไปศึกษาลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ในภาวะความเป็นกรดและเบสที่ต่างกัน และยืนยันว่าโครงสร้างของหมู่อิพอกไซด์เกิดการเปิดวงไปเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและเอมีนจริง (ในภาวะเบส) รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์หลังผ่านปฏิกิริยาไซล-เจล ที่ภาวะกรดและเบสที่ต่างกัน จะสังเกตเห็นว่าสเปกตรัมของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่ภาวะกรดและเบสมีการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 870 (การสั่นแบบยืดของวงอิพอกไซด์) และ 1240 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของ C-O ในอีเธอร์) ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่อิพอกไซด์เหมือนกับของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ตั้งต้น แต่ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่ภาวะเบสจะปรากฏพีกการดูดกลืนช่วงกว่าที่ 3150-3600 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของ -OH) ที่มากขึ้น และในตำแหน่งการดูดกลืนที่ 870 และ 1240 cm^{-1} %Transmittance ลดลง แสดงดังรูปที่ 4.5(b) แสดงว่ามีการเปิดวงของหมู่อิพอกไซด์หลังการปรับ pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย แต่จากการวิเคราะห์ไม่สามารถสังเกตการดูดกลืนของหมู่อะมีนได้ เนื่องจากช่วงการดูดกลืนที่ซ้อนทับกันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและเอมีนในช่วงการดูดกลืน 3200-3600 cm^{-1} ดังนั้นในการศึกษาผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยของน้ำต่อ TEOS และ ปริมาณ TEOS ของปฏิกิริยาไซล-เจลที่มีผลต่อปริมาณ อินทียูซิลิกาจะทำการศึกษาที่ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



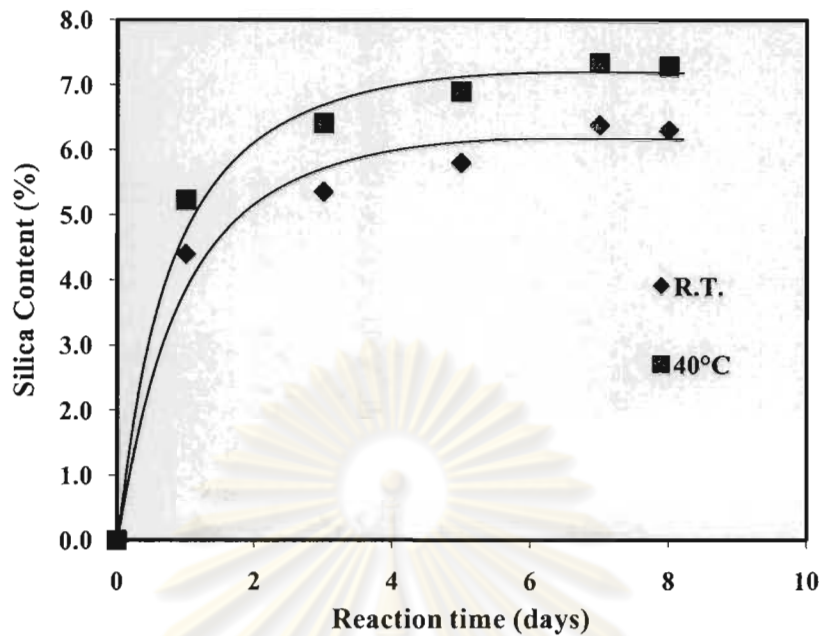
รูปที่ 4.5 FTIR สเปกตรัมของยาง ENR หลังทำปฏิกิริยาไซล-เจลที่ (a) ภาวะกรด และ (b) ภาวะเบส

4.2.2 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล

การศึกษาผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาไฮล-เจลที่มีผลต่อปริมาณอินทิทูลิกา (แสดงในตารางที่ 3.2, ภาวะการทดลองที่ 9-11) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินทิทูลิกาในน้ำยางธรรมชาติพ็อกซีไดซ์ให้ได้ปริมาณอินทิทูลิกามากที่สุด โดยอุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือ อุณหภูมิห้อง, 40 และ 50 °C ตามลำดับ กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 38.51:1 และปริมาณ TEOS เท่ากับ 30 phr ภายใต้ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติพ็อกซีไดซ์ รูปที่ 4.6 แสดงผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลที่มีผลต่อปริมาณอินทิทูลิกา พบว่าเมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณอินทิทูลิกาที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มสูงขึ้น นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลมีแนวโน้มสูงขึ้น (พิจารณาจากความชันของกราฟ) โดยการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ดังสมการที่ 4.2 จากสมการพบว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k) จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ การเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาส่งผลให้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณของอินทิทูลิกาเพิ่มขึ้นและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อย่างไรก็ตามระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลแทบจะไม่มีผลต่อการเข้าสู่สมดุลของปริมาณอินทิทูลิกาที่เกิดคือปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลภายใน 7 วัน เริ่มเห็นจากปริมาณของอินทิทูลิกาที่เกิดขึ้นเริ่มคงที่ โดยปริมาณของอินทิทูลิกาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้อง และ 40 °C มีปริมาณอินทิทูลิกาที่สังเคราะห์ได้ ณ สมดุล เท่ากับ 6.38% และ 7.30% ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 50 °C ส่งผลให้น้ำยางธรรมชาติพ็อกซีไดซ์เกิดการตกตะกอนแยกออกจากสารละลายยาง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะไปเร่งการเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนง่ายขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินทิทูลิกาในน้ำยางธรรมชาติพ็อกซีไดซ์ผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจล คือ 40 °C ที่ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติพ็อกซีไดซ์ และจะใช้ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS และปริมาณของ TEOS ของปฏิกิริยาไฮล-เจลต่อไป

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (4.2)$$

เมื่อ E_a คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (kJ/mol), A คือแฟกเตอร์ความถี่ซึ่งมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง, R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (J/K·mol) และ T คืออุณหภูมิของปฏิกิริยา (Kelvin)

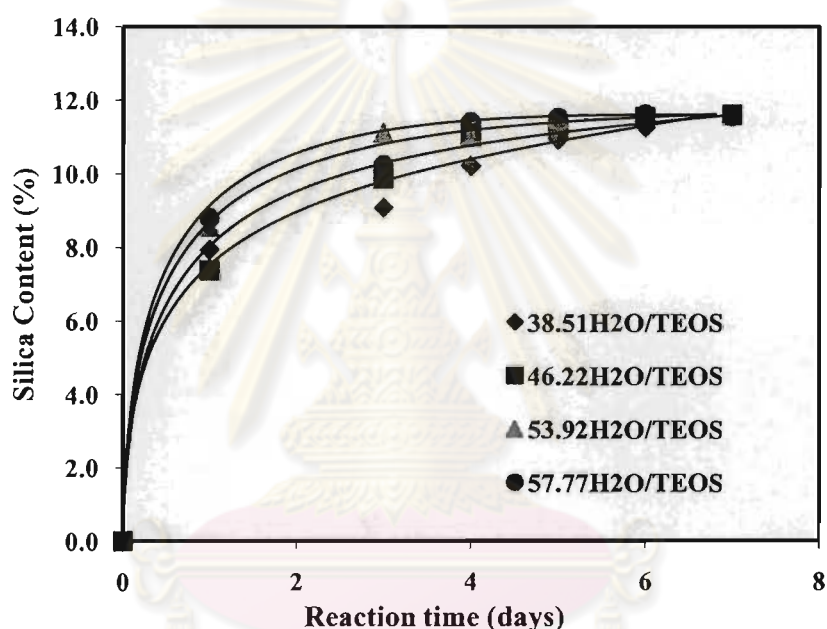


รูปที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาซิล-เจลที่มีผลต่อปริมาณอินซิทธิลิกา

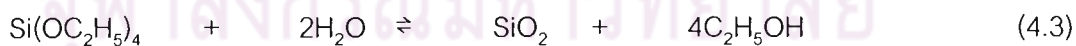
4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยของน้ำต่อ TEOS

ในการทดลองนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินซิทธิลิกา โดยอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ศึกษาได้แก่ 38.51, 46.22, 53.92 และ 57.77 ตามลำดับ โดยกำหนดให้ปริมาณ TEOS คงที่ที่ 50 phr อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 40 °C ภายใต้ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ แสดงในตารางที่ 3.2 (ภาวะการทดลองที่ 14 -17) และผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.7 จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาซิล-เจลเร็วขึ้น โดยสังเกตได้จากความชันของเส้นกราฟที่ชันขึ้น ปริมาณของอินซิทธิลิกาสูงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าการเข้าสู่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยาซิล-เจลจะเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น เมื่อปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้น และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาซิล-เจลมีแนวโน้มลดลง โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 38.51 ปริมาณอินซิทธิลิกาเกิดขึ้นสูงสุด ณ สมดุล เท่ากับ 11.59% ที่เวลาดำเนินไปของปฏิกิริยาเท่ากับ 7 วัน ขณะที่ปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้นเป็น 57.77 (1.5 เท่าของอัตราส่วนโดยของโมลน้ำต่อ TEOS ที่ 38.51) พบว่าปริมาณอินซิทธิลิกาสูงสุดที่เกิดขึ้น ณ สมดุล เท่ากับ 11.52% ที่เวลาดำเนินไปของปฏิกิริยา 5 วัน นั้นหมายความว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ

น้ำต่อ TEOS ไม่ส่งผลต่อปริมาณอินทิลิกที่ภาวะสมดุล จากข้อมูลที่ได้สามารถอธิบายได้ว่าการเพิ่มปริมาณน้ำในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (กำหนดให้ปริมาณ TEOS คงที่) ส่งผลให้สมดุลของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ในกระบวนการไฮโดรไลซิสสามารถดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น แสดงดังสมการที่ (4.3) ทำให้ค่าคงที่สมดุล (K) ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณอินทิลิกเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น ดังนั้นจากผลการทดลองนี้สรุปได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 57.77 ที่อุณหภูมิ 40 °C ที่ภาวะความเป็นกรดของน้ำยาธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ ให้ปริมาณอินทิลิกเท่ากับ 11.52% เมื่อเวลาดำเนินไปของปฏิกิริยา 4 วัน และจะให้ภาวะการทดลองนี้ศึกษาผลของปริมาณ TEOS ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในหัวข้อถัดไป



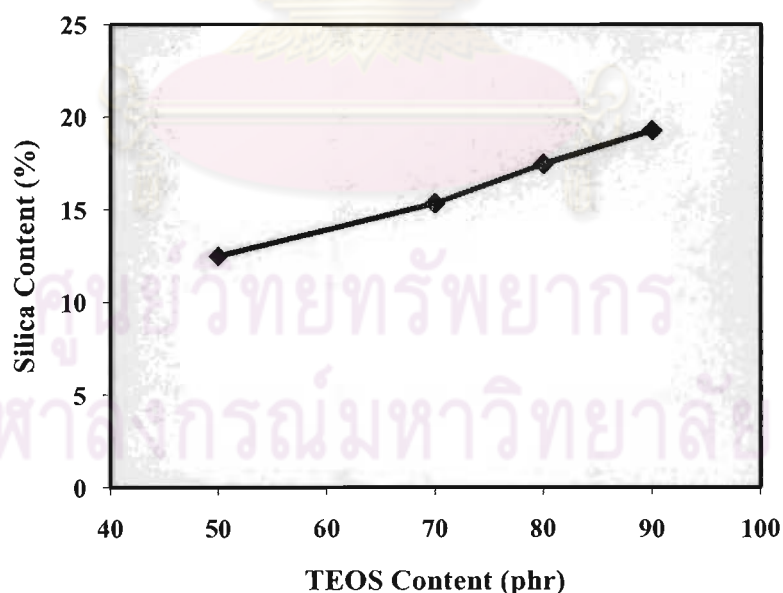
รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินทิลิก



$$K = \frac{[\text{SiO}_2][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^4}{[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (4.4)$$

4.2.4 ผลของปริมาณ TEOS

ในการทดลองนี้ศึกษาผลของปริมาณ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินชิทูลิกา โดยปริมาณ TEOS ที่ศึกษาได้แก่ 50, 70, 80, 90 และ 100 phr ตามลำดับ กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 57.77 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 40 °C ภายใต้ภาวะเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ แสดงในตารางที่ 3.2 (ภาวะการทดลองที่ 18 - 21) และผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่อปริมาณ TEOS เพิ่มขึ้น ปริมาณอินชิทูลิกามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยปริมาณ TEOS เท่ากับ 50, 70, 80 และ 90 phr ปริมาณอินชิทูลิกาที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 11.52, 15.35, 17.46 และ 19.26 % ตามลำดับ จากปริมาณของอินชิทูลิกาที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TEOS เพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้ตามสมการที่ (4.3) ว่า TEOS เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาไซล-เจลเพื่อให้ได้อินชิทูลิกา ดังนั้นเมื่อปริมาณสารตั้งต้น (TEOS) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อินชิทูลิกาที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ TEOS เพิ่มขึ้นเป็น 100 phr เกิดการแยกเฟสระหว่างน้ำกับยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของน้ำมากขึ้นทำให้สารละลายมีขุ่นมากขึ้น ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่มีขุ่นน้อยกว่าสารละลาย จึงเกิดการแยกตัวระหว่างน้ำกับน้ำยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์



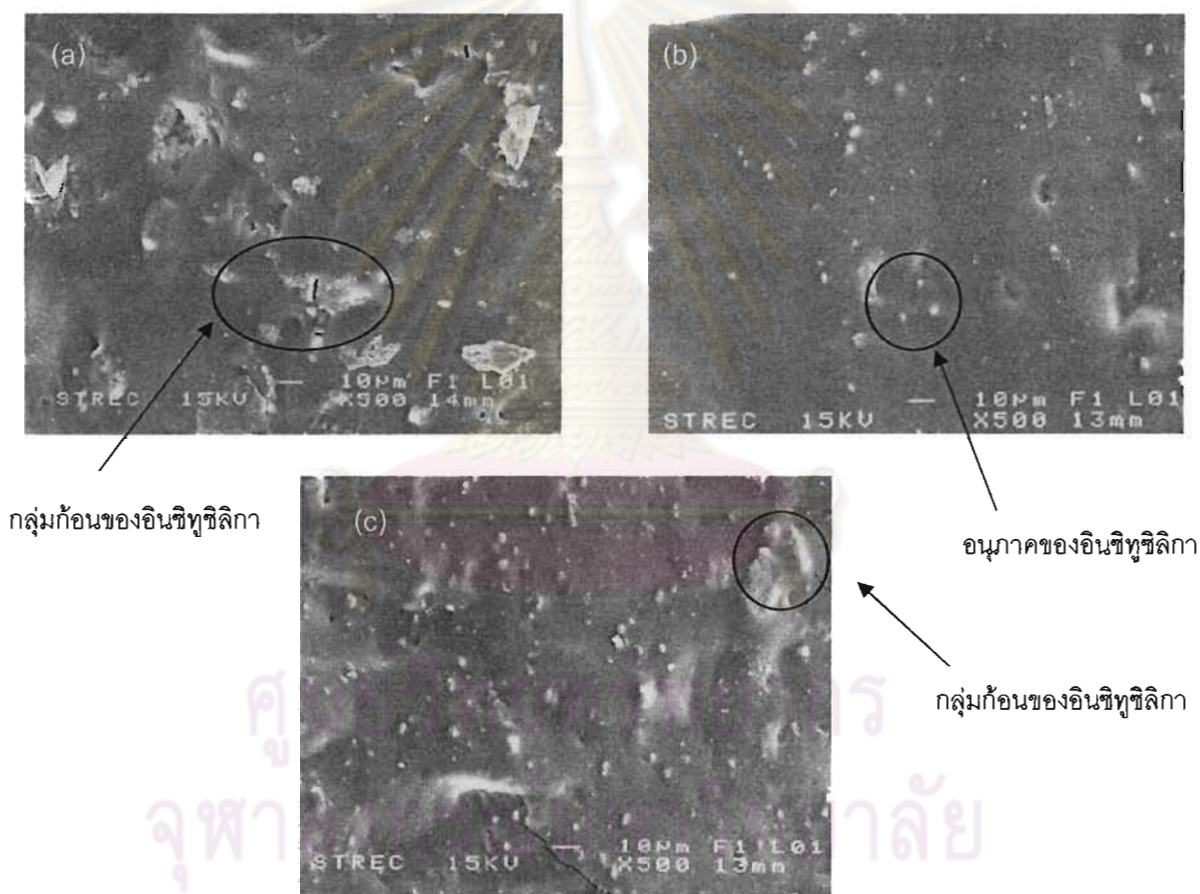
รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินชิทูลิกา

4.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์

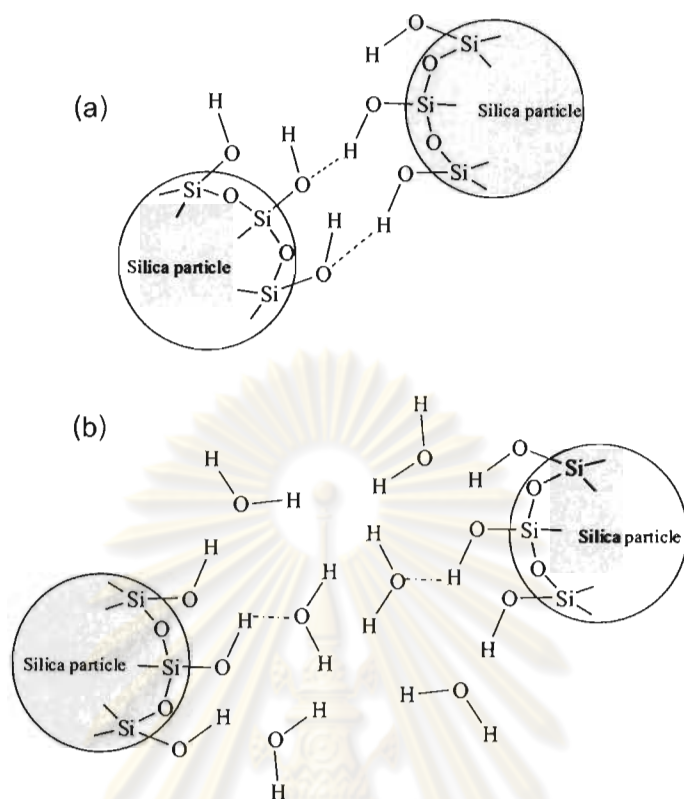
รูปที่ 4.9 แสดงการศึกษาการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคของอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด โดยภาวะที่นำมาศึกษาคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ 38.51 และ 57.77 ปริมาณ TEOS คงที่ ที่ 50 phr และปริมาณ TEOS เท่ากับ 90 phr ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 57.77 (ภาวะการทดลองที่ 14, 17 และ 20 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 3.1) พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 38.51 (กำหนดปริมาณ TEOS เท่ากับ 50 phr) อนุภาคอินซิทูซิลิกามีกระจายตัวได้ไม่ดีในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ โดยอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเกิดการเกาะรวมเป็นกลุ่มก้อน (Aggregate) แสดงดังรูปที่ 4.9(a) แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 57.77 (กำหนดปริมาณ TEOS เท่ากับ 50 phr) จะเห็นได้ว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกากระจายตัวดีขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ การเกิดการรวมเป็นกลุ่มก้อนของอินซิทูซิลิกาลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (b) ทั้งนี้เนื่องจากที่ผิวของซิลิกาจะมีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ซึ่งมีความเป็นขั้วสูง เมื่อปริมาณน้ำในสารละลายมีน้อย โมเลกุลของน้ำจึงไม่สามารถแยกอนุภาคอินซิทูซิลิกาให้ห่างจากกันได้มาก ทำให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลของอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่แข็งแรง ส่งผลให้การกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาเกิดขึ้นได้น้อย แสดงดังรูปที่ 4.10 (a) ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ส่งผลให้การกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาเกิดขึ้นได้ดี เนื่องจากการเพิ่มปริมาณน้ำในสารละลายยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ ทำให้โมเลกุลของน้ำจะเข้าไปล้อมรอบอนุภาคซิลิกามากขึ้นและโมเลกุลของน้ำเกิดแรงระหว่างกันมากขึ้นส่งผลให้ลดการเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคอินซิทูซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (b) ดังนั้นการเพิ่มน้ำในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล นอกจากจะเร่งปฏิกิริยาไฮลเจลไปข้างหน้าเพื่อให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นแล้ว ยังเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในสารละลายมากขึ้นอีกด้วย ทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้น้อยลง แต่เมื่อปริมาณ TEOS เท่ากับ 90 phr โดยกำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS คงที่ (57.77:1) พบว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกาบางส่วนเกิดการรวมเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ เนื่องจากปริมาณอินซิทูซิลิกาที่เพิ่มขึ้นในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันอนุภาคซิลิกามากขึ้นนั่นเอง แสดงดังรูปที่ 4.9 (c) และจากการศึกษาขนาดอนุภาคของอินซิทูซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงดังภาพ 4.11 พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในตัวกลางของ

ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์สเกิดขึ้นได้ดี มีการเกาะกลุ่มกันบ้างเพียงเล็กน้อย และยังพบว่าอนุภาคของอินชิทูลิกามีขนาดประมาณ 10 นาโนเมตร

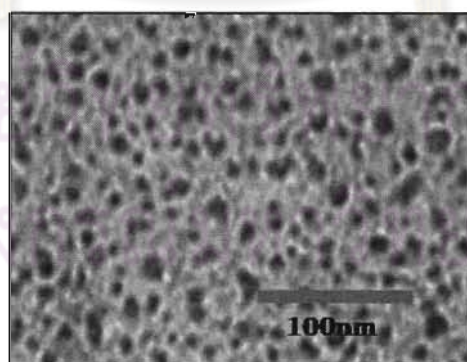
จากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินชิทูลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์สผ่านปฏิกิริยาซิล-เจล คือ การใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 57.77:1 ปริมาณ TEOS เท่ากับ 90 phr ที่อุณหภูมิ 40 °C ภายใต้ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ส เวลาดำเนินไปของปฏิกิริยา 4 วัน สามารถได้ผลิตภัณฑ์อินชิทูลิกาสูงถึง 20% (24 phr) และมีขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร



รูป 4.9 SEM micrograph ของอนุภาคอินชิทูลิกาในยาง ENR-20 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ (a) 38.51:1 (TEOS 50 phr), (b) 57.77:1 (TEOS 50 phr) และ (c) ที่ปริมาณ TEOS 90 phr ($H_2O: TEOS = 57.77:1$)



รูป 4.10 กลไกการเกิด (a) การเกาะกลุ่มของอนุภาคอินทิวซิลิกา และ (b) การกระจายตัวของอนุภาคอินทิวซิลิกา โดย (---) แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไฮดรอกซิลของอินทิวซิลิกา (---) แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับโมเลกุลของน้ำ และ (.....) แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำกับโมเลกุลของน้ำ



รูป 4.11 TEM micrograph ของอนุภาคอินทิวซิลิกาในยาง ENR-20 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS 57.77:1 (TEOS 50 phr)

4.4 การศึกษาลักษณะการคงรูป

การศึกษาลักษณะการคงรูปของคอมปาวด์ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมและไม่เติมอินทิลลูมิทิกหรือซิลิกาเกรดการค้า แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าคอมปาวด์ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์มีเวลาสกอร์ช (Scorch time, T_{s2}) และเวลาในการคงรูป (Cure time, T_{c90}) ที่สั้นกว่ายางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากตำแหน่งออกซิเจนในหมู่อิพ็อกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Lone pair electron) เหลืออยู่ ซึ่งสามารถเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนไปยังพันธะคู่ในหน่วยของไอโซพรีน ทำให้พันธะคู่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเชื่อมขวางมากขึ้น⁽²⁵⁾ ในขณะที่ผลต่างของแรงบิด (ΔT) ไม่แตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเติมซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ส่งผลให้เวลาสกอร์ช เวลาในการคงรูป และ ผลต่างของแรงบิดเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับซิงค์ออกไซด์ (ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นวัลคาไนซ์) ทำให้ซิงค์ออกไซด์ไม่สามารถทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชันได้เต็มที่ ส่งผลให้ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ใส่ซิลิกาใช้เวลาสกอร์ช และเวลาในการคงรูปมากกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่ได้ใส่ซิลิกา⁽²⁶⁾ ในขณะที่ผลต่างของแรงบิดของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมซิลิกามีค่าเพิ่มขึ้น คาดว่าน่าจะเป็นผลจากความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคของสารตัวเติมเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ ซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับผลต่างของแรงบิดของเครื่อง MDR เมื่อพิจารณายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินทิลลูมิทิกกับซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมที่เท่ากัน พบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินทิลลูมิทิกใช้เวลาสกอร์ชและเวลาในการคงรูปน้อยกว่ายางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากพื้นที่ผิวของอินทิลลูมิทิกมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า จากงานวิจัยของ Murakami และ คณะ⁽²⁷⁾ ได้ศึกษาพื้นที่ผิวของอินทิลลูมิทิกกับซิลิกาเกรดการค้าโดยเทคนิค Atomic Force Microscope (AFM) พบว่าพื้นที่ผิวของอินทิลลูมิทิกมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า ดังนั้น ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินทิลลูมิทิกจึงใช้เวลาในการคงรูปของสั้นกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า นอกจากนี้พบว่าผลต่างแรงบิดของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินทิลลูมิทิกมีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากอนุภาคของอินทิลลูมิทิกกระจายตัวในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ได้ดีกว่าอนุภาคของซิลิกาเกรดการค้า แสดงดังรูปที่ 4.12 ดังนั้นผลต่างแรงบิดของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินทิลลูมิทิกมีจึงค่าสูงกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า นอกจากนี้พบว่าค่าแรงบิดสูงสุด (Maximum torque,

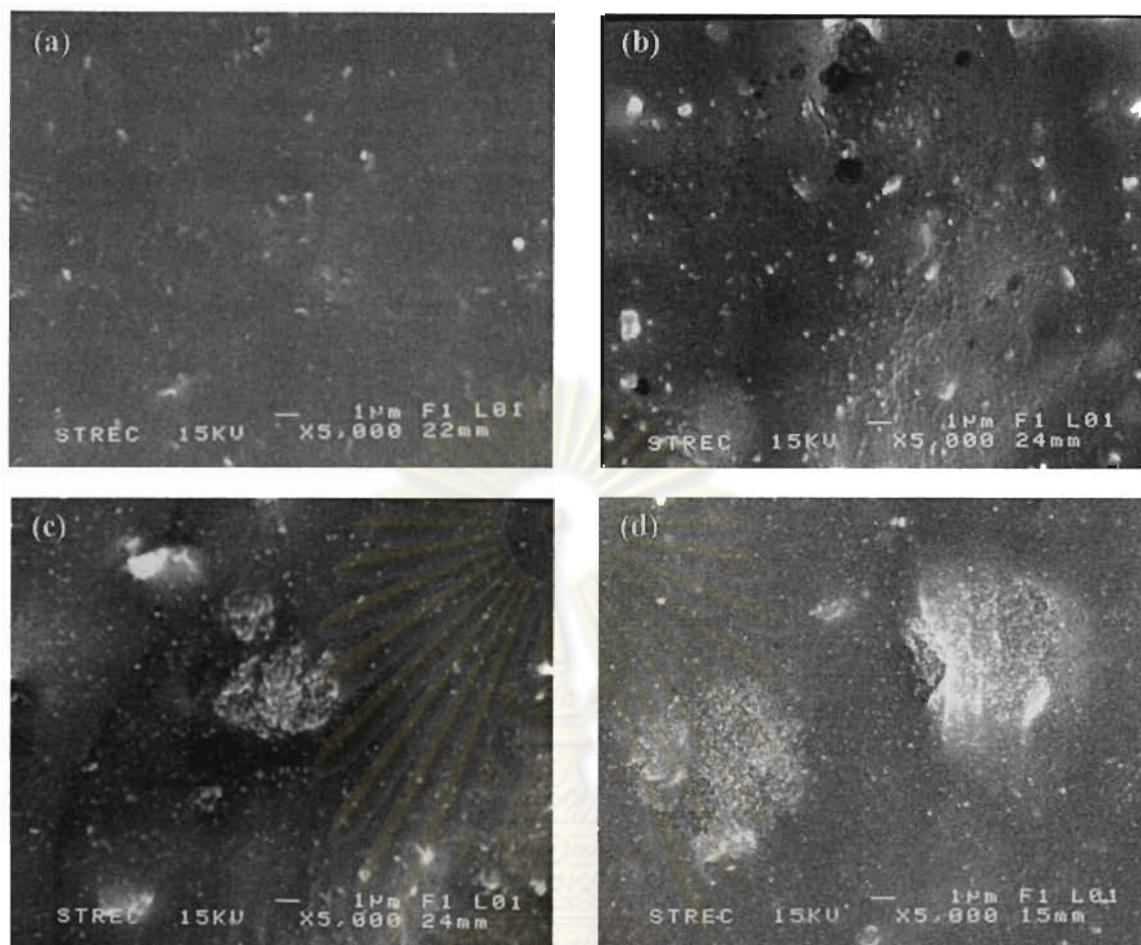
M_H) ของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่เติมซิลิกาที่มีค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกามากขึ้น และยังพบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่เติมอินซิทูซิลิกาที่มีค่าแรงบิดสูงสุดมากกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้ำ เนื่องจากการเติมอนุภาคซิลิกาเป็นการเพิ่มเฟสที่เป็นของแข็ง (Rigid) ลงในยาง ทำให้โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น และอนุภาคอินซิทูซิลิกาสามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้ำ ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่เติมอินซิทูซิลิกามีค่ามากกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้ำ

ตารางที่ 4.1 สมบัติการคงรูปของคอมปาวด์ยาง

Sample code	Scorch time, T_{s2} (mins)	Cure time, T_{c90} (mins)	Maximum torque, M_H (dN.m)	Minimum torque, M_L (dN.m)	$M_H - M_L$, ΔT (dN.m)
NR	3.22	7.12	4.39	0.39	4.00
ENR-V	1.23	4.59	4.48	0.42	4.06
In-12	3.10	6.66	6.37	0.96	5.41
Si-12	3.41	7.5	7.05	1.24	5.81
In-24	4.85	9.67	7.95	1.40	6.55
Si-24	5.45	10.99	7.93	1.09	6.84

4.5 การศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่ผ่านการวัลคาไนซ์

การศึกษาการกระจายตัวของอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ที่ใส่ซิลิกาเกรดการค้ำ ในปริมาณที่เท่ากันคือ 12 และ 24 phr ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าอนุภาคของอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮล-เจลกระจายตัวได้ดีในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ ในขณะที่อนุภาคของซิลิกาเกรดการค้ำเกิดการกระจายตัวในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไธซ์ได้ไม่ดี มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกา เนื่องจากปริมาณหมู่ไฮลันอลบนผิวของซิลิกาเกรดการค้ำมีปริมาณมากกว่าอินซิทูซิลิกา ทำให้อนุภาคของซิลิกามีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วยพันธะไฮโดรเจนสูง จึงเกิดการเกาะกลุ่มได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคของอินซิทูซิลิกา



รูปที่ 4.12 SEM micrograph ของยาง ENR-20 ที่เติมอินซูลิกลิคา (a) 12 phr และ (b) 24 phr เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (c) 12 phr และ (d) 24 phr

4.6 การทดสอบการบวมตัว

ศึกษาการบวมตัวของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ที่ไม่เติมและเติมอินซูลิกลิคา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ที่ใส่ซิลิกาเกรดการค้าในตัวทำละลายโทลูอีน แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์มีระดับการบวมตัว (Degree of swelling) น้อยกว่ายางธรรมชาติเนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์มีความเป็นขั้วมากกว่ายางธรรมชาติ ส่งผลให้ระดับการบวมตัวของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ในตัวทำละลายโทลูอีนมีค่าน้อยกว่ายางธรรมชาติ และเมื่อทำการเติมซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ พบว่าการบวมตัวของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ในตัวทำละลายโทลูอีนลดลง และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มมากขึ้น ซึ่งการเติมซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดร์ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะข้ามเพิ่มขึ้น เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่า

ระดับการบวมตัวในตัวทำละลายแปรผกผันกับระดับความหนาแน่นของพันธะข้าม ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลต่ำของแรงบิด (หัวข้อ 4.4) เมื่อพิจารณาทางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่เติมอินชิทูลิกา กับซิลิกาเกรดการค้า พบว่าระดับการบวมตัวของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่เติมอินชิทูลิกาน้อยกว่ายางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมซิลิกาที่เท่ากัน เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคอินชิทูลิกาในยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า ส่งผลให้อนุภาคอินชิทูลิกาเกิดอันตรกิริยากับยางได้มากกว่าซิลิกาเกรดการค้า ทำให้ความหนาแน่นของพันธะสูงขึ้น

ตารางที่ 4.2 ผลของการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีนของยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์

Sample code	Degree of swelling (%)
NR-V	380.58 ± 13.61
ENR-V	301.93 ± 10.38
EIn-12	271.24 ± 20.37
ESi-12	282.96 ± 14.12
ESi-24	255.33 ± 13.25
EIn-24	229.35 ± 11.88

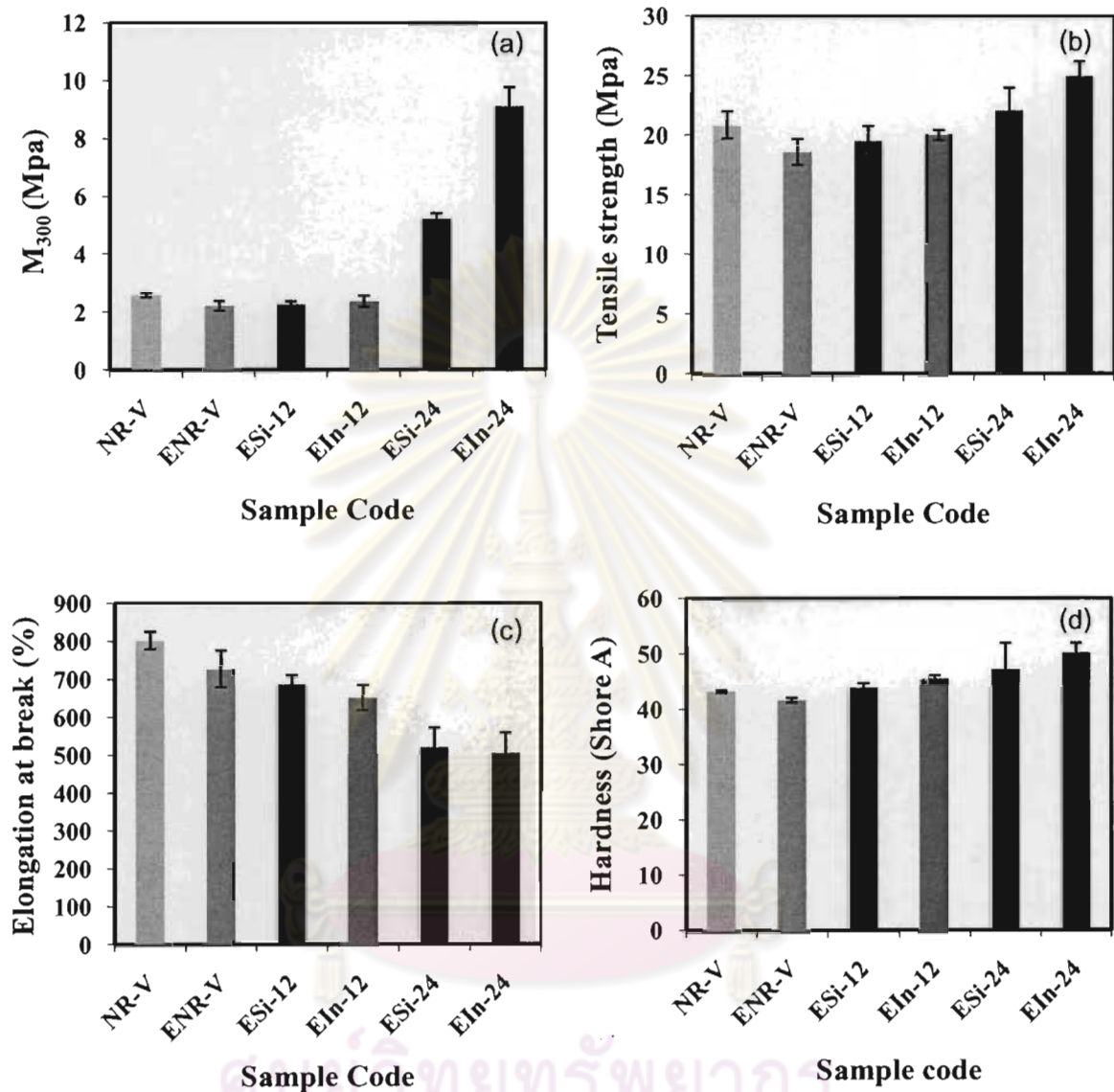
4.6 การทดสอบสมบัติเชิงกล

ผลการศึกษาโมดูลัสที่ระยะยืด 300% การทนต่อแรงดึงสูงสุด ระยะยืด ณ จุดขาด และความแข็งของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่ไม่เติมและเติมอินชิทูลิกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่ายางธรรมชาติมีค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% การทนต่อแรงดึงสูงสุด ระยะยืด ณ จุดขาด และความแข็งสูงกว่ายางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์มีหมู่อิพอกไซด์ ซึ่งยากต่อการเกิด strain induced crystallization เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างของยางธรรมชาติ⁽¹²⁾ ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่เหนือกว่ายางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ แต่ข้อบกพร่องดังกล่าวสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการใส่สารตัวเติมซิลิกา พบว่าค่าโมดูลัสที่ 300% ค่าทนต่อแรงดึงสูงสุด และความแข็งของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่ไม่ได้เติมซิลิกา และมี

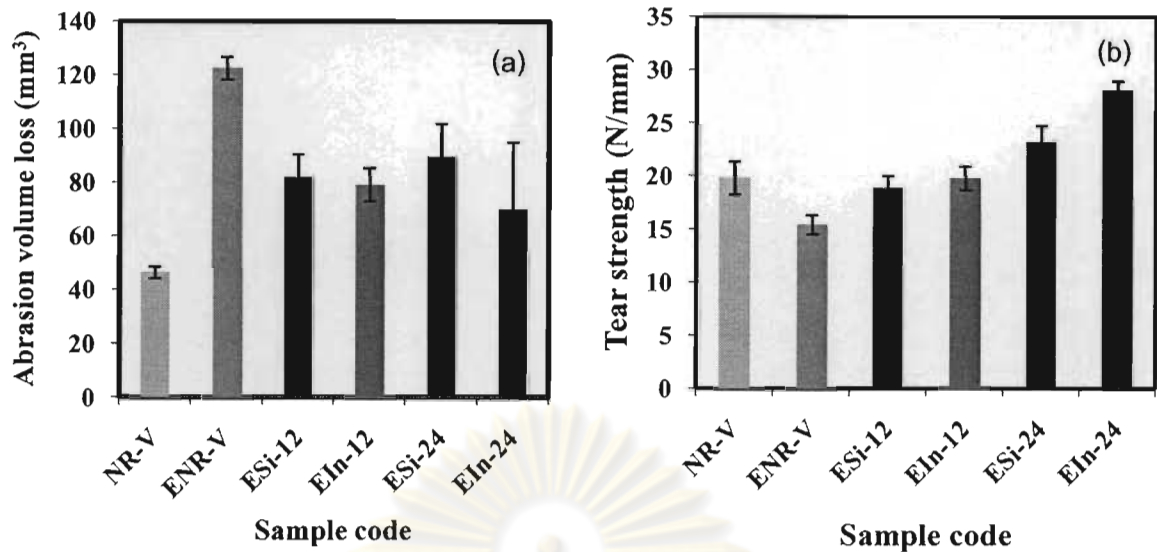
แนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น (เพิ่มสูงกว่า NR-V) แต่อย่างไรก็ตามค่าระยะยืด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเติมซิลิกาเป็นการเพิ่มเฟสที่เป็นของแข็งลงในยางและอนุภาคของซิลิกายังไปขัดขวางการเคลื่อนไหวยของโมเลกุลของยาง ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น และมีความยืดหยุ่นลดลง เมื่อพิจารณาอย่างธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมอินทรีซิลิกากับซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมที่เท่ากัน พบว่าอย่างธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมอินทรีซิลิกาจะมีค่าโมดูลัสที่ 300% และ ค่าทนต่อแรงดึงสูงสุด สูงกว่าอย่างธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า ในขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาดต่ำกว่าอย่างธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากอนุภาคอินทรีซิลิกากระจายตัวในยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า สังเกตได้จากรูปที่ 4.12 ส่งผลให้อินทรีซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์มากกว่าซิลิกาเกรดการค้าเมื่อเปรียบเทียบในปริมาณซิลิกาที่ใส่เท่ากัน นอกจากนี้พบว่าค่าความแข็งของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมอินทรีซิลิกามีค่าสูงกว่าอย่างธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมที่เท่ากัน

รูปที่ 4.14 แสดงการศึกษาสมบัติการขาด และการฉีกขาด แสดงการศึกษาสมบัติด้านการขาด และการฉีกขาด ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่ไม่เติมและเติมอินทรีซิลิกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมของยางซิลิกาเกรดการค้า พบว่าสมบัติด้านการขาด และการฉีกขาดของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ด้อยกว่า ยางธรรมชาติ เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์มีหมู่ไอพอกไซด์ ทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เกิดขึ้นอย่างหลวมๆ ในขณะที่ยางธรรมชาติมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลอย่างเป็นระเบียบ ส่งผลให้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์มีสมบัติความต้านทานการขาดและการฉีกขาดด้อยกว่า ยางธรรมชาติ แต่เมื่อทำการเติมซิลิกาลงไปในยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ พบว่าสมบัติการขาดและการฉีกขาดของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่ไม่ได้เติมซิลิกา เนื่องจากสมบัติของสารเสริมแรง (ซิลิกา) ที่สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ให้ดีขึ้น ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีสมบัติการขาดและการฉีกขาดดีขึ้น เมื่อพิจารณาอย่างธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมอินทรีซิลิกามีสมบัติการขาดและการฉีกขาดที่สูงกว่า ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากอนุภาคของอินทรีซิลิกากระจายตัวในยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า สังเกตได้จากรูปที่ 4.12 ทำให้อนุภาคอินทรีซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยากับยางได้มาก ดังนั้นเมื่อยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เติมอินทรีซิลิกาได้รับแรง

กระทำสามารถกระจายแรงได้ดี ส่งผลให้สมบัติการขูดถูและสมบัติการฉีกขาดของยางธรรมชาติ อีพ็อกซีไธซ์ที่เติมอินชิทูลิกาสูงกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า



รูปที่ 4.13 สมบัติยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินชิทูลิกา เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) โมดูลัสที่ระยะยืด 300% (b) ระยะยืด ณ จุดขาด และ (c) การทนแรงดึงสูงสุด (d) สมบัติความแข็ง



รูปที่ 4.14 สมบัติของยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินซิทธิลิกา เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) สมบัติด้านทานการขัดถู (b) สมบัติการฉีกขาด

4.7 การทดสอบความต้านทานน้ำมัน

รูปที่ 4.15 แสดงผลการศึกษาคความต้านทานน้ำมัน ASTM No.1 ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมอินซิทธิลิกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า พบว่ายางธรรมชาติมีการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติเป็นยางที่ไม่มีขั้ว และน้ำมัน ASTM No.1 เป็นน้ำมันที่มีจุดอะนิลินสูง มีโครงสร้างเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขั้วต่ำหรือไม่มีขั้ว จึงง่ายต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติ ในขณะที่ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดจากปฏิกิริยาอีพ็อกซีไคซ์ ซึ่งเป็นหมู่ที่ขั้ว ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรน้อยกว่ายางธรรมชาติ ในกรณีที่เติมซิลิกาลงในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์พบว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์จะเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรไม่แตกต่างจากยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่ได้เติมซิลิกาแต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณซิลิกามากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์มีอนุภาคของซิลิกากระจายตัวอยู่ ทำให้ความหนาแน่นของพัลซั่มเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ต้านทานน้ำมันดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีน (หัวข้อ 4.6) นอกจากนี้ น้ำมันไม่มีผลต่ออนุภาคของซิลิกาในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ ทำให้การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่เติมซิลิกา ลดลง และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปริมาณของเนื้อยางลดลง เมื่อพิจารณาจากยางธรรมชาติที่เติม

อินซิทูซีลีกา กับซีลีกาเกรดการค้าในปริมาณเท่ากัน พบว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินซิทูซีลีกา มีการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรน้อยกว่ายางธรรมชาติที่เติมซีลีกาเกรดการค้าประมาณ 2% ทั้งนี้เพราะว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินซิทูซีลีกา มีความหนาแน่นของพันธะข้ามมากกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมซีลีกาเกรดการค้า ดังนั้นยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมอินซิทูซีลีกา มีสมบัติต้านทานต่อน้ำมันได้ดีกว่ายางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่เติมซีลีกาเกรดการค้า

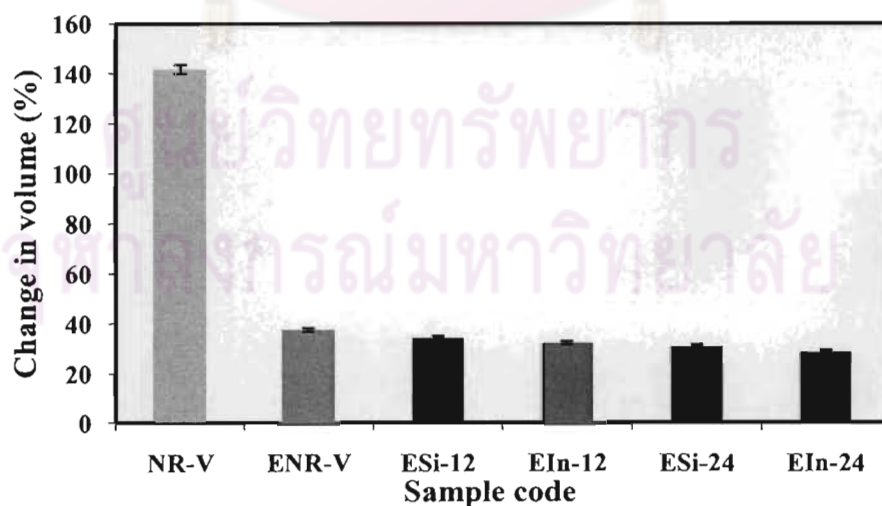
4.8 การทดสอบความต้านทานไอโซน

ผลการศึกษาของความต้านทานไอโซนของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมอินซิทูซีลีกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพ็อกซีไคซ์ที่ใส่ซีลีกาเกรดการค้า แสดงดังรูป 4.16 โดยศึกษาภายใต้ภาวะที่ชิ้นงานถูกดึงออก 20% ของความยาวเดิม ไอโซนมีความเข้มข้น 50 pphm ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ตามลำดับ การรายงานผลของความต้านทานไอโซนจะแบ่งเป็น 3 ระดับ คือ ระดับ A ระดับ B และระดับ C ซึ่งในแต่ละระดับยังแบ่งย่อยเป็น 4 ระดับ แสดงดังตารางที่ 4.2

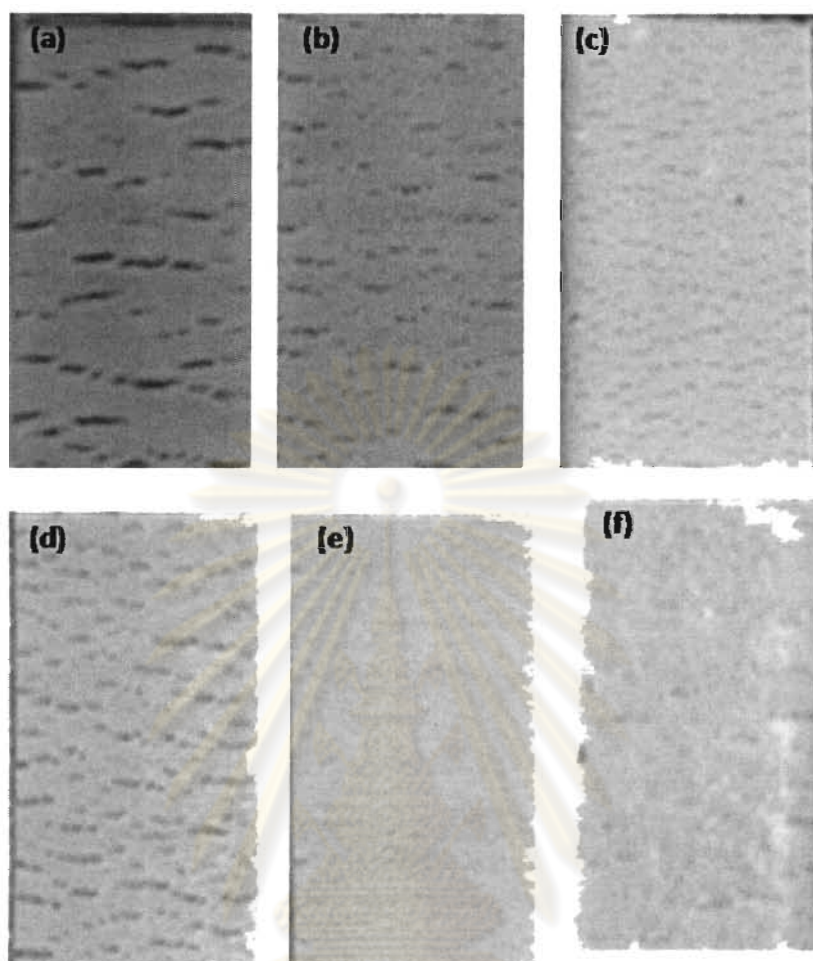
ตารางที่ 4.3 ระดับความต้านทานไอโซน

ระดับ	ปริมาณรอยแตก
A-2	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย เริ่มมองเห็นด้วยตาเปล่า
A-3	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร
A-4	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร
A-5	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มิลลิเมตร หรือขาด
B-2	เกิดรอยแตกจำนวนมาก เริ่มมองเห็นด้วยตาเปล่า
B-3	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร
B-4	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร
B-5	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มิลลิเมตร หรือขาด
C-2	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน เริ่มมองเห็นด้วยตาเปล่า
C-3	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร
C-4	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร
C-5	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มิลลิเมตร หรือขาด

พบว่าระดับความต้านทานไอโซนของยางธรรมชาติอยู่ในระดับ C-5 คือ เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยมากกว่า 3 มิลลิเมตร หรือขาด ในขณะที่ระดับความต้านทานไอโซนของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์อยู่ในระดับ C-4 คือ เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ (Double bond) ซึ่งว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับไอโซน และมีปริมาณพันธะคู่มากกว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ ส่งผลให้ยางธรรมชาติเกิดรอยขาดฉีกขาดขนาดใหญ่ เมื่อทำการเติมซิลิกาลงในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ พบว่าความต้านทานไอโซนของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์เพิ่มขึ้น ระดับความต้านทานไอโซนอยู่ที่ระดับ C-4 คือ เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร แต่มีปริมาณรอยฉีกขาดลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่ไม่เสริมแรงด้วยซิลิกา และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณซิลิกามากขึ้น เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ ทำให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์เกิดรอยฉีกขาดยากขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอโซน เมื่อพิจารณายางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่เติมอินทิลลูทิลกับซิลิกาเกรดการค้า พบว่าความต้านทานไอโซนของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่เติมอินทิลลูทิลเพิ่มขึ้น ระดับความต้านทานไอโซนอยู่ที่ C-3 คือ เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตรยางเมื่อเปรียบเทียบกับธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากอนุภาคอินทิลลูทิลกระจายตัวในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า ทำให้เกิดอันตรกิริยากับยางได้มากกว่าซิลิกาเกรดการค้า ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ที่เสริมแรงด้วยอินทิลลูทิลต้านทานไอโซนมากกว่า



รูป 4.15 สมบัติความต้านทานน้ำมันของยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินทิลลูทิล เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า

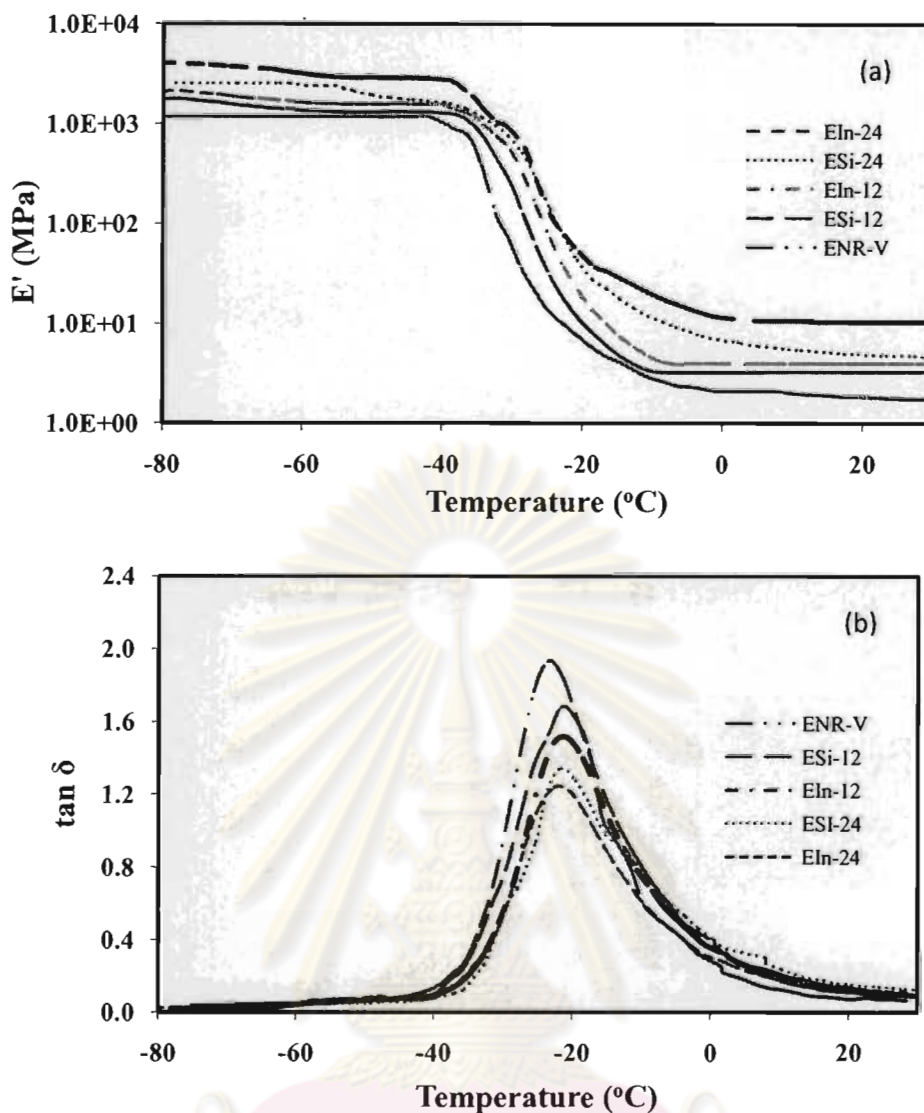


รูป 4.16 สมบัติความต้านไอโซนที่เวลา 72 ชั่วโมงของ (a) NR-V, (b) ENR-V, (c) EIn-12, (d) ESi-12, (e) EIn-24 และ (f) ESi-24

4.9 สมบัติพลวัต

รูป 4.20 แสดงสมบัติพลวัตของยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์ที่ไม่เติมและเติมอินซูลูลิกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า จากรูปที่ 4.20 (a) พบว่าค่าโมดูลัสสะสม (Storage modulus, E') เกิดการเปลี่ยนแปลงสามช่วง ได้แก่ ช่วงสถานะคล้ายแก้ว (glassy state) ช่วงเปลี่ยนสถานะ (Transition state) และ ช่วงสถานะคล้ายยาง (Rubbery state) พบว่าค่า E' ในช่วงสถานะคล้ายแก้ว (-80 ถึง -40 °C) ของยางสูงชั้น เรียงลำดับได้ดังนี้ $ENR-V < ESi-12 < EIn-12 < ESi-24 < EIn-24$ เนื่องจากค่า E' บวกถึงการตอบสนองแบบ Elastic หรือความแข็งที่อ (Stiffness) ดังนั้นการเติมซิลิกาจะไปจะทำให้ยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์มีความแข็งที่อมากขึ้น เนื่องจากอนุภาค

ซิลิกาไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของโมเลกุลยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธ และเมื่อปริมาณซิลิกามากขึ้น ทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธเคลื่อนไหวยากขึ้น ส่งผลให้ค่า E' สูงขึ้น และในช่วงการเปลี่ยนสถานะ เมื่อยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธได้รับพลังงานจนทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธเกิดการ Relaxation เกิดการเปลี่ยนสถานะ จากสถานะคล้ายแก้วไปเป็นสถานะคล้ายยางทำให้ค่า E' จะลดลงอย่างรวดเร็ว และเมื่อพิจารณาค่า E' ที่ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ช่วงสถานะคล้ายยาง) พบว่าค่า E' ของยาง EIn-24 จะมีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ (NR-V) ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธ (ENR-V) และสูงกว่ายาง ESI-24 แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่เติมอินซิทูซิลิกาจะมีความแข็งที่มากกว่าที่สุดและมีความแข็งที่มากกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่เติมซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมที่เท่ากัน เนื่องจากอนุภาคของอินซิทูซิลิกาสามารถกระจายตัวได้ดีและสามารถเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธได้มากกว่าซิลิกาเกรดการค้าส่งผลให้ยางธรรมชาติมีค่าความแข็งที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% (หัวข้อ 4.6) นอกจากนี้พบว่าค่า $\tan \delta$ สูงสุด (The maximum of peak $\tan \delta$) ของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่เติมซิลิกาจะมีค่าลดลง และจะเลื่อนไปทางอุณหภูมิสูง (Temperature of maximum $\tan \delta$ peak) เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่ไม่ได้เติมซิลิกา แสดงดังรูปที่ 4.20 (b) และ ตารางที่ 4.1 โดยปกติการเติมสารเสริมแรงจะส่งผลให้ค่าสูงสุดของ $\tan \delta$ ลดลงและเลื่อนไปทางอุณหภูมิสูง⁽³¹⁾ เนื่องจากค่า $\tan \delta$ สามารถบอถึงการเปลี่ยนแปลงสถานะ ดังนั้นเมื่อเติมอนุภาคซิลิกาลงไปในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธ นอกจากจะเป็นการเพิ่มเฟสที่เป็น rigid แล้ว อนุภาคซิลิกายังไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธ ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธมีความแข็งที่เพิ่มขึ้น เกิดการ Relaxation ของโมเลกุลได้ยาก ค่า $\tan \delta$ ของยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาจึงเคลื่อนไปทางอุณหภูมิสูง และพบว่าค่า $\tan \delta$ ของยาง EIn-24 มีค่าต่ำสุดเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่ไม่ได้เติมและเติมซิลิกาในปริมาณการเติมที่เท่ากัน ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่เติมอินซิทูซิลิกามีความแข็งที่มากกว่า จึงทำให้ค่า $\tan \delta$ ต่ำ และจากตารางที่ 4.1 จะพบว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่เติมอินซิทูซิลิกาจะมีค่า E' ที่สูง และ $\tan \delta$ ที่ต่ำ แสดงว่ามีค่ามอดูลัสสูญเสีย (Loss modulus) ต่ำ ดังนั้นยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคธที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาเมื่อได้รับแรงกระทำจะมีการสูญเสียพลังงานไปในรูปอื่น เช่น พลังงานความร้อนน้อยลง



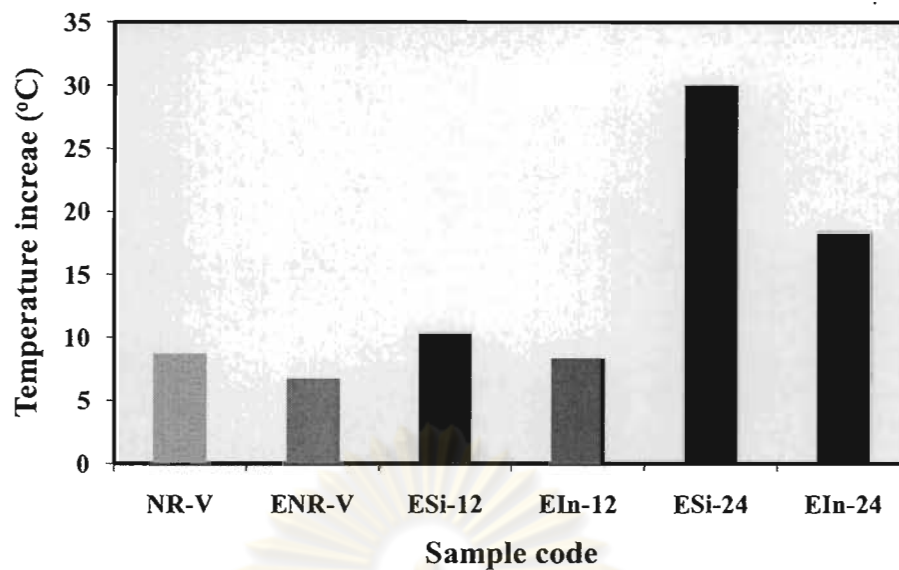
รูปที่ 4.17 สมบัติพลวัตของ ENR-20 ที่เติมและไม่ได้เติมอินซูลินซูลิกา เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า โดย (a) โมดูลัสสะสม และ (b) $\tan \delta$

ตาราง 4.4 สมบัติพลวัตของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์

	E' at 20 $^{\circ}C$ (MPa)	Temperature of maximum $\tan \delta$ peak ($^{\circ}C$)	The maximum peak of $\tan \delta$
NR-V	1.0	-46.8	2.27
ENR-V	1.7	-23.0	1.93
EIn-12	3.2	-21.6	1.68
ESi-12	3.9	-20.7	1.51
EIn-24	4.6	-20.6	1.34
ESi-24	10.3	-20.4	1.21

4.10 การทดสอบค่าความร้อนสะสม

ความร้อนสะสมคือ อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของยางเนื่องจากการสะสมความร้อนเมื่ออย่างได้รับพลังงานจากภายนอก จากการศึกษาค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมอินซูลินซิลิกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ต่ำกว่าของยางธรรมชาติ เนื่องจากสายโซ่ของยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์มีการแพคตัวอย่างหลวม ส่งผลให้ยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์คายความร้อนได้ดี ดังนั้นค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์จึงต่ำกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งสอดคล้องกับค่า $\tan \delta$ สูงสุดของยางธรรมชาติที่มีค่ามากกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ แสดงดังรูป ค.1 (ภาคผนวก ค) และเมื่อเติมซิลิกาลงในยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ พบว่าค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์สูงขึ้น และมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากซิลิกาที่เติมในยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น ทำให้ยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ถ่ายเทความร้อนได้ยากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อนสะสมในยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมซิลิกามีค่าสูงขึ้น เมื่อพิจารณายางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมอินซูลินซิลิกากับยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมซิลิกาที่เท่ากัน พบว่าเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ค่าความร้อนสะสมของยางที่เติมอินซูลินซิลิกากับซิลิกาเกรดการค้าจะแตกต่างกันมากขึ้น โดยปริมาณการเติมซิลิกาที่ 12 phr ยางธรรมชาติที่เติมอินซูลินซิลิกาจะมีค่าความร้อนสะสมน้อยกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาประมาณ 2°C ในขณะที่เมื่อเติมซิลิกาปริมาณ 24 phr พบว่าค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมอินซูลินซิลิกาจะน้อยกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้าถึง 10°C จากผลการทดสอบจะสังเกตได้ว่าเนื่องจากอินซูลินซิลิกาสามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกาน้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า สังเกตได้จากรูปที่ 4.12 ซึ่งจะเห็นว่าอนุภาคของซิลิกาเกรดการค้าจะเกาะกลุ่มกันมากขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกามากขึ้น ผลจากการเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกาทำอนุภาคซิลิกาถ่ายเทความร้อนได้ยากขึ้น ทำให้ค่าความร้อนสะสมในยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมซิลิกาเกรดการค้าสูงกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ที่เติมอินซูลินซิลิกา



รูปที่ 4.18 ค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติ ยาง ENR-20 ที่ไม่เติมและเติมอินทิลลูมิลา
เปรียบเทียบกับยาง ENR-20 ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ผ่านกระบวนการไฮล-เจล โดยทำการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ผ่านปฏิกิริยาอิพอกซีเดชันของน้ำยางธรรมชาติ จากผลการทดลองพบว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ประมาณ 21% หลังจากนั้นทำการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์โดยกระบวนการไฮล-เจลโดยใช้เตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้น พบว่าภาวะความเป็นเบสของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่ถูกปรับ pH ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ส่งผลให้โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เปลี่ยน โดยการเปิดวงของหมู่อิพอกไซด์ไปเป็นหมู่ไฮดรอกซิลและเอมีน ในขณะที่ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ เมื่ออุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลและปริมาณเตตระเอทอกซีไซเลนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลน พบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮล-เจลลดลงและอนุภาคอินซิทูซิลิกากระจายตัวได้ดีขึ้นในเนื้อยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจลคือ การใช้เตตระเอทอกซีไซเลน 90 ส่วนในร้อยละของเนื้อยาง (phr) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไซเลนเท่ากับ 57.77:1 ที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 40 °C ภายใต้ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ ภายใน 4 วัน สามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาที่ได้สูงถึง 24 phr และมีขนาด 10 นาโนเมตร หลังจากนั้นศึกษาสมบัติต่างๆของยางคอมพอสิต พบว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์มีสมบัติความต้านทานน้ำมันและไอโซนดีกกว่ายางธรรมชาติ แต่มีสมบัติเชิงกล เช่น สมบัติการดึง ความแข็ง ความต้านการขีดถู การฉีกขาด ที่ด้อยกว่ายางธรรมชาติ แต่เมื่อยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น และดีกว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า ดังนั้นยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกานอกจากจะมีสมบัติความต้านทานน้ำมันและไอโซนดีแล้ว ยังมีสมบัติเชิงกล

ที่ต่ำขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่ไม่ได้เสริมแรงและเสริมแรงด้วยซิลิกา
เกรดการค้า

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรมีการศึกษาการสังเคราะห์อินทิลลูมิเนสเซนซ์ในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีปริมาณ
หมู่ฟังก์ชันมากขึ้น เพื่อดูผลของปริมาณหมู่ฟังก์ชันต่อปริมาณอินทิลลูมิเนสเซนซ์
- 5.2.2 ควรมีการศึกษาชนิดของสารละลายที่ใช้ในการปรับ pH ของสารละลายเพิ่มเติม
เนื่องจาก pH ของสารละลายมีผลต่อการเกิดปริมาณอินทิลลูมิเนสเซนซ์
- 5.2.3 ควรมีการศึกษาปริมาณของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) เพื่อให้ได้ปริมาณอินทิลลูมิเนสเซนซ์
ที่มากขึ้น
- 5.2.4 ควรมีการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติม เพื่อให้ได้เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์
อินทิลลูมิเนสเซนซ์ผ่านกระบวนการโซล-เจลน้อยลง
- 5.2.5 ควรมีการศึกษาผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล (Poly ethylene glycol, PEG) หรือ สารคู่
ควบไซเลน (Silane coupling agent) ในสูตรของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่เติมซิลิกา
เกรดการค้า เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่เติมอินทิลลูมิเนสเซนซ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- (1) อธิพิพล แจ่มชัด. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง (Science & Technology of Rubber). ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, 2551.
- (2) วราภรณ์ ขจรไชยกูล. ยางธรรมชาติ : การผลิตและการใช้งาน.
- (3) เสาวนีย์ ก่อวุฒิภูรังษี. ยางธรรมชาติเบื้องต้น. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 2540.
- (3) Bhowmick, A.K., and Stephens, H.L. Handbook of elastomer: New developments and technology. New York: Marcel Dekker., 1988.
- (4) Baker, C.S.L., Gelling, I.R., and Newell, R. Epoxidized natural rubber. Rubb. Chem. Tech. (1985): 67-85
- (5) Thiangchanya, A. Epoxidized natural rubber. Songklanakarin J. Sci. and Technol. 10 (1988): 2227-2234
- (6) Cheremisinoff, N.P. Elastomer technology handbook.:CRC Press, 1993.
- (7) NNGUYEN, V.B., and MARIN, M. Epoxidation of natural rubber in latex in the presence of a reducing agent. J. Appl. Polym. Sci. 50 (1993):845-849
- (8) ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์. การอีพอกซิเดชันยางและการวิเคราะห์. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 6 (2534): 147-153
- (9) Katz, H.S., and Milewski, J.V. Handbook of fillers for plastics. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987
- (10) โอบเอื้อ อิมวิทยา. ผลของขนาดอนุภาคและปริมาณสารตัวเติมต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
- (11) Davies, C.K.L., Wolfe, S.V., Gelling, I.R., and Thomas, A.G. Strain crystallization in random copolymers produced by epoxidation of cis-1,4-polyisoprene. Polymer (1983): 107-113
- (12) พงษธร แซ่ฮุย. การใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมในยาง. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง ฉบับที่ 2 (ตุลาคม 2550): 30

- (13) Hashim, A.S., Awabata, N.K., and Kohjiya, S. Silica reinforced of epoxidized natural rubber prep by the sol– gel process method. J. Sol-Gel Sci. Tech. 5 (1995): 211-218
- (14) Hashim, A.S., Awabata, N.K., and Kohjiya, S. Silica reinforced of epoxidized natural rubber prep by the sol– gel process method., J. Sol-Gel Sci. Tech., 5 (1995), 211-218
- (15) สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี "กระบวนการโซล-เจล". โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- (16) Burfield, D.R., Law, K.S., and Lim, K.L. Epoxidation of natural rubber lattices: Method of preparation and properties of modified rubber. J. Appl. Polym. Sci. (1984): 1661-1673.
- (17) Ng, S.C., and Gan, L.H. Reaction of natural rubber latex with performic acid. Eur. Polym. J. (1986): 573-576
- (18) Y. Heping, L. Sidong and P. Zheng. Preparation and study of epoxidized natural rubber. J. Thermal Analysis and Calorimetry (1999): 293-299.
- (19) Nakason, C., Sinumsai, W., Kaesaman, A. and Klinpituksa, P. Preparation themal and flow properties of epoxidized natural rubber. Songklanakarın J. Sci. and Techno. : (2001): 415-424
- (20) Okwu, U.N., and Okieimen, F.E. Preparation and properties of thioglycollic acid modified epoxidised natural rubber and its blends with natural rubber. EU. Polym J. (2001): 2253-2258.
- (21) Bandyopadhyay, A., and Bhowmick, A. K. Epoxidised natural rubber/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Effect of reactants on the structure and the properties. J. Mater. Sci. 40 (2005): 53 - 62.
- (22) Yoshikai, K., Ohsaki, T., and Furukawa, M. Silica reinforcement of synthetic diene rubbers by sol-gel process in the latex. J. Apply. Polym. Sci. 85 (2002): 2053-2063.

- (23) Tangpasuthadol, V., Intasiri, A., Nuntivanich, D., Niyompanich, N., and Kiatkamjornwong, S. Silica-reinforced natural rubber prepared by the sol-gel process of ethoxysilanes in rubber latex. J. Appl. Polym. Sci. 109 (2008): 424-433.
- (24) Poompradub, S., Kohjiya, S., and Ikeda, Y. Natural rubber/In situ silica nanocomposite of a high silica content. Chem. Lett. 34 (2005): 672 - 673.
- (25) Sadequl, M., and Hashim, A.S. Vulcanization and crosslink in elastomer. Prog. Polym. Sci. (1985): 475-521
- (26) Fetterman, M.Q. Precipitated silica-coming of age. Rubber World. (1986): 38-42
- (27) Murakami, K., et al. Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated *in situ*. J. Mater. Sci. 38 (2003): 1447-1455.
- (28) Kohjiya, S., and Ikeda, Y. In situ silica formation particulate silica in natural rubber matrix by the sol-gel reaction. J. Sol-Gel Sci. Tech. 26 (2003): 495-498.
- (29) Chaichua, B. Natural rubber reinforced by in situ silica generated in rubber solution by sol-gel process. Master's Thesis, Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science Chulalongkorn University, 2008.
- (30) Rattanasom, N., Saowapark, T., and Deeprasertkul, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon hybrid filler. Polym. Testing. 26 (2007): 369-337.
- (31) Kohjiya, S., Murakami, K., Iio, S., Tanahashi, T. and Ikeda, Y. In Situ Filling of Silica onto "Green" Natural Rubber by the Sol-Gel Process. Rubber Chem Technol 74 (2001): 16-27.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตาราง ก.1 องค์ประกอบของน้ำยางน้ำยางข้น

Contents name	Content
Total solid content (%)	61.50
Dry rubber content (%)	60
Non-rubber content	2
Ammonia content (on total weight, %)	0.65
pH value	11
KOH number	0.85
Volatile fatty acid number	0.05
M.S.T @ 55% TS., SEC.	650
Specific gravity at 25 °C	0.94
Magnesium content (on solid, ppm)	60

ตาราง ก. 2 องค์ประกอบของยางธรรมชาติ STR 5L

Content name	Content
Dirt, retained on 46 aperture (% wt)	0.009
Ash (% wt)	0.24
Volatile matter (% wt)	0.20
Nitrogen (% wt)	0.30
Mooney Viscosity ML (1+4) at 100°C	89.15

ตาราง ก.3 สมบัติของซิลิกาชนิดพรีซิพิเตต Hisil 255

Content name	Content
pH (5% Suspension)	6.9
Moisture (as packed) (%)	5.5
Na ₂ SO ₄ (%)	1.17
Bulk density (g/cm ³)	0.250
Surface area (m ² /g)	177

ตาราง ก.4 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

Content name	Content
% Epoxidation	20
Mooney Viscosity ML (1+4) at 100°C	85.43



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข
ตัวอย่างการคำนวณ

ข.1 การคำนวณปริมาณอิพ็อกไซด์จากเทคนิค FTIR

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{a_{870}}{a_{870} + a_{835}} \times 100$$

เมื่อ a_{835} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}
 a_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}

จากสเปกตรัมของ FTIR พบค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 และ 870 cm^{-1} เท่ากับ 0.775 และ 0.21 ตามลำดับ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} &= \frac{0.21}{0.775 + 0.21} \times 100 \\ &= 21.31\% \end{aligned}$$

ข.2 การคำนวณปริมาณอิพ็อกไซด์จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}} \times 100$$

เมื่อ $A_{2.70}$ คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งของสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.70 ppm
 $A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้เส้นโค้งของสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.14 ppm

จาก $^1\text{H-NMR}$ ของ ENR-20 พบพบพื้นที่ใต้พีคของ $A_{2.70}$ และ $A_{5.14}$ เท่ากับ 1.0 และ 3.64 ตามลำดับ

$$\text{ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์} = \frac{1.0}{3.64 + 1.0}$$

$$= 21.55\%$$

ข.3 การคำนวณปริมาณ TEOS ปริมาณน้ำ

ตัวอย่างข้อมูลการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณอินทิทูลิกาที่สังเคราะห์ได้ที่ โดยให้ปริมาณ TEOS คงที่ ที่ 30 phr อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ 38.51:1 ที่ภาวะความเป็นกรดของน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ มีข้อมูลดังนี้

$$\text{น้ำยาง 60 \%d.r.c} = 100 \text{ กรัม}$$

- ปริมาณ TEOS

$$\begin{aligned} \text{TEOS (g)} &= \frac{\text{ปริมาณเนื้อยาง} \times \text{ปริมาณ TEOS (phr)}}{\text{ปริมาณน้ำยาง}} \\ \text{TEOS} &= \frac{60 \times 30}{100} \\ \text{TEOS} &= 18 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

- ปริมาณน้ำ

$$\text{Mole ratio H}_2\text{O:TEOS} = \frac{(\text{ปริมาณน้ำ/มวลโมเลกุล}_{\text{water}})}{(\text{ปริมาณTEOS/มวลโมเลกุล}_{\text{TEOS}})}$$

$$\frac{\text{ปริมาณน้ำ}}{\text{ปริมาณน้ำ}} = 38.51 \times (18/208.6) \times 18$$

$$= 59.81 \text{ กรัม}$$

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

ตาราง ค.1 ค่าโมดูลัสที่ 300% ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
	2.56	2.20	2.36	2.09	5.48	9.21
	2.58	2.22	2.33	2.60	5.02	9.84
M ₃₀₀ (MPa)	2.64	1.95	2.23	2.44	5.28	8.07
	2.62	2.22	2.28	2.40	5.27	9.00
	2.45	2.42	2.09	2.36	5.00	9.43
average	2.57	2.20	2.26	2.38	5.21	9.11
SD	0.07	0.17	0.10	0.19	0.19	0.66

ตาราง ค.2 ค่าทนแรงดึงสูงสุดของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
	20.88	17.78	18.65	19.99	23.19	26.63
Tensile	20.05	18.83	18.20	19.73	19.93	24.57
strength	20.04	19.73	19.04	19.77	24.10	23.70
(MPa)	22.45	17.34	21.04	20.06	21.07	24.98
	20.85	19.46	20.64	20.80	21.34	24.23
average	20.86	18.63	19.51	20.07	22.07	24.97
SD	1.14	1.04	1.25	0.43	1.91	1.23

ตาราง ค.3 ระยะยืด ณ จุดขาด ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
	805.37	701.38	650.19	612.84	565.18	465.48
Elongation	786.59	673.51	698.63	654.17	451.17	587.76
at break	839.67	706.21	688.21	692.55	503.46	518.18
(%)	780.30	779.15	714.59	646.37	503.40	499.81
	800.01	778.00	683.61	620.05	576.87	450.97
average	802.39	727.65	687.04	651.48	520.02	504.44
SD	23.15	48.14	23.79	32.73	51.38	53.69

ตาราง ค.4 ค่าความแข็งของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
Hardness (Shore A)	43.32	42.00	45.00	45.50	54.50	51.50
	43.53	42.00	43.00	45.50	41.50	52.50
	43.00	41.50	44.50	46.00	45.50	49.00
	43.00	41.50	43.50	46.00	48.00	49.50
	43.13	41.00	43.50	44.50	46.50	48.50
Average	43.20	41.60	43.90	45.50	47.20	50.20
SD	0.23	0.42	0.82	0.61	4.74	1.72

ตาราง ค.5 ค่าความทนต่อการขีดข่วนของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
Abrasion loss (mm ³)	46.4	122.8	75.1	73.45	102.8	98.21
	44	118	80	78.2	78.8	61.01
	48.4	126.5	91.2	85.68	87.24	50.79
Average	46.27	122.43	82.10	79.11	89.61	70.00
SD	2.20	4.26	8.25	6.17	12.17	24.96

ตาราง ค.6 ค่าความทนต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

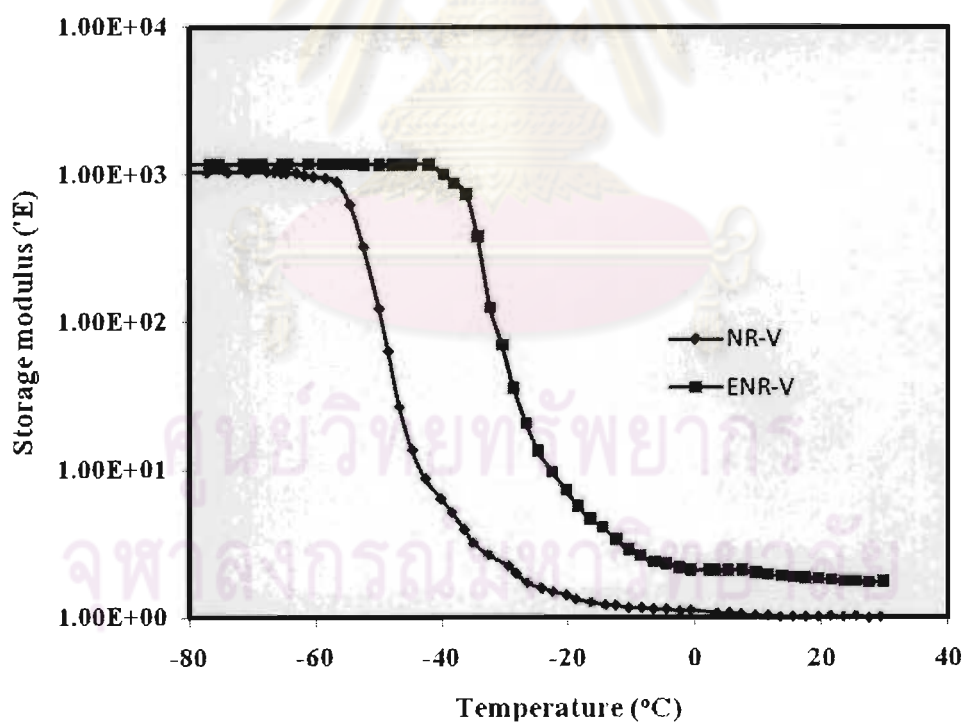
	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
Tear strength (N/mm)	18.26	14.63	17.51	18.61	22.31	27.71
	19.51	14.23	18.12	18.92	23.56	28.55
	18.36	15.52	18.94	19.34	21.21	26.99
	20.34	16.56	19.76	21.22	24.54	28.51
	22.12	15.83	20.12	20.67	24.65	29.01
Average	19.71	15.35	18.89	19.75	23.25	28.15
SD	1.59	0.93	1.09	1.13	1.48	0.80

ตาราง ค.7 ค่าความร้อนสะสมของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

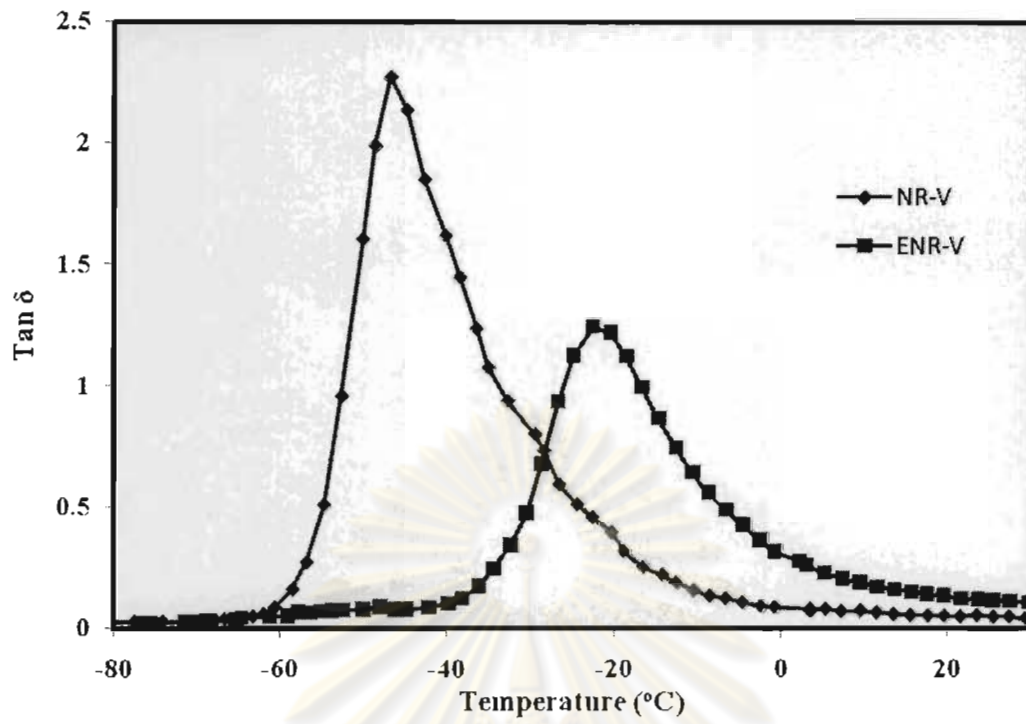
	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
Heat build-up (temperature increase) ^{°C}	8.7	6.7	10.3	8.3	30	18.3

ตารางที่ ค.8 ค่าการต้านทานน้ำของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่ไม่เติมและเติมซิลิกา

	NR-V	ENR-V	ESi-12	EIn-12	ESi-24	EIn-24
Oil resistance (Change in volume/mm ³)	141.7	37.5	34.4	32.3	30.9	28.6
SD	1.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7



รูปที่ ค.1 โมดูลัสสะสมของยางธรรมชาติ และ ENR-20



รูปที่ ค.2 $\tan \delta$ ของยางธรรมชาติ และ ENR-20

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายภาสวุฒิ แก้วกนกวิจิตร เกิดเมื่อวันที่ 17 ตุลาคม พ.ศ. 2528 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสตรีสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ เมื่อ พ.ศ. 2547 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิตสาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ จากคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2549 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย