

ยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปริมาณสูงที่เกิดขึ้นผ่านกระบวนการโซลเจลในน้ำยาง

นางสาวมันทนา ธิรกุลรติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

NATURAL RUBBER REINFORCED BY HIGH SILICA CONTENT GENERATED VIA SOL-GEL
PROCESS IN LATEX

Miss Mantana Thirakulrati

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2012
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปริมาณสูงที่เกิดขึ้น

ผ่านกระบวนการโซล

-เจลในน้ำยาง

โดย นางสาวมันทนา ธิรุกฤติ

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร

.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต สิริสิงห)

มันทนา ถิรกุลรติ: ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปริมาณสูงที่เกิดขึ้นผ่านกระบวนการโซล-เจลในน้ำ ยาง (NATURAL RUBBER REINFORCED BY HIGH SILICA CONTENT GENERATED VIA SOL-GEL PROCESS IN LATEX)
 อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ , 85 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติโดยปฏิกิริยาโซล-เจล ให้มีปริมาณสูงและมีการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในตัวกลางยางธรรมชาติที่ดี โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ของปฏิกิริยาโซล-เจลที่มีต่อปริมาณอินซิทูซิลิกา เช่น ปริมาณของ TEOS อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาให้ได้ปริมาณสูงสุดคือ ปริมาณ TEOS เท่ากับ 200 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง (phr) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ 28.91:1 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาจะเข้าสู่สมดุลเวลา 1 วัน สามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาได้สูง 53.61 phr หรือ 34.9 % หลังจากนั้นศึกษาสมบัติต่างๆ ของวัสดุคอมพอสิต ได้แก่ ลักษณะการคงรูป สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัต และสมบัติเชิงความร้อนของยางเปรียบเทียบกับคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า พบว่าเมื่อเสริมแรงคอมพอสิตยางธรรมชาติด้วยอินซิทูซิลิกาสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของยางได้ดีกว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า รวมทั้งให้การกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่สม่ำเสมอมากกว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกา โดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด นอกจากนี้ศึกษาผลของการเติมสารควบไซเลน พบว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาให้คุณสมบัติต่างๆ ที่ดีโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารควบไซเลน ในขณะที่คอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้าจำเป็นต้องใช้สารควบไซเลน

สาขาวิชา ..ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์. ลายมือชื่อ.....

ปีการศึกษา ..2555..... ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5272494823: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: SOL-GEL PROCESS / *IN SITU* SILICA / NATURAL RUBBER / REINFORCEMENT / COMPOSITE MATERIAL

MANTANA THIRAKULRATI: NATURAL RUBBER REINFORCED BY HIGH SILICA CONTENT GENERATED VIA SOL-GEL PROCESS IN NR LATEX. ADVISOR: ASST. PROF. SILIRUX POOMPRADUB, Ph. D., 85 pp.

In this study, the synthesis of *in situ* filled in natural rubber (NR) latex was investigated to find the optimum that produced high *in situ* silica content and good dispersion of silica particle using a sol-gel process. The effects of various parameters for the sol-gel reaction such as tetraethoxysilane (TEOS) content, mole ratio of water to TEOS, reaction time and reaction temperature on the silica content were investigated. The result shows that the optimum condition for the sol-gel reaction in NR was the use of TEOS 200 phr and mole ration water to TEOS of 28.91:1 under room temperature for 1 day. The *in situ* silica content was up to 53.61 phr or 34.9 %. Moreover, the effect of *in situ* silica on the properties (i.e. cure time, mechanical properties, dynamic properties and thermal properties) of NR vulcanizates were also investigated and compared with commercial silica filled NR vulcanizates. The properties of *in situ* silica filled NR vulcanizates were higher than those of NR vulcanized with commercial silica. These unique characteristics of the *in situ* silica composite can be ascribed to the well dispersed *in situ* silica particles within the NR matrix by SEM analysis. The addition of coupling agent also improved the mechanical properties of the commercial silica composites, while *in situ* silica composites were not affected.

Field of Study: ..Petrochemistry and Polymer Science.. Student's Signature.....

Academic Year: ..2012..... Advisor's Signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิจัยมาโดยตลอดรวมทั้งแนะนำ การเขียนวิทยานิพนธ์ ตรวจ แก้ไข และการจัดการ รูปแบบต่าง ๆ ในการทำเล่มวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ รวมทั้งนำแนวคิดอย่างมีวิจารณญาณ (critical thinking) มาประกอบการสอนและการทำวิจัยวิทยานิพนธ์เรื่องนี้ ซึ่งเป็นประโยชน์มากต่อการนำไปประกอบวิชาชีพในภายภาคหน้าต่อไป

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรินทร์ ชวศิริ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรารุณี ตั้งพสุธาตล และรองศาสตราจารย์ ดร.ศรศักดิ์ สิริสิงห คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ โครงการ การส่งเสริมอินชิตูชิลิกาในน้ำยางธรรมชาติโดยปฏิบัติกริยาไฮล-เจลและสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมพอสิต สัญญาเลขที่ MRG5480114 จากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงาน กองทุนสนับสนุนการ วิจัย และหลักสูตรปริญญาโทและ วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเพื่อห้องปฏิบัติการตลอดการทำวิจัย ให้สถานที่และห้องพักนิสิตในระหว่างการทำวิจัย ขอขอบคุณที่เจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ความเป็นมิตร และอำนวยความสะดวกด้านการจัดซื้อวัสดุตลอดเวลาที่ทำการวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้องทุกคน ที่เปิดโอกาสให้ศึกษาเล่าเรียน แสวงหาความรู้ ให้ความอบอุ่นและคำแนะนำ สนับสนุนส่งเสริมและเป็นแบบอย่างที่ดีด้านความพากเพียรพยายามซึ่งเป็นกำลังใจอันสำคัญยิ่ง ทำให้ผู้เขียนผ่านพ้นอุปสรรคและปัญหา จึงประสบความสำเร็จด้านการเรียนและการวิจัยได้เช่นทุกวันนี้ และขอบคุณเพื่อนๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือให้คำปรึกษาและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ด้วยดีเสมอมา

สารบัญ

หน้า

| | |
|---|----|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | จ |
| กิตติกรรมประกาศ | ฉ |
| สารบัญ | ช |
| สารบัญตาราง | ญ |
| สารบัญรูป | ฎ |
| คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ | ฐ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 2 |
| 1.3 ขอบเขตงานวิจัย | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 4 |
| บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 5 |
| 2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber) | 5 |
| 2.1.1 ประวัติความเป็นมา | 5 |
| 2.1.2 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติ | 5 |
| 2.1.3 น้ำยางธรรมชาติ (NR latex) | 6 |
| 2.1.4 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ | 6 |
| 2.1.5 น้ำยางข้น (concentrated NR latex) | 9 |
| 2.1.6 การเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติ (degradation) | 10 |
| 2.1.7 การรักษาสภาพน้ำยาง (preservatives) | 12 |
| 2.2 ระบบวัลคาไนซ์ยาง (vulcanization of rubber) | 12 |
| 2.2.1 การคงรูปยาง (curing or vulcanization) | 13 |
| 2.2.2 ระบบการวัลคาไนซ์ยาง | 14 |
| 2.2.3 ระบบวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถัน (sulfur vulcanization) | 16 |
| 2.2.4 ปฏิกิริยาวัลคาไนซ์แซน (vulcanization) | 18 |

หน้า

| | |
|--|----|
| 2.2.5 ลักษณะการวัดค่าในซ์ของยางคอมปาวด์..... | 18 |
| 2.3 สารตัวเติม (filler)..... | 19 |
| 2.4 ซิลิกา (silica)..... | 20 |
| 2.4.1 ลักษณะทางโครงสร้างทั่วไปของซิลิกา..... | 21 |
| 2.4.2 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง | 22 |
| 2.4.3 การประยุกต์ใช้ซิลิกาในอุตสาหกรรม | 23 |
| 2.5 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) | 23 |
| 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 25 |
| บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง | 29 |
| 3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี..... | 29 |
| 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ | 30 |
| 3.3 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำอย่างธรรมชาติธรรมชาติผ่านปฏิกิริยา โซล-เจล | 31 |
| 3.4 การหาปริมาณอินซิทูซิลิกา | 31 |
| 3.5 วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ | 32 |
| 3.6 การศึกษาขนาดของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ | 33 |
| 3.7 การเตรียมยางธรรมชาติคอมปาวด์และการขึ้นรูปยาง | 33 |
| 3.8 การทดสอบสมบัติการบวมตัว | 34 |
| 3.9 การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางคอมปาวด์ | 35 |
| 3.10 การทดสอบสมบัติการบ่มเร่งทางความร้อน | 38 |
| 3.11 การทดสอบสมบัติเชิงพลวัต | 38 |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง | 40 |
| 4.1 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำอย่างธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล..... | 40 |
| 4.2 วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวและขนาดอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ | 47 |
| 4.3 สมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์ | 49 |
| 4.4 การศึกษาสมบัติเชิงกลของยางคอมพอลสิต | 51 |
| 4.5 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตของคอมพอลสิตยางธรรมชาติ | 56 |
| 4.6 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของคอมพอลสิตยางธรรมชาติ | 59 |

หน้า

| | |
|--|----|
| 4.7 ศึกษาสมบัติการบ่มเร่งทางความร้อนของคอมพอสิตยางธรรมชาติ | 62 |
| 4.8 ศึกษาผลของการเติมสารคู่ควบไซเลน | 63 |
| บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง | 67 |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง | 67 |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ | 67 |
| รายการอ้างอิง | 68 |
| ภาคผนวก..... | 73 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ | 85 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า | |
|----------|--|----|
| 2.1 | องค์ประกอบในยางธรรมชาติ | 7 |
| 2.2 | ชนิดและหน้าที่ของสารเคมีในการคงรูปยาง | 15 |
| 2.3 | เปรียบเทียบคุณสมบัติของยางก่อนและหลังการวัลคาไนซ์ | 16 |
| 2.4 | ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งที่ใช้ในระบบการวัลคาไนซ์ | 17 |
| 2.5 | ปริมาณพันธะการเชื่อมขวางและสมบัติของยางแบบต่างๆ ของระบบการคงรูป .. | 17 |
| 3.1 | วัตถุดิบและสารเคมี | 29 |
| 3.2 | อุปกรณ์และเครื่องมือ | 30 |
| 3.3 | ภาวะที่ใช้ในการทำการทดลองปฏิกิริยาซิล-เจล | 32 |
| 3.4 | สูตรในการเตรียมยางคอมปาวด์..... | 34 |
| 4.1 | ภาวะที่ใช้ในการทำการทดลองปฏิกิริยาซิล-เจล | 46 |
| 4.2 | สมบัติการคงรูปของคอมปาวด์ยางธรรมชาติ | 50 |
| 4.3 | สมบัติพลวัตของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา | 59 |
| 4.4 | สมบัติเชิงความร้อนของคอมพอสิตยางธรรมชาติ | 62 |
| ก. 1 | องค์ประกอบของน้ำยางข้น | 73 |
| ก. 2 | องค์ประกอบของยางธรรมชาติ STR 5L..... | 73 |
| ก. 3 | สมบัติของซิลิกาชนิดพีซีพีเตต Hisil 255 | 74 |
| ค. 1 | ผลของปริมาณ TEOS | 77 |
| ค. 2 | ผลของปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS..... | 79 |
| ค. 3 | ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา | 81 |
| ค. 4 | สมบัติการทนแรงดึงของคอมปาวด์ยางหลังการบ่มเร่ง | 82 |
| ค.5 | สูตรในการเตรียมยางคอมปาวด์และสมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์ที่เติม สารคู่ควบไซเลน | 83 |
| ค. 6 | สมบัติการทนแรงดึงของคอมปาวด์ยางที่เติมและไม่เติมสารคู่ควบไซเลน | 83 |
| ค. 7 | สมบัติเชิงกลของคอมปาวด์ยางที่เติมและไม่เติมสารคู่ควบไซเลน | 84 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า | |
|--------|--|----|
| 2.1 | แบบจำลองอนุภาคเม็ดยางธรรมชาติ | 6 |
| 2.2 | การแยกชั้นของน้ำยางสดเป็น 3 ชั้น เมื่อปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง | 8 |
| 2.3 | ปฏิกิริยาถูกใช้ของอนุภาคลิโอสระ | 11 |
| 2.4 | แสดงลักษณะโครงสร้างแบบตาข่ายด้วยกำมะถัน | 14 |
| 2.5 | ลักษณะพันธะเชื่อมโยงโดยใช้กำมะถัน | 17 |
| 2.6 | แสดงปฏิกิริยาการแตกวงของซัลเฟอร์โดยสารเร่งปฏิกิริยา | 18 |
| 2.7 | ลักษณะการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของยางในระหว่างการกระบวนการคงรูปยางที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ | 19 |
| 2.8 | รูปโครงสร้างทางเคมีของสารควบไซเลน | 23 |
| 3.1 | ขั้นตอนทดสอบรูปดัมเบล ชนิด Die C | 35 |
| 3.2 | แสดงลักษณะขั้นตอนทดสอบและหวักดชนิดชอร์เอ สำหรับวัดค่าความแข็งของยาง .. | 37 |
| 3.3 | ขั้นตอนทดสอบแบบมูม ASTM D624-1 (Die B) | 38 |
| 3.4 | การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตในรูปแบบของคลื่นฟังก์ชันซายน์ | 39 |
| 4.1 | ผลของปริมาณสารตั้งต้น TEOS ที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮล-เจล | 41 |
| 4.2 | ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินชิฟูซิลิกา | 44 |
| 4.3 | ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล | 45 |
| 4.4 | ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล | 47 |
| 4.5 | ผลจากเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) | 48 |
| 4.6 | ผลจากเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) ยางธรรมชาติคอมพอสิต | 49 |
| 4.7 | สมบัติยางธรรมชาติที่ไม่เติมและเติมอินชิฟูซิลิกา เปรียบเทียบกับที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) โมดูลัสที่ระยะยืด 300% (b) สมบัติความแข็งและ (c) สมบัติการทนต่อแรงกด | 52 |
| 4.8 | สมบัติยางธรรมชาติที่ไม่เติมและเติมอินชิฟูซิลิกา เปรียบเทียบกับยางที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) การทนต่อการขีดถู และ (b) การทนต่อการฉีกขาด | 55 |
| 4.9 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสสะสมกับอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่เติม (a) อินชิฟูซิลิกา (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ | 57 |

| รูปที่ | หน้า | |
|--------|--|----|
| 4.10 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับคุณสมบัติของยางธรรมชาติที่เติม (a) อินซูลูลิก (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ | 58 |
| 4.11 | สมบัติเชิงความร้อนของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติม (a) อินซูลูลิก และ (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ..... | 61 |
| 4.12 | สมบัติการบ่มเร่งโดยไมคูลัส (a) อินซูลูลิก และ (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ..... | 64 |
| 4.13 | สมบัติการคงรูปของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซูลูลิกและซิลิกาเกรดการค้า | 65 |
| 4.14 | สมบัติยางธรรมชาติที่เติมอินซูลูลิก เปรียบเทียบกับยางที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) ค่าไมคูลัสที่ระเหยยี่ด 300% (b) ความแข็งของยา (c) ความทนต่อแรงกดอัด และ (d) การทนต่อการขีดถู ตามลำดับ..... | 66 |

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

| | |
|--------------|--|
| ASTM | american society for testing and materials |
| °C | degree Celsius |
| CBS | <i>N</i> -cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide |
| DTA | dynamic thermal analysis |
| E_t | activation energy for decomposition |
| E' | storage modulus |
| h | hour |
| In-V | natural rubber vulcanized with in situ silica |
| Mm | millimeter |
| MPa | mega pascal |
| NR | natural rubber |
| NR-V | natural rubber vulcanized |
| phr | part per hundred part of rubber |
| Si-69 | bis (triethoxysilylpropyl) terasulfane |
| Si-264 | trihoxy (3-thiocyanatopropyl) silane |
| Si-V | natural rubber vulcanized with commercial silica |
| SEM | scanning electron microscopy |
| STR 5L | standard thai rubber grade 5L |
| T_{id} | initial decomposition temperature |
| T_{max} | temperature of maximum rate of weight loss |
| Tan δ | the maximum of peak tan δ |
| TEM | transmission electron microscopy |
| TEOS | tetraethoxysilane |
| TGA | thermal gravimetric analysis |
| ZnO | active zinc oxide |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

เป็นที่ทราบกันดีว่ายางธรรมชาติเป็นวัสดุที่สำคัญที่สามารถนำมาดัดแปลงและใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง รวมทั้งยังเป็นวัสดุหลักในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมผลิตถุงมือยาง อุตสาหกรรมอุปกรณ์ทางการแพทย์ อุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรมทางการกีฬา เป็นต้น ⁽¹⁻²⁾ เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีหลายประการ ในด้านมีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อการหักงอ และความต้านทานความล้าได้ดี แต่อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติยังคงมีสมบัติเชิงกลบางประการที่ด้อย เช่น ความทนทานต่อการดึงยึด ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานการขูดถู เป็นต้น ด้วยเหตุนี้ จึงจำเป็นต้องมี การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้มีประสิทธิภาพในการใช้งานที่หลากหลายมากขึ้น ⁽³⁻⁴⁾ การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปในยางเป็นวิธีการหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น คาร์บอนแบล็ก และซิลิกา ถือเป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมยาง ⁽⁵⁻⁷⁾ สำหรับอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสีอ่อน ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงยางได้ดี เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ใช้ คาร์บอนแบล็ก เป็นสารตัวเติมจะมีสีดำ ^(8,9) แต่อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาบนพื้นผิวของซิลิกาซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล (silanol group) ในปริมาณมากทำให้องค์ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี และมีความเป็นขั้วค่อนข้างสูง เป็นสาเหตุให้เกิด การรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) ของอนุภาคซิลิกาเกิดขึ้นได้ค่อนข้างง่าย ดี ฉะนั้นจึงส่งผลให้สมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงได้ไม่ดี ⁽¹⁰⁻¹²⁾ ดังนั้น การแก้ไขปัญหาคือ การเติมสารตัวเติมเสริมแรงของอนุภาค ซิลิกานี้ทำได้โดยการเติมสารคู่ควบ (coupling agent) ⁽¹³⁻¹⁴⁾ หรือการสังเคราะห์ซิลิกาในตัวยางธรรมชาติ ซึ่งใช้เทคนิคที่เรียกว่า ซิล-เจล และเรียกซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ว่า “อินซิทูซิลิกา” (in situ silica) ⁽¹⁵⁻¹⁹⁾ โดยทั่วไปเทคนิคซิล-เจลสามารถทำได้หลายสถานะ เช่น สารละลาย ^(12, 20) ของแข็ง ^(19, 21-24) และน้ำยางธรรมชาติ ^(16, 18) สำหรับในงานวิจัยนี้เลือกสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติซึ่ง ถือเป็นทางเลือกที่ดี เนื่องจากน้ำยางธรรมชาติเป็นผลิตภัณฑ์ต้นน้ำที่ยังมิได้ผ่านกระบวนการแปรรูปใด ๆ

และยังเป็นวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (eco-material)⁽²⁵⁻²⁶⁾ จึงมีข้อดีในแง่ของการลดพลังงานในการผลิต นอกจากนี้การหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิดิกายังเป็นปัจจัยหลักที่จะมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติเชิงกล เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล ปริมาณน้ำในการเกิดปฏิกิริยา เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้ เพื่อให้ได้ซิดิกาที่ถูกสร้างขึ้นภายในเนื้ออย่างมีปริมาณสูง สามารถกระจายตัวได้ดีในตัวกลางยางธรรมชาติ และมีขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ ซึ่งปัจจัยดังกล่าวจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของยางดีขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1.2.1 หาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิดิกาในน้ำยางธรรมชาติโดยกระบวนการไฮล-เจล ของเทระเอทอกซีไฮเลน

1.2.2 ศึกษาสมบัติเชิงกลของอินซิทูซิดิกาในยางธรรมชาติหลังผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันเปรียบเทียบกับซิดิกาเกรดการค้า รวมทั้งผลของการเติมสารควบไซเลน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิดิกาในน้ำยางธรรมชาติให้มีร้อยละของผลได้สูงโดยปฏิกิริยาไฮล-เจล ตัวแปรที่สนใจคือ

- ความเข้มข้นของสารตั้งต้น TEOS ในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลที่ปริมาณ 25, 50, 100, 150 และ 200 phr ตามลำดับ

- อัตราส่วนน้ำหนักของน้ำต่อ TEOS ที่ปริมาณ 23.13, 25.06, 26.98, 28.91, 30.84 และ 32.76 ตามลำดับ

- เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล

- อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลที่ อุณหภูมิห้อง, 50 องศาเซลเซียสและ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

- ผลของการเติมสารควบไซเลน (Si-69) และ (Si-264)

1.3.2 วิเคราะห์หาปริมาณของอินซิทูซิดิกาในตัวกลางยางธรรมชาติโดยใช้เครื่อง thermogravimetric analysis (TGA)

1.3.3 วิเคราะห์หาขนาดและรูปร่างของอนุภาคอินซูลินซึลิกาที่สังเคราะห์ได้ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy : TEM)

1.3.4 หาสูตรที่เหมาะสมต่อการขึ้นรูปของยางธรรมชาติที่มีอนุภาคอินซูลินซึลิกา ดังนี้

- ศึกษาเทคนิคในการบดผสมยาง และ ออกสูตร (formulation) ที่เหมาะสมต่อการผสมยางธรรมชาติที่มีอนุภาคอินซูลินซึลิกา และสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน โดยใช้เครื่องบดผสมสอง ลูกกลิ้ง (two-roll mill)

- ศึกษาผลของปริมาณของอินซูลินซึลิกาต่อสมบัติการคงรูป (cure characterization) โดยใช้เครื่อง oscillating disk rheometer (ASTM D 2084)

1.3.5 ขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ให้อยู่ในรูปของแผ่น (sheet) โดยใช้แม่พิมพ์แบบอัด (compression molding)

1.3.6 ศึกษาผลของการเสริมแรง ของอินซูลินซึลิกาจากกระบวนการโซล-เจลที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ ภายหลังจากกระบวนการวัลคาไนเซชัน เช่น

- ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) โดย universal tensile testing machine (ASTM D412)

- ความต้านทานการฉีกขาด (tear resistance) โดย tear resistance tester (ASTM D624-1)

- การเสียรูปหลังกด (compression set) (ASTM D 575)

- ความแข็ง (hardness) โดย durometer (ASTM 2240)

- ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ด้วยเครื่องทดสอบ การขัดถู (DIN 53516)

- ทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติคอมพอสิตที่เตรียมได้ข้างต้นกับยางธรรมชาติที่ผสมโดยตรงกับซึลิกาเกรดการค้า

1.3.7 ศึกษาผลของอินซูลินซึลิกาที่มีต่อสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติคอมพอสิตโดยใช้เครื่อง thermogravimetric analysis (TGA)

1.3.8 ศึกษาผลของอินซูลินซึลิกาจากกระบวนการโซลเจล ที่มีผลต่อสมบัติพลวัตเชิงกลของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบกับซึลิกาแบบเกรดการค้า ด้วยเครื่อง dynamic mechanical analyzer เพื่อหาค่า (ASTM D 623)

- มอดูลัสสะสม (storage modulus, E')

- มอดุลัสที่สูญเสียไป (loss modulus, E'')

- การสูญเสียแทนเจนท์ (loss tangent, $\tan \delta$)

1.3.9 ศึกษาผลของอินซูลินซิติลิกาที่มีต่อสมบัติ การบ่มทาง ความร้อน (aging) ของยางธรรมชาติคอมพอสิต

1.3.10 ศึกษาการกระจายตัวของอินซูลินซิติลิกาในตัวอย่างยางธรรมชาติ หลังผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน โดยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด หรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้ยางธรรมชาติที่มีปริมาณอินซูลินซิติลิกาสูงโดยปฏิกิริยาไซล-เจล

1.4.2 สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความทนทานต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติคอมพอสิตหลังผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันได้

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber : NR)⁽²⁷⁾

2.1.1 ประวัติความเป็นมา

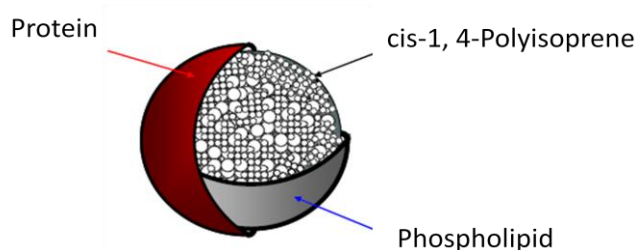
จากการสำรวจทวีปอเมริกากลางและอเมริกาใต้ของชาวยุโรป ได้พบว่าชาวพื้นเมืองมีการผลิตสิ่งของต่างๆจากน้ำยาง เช่น ลูกบอลซึ่งมีความสามารถกระดิ่งกระดอนได้ การนำน้ำยางมาทาบนผิวหนังเพื่อกันเปียก หรือทาบนสิ่งของที่ต้องการป้องกันน้ำ ในปี ค.ศ. 1770 โจเซฟ พริสต์ลีย์ นักวิทยาศาสตร์ชาวอังกฤษ ตั้งชื่อวัตถุนี้น้ำยาง เนื่องจากวัตถุนี้สามารถบรยายดินสอได้ และปัจจุบันนี้ยางก็ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นกว่าวัสดุอื่นๆ หลายประการโดยเฉพาะสมบัติด้านความยืดหยุ่น (elasticity) คือ เมื่อให้แรงดึงยางจะสามารถยืดออกได้หลายเท่าของความยาวเดิม และเมื่อปล่อยแรงออกยางจะสามารถคืนรูปร่างและความยาวเดิมได้ นอกจากนี้ยางยังมีความเหนียว (toughness) และความทนทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) ที่สูง ยางธรรมชาติส่วนใหญ่ประกอบด้วย 93-94 % cis-1, 4 polyisoprene (โดยหมู่ CH_2 ของทุกหน่วยจะอยู่ข้างเดียวกันกับพันธะคู่เสมอ) จึงมีชื่อเรียกทางเคมีของยางธรรมชาติ ว่า cis-1,4-polyisoprene ซึ่งได้มาจากต้นยางพาราที่มีชื่อว่า "ฮีเวีย -บราซิลเลียนซิส" Hevea Brasiliensis เป็นไม้ป่าที่มีต้นกำเนิดมาจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้

2.1.2 โครงสร้างทางเคมีและสมบัติ⁽²⁸⁾

โมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ Hevea Brasiliensis เป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรง ประกอบด้วยสองธาตุเท่านั้นคือ C และ H มีหน่วยซ้ำๆ กันเรียกว่าไอโซพรีน $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ โดย n มีค่าตั้งแต่ 15,000-20,000 มาต่อกันเป็นเส้นตรงสายยาว จากโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติทำให้มีผลต่อสมบัติของยางดังต่อไปนี้

- องค์ประกอบหลักของยางธรรมชาติคือ คาร์บอนและไฮโดรเจน ดังนั้นยางจึงสามารถละลายได้ดีใน เบนซีน เฮกเซน ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว

- พันธะคู่ของยางจะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ยางสามารถใช้ระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถันได้ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังเชื่อมสภาพได้ง่าย เนื่องจากพันธะคู่ในโครงสร้างทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศและโอโซนได้ดี
- ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นที่สูง เนื่องจากโครงสร้างยางเป็นพอลิเมอร์ที่ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว และโมเลกุลภายในสายโซ่สามารถเคลื่อนไหวหักงอได้ง่าย
- ยางธรรมชาติมีสมบัติความเหนียว (tack) ที่ดีเยี่ยม จึงเหมาะในการนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมรถยนต์ เช่น ใช้ในการผลิตยางล้อรถยนต์ เป็นต้น
- โมเลกุลของยางธรรมชาติจะมีความเป็นระเบียบสูง เมื่อได้รับการดึงยึดโมเลกุลของยางจะเกิดการเรียงตัว ทำให้ยางทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และทนทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) ได้สูงขึ้นโดยไม่ต้องเติมสารตัวเติมเสริมแรง
- เนื่องจากสมบัติด้านความยืดหยุ่น ความเหนียว ความทนทานต่อแรงดึงสูง ทำให้ยางธรรมชาติจะให้สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ที่ดี



รูปที่ 2.1 แบบจำลองอนุภาคเม็ดยางธรรมชาติ⁽²⁸⁾

องค์ประกอบของยางธรรมชาตินอกจากจะมีเนื้อยาง ยังมีส่วนประกอบส่วนอื่นๆ ที่ไม่ใช่ยาง (non- rubber constituents) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และแบบจำลององค์ประกอบของอนุภาคเม็ดยางแสดงดังรูปที่ 2.1

ตาราง 2.1 องค์ประกอบในยางธรรมชาติ⁽²⁸⁾

| องค์ประกอบ | ปริมาณ (%) |
|--------------|------------|
| ของแข็ง | 22-48 |
| เนื้อยาง | 20-45 |
| โปรตีน | 1.5 |
| เรซิน | 2.0 |
| คาร์โบไฮเดรต | 1.0 |
| สารอินทรีย์ | 0.5 |
| น้ำ | 45-60 |

2.1.3 น้ำยางธรรมชาติ (NR latex)⁽²⁸⁾

น้ำยางสดที่กรีตมาใหม่จากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นคล้ายน้ำมัน ต้นยางอ่อน (อายุ 1-3 ปี) ลักษณะอนุภาคยางจะมี ขนาดเล็ก รูปร่างค่อนข้างกลม และมีเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคโดยเฉลี่ย จะค่อยๆเพิ่มขึ้น เมื่ออายุยางเพิ่มขึ้น อนุภาคมีขนาด 0.05-0.5 ไมครอน มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000-400,000 มีความหนาแน่นประมาณ 0.97-0.98 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความหนืด (viscosity) ขึ้นอยู่กับปัจจัยด้านสิ่งแวดล้อม อายุของต้นยาง พันธุ์ยาง และวิธีการกรีตยาง เป็นต้น มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ประมาณ -72 องศาเซลเซียส มีค่าความเป็นกรด -เบส ในช่วง 6.5-7.0 pH^[9] น้ำยางธรรมชาติจะถูกแปรรูปให้อยู่ในรูปของน้ำยางข้นเพื่อให้มีสมบัติที่สม่ำเสมอและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ

2.1.4 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ⁽²⁸⁾

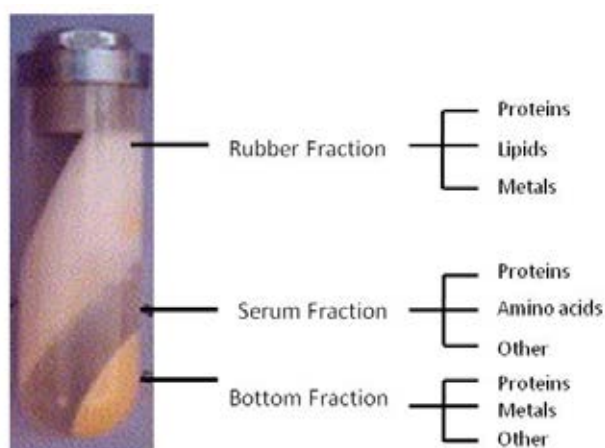
น้ำยางธรรมชาติหลังจากนำมาปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วสูงๆ ประมาณ 13,000 รอบต่อนาทีขึ้นไป จะพบว่าน้ำยางเกิดการแยกชั้นดังแสดงในรูปที่ 2.2 ได้เป็น 3 ส่วนหลักๆ ดังนี้

- ส่วนของเนื้อยาง (rubber phase) เป็นส่วนที่อยู่ชั้นบนสุดมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นคิดเป็นร้อยละประมาณ 30-36 ของปริมาณยางธรรมชาติ อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมถูกล้อมรอบด้วยชั้นของโปรตีนและไขมัน ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ทำให้อนุภาคยางสามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียรแต่หลังจากการกรีตไม่ถึงชั่วโมง แบคทีเรียและเอนไซม์จะทำปฏิกิริยากับชั้นของโปรตีน

และไขมันได้ถ้าปราศจากการเติมสารเคมีที่ยับยั้งการทำงานของแบคทีเรียซึ่งมีผลทำให้ยางเสื่อมสภาพได้

- ส่วนชั้นน้ำหรือซีรัม (serum phase) มีลักษณะเป็นสีขาวใส คิดเป็นร้อยละ 44-55 โดยประมาณ ส่วนนี้จะประกอบไปด้วยสารที่สามารถละลายน้ำได้ เช่น กรดอะมิโน โปรตีนบางชนิด คาร์โบไฮเดรต (น้ำตาล) เอนไซม์ และไอออนของโลหะ เป็นต้น

- ส่วนตกตะกอน (bottom phase) เป็นส่วนที่อยู่ชั้นล่างสุด คิดเป็นร้อยละ 15-20 โดยประมาณ ส่วนประกอบที่สำคัญในชั้นนี้คือ อนุภาคทูลอยด์ (lutoid particle)



รูปที่ 2.2 การแยกชั้นของน้ำยางสดเป็น 3 ชั้น เมื่อปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง⁽²⁸⁾

เนื่องจากในน้ำยางธรรมชาติมีส่วนที่ไม่ใช่ยางประกอบอยู่ด้วยหลายชนิด (>100 ชนิด) ส่วนที่ไม่ใช่ยางแต่ละชนิดจะส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่แตกต่างกันโดยจะสามารถจำแนกออกได้เป็น 4 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่

1. โปรตีนและกรดอะมิโน สารในกลุ่มนี้จะส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติ คือ ทำให้สมบัติความเหนียว (stiffening) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) การเกิดความร้อนสะสม (heat build-up) และความต้านทานต่อการแตกเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัต (dynamic crack growth) ของยางธรรมชาติสูงขึ้น นอกจากนี้โปรตีนบางชนิดยังทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามธรรมชาติ (natural accelerator) ของปฏิกิริยาการทำให้ยางคงรูป แต่ถ้ามีโปรตีนในปริมาณสูงในยางที่ผ่านการทำให้คงรูปแล้ว จะทำให้ยางมีความสามารถในการดูด

ความชื้นได้สูง ส่งผลให้ผลการคืบ (creep) และการคลายตัวของความเค้น (stress relaxation) มีค่าสูง

2. ไขมัน สารประกอบประเภทไขมันนี้ ประกอบไปด้วยสาร 3 กลุ่มหลักๆ คือ นิวทรอลลิพิด (neutral lipid) ไกลโคลิพิด (glycolipids) และฟอสโฟลิพิด (phospholipids) ซึ่งสารในกลุ่มนี้จะส่งผลกระทบต่อโดยตรงต่อการเกิดออกซิเดชันจากความร้อน (thermal oxidation) โดยฟอสโฟลิพิดจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามธรรมชาติของปฏิกิริยาการทำให้ยางคงรูป และกรดไขมันได้แก่ กรดสเตียริก จะทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้น (activator) ของปฏิกิริยาการคงรูป

3. คาร์โบไฮเดรต ที่พบอยู่ในธรรมชาติส่วนมากจะเป็นกลุ่มของน้ำตาล โดยน้ำตาลเหล่านี้จะถูกแบคทีเรียย่อยสลายได้ง่ายและจะเปลี่ยนเป็นกรดไขมันที่ระเหยได้ (volatile fatty acid: VFA) ซึ่งค่ากรดไขมันที่ระเหยได้จะเป็นตัวบ่งชี้ว่าน้ำยางมีการเก็บรักษาที่ดีหรือไม่ และมีเสถียรภาพสูงหรือต่ำ

4. ไอออนของโลหะ ปริมาณของไอออนของโลหะที่มีในยางธรรมชาตินั้นจะแตกต่างกันออกไปเนื่องจากกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน ซึ่งปริมาณไอออนของโลหะนี้จะส่งผลกับเสถียรภาพของน้ำยาง (colloidal stability) และการเสื่อมสภาพของยางเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างธาตุของไอออนโลหะที่พบในยางธรรมชาติ ได้แก่ โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) โซเดียม (Na) แคลเซียม (Ca) ทองแดง (Cu) แมงกานีส (Mn) และเหล็ก (Fe) เป็นต้น

2.1.5 น้ำยางข้น (concentrated NR latex)⁽²⁹⁾

น้ำยางข้น หรือชื่อทางการคือ concentrated Latex 60% DRC เป็นน้ำยางข้นที่มีเนื้อยางไม่ต่ำกว่า 60% ของน้ำยางทั้งหมดจากการไล่น้ำออกไปบางส่วน ผ่านกระบวนการ ผลิตทำให้ได้น้ำยางสดคุณภาพดี โดยเติมสารเคมีช่วยในการ รักษาสภาพน้ำยางอย่างได้มาตรฐาน ทำให้อะดกและมีผลดีต่อการเก็บรักษาและขนส่ง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบจะมีความเสถียรและมีสมบัติที่สม่ำเสมอ มากขึ้น โดยน้ำยางข้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทหลักๆ ตามปริมาณของแอมโมเนียที่ใช้ เป็นสารรักษาสภาพน้ำยางคือ น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียความเข้มข้นสูง (high ammonia latex: HA) latex สำหรับชนิดนี้มีปริมาณแอมโมเนีย 0.3- 0.7% ของน้ำยางเพื่อรักษาสภาพน้ำยาง และ น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียความเข้มข้นต่ำ (low ammonia latex: LA) ปริมาณแอมโมเนียที่ใช้ 0.29% ในน้ำยางและสารเคมี อื่นๆ เช่น boric acid 0.2 % santrobrite 0.2% อยู่ด้วย เป็นต้น

น้ำยางข้นสามารถนำไปแปรรูปเป็นยางวัตถุดิบขั้นต้น (crude rubber) ได้หลายชนิด ขึ้นอยู่กับความต้องการในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายประเภทใด การผลิตน้ำยางข้นในทางการค้าสามารถทำได้ 4 วิธี คือ วิธีทำให้น้ำระเหย (evaporation) วิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า (electrodecantation) วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuging machine) และวิธีทำให้เกิดครีมน้ำ (creaming) สำหรับวิธีที่นิยมมากที่สุดในการอุตสาหกรรมคือวิธีการใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและไม่ต้องใช้สารเคมีจำนวนมาก น้ำยางที่ได้จะมีเนื้อยางอยู่ประมาณ 60-62% โดยน้ำหนักทั้งหมด ซึ่งจะอาศัยสมบัติของน้ำยางธรรมชาติที่เป็นสารคอลลอยด์ โดยมีอนุภาคยางแขวนลอยอยู่ในเซรุ่มและเนื่องจากอนุภาคของยางมีขนาดเล็กกว่าเซรุ่มจึงสามารถลอยตัวอยู่บนผิวของน้ำยางได้และยังมีการเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian motion) โดยอัตราการเคลื่อนที่จะขึ้นอยู่กับแรงโน้มถ่วงของโลก ดังนั้นเมื่อทำการหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วจะเป็นการเพิ่มแรงดึงดูดให้กับอนุภาคยางและยังเร่งอัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของอนุภาคยางด้วย ทำให้เกิดการแยกชั้นออกเป็น 2 ชั้นคือ ชั้นของน้ำยางข้น และชั้นของหางน้ำยาง สำหรับวิธีทำให้เกิดครีมน้ำถือว่าเป็นวิธีที่เก่าแก่ที่สุด แต่ในปัจจุบันอุตสาหกรรมต่างๆ ไม่นิยมใช้เนื่องจากมีความยุ่งยากในการกระบวนการผลิต

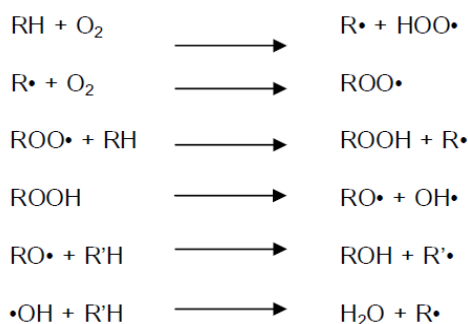
2.1.6 การเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติ (degradation)⁽²⁸⁻²⁹⁾

การเสื่อมสภาพของยางสามารถสังเกตได้จากสมบัติของยางที่เปลี่ยนแปลงไปคือ ความแข็งตัว การอ่อนตัว ความทนทานต่อการฉีก และการขยายตัวของรอยแตกของชิ้นงานที่เกิดขึ้น ทั้งนี้การเสื่อมสภาพของยางจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วหากอุณหภูมิในการใช้งานสูงหรือมีภาวะที่มีสารที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น โลหะทองแดง มังกานีส เป็นต้น กลไกการเสื่อมสภาพของยาง

1. การเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน

ยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว โดยทั่วไปจะยังคงมีพันธะคู่หลงเหลืออยู่ภายในโครงสร้างซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่อยู่ในอากาศได้ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ของอนุมูลอิสระ (free radical) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยา คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide : ROOH) ซึ่งสามารถเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระทำให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.3 การหยุดปฏิกิริยาลูกโซ่ทำได้โดยการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปจับตัวกับอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นหรือทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดแตกตัวไปเป็นสารอื่นที่ไม่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของน้ำยาง อุณหภูมิในการเก็บรักษาหรือการใช้งานเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเสีย

สภาพของน้ำยางหรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน สำหรับยางที่เสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจนจะมีลักษณะอ่อนตัวลงเนื่องจากโมเลกุลของยางถูกตัดขาด หรือแข็งตัวขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงกันเกิดขึ้น



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาลูกโซ่ของอนุมูลอิสระ⁽³⁰⁾

2. การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (heat ageing)

ความร้อนเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ยางเสื่อมสภาพได้เนื่องจากความร้อนจะทำให้ยางเกิดการเชื่อมโยงกันและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดขึ้น ความร้อนทำให้ยางเกิดการเชื่อมโยงกันมากขึ้นได้ ทั้งภายในและภายนอกโมเลกุลของยาง และความร้อนยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีให้กับออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับยางและทำให้ยางเสื่อมสภาพได้เร็วขึ้น

3. การเสื่อมสภาพเนื่องจากโอโซน (ozone aging)

เนื่องจากโอโซนในอากาศจะเข้าไปทำปฏิกิริยาตรงพันธะคู่ของยางเกิดเป็นโอโซนไนด์ (ozonilide) ซึ่งโอโซนไนด์ที่เกิดขึ้นจะไม่มีเสถียรและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมาก ทำให้ยางจะเกิดรอยแตกขึ้นอย่างช้าๆ โดยรอยแตกที่เกิดขึ้นจะเพิ่มมากขึ้นและแตกในทิศทางตั้งฉากกับความเค้นจนกระทั่งยางเกิดการเสียรูป

2.1.7 การรักษาสภาพน้ำยาง (preservatives)⁽²⁹⁾

การรักษาสภาพน้ำยาง สามารถจำแนกออกเป็น สองวิธี กล่าวคือ วิธีแรกเป็นการรักษาสภาพน้ำยางไว้ให้คงสภาพเหลวอยู่ได้นาน (long-term preservation) มีวัตถุประสงค์เพื่อรักษาสภาพน้ำยางในช่วงระยะเวลาการเก็บรักษา และขณะการขนส่ง ไปยังโรงงานอุตสาหกรรม สารเคมีที่ใช้อาจเรียกว่า สารรักษาสภาพน้ำยาง (preservatives) วิธีที่สองคือการรักษาสภาพน้ำยางไว้ให้คงสภาพเหลวอยู่ในช่วงเวลาสั้น (short-term preservation) เพื่อรักษาให้น้ำยางให้คงอยู่เป็นของเหลวได้ 2-3 วันก่อนที่จะนำเข้าสู่กรรมวิธีการทำยางแห้งรูปต่างๆ หรือ ก่อนการทำเป็นน้ำยางข้น สารเคมีที่ใช้เพื่อการนี้ อาจเรียกว่า สารป้องกันน้ำยางจับตัว (anticoagulant) สารรักษาสภาพน้ำยางที่สำคัญได้แก่

1. แอมโมเนีย (ammonia) เป็นสารเคมีที่นิยมใช้ในการรักษาสภาพน้ำยางเพื่อช่วยยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรีย และช่วยกำจัดแมงกนีเซียมในน้ำยางสด การเติมแอมโมเนียแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ เติมหลังจากกรีดยางสดมาใหม่ก่อนส่งต่อไปยังโรงงาน ซึ่งในขั้นตอนนี้แอมโมเนียจะมีความเข้มข้นประมาณ 15-20% โดยน้ำหนัก และจะเติมอีกครั้งหลังจากทำการปั่นแยกน้ำยาง แอมโมเนียมีลักษณะเป็น ก๊าซ มีฤทธิ์เป็นเบส เมื่อสูดดมจะทำให้เกิดอาการระคายเคืองจมูก

2. โซเดียมซัลไฟต์ (sodium sulphite) นำมาใช้งานโดยจะเตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายความเข้มข้น 3-5% น้ำหนักต่อปริมาตร โดยใช้ในน้ำยาง 0.02-0.08% โดยน้ำหนัก (เทียบกับเนื้อยางแห้ง)

3. ฟอรัมาลดีไฮด์ (formaldehyde) มีลักษณะเป็นก๊าซ ลักษณะการใช้งานในรูปของก๊าซละลายน้ำ เรียกว่า ฟอรัมาลีนเข้มข้น 38-40% ระหว่างการเก็บสามารถเปลี่ยนรูปเป็นกรดฟอรัมิคได้ ดังนั้น ก่อนนำมาใช้งานต้องทำให้เป็นกลางด้วยโซเดียมคาร์บอเนต หรือโซเดียมซัลไฟต์

2.2 ระบบวัลคาไนซายาง (vulcanization of rubber)⁽³⁰⁾

การออกสูตรยางเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับต้นทุนการผลิตและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้มาตรงตามความต้องการการใช้งานหรือไม่ ดังนั้นในการออกสูตรยางจำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับสมบัติทั่วไปของยาง หน้าที่และความจำเป็นของสารเคมีที่ใช้ในการทำให้ยางคงรูป รวมทั้งยังต้องพิจารณาถึงราคาของสารเคมีหรือต้นทุนในระหว่างกระบวนการคงรูปยาง เนื่องจากปัจจัยแรกที่โรงงานอุตสาหกรรมจะนำมาพิจารณาคือต้นทุนการผลิต การออกสูตรยางจะกำหนดปริมาณสาร

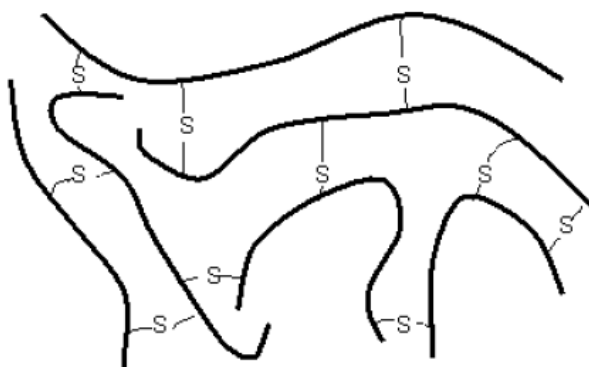
โดยเทียบในอัตราส่วนต่อยาง 100 ส่วนโดยน้ำหนัก (part per hundred of rubber: phr) สารเคมีที่ใช้ในกระบวนการคงรูปแสดงในตารางที่ 2.2

2.2.1 การคงรูปยาง (curing or vulcanization)⁽³¹⁾

การคงรูปของยางหรือเรียกอีกอย่างว่าการทำให้ยางสุก เป็นการทำให้ยางเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลเป็นโครงร่างตาข่าย 3 มิติ แสดงดังรูปที่ 2.4 เรียกปฏิกิริยาในการคงรูปของยางว่า ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน เนื่องจากยางธรรมชาติโดยทั่วไปมีสมบัติที่ไม่เสถียร และสมบัติเชิงกลที่ต่ำ จึงต้องทำการคงรูปยางก่อนที่จะนำยางไปใช้งาน โดยการคงรูปของยางส่งผลให้ยางมีที่มีสภาพอ่อนตัวซึ่งมีความเป็นพลาสติก (เทอร์โมพลาสติก) ที่สูง เปลี่ยนเป็นมีความยืดหยุ่น (เทอร์โมเซต) สูงขึ้น มีความแข็งแรงขึ้น มีสมบัติเชิงกลที่เสถียรไม่ขึ้นกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ทำให้ยางมีสมบัติทนต่อความร้อน ออกซิเจนและแสงแดดได้ดีขึ้น เพื่อสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ สมบัติของยางก่อนและหลังวัลคาไนส์สามารถเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 2.3 สำหรับการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันจำเป็นต้องมีสารเคมีที่ช่วยในการคงรูป (vulcanizing or curing agent) และอุณหภูมิ ความร้อนเพื่อให้สารดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเต็มที่ ลักษณะของพอลิเมอร์สามารถแบ่งได้ตามลักษณะการยึดเกาะตัวของโครงสร้างภายในโมเลกุลได้เป็น 2 ประเภทหลักๆคือ

1. เทอร์โมพลาสติก (thermoplastics) โครงสร้างโมเลกุลเดี่ยวจะเกาะกันเป็นแขนยาวต่อกันหรือลักษณะคล้ายลูกโซ่ เมื่อนำไปใช้งานสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก เปรียบเสมือนการเปลี่ยนรูปของน้ำไปเป็นน้ำแข็ง เมื่อปล่อยให้เย็นน้ำแข็งละลายก็สามารถเปลี่ยนกลับมาเป็นน้ำได้ เช่นเดิมเนื่องจากโมเลกุลต่อกันเป็นสายโซ่ยาวจึงส่งผลให้สามารถทนทานต่อแรงดึงได้สูงและสามารถเปลี่ยนรูปร่างได้ง่ายเนื่องจากการลื่นไหลของสายโซ่โมเลกุลเพราะโมเลกุลยึดเกาะกันด้วยแรงวันเดอวาล์ว (van der waal's forces)

2. เทอร์โมเซต (thermoset) การให้ความร้อนหรือแรงอัดกับพอลิเมอร์หรือยางจะทำให้ยางสามารถเปลี่ยนจากเทอร์โมพลาสติกกลายเป็นเทอร์โมเซต นั่นคือยางจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกเมื่อได้รับความร้อน เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลจะเกาะกันเป็นโครงร่างตาข่ายและยึดเกาะกันด้วยแรงโควาเลนต์ (covalent bond) ให้สมบัติที่เสถียรในระหว่างการใช้งาน



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบตาข่ายด้วยกำมะถัน⁽³⁰⁾

2.2.2 ระบบการวัลคาไนซ์ยาง⁽³²⁾

ระบบการวัลคาไนซ์ยางที่ใช้กันมากในโรงงานอุตสาหกรรมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบใหญ่ๆ ตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ ได้แก่

1. ระบบยางคงรูปด้วยสารประกอบที่สลายตัวให้ กำมะถัน (sulfur vulcanization system) เหมาะสำหรับยางที่มีพันธะคู่ภายในโครงสร้างโมเลกุลเป็นจำนวนมากจึงไม่เหมาะกับยางที่มีพันธะเดี่ยว เนื่องจากปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันจะเกิดขึ้นที่พันธะคู่ นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากเป็นระบบที่ต้นทุนต่ำ สามารถเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ได้เร็ว สารเร่งปฏิกิริยาในการคงรูป เช่น เทตระเมทิลไทยูแรงไดซัลไฟด์ (TMTD) เมอร์แคปโตเบนโซไทอะโซล (MBT) ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟิनाไมด์ (CBS) เป็นต้น เมื่อนำกำมะถันใส่เข้าไปจะทำให้เกิดความร้อนเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปยาง ซึ่งมีผลทำให้ยางสามารถทนต่อความร้อนได้ดี ไม่มีกลิ่น ไม่เยิ้ม ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงพลวัตที่ดี

2. ระบบเพอร์ออกไซด์ (peroxide vulcanization system) สามารถใช้ได้กับยางทั้งชนิดที่มีพันธะคู่และไม่มีพันธะคู่ภายในโมเลกุล ยางที่ได้จากระบบนี้ค่อนข้างมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำ และสมบัติเชิงพลวัตที่ต่ำกว่ายางในระบบกำมะถัน นอกจากนี้ยางที่ได้ จะมีกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ของอะซิโทฟีโนน (acetophenone) ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (by-product) จากการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันอีกด้วย ยางที่นิยมวัลคาไนซ์ด้วยระบบนี้ เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีน (ethylene propylene rubber: EPM) ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (ethylene propylene diene rubber: EPDM) ยางเอทิลีนไวนิลอะซิเตต (ethylene vinyl acetate: EVA) ยางคลอริเนตโพลีเอทิลีน (chlorinated polyethylene: CPE) ยางไฮโดรจีเนตอะคริโลไนไทรล์บิวทาไดอีน (hydrogenated acrylonitrile

butadiene rubber: HNBR) ยางคลอโรซัลโฟเนตโพลีเอทิลีน (chlorosulfonated polyethylene rubber: CSM) และยางซิลิโคน (silicone rubber: Q) เป็นต้น

3. ระบบที่ใช้สารเคมีอื่นๆ (other vulcanization system) เช่น โลหะออกไซด์ หรือเรซิน จะนิยมใช้กับยางบางชนิดเท่านั้น เช่น ยางคลอโรพรีน (chloroprene rubber: CR) หรือยางบิวไทล์ (butyl rubber: IIR)

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดและหน้าที่ของสารเคมีในการคงรูปร่าง⁽³¹⁾

| ชนิดของสารเคมี | หน้าที่ | ตัวอย่างสารเคมี |
|--|---|--|
| - สารตัวเร่งให้คงรูป (accelerator) | ช่วยให้ยางสุกหรือคงรูป ทำให้ยางมีสมบัติยืดหยุ่นได้ดี | - เททระเมทิลไทยูเรจไดซัลไฟด์ (tetramethyl thiuram disulphide: TMTD) - เมอร์แคปโตเบนโซไทอะโซล (2-mercaptobenzothiazole: MBT) - ไสโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (CBS) |
| - สารป้องกันการเสื่อมของยาง (antidegradant) | ป้องกันการเสื่อมสภาพของยางเนื่องจากอากาศออกซิเจน เพื่อยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ | - ไอโซโพรพิลฟีนิลฟีนิลดีนไดอะมีน (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine: IPPD) - ไตรเมทิลไดไฮโดรควิโนไลน์ (2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, polymerized: TMQ) |
| - สารเสริมแรง (filler) | ช่วยลดต้นทุนในการผลิตผลิตภัณฑ์และช่วยเสริมแรงยาง ทำให้สมบัติเชิงกลของยางดีขึ้น | - ซิลิกา - แคลเซียมคาร์บอเนต - ดินขาว |
| - สารช่วยในการขึ้นรูปหรือกระบวนการผลิต (plasticizer) | ช่วยทำให้ยางนุ่มขึ้นในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป | - น้ำมัน - Pepton 22 |
| - สารกลุ่มอื่นๆ | ในกรณีที่ต้องการสมบัติของผลิตภัณฑ์ นอกเหนือจากที่กล่าวมาข้างต้น เช่น ต้องการให้ยางฟูในกรณีผลิตยางฟองน้ำ เป็นต้น | - กรดเบนโซอิก - โซเดียมโบคาร์บอเนต |

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบคุณสมบัติของยางก่อนและหลังการวัลคาไนซ์⁽³²⁾

| ยางก่อนการวัลคาไนซ์ | ยางหลังการวัลคาไนซ์ |
|---|--|
| - อ่อนตัวและเหนียว | - มีความแข็งและไม่เหนียว |
| - สมบัติการทนแรงดึงไม่ดีและไม่มีความแข็งแรง | - มีสมบัติทนต่อแรงดึงได้ดีและมีความแข็งแรง |
| - มีความเป็นอิลาสติซิตีที่ต่ำ | - มีสมบัติความเป็นอิลาสติซิตีที่สูง |
| - สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิ 10 - 60 °C | - สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิ -40 - 100 °C |
| - สมบัติทนต่อการขีดถูต่ำ | - มีสมบัติทนต่อการขีดถูได้ดี |
| - สามารถดูดซึมน้ำได้ในปริมาณมาก | - สามารถดูดซึมน้ำได้ปริมาณน้อย |
| - สามารถละลายในตัวทำละลายได้ เช่น อีเทอร์ คาร์บอนไดออกไซด์ และคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เป็นต้น | - ไม่ละลายในตัวทำละลาย |

2.2.3 ระบบวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถัน (sulfur vulcanization)⁽³²⁻³³⁾

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันของยางธรรมชาติมีอยู่ 3 ระบบด้วยกัน คือ

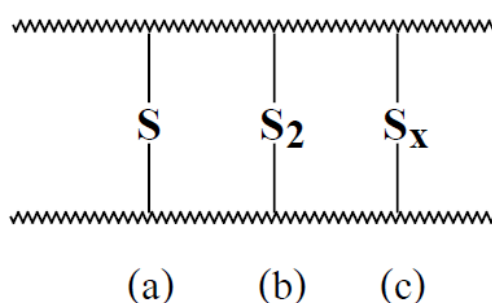
1. ระบบกำมะถันปกติ (conventional system: CV system) เป็นระบบที่มีราคาถูกที่สุดแต่จะพันธะเชื่อมโยงจะมีกำมะถันอยู่หลายอะตอม (polysulphidic crosslink) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 จึงให้สมบัติทางเชิงกล เช่น ความทนทานต่อแรงดึงดี ความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อกลิ่นดี นอกจากนี้ยังมีสมบัติในการต้านทานตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำดีมาก แต่ไม่ต้านสมบัติการถดถอยของสมบัติหลังได้รับความร้อน (reversion) ส่วนสมบัติในด้านการทนทานต่อความร้อน ด้านการต้านความเสื่อม และสมบัติการจัดตัวเมื่อได้รับแรงอัด (compression set) ของยางจะด้อยกว่าระบบอื่นๆ การเกิดพันธะเชื่อมขวางภายในโมเลกุลจำนวนกำมะถันที่ใช้ในการเชื่อมขวางมีจำนวนที่แตกต่างกัน กรณีที่กำมะถันหนึ่งอะตอมต่อหนึ่งพันธะเชื่อมขวาง เรียกว่า (monosulfidic crosslink) กรณีที่กำมะถันสองอะตอมต่อหนึ่งพันธะเชื่อมขวาง เรียกว่า (disulfidic crosslink) และกรณีที่จำนวนกำมะถันมากกว่าสองอะตอมต่อหนึ่งพันธะเชื่อมขวาง เรียกว่า (polysulfidic crosslink)

2. ระบบอีวี (efficient vulcanizing system: EV system) ระบบนี้ปรับสัดส่วนสารตัวเร่งกับกำมะถันให้สูงขึ้น ประมาณ 90% เป็น monosulfidic crosslink ดังแสดงในรูปที่ 2.5 หรือใช้ระบบสารให้กำมะถัน ซึ่งทำให้การใช้กำมะถันอยู่เพียงหนึ่งหรือสองอะตอมเท่านั้น ทำให้ยางมี

สมบัติทางกลด้อยกว่าการใช้กำมะถันธรรมดา แต่จะให้ยางมีความต้านทานต่อการ reversion ดี สมบัติในด้านการทนทานต่อความร้อนดี และสมบัติการจืดตัวเมื่อได้รับแรงอัดดี

3. ระบบเซมิอีวี (semi efficient vulcanizing system: semi-EV system) ระบบนี้ ใช้กำมะถันและสารตัวเร่งกึ่งกลางระหว่างการใช้กำมะถันและสารตัวเร่งในระบบปกติกับการใช้ใน ระบบอีวี ทำให้สมบัติด้านทางกลและด้านต้านความเสื่อมอยู่ระหว่างสองระบบนี้

ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งในระบบวัลคาไนซ์ทั้ง 3 ระบบสามารถสรุปได้ดัง ตารางที่ 2.4 และปริมาณพันธะเชื่อมขวางของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแสดงดังตารางที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะพันธะเชื่อมโยงโดยใช้กำมะถัน (a) monosulfidic (b) disulfidic และ (c) polysulfidic⁽³⁴⁾

ตารางที่ 2.4 ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งที่ใช้ในระบบการวัลคาไนซ์⁽³⁴⁻³⁵⁾

| ระบบ | ปริมาณกำมะถัน (phr) | ปริมาณกำมะถัน (phr) | อัตราส่วนตัวเร่ง/กำมะถัน |
|----------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| อีวี | 0.3 – 0.8 | 2.5-6.0 | 2.5 – 2.0 |
| เซมิอีวี | 1.0 – 1.7 | 1.2-2.5 | 0.7 – 2.5 |
| ปกติ | 2.0 – 3.5 | 0.4-1.2 | 0.1 – 0.6 |

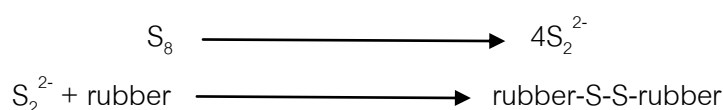
ตารางที่ 2.5 ปริมาณพันธะการเชื่อมขวางและสมบัติของยางแบบต่างๆ ของระบบการควบรูป ยางด้วยกำมะถัน⁽³⁵⁾

| | ระบบกำมะถันปกติ | ระบบเซมิอีวี | ระบบอีวี |
|------------------------------|-----------------|--------------|----------|
| Poly and Di-sulfidic (%) | 95 | 50 | 20 |
| Mono-sulfidic (%) | 5 | 50 | 80 |
| Cyclic sulfide concentration | สูง | ปานกลาง | ต่ำ |

2.2.4 ปฏิกริยาวัลคาไนเซชัน (vulcanization)⁽³⁰⁾

ระบบการวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถันเป็นระบบที่นิยมใช้ในยางจำพวกมีหมู่ไดอีน เช่น ยางธรรมชาติ ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (styrene butadiene rubber: SBR) โดยปกติซัลเฟอร์ (S₈) ประกอบด้วยวงแหวน 8 เหลี่ยม มีสถานะเป็นผลึก ซัลเฟอร์เสถียรได้โดยการให้ความร้อน ซึ่งการเปิดวงแหวนจะต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นประมาณ 270 กิโลจูลต่อโมล บริเวณที่วงแหวนแตกออกจะมีฟรีเรดิคัลเกิดขึ้น ซึ่งจะเกิดการเชื่อมโยงกับยางบริเวณจุดนี้ การใช้ซัลเฟอร์เพียงอย่างเดียวไม่เพียงพอและช้าในการเกิดปฏิกริยาวัลคาไนเซชัน เนื่องจากการเปิดวงแหวนของซัลเฟอร์จะต้องใช้เวลานานและความร้อนที่สูงมาก ทั้งนี้ยังต้องใช้ปริมาณซัลเฟอร์ที่มากอีกด้วย ดังนั้นจึงต้องมีการเติมสารตัวเร่งเข้าไปช่วยลดพลังงานและปริมาณซัลเฟอร์ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน

ตัวเร่งปฏิกริยาที่นิยมใช้จะอยู่ในกลุ่มซัลฟิनाไมด์ (sulphenamides) และปฏิกริยาการแตกวงของซัลเฟอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเป็นตัวช่วย แสดงดังรูปที่ 2.6 ซึ่งจะทำให้ซัลเฟอร์แตกวงออกเป็นส่วนตัวเล็กๆ ทำให้ปฏิกริยาวัลคาไนเซชันเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพขึ้น

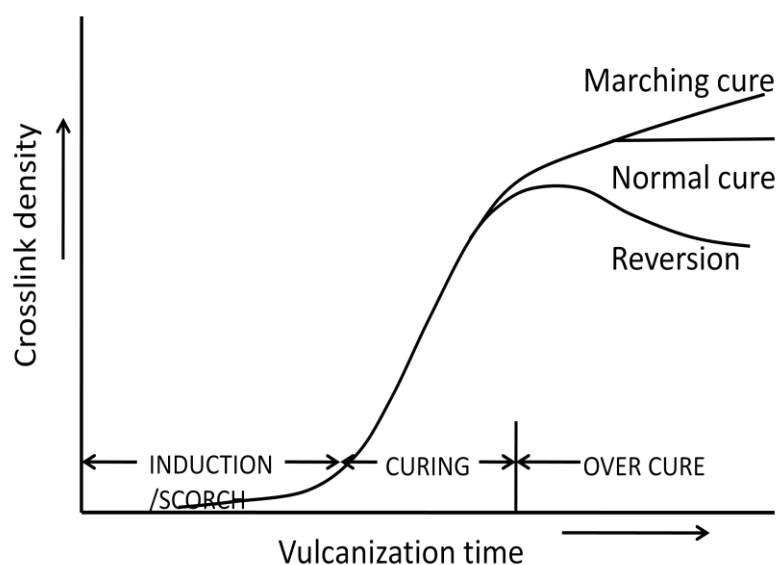


รูปที่ 2.6 แสดงปฏิกริยาการแตกวงของซัลเฟอร์โดยสารตัวเร่งปฏิกริยา⁽³⁰⁾

2.2.5 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์⁽³⁶⁻³⁷⁾

เครื่อง moving disk rheometer (MDR) เป็นเครื่องมือสำหรับศึกษาสมบัติและลักษณะการคงรูปยาง โดยหลักการทำงาน เริ่มต้นจากการนำยางไปวางบนโรเตอร์ (rotors) ให้แรงอัดกับชิ้นงาน โรเตอร์จะแกว่งเนื่องจากการขับเคลื่อนของมอเตอร์ เครื่องจะวัดค่าแรงต้าน (torque) การแกว่งของโรเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 จากกราฟพบว่ากราฟจะมีการเปลี่ยนแปลงออกเป็น 3 ช่วงคือ ช่วงเริ่มต้นของยางสุก (induction period) ในขั้นนี้ยางยังไม่เกิดปฏิกริยาคงรูป และจะมีความหนืดลดลงเนื่องจากความร้อน ขั้นการเกิดพันธะเคมีเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยาง (curing of vulcanization) สำหรับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกริยาการคงรูปขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดของยาง อุณหภูมิ และสารเคมีที่ใช้ในระบบการคงรูป และขั้นสุดท้ายคือขั้นยางสุกเต็มที่ (over cure) ขั้นนี้ยางจะเกิดปฏิกริยาการคงรูปเต็มที่ ซึ่งจะให้ความยืดหยุ่นของยางและความแข็งที่สูงสุด แต่ถ้าหากให้

ความร้อนเกินจากจุดนี้จะทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้นอย่างมากทำให้เกิดการมาร์ชชิ่ง (marching) หรือในบางกรณีอาจจะทำให้ยางอ่อนตัวลง เรียกว่ารีเวอร์ชัน (reversion) ขึ้นอยู่กับชนิดของยาง ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของยางในระหว่างการกระบวนการคงรูปยางที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์⁽³⁶⁾

2.3 สารตัวเติม (filler)⁽³⁸⁾

สารตัวเติมคือ สารที่เติมลงไปนยางสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางได้ โดยเฉพาะทำให้ค่ามอดูลัสของยาง ความทนทานต่อการดึงยืด ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูดถูได้ดีขึ้น สารตัวเติมมีลักษณะเป็น อนุภาคของแข็งขนาดเล็ก สมบัติที่ดีของสารตัวเติม นอกจากจะช่วยปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ของยางให้ดีขึ้นแล้ว เหตุผลสำคัญที่อุตสาหกรรมจะเลือกสารตัวเติมแต่ละชนิดมาใช้ นั่นคือ ราคาที่ถูกเพื่อลดต้นทุนการผลิตผลิตภัณฑ์ สารตัวเติมสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ สารตัวเติมชนิดเสริมแรง ให้กับยาง (reinforcing fillers) สารตัวเติมชนิดนี้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับยางได้ดี สารตัวเติมชนิดนี้มักจะมีราคาถูกเพื่อช่วยลดต้นทุนการผลิต และช่วยเสริมแรงทำให้ ยางมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น สารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่นิยมใช้ได้แก่ เขม่าดำหรือคาร์บอนแบล็ค (carbon black) ซิลิกา (silica) เป็นต้น สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรง ให้กับยาง (non-reinforcing fillers) คือ สารตัวเติมในกลุ่มนี้ใส่ลงไปเพื่อลดต้นทุนการผลิตเพียงอย่างเดียว เนื่องจากขนาดอนุภาคของ สารตัวเติมระดับ

ไมโครเมตรซึ่งทำให้ความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับยางต่ำ ยกตัวอย่าง สารตัวเติมในกลุ่มนี้เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate: CaCO_3) ดินขาว (kaolin หรือ clay) เป็นต้น ในอุตสาหกรรมมีสารตัวเติมอยู่ 2 ชนิดที่นิยมเลือกใช้มากที่สุด คือ ผงเขม่าดำ หรือคาร์บอนแบล็คและซิลิกา สารตัวเติมสองชนิดนี้เมื่อเติมลงไปในยางจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณการเลือกใช้พบว่าคาร์บอนแบล็คนิยมใช้ใน อุตสาหกรรมมากกว่าซิลิกาเนื่องจากมีราคาถูก สามารถผสมเข้ากับยางได้ดี แต่ข้อจำกัดของ คาร์บอนแบล็คคือจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีดำเท่านั้น ดังนั้นในกรณีที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสีอื่นในตัว คาร์บอนแบล็คจะไม่เหมาะสม ซิลิกาจึงถือเป็นทางเลือกที่ดีอีกทางในการเสริมแรงผลิตภัณฑ์ยาง ให้ดีขึ้น เนื่องจากเมื่อเทียบขนาดอนุภาคของสารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่ไม่ใช่สีดำพบว่าซิลิกาจะมี ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด ซึ่งมีผลต่อการเกิดอันตรกิริยากับยางได้สูง ยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาจะมี สมบัติด้านความทนทานต่อการฉีกขาดที่ดีขึ้น สามารถเพิ่มสมบัติการยึดเกาะให้กับยาง ลดความ ร้อนสะสมได้ดี และเพิ่มความต้านทานการขูดถูให้ยางมากขึ้น สำหรับในงานวิจัยนี้ สนใจศึกษา สมบัติต่าง ๆ ของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเปรียบเทียบกับยางที่ไม่เสริมแรงด้วยซิลิกา

2.4 ซิลิกา (silica)⁽³⁹⁾

ซิลิกา โดยทั่วไปสามารถเกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติ ซิลิกาสังเคราะห์ได้จากซิลิกอน ออกซิเจน และส่วนประกอบอื่นๆ ซิลิกามีหลายประเภท โดยสามารถแบ่งประเภทตามแหล่งกำเนิด ได้ 2 ประเภทคือ ซิลิกาที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น ซิลิกาที่อยู่ในชั้นแร่ (mineral silica) ซิลิกาที่อยู่ในชั้นเปลือกโลก (diatomaceous earth) และซิลิกาที่ได้จากการสังเคราะห์ (synthetic silica) เช่น ซิลิกาที่ได้จากการระเหย (fume silica, pyrogenic silica) ซิลิกาที่ได้จากการตกตะกอน (hydrated precipitated silica) เป็นต้น

ซิลิกาในชั้นแร่มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 200 เมช มีราคาถูก ไม่เหมาะสำหรับ นำมาใช้ในระบบการคงรูปของยาง แต่นิยมใช้เป็นสารช่วยเพิ่มความต้านทานความร้อน

ซิลิกาที่อยู่ในชั้นเปลือกโลก จะมีลักษณะที่ละเอียด เหมาะสำหรับใช้เป็นสารประกอบเพื่อ เพิ่มความต้านทานความร้อนเช่นกัน

ซิลิกาฟุ้งหรือซิลิกาที่ได้จากกระบวนการกลายเป็นไอที่อุณหภูมิสูง เกิดจากการระเหยไปเป็น ซิลิกอนไดออกไซด์ มีน้ำเป็นองค์ประกอบน้อยกว่า 2% ซึ่งจะถูกเตรียมมาจากการเผาสารประกอบ ซิลิกอนที่อุณหภูมิสูงมากจนกลายเป็นไอ หลังจากนั้นกลั่นตัวที่อุณหภูมิต่ำๆ ซิลิกาที่ได้จะมีขนาด เล็กมาก เหมาะสำหรับใช้เป็นสารเสริมแรงให้กับยาง ทำให้สมบัติเชิงกลของยางดีขึ้น เช่น สมบัติ

ด้านความทนทานต่อแรงดึง ทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการขีดถู นอกจากนี้การเติมซิลิกาชนิดนี้ลงไปในยางยังมีผลโดยตรงต่อเวลาในการคงรูปยางที่นานขึ้น

ซิลิกาชนิดที่ได้จากกระบวนการตกตะกอน จะมีน้ำเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างมากกว่าซิลิกาฟูม โดยมีอยู่ประมาณ 10-14% ขนาดอนุภาคที่ได้มาอยู่ในระดับนาโนประมาณ 10-40 นาโนเมตร สามารถเสริมแรงยางทำให้สมบัติเชิงกลของยางดีขึ้น รวมทั้งทำให้ความแข็งของยางเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งการใช้ซิลิกาชนิดนี้เป็นสารเสริมแรงในยางมีผลโดยตรงในการหน่วงทำให้กระบวนการคงรูปหรือเวลาในการคงรูปนานขึ้น จึงต้องมีการใส่ตัวเร่งเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้ซิลิกาชนิดที่ได้จากกระบวนการตกตะกอนมาเสริมแรงในยางธรรมชาติ

2.4.1 ลักษณะทางโครงสร้างทั่วไปของซิลิกา⁽³⁹⁾

ซิลิกาจัดเป็นสารเสริมแรงชนิดนอนแบล็ค กฟิลเลอร์ (non-black filler) หรือเป็นสารตัวเติมที่ไม่ให้สีดำ นิยมเลือกใช้ในอุตสาหกรรมมากกว่า แคลเซียมคาร์บอเนต หรือเคลย์เนื่องจากซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคค่อนข้างเล็กมากเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวเติมชนิดอื่นที่จัดอยู่ในชนิดนอนแบล็คฟิลเลอร์ ประสิทธิภาพของซิลิกาขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างเช่น ขนาดของอนุภาค พื้นที่ผิว ของซิลิกา และปริมาณน้ำในโครงสร้าง (extent of hydration) และ สมบัติทางกายภาพ เช่น องค์ประกอบทางเคมี pH การดูดซับทางเคมี (oil adsorption) ในอุตสาหกรรมซิลิกาที่นิยมใช้ส่วนใหญ่จะมีขนาดอยู่ในช่วง 10-40 นาโนเมตร ซิลิกาจะอยู่กันเป็นกลุ่มก้อนเรียกว่าแอกกรีเกต (aggregate) เกิดเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ (primary structure) ซึ่งจะไม่ถูกทำลายได้ง่ายในระหว่างกระบวนการผสมยาง ซิลิกาหากรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่ใหญ่ขึ้นจะเรียกว่าแอกโกเมอเรต (agglomerate) เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิเกิดขึ้น (secondary structure) สำหรับการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด (total specific surface area) ของซิลิกาสามารถวัดได้โดยเทคนิคที่เรียกว่า BET โดยอาศัยหลักการดูดซับไนโตรเจน

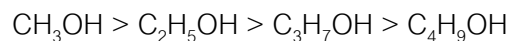
ปัจจัยอื่นที่มีอิทธิพลต่อการเสริมแรงของซิลิกา คือ ลักษณะทางเคมีของพื้นผิวซิลิกา (surface chemistry) โดยปกติบริเวณพื้นผิวของซิลิกาจะมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ปกคลุมอยู่ประมาณ 4 - 5 หมู่ต่อ 100 \AA^2 มีความเป็นขั้วหรือชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากจึงส่งผลให้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่มีความเป็นขั้วสูง ซึ่งมีผลต่อการเกิดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางได้ มีผลให้ความสามารถในการเข้ากันได้กับยางต่ำ ประสิทธิภาพในการเสริมแรงของยางก็จะต่ำด้วยเช่นกัน สมบัติเชิงกลหรือสมบัติต่าง ๆ ของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาจึงด้อยไปด้วย นอกจากนี้หมู่ไฮดรอกซิลจะมีผลทำให้พื้นผิวของซิลิกามีความ

เป็นกรดและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้หมู่ไฮดรอกซิลยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารควบคู่ไฮดรอกซิล น้ำหรือไกลคอลได้อีกด้วย

2.4.2 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นว่าบริเวณพื้นผิวของซิลิกาจะมีหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณมาก ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ส่งผลให้ความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาลดลง และการที่มีหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณมากทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน (filler-filler interaction) สูง มีผลทำให้อนุภาคซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มกันขนาดใหญ่และมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลอย่างเหนียวแน่นเนื่องจากพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างซิลิกากับซิลิกาคือพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ซึ่งมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพันธะค่อนข้างมาก สาเหตุนี้มีผลทำให้ความสามารถในการเข้ากันได้กับยางต่ำกว่าคาร์บอนแบล็คเมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน ทำให้สมบัติของยางธรรมชาติด้อยกว่าด้วย และในกรณีที่กลุ่มก้อนของซิลิกาที่เกิดการรวมตัวกันอยู่ใกล้กันมากจะทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนซิลิกาเกิดขึ้น เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายเรียกว่า โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติม (filler-filler network) มีผลทำให้ยางมีความหนืดสูงทำให้กระบวนการขึ้นรูปต้องใช้พลังงานในปริมาณมากและสิ้นเปลือง ดังนั้นจึงได้มีการคิดวิธีในการแก้ไขปัญหาเหล่านี้ โดยการเติมสารควบคู่ไฮดรอกซิลลงไป โดยสารควบคู่ไฮดรอกซิลที่เติมลงไปจะเข้าไปทำให้ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับยางเพิ่มสูงขึ้น สารควบคู่ไฮดรอกซิลที่ใช้จะประกอบด้วย หมู่ฟังก์ชันเคมีที่แตกต่างกัน 2 หมู่ คือหมู่อัลคอกซี (alkoxy group) เช่น หมู่เมทอกซี (-OCH₃) หรือ หมู่เอทอกซี (-OC₂H₅) และหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ (organo-functional group) แสดงดังรูปที่ 2.8 หรือทำการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา (in situ silica) ในเนื้อยางผ่านกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) ของเตตระเอทอกซีไฮดรอกซิล (tetraethoxysilane, TEOS) ซึ่งเป็นอีกเทคนิค ที่ทำให้อนุภาคของซิลิกาสามารถกระจายในเนื้อยางได้ดีและสม่ำเสมอ ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นแก้ไขปัญหาการเข้ากันได้ของยางกับซิลิกาให้ดีขึ้น โดยวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล

metal alkoxide: $M(OR)_n$ โดย R คือ C_2H_5- , CH_3- และ C_5H_7- เป็นต้น และ M คือ ธาตุหมู่โลหะ เช่น Zr, Ti, Al, Sn, Ce และ Si เป็นต้น โดยสารตั้งต้นนี้จะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ สำหรับงานวิจัยนี้เลือกใช้ TEOS เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส - เจล การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นโดยการเติมสารตัวเร่งกรดหรือเบสปฏิกิริยาต่อไป สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เติมตัวเร่งชนิดเบสลงไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูป $-M-OH$ หรือแอลกอฮอล์ (ROH) และจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา OH^- กลับคืนมาอีกด้วย ส่วนกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่นเดียวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เพียงแต่สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้กลับคืนมาคือ H^+ ปัจจัยที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีคือการที่น้ำกับสารตั้งต้นสามารถผสมกันเป็นเนื้อเดียวได้ แต่ในกรณีที่สารตั้งต้นกับน้ำไม่สามารถรวมกันเป็นเนื้อเดียวกันไม่ได้จะต้องมีการเติมสารบางประเภทลงไปช่วย เช่น แอลกอฮอล์ ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดหมู่ $-M-OH$ ได้ดีและมากขึ้น แต่การเติมแอลกอฮอล์ลงไปก็มีผลเสียคือ อาจจะเข้าไปแทนที่หมู่ $-OR$ ในโลหะอัลคอกไซด์ได้ แอลกอฮอล์ที่เติมลงไปมีหลายชนิดและแต่ละชนิดมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ดังนี้



- การเกิดเจล เกิดจาก $-M-OH$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นขึ้นทำให้เกิด $-M-O-M-$ ขึ้น การเกิดปฏิกิริยาควบแน่นจะเกิดขึ้นกับสารทั้งสองชนิดในปฏิกิริยา คือ น้ำและแอลกอฮอล์

การเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นจะเกิดขึ้นควบคู่กับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งปัจจัยหลักที่ผลทำให้เกิดขึ้นมากหรือน้อยคือ จำนวนโมลของน้ำต่อจำนวนโมลของสารตั้งต้นปฏิกิริยา (hydrolysis ratio, h) ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 3 กรณีหลักๆคือ กรณีที่หนึ่ง $h < 1$ หมายความว่าจำนวนโมลของน้ำน้อยกว่าสารตั้งต้น ส่งผลให้ $-M-OH$ เกิดขึ้นได้น้อย กรณีที่สอง $h > 1$ และ $h < 3$ จำนวนหมู่ของอัลคอกไซด์ในสารตั้งต้น หมายความว่าจำนวนโมลของน้ำมากกว่าสารตั้งต้น แต่ในขณะเดียวกันจำนวนของน้ำก็ยังน้อยกว่าหมู่อัลคอกไซด์ ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นเพียงบางหมู่เท่านั้นส่งผลให้ควบแน่นเป็น $-M-O-M-$ ได้น้อยจึงมีโอกาสเกิดการเชื่อมขวางได้น้อย และกรณีสุดท้าย $h > 3$ จำนวนหมู่อัลคอกไซด์ในสารตั้งต้น หมายความว่าจำนวนโมลของน้ำมากกว่าจำนวนหมู่อัลคอกไซด์ของสารตั้งต้น ทำให้หมู่ $-M-OH-$ สามารถเกิดขึ้นได้มากและเกิดพันธะเชื่อมขวางของโมเลกุลมากเช่นกัน นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผล

ต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดร -เจลอีกเช่น ปริมาณความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ในการเกิดปฏิกิริยา ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ชนิดของสารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ikeda และคณะ⁽¹⁾ ศึกษาผลของอินชิพูซิลิกาที่ได้จากกระบวนการไฮโดร -เจลของ TEOS ใน อยางบิวตะไดอิน โดยนำยางบิวตะไดอินจุ่มลงในสารละลาย TEOS ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเติม n-butylamine ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบว่าขนาดของอินชิพูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ระหว่าง 15-33 นาโนเมตร และอนุภาคอินชิพูซิลิกามีการกระจายตัวในเนื้อยางได้ดีกว่าเมื่อ เทียบกับเทคนิคการเติมซิลิกาในยางโดยตรง ทำการคงรูปร่างบิวตะไดอินด้วยระบบซัลเฟอร์ พบว่าค่าสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตยางบิวตะไดอินดีขึ้น ให้ค่าความเค้นและค่าทนแรงดึงสูง

Kohjiya และคณะ⁽⁵⁾ ศึกษาการสังเคราะห์อินชิพูซิลิกาให้เกิดขึ้นภายในยางธรรมชาติที่ถูกพัฒนาสำหรับวัสดุคอมพอสิต (composite materials) ของยางธรรมชาติกับซิลิกา รวมทั้งศึกษาผลของการเสริมแรงของซิลิกาที่มีต่อยางวัลคาไนซ์ (vulcanized rubber) พบว่าซิลิกาที่เกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาไฮโดร -เจลของ TEOS ก่อนการเชื่อมโยงจะมีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวภายในยางธรรมชาติ สาเหตุเนื่องจากความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิล (silanol) บนผิวของซิลิกา มีปริมาณน้อยกว่าบนผิวของซิลิกาแบบทั่วไป (conventional silica) ดังนั้นแรงกระทำระหว่างซิลิกาตัวเองจะน้อยกว่าซิลิกากับยางธรรมชาติ ส่งผลให้ การกระจายตัว ของอนุภาคอินชิพูซิลิกา ดีกว่าซิลิกาแบบทั่วไป

Yoshikai และคณะ⁽¹⁶⁾ ศึกษาผลของการเสริมแรงยางสไตรีนบิวตะไดอินและยางไนไตรล์ ด้วยซิลิกาที่ได้จากกระบวนการไฮโดร -เจลของ TEOS ในน้ำยางข้น โดยทำการผสมน้ำยางข้น TEOS น้ำ และสารเร่งปฏิกิริยา เข้าด้วยกัน ทำการศึกษาผลของ ปริมาณของ TEOS ที่เติมลงไป และอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ มีผลต่อปริมาณซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ ขนาดอนุภาค และความสามารถในการเสริมแรงของซิลิกาใน ยาง พบว่าขนาดอนุภาคและความสามารถในการเสริมแรงของซิลิกาจะเพิ่มขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของ TEOS และอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคซิลิกาที่กระจายตัวในยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ขึ้น ขึ้นอยู่กับปริมาณของ TEOS และอัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำเช่นกัน โดยขนาดอนุภาค เล็กกว่า 100 นาโนเมตร จึงทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติการต้านทานแรงดึงได้ดี โดยการเสริมแรงในยางสไตรีนบิวตะไดอินสามารถทนแรงดึง (Tensile strength) ได้มากกว่า 30 MPa

ขณะที่การเสริมแรงของ ยางไนไตรล์สามารถทนแรงดึงได้มากกว่า 25 MPa ทั้งนี้เนื่องจากแรงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างยางธรรมชาติและอนุภาคซิลิกาสูงขึ้นไปนั่นเอง

Ikeda และคณะ⁽⁶⁾ ศึกษาผลของปริมาณอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่เตรียมโดยปฏิกิริยาไฮโดรเจล ของ TEOS ในยางธรรมชาติ กำหนดอัตราการรวมตัวของ TEOS ในยางธรรมชาติ และความเข้มข้นของ n-butylamine ในน้ำ ซึ่งมีผลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกาที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ ซึ่งปริมาณอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้สูงถึง 42 phr ขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอินซิทูซิลิกาที่เพิ่มขึ้น โดยจะมีขนาดอนุภาคประมาณ 10 nm – 40 nm สำหรับปริมาณอินซิทูซิลิกา 10 – 40 phr ตามลำดับ การกระจายตัวของอินซิทูซิลิกในเนื้อยางจะเป็นเนื้อเดียวมากกว่าการเติมซิลิกาทางการค้าลงไป (VN-3) ผลของการเสริมแรงของอินซิทูซิลิกาสำหรับยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอินซิทูซิลิกาที่เพิ่มขึ้น

Bokobza และคณะ⁽⁴²⁾ ศึกษาการเสริมแรงของซิลิกาที่ ได้จากกระบวนการไฮโดรเจลในยางธรรมชาติ และศึกษาพฤติกรรมการจัดเรียงตัวของอนุภาคด้วยเทคนิค Birefringence และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy: TEM) ในการทดลองได้มีการปรับเปลี่ยนลำดับของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเจลเป็นก่อนและหลังกระบวนการวัลคาไนซ์ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเจลหลังจากผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ซึ่งมีความสามารถในการเสริมแรงดีกว่ายางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการไฮโดรเจลก่อนกระบวนการวัลคาไนซ์ นอกจากนี้การเติมสารคู่ควบชนิด Si-69 ทำให้ความสามารถในการเสริมแรงดีขึ้น

Tangpasuthadol และคณะ⁽¹⁸⁾ ศึกษาการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาซึ่งถูกสร้างขึ้นภายในเนื้อยางหรือ “อินซิทูซิลิกา” อนุภาคซิลิกานี้เกิดขึ้นด้วกระบวนการไฮโดรเจลที่ 50 °C ของ TEOS ซึ่งผสมกับน้ำยางธรรมชาติ ที่มีเนื้อยาง 60 เปอร์เซ็นต์และมีน้ำรวมทั้งแอมโมเนีย พบว่าการเปลี่ยนรูปจาก TEOS ไปเป็นซิลิกาเกิดได้เร็วที่ 60 เปอร์เซ็นต์ และได้ขนาดอนุภาคประมาณ 100-200 นาโนเมตร จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน นอกจากนี้ได้ทำการออกแบบวิธีการทางสถิติชื่อ “การออกแบบแบบแฟกตอเรียลสองระดับ” สำหรับศึกษาอิทธิพลของปริมาณ TEOS แอมโมเนีย และเวลาอบ ต่อสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต สามารถเตรียมคอมพอสิตที่มีซิลิกาได้ สูงถึง 19% และพบว่าคอมพอสิตที่เสริมแรงด้วย อินซิทูซิลิกานี้ให้ เวลาในการขึ้นรูปยางที่ สั้นลงและความสมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile modulus) สูงขึ้น กว่าคอมพอสิตที่เสริมแรงด้วยซิลิกาการค้า

Chaichua และคณะ⁽²⁰⁾ ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซีลีกาในสารละลายยางธรรมชาติให้มีปริมาณสูง และมีการกระจายตัวของซีลีกาในตัวกลางยางธรรมชาติที่ดีขึ้น ตัวแปรสำคัญที่ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล จากผลการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลในตัวทำละลายชนิดเตตระไฮโดรฟูแลน โดยใช้ นอร์มอลเฮกซิลลามีนเข้มข้น 0.1395 โมลาร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ เป็น 1 ต่อ 2.7 ภายใต้ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 7 วัน สามารถสังเคราะห์อินซิทูซีลีกาให้ได้ปริมาณสูงเป็นร้อยละ 41 โดยน้ำหนัก ขนาดอนุภาคอินซิทูซีลีกาโดยเฉลี่ย 84 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติอย่างสม่ำเสมอ สำหรับผลของการศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางพลศาสตร์ ของยางธรรมชาติภายหลังผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน โดยเปรียบเทียบกับซีลีกาเกรดการค้า พบว่ายางเสริมแรงด้วยอินซิทูซีลีกาให้ค่า Mooney viscosity ต่ำกว่า ค่าโมดูลัส การเสียรูปหลังกดดีขึ้น เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผสมโดยตรงกับซีลีกาเกรดการค้า สมบัติทางความร้อนดีขึ้น

Siramanont และคณะ⁽⁴³⁾ สำหรับในงานนี้ ได้ศึกษาการเปลี่ยนหมู่ไฮดรอกซิลบนซีลีกาให้เป็นหมู่แอลคิลโดยใช้ สารออกแกโนโทรเอทอกซีไฮเลนาร์ ร่วมกับ TEOS เนื่องจากพบว่า พื้นผิวของอนุภาคซีลีกาที่ผลิตมาจากการบวนการไฮล-เจลของ TEOS ในการเตรียมยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยอินซิทูซีลีกา ทำโดยการผสม TEOS และสารออกแกโนโทรเอทอกซีไฮเลนาร์ เข้าด้วยกันในน้ำอย่างช้า ๆ (NH_3 0.7%) แล้ว นำของผสมไปอบเพื่อกระตุ้นให้เกิดกระบวนการไฮล-เจลกลายเป็นซีลีกาภายในเนื้อยาง โดยศึกษาสารไฮเลนาร์ 3 ชนิด ได้แก่ ไนโตรโทรเอทอกซีไฮเลนาร์ (VTOS), เอทิลโทรเอทอกซีไฮเลนาร์ (ETOS) และไอโซบิวทิลโทรเอทอกซีไฮเลนาร์ (BTOS) และศึกษาอัตราส่วนระหว่าง TEOS กับสารออกแกโนโทรเอทอกซีไฮเลนาร์ พบว่า ปริมาณซีลีกาที่เกิดจากแอลคอกซีไฮเลนาร์นั้นขึ้นกับความเกะกะและความมีขี้ข่วนของหมู่ แอลคิลของสารประกอบไฮเลนาร์ โดย TEOS เปลี่ยนเป็นซีลีกาได้ สูงที่สุดถึงเกือบ 100% รองลงมาคือ VTOS ETOS และ BTOS ตามลำดับ

Poompradub และคณะ⁽¹⁹⁾ ศึกษาการเตรียมอินซิทูซีลีกาในสารละลายยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจล เพื่อแก้ปัญหาการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซีลีกาในตัวกลางยางธรรมชาติ โดยศึกษาผลของตัวทำละลาย ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของ TEOS ต่อ น้ำ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อปริมาณการเกิดอนุภาคอินซิทูซีลีกา พบว่าร้อยละของผลได้ของอินซิทูซีลีกาสูงถึง 70 phr ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทำปฏิกิริยาไฮล-เจล

ในยางแข็ง นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกากระจายตัวได้ดีในเนื้ออย่างธรรมชาติ แม้ว่าปริมาณซิลิกาจะเพิ่มสูงขึ้น

Watcharakul และคณะ⁽²⁶⁾ ศึกษาการเกิดซิลิกาอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติกราฟต์เมทิลเมทาคริเลต โดยปฏิกิริยาไฮโดรเจลของ TEOS โดยใช้วิธีแบบยางแห้งและแบบสารละลายน้ำยาง กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติทำได้โดยใช้ คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เททรา เอทิลีนเพนทามีนซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา วิเคราะห์โครงสร้างของยางกราฟต์ด้วยอินฟราเรดและ โปรตอนสเปกโทสโคปี ศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของ TEOS อุณหภูมิ และ เวลาต่อปริมาณอินซิทู ซิลิกา สำหรับวิธีแบบยางแห้ง พบว่าปริมาณของอินซิทูซิลิกาเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของ TEOS อุณหภูมิ และ เวลาเพิ่มขึ้น และจะได้ปริมาณซิลิกาอินซิทูในยางธรรมชาติกราฟต์สูงสุดที่ 48 phr สำหรับวิธีแบบสารละลายน้ำยาง พบว่าตัวแปรต่างๆมีแนวโน้มที่คล้ายกัน ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกราฟต์ที่มี อินซิทูซิลิกา กับยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ถูกเตรียมและทดสอบสมบัติเชิงกล เปรียบเทียบกับยางผสมที่เติมซิลิกาเกรดเชิงการค้า สมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกราฟต์ที่มีอินซิทูซิลิกาสูงกว่ายางผสมระหว่างยางธรรมชาติกราฟต์กับซิลิกาเกรดเชิงการค้า

บทที่ 3

เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี

วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการศึกษาและทดลองการสังเคราะห์อินซูลินซีลีกาในน้ำยางธรรมชาติโดยกระบวนการโซล - เจล และการศึกษาสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของคอมพอสิตยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี

| สารเคมี | บริษัท |
|--|---------------------------------------|
| - น้ำยางชั้นชนิด HA (60% DRC) | - Thai Rubber Latex Co.,Ltd. |
| - ยางธรรมชาติ STR 5L | - Pan Innovation Ltd., Thailand |
| - เททระเอทอกซีไซเลน: tetraethoxysilane (A.R grade) | - Sigma-Aldrich |
| - ซิลิกาชนิดพีซีพีเกรด: hisill-255 (commercial grade) | - PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand |
| - ซิงก์ออกไซด์: active zinc oxide (commercial grade) | - Pan Innovation Ltd., Thailand |
| - กรดสเตียริก: stearic acid (commercial grade) | - Pan Innovation Ltd., Thailand |
| - ซัลเฟอร์: sulfur (commercial grade) | - Pan Innovation Ltd., Thailand |
| - แอซีโตน: acetone | - Earth Cheme Lab Ltd., Part. |
| - โทลูอีน: toluene | - Earth Cheme Lab Ltd., Part |
| - N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide | - Pan Innovation Ltd., Thailand |
| - Bis (triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (commercial grade) | - Evonik Industries |
| - triethoxy (3-thiocyanatopropyl) silane (commercial grade) | - Sigma-Aldrich |

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือสำหรับใช้ในการศึกษาและทดลองการสังเคราะห์หินซีเมนต์ในน้ำ ยางธรรมชาติโดยกระบวนการไซล - เจล และการศึกษาสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของคอมพอสิตยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

| เครื่องมือ | บริษัท |
|---|--|
| - เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) | - Model R 11-3FF(3338) Tokyo, Japan |
| - เครื่องวัดลักษณะการคงรูป (oscillating disk rheometer: ODR) | - TECHPRO, Thailand |
| - เครื่องทดสอบสมบัติด้านการดึง (universal testing machine: UTM) | - Universal testing machine (INSTRON 3366) |
| - เครื่องทดสอบสมบัติด้านความแข็ง (hardness testing machine) | - REX GAUGE 2000 & OS-2 Stand, UK |
| - เครื่องทดสอบสมบัติการฉีกขาด (tear resistance tester) | - Universal testing machine (INSTRON 3366) |
| - เครื่องอัดแบบขึ้นตัวอย่าง (compression molding machine) | - Model V75h-18-BPX, Serial 9593 Wabash, Indiana, USA |
| - เครื่องทดสอบสมบัติพลวัต (dynamic Mechanical Thermal Analyzer: DMTA) | - GABO รุ่น EPLEXOR QC 25 |
| - เครื่อง TG/DTA (thermal gravimetric analysis) | - Perkin Elmer Pyris Diamond, USA |
| - ตู้อบสุญญากาศ | - MMM Vacucell 55 R |
| - เครื่องปั่นกวนไฟฟ้า | - IKA C-MAG HS 7 |

3.3 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล

นำน้ำยางธรรมชาติ 100 กรัม ผสมกับน้ำกลั่นและเตตระเอทอกซีโซเลน (ในปริมาณอัตราส่วนโดยโมลน้ำต่อ TEOS ที่ 28.91) ปั่นกวนให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เก็บตัวอย่างทุก 24 ชั่วโมง โดยแบ่งสารละลายยางธรรมชาติมาประมาณ 5 มิลลิกรัม ตกตะกอนสารละลายยางธรรมชาติด้วยอะซิโตน และนำไปอบด้วยตู้อบสูญญากาศจนได้น้ำหนักคงที่ ศึกษาตัวแปรสำคัญที่ใช้สำหรับศึกษาในปฏิกิริยาโซล-เจล มีดังต่อไปนี้ ปริมาณเตตระเอทอกซีโซเลนที่เติมลงไปในน้ำยางธรรมชาติ อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O:TEOS$ เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโซล-เจล ภาวะที่ใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาโซล-เจลสรุปได้ดังตารางที่ 3.3

3.4 การหาปริมาณอินซิทูซิลิกา

นำยางธรรมชาติที่ไม่เสริมแรงด้วยซิลิกา เสริมด้วยอินซิทูซิลิกาและซิลิกาเกรดการค้าอบให้แห้ง หลังจากนั้นนำมาชั่งน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม ใสลงใน platinum pan หลังจากนำไปใส่ในเครื่อง TGA/DTA รุ่น PerkinElmer (pyris diamond) ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนถึง 1000 องศาเซลเซียส ที่อัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้ภาวะที่ใช้อากาศ คำนวณปริมาณอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของซิลิกา คำนวณได้จากสมการที่ (3.1) และ (3.2) ตามลำดับ

$$\text{น้ำหนักซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักก่อนเผา} - \text{น้ำหนักหลังเผา}}{\text{น้ำหนักก่อนเผา}} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{ร้อยละการคืนกลับของซิลิกา (\%)} = \frac{\text{ปริมาณซิลิกาที่ได้มาปริม}}{\text{ปริมาณซิลิกาที่ใส่มาปริม}} \times 100 \quad (3.2)$$

ตารางที่ 3.3 ภาวะที่ใช้ในการทำการทดลองปฏิกิริยาซิล-เจล

| No. | TEOS (phr) | Mole ratio H ₂ O/TEOS | Time (day) | Temperature (°C) |
|-----|---------------|-------------------------------------|---------------|---------------------|
| 1 | 25 | 28.91 | 1 | R.T. |
| 2 | 50 | 28.91 | 1 | R.T. |
| 3 | 100 | 28.91 | 1 | R.T. |
| 4 | 150 | 28.91 | 1 | R.T. |
| 5 | 200 | 23.13 | 1 | R.T. |
| 6 | 200 | 25.06 | 1 | R.T. |
| 7 | 200 | 26.98 | 1 | R.T. |
| 8 | 200 | 28.91 | 1 | R.T. |
| 9 | 200 | 30.84 | 1 | R.T. |
| 10 | 200 | 32.76 | 1 | R.T. |
| 11 | 200 | 28.91 | 1 | 50 |
| 12 | 200 | 28.91 | 1 | 60 |

3.5 วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ

ศึกษาลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาที่เสริมแรงในยางธรรมชาติด้วยวิธีสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี (scanning electron microscope : SEM) รุ่น JEOL JSM-6400 ความยาวคลื่น 10 ไมโครเมตร และความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ นำยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซูลิติกและซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ โดยเตรียมหักชิ้นทดสอบในไนโตรเจนเหลว นำไปติดลงบนแป้นทองเหลืองและเคลือบด้วยทอง จากนั้นนำชิ้นงานเข้าเครื่อง SEM วิเคราะห์ลักษณะในผิวของยางเพื่อดูลักษณะการกระจายตัวและความเข้ากันได้ของซิลิกากับยางด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด

3.6 การศึกษาขนาดของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ

การเตรียมชิ้นทดสอบเพื่อศึกษาหาขนาดอนุภาคของซิลิกาในยางด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEOL TEM-100U โดยชิ้นทดสอบถูกตัดด้วยเครื่อง ultramicrotome รุ่น MT-XL ภายใต้ไนโตรเจนเหลว สำหรับเตรียมชิ้นงานเพื่อทดสอบด้วยเครื่อง TEM นำไปวางบนลวดตะข่ายทองแดง (copper grid) แล้วเคลือบด้วยคาร์บอนก่อนนำไปวิเคราะห์ หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคที่ความต่างศักย์ 80 กิโลวัตต์

3.7 การเตรียมยางธรรมชาติคอมปาวด์และการขึ้นรูปยาง

นำยางธรรมชาติคอมพอสิตที่เตรียมได้ มาผสมกับสารเคมีในปริมาณที่กำหนด โดยทำการผสมด้วยเครื่องบดผสม 2 กลิ้ง ดังแสดงในตารางที่ 3.4 เริ่มจากการบดยางธรรมชาติให้ نرم ตามด้วยซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริกลงไปผสมกับยาง เดิม CBS ลงไปบดผสมกับยาง ซึ่งใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมโยงปฏิกิริยา เมื่อครบเวลาเติมซัลเฟอร์ลงไปบดผสมกับยาง ควบคุมอุณหภูมิของลูกกลิ้งไม่ให้เกิน 50 °C หลังจากนั้นทดสอบหาเวลาเริ่มคงรูป (scorch time) และเวลาการคงรูป (cure time) ของยางคอมปาวด์ที่ได้ด้วยเครื่อง moving disk rheometer (MDR) รุ่น TECHPRO ทดสอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ตามมาตรฐาน ASTM D2084-93 นำเวลาในการคงรูปที่ได้จากขั้นตอนการคงรูปยางมาใช้ในการขึ้นรูปขึ้นตัวอย่างโดยแม่พิมพ์แบบอัด ที่ความดัน 1.5 MPa อุณหภูมิในการทดสอบ 150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทิ้งตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชม. นำยางคอมปาวด์ที่ได้มาทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางพลวัต เช่น สมบัติการคงรูปยาง สมบัติความทนทานต่อแรงดึง เป็นต้น โดยกลุ่มยางที่นำมาทดสอบทดแบ่งได้ดังนี้ ยางธรรมชาติที่ไม่เสริมแรงด้วยซิลิกา ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า, ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซูลูซิลิกา ซึ่งในลำดับต่อไปจะเรียกว่ากลุ่มยางที่ได้ว่า NR-V, NR-SiV, และNR-InV ตามลำดับ

ตารางที่ 3.4 สูตรในการเตรียมยางคอมปาวด์

| Ingredients (phr) | NR | In situ silica | Commercial SiO ₂ | ZnO | CBS ^c | Sulfur | Stearic acid | Si-69 | Si-264 |
|----------------------|-----|-------------------|--------------------------------|-----|------------------|--------|-----------------|-------|--------|
| NR-V | 100 | - | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| In-10V | 100 | 10 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| In-20V | 100 | 20 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| In-30V | 100 | 30 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| In-30V ^a | 100 | 30 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | 1.8 | - |
| In-30V ^b | 100 | 30 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | 1.8 |
| In-40V | 100 | 40 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| In-50V | 100 | 50 | - | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| Si-10V | 100 | - | 10 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| Si-20V | 100 | - | 20 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| Si-30V | 100 | - | 30 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| SI-30V ^a | 100 | - | 30 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | 1.8 | - |
| Si-30V ^b | 100 | - | 30 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | 1.8 |
| Si-40V | 100 | - | 40 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |
| Si-50V | 100 | - | 50 | 5 | 1.8 | 3 | 2 | - | - |

^a Si-69

^b Si-264

^c *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide

3.8 การทดสอบสมบัติการบวมตัว

การศึกษาระยะการพองตัวของยางตามมาตรฐาน ASTM D471 โดยการนำยางมาแช่ในตัวทำละลายโพลูอินที่เตรียมไว้ จนกระทั่งถึงจุดสมดุล และชั่งน้ำหนักของชิ้นงาน หลังจากนำไป ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบที่ผ่านการแช่ในตัวทำละลายโพลูอินเมื่อถึงจุดสมดุล เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยเตรียมชิ้นทดสอบให้มีขนาดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตรหนา 2 มิลลิเมตร นำผลที่ได้จากการบันทึกมาคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ที่เปลี่ยนแปลงของชิ้นทดสอบ ดังสมการที่ (3.3)

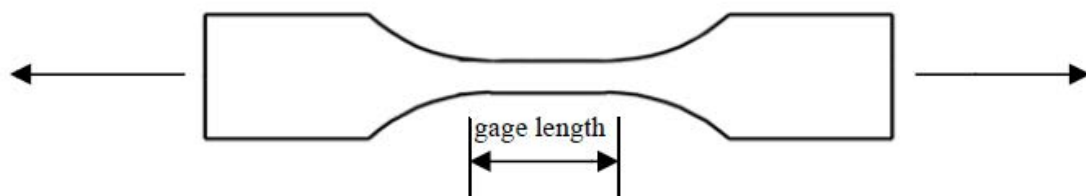
$$\text{อัตราการบวมตัว (Q)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (3.3)$$

| | | |
|----------------|---|--|
| เมื่อ Q | = | ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักขึ้นทดสอบ (%) |
| W ₁ | = | น้ำหนักขึ้นตัวอย่างก่อนแช่ในตัวทำละลายในโทลูอีน (กรัม) |
| W ₂ | = | น้ำหนักขึ้นตัวอย่างหลังแช่ในตัวทำละลายในโทลูอีน (กรัม) |

3.9 การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางคอมปาวด์

3.9.1 สมบัติความทนทานต่อแรงดึง (testing of tensile properties)

- ขึ้นทดสอบจะต้องผ่านการคงรูปมาไม่น้อยกว่า 16 ชั่วโมงเพื่อให้แน่ใจว่าการคงรูปของยางเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์แล้ว ขึ้นทดสอบเตรียมเป็นรูปดัมเบล (dumbbell specimen) ตามมาตรฐาน ASTM D412-80 โดยใช้เครื่องตัวขึ้นทดสอบชนิด Die-C มีความหนาในช่วง 1.3 ถึง 3.3 มม. ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ทำการวัดความหนาของขึ้นทดสอบ 3 ตำแหน่งในช่วงระยะ L หาค่าเฉลี่ยความหนาของขึ้นตัวอย่างที่วัดได้



รูปที่ 3.1 ขึ้นทดสอบรูปดัมเบล ชนิด Die C

- ทดสอบสมบัติด้วยเครื่อง Universal Testing Machine, UTM รุ่น Lloyd Universal Testing Machine LR 10 K PLUS โดยใช้ความเร็ว 500 mm/min ความขึ้นสัมพันธ์ระหว่างการทดสอบประมาณ 60% อุณหภูมิในการทดสอบ 25 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบซ้ำเป็นจำนวน 5 ครั้ง หาค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบ รายงานผลค่ามอดุลัส (Modulus, E) ค่าความเค้น ณ จุดขาด (stress at break) หรือค่าการทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่าระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) โดยมีสูตรการคำนวณดังแสดงในสมการที่ 3.4

$$\sigma_b = \frac{F}{A} \quad (3.4)$$

กำหนด σ_b คือ ค่าความทนต่อแรงดึงของยาง (MPa)

F คือ แรงที่ใช้ทดสอบการทนต่อแรงดึงของยางจนกระทั่งขาด (N)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ (mm^2)

สำหรับค่าระยะยืดของยาง ณ จุดขาด ซึ่งจะทำการรายงานผลในรูปของเปอร์เซ็นต์ที่เปลี่ยนแปลงของชิ้นงาน สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 3.5

$$\varepsilon_b = \left[\frac{L-L_0}{L_0} \right] \times 100 \quad (3.5)$$

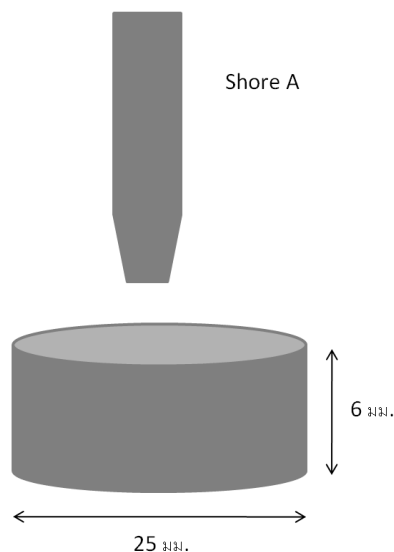
กำหนด ε_b คือ ระยะยืด ณ จุดขาด (%)

L คือ ระยะยืดของชิ้นทดสอบหลังจากได้รับแรงดึง (mm)

L_0 คือ ระยะยืดของชิ้นทดสอบก่อนได้รับแรงดึง (mm)

3.9.2 สมบัติความแข็งของยางคงรูป (hardness)

ความแข็งของยางหมายถึงความสามารถที่จะต้านทานการทะลุทะลวงของตัวกดบนพื้นผิวตัวอย่าง ทำการเตรียมชิ้นทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2240-81 โดยใช้เครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) แบบ Shore A รุ่น REX GAUGE 2000 & OS-2 Stand โดยจะทำการเตรียมชิ้นทดสอบให้มีความหนาอย่างน้อย 6 มม. มีพื้นผิวเรียบและขนานกับพื้นผิวที่จะต้องสัมผัสกับเข็มที่กดลงบนชิ้นทดสอบ ทำการทดสอบความแข็งของยาง โดยเปลี่ยนตำแหน่งจำนวน 5 จุดๆ ละ 5 วินาที บันทึกผลและหาค่าเฉลี่ย สำหรับเครื่องดูโรมิเตอร์แบบชอร์เอ นิยมใช้กับยางที่มีความอ่อนค่อนข้างมาก จนถึงค่อนข้างแข็ง ตัวกดของเครื่องดูโรมิเตอร์แบบชอร์เอจะเป็นแท่งรูปโคนที่อ (blunt conical indenter) ดังแสดงในรูป 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงลักษณะชิ้นทดสอบและหัวกดชนิดชอร์เอ สำหรับวัดค่าความแข็งของยาง

3.9.3 สมบัติความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance)

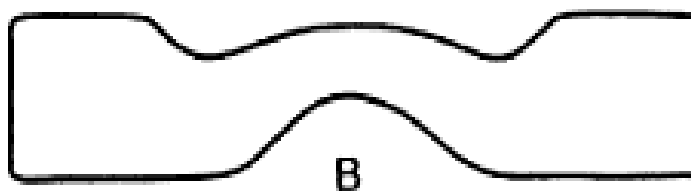
การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการขัดถูคือการวัดการสึกหรอของชิ้นงานในระหว่างการขัดถู ชิ้นตัวอย่างเตรียมตามมาตรฐาน DIN 53516 เป็นรูปทรงกระบอก เส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มม. สูงอย่างน้อย 6 มม. ให้แรงกดต่อชิ้นงานขนาด 12.5 นิวตัน ความเร็วในการขัดถู (abrasion speed) เท่ากับ 0.32 เมตร/วินาที ก่อนทำการทดสอบจะต้องชั่งน้ำหนักของชิ้นงาน และหลังการทดสอบนำยางที่ผ่านการทดสอบมาชั่งน้ำหนักสุดท้าย คำนวณหาค่าปริมาตรการสูญเสียเนื้อยางหลังการทดสอบ (abrasion loss)

3.9.4 สมบัติความทนทานหรือความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength or tear resistance)

การทดสอบสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดคือการหาค่าแรงสูงสุดที่สามารถฉีกชิ้นทดสอบออกเป็น 2 ส่วน โดยแรงที่ได้ต่อหนึ่งหน่วยความหนาของชิ้นทดสอบ ทำการทดสอบและเตรียมชิ้นทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D624-1 (Die B) โดยนำชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้มาตัดด้วยเครื่องตัดสำหรับทดสอบสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาด โดยลักษณะของชิ้นทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.3 วัดความหนาของชิ้นทดสอบที่เตรียมได้จำนวน 3 ตำแหน่ง หาค่าเฉลี่ยของความหนาที่วัดได้ หลังจากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่เตรียมได้มาทดสอบความทนทานต่อการฉีกขาด โดยให้อัตราการดึง 500 mm/min นำผลที่ได้จากการทดสอบมาคำนวณดังสมการที่ 3.6

$$T_s = \frac{F}{t} \quad (3.6)$$

| | | |
|-------|-------|---------------------------------------|
| เมื่อ | T_s | คือ ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด (N/mm) |
| | F | คือ ขนาดแรงดึงที่ทำให้ฉีกขาด (N) |
| | t | คือ ความหนาของฉีกขาด (mm) |



รูปที่ 3.3 ฉีกขาดแบบมุม ASTM D624-1 (Die B)

3.9.5 การทดสอบสมบัติแรงกด (testing of compressive properties)

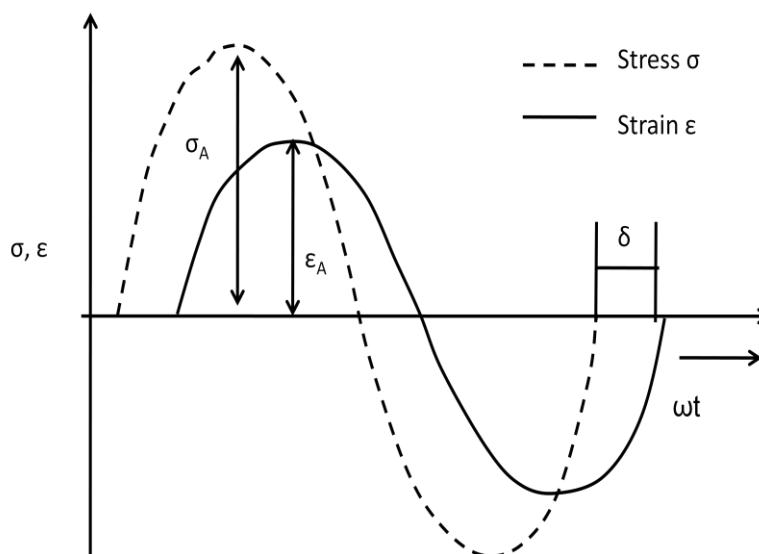
การศึกษาสมบัติแรงกดของยาง เตรียมชิ้นงานและทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 575 เตรียมชิ้นงานในรูปทรงกระบอก เส้นผ่านศูนย์กลาง $28.6 + 0.1$ มม. สูง 12.5 มม. ความหนา $12.5 + 0.5$ มม. นำไปวางบนเครื่องทดสอบโดยมีแผ่นกระดาษทรายวางคั่นชิ้นทดสอบเอาไว้ เพื่อช่วยลดการลื่นไถลของชิ้นตัวอย่างขณะทำการทดสอบ

3.10 การทดสอบสมบัติการบ่มเร่งทางความร้อน (aging properties)

การทดสอบสมบัติการบ่มเร่งทางความร้อนของยาง นำชิ้นงานไปอบในตู้อบสุญญากาศ โดยให้ความร้อนกับชิ้นงานที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงดึงเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้รับการบ่มเร่งทางความร้อน

3.11 การทดสอบสมบัติเชิงพลวัต (testing of dynamic properties)

สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงพลวัตคือการศึกษาสมบัติของยางเมื่อได้รับแรงกระทำกับชิ้นงานในรูปของความเค้นหรือความเครียดที่ไม่คงที่ ซึ่งลักษณะการให้แรงมีหลายลักษณะ แต่ที่นิยมมากที่สุดจะอยู่ในรูปคลื่นฟังก์ชันไซน์ (sine) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 การทดสอบเชิงพลวัตเป็นการทดลองที่ฉีกขาดไม่ได้ถูกการหักงอหรือถูกทำลาย (non destructive test) ฉีกขาดจะได้รับความเค้นและความเครียดที่แปรค่าอย่างรวดเร็วตามความถี่ต่าง ๆ สามารถแบ่งออกเป็น 3



รูปที่ 3.4 การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตในรูปแบบของคลื่นฟังก์ชันไซน์

ลักษณะหลักๆ คือ ความเค้นและความเครียดที่ต่อเนื่องและแอมพลิจูดที่คงที่ ความเค้นและความเครียดแบบต่อเนื่องและแอมพลิจูดลดลงตามเวลา และความเค้นและความเครียดแบบครึ่งคลื่นเปลี่ยนไปตามลำดับ

สมบัติเชิงพลวัตนิยมวัดต่างๆ ดังนี้ ค่ามอดูลัสยืดหยุ่นหรือมอดูลัสสะสม (elastic or storage modulus) ซึ่งแสดงสมบัติของยางที่สามารถเก็บพลังงานหรือแรงที่กระทำจากภายนอกไว้ได้ และสามารถคืนกลับสู่รูปร่างเดิมได้เมื่อหยุดแรงกระทำ ค่ามอดูลัสสูญเสีย (loss modulus) แสดงสมบัติการเปลี่ยนแปลงรูปร่างอย่างถาวรเนื่องจากการลื่นไหลของโมเลกุลในสายโซ่ และค่ามุมต่างหรือมุมสูญเสีย ($\tan \delta$: hysteresis factor หรือ damping factor) การทดสอบสมบัติดังกล่าวใช้เครื่องมือที่เรียกว่า เครื่อง dynamic mechanical thermal analyzer : DMTA หรือ dynamic mechanical analyzer : DMA) GABO รุ่น EPLEXOR QC 25 ตามมาตรฐาน ASTM D 623 ลักษณะของชิ้นทดสอบมีความกว้าง 5 มม. ยาว 40 มม. หนา 2 มม. ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -80°C ถึง 100°C อัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที มีความถี่ในการทดสอบ 1 ครั้งต่อนาที ให้ค่าความเครียด (strain) เท่ากับ 0.001 หรือ 1%

บทที่ 4

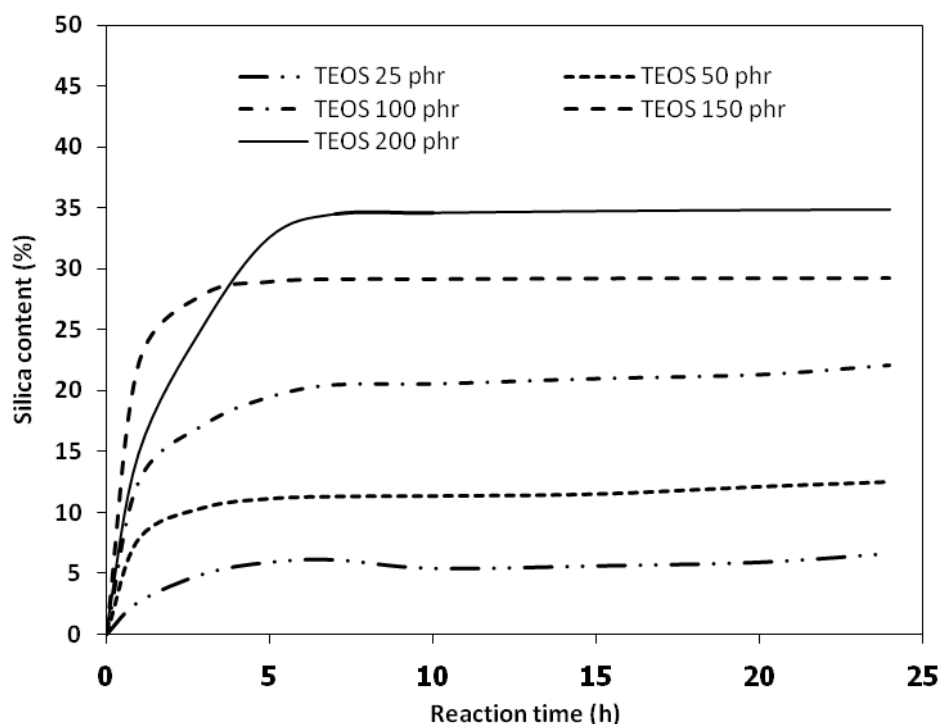
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจล

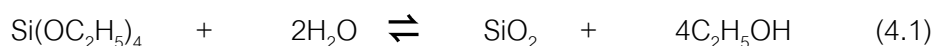
จากการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติโดยผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจล เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมที่จะได้ปริมาณอินซิทูซิลิกาสูงที่สุด โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮล-เจลคือ ผลของปริมาณสารตั้งต้น TEOS ที่เติมลงในน้ำยางธรรมชาติ ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล และผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล โดยผลที่ได้จากการทดลองสามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

4.1.1 ผลของปริมาณสารตั้งต้น TEOS ที่เติมลงในน้ำยางธรรมชาติ

จากการศึกษาผลของปริมาณสารตั้งต้น TEOS ในน้ำยางธรรมชาติที่มีผลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกา ซึ่งสามารถหาได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA) ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ปริมาณความเข้มข้นของสารตั้งต้น TEOS ที่ใช้ศึกษาคือ 25, 50, 100, 150 และ 200 phr ตามลำดับ กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O:TEOS$ เท่ากับ 28.91 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ระบบปิด (การทดลองที่ 1-4, 8 ดังตารางที่ 4.1) พบว่าเมื่อปริมาณ TEOS เพิ่มขึ้น ปริมาณอินซิทูซิลิกามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังแสดงในสมการที่ 4.1 พบว่า TEOS เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา เมื่อปริมาณสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาความชันของกราฟรูปที่ 4.1 พบว่าความชันของกราฟมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TEOS เพิ่มขึ้น นั่นแสดงว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลแปรผันตรงกับปริมาณ TEOS ในปฏิกิริยาไฮล-เจล แต่ในทางตรงกันข้ามถ้าหากเติม TEOS ในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลให้ความหนืดของยางมีค่าเพิ่มขึ้นจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลมีค่าลดลง พิจารณาจากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณ TEOS เพิ่มขึ้นจนถึง 200 phr ความชันของกราฟมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้เนื่องจากความหนืดของยางเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงลดลง แต่ อย่างไรก็ตามการดำเนินไปของปฏิกิริยาไฮล-เจลยังสามารถเกิดขึ้นได้ และพบว่าเมื่อปริมาณสารตั้งต้นมีค่ามากกว่า 200 phr น้ำยางธรรมชาติจะเกิดการตกตะกอนทันทีจนปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้



รูปที่ 4.1 ผลของปริมาณสารตั้งต้น TEOS ที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮล-เจล (อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O:TEOS = 28.91$ ณ อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 1 วัน)



$$K = \frac{[SiO_2][C_2H_5OH]^4}{[Si(OC_2H_5)_4][H_2O]^2} \quad (4.2)$$

4.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ต่อปฏิกิริยาไฮล-เจล

จากการศึกษาพบว่าน้ำถือเป็นปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่งที่มีผลต่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ในกระบวนการไฮล-เจล สามารถดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น และยังทำให้ค่าสมดุล (K) ของปฏิกิริยาไฮล-เจลมีค่าเพิ่มขึ้น⁽⁴¹⁾ ดังแสดงในสมการที่ 4.1 และ 4.2 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น (กำหนดให้ปริมาณ TEOS คงที่) ส่งผลให้ปริมาณอินซูลินเพิ่มขึ้นตามลำดับ สำหรับในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วน โดยโมลของ $H_2O:TEOS$ ที่มีผลต่อปริมาณอินซูลิน โดยทำการ ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O:TEOS$ ที่ปริมาณต่างกันดังนี้ 23.13, 25.06, 26.98, 28.91, 30.84 และ 32.76 ตามลำดับ

โดยกำหนดให้ปริมาณ TEOS คงที่ที่ 200 phr ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ระบบปิด (การทดลองที่ 5-10 ดังตารางที่ 4.1) และผลการทดลองแสดงดังรูป 4.2 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เพิ่มขึ้น ไม่มีผลต่ออัตราการปฏิกิริยาไฮล-เจล แต่มีผลทำให้ปริมาณอินชิบูซิลาที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าที่ปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ต่ำหรือเมื่อปริมาณน้ำในการทำปฏิกิริยาไฮล-เจลมีปริมาณน้อย มีผลทำให้ความหนืดของสารละลายน้ำยางธรรมชาติมีค่าเพิ่มขึ้นและส่งผลให้น้ำยางธรรมชาติเกิดตกตะกอนได้ง่ายทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ จากตารางที่ 4.1 เห็นได้ว่าที่ปริมาณการใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 23.13 และ 25.06 น้ำยางธรรมชาติจะเกิดการตกตะกอนภายในระยะเวลา 3 และ 5 วัน ตามลำดับ หลังเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล ในขณะที่การทดลองที่ 7-10 ปฏิกิริยาสามารถเกิดต่อไปได้โดยไม่เกิดการตกตะกอน จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 28.91 จะสังเคราะห์อินชิบูซิลาได้สูงสุดถึง 56.99 phr หรือ 36.30% ที่จุดสมดุล โดยปฏิกิริยาไม่เกิดการตกตะกอน โดยระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน 7 วัน พิจารณากรณีที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS สูงกว่า 28.91 ปริมาณอินชิบูซิลาที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นเพื่อเป็นการลดต้นทุนในการผลิตและไม่สิ้นเปลืองสารเคมีงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS เท่ากับ 28.91 ในการศึกษาตัวแปรตัวถัดไป

4.1.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล

จากการศึกษาผล ของเวลาการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลต่อปริมาณของอินชิบูซิลาในน้ำยางธรรมชาติ โดยทำการกำหนดปริมาณสารตั้งต้น (TEOS) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้คงที่ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องภายใต้ระบบปิด (การทดลองที่ 8) แสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณอินชิบูซิลาที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยปฏิกิริยาจะถึงจุดสมดุลภายใน 24 ชั่วโมง (1 วัน) หลังจากนั้นปริมาณอินชิบูซิลาจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงแบบมีนัยสำคัญ จากการศึกษางานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งทำการศึกษการสังเคราะห์อินชิบูซิลาในยางธรรมชาติทั้งในสถานะของแข็งและสารละลาย พบว่าระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล มีผลต่อปริมาณอินชิบูซิลาเช่นเดียวกับในกรณีสังเคราะห์อินชิบูซิลาในน้ำยางธรรมชาติ แต่หากเปรียบเทียบระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจนกระทั่งถึงจุดสมดุล พบว่ากรณีสังเคราะห์อินชิบูซิลาในน้ำยางธรรมชาติจะใช้เวลาน้อยกว่าในกรณีสถานะของแข็งและสารละลาย ซึ่งใช้เวลา 3 วัน⁽¹⁹⁾ และ 7 วัน^(12, 20)

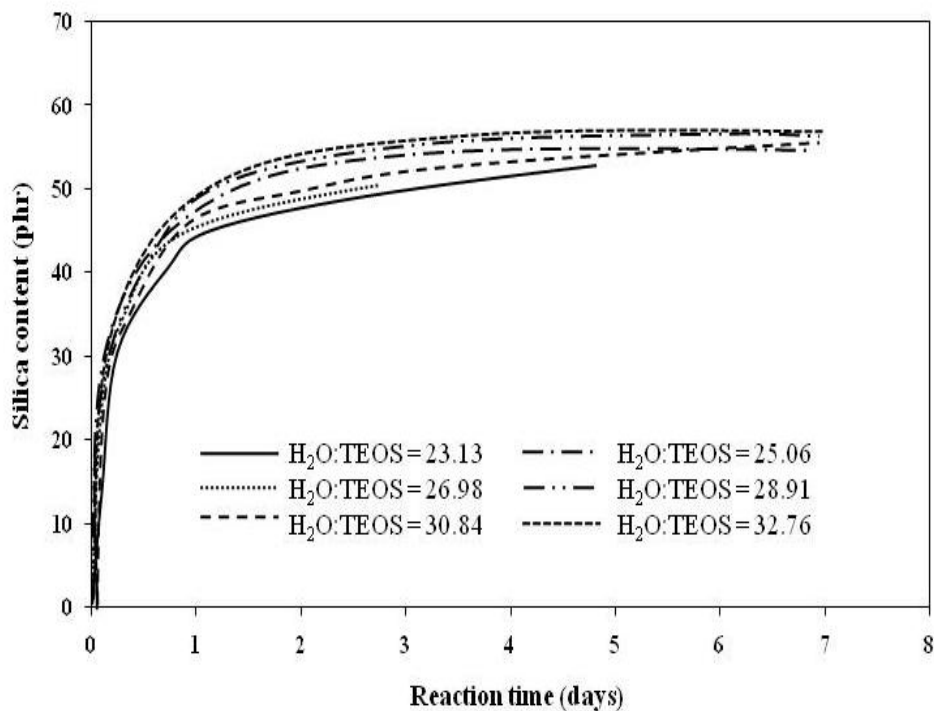
ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติมีขั้นตอนที่ไม่ยุ่งยากและสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลได้โดยไม่ต้องทำการเติมตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งแอมโมเนียที่อยู่ในน้ำยางธรรมชาติที่ใส่ลงไปเพื่อป้องกันการจับตัวที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (spontaneous coagulation) และการเสื่อมสภาพของน้ำยาง (putrefaction) ซึ่งจะเกิดขึ้นหลังจากกรีดยางมาจากต้นในระยะเวลาไม่นาน อาจจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮล-เจล⁽²⁷⁾ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าการเลือกสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติถือเป็นทางเลือกที่ดีในแง่ของการประหยัดเวลาและพลังงาน อีกทั้งยังเป็นการลดต้นทุนการผลิตและไม่สิ้นเปลืองสารเคมี เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลในน้ำยางธรรมชาติสามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย อินทรีย์และตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติมลงไป

4.1.4 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล

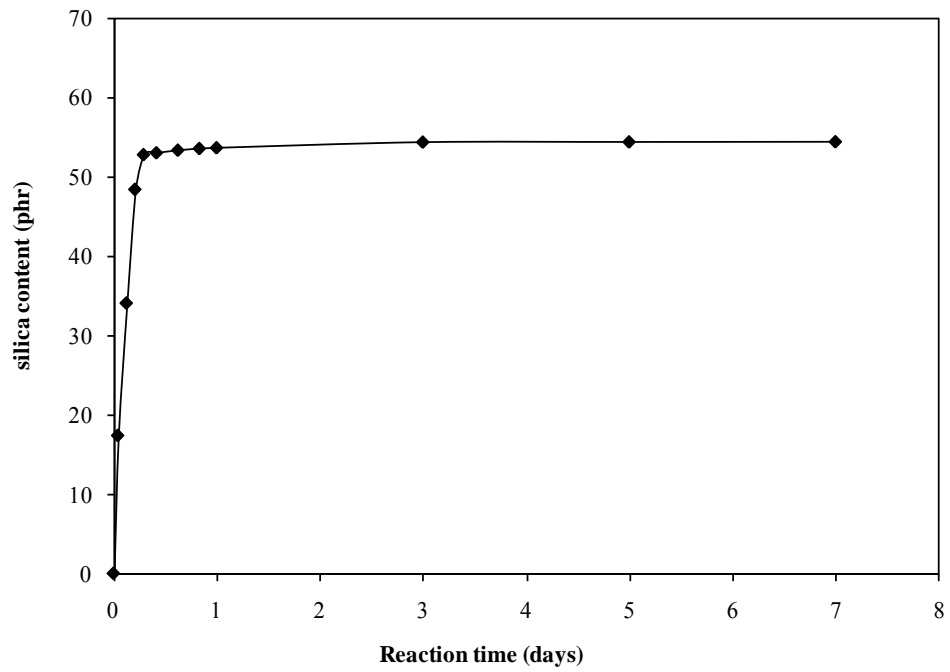
รูปที่ 4.4 แสดงผลการศึกษาคณพหุโมในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจล โดยในการทดลองส่วนนี้จะทำการกำหนดปริมาณสารตั้งต้น (TEOS), อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ให้คงที่ และทำปฏิกิริยาไฮล-เจลที่อุณหภูมิแตกต่างกันคือ อุณหภูมิห้อง 50 °C และ 60 °C ตามลำดับ (การทดลองที่ 8, 11-12) พบว่าเมื่อให้อุณหภูมิกับปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นปริมาณอินซิทูซิลิกามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยปริมาณอินซิทูซิลิกาที่ อุณหภูมิห้อง 50 °C และ 60 °C คือ 53.61 55.45 และ 57.32 phr ตามลำดับ ซึ่งจากการเปรียบเทียบปริมาณอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่างกัน ปริมาณอินซิทูซิลิกามีค่าที่แตกต่างกันไม่มากนัก หากเปรียบเทียบกับความต้องการให้พลังงานความร้อนกับปฏิกิริยาไฮล-เจล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาที่อุณหภูมิห้องเพื่อเป็นการประหยัดพลังงานและต้นทุนการผลิต ซึ่งจากการศึกษาดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปภาพรวมที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการไฮล-เจล ให้มีร้อยละผลได้สูงที่สุดดังนี้ ปริมาณสารตั้งต้น (TEOS) เท่ากับ 200 phr อัตราส่วนโดยโมลของ น้ำต่อ TEOS เท่ากับ 28.91 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลนาน 1 วัน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลที่อุณหภูมิห้อง

เมื่อทำการเปรียบเทียบเงื่อนไขที่ใช้ในงานวิจัยนี้กับงานวิจัยก่อนหน้า^(12, 18-19) พบว่าการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางมีข้อได้เปรียบวิธีของแข็งและสารละลาย คือไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยในการปฏิกิริยาไฮล-เจล เนื่องจากวิธีนี้จะใช้แอมโมเนียในน้ำยางเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในขณะที่วิธีสารละลายต้องใช้ THF ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่

เป็นพิษทำให้มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า และเมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าในวิธีน้ำยางในงานวิจัยครั้งนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อเทียบกับวิธีอื่น ๆ คือ ใช้เวลาประมาณ 24 ชั่วโมง โดยสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากในกรณีน้ำยางไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการคลายตัวเพื่อให้ TEOS สามารถแทรกเข้าไปเช่นในกรณีของสถานะของแข็งและสารละลาย รวมทั้งไม่จำเป็นต้องละลายเนื้อยางด้วยตัวทำละลายเช่นในสถานะสารละลายจึงเป็นการลดพลังงานและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นอย่างดี รวมทั้งยังพบว่าปริมาณอินชิทูลิกาในวิธีน้ำยางจะให้ปริมาณที่สูงกว่างานวิจัยก่อนหน้านี้ ถึงแม้ว่าจะมีปริมาณที่น้อยกว่าอีกสองวิธีที่กล่าวมาข้างต้น ทั้งนี้ก็เนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องความมีขั้วที่แตกต่างกันระหว่างน้ำกับน้ำยางจึงทำให้เกิดการแยกเฟสกันเกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตามก็ยังพบว่าในกรณีของแข็งปริมาณซิลิกาที่มากกว่า 50 phr ซิลิกาจะเกิดการเกาะภายในเนื้อยางส่งผลให้คุณสมบัติของยางแย่ลง)



รูป 4.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของ H₂O:TEOS ที่มีผลต่อปริมาณอินชิทูลิกา (ปริมาณ TEOS 200 phr ณ อุณหภูมิห้อง)



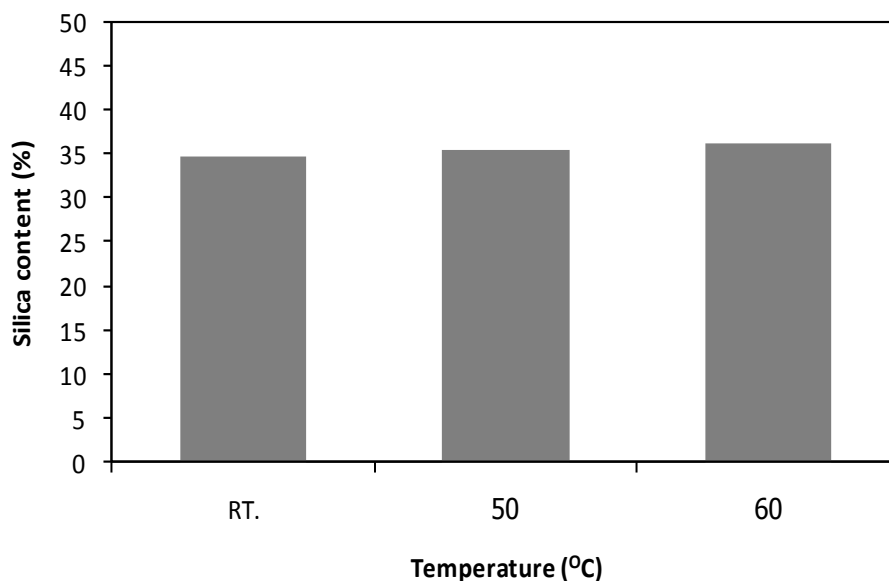
รูปที่ 4.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาซิล-เจล (อัตราส่วนโดยโมลของ $H_2O:TEOS = 28.91$
ปริมาณ TEOS 200 phr ณ อุณหภูมิห้อง)

ตารางที่ 4.1 ภาวะที่ใช้ในการทำการทดลองปฏิกิริยาไฮล-เจล

| No. | TEOS (phr) | Mole ratio H ₂ O/TEOS | Time (day) | Temperature (°C) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|-----|---------------|-------------------------------------|----------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 25 | 28.91 | 1 | R.T. | 6.61 | 7.08 | 98.33 |
| 2 | 50 | 28.91 | 1 | R.T. | 12.50 | 14.29 | 99.24 |
| 3 | 100 | 28.91 | 1 | R.T. | 22.10 | 28.37 | 98.51 |
| 4 | 150 | 28.91 | 1 | R.T. | 29.20 | 41.24 | 95.46 |
| 5 | 200 | 23.13 | 1 ^a | R.T. | 31.90 | 46.84 | 81.32 |
| 6 | 200 | 25.06 | 1 ^b | R.T. | 32.44 | 48.02 | 83.37 |
| 7 | 200 | 26.98 | 1 | R.T. | 33.60 | 50.60 | 87.85 |
| 8 | 200 | 28.91 | 1 | R.T. | 34.90 | 53.61 | 93.07 |
| 9 | 200 | 30.84 | 1 | R.T. | 35.10 | 54.08 | 93.89 |
| 10 | 200 | 32.76 | 1 | R.T. | 34.70 | 53.14 | 92.26 |
| 11 | 200 | 28.91 | 1 | 50 | 35.67 | 55.45 | 96.27 |
| 12 | 200 | 28.91 | 1 | 60 | 36.43 | 57.31 | 99.50 |

^a สารละลายยางตกตะกอนภายใน 3 วัน

^b สารละลายยางตกตะกอนภายใน 5 วัน



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาซิล-เจล ที่ (อัตราส่วนโดยโมลของ H₂O:TEOS เท่ากับ 28.91 TEOS 200 phr เป็นระยะเวลา 1 วัน)

4.2 วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัวของและขนาดอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ

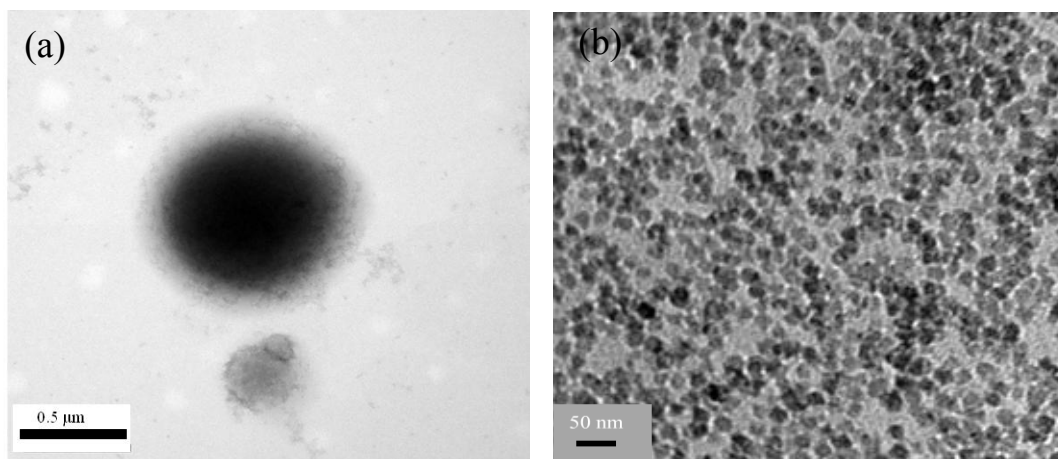
จากการวิเคราะห์ อนุภาคของอินทิลูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน พิจารณารูปที่ 4.5 (a) แสดงลักษณะอนุภาคอินทิลูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาซิล-เจล (ก่อนกระบวนการวัลคาไนซ์) พบว่าบริเวณแกนกลางสีดำคืออนุภาคยาง ส่วนบริเวณสีเทา ลักษณะคล้ายหมอกปกคลุมอนุภาคยางเอาไว้ นั่นคือกลุ่มของอินทิลูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งขนาดอนุภาคยางที่วัดได้มีขนาดประมาณ 0.5 μm จะถูกล้อมรอบด้วยร่างแหอินทิลูซิลิกาบริเวณพื้นผิวของอนุภาคยาง และอนุภาคอินทิลูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 13-15 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (b)

จากการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคอินทิลูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ในน้ำยาง พบว่าอนุภาคอินทิลูซิลิกาที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าที่พบโดยวิธีของแข็ง^(12, 20) และสารละลาย⁽¹⁹⁾ ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะสายโซ่โมเลกุลของยางเมื่ออยู่ในสถานะของแข็งหรือสารละลายจะมีการยึดเหนี่ยวกันที่แข็งแรงกว่าสถานะน้ำยาง เมื่อเปรียบเทียบกับสถานะน้ำยางโมเลกุลของยางจะอยู่ในลักษณะเป็นเม็ดกลมแขวนลอยในรูปของอิมัลชันดังนั้นจึงส่งผลให้อนุภาคซิลิกากระจายตัวในเนื้อยางได้ดีกว่าวิธีของแข็งและสารละลาย ทำให้อนุภาคซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กกว่า

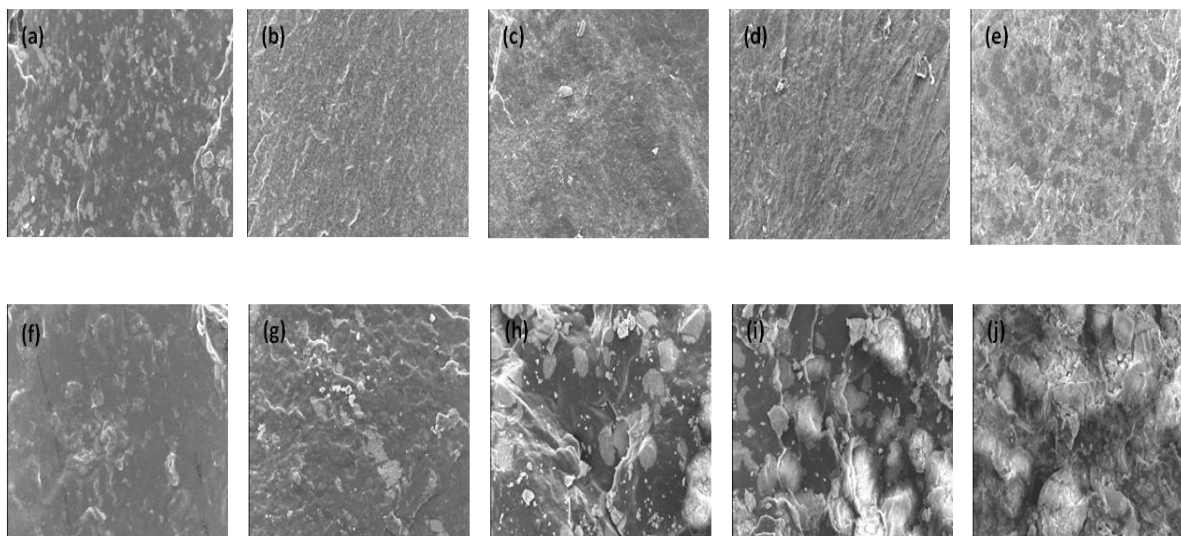
รูปที่ 4.6 แสดงการศึกษาการกระจายตัวของอินทิลูซิลิกาในยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับซิลิกาเกรดการค้า (หลังกระบวนการวัลคาไนเซชัน) ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ที่ปริมาณ

ซิลิกา 10 20 30 40 และ 50 phr ตามลำดับ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS คงที่ที่ 28.91 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคของอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮล-เจลสามารถเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกันเป็นอย่างดีและมี การกระจายตัวที่ดีกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติคอมพอสิตด้วยซิลิกาเกรดทางการค้าซึ่งมีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกา เนื่องจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกาเกรดการค้ามีปริมาณมากกว่าอินซิทูซิลิกา⁽⁴⁾ ทำให้อนุภาคของซิลิกามีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วยพันธะไฮโดรเจนสูง จึงเกิดการเกาะกลุ่มได้ง่าย และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณซิลิกาที่ต่างกันพบว่าเมื่อปริมาณซิลิกาในเนื้อยางเพิ่มมากขึ้นการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกาในเนื้อยางจะเพิ่มขึ้นทั้งในกรณีที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาหรือซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากปริมาณ ซิลิกาที่เพิ่มขึ้นในยางธรรมชาติคอมพอสิตทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันกับอนุภาคซิลิกาตนเองมากขึ้นส่งผลให้ซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มกันมากขึ้น^(16, 20)

จากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจล คือ ปริมาณ สารตั้งต้น (TEOS) เท่ากับ 200 phr อัตราส่วนโดยโมลของ น้ำต่อ TEOS เท่ากับ 28.91 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลนาน 1 วัน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลที่อุณหภูมิห้อง สามารถได้ผลิตภัณฑ์อินซิทูซิลิกา สูงถึง 53.61 phr หรือ 34.90%



รูปที่ 4.5 ผลจากเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) (a) อนุภาคอินซิทูซิลิกาที่ล้อมรอบได้
 เนื้อยาง (b) อนุภาคอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 4.6 ผลจากเครื่องกลึงจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (SEM) ยางธรรมชาติคอมพอสิตด้วยอนุภาคอินชิทูลิกา (แถวบน a-e) อินชิทูลิกาที่ 10 20 30 40 และ 50 phr ตามลำดับ และยางธรรมชาติคอมพอสิตด้วยซิลิกาเกรดทางการค้า (แถวล่าง f-i) ซิลิกาเกรดทางการค้าที่ 10 20 30 40 และ 50 phr ตามลำดับ

4.3 สมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์

ตารางที่ 4.2 สรุปผลของลักษณะการคงรูปของคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินชิทูลิกาและซิลิกาเกรดทางการค้า โดยใช้สูตรการขึ้นรูปอย่างดั่งแสดงในตารางที่ 3.4 ค่าแรงบิดต่ำสุด (minimum torque) ค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque) และผลต่างของแรงบิด (delta torque, ΔT) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น คาดว่าน่าจะเป็นผลจากความหนาแน่นพันธะข้าม (crosslink density) ที่เพิ่มขึ้น จากการทดสอบการบวมตัวของยางพบว่า ซิลิกาจะเป็นส่วนที่ไม่เกิดการบวมตัวเนื่องจากซิลิกามีคุณสมบัติที่ชอบน้ำจึงไม่ทำปฏิกิริยากับทูลออื่น ในขณะที่ส่วนที่จะเกิดการบวมตัวมีเพียงส่วนของเนื้อยางเพียงส่วนเดียว ซึ่งพบว่าค่าการบวมตัวของคอมพอสิตยางธรรมชาติจะลดลงเมื่อปริมาณซิลิกามากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณซิลิกาส่งผลให้เฟสของเนื้อยางซึ่งเป็นส่วนที่เกิดการบวมตัวมีสัดส่วนที่น้อยลง และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณซิลิกาเท่ากัน คอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินชิทูลิกาจะให้สมบัติการคงรูปที่ดีกว่า และค่าการบวมตัวที่น้อยกว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากอนุภาคของอินชิทูลิกาสามารถกระจายตัวในเนื้อยางได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า จึงทำให้ความสามารถในการบวมตัวลดลง

เมื่อพิจารณา ระยะเวลาในการคงรูป ของยางจะมีค่าแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากพื้นผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับซิงค์ออกไซด์ที่ใส่เข้าไป ทำให้ซิงค์ออกไซด์กระตุ้นปฏิกิริยาคrosslinking ได้ไม่เต็มที่ เกิดการห่วงปฏิกิริยา ส่งผลให้ยางธรรมชาติที่ใส่ซิลิกาใช้เวลาในการคงรูปมากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ใส่ซิลิกา⁽⁵⁾ เมื่อพิจารณายางธรรมชาติที่เติมอินซูลินซิลิกาหรือซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณการเติมที่เท่ากัน พบว่ายางธรรมชาติที่เติมอินซูลินซิลิกาใช้เวลาในการคงรูปน้อยกว่ายางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากพื้นที่ผิวของอินซูลินซิลิกามีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า ทำให้ซิงค์ออกไซด์สามารถทำงานได้เต็มที่กว่าซิลิกาเกรดการค้า^(6, 7)

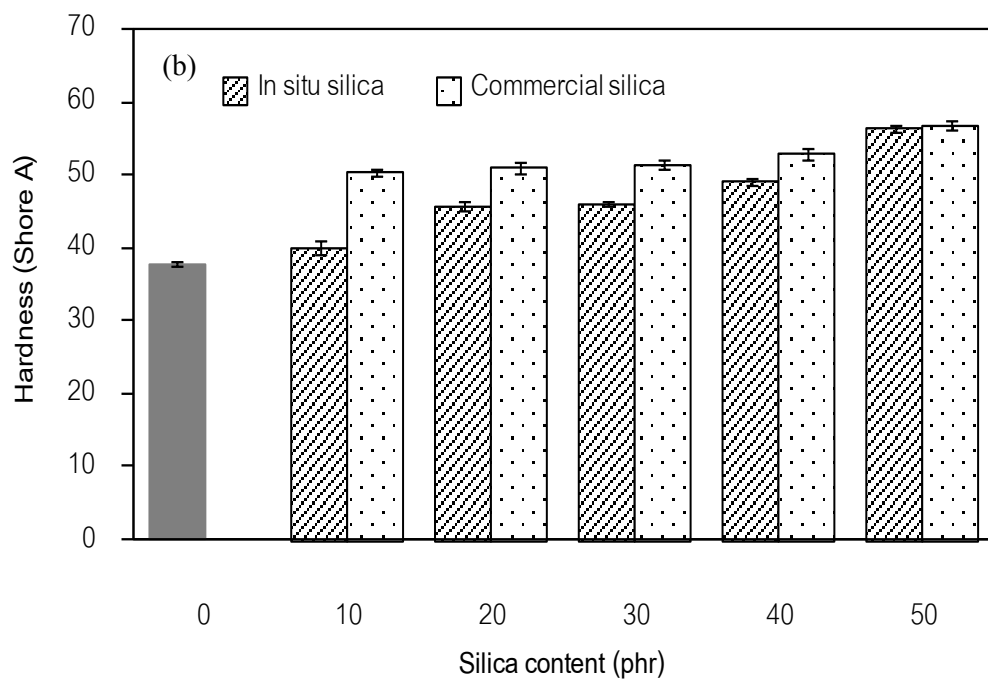
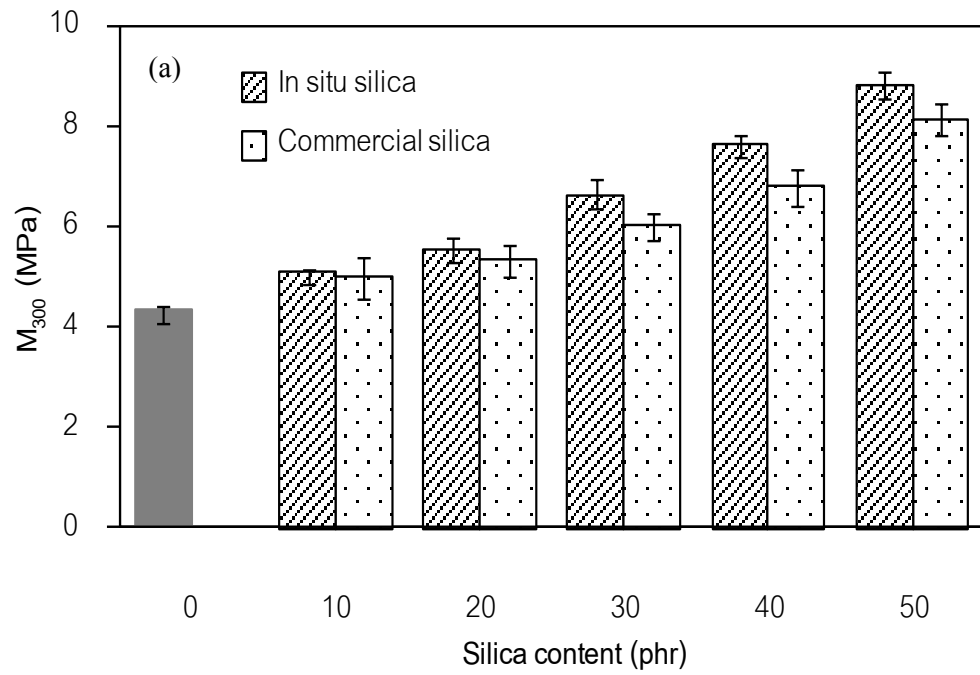
ตารางที่ 4.2 สมบัติการคงรูปของคอมปาวด์ยางธรรมชาติ

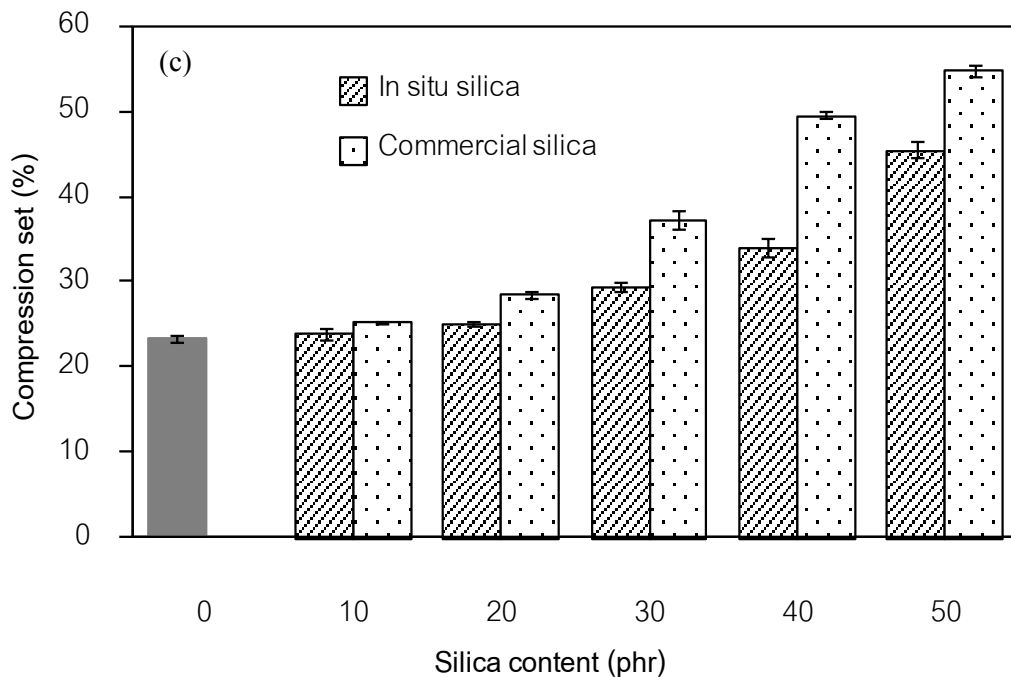
| Sample code | Maximum torque: M_H (dNm) | Minimum torque: M_L (dNm) | $M_H - M_L$: ΔT (dNm) | Curing time (min) | Curing temperature ($^{\circ}C$) | Swelling degree (%) |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------|
| NR -V | 5.61 | 0.09 | 5.52 | 6.97 | 150 | 468 |
| In-10V | 6.05 | 0.16 | 5.89 | 6.66 | 150 | 310 |
| In-20V | 6.27 | 0.23 | 6.04 | 7.82 | 150 | 274 |
| In-30V | 6.55 | 0.18 | 6.37 | 7.59 | 150 | 250 |
| In-40V | 7.06 | 0.27 | 6.79 | 7.51 | 150 | 239 |
| In-50V | 19.50 | 11.88 | 7.62 | 15.92 | 150 | 200 |
| Si-10V | 6.89 | 1.12 | 5.77 | 7.01 | 150 | 423 |
| Si-20V | 7.10 | 1.11 | 5.99 | 8.72 | 150 | 379 |
| Si-30V | 8.16 | 2.15 | 6.01 | 12.63 | 150 | 361 |
| Si-40V | 10.22 | 3.76 | 6.46 | 15.67 | 150 | 312 |
| Si-50V | 15.78 | 8.80 | 6.98 | 17.04 | 150 | 246 |

4.4 การศึกษาสมบัติเชิงกลของยางคอมพอสิต

ทูลิกลีและซิลิกาเกรดการค้ำ ตามลำดับ พบว่าเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นค่ามอดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเติมซิลิกาเป็นการเพิ่มเฟสที่เป็นของแข็ง (rigid phase) ลงในยางและอนุภาคของซิลิกายังไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของโมเลกุลของยาง ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น และมีความยืดหยุ่นลดลง เมื่อเปรียบเทียบการเสริมแรงระหว่างอนุภาคอินทูลิกลีและซิลิกาเกรดการค้ำ ที่ปริมาณเท่ากัน พบว่าค่ามอดูลัสของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมอินทูลิกลีมีค่าสูงกว่าค่ามอดูลัสของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้ำ จากการที่กล่าวไปข้างต้นว่าอนุภาคอินทูลิกลีกระจายตัวในเนื้อยางได้ดีกว่าจึงเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับยางธรรมชาติเมื่อเทียบกับอนุภาคซิลิกาเกรดการค้ำซึ่งมีความเป็นขั้วที่สูงกว่า จึงนำไปสู่สมบัติเชิงกลที่แตกต่างกัน นอกจากนี้พบว่าค่าความแข็ง (hardness) ของคอมพอสิตยางธรรมชาติ แสดงในรูปที่ 4.7 (b) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาในเนื้อยางเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณซิลิกาในเนื้อยางนอกจากจะเป็นการเพิ่มเฟสของของแข็งแล้วยังส่งผลให้สมบัติการยืดหยุ่นของยางลดลงอีกด้วย เมื่อพิจารณาปริมาณซิลิกาที่เท่ากันพบว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินทูลิกลีมีค่าความแข็งต่ำกว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้ำ เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคอินทูลิกลีภายในเนื้อยาง ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์อินทูลิกลีผ่านปฏิกิริยาไฮล-เจลสามารถเตรียม “soft-composite material” ได้

จากการศึกษาสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกด (compression set) บอกถึงความสามารถของยางในการรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหลังจากยางได้รับแรงกดเป็นระยะเวลาหนึ่ง ⁽⁸⁾ ภายใต้ระยะเวลาและอุณหภูมิที่กำหนด ซึ่งจะคำนวณเป็นร้อยละของปริมาณที่ไม่สามารถกลับคืนรูปร่างเดิมได้ จากการพิจารณารูปที่ 4.7 (c) แสดงสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกดของคอมพอสิตยางธรรมชาติ พบว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติสามารถคืนรูปได้ลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มมากขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากการเสริมแรงของซิลิกา โดยเมื่อพิจารณาการทดสอบสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกดของยางเป็นการทดสอบที่ให้แรงกระทำปริมาณน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับ การทดสอบสมบัติการทนต่อแรงดึงจึงไม่ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการเคลื่อนที่ได้ ดังนั้นจึงพิจารณาเพียงผลของอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาเท่านั้นไม่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะเชื่อมขวางในโมเลกุล เมื่อเปรียบเทียบปริมาณการเติมซิลิกาที่เท่ากัน ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินทูลิกลีสามารถคืนรูปได้มากกว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้ำ นั้นแสดงว่าการผสมอินทูลิกลีร่วมกับยางธรรมชาติยังคงรักษาความเป็นอีลาสติคที่ดีของยางได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้ำ



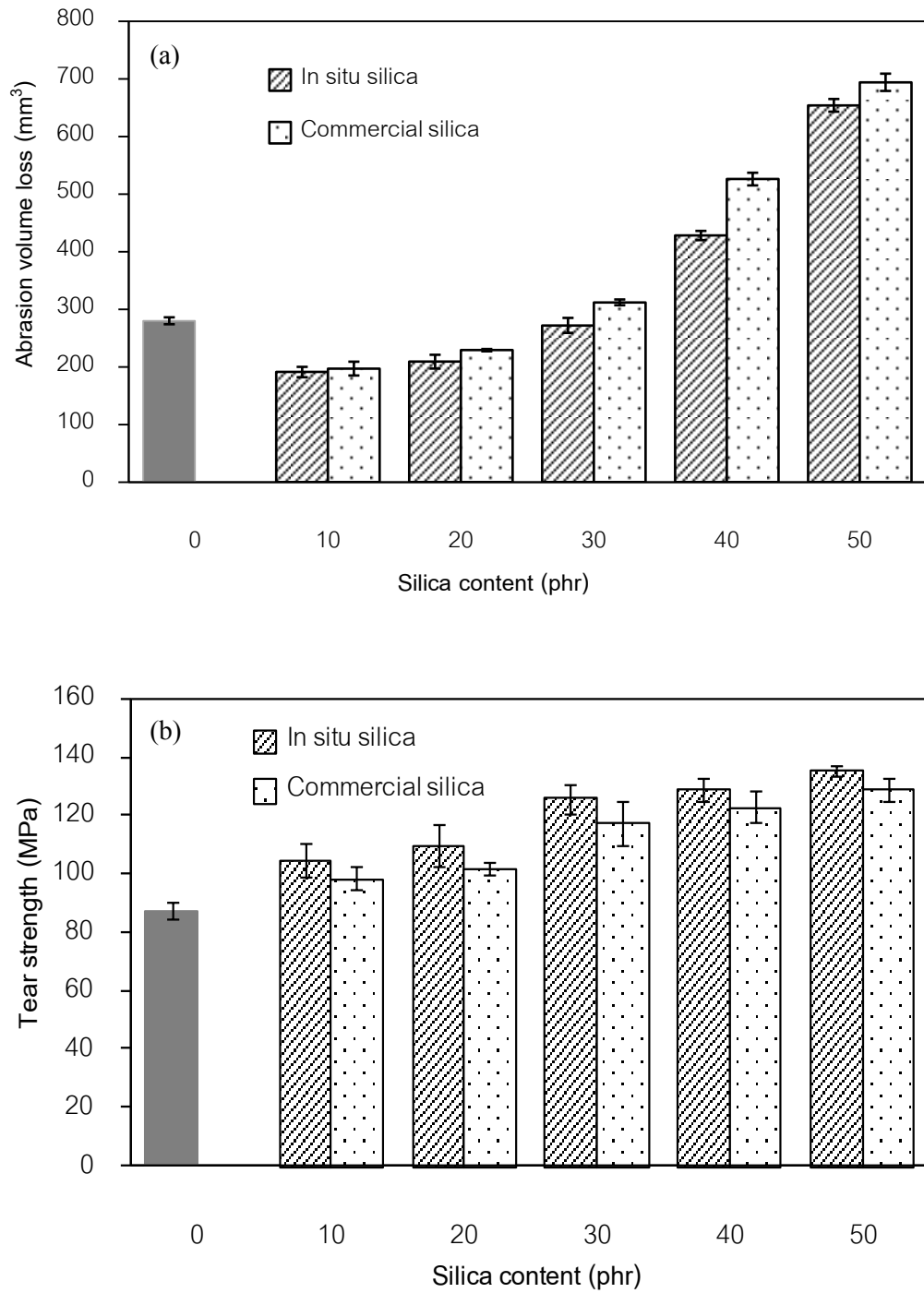


รูปที่ 4.7 สมบัติยางธรรมชาติที่ไม่เติมและเติมอินซิทูซิลิกา เปรียบเทียบกับที่เติมซิลิกาเกรดการค้า
(a) โมดูลัสที่ระยะยืด 300% (b) สมบัติความแข็งและ (c) สมบัติการทนต่อแรงกด ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาสมบัติทนการขัดถูของยาง (abrasion resistance) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (a) พบว่าที่ปริมาณการใส่อินซิทูซิลิกา 10 – 30 phr ปริมาณการสูญเสียเนื้อยางในระหว่างการขัดถู น้อยกว่าในยางธรรมชาติวัลคาไนเซตที่ไม่มีการใส่สารตัวเติม ทั้งนี้เนื่องมาจากยางธรรมชาติมีอนุภาคของซิลิกากระจายตัวอยู่ในตัวยางธรรมชาติ ส่งผล ทำให้สามารถเสริมแรงยางได้ดีทั่วชิ้นทดสอบ ทำให้คอมพอสิตยางธรรมชาติมีความสามารถต้านทานการขัดถูดีขึ้น⁽⁹⁾ เมื่อพิจารณายางธรรมชาติที่เติมอินซิทูซิลิกากับซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณเท่ากัน พบว่ายางธรรมชาติที่เติมอินซิทูซิลิกามีความสามารถต้านทานการขัดถูได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า ทั้งนี้ เพราะว่ายางธรรมชาติที่เติมอินซิทูซิลิกามีความสามารถในการเข้ากับยางได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้าซิลิกาจึงไม่มีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนภายในชิ้นงาน ทำให้ปริมาณการสูญเสียเนื้อยางในระหว่างการขัดถู น้อยกว่ายางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า และที่ปริมาณซิลิกา 40 และ 50 phr พบว่าปริมาณการสูญเสียเนื้อยางของคอมพอสิตยางธรรมชาติจะสูงกว่ายางธรรมชาติ

สำหรับสมบัติการทนการฉีกขาด (tear strength) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 (b) พบว่าเมื่อซิลิกาเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ยางทนการฉีกขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากซิลิกาที่เติมลงไปเนื้อเป็นส่วนหนึ่งใน

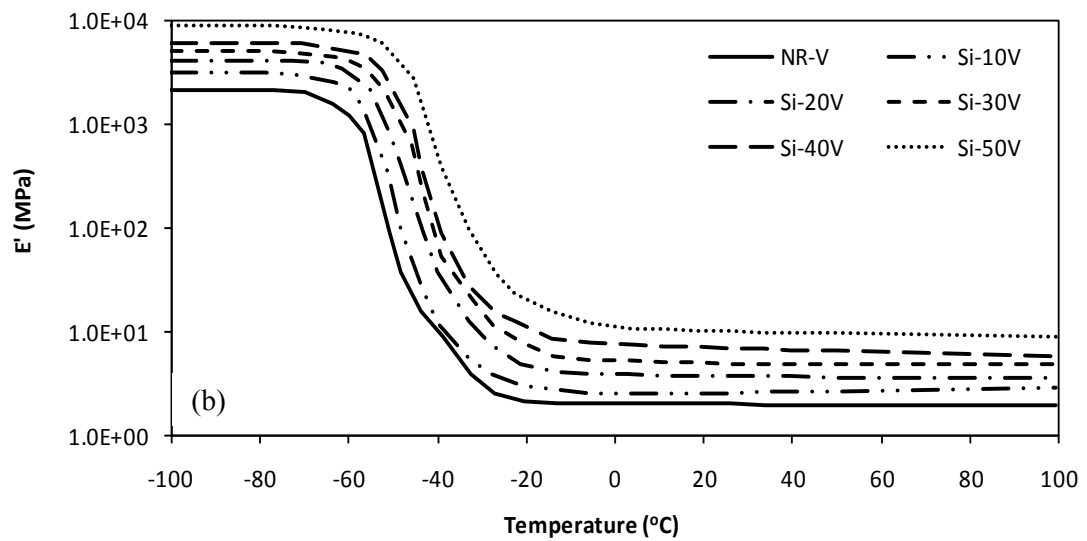
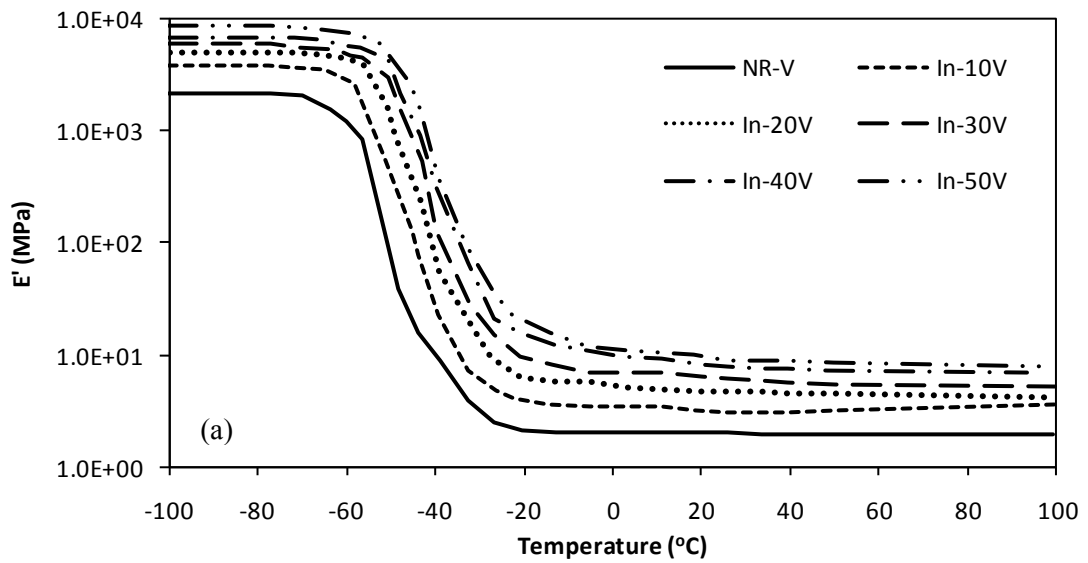
การรับแรงที่มากระทำต่อชิ้นงาน และอนุภาคซิลิกาที่กระจายตัวอยู่ภายในเนื้อเยื่ออย่างส่งผลทำให้ทิศทางการฉีกขาดของยางมีความซับซ้อนขึ้น ส่งผลทำให้ยางทนต่อการฉีกขาดได้ดี นอกจากนี้เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน พบว่ายางที่เสริมแรงด้วยอินซิพูซิลิกามีความทนทานต่อการฉีกขาดที่สูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า ซึ่งเป็นผลมาจากการที่อนุภาคอินซิพูซิลิกามีการกระจายตัวที่ดีกว่า และมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ในปริมาณที่น้อย จึงทำให้ยางทนต่อการฉีกขาดได้ดีกว่า



รูปที่ 4.8 สมบัติทางธรรมชาติที่ไม่เติมและเติมอินซิทูซิลิกา เปรียบเทียบกับยางที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) การทนต่อการขัดถู และ (b) การทนต่อการฉีกขาด ตามลำดับ

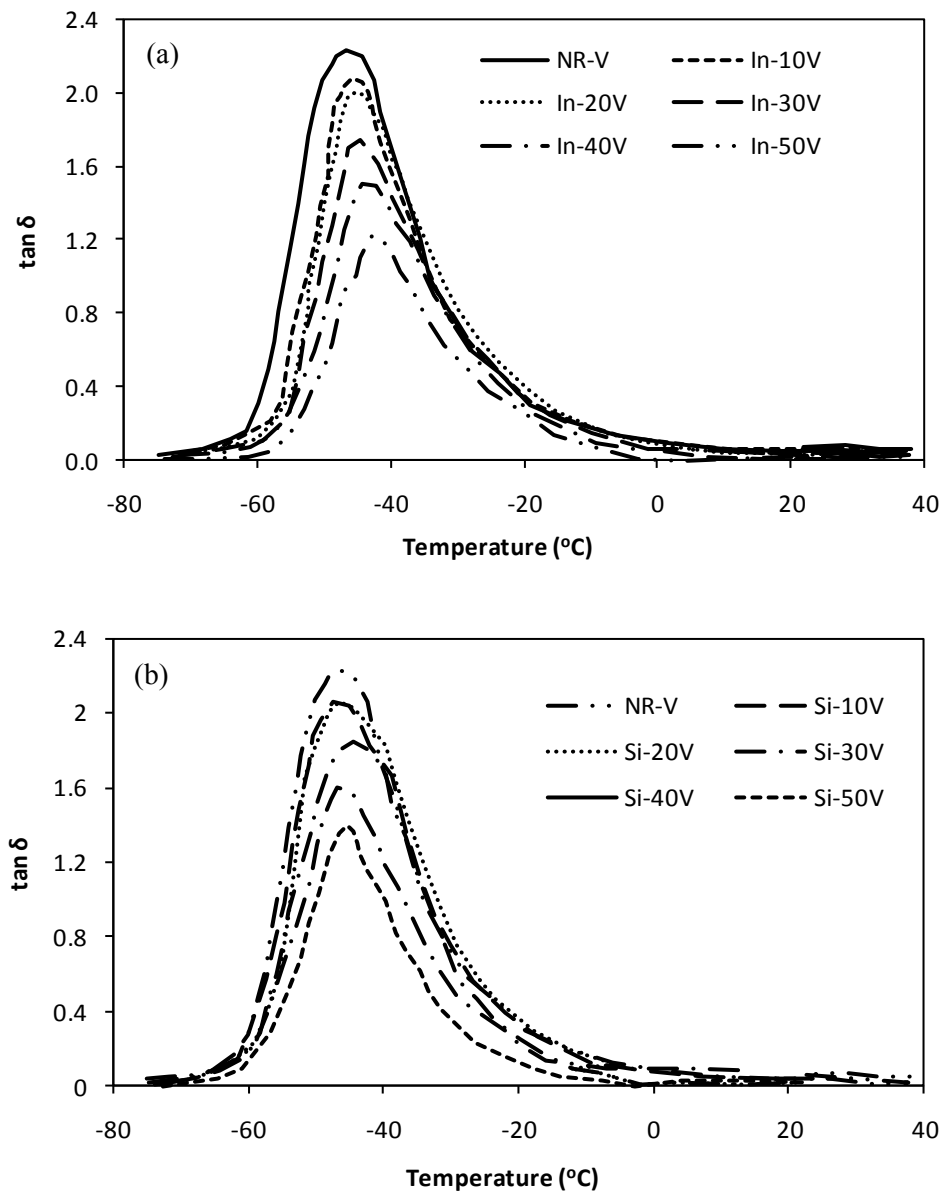
4.5 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตของคอมพอลิเมอร์ยางธรรมชาติ

สมบัติ เชิง พลวัตของยางธรรมชาติที่ไม่เติมและเติมอินซูลิติกา เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า แสดงดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 พิจารณาค่าโมดูลัสสะสม (storage modulus, E') เกิดการเปลี่ยนแปลงสามช่วง ได้แก่ ช่วงสถานะคล้ายแก้ว (glassy state) ช่วงเปลี่ยนสถานะ (transition state) และ ช่วงสถานะคล้ายยาง (rubbery state) สำหรับในช่วงการเปลี่ยนสถานะ เมื่อยางธรรมชาติได้รับพลังงานจลน์ ทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการ relaxation เกิดการเปลี่ยนสถานะจากสถานะคล้ายแก้วไปเป็นสถานะคล้ายยาง (ในช่วง -100 ถึง -65 °C) และเมื่อพิจารณาค่า E' ที่ 25 °C พบว่าค่า E' ของยางธรรมชาติสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น เนื่องจากผลการเสริมแรงของซิลิกา และเมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณซิลิกาเท่ากัน พบว่า ยางธรรมชาติที่เติมอินซูลิติกามีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า ที่ปริมาณซิลิกาเท่ากัน แสดงดังตารางที่ 4.3 เนื่องจากอนุภาคอินซูลิติกาส่งเคราะห์ได้จากกระบวนการโซล-เจล มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบริเวณพื้นผิวที่น้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า ทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของซิลิกากับโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ดีกว่า พิจารณา ค่า $\tan \delta$ สูงสุด (the maximum of peak $\tan \delta$) พบว่ายางธรรมชาติที่เติมซิลิกาจะมีค่าลดลง เมื่อพิจารณาที่ปริมาณซิลิกาเท่ากัน พบว่าความสูงของพีค $\tan \delta$ ในกรณีของคอมพอลิเมอร์ยางธรรมชาติที่เติมอินซูลิติกามีความสูงน้อยกว่าคอมพอลิเมอร์ยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า นั่นแสดงให้เห็นว่าพลังงานในการสูญเสียระหว่างการเคลื่อนที่ของคอมพอลิเมอร์ยางธรรมชาติที่เติมอินซูลิติกามีค่าน้อยกว่าคอมพอลิเมอร์ยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า ในขณะที่อุณหภูมิ ณ ตำแหน่งค่า $\tan \delta$ สูงสุด (temperature of maximum $\tan \delta$ peak) จะมีแนวโน้มในทิศทางที่สูงขึ้น เนื่องจาก $\tan \delta$ สามารถบอกถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะ ดังนั้นเมื่อเติมอนุภาคซิลิกาลงไปในยาง นอกจากจะเพิ่มเฟสที่เป็น rigid แล้ว อนุภาคซิลิกายังไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของโมเลกุลยางธรรมชาติ ทำให้สายโซ่ของโมเลกุลของยางธรรมชาติเคลื่อนไหวยากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าที่ปริมาณซิลิกาเท่ากัน ยางที่เติมอินซูลิติกาดึงใช้อุณหภูมิในการทำให้โมเลกุลของยางเกิดการเคลื่อนไหวที่สูงกว่ายางที่เติมซิลิกาเกรดการค้า เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างยางกับอนุภาคซิลิกาดีกว่า



รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสที่สะสมกับอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่เติม

(a) อินทิลูซิลิกา (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของยางธรรมชาติที่เติม

(a) อินทิลูซีลิกา (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ

ตาราง 4.3 สมบัติพลวัตของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา

| Sample code | E' at 25 °C (MPa) | The maximum peak of tan δ | Temperature of maximum tan δ peak (°C) |
|-------------|----------------------|-------------------------------------|--|
| NR-V | 2.0 | 2.20 | -47.2 |
| In-10V | 3.6 | 2.08 | -46.0 |
| In-20V | 4.6 | 2.00 | -45.0 |
| In-30V | 6.9 | 1.71 | -44.9 |
| In-40V | 8.9 | 1.35 | -43.0 |
| In-50V | 10.1 | 1.21 | -42.9 |
| Si-10V | 2.6 | 2.05 | -46.3 |
| Si-20V | 3.9 | 2.06 | -45.8 |
| Si-30V | 4.9 | 1.84 | -45.0 |
| Si-40V | 7.1 | 1.54 | -45.1 |
| Si-50V | 8.2 | 1.40 | -42.7 |

4.6 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของคอมพอสิตยางธรรมชาติ

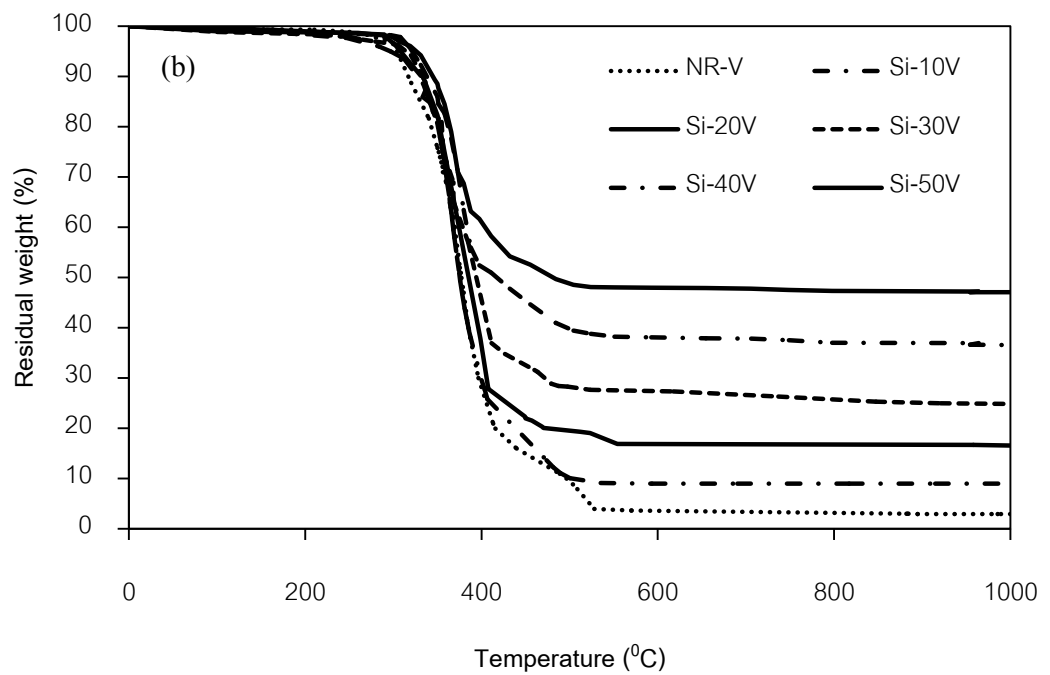
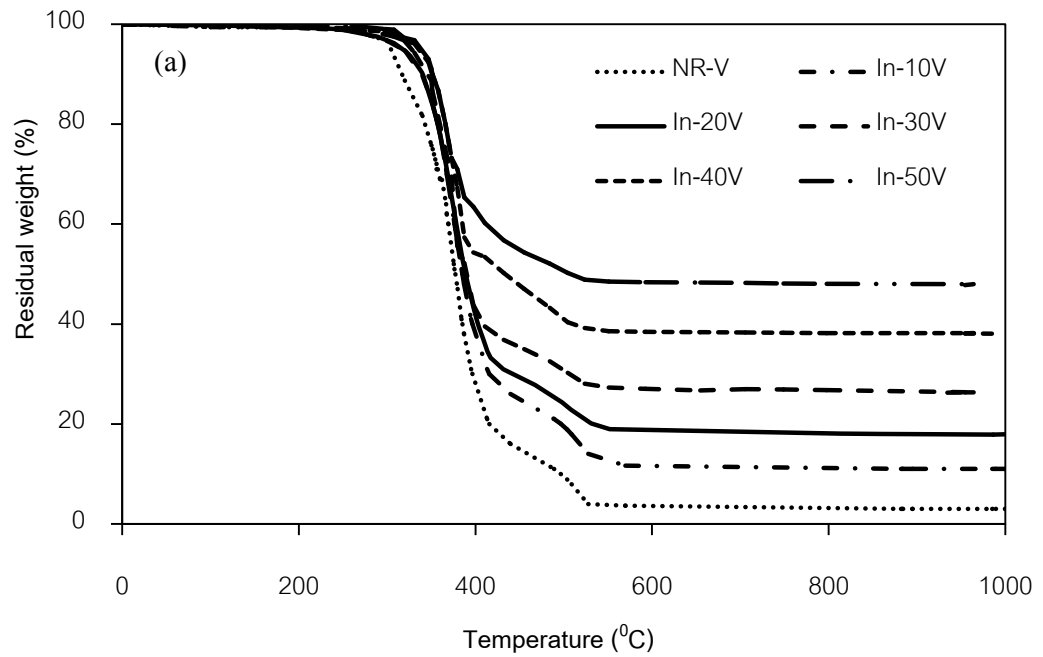
รูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนภายใต้บรรยากาศของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอนุภาคซิลิกา แสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิทั้งหมดสองช่วง คือ อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัว (initial decomposition temperature: T_{id}) อุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว (temperature of maximum rate of weight loss: T_{max}) พบว่าอุณหภูมิเริ่มต้น และสูงสุดในการสลายตัว จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจมีผลเนื่องมาจากอนุภาคซิลิกาสามารถดูดซับพลังงานความร้อนได้ดี และเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณซิลิกาเท่ากัน พบว่าอนุภาคอินทียูซิลิกาสามารถดูดซับพลังงานความร้อนได้ดีกว่าซิลิกเกอร์ดคาร์

จากสมการ Horowitz and Metzger [27] สามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในการสลายตัว (activation energy for decomposition : E_k) ของคอมพอสิตยางธรรมชาติได้ โดยแสดงในสมการที่ 4.3 และ 4.4

$$\ln [\ln (1 - \alpha)^{-1}] = E_f \theta / RT_{\max}^2 \quad (4.3)$$

$$\alpha = (C_i - C) / (C_f - C_f) \quad (4.4)$$

α คือ สัดส่วนการสลายตัว C คือ น้ำหนัก ณ อุณหภูมิที่เลือก C_i คือ น้ำหนักเริ่มต้น ณ อุณหภูมิเริ่มต้น C_f คือ น้ำหนักสุดท้าย ณ อุณหภูมิสุดท้าย R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส และ θ คือ $T - T_{\max}$ จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}]$ กับ θ ค่าความชันของกราฟแสดงถึงพลังงานกระตุ้นในการสลายตัวของคอมพอสิตยางธรรมชาติดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าพลังงานกระตุ้นในการสลายตัวของคอมพอสิตยางธรรมชาติจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณซิลิกาเท่ากัน ยางที่เสริมแรงด้วยอินทิลลูมิติกจะใช้พลังงานกระตุ้นในการสลายตัวที่สูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้ามาก จากการพิจารณาถึงค่า E_f ของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมอินทิลลูมิติกามีค่าที่สูงกว่าของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้า สามารถอธิบายได้ว่าอินทิลลูมิติกช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับยางธรรมชาติได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับซิลิกาเกรดการค้า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอินทิลลูมิติกเข้าไปในเนื้อยาง สามารถช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้กับยางธรรมชาติและทำให้คอมพอสิตยางธรรมชาติสามารถทนความร้อนได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 °C ต่อ นาที) ของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติม (a) อินซิทูซิงเกิล และ (b) ซิงเกิลเกอร์ดการค้า ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 สมบัติเชิงความร้อนของคอมพอลิเตียกธรรมชาติ

| Sample code | T_{id}^a ($^{\circ}C$) | T_{max}^b ($^{\circ}C$) | E_t^c (kJ/mol) |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|------------------|
| NR-V | 270.03 | 355.88 | 25.65 |
| In-10V | 289.33 | 359.72 | 27.63 |
| In-20V | 300.00 | 369.39 | 33.62 |
| In-30V | 321.02 | 379.61 | 39.30 |
| In-40V | 332.21 | 389.22 | 45.57 |
| In-50V | 345.29 | 392.18 | 45.98 |
| Si-10V | 280.11 | 352.39 | 26.99 |
| Si-20V | 282.95 | 358.94 | 26.89 |
| Si-30V | 298.77 | 363.29 | 31.98 |
| Si-40V | 314.29 | 375.34 | 36.35 |
| Si-50V | 321.18 | 382.20 | 37.12 |

^a อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัว (initial decomposition temperature)

^b อุณหภูมิสูงสุดในการสลายตัว (temperature of maximum rate of weight loss)

^c พลังงานกระตุ้นในการสลายตัว (activation energy for decomposition)

4.7 ศึกษาสมบัติการบ่มเร่งทางความร้อน (aging) ของคอมพอลิเตียกธรรมชาติ

พิจารณาค่าโมดูลัสก่อนการบ่มเร่งทางความร้อน พบว่าเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าโมดูลัสของคอมพอลิเตียกธรรมชาติเพิ่มขึ้น และเมื่อคอมพอลิเตียกธรรมชาติได้ผ่านกระบวนการบ่มเร่งทางความร้อนแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัสจะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

เปรียบเทียบค่าโมดูลัสหลังการบ่มเร่งทางความร้อนของคอมพอลิเตียกธรรมชาติที่เติมอินชิบูซิติก พบว่าค่าโมดูลัสของยางที่ผ่านการบ่มเร่งทางความร้อนจะมีค่าที่สูงขึ้น เนื่องจากความร้อนที่ให้กับยางจะส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการจัดเรียงตัวกันใหม่เกิดขึ้น ยางจึงมีค่าโมดูลัสที่สูงขึ้น

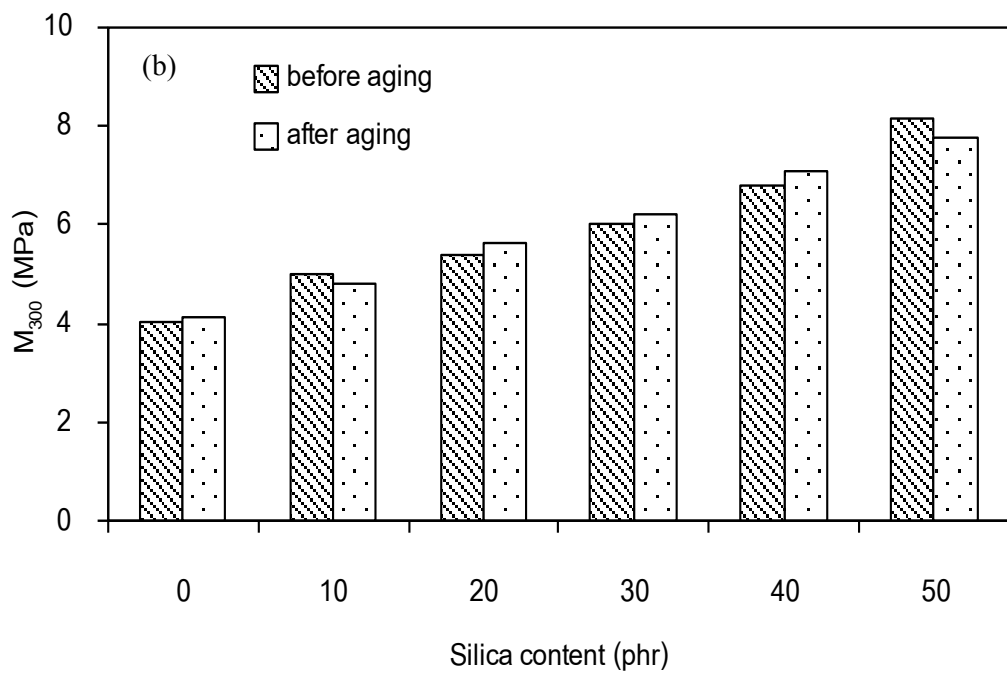
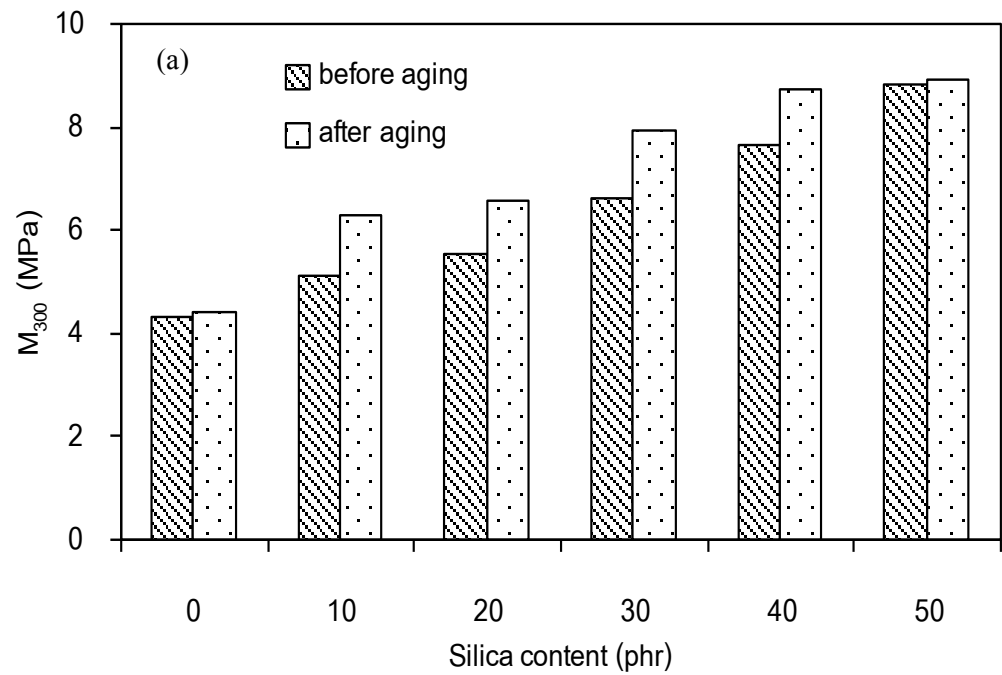
ในขณะที่คอมพอลิเตียกธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกิดการค้ำหลังผ่านการบ่มเร่งทางความร้อนไม่ส่งผลให้ค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากพิจารณาซิลิกาเกิดการค้ำมีหมู่ไฮดรอกซิลบริเวณพื้นผิวที่มากกว่า และหมู่ไฮดรอกซิลยังมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารวัลคาไนซ์ ดังนั้นหมู่ไฮดรอกซิลจึงไปทำปฏิกิริยากับสารวัลคาไนซ์ จึงส่งผลให้สารวัลคาไนซ์ในระบบลดลง

ในขณะที่อุณหภูมิอินชิบูซิติกามีหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณที่น้อย เมื่อในระบบมีการเติมปริมาณ

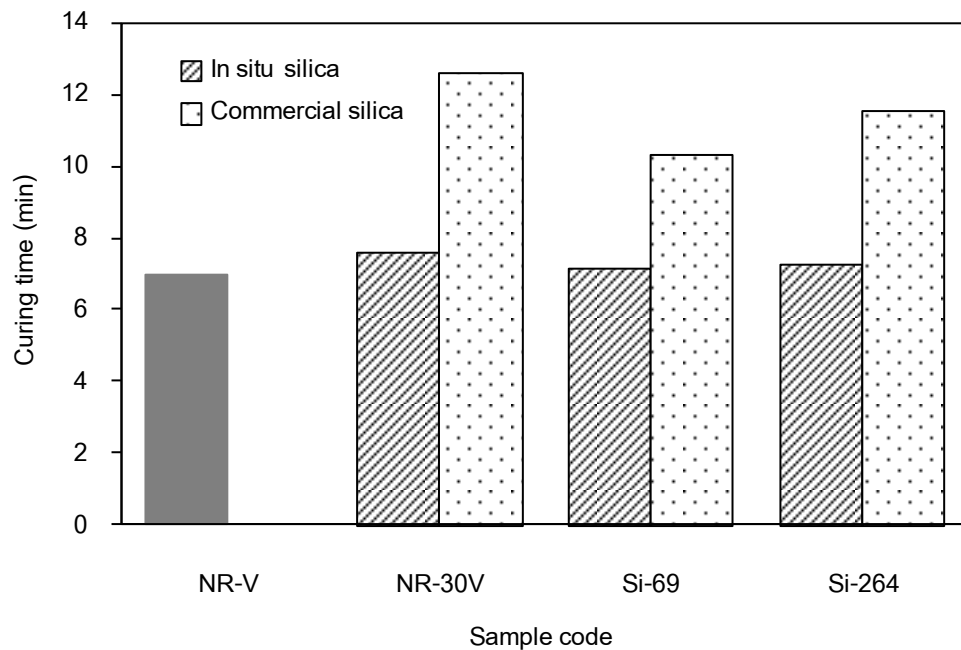
สารวัลคาไนซ์ที่เท่ากับซิลิกาเกรดการค้ำ จึงทำให้สารวัลคาไนซ์ยังคงมีเหลือในระบบมากกว่า ซึ่งเมื่อได้รับความร้อนที่สูงอีกครั้งส่งผลให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ต่อไปได้อีก

4.8 ศึกษาผลของการเติมสารคู่ควบไซเลน

จากรูปที่ 4.13 แสดงสมบัติการคงรูปของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินชิพูซิลิกาและซิลิกาเกรดการค้ำ ยางที่เสริมแรงด้วยอินชิพูซิลิกาเมื่อเติมสารคู่ควบไซเลน ส่งผลให้เวลาในการคงรูปของคอมพอสิตยางธรรมชาติไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ผลของการเติมสารคู่ควบไซเลนในคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาเกรดการค้ำ มีการลดลงอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากสารคู่ควบไซเลนช่วยให้อนุภาคซิลิกาที่เกิดการเกาะกลุ่มกันภายในเนื้อยางเกิดกระจายตัวดีขึ้น จึงทำให้ความหนืดของยางระหว่างกระบวนการคงรูปลดลง ในขณะที่อนุภาคอินชิพูซิลิกาสามารถกระจายตัวได้ดีในเนื้อยางโดยไม่ต้องเติมสารคู่ควบไซเลน เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารคู่ควบไซเลนทั้งสองชนิด (ปริมาณสารคู่ควบไซเลนเท่ากับ 1.8 phr) พบว่ายางที่เติมสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-69 จะให้เวลาในการคงรูปที่สั้นกว่า Si-264 เนื่องจากโครงสร้างของ Si-69 จะมีหมู่อัลคอกซีในโครงสร้างมากกว่า Si-264 จึงไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอลบริเวณพื้นผิวของซิลิกาได้มากกว่า⁽⁸⁾ ส่งผลให้หมู่ไซลานอลมีปริมาณลดลง การเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกาในเนื้อยางจึงลดลงกระบวนการคงรูปยางจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่า



รูปที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงโมดูลัสของคอมพอสิตยางธรรมชาติก่อน-หลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C นาน 72 ชั่วโมงที่เสริมแรงด้วย (a) อินซิทูซิลิกา และ (b) ซิลิกาเกรดการค้า ตามลำดับ

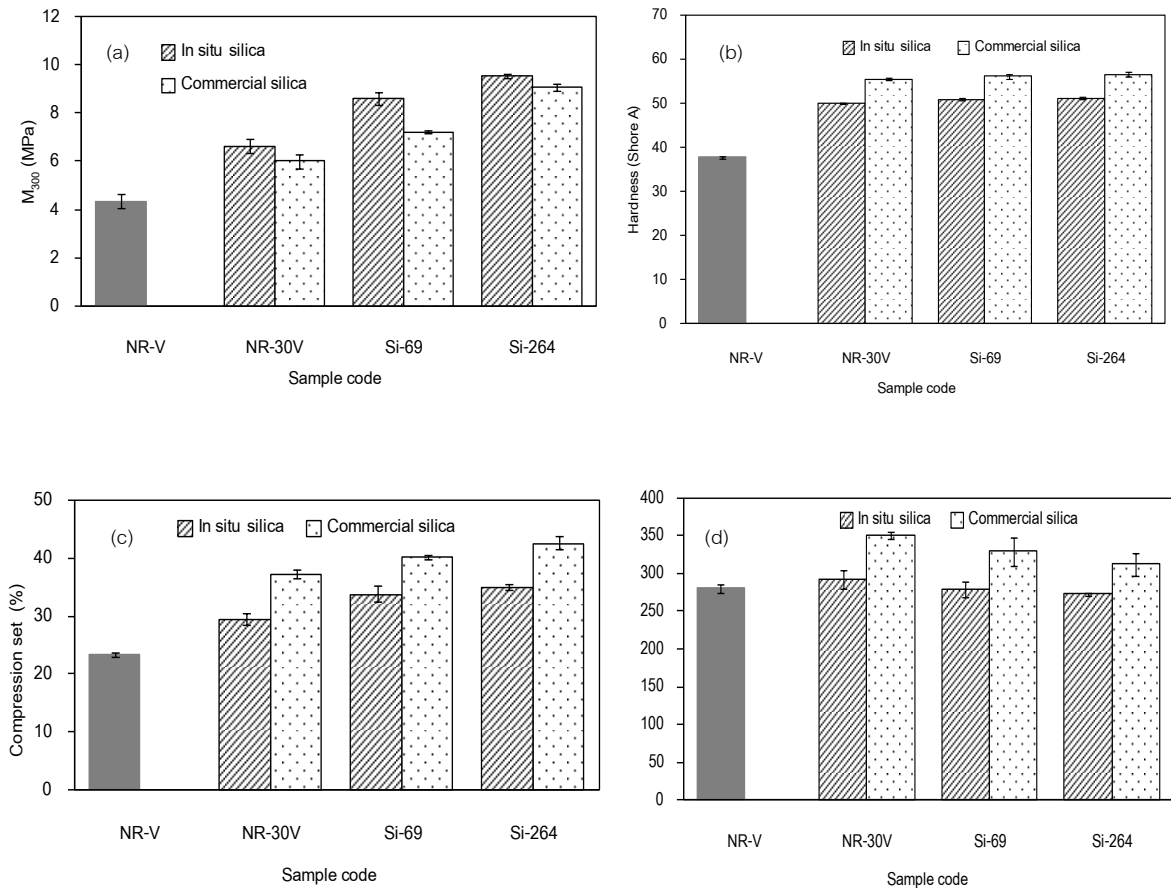


รูปที่ 4.13 สมบัติการคงรูปของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินทิลิกาและซิลิกาเกรดการค้า เปรียบเทียบกับการเติมสารควบไชลเลน 2 ชนิด

รูปที่ 4.14 (a) แสดงค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% พิจารณาคุณสมบัติยางธรรมชาติที่เติมอินทิลิกาและซิลิกาเกรดการค้า พบว่าเมื่อมีการเติมสารควบไชลเลนส่งผลให้ค่าโมดูลัสของยางสูงขึ้นเนื่องจากสารควบไชลเลนจะทำหน้าที่เสมือนเป็นสะพานเชื่อมระหว่างซิลิกาทำให้ง่ายเกิดพันธะเชื่อมขวางภายในโมเลกุลได้มากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบยางที่เติมสารควบไชลเลนชนิด Si-264 กับ Si-69 พบว่าสารควบไชลเลน Si-264 จะให้ค่าโมดูลัสที่สูงกว่าทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของ Si-264 จะมีความกะทัดรัดและมีขนาดที่เล็กกว่าจึงมีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่า Si-69 สามารถเข้าไป treat บริเวณพื้นผิวของซิลิกาได้ดีกว่าทำให้พันธะระหว่างซิลิกากับซิลิกาเกิดขึ้นน้อยลง และเมื่อพิจารณาสมบัติความแข็งแรงของคอมพอสิตยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 (b) พบว่าค่าความแข็งแรงของคอมพอสิตของยางธรรมชาติที่เติมอินทิลิกาและซิลิกาเกรดการค้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการความแข็งแรงของยางมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเพิ่มขึ้นของพันธะเชื่อมขวาง ซึ่งได้กล่าวไว้ข้างต้นในกรณีของการเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัสของยาง แต่เมื่อพิจารณาพบว่าค่าความแข็งแรงของคอมพอสิตยางธรรมชาติมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างไม่เป็นนัยสำคัญมากนัก

รูปที่ 4.14 (c) แสดงสมบัติการเสียรูปหลังการกดอัด ของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมอินทิลิกาและซิลิกาเกรดการค้าทั้งสอง พบว่าเมื่อมีการเติมสารควบไชลเลนจะส่งผลให้ยางสามารถ

คืนรูปได้น้อยลงเมื่อได้รับแรงกดอัด เนื่องจากสารควบไซเลนที่เติมลงไปในเรื่องจะทำหน้าที่เป็นตัวยึดไม่ให้สายไซโมเลกุลของยางเกิดการเคลื่อนที่ได้เมื่อได้แรงกระทำจากภายนอก ส่งผลให้ยางมีความยืดหยุ่นลดลง และเมื่อทำการศึกษาสมบัติความต้านทานการขีดถูรูปที่ 4.14 (d) พบว่าการเติมสารควบไซเลนลงไป ในคอมพอสิตยางธรรมชาติทั้งสองชนิดทำให้อนุภาคซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยากับยางได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อได้รับแรงกระทำสามารถกระจายแรงได้ดี ส่งผลให้สมบัติการขีดถูของคอมพอสิตยางธรรมชาติสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามสำหรับในคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เติมอินชิทูลิกาสมบัติการขีดถูสูงขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ เนื่องจากอนุภาคอินชิทูลิกาสามารถกระจายตัวได้ดีในเรื่องโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารควบไซเลน



รูปที่ 4.14 สมบัติยางธรรมชาติที่เติมอินชิทูลิกา เปรียบเทียบกับยางที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (a) ค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% (b) ความแข็งของยาง (c) ความทนต่อแรงกดอัด และ (d) การทนต่อการขีดถู ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ภาวะที่มากที่สุดในงานวิจัยนี้ สำหรับการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติให้มีร้อยละของผลได้สูงจากปฏิกิริยาไฮล-เจล คือใช้ ปริมาณ TEOS 200 phr อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอทอกซีไฮเลน เท่ากับ 28.91 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลนาน 1 วัน และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไฮล-เจลที่อุณหภูมิห้อง วิเคราะห์ลักษณะการกระจายตัว และขนาดอนุภาคของซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกากระจายตัวในเนื้อยางได้ดีกว่าและมีขนาดอนุภาคประมาณ 13-15 นาโนเมตร หลังจากนั้นศึกษาสมบัติต่างๆของยางคอมพอสิต พบว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกามีสมบัติเชิงกล เช่น สมบัติความต้านทานการดึง ความแข็ง ความต้านการขาด การฉีกขาด และสมบัติเชิงพลวัต ที่ สูงกว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้าเนื่องจากอนุภาคอินซิทูซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับยางธรรมชาติ ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของซิลิกาด้วยพันธะไฮโดรเจนน้อยกว่า เมื่อเทียบกับอนุภาคซิลิกาเกรดการค้า จึงนำไปสู่สมบัติเชิงกลที่ดีกว่าของคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอนุภาคอินซิทูซิลิกา และนอกจากนี้ผลของการเติมสารคู่ควบไฮเลนผสมร่วมกับอินซิทูซิลิกาไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติวัลคาไนเซตที่ดีขึ้นมากนัก จึงไม่จำเป็นต้องใช้สารคู่ควบไฮเลนในคอมพอสิตยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกา

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสูตรการผสมยางในระบบวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถัน ดังนั้นควรมีการศึกษาสูตรการผสมยางในระบบอื่น ๆ เช่น ระบบเพอร์ออกไซด์ หรือระบบที่ใช้สารเคมีอื่น ๆ เป็นต้น ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน และเชิงพลวัตของคอมพอสิตยางธรรมชาติ

จากงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสูตรการผสมยางในระบบวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถันแบบเคมีอีวี ดังนั้นควรมีการศึกษาสูตรการผสมยางในระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันอื่น ๆ เช่น อีวี ซีวี เป็นต้น ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน และเชิงพลวัตของคอมพอสิตยางธรรมชาติ

รายการอ้างอิง

- (1) Ikeda, Y. and Kohjiya, S. *In situ* formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method. Polymer 38, 17 (1997) : 4417-4423.
- (2) Kohjiya, S. and Ikeda, Y. *In situ* formation of particulate silica in natural rubber matrix by the sol-gel reaction. J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) : 495-498.
- (3) Brinker, C.J. and Scherer, G.W. Sol-gel science : The Physics and Chemistry of Sol-gel. New York: Proc. Academic Press, 1990.
- (4) Ikeda, Y., Tanaka, A. and Kohjiya, S. Effect of catalyst on *in situ* silica reinforcement of styrene butadiene rubber vulcanizate by the sol-gel reaction of tetraethoxysilane. J. Mater. Chem. 7 (1997) : 455-458.
- (5) Kohjiya, S. and Ikeda, Y. Reinforcement of natural rubber by silica generated *in situ*. Proc. Japan Academy 76 (2000) : 29-34.
- (6) Ikeda, Y. and Kameda, Y. Preparation of "green" composites by the sol-gel process: *In situ* silica filled natural rubber. J. Sol-Gel Sci. Technol. 31 (2004) : 137-142.
- (7) Murakami, K., Iio, S., Ikeda, Y., Ito, H., Tosaka, M. and Kohjiya, S. Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated *in situ*. J. Mater. Sci. 38 (2003) : 1447-1455.
- (8) Sae-oui, P., Sirisinha, C., Hatthapanit, K. and Thepsuwan, U. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system. Polym. Test 24 (2005) : 439-446.
- (9) Mark, J.E. and Pan, S-J. Reinforcement of polydimethylsiloxane networks by *in situ* precipitation of silica: A new method for preparation of filled elastomers. Macromol. Chem. Rapid. Commun. 3 (1982) : 681-685.
- (10) Mark, J.E. Science of ceramic chemical processing. New York: Wiley, 1985.
- (11) Thiraphattaraphun, L., Kiatkamjornwong, S., Prasassarakich, P. and Damronglerd, S. Natural rubber-g-methyl methacrylate/poly(methyl methacrylate) blends. J. Appl. Polym. Sci. 81 (2001) : 428-439.

- (12) Poompradub, S., Chaichua, B., Karnchanaamporn, C., Boonsalee, T. and Parsassarakich, P. Synthesis of silica in natural rubber solution via sol-gel reaction. KGK-Kautsch Gummi. Kunstst. 408 (2008) : 152-155.
- (13) Kohjiya, S. and Ikeda, Y. Reinforcement of general-purpose grade rubbers by silica generated in situ. Rubber Chem. Technol. 73 (2000) : 534-550.
- (14) Halasa, A.F., Massie, J.M. and Ceresa, R.J. The chemical modification of polymers. 3rd ed. New York: Elsevier. Inc, 2005.
- (15) Xu, H., Liu, J., Fang, L. and Wu, C. *In situ* grafting onto silica surface with epoxidized natural rubber via solid state method. J. Macromol. Sci. 46 (2007) : 693-703.
- (16) Yoshikai, K., Ohsaki, T. and Furukawa, M. Silica reinforcement of synthetic diene rubbers by sol-gel process in the latex. J. Appl. Polym. Sci. 85 (2002) : 2053-2063.
- (17) Ikeda, Y., Poompradub, S., Kohjiya, S. and Morita, Y. Preparation of high performance nano composite elastomer: effect of reaction conditions on *in situ* silica generation of high content in natural rubber. J. Sol-Gel Sci. Technol. 34 (2008) : 299-306.
- (18) 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.
- (19) Poompradub, S., Kohjiya, S. and Ikeda, Y. Natural rubber/*in situ* silica nanocomposite of a high silica content. Chem. Lett. 34 (2005) : 672-673.
- (20) Chaichua, B., Prasassarakich, P. and Poompradub, S. *In situ* silica reinforcement of natural rubber by sol-gel reaction via rubber solution. J. Sol Gel Sci. Technol. 52 (2009) : 219-306.
- (21) Ikeda, Y., Kato, A., Shimanuki, J. and Kohjiya, S. Nano-structural observation of *in situ* silica in natural rubber matrix by three dimensional transmission electron microscopy. Macromol. Rapid. Commun. 25 (2004) : 1186-1190.

- (22) Bandyopadhyay, A., De Sarkar, M. 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.
- (23) Satraphan, P., Intasiri, A., Tangpasuthadol, V. and Kiatkamjornwong, S. Effects of methyl methacrylate grafting and *in situ* silica particle formation on the morphology and mechanical properties of natural rubber composite films. *Polym. Adv. Technol.* 20 (2009) : 473-486.
- (24) Hashim, A., Kawabata, N. and Kohjiya, S. Silica reinforcement of epoxidized natural rubber by sol-gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 5 (1995) : 211-218.
- (25) Bandyopadhyay, A., Sarkar, M.D. 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.
- (26) Watcharakul, N., Poompradub, S. and Prasassarakich, P. *In situ* silica reinforcement of methyl methacrylate grafted natural rubber by sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58 (2011) : 407-418.
- (27) อธิพิพล แจ่มชัด. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง (Science & Technology of Rubber). กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ , 2551.
- (28) วราภรณ์ ขจรไชยกูล. ยางธรรมชาติ : การผลิตและการใช้งาน. กรุงเทพมหานคร: สาขาวิทยาศาสตร์และพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2552.
- (29) เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. ยางธรรมชาติเบื้องต้น. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ กรุงเทพมหานคร : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ 2540.
- (30) Mark, J.E., Erman, B. and Eirich, F. Science and technology of rubber. 3rd ed. London: Academic Press, 2005.

- (31) Mark, H.F. Encyclopedia of polymer science and technology. 3rd ed. USA: Wiley & Sons, 2004.
- (32) Odian, G. Principles of polymerization. 4th ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2004.
- (33) Rodgers, B. Rubber compounding: Chemistry and applications. New York: Marcel Dekker, 2004.
- (34) Roberts, A.D. Natural Rubber Science and Technology. New York: Oxford University Press, 1990.
- (35) Elliot, D.J. Developments with Natural Rubber in Developments in Rubber Technology. London: Applied, 1979.
- (36) tutor. Properties of natural rubber [Online]. 2010. แหล่งที่มา: <http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-ii/carbon-compounds/natural-rubber.php> [3 มีนาคม 2556]
- (37) Mortan, M. Rubber Technology. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1973.
- (38) โอบเอื้อ อิมวิททยา. ผลของขนาดอนุภาคและปริมาณสารตัวเติมต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
- (39) พงษธร แซ่อูย. การใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมในยาง. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2 (ตุลาคม 2550) : 30.
- (40) 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
- (41) สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี “กระบวนการโซล-เจล”. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
- (42) Bokobza, L. and Chauvin, J. Reinforcement of natural rubber: use of *in situ* generated silicas and nanofubres of sepiolite. Polymer 46 (2005) : 4144-4151.
- (43) Siramanont, J., Tangpasuthadol, V., Intasiri, A., Na-Ranong, N. and Kiatkamjornwong, S. Sol-Gel process of alkyltriethoxysilane in latex for alkylated silica formation in natural rubber. Polym. Engineer. Sci. 49 (2009) : 1002.

- (44) Ramesan, M.T., Rosamma, A. and Khanh, N.V. Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural rubber with dichlorocarbene modified styrene-butadiene rubber and chloroprene rubber. Reactive and functional polymer 62 (2005) : 41-50.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตาราง ก.1 องค์ประกอบของน้ำยางข้น

| Parameter | Unit | Spec | Content | Method |
|---------------------|-----------|-----------|---------|----------------|
| total solid content | % by mass | 61.50 min | 61.8843 | ISO 124: 2008 |
| dry rubber content | % by mass | 60.00 min | 60.1373 | ISO 126: 2005 |
| non-rubber content | % by mass | 2.00 max | 1.7470 | W-CBI-QCC-20 |
| Ammonia content | % by mass | 0.65-0.75 | 0.7225 | ISO 125: 1003 |
| pH value (25.60 °C) | - | 11 max | 10.51 | ISO 976: 1996 |
| KOH number | % by mass | 0.85 max | 0.5370 | ISO 127: 1995 |
| VFA number | - | 0.05 max | 0.0258 | ISO 506:1992 |
| M.S.T @ 55% TSC | sec | 650 min | 1050 | ISO 35: 2004 |
| magnesium content | ppm | 60 max | 18 | W-CBI-QCU-46 |
| viscosity | cps. | - | 61 | ISO 1652: 2004 |
| coagulum content | Pp, | - | 24 | ISO 706: 1985 |

ตาราง ก. 2 องค์ประกอบของยางธรรมชาติ STR 5L

| Content name | unit | 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 | unit | 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 |

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

ข.1 การคำนวณปริมาณ TEOS ปริมาณน้ำ

ตัวอย่างข้อมูลการศึกษาผลของเวลาที่มีผลต่อปริมาณอินซูลินที่ถูกสังเคราะห์ได้ที่ โดยให้ปริมาณ TEOS คงที่ที่ 200 phr อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS ที่ 28.91:1 ที่อุณหภูมิห้อง มีข้อมูลดังนี้

$$\text{น้ำยาง} \quad 60 \% \text{ DRC} \quad = \quad 100 \text{ กรัม}$$

- ปริมาณ TEOS

$$\text{TEOS (g)} \quad = \quad \frac{\text{ปริมาณน้ำยาง} \times \text{ปริมาณ TEOS (phr)}}{\text{ปริมาณน้ำยาง}}$$

$$\text{TEOS} \quad = \quad \frac{60 \times 200}{100}$$

$$\text{TEOS} \quad = \quad 120 \text{ กรัม}$$

- ปริมาณน้ำ

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

$$\text{ปริมาณน้ำ} \quad = \quad 28.91 \times (120/208.6) \times 18$$

$$\text{ปริมาณน้ำ} \quad = \quad 299.36 \text{ กรัม}$$

ข.2 การคำนวณปริมาณซิลิกาที่สังเคราะห์

ตัวอย่างข้อมูลการศึกษาปริมาณซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ปริมาณ TEOS 10 phr ใน
 น้ำยาง 100 กรัม (มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60 กรัม)
 น้ำหนักเริ่มต้น 16.337 มิลลิกรัม % weight loss 97.7%

$$\text{ปริมาณซิลิกา (phr)} = 100 \times (2.3/97.7) = 2.35 \text{ phr}$$

$$\text{ปริมาณซิลิกา (\%)} = 100 \times (2.3/100) = 2.30 \%$$

ปริมาณซิลิกาจากทฤษฎี

$$\text{mol TEOS} = \text{mol SiO}_2$$

$$\frac{\text{g}_{\text{TEOS}}}{M_{\text{TEOS}}} = \frac{\text{g}_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}$$

$$6 / 208.33 = \frac{\text{g}_{\text{SiO}_2}}{60}$$

$$\text{g}_{\text{SiO}_2} = 6 \times 60 / 208 = 1.73 \text{ g}$$

คำนวณปริมาณซิลิกาจากทฤษฎี 1.73 g เป็นหน่วย phr;

$$\text{NR } 60 \text{ g} \quad \text{SiO}_2 \quad 1.73 \text{ g}$$

$$\text{NR } 100 \text{ g} \quad \text{SiO}_2 \quad 1.73 \times 100 / 60 = 2.88 \text{ phr}$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์การกลับคืน} = 100 \times (2.35 / 2.88) = 81.60 \%$$

ภาคผนวก ค

ค.1 ผลของปริมาณ TEOS

| No. | NR latex (g) | TEOS (phr) | H ₂ O (g) | Time (hr) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|-----|-----------------|---------------|-------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| 1 | 50 | 25 | 150 | 1 | 2.67 | 2.74 | 38.06 |
| | | | | 3 | 4.97 | 5.23 | 72.64 |
| | | | | 5 | 5.90 | 6.27 | 87.08 |
| | | | | 7 | 6.10 | 6.50 | 90.28 |
| | | | | 10 | 5.40 | 5.71 | 79.31 |
| | | | | 15 | 5.60 | 5.93 | 82.36 |
| | | | | 20 | 5.90 | 6.27 | 87.08 |
| 2 | 50 | 50 | 150 | 1 | 7.86 | 8.53 | 59.24 |
| | | | | 3 | 10.40 | 11.61 | 80.63 |
| | | | | 5 | 11.12 | 12.51 | 86.88 |
| | | | | 7 | 11.30 | 12.74 | 88.47 |
| | | | | 10 | 11.34 | 12.79 | 88.82 |
| | | | | 15 | 11.50 | 12.99 | 90.21 |
| | | | | 20 | 12.10 | 13.77 | 95.63 |
| 3 | 50 | 100 | 150 | 1 | 12.60 | 14.42 | 50.07 |
| | | | | 3 | 17.24 | 20.83 | 72.33 |
| | | | | 5 | 19.50 | 24.22 | 84.10 |
| | | | | 7 | 20.50 | 25.79 | 89.55 |
| | | | | 10 | 20.57 | 25.90 | 89.93 |
| | | | | 15 | 21.00 | 26.58 | 92.30 |
| | | | | 20 | 21.33 | 27.11 | 94.13 |

| No. | NR latex (g) | TEOS (phr) | H ₂ O (g) | Time (hr) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|-----|-----------------|---------------|-------------------------|-----------|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| | | | | 24 | 22.10 | 28.37 | 98.51 |
| 4 | 50 | 150 | 150 | 1 | 22.30 | 28.70 | 66.44 |
| | | | | 3 | 27.90 | 38.70 | 89.58 |
| | | | | 5 | 28.90 | 40.65 | 94.10 |
| | | | | 7 | 29.12 | 41.08 | 95.09 |
| | | | | 10 | 29.12 | 41.08 | 95.09 |
| | | | | 15 | 29.17 | 41.18 | 95.32 |
| | | | | 20 | 29.19 | 41.22 | 95.42 |
| | | | | 24 | 29.20 | 41.24 | 95.46 |
| 5 | 50 | 200 | 150 | 1 | 14.80 | 17.37 | 30.16 |
| | | | | 3 | 25.40 | 34.05 | 59.11 |
| | | | | 5 | 32.60 | 48.37 | 83.98 |
| | | | | 7 | 34.53 | 52.74 | 91.56 |
| | | | | 10 | 34.63 | 52.98 | 91.98 |
| | | | | 15 | 34.77 | 53.30 | 92.53 |
| | | | | 20 | 34.86 | 53.52 | 92.92 |
| | | | | 24 | 34.90 | 53.61 | 93.07 |

ค.2 ผลของปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TEOS

| No. | NR latex | TEOS (phr) | Mole ratio of TEOS:H ₂ O | Time (days) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|----------------|----------|------------|-------------------------------------|----------------|----------------------|------------------------|----------------|
| 1 | 50 | 200 | 23.13 | 0.042 | 12.16 | 13.84 | 24.03 |
| | | | | 0.125 | 23.12 | 30.07 | 52.21 |
| | | | | 0.208 | 30.98 | 44.89 | 77.93 |
| | | | | 1 | 31.90 | 46.84 | 81.32 |
| | | | | 2 | 32.9 | 49.03 | 85.12 |
| | | | | 3 | 33.50 | 50.38 | 87.47 |
| | | | | 5 ^a | - | - | - |
| 2 | 50 | 200 | 25.06 | 0.042 | 12.76 | 14.63 | 25.40 |
| | | | | 0.125 | 24.01 | 31.60 | 54.86 |
| | | | | 0.208 | 31.12 | 45.18 | 78.44 |
| | | | | 1 | 32.44 | 48.02 | 83.37 |
| | | | | 2 | 33.5 | 50.38 | 87.47 |
| | | | | 3 | 34.60 | 52.91 | 91.86 |
| | | | | 5 | 35.00 | 53.85 | 93.49 |
| 7 ^a | - | - | - | | | | |
| 3 | 50 | 200 | 26.98 | 0.042 | 12.87 | 14.77 | 25.64 |
| | | | | 0.125 | 24.22 | 31.96 | 55.49 |
| | | | | 0.208 | 32.34 | 47.80 | 82.99 |
| | | | | 1 | 33.60 | 50.60 | 87.85 |
| | | | | 2 | 34.67 | 53.07 | 92.14 |
| | | | | 3 | 35.10 | 54.08 | 93.89 |
| | | | | 5 | 35.60 | 55.28 | 95.97 |
| 7 | 35.80 | 55.76 | 96.81 | | | | |

| No. | NR latex | TEOS | Mole ratio of TEOS:H ₂ O | Time (days) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|-----|----------|------|-------------------------------------|-------------|----------------------|------------------------|----------------|
| 4 | 50 | 200 | 28.91 | 0.042 | 14.80 | 17.37 | 30.16 |
| | | | | 0.125 | 25.40 | 34.05 | 59.11 |
| | | | | 0.208 | 32.60 | 48.37 | 83.98 |
| | | | | 1 | 34.90 | 53.61 | 93.07 |
| | | | | 2 | 35.10 | 54.08 | 93.89 |
| | | | | 3 | 35.20 | 54.32 | 94.31 |
| | | | | 5 | 35.21 | 54.34 | 94.34 |
| | | | | 7 | 36.30 | 56.99 | 98.94 |
| 5 | 50 | 200 | 30.84 | 0.042 | 15.00 | 17.65 | 30.64 |
| | | | | 0.125 | 25.65 | 34.50 | 59.90 |
| | | | | 0.208 | 32.98 | 49.21 | 85.43 |
| | | | | 1 | 35.10 | 54.08 | 93.89 |
| | | | | 2 | 35.90 | 56.01 | 97.24 |
| | | | | 3 | 36.40 | 57.23 | 99.36 |
| | | | | 5 | 36.42 | 57.28 | 99.44 |
| | | | | 7 | 36.50 | 57.48 | 99.79 |
| 6 | 50 | 200 | 32.76 | 0.042 | 15.16 | 17.87 | 31.02 |
| | | | | 0.125 | 25.78 | 34.74 | 60.31 |
| | | | | 0.208 | 33.12 | 49.52 | 85.97 |
| | | | | 1 | 34.70 | 53.14 | 92.26 |
| | | | | 2 | 35.78 | 55.71 | 96.72 |
| | | | | 3 | 36.00 | 56.25 | 97.66 |
| | | | | 5 | 36.12 | 56.54 | 98.16 |
| | | | | 7 | 36.15 | 56.62 | 98.30 |

^a เกิดการตกตะกอนของน้ำยางธรรมชาติ

ค.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

| No. | NR latex | TEOS (phr) | Ttime (days) | Temp. ($^{\circ}$ C) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|-----|----------|------------|--------------|-----------------------|----------------------|------------------------|----------------|
| 1 | 50 | 200 | 0.042 | RT. | 14.80 | 17.37 | 30.16 |
| | | | 0.125 | | 25.40 | 34.05 | 59.11 |
| | | | 0.208 | | 32.60 | 48.37 | 83.98 |
| | | | 0.292 | | 34.53 | 52.74 | 91.56 |
| | | | 1 | | 34.90 | 53.61 | 93.07 |
| | | | 3 | | 35.20 | 54.32 | 94.31 |
| | | | 4 | | 35.20 | 54.32 | 94.31 |
| | | | 5 | | 35.21 | 54.34 | 94.34 |
| 2 | 50 | 200 | 0.042 | 50 | 25.20 | 33.69 | 58.49 |
| | | | 0.125 | | 31.00 | 44.93 | 78.00 |
| | | | 0.208 | | 34.12 | 51.79 | 89.91 |
| | | | 0.292 | | 35.42 | 54.85 | 95.23 |
| | | | 1 | | 35.67 | 55.45 | 96.27 |
| | | | 3 | | 35.72 | 55.57 | 96.48 |
| | | | 4 | | 35.80 | 55.76 | 96.81 |
| | | | 5 | | 35.90 | 56.01 | 97.24 |
| | | | 7 | 36.10 | 56.49 | 98.07 | |

| No. | NR latex | TEOS (phr) | Time (days) | Temp. (°C) | SiO ₂ (%) | SiO ₂ (phr) | Conversion (%) |
|-----|----------|------------|-------------|------------|----------------------|------------------------|----------------|
| 3 | 50 | 200 | 0.042 | 60 | 27.20 | 37.36 | 64.86 |
| | | | 0.125 | | 33.00 | 49.25 | 85.50 |
| | | | 0.208 | | 35.10 | 54.08 | 93.89 |
| | | | 0.292 | | 36.32 | 57.04 | 99.03 |
| | | | 1 | | 36.43 | 57.31 | 99.50 |
| | | | 3 | | 36.45 | 57.36 | 99.58 |
| | | | 4 | | 36.47 | 57.41 | 99.67 |
| | | | 5 | | 36.48 | 57.43 | 99.70 |
| | | | 7 | | 36.50 | 57.48 | 99.79 |

ค.4 สมบัติการทนแรงดึงของคอมปาวด์ยางหลังการบ่มเร่ง

| No. | M ₂₀₀ (MPa) | M ₃₀₀ (MPa) | M ₅₀₀ (MPa) | T _B (MPa) | E _B (%) |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|--------------------|
| NR-V | 2.05±0.12 | 5.51±0.15 | 19.21±0.11 | 30.87±0.05 | 610.88±20 |
| In-10V | 2.52±0.45 | 6.3±0.07 | 25.67±0.15 | 32.6±0.33 | 599.54±17 |
| In-20V | 2.99±0.64 | 6.61±0.02 | 26.77±0.03 | 31.81±0.05 | 578.47±31 |
| In-30V | 3.75±0.01 | 7.97±0.23 | 25.78±0.03 | 34.25±0.09 | 583.93±29 |
| In-40V | 4.69±0.11 | 8.75±0.06 | 26.56±0.06 | 29.69±0.10 | 529.51±15 |
| In-50V | 5.26±0.09 | 8.92±0.11 | 27.83±0.07 | 30.33±0.18 | 515.83±22 |
| Si-10V | 2.38±0.19 | 4.77±0.34 | 19.74±0.10 | 34.89±0.03 | 661.02±34 |
| Si-20V | 2.72±0.04 | 5.62±0.16 | 20.22±0.02 | 34.04±0.11 | 630.51±12 |
| Si-30V | 2.58±0.07 | 6.18±0.08 | 22.67±0.33 | 30.73±0.21 | 588.41±25 |
| Si-40V | 2.92±0.01 | 7.04±0.19 | 25.41±0.04 | 33.65±0.22 | 598.55±19 |
| Si-50V | 3.78±0.10 | 7.73±0.14 | 25.75±0.12 | 31.76±0.14 | 573.19±24 |

ค.5 สูตรในการเตรียมยางคอมปาวด์และสมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์ที่เติมสารควบแน่น
ไซเลน

| Cure characteristics | M_H (dNm) | M_L (dNm) | ΔT (dNm) | Curing time (min) | Curing temp. ($^{\circ}C$) | Swelling degree (%) |
|----------------------|-------------|-------------|------------------|-------------------|------------------------------|---------------------|
| NR-V | 5.61 | 0.09 | 5.52 | 6.97 | 150 | 468 |
| In-30V | 6.55 | 0.18 | 6.37 | 7.59 | 150 | 250 |
| In-30V ^a | 7.11 | 0.39 | 6.72 | 7.14 | 150 | 242 |
| In-30V ^b | 7.98 | 1.09 | 6.89 | 7.22 | 150 | 227 |
| Si-30V | 8.16 | 2.15 | 6.01 | 12.63 | 150 | 361 |
| Si-30V ^a | 8.97 | 2.49 | 6.48 | 10.26 | 150 | 345 |
| Si-30V ^b | 9.12 | 2.36 | 6.76 | 11.45 | 150 | 321 |

^a เติมสารควบแน่นไซเลน Si-69

^b เติมสารควบแน่นไซเลน Si-264

ค.6 สมบัติการทนแรงดึงของคอมปาวด์ยางที่เติมและไม่เติมสารควบแน่นไซเลน

| No. | M_{100} (MPa) ^c | M_{200} (MPa) ^c | M_{300} (MPa) ^c | M_{500} (MPa) ^c | T_B (MPa) ^d | E_B (%) ^e |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------|
| NR-V | 1.24±0.12 | 2.18±0.23 | 4.35±0.08 | 17.51±0.03 | 30.87±0.07 | 627.37±19 |
| In-30V | 1.95±0.10 | 3.23±0.21 | 6.64±0.31 | 23.58±0.02 | 32.48±0.06 | 592.45±25 |
| In-30V ^a | 2.35±0.23 | 4.86±0.19 | 8.63±0.28 | - | 30.27±0.16 | 487.73±11 |
| In-30V ^b | 2.82±0.11 | 5.65±0.04 | 9.57±0.10 | - | 28.08±0.19 | 439.12±14 |
| Si-30V | 1.72±0.23 | 2.79±0.03 | 6.01±0.28 | 20.56±0.41 | 34.33±0.22 | 629.32±21 |
| Si-30V ^a | 1.89±0.07 | 3.61±0.15 | 7.21±0.06 | 26.12±0.10 | 33.99±0.26 | 572.57±17 |
| Si-30V ^b | 2.4±0.09 | 3.78±0.22 | 9.1±0.15 | 22.78±0.23 | 31.42±0.02 | 535.19±12 |

^a เติมสารควบแน่นไซเลน Si-69

^b เติมสารควบแน่นไซเลน Si-264

^c tensile stress at 100, 200,300, 500 % Elongation

^d tensile strength

^e Elongation at break

ค.7 สมบัติเชิงกลของคอมปาวด์ยางที่เติมและไม่เติมสารควบไซเลน

| No. | Hardness (Shore A) | Compression set (%) | Abrasion volume loss (mm ³) | Tear strength (N/mm) |
|---------------------|-----------------------|------------------------|--|-------------------------|
| NR-V | 37.8±0.3 | 23.3±0.4 | 280±6 | 87.6±3 |
| In-30V | 46.1±0.2 | 29.5±0.5 | 272±13 | 126.2±6.6 |
| In-30V ^a | 48.03±0.05 | 33.89±0.99 | 270.94±10 | 137.36±4.9 |
| In-30V ^b | 49.12±0.1 | 35.12±1.4 | 270.67±2 | 137.58±1.9 |
| Si-30V | 51.5±0.5 | 37.3±1.1 | 357±5 | 117.8±7.5 |
| Si-30V ^a | 53.60±0.12 | 40.21±0.67 | 347.89±19 | 120.40±3.2 |
| Si-30V ^b | 54.42±0.6 | 42.69±0.45 | 338.90±15 | 123.27±0.7 |

^a เติมสารควบไซเลน Si-69

^b เติมสารควบไซเลน Si-264

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวมันทนา ธิรกุลรติ เกิดวันที่ 24 พฤษภาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 แผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ จากโรงเรียนวรนารีเฉลิม จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในปีการศึกษา 2551 และศึกษาต่อในระดับปริญญาโท ในสาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำเร็จการศึกษาในปี พ.ศ. 2555 ระหว่างการศึกษาในหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ได้รับทุนวิจัยภายใต้โครงการการสังเคราะห์อินทิลลูซิลาในน้ำอย่างธรรมชาติโดยปฏิกิริยาไฮล -เจล และสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมพอสิต สัญญาเลขที่ MRG5480114 หัวหน้าโครงการวิจัย ผศ. ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ จากการสนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย เป็นระยะเวลา 2 ปี (2554-2556)

ในระหว่างการศึกษาในระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสาขานี้ ที่คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้เสนอผลงานวิชาการจากงานวิจัยบางส่วนเรื่อง “HIGH SILICA CONTENT GENERATED IN NATURAL RUBBER LATEX VIA SOL-GEL PROCESS” จากการนิพนธ์โดย มันทนา ธิรกุลรติ ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ ปี พ.ศ. 2555 หน้า 1293-1295 ในการประชุมวิชาการ Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2012) ภายใต้ชื่อ Chemistry Beyond Boundaries จัดโดยภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และสมาคมเคมีแห่งประเทศไทย ในพระราชูปถัมภ์ ณ โรงแรมดิเอ็มเพรส จังหวัดเชียงใหม่ ระหว่างวันที่ 11-13 มกราคม พ.ศ. 2555 และได้เสนอผลงานวิชาการจากงานวิจัยบางส่วนเรื่อง “REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER LATEX BY SILICA GENERATED IN SITU VIA SOL-GEL PROCESS” ในการประชุมวิชาการ The Science Forum 2012 ณ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร ระหว่างวันที่ 19-20 เมษายน พ.ศ. 2555