

การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติผสมนาโนเลทกซ์ของพอลิสไตรีน
และซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

นางสาวอัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND PROPERTIES OF NATURAL RUBBER BLENDED
WITH NANOLATEX OF POLYSTYRENE AND POLYSTYRENE-ENCAPSULATED SILICA

Miss Anyaporn Boonmahitthisud

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology
Department of Materials Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติผสมนาโน

เลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

โดย

นางสาวอัญญพร บุญมณีสุทธิ

สาขาวิชา

วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

อาจารย์ ดร. สุจาริณี คชวัฒน์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หรรหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริรัตน์ เขียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(อาจารย์ ดร. สุจาริณี คชวัฒน์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. ชัยวัฒน์ นรกันต์กร)

นางสาวอัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ : การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติผสมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน. (PREPARATION AND PROPERTIES OF NATURAL RUBBER BLENDED WITH NANOLATEX OF POLYSTYRENE AND POLYSTYRENE-ENCAPSULATED SILICA). อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร, อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ.ดร. สุจาริณี คชวัฒน์, 115 หน้า

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อพัฒนาสมบัติการใช้งานยางธรรมชาติ โดยการผสมน้ำยางธรรมชาติกับนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน นาโนเลเทกซ์ถูกสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิตู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันของสไตรีนมอนอเมอร์ พร้อมนาโนซิลิกาที่ถูกเตรียมผิวด้วยสารคู่ควบ 3-เมทาคริลอกซีโพรพิลไดรเมทอกซีซิเลนอนุภาคของซิลิกาซึ่งถูกห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างแบบ 'คอร์-เชลล์' และมีขนาดอยู่ในช่วง 36-48 นาโนเมตร ผลจากการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตและการตรวจสอบโครงสร้างพื้นฐานวิทยาพบว่า การเติมนาโนเลเทกซ์ในยางธรรมชาติส่งผลให้ความเป็นอีลาสติกของโมเลกุลของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ใกล้เคียงอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน ซึ่งอาจเป็นผลจากโครงสร้างระดับนาโนเมตรแบบกึ่งแทรกขวางที่เกิดขึ้น เมื่อปริมาณของนาโนเลเทกซ์ตั้งแต่ปริมาณ 5 ส่วนในยาง 100 ส่วน ผลจากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่า เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ทำการผสม การเติมนาโนเลเทกซ์ในปริมาณ 3 ส่วนในยาง 100 ส่วน ช่วยเพิ่มความทนแรงดึงของยาง ประมาณ 4.5 เมกะปาสคาล นอกจากนี้การเติมนาโนเลเทกซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนส่งผลปรับปรุงให้อัตราลูกกลมไฟของยางธรรมชาติลดลง ประมาณ 0.04 เซนติเมตรต่อวินาที อย่างไรก็ตามอนุภาคนาโนเหล่านี้มีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติอย่างไม่มีนัยสำคัญ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อผู้เขียน.....

ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

#5072567823: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
 KEY WORD: NATURAL RUBBER / POLYSTYRENE / POLYSTYRENE-ENCAPSULATED
 SILICA / NANOLATEX

ANYAPORN BOONMAHITTHISUD: PREPARATION AND PROPERTIES OF
 NATURAL RUBBER BLENDED WITH NANOLATEX OF POLYSTYRENE AND
 POLYSTYRENE-ENCAPSULATED SILICA. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF.
 SAOWAROJ CHUAYJULJIT, CO-ADVISOR: SUJARINEE KOCHAWATTANA,
 PH.D., 115 pp.

The aim of this research is to improve the application properties of rubber by blending natural rubber (NR) with nanolatex of polystyrene (PS) and PS-encapsulated nanosized silica. PS was synthesized by means of *'in situ'* differential microemulsion polymerization of styrene monomer in the presence of nanosized silica pretreated with 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane coupling agent. The synthesized encapsulated silica had 'core-shell' structure with diameter between 36-48 nm. The results from micrographs and dynamic mechanical tests showed that elastic properties of the rubber molecules near glass transition temperature increased with the addition of nanolatex which may be caused by the semi-interpenetrating nanostructure observed when the amount of nanolatex in NR was over 5 phr. Compared to unblended NR, it was found that approximate 4.5 MPa of the tensile strength was improved by addition of 3 phr nanolatex. In addition, flame spread rate reduced about 0.04 cm/s when nanolatex and encapsulated silica were added. However, these nanoparticles had insignificant effect on the thermal stability of NR.

Department: Materials Science

Field of study: Applied Polymer Science and Textile technology

Academic year: 2008

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ เพราะได้รับความเอื้อเฟื้อด้านเครื่องมือ วัสดุดิบและสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งความช่วยเหลือและคำแนะนำทางวิชาการ อย่างดียิ่งจากผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่าน ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ดังรายนาม ต่อไปนี้

1. รองศาสตราจารย์ เสาวรจณี ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ การแก้ไขปัญหา การสนับสนุนทุนในการวิจัย รวมทั้งการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
2. อาจารย์ ดร. สุจาริณี คชวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์
3. ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูงที่ได้ให้ทุนสนับสนุนด้านการศึกษาและงานวิจัย
4. ดร.ชัยวัฒน์ นรگانต์กร ที่ให้คำแนะนำและการแก้ปัญหาอย่างดียิ่งโดยเสมอมา
5. คุณเมืองมนต์ ศรีภูมิ ที่ให้คำแนะนำและแก้ปัญหาในเรื่องอย่างดียิ่งโดยเสมอมา
6. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
7. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
8. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
9. บริษัท ดาว คอนนิง จำกัด
10. บริษัท ดาวเคมีคัล จำกัด

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา พี่สาว รวมไปถึง คุณวรวิทย์ ธิมากุล ที่ให้การสนับสนุนในด้านกำลังใจและด้านทุนทรัพย์ในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ยางธรรมชาติ.....	3
2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ.....	3
2.1.2 น้ำยางข้น.....	4
2.1.3 องค์ประกอบของน้ำยางข้น.....	7
2.2 ระบบวัลคาไนเซชัน.....	8
2.2.1 วัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์.....	8
2.2.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางโมเลกุล.....	9
2.3 ข้อดีและข้อเสียของน้ำยางข้น.....	10
2.4 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ.....	11
2.5 การใช้งานของยางธรรมชาติ.....	13
2.6 พอลิไสไตรีน.....	13
2.6.1 การเตรียมมอนอเมอร์.....	14
2.6.2 พอลิเมอไรเซชัน.....	14
2.6.3 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์.....	16
2.7 สารเติมแต่ง.....	17
2.8 ซิลิกา.....	19
2.9 ปัญหาของการใช้นาโนซิลิกาเป็นสารเติมแต่ง.....	20

บทที่	หน้า
2.10 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	23
2.11 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน	29
2.12 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน	33
2.13 การเพิ่มการยึดติดระหว่างอนุภาคอินทรีย์/พอลิเมอร์	36
2.14 สารคู่ควบประเภทซีเลน	37
2.14.1 การสร้างพันธะของสารคู่ควบซีเลนกับสารอินทรีย์	39
2.14.2 การสร้างพันธะของสารคู่ควบซีเลนกับพอลิเมอร์	40
2.14.3 การนำสารคู่ควบซีเลนไปประยุกต์ใช้	41
3. วิธีดำเนินงานวิจัย	42
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี	42
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	43
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมนาโนเลเทกซ์	43
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมชั้นทดสอบ	43
3.2.3 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ	44
3.3 วิธีการทดลอง	45
3.3.1 การสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีน	45
3.3.2 การแยกพอลิสไตรีนออกจากนาโนเลเทกซ์	47
3.3.3 การปรับปรุงผิวอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซีเลน	49
3.3.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวอนุภาคนาโนซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารคู่ควบซีเลน	49
3.3.5 การสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน	50
3.3.6 การแยกพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนออกจากนาโนเลเทกซ์	51
3.3.7 การวิเคราะห์นาโนเลเทกซ์	51
3.3.7.1 ร้อยละผลได้ (% yield) ของพอลิสไตรีนในนาโนเลเทกซ์	51
3.3.7.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค	52
3.3.7.3 สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของพอลิสไตรีนและซิลิกา ที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน	53
3.3.8 การเตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ	54
3.3.9 การวิเคราะห์และทดสอบนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ	56

3.3.9.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง.....	56
3.3.9.2 ความแข็ง.....	58
3.3.9.3 สมบัติทางความร้อน.....	58
3.3.9.4 สมบัติเชิงกลพลวัต.....	59
3.3.9.5 อัตราการลุกลามไฟ.....	60
3.3.9.6 การหาค่า Limiting Oxygen Index.....	60
3.3.9.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา.....	61
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	63
4.1 พอลิسترีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิسترีนนาโนเลเทกซ์.....	63
4.2 ร้อยละผลได้ (% yield) ของพอลิسترีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิسترีนนาโนเลเทกซ์.....	63
4.3 ขนาดอนุภาคของพอลิسترีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิسترีนนาโนเลเทกซ์.....	64
4.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน.....	69
4.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคพอลิسترีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิسترีนนาโนเลเทกซ์.....	67
4.6 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์.....	70
4.6.1 ค่าความทนแรงดึง.....	70
4.6.2 ค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300.....	71
4.6.3 ร้อยละของการยืดตัว ณ จุดขาด.....	71
4.6.4 ค่าความแข็ง.....	72
4.7 สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์.....	73
4.7.1 สมบัติเชิงกลพลวัต.....	73
4.7.2 เสถียรภาพทางความร้อน.....	78
4.8 ความต้านทานการติดไฟ.....	81
4.8.1 Limiting Oxygen Index (LOI).....	81
4.8.2 อัตราการลุกลามไฟ.....	82
4.9 สัณฐานวิทยา.....	82

บทที่	
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	85
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	85
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	86
รายการอ้างอิง.....	87
ภาคผนวก.....	92
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	115

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า.....	6
ตารางที่ 2.2	องค์ประกอบของน้ำยางชั้นและปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางชั้น.....	8
ตารางที่ 3.1	องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติคอมพาวด์.....	43
ตารางที่ 3.2	ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์นาโนเลเทกซ์.....	50
ตารางที่ 3.3	ปริมาณของนาโนเลเทกซ์และน้ำยางธรรมชาติที่ใช้เตรียม นาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ.....	54
ตารางที่ 4.1	ร้อยละผลได้ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์.....	63
ตารางที่ 4.2	ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์.....	65
ตารางที่ 4.3	เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของพอลิสไตรีนและ MPTMS.....	66
ตารางที่ 4.4	อุณหภูมิการสลายตัว การสูญเสียน้ำหนัก และปริมาณสิ่งที่เหลืออยู่ของยางธรรมชาติ พอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมออร์นสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ ปริมาณต่างๆ.....	80

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของไอโซพรีน และ <i>cis-1,4 polyisoprene</i>	3
รูปที่ 2.2 การผลิตน้ำยางข้นชนิด 60%.....	5
รูปที่ 2.3 หลักการวิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า.....	6
รูปที่ 2.4 อุปกรณ์สำหรับการเตรียมน้ำยางข้นโดยวิธีทำให้น้ำระเหย.....	7
รูปที่ 2.5 ลักษณะการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยซัลเฟอร์.....	9
รูปที่ 2.6 โมเดลแสดงลักษณะโครงสร้างของซิลิกา.....	21
รูปที่ 2.7 ลักษณะของหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา.....	21
รูปที่ 2.8 สันฐานวิทยาของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ซิลิกา (a) 4% โดยน้ำหนัก และ (b) 8% โดยน้ำหนัก.....	23
รูปที่ 2.9 ค่า CMC และสมบัติทางกายภาพของสารละลายสารลดแรงตึงผิว.....	24
รูปที่ 2.10 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	25
รูปที่ 2.11 องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน.....	26
รูปที่ 2.12 กระบวนการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน.....	28
รูปที่ 2.13 สันฐานวิทยาแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต.....	28
รูปที่ 2.14 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตแบบ core-shell ของซิลิกา/พอลิสไตรีน.....	28
รูปที่ 2.15 โครงสร้างแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต.....	29
รูปที่ 2.16 แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion.....	30
รูปที่ 2.17 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน.....	31
รูปที่ 2.18 อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	33
รูปที่ 2.19 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดแบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน.....	34
รูปที่ 2.20 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน.....	36
รูปที่ 2.21 การปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลีน.....	37
รูปที่ 2.22 สันฐานวิทยาของอิมัลชันที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดย (a) ไม่ใช้สารคู่ควบซิลีน (b) ใช้สารคู่ควบซิลีน.....	38
รูปที่ 2.23 ปฏิกริยาไฮโดรลิซิสของอัลคอกซีซิลีน.....	39
รูปที่ 2.24 การเกิดพันธะที่พื้นผิวของสารอนินทรีย์.....	39

รูปที่ 2.25 กลไกการเกิดพันธะแบบ inter-penetrating network (IPN).....	40
รูปที่ 2.26 โครงสร้างของสารคู่ควบซีเลนในแบบต่างๆ.....	40
รูปที่ 2.27 การปรับปรุงผิวหน้าของสารตัวเติมด้วยสารคู่ควบซีเลน.....	41
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีน.....	45
รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์นาโนลาเทกซ์ของพอลิสไตรีน.....	46
รูปที่ 3.3 การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ เครื่องควบคุม และท่อ นำแก๊ส.....	46
รูปที่ 3.4 การติดตั้ง dropping funnel เพื่อหยดสไตรีนมอนอเมอร์.....	47
รูปที่ 3.5 การตกตะกอนพอลิสไตรีนด้วยเมทานอลที่มากเกินไป.....	48
รูปที่ 3.6 การล้างและกรองอนุภาคระดับนาโนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ.....	48
รูปที่ 3.7 ตะกอนของพอลิสไตรีนก่อนนำไปอบ.....	48
รูปที่ 3.8 Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700.....	49
รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน.....	50
รูปที่ 3.10 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX.....	53
รูปที่ 3.11 เครื่องTransmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-2100.....	53
รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ.....	54
รูปที่ 3.13 เครื่องปั่นกวนเชิงกล.....	55
รูปที่ 3.14 แม่พิมพ์ที่ทำจากแผ่นกระจกขนาด 20 × 20 × 0.15 เซนติเมตร.....	55
รูปที่ 3.15 ชิ้นงานรูปดัมเบลล์ของนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ.....	56
รูปที่ 3.16 เครื่องตัดชิ้นงานรูปดัมเบลล์ compress air sample cutter รุ่น SDAP-100-N.....	57
รูปที่ 3.17 เครื่อง Instron Testing Machine รุ่น Instron IX-1011.....	57
รูปที่ 3.18 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Shore A durometer hardness system shore A.....	58
รูปที่ 3.19 เครื่อง Thermogravimetric analyzer ของ METTLER TOLEDO รุ่น TGA/SDTA 851°.....	59
รูปที่ 3.20 เครื่อง Dynamic mechanical analyzer ของ METTLER TOLEDO รุ่น 861°.....	59
รูปที่ 3.21 เครื่องทดสอบ Atlas 45° automatic flammability tester.....	60

รูปที่ 3.22 เครื่อง Limiting Oxygen Index tester รุ่น Stanton Redcroft.....	61
รูปที่ 3.23 เครื่อง Scanning electron microscopy รุ่น JEOL JSM-6400.....	62
รูปที่ 4.1 ตัวอย่างของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์.....	63
รูปที่ 4.2 แสดงปฏิกิริยาการแตกตัวของสารริเริ่ม AIBN.....	64
รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของ (a) ซิลิกา และ (b) ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วย MPTMS.....	67
รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมของ (a) พอลิสไตรีน และ (b) ซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์.....	68
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยา TEM ของพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์.....	69
รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยา TEM ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา (a) 0.4 กรัม และ (b) 4.5 กรัม.....	69
รูปที่ 4.7 ค่าความทนแรงดึงของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม.....	70
รูปที่ 4.8 ค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม.....	71
รูปที่ 4.9 ร้อยละของการยืดตัว ณ จุดขาดของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม.....	72
รูปที่ 4.10 ค่าความแข็งของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม.....	73
รูปที่ 4.11 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณเลเทกซ์ต่างๆ (a) Storage modulus (b) Tan delta.....	74
รูปที่ 4.12 แสดงโครงสร้างแบบกึ่งแทรกตัว (Semi-interpenetrating, Semi-IPN).....	75
รูปที่ 4.13 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกา ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม (a) Storage modulus และ (b) Tan delta.....	76
รูปที่ 4.14 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกา ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม (a) Storage modulus และ (b) Tan delta.....	77
รูปที่ 4.15 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ พอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง ยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณเลเทกซ์ต่างๆ.....	78

รูปที่ 4.16 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ พอลิस्टาไร์รีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอรัผสมระหว่าง
 ยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टาไร์รีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา
 (a) 0.4 กรัม และ (b) 4.5 กรัม..... 79

รูปที่ 4.17 ค่า LOI ของยางธรรมชาติและพอลิเมอรัผสม..... 81

รูปที่ 4.18 ค่าอัตราการลุกไหม้ไฟของยางธรรมชาติและพอลิเมอรัผสม..... 82

รูปที่ 4.19 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติและ พอลิเมอรัผสมระหว่างยาง
 ธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ต่างๆ..... 83

บทที่ 1

บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญต่อประเทศไทยเป็นอย่างมาก สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปต่างๆ ได้ เช่น ยางรถยนต์ ถู่มือ ตุ๊กตายาง เบาะ รองเท้า และท่อยาง เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางในหลายๆ ด้าน เพื่อให้มีความเหมาะสมกับการใช้งาน โดยการนำนาโนเทคโนโลยีเข้ามาปรับปรุงผลิตภัณฑ์ให้มีทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และความสามารถต้านการติดไฟที่ดีขึ้น ซึ่งการใช้สารเสริมแรงอนินทรีย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรกำลังได้รับความสนใจและถูกนำมาใช้ในทางการค้าเพิ่มมากขึ้น สารอนินทรีย์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่ ซิลิกา ไททานเนียมไดออกไซด์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น และเป็นที่ทราบกันดีแล้วว่าซิลิกาเป็นสารเสริมแรงที่มีความสำคัญทั้งในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ ซึ่งการใช้ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรจะสามารถปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยาง ด้วยการใช้ในปริมาณที่ต่ำกว่าซิลิกาธรรมดาทั่วไปมาก จึงมีผลทำให้ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ยางไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก อย่างไรก็ตาม การที่ซิลิกามีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรย่อมจะมีพื้นที่ผิวที่สูงมาก และมีผลทำให้อนุภาคของนาโนซิลิกาเหล่านี้จับตัวเป็นกลุ่มก้อนได้ง่าย การกระจายตัวในเนื้อยางทำได้ยาก ซึ่งมีผลทำให้ประสิทธิภาพของการเป็นสารเสริมแรงลดลง แนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าว ได้แก่ การห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยชั้นบางๆ ของพอลิเมอร์บางชนิด ได้แก่ พอลิเมทิลเมทาคริเลต และพอลิสไตรีน เป็นต้น โดยอนุภาคของซิลิกาที่ถูกห่อหุ้มยังคงมีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเช่นเดิม นอกจากนี้ การห่อหุ้มซิลิกาด้วยพอลิเมอร์นอกจากช่วยเพิ่มการกระจายตัวและความสามารถในการเข้ารวมตัวกับยางธรรมชาติแล้ว ยังเพิ่มเสถียรภาพของซิลิกาและลดความเป็นพิษของสารอนินทรีย์ อีกด้วย โดยงานวิจัยนี้ได้ทดลองเตรียมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิทู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (*in situ* differential microemulsion polymerization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันที่ใช้กันทั่วไป เพราะการใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากมีผลทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวมีราคาค่อนข้างแพง อีกทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิวทำได้ยาก นอกจากนี้ปริมาณพอลิเมอร์ในเลเทกซ์ที่ได้ยังมีค่าต่ำมาก (น้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) ซึ่งการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิทู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันนั้นเป็นกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดยระบบของ

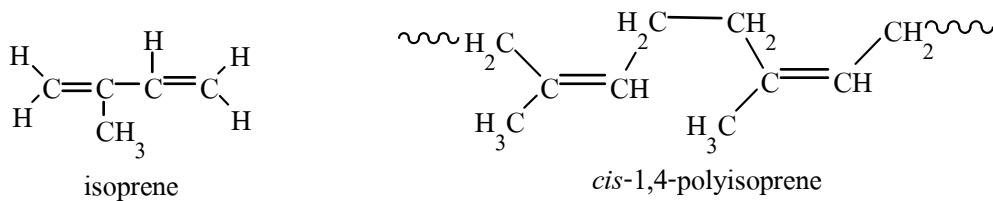
การเตรียมประกอบด้วยตัวกลาง (น้ำ) สารลดแรงตึงผิว และสารเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงอุณหภูมิที่สามารถเกิดพอลิเมอร์ได้แล้ว จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงไปในระบบที่ละหยดด้วยระยะเวลาอันสั้น ซึ่งวิธีนี้สามารถคงอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิว/มอนอเมอร์ให้สูงได้เป็นเวลานาน จึงทำให้เทคนิคนี้ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่ำกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติ (critic micelle concentration, CMC) นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีนได้ง่ายกว่าด้วย ซึ่งงานวิจัยนี้ อะโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (azobisisobutyronitrile, AIBN) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดแอนไอออนิก (anionic surfactant) อย่างไรก็ตาม ก่อนห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน จำเป็นต้องดัดแปรผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลเลน (silane coupling agent) เสียก่อน เพื่อให้หมู่ซิลานอลบน อนุภาคของซิลิกาทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบซิลเลนผ่านพันธะโควาเลนต์ของ Si-O ทำให้เกิดพันธะคู่บนผิวของซิลิกาและสามารถเป็นโคมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์เกิดเป็น พอลิสไตรีนปกคลุมบนอนุภาคของซิลิกา แล้วจึงนำนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ที่เตรียมได้ไปผสมกับน้ำยางธรรมชาติเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติ ด้วยการทดสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical properties) สมบัติทางความร้อน สมบัติความทนไฟ และสัณฐานวิทยาของชิ้นงานที่เตรียมได้ ซึ่งหากงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จจะช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติ เช่น ถุงมือยาง ตุ๊กตายาง และยางรองใต้พรม เป็นต้น มีสมบัติต่างๆ ดีขึ้น และช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติอีกด้วย

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

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

ยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย ปัจจุบันประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติเป็นอันดับหนึ่งของโลก ยางธรรมชาติที่ถูกลำไ้ใช้ในทางการค้าได้จากต้นยางพารา ซึ่งมีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า '*Hevea Brasiliensis*' ประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (isoprene) ต่อกันแบบหัวต่อหาง (head-to-tail) ได้เป็น *cis*-1,4 polyisoprene (รูปที่ 2.1) โดยยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000-400,000 มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก และมีความหนาแน่น 0.93 g/cm³ ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ประมาณ -72 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของไอโซพรีน และ *cis*-1,4 polyisoprene [1]

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

น้ำยางที่กรี๊ดได้จากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นข้นคล้ายน้ำนม มีความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 g/cm³ มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) 6.5-7.0 น้ำยางธรรมชาติเป็นสารแขวนลอยชนิดหนึ่ง ประกอบด้วยอนุภาคขนาดต่างๆ กัน ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 ไมครอน แขนงลอยอย่างกระจัดกระจายอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า "เซรัม" (serum) อนุภาคเหล่านี้มีประจุเป็นลบซึ่งผลักดันตลอดเวลา จึงทำให้อนุภาคเหล่านี้แขวนลอยและคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้นานจนกว่าจะมีสภาวะแวดล้อมและปัจจัยต่างๆ มารบกวนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ ยังมีสารที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber substances) ได้แก่ โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และอนุมูลของโลหะอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม เหล็ก สังกะสี ทองแดง และแมงกานีส เป็นต้น ปริมาณเนื้อยางในน้ำยางธรรมชาติอาจเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 25-45% ขึ้นกับชนิดของต้นยาง วิธีการกรี๊ดยาง คุณภาพของดินที่ใช้ปลูก สภาพภูมิอากาศ และภูมิประเทศที่ใช้ปลูกยาง เป็นต้น

เนื่องจากน้ำยางธรรมชาติมีเนื้อยางเพียง 30–40% นอกนั้นเป็นน้ำ และสารอื่นๆ ที่ไม่ใช่ยาง จึงมีการนำน้ำยางธรรมชาติไปใช้ประโยชน์โดยตรงน้อยมาก เนื่องจากมีปริมาณน้ำสูง และไม่สามารถเก็บรักษาน้ำยางสดเอาไว้ได้นาน เพราะเกิดการเน่าเสียเนื่องจากเชื้อราและแบคทีเรีย และจับตัวเป็นก้อนก่อนส่งถึงโรงงานอุตสาหกรรม ตลอดจนสิ้นเปลืองค่าขนส่งน้ำยางจากแหล่งต้นยางไปยังโรงงาน ผลิตภัณฑ์สำเร็จรูป จึงจำเป็นต้องแปลงสภาพน้ำยางสดให้เป็นน้ำยางข้นเสียก่อน

2.1.2 น้ำยางข้น (Concentrated latex)

น้ำยางข้น หมายถึง น้ำยางที่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดน้ำออกไปบางส่วน เพื่อให้มีเนื้อยางเพิ่มขึ้นเป็น 60% ของน้ำหนักน้ำยางข้น เพื่อให้ง่ายต่อการเก็บรักษา และขนส่ง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้ น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบจะมีเสถียรภาพมากขึ้น น้ำยางข้นสามารถจำแนกตามวิธีการผลิต และชนิดของสารที่ใช้รักษาสภาพ

กระบวนการผลิตน้ำยางข้นในทางการค้ามี 4 วิธี ดังนี้

- กระบวนการเกิดครีม (Creaming)
- กระบวนการหมุนเหวี่ยง (Centrifuging machine)
- กระบวนการแยกด้วยไฟฟ้า (Electrodecantation)
- กระบวนการระเหยน้ำ (Water evaporation process)

กระบวนการเกิดครีม (Creaming)

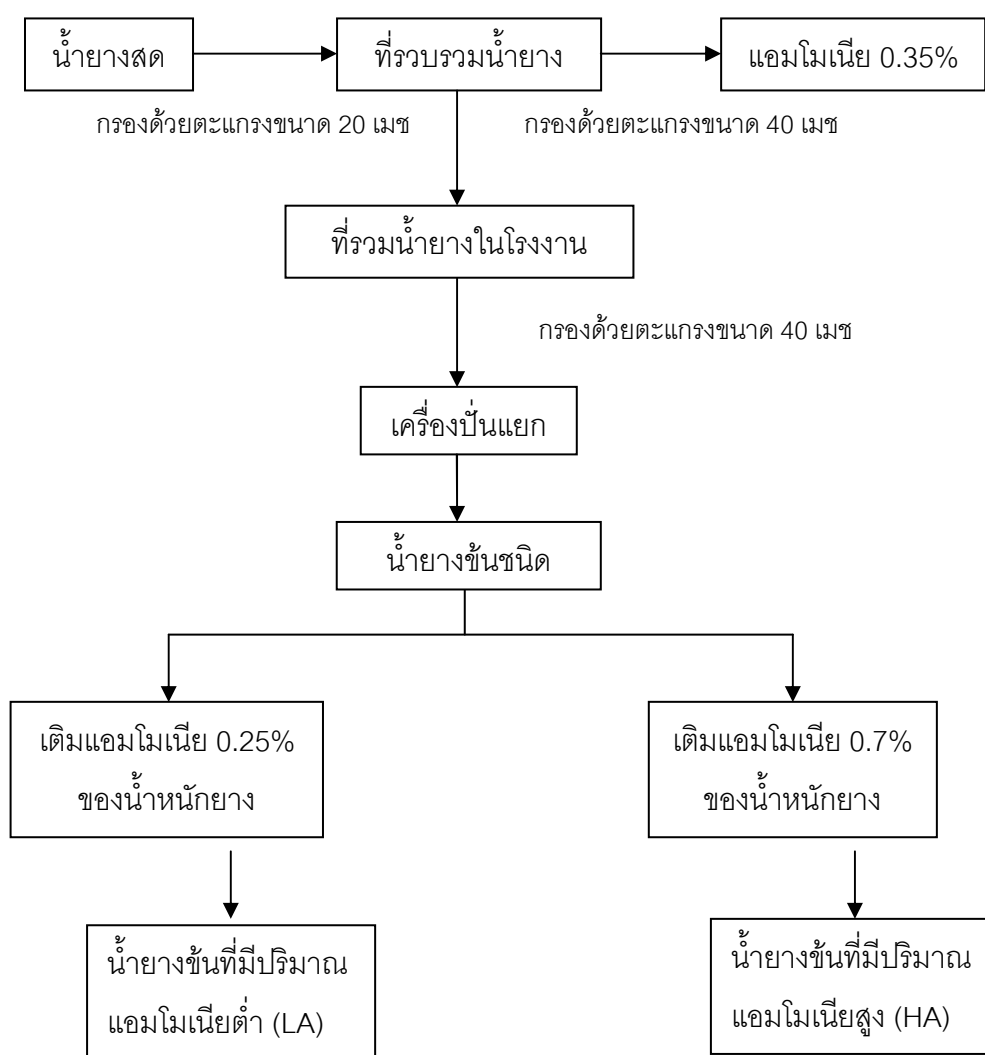
โดยใช้สารทำให้เกิดครีม (creaming agent) เช่น โซเดียมหรือแอมโมเนียมอัลจิเนต (sodium or ammonium alginate) เติมลงในน้ำยางสด แล้วคนให้เข้ากัน ทิ้งไว้ระยะหนึ่งจะพบว่าน้ำยางแยกเป็น 2 ชั้น โดยชั้นล่างเป็นของเหลวที่มีส่วนของยางอยู่เพียงเล็กน้อย ซึ่งจะถูกแยกออกไป ชั้นบนเป็นครีมที่มีเนื้อยางสูง ประกอบด้วยปริมาณของแข็งทั้งหมด (% total solid content, %TSC) ประมาณ 61.5% และมีปริมาณเนื้อยางแห้ง (% dry rubber content, %DRC) 60% หลังจากนั้นเติมแอมโมเนีย 0.6-0.8% ของน้ำหนักยาง ลงไปเพื่อรักษาสภาพน้ำยางข้น แล้วจึงบรรจุลงถังที่มีความจุ 200 ลิตร แต่วิธีนี้ไม่นิยมทำเพราะยุ่งยาก และสิ้นเปลืองเวลา

กระบวนการเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuging machine)

เป็นวิธีที่ใช้ผลิตน้ำยางข้นในทางการค้า (ประมาณ 95% ของผลผลิตทั้งหมด) เครื่องหมุนเหวี่ยงประกอบด้วยถังเหวี่ยงที่หมุนด้วยความเร็ว 7,000–8,000 รอบ/นาที ส่วนประกอบของเครื่อง ส่วนที่สัมผัสกับน้ำยางควรมีความทนทานต่อการกัดกร่อนของแอมโมเนีย ซึ่งควรทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (Stainless steel) ไม่ควรรใช้โลหะทองแดง ทองเหลือง ทองสัมฤทธิ์ และแมงกานีส เพราะจะ

มีผลทำให้น้ำยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น น้ำยางชั้นที่ได้มี %TSC ประมาณ 61.5% และมี %DRC 60–62% ส่วนที่เหลือเป็นของเหลวเจือจางเรียกว่า ‘หางน้ำยาง’ (skim latex) ซึ่งจะถูแยกออกไป เมื่อได้น้ำยางชั้นแล้วจะปรับระดับแอมโมเนียในน้ำยางชั้นโดยผ่านแก๊สแอมโมเนียลงไป 0.6–0.8% ของน้ำหนักยาง จะได้น้ำยางที่มีความถ่วงจำเพาะ 0.94–0.95 แล้วจึงบรรจุถังเพื่อจำหน่ายต่อไป

น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงมี 2 ชนิด คือ ชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia, HA) และชนิดแอมโมเนียต่ำ (low ammonia, LA หรือ LA-TZ) ขั้นตอนการผลิตแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การผลิตน้ำยางชั้นชนิด 60% [3]

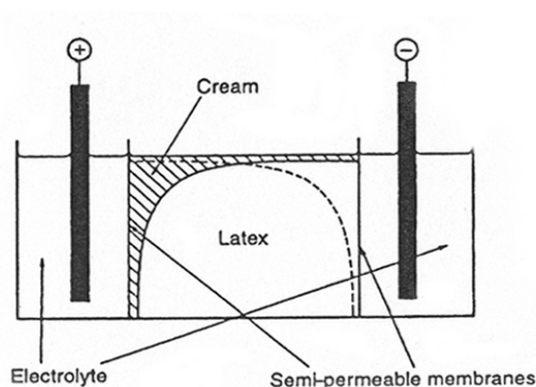
น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้ายังจำแนกออกเป็น 4 ชนิด ตามระบบรักษาสภาพ น้ำยางที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 น้ำยางข้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า [3]

ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	ส่วนแบ่งทางการค้า (%)	ระบบรักษาสภาพน้ำยาง
High or Full Ammonia	HA	66	0.7% แอมโมเนีย
Low Ammonia	LA-TZ	17	0.2% แอมโมเนีย 0.025% ซิงก์ออกไซด์ 0.025% เตตระเมทิลไทยูเรมไดซัลไฟด์ 0.2% แอมโมเนีย
Low Ammonia Pentachlorophenate	LA-SPP	6	0.2% โซเดียมเพนตะคลอโรฟีเนต 0.2% แอมโมเนีย
Low Ammonia Boric Acid	LA-BA	5	0.24% กรดบอริก

วิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrodecantation)

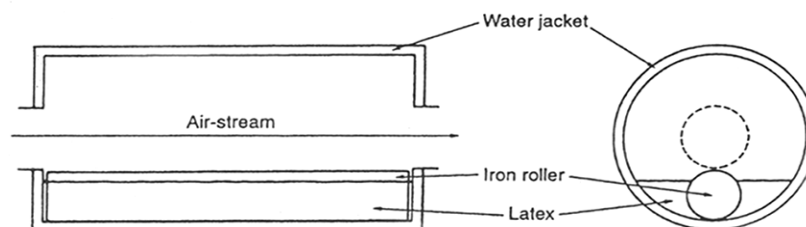
ทำโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำยาง ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นภายในเซลล์ อนุภาคของยางจะเคลื่อนเข้าหาขั้วบวกซึ่งอยู่ใกล้ที่สุด ทำให้อนุภาคของยางอยู่รวมกันหนาแน่นจนเกิดเป็นน้ำยางข้นขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้ ยังสามารถลอยตัวขึ้นสู่ข้างบนจึงสามารถข้อนน้ำยางข้นส่วนนี้ออกจากถังได้ วิธีนี้จะได้น้ำยางข้นที่มี %TSC 62–63% และมี %DRC ประมาณ 60% หลังจากนั้นจึงเติมแอมโมเนีย 0.7% ของน้ำหนักน้ำยาง



รูปที่ 2.3 หลักการวิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า [4]

วิธีทำให้น้ำระเหย (Evaporation)

การผลิตน้ำยางชั้นโดยวิธีระเหยน้ำเป็นเพียงการระเหยน้ำออกไปจากน้ำยางสดเท่านั้น ดังนั้นจึงต้องเติมสารที่ทำให้น้ำยางคงตัวและไม่ระเหิดลงไป ได้แก่ กาว (glue) โฟแทสหรือสบู่ เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางที่ผิวหน้าหรือบริเวณที่น้ำระเหยจับตัว การผลิตทำโดยกรองน้ำยางตามปกติ พร้อมทั้งเติมสารที่ทำให้คงตัวลงไป เช่น โฟแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 0.05% สบู่โฟแทสเซียมจากน้ำมันมะพร้าว (potassium coconut oil soap) 2% หลังจากนั้นทำให้น้ำระเหยด้วยความร้อน โดยผ่านน้ำร้อนเข้าไปในถัง 2 ชั้น ที่มีน้ำยางอยู่ภายใน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ขณะที่ถังบรรจุน้ำยาง หมุนไปรอบๆ อากาศภายในถังจะถูกดูดออกไป พร้อมกับพาน้ำที่ระเหยจากน้ำยางออกไปให้เร็วที่สุด วิธีนี้จะได้น้ำยางชั้นที่มี %TSC 70–75% ซึ่งมีความคงตัวสูงสามารถนำไปใช้ประโยชน์โดยผสมกับสารที่มีความหนืดสูง เช่น การทำกาว และซีเมนต์ลาดถนน เป็นต้น



รูปที่ 2.4 อุปกรณ์สำหรับการเตรียมน้ำยางชั้นโดยวิธีทำให้น้ำระเหย [4]

2.1.3 องค์ประกอบของน้ำยางชั้น

น้ำยางชั้นประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นเนื้อยาง และเซรุ่มซึ่งเป็นของเหลว โดยเซรุ่มมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นโปรตีนและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของโปรตีนกรดไขมัน เกลืออินทรีย์ และเกลืออนินทรีย์ โดยตารางที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงและแอมโมเนียต่ำ ทั้งในส่วนของน้ำยาง และส่วนของแข็งทั้งหมด

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของน้ำยางชั้นและปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางชั้น [3]

องค์ประกอบ	HA		LA-TZ	
	น้ำยางชั้น	TSC	น้ำยางชั้น	TSC
เนื้อยาง	59.67	97.61	59.61	97.62
โปรตีน	1.06	1.73	1.03	1.69
กรดไขมัน	0.23	0.38	0.23	0.38
เกลือ	0.40	0.28	0.38	0.32
แอมโมเนีย	0.68	–	0.21	–
น้ำ	37.59	–	38.54	–

2.2 ระบบวัลคาไนเซชัน (Vulcanization systems) [5]

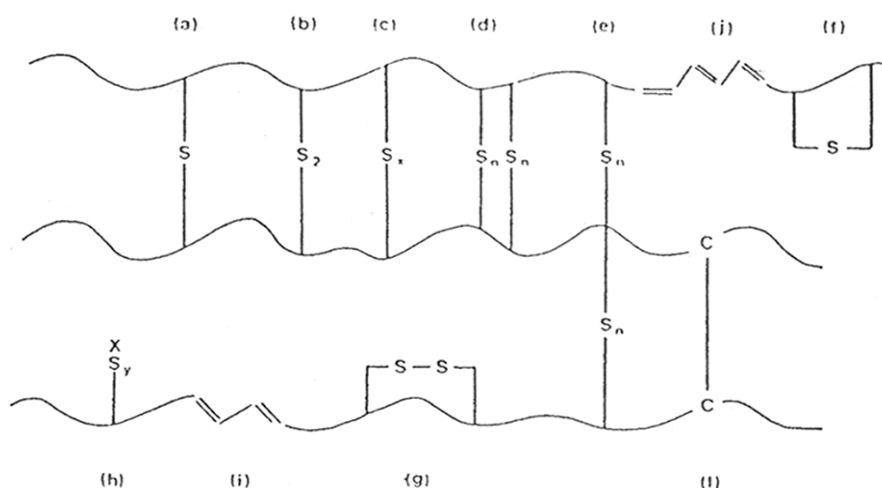
ระบบวัลคาไนเซชันของยาง หมายถึง ระบบที่ประกอบด้วยสารเคมีต่างๆ ที่ทำให้ยางคงรูปด้วยการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยาง แม้ว่าจะประกอบด้วยสารเพียง 0.5–5% โดยน้ำหนักของยางผสม แต่จะมีความสำคัญต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์และต่อต้นทุนการผลิต ระบบที่มีความสำคัญเป็นระบบที่มีซัลเฟอร์เชื่อมขวางโมเลกุลของยาง โดยใช้ซัลเฟอร์ร่วมกับสารเร่งอินทรีย์ (organic accelerators) ระบบการทำให้ยางคงรูปในปัจจุบันจะใช้ปริมาณซัลเฟอร์ลดลง และเพิ่มปริมาณสารเร่งวัลคาไนซ์ หรือการใช้ระบบของสารประกอบที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์ (sulphur donors) เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านเสถียรภาพทางความร้อนและต่อการออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ ระบบการคงรูปแบบอื่นๆ ที่ไม่ใช่ซัลเฟอร์หรือสารที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์มีใช้น้อย ระบบเหล่านี้ ได้แก่ การใช้ยูรีเทน (urethanes), เปอร์ออกไซด์ (peroxides), โลหะออกไซด์ (metal oxides) และเรซิน เป็นต้น

2.2.1 วัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์ (Sulphur vulcanization)

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

2.2.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางโมเลกุล (Molecular crosslinking structure)

สมบัติของยางที่วัลคาไนซ์แล้วขึ้นกับจำนวนหรือความหนาแน่น และรูปแบบของการเชื่อมขวาง ซึ่งการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์จะมีรูปแบบของการเชื่อมขวางแบบต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยซัลเฟอร์ [5]

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

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

2.3 ข้อดีและข้อเสียของน้ำยางชั้น [6]

ข้อดีของน้ำยางชั้น

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

ข้อเสียของน้ำยางชั้น

- น้ำยางชั้นไม่เหมาะกับการทำผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นมาก เนื่องจากในน้ำยางจะมีน้ำเป็นองค์ประกอบจำนวนมาก (มีน้ำประมาณ 40% และมีเนื้อยาง 60%) ถ้าทำผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาจะหดตัวมากเมื่อยางแห้ง ทำให้เสียรูปหรือไม่คงขนาด

- กระบวนการผลิตจากน้ำยางชั้นต้องดูแลการผลิตที่พิถีพิถันมากกว่ายางแห้ง เนื่องจากน้ำยางชั้นมีเสถียรภาพต่ำ อาจเกิดการจับตัวแยกวัฏภาค หรือตกตะกอนเสียสภาพได้ถ้าขาดการควบคุมการผลิต เช่น สูตรผสม ลักษณะของสารตัวเติม และความเป็นกรด-ด่าง (pH) เป็นต้น

2.4 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ [2]

ความยืดหยุ่น (elasticity): ความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นของยางธรรมชาติ โดยยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งเมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะคืนกลับสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) ได้อย่างรวดเร็ว

ความเหนียวติดกัน (tack): ยางธรรมชาติที่ยังไม่คงรูป มีสมบัติด้านความเหนียวติดกันดีเยี่ยม ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการทำผลิตภัณฑ์ ที่ต้องการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกันเช่นยางล้อรถยนต์

ความทนแรงดึง (tensile strength): เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความสม่ำเสมอ จึงทำให้ยางธรรมชาติแตกหักได้ง่ายเมื่อถูกดึงยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ยาง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีความทนแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใส่สารเสริมแรง (~ 20 MPa หรือสูงกว่านั้น) อย่างไรก็ตาม การใส่สารเสริมแรงจะช่วยให้มีค่าความทนแรงดึงสูงขึ้น

ความทนแรงฉีกขาด (tear strength): เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถแตกหักได้เมื่อถูกดึงยืด ดังนั้น จึงมีความทนการฉีกขาดสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง การใส่สารเสริมแรงจะช่วยให้มีค่าความทนแรงฉีกขาดสูงขึ้น

สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties): ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานการล้าตัว (fatigue resistance) สูงมาก

ความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance) : ยางธรรมชาติมีความต้านทานการขัดถูสูงแต่น้อยกว่ายาง SBR เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์อื่นๆ พบว่ายางธรรมชาติมีค่าความต้านทานการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมาก

ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) : ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าดีเยี่ยม โดยมีสภาพต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (specific resistivity) สูงถึง 10^{15} หรือ 10^{16} ohm.cm

ความต้านทานของเหลวและสารเคมี (liquid and chemical resistance) : เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้น ยางดิบจึงละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้ว เช่น เบนซีนเฮกซีน และโทลูอีน เป็นต้น ความสามารถในการละลายจะลดลงถ้าเกิดการคงรูป เนื่องจากกา

เชื่อมโยงข้ามโมเลกุลเกิดโครงสร้างตาข่าย โดยจะบวมตัวในตัวทำละลายเหล่านี้ ซึ่งมีผลทำให้สมบัติเชิงกลลดลง แต่ยางธรรมชาติมีความต้านทานของเหลวที่มีขี้ว เช่น แอซีโตน หรือแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ ยังทนกรดและด่างเจือจางได้ดี หากแต่ไม่ทนกรดในตริก และกรดกำมะถันเข้มข้น

การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด (ageing properties): เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่เป็นจำนวนมาก ทำให้ยางว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีแสงหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย นอกจากนี้ ยางธรรมชาติไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกดัดยืดและได้รับโอโซนเป็นเวลานานๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมากที่พื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศทางการยืดตัวของยาง ดังนั้น ในระหว่างการผลิตจึงต้องเติมสารบางชนิด ได้แก่ สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (anti-degradants) และไข (Wax) ลงไปเพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility): ยางธรรมชาติรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ซึ่งยางที่มีสมบัติดีกว่ายางธรรมชาติมีเพียง 2 ชนิด คือ ยางบิวตะไดอิน และยางซิลิโคน

การคงรูปจากการกดอัด (compression set): ยางธรรมชาติมีการคงรูปจากการกดอัดค่อนข้างต่ำ ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและที่อุณหภูมิสูงปานกลาง การคงรูปจากการกดอัดที่อุณหภูมิต่ำของยางจะสูงขึ้นเนื่องจากยางเกิดการตกผลึกทำให้ความยืดหยุ่นเสียไป ขณะที่การคงรูปจากการกดอัดของยางที่อุณหภูมิต่ำมีค่าต่ำลงเนื่องจากยางไม่ทนความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งส่งผลให้การคงรูปจากการกดอัดลดลง

การกระดอน (rebound resilience): ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระดอนสูง (สูงกว่ายางชนิดอื่นๆ ทั้งหมด ยกเว้นยางบิวตะไดอิน) และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ยางจะสูญเสียพลังงานความร้อนน้อย (มี hysteresis ต่ำ) ยางธรรมชาติจึงมีความร้อนสะสมต่ำเมื่อถูกใช้งานในเชิงพลวัต ยางชนิดนี้จึงเหมาะที่จะใช้ทำผลิตภัณฑ์ยางที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางรถบรรทุก หรือยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่มีความร้อนสะสมสูงอาจทำให้ยางระเบิดได้ง่าย

อุณหภูมิการใช้งาน (service temperature) : ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ -55 ถึง 70 องศาเซลเซียส แต่หากเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำนานๆ ยางอาจเกิดการตกผลึกซึ่งทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่น หรือถ้าใช้งานที่อุณหภูมิสูงเกินไป สมบัติเชิงกลจะลดลง เนื่องจากความร้อนทำให้ยางเสื่อมสภาพ และถ้าออกสู่ตราบียงผสมสารเคมีได้เหมาะสม (ใส่สารป้องกันการเสื่อมสภาพ) ก็อาจนำไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงถึง 90 องศาเซลเซียส หรืออาจสูงถึง 100 องศาเซลเซียส ในกรณีที่ยางได้รับอุณหภูมิสูงเป็นช่วงๆ เท่านั้น

2.5 การใช้งานของยางธรรมชาติ [2]

ยางธรรมชาติสามารถนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้มากมาย เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติก็มีข้อด้อย คือ ไม่ทนความร้อน สภาพอากาศ น้ำมัน และสารเคมีอื่นๆ แต่ผลิตภัณฑ์บางประเภทยังใช้ยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตเนื่องจาก

1. ยางธรรมชาติมีความทนแรงดึงดีเยี่ยม ถึงแม้ไม่ได้ใส่สารเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะใช้ทำผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย ลูกโป่ง และยางรัดของ เป็นต้น

2. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง และมีความร้อนสะสมที่เกิดขณะใช้งานต่ำ และมีสมบัติความเหนียวติดกันที่ดี จึงเหมาะใช้ทำผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด เช่นยางล้อรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน ฝายยาง ยางกันกระแทกท่าเรือ หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

3. ยางธรรมชาติ มีความทนการฉีกขาดสูงทั้งที่อุณหภูมิต่ำและที่อุณหภูมิสูง จึงเหมาะสำหรับทำกระเป๋าน้ำร้อนยาง เนื่องจากการแกะชิ้นงานออกจากแม่แบบในระหว่างกระบวนการผลิต ต้องดึงชิ้นงานออกจากแม่แบบในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีความทนการฉีกขาดขณะร้อนสูง

2.6 พอลิสไตรีน (Polystyrene) [7]

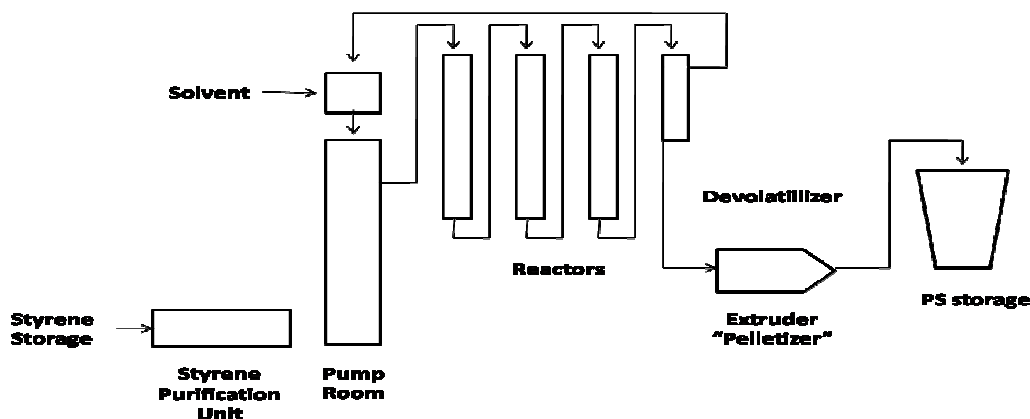
พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ได้จากการสังเคราะห์สไตรีนมอนอเมอร์ด้วยวิธีแบบรวมตัว (addition polymerization) ได้เป็นพอลิสไตรีนชนิดใช้งานทั่วไป (general purpose polystyrene, GPPS) ถูกผลิตขึ้นครั้งแรกโดยบริษัท I.G. Farbenindustrie ประเทศเยอรมัน และบริษัท Dow chemical ประเทศสหรัฐอเมริกา การนำพอลิสไตรีนมาใช้เป็นเป็นบรรจุภัณฑ์ได้รับความนิยมมานานแล้ว เนื่องจากขึ้นรูปง่าย และมีความใส ทำให้มองเห็นผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่ได้ชัดเจน

พอลิสไตรีนมีความโปร่งใส แข็งแต่เปราะ ไม่ดูดความชื้น ไม่นำไฟฟ้า เชื่อยต่อสารเคมี ทนกรด ทนด่าง ผสมสีได้ง่าย ทั้งยังขึ้นรูปได้ง่าย ทนความร้อนได้ต่ำ และละลายได้ดีใน

ตัวทำละลายอะโรมาติก เช่น เบนซีน และโทลูอีน เป็นต้น จัดเป็นพลาสติกที่มีน้ำหนักเบาที่สุดในพลาสติกชนิดแข็ง สามารถเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ได้ง่าย เช่น SBR SAN และ ABS เป็นต้น

2.6.1 การเตรียมมอนอเมอร์ [7]

อุตสาหกรรมการเตรียมสไตรีนมอนอเมอร์จากเบนซีนมีดังนี้



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในขั้นตอนดีไฮโดรเจนเนชัน (ขั้นตอนที่ 2) อาจเป็นออกไซด์ของโลหะ เช่น Cr_2O_3 , Cu_2O และ K_2O เป็นต้น สไตรีนที่ได้สามารถแยกออกจากเอทิลเบนซีน และทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นแบบลำดับส่วน และลดความดัน อีกทั้งมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นเฉพาะตัวคล้ายกลิ่นกระเทียม และมีจุดเดือด 145 องศาเซลเซียส

2.6.2 พอลิเมอไรเซชัน [8]

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนมีได้ทั้งแบบบัลค์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย และแบบอิมัลชัน

พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerization)

เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ประกอบด้วยสไตรีนมอนอเมอร์ สารเริ่มต้นปฏิกิริยา ประเภทเปอร์ออกไซด์ และอาจเติมตัวทำละลายลงไปเล็กน้อย ในระหว่างการเตรียมอาจเกิดจุดร้อน (Heat spot) ในเครื่องปฏิกรณ์ เป็นผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สม่ำเสมอ หรือเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ทรมมส์ดอร์ฟ” (Trommsdorf) ดังนั้น จึงแก้ปัญหาดังกล่าวโดยแบ่งขั้นตอนการสังเคราะห์เป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรก เรียกว่า ขั้นพรีพอลิเมอไรเซชัน (prepolymerization) ซึ่งมีแต่สไตรีนมอนอเมอร์เท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาด้วยความร้อน (thermal

polymerization) ที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไป 33-35% และในเครื่องปฏิกรณ์จะประกอบด้วยสายโซ่พอลิเมอร์สั้นๆ และมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ในขั้นที่สองของผลผลิตที่ได้จากขั้นแรกจะถูกถ่ายไปยังหอปฏิกรณ์ซึ่งสูงประมาณ 25 ฟุต ในหอปฏิกรณ์ดังกล่าวของเหลวจะไหลจากด้านบนลงด้านล่าง ซึ่งแต่ละตอนของหอจากบนสู่ล่างนั้นมีช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 110-180 องศาเซลเซียส ส่วนตรงกลางหอมีอุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส และส่วนด้านล่างสุดของหอมีอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ และอีกเหตุผลหนึ่งคือ เพื่อไล่มอนอเมอร์ที่เหลือติดมากับพอลิเมอร์ออก ส่วนพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะเข้าสู่เครื่องอัดรีดเพื่อทำเป็นเม็ดพอลิสไตรีนต่อไป

พอลิเมอร์เซชันแบบละลาย (Solution polymerization)

เป็นกระบวนการพอลิเมอร์เซชันที่แก้ปัญหาค่าการเตรียมพอลิสไตรีนแบบบัลค์ที่มีปัญหาเรื่องการถ่ายเทความร้อนขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป และความหนืดที่สูงขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้ควบคุมการผลิตได้ยาก อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งการเตรียมพอลิสไตรีนแบบสารละลายประกอบด้วยสไตรีนมอนอเมอร์ สารเริ่มต้นปฏิกิริยา ตัวทำละลายและสารถ่ายโอนสายโซ่ (chain transfer agent) ตัวทำละลายส่วนใหญ่เป็นตัวทำละลายส่วนใหญ่เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีจุดเดือดปานกลาง เช่น โทลูอีน และ ไซโคลเฮกเซน เป็นต้น

การเตรียมพอลิสไตรีนแบบสารละลายจะได้พอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสม่ำเสมอ แต่ค่าใช้จ่ายในการผลิตสูง เนื่องจากราคาของตัวทำละลายและค่าใช้จ่ายในการนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ค่อนข้างสูง ดังนั้น กระบวนการนี้จึงไม่นิยมใช้ในเชิงพาณิชย์ แต่จะใช้ในห้องปฏิบัติการมากกว่า

พอลิเมอร์เซชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerization)

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบสารละลาย มีข้อจำกัดเรื่องค่าใช้จ่ายของตัวทำละลาย ซึ่งตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิดมีค่าการถ่ายเทความร้อนต่ำ เพราะมีค่าความจุความร้อนต่ำ ส่วน “น้ำ” เป็นตัวทำละลายที่มีจุดเดือดและค่าความจุความร้อนสูง และที่สำคัญคือไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงเหมาะที่จะใช้เป็นตัวทำละลายในการเตรียมพอลิสไตรีนแต่น้ำเป็นตัวทำละลายที่มีขี้ผึ้ง ไม่สามารถละลายสไตรีนมอนอเมอร์และพอลิสไตรีนได้ ดังนั้น จึงมีการผสมผสานระหว่างการพอลิเมอร์เซชันแบบบัลค์และแบบสารละลายเข้าด้วยกัน ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการแบบแขวนลอย โดยสไตรีนมอนอเมอร์และสารเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารเริ่มต้น

ปฏิกิริยาจะกระจายเป็นเม็ดเล็กๆ แขนวนลอยอยู่ในน้ำ ด้วยการใส่ไบพัตตี และสารช่วยการกระจาย (dispersant) หรือสารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer) โดยสารทั้งสองจะหุ้มเม็ดสไตรีนเพื่อป้องกันการรวมตัว ซึ่งภายในเม็ดสไตรีน มอนอเมอร์ที่แขวนลอยจะเสมือนเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก (micro reactor) และจะมีการถ่ายโอนความร้อนดีกว่ากระบวนการแบบสารละลาย โดยทั่วไปนิยมใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นสารช่วยกระจาย ซึ่งลักษณะและขนาดของเม็ดพอลิสไตรีนที่เตรียมได้จะถูกควบคุมด้วยความเร็วของการกวน และอัตราส่วนโดยปริมาตรของสไตรีนมอนอเมอร์และน้ำที่เติมเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์

ข้อเสียของการเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบแขวนลอย คือ ปริมาณเม็ดพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ต่อครั้งค่อนข้างน้อย เนื่องจากปริมาตรส่วนใหญ่ในเครื่องปฏิกรณ์เป็นน้ำ (70%) และเม็ดพอลิสไตรีนที่ได้มีความชื้นสูง จึงต้องนำไปอบก่อนใช้งาน บางครั้งการอบด้วยความร้อนสูงอาจทำให้เม็ดพอลิสไตรีนเปลี่ยนสีได้ ซึ่งปกติวิธีนี้นิยมใช้เตรียมโฟมพอลิสไตรีน (expandable polystyrene, EPS) เป็นส่วนใหญ่ เพราะสามารถเติมสารฟู (blowing agent) เข้าไปในระหว่างการผลิตได้

พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

การเตรียมพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการแบบอิมัลชัน จะมีวิธีและหลักการคล้ายกระบวนการแบบแขวนลอย ต่างกันตรงที่สารเริ่มต้นปฏิกิริยาจะละลายอยู่ในน้ำซึ่งเป็นตัวกลางสำหรับการกระจาย ดังนั้น สารเริ่มต้นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate) โดยเม็ดสไตรีนจะแขวนลอยอยู่ในน้ำในลักษณะของคอลลอยด์ และมีสารประเภทสบู่ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ป้องกันไม่ให้เม็ดสไตรีนกลับมารวมตัวกัน

2.6.3 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ [7]

พอลิสไตรีนมีความหนาแน่น 1.04-1.06 g/cm^3 มีโครงสร้างเป็นแบบอะแทกติก และมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) หรือไม่มีความเป็นผลึกเลย พอลิสไตรีนที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติกสามารถเตรียมได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนตตา เช่น *n*-butyllithium แต่สมบัติไม่มีอะไรดีกว่าโครงสร้างแบบอะแทกติกมากนัก ดังนั้นจึงไม่มีการผลิตพอลิสไตรีนแบบไอโซแทกติกในเชิงพาณิชย์

พอลิสไตรีนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิด ได้แก่ ตัวทำละลายจำพวกอะโรเมติก ไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน และโทลูอีน เป็นต้น ตัวทำละลายจำพวกคลอรีเนต

ไฮโดรคาร์บอน เช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) คลอโรฟอร์ม (CHCl_3) ไตรคลอโรเอทีลีน ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) คลอโรเบนซีน (Ar-Cl) และ 1,2-ไดคลอโรเบนซีน (Ar-2Cl) เป็นต้น ตัวทำละลายจำพวกคีโตน เช่น เมทิลเอทิลคีโตน ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$) แต่ไม่ละลายในอะซีโตน และตัวทำละลายจำพวกเอสเทอร์ เช่น เอทิลอะซิเตต ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) แต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว เช่น เฮกเซน และเฮปเทน เป็นต้น

พอลิสไตรีนมีสมบัติเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีทั่วไปเช่นเดียวกับไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์อื่นๆ แต่สามารถทนกรดแก่ และเบสแก่ทั่วไปได้ดี อีกทั้งสามารถทนกรดเฮไลด์ ตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์ทั่วไป อย่างไรก็ตาม สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์นี้จะลดลง ถ้าพอลิเมอร์สัมผัสกับแสงแดดที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานๆ (เช่น อาจเปลี่ยนเป็นสีเหลืองและเกิดรอยแตกได้)

สมบัติของพอลิสไตรีนที่ทำให้ได้รับความสนใจในเชิงการค้า คือขึ้นรูปง่าย โดยเฉพาะด้วยการฉีดแบบ (injection molding) และพอลิสไตรีนหลังการเติมสาร เช่นพลาสติกไซเซออร์ แอนติออกซิแดนท์ สเตบิลไลเซออร์ที่เหมาะสมแล้ว จะสามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์มากมาย เช่น เป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้า ดำปากกา ลูกกลิ้ง ไม้บรรทัด ภาชนะ ขวดบรรจุอาหาร ของเด็กเล่น และโฟม เป็นต้น

2.7 สารเติมแต่ง (Fillers) [9]

สารเติมแต่ง หมายถึง สารอื่นๆ ที่ใส่ลงไปในยาง เพื่อลดต้นทุนในการผลิต หรือปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้น เช่น เขม่าดำ แคลเซียมคาร์บอเนต และซิลิกา เป็นต้น สารเติมแต่งที่ใส่ลงไป ในยาง เพื่อวัตถุประสงค์ต่างๆ ดังนี้

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

การแบ่งชนิดของสารเติมแต่งตามการผลิต แบ่งได้เป็น 5 ชนิด

1. สารเติมแต่งที่มีตามธรรมชาติ หรือจากผลพลอยได้จากธรรมชาติ แล้วนำมาบดให้ละเอียด ซึ่งได้แก่

- แคลเซียมคาร์บอเนตจากหินปูน เปลือกหอย และชอล์ก

- แคลเซียมและแมกนีเซียมซิลิเกตจากแป้งทัลคัม
 - ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica)
2. สารเติมแต่งตามธรรมชาติที่ร่อนแยกความละเอียด เช่น คาโอลิน
 3. สารเติมแต่งที่ได้จากวิธีการตกตะกอน เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ไฮเดรตซิลิกา อะลูมิเนียมซิลิเกต โซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และไฮเดรตอะลูมิเนียมออกไซด์
 4. สารเติมแต่งในรูปของเขม่าหรือผงฝุ่น เช่น เขม่าดำ ซิงก์ออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์
 5. สารเติมแต่งประเภทที่มีการทำปฏิกิริยาที่ผิว เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัม และ ซิลิกา ที่ทำปฏิกิริยาที่ผิวหรือขอบผิว ผลิตภัณฑ์ที่นำสารเติมแต่งดังกล่าวมาทำปฏิกิริยาที่ผิว เพื่อให้สารเติมแตงนั้นเกาะติดแน่นกับยาง ซึ่งทำให้ยางมีสมบัติกายภาพที่ดีขึ้น

การแบ่งชนิดของสารเติมแต่งตามลักษณะแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเม็ด (particulated fillers)
 - สารเสริมแรง (reinforce fillers) เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยให้ยางมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น คือ มีความทนแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความทนการฉีกขาดสูง เป็นต้น แต่ถ้าเพิ่มปริมาณของสารเติมแต่งมากขึ้นจะทำให้ยางมีความต้านทานการกระดอนลดลง สารเติมแต่งประเภทนี้ส่วนใหญ่มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 180-600 Å เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเขม่า เช่น เขม่าดำ และซิลิกา เป็นต้น
 - สารกึ่งเสริมความแข็งแรง (semireinforcing fillers) เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยเสริมความแข็งแรงของยางได้บ้าง สารเติมแต่งเหล่านี้มีขนาดอนุภาคปานกลาง เช่น อะลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และคาโอลิน เป็นต้น
 - สารช่วยลดต้นทุนการผลิต (diluent fillers) สารเติมแต่งประเภทนี้ไม่เสริมประสิทธิภาพความแข็งแรงให้กับยาง มีราคาถูก มีอนุภาคขนาดใหญ่ตั้งแต่ 100 Å ขึ้นไป เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัม และแบเรียมซัลเฟต เป็นต้น สารเติมแต่งประเภทนี้จะทำให้สมบัติทางกายภาพบางอย่างลดลง เช่น ความทนแรงดึง ความทนการฉีกขาด และความต้านทานการสึกหรอ แต่ปรับปรุงสมบัติบางอย่างให้ดีขึ้น เช่น ทำให้ความแข็ง และมอดูลัสดีขึ้น ทำให้กระบวนการแปรรูปง่าย ลดการพองของยาง และช่วยลดต้นทุนการผลิตเพราะมีราคาถูก

นอกจากนี้ สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเม็ด ยังแบ่งได้เป็นชนิดที่มีสีดำและชนิดที่ไม่ใช่สีดำ ซึ่งเขม่าดำเป็นสารเติมแต่งชนิดที่มีสีดำที่นิยมใช้กันมาก ส่วนสารเติมแต่งชนิดที่ไม่ใช่สีดำที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ ซิลิกา

2. สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous fillers)

- แอสเบสทอส (asbestos) เป็นเส้นใยที่ได้จากธรรมชาติ ช่วยเพิ่มสมบัติในด้านความทนทานต่อเปลวไฟ หรือความร้อนของยาง

- ผงเยื่อไม้ (wood flour) ได้จากการบดไม้ให้มีขนาดเล็ก มักใช้เป็นสารเติมแต่งในยางประเภทเกรดต่ำ สารเติมแต่งประเภทนี้ไม่มีผลต่อการคงรูปของยาง ถ้าใช้ในปริมาณมากจะทำให้ยางแข็งขึ้น และช่วยลดอัตราการหดตัวของยาง

3. สารเติมแต่งที่มีลักษณะเป็นเรซิน (resinous fillers)

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

2.8 ซิลิกา (Silica) [10]

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

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

2. ซิลิกาที่ได้จากการตะกอน (precipitated silica) โดยการนำทรายมาละลายในด่างให้กลายเป็นสารประกอบซิลิเกต จากนั้นจึงตกตะกอนเอาซิลิกาออกมาล้างและทำให้แห้งจะได้ซิลิกาผง ซึ่งมีน้ำอยู่ในอนุภาค ซิลิกาที่ได้มีขนาดตั้งแต่ 100-400 \AA

ซิลิกาชนิดนี้เป็นสารเติมแต่งที่เสริมความแข็งแรงให้กับยางที่นิยมใช้มากที่สุด โดยทำให้ยางมีความทนแรงดึง การฉีกขาด และการสึกหรอ นอกจากนี้ยังทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปมักใช้กับการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการลักษณะโปร่งแสงและมีสีสวย

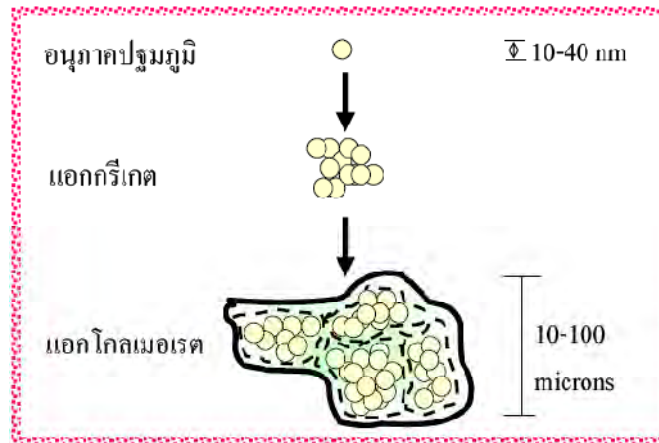
3. ซิลิกาที่เตรียมได้จากการเผาไหม้ (furnace silica) ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง SiCl_4 กับไอน้ำในเปลวไฟของไฮโดรเจน และออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1,400 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวให้ซิลิกาออกมา มีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงเสริมความแข็งแรงได้ดีมาก ทำให้ยางมีความทนแรงดึง การฉีกขาด และการสึกหรอ ซิลิกาชนิดนี้มีราคาแพงมากมักใช้เพื่อวัตถุประสงค์พิเศษกับยางซิลิโคน เป็นต้น

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

ปัจจุบันการใช้สารเติมแต่งอนินทรีย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานของพอลิเมอร์กำลังได้รับความสนใจ และถูกนำมาใช้ในทางการค้าเพิ่มมากขึ้น โดยสารอนินทรีย์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรที่นิยมใช้ ได้แก่ ซิลิกา ไททาเนียมไดออกไซด์ และอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

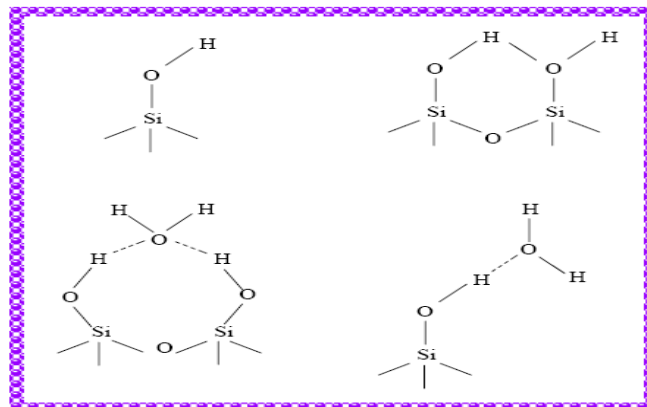
2.9 ปัญหาของการใช้นาโนซิลิกาเป็นสารเติมแต่ง [11, 12]

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



รูปที่ 2.6 โมเดลแสดงลักษณะโครงสร้างของซิลิกา [11]

การจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกานี้จะทำให้การกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์เกิดได้ยาก เป็นผลทำให้ประสิทธิภาพของการเป็นสารเสริมแรงลดลง นอกจากนี้ โครงสร้างบนพื้นผิวของซิลิกาประกอบด้วยหมู่ซิลานอลปกคลุมอยู่อย่างหนาแน่น (4-5 หมู่ต่อ 100 \AA) ซึ่งหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกานี้จะเกาะอยู่ในหลายลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.7



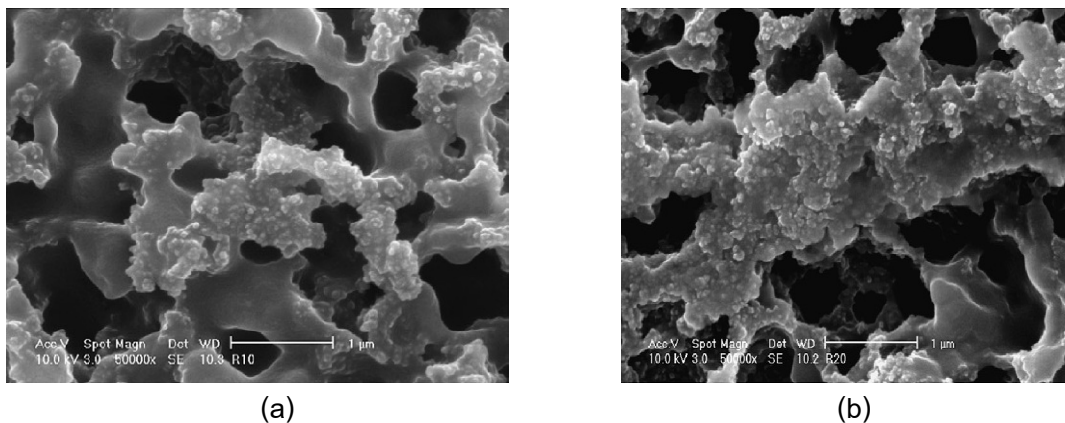
รูปที่ 2.7 ลักษณะของหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา [11]

หมู่ซิลานอลนี้จะทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกัน (filler-filler interaction) ซิลิกาจึงอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ที่เรียกว่า 'แอกโกลเมอเรต' เพราะอันตรกิริยาที่ยึดซิลิกาเข้าด้วยกันได้แก่ พันธะไฮโดรเจน (H-bonds) ซึ่งมีความแข็งแรงค่อนข้างมาก ด้วยเหตุนี้ ซิลิกาจึงแตกตัว (disperse) และกระจายตัว (distribute) ในยางได้ยาก สำหรับในกรณีที่เติมซิลิกาลงไปในยางในปริมาณค่อนข้างมากกลุ่มก้อนของซิลิกาจะเข้ามาอยู่ใกล้กันมากจนทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาด้วยกันเองเกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า "โครงสร้างตาข่ายของสารเติมแต่ง" (filler-filler network) ซึ่งโครงสร้างตาข่ายของสารเติมแต่งนี้จะทำให้ยาง

คอมพาวด์มีความหนืดสูงขึ้น ทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปด้วยความยากลำบากและทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการผลิตมากยิ่งขึ้น

นอกจากนี้ หมูซีลีซานอลบนพื้นผิวซีลีกายังสามารถดูดความชื้นจากอากาศได้ดี โดยในสภาพการเก็บรักษาทั่วไปแล้ว ซีลีกาจะมีความชื้น 4-7% (ปริมาณความชื้นเปลี่ยนแปลงไปตามความชื้นของสิ่งแวดล้อม) ความชื้นที่จับอยู่กับหมูซีลีซานอลบนพื้นผิวซีลีกา นอกจากทำให้ซีลีกาแตกตัวและกระจายตัวในยางได้ยากขึ้นเล็กน้อยแล้ว ยังส่งผลต่อปฏิกิริยาของยางได้อีกด้วย ถ้าปริมาณความชื้นในซีลีกาสูงขึ้น เวลาที่ใช้ในการคงรูปยางในระบบที่ใช้กำมะถันจะยาวขึ้น เพราะซีลีกาที่อิมมิดด้วยน้ำจะหน่วงปฏิกิริยาของรูป นอกจากนี้ หมูซีลีซานอลเหล่านี้สามารถดูดซับสารเร่งวัลคาไนซ์ที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น DPG รวมถึงสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี (Zn complex) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นวัลคาไนซ์ การดูดซับดังกล่าวทำให้สารเร่งวัลคาไนซ์ หรือสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีมีปริมาณลดลง ซึ่งจะส่งผลทำให้ยางมีระดับของการคงรูปลดลงด้วย

Peng และคณะ [13] ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติและซีลีกาโดยใช้การผสมแบบเลเทกซ์ โดยใช้ซีลีกาที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 14 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิว $200 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ ผสมกับยางธรรมชาติในปริมาณ 0.5-8.5 wt% และใช้พอลิไดแอลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ [poly(diallyldimethylammonium chloride), PDDA] เป็นสารเชื่อมประสาน จากผลการทดลอง พบว่า สมบัติความทนแรงดึง มอดุลัส และความทนแรงฉีกขาดได้รับการปรับปรุงเมื่อเติมนาโนซีลีกาลงไปที่ปริมาณต่ำกว่า 4% และที่ปริมาณนาโนซีลีกาสูงกว่า 4% ซีลีกาเริ่มจับกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้น (รูปที่ 2.8) ส่งผลให้สมบัติต่างๆ ลดลง ทั้งนี้ขึ้นกับการกระจายตัวของอนุภาคซีลีกาในยางธรรมชาติ กล่าวคือ การกระจายตัวที่ดีมีผลทำให้การปรับปรุงทั้งสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนเพิ่มมากขึ้น



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

ปัจจุบันเทคนิคการห่อหุ้มอนุภาคของสารอนินทรีย์ด้วยพอลิเมอร์กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งนี้เพราะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพของวัสดุที่ถูกห่อหุ้ม เพิ่มการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ลดความเป็นพิษของสารอนินทรีย์ และสามารถเก็บและขนส่งได้สะดวก [14] ด้วยเหตุนี้ การห่อหุ้มซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนด้วยพอลิเมอร์ เช่น พอลิสไตรีน (polystyrene) สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิต ซึ่งการสังเคราะห์นาโนคอมพอสิตสามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

2.10 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) [7]

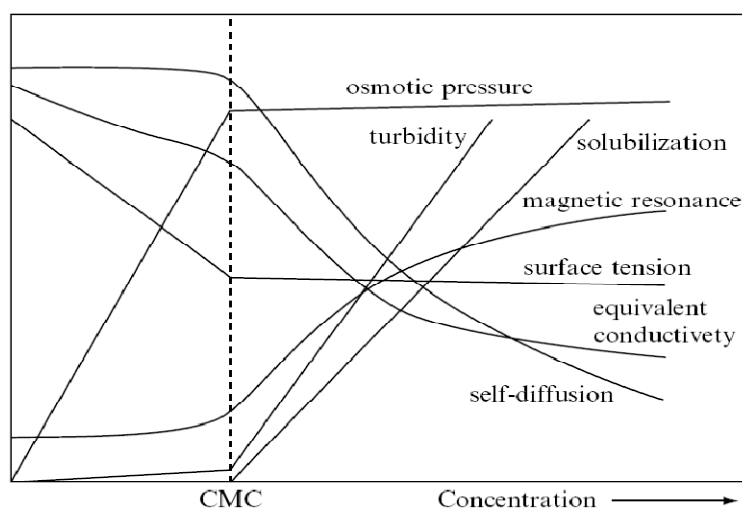
กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเป็นกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดิคัล (free radical polymerization) แบบหนึ่งที่ยิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สำคัญหลายชนิด เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly (vinyl chloride), PVC] พอลิไวนิลแอะซีเตต [Poly (vinyl acetate), PVA] และพอลิคลอโรพรีน (polychloroprene) เป็นต้น โดยอิมัลชันหรือเลเทกซ์ (latex) ที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เช่น สี กาว สารเคลือบผิว และน้ำยาขัดพื้น เป็นต้น

ส่วนประกอบในระบบของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. มอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ (water-insoluble monomer) หรือละลายน้ำได้น้อยมาก เช่น บิวตะไดอีน, สไตรีน, อะคริโลไนไตรล์, ไวนิลแอะซีเตต และไวนิลคลอไรด์
2. ตัวกลางสำหรับการกระจาย โดยส่วนมากใช้น้ำเป็นตัวกลาง
3. สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

4. สารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำ (water soluble initiator) (เช่น โซเดียมเปอร์ซัลเฟต, NaPS) หรือสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) (เช่น 2,2'-อะโซบิโซไโซบิวทีโรไนไตรล์, AIBN)

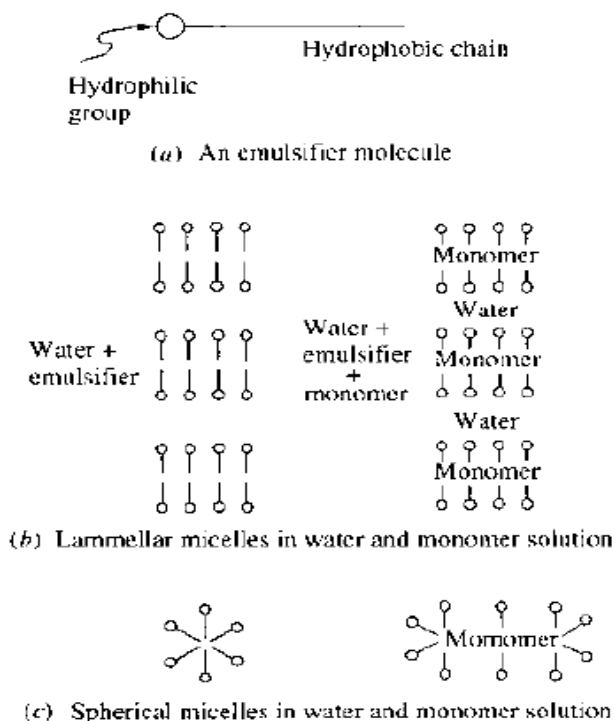
สารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญมากในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนหัวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic head) และส่วนหางซึ่งเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic tail) สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นชนิดแอนไอออนิก (anionic surfactants) เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate, SDS) โดยเมื่อละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำ สมบัติทางกายภาพของสารละลายที่ได้ เช่น ความดันออสโมติก (osmotic pressure) สภาพการนำ (conductivity) ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity) และแรงตึงผิว (surface tension) จะเปลี่ยนแปลงไปจากสมบัติเดิมของน้ำ โดยรูปที่ 2.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้นเชิงโมลาร์ของสารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำ พบว่า ที่ระดับความเข้มข้นหนึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงความชันของสมบัติต่างๆ อย่างทันทีทันใด ซึ่งความเข้มข้นนี้ เรียกว่า ความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤต (Critical micelle concentration, CMC)



รูปที่ 2.9 ค่า CMC และสมบัติทางกายภาพของสารละลายสารลดแรงตึงผิว [15]

เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเล็กน้อยในน้ำ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะกระจายไปทั่วอย่างอิสระ และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นสูงกว่า Critical micelle concentration (CMC) (CMC หมายถึง ความเข้มข้นต่ำสุดของสารลดแรงตึงผิวซึ่งอยู่ในรูปไมเซลล์) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวกันในลักษณะเป็นกลุ่มคอลลอยด์เล็กๆ เรียกว่า ไมเซลล์ (micelles)

โดยค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 0.001-0.1 โมลต่อลิตร และรูปแบบของไมเซลล์แสดงไว้ในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [16]

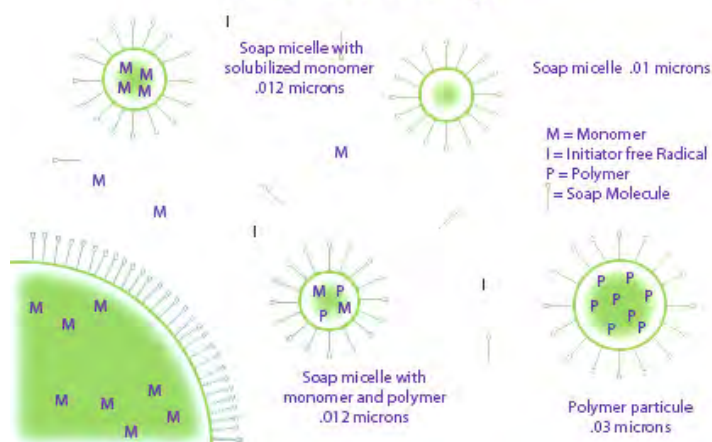
ไมเซลล์ทั่วไปมีขนาด 2-10 นาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 50-150 โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่จัดตัวในรูปไมเซลล์อยู่ในลักษณะที่หันปลายไม่ชอบน้ำเข้าด้านในของไมเซลล์และหันปลายไฮดรอนิกออกทางตัวกลางที่เป็นน้ำ

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

1. วัฏภาคของน้ำที่มีมอนอเมอร์และสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่เล็กน้อย
2. หยดมอนอเมอร์ที่อยู่ค่อนข้างเสถียร
3. ไมเซลล์ที่อิมัลชันด้วยมอนอเมอร์ ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าหยดมอนอเมอร์มาก แต่มี

จำนวนมากกว่ามาก องค์ประกอบของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.11

Mechanism of emulsion polymerization (Harkins theory)



รูปที่ 2.11 องค์ประกอบของระบบอิมัลชัน [17]

เมื่อเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้เข้าสู่ระบบ ฟรีเรดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารริเริ่มปฏิกิริยาจะสามารถทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในระบบได้ทั้ง 3 ภูมิภาค ภายในระบบ คือ

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

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

เมื่อฟรีเรดิคัลแพร่เข้าไปในไมเซลล์กระบวนการเริ่มปฏิกิริยาและการขยายขนาดจะเกิดขึ้นทันที ซึ่งในขณะเดียวกันจะมีการบ่อนมอนอเมอร์จากแหล่งอื่นๆ คือ จากหยดมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำเข้าสู่ไมเซลล์นี้ ขนาดของไมเซลล์จะขยายใหญ่ขึ้นควบคู่ไปกับการขยายขนาดของพอลิเมอร์ (ซึ่งขณะนี้เรียกว่าอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์) จึงจำเป็นต้องมี

โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มเข้ามาเพื่อคงความเสถียรของไมเซลล์ ซึ่งทำโดยดึงจากไมเซลล์อื่นๆ ที่ไม่ได้มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ การขยายขนาดจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ ในอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์จนกว่าฟรีแรดิคัลอื่นจะแพร่เข้าไปยังอนุภาคนั้นเพื่อดำเนินขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัว หรือฟรีแรดิคัลของพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบถ่ายทอดสู่มอนอเมอร์อื่นและแพร่ออกจากอนุภาคนั้น

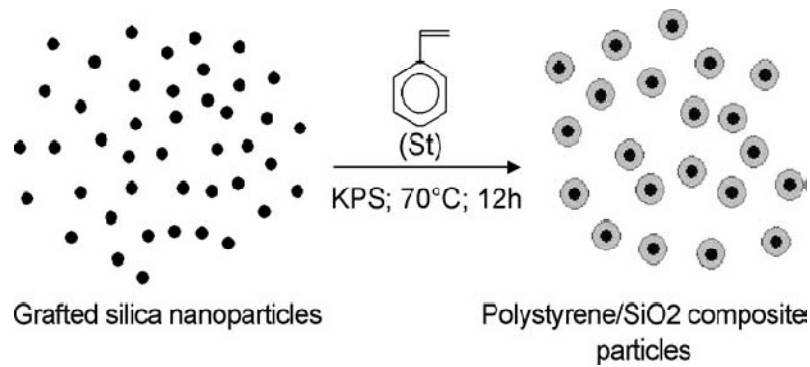
ข้อดีของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. ความหนืดต่ำตลอดปฏิกิริยา
2. การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่าย
3. พอลิเมอร์ที่ได้อยู่ในรูปของอิมัลชันหรือเลเทกซ์ สามารถนำไปใช้ได้ทันทีโดยไม่ต้องนำไปผ่านกระบวนการตกตะกอน
4. ได้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเป็นพอลิเมอร์ (% conversion) สูง
5. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก โดยพอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมี การกระจายขนาดอนุภาคที่แคบ

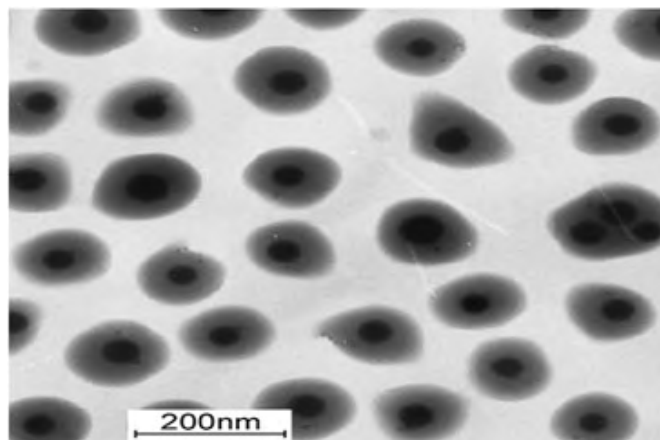
ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. การกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากพอลิเมอร์อิมัลชันทำได้ยาก
2. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ (มากกว่า 100 นาโนเมตร)

Ding และคณะ [14] ได้ทำการห่อหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยพอลิเอสไตรีนผ่านกระบวนการเกิด พอลิเมอร์แบบ 'อิมัลชัน' อิมัลชัน (*in situ* emulsion polymerization) รูปที่ 2.12 แสดงกระบวนการห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยพอลิเอสไตรีน โดยการดัดแปรอนุภาคนาโนซิลิกาด้วยกรดโอเลอิก (oleic acid) เพื่อให้พันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) ของกรดโอเลอิกสร้างพันธะโควาเลนต์กับหมู่ซิลานอล (silanol groups) บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา และเป็นส่วนหนึ่งของของการเกิดพอลิเมอร์ร่วม (copolymer) กับ เอสไตรีนมอนอเมอร์ ได้เป็นพอลิเอสไตรีนห่อหุ้มอนุภาคของซิลิกา และมีโครงสร้างเป็นแบบ core-shell ดังแสดงในรูปที่ 2.13

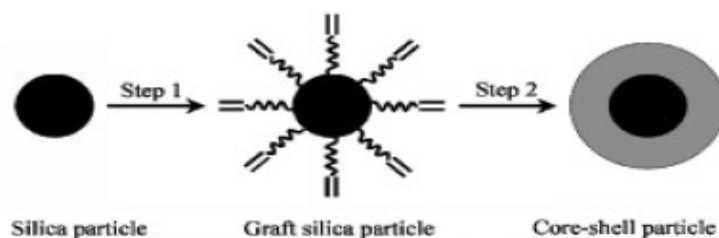


รูปที่ 2.12 กระบวนการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาด้วยพอลิสไตรีน



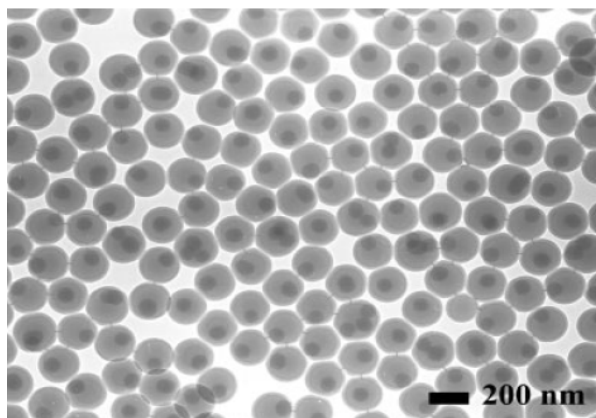
รูปที่ 2.13 สัณฐานวิทยาแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอสิต

Zhang และคณะ [18] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) โดยใช้ซิลิกาที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 120-181 nm และดัดแปรผิวซิลิกาด้วย 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) โดยใช้โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (KPS) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา (initiator) และโซเดียมโดเดซิลเบนซีนซัลโฟเนต (SDBS) เป็นสารลดแรงตึงผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตแบบ core-shell ของซิลิกา/พอลิสไตรีน

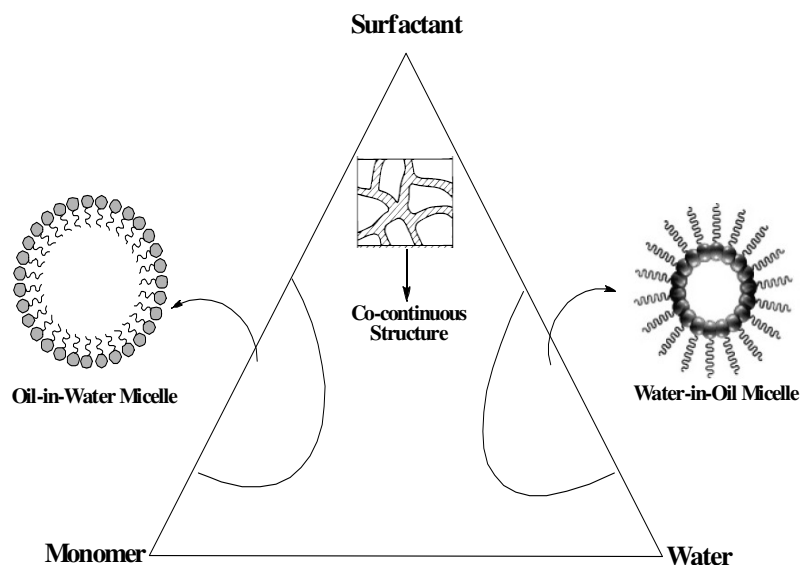
จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า อนุภาคนาโนคอมพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบ core-shell ดังแสดงในรูปที่ 2.15 โดยความหนาของเปลือกหุ้มขึ้นกับปริมาณมอนอเมอร์ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคขึ้นกับขนาดของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ถูกการกราฟต์ และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 2.15 โครงสร้างแบบ core-shell ของอนุภาคนาโนคอมพอลิเมอร์

2.11 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) [19]

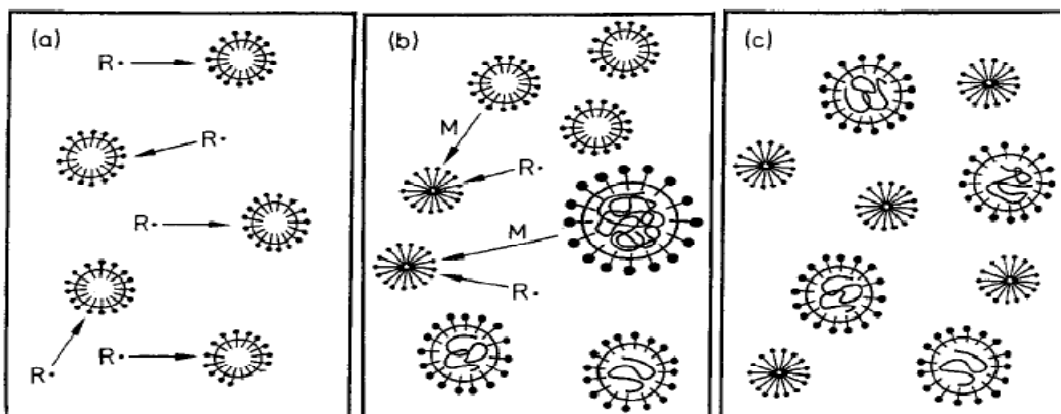
ไมโครอิมัลชัน คือ ของเหลวสองชนิดที่ไม่สามารถผสมผสานกันได้ โดยมีเสถียรภาพทางเทอร์โม-ไดนามิกส์ มีความเป็นไอโซโทรปิก และมีความใส ซึ่งประกอบด้วยน้ำ น้ำมัน และสารลดแรงตึงผิว ในระบบไมโครอิมัลชันที่มีปริมาณน้ำมากกว่าน้ำมันจะเกิดไมเซลล์แบบ oil-in-water (o/w) และในระบบที่มีปริมาณน้ำมันมากกว่าน้ำจะเกิดไมเซลล์แบบ water-in-oil (w/o) ซึ่งระบบทั้งสองจะมีหยดน้ำมันเล็กๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 1 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แผนภาพเฟสของ isotropic microemulsion [19]

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Stoffer และคณะ [20] โดยใช้เมทิลอะคริเลต (methyl acrylate) มอนอเมอร์ในการศึกษาระบบอิมัลชันดังกล่าวเป็นระบบแบบน้ำในน้ำมัน (water-in-oil system, W/O) กล่าวคือ มีเฟสกระจาย (dispers phase) ได้แก่ เอเควียสเฟสที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำมันซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) ปัจจุบันกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากสามารถใช้เตรียมพอลิเมอร์เลเทกซ์ที่มีอนุภาคขนาดระดับนาโนเมตรได้ และพอลิเมอร์ที่ได้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้ในงานหลายๆ ด้าน เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymer) พอลิเมอร์ซัพพอร์ตสำหรับการประสานไอออนของโลหะ (polymeric support for binding metal ions) และอนุภาคคอลลอยด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลากหลายสำหรับใช้งานในด้านวัสดุพอลิเมอร์ทางการแพทย์ อย่างไรก็ตาม กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันเป็นวิธีที่ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก และบางครั้งมากกว่าปริมาณมอนอเมอร์ [2.21-2.26]

โดยกลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 2.17 ซึ่งในระบบประกอบด้วยน้ำ มอนอเมอร์ สารเริ่มปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิว



รูปที่ 2.17 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน [27]

กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. รูปที่ 2.17(a) แสดงขั้นเริ่มปฏิกิริยา (initiation) โดยระบบประกอบด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำ มอนอเมอร์ไมเซลล์ (monomer micelles) และฟรีเรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยา ($R\cdot$) โดยปฏิกิริยาของการเกิดพอลิเมอร์เริ่มขึ้นเมื่อฟรีเรดิคัลเคลื่อนเข้าไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในมอนอเมอร์ไมเซลล์

2. รูปที่ 2.17(b) แสดงขั้นขยายขนาด (propagation) ของพอลิเมอร์ภายในไมเซลล์ว่าง (empty micelles) และทำให้มอนอเมอร์ไมเซลล์เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ (polymer micelle) นอกจากนี้ มอนอเมอร์ (M) ในมอนอเมอร์ไมเซลล์และที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์ไมเซลล์อาจแพร่เข้าสู่ไมเซลล์ และทำปฏิกิริยากับฟรีเรดิคัลของสารเริ่มปฏิกิริยาที่ถูกจับโดยไมเซลล์ว่างเกิดเป็นพอลิเมอร์ไมเซลล์ได้เช่นกัน

3. รูปที่ 2.17(c) แสดงขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) โดยฟรีเรดิคัลที่มีในระบบถูกทำให้หมดไปด้วยกระบวนการสิ้นสุดการขยายขนาดของสายโซ่พอลิเมอร์ (chain termination process)

Leong และ Candau [28] ได้รายงานการเกิดพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันของอะคริลามิด (acrylamide) ในโทลูอีน ซึ่งทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กและน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก แต่ต้องใช้อัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่สูงกว่าระบบอิมัลชันทั่วไป เนื่องจากในระบบมีไมเซลล์เป็นจำนวนมากจึงจำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณมากกว่า สารลดแรงตึงผิวเหล่านั้นนอกจากมีราคาแพงแล้ว ยังมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิว

ออกจากระบบภายหลังจากการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลงทำได้ยาก และต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูงอีกด้วย นอกจากนี้ ร้อยละของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

โดยทั่วไปแล้ว การเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันต่างจากการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน เพราะระบบประกอบด้วยหยดไมโครอิมัลชันขนาดระดับนาโนเมตรที่มีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์ และหยดเล็กๆ เหล่านี้มีอนุภาคของพอลิเมอร์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 10-50 นาโนเมตร) บรรจุอยู่ โดยแต่ละอนุภาคของพอลิเมอร์ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เพียง 2-3 โมเลกุลเท่านั้น นอกจากนี้ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (10^6 - 10^7 g mol⁻¹) อีกด้วย [2.21-2.26]

ข้อดีของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน คือ

1. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดเล็ก (น้อยกว่า 50 นาโนเมตร)
2. ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

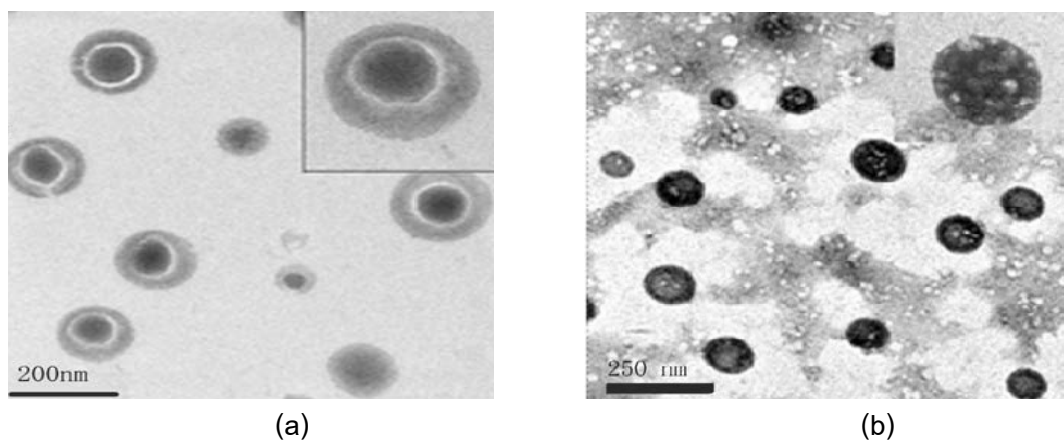
ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน คือ

1. อัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ต่อสารลดแรงตึงผิวต่ำ (น้อยกว่า 1)
2. ปริมาณการเกิดพอลิเมอร์ต่ำ (น้อยกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก)

Perez-Carrillo และคณะ [29] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคพอลิสไตรีน/พอลิบิวทิลอะคริเลต ซึ่งมีโครงสร้างแบบ core-shell ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชันแบบสองขั้นตอน (two-stage emulsion or microemulsion polymerization) โดย SDS และโดเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียม โบรไมด์ (DTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิวในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน ตามลำดับ โดยใช้โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (KPS) และไฮโดรคลอไรด์ (V-50) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในระบบอิมัลชันและไมโครอิมัลชัน ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า อนุภาคพอลิสไตรีน/พอลิบิวทิลอะคริเลตที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยต่ำกว่าแบบอิมัลชัน (น้อยกว่า 30 นาโนเมตร) และมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าแบบอิมัลชัน (มากกว่า 2×10^6 g/mol) จึงส่งผลให้อนุภาคพอลิสไตรีน/พอลิ-บิวทิลอะคริเลตที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมี modulus ความแข็งแรง และความแข็งมากกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

Xu และคณะ [30] ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน โดยทำการดัดแปรผิวซิลิกาด้วยสารประกอบซิลีน γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (MSMA) และใช้โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็น

สารริเริ่มปฏิกิริยา และโซเดียมโตนเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว จากผลการทดลอง พบว่าการดำเนินปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่เป็นกรดทำให้พื้นผิวอนุภาคซิลิกาที่มีความเป็นประจุเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้อนุภาคนาโนคอมพอสิตมีอนุภาคซิลิกาเพียงอนุภาคเดียวเป็นแกน (core) ดังแสดงในรูปที่ 2.18(a) และการดำเนินปฏิกิริยาภายใต้ภาวะที่เป็นเบสทำให้ความเป็นประจุบนพื้นผิวอนุภาคซิลิกาเพิ่มขึ้นนำไปสู่การเกิดโครงสร้างแบบเซลล์ูลารีในอนุภาคนาโนคอมพอสิต ดังแสดงในรูปที่ 2.18(b)



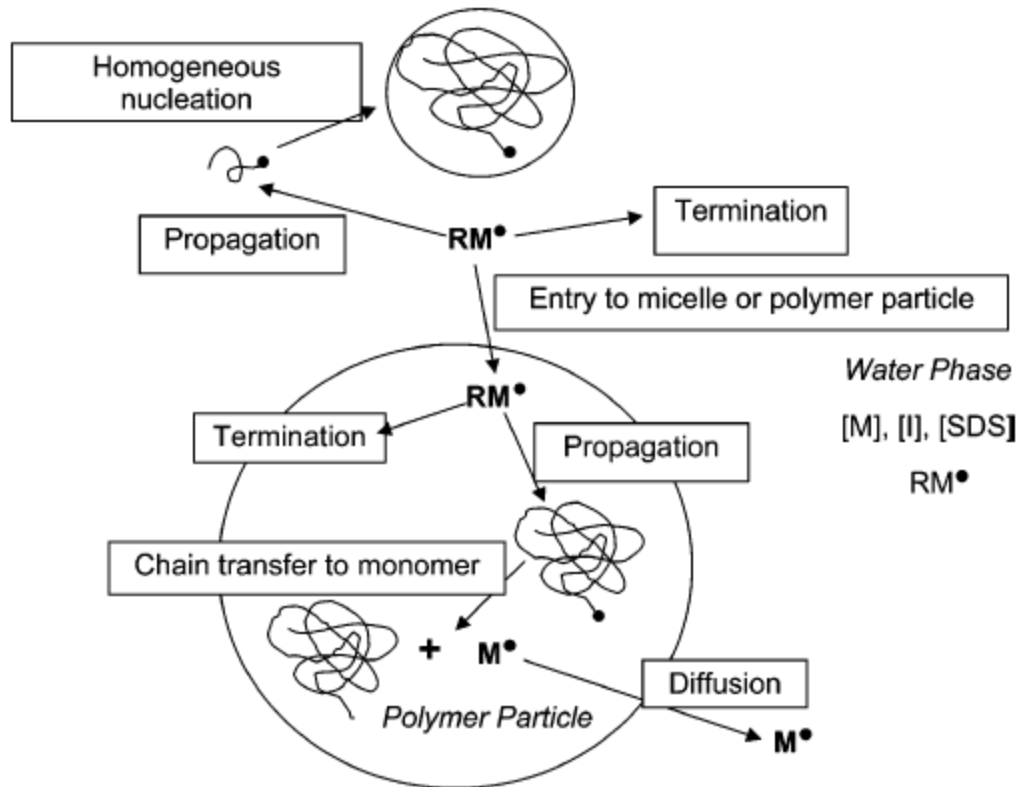
รูปที่ 2.18 อนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลต

2.12 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (Differential microemulsion polymerization)

การเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันเป็นการปรับปรุงกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันให้ใช้สารลดแรงตึงผิวลดลง โดยยังสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรและควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย อีกทั้งร้อยละผลได้ของพอลิเมอร์ในอิมัลชันมากกว่าร้อยละผลได้ของพอลิเมอร์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน [31-34] ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คล้ายการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน กล่าวคือ ในระบบแรกเริ่มประกอบด้วยน้ำ สารลดแรงตึงผิว และสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงที่อุณหภูมิที่กำหนด จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงไปในระบบที่ละหยด ไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวจะแย่งกันดึงมอนอเมอร์เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ได้ง่ายกว่าเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน จึงทำให้เทคนิคนี้สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จำเป็นต้องใช้ให้มีค่าต่ำ

กว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติได้ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย

รูปที่ 2.19 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโคร-อิมัลชันที่นำเสนอโดย He และคณะ [32] ซึ่งภายในระบบก่อนเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสารเริ่มปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และสารลดแรงตึงผิวร่วม (co-surfactant)



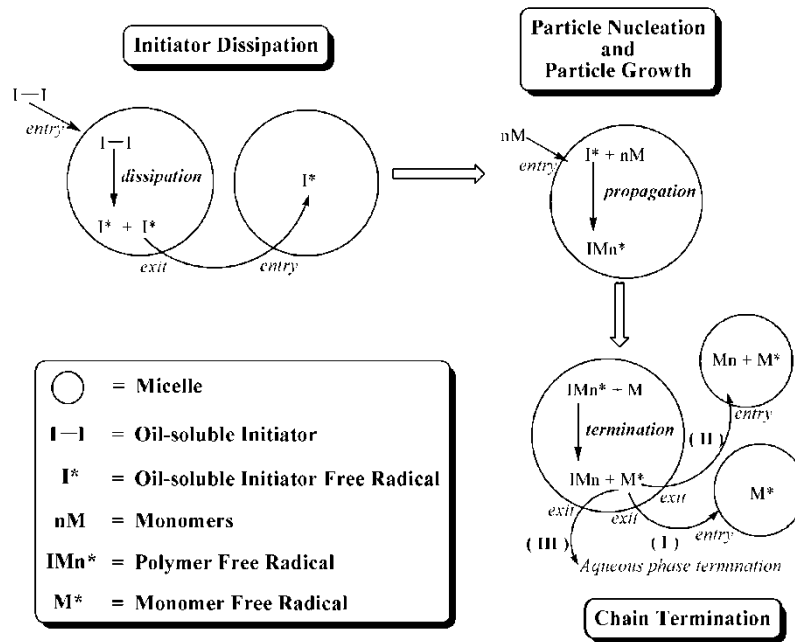
รูปที่ 2.19 กลไกการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการเกิดแบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

โดยสารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวในเฟสน้ำกลายเป็นเรดิคัลปฐมภูมิ ซึ่งแบ่งส่วนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ป้อนเข้าสู่ระบบด้วยการหยดอย่างต่อเนื่องเกิดเป็นมอนอเมอร์เรดิคัล (RM^\bullet) และขยายเป็น พอลิเมอร์เรดิคัล ดังแสดงในรูปที่ 2.20 ซึ่งพอลิเมอร์เรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดในเฟสน้ำจนได้ความยาวสายโซ่วิกฤติ (critical chain length) และตกตะกอนโดยการเคลื่อนเข้าไปอยู่ในไมเซลล์เกิดเป็นอนุภาคของพอลิเมอร์ กลไกดังกล่าวนี้เรียกว่าการเกิดอนุภาคแบบเนื้อเดียวกัน (homogeneous nucleation) นอกจากนี้ RM^\bullet ยังสามารถเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในไมเซลล์ที่บวมตัวด้วยมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์กลไกนี้เรียกว่าการเกิดอนุภาคแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous nucleation) ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ฟรีเรดิคัล

เหล่านี้จะขยายขนาดต่อไป และสายโซ่พอลิเมอร์จะสิ้นสุดการขยายภายหลังการเกิด chain transfer ไปยังมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์แรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer และมอนอเมอร์แรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer (M) สามารถเริ่มต้นเกิดพอลิเมอร์ต่อไปได้ หรือแพร่ออกสู่เฟสน้ำ เนื่องจากมีขนาดที่เล็กมาก [31]

He และ Pan [34] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา และโซเดียมโคเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว จากผลการทดลอง พบว่าการสังเคราะห์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน นอกจากได้พอลิสไตรีนที่มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 50 นาโนเมตร (ประมาณ 20 นาโนเมตร) ยังใช้สารลดแรงตึงผิวปริมาณน้อยกว่าวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันมาก

Norakankorn และคณะ [35] ได้สังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้ AIBN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) และใช้โซเดียมโคเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 1-3 ล้าน และมีขนาดอนุภาคประมาณ 20-30 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังได้เลเทกซ์ของพอลิเมทิล-เมทาคริเลต ที่มีปริมาณของแข็งสูงถึงร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวจะทำให้การเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) สูงขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนของมอนอเมอร์ต่อน้ำไม่มีนัยสำคัญใดๆ ต่อ %conversion ในงานวิจัยนี้สามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวให้ต่ำลงได้ถึง 1/130 ของปริมาณมอนอเมอร์โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวต่อน้ำก็ลดลงอยู่ที่ 1/600



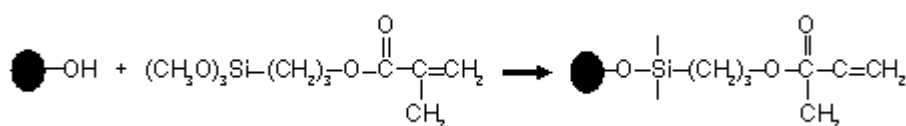
รูปที่ 2.20 กลไกการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน [35]

2.13 การเพิ่มการยึดติดระหว่างอนุภาคอินทรีย์/พอลิเมอร์ [36]

ปัญหาในการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาในระดับนาโนด้วยพอลิเมอร์ คือ การแยกเฟสระหว่างอนุภาคซิลิกาและพอลิเมอร์ ซึ่งวิธีเพิ่มการยึดเกาะระหว่างอนุภาคอินทรีย์และพอลิเมอร์อาจทำได้ 5 วิธี คือ

1. การใช้พอลิเมอร์ที่มีอันตรกิริยา (พันธะแวนเดอร์วาล, พันธะไดโพล และพันธะไฮโดรเจน) กับอนุภาคอินทรีย์
2. การยึดติดด้วยพันธะโควาเลนต์ของชั้นอินทรีย์บนผิวของอนุภาคอินทรีย์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสม (compatibilizer) ของพื้นผิวอนุภาค/พอลิเมอร์
3. ทำการห่อหุ้มอนุภาคด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์เทคนิคพิเศษ เช่น กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน
4. การยึดติดของหมู่ฟังก์ชันบนอนุภาคที่สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับพอลิเมอร์
5. การยึดติดของหมู่เริ่มปฏิกิริยาบนผิวอนุภาคสำหรับการกราฟต์สายโซ่พอลิเมอร์

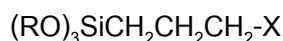
Yu และคณะ [37] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิลิกา/พอลิสไตรีนนาโนคอมพอสิต ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน โดยใช้ซิลิกาขนาดอนุภาค 10 ± 5 นาโนเมตร ซึ่งก่อนการห่อหุ้มอนุภาคนาโนซิลิกาจำเป็นต้องดัดแปรผิวของซิลิกาด้วย 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) ซึ่งเป็นสารคู่ควบซิลเลน (silane coupling agent) เพื่อให้หมู่ซิลินอลของซิลิกาทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบซิลเลนผ่านพันธะโควาเลนต์ของ O-Si ทำให้เกิดพันธะคู่บนผิวของซิลิกาและสามารถทำปฏิกิริยากับ สไตรีนเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 จากผลการทดลอง พบว่าซิลิกาที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรผิวจะไม่มีพอลิสไตรีนมากราฟต์บนผิวของซิลิกาเลย ขณะที่ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรผิวมีพันธะคู่ที่สามารถทำปฏิกิริยากับ สไตรีนเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ และได้โครงสร้างแบบ core-shell ที่มีซิลิกาเป็นแกนกลาง (core) และพอลิสไตรีนเป็นเปลือกหุ้ม (shell) ที่มีอย่างหนาแน่น



รูปที่ 2.21 การปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลเลน

2.14 สารคู่ควบประเภทซิลเลน (Silane coupling agent) [38]

สารคู่ควบซิลเลน คือ สารเคมีที่ประกอบด้วยซิลิกอนเป็นโครงสร้างพื้นฐานและมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา 2 ชนิดภายในโมเลกุลเดียว คือ หมู่ฟังก์ชันอินทรีย์และอินทรีย์ โครงสร้างโดยทั่วไปของสารคู่ควบซิลเลนเป็นดังนี้

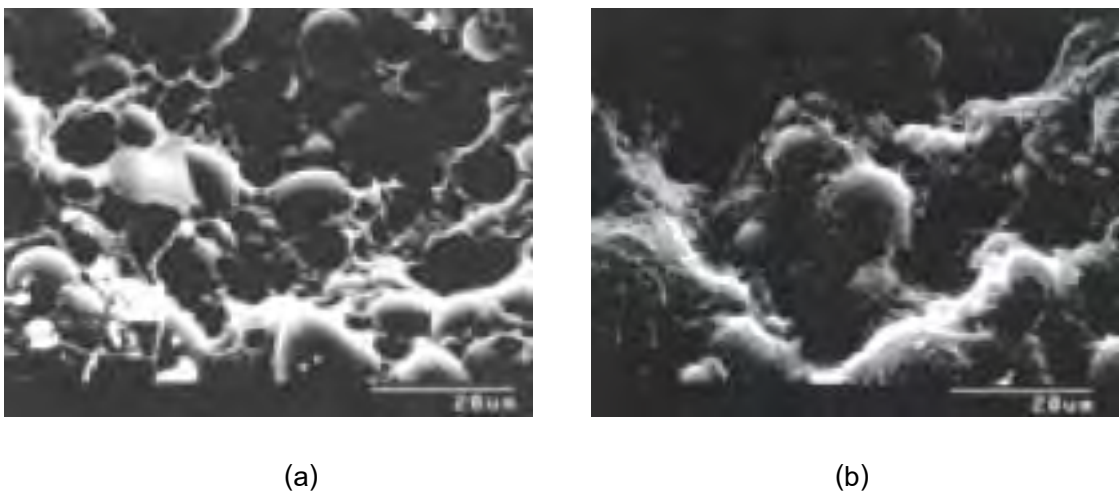


โดยที่ RO คือ หมู่ไฮโดรไลซ์ เช่น เมทอกซี เอทอกซี หรืออะซิโทกซี

X คือ หมู่ออร์แกนิกฟังก์ชัน เช่น อะมิโน เมทาคริลอกซี และอีพอกซี เป็นต้น

สารคู่ควบซิลเลนจะทำปฏิกิริยาที่ผิวหน้าระหว่างสารอินทรีย์ (เช่น แก้ว เหล็ก หรือแร่) และสารอินทรีย์ (เช่น พอลิเมอร์อินทรีย์ หรือสารยึดติดระหว่างผิว) เพื่อสร้างพันธะระหว่างสาร 2 ชนิดที่ไม่เหมือนกัน

เมื่อพอลิเมอร์ถูกเสริมแรงด้วยเส้นใยแก้วหรือแร่ธาตุอนินทรีย์อื่นๆ พื้นที่ที่อยู่ระหว่างผิวหน้าของพอลิเมอร์และสารอนินทรีย์จะยึดติดกันด้วยแรงทางกายภาพและเคมี ซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการยึดติด ความแข็งแรง สัมประสิทธิ์การขยายตัว และระยะเวลาการเก็บรักษาสมบัติของผลิตภัณฑ์ เมื่อเกิดการเข้าทำปฏิกิริยาของน้ำต่อผิวที่ชอบน้ำ (hydrophilic surface) ของสารเสริมแรงที่เป็นสารอนินทรีย์ จะสามารถทำลายพันธะระหว่างพอลิเมอร์และสารเสริมแรงได้ แต่สารคู่ควบซีเลนสามารถสร้างพันธะที่ทนทานต่อน้ำทำให้พันธะแข็งแรงขึ้นและสามารถป้องกันการแตกแยกของผิวหน้าวัสดุคอมพอสิตระหว่างการใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 สัณฐานวิทยาของอีพอกซีเรซินที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดย

(a) ไม่ใช้สารคู่ควบซีเลน (b) ใช้สารคู่ควบซีเลน

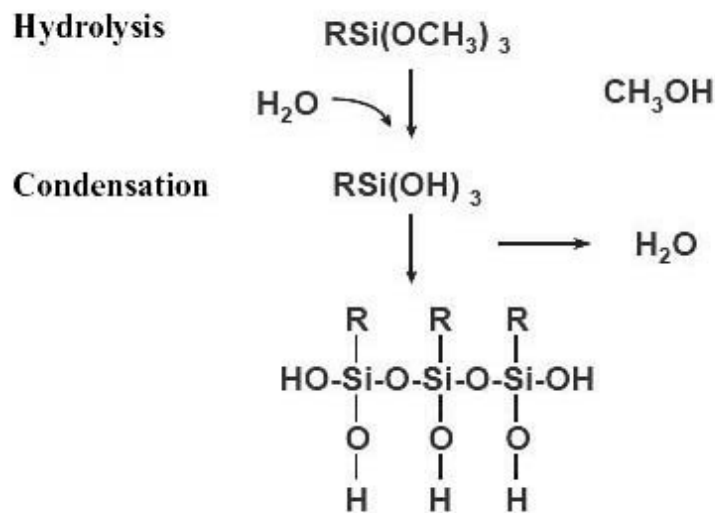
จากรูปที่ 2.22(a) พบว่า อนุภาคของซิลิกาปรากฏให้เห็นบนอีพอกซี แต่เมื่อใช้สารคู่ควบซีเลนดังรูปที่ 2.22(b) อีพอกซีสามารถเคลือบบนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาได้ดีขึ้นซึ่งสามารถเห็นได้อย่างชัดเจน

ในวัสดุคอมพอสิต สารคู่ควบซีเลนสามารถเพิ่มความแข็งแรงของการยึดติด และทำให้วัสดุทนต่อความชื้น หรือสิ่งแวดล้อมทั่วไปได้ และยังมีประโยชน์อื่นๆ อีกหลายประการดังนี้

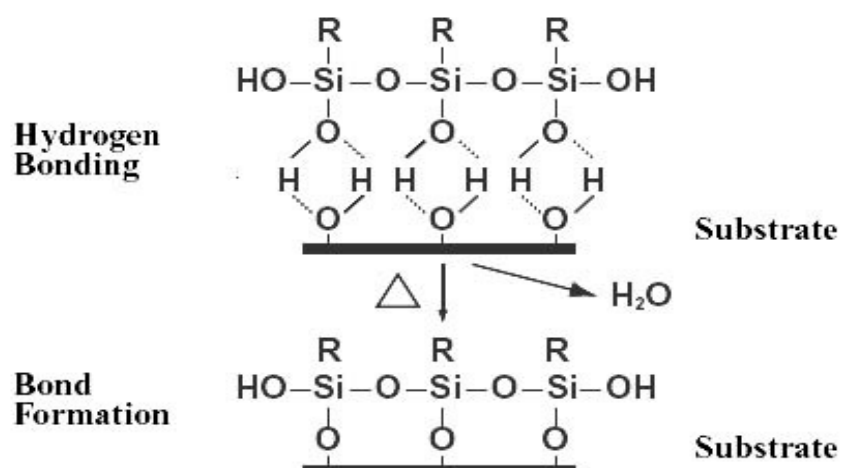
1. ทำให้การเปียกผิว (wetting) ของเมทริกซ์บนวัสดุอนินทรีย์ดีขึ้น
2. ทำให้คอมพอสิตมีความหนืดต่ำระหว่างการขึ้นรูป
3. ทำให้คอมพอสิตมีผิวเรียบ
4. ทำให้คอมพอสิตมีความใสเพิ่มขึ้น

2.14.1 การสร้างพันธะของสารคู่ควบซีเลนกับสารอนินทรีย์

สารคู่ควบซีเลนประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันอนินทรีย์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา 3 หมู่ อยู่บนซิลิกอน (โดยทั่วไป ได้แก่ เมทอกซี เอทอกซี หรือแอซีทอกซี) ซึ่งสามารถเกิดพันธะได้ดีกับหมู่โลหะไฮดรอกซิล โดยหมู่อัลคอกซีบนซิลิกอนจะถูกไฮโดรไลซ์เป็นซิลานอลเมื่อเติมน้ำเข้าสู่ปฏิกิริยาหรือน้ำจากพื้นผิวของสาร อนินทรีย์ เมื่อซิลานอลเกิดโคออร์ดิเนตกับหมู่โลหะไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของสาร อนินทรีย์จะเกิดพันธะ ออกเซนขึ้นและมีการกำจัดน้ำออก ดังแสดงในรูปที่ 2.23 และ 2.24



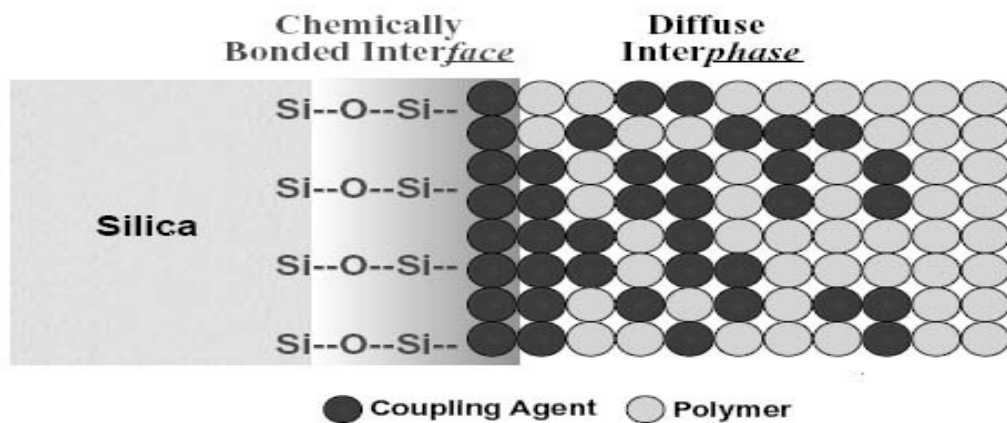
รูปที่ 2.23 ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของอัลคอกซีซีเลน



รูปที่ 2.24 การเกิดพันธะที่พื้นผิวของสารอนินทรีย์

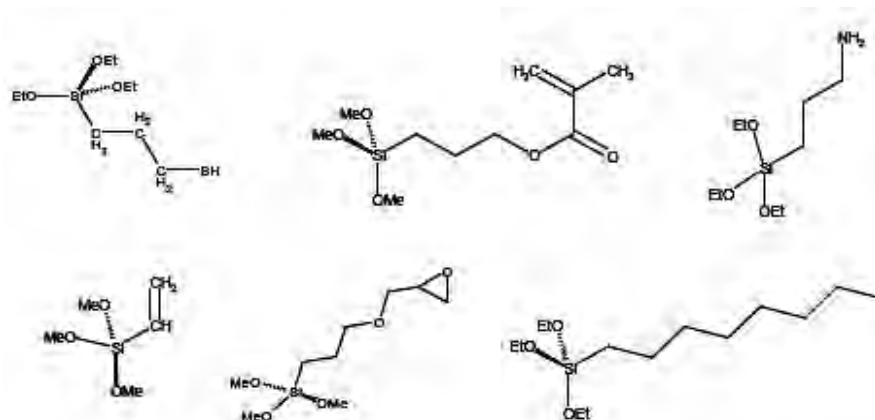
2.14.2 การสร้างพันธะของสารคู่ควบซิลีนกับพอลิเมอร์

การสร้างพันธะระหว่างสารคู่ควบซิลีนกับพอลิเมอร์ค่อนข้างซับซ้อน ความว่องไวของเทอร์โมเซตพอลิเมอร์ควรเข้ากับความว่องไวของซิลีน เช่น อีพอกซีซิลีนหรืออะมีโนซิลีนจะเกิดพันธะกับอีพอกซีเรซิน อะมีโนซิลีนจะเกิดพันธะกับฟีนอลิกเรซิน หรือเมทาคริเลตซิลีนจะเกิดพันธะกับพอลิเอสเตอ์เรซินชนิดไม่อิ่มตัวที่เชื่อมกับพอลิสไตรีน สำหรับเทอร์โมพลาสติกการเกิดพันธะกับสารคู่ควบซิลีนสามารถอธิบายได้โดยการเกิดการแพร่ (inter-diffusion) หรือการแทรกซึม [inter-penetrating network (IPN)] ระหว่าง interphase ดังแสดงในรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 กลไกการเกิดพันธะแบบ inter-penetrating network (IPN)

ในการที่จะทำให้เกิดการแทรกซึมอย่างมีประสิทธิภาพ ซิลีนและเรซินต้องมีความเข้ากันได้ ซึ่งจะสามารถช่วยปรับปรุงวัสดุคอมพอสิตให้มีสมบัติที่ดีขึ้น ดังนั้น การเลือกใช้สารคู่ควบซิลีนที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน OR 3 หมู่ บนซิลิกอนควรจะเกิดพันธะได้ดีกับสารอนินทรีย์ โครงสร้างของสารคู่ควบซิลีนมีหลายชนิดดังแสดงในรูปที่ 2.26

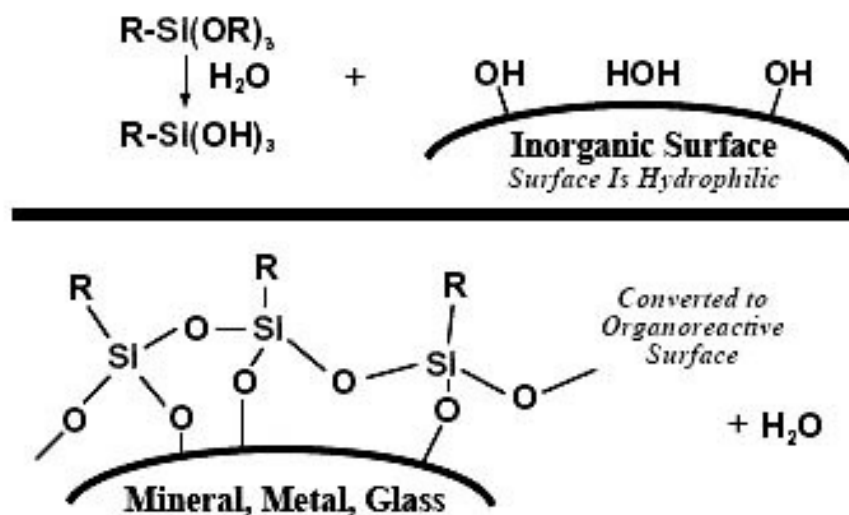


รูปที่ 2.26 โครงสร้างของสารคู่ควบซิลีนในแบบต่างๆ

2.14.3 การนำสารคู่ควบซีเลนไปประยุกต์ใช้

ออร์กาโนฟังก์ชันัลแอลคอกซีซีเลน สามารถคู่ควบพอลิเมอร์อินทรีย์กับวัสดุอนินทรีย์ได้ ดังนั้น จึงได้มีการนำสารคู่ควบซีเลนไปใช้ในการปรับปรุงผิวของสารเสริมแรงต่างๆ เช่น เส้นใยแก้ว เพื่อให้เข้ากันได้ดีกับพลาสติกและยาง ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งในระบบของพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซต และเทอร์โมพลาสติก สารตัวเติม เช่น ซิลิกา ไมกา หรือเคลย์ สามารถทำการปรับปรุงผิวก่อนเติมสู่ระบบหรือปรับปรุงผิวในขณะที่ดำเนินกระบวนการขึ้นรูป หรือเรียกว่า 'อิซิทีว' (*in situ*)

ปัจจุบันสารตัวเติมได้กลายเป็นสารเติมแต่งที่สำคัญให้กับพอลิเมอร์อินทรีย์หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวหน้าของแร่ธาตุส่วนใหญ่เป็นส่วนของที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และไม่สามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์อินทรีย์ อัลคอกซีซีเลนจึงเหมาะสมต่อการปรับปรุงพื้นผิวของแร่ธาตุเหล่านั้นเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้และการกระจายตัวในพอลิเมอร์ แร่ธาตุที่ประกอบด้วยซิลิกอนและหมู่อะลูมิเนียมไฮดรอกซิลบนผิวหน้าจะว่องไวในการเกิดพันธะกับอัลคอกซีซีเลนเป็นอย่างมาก การปรับปรุงผิวหน้าของแร่ธาตุด้วยออร์แกโนซีเลนแสดงดังรูปที่ 2.27 สารคู่ควบซีเลนสามารถปรับปรุงผิวซิลิกา เม็ดแก้ว ทราช ทัลค์ ไมกา เคลย์ และวอลลาสโทไนท์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่สารคู่ควบซีเลนไม่สามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงให้กับคาร์บอนแบล็ก กราไฟท์ และแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 2.27 การปรับปรุงผิวหน้าของสารตัวเติมด้วยสารคู่ควบซีเลน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. สไตรีนมอนอเมอร์ [มีส่วนผสมของสารยับยั้ง (inhibitor) 10-15 ส่วนในล้านส่วน (part per million, ppm)] ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทดาวเคมีคัล จำกัด (Dow Chemical Co., Ltd.)
2. น้ำยางธรรมชาติคอมพาวด์ (compounded natural rubber latex) จากบริษัทซีมอนยางพารา จำกัด (Zmon Rubber Co., Ltd.) ซึ่งมีองค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 3.1
3. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) ชนิดเกล็ด ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทคอกนิส (ประเทศไทย) จำกัด [Cognis (Thailand) Co., Ltd.]
4. 2,2'-อะโซบิสไอโซบิวทีโรไนไตรล์ (2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสยามเคมีคัล จำกัด (Siam Chemical Industry Co., Ltd.)
5. เมทานอล เกรดที่ใช้ทั่วไป (practical grade)
6. ซิลิกา (silica) ที่มีขนาดอนุภาค 15-20 นาโนเมตร จากบริษัทซิกมา-อัลดริช จำกัด (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
7. 3-เมทาคริลอออกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน (3- methacryloxypropyltrimethoxy-silane methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTMS) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทดาวคอร์นิง จำกัด (Dow Corning Co., Ltd.)
8. น้ำกลั่น

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติคอมพาวด์

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
เนื้อยางแห้งในน้ำยางธรรมชาติ (ความเข้มข้น 60%)	100
โปแตสเซียมโอเลต (potassium oleate)	0.2
โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide)	0.5
ซัลเฟอร์ (sulphur)	1.5
ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต (zinc diethyl dithiocarbamate)	1.0
แอนติออกซิแดนต์ (antioxidant)	1.0
ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide)	1.0
แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate)	30

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมนาโนเลทเท็กซ์

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

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมชั้นทดสอบ

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

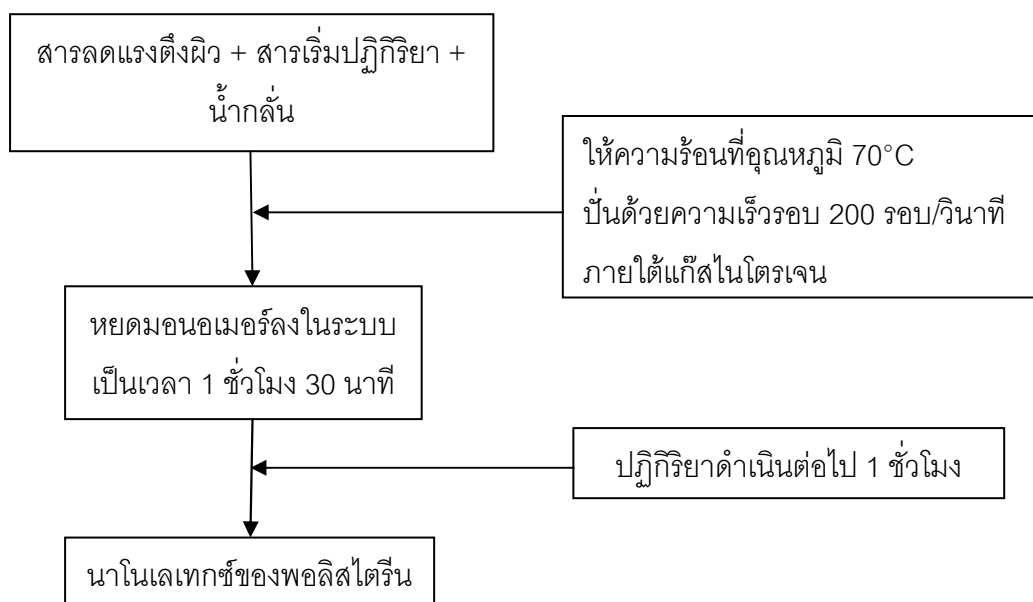
3.2.3 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบสมบัติ

1. เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic Light Scattering Analyzer, DLS) รุ่น Nano-series ZX (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
2. พูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FTIR) รุ่น NICOLET 6700 (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) รุ่น JEOL JEM-2100 (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-6400 (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
5. เครื่องทดสอบความทนแรงดึง (Tensile Testing Machine) Instron Corporation Series IX Automated Materials Testing System 6.05 รุ่น 1011 (สถาบันวิจัยยางกรมวิชาการเกษตร)
6. เครื่องทดสอบความแข็ง (hardness tester) แบบ Shore A รุ่น durometer hardness system shore A (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
7. เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer, TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851^o (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
8. เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) รุ่น METTLER TOLEDO 861^o (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
9. เครื่องทดสอบการติดไฟ (Flammability Tester) รุ่น Atlas 45^o Automatic Flammability Tester (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
10. เครื่องวัดปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในการทำให้เกิดการเผาไหม้ (Limiting Oxygen Index, LOI) รุ่น Stanton Redcroft (ภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีน

ขั้นตอนการสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีน ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 3.1 ปริมาณสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 (สูตรที่ 1)



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีน

การเตรียมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนเริ่มจากนำสารลดแรงตึงผิว (SDS) 8 กรัม สารริเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) 0.12 กรัม และน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร ใส่ลงใน glass reactor ที่มีการต่อ double jacket condenser และควบคุมอุณหภูมิด้วย hot plate (ดังแสดงในรูปที่ 3.2) และให้ความร้อนภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอที่อัตราเร็วในการหมุนของแท่งแม่เหล็ก 150 รอบ/นาที ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนโดยทำการจ่ายแก๊สไนโตรเจนผ่านหลอดนำแก๊สเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่ระดับกึ่งกลางความสูงของสารละลายทั้งหมดในเครื่องปฏิกรณ์ (ดังแสดงในรูปที่ 3.3) เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 70 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยุดสไตรีนมอนอเมอร์ที่ละหดยเล็กน้อย อย่างสม่ำเสมอโดยใช้ dropping funnel (ดังแสดงในรูปที่ 3.4) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จนหมด (22.5 กรัม) จากนั้นให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส พร้อมการกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อให้สไตรีน มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิสไตรีน อย่างสมบูรณ์ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์นาโนลาเท็กซ์ของพอลิสไตรีน



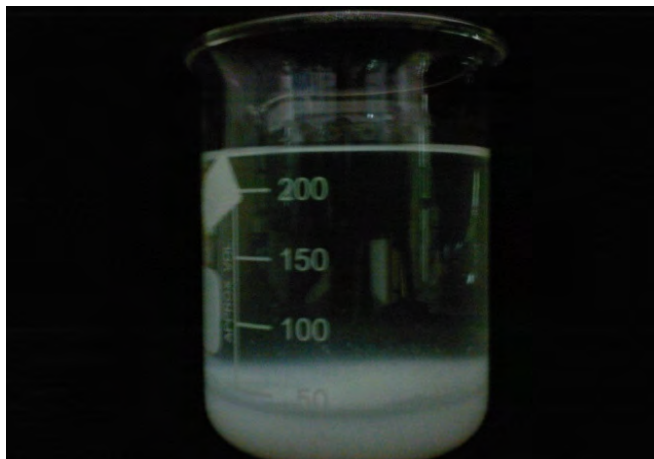
รูปที่ 3.3 การติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ เครื่องควบคุม และท่อ นำแก๊ส



รูปที่ 3.4 การติดตั้ง dropping funnel เพื่อหยดสไตรีนมอนอเมอร์

3.3.2 การแยกพอลิสไตรีนออกจากรานาโนเลเทกซ์

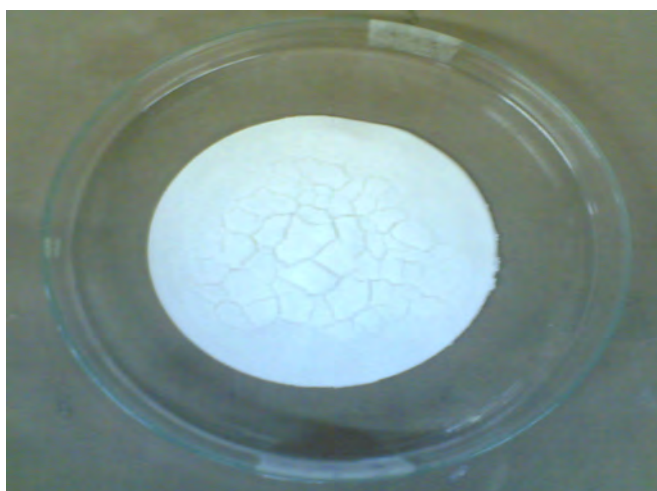
นำนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.3.1 ซึ่งบรรจุอยู่ใน glass reactor ไปทำให้ตกตะกอนโดยใช้เมทานอลปริมาณมากเกินพอ (รูปที่ 3.5) ตั้งทิ้งไว้ให้ตกตะกอนประมาณ 5-10 นาที แล้วกรองด้วยเครื่องกรองระบบสุญญากาศ (รูปที่ 3.6) และล้างสารลดแรงตึงผิวและโพลิโกเมอร์ด้วยน้ำกลั่นและเมทานอลอย่างละ 1 ลิตร นำตะกอนของพอลิสไตรีนที่แยกได้ (รูปที่ 3.7) ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.5 การตกตะกอนพอลิเอทิลีนไดออกไซด์ด้วยเมทานอลที่มากเกินไป



รูปที่ 3.6 การล้างและกรองอนุภาคระดับนาโนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ



รูปที่ 3.7 ตะกอนของพอลิเอทิลีนไดออกไซด์ก่อนนำไปอบ

3.3.3 การปรับปรุงผิวอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลิโคน

นำน้ำกลั่น 800 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ เติมกรดแอสติกลงไปจนมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ 4.5 จากนั้นเติมสารละลายเจือจางของ MPTMS (ความเข้มข้น 0.5%) ปริมาณ 4 กรัม ในสารละลายกรดแอสติกที่เตรียมได้ โดยกวนส่วนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กไปพร้อมๆ กัน เมื่อเติมสารละลายเจือจางของสารคู่ควบซิลิโคนจนหมด ทำการกวนส่วนผสมต่อไปอีก 30 นาที จนได้สารละลายใสเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงค่อยๆ เติมนุภาคนาโนซิลิกา (ขนาด 10-20 นาโนเมตร) ปริมาณ 13.33 กรัม (ปริมาณของ MPTMS : ซิลิกาเท่ากับ 0.3:1) ในส่วนผสมแล้วกวนต่ออีก 1 ชั่วโมง นำส่วนผสมที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (การปรับปรุงผิวอนุภาคของซิลิกาใช้วิธีของบริษัท Dow Corning)

3.3.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวอนุภาคนาโนซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารคู่ควบซิลิโคน

วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยสารคู่ควบซิลิโคน (MPTMS) ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700 (รูปที่ 3.8)



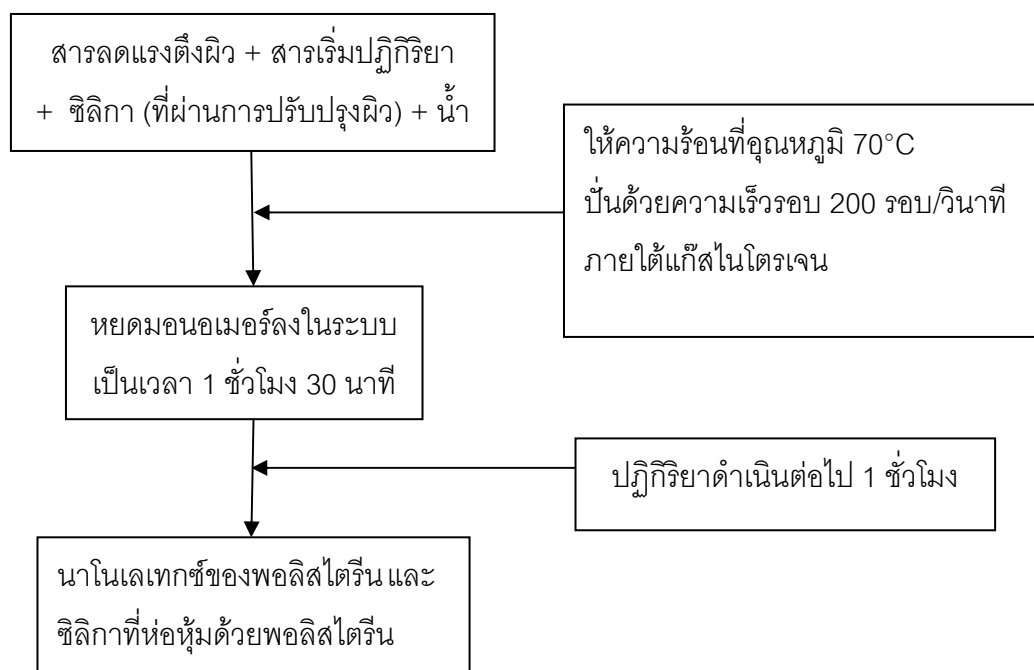
รูปที่ 3.8 Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700

3.3.5 การสังเคราะห์นาโนเลทเทจซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

ขั้นตอนการสังเคราะห์นาโนเลทเทจซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 3.9 และปริมาณสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 (สูตรที่ 2 และ 3)

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์นาโนเลทเทจซ์

สูตร	SDS (g)	MMA (ml)	AIBN (g)	ซิลิกาที่ปรับปรุงผิว (g)	น้ำกลั่น (ml)
1	8	22.5	0.12	-	60
2	8	22.5	0.12	0.4	60
3	8	22.5	0.12	4.5	60



รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลทเทจซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

การเตรียมนาโนเลทเทจซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน เริ่มจากนำสารลดแรงตึงผิว (SDS) สารเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) ซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยสารคู่ควบซิลีน (MPTMS) และน้ำกลั่นใส่ลงใน glass reactor โดยใช้อัตราส่วนตามที่กำหนดในตารางที่ 3.2 (สูตรที่ 2 และ 3) จากนั้นให้ความร้อนภายใต้การกวนด้วยแท่งแม่เหล็กอย่างสม่ำเสมอที่อัตราเร็ว 150 รอบต่อนาที

ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยส่งแก๊สไนโตรเจนผ่านหลอดนำแก๊สเข้าสู่ glass reactor ซึ่งมีการต่อ double jacket condenser และควบคุมอุณหภูมิด้วย hot plate ที่ระดับกึ่งกลางความสูงของสารละลายทั้งหมดในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 70 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยดสไตรีนมอนอเมอร์ที่ละลายอย่างสม่ำเสมอด้วย dropping funnel เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จนหมด จากนั้นให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง

3.3.6 การแยกพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนออกจากรานาโนเลเทกซ์

นำนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.3.5 ซึ่งบรรจุอยู่ใน glass reactor ไปทำให้ตกตะกอนด้วยเมทานอลปริมาณมากเกินพอ ตั้งทิ้งไว้ให้เพื่อให้ตกตะกอนประมาณ 5-10 นาที แล้วกรองด้วยเครื่องกรองระบบสุญญากาศ และล้างสารลดแรงตึงผิวและไอโซโกลเมอร์ด้วยน้ำกลั่นและเมทานอลอย่างละ 1 ลิตร นำตะกอนของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่แยกได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

3.3.7 การวิเคราะห์นาโนเลเทกซ์

3.3.7.1 เปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield) ของพอลิสไตรีนในนาโนเลเทกซ์

เปอร์เซ็นต์ผลได้ของพอลิสไตรีนในนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้จากข้อ 3.3.1 คำนวณได้จากสมการที่ 3.1

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

โดยเปอร์เซ็นต์ของแข็งหาได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของแข็ง (\% solid)} = \frac{\text{น้ำหนักของพอลิสไตรีนในนาโนเลเทกซ์}}{\text{น้ำหนักของนาโนเลเทกซ์ (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

และเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์หาได้จากสมการที่ 3.3

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

หมายเหตุ :

1. น้ำหนักของพอลิสไตรีนในนาโนเลเทกซ์ หาได้จากการตกตะกอนนาโนเลเทกซ์ในข้อ 3.3.2
2. น้ำหนักของมอนอเมอร์หาได้จากความหนาแน่นของสไตรีน (0.904) × ปริมาตรของสไตรีน
3. น้ำหนักของของผสมได้จากน้ำหนักของสไตรีนมอนอเมอร์ + SDS + AIBN + น้ำกลั่น

เปอร์เซ็นต์ผลได้ของพอลิสไตรีนในนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.5 คำนวณได้จากสมการที่ 3.4

$$\text{เปอร์เซ็นต์ผลได้ (\% yield)} = \frac{\text{เปอร์เซ็นต์ของแข็ง}}{\text{เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์}} \times 100 \quad (3.4)$$

โดยเปอร์เซ็นต์ของแข็งหาได้จากสมการที่ 3.5

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของแข็ง (\% solid)} = \frac{\text{น้ำหนักพอลิสไตรีนและ SiO}_2 \text{ ในนาโนเลเทกซ์}}{\text{น้ำหนักของนาโนเลเทกซ์ (g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

และเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์หาได้จากสมการที่ 3.6

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์} = \frac{\text{น้ำหนักของมอนอเมอร์ (g)}}{\text{น้ำหนักของของผสม (g)}} \times 100 \quad (3.6)$$

หมายเหตุ :

1. น้ำหนักพอลิสไตรีนและ SiO₂ ในนาโนเลเทกซ์หาได้จากการตกตะกอนนาโนเลเทกซ์ในข้อ 3.3.6
2. น้ำหนักของของผสมได้จากน้ำหนักของสไตรีนมอนอเมอร์ + SDS + AIBN + SiO₂ + น้ำกลั่น

3.3.7.2 ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค

นาโนเลเทกซ์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1 และ 3.3.5 ไปวิเคราะห์หา number-average diameter (D_n) และ intensity-average diameter (D_z) ด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX (รูปที่ 3.10) ของอนุภาคต่างๆที่อยู่ในนาโนเลเทกซ์ ซึ่งวิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคระดับนาโนได้ในช่วง 0.6-6000 นาโนเมตร



รูปที่ 3.10 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX

3.3.7.3 สันฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน

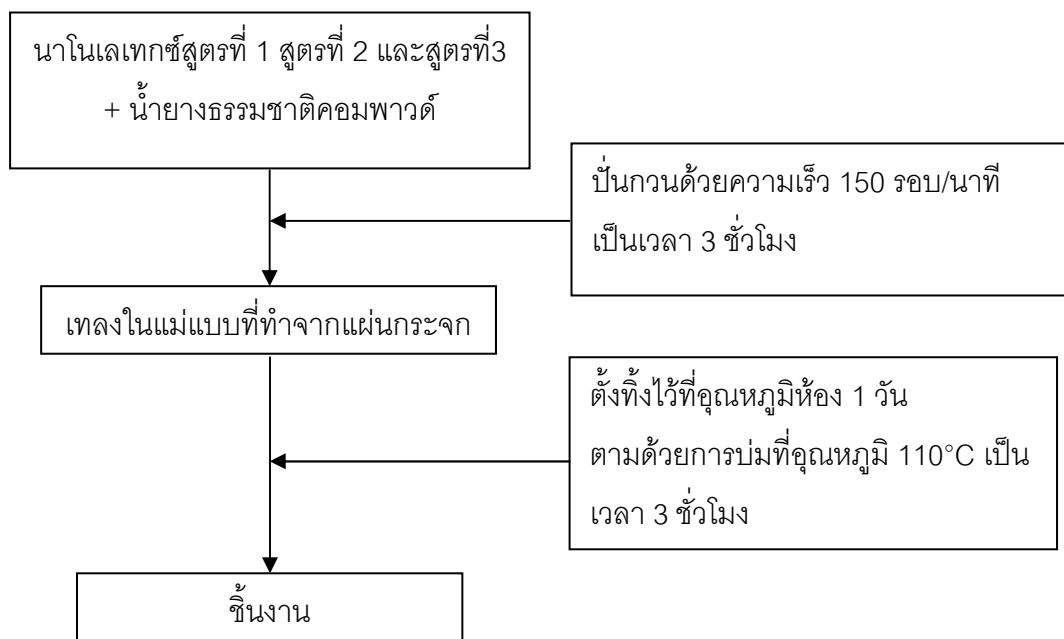
วิเคราะห์สันฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนด้วยเครื่องTransmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-2100 (รูปที่ 3.11) ซึ่งดำเนินการที่ 80 kV โดยทำการเจือจางนาโนเลเทกซ์ด้วยน้ำกลั่นจนมีความเข้มข้นประมาณ 0.1-0.5 wt% ก่อนวางตัวอย่างลงบนคอปเปอร์กริด แล้วจึงแต้มด้วยยูรานิลอะซิเตต (uranyl acetate) ทับลงไป เพื่อให้พอลิเมอร์สามารถเกิดปฏิกิริยากับแสงอิเล็กตรอนได้



รูปที่ 3.11 เครื่องTransmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-2100

3.3.8 การเตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ

ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติแสดงไว้ในรูปที่ 3.12 โดยปริมาณของสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ

ตารางที่ 3.3 ปริมาณของนาโนเลเทกซ์และน้ำยางธรรมชาติที่ใช้เตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ

ปริมาณน้ำยาง (ต่ออย่างร้อยละ ส่วน)	ปริมาณน้ำยางที่ ใช้จริง (g)	ปริมาณนาโนเลเทกซ์ สูตรที่ 1, 2, 3 (ต่ออย่างแห่งร้อยละส่วน)	ปริมาณนาโนเลเทกซ์ สูตรที่ 1, 2, 3 ที่ใช้จริง (g)
100	73.48	0	0
100	70.14	3	6.30
100	66.80	5	10.00
100	63.46	7	13.30
100	61.79	9	16.65

การเตรียมนาโนคอมพอสิตของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติเริ่มจากการนำน้ำยางธรรมชาติและนาโนเลทเท็กซ์ที่เตรียมได้ (สูตรที่ 1, สูตรที่ 2 และสูตรที่ 3) มาผสมกันตามอัตราส่วนที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 จากนั้นทำการปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนเชิงกล (รูปที่ 3.13) ด้วยความเร็ว 150 รอบ/นาทีเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อทำการปั่นเสร็จตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเทน้ำยางผสมลงในแม่แบบที่ทำจากแผ่นกระจกที่มีขนาด $20 \times 20 \times 0.15$ เซนติเมตร (รูปที่ 3.14) และตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน แล้วจึงทำการบ่ม (cure) ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ชิ้นงานสำหรับวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ต่อไป



รูปที่ 3.13 เครื่องปั่นกวนเชิงกล



รูปที่ 3.14 แม่พิมพ์ที่ทำจากแผ่นกระจกขนาด $20 \times 20 \times 0.15$ เซนติเมตร

3.3.9 การวิเคราะห์และทดสอบนาโนคอมพอสิตของพอลิไทรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ

3.3.9.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile properties)

การทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึงของนาโนคอมพอสิตเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D412 เพื่อหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength) เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% elongation at break) และมอดุลัสที่ความเครียด 300 เปอร์เซ็นต์ (modulus at 300% strain) โดยนำแผ่นยางที่เตรียมได้มาตัดเป็นรูปดัมเบลล์ (รูปที่ 3.15) ด้วยเครื่องตัด compress air sample cutter รุ่น SDAP-100-N (รูปที่ 3.16) และใช้เครื่อง Instron Testing Machine series IX รุ่น 1011 (รูปที่ 3.17) ในการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง กำหนดภาวะในการทดสอบ คือ ระยะดึง (gauge length) 25 มิลลิเมตร ขนาดของ load cell 1,000 นิวตัน ทำการยืดดึงด้วยอัตราเร็วคงที่เท่ากับ 500 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.15 ชิ้นงานรูปดัมเบลล์ของนาโนคอมพอสิตของพอลิไทรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ



รูปที่ 3.16 เครื่องตัดชิ้นงานรูปดัมเบลล์ compress air sample cutter รุ่น SDAP-100-N



รูปที่ 3.17 เครื่อง Instron Testing Machine รุ่น Instron IX-1011

3.3.9.2 ความแข็ง (Hardness)

การหาค่าความแข็งของชิ้นงานเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D2240 ด้วยเครื่อง Durometer hardness system Shore A (รูปที่ 3.18) ชิ้นงานที่ใช้ทดสอบควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร นอกจากนี้ ชิ้นงานต้องมีพื้นผิวเรียบและขนานกับพื้นผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนชิ้นงาน



รูปที่ 3.18 เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Shore A durometer hardness system shore A

3.3.9.3 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

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



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

3.3.9.4 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Property)

คุณสมบัติกลศาสตร์ของชิ้นงานสามารถหาได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer (DMA) ของ METTLER TOLEDO รุ่น 861° (รูปที่ 3.20) โดยใช้ตัวจับแบบ shear เพื่อจับชิ้นงานที่มีขนาด $5 \times 5 \times 1$ มิลลิเมตร ทดสอบภายใต้ความถี่ 1 Hz ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -80°C ถึง 120°C โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเหลวในการลดอุณหภูมิในการทดสอบ



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

3.3.9.5 อัตราการลุกลามไฟ (Flame spread rate)

สมบัติความทนไฟของนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีน/ซิลิกา/ยางธรรมชาติ สามารถตรวจสอบได้จากเครื่อง Atlas 45° automatic flammability tester (รูปที่ 3.21) ตามมาตรฐาน ASTM 1230 เพื่อทำการวัดอัตราการลุกลามไฟ (flame spread rate, FR) ขั้นตอนการทดสอบเริ่มจากนำชิ้นงานที่เตรียมได้มาตัดให้ได้ขนาดความกว้าง 5 เซนติเมตร และความยาว 16.5 เซนติเมตร และยึดชิ้นงานยางด้วย rack แล้วนำชิ้นงานยางที่ยึดด้วย rack มาทำการทดสอบโดยวาง rack บนเครื่องทดสอบด้วยมุมเอียง 45 องศา จากนั้นจุดไฟให้ได้ความยาวของเปลว 5/8 นิ้ว ที่บริเวณบนพื้นผิวเหนือปลายชิ้นงานยางด้านล่าง 19 มิลลิเมตร เป็นเวลา 20 วินาที และบันทึกเวลาที่เปลวไฟเคลื่อนที่ขึ้นไปถึง Stop Cord ซึ่งคิดเป็นระยะทาง 12.7 เซนติเมตร หรือ 5 นิ้ว โดยการคำนวณค่าอัตราการลุกลามไฟสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.7 ซึ่งมีหน่วย เซนติเมตร/วินาที

$$\text{อัตราการลุกลามไฟ (เซนติเมตร/วินาที)} = \frac{\text{ระยะทางการเคลื่อนที่ของเปลวไฟ (ซม.)}}{\text{เวลาที่เปลวไฟใช้ในการเคลื่อนที่ (วินาที)}} \quad (3.7)$$



รูปที่ 3.21 เครื่องทดสอบ Atlas 45° automatic flammability tester

3.3.9.6 การหาค่า Limiting Oxygen Index

ค่า Limiting Oxygen Index (LOI) คือ ปริมาณร้อยละของออกซิเจนต่ำที่สุดในภาวะบรรยากาศผสมระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนที่ทำให้วัสดุสามารถลุกไหม้ในแนวตั้งได้อย่างต่อเนื่องด้วยเครื่อง Limiting Oxygen Index Tester รุ่น Stanton Redcroft (รูปที่ 3.22) เหมาะสำหรับการใช้ตรวจสอบความสามารถในการติดไฟของวัสดุตามมาตรฐาน D 2363-91 ขั้นตอนการ

ทดสอบเริ่มจากนำชิ้นงานที่เตรียมไว้มาตัดให้ได้ขนาดความกว้าง 52 ± 5 มิลลิเมตร และความยาว 135-140 มิลลิเมตร หนา ≤ 10.5 มิลลิเมตร จากนั้นยึดชิ้นงานยางด้วย rack แล้วนำชิ้นงานยางที่ยึดด้วย rack มาทำการทดสอบ โดยการปรับค่าออกซิเจน จากนั้นนำไปจุดติดไฟ โดยให้เปลวไฟลดบริเวณส่วนสูงสุดของชิ้นงานยางจนกระทั่งไฟเริ่มติดชิ้นงานยาง ให้เริ่มจับเวลา ถ้าไฟลุกติดชิ้นทดสอบมากกว่า 50 มิลลิเมตร โดยใช้เวลาน้อยกว่า 3 นาที ให้ลดอัตราการไหลของออกซิเจนลงในทางกลับกันเมื่อไฟลุกติดชิ้นทดสอบน้อยกว่า 50 มิลลิเมตร บันทึกค่าออกซิเจนที่ใช้ในการเผาไหม้



รูปที่ 3.22 เครื่อง Limiting Oxygen Index tester รุ่น Stanton Redcroft

3.3.9.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาพื้นผิวของชิ้นงานเครื่อง Scanning electron microscopy (SEM) รุ่น JEOL JSM-6400 (รูปที่ 3.23) ดำเนินการที่ 15 kV เคลือบตัวอย่างด้วยทองคำก่อนส่องด้วยกล้อง



รูปที่ 3.23 เครื่อง Scanning electron microscopy รุ่น JEOL JSM-6400

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 พอลิสไตรีน และซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทกซ์

พอลิสไตรีน และซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทกซ์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ อิน ซิทู ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ตัวอย่างของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทกซ์

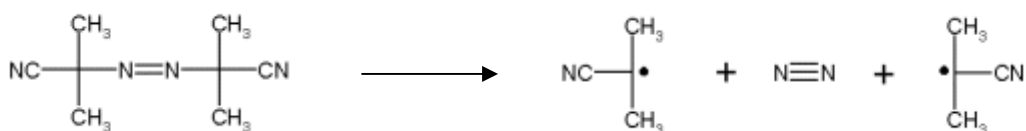
4.2 ร้อยละผลได้ (% yield) ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทกซ์

ผลของร้อยละผลได้ (%yield) ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทกซ์ ที่ปริมาณซิลิกา 0.4 และ 4.5 กรัม ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้ของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทกซ์

สารตัวอย่าง	ร้อยละผลได้ (%)
PS	88.31
PS_0.4Si	92.10
PS_4.5Si	96.99

จากตารางที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารคู่ควบซีเลน (MPTMS) เติมลงไปในปริมาณ 0.4 และ 4.5 กรัม พบว่า ร้อยละผลได้มีค่าสูงขึ้นเท่ากับ 92.10% และ 96.99% ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิสไตรีนนาโนเลทเทกซ์ที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 88.31 สาเหตุที่ทำให้พอลิสไตรีนที่มีการห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาไว้ในภายในมีค่าร้อยละผลได้สูงกว่าพอลิสไตรีนธรรมดา เนื่องจากสไตรีนมอนอเมอร์สามารถเปลี่ยนเป็นสไตรีนฟรีเรดิคัล (Styrene free radical) ได้ด้วยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์กับบิวทิลฟรีเรดิคัล (Butyl free radical) ที่เกิดจากการแตกตัวของ AIBN ดังแสดงในรูปที่ 4.2 หลังจากนั้น สไตรีนฟรีเรดิคัลจึงเข้าทำปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์อื่นๆ จนเกิดเป็นพอลิสไตรีนตามปฏิกิริยาในรูปที่ 2.19



รูปที่ 4.2 แสดงปฏิกิริยาการแตกตัวของสารริเริ่ม AIBN [38]

นอกจากนี้พื้นผิวของซิลิกาที่เติมเข้าสู่ระบบมีชั้นบางๆของ MPTMS เคลือบอยู่ ซึ่งพันธะคูที่ปลายโซ่โมเลกุลของ MPTMS สามารถทำปฏิกิริยากับ AIBN เกิดเป็นพอลิเมอร์ฟรีเรดิคัล (polymer free radical) ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับสไตรีนมอนอเมอร์จนเกิดเป็นสายโซ่โมเลกุลยาวของพอลิสไตรีนติดอยู่กับชั้นบางๆของ MPTMS ที่เคลือบอยู่บนอนุภาคของซิลิกาได้ [34] จึงทำให้สไตรีนมอนอเมอร์สามารถเปลี่ยนเป็นพอลิสไตรีนได้มากขึ้นเมื่อมีการเติมอนุภาคซิลิกาลงไป และค่าร้อยละผลได้ก็ยิ่งเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณอนุภาคซิลิกามากขึ้นด้วย

4.3 ขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเทกซ์

ผลการวัดขนาดอนุภาคพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา 0.4 และ 4.5 กรัม แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของพอลิสไตรีนและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์

สารตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค(nm)
PS	36 ± 0.85
PS_0.4Si	40 ± 0.25
PS_4.5Si	48 ± 2.22

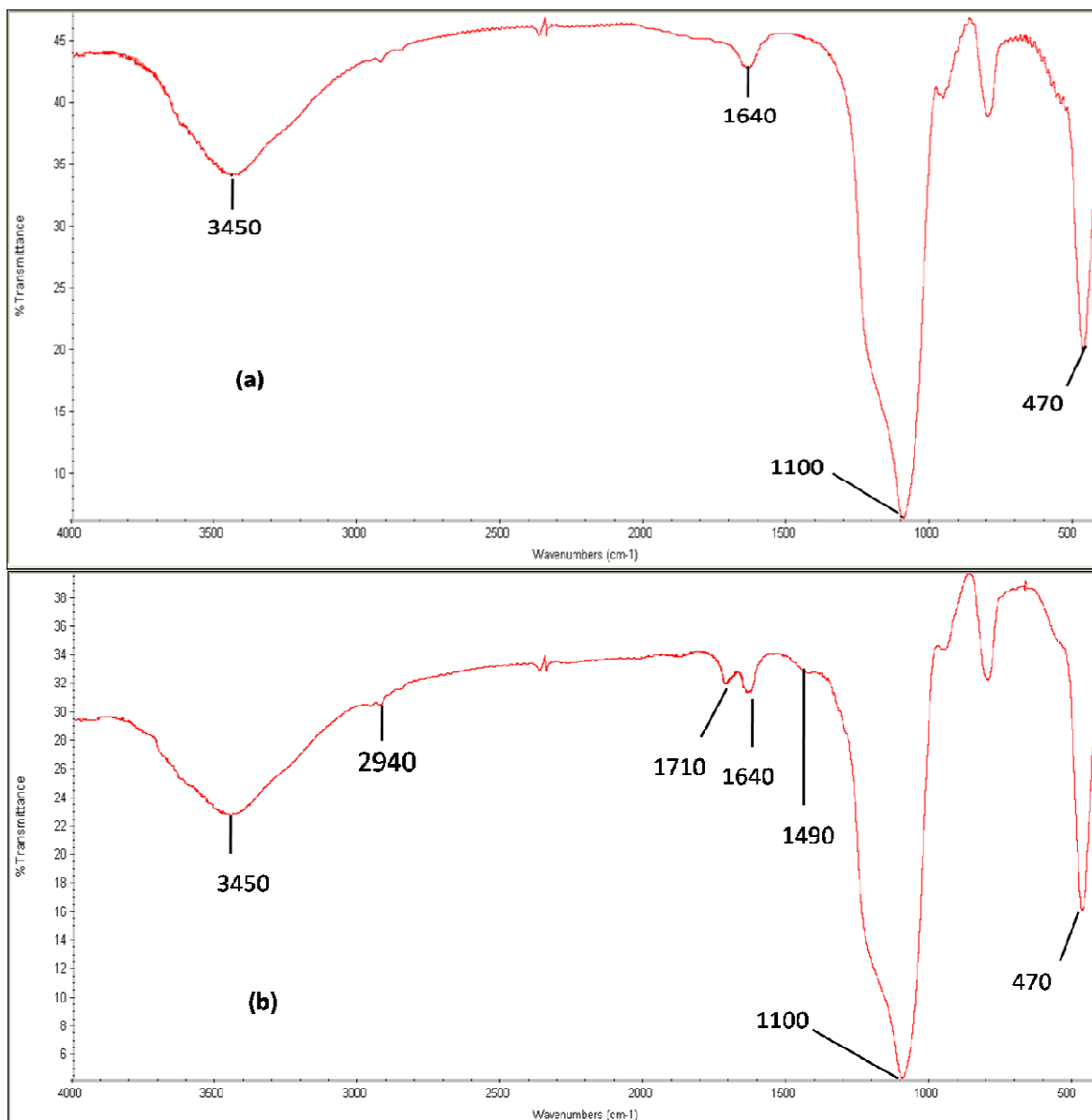
จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่า พอลิสไตรีนมีขนาดอนุภาคเป็น 36 นาโนเมตร ส่วนอนุภาคพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคซิลิกาอยู่ภายในมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 40 และ 48 นาโนเมตร เมื่อเติมซิลิกาในปริมาณ 0.4 และ 4.5 กรัม ตามลำดับ เนื่องจากอนุภาคซิลิกาที่ใช้ในการทดลองนี้มีขนาด 15-20 นาโนเมตร และยังถูกเคลือบไว้ด้วยชั้นบางๆ ของ MPTMS ก่อนนำไปห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน จึงทำให้อนุภาคซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคพอลิสไตรีน แต่เมื่อเติมอนุภาคซิลิกามากถึง 4.5 กรัม พบว่าอนุภาคซิลิกาที่ถูกห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการใช้ความเร็วรอบต่ำในการปั่นของชุดปฏิกรณ์เพื่อทำให้ระบบไมโครอิมัลชันมีเสถียรภาพจึงทำให้อนุภาคซิลิกาไม่สามารถกระจายออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ อนุภาคซิลิกาบางส่วนจึงสามารถรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และทำให้อนุภาคซิลิกาภายหลังการห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย

4.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

ผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของซิลิกา, ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยสารคู่ควบซิลีน (MPTMS), พอลิสไตรีน และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ จากเทคนิค FT-IR แสดงในรูปแบบที่ 4.3 และ 4.4 โดยตารางที่ 4.3 แสดงค่าเลขคลื่น (Wave number) กับหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง

ตารางที่ 4.3 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของพอลิสไตรีนและ MPTMS [39]

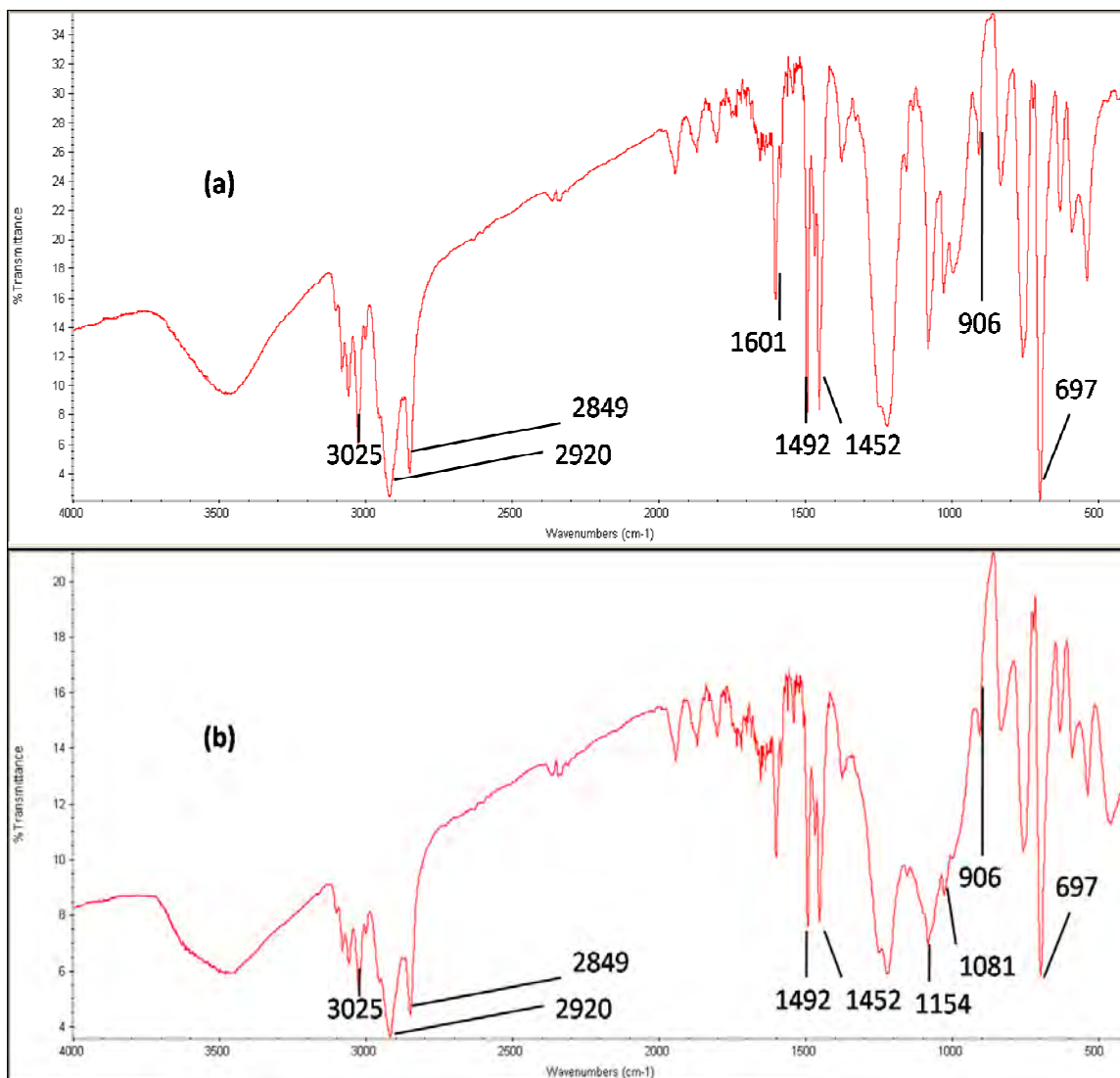
Wavenumber (cm ⁻¹)	พอลิสไตรีน	ซิลิกา	MPTMS
3024	C-H arom		
2921, 2847	-CH ₂ -CH ₂		
1601	-C=C arom		
1492, 1452	-C ₆ H ₅		
1200	-CH=arom, out of plane		
906, 697	-CH=arom, in of plane		
3049		-OH	
1088, 467		Si-O-Si	
1724			ν (C=O)
1634			ν C=C
1111			ν Si-O-Si asym
1087			δ Si-O-Si asym
821			δ Si-O-C sym



รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของ (a) ซิลิกา และ (b) ซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วย MPTMS

รูปที่ 4.3 (a) แสดง FT-IR สเปกตรัมของซิลิกา ซึ่งปรากฏพีกของ Si-O-Si ที่เลขคลื่น 1100 และ 470 cm⁻¹, พีกของความชื้นที่เลขคลื่น 1640 cm⁻¹ [30] และพีกของ -OH group บนผิวซิลิกา ที่เลขคลื่น 3450 cm⁻¹

รูปที่ 4.3 (b) แสดง FT-IR สเปกตรัมของซิลิกาที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วย MPTMS ซึ่งปรากฏพีกของ C=C, C=O และ -CH₃ ขึ้นใหม่ที่เลขคลื่น 1490, 1710 และ 2940 cm⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งเป็นการยืนยันการเกาะติดของ MPTMS บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา



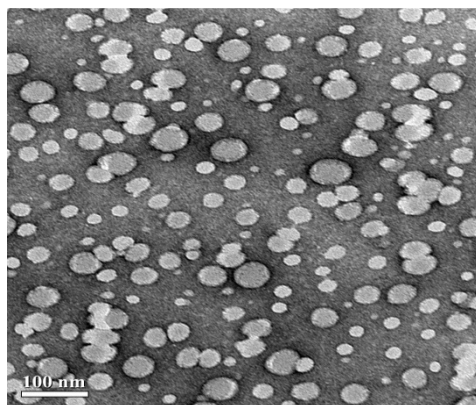
รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมของ (a) พอลิสไตรีน และ (b) ซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์

รูปที่ 4.4 (a) แสดง FT-IR สเปกตรัมของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งปรากฏพีคของ C-H arom ที่เลขคลื่น 3025 cm^{-1} , พีคของ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ที่เลขคลื่น 2920 และ 2849 cm^{-1} , พีคของ C=C arom ที่เลขคลื่น 1601 cm^{-1} , พีคของ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ที่เลขคลื่น 1492 และ 1452 cm^{-1} , พีคของ $-\text{CH}=\text{ arom in plane}$ ที่เลขคลื่น 906 และ 697 cm^{-1}

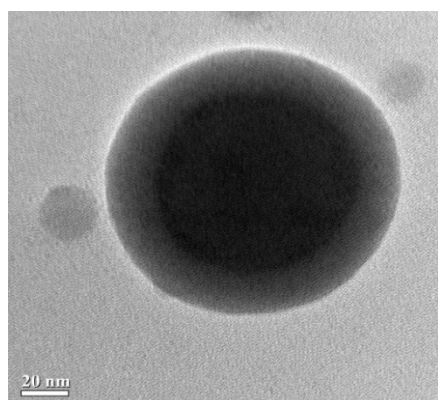
รูปที่ 4.4 (b) แสดง FT-IR สเปกตรัมของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ ซึ่งปรากฏพีคของ Si-O-Si และ Si-O-C ที่เลขคลื่น 1154 และ 1081 cm^{-1} ตามลำดับ แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของสารควบซิลเลน (MPTMS) ที่ทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของซิลิกาซึ่งมีพันธะแบบไฮบริด (hybridization bonding) ที่ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิสไตรีนและอนุภาคซิลิกา

4.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์

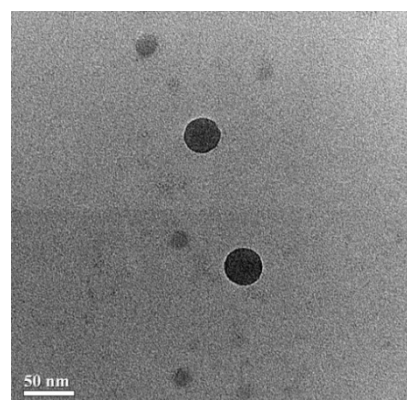
ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM ของอนุภาคพอลิสไตรีนและอนุภาคซิลิกาที่ถูกห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ แสดงไว้ในรูปที่ 4.5 และ 4.6



รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยา TEM ของพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์



(a)



(b)

รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยา TEM ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณซิลิกา

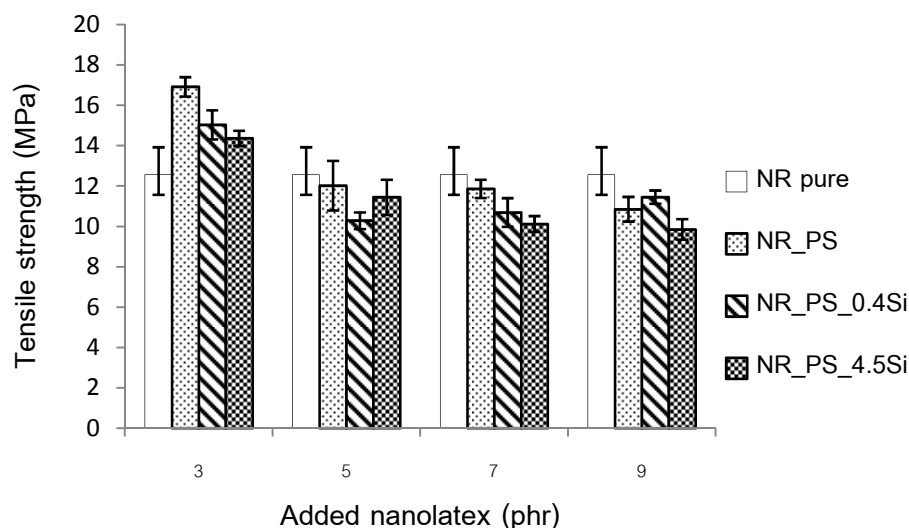
(a) 0.4 กรัม และ (b) 4.5 กรัม

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย TEM พบว่าอนุภาคพอลิสไตรีนมีสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลม ส่วนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีสัณฐานวิทยาแบบ 'คอร์-เชลล์' (core-shell structure) โดยมีอนุภาคซิลิกา (สีดำ) เป็นแกนที่ล้อมรอบด้วยโมเลกุลของพอลิสไตรีน (สีเทา)

4.6 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์

4.6.1 ค่าความทนแรงดึง (Tensile strength)

ค่าความทนแรงดึงของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.7

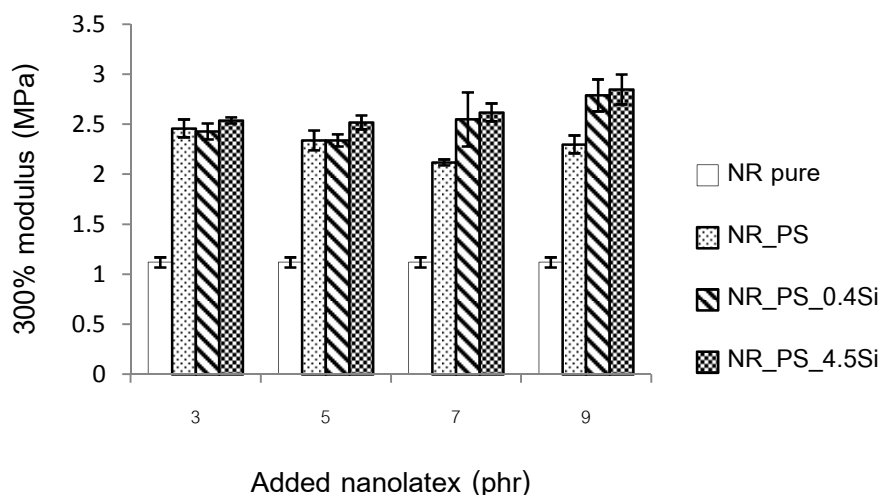


รูปที่ 4.7 ค่าความทนแรงดึงของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อเติมพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ 3 phr จะทำให้มีค่าความทนแรงดึงสูงขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ 3 phr สามารถกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติได้ อีกทั้งเฟสกระจายยังเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่มีความแข็งแรงสูงและมีพื้นผิวจำเพาะมาก จึงทำให้อนุภาคพอลิสไตรีนมีปฏิสัมพันธ์ (interaction) กับโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนที่มีและไม่มีอนุภาคซิลิกาอยู่ภายในจึงมีความทนแรงดึงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของนาโนเลเทกซ์ให้มากขึ้นกลับพบว่าความทนแรงดึงพอลิเมอร์มีค่าลดลง ซึ่งเกิดจากวิธีผสมนาโนเลเทกซ์กับยางธรรมชาติที่ไม่สามารถทำให้นาโนเลเทกซ์ปริมาณตั้งแต่ 5 phr ขึ้นไปกระจายตัวได้อย่างสมบูรณ์ในน้ำยางธรรมชาติ จึงทำให้นาโนเลเทกซ์บางส่วนเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง จากพื้นที่ผิวจำเพาะที่ลดลงอนุภาคนาโนเลเทกซ์ขนาดใหญ่ทำให้มีปฏิสัมพันธ์กับยางธรรมชาติลดลง อีกทั้งเมื่อมีการใช้นาโนเลเทกซ์จากอนุภาคซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนก็พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความทนแรงดึงลดลงเมื่อเทียบกับการใช้นาโนเลเทกซ์จากพอลิสไตรีน ซึ่งเป็นผลจากการที่นาโนเลเทกซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีอนุภาคขนาดใหญ่ เมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคของพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์

4.6.2 ค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 (300% modulus)

ผลของค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.8

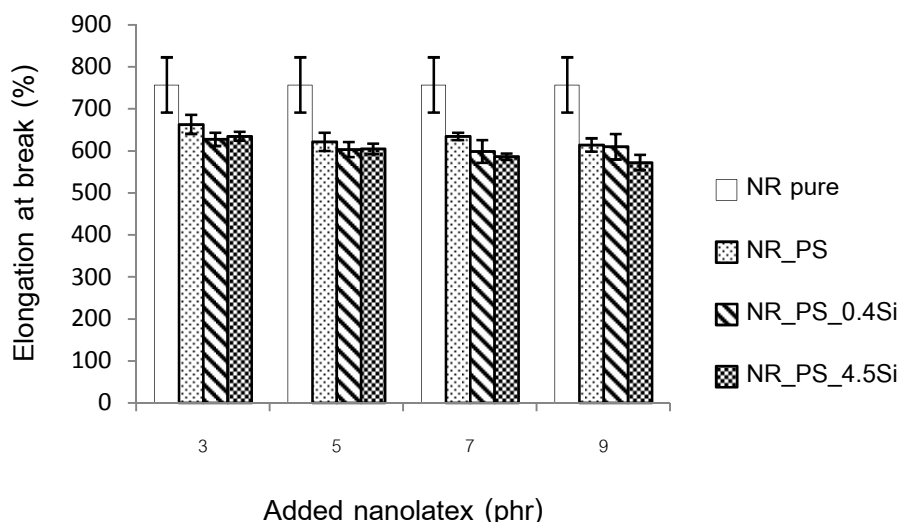


รูปที่ 4.8 ค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.8 พบว่าการผสมพอลิซิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ในยางธรรมชาติทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากค่ามอดุลัสสามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนระหว่างความทนแรงดึงกับความความสามารถในการยืดตัว สำหรับนาโนเลเทกซ์ที่มีความทนแรงดึงสูงกว่ายางธรรมชาติ และยังมีความสามารถในการยืดตัวต่ำกว่ายางธรรมชาติอีกด้วย ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่ามอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 สูงกว่ายางธรรมชาติ

4.6.3 ร้อยละของการยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break)

ผลร้อยละของการยืดตัว ณ จุดขาดของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.9

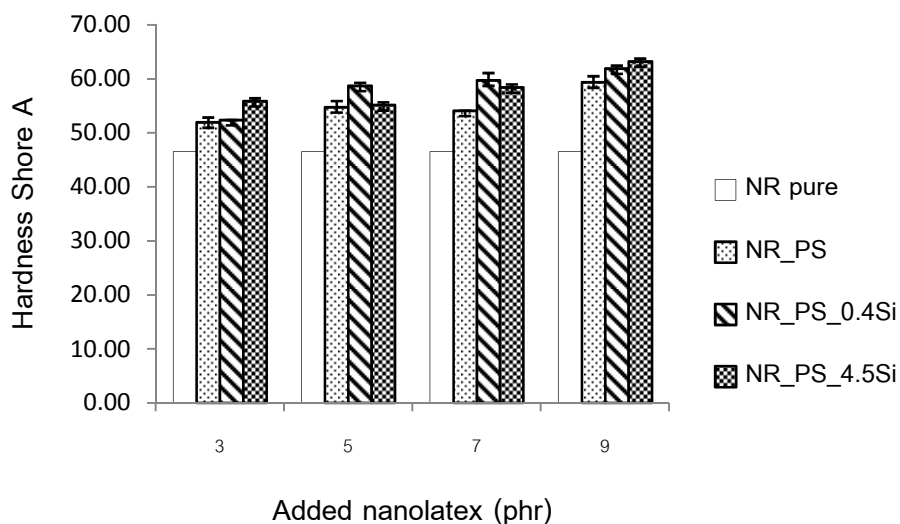


รูปที่ 4.9 ร้อยละของการยืดตัว ณ จุดขาดของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.9 พบว่าการเติมนาโนเลเท็กซ์ลงไปยางธรรมชาติทำให้ร้อยละของการยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่เหนียวและมีความยืดหยุ่นสูง ในขณะที่นาโนเลเท็กซ์เป็นวัสดุที่มีความทนแรงดึงสูง มอดุลัสที่ร้อยละ 300 สูง และมีค่าร้อยละของการยืดตัว ณ จุดขาดต่ำ ถึงแม้ว่ายางธรรมชาติจะมีปฏิสัมพันธ์กับนาโนเลเท็กซ์ได้บ้างในระดับนาโนเมตร แต่ยางธรรมชาติก็ไม่สามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous blend) กับนาโนเลเท็กซ์ได้ จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมักเกิดการขาดออกจากกัน ในระหว่างการดึงยืดที่บริเวณรอยต่อระหว่างยางธรรมชาติกับนาโนเลเท็กซ์ก่อนที่จะเกิดการขาดออกจากกันของเนื้อยางธรรมชาติ

4.6.4 ค่าความแข็ง (hardness)

ผลของค่าความแข็งของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเท็กซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.10



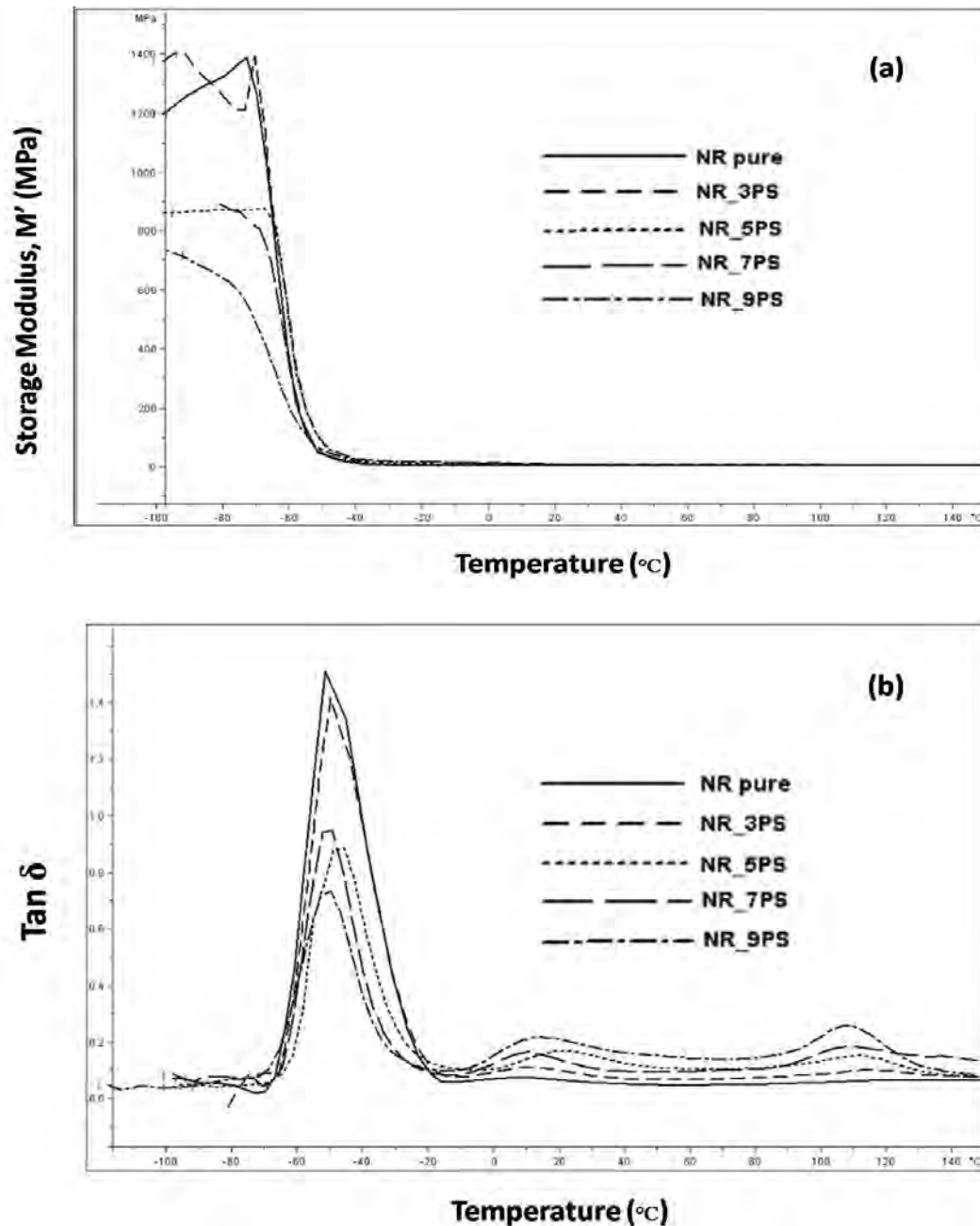
รูปที่ 4.10 ค่าความแข็งของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.10 พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่าความแข็งสูงกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากนาโนเลเทกซ์ที่เติมลงไปinyางธรรมชาติมีค่าความแข็งสูงกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นเมื่อนำมาทำเป็นพอลิเมอร์ผสมกับยางธรรมชาติ จึงสามารถช่วยปรับปรุงค่าความแข็งของยางธรรมชาติให้เพิ่มมากขึ้นด้วย

4.7 สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์

4.7.1 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical property)

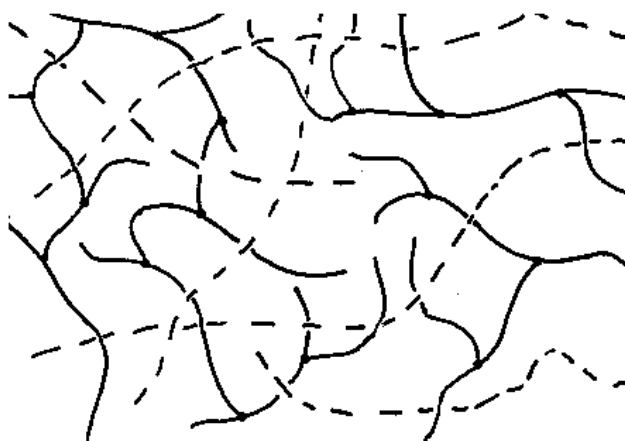
เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.11, 4.13 และ 4.14



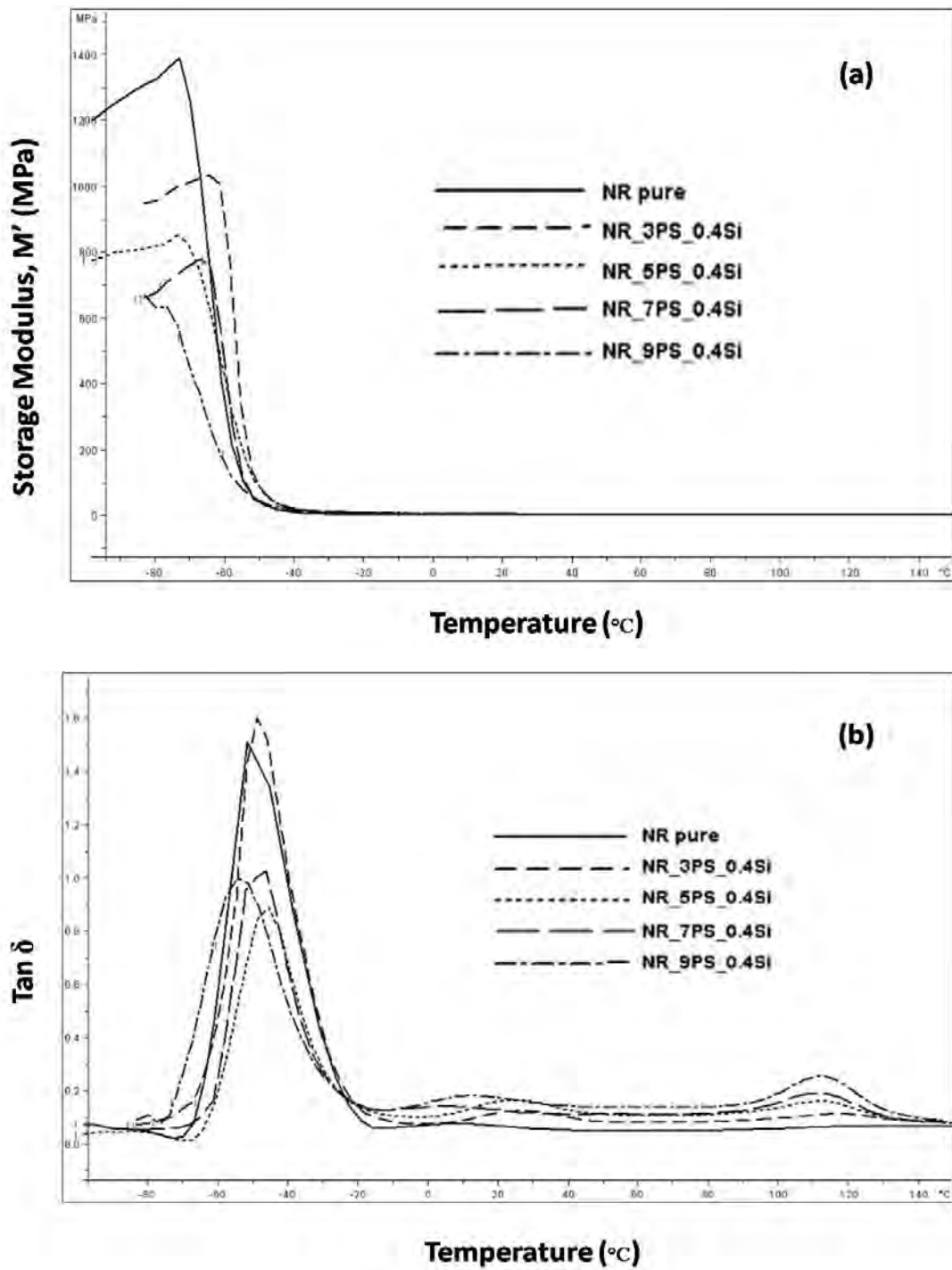
รูปที่ 4.11 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณเลเทกซ์ต่างๆ (a) Storage modulus (b) Tan delta

จากรูปที่ 4.11 พบอุณหภูมิทรานซิชันของยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนที่ -50 และ 110 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และจากรูปจะพบทรานซิชันเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 15 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นตำแหน่งบีตาทรานซิชัน (beta transition) ของพอลิสไตรีน [40] จากการพิจารณาค่าแทนเดลต้า (Tan delta) ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม พบว่าเมื่อเติมพอลิสไตรีนที่ 3 phr จะทำให้ Tan delta ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ และเมื่อเพิ่มปริมาณนาโนเลเทกซ์ให้

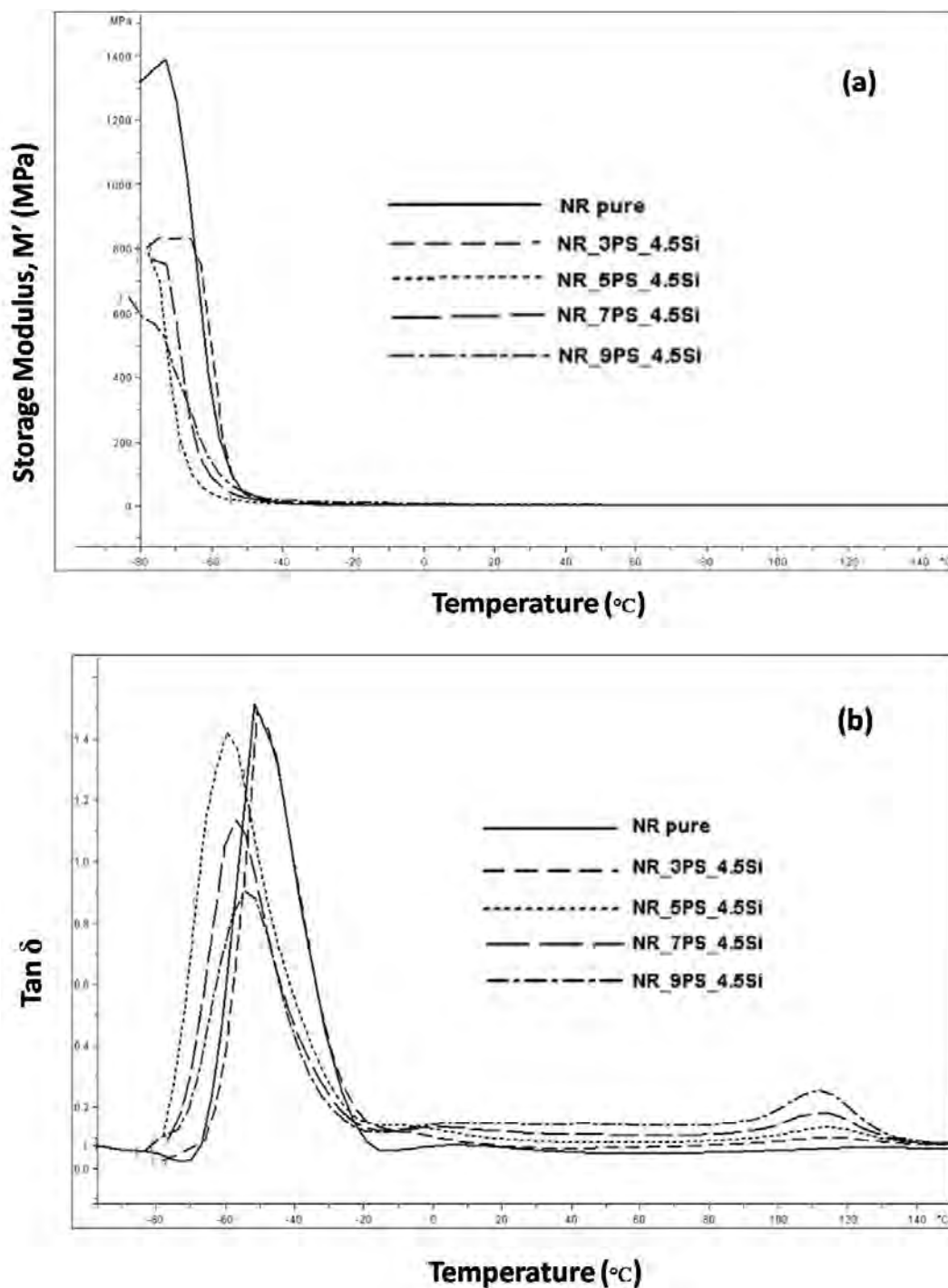
มากขึ้นก็พบว่า Tan delta กลับมีค่าลดลง ซึ่งคาดว่าเกิดจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลพอลิไธรีนกับโมเลกุลของยางธรรมชาติจนทำให้เกิดโครงสร้างระดับนาโนเมตร (Nanostructured) แบบกึ่งแทรกขวาง (Semi-interpenetrating, Semi-IPN) ดังแสดงในรูปที่ 4.12 โดยสายโซ่โมเลกุลของพอลิไธรีนจะเข้าแทรกขวางอยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติในบริเวณที่ไม่ได้มีการเชื่อมขวาง และทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีมากพอที่จะทำให้ยางธรรมชาติยังสามารถคงความเป็นอิลาสติก (Elasticity) อยู่ได้บางส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature) ของยางธรรมชาติ โดยสังเกตได้จากค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus) ของพอลิเมอร์ผสมซึ่งมีค่าต่ำกว่ายางธรรมชาติที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติ ส่งผลให้ค่า Tan delta ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่ายางธรรมชาติด้วย เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของพอลิไธรีนมีหมู่แทนที่ขนาดใหญ่อยู่ด้านข้างตลอดความยาวของสายโซ่โมเลกุลแทรกขวางอยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ จึงทำให้สามารถสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติมีปริมาตรอิสระ (Free volume) รอบๆสายโซ่โมเลกุลมากพอที่จะเคลื่อนที่ออกจากกันเพื่อตอบสนองต่อแรงกระทำภายนอกจากการทดสอบได้ง่ายขึ้น ส่วนพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ในนาโนเลเทกซ์เพียงปริมาณ 3 phr ถึงแม้ว่าจะมีปฏิสัมพันธ์กับยางธรรมชาติได้ดีกว่าสูตรอื่นๆ แต่มีอัตราส่วนโดยปริมาตรเพียง 0.092 (5 phr = 0.15, 7 phr = 0.22, 9 phr = 0.28) จึงทำให้โครงสร้างแบบกึ่งแทรกขวางมีไม่มากพอที่จะเพิ่มความเป็นอิลาสติกของโมเลกุลของยางธรรมชาติในบริเวณใกล้อุณหภูมิปีตาแทรนซิชันได้



รูปที่ 4.12 แสดงโครงสร้างแบบกึ่งแทรกตัว (Semi-interpenetrating, Semi-IPN) [41]



รูปที่ 4.13 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกา
ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม (a) Storage modulus
และ (b) Tan delta



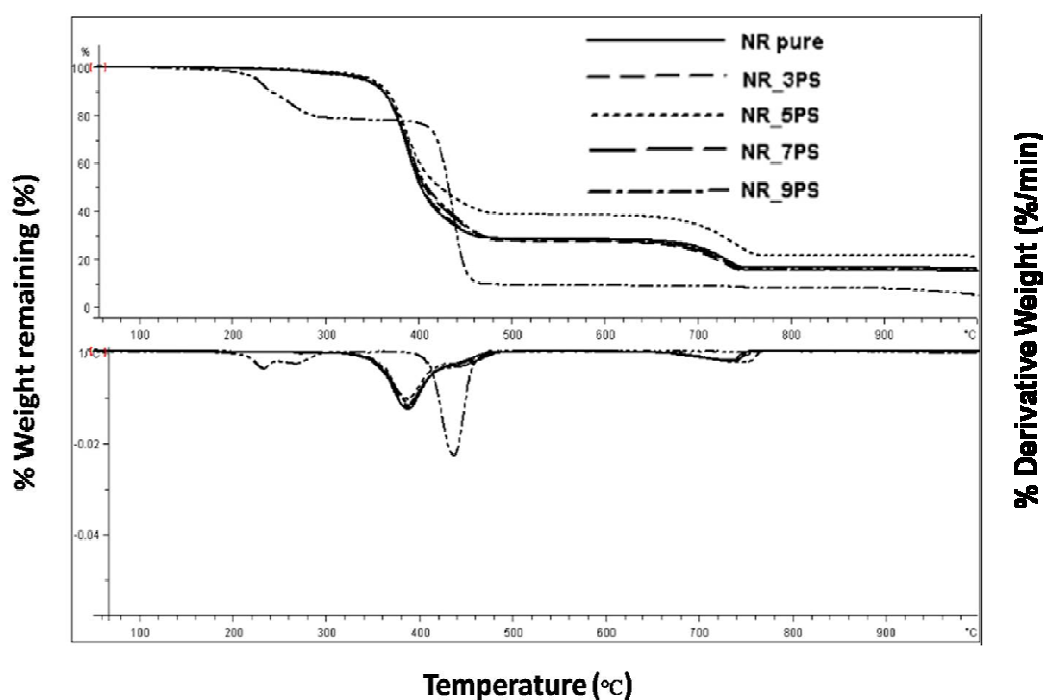
รูปที่ 4.14 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกา
ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม (a) Storage modulus
และ (b) Tan delta

จากรูปที่ 4.13 และ 4.14 พบคุณสมบัติทรานซิชันของยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ในปริมาณซิลิกาที่ 0.4 และ 4.5 กรัม ตามลำดับ ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับ

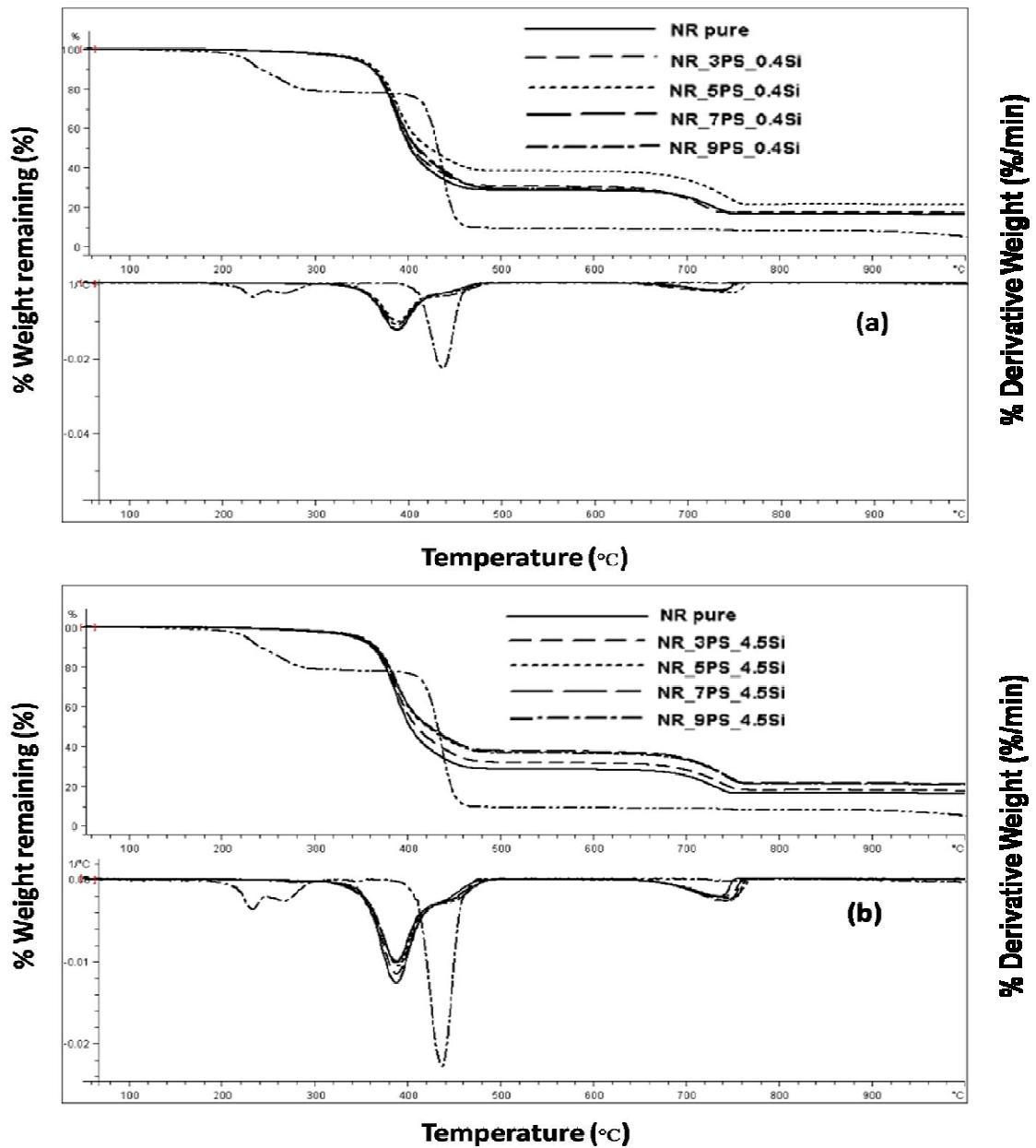
คุณสมบัติแทรนซิชันของยางธรรมชาติและพอลิซิสไตรีน จากการพิจารณาค่ามอดุลัสสะสม และค่า Tan delta พบว่ามีแนวโน้มเดียวกันกับพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิซิสไตรีน โดยการเติมนาโนเลเทกซ์ที่ 3 phr ทำให้มีค่ามอดุลัสสะสม และค่า Tan delta ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่ใช้นาโนเลเทกซ์ตั้งแต่ 5 phr ขึ้นไปมีค่ามอดุลัสสะสม และค่า Tan delta ต่ำกว่ายางธรรมชาติ แต่ทั้งนี้พอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิซิสไตรีน จะมีค่ามอดุลัสสะสม และค่า Tan delta ต่ำกว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิซิสไตรีน เนื่องจากว่าอนุภาคของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิซิสไตรีนมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคพอลิซิสไตรีน จึงเป็นเหตุทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีมากขึ้น

4.7.2 เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)

ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติ พอลิซิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.15 และ 4.16



รูปที่ 4.15 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ พอลิซิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิซิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณเลเทกซ์ต่างๆ



รูปที่ 4.16 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ พอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณซิลิกา (a) 0.4 กรัม และ (b) 4.5 กรัม

จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 พบว่ายางธรรมชาติเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 360-426 องศาเซลเซียส และพอลิสไตรีนเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 410-443 องศาเซลเซียส ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมก็สามารถตรวจพบการสลายตัวทั้งของยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนได้ แต่ต้องใช้โหมด

ดิฟเฟอเรนเชียล (Differential mode) ของ TGA ในการศึกษา เนื่องจากนาโนเลเทกซ์ที่เติมลงไปมีปริมาณน้อยมาก จึงทำให้ยากต่อการตรวจจับด้วย TGA mode แบบปรกติ

คุณหมุมิการสลายตัว การสูญเสียน้ำหนัก (% weight loss) และปริมาณสิ่งที่เหลืออยู่ (% char) ของยางธรรมชาติ พอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอร์ผสมแสดงไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 คุณหมุมิการสลายตัว การสูญเสียน้ำหนัก และปริมาณสิ่งที่เหลืออยู่ของยางธรรมชาติ พอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ และพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ

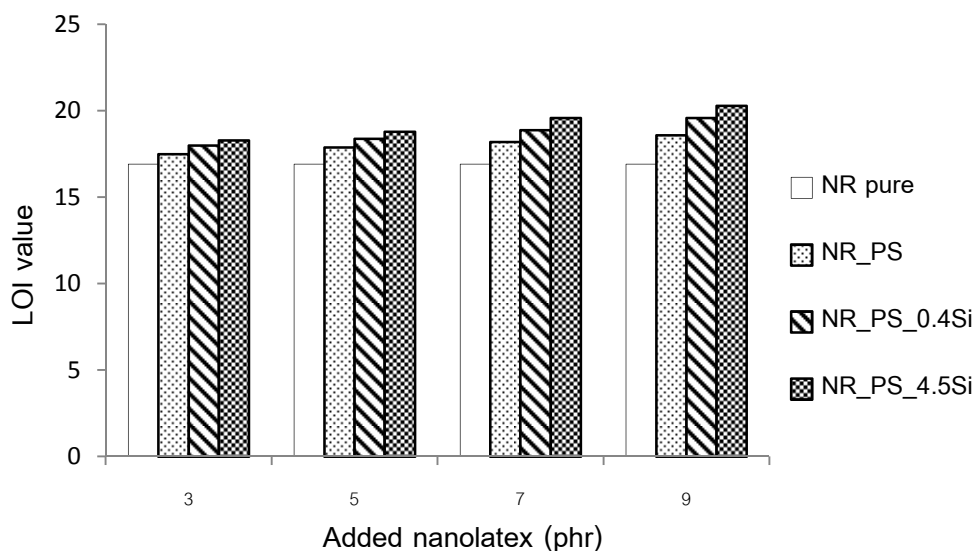
Sample	Onset (°C)	Endset (°C)	% weight loss	% char
NR pure	360.14	426.08	80.69	17.33
PS pure	410.26	443.53	88.90	9.34
NR_3PS_noSi	359.87	426.20	81.12	15.35
NR_5PS_noSi	359.93	431.81	75.72	21.57
NR_7PS_noSi	360.00	429.97	80.87	15.42
NR_9PS_noSi	360.19	432.38	80.08	15.81
NR_3PS_0.4Si	360.12	426.97	80.16	17.21
NR_5PS_0.4Si	360.36	434.69	75.82	21.32
NR_7PS_0.4Si	359.36	429.57	79.71	16.75
NR_9PS_0.4Si	359.65	429.44	79.45	16.74
NR_3PS_4.5Si	360.47	427.17	79.04	18.03
NR_5PS_4.5Si	361.28	433.08	75.68	21.57
NR_7PS_4.5Si	359.18	431.98	75.53	21.61
NR_9PS_4.5Si	359.53	433.44	75.38	21.07

จากตารางที่ 4.4 พบว่าคุณหมุมิการสลายตัว น้ำหนักที่สูญหายไป และปริมาณเถ้าคาร์ที่ เกิดขึ้นของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยเมื่อทำการเติม ซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนลงไปในระบบมีผลทำให้มีน้ำหนักที่สูญหายไปน้อยลง และเกิดเถ้าคาร์ มากขึ้นเนื่องจากซิลิกาเป็นสารอนินทรีย์ที่สามารถเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์เกิดเถ้าคาร์ได้มากขึ้น [13]

4.8 ความต้านทานการติดไฟ (Flammability)

4.8.1 Limiting Oxygen Index (LOI)

ผลของค่า LOI ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.17

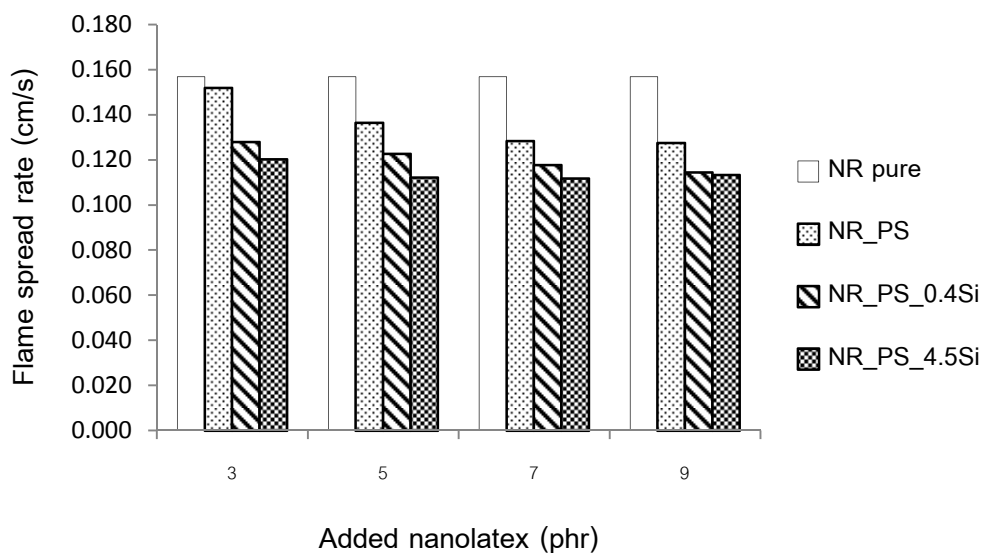


รูปที่ 4.17 ค่า LOI ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.17 พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่า LOI สูงกว่ายางธรรมชาติ ค่า LOI ของพอลิสไตรีนและยางธรรมชาติเท่ากับ 18 และ 17 ตามลำดับ [42, 43] ดังนั้นเมื่อเติมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนลงในระบบเพิ่มขึ้นจึงทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่า LOI สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ เมื่อเติมนาโนเลเทกซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ในพอลิเมอร์ผสมก็ทำให้มีค่า LOI สูงขึ้นเช่นกัน ซึ่งนอกเหนือจากเหตุผลที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วนั้น อนุภาคซิลิกายังมีความสามารถในการเหนียวนำไปเกิดเก้าชาร์ปคอลลุมพื้นผิวของชั้นทดสอบที่เกิดการลุกไหม้และทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ออกซิเจนสัมผัสพื้นผิวหน้าของชิ้นงานที่เกิดการลุกไหม้ได้อย่างสมบูรณ์จึงทำให้ชั้นทดสอบของพอลิเมอร์ผสมที่มีอนุภาคซิลิกาอยู่ มีความต้องการปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นในการทำให้เกิดการลุกไหม้ต่อไป

4.8.2 อัตราการลุกลามไฟ (Flame spread rate, FR)

ผลของค่าอัตราการลุกลามไฟของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.18



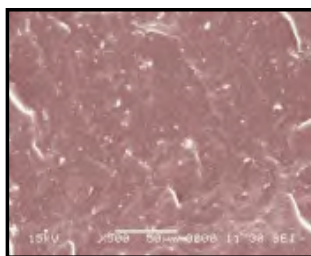
รูปที่ 4.18 ค่าอัตราการลุกลามไฟของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.18 แสดงค่าอัตราการลุกลามไฟบนชิ้นงานยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม พบว่าเมื่อทำการเติมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนหรือนาโนเลเทกซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนในยางธรรมชาติ จะทำให้เกิดการลุกลามของเปลวไฟช้าลงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากค่า LOI ของพอลิเมอร์ผสมมีค่ามากกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมจึงมีอัตราการลุกลามของไฟที่น้อยกว่า

4.9 สัณฐานวิทยา (Morphology)

สัณฐานวิทยา SEM ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.19

ยางธรรมชาติ



ปริมาณนาโน เลเทกซ์ (phr)	ปริมาณซิลิกา		
	0 กรัม	0.4 กรัม	4.5 กรัม
3			
5			
7			
9			

รูปที่ 4.19 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติและ พอลิเมอร์ผสมระหว่างยาง

ธรรมชาติและนาโนเลเทกซ์ต่างๆ

จากรูปที่ 4.19 เป็นภาพ SEM บริเวณผิวหน้าตัดของรอยหักของชิ้นทดสอบที่นำไปจุ่มในไนโตรเจนเหลวก่อนนำไปหักด้วยมือ พบว่ายางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมที่เติมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนลงไป 3 phr มีพื้นผิวรอยหักเป็นระนาบตัดตรงแสดงถึงความเปราะของพอลิเมอร์ผสมเนื่องจากไนโตรเจนเหลวสามารถทำให้ชิ้นงานมีอุณหภูมิลดต่ำลงถึง -60 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสมมีค่าประมาณ -40 ถึง -50 องศาเซลเซียส สำหรับสัณฐานวิทยาของพื้นผิวรอยหักของพอลิเมอร์ผสมที่เติมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนตั้งแต่ 5 phr ขึ้นไปพบว่า พื้นผิวมีความขรุขระและมีลักษณะเป็นชั้นๆ ซึ่งแสดงถึงความเป็นอริสติกที่เพิ่มขึ้นของพอลิเมอร์ผสมซึ่งเกิดจากโครงสร้างแบบกึ่งแทรกขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิสไตรีนกับยางธรรมชาติที่เชื่อมขวางแล้ว และในขณะเดียวกันสัณฐานวิทยาของพื้นผิวรอยหักของพอลิเมอร์ผสมที่เติมนาโนเลเทกซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน มีพื้นผิวก่อนข้างขรุขระมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมนาโนเลเทกซ์ของพอลิสไตรีนในอัตราส่วนเดียวกัน เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคพอลิสไตรีน ทำให้แสดงความเป็นอริสติกได้มากกว่า ซึ่งเมื่อพิจารณาจากร้อยละโดยปริมาตรของพอลิสไตรีนในยางธรรมชาติก็พบว่า มีค่าประมาณ 9, 15, 22 และ 28 ตามปริมาณของพอลิสไตรีนที่เติมลงไป ซึ่งการเติมนาโนเลเทกซ์ที่ 3 phr ทำให้ร้อยละของอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างพอลิสไตรีนกับยางธรรมชาติ มีไม่มากพอที่จะคงความเป็นยางให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ที่อุณหภูมิต่ำ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถเตรียมอนุภาคพอลิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่มีอนุภาคขนาด 36-48 นาโนเมตร และมีร้อยละของผลได้เท่ากับ 88-97 ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

5.1.2 จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ด้วยเครื่อง TEM พบว่าพอลิสไตรีนมีสัณฐานวิทยาเป็นอนุภาคทรงกลม ส่วนซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนมีสัณฐานวิทยาเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีลักษณะเฉพาะแบบแกน-เปลือก โดยมีอนุภาคซิลิกาเป็นแกนกลางและมีพอลิสไตรีนเคลือบอยู่บนผิวของอนุภาคซิลิกา

5.1.3 การผสมนาโนเลเทกซ์ 3 phr ลงในยางธรรมชาติช่วยปรับปรุงสมบัติความทนแรงดึงของยางธรรมชาติได้ เนื่องจากนาโนเลเทกซ์ยังสามารถกระจายตัวได้ดีในยางธรรมชาติเมื่อใช้สภาวะในการผสมดังที่ปรากฏในวิทยานิพนธ์นี้

5.1.4 จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม พบว่าการเติมนาโนเลเทกซ์ลงในยางธรรมชาติทำให้เกิดโครงสร้างระดับนาโนเมตรแบบกึ่งแทรกสอดซึ่งปริมาณการแทรกสอดนี้สามารถพบได้เมื่อตั้งแต่อัตราส่วนโดยปริมาตรที่ 0.15 เป็นต้นไป ส่งผลให้โมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นอิลาสติกเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิต่ำใกล้อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน

5.1.5 จากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติ, พอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้ และพอลิเมอร์ผสม พบว่าเกิดการสลายตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิประมาณ 360-426 องศาเซลเซียส ในขณะที่เกิดการสลายตัวของพอลิสไตรีนที่อุณหภูมิประมาณ 410-443 องศาเซลเซียส และสามารถตรวจพบการสลายตัวทั้งของยางธรรมชาติและพอลิสไตรีนจากพอลิเมอร์ผสม

5.1.6 จากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติ, พอลิซิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้ และพอลิเมอรัผสม พบว่าการเติมนานาโนเลเทกซ์ของซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิซิสไตรีนในยางธรรมชาติมีผลทำให้มีน้ำหนักที่สูญหายไปน้อยลง และเกิดเก้าชาร์มากขึ้น

5.1.7 จากการทดสอบค่า LOI ของยางธรรมชาติและพอลิเมอรัผสม พบว่าพอลิเมอรัผสมที่มีการเติมนานาโนเลเทกซ์ ทำให้มีค่า LOI สูงกว่ายางธรรมชาติ

5.1.8 จากการทดสอบค่าอัตราการลุกลามไฟ ของยางธรรมชาติและพอลิเมอรัผสม พบว่าพอลิเมอรัผสมที่มีการเติมนานาโนเลเทกซ์ ทำให้มีค่าอัตราการลุกลามไฟต่ำกว่ายางธรรมชาติ

5.1.9 จากทดสอบสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติและพอลิเมอรัผสม พบว่า ยางธรรมชาติและพอลิเมอรัผสมที่เติมนานาโนเลเทกซ์ 3 phr มีพื้นผิวรอยหักเป็นระนาบตัดตรงแสดงถึงความเปราะ ในขณะที่พอลิเมอรัผสมที่เติมนานาโนเลเทกซ์ตั้งแต่ 5 phr มีพื้นผิวรอยหักที่ขรุขระและมีลักษณะเป็นชั้นๆ แสดงถึงความเป็นอริสติก ซึ่งเกิดจากโครงสร้างแบบกิ่งแทรกขวาง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ปรับปรุงกระบวนการผสมระหว่างยางธรรมชาติกับนาโนเลเทกซ์ โดยนำนาโนเลเทกซ์มาตกตะกอนเพื่อแยกพอลิเมอร์ และนำมาผสมกับยางคอมปาวด์ด้วยกระบวนการปั่นความเร็วสูง เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของนาโนเลเทกซ์

5.2.2 ปรับปรุงกระบวนการผสมระหว่างยางธรรมชาติกับนาโนเลเทกซ์ โดยทดลองนำนาโนเลเทกซ์มาผสมกับยางแท่ง เพื่อเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของนาโนเลเทกซ์

5.2.3 ศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอรัผสมที่ส่งผลต่อความเป็นอริสติกของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิต่ำใกล้อุณหภูมิต่ำแก้วของยางธรรมชาติ

5.2.4 ศึกษาความเป็นพลาสติกไซเซออร์ที่อุณหภูมิต่ำของการเติมพอลิซิสไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิซิสไตรีนนาโนเลเทกซ์

5.2.5 ศึกษาสมบัติสัณฐานวิทยาของเก้าชาร์ที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้

รายการอ้างอิง

- [1] Barlow, F.W., (1993). Rubber Compounding: Principles, Materials and Techniques. 2nd ed. New York: Marcel Dekker.
- [2] พงษ์ธร แซ่อู๋, (2548). ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค).
- [3] Robert, A.D., (1988). Natural Rubber Science and Technology. London: Oxford University Press.
- [4] Blacley, D.C., (1997). Polymer Lattices: Science and Technology. 2nd ed. Volume 2. Types of Lattices. New York: Chapman&Hall.
- [5] วราภรณ์ ขจรไชยกูล, (2536). ระบบการคงรูปของยาง (Vulcanization System). หาดใหญ่: งานอุตสาหกรรมยาง ศูนย์วิจัยยางหาดใหญ่.
- [6] อธิพิล แจ่มชัด, (2545). ปฏิบัติการเทคโนโลยีพอลิเมอร์. กรุงเทพฯ: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง.
- [7] ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, (2527). เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน. สงขลา: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [8] Chuayjuljit, S., Moolsin, S., and Potiyaraj, P. (2005). "Use of Natural Rubber-g-Polystyrene as a Compatibilizer in Casting Natural Rubber/Polystyrene Blend Films", Journal of Applied Polymer Science, 95: 826-831.
- [9] Gerard, K., (1965). Reinforcement of Elastomer. Interscience.
- [10] Ralph, K., (1997). The Chemistry of Silica. John Wiley&Sons.
- [11] พงษ์ธร แซ่อู๋, หน่วยเทคโนโลยี. (ออนไลน์). แหล่งที่มา:
<http://rubber.sc.mahidol.ac.th/rubbertech/rubbertech.htm>, [2552]
- [12] Ansarifar, A., Shiah, S.F., and Bennett, M. (2006). "Optimising the Chemical Bonding between Silanised Silica Nanofiller and Assessing Its Effects on the Properties of the Rubber", International Journal of Adhesion&Adhesives, 26:454-463.

- [13] Peng, Z., Kong, L.X., Li, S.D., Chen, Y. and Huang, M.F. (2007). "Self-Assembled Natural Rubber/Silica Nanocomposites: Its Preparation and Characterization", Composites Science and Technology, 67: 3130-3139.
- [14] Ding, X., Zhao, J., Liu, Y., Zhang, H. and Wang, Z. (2004). "Silica Nanoparticles Encapsulated by Polystyrene via Surface Grafting and *in situ* Emulsion Polymerization", Materials Letters, 58: 3126-3130.
- [15] Preston, W., (1948). "Some Correlating Principles of Detergent Action", Journal of Physical Colloid Chemistry, 52: 84-97.
- [16] Capek, I. (1999). "Radical Polymerization of Polar Unsaturated Monomers in Direct Microemulsion Systems", Advances in Colloid and Interface Science, 80: 85-149.
- [17] Encyclopedia Britannica. (ออนไลน์). แหล่งที่มา:
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/1426100/chemistry-of-industrial-polymers>, [2552]
- [18] Zhang, K., Chen, H., Chen, X., Chen, Z., Cui, Z. and Yang, B. (2003). "Silica-Polymer Core-Shell Microspheres via Surface Grafting and Emulsion Polymerization", Macromolecular Materials and Engineering, 288: 380-385.
- [19] Elaissari, A. (2003). Colloidal Polymers, New York: Marcel Dekker.
- [20] Stoffer, J.O. and Bone, T., (1980). "Polymerization in Water-in-Oil Microemulsion Systems", Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18: 2641-2648.
- [21] Pavel, F.M. (2004). "Microemulsion Polymerization", Journal of Dispersion Science and Technology, 25: 1-16.
- [22] Capek, I. (1999). "Radical Polymerization of Polar Unsaturated Monomers in Direct Microemulsion Systems", Advances in Colloid and Interface Science, 80: 85-149.
- [23] Capek, I. (1999). "Microemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Anionic Emulsifier", Advances in Colloid and Interface Science, 82: 253-273.
- [24] Stoffer, J.O. and Bone, T. (1980). "Polymerization in Water-in-Oil Microemulsion Systems", Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 18: 2641-2648.

- [25] Roy, S. and Devi, S. (1996). "Mechanism of Microemulsion Polymerization of Methyl Methacrylate: Experimental Evidence" Journal of Applied Polymer Science, 62: 1509-1516.
- [26] Antonietti, M. (1995). "Polymerization in Microemulsions-a New Approach to Ultrafine, Highly Functionalized Polymer Dispersions", Macromolecular Chemistry and Physics, 196: 441-466.
- [27] Antonietti, M. (1995). "Polymerization in Microemulsions-a New Approach to Ultrafine, Highly Functionalized Polymer Dispersions", Macromolecular Chemistry and Physics, 196: 441-466.
- [28] Jayakrishnan, A., and Shah, D.O. Polymerization of Oil-in-Water Microemulsion: Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, (1984). Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 22: 31-38.
- [29] Perez-Carrillo, L.A., Puca, M., Rabelero, M., Meza, K.E., Puig, J.E., Mendizabal, E., Lopez-Serrano, F. and Lopez, R.G. (2007). "Effect of Particle Size on the Mechanical Properties of Polystyrene and Poly(butyl acrylate) Core/Shell Polymers", Polymer, 48: 1212-1218.
- [30] Xu, P., Wang, H., Tong, R., Du, Q., and Zhong, W. (2006). "Preparation and Morphology of SiO₂/PMMA Nanohybrids by Microemulsion Polymerization", Colloid Polymer Science, 284: 755-762.
- [31] He, G., Pan, Q., and Rempel, G. L. (2003). "Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanosize Particles by Differential Microemulsion Polymerization", Macromolecular Rapid Communications, 24: 585-588.
- [32] He, G., Pan, Q., and Rempel, G.L. (2007). "Modeling of Differential Microemulsion Polymerization for Synthesizing Nanosized Poly(methyl methacrylate) Particles", Industrial Engineering and Chemistry Research, 46: 1682-1689.
- [33] He, G., Pan, Q., and Rempel, G.L. (2007). "Differential Microemulsion

- Polymerization of Styrene: A Mathematical Kinetic Model”, Journal of Applied Polymer Science, 105: 2129-2137.
- [34] He, G., and Pan, Q. (2004). “Synthesis of Polystyrene and Polystyrene/Poly(methyl/methacrylate) Nanoparticles”, Macromolecular Rapid Communications, 25: 1545-1548.
- [35] Norakankorn, C., Pan, Q., Rempel, G.L. and Kiatkamjornwong, S. (2007). “Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Initiated by 2,2’ Azobisisobutyronitrile via Differential Microemulsion Polymerization”, Macromolecular Rapid Communications, 28: 1029-1033.
- [36] Kickelbick, G. (2003). “Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale”, Progress in Polymer Science, 28: 81-114.
- [37] Yu, J., Yu, J., Guo, Y. and Gao, Z. (2001). “Grafting of Polystyrene onto a Nanometer Silica Surface by Microemulsion Polymerization”, Chinese Journal of Polymer Science, 20: 71-76.
- [38] Scenic Route. Module 9.2.1 Addition Polymerization. Free Radical Polymerization. (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://discovery.kcpc.usyd.edu.au/9.2.1/9.2.1_FRP.html, [2552]
- [39] Bourgeat-Lami, E., Tissot, I. and Lefebvre, F. (2002). “Synthesis and Characterization of SiOH-Functionalized Polymer Latexes Using Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane in Emulsion Polymerization”, Macromolecules, 35: 6185-6191.
- [40] Jaeyoung, K., Youngsoo, P. and Soonja, C. (1998). “Molecular Relaxation in the Blends of Polystyrene/Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) at Low Temperature”, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 36: 1981-1986.
- [41] Auswahl. Generator Photopolymercomposition. (ออนไลน์). แหล่งที่มา: http://www.rautschek.de/prom/dis_3_32.htm,
- [42] Joyce, A., North, N.J. and Gerard, W. (1974). Flame retardant composites. New York: National Distillers and Chemical Corporation.

- [43] Menon, A.R.R., Pillai, C.K.S. and Nando G.B. (1998). "Modification of Natural Rubber with Phosphatic Plasticizers: A Comparison of Phosphorylated Cashew Nut Shell Liquid Prepolymer with 2-Ethyl Hexyl Diphenyl Phosphate", Journal of Europe Polymer. 34: 923-929.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ตาราง ก. ร้อยละผลได้ของพอลิस्टไทรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टไทรีนนาโนเลเทกซ์

สารตัวอย่าง	ร้อยละผลได้	ร้อยละผลได้เฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
PS	88.79	88.31	0.44
	87.93		
	88.21		
PS_0.4Si	91.85	92.10	0.24
	92.32		
	92.13		
PS_4.5Si	96.43	96.99	0.63
	97.67		
	96.87		

ภาคผนวก ข

ตาราง ข. ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของพอลิस्टไตรีนและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิस्टไตรีนนานโนเลเทกซ์

สารตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
PS	35	36	0.85
	36		
	37		
PS_0.4Si	40	40	0.25
	40		
	40		
PS_4.5Si	50	48	2.22
	49		
	46		

ภาคผนวก ค

ตาราง ค-1 ค่าความทนแรงดึงของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

สารตัวอย่าง	ค่าความทนแรงดึง (MPa)				ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3	ชั้นที่ 4		
NR pure	13.58	12.57	11.01	13.09	12.56	1.36
NR_3PS	16.89	16.71	16.93	17.13	16.91	0.48
NR_5PS	12.01	13.30	10.85	11.91	12.02	1.23
NR_7PS	12.34	11.85	11.44	11.81	11.86	0.45
NR_9PS	11.33	10.95	9.98	11.16	10.85	0.61
NR_3PS_0.4Si	15.40	14.65	14.23	15.82	15.03	0.72
NR_5PS_0.4Si	9.87	10.30	10.69	10.30	10.28	0.41
NR_7PS_0.4Si	10.10	11.01	10.10	11.55	10.69	0.71
NR_9PS_0.4Si	11.90	11.49	11.14	11.28	11.45	0.33
NR_3PS_4.5Si	13.80	14.65	14.43	14.57	14.36	0.38
NR_5PS_4.5Si	12.05	12.07	11.41	10.22	11.44	0.87
NR_7PS_4.5Si	10.47	10.54	10.08	9.75	10.12	0.39
NR_9PS_4.5Si	9.13	10.25	9.86	10.18	9.85	0.51

ตารางที่ ค-2 ค่ามอดุลัสที่ความเครียด 300% ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

สารตัวอย่าง	ค่ามอดุลัสที่ความเครียด 300% (MPa)				ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3	ชั้นที่ 4		
NR pure	1.17	1.06	1.12	1.13	1.12	0.05
NR_3PS	2.47	2.35	2.45	2.57	2.46	0.09
NR_5PS	2.45	2.35	2.25	2.31	2.34	0.10
NR_7PS	2.15	2.09	2.11	2.13	2.12	0.03
NR_9PS	2.29	2.30	2.20	2.42	2.30	0.09
NR_3PS_0.4Si	2.32	2.51	2.44	2.45	2.43	0.08
NR_5PS_0.4Si	2.40	2.28	2.33	2.33	2.34	0.06
NR_7PS_0.4Si	2.41	2.72	2.24	2.83	2.55	0.27
NR_9PS_0.4Si	2.72	3.03	2.66	2.77	2.79	0.16
NR_3PS_4.5Si	2.59	2.52	2.51	2.52	2.54	0.03
NR_5PS_4.5Si	2.42	2.51	2.59	2.56	2.52	0.07
NR_7PS_4.5Si	2.74	2.72	2.60	2.54	2.62	0.09
NR_9PS_4.5Si	2.64	2.95	2.85	2.97	2.85	0.15

ตารางที่ ค-3 เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

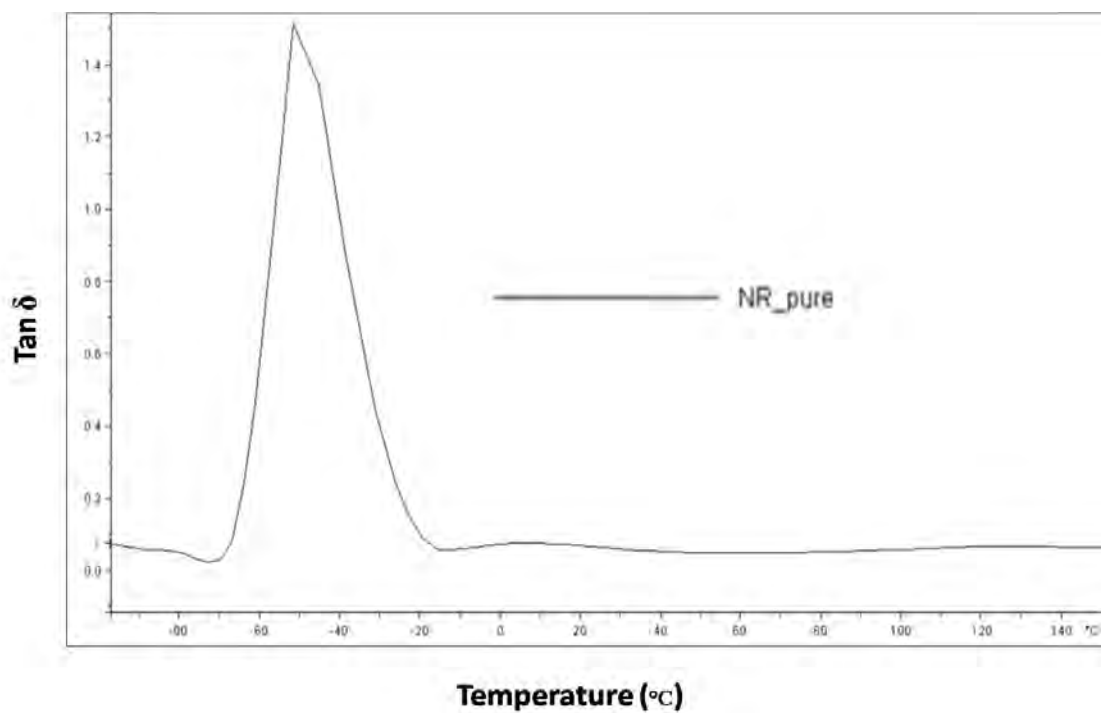
สารตัวอย่าง	ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (%)				ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3	ชั้นที่ 4		
NR pure	829.28	740.60	756.78	740.60	756.80	65.89
NR_3PS	685.42	662.97	669.44	634.11	662.99	22.63
NR_5PS	613.41	621.20	645.71	604.51	621.21	21.68
NR_7PS	634.47	639.31	639.83	624.29	634.48	8.83
NR_9PS	621.07	632.53	604.12	598.25	613.99	15.70
NR_3PS_0.4Si	647.52	614.88	614.68	632.55	627.41	15.81
NR_5PS_0.4Si	585.08	603.79	620.65	603.79	603.17	17.79
NR_7PS_0.4Si	612.87	574.67	629.48	576.78	598.45	27.12
NR_9PS_0.4Si	638.67	569.01	625.49	606.36	609.88	30.30
NR_3PS_4.5Si	618.99	638.78	640.19	641.37	634.83	10.61
NR_5PS_4.5Si	606.95	621.39	593.54	597.21	604.77	12.44
NR_7PS_4.5Si	786.54	577.77	589.34	591.61	586.24	7.43
NR_9PS_4.5Si	593.94	558.17	581.28	555.78	572.29	18.45

ภาคผนวก ง

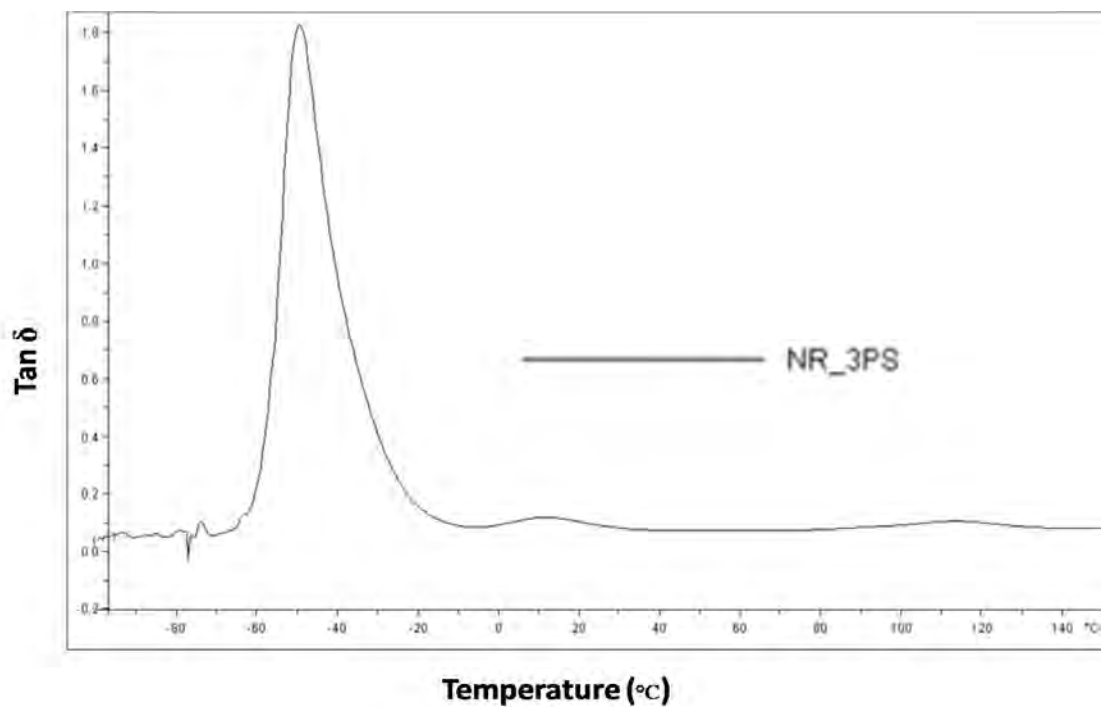
ตาราง ง. ค่าความแข็งของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

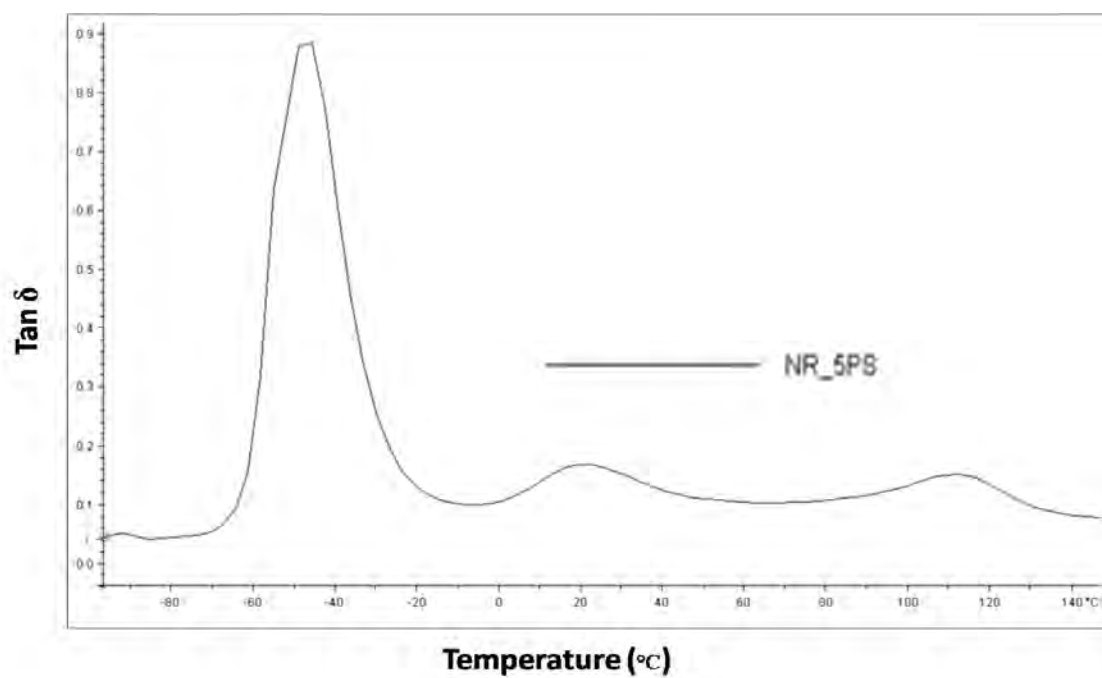
สารตัวอย่าง	ค่าความแข็ง				ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ชั้นที่ 1	ชั้นที่ 2	ชั้นที่ 3	ชั้นที่ 4		
NR pure	46.51	46.51	46.51	46.51	46.51	0.00
NR_3PS	51.04	51.94	51.94	52.84	51.94	0.90
NR_5PS	54.10	56.07	54.10	54.75	54.76	1.14
NR_7PS	54.10	54.10	54.10	54.10	54.10	0.00
NR_9PS	59.33	58.03	60.00	60.00	59.34	1.14
NR_3PS_0.4Si	52.38	52.38	52.38	52.38	52.38	0.00
NR_5PS_0.4Si	59.03	58.06	58.70	59.03	58.71	0.56
NR_7PS_0.4Si	58.21	60.00	60.90	59.72	59.70	1.37
NR_9PS_0.4Si	62.22	61.94	61.33	62.22	61.92	0.51
NR_3PS_4.5Si	55.59	56.47	55.90	55.59	55.88	0.51
NR_5PS_4.5Si	54.86	55.71	55.14	54.86	55.14	0.49
NR_7PS_4.5Si	58.10	58.10	58.44	59.05	58.42	0.55
NR_9PS_4.5Si	62.65	63.53	63.25	63.53	63.24	0.51

ภาคผนวก จ

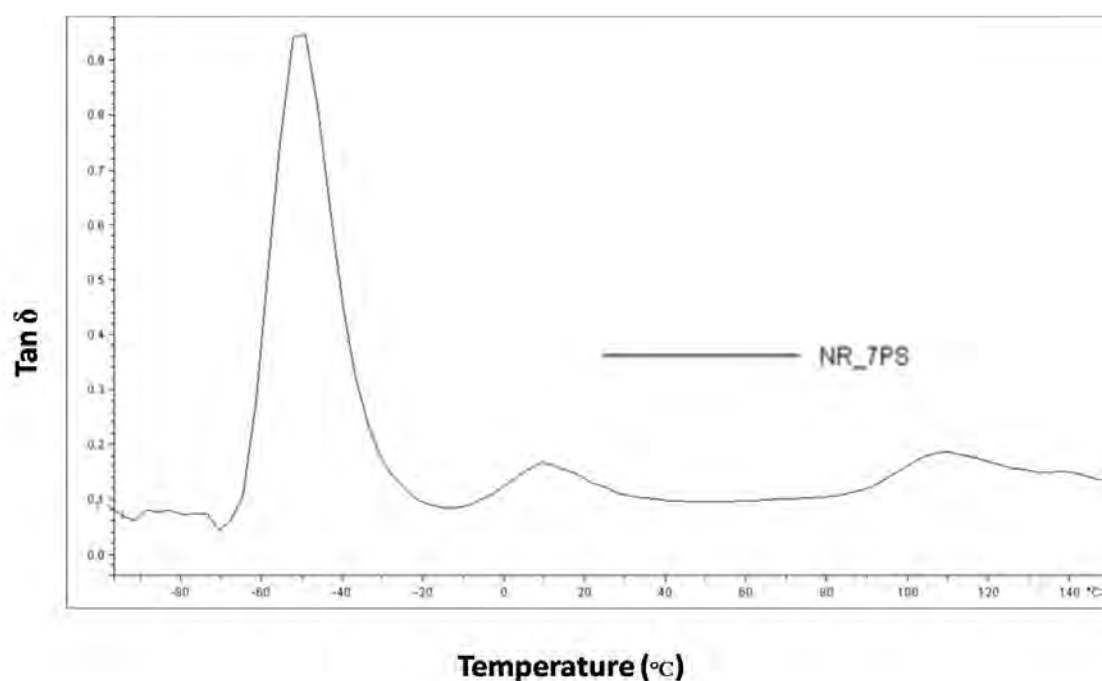


รูป จ-1 DMA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ

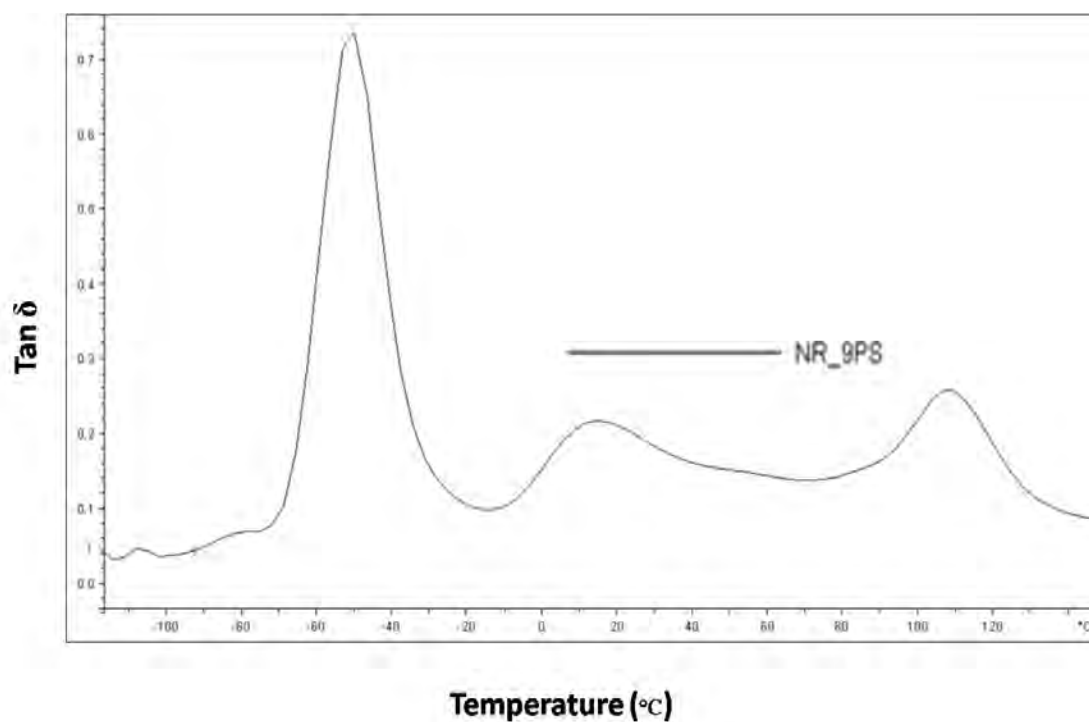
รูป จ-2 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 3 phr



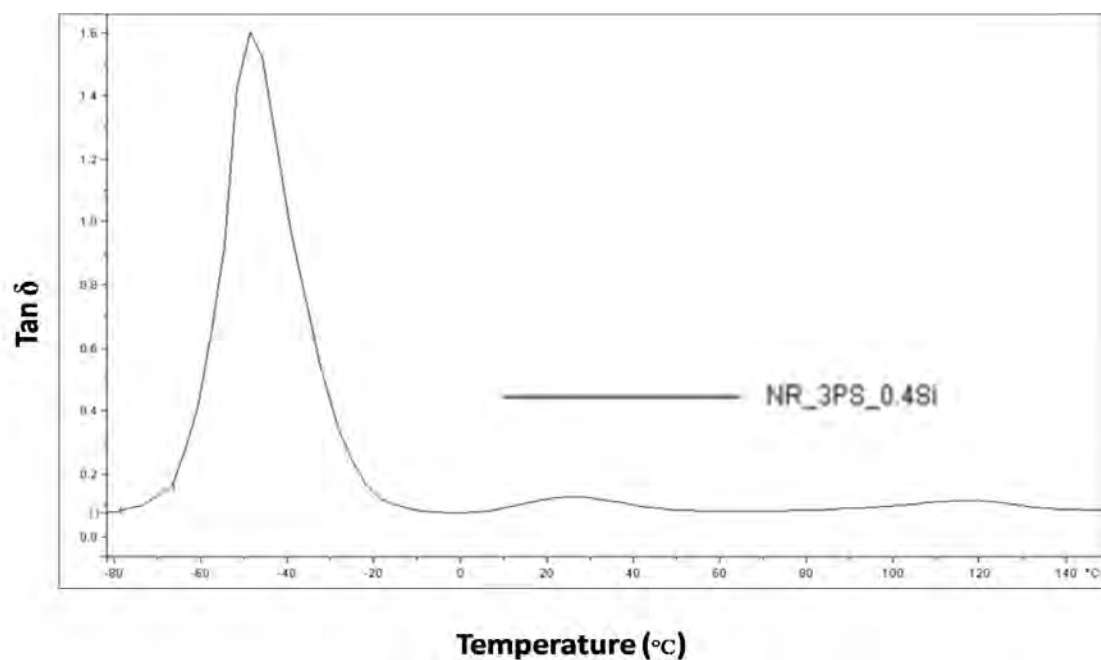
รูป จ-3 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 5 phr



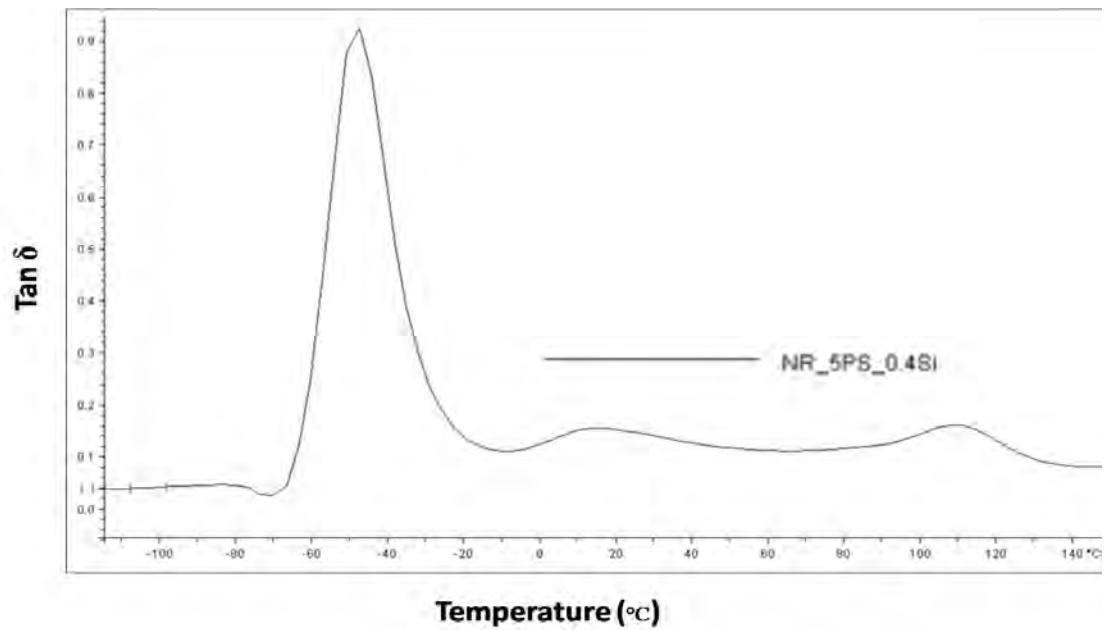
รูป จ-4 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 7 phr



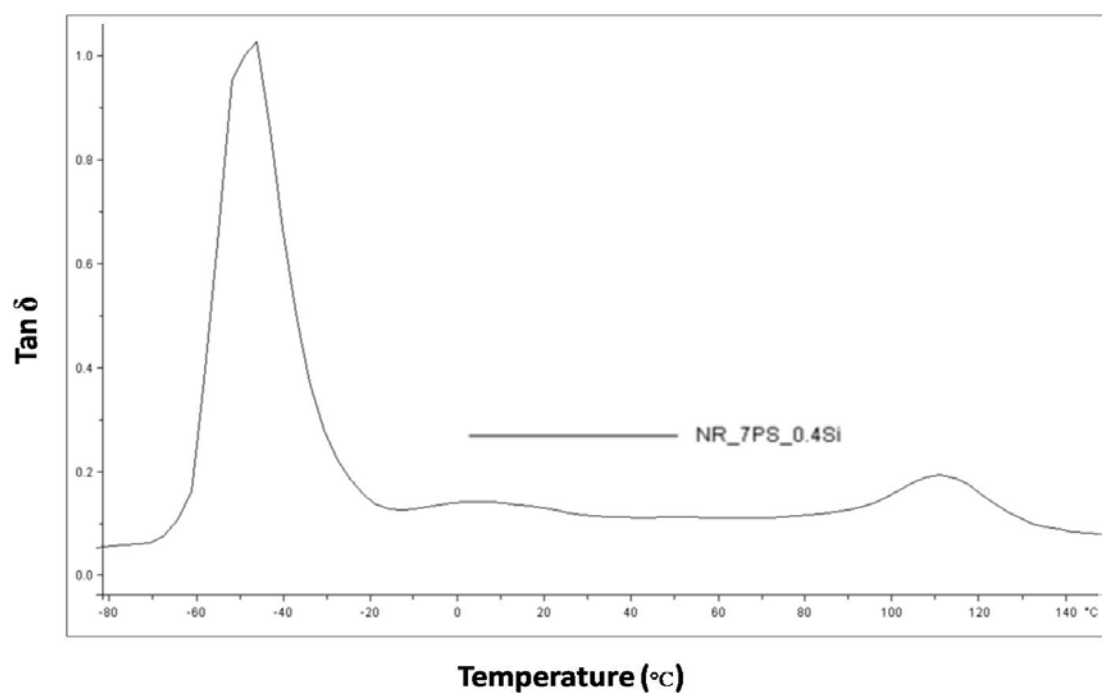
รูป ๑-5 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 9 phr



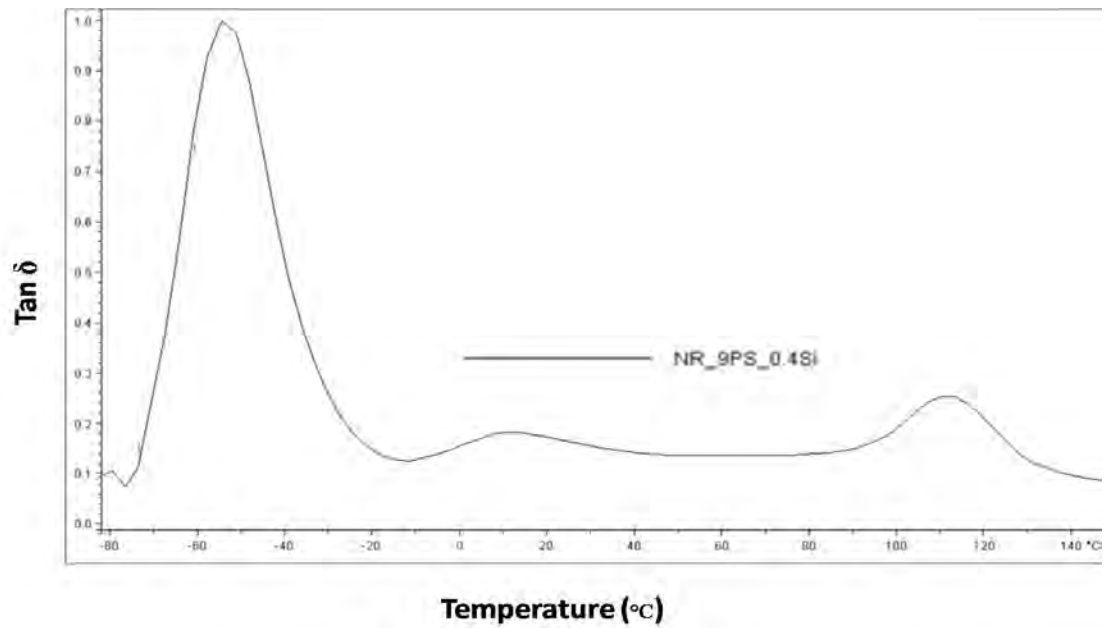
รูป ๑-6 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 3 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



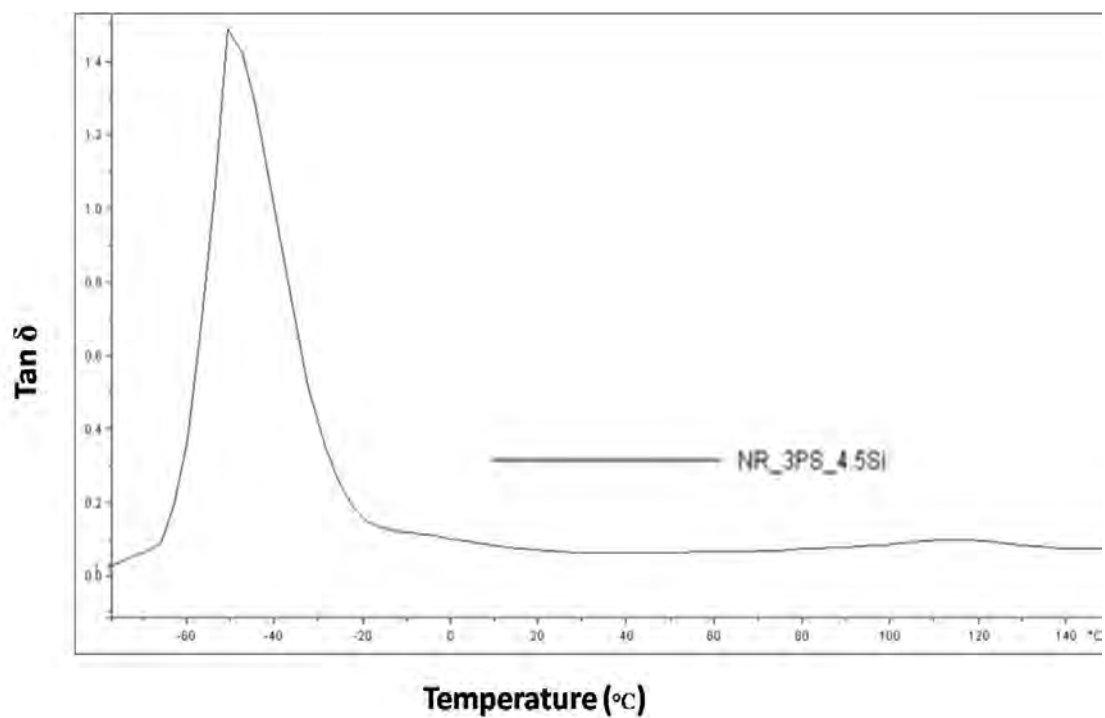
รูป จ-7 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 5 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



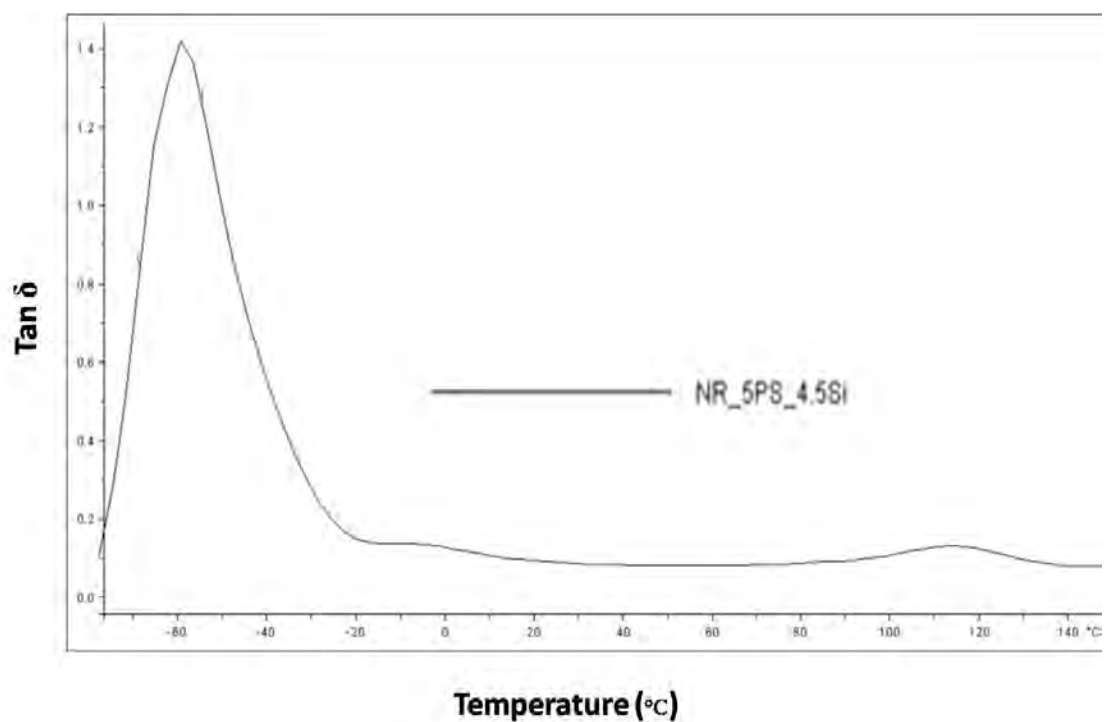
รูป จ-8 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีน นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 7 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



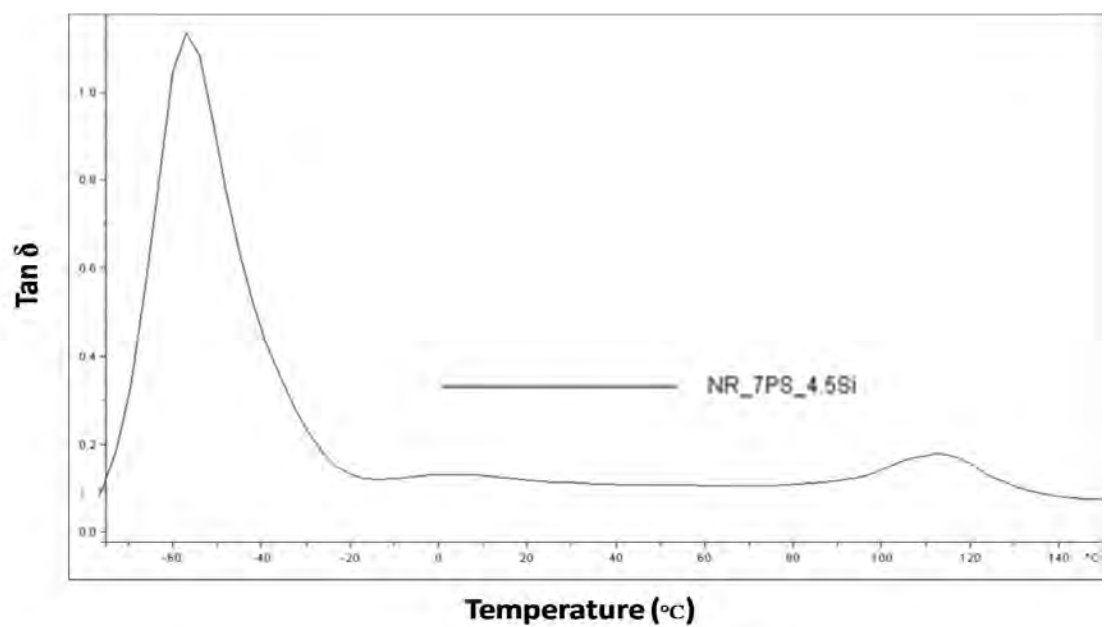
รูป ๑-9 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 9 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



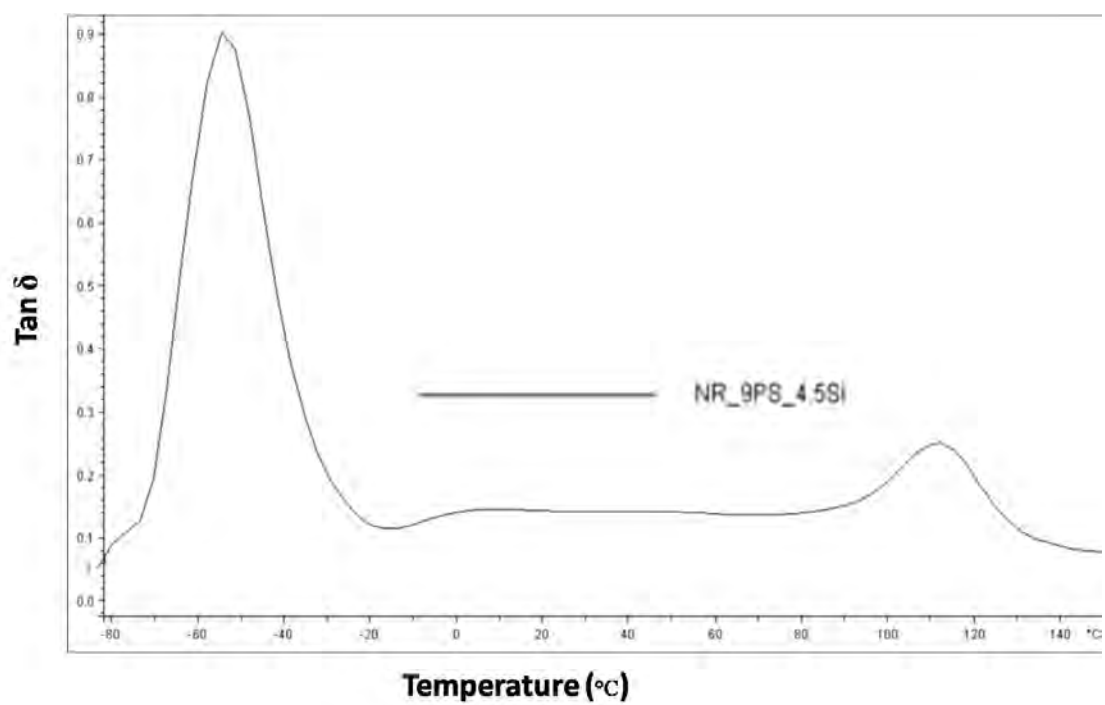
รูป ๑-10 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 3 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม



รูป จ-11 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 5 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม

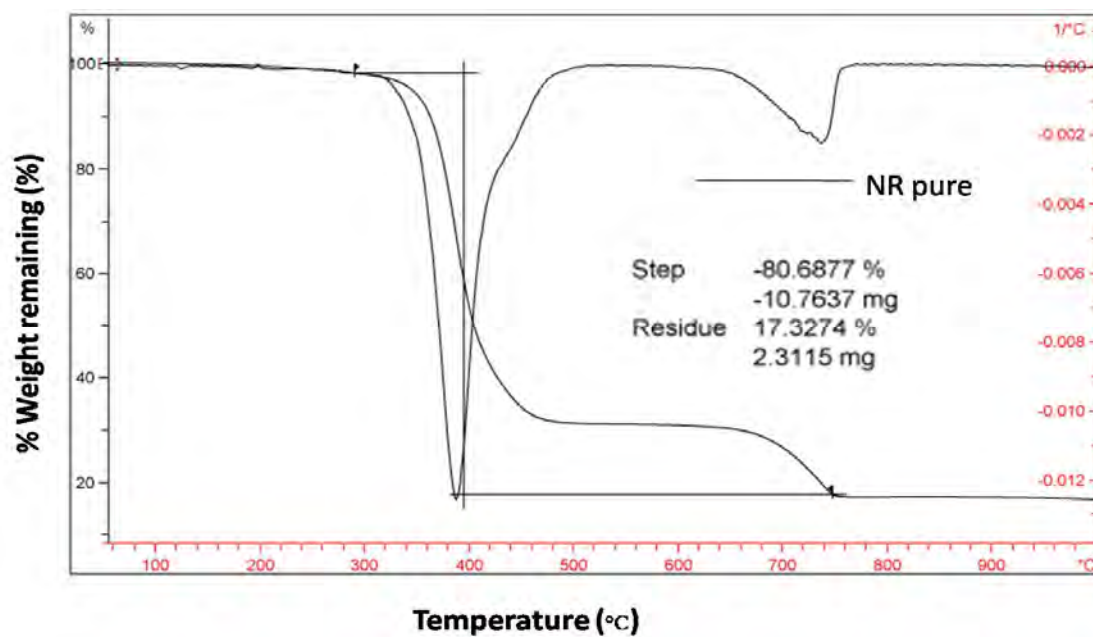


รูป จ-12 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 7 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม

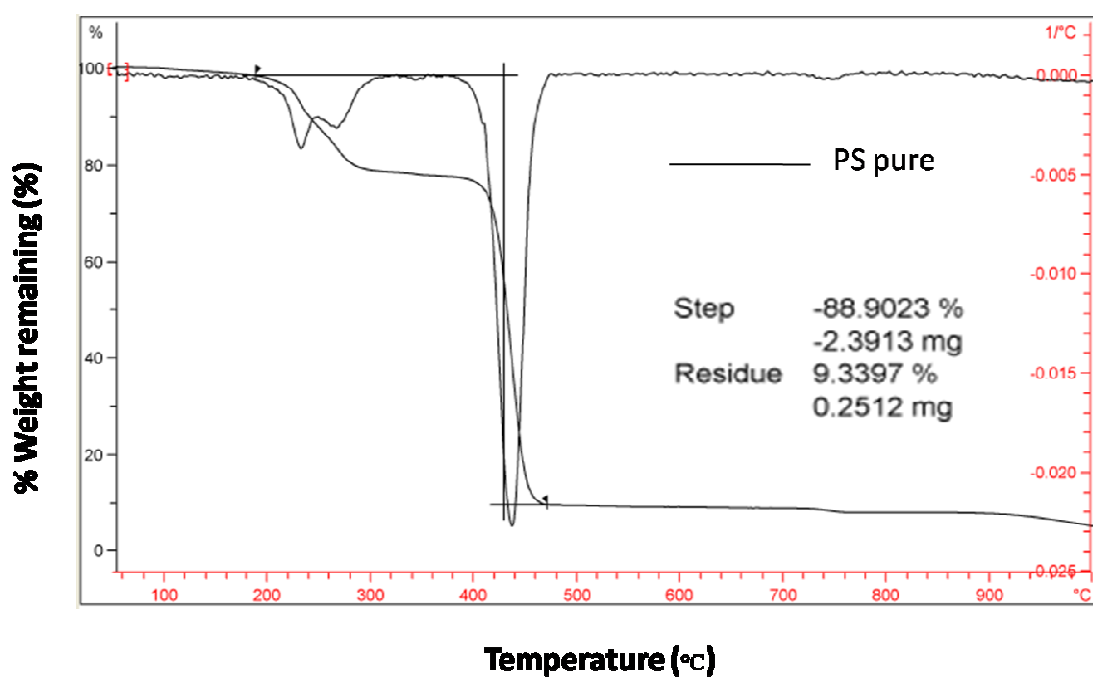


รูป ๑-13 DMA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 9 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม

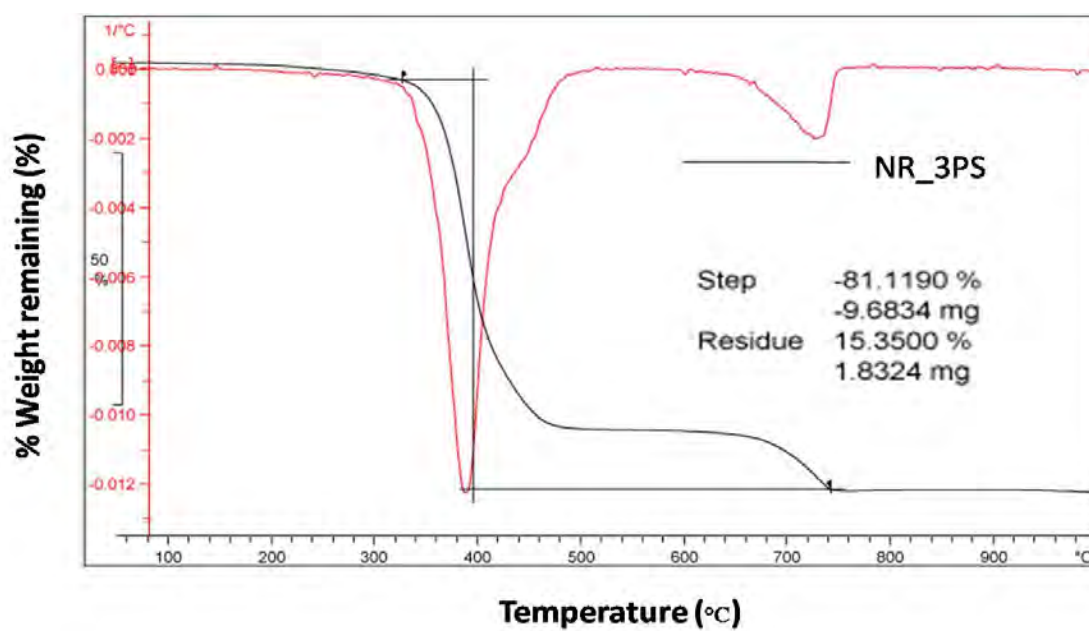
ภาคผนวก จ



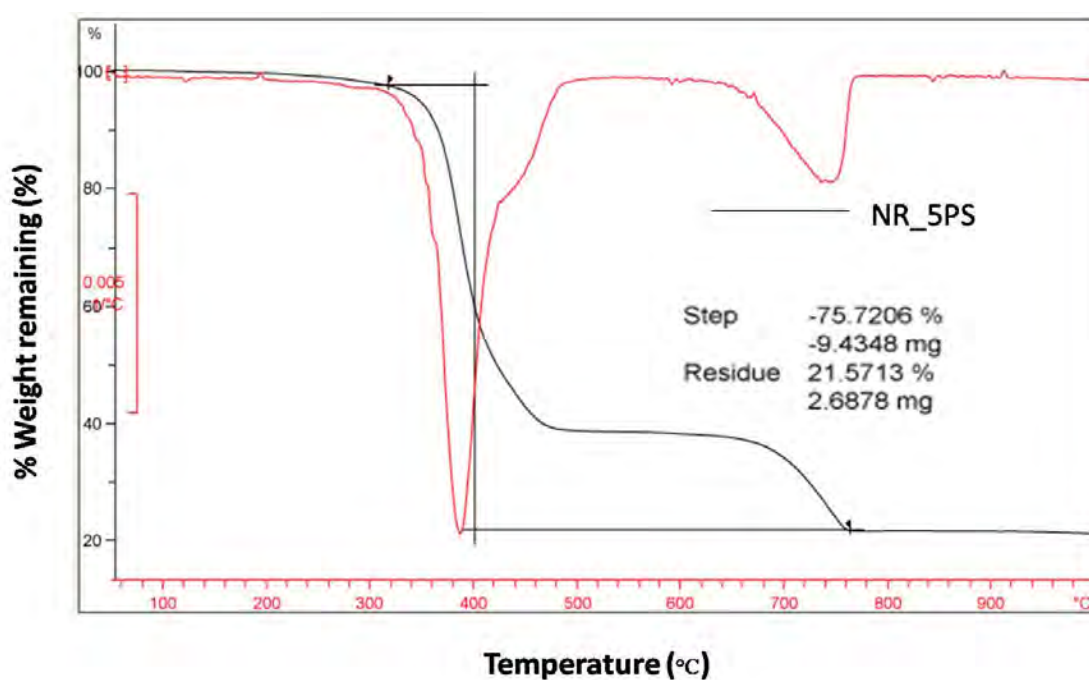
รูป จ-1 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ



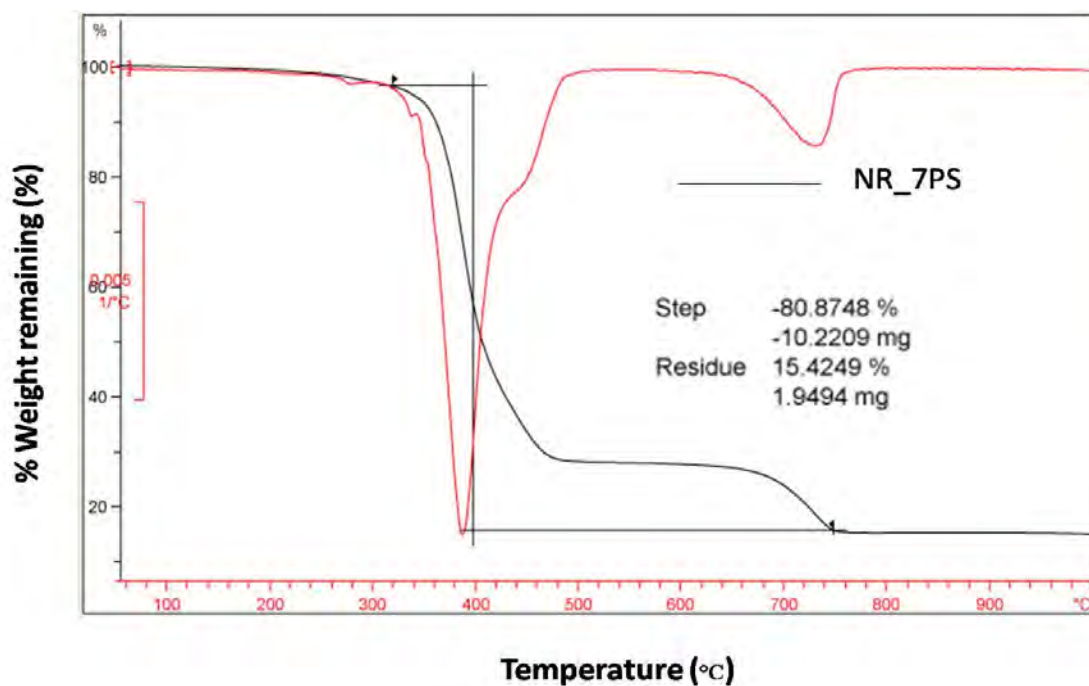
รูป จ-2 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิสไตรีน



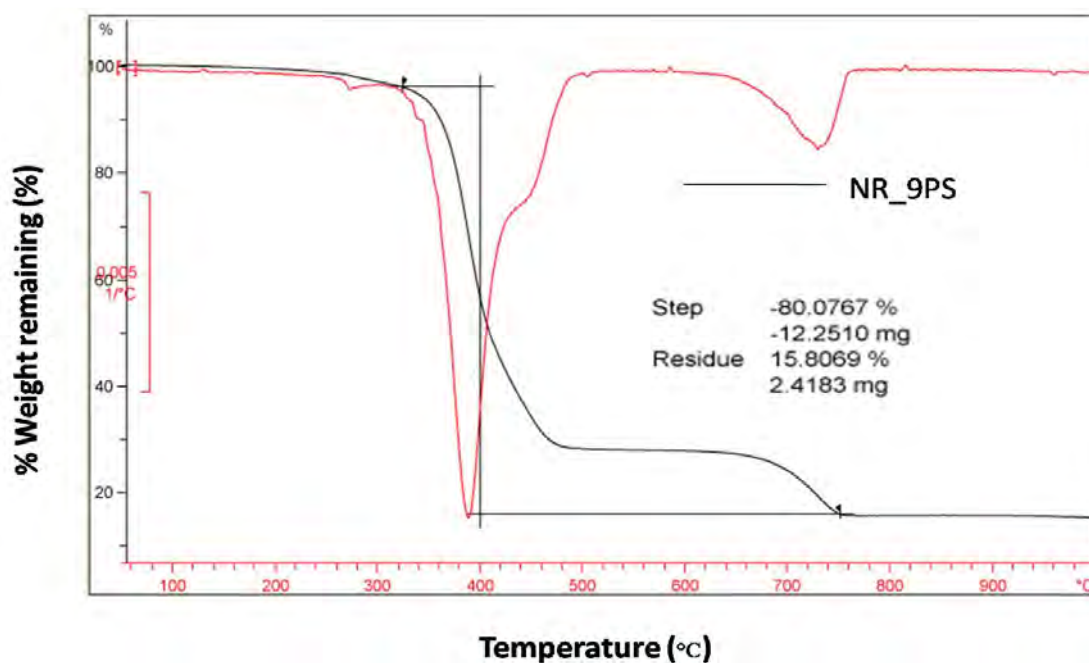
รูป จ-3 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 3 phr



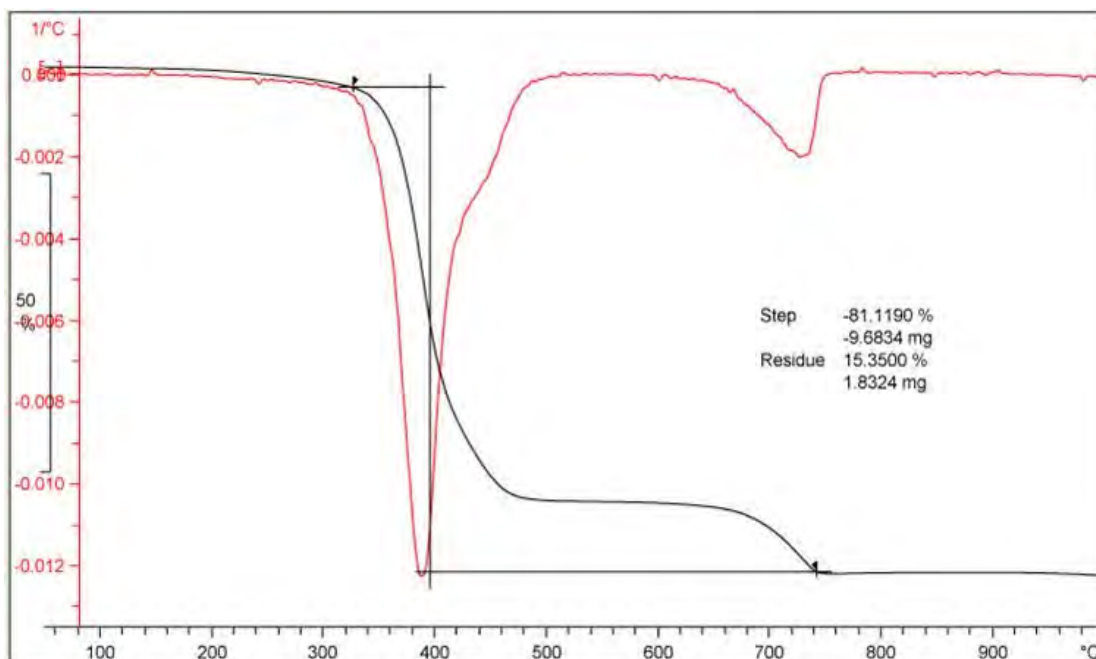
รูป จ-4 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 5 phr



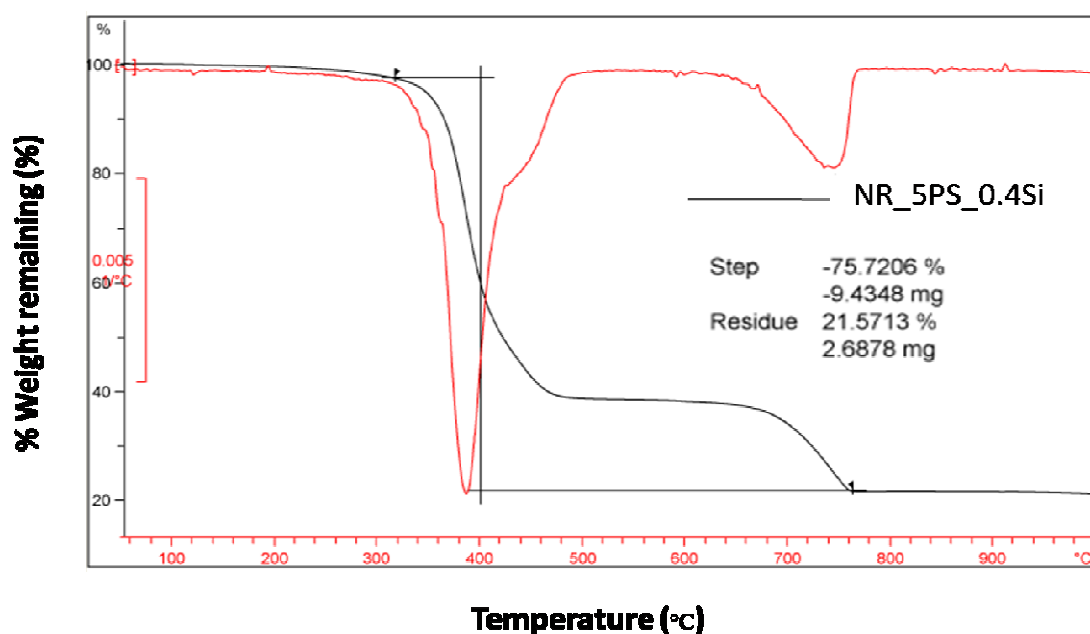
รูป จ-5 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 7 phr



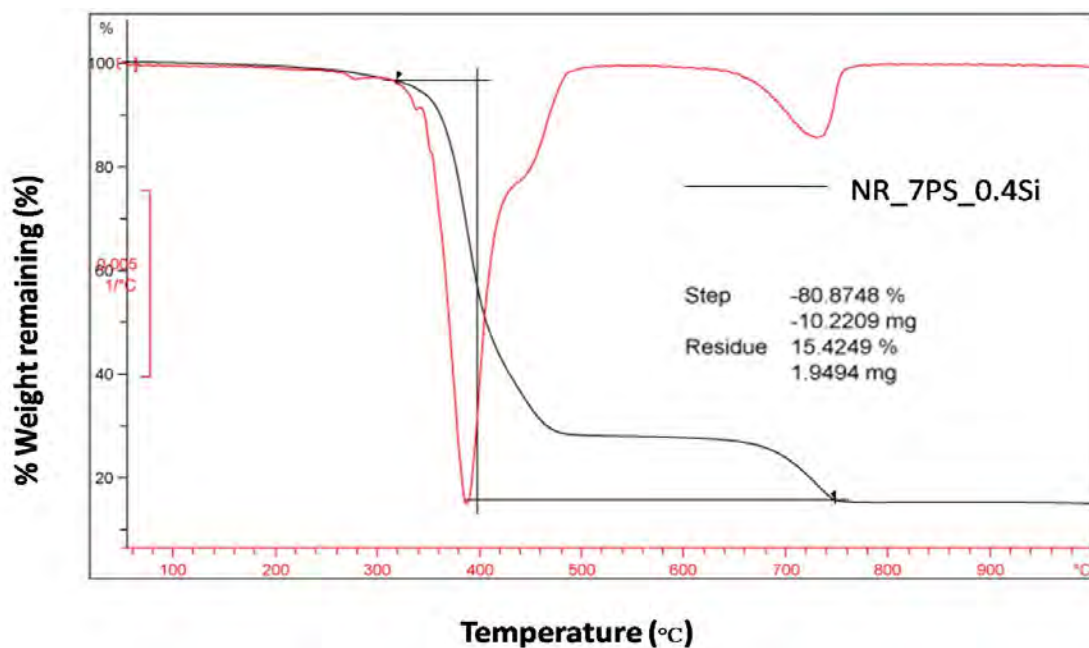
รูป จ-6 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน
นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 9 phr



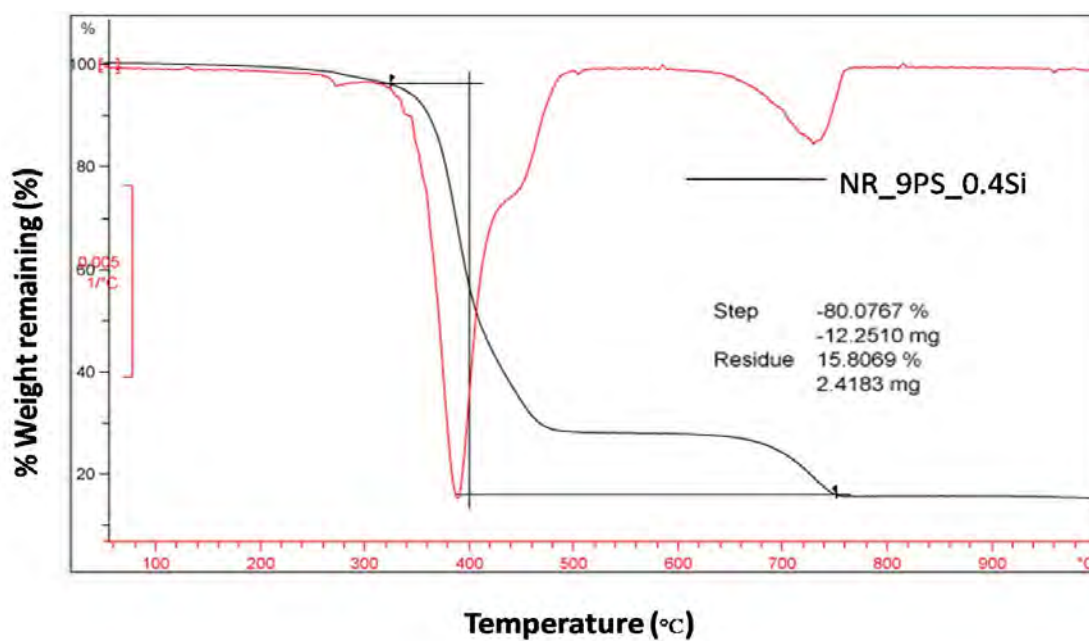
รูป จ-7 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิซิสไตรีน นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 3 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



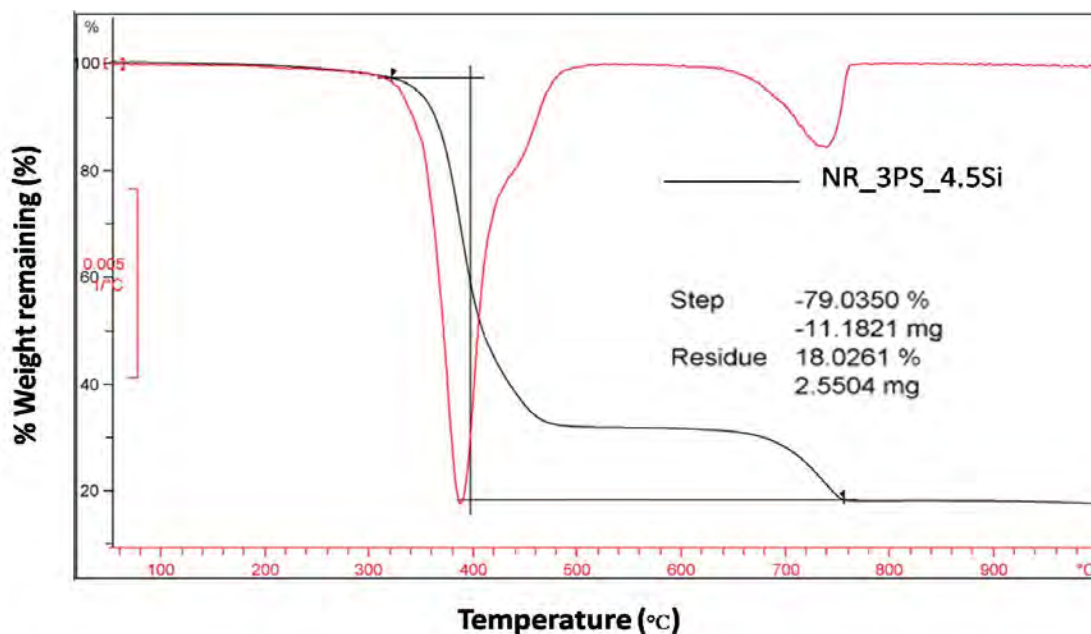
รูป จ-8 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิซิสไตรีน นาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 5 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



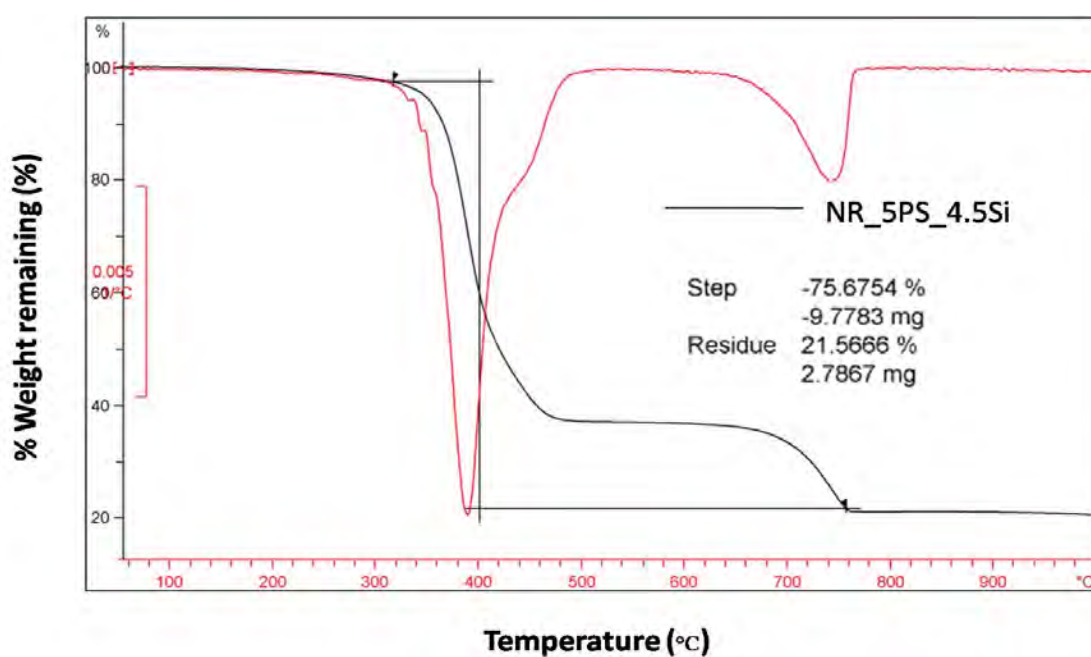
รูป จ-9 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 7 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



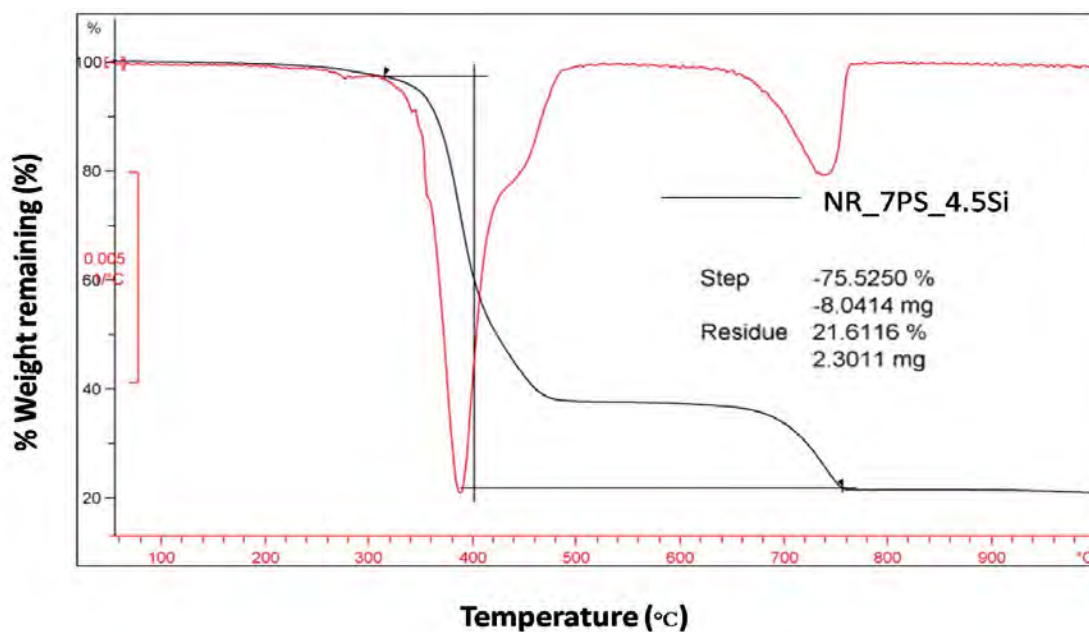
รูป จ-10 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิสไตรีนนาโนเลเทกซ์ที่ปริมาณ 9 phr ในปริมาณซิลิกา 0.4 กรัม



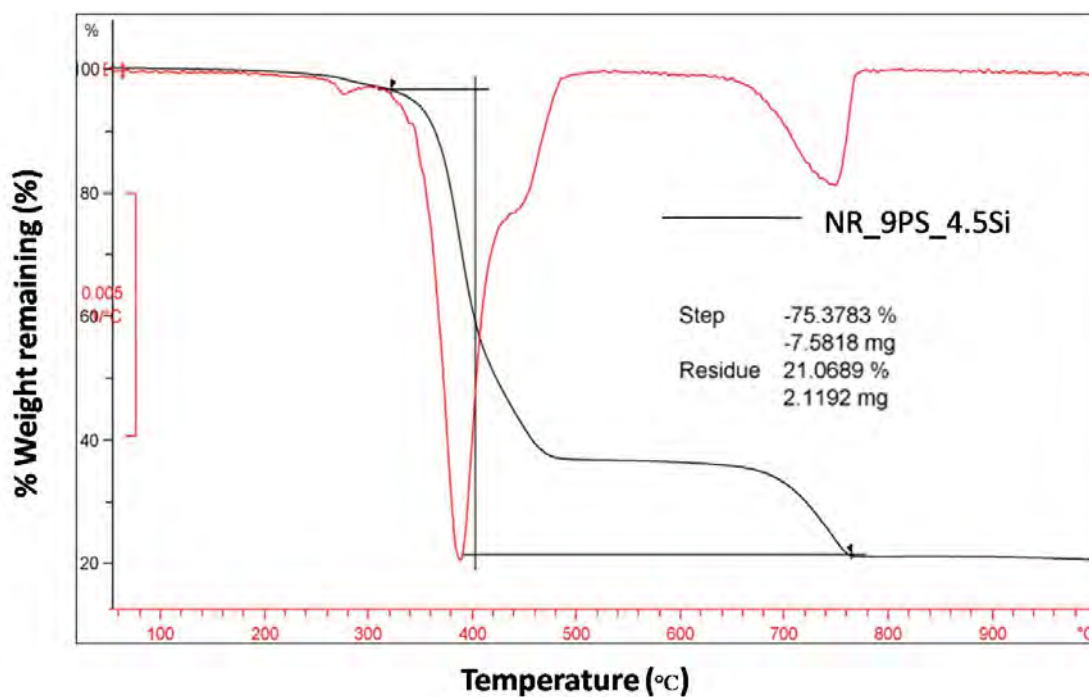
รูป จ-11 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 3 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม



รูป จ-12 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 5 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม



รูป จ-13 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 7 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม



รูป จ-14 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย
พอลิสไตรีนนาโนเลทเท็กซ์ที่ปริมาณ 9 phr ในปริมาณซิลิกา 4.5 กรัม

ภาคผนวก ข

ตาราง ข. ค่า LOI ของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

สารตัวอย่าง	ค่า LOI
NR pure	16.90
NR_3PS	17.50
NR_5PS	17.90
NR_7PS	18.20
NR_9PS	18.60
NR_3PS_0.4Si	18.00
NR_5PS_0.4Si	18.40
NR_7PS_0.4Si	18.90
NR_9PS_0.4Si	19.60
NR_3PS_4.5Si	18.30
NR_5PS_4.5Si	18.80
NR_7PS_4.5Si	19.60
NR_9PS_4.5Si	20.30

ภาคผนวก ซ

ตาราง ซ. ค่าอัตราการลุกลามไฟของยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ผสม

สารตัวอย่าง	ค่าอัตราการลุกลามไฟ
NR pure	0.157
NR_3PS	0.152
NR_5PS	0.136
NR_7PS	0.128
NR_9PS	0.128
NR_3PS_0.4Si	0.128
NR_5PS_0.4Si	0.123
NR_7PS_0.4Si	0.118
NR_9PS_0.4Si	0.115
NR_3PS_4.5Si	0.120
NR_5PS_4.5Si	0.112
NR_7PS_4.5Si	0.112
NR_9PS_4.5Si	0.113

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวอัญญพร บุญมณีพิสุทธิ์ เกิดเมื่อวันที่ 8 พฤศจิกายน พ.ศ. 2527 สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาพอลิเมอร์และสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2550 และ สำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2551