



รายงานการวิจัย

การเตรียมวัสดุคอมพอสิตของซิลิกา/ยางธรรมชาติโดยการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวิภาคของสารก่อซิลิกากับน้ำยางธรรมชาติ
Preparation of silica/natural rubber nanocomposites via the interfacial polymerisation of silica precursor with natural rubber latex

จินด์ดี ทัพฟรีย์ Jindee Tuffrey

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

งบประมาณเงินรายได้ ประจำปี พ.ศ. 2562

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย งบประมาณรายได้ ประจำปี 2562 เป็นงานวิจัยพื้นฐานเพื่อก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการหาวิธีการเตรียมมาสเตอร์แบทช์ซิลิกากับยางธรรมชาติแบบใหม่ ที่มีประสิทธิภาพการเข้ากันได้ดีกว่าแบบเดิม ซึ่งจะนำไปสู่การเตรียมมาสเตอร์แบทช์ของซิลิกาในระดับอุตสาหกรรมได้ โดยการศึกษาในครั้งนี้เป็นการศึกษาต่อเนื่องจากงานวิจัยงบรายได้ ประจำปี 2561 โดยศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการผสมและการกระจายตัวของซิลิกาในเนื้อยาง

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัยที่ให้การสนับสนุนทุนในการทำวิจัยนี้ ขอขอบคุณผู้เกี่ยวข้องทุกฝ่ายที่ให้การสนับสนุนช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ทั้งความสะดวกในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ปฏิบัติการสาขาเทคโนโลยีและพอลิเมอร์ที่คอยอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือตลอดมา ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานที่ให้ความสนใจด้วยดีตลอดมา ประโยชน์อันใดที่เกิดขึ้นจากงานวิจัยนี้ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของท่านและหน่วยงาน ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

จิณณ์ดี ทัพพริย์

มกราคม 2563



การเตรียมวัสดุคอมพอลิตของซิลิกา/ยางธรรมชาติโดยการพอลิเมอไรเซชันแบบ
ระหว่างวัฏภาคของสารก่อก่อซิลิกากับน้ำยางธรรมชาติ

จิณณ์ดี ทัพพริย์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลของการเตรียม ปริมาณ และเทคนิคการเติมสารก่อก่อซิลิกา ผลของการใช้ CTAB ความสามารถในการเตรียมมาสเตอร์แบทช์ยางธรรมชาติและซิลิกา ความสามารถในการกระจายของซิลิกาในเนื้อยาง เวลาในการผสม ความเสถียรของระบบขณะผสม และปริมาณเก้าซิลิกาที่ได้ ถูกศึกษาเพื่อเป็นตัวบ่งชี้ถึงประสิทธิภาพการเตรียม สมบัติการอ่อนตัว และสเปกตรัม FTIR ถูกใช้เพื่อเป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเนื้อยางกับอนุภาคซิลิกา ภาพไมโครกราฟจากเครื่อง SEM ถูกใช้เพื่อบ่งชี้ขนาดและความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาในยาง จากการศึกษาพบว่า การใช้ CTAB ให้ผลโดยรวมดีที่สุด รองลงมาคือการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ การนำและเอทานอลเป็นตัวเจือจาง TEOS ตามลำดับ

คำสำคัญ: ซีโอส ซิลิกา ยางธรรมชาติ มาสเตอร์แบทช์ คอมพอลิต



Preparation of silica/natural rubber nanocomposites via the interfacial polymerisation of silica precursor with natural rubber latex

Jindee Tuffrey

Abstract

The aims of this work is to study the effects of silica precursor (the preparation, contents and adding techniques) and CTAB on the preparation ability and silica dispersibility in the natural rubber masterbatch. Mixing time, stability during mixing step, and ash content were evaluated to determine the efficiency of the masterbatch preparation. Plasticity and FTIR spectrum were used study the interaction between rubber and silica phase. SEM was used to study size of silica and its dispersibility in NR phase, It was found that using CTAB resulted in best overall properties followed by using pure TOES, water and ethanol TEOS diluents, respectively.

Keywords: TEOS, silica, natural rubber, masterbatch, composite



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ทฤษฎี.....	2
1.3 วัตถุประสงค์โครงการ.....	9
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	9
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	10
2.1 ยางและสารเคมี.....	10
2.2 อุปกรณ์.....	10
2.3 วิธีการทดลอง.....	16
บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	20
3.1 ผลของการเตรียมสารก่อซิลิกา.....	20
3.2 ผลปริมาณสารก่อซิลิกา.....	25
3.3 สถานภาพพลาสติก.....	35
3.4 ความเข้ากันได้โดยใช้ FTIR.....	27
3.5 สัณฐานวิทยา.....	39
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	43
4.1 สรุปผลการทดลอง.....	32

4.2 ข้อเสนอแนะ.....	44
บรรณานุกรม.....	45



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติ ที่เตรียม จากน้ำยางที่มีความเข้มข้นต่างกันทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr.....	21
ตารางที่ 3.2 สมบัติความอ่อนตัว ของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติโดยแปรความเข้มข้น ของน้ำยาง.....	23
ตารางที่ 3.3 ความหนืดของน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% เริ่มต้น และน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับสารก่อซิลิกาชนิด TEOS โดยเทคนิค interfacial, stirring และการ ใช้ silica slurry.....	26
ตารางที่ 3.4 ส่วนต่ออย่างร้อยละของเถ้าของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติที่เตรียมจาก น้ำยางความเข้มข้น 20% โดยแปรเทคนิคและปริมาณสารซิลิกา.....	27
ตารางที่ 3. 5 ความอ่อนตัวเริ่มต้นของของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติโดยแปรปริมาณ สารซิลิกา.....	29
ตารางที่ 3.6 ดัชนีความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติโดยแปรปริมาณสาร ซิลิกา.....	30

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำและแอมโมเนียต่อขนาดของซิลิกา เมื่อใช้เตตระเอทิลซิลิเกต เข้มข้น 0.28 โมล/ลิตร และเอทานอลเป็นตัวทำละลาย.....5	
ภาพที่ 1.2 โครงสร้างสารก่อซิลิกา.....6	
ภาพที่ 1.3 โครงสร้าง (a) สารคูกวบและ (b) สารก่อซิลิกา.....7	
ภาพที่ 1.4 แสดงตัวอย่างลักษณะของอินซิทูซิลิกาของ TEOS ได้จาก (a) การแช่ยางธรรมชาติ แห้งใน TEOS และการผสมในน้ำยางโดยวิธี (b), (c) การผสมซิลิกากับน้ำยางโดยการ กวน 10 นาทีแล้วบ่มที่ 50°Cx 5-10 days และ (d) การใช้ CTAB ร่วมเพื่อป้องกันการ จับตัวเป็นก้อนใหญ่ของอินซิทูซิลิกา.....8	
ภาพที่ 1.5 ลักษณะการกระจายของ (a,b) อนุภาคอินซิทูซิลิกาของ TEOS ในน้ำยาง เปรียบเทียบ กับ (c) การกระจายของซิลิกาแบบเอ็กซีทู (Hisil 255).....8	
ภาพที่ 2.1 เครื่องกวนสาร.....11	
ภาพที่ 2.2 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง11	
ภาพที่ 2.3 ตู้อบลมร้อน.....12	
ภาพที่ 2.4 โถดูดความชื้น.....12	
ภาพที่ 2.5 ถ้วยทนความร้อน.....13	
ภาพที่ 2.6 แตาเผาอุณหภูมิสูง.....13	
ภาพที่ 2.7 ตาย.....14	
ภาพที่ 2.8 เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบแรงดันลม.....14	
ภาพที่ 2.9 เครื่องทดสอบดัชนีความอ่อนตัว.....15	
ภาพที่ 2.10 เครื่องฟูรีเยร์ทรานสฟอร์มสเปคโตรสโกปี.....15	
ภาพที่ 2.11 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....16	
ภาพที่ 2.12 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง.....16	
ภาพที่ 2.13 การเตรียมคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยเทคนิคการเติม TEOS แบบ (a) ทีเดี่ยว และแบบ (b) ต่อเนื่อง.....17	
ภาพที่ 3.1 ส่วนต่ออย่างร้อยละของเก้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียม จาก น้ำยางที่มีความเข้มข้นต่างกันทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณ	

ที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr.....	21
ภาพที่ 3.2 ร้อยละของเก้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่มีความเข้มข้นต่างกันทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr.....	22
ภาพที่ 3.3 ความอ่อนตัวเริ่มต้นของน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr	23
ภาพที่ 3.4 ความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติหลังการอบที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr.....	24
ภาพที่ 3.5 ดัชนีความอ่อนตัวคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr.....	24
ภาพที่ 3.6 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผิวหน้าตัดของวัสดุคอมพอสิตของยางด้วยกล้อง SEM.....	25
ภาพที่ 3.7 ความหนืดของน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% เริ่มต้น และน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับ TEOS โดยเทคนิค interfacial เทคนิค stirring และการใช้ silica slurry.....	26
ภาพที่ 3.8 ส่วนต่ออย่างร้อยละของเก้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางความเข้มข้น 20% โดยแปรเทคนิคและปริมาณสารก่อซิลิกา.....	28
ภาพที่ 3.9 ร้อยละของเก้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางความเข้มข้น 20% โดยแปรเทคนิคและปริมาณสารซิลิกา.....	28
ภาพที่ 3.10 ความอ่อนตัวเริ่มต้นของของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยแปรปริมาณซิลิกา.....	30
ภาพที่ 3.11 ดัชนีความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยแปรปริมาณซิลิกา.....	31
ภาพที่ 3.12 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผิวพื้นที่หน้าตัดของวัสดุคอมพอสิตของยางด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....	32
ภาพที่ 3.13 แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติด้วยเครื่องกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 200nm ของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับสารก่อซิลิกาชนิด TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิด ซิลิกา 5 และ 15 phr โดยเทคนิค interfacial และ stirring.....	33
ภาพที่ 3.14 ปริมาณเก้าของมาสเตอร์แบทช์อินซูลูซิลิกากับยางธรรมชาติสภาวะการเตรียมต่างกัน (a) แสดงผลเป็น phr (b) แสดงผลเป็น % conversion	34
ภาพที่ 3.15 ค่าพลาสติซิตีของมาสเตอร์แบทช์อินซูลูซิลิกากับยางธรรมชาติที่สภาวะการเตรียม	

ต่างกัน (a) PO (b) PRI	36
ภาพที่ 3.16 ผลของเทคนิคการเตรียม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรด ของคอมพอสิตของยางและอินซูลินซิลิกา ที่ cSiO ₂ เท่ากับ 15 phr	38
ภาพที่ 3.17 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผิวพื้นที่หน้าตัดของวัสดุคอมพอสิตของยาง ด้วยกลี้อจุลทรรศน์แบบส่องกราดผลของปริมาณ TEOS ที่ใช้ และเทคนิคการเติม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยาง และอินซูลินซิลิกา	39
ภาพที่ 3.18 สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซูลินซิลิกากับยางธรรมชาติที่ สภาวะการเตรียมต่างกัน (cSiO ₂ = 15 phr).....	40
ภาพที่ 3.19 สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซูลินซิลิกากับยางธรรมชาติที่ใช้ TEOS เดี่ยว ๆ เปรียบเทียบกับการใช้ CTAB ร่วม (cSiO ₂ = 45 phr).....	41
ภาพที่ 3.20 สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซูลินซิลิกากับยางธรรมชาติที่ใช้ CTAB (cSiO ₂ = 5 phr).....	42



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ซิลิกา เป็นสารตัวเติมเสริมแรงสีขาวชนิดเดียวที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยาง ควบคู่มา กับเชม่าดำ จนได้ฉายาว่า เชม่าขาว โดยการนำซิลิกาไปใช้กับยางเริ่มมีความเป็นที่สนใจอย่างสูง ในช่วงหลัง หลังพบว่า การใช้สารเสริมแรงสองชนิดนี้ร่วมกันจะช่วยเสริมสมบัติยางล้อด้านการประหยัดพลังงานหรือ green tires โดยช่วงแรกจะมีการใช้เชม่าดำกับซิลิกาเกรดทั่วไปคือ เกรด ตกตะกอน ต่อมาเริ่มมีการพัฒนาโดยใช้ นาโนซิลิกาเกรดการค้า และอีกทางเลือกหนึ่งคือการผสมซิลิกาแบบอินซิพูโดยใช้สารก่อซิลิกา การเตรียมมาสเตอร์แบทช์ของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยการเติม สารก่อซิลิกาลงไปในยางนั้น ได้มีการศึกษามากในช่วงเกือบ 20 ปี ที่ผ่านมา เพื่อหวังผลในเรื่องของ ขนาดซิลิกาที่เล็กลงและลดสมบัติด้อยของซิลิกาชนิดตกตะกอนที่ใช้กันโดยทั่วไปนั้น คือ การเป็นกลุ่ม ก้อนที่แน่นหนาของซิลิกาดังกล่าวที่การบดผสมในการเตรียมยางคอมพอนด์แห่งนั้นไม่สามารถทำลาย ความเป็นกลุ่มก้อนดังกล่าวได้ โดยเทคนิคการใส่สารก่อซิลิกาลงไปในยางแห้ง หรือน้ำยางซึ่งพบว่ามีการ ศึกษากันมากกว่าในช่วงหลัง ทั้งนี้เป็นเพราะมีความสะดวก ง่าย ปลอดภัย และสิ้นเปลืองพลังงาน น้อยกว่าการใช้ยางแห้ง โดยการศึกษาในระบบน้ำยางนั้นจะใช้หน่วยชั่งชนิดแอมโมเนียสูง และเติม สารก่อซิลิกาลงไป น้ำยางโดยการกวนเป็นระยะเวลาสั้นๆ เช่น 10 นาที แล้วจึงนำไปเก็บไว้โดยไม่มี การกวน โดยในขั้นตอนผสมนี้อาจมีการใช้อุณหภูมิช่วย หลังจากนั้นจึงนำไปจับตัวและนำไปศึกษา สมบัติต่างๆ เช่น ความสามารถในการกระจายตัวในเนื้อยาง หรือความสามารถในการเสริมแรง โดย จากการกระจายตัวของซิลิกานั้นพบว่า ยังเห็นการเกาะกลุ่มก้อนของซิลิกาอยู่ และไม่สามารถเห็น ขนาดของซิลิกาที่กระจายในยางได้อย่างชัดเจนเพราะการศึกษาการกระจายตัวของซิลิกานั้นศึกษาใน ยางวัลคาไนซ์ซึ่งผ่านการบดผสมและแปรรูปแล้ว ต่อมาในปี 2014 ได้มีการศึกษาที่น่าสนใจและ แตกต่างการศึกษาคือ หลังการผสมสารก่อซิลิกาลงไปในน้ำยางแล้วมีการกวนผสมตลอดเวลาจนแน่ใจ ว่าปฏิกิริยาการเกิดซิลิกาสมบูรณ์แล้วนำมาของผสมดังกล่าวมาศึกษาการเกิดซิลิกาพบว่า ซิลิกามีขนาด สม่าเสมอรูปร่างค่อนข้างเป็นทรงกลมขนาดเฉลี่ย 10-15 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคและการกระจาย ตัวดีกว่าการใช้ซิลิกาชนิดตกตะกอน

อย่างไรก็ตามการศึกษาดังกล่าวยังคงใช้เทคนิคแบบเติมสารก่อซิลิกาแบบที่เดียว การศึกษา ครั้งนี้จึงเลือกศึกษาเทคนิคการเติมสารก่อซิลิกาแบบค่อยๆ เติมและใช้ตัวทำละลาย ได้แก่ เอทานอล เข้าร่วม เพื่อให้เกิดการผสมกับน้ำยางได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น

1.2 ทฤษฎี

1. ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติ (*Hevea brasiliensis*) หรือที่รู้จักกันทั่วไปว่า ยางพารา (*Para rubber*) เป็นพืชเศรษฐกิจหลักของภาคใต้ และของประเทศ มีชื่อทางเคมีคือ *cis-1,4-polyisoprene* เป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติที่มีสมบัติความเป็นอีลาสติกสูง ไม่มีขี้ เพราะเนื้อเยื่อเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีสมบัติทางกายภาพดี แต่ไม่ทนน้ำมัน ละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (*amorphous*) แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำ หรือเมื่อถูกยืด จึงสามารถเกิดผลึก (*crystallize*) ได้ การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ (*low temperature crystallization*) จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นยางจะอ่อนตัวลง และกลับสู่สภาพเดิมในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (*strain induced crystallization*) ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือยางจะมีความต้านทานต่อแรงดึง (*tensile strength*) ความทนต่อการฉีกขาด (*tear resistance*) และความต้านทานต่อการขัดถู (*abrasion resistance*) สูง การใช้งานของยางธรรมชาติ หลัก ๆ คือ อุตสาหกรรมยางล้อ ชิ้นส่วนยางที่ต้องสัมผัสน้ำ ต้องการความเป็นยางสูง แต่ไม่อุณหภูมิในการใช้งานไม่สูงนัก เพราะยางชนิดนี้ไม่ทนความร้อนและออกซิเดชัน นอกจากนี้การใช้งานในรูปแบบผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง เช่น ถูยางอนามัย ถูมือ สายสวนปัสสาวะ ยางพองน้ำ เป็นต้น

2. น้ำยางข้น

น้ำยางข้น คือน้ำยางสดที่ผ่านกระบวนการแยกส่วนที่ไม่ใช่ยางและน้ำออกมาบางส่วน ทำให้สัดส่วนของเนื้อยางมีความเข้มข้นขึ้น บริสุทธิ์ขึ้น และสม่ำเสมอขึ้น ซึ่งช่วยประหยัดค่าขนส่งและง่ายต่อการนำไปแปรรูปต่อ น้ำยางสด โดยทั่วไป มีส่วนประกอบหลักๆ 2 ส่วน คือ เนื้อยางแห้ง (25 - 45 %) และส่วนที่เป็นของแข็งที่ไม่ใช่ยางประมาณ 5 % ส่วนที่เหลือ ส่วนใหญ่เป็นน้ำ เมื่อนำมาผ่านกระบวนการแล้ว น้ำยางข้นจะมีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60 % ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมกับการนำไปผลิต ผลิตภัณฑ์ต่างๆ

การผลิตน้ำยางข้น มี 4 วิธี วิธีแรก ได้แก่ การระเหยน้ำ (*evaporation*) เป็นวิธีที่ระเหยน้ำออกโดยไม่กำจัดส่วนที่ไม่ใช่ยางออก ได้น้ำยางที่มีความเข้มข้นของของแข็งทั้งหมดสูงถึง 75 % วิธีนี้เหมาะกับการนำไปผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องใส่สารเติม (*filler*) จำนวนมาก เช่น การผลิตกาว วิธีที่สอง ได้แก่ การทำให้เกิดครีม (*creaming*) หลักการคือการทิ้งให้น้ำยางที่ผสมสารก่อครีมแล้วเกิดการแยกตัวการตั้งทิ้งไว้ สารทำให้เกิดครีมจะพอกหรือเคลือบผิวของอนุภาคยาง ทำให้อนุภาคยางมีขนาดใหญ่ขึ้น และลอยมาที่ผิวน้ำยาง น้ำยางข้นที่ได้มีความบริสุทธิ์ และมีโปรตีนน้อยลงเมื่อผ่านวิธีการทำ

ให้เกิดคริมหลายๆ ครั้ง แต่วิธีนี้มีความยุ่งยาก และสิ้นเปลืองเวลา วิธีที่สาม ได้แก่ การปั่น (centrifuging) หรือ การทำคริมแบบแรงโดยใช้เครื่องปั่นแยก น้ำยางชั้นที่ได้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง ประมาณ 60 % วิธีนี้เป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางมากที่สุดในทางการค้า โดยแบ่งเป็นสองเกรดหลัก คือ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia, HA) เป็นน้ำยางชั้นที่ใช้สารรักษาสภาพ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนีย 0.7 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับ กรดลอริก 0.035 เปอร์เซ็นต์ น้ำยางชั้นนี้มีข้อดีคือ มีอายุการเก็บน้ำยางได้นานเป็นปี ไม่เสี้ง่าย จึงมักนำไปผลิตถุงมือยาง กาวยาง ถุงมืออนามัย เป็นต้น ยกเว้นยางพองน้ำ เนื่องจากแอมโมเนียที่อยู่ในน้ำยางจะไปยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดเจล หรือเกิดพองในน้ำยางทำให้ได้พองน้ำที่ด้อยคุณภาพ เกรดที่สองคือ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ (low ammonia, LA) เป็นน้ำยางชั้นที่ใช้สารรักษาสภาพ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับทีเอ็มทีดี 0.013 เปอร์เซ็นต์ ซิงค์ออกไซด์ 0.013เปอร์เซ็นต์ และกรดลอริก 0.035 เปอร์เซ็นต์ ที่เรียกว่า LA-TZ ย่อมาจาก low ammonia-tetramethyl thiuramdisulphide/zinc oxide สำหรับน้ำยางชั้นที่ใช้ปริมาณแอมโมเนียน้อยรักษาสภาพ นอกจากการใช้สารช่วยกลุ่มทีเอ็มทีดี ซิงค์ออกไซด์ และกรดลอริก ดังกล่าวแล้ว ผู้ผลิตน้ำยางชั้นประเภทอื่นๆ ได้มีการใช้สารช่วยรักษาสภาพกลุ่มอื่นๆ เช่น แซตติซีร่วมกับกรดลอริก หรือกรดบอริกร่วมกับกรดลอริก เป็นต้น น้ำยางชั้นแอมโมเนียต่ำส่วนใหญ่ นำไปใช้ในกระบวนการผลิตยางพองน้ำ แต่ทั้งนี้อายุการเก็บของน้ำยางชั้นนี้จะสั้นกว่าน้ำยางชั้นแอมโมเนียสูง วิธีสุดท้ายในการผลิตน้ำยางชั้นได้แก่ การใช้กระแสไฟฟ้าแยก (electro decantation) วิธีนี้ใช้ไฟฟ้าเข้ามาช่วยแยกส่วนของเนื้อยางจากส่วนของเซรุ่ม โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าที่เป็นขั้วบวกลงในน้ำยางที่เติมสารช่วยให้ น้ำยางคงตัวไว้แล้วเนื่องจากอนุภาคยางมีประจุลบหุ้มอยู่ จึงค่อยๆ เคลื่อนไปรวมที่ขั้วบวก และลอยตัวสูงขึ้นสู่ผิวของน้ำยาง แต่วิธีนี้ไม่สะดวก และลงทุนสูง

3. สารตัวเติมในยาง

สารตัวเติมมีหน้าที่ 2 หน้าที่หลักคือ ช่วยในการเสริมแรง และช่วยลดต้นทุน เมื่อแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามแหล่งที่มาแล้ว สามารถแบ่งออกเป็นสองกลุ่มหลักคือ สารตัวเติมกลุ่มอนินทรีย์ และกลุ่มอินทรีย์

1.2.3.1 สารตัวเติมอนินทรีย์ มีหลายชนิด เช่น เกลิน เคลย์ เป็นสารตัวเติมลดต้นทุน โดยทั่วไปจะใส่ในน้ำยาง 0-100 phr แต่สามารถใส่ได้ถึง 400 phr นอกจากนี้ได้แก่ ซิลิกา โดยทั่วไปได้แก่ precipitated silica และ fume silica อาจจะต้องเติมต่างเพื่อปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง และเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายได้ โดยทั่วไปเตรียมอยู่ที่ความเข้มข้น 15% มวล/มวล เป็นสารตัวเติมสีขาวที่มีสมบัติเสริมแรงดีที่สุด แคลเซียมคาร์บอเนต เป็นสารตัวเติมลดต้นทุน มี 2 เกรด เกรดบดละเอียดและเกรดตกตะกอน โดยเกรดตกตะกอนนั้น จะมีไอออนอิสระของแคลเซียมคาร์บอเนตผสมอยู่ด้วย ซึ่งจะทำให้ปลดความเสถียรของน้ำยางลงได้ อาจแก้ไขได้โดยใส่โซเดียมคาร์บอเนตลงไปเล็กน้อย แบเรียมซัลเฟตเกรดตกตะกอน พบว่ามีการใช้งานกับน้ำยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความแข็งแรง

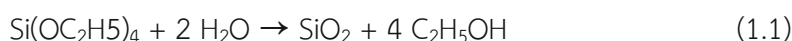
และความเนียนเรียบของผิว แต่มีข้อควรระวัง คือ สารตัวนี้จะตกตะกอนได้ง่ายเนื่องจากค่าความถ่วงจำเพาะสูง

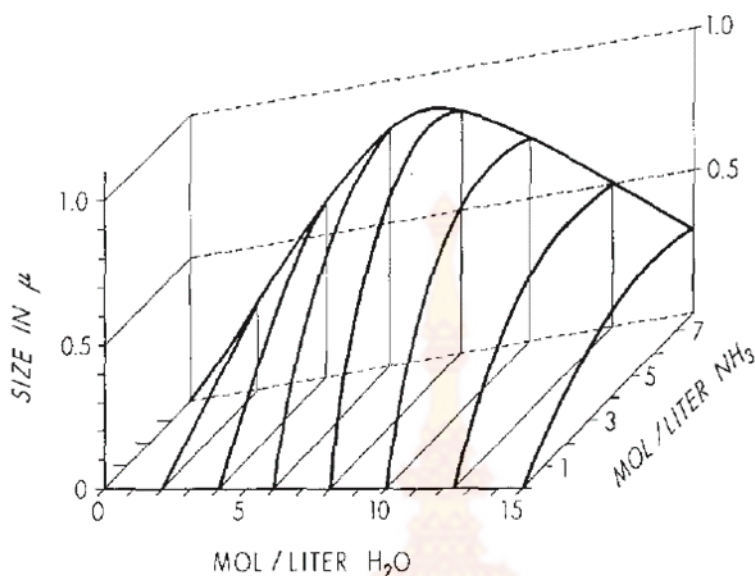
1.2.3.2 สารตัวเติมกลุ่มอินทรีย์ โดยทั่วไปสารกลุ่มพอลิเมอร์ที่ได้จากยางธรรมชาติหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์โดยต้องมีการปรับหรือการเตรียมสารตัวเติมกลุ่มนี้เข้ากับยาง โดยไม่รบกวนความเสถียร เมื่อพิจารณาสารตัวเติมกลุ่มนี้น่าจะเกิดอันตรกิริยากับน้ำได้ดีกว่า เนื่องจากความเป็นอินทรีย์สารเช่นเดียวกับน้ำยาง สารตัวเติมกลุ่มนี้ ได้แก่ พอลิเมอร์อิมัลชัน ชนิดต่าง ๆ โดยทั่วไปเป็นน้ำยางที่มีเนื้อพอลิเมอร์มีค่า Tg สูงกว่าน้ำยางธรรมชาติ ซึ่งค่า Tg ที่สูงกว่ายางธรรมชาตินั้นจะทำให้เสริมสมบัติด้านความแข็งตึงได้ น้ำยางกลุ่มนี้ เช่น น้ำยางพีวีซี น้ำยางกลุ่มอะโครเลต น้ำยางเอสปีอาร์ ชนิดระดับสไตรีนสูง เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสารกลุ่มเรซิน ลิกนิน หรือ กราฟต์โคพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่เข้ามาเสริมแรงฟิล์มน้ำยางที่น่าสนใจ คือ น้ำยางพอลิยูรีเทน โดยพบว่ามีการจดสิทธิบัตรในการใช้น้ำยางพอลิยูรีเทนเสริมแรงน้ำยางธรรมชาติในการผลิตยางอนามัยโดยสามารถเพิ่มการทนแรงดันขณะแตก (burst pressure) โดยไม่ลดปริมาตรขณะแตก (burst volume)

4. ซิลิกา และ สโตเบอร์ซิลิกา

ซิลิกา (silica) เป็นสารตัวเติมประเภทเสริมแรงที่ถูกใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย โดยสังเคราะห์จากส่วนประกอบของซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon Dioxide SiO₂) ซึ่งซิลิกอนไดออกไซด์นั้นจะเกิดขึ้นตามธรรมชาติ โดยทั่วไปสามารถแบ่งซิลิกาจากธรรมชาติ และซิลิกาจากการสังเคราะห์ ซึ่งประกอบด้วย พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง และพอลิเมอร์ที่ไม่มีความเป็นผลึกหรืออสัณฐาน ซึ่งสารตัวเติมจำพวกซิลิกาสังเคราะห์ที่ผลิตออกมาจะมีขนาดอนุภาค และพื้นผิวจำเพาะ ตามการประยุกต์ใช้งานสมบัติที่สำคัญของซิลิกาที่เกี่ยวข้องกับการเสริมแรงในยาง คือ ขนาดอนุภาค ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะให้ความต้านทานต่อการดึง การฉีกขาด และการเสียดสีที่สูง

สโตเบอร์ซิลิกา ค้นพบโดย Werner Stöber, Arther Fink และ Ernse Bohn ในปี 1956⁽¹⁾ เป็นเทคนิคการเตรียมซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคของวัฏภาคภายในสม่ำเสมอ (monodisperse) ซึ่งสามารถเตรียมซิลิกาได้ในระดับนาโนเมตร หลักการคือ การนำ เตตระอัลคิลซิลิเกต ทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยมีแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย และแอมโมเนียเป็นตัวกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงตัวอย่างการเตรียมซิลิกา จาก Tetraethyl orthosilicate (TEOS) ดังในสมการที่ 1 สโตเบอร์ซิลิกาจะเป็นที่รู้จักหรือเรียกกันโดยทั่วไปคือ in-situ silica หรือ sol-gel silica เป็นเทคนิคการเตรียมซิลิกาทรงกลมที่นิยมมากจนถึงปัจจุบันเพราะสามารถควบคุมขนาดและการกระจายของขนาดอนุภาคได้ง่าย โดยการแค่ควบคุมสัดส่วนของสารตั้งต้นและการกระตุ้น ดังตัวอย่างที่แสดงในภาพที่ 2 นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นที่มีผลต่อขนาดและการกระจายของขนาดอนุภาคของซิลิกา เช่น อุณหภูมิ⁽²⁾ ชนิดของแอลกอฮอล์⁽²⁻⁴⁾ เป็นต้น





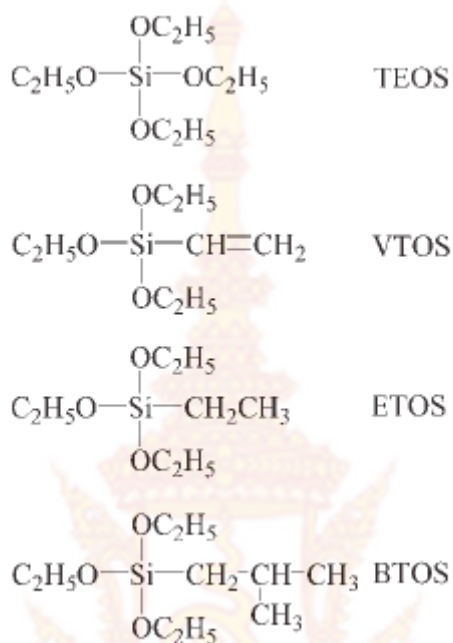
ภาพที่ 1.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำและแอมโมเนียต่อขนาดของซิลิกาเมื่อใช้เตตระเอทิลซิลิเกต เข้มข้น 0.28 โมล/ลิตร และเอทานอลเป็นตัวทำละลาย
ที่มา : Stöber and Fink (1968)

5. การผสมซิลิกาน้ำยางธรรมชาติ

นาโนซิลิกาที่ผสมกับน้ำยางแล้วส่วนใหญ่จะผสมโดยการผสมนาโนซิลิกาที่มีขายในท้องตลาดแล้ว หรือแบบ in situ แต่มีวัตถุประสงค์เพื่อใช้งานในรูปมาสเตอร์แบชซิลิกาในรูปยางแห้งเป็นส่วนใหญ่ โดยเทคนิคนี้ในช่วงหลังจะนิยมศึกษากันมากเพราะเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพ โดยการผสมส่วนใหญ่จะนำไซเลนที่สนใจศึกษามาผสมกับน้ำยางธรรมชาติ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลส์ โดยมีต่างแอมโมเนียเป็นสารกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาหรือสโตเบอร์ซิลิกาตั้งอริบายไว้ข้างต้น โดยอุณหภูมิใช้ในการทำปฏิกิริยาอาจเป็นที่อุณหภูมิห้องหรือที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง โดยปริมาณไซเลนที่ใช้ นั้นค่อนข้างสูง

ในปี 2008 Tangpasuthadol et al.⁽⁵⁾ ได้ศึกษาการเตรียมมาสเตอร์แบชซิลิกาอินซิทูโดยใช้น้ำยางชั้น 60% ชนิดแอมโมเนียสูง (0.7%) โดยการใส่ tetraethoxysilane (TEOS) ลงไปโดยตรงกับน้ำยางแล้วกวน 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปเก็บในภาชนะแก้วระบบปิดและอบในตู้อบ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5-10 วัน โดยพบว่า TEOS สามารถเปลี่ยนเป็นซิลิกาได้ 90-97% มีการจับตัวก้อนของซิลิกาสูง และสามารถใส่ TEOS ให้เกิดซิลิกาได้สูงสุด ไม่เกิน 20 phr เนื่องจากปัญหาการจับตัวของน้ำยางนั่นเอง ทั้งนี้ การใช้สารคู่ควบร่วมช่วยให้สมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์ดีขึ้นดังคาดหมาย และในปี 2009 นักวิจัยกลุ่มนี้ได้ศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของชนิดสารก่อซิลิกาต่อความสามารถในการทำมาสเตอร์แบช โดยเลือกศึกษา vinyltriethoxysilane (VTOS) ethyltriethoxysilane (ETOS) และ i-butyltriethoxysilane (BTOS) เปรียบเทียบกับ TEOS โดยใช้วิธีการเตรียมแบบเดียวกัน พบว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ TEOS แล้ว เฉพาะ VTOS เท่านั้น ที่ไม่ลด % conversion ในการเกิดซิลิกาลง และไซเลนที่มีหมู่ไวนิลมีแนวโน้มจะให้สมบัติการทนแรงดึงและการ

ทนการฉีกขาดสูงขึ้น แต่ยังพบการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนสูงอยู่เช่นเดิม ⁽⁶⁾

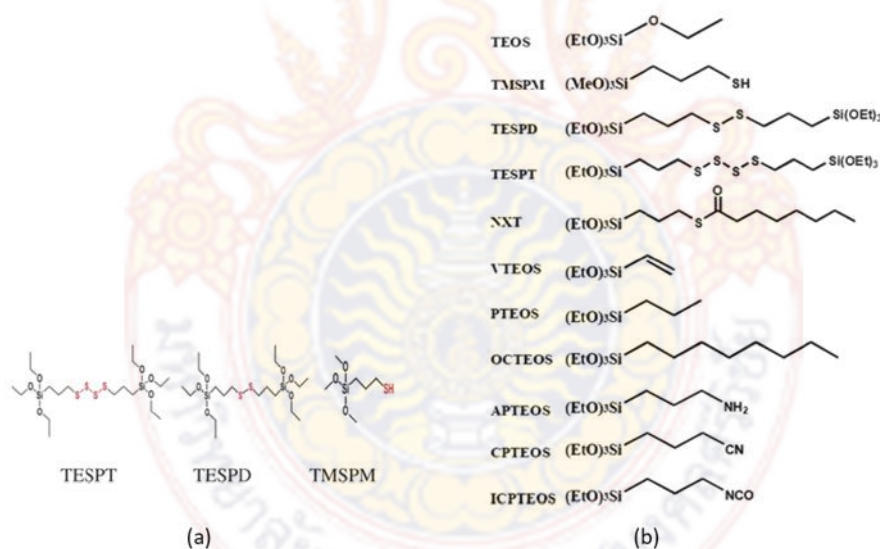


ภาพที่ 1.2 โครงสร้างสารก่อกซิลิกา
ที่มา : Siramanont et al (2009)

ในปี 2011 Tohsan et al ได้ศึกษาผลการแปรความเข้มข้นของน้ำยางชั้นที่ 60% 30% และ 20% โดยใช้ น้ำกลั่นเจือจางแล้วจึงใส่ TEOS กับ n-butylamine (หรือ n-octylamine) โดยคนให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้อง และอบต่อที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24-96 ชั่วโมงเมื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ พบว่า %conversion ของซิลิกาอยู่ที่ 29-67% และเกิดซิลิกาได้สูงสุด 39 phr และพบปัญหาความไม่เสถียรของน้ำยางเช่นกันยกเว้นที่ความเข้มข้นน้ำยาง 20% โดยการกระจายตัวในเนื้อยางของซิลิกาที่เกิดดีกว่าข้างต้น แต่ยังคงมีการจับตัวเป็นก้อนสูง จึงไม่สามารถรายงานของขนาดซิลิกาที่ได้เช่นกัน ^(7,8)

ในปี 2012 Scotti et al ได้ศึกษา ผลของชนิดของสารคู่ควบ ร่วมกับ TEOS โดยสารคู่ควบที่ใช้ ได้แก่ (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (TMSPM), bis (3-triethoxysilylpropyl) disulfide (TESPD) และ bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) โดยการเตรียมนั้นจะแตกต่างกับการเตรียมวิธีข้างต้น คือการใช้ สารละลาย cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ในน้ำ ลงไปน้ำยางชั้นก่อนที่จะใส่ TEOS ลงไป เพื่อป้องกันการจับตัวของซิลิกาขณะเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล โดยการกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10 นาที และนำไปให้ความร้อนต่อที่ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 วัน ควบคุมความปริมาตรการใช้ TEOS เท่ากันที่ทำให้เกิดซิลิกา 22.9 phr พบว่า การเกิดกลุ่มก้อนของซิลิกลดลง และเริ่มเห็นขนาดอนุภาค

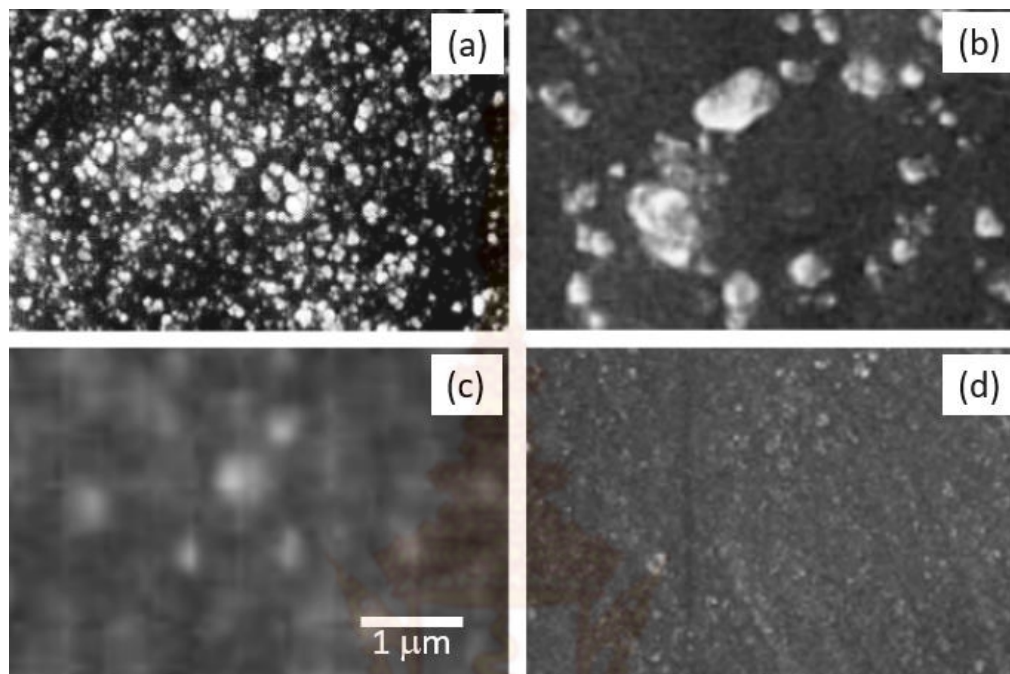
ของซิลิกาที่ได้ โดยอนุภาคของการใช้ TEOS เดี่ยวๆ จะเป็นทรงกลม ส่วนที่ใช้สารคู่ควบจะให้ อนุภาคอสัณฐานที่มีขนาดไม่เกิน 50 nm โดยประมาณ การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ พบว่า ให้ filler-filler interaction สูง ในขณะที่ การใช้ TESPd and TESPT ให้ filler-rubber interactions สูง การใช้ TMSPM ให้ทั้ง filler-rubber และ filler-filler interactions ที่สูง โดยการที่ filler-rubber ที่สูง นั้นช่วยในเรื่องความสามารถในการกระจายตัวที่ดีในยาง ส่วนการมี filler-filler interaction สูง ช่วย ในเรื่องการมี the filler storage modulus ที่ต่ำกว่า⁽⁹⁾ ต่อมาในปี 2013 นักวิจัยกลุ่มเดียวกันได้ใช้ วิธีศึกษาที่คล้ายกันแต่แปรชนิดของสารก่อซิลิกา ได้แก่ (a) alkyl and alkenyl groups: triethoxy(vinyl) (VTEOS), triethoxy(propyl) (PTEOS), triethoxy(octyl) (OCTEOS); (b) N-containing alkyl groups: triethoxy(3-aminopropyl) (APTEOS), triethoxy(3- cyanopropyl) (CPTEOS), triethoxy(3-propylisocyanate) (ICPTEOS); (c) S-containing alkyl groups: trimethoxy(3-mercaptopropyl) (TMSPM), bis(3-triethoxysilylpropyl) disulfide (TESPD), bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT); triethoxy(3-octanoylthio-1-propyl) (NXT) พบว่า ชนิดของสารก่อซิลิกามีผลต่อ filler-rubber และ filler-filler interactions โดย filler-filler interactions นั้นขึ้นกับรูปร่างของอนุภาคของซิลิกาที่ได้ และมีผลต่อสมบัติทางด้าน ไดนามิกส์ของยางต่างกันไปด้วย⁽¹⁰⁾



ภาพที่ 1.3 โครงสร้าง (a) สารคู่ควบและ (b) สารก่อซิลิกา
ที่มา : Scotti et al. (2012) and Wanba et al. (2013)

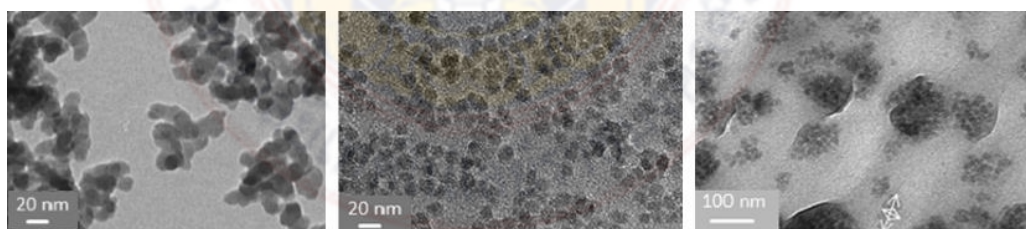
ในปี 2014 Poompradub et al ได้ติดตามการเกิดซิลิกาขณะผสมกับน้ำยาง โดยใช้น้ำยาง ชั้นชนิดแอมโมเนียสูง สัดส่วนโดยโมลของ $H_2O/TEOS = 29-30$ โดยใช้ น้ำกลั่น แปรปริมาณซิลิกาใน ยางที่ 7-57 phr โดยการกวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยพบว่า %conversion อยู่ที่ 81-99.5% โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 5 ชั่วโมงแรก และการ

กวนต่อจนครบ 7 วัน จะทำให้ปฏิกิริยาสมบูรณ์ขึ้น โดยเทคนิคนี้ลดการจับตัวของซิลิกาลงไปอย่างมากและให้ซิลิกาที่เป็นทรงกลมชัดเจนมีขนาดเฉลี่ย 10-15 nm⁽¹¹⁾



ภาพที่ 1.4 แสดงตัวอย่างลักษณะของอินซิทูซิลิกาของ TEOS ได้จาก (a) การแช่อย่างธรรมชาติใน TEOS และการผสมในน้ำยางโดยวิธี (b), (c) การผสมซิลิกากับน้ำยางโดยการกวน 10 นาทีแล้วบ่มที่ 50°Cx 5-10 days และ (d) การใช้ CTAB ร่วมเพื่อป้องกันการจับตัวเป็นก้อนใหญ่ของอินซิทูซิลิกา

ที่มา : (a) Kohjiya S, and Ikeda Y. (2000) (b) Siramanont J., et al (2009)
(c) Tangpasuthadol V., et al (2008) (d) Scotti et al (2012)



ภาพที่ 1.5 ลักษณะการกระจายของ (a,b) อนุภาคอินซิทูซิลิกาของ TEOS ในน้ำยางเปรียบเทียบกับ (c) การกระจายของซิลิกาแบบเอ็กซิทู (Hisil 255)

ที่มา : (a) Scotti et al, (2012) (b,c) Poompradub S. et al, (2014)

1.3 วัตถุประสงค์โครงการ

1. ศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำยางและปริมาณสารก่อซิลิกาต่อความสามารถในการเข้ากันได้กับน้ำยางขณะทำปฏิกิริยาศึกษาผลของเทคนิคการเติมสารก่อซิลิกาต่อความสามารถในการเกิดซิลิกา ขนาด การกระจายขนาดของซิลิกา ความสามารถในการกระจายของอนุภาคซิลิกาในเนื้อยาง ความหนืดของน้ำยางขณะผสมและความสามารถในการไหลของมาสเตอร์แบช
2. ศึกษาผลของเทคนิคการเตรียมคอมพอสิตของซิลิกาในน้ำยางโดยการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างวัฏภาค กับเทคนิคการเตรียมแบบปั่นป่วน ต่อความสามารถในการเข้ากันได้และความเสถียรของน้ำยางขณะทำปฏิกิริยา
3. ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเข้ากันได้ของซิลิกาในน้ำยางระหว่างอินซิพูซิลิกา กับ ซิลิกาผงที่เตรียมอยู่ในรูป slurry

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบผลของการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคของสารก่อซิลิกาและน้ำในน้ำยางธรรมชาติ ต่อประสิทธิภาพการผสม สมบัติการกระจายตัวและขนาดของอินซิพูซิลิกาของ TEOS ในยางธรรมชาติ
2. ได้ตีพิมพ์เผยแพร่อย่างน้อย proceeding ระดับชาติ 1 ฉบับ



บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 ยางและสารเคมี

1. **น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง** (high ammonia concentrated latex, HA latex) เป็นน้ำยางชั้น 60% ชนิดแอมโมเนียสูง (0.6-0.7%) มีปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 60% และมีปริมาณของแข็งทั้งหมดอยู่ในช่วงประมาณ 61-62% ผลิตโดย บริษัทเมืองใหม่กัททรี จำกัด (มหาชน)

2. **TEOS** (tetraethoxysilane) ความเข้มข้น 99.0% (เกรด GC) มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวใส ระดับนาโน เป็นสารก่อซิลิกาหรือเป็นสารตั้งต้นที่ทำให้เกิดซิลิกา ผลิตโดยบริษัท Sigma -Aldrich สหรัฐอเมริกา

3. **แอมโมเนีย** (NH_3) มีประสิทธิภาพในการรักษาสภาพน้ำยางใช้ในปริมาณ 28% (เกรดวิเคราะห์) ใช้เจือจางให้เหลือความเข้มข้น 0.7% เพื่อใช้ในการเจือจางน้ำยางให้เหลือความเข้มข้น 20%

4. **น้ำกลั่น** (distilled water, DW) ผลิตโดยห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีและพอลิเมอร์ ใช้เจือจางความเข้มข้นของแอมโมเนียและเป็นตัวทำละลายของ TEOS ก่อน

5. **เอทานอล** (absolute ethanol, EtOH) ยี่ห้อ labscan ใช้เป็นตัวทำละลาย TEOS

6. **เซตริโมนียมโบรไมด์** Cetyltrimethylammonium bromide $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$; cetyltrimethylammonium bromide; hexadecyltrimethylammonium bromide; CTAB] ยี่ห้อ Loba Chemie Pvt, Ltd. เกรด AR ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ให้กับ TEOS ก่อนใส่ลงไปใต้น้ำยาง

2.2 อุปกรณ์

1. **เครื่องกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก** (hotplate stirrer) รุ่น MS7-H550-S เป็นอุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการ ใช้ในการผสม TEOS ให้เข้ากับน้ำยาง



ภาพที่ 2.1 เครื่องกวนสาร

2. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (4 digits balance) ยี่ห้อ Srtorius รุ่น BSA224S-CW เป็นเครื่องชั่งที่มีความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่งในหน่วยกรัม ใช้ในการชั่งน้ำหนักเพื่อหาปริมาณแก้วในคอมพอลสิต



ภาพที่ 2.2 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

3. ตู้อบลมร้อน (hot air oven) ยี่ห้อ Memmert รุ่น UE500 มีขนาดภายนอก 110 x 110 และขนาดช่องอบภายใน 100x100x100cm³ มีระบบควบคุมสม่ำเสมอของอุณหภูมิ สามารถปรับอุณหภูมิ 250°C ตั้งเวลาเปิดปิดได้ 24 hr ผลิตโดย ประเทศเยอรมัน ใช้สำหรับการระเหยน้ำออกจากยางในการเตรียมฟิล์มคอมพอลสิต



ภาพที่ 2.3 ตู้อบลมร้อน

4. โถดูดความชื้น (desiccator) ใช้เก็บตัวอย่างให้ปราศจากความชื้นก่อนนำไปเผาเพื่อหาปริมาณซีเมนต์, SEM และ FTIR



ภาพที่ 2.4 โถดูดความชื้น

5. ถ้วยทนความร้อน (crucible) ใช้บรรจุชิ้นตัวอย่างเพื่อนำไปทำการเผาในการหาปริมาณเถ้าในคอมพอสิต



ภาพที่ 2.5 ถ้วยทนความร้อน

6. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) รุ่น CWF 11 ใช้สำหรับเผาชิ้นตัวอย่างงา เพื่อหาปริมาณซีเมนต์



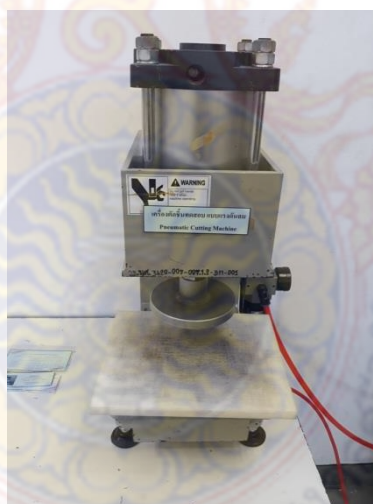
ภาพที่ 2.6 เตาเผาอุณหภูมิสูง

7. ดาย (dies) แบบที่ใช้ตัดชิ้นทดสอบเพื่อใช้ในการทดสอบดัชนีความอ่อนตัวของยาง



ภาพที่ 2.7 ดาย

8. เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบแรงดันลม (pneumatic cutting machine) ยี่ห้อ Cometech รุ่น QC-6034 ใช้ในการตัดชิ้นทดสอบดัชนีความอ่อนตัว



ภาพที่ 2.8 เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบแรงดันลม

9. เครื่องทดสอบดัชนีความอ่อนตัว (plastimeter) ยี่ห้อ Montech รุ่น H-01 ใช้ในการหาสมบัติความอ่อนตัวของคอมพอสิต



ภาพที่ 2.9 เครื่องทดสอบดัชนีความอ่อนตัว

10. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโตรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) ยี่ห้อ DRY-CABINET รุ่น AD-030 ใช้ในการหาความสามารถในการกระจายของซิลิกาในเนื้อยาง โดยใช้โหมด ATR ที่ช่วงความถี่คลื่น $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$



ภาพที่ 2.10 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มสเปกโตรสโกปี

11. เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope, SEM) ยี่ห้อ Zeiss รุ่น Merlin Compact กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของฟิล์มคอมพอสิตของยางและซิลิกาในระดับจุลภาค



ภาพที่ 2.11 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

12. เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 in ความยาว 15 in อัตราความเร็วของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (friction ratio) เท่ากับ 1/1.35 ใช้ในการบดผสมยางเตรียมขึ้นตัวอย่างสำหรับทดสอบสมบัติความอ่อนตัว และปริมาณเถ้าของคอมพอลสิต



ภาพที่ 2.12 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง

2.3 วิธีการทดลอง

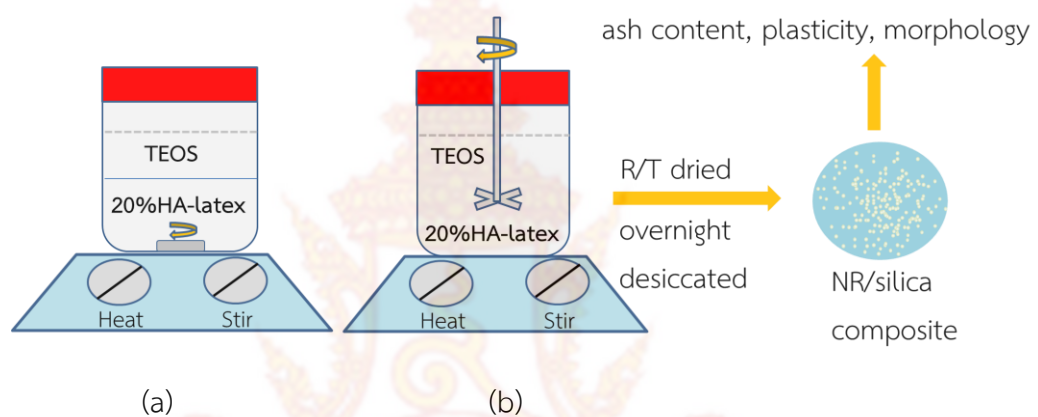
2.3.1 การเตรียม TEOS

เพื่อศึกษาผลของการเตรียม TEOS ก่อนนำไปผสมกับน้ำยาง TEOS ได้ถูกเตรียมโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย เปรียบเทียบกับการใช้แอลกอฮอล์ และการใช้ CTAB ผสมกับน้ำ และการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ โดยการเจือจางด้วยน้ำและเอทานอลนั้นใช้สัดส่วนของ TEOS/ตัวทำละลาย เท่ากับ 1/2 โดยปริมาตร แล้วนำไปกวนด้วย แท่งกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำไปเติมในน้ำยาง

2.3.2 การเตรียมคอมพอสิต

น้ำยางชั้นชนิดความเข้มข้นแอมโมเนียสูง จะถูกเจือจางให้เหลือความเข้มข้น 20% ด้วยน้ำแอมโมเนียเข้มข้น 0.7% ก่อนนำมาผสมกับ TEOS เดี่ยว ๆ หรือ TEOS ที่ถูกเตรียมด้วยวิธีต่าง ๆ ดังอธิบายในหัวข้อ 2.3.1 โดย TEOS ที่ใช้จะถูกคำนวณ ให้ได้ปริมาณการเกิดซิลิกา (cSiO_2) ที่ 5, 15, 30, และ 45 phr โดยตั้งอยู่บนพื้นฐานที่ TEOS ที่ใช้เปลี่ยนเป็นซิลิกา 100%

เทคนิคการเติมซิลิกามี 2 เทคนิค คือ การเติมทีเดียว และการต่อเนื่อง โดยการต่อเนื่อง นั้นจะปิวเรตป้อน TEOS ที่อัตราเร็ว 1 mL/min ดังภาพจำลองที่แสดงในภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 แผนภูมิการไหลของการเตรียมคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยเทคนิคการเติม TEOS แบบ (a) ระหว่างวัฏภาค และแบบ (b) ปั่นป่วน และการทดสอบ

เมื่อ TEOS เข้ากับน้ำยางสมบูรณ์แล้ว ให้กวนต่อ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง จึงหยุดกวนและนำมาใส่ภาชนะปิดและนำมาตากบนแกนแนวนอน เป็นเวลา 7 วัน โดยให้สังเกตความเสถียรของน้ำยางตลอดระยะเวลาของการผสม

2.3.3. การศึกษาผลของการใช้ CTAB

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ แต่เพิ่มสารปรับแรงดึงผิว CTAB ลงไปให้มีความเข้มข้น 0.04% โดยการเติม CTAB ลงไปน้ำแอมโมเนียเข้มข้น 0.7% ก่อนนำไปเจือจางน้ำยางชั้นให้เหลือความเข้มข้น 20% โดยขณะผสมให้กวนอย่างช้า ๆ (ความเร็วระดับ 3) โดยใช้แท่งกวนแม่เหล็ก เมื่อเติมสารละลาย CTAB จนหมดแล้ว จึงกวนน้ำยางต่ออีก 30 นาที ที่ความเร็วระดับ 5 ในน้ำยางก่อนเติม TEOS ลงไป

2.3.4 การศึกษาดัชนีความอ่อนตัว

ทดสอบสมบัติความอ่อนตัวสามารถทำได้โดย (ASTM D3194-17) เตรียมแผ่นฟิล์มโดยการอบแห้งที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5 hr จนได้ชิ้นทดสอบ 20 g หลังจากนั้นนำแผ่นฟิล์มใส่โถดูดความชื้น (desiccator) เป็นเวลา 24 hr นำแผ่นฟิล์มมารีดด้วยเครื่อง two roll mill โดยใช้

ระยะ nip ที่ 1.65 mm จำนวน 2 รอบ พับยาง 2 ครั้งให้ได้ความหนา 3.2-3.6 mm หลังจากนั้นนำชิ้นตัวอย่างไปทดสอบหาค่าดัชนีความอ่อนตัว โดยใช้เครื่องวัดค่าดัชนีความอ่อนตัว (plastimeter) โดยทดสอบค่าความอ่อนตัวเริ่มต้น (initial plasticity, P0) ความอ่อนตัวหลังการอบที่ 140 °C นาน 30 min (P30) เพื่อนำมาหาค่าดัชนีความอ่อนตัว (plasticity retention index, PRI) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตร ดังแสดงในสมการที่ 2.1

$$PRI = P30/P0*100 \quad (2.1)$$

2.3.5 การหาปริมาณซิลิกาที่เกิด

เถ้า (ash) ในยางธรรมชาติ ประกอบด้วยเกลืออนินทรีย์ (inorganic salt) พวกคาร์บอเนต ออกไซด์ และ ฟอสเฟตของโพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม โซเดียม และแร่ธาตุอื่น ๆ นอกจากนี้เถ้าอาจเป็นพวกซิลิกา หรือซิลิเกต ที่มีอยู่ในยางเองหรือปะปนมากจากข้างนอก ปริมาณเถ้าจะเป็นตัวบ่งชี้ปริมาณแร่ธาตุที่มีอยู่ในยางดิบและช่วยบ่งชี้ว่ามีการเติมสารตัวเติม (filler) ลงไปช่วยเพิ่มน้ำหนักยางหรือไม่ โดยมีการทดสอบดังนี้

ชั่งชิ้นตัวอย่างที่เตรียมจากการทดสอบดัชนีความอ่อนตัวให้ได้ 0.05 g ใส่ในถ้วยทนความร้อนที่สะอาดแห้ง และบันทึกน้ำหนักได้ แล้วนำตัวอย่างดังกล่าวเข้าเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 850°C จนกระทั่งเผาไหม้เสร็จสมบูรณ์ใช้เวลาประมาณ 30 min แล้วทำให้เย็นในโถดูดความชื้น และนำไปชั่งน้ำหนัก (Satraphan *et al.*, 2008) แล้วจึงมาคำนวณได้จากสมการที่ (2.2) และ (2.3) ตามลำดับ

$$\text{ปริมาณซิลิกา (phr)} = \frac{\text{น้ำหนักหลังเผา}}{\text{น้ำหนักของยาง}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนของซิลิกา (\%)} = \frac{\text{ปริมาณซิลิกาที่ได้จากสมการที่ (1)}}{\text{ปริมาณซิลิกาตามทฤษฎี}} \times 100 \quad (2.3)$$

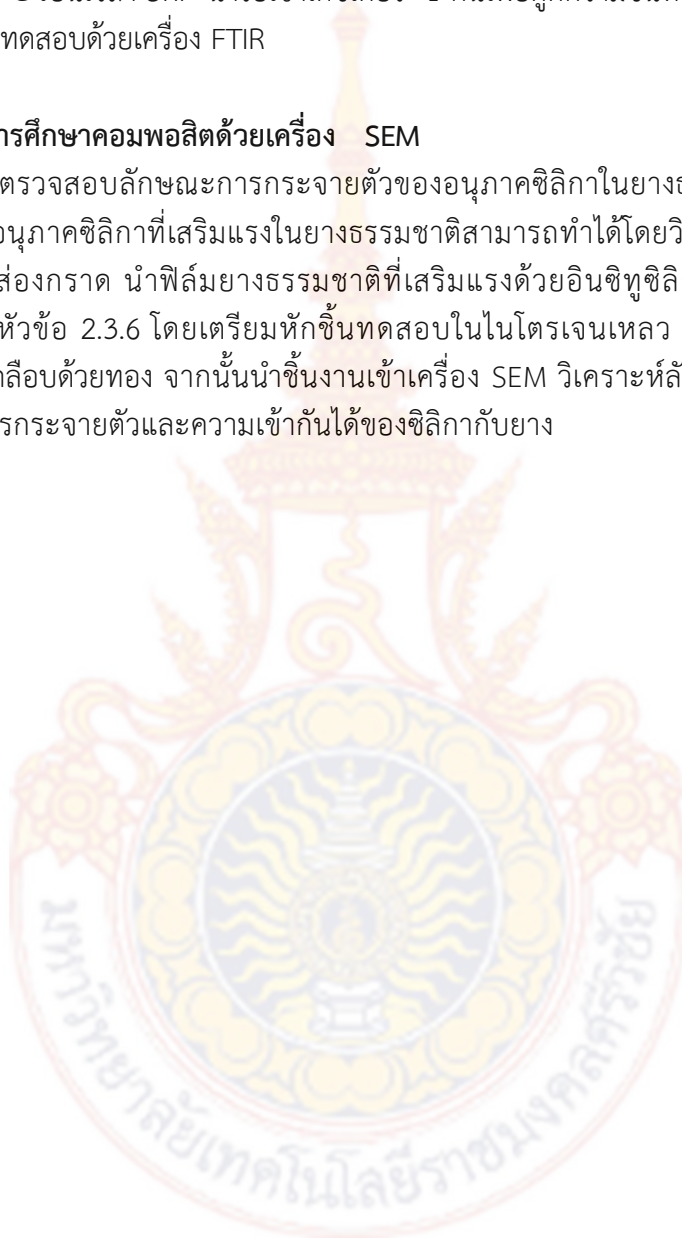
2.3.6 การศึกษาคอมพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง FTIR

สเปกโตรสโคปี (spectroscopy) หมายถึง เทคนิคที่เกี่ยวข้องกับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่มีลักษณะเป็น แถบพลังงาน (spectrum) โดยมีความยาวคลื่นตั้งแต่ในช่วงของคลื่นวิทยุ คลื่นไมโครเวฟ คลื่นอินฟราเรด คลื่นในช่วงที่ตามองเห็น (visible) ไปจนถึงคลื่นอัลตราไวโอเล็ตเพื่อตรวจสอบความสามารถในการเกิดซิลิกาภายในฟิล์มยาง การใช้เทคนิค Attenuated Reflection Infrared Spectroscopy (ATR) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการศึกษาพื้นผิวของวัตถุ และวิธีนี้สามารถใช้ได้ ดีกับตัวอย่างที่มีลักษณะที่บดแสงหรือมีความหนาแน่นมากเกินไปที่จะวิเคราะห์ด้วยวิธี transmission ได้เทคนิค ATR จะเป็นเทคนิคการสะท้อนของลำแสง IR ผ่านเข้ามายังตัวอย่างก็จะเกิดการหักเหขึ้นภายในระหว่างตัวอย่างกับ crystal ที่มี refractive index สูง

กว่าตัวอย่าง ทั้งนี้ก็เพราะว่าให้ค่ามุมตกกระทบมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับมุมวิกฤต เพื่อให้เกิดการสะท้อนกลับหมดของ IR beam สามารถเตรียมขึ้นตัวอย่างได้โดยตัดแผ่นฟิล์มเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาดพอเหมาะแล้วนำฟิล์มไปล้างน้ำอุ่นแล้วตากฟิล์มที่ล้างด้วยน้ำอุ่นแล้ว นำฟิล์มที่ตากแห้งแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5hr นำไปเข้าเตาซีเตอร์ 1 คืนเพื่อดูความชื้นที่เหลือในฟิล์มยกก่อนนำฟิล์มยงนั้นไปทดสอบด้วยเครื่อง FTIR

2.3.7 การศึกษาคอมพอสิตด้วยเครื่อง SEM

ตรวจสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาที่เสริมแรงในยางธรรมชาติสามารถทำได้โดยวิธีการใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด นำฟิล์มยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินชิทูลิกาที่ผ่านการเตรียมเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 2.3.6 โดยเตรียมหักชิ้นทดสอบในไนโตรเจนเหลว นำไปติดลงบนแป้นทองเหลืองและเคลือบด้วยทอง จากนั้นนำชิ้นงานเข้าเครื่อง SEM วิเคราะห์ลักษณะในผิวของยางเพื่อดูลักษณะการกระจายตัวและความเข้ากันได้ของซิลิกากับยาง



บทที่ 3

ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

3.1 ผลของความเข้มข้นของน้ำยางต่อความสามารถในการเข้ากันได้และความเสถียรของน้ำยางขณะทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาค

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของน้ำยางโดยเตรียมน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับสารก่อซิลิกาชนิด TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr โดยการค่อยให้เกิดปฏิกิริยาที่ผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาค จนวัฏภาคเป็นเนื้อเดียวกันและกวนต่ออีก 7 วัน ทดสอบความหนืด (viscosity) เตรียมวัสดุคอมพอสิตของน้ำยางธรรมชาติและ TEOS ทดสอบประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา สมบัติความอ่อนตัว (plasticity) และผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ได้ผลดังนี้

3.1.1 ความหนืด

จากการศึกษาหาความเสถียรโดยการวัดความหนืดของน้ำยาง ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเข้ากันสมบูรณ์มาทดสอบความหนืดโดยใช้ถ้วยฟอร์ตคัพ เบอร์ 3 ตามมาตรฐาน ASTM D1200 โดยจับเวลาในการไหลของน้ำยาง พบว่าน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% หลังทำปฏิกิริยามีความเสถียรตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยาจนปฏิกิริยาดำเนินเสร็จสมบูรณ์ โดยมีค่าความหนืด 27.88 cSt. ในขณะที่การใช้น้ำยางที่ความเข้มข้น 25% นั้น น้ำยางเสถียรหลังจากที่ทั้งสองวัฏภาคเข้าอย่างสมบูรณ์แต่เสียความเสถียรในขณะกวนต่ออีก 7 วัน โดยสูญเสียความเสถียรในวันที่ 2 และน้ำยางที่ความเข้มข้น 30% พบว่าน้ำยางสูญเสียความเสถียรก่อนทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้น โดยสูญเสียความเสถียรหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 420 min ทั้งนี้อาจเกิดได้จากการทำปฏิกิริยานั้นมีน้ำมาเกี่ยวข้องและทำให้อุณหภูมิของยางขาดน้ำจึงทำให้น้ำยางเสียความเสถียรได้ง่ายในกรณีที่น้ำยางที่มีความเข้มข้นของน้ำน้อย

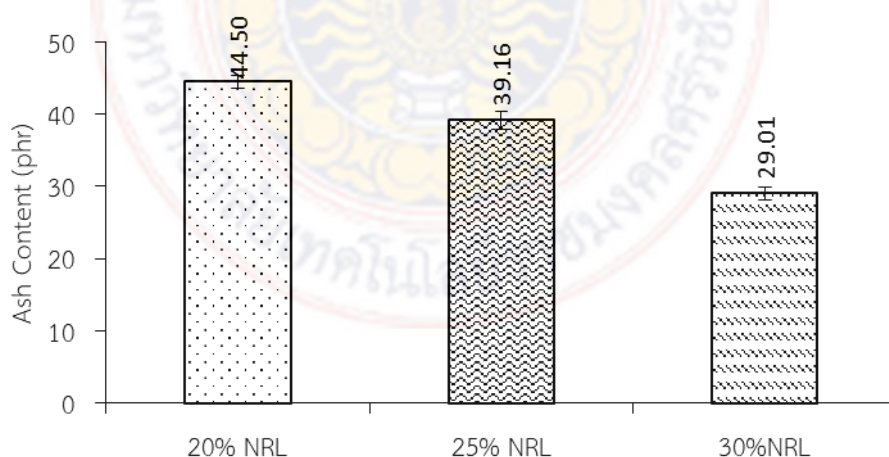
3.1.2 ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา

ทดสอบหาส่วนต่ออย่างร้อยละของเถ้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติ โดยเตรียมขึ้นทดสอบน้ำหนัก 0.05 g เข้าเผาในเตาเผา ที่อุณหภูมิ 850°C ใช้เวลาประมาณ 30 min ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.1 พบว่าน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ให้เถ้าของซิลิกาที่สูงที่สุดคือ 44.50 phr แต่น้ำยางที่ความเข้มข้น 25% และ 30% ให้เถ้าของซิลิกาที่ต่ำกว่าที่ 39.16 phr และ 29.01 phr ตามลำดับ จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ไม่มีปัญหาในเรื่องความเสถียรของน้ำยางจึงทำให้การเข้ากันระหว่างยางกับ TEOS เกิดได้ดีดีกว่า และทำให้การเกิดปฏิกิริยานั้นสมบูรณ์มากกว่าตามไปด้วย ซึ่งแตกต่างจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 25% และ 30% ที่มีปัญหาเรื่องความเสถียรของน้ำยางขณะทำปฏิกิริยาจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์เท่าการ

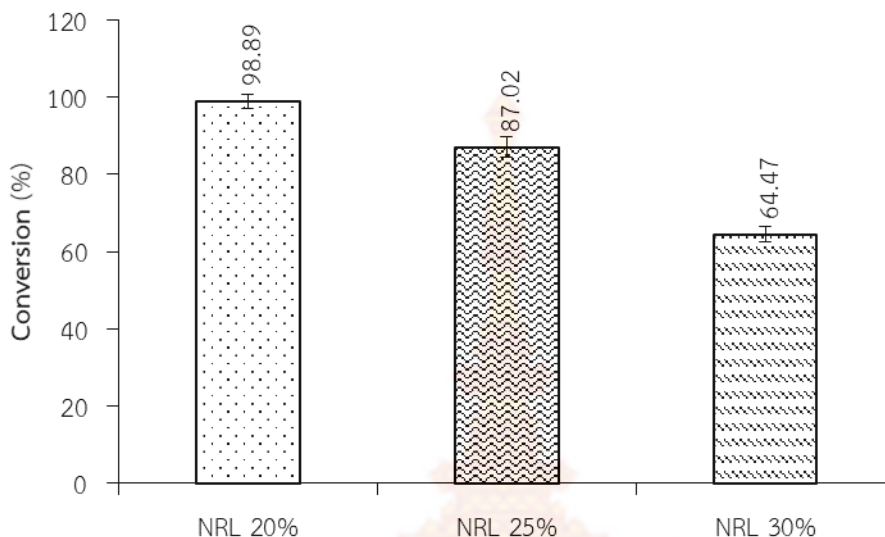
ใช้น้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ปริมาณของเถ้าซิลิกาเลยลดน้อยลง ในขณะที่ผลการทดสอบร้อยละการเปลี่ยนของ ซิลิกามีแนวโน้มไปทางเดียวกันกับปริมาณเถ้าหลังการเผา ผลการทดสอบดังตารางที่ 3.1 และภาพที่ 3.2 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติ ที่ความเข้มข้นน้ำยาง 20% ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนของซิลิกาที่มากกว่า น้ำยางที่ความเข้มข้น 25% และ 30% โดยสามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาสูงถึง 98.89% ในขณะที่ความเข้มข้น 25% และ 30% สามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาได้ 87.02% และ 64.47% ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติ ที่เตรียมจากน้ำยางที่มีความเข้มข้นต่างกันทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวิฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr

Sample	Silica conversion	
	phr	%
20% NRL	44.50± 0.89	98.89± 1.98
25% NRL	39.16± 1.22	87.02± 2.72
30% NRL	29.01± 0.88	64.47± 1.95



ภาพที่ 3.1 ส่วนต่ออย่างร้อยละของเถ้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียม จากน้ำยางที่มีความเข้มข้นต่างกันทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวิฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr



ภาพที่ 3.2 ร้อยละของเถ้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่มีความเข้มข้นต่างกันทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr

3.1.3 สมบัติความอ่อนตัว (plasticity)

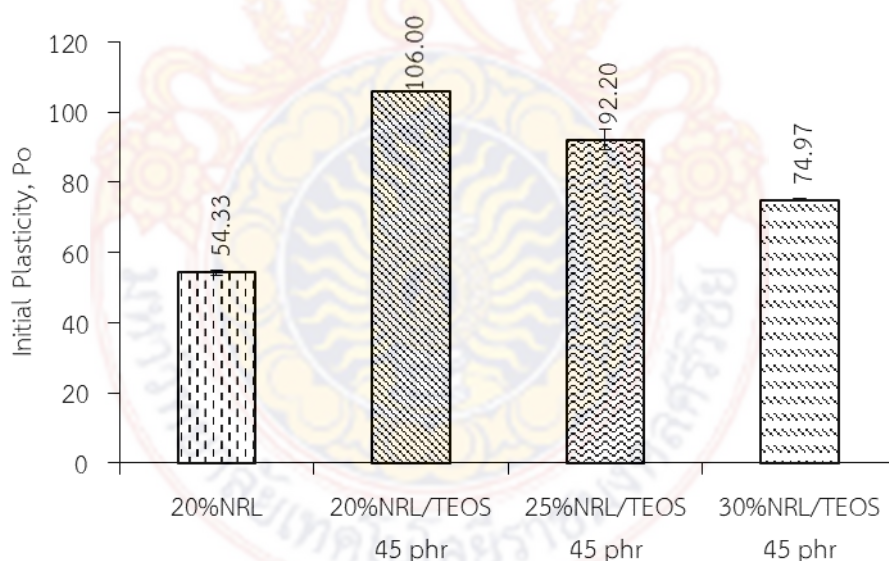
ผลของสมบัติความอ่อนตัว โดยนำวัสดุคอมพอสิตของน้ำยางธรรมชาติและ TEOS มารีดด้วยเครื่อง two roll mill โดยใช้ระยะ nip ที่ 1.65 mm. จำนวน 2 รอบ พับยาง 2 ครั้งให้ได้ความหนา 3.2-3.6 mm. หลังจากนั้นนำชิ้นตัวอย่างไปทดสอบหาค่าดัชนีความอ่อนตัว (Initial Plasticity, P_o), ความอ่อนตัวหลังการอบ (Plasticity Retention Index, P_{30}) และดัชนีความอ่อนตัว (Plasticity Retention Index, PRI)

จากตารางที่ 3.2 และภาพที่ 3.3-3.5 แสดงผล P_o , P_{30} และ PRI พบว่าค่า P_o ของยางธรรมชาติที่ความเข้มข้น 20% มีความอ่อนตัวสูง โดยมีค่า P_o 54.33 และเมื่อเทียบกับค่า P_o ของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่ความเข้มข้นน้ำยาง 20%, 25% และ 30% พบว่ามีความอ่อนตัวลดลง โดยมีค่า P_o คือ 106.00, 92.20 และ 74.97 ตามลำดับ ในขณะที่ค่า P_{30} มีแนวโน้มไปทางเดียวกันกับค่า P_o โดยมีค่าคือ 19.43, 104.30, 57.13 และ 24.50 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่า PRI ของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% มีค่าความต้านทานต่อการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 30 min คือ 98.40, 62.00 และ 32.68 ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่ายางธรรมชาติ 20% เริ่มต้น เนื่องจาก TEOS ไปเพิ่มวัฏภาคที่เป็นของแข็งใน เนื้อยางจึงไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของโมเลกุลของยาง ทำให้โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น มีความอ่อนตัวลดลง ทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า คอมพอสิตของ

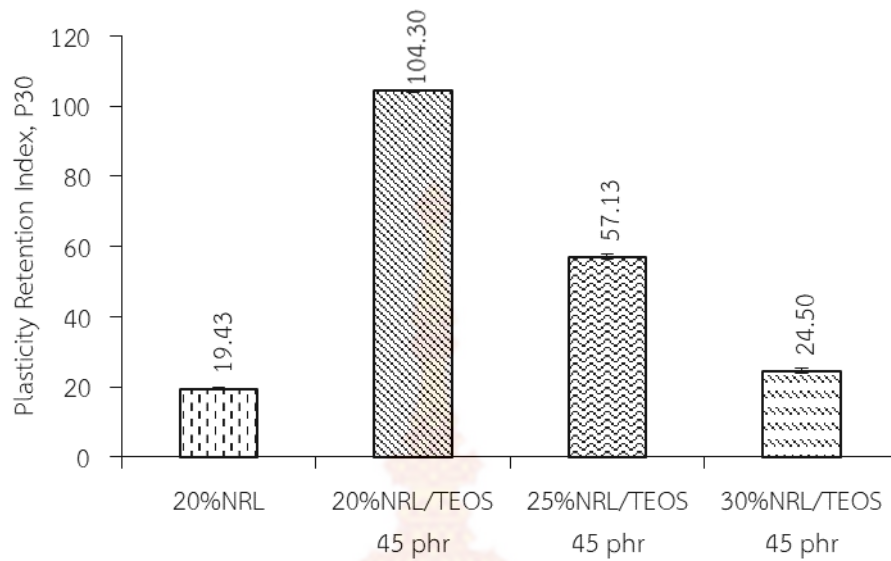
ซิลิกาแบบยางธรรมชาติ มีความต้านทานต่อการแตกหักของโมเลกุลยางที่อุณหภูมิสูงได้ดี แต่ในความเข้มข้นน้ำยางที่ 25% และ 30% มีแนวโน้มค่า PRI ลดลงเนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ทำให้ปริมาณซิลิกาเกิดขึ้นน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา และความเข้ากันได้ของซิลิกาและยาง

ตารางที่ 3.2 สมบัติความอ่อนตัว ของคอมพอสิตของซิลิกาแบบยางธรรมชาติโดยแปรความเข้มข้นของน้ำยาง

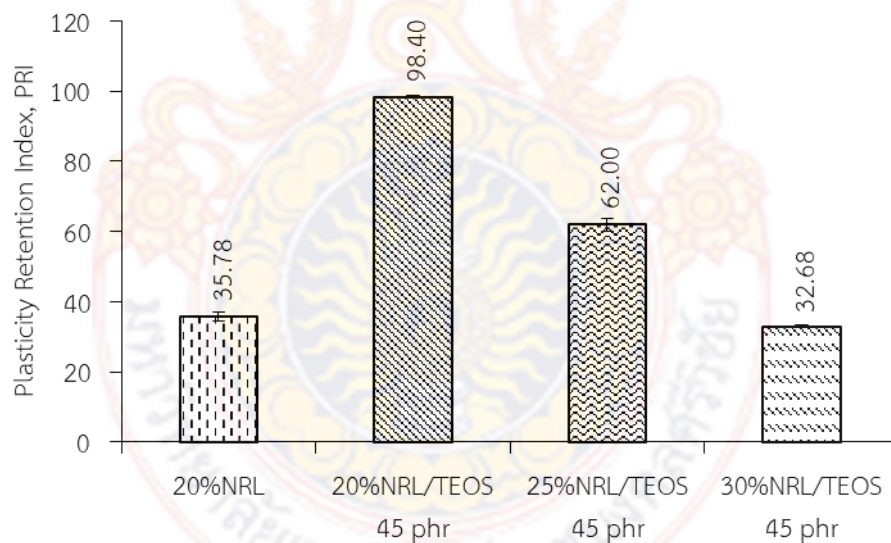
Sample	Po	P30	PRI
20% NRL	54.33±0.76	19.43±0.40	35.78± 1.24
20% NRL/TEOS 45 phr	106.00±0.10	104.30±0.30	98.40± 0.25
25% NRL/TEOS 45 phr	92.20±2.89	57.13±0.64	62.00± 1.80
30% NRL/TEOS 45 phr	74.97±0.38	24.50±0.78	32.68± 0.87



ภาพที่ 3.3 ความอ่อนตัวเริ่มต้นของน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr



ภาพที่ 3.4 ความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติหลังการอบที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวิภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr

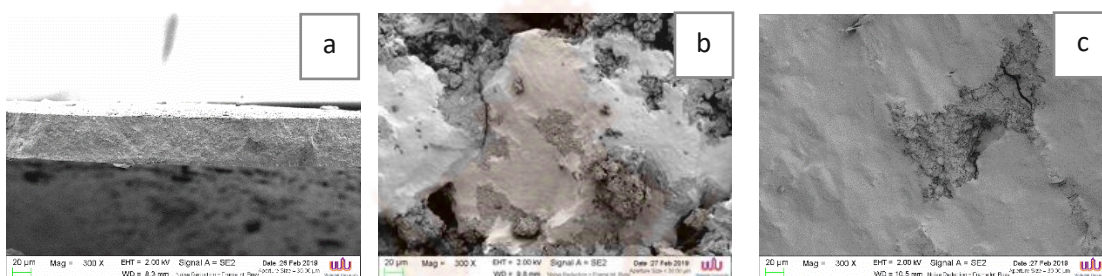


ภาพที่ 3.5 ดัชนีความอ่อนตัวคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยาแบบระหว่างวิภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr

3.1.4 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

ผลการทดสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 10.00KX ของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติ ที่เตรียมจากน้ำยางที่ความ

เข้มข้น 20%, 25% และ 30% ทำปฏิกิริยา แบบระหว่างวัฏภาคกับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 45 phr แสดงดังภาพที่ 3.6 เมื่อพิจารณาภาพที่ 3.6 พบว่าลักษณะผิวหน้าตัด (a) คอมพอสิตเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบกับ (b) ที่แสดงให้เห็นว่าผิวหน้าตัดของคอมพอสิต มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อน เช่นเดียวกับ (c) ที่แสดงการเป็นกลุ่มก้อนของผิวหน้าตัดของคอมพอสิต สามารถอธิบายได้ว่ากลุ่มก้อนนั้นเกิดจากความไม่เสถียรของน้ำยาง ซึ่งสังเกตจากการจับตัวของน้ำยาง เมื่อน้ำยางสูญเสียความเสถียรในขณะที่ทำปฏิกิริยาไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจึงไม่สมบูรณ์ทำให้ความสามารถในการเข้ากันได้ของซิลิกาและยางไม่ดี



ภาพที่ 3.6 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผิวหน้าตัดของวัสดุคอมพอสิตของยางด้วยกล้อง SEM a) 20%NRL/TEOS 45 phr, b) 25%NRL/TEOS 45 phr และ c) 30%NRL/TEOS 45 phr

3.2 ผลปริมาณสารก่อก่อซิลิกา

3.2.1 ความหนืด (viscosity)

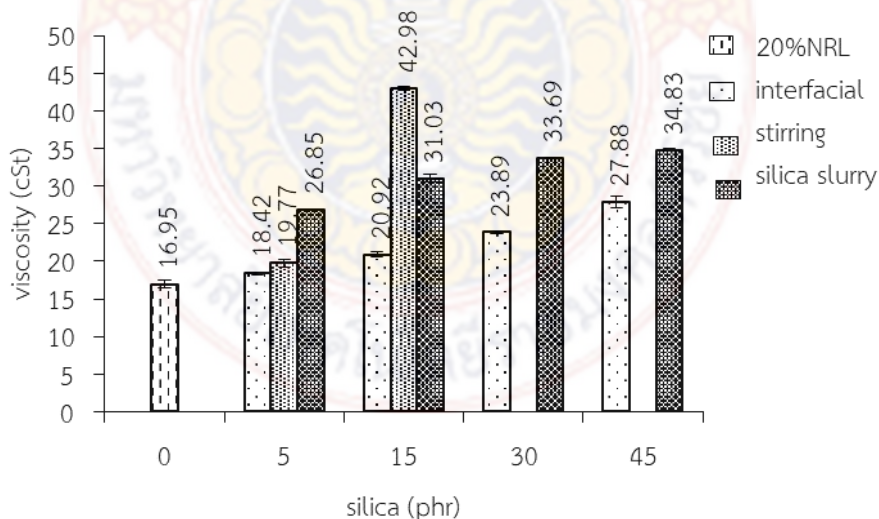
จากการศึกษาความเสถียรของน้ำยางโดยการวัดความหนืดของน้ำยางที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเข้ากันสมบูรณ์มาทดสอบความหนืด แสดงดังตารางที่ 3.3 และภาพที่ 3.7 พบว่าทั้ง 3 เทคนิคเมื่อปริมาณสารก่อก่อซิลิกาเพิ่มขึ้น ความหนืดที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย โดยเทคนิค interfacial มีค่าความหนืด ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5, 15, 30 และ 45 phr ต่ำสุด โดยมีค่าความหนืดคือ 18.42, 20.92, 23.89 และ 27.88 cSt. ตามลำดับ เทคนิค Stiring ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5 phr มีค่าความหนืดใกล้เคียงกับเทคนิค interfacial คือ 19.77 cSt. แต่เมื่อปริมาณสารก่อก่อซิลิกาเพิ่มขึ้นเป็น 15 phr ค่าความหนืดเพิ่มขึ้นสูงถึง 42.98 cSt. เมื่อเพิ่มปริมาณสารก่อก่อซิลิกาอีกปรากฏว่าน้ำยางสูญเสียความเสถียรไม่สามารถทำปฏิกิริยาจนเสร็จสมบูรณ์ได้ และการใช้ silica slurry ในปริมาณที่ให้ซิลิกา 5, 15, 30 และ 45 phr มีค่าความหนืดคือ 26.85, 31.03, 33.69 และ 34.83 cSt. ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน โดยเทคนิคที่ทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันพบว่าเทคนิค interfacial มีค่าความหนืดต่ำกว่า เทคนิค stirring และการใช้ silica slurry เนื่องจากเทคนิค interfacial มีการทำปฏิกิริยาค่อย ๆ เป็น ค่อย ๆ ไปทำให้ลดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของอินซูลูซิลิกาแตกต่างจากเทคนิค stirring ซึ่งก่อให้เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาได้ง่าย อีกทั้งมีผลต่อ

ความเสถียรของน้ำยางอีกด้วย และเมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกากับการใช้ silica slurry พบว่าขนาดอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์มีขนาดเล็กกว่า ทำให้ค่าความหนืดต่ำกว่าการใช้ silica slurry

ตารางที่ 3.3 ความหนืดของน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% เริ่มต้น และน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับสารก่อซิลิกาชนิด TEOS โดยเทคนิค interfacial, stirring และการใช้ silica slurry

Sample	Viscosity		
	Interfacial	Stirring	Silica slurry
20% NRL/0 phr	16.95± 0.51	16.95±0.51	16.95± 0.51
20% NRL/5 phr	18.42± 0.17	19.77±0.49	26.85±0.07
20% NRL/15 phr	20.92± 0.37	42.98±0.26	31.03±0.49
20% NRL/30 phr	23.89 ±0.14	*	33.69±0.06
20% NRL/45 phr	27.88± 0.73	*	34.83±0.13

หมายเหตุ : * น้ำยางสูญเสียความเสถียรในขณะที่ทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.7 ความหนืดของน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% เริ่มต้น และน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับ TEOS โดยเทคนิค interfacial เทคนิค stirring และการใช้ silica slurry

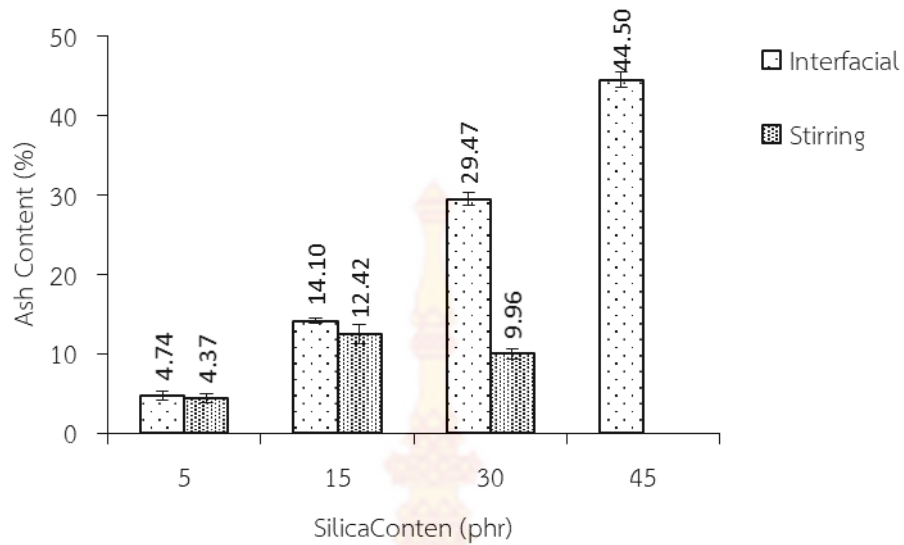
3.2.2 ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา

จากตารางที่ 3.4 และภาพที่ 3.8 แสดงปริมาณเถ้าซิลิกาหลังการเผา พบว่าที่ปริมาณ 5 phr และ 15 phr ทั้ง 2 เทคนิคเถ้าของซิลิกาที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน แต่เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นที่ 30 phr เทคนิค stirring ให้เถ้าของซิลิกาที่ลดน้อยลง เนื่องจากความไม่เสถียรของน้ำยางทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมบูรณ์ปริมาณของเถ้าซิลิกาที่ได้เลยลดน้อยลง แต่เทคนิค interfacial ปริมาณของเถ้าซิลิกาที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการแปรปริมาณซิลิกา ในขณะที่ ร้อยละการเปลี่ยนของซิลิกาหลังจากการเผา แสดงดังตารางที่ 4.4 และ ภาพที่ 4.8 พบว่าถ้าปริมาณสารก่อซิลิกาเพิ่มขึ้นปริมาณอินซูลินซิลิกามีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าการใส่ปริมาณสารก่อซิลิกาในปริมาณที่มากเกินไป ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดลง โดยเทคนิค interfacial สามารถเปลี่ยนเป็นซิลิกาได้ 94-98% และสามารถใส่ TEOS ให้เกิดซิลิกาสูงถึง 45 phr ในขณะที่เทคนิค stirring สามารถเปลี่ยนเป็นซิลิกาได้ 87% และสามารถใส่ TEOS ให้เกิดซิลิกาสูงสุดไม่เกิน 15 phr เนื่องจากปัญหาการจับตัวของน้ำยาง

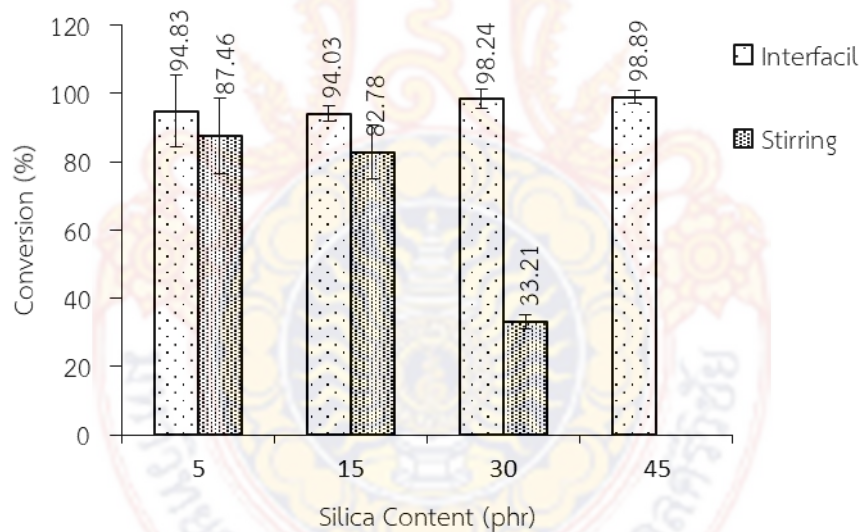
ตารางที่ 3.4 ส่วนต่ออย่างร้อยละของเถ้าของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางความเข้มข้น 20% โดยแปรเทคนิคและปริมาณสารซิลิกา

Sample	Silica content (phr)		Silica conversion (%)	
	Interfacial	Stirring	Interfacial	Stirring
20% NRL/ 5 phr	4.74± 0.53	4.37± 0.55	94.83±10.64	87.46±10.96
20% NRL/ 15 phr	14.10± 0.33	12.42± 1.19	94.03± 2.18	82.78± 7.96
20% NRL/ 30 phr	29.47± 0.85	9.96± 0.62	98.24± 2.83	33.21± 2.06
20% NRL/ 45 phr	44.50± 0.89	*	98.89± 1.98	*

หมายเหตุ : *น้ำยางสูญเสียความเสถียรในขณะที่ทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.8 ส่วนต่ออย่างร้อยละของเถ้าของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยาง ความเข้มข้น 20% โดยแปรเทคนิคและปริมาณสารซิลิกา



ภาพที่ 3.9 ร้อยละของเถ้าในคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางความเข้มข้น 20% โดยแปรเทคนิคและปริมาณสารซิลิกา

3.2.3 สมบัติความอ่อนตัว (Plasticity)

ผลการทดสอบสมบัติความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับสารก่อซิลิกาชนิด TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5, 15, 30 และ 45 phr โดยเทคนิค interfacial, stirring และการใช้ silica slurry ได้ผลดังนี้

จากตารางที่ 3.5-3.7 และภาพที่ 3.10-3.12 แสดงผล Po, P30 และ PRI ของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติ พบว่าค่า Po มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณสารก่อซิลิกาที่เพิ่มขึ้น โดยเทคนิค interfacial มีค่า Po คือ 57.63 และ 105.07 ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5 และ 30 phr ในขณะที่เทคนิค stirring และการใช้ silica slurry ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5 และ 30 phr ให้ค่า Po แคว่ 68.67, 78.37, 68.33, และ 92.13 ตามลำดับ โดยที่ค่า P30 มีแนวโน้มไปทางเดียวกับค่า Po โดยเทคนิค interfacial มีค่า P30 สูงถึง 100.77 ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 30 phr ในขณะที่เทคนิค stirring และการใช้ silica slurry ให้ค่า P30 แคว่ 22.77 และ 55.63 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่า PRI พบว่าค่าความต้านทานต่อการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 30 min มีแนวโน้มว่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารก่อซิลิกา เนื่องจากการสังเคราะห์ซิลิกา ของระบบ interfacial, Stiring และการใช้ silica slurry เป็นการเพิ่มมวลภาคที่เป็นของแข็งในเนื้อยาง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองที่ 4.1.3 และเมื่อเปรียบเทียบการเสริมแรงระหว่างอนุภาคอินซูลูซิลิกา และการใช้ silica slurry ที่ปริมาณเท่ากันพบว่าค่า PRI ของคอมพอสิตยางที่เสริมด้วยอินซูลูซิลิกามีค่าสูงกว่าคอมพอสิตยางที่ใช้ silica slurry เนื่องจากอนุภาคอินซูลูซิลิกาเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับยางได้ดีและมีกระจายตัวในเนื้อยางที่ดีกว่า

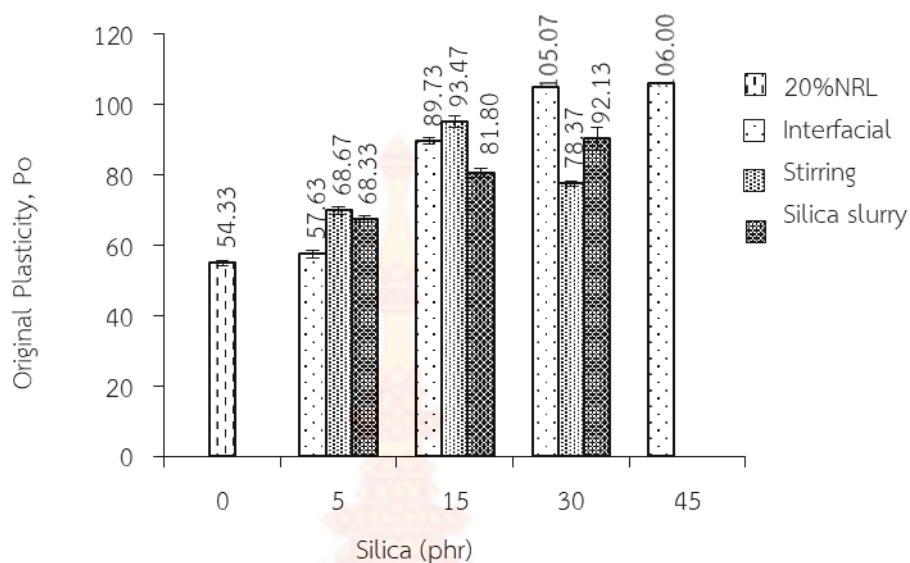
3.2.3.1 ความอ่อนตัวเริ่มต้น (Original Plasticity, Po) ผลการทดสอบความอ่อนตัวเริ่มต้น แสดงดังตารางที่ 3.5 และภาพที่ 3.10

ตารางที่ 3. 5 ความอ่อนตัวเริ่มต้นของของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยแปรปริมาณสารซิลิกา

Sample	Original Plasticity, Po		
	Interfacial	Stiring	Silica slurry
20% NRL/ 0 phr	54.33±0.76	54.33±0.76	54.33±0.76
20% NRL/ 5 phr	57.63 ± 1.10	68.67±1.20	68.33±0.91
20% NRL/ 15 phr	89.73 ±0.97	93.47±1.50	81.80±1.28
20% NRL/ 30 phr	105.07±0.23	78.37±0.71	92.13±3.26
20% NRL/ 45 phr	106.00±0.1	*	**

หมายเหตุ : * น้ำยางสูญเสียความเสถียรในขณะที่ทำปฏิกิริยา

** คอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติมีลักษณะร่วนไม่สามารถเตรียมขึ้นทดสอบได้



ภาพที่ 3.10 ความอ่อนตัวเริ่มต้นของของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติโดยแปรปริมาณซิลิกา

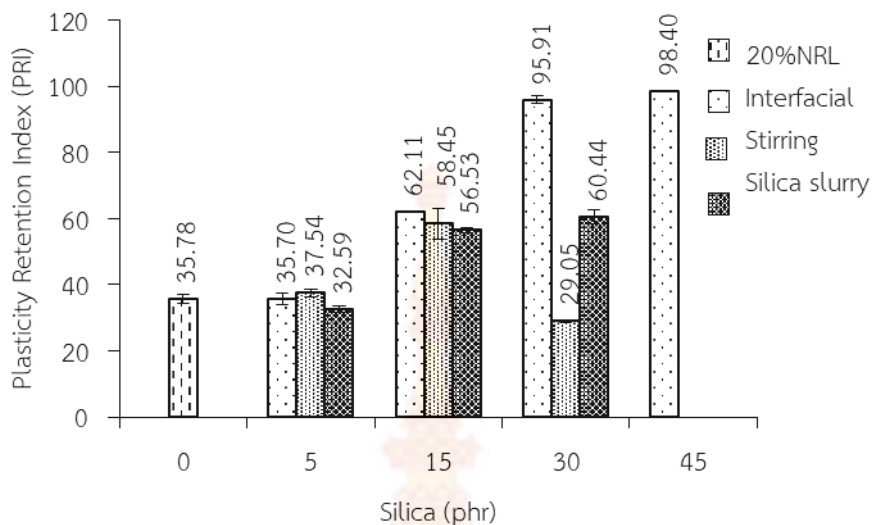
3.2.3.2 ดัชนีความอ่อนตัว (Plasticity Retention Index) ผลการทดสอบความอ่อนตัวหลังการอบ แสดงดังตารางที่ 3.6 และ ภาพที่ 3.11

ตารางที่ 3.6 ดัชนีความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติโดยแปรปริมาณสารซิลิกา

Sample	Plasticity Retention Index, PRI		
	Interfacial	Stirring	Silica slurry
20% NRL/ 0 phr	35.78± 1.24	35.78± 1.24	35.78± 1.24
20% NRL/ 5 phr	35.70± 1.74	37.54± 1.17	32.59± 0.87
20% NRL/ 15 phr	62.11± 0.30	58.45± 4.64	56.53± 0.81
20% NRL/ 30 phr	95.91± 1.24	29.05± 0.40	60.44± 2.22
20% NRL/ 45 phr	98.40± 0.25	*	**

หมายเหตุ : * น้ำยางสูญเสียความเสถียรในขณะที่ทำปฏิกิริยา

** คอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติมีลักษณะร่วนไม่สามารถเตรียมขึ้นทดสอบได้



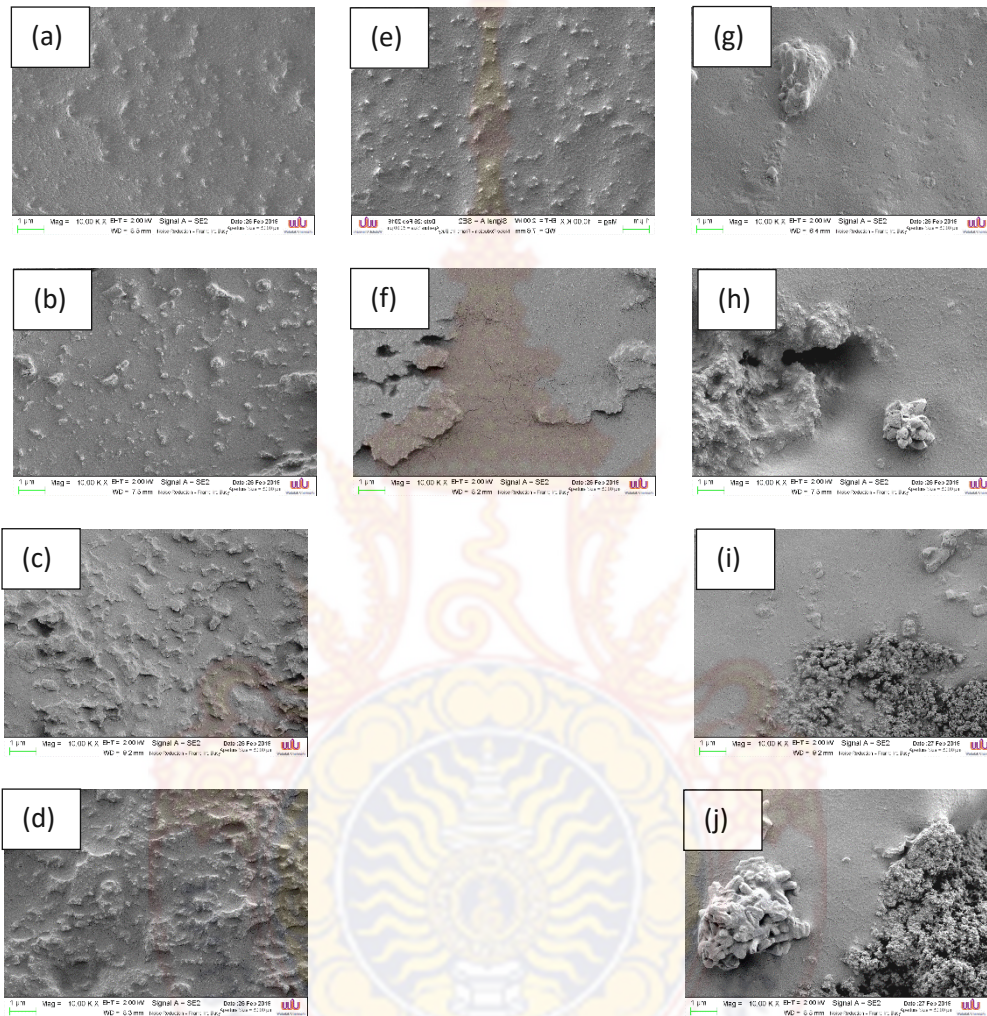
ภาพที่ 3.11 ดัชนีความอ่อนตัวของคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติโดยแปรปริมาณซิลิกา

3.2.3 ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

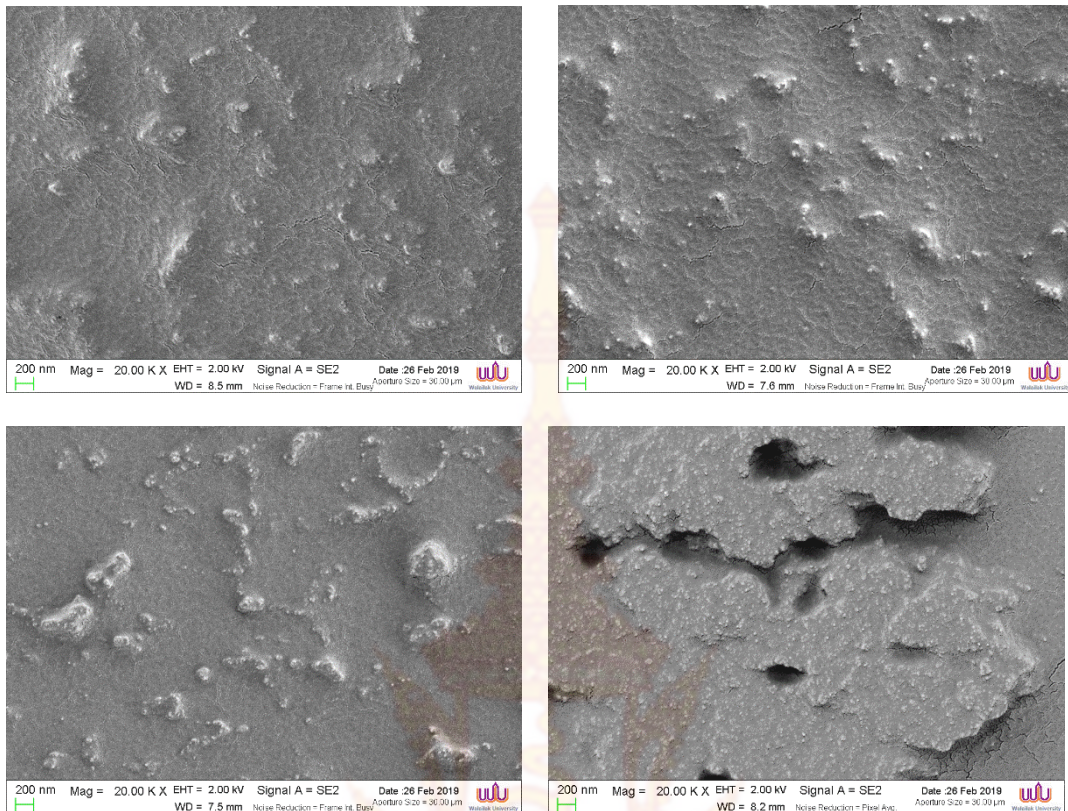
ผลการทดสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1 μm ของฟิล์มคอมพอสิตของซิลิกาที่บียงธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5, 15, 30, และ 45 phr โดยเทคนิค interfacial, stirring และการใช้ silica slurry ดังแสดงดังภาพที่ 3.13

เมื่อพิจารณาภาพที่ 4.13 นั้นจะเห็นได้ว่าการใช้เทคนิค interfacial ให้ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิค stirring และการใช้ silica slurry โดยที่ใช้ silica slurry (ภาพที่ 3.13 g, j) มีการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกาอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาเกรดการค้ามีขนาดใหญ่กว่าและมีการเกาะเป็นกลุ่มก้อนมากกว่าอินซิทูซิลิกา และเมื่อพิจารณาอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิค interfacial และ stirring พบว่าในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 5 phr (ภาพที่ 3.13 a, e) ลักษณะการกระจายตัวที่ไม่แตกต่างกันมาก แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารก่อซิลิกาที่ 15 phr (ภาพที่ 3.13 b, f) พบว่าการใช้เทคนิค interfacial ยังคงกระจายตัวได้ดี ในขณะที่การใช้เทคนิค stirring เห็นความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัด เริ่มจับตัวเป็นกลุ่มก้อน และเมื่อพิจารณากำลังขยายที่ใหญ่ขึ้น ของเทคนิค interfacial และ stirring (ภาพที่ 4.14) พบว่าที่ปริมาณซิลิกา 5 phr ขนาดอนุภาคของทั้ง 2 เทคนิคใกล้เคียงกัน มีขนาดอนุภาคไม่เกิน 500 nm และมีโครงสร้างสูง ในขณะที่ปริมาณซิลิกา 15 phr ซิลิกาที่ใช้เทคนิค stirring จะให้ขนาดของกลุ่มก้อนใหญ่กว่าการใช้เทคนิค interfacial และเมื่อเปรียบเทียบปริมาณซิลิกาที่ต่างกันพบว่าเมื่อปริมาณซิลิกาในเนื้อยางเพิ่มมากขึ้นการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกาในเนื้อยาง

เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้นในยางธรรมชาติคอมพอสิตทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันกับอนุภาคซิลิกาตัวเองมากขึ้นส่งผลให้ซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มมากขึ้น



ภาพที่ 3.12 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผิวพื้นที่หน้าตัดของวัสดุคอมพอสิตของยางด้วยกลีองจุลทรรศน์แบบส่องกราด (a) interfacial-TEOS 5 phr, (b) interfacial-TEOS 15 phr, (c) interfacial-TEOS 30 phr, (d) interfacial-TEOS 45 phr, (e) stirring-TEOS 5 phr, (f) stirring-TEOS 15 phr, (g) silica slurry 5 phr, (h) silica slurry 15 phr, (i) silica slurry 30 phr, (j) silica slurry 5 phr

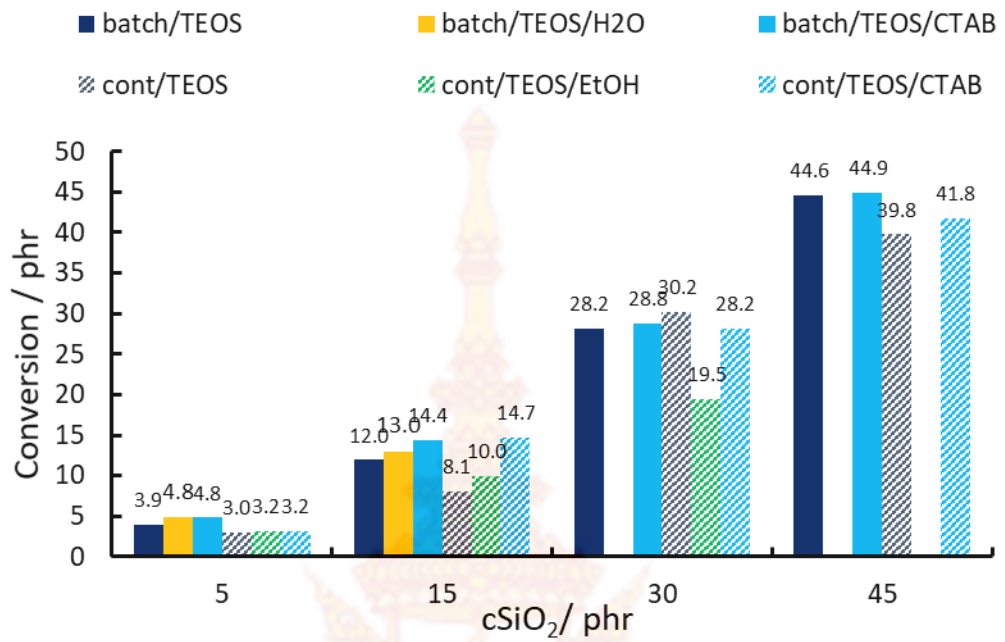


ภาพที่ 3.13 แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติด้วยเครื่องกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 200nm ของคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่มีความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับสารก่อซิลิกาชนิด TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิด ซิลิกา 5 และ 15 phr โดยเทคนิค interfacial และ stirring

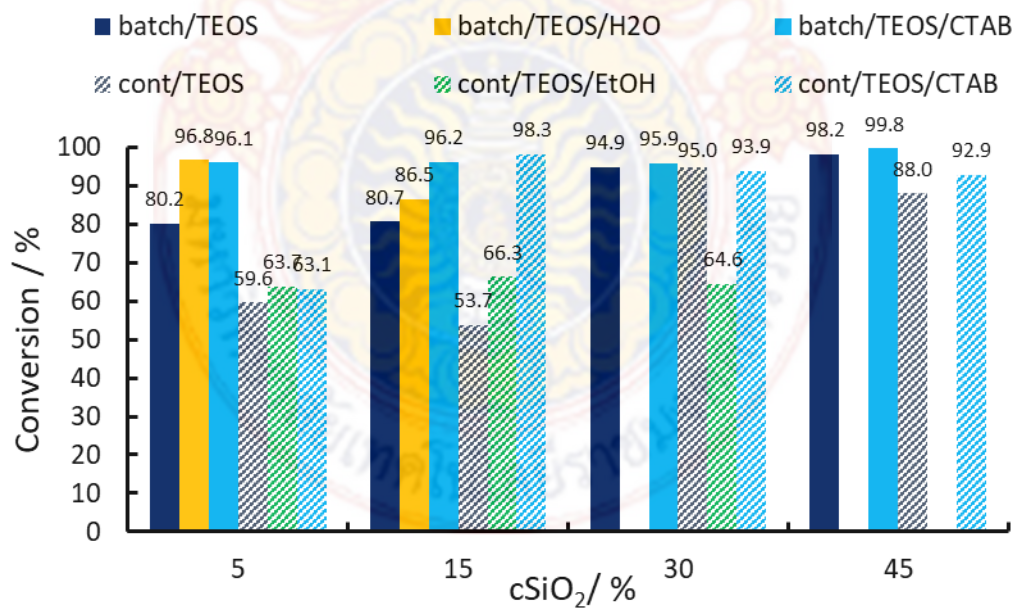
3.2.4 การทดสอบด้วยเครื่อง FTIR

ในสภาวะการเตรียมและองค์ประกอบของ TEOS เริ่มต้นที่ต่างกันนั้น อาจมีผลต่อประสิทธิภาพของการเกิดซิลิกา เพื่อพิสูจน์สมมติฐานดังกล่าว ฟิล์มยางของน้ำยางคอมพอสิตของซิลิกาจะถูกเตรียมโดยการอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 5 hr และนำไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ก่อนนำไปทดสอบหาเถ้าของซิลิกาโดยการเผาที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 30 min ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.2

จากภาพจะเห็นได้ว่า เมื่อพิจารณาโดยภาพรวมแล้วนั้น เทคนิคการเติมแบบที่เดียวให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนจาก TEOS เป็น ซิลิกาที่สูงกว่าแบบค่อย ๆ เติม โดยการเติมแบบที่เดียวโดยใช้ CTAB ให้ประสิทธิภาพสูงสุด โดยค่าการเปลี่ยนเป็นซิลิกา อยู่ในช่วงที่สูงถึง 97% ขึ้นไปในขณะ



(a)



(b)

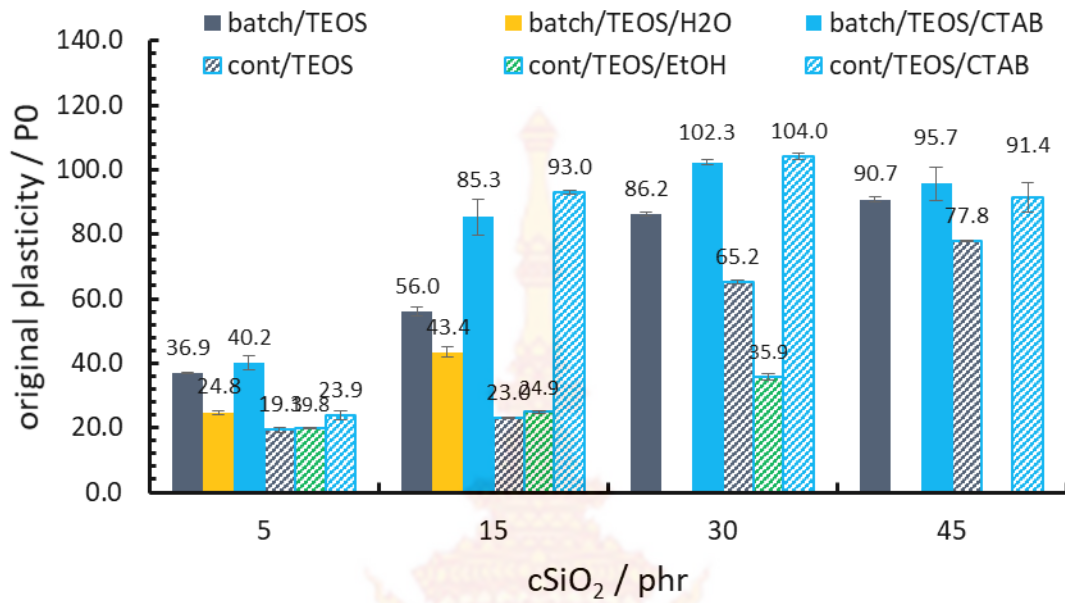
ภาพที่ 3.14 ปริมาณเถ้าของมาสเตอร์แบทช์อินซูลินซิลิกาที่บียงธรรมชาติสภาวะการเตรียมต่างกัน (a) แสดงผลเป็น phr (b) แสดงผลเป็น % conversion

ที่การเติมทีเดียวนั้นใช้ TEOS เดียว ๆ จะมีประสิทธิภาพต่ำในช่วงค่า $cSiO_2$ ต่ำ ๆ แต่ในช่วงค่า $cSiO_2$ ยิ่งสูงขึ้น ประสิทธิภาพยิ่งสูงขึ้นตามลำดับ ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาของการใช้ TEOS เดียว ๆ โดยการเติมแบบทีเดียวนั้น อยู่ในช่วง ประมาณ 80-98% ในการขณะที่การใช้ TEOS เดียว ๆ และเติมต่อเนื่องนั้น ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาอยู่ในช่วงประมาณ 53-88% เป็นที่น่าสังเกตว่า การใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายของ TEOS นั้น ให้ประสิทธิภาพของการเกิดซิลิกาต่ำ (63-64%) และการแปรปริมาณ $cSiO_2$ ไม่มีผลมากนักต่อประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา ในขณะที่ใช้น้ำนั้นให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูงกว่าการใช้เอทานอลอย่างเห็นได้ชัด โดยให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูงถึง 96% ที่ค่า $cSiO_2$ เท่ากับ 5 phr แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อ ค่า $cSiO_2$ ต่ำลง

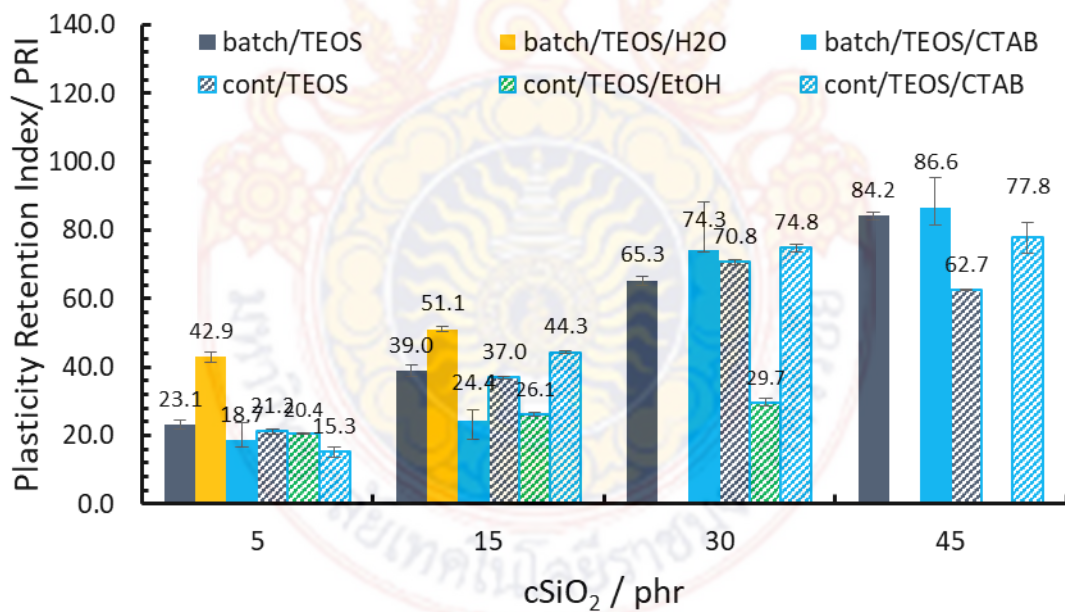
ที่เป็นเช่นนี้ สามารถอธิบายได้ว่า ในการผสมแบบทีเดียวนั้นทั้งสองวัฏภาคจะแยกเป็นสองชั้นอย่างชัดเจน โดยวัฏภาคของ TEOS จะอยู่ด้านบนซึ่งทำให้ป้องกันการระเหยออกของแอมโมเนียซึ่งเป็นสารเร่งให้เกิดปฏิกิริยา (catalyst) ของน้ำและ TEOS มีประสิทธิภาพ ส่วนการเติมแบบต่อเนื่องนั้น โอกาสการระเหยออกของแอมโมเนียมีมากกว่าแบบเติมทีเดียว การใช้น้ำเจือจาง TEOS ให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูง แม้ที่ $cSiO_2$ ต่ำ อาจเป็นเพราะการเกิด pre polymerisation ก่อนใส่ลงไปใต้น้ำทำให้เกิดออลิโกเมอร์ของซิลิกาที่มีน้ำหนักโมเลกุลระดับหนึ่งแล้วมาปฏิกิริยาต่อในน้ำทำให้เกิดซิลิกาสมบูรณ์กว่านั่นเอง หรือถ้าอธิบายโดยอาศัยหลักสมดุลเคมีแล้วนั้นการเพิ่มน้ำลงไปในระบบเท่ากับเป็นการเพิ่มสารเริ่มต้น ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าทำให้เกิดผลิตภัณฑ์คือ ซิลิกาได้เร็วขึ้นนั่นเอง ในกรณีของเอทานอลนั้น ถ้าจะอธิบายตามหลักสมดุลเคมีแล้วนั้น จะให้ผลตรงกันข้ามกับการใช้น้ำกล่าวคือ จากปฏิกิริยาการเตรียมซิลิกาที่แสดงในสมการที่ 1.1 นั้น จะเห็นได้ว่า เอทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาระหว่างน้ำและ TEOS ดังนั้น การเพิ่มเอทานอลในระบบเท่ากับเป็นการเพิ่มผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาที่กล่าว ทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าช้าลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาน้อยตามลงไปด้วย ส่วนในกรณีของการใช้ CTAB นั้น จะเห็นได้ชัดว่าช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา กลไกไม่ทราบแน่ชัด แต่คาดว่า CTAB นั้นอาจจะไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาการเกิดซิลิกาของ TEOS

3.3 สถานภาพพลาสติก (plasticity)

โดยปกติแล้ว สมบัติความเป็นพลาสติกของยาง บ่งบอกความสามารถในการต้านการไหลของยาง ในที่นี้คือ คอมพอสิตของยางและอินซูลูซิลิกาที่เตรียมได้ โดยค่าพลาสติกซิตีเริ่มต้น (PO) บ่งชี้ถึงความสามารถในการต้านการไหลหรือความแข็งของคอมพอสิตก่อนการแปรรูป และค่าดัชนีความอ่อนตัว (PRI) บ่งชี้ถึงความสามารถในการรักษาความแข็งของคอมพอสิตหลังผ่านกระบวนการแปรรูป ในการศึกษาครั้งนี้ สถานภาพพลาสติกถูกนำมาใช้เพื่อบ่งชี้ถึงความสามารถในการเกิดแรงระหว่างเนื้อยางและอนุภาคซิลิกาที่กระจายในเนื้อยาง โดยปัจจัยที่ทำให้ค่าพลาสติกซิตีเริ่มต้นสูงนั้นเกิดจากแรงระหว่างเนื้อยางและผิวซิลิกาที่สูง ปริมาณซิลิกาที่เกิดสูง และโครงสร้างของซิลิกาที่สูง



(a)



(b)

ภาพที่ 3.15 ค่าพลาสติกซิตีของมาสเตอร์แบทช์อินซูลูซิกาที่บียงธรรมชาติที่สภาวะการเตรียมต่างกัน (a) P0 (b) PRI

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 3.15 นั้น พบว่า โดยภาพรวมแล้ว ค่า P0 ของ การเติม TEOS แบบที่เดียวนั้น สูงกว่าการเติมแบบต่อเนื่อง นั้นแสดงให้เห็นถึงการมีพันธะระหว่างเนื้อเยื่อและ ซิลิกาที่สูงกว่า และ/หรือ อาจเกิดจากการมีปริมาณการเกิดซิลิกาที่สูงกว่า การใช้ CTAB ช่วยให้ค่า P0 ดีที่สุด โดยเฉพาะที่ $cSiO_2$ เท่ากับ 15, 30 phr แต่จะลดลงที่ $cSiO_2$ เท่ากับ 45 phr ทั้งนี้อาจเกิด จากการผสมเข้ากันต่ำกว่าที่ปริมาณการใช้ TEOS ที่ต่ำกว่า แต่ปรากฏการณ์นี้ไม่เกิดกับการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ แบบเติมที่เดียว โดยในสภาวะดังกล่าว ที่ $cSiO_2$ 45 phr ให้ค่า P0 สูงสุด สาเหตุหลัก เนื่องจากการซิลิกาสูง และประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูงสุด แต่ทั้งนี้ก็ยังน้อยกว่าการใช้ CTAB การใช้ น้ำเจือจาง TEOS นั้นให้ค่าการเกิดซิลิกาที่สูงมาก แต่ให้ค่า P0 ต่ำกว่า การใช้ TEOS เดี่ยวๆ และการ ใช้ CTAB แบบการเติมที่เดียวอยู่มาก ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า การเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางและสาร ตัวเติมและโครงสร้างของซิลิกานั้นสูงกว่า การใช้เอทานอลนั้น ให้ค่า P0 ที่ต่ำ สาเหตุหลักน่าจะเกิด ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาที่ต่ำ และไม่สามารถอธิบายได้แน่ชัดผลของโครงสร้างของซิลิกา

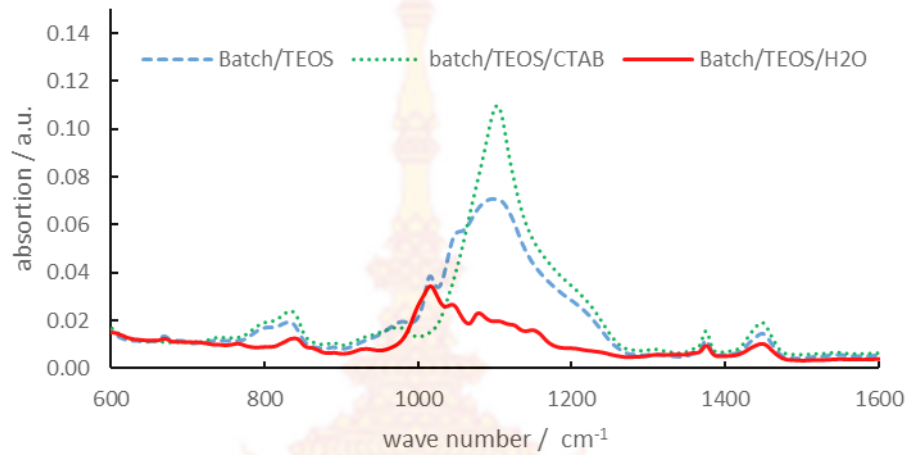
เมื่อพิจารณา ค่า PRI แล้วนั้น มีแนวโน้มไปทางเดียวกับค่า P0 แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า PRI ของ การเตรียมโดยการใช้ใช้น้ำนั้น สามารถรักษาค่า PRI ได้ดีกว่าสภาวะอื่นที่ $cSiO_2$ เดียวกัน ทั้งนี้อาจ เป็นไปได้ว่า สารที่ใส่ลงไปมีผลต่อความต้านทานต่อการออกซิเดชันของเนื้อยาง

3.4 ความเข้ากันได้โดยใช้ FTIR

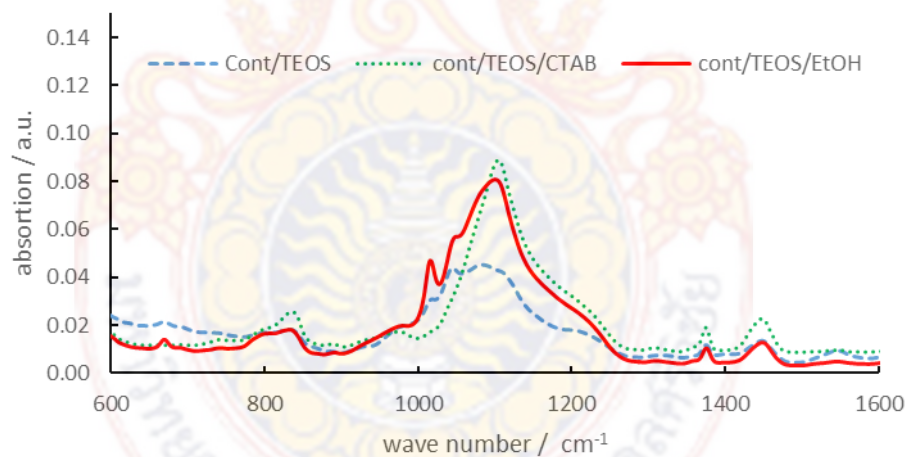
การเข้ากันได้ของยางและซิลิกาสามารถศึกษาโดยการดูการดูดซับของช่วงคลื่นของซิลิกา ซึ่ง อยู่ในช่วงหมายเลขคลื่น 965-1250 cm^{-1} ⁽¹²⁾ ซึ่งจากการศึกษาของ Kravevich et al. ⁽¹²⁾ พบว่า ความสามารถในการดูดซับของซิลิกาในช่วงคลื่นดังกล่าวที่มากบ่งบอกถึงความสามารถในการเข้ากัน ได้ของเนื้อยางและซิลิกาที่ดีไปด้วย และเมื่อพิจารณาจากกราฟการดูดซับช่วงคลื่นของคอมพอสิตของ ซิลิกาและยางที่เตรียมได้จากการเตรียม TEOS ที่แตกต่างกันนั้น (ภาพที่ -3.4) จะเห็นได้ว่าที่ $cSiO_2$ เท่ากับ 15 phr นั้น การใช้ CTAB เป็นสารปรับแรงตึงผิว ไม่ว่าจะเป็นการป้อน TEOS แบบที่เดียว หรือแบบต่อเนื่อง การใช้น้ำไม่แสดงความสามารถในการดูดซับของช่วงพีคซิลิกาสูงมากนักแม้ว่า % conversion จะสูงถึง 87% การใช้ เอทานอล ให้ความสามารถในการกระจายในเนื้อยางสูง เมื่อ เทียบกับน้ำ และการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ

ภาพที่ 3.16 แสดงผลของเทคนิคการเติมซิลิกาและปริมาณซิลิกาต่อความสามารถในการ กระจายตัวของซิลิกา ซึ่งจะเห็นได้ว่า ผลของปริมาณซิลิกาไม่ค่อยมีผลต่อความสามารถในการกระจาย ตัวของซิลิกามากนัก ในขณะที่การใช้เอทานอล มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกามาก กล่าวคือ ที่ ปริมาณการใช้ซิลิกาที่สูง ($cSiO_2 = 30$ phr) จะให้การกระจายตัวของซิลิกาต่ำ ทั้งนี้เป็นผลสืบเนื่อง จากความเสถียรที่ต่ำลงเมื่อใช้เอทานอลในปริมาณที่สูงขึ้น ดังได้อธิบายไว้ข้างต้นแล้ว การใช้ TEOS เดี่ยว โดยการเติมแบบต่อเนื่องจะให้ผลการกระจายตัวดีกว่าการเติมแบบต่อเนื่อง การเติมแบบที่เดียวนั้น การใช้ปริมาณ TEOS ที่สูงขึ้น ($cSiO_2 = 45$ phr) ไม่ได้ทำให้การกระจายตัวต่ำลง ในขณะที่การเติม แบบต่อเนื่องนั้น การกระจายตัวมีแนวโน้มต่ำลง การใช้ CTAB นั้น ให้ระดับการกระจายตัวที่ดีที่สุด

ในช่วง $c\text{SiO}_2 = 15$ phr เมื่อปริมาณสูงขึ้น ระดับการกระจายตัวต่ำลง ซึ่งผลสัมพันธ์กับความเสถียรของผสม ดังเหตุผลที่อธิบายไว้ข้างต้นแล้ว

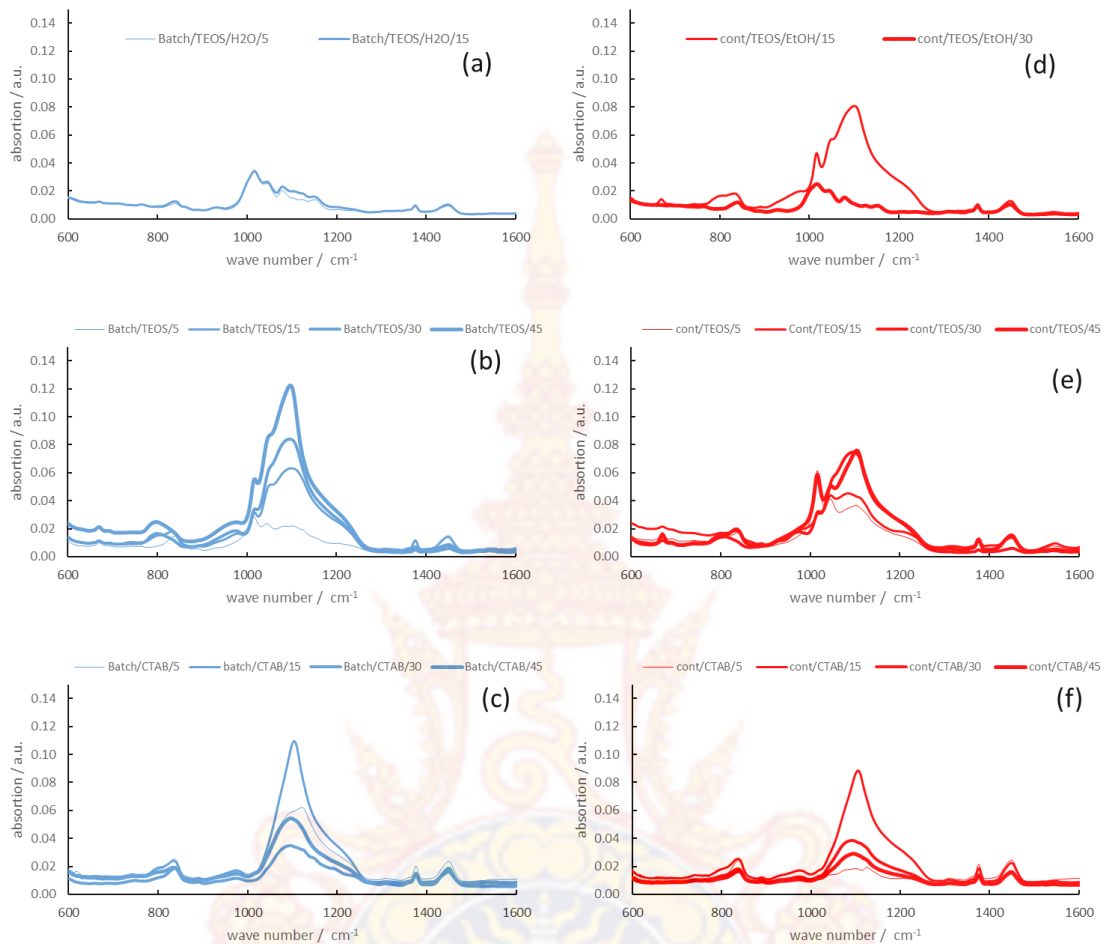


(a)



(b)

ภาพที่ 3.16 ผลของเทคนิคการเตรียม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยางและอินซูลูซูลิกา ที่ $c\text{SiO}_2$ เท่ากับ 15 phr

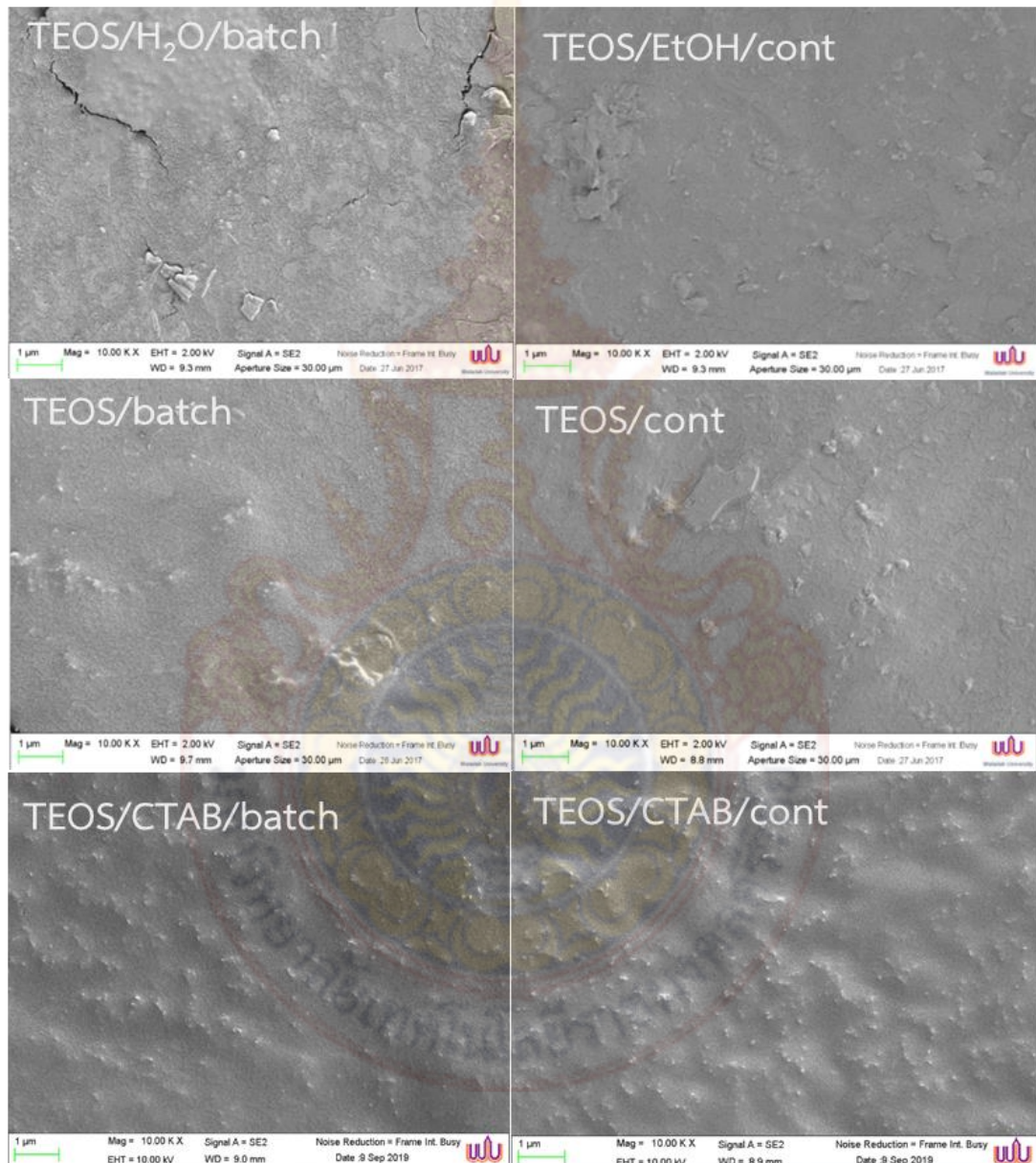


ภาพที่ 3.17 ผลของปริมาณ TEOS ที่ใช้ และเทคนิคการเติม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยางและอินซูลินซิลิกา

3.5 สันฐานวิทยา

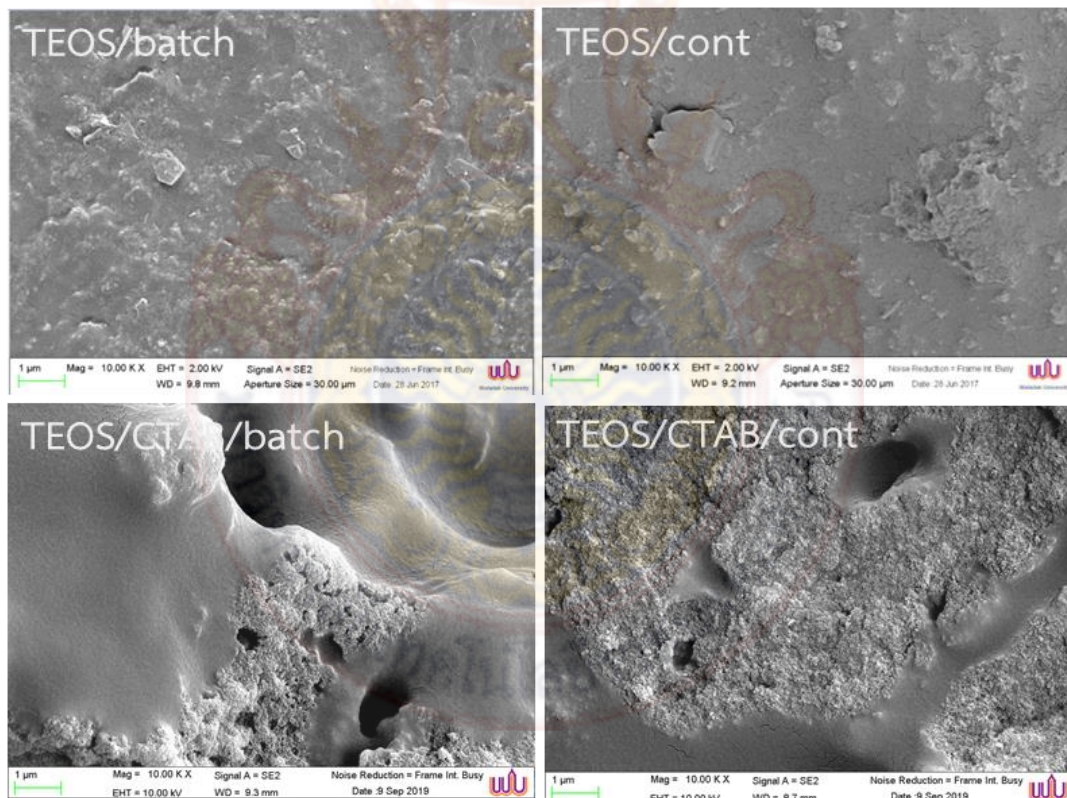
ผลการทดสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 10.00KX ของฟิล์มคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 15 phr โดยเทคนิค การเตรียม TEOS สามเทคนิคย่อยคือ การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ การใช้น้ำ และการใช้เอทานอล เป็นตัวทำละลาย และเทคนิคการเติม สองเทคนิคย่อยคือ การเติมทีเดียวก และการเติมแบบต่อเนื่อง ดังแสดงดังภาพที่ 3.6

เมื่อพิจารณาภาพที่ 3.18 นั้นจะเห็นได้ว่าการใช้ CTAB ให้ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติที่ดีที่สุด โดยเห็นการกระจายของซิลิกาสม่ำเสมอว่าการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ การใช้น้ำเห็นโครงสร้างของซิลิกาเป็นอนุภาคเดี่ยว ชัดเจน ร่วมกับการเกิด agglomerate ขนาดประมาณ 0.5 ไมครอน และ การผลึกของซิลิกา ปนกันกันไป การใช้เอทานอลเห็นโครงสร้างของซิลิกาไม่ชัดเจนแต่เห็นหลักฐานการจับตัวที่ไม่สม่ำเสมอของเนื้อยาง

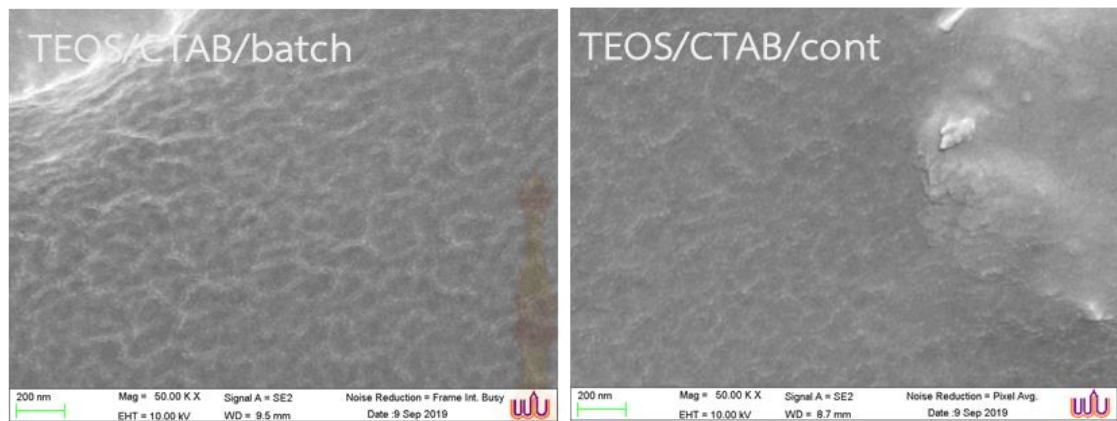


ภาพที่ 3.18 สันฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกากับยางธรรมชาติที่สภาวะการเตรียมต่างกัน ($\text{cSiO}_2 = 15 \text{ phr}$)

สิ่งที่น่าสนใจในการศึกษาครั้งนี้อีกประการหนึ่งคือการใช้ปริมาณ TEOS ที่สูง นั้น การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ โดยการเติมแบบที่เดียวให้ผลกระจายตัวของซิลิกาดีมาก ดังแสดงไว้ในภาพที่ 3.19 และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ CTAB นั้น จะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของซิลิกาต่ำ เนื่องจากการสูญเสียความเสถียรของน้ำยางขณะผสมนั่นเอง อย่างไรก็ตามการใช้ CTAB ในสภาวะการใช้ TEOS ที่ต่ำ ($cSiO_2 = 5$ phr) นั้น ได้แสดงหลักฐานของโครงสร้างของการจัดเรียงตัวของซิลิกาที่มีโครงสร้างคล้ายตาข่ายสามมิติของแท่งของอนุภาคซิลิกา (ภาพที่ 3.20) ซึ่งอาจจะการเกิดปฏิกิริยาของ TEOS ที่เข้าไปเกาะบนโมเลกุลของโพลีเมอร์ CTAB สามารถจัดเรียงตัวเป็นแบบแท่งขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 20nm ยาวประมาณ 150-200 nm อนุภาคซิลิกาขนาดประมาณ 10 nm เกาะอยู่บนโมเลกุล CTAB คล้ายข้อพระกไทย โดยขนาดอนุภาคของซิลิกาเหล่านั้น มีความสม่ำเสมอสูง การเติมแบบที่เดียวนั้นให้โครงสร้างที่ชัดเจนและใหญ่กว่าการเติมแบบต่อเนื่อง ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจให้สมบัติของคอมพอสิตที่น่าสนใจโดยเฉพาะสมบัติการเสริมแรงซึ่งควรนำไปศึกษาต่อเชิงลึกต่อไป



ภาพที่ 3.19 สันฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกากับยางธรรมชาติที่ใช้ TEOS เดี่ยว ๆ เปรียบเทียบกับการใช้ CTAB ร่วม ($cSiO_2 = 45$ phr)



ภาพที่ 3.20 สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซูลูซิติกกับยางธรรมชาติที่ใช้ CTAB ($\text{cSiO}_2 = 5 \text{ phr}$)



บทที่ 4

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการวิจัย

4.1.1 ผลของการเตรียมสารก่อก่อซิลิกา

การเตรียม TEOS โดยการเจือจางกับน้ำนั้น เป็นวิธีที่ถูกต้อง ง่าย และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมไม่มีผลต่อความเสถียรของน้ำยางขณะผสม และระดับการเกิดซิลิกาสูงเนื่องจากมีโอกาที่จะพอลิเมอไรเซชันบางส่วนก่อนการเติมในน้ำยาง และการเติมน้ำเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นการเกิดซิลิกาโดยการไฮโดรไลส์ของ TEOS กับน้ำ ทำให้เกิดการสูญเสียน้อยกว่า การกระจายตัวของซิลิกาดี แต่ไม่ลดเวลาในการผสม และมีแนวโน้มจะไปลดประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา เพราะวิธีการนี้จะยิ่งไปลดความเข้มข้นของแอมโมเนียเมื่อยิ่งใช้ปริมาณสารละลาย TEOS สูงขึ้น ซึ่งแอมโมเนียเป็นสารกระตุ้นการเกิดการไฮโดรไลส์ของน้ำและ TEOS นั้นเอง

การเตรียม TEOS โดยการใช้เอทานอลนั้นให้การผสมที่เร็วขึ้นเนื่องจากความชอบน้ำของเอทานอล แต่ในขณะเดียวกัน ถือเป็นภาระแย่งน้ำจากอนุภาคน้ำยาง ทำให้น้ำยางจับตัวในปริมาณการใช้เอทานอลที่สูงขึ้น ทำให้ไม่สามารถใช้ไม่สามารถเตรียมคอมพอสิตที่ปริมาณซิลิกาสูง ๆ ได้นอกจากนี้ การเติมเอทานอลเป็นการทำให้ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกาช้าลง และ ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาต่ำ โดยเหตุผลคล้ายกับการใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย แต่เอทานอลให้ผลตรงกันข้ามกับน้ำ คือเอทานอลเป็นผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาของน้ำและ TEOS ทำให้หน่วงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับ TEOS ตามหลักสมดุลเคมีนั่นเอง

การเติม TEOS เดี่ยวๆ นั้นให้ผลที่น่าสนใจมาก คือ แม้ว่าการเติม TEOS เดี่ยว ๆ จะทำให้เข้ากับน้ำยางได้ยากเนื่องจากความเป็นขั้วที่แตกต่างกันมาก แต่อย่างไรก็มีผลดีคือ ทำให้อัตราการผสมระหว่างน้ำยางกับ TEOS ช้าลงตามไปด้วย ดังนั้นจึงรบกวนความเสถียรน้อยกว่าแม้ที่ปริมาณการใช้ TEOS สูง โดยพบว่า เป็นเทคนิคเดียวที่สามารถใช้ cSiO_2 ได้สูงถึง 45 phr โดยไม่ทำให้ระบบสูญเสียความเสถียร แต่อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้มีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลิกามากที่สุด

4.1.2 ผลของเทคนิคการเติม TEOS และปริมาณ TEOS ที่ใช้

จากการทดลองสามารถเห็นได้ชัดเจนว่าการเติม TEOS แบบระหว่างวัฏภาคให้ซิลิกาที่มีความสามารถในการกระจายตัวในเนื้อยาง และประสิทธิภาพการเกิดดีกว่าแบบปั่นป่วน ในทุกสภาวะการเตรียม TEOS แต่เวลาในการผสมสูงกว่า โดยความแตกต่างดังกล่าวจะยิ่งเห็นได้ชัดในสภาวะการใช้ TEOS ในปริมาณที่สูง

4.1.3 ผลของการใช้ CTAB

การใช้ CTAB ให้ผลดีในการกระจายตัวมากกว่าเทคนิค แต่มีปัญหาเรื่องของความเสถียรที่ปริมาณ cSiO_2 สูง ๆ จึงทำให้เกิดการจับตัวของน้ำยางและเป็นผลการกระจายตัวของซิลิกาที่ต่ำ แต่ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาและการผสมโดยรวมสูงที่สุดเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น การใช้ TEOS ในปริมาณต่ำ ให้โครงสร้างของซิลิกาเป็นร่างแห 3 มิติ ของแท่งของกลุ่มก้อนซิลิกาที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของการเกิดอนุภาคซิลิกา โดย TEOS เริ่มตรงผิวไปเกาะบนไมเซลของ CTAB และเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นตรงผิวไมเซลดังกล่าว ปฏิกิริยานี้ดำเนินต่อเนื่องกันไปจนกลายเป็นอนุภาค และเกิดต่อพร้อมกันหลาย ๆ อนุภาค จนปรากฏเป็นกลุ่มอนุภาคซิลิกาเกาะบนผิวของไมเซลดังกล่าวจนมีลักษณะคล้ายช่อพริกไทย

4.1.4 ความแตกต่างระหว่างการใช้ TEOS และ silica slurry

การใช้ silica slurry ไม่มีผลต่อความเสถียรของน้ำยางขณะผสมดังเช่นที่เกิดกับการใช้ TEOS แต่ความสามารถในการกระจายตัวดีกว่าการใช้ TEOS อย่างเห็นได้ชัด โดยสังเกตจากผลของค่าความเป็นพลาสติกของคอมพอสิต การดูดซับช่วงคลื่นซิลิกาโดยใช้เครื่อง FTIR และผลของสัณฐานวิทยา

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 คอมพอสิตที่เตรียมได้ ควรนำไปเตรียมและศึกษาสมบัติของยางวัลคาไนซ์ทั้งในรูปผลิตภัณฑ์จากยางแห้งและผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง

4.2.2 การเติม TEOS แบบเดี่ยว ๆ และการใช้ CTAB ร่วม เป็นสภาวะที่ควรไปศึกษาเพิ่มเติมเพื่อขยายผลเพราะมีแนวโน้มที่จะให้สมบัติการแปรรูป ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาและความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาที่ค่อนข้างดีกว่าสภาวะอื่นโดยภาพรวม

บรรณานุกรม

- ⁽¹⁾Stöber, Werner, Arthur Fink, and Ernst Bohn. "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range." *Journal of colloid and interface science* 26.1 (1968): 62-69.
- ⁽²⁾Tan, C. G., B. D. Bowen, and N. Epstein. "Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature." *Journal of colloid and interface science* 118.1 (1987): 290-293.
- ⁽³⁾Bernards, T. N. M., M. J. C. H. Janssen, and M. J. Van Bommel. "Influence of butanol on the hydrolysis-condensation behaviour of TEOS." *Journal of non-crystalline solids* 168.3 (1994): 201-212.
- ⁽⁴⁾Park, Joon Sang, et al. "Effect of alcohol chain length on particle growth in a mixed solvent system." *Journal of Ceramic Processing Research* 7.1 (2006): 83.
- ⁽⁵⁾Tangpasuthadol, V., et al. "Silica-reinforced natural rubber prepared by the sol-gel process of ethoxysilanes in rubber latex." *Journal of applied polymer science* 109.1 (2008): 424-433.
- ⁽⁶⁾Siramanont, Jirawan, et al. "Sol-gel process of alkyltriethoxysilane in latex for alkylated silica formation in natural rubber." *Polymer Engineering & Science* 49.6 (2009): 1099-1106. ⁽⁷⁾Tohsan, Atitaya, et al. "Novel biphasic structured composite prepared by in situ silica filling in natural rubber latex." *Polymers for Advanced Technologies* 23.10 (2012): 1335-1342.
- ⁽⁸⁾Tohsan, Atitaya, Ryota Kishi, and Yuko Ikeda. "A model filler network in nanocomposites prepared by in situ silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex." *Colloid and Polymer Science* 293.7 (2015): 2083-2093.
- ⁽⁹⁾Scotti, Roberto, et al. "Rubber-silica nanocomposites obtained by in situ sol-gel method: particle shape influence on the filler-filler and filler-rubber interactions." *Soft Matter* 8.7 (2012): 2131-2143.
- ⁽¹⁰⁾Wahba, L., et al. "In situ sol-gel obtained silica-rubber nanocomposites: influence of the filler precursors on the improvement of the mechanical properties." *RSC Advances* 3.17 (2013): 5832-5844.
- ⁽¹¹⁾Poompradub, Sirilux, Mantana Thirakulrati, and Pattarapan Prasassarakich. "In situ generated silica in natural rubber latex via the sol-gel technique and properties of the silica rubber composites." *Materials Chemistry and*

*Physics*144.1 (2014): 122-131.

- ⁽¹²⁾ Krlevich, Mark L., and Jack L. Koenig. "FTIR analysis of silica-filled natural rubber."
Rubber chemistry and technology 71.2 (1998): 300-309.

