



รายงานการวิจัย

ผลของเทคนิคการเติมสารก่อซิลิกาต่อสมบัติของมาสเตอร์แบทช์ซิลิกา
โดยการเกิดปฏิกิริยาโซลเจลในน้ำยางธรรมชาติ

Effects of Silica Precursor Adding Techniques to the
Properties of Natural Rubber Silica Masterbatch

จิณณ์ดี ทัพพรีย์ Jindee Tuffrey

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

งบประมาณเงินรายได้ ประจำปี พ.ศ. 2561

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย งบประมาณรายได้ ประจำปี 2561 เป็นงานวิจัยพื้นฐานเพื่อก่อให้เกิดองค์ความรู้ใหม่เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการหาวิธีการเตรียมมาสเตอร์แบบซิลิกากับยางธรรมชาติแบบใหม่ ที่มีประสิทธิภาพการเข้ากันได้ดีกว่าแบบเดิม ซึ่งจะนำไปสู่การเตรียมมาสเตอร์แบบของซิลิกาในระดับอุตสาหกรรมได้

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัยที่ให้การสนับสนุนทุนในการทำวิจัยนี้ ขอขอบคุณผู้เกี่ยวข้องทุกฝ่ายที่ให้การสนับสนุนช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ทั้งความสะดวกในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ปฏิบัติการสาขาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ที่คอยอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือตลอดมา ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานที่ให้กำลังใจด้วยดีตลอดมา ประโยชน์อันใดที่เกิดขึ้นจากงานวิจัยนี้ย่อมเป็นผลจากความกรุณาของท่านและหน่วยงาน ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

จิณณ์ดี ทัพพรีย์

กันยายน 2562



ผลของเทคนิคการเติมสารก่อซิลิกาต่อสมบัติของมาสเตอร์แบทช์ซิลิกาโดยการ เกิดปฏิกิริยาโซลเจลในน้ำยางธรรมชาติ

จิณณ์ดี ทัพพริย์

บทคัดย่อ

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

คำสำคัญ: ธีออส ซิลิกา ยางธรรมชาติ มาสเตอร์แบทช์ คอมพอสิต

Effects of Silica Precursor Adding Techniques to the Properties of Natural Rubber Silica Masterbatch

Jindee Tuffrey

Abstract

The aims of this work is to study the effects of silica precursor (the preparation, contents, 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 were used to study size of silica and their 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.....	8
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	9
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	10
2.1 ยางและสารเคมี.....	10
2.2 อุปกรณ์.....	10
2.3 วิธีการทดลอง.....	16
บทที่ 3 ผลการวิจัยและการอภิปราย	
ผล.....	20
3.1 ผลของการเตรียมสารก่อซิลิกา.....	20
3.2 ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา.....	22
3.3 สถานภาพพลาสติก.....	24
3.4 ความเข้ากันได้โดยใช้ FTIR.....	26
3.5 สันฐานวิทยา.....	28
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	32

4.1	สรุปผลการทดลอง.....	32
4.2	ข้อเสนอแนะ.....	33
	บรรณานุกรม.....	34



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 เวลาในการผสมของน้ำยางและ TEOS ที่สภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน.....	20
ตารางที่ 3.2 ความเสถียรของระบบขณะผสม.....	21



สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 1.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำและแอมโมเนียต่อขนาดของซิลิกา เมื่อใช้เตตระเอทิลซิลิเกต เข้มข้น 0.28 โมล/ลิตร และเอทานอลเป็นตัวทำละลาย....5	5
ภาพที่ 1.2 โครงสร้างสารก่อซิลิกา.....6	6
ภาพที่ 1.3 โครงสร้าง (a) สารคู่ควบและ (b) สารก่อซิลิกา.....7	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	8
ภาพที่ 1.5 ลักษณะการกระจายของ (a,b) อนุภาคอินซิทูซิลิกาของ TEOS ในน้ำยาง เปรียบเทียบ กับ (c) การกระจายของซิลิกาแบบเอ็กซิทู (Hisil 255).....8	8
ภาพที่ 2.1 เครื่องกวนสาร.....11	11
ภาพที่ 2.2 เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง11	11
ภาพที่ 2.3 ตู้อบลมร้อน.....12	12
ภาพที่ 2.4 โถดูดความชื้น.....12	12
ภาพที่ 2.5 ถ้วยทนความร้อน.....13	13
ภาพที่ 2.6 แตาเผาอุณหภูมิสูง.....13	13
ภาพที่ 2.7 ดाय.....14	14
ภาพที่ 2.8 เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบแรงดันลม.....14	14
ภาพที่ 2.9 เครื่องทดสอบดัชนีความอ่อนตัว.....15	15
ภาพที่ 2.10 เครื่องฟูรีเยร์ทรานสฟอร์มสเปคโตรสโกปี.....15	15
ภาพที่ 2.11 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....16	16
ภาพที่ 2.12 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง.....16	16
ภาพที่ 2.13 การเตรียมคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยเทคนิคการเติม TEOS แบบ (a) ทีเดี่ยว และแบบ (b) ต่อเนื่อง.....17	17
ภาพที่ 3.1 เวลาในการผสมของน้ำยาง และ TEOS ที่สภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน.....21	21
ภาพที่ 3.2 ปริมาณถ้าของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกากับยางธรรมชาติสภาวะการเตรียมต่างกัน	

	(a) แสดงผลเป็น phr (b) แสดงผลเป็น % conversion.....	23
ภาพที่ 3.3	ค่าพลาสติกซิตีของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกาที่สภาวะการเตรียมต่างกัน (a) PO (b) PRI.....	25
ภาพที่ 3.4	ผลของเทคนิคการเตรียม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยางและอินซิทูซิลิกา ที่ cSiO ₂ เท่ากับ 15 phr.....	27
ภาพที่ 3.5	ผลของปริมาณ TEOS ที่ใช้ และเทคนิคการเติม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยางและอินซิทูซิลิกา	28
ภาพที่ 3.6	สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกาที่สภาวะการเตรียมต่างกัน (cSiO ₂ = 15 phr).....	29
ภาพที่ 3.7	สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกาที่สภาวะการเตรียมที่ใช้ CTAB (cSiO ₂ = 5 phr).....	30



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ซิลิกา เป็นสารตัวเติมเสริมแรงสีขาวชนิดเดียวที่มีการใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยาง ควบคู่มาพร้อมกับเขม่าดำ จนได้ฉายาว่า เขม่าขาว โดยการนำซิลิกาไปใช้กับยางเริ่มมีความเป็นที่สนใจอย่างสูง ในช่วงหลัง หลังพบว่า การใช้สารเสริมแรงสองชนิดนี้ร่วมกันจะช่วยเสริมสมบัติยางล้อด้านการประหยัดพลังงานหรือ green tires โดยช่วงแรกจะมีการใช้เขม่าดำกับซิลิกาเกรดทั่วไปคือ เกรด ตกตะกอน ต่อมาเริ่มมีการพัฒนาโดยใช้ นาโนซิลิกาเกรดการค้า และอีกทางเลือกหนึ่งคือการผสมซิลิกาแบบอินซิพูโดยใช้สารก่อซิลิกา การเตรียมมาสเตอร์แบทช์ของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยการเติม สารก่อซิลิกาลงไปในช่วงนั้น ได้มีการศึกษามากในช่วงเกือบ 20 ปี ที่ผ่านมา เพื่อหวังผลในเรื่องของ ขนาดซิลิกาที่เล็กลงและลดสมบัติด้อยของซิลิกาชนิดตกตะกอนที่ใช้กันโดยทั่วไปนั้น คือ การเป็นกลุ่ม ก้อนที่แน่นหนาของซิลิกาดังกล่าวที่การบดผสมในการเตรียมยางคอมพอนด์แห่งนั้นไม่สามารถทำลาย ความเป็นกลุ่มก้อนดังกล่าวได้ โดยเทคนิคการใส่สารก่อซิลิกาเข้าไปในช่วงนี้ หรือน้ำยางซึ่งพบว่ามี การศึกษากันมากกว่าในช่วงหลัง ทั้งนี้เป็นเพราะมีความสะดวก ง่าย ปลอดภัย และสิ้นเปลืองพลังงาน น้อยกว่าการใช้ยางแห้ง โดยการศึกษาในระบบน้ำยางนั้นจะใช้ในรูปของชั้นชนิดแอมโมเนียสูง และเติม สารก่อซิลิกาเข้าไป น้ำยางโดยการกวนเป็นระยะเวลาสั้นๆ เช่น 10 นาที แล้วจึงนำไปเก็บไว้โดยไม่มี การกวน โดยในขั้นตอนผสมนี้อาจมีการใช้อุณหภูมิช่วย หลังจากนั้นจึงนำไปจับตัวและนำไปศึกษา สมบัติต่างๆ เช่น ความสามารถในการกระจายตัวในเนื้อยาง หรือความสามารถในการเสริมแรง โดย จากการกระจายตัวของซิลิกานั้นพบว่า ยังเห็นการเกาะกลุ่มก้อนของซิลิกาอยู่ และไม่สามารถเห็น ขนาดของซิลิกาที่กระจายในยางได้อย่างชัดเจนเพราะการศึกษาการกระจายตัวของซิลิกานั้นศึกษาใน ยางวัลคาไนซ์ซึ่งผ่านการบดผสมและแปรรูปแล้ว ต่อมาในปี 2014 ได้มีการศึกษาที่น่าสนใจและ แตกต่างการศึกษาคือ หลังการผสมสารก่อซิลิกาเข้าไปในน้ำยางแล้วมีการกวนผสมตลอดเวลาจนแน่ใจ ว่าปฏิกิริยาการเกิดซิลิกาสมบูรณ์แล้วนำมาของผสมดังกล่าวมาศึกษาการเกิดซิลิกาพบว่า ซิลิกามีขนาด สม่าเสมอรูปร่างค่อนข้างเป็นทรงกลมขนาดเฉลี่ย 10-15 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคและการกระจาย ตัวดีกว่าการใช้ซิลิกาชนิดตกตะกอน

อย่างไรก็ตามการศึกษาดังกล่าวยังคงใช้เทคนิคแบบเติมสารก่อซิลิกาแบบทีเดียว 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* เป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติที่มีสมบัติความเป็นอีลาสติคสูง 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 แต่ไม่อุณหภูมิจนเกินไป ไม่สูงนัก เพราะยางชนิดนี้ไม่ทนความร้อนและออกซิเดชัน นอกจากนี้การใช้งานในรูปแบบผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง เช่น ถุงยางอนามัย ถุงมือ 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 น้ำยางชนิดแอมโมเนีย 0.7 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับ กรดลอริก 0.035 เปอร์เซ็นต์ น้ำยางชนิดนี้มีข้อดีคือ มีอายุการเก็บน้ำยางได้นานเป็นปี ไม่เสี้ง่าย จึงมักนำไปผลิตถุงมือยาง กาวยาง ถุงมืออนามัย เป็นต้น ยกเว้นยางพองน้ำ เนื่องจากแอมโมเนียที่อยู่ในน้ำยางจะไปยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดเจล หรือเกิดพองในน้ำยางทำให้ได้พองน้ำที่ด้อยคุณภาพ เกรดที่สองคือ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ (low ammonia, LA) เป็นน้ำยางชั้นที่ใช้สารรักษาสภาพ น้ำยางชนิดแอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับทีเอ็มทีดี 0.013 เปอร์เซ็นต์ ซิงค์ออกไซด์ 0.013 เปอร์เซ็นต์ และกรดลอริก 0.035 เปอร์เซ็นต์ ที่เรียกว่า LA-TZ ย่อมาจาก low ammonia-tetramethyl thiuramdisulphide/zinc oxide สำหรับน้ำยางชนิดที่ใช้ปริมาณแอมโมเนียน้อยรักษาสภาพ นอกจากการใช้สารช่วยกลุ่มทีเอ็มทีดี ซิงค์ออกไซด์ และกรดลอริก ดังกล่าวแล้ว ผู้ผลิตน้ำยางชั้นประเภทอื่นๆ ได้มีการใช้สารช่วยรักษาสภาพกลุ่มอื่นๆ เช่น แซตติซีร่วมกับกรดลอริก หรือกรดบอริกร่วมกับกรดลอริก เป็นต้น น้ำยางชนิดแอมโมเนียต่ำส่วนใหญ่ นำไปใช้ในกระบวนการผลิตยางพองน้ำ แต่ทั้งนี้อายุการเก็บของน้ำยางชนิดนี้จะสั้นกว่าน้ำยางชนิดแอมโมเนียสูง วิธีสุดท้ายในการผลิตน้ำยางชั้นได้แก่ การใช้กระแสไฟฟ้าแยก (electro decantation) วิธีนี้ใช้ไฟฟ้าเข้ามาช่วยแยกส่วนของเนื้อยางจากส่วนของเซรุ่ม โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าที่เป็นขั้วบวกลงในน้ำยางที่เติมสารช่วยให้ยางคงตัวไว้แล้วเนื่องจากอนุภาคยางมีประจุลบหุ้มอยู่ 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 เป็นสารตัวเติมสีขาวที่มีสมบัติเสริมแรงที่ดีที่สุด แคลเซียมคาร์บอเนต เป็นสารตัวเติมลดต้นทุน มี 2 เกรด เกรดบดละเอียดและเกรดตกตะกอน โดยเกรดตกตะกอนนั้น จะมีไอออนอิสระของแคลเซียมคาร์บอเนตผสมอยู่ด้วย ซึ่งจะทำให้ปลดความเสถียรของน้ำยางลงได้ อาจแก้ไขได้โดยใส่โซเดียมคาร์บอเนตลงไปเล็กน้อย แบบเรียมซัลเฟตเกรดตกตะกอน พบว่ามีการใช้งานกับน้ำยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความแข็งแรง

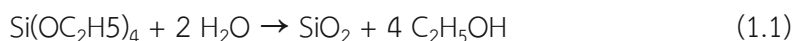
และความเนียนเรียบของผิว แต่มีข้อควรระวัง คือ สารตัวนี้จะตกตะกอนได้ง่ายเนื่องจากค่าความถ่วงจำเพาะสูง

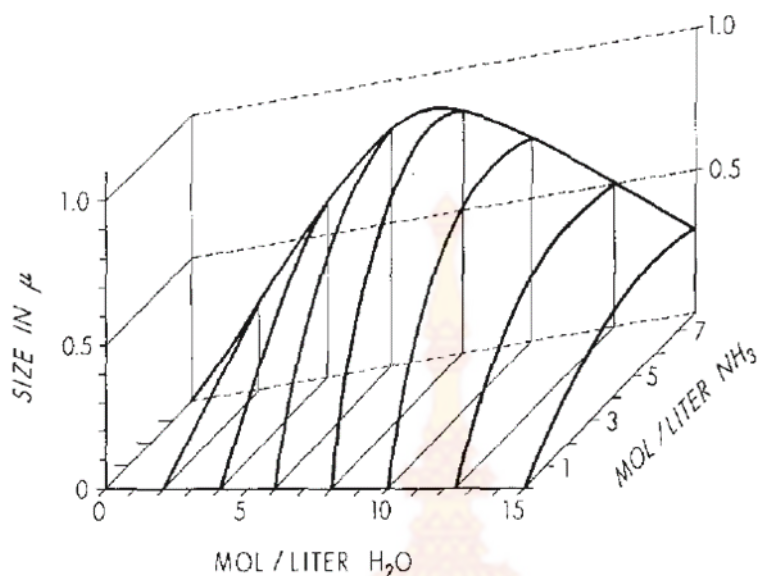
1.2.3.2 สารตัวเติมกลุ่มอินทรีย์ โดยทั่วไปสารกลุ่มพอลิเมอร์ที่ได้จากยางธรรมชาติหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์โดยต้องมีการปรับหรือการเตรียมสารตัวเติมกลุ่มนี้เข้ากับยาง โดยไม่รบกวนความเสถียร เมื่อพิจารณาสารตัวเติมกลุ่มนี้น่าจะเกิดอันตรกิริยากับน้ำได้ดีกว่า เนื่องจากความเป็นอินทรีย์สารเช่นเดียวกับน้ำยาง สารตัวเติมกลุ่มนี้ ได้แก่ พอลิเมอร์อิมัลชัน ชนิดต่าง ๆ โดยทั่วไปเป็นน้ำยางที่มีเนื้อพอลิเมอร์มีค่า Tg สูงกว่าน้ำยางธรรมชาติ ซึ่งค่า Tg ที่สูงกว่ายางธรรมชาตินั้นจะทำให้เสริมสมบัติด้านความแข็งตึงได้ น้ำยางกลุ่มนี้ เช่น น้ำยางพีวีซี น้ำยางกลุ่มอะไครเลต 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





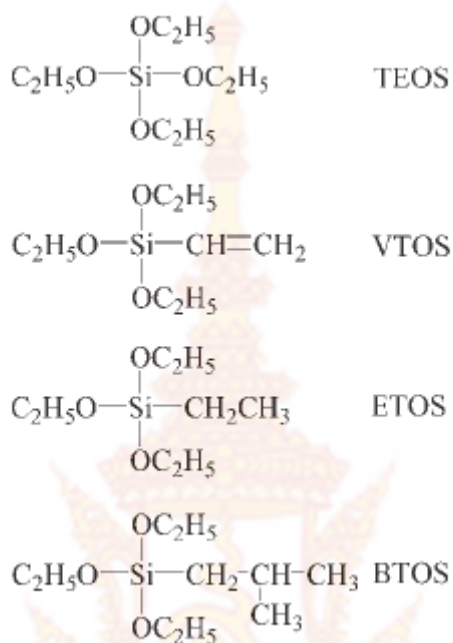
ภาพที่ 1.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำและแอมโมเนียต่อขนาดของซิลิกาเมื่อใช้เตตระเอทิลซิลิเกต เข้มข้น 0.28 โมล/ลิตร และเอทานอลเป็นตัวทำละลาย
ที่มา : Stöber and Fink (1968)

5. การผสมซิลิกาน้ำยารธรรมชาติ

นาโนซิลิกาที่ผสมกับน้ำยารแล้วส่วนใหญ่จะผสมโดยการผสมนาโนซิลิกาที่มีขายในท้องตลาดแล้ว หรือแบบ in situ แต่มีวัตถุประสงค์เพื่อใช้งานในรูปมาสเตอร์แบชซิลิกาในรูปยางแห้งเป็นส่วนใหญ่ โดยเทคนิคนี้ในช่วงหลังจะนิยมศึกษากันมากเพราะเป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพ โดยการผสมส่วนใหญ่จะนำไซเลนที่สนใจศึกษามาผสมกับน้ำยารธรรมชาติ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลส์ โดยมีต่างแอมโมเนียเป็นสารกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาหรือสโตเบอร์ซิลิกาตั้งอธิบายไว้ข้างต้น โดยอุณหภูมิใช้ในการทำปฏิกิริยาอาจเป็นที่อุณหภูมิห้องหรือที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง โดยปริมาณไซเลนที่ใช้ นั้นค่อนข้างสูง

ในปี 2008 Tangpasuthadol et al.⁽⁵⁾ ได้ศึกษาการเตรียมมาสเตอร์แบชซิลิกาอินซิทูโดยใช้น้ำยารชั้น 60% ชนิดแอมโมเนียสูง (0.7%) โดยการใส่ tetraethoxysilane (TEOS) ลงไปโดยตรงกับน้ำยารแล้วกวน 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปเก็บในภาชนะแก้วระบบปิดและอบในตู้อบ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5-10 วัน โดยพบว่า TEOS สามารถเปลี่ยนเป็นซิลิกาได้ 90-97% มีการจับตัวก้อนของซิลิกาสูง และสามารถใส่ TEOS ให้เกิดซิลิกาได้สูงสุด ไม่เกิน 20 phr เนื่องจากปัญหาการจับตัวของน้ำยารนั่นเอง 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⁾

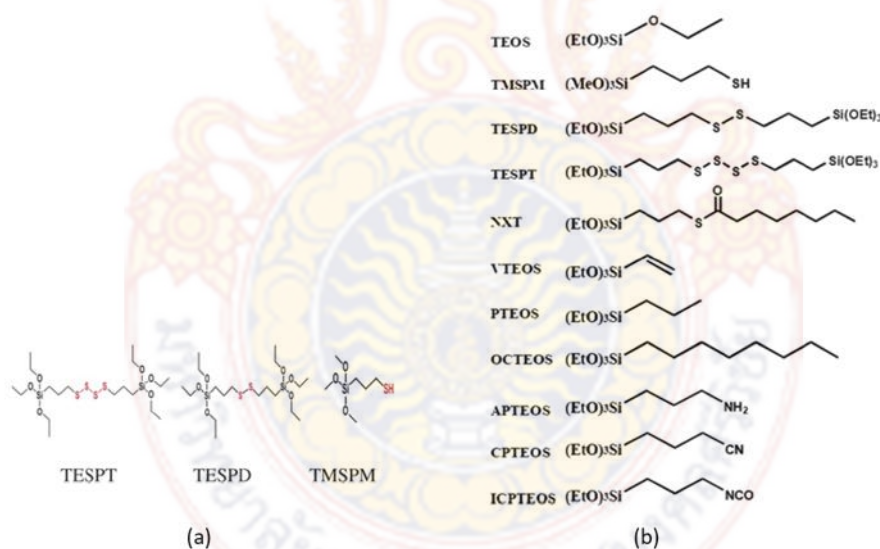


ภาพที่ 1.2 โครงสร้างสารก่อซิลิกา
ที่มา : Siramanont et al, (2009)

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 และพบปัญหาความไม่เสถียรของน้ำยางเช่นกัน ยกเว้นที่ความเข้มข้นน้ำยาง 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 ควบคุมความปริมาณการใช้ TEOS เท่ากันที่ทำให้เกิดซิลิกา 22.9 phr พบว่า การเกิดกลุ่มก้อนของซิลิกลดลง และเริ่มเห็นขนาดอนุภาค

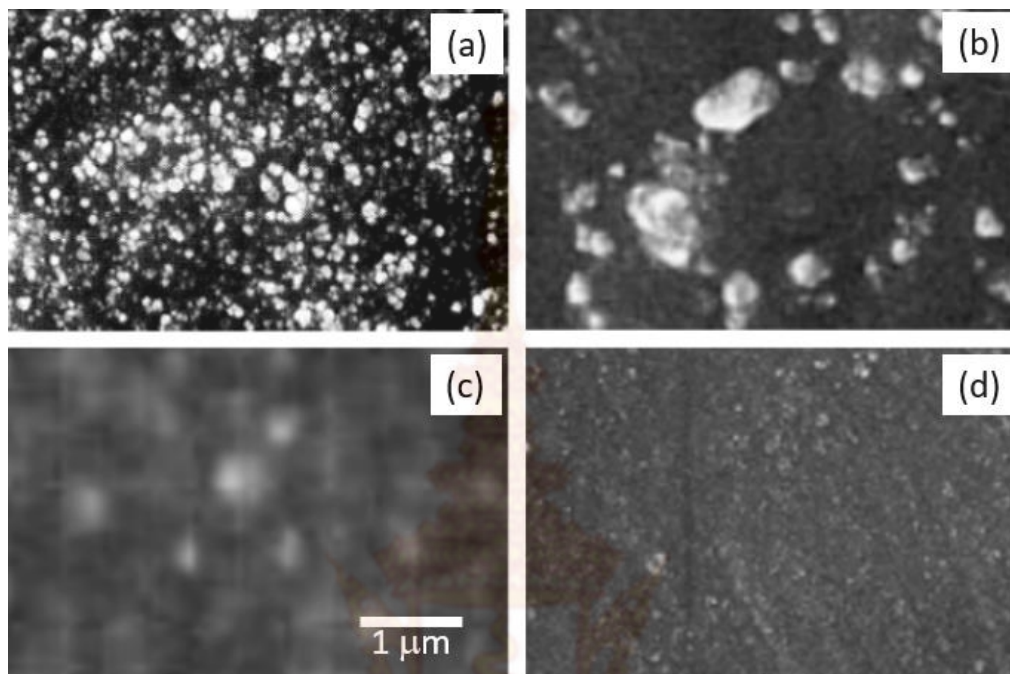
ของซิลิกาที่ได้ โดยอนุภาคของการใช้ TEOS เดี่ยวๆ จะเป็นทรงกลม ส่วนที่ใช้สารคู่ควบจะให้ อนุภาคอสัณฐานที่มีขนาดไม่เกิน 50 nm โดยประมาณ การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ พบว่า ให้ filler-filler interaction สูง ในขณะที่ การใช้ TESPd and TESPT ให้ filler-rubber interactions สูง การใช้ TMSPM ให้ทั้ง filler-rubber และ filler-filler 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)

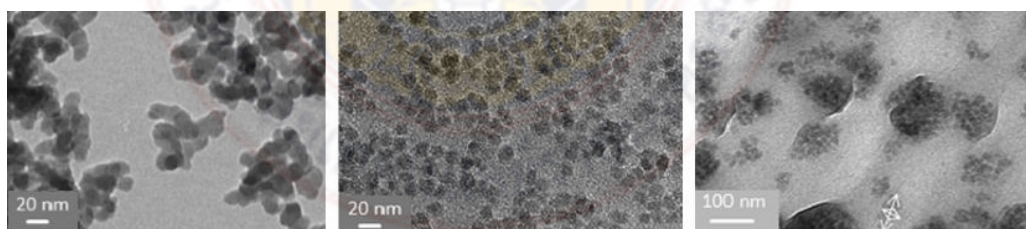
ในปี 2014 Poompradub et al ได้ติดตามการเกิดซิลิกาขณะผสมกับน้ำยาง โดยใช้ น้ำยาง ชั้นชนิดแอมโมเนียสูง สัดส่วนโดยโมลของ $H_2O/TEOS = 29-30$ โดยใช้ น้ำกลั่น แปรปริมาณซิลิกาใน ยางที่ 7-57 phr โดยการกวนตลอดเวลาที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยพบว่า %conversion อยู่ที่ 81-99.5% โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 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. ศึกษาผลของการเตรียมสารก่อซิลิกาก่อนเติมลงไปใต้น้ำอย่างต่อเนื่องต่อความสามารถในการเกิดซิลิกา ขนาด การกระจายขนาดของซิลิกา ความสามารถในการกระจายของอนุภาคซิลิกาในน้ำ ความหนืดของน้ำขณะผสมและความสามารถในการไหลของมาสเตอร์แบช
2. ศึกษาผลของเทคนิคการเติมสารก่อซิลิกาต่อความสามารถในการเกิดซิลิกา ขนาด การกระจายขนาดของซิลิกา ความสามารถในการกระจายของอนุภาคซิลิกาในน้ำ ความหนืดของน้ำขณะผสมและความสามารถในการไหลของมาสเตอร์แบช
3. ศึกษาผลของสารรักษาความเสถียรต่อความสามารถในการเกิดซิลิกา ขนาด การกระจายขนาดของซิลิกา ความสามารถในการกระจายของอนุภาคซิลิกาในน้ำ ความหนืดของน้ำขณะผสมและความสามารถในการไหลของมาสเตอร์แบช

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบผลของเทคนิคการเติมสารก่อซิลิกาใต้น้ำอย่างธรรมชาติ ต่อสมบัติการกระจายตัวและขนาดของอินซิทูซิลิกาของ TEOS ในน้ำอย่างธรรมชาติ
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 (NH₃) มีประสิทธิภาพในการรักษาสภาพน้ำยางใช้ในปริมาณ 28% (เกรดวิเคราะห์) ใช้เจือจางให้เหลือความเข้มข้น 0.7% เพื่อใช้ในการเจือจางน้ำยางให้เหลือความเข้มข้น 20%

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

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

6. เซตริโมนีียมโบรไมด์ Cetyltrimonium bromide [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br; cetyltrimethylammonium bromide; hexadecyltrimethylammonium bromide; CTAB] ยี่ห้อ Loba Chemie Pvt, Ltd. เกรด AR ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ให้กับ TEOS ก่อนใส่ลงไปในน้ำยาง

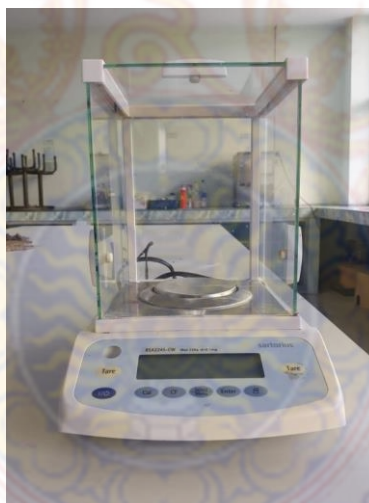
2.2 อุปกรณ์

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) ใช้บรรจุชิ้นตัวอย่างก่อนนำไปทำการเผาในการหาปริมาณซีเมนต์ในคอมพอสิต



ภาพที่ 2.5 ถ้วยทนความร้อน

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



ภาพที่ 2.6 เตาเผาอุณหภูมิสูง

7. ดาย (dies) แบบ เพื่อใช้ในการทดสอบดัดขึ้น ยาง



ที่ใช้ตัดชิ้นทดสอบ ความอ่อนตัวของ

ภาพที่ 2.7 ดาย

8. เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบแรงดันลม (pneumatic cutting machine) ยี่ห้อ Comotech 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 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ไอเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของฟิล์มคอมพอสิตของยางและซิลิกาในระดับจุลภาค



ภาพที่ 2.11 เครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

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



ภาพที่ 2.12 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง

2.3 วิธีการทดลอง

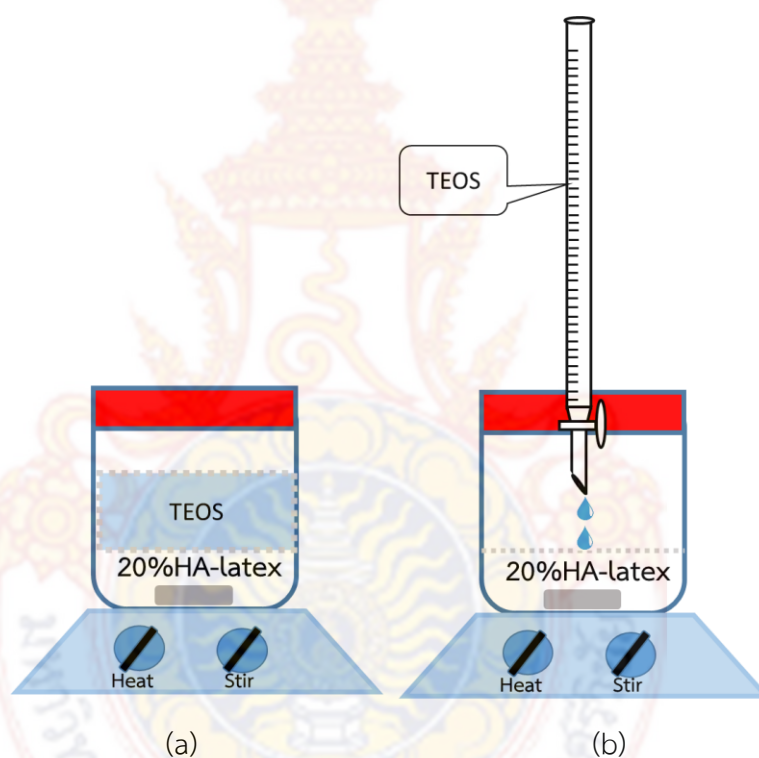
2.3.1 การเตรียม TEOS

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 การเตรียมคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติโดยเทคนิคการเติม TEOS แบบ (a) ทีเดียว และแบบ (b) ต่อเนื่อง

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

2.3.3. การศึกษาผลของการใช้ CTAB

ทำการทดลองเช่นเดียวกันกับการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ แต่เพิ่มสารปรับแรงตึงผิว CTAB ลงไปให้มีความเข้มข้น 0.04% โดยการเติม CTAB ลงไปในน้ำแอมโมเนียเข้มข้น 0.7% ก่อนนำไปเจือจางน้ำยาล้างให้เหลือความเข้มข้น 20% โดยขณะผสมให้กวนอย่างช้า ๆ (ความเร็วระดับ 3) โดยใช้แท่งกวนแม่เหล็ก เมื่อเติมสารละลาย CTAB จนหมดแล้ว จึงกวนน้ำยาล้างต่ออีก 30 นาที ที่ความเร็วระดับ 5 ในน้ำยาล้างก่อนเติม 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 โดยใช้ระยะ 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 ที่มีอยู่ในยางเองหรือปะปนมาจากข้างนอก 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

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

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

2.3.6 การศึกษาคอมพอลิตด้วยเครื่อง FTIR

สเปกโตรสโคปี (spectroscopy) หมายถึง เทคนิคที่เกี่ยวข้องกับแสงหรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่มีลักษณะเป็น แถบพลังงาน (spectrum) โดยมีความยาวคลื่นตั้งแต่ในช่วงของคลื่นวิทยุ คลื่นไมโครเวฟ คลื่นอินฟราเรด คลื่นในช่วงที่ตามองเห็น (visible) ไปจนถึงคลื่นอัลตราไวโอเล็ตเพื่อตรวจสอบความสามารถในการเกิดซิลิกาภายในฟิล์มยาง การใช้เทคนิค Attenuated Reflection Infrared Spectroscopy (ATR) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการศึกษาพื้นผิวของวัตถุ และวิธีนี้สามารถใช้ได้ ดีกับตัวอย่างที่มีลักษณะที่บดแสงหรือมีความหนาเกินกว่าที่จะวิเคราะห์ด้วยวิธี transmission ได้ เทคนิค ATR จะเป็นเทคนิคการสะท้อนของลำแสง IR ผ่านเข้ามายังตัวอย่างก็จะเกิดการหักเหขึ้นภายในระหว่างตัวอย่างกับ crystal ที่มี refractive index สูงกว่าตัวอย่าง ทั้งนี้ก็เพราะว่าให้ค่ามุมตกกระทบมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับมุมวิกฤต เพื่อให้เกิดการสะท้อนกลับหมดของ IR beam สามารถเตรียมชิ้นตัวอย่างได้โดยตัดแผ่นฟิล์มเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาดพอเหมาะแล้วนำฟิล์มไปล้างน้ำอุ่นแล้วตากฟิล์มที่ล้างด้วยน้ำอุ่นแล้ว นำฟิล์มที่ตากแห้งแล้วไปอบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 5hr นำไปเข้าเตาซีเตอร์ 1 คืนเพื่อดูความชื้นที่เหลือในฟิล์มยางก่อนนำฟิล์มยางนั้นไปทดสอบด้วยเครื่อง FTIR

2.3.7 การศึกษาคอมพอลิตด้วยเครื่อง SEM

ตรวจสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติ ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาที่เสริมแรงในยางธรรมชาติสามารถทำได้โดยวิธีการใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด นำฟิล์มยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยอินซูลูซิลิกาที่ผ่านการเตรียมเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 2.3.6 โดยเตรียมหักขึ้นทดสอบในไนโตรเจนเหลว นำไปติดลงบนแป้นทองเหลืองและเคลือบด้วยทอง จากนั้นนำชิ้นงานเข้าเครื่อง SEM วิเคราะห์ลักษณะในผิวของยางเพื่อดูลักษณะการกระจายตัวและความเข้ากันได้ของซิลิกากับยาง



บทที่ 3

ผลการวิจัย และการอภิปรายผล

3.1 ผลของการเตรียมสารก่อกซิลิกา

ในการผสม นํ้ายารธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง เข้มข้น 20% กับ TEOS เดี่ยว ๆ เปรียบเทียบกับที่เตรียมในสภาวะต่างกัน คือ เจือจางด้วยนํ้า เจือจางด้วยเอทานอล และการใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว โดยแปรระบบการผสมแบบเดิมที่ดีเยี่ยม กับเติมแบบต่อเนื่อง และแปรปริมาณสารก่อกซิลิกาที่ก่อให้เกิดซิลิกา (cSiO_2) ที่ 5, 15, 30, และ 45 phr แล้วจึงศึกษาเวลาที่ใช้ในการเตรียม ผลของเวลาการเตรียมต่อความเสถียรของระบบขณะผสมและหลังผสม ได้ผลดังรายละเอียดที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ภาพที่ 3.1 และตาราง 3.2

3.1.1 เวลาในการเตรียม

เมื่อพิจารณาผลของการเตรียม TEOS ต่อเวลาในการเตรียมคอมพอสิต พบว่า ที่ cSiO_2 เท่ากัน การเติมแบบทีเดียว จะใช้เวลาในการผสมนานกว่าแบบค่อย ๆ เติม การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ ใช้เวลาในการผสมนานกว่าการเจือจาง TEOS ก่อนผสม โดยการใช้นํ้าเจือจางโดยผสมแบบทีเดียวไม่ได้ลดความเร็วในการผสมทำให้หยุดการทดลองที่ cSiO_2 เท่ากับ 15 phr ส่วนการใช้เอทานอลได้ถูกนำมาใช้แทนการใช้นํ้าในสภาวะการผสมแบบต่อเนื่อง TEOS เดี่ยว ๆ ลงไป พบว่าสามารถลดเวลาผสมลงได้โดยเฉพาะที่ cSiO_2 สูง ๆ แต่ไม่มีแนวโน้มจะเพิ่มความหนืดของระบบขณะผสม และไม่จับตัวก่อนผสมเสร็จ ที่ cSiO_2 เท่ากับ 45 phr การใช้ CTAB ช่วยลดเวลาในการผสมอย่างเห็นได้ชัดในการผสม แบบทีเดียว แต่กลับให้ผลตรงข้ามกับการผสมแบบต่อเนื่อง และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ CTAB

ตารางที่ 3.1 เวลาในการผสมของนํ้ายารและ TEOS ที่สภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน

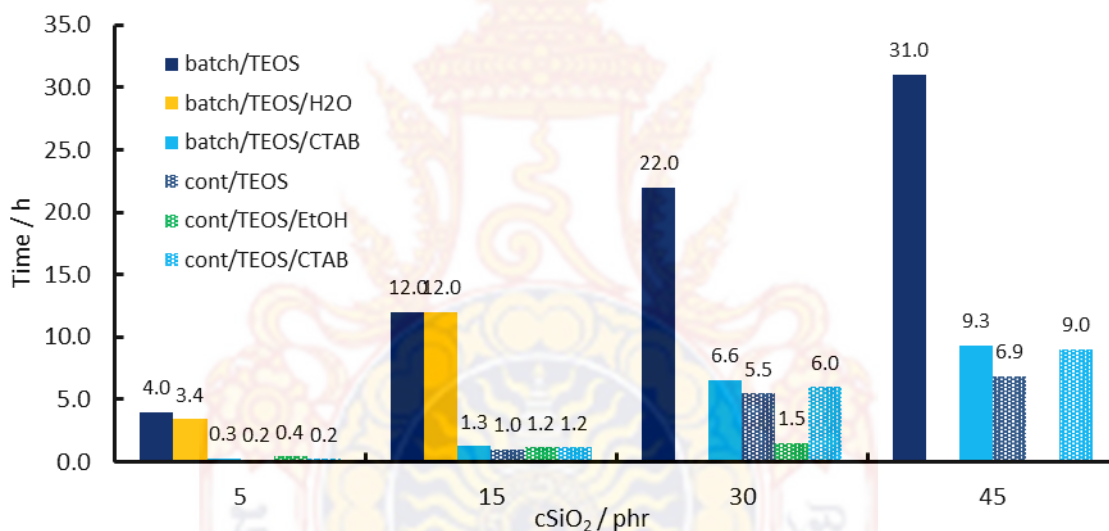
cSiO_2 , phr	Mixing time, h					
	batch/ TEOS	batch/ TEOS/ H ₂ O	batch/ TEOS/ CTAB	cont/ TEOS	cont/ TEOS/ EtOH	cont/ TEOS/ CTAB
5	4.00	3.42	0.30	0.17	0.42	0.22

15	12.00	12.00	1.25	1.02	1.17	1.17
30	22.00	*	6.58	5.48	1.50	6.00
45	31.00	*	9.33	6.87	**	9.00

* การใช้น้ำไม่ได้ลดเวลาผสมจึงหยุดการใช้น้ำที่ cSiO₂ 15 phr

** ระบบเสียความเสถียรก่อนผสม TEOS หมด

ด้วยกันแล้ว เทคนิคการเติมแทบจะไม่มีผลต่อเวลาในการผสม โดยการผสมแบบต่อเนื่องจะให้เวลาในการผสมต่ำกว่าการผสมแบบที่เดียวเล็กน้อย



ภาพที่ 3.1 เวลาในการผสมของน้ำยาง และ TEOS ที่สภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน

จากผลการทดลองดังกล่าว สามารถอธิบายได้ว่า ความเร็วในการผสมของทั้งสองวัสดุภาค คือ น้ำยาง และ TEOS ให้เข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ประการ คือ ปัจจัยแรก ได้แก่ ความมีขี้ของทั้งสองระบบ โดยจะเห็นได้ว่า ในวัสดุภาคน้ำยางซึ่งมีน้ำเป็นตัวกลางนั้นมีความมีขี้ของระบบสูงกว่าส่วนที่เป็น TEOS ดังนั้นจึงจะเห็นได้ว่า การใส่ TEOS เดี่ยว ๆ ลงไปผสมกับน้ำยางจะใช้เวลาในการผสมนานที่สุด การใช้น้ำเจือจาง TEOS จะช่วยเพิ่มความมีขี้ของระบบมากขึ้น โดยการที่น้ำเองมีขี้มากกว่า TEOS และน้ำอาจจะสามารถทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลตรงหมู่เอทอกรอกซีของ TEOS ให้เป็นหมู่ไฮดรอกซี ซึ่งเพิ่มระดับการมีขี้กับ TEOS มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การที่วิธีนี้ไม่สามารถลดเวลาในการผสมได้เนื่องจาก ปัจจัยที่ 2 นั้นเอง คือ ปริมาตรของสารละลาย TEOS นั้นมากกว่าถึง 3 เท่า เมื่อใช้ TEOS เดี่ยว ๆ ดังนั้น แม้ระดับการมีขี้เพิ่มขึ้นก็จริง เวลาที่ผสมก็เพิ่มขึ้น

ตามปริมาณของสารที่ใช้เพิ่มขึ้นนั่นเอง ในกรณีของ TEOS ที่เจือจางด้วยเอทานอลนั้น เอทานอลมีความสามารถดึงน้ำเข้าหาตัวเองเนื่องจากระดับการมีขั้วที่สูงกว่าเนื้อไฮโดรคาร์บอนของยาง ดังนั้น จึงลดความเร็วในการผสมลงได้ ในทำนองเดียวกันกับการใช้ CTAB ซึ่งช่วยลดแรงตึงผิวของน้ำในน้ำยาง ทำให้สามารถลดเวลาในการเข้ากันของทั้งสองวัสดุภาคได้

3.1.2 ความเสถียรของระบบขณะผสม

เมื่อพิจารณาในแง่ของความเสถียรของระบบ (ตาราง 3.2) จะให้เห็นได้ว่า การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ ครอบคลุมความเสถียรของน้ำยางน้อยที่สุด โดยสามารถผสมให้เข้ากันกับน้ำยางได้ในทุกสภาวะการผสมและทุกความเข้มข้นของ cSiO_2 โดยน้ำยางไม่สูญเสียความเสถียร การใช้น้ำก็ไม่มีแนวโน้มว่าจะทำให้น้ำยางสูญเสียความเสถียร แต่อาจก่อให้เกิดพอลิเมอร์ขึ้นก่อนบางส่วน (pre polymerisation) ของซิลิกากับน้ำได้ก่อนผสมลงไปน้ำยาง การใช้เอทานอลนั้นก่อให้เกิดปัญหาความหนืดที่เพิ่มขึ้นและการจับตัวของน้ำยางที่ปริมาณการใช้ cSiO_2 สูง ๆ เพราะไปแย่งน้ำจากอนุภาคน้ำยาง การใช้ CTAB นั้นก็เช่นกัน เนื่องจากตัว CTAB เอง เป็นสารลดความตึงผิวกลุ่มแอมโมเนียม ซึ่งมีประจุบวก ทำให้อาจไปรบกวนความเสถียรของน้ำยาง ซึ่งมีประจุลบ ทำให้น้ำยางสูญเสียความเสถียรในที่สุด

ตารางที่ 3.2 ความเสถียรของระบบขณะผสม

cSiO_2 , phr	batch/ TEOS	batch/ TEOS/ H_2O	batch/ TEOS/ CTAB	cont/ TEOS	cont/ TEOS/ EtOH	cont/ TEOS/ CTAB
5	S	S	S	S	S	S
15	S	S	S	S	S	S
30	S	*	a	S	c	e
45	S	*	b	S	d	f

S น้ำยางเสถียรตลอดขั้นตอนการผสม

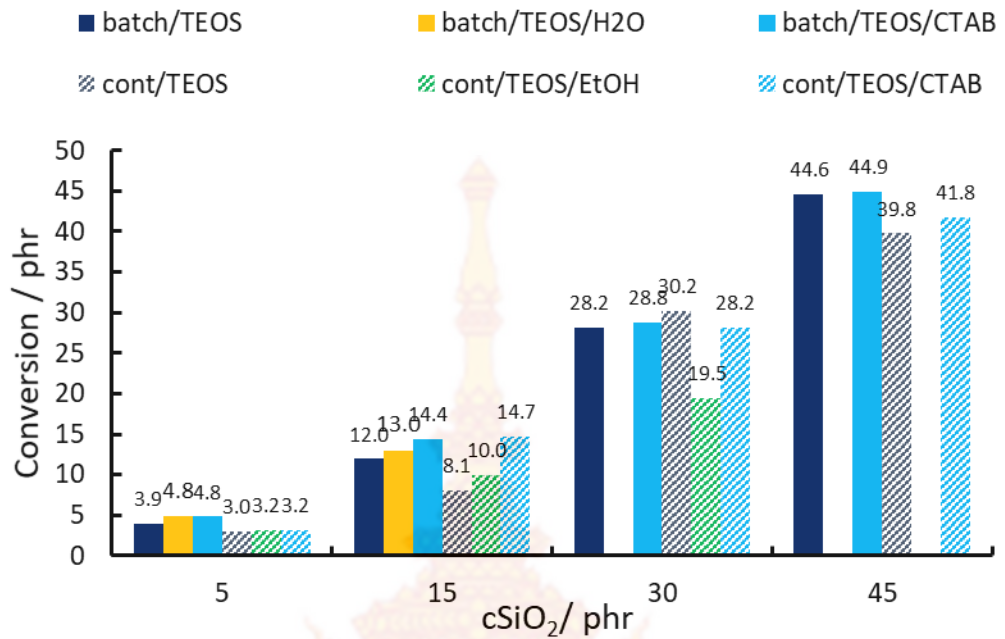
* การใช้น้ำไม่ได้ลดเวลาผสมจึงหยุดการใช้น้ำที่ cSiO_2 15 phr

-
- a* น้ำยางสูญเสียความเสถียรที่ชั่วโมงที่ 20 หลังจากกวนผสมเข้ากันจนหมด
- b* น้ำยางสูญเสียความเสถียรที่ชั่วโมงที่ 15 หลังจากกวนผสมเข้ากันจนหมด
- c* น้ำยางสูญเสียความเสถียรหลังจากตั้งทิ้งไว้ 1 วัน หลังการกวนผสมเข้ากันจนหมด
- d* น้ำยางจับตัวก่อนเข้ากับ TEOS จนหมด
- e* น้ำยางสูญเสียความเสถียรหลังจากตั้งทิ้งไว้ 1 วัน หลังการกวนผสมเข้ากันจนหมด
- f* น้ำยางสูญเสียความเสถียรที่ชั่วโมงที่ 17 หลังจากกวนผสมเข้ากันจนหมด

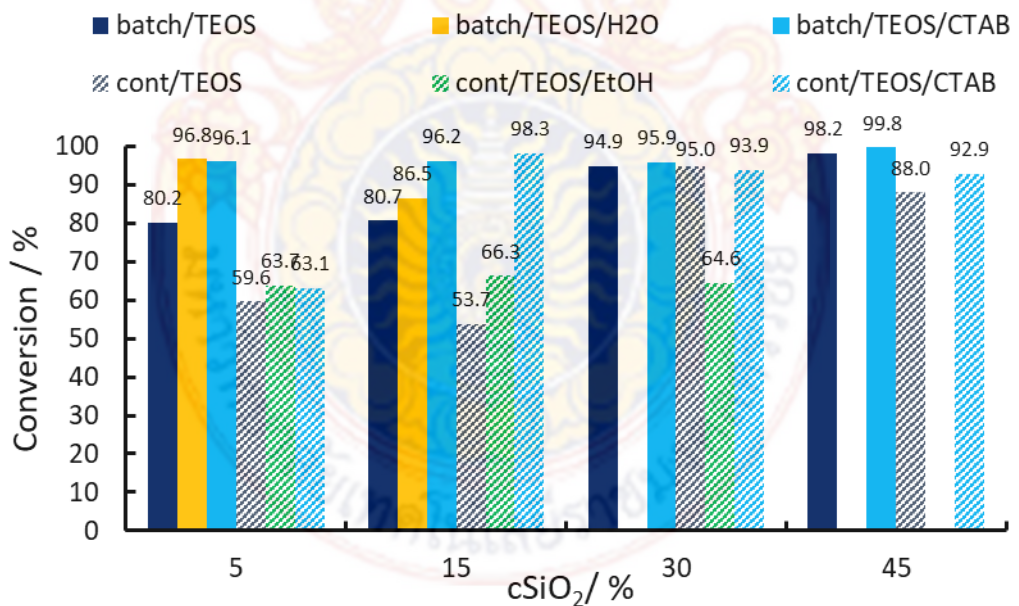
3.2 ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา

ในสภาวะการเตรียมและองค์ประกอบของ TEOS เริ่มต้นที่ต่างกันนั้น อาจมีผลต่อประสิทธิภาพของการเกิดซิลิกา เพื่อพิสูจน์สมมติฐานดังกล่าว ฟิล์มยางของน้ำยางคอมพอสิตของซิลิกาจะถูกเตรียมโดยการอบแห้งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 5 hr และนำไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ก่อนนำไปทดสอบหาเนื้อหาของซิลิกาโดยการเผาที่อุณหภูมิ 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 3.2 ปริมาณแก้วของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกาที่บียงธรรมชาติสภาวะการเตรียมต่างกัน

(a) แสดงผลเป็น phr (b) แสดงผลเป็น % conversion

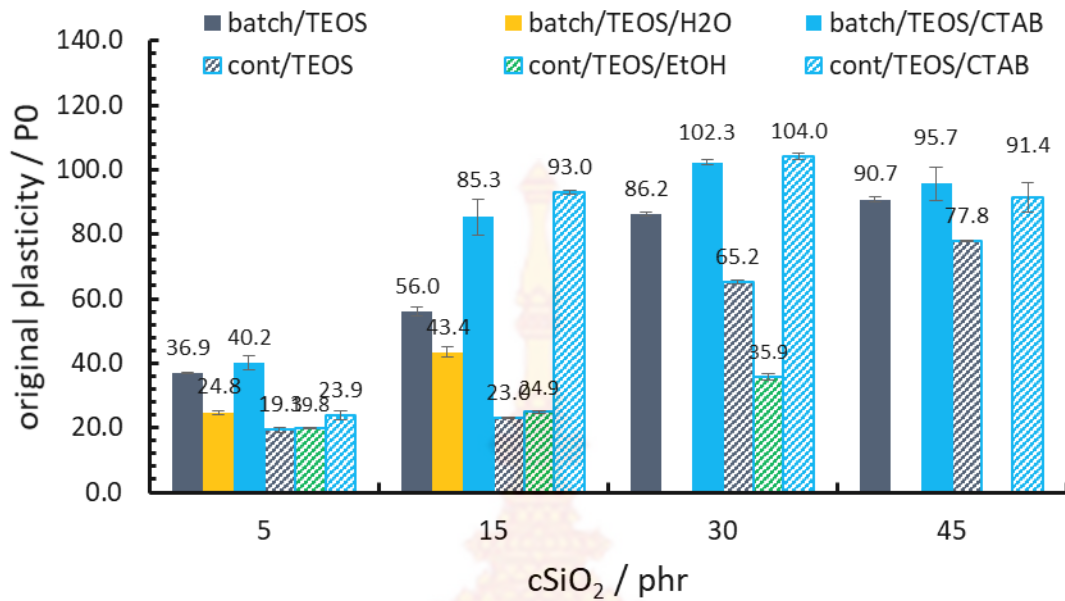
ที่การเติมทีเดียวแบบใช้ TEOS เดี่ยว ๆ จะมีประสิทธิภาพต่ำในช่วงค่า cSiO₂ ต่ำ ๆ แต่ในช่วงค่า cSiO₂ ยิ่งสูงขึ้น ประสิทธิภาพยิ่งสูงขึ้นตามลำดับ ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาของการใช้ TEOS เดี่ยว

ๆ โดยการเติมแบบที่เดียวนั้น อยู่ในช่วง ประมาณ 80-98% ในการขณะที่การใช้ TEOS เดียว ๆ และเติมต่อเนื่องนั้น ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาอยู่ในช่วงประมาณ 53-88% เป็นที่น่าสังเกตว่า การใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายของ TEOS นั้น ให้ประสิทธิภาพของการเกิดซิลิกาต่ำ (63-64%) และการแปรปริมาณ $c\text{SiO}_2$ ไม่มีผลมากนักต่อประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา ในขณะที่การใช้น้ำนั้นให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูงกว่าการใช้เอทานอลอย่างเห็นได้ชัด โดยให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูงถึง 96% ที่ค่า $c\text{SiO}_2$ เท่ากับ 5 phr แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อ ค่า $c\text{SiO}_2$ ต่ำลง

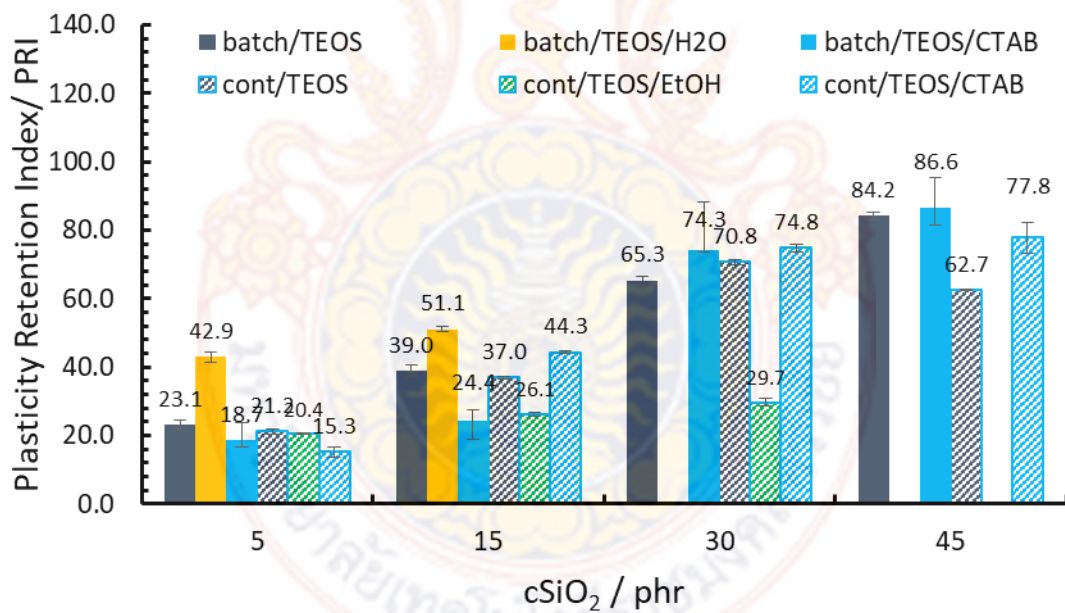
ที่เป็นเช่นนี้ สามารถอธิบายได้ว่า ในการผสมแบบที่เดียวนั้นทั้งสองวัฏภาคจะแยกเป็นสองชั้นอย่างชัดเจน โดยวัฏภาคของ TEOS จะอยู่ด้านบนซึ่งทำให้ป้องกันการระเหยออกของแอมโมเนียซึ่งเป็นสารเร่งให้เกิดปฏิกิริยา (catalyst) ของน้ำและ TEOS มีประสิทธิภาพ ส่วนการเติมแบบต่อเนื่องนั้น โอกาสการระเหยออกของแอมโมเนียมีมากกว่าแบบเติมที่เดียว การใช้น้ำเจือจาง TEOS ให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูง แม้ที่ $c\text{SiO}_2$ ต่ำ อาจเป็นเพราะการเกิด pre polymerisation ก่อนใส่ลงไปใต้น้ำทำให้เกิดโอลิโกเมอร์ของซิลิกาที่มีน้ำหนักโมเลกุลระดับหนึ่งแล้วมาปฏิกิริยาต่อในน้ำอย่างทำให้เกิดซิลิกาสมบูรณ์กว่านั่นเอง หรือถ้าอธิบายโดยอาศัยหลักสมดุลเคมีแล้วนั้นการเพิ่มน้ำลงไปในระบบเท่ากับเป็นการเพิ่มสารเริ่มต้น ทำให้เกิดการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าทำให้เกิดผลิตภัณฑ์คือ ซิลิกาได้เร็วขึ้นนั่นเอง ในกรณีของเอทานอลนั้น ถ้าจะอธิบายตามหลักสมดุลเคมีแล้วนั้น จะให้ผลตรงกันข้ามกับการใช้น้ำกล่าวคือ จากปฏิกิริยาการเตรียมซิลิกา ดังแสดงในสมการที่ 1.1 นั้น จะเห็นได้ว่า เอทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาระหว่างน้ำและ TEOS ดังนั้น การเพิ่มเอทานอลในระบบเท่ากับเป็นการเพิ่มผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาดังกล่าว ทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าช้าลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาน้อยตามลงไปด้วย ส่วนในกรณีของการใช้ CTAB นั้น จะเห็นได้ชัดว่าช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดซิลิกา กลไกไม่ทราบแน่ชัด แต่คาดว่า CTAB นั้นอาจจะไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาการเกิดซิลิกาของ TEOS

3.3 สถานภาพพลาสติก (plasticity)

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



(a)



(b)

ภาพที่ 3.3 ค่าพลาสติกซิตีของมาสเตอร์แบทช์อินซิทูซิลิกากับยางธรรมชาติที่สภาวะการเตรียมต่างกัน (a) PO (b) PRI

จากผลการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 3.3 นั้น พบว่า โดยภาพรวมแล้ว ค่า PO ของ การเติม TEOS แบบที่เดียวนั้น สูงกว่าการเติมแบบต่อเนื่อง นั้นแสดงให้เห็นถึงการมีพันธะระหว่างเนื้อยางและซิลิกาที่สูงกว่า และ/หรือ อาจเกิดจากการมีปริมาณการเกิดซิลิกาที่สูงกว่า การใช้ CTAB ช่วยให้ค่า

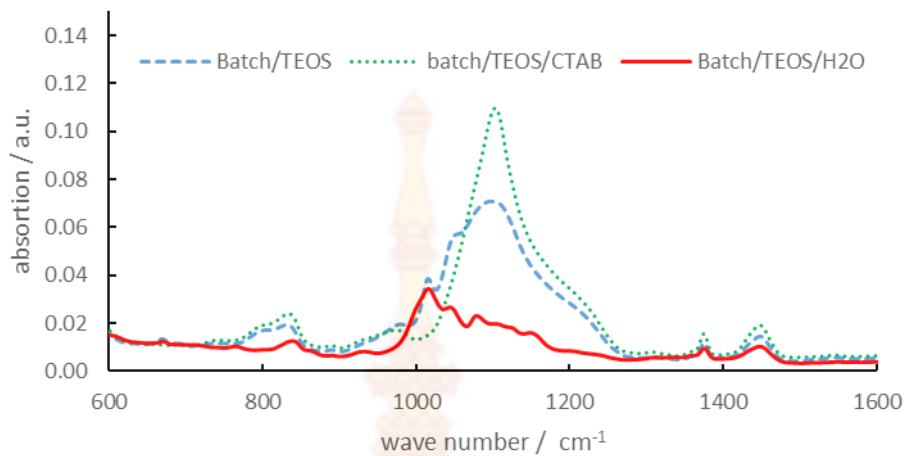
P0 ดีที่สุด โดยเฉพาะที่ cSiO_2 เท่ากับ 15, 30 phr แต่จะลดลงที่ cSiO_2 เท่ากับ 45 phr ทั้งนี้อาจเกิดจากการผสมเข้ากันต่ำกว่าที่ปริมาณการใช้ TEOS ที่ต่ำกว่า แต่ปรากฏการณ์นี้ไม่เกิดกับการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ แบบเติมทีเดียว โดยในสถานะดังกล่าว ที่ cSiO_2 45 phr ให้ค่า P0 สูงสุด สาเหตุหลักเนื่องจากการซิลิกาสูง และประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาสูงสุด แต่ทั้งนี้ก็ยังน้อยกว่าการใช้ CTAB การใช้ น้ำเจือจาง TEOS นั้นให้ค่าการเกิดซิลิกาที่สูงมาก แต่ให้ค่า P0 ต่ำกว่า การใช้ TEOS เดี่ยวๆ และการใช้ CTAB แบบการเติมทีเดียวยู่มาก ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า การเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางและสารตัวเติมและโครงสร้างของซิลิกานั้นสูงกว่า การใช้เอทานอลนั้น ให้ค่า P0 ที่ต่ำ สาเหตุหลักน่าจะเกิด ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาที่ต่ำ และไม่สามารถอธิบายได้แน่ชัดผลของโครงสร้างของซิลิกา

เมื่อพิจารณา ค่า PRI แล้วนั้น มีแนวโน้มไปทางเดียวกับค่า P0 แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า PRI ของ การเตรียมโดยการใช้ใช้น้ำนั้น สามารถรักษาค่า PRI ได้ดีกว่าสถานะอื่นที่ cSiO_2 เดียวกัน ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่า สารที่ใส่ลงไปมีผลต่อความต้านทานต่อการออกซิเดชันของเนื้อยาง

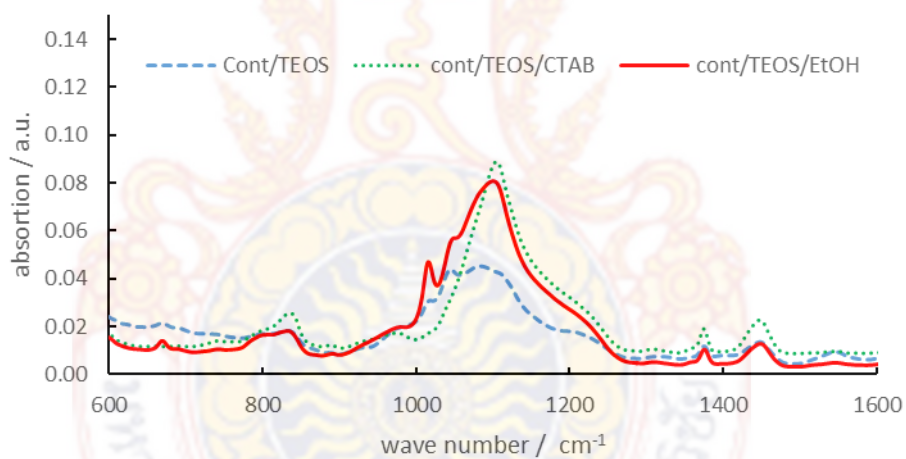
3.4 ความเข้ากันได้โดยใช้ FTIR

การเข้ากันได้ของยางและซิลิกาสามารถศึกษาโดยการดูการดูดซับของช่วงคลื่นของซิลิกา ซึ่งอยู่ในช่วงหมายเลขคลื่น $965-1250 \text{ cm}^{-1}$ ⁽¹²⁾ ซึ่งจากการศึกษาของ Kravevich et al. ⁽¹²⁾ พบว่าความสามารถในการดูดซับของซิลิกาในช่วงคลื่นดังกล่าวที่มากบ่งบอกถึงความสามารถในการเข้ากันได้ของเนื้อยางและซิลิกาที่ดีไปด้วย และเมื่อพิจารณาจากกราฟการดูดซับช่วงคลื่นของคอมพอสิตของซิลิกาและยางที่เตรียมได้จากการเตรียม TEOS ที่แตกต่างกันนั้น (ภาพที่ -3.4) จะเห็นได้ว่าที่ cSiO_2 เท่ากับ 15 phr นั้น การใช้ CTAB เป็นสารปรับแรงตึงผิว ไม่ว่าจะเป็นการป้อน TEOS แบบทีเดียวหรือแบบต่อเนื่อง การใช้น้ำไม่แสดงความสามารถในการดูดซับของช่วงพิคซิลิกาสูงมากนักแม้ว่า % conversion จะสูงถึง 87% การใช้ เอทานอล ให้ความสามารถในการกระจายในเนื้อยางสูง เมื่อเทียบกับน้ำ และการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ

ภาพที่ 3.5 แสดงผลของเทคนิคการเติมซิลิกาและปริมาณซิลิกาต่อความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกา ซึ่งจะเห็นได้ว่า ผลของปริมาณซิลิกาไม่ค่อยมีผลต่อความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกามากนัก ในขณะที่การใช้เอทานอล มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกามาก กล่าวคือ ที่ปริมาณการใช้ซิลิกาที่สูง ($\text{cSiO}_2 = 30 \text{ phr}$) จะให้การกระจายตัวของซิลิกาต่ำ ทั้งนี้เป็นผลสืบเนื่องมาจากความเสถียรที่ต่ำลงเมื่อใช้เอทานอลในปริมาณที่สูงขึ้น ดังได้อธิบายไว้ข้างต้นแล้ว การใช้ TEOS เดี่ยว โดยการเติมแบบต่อเนื่องจะให้ผลการกระจายตัวดีกว่าการเติมแบบต่อเนื่อง การเติมแบบทีเดียวนั้น การใช้ปริมาณ TEOS ที่สูงขึ้น ($\text{cSiO}_2 = 45 \text{ phr}$) ไม่ได้ทำให้การกระจายตัวต่ำลง ในขณะที่การเติมแบบต่อเนื่องนั้น การกระจายตัวมีแนวโน้มต่ำลง การใช้ CTAB นั้น ให้ระดับการกระจายตัวที่ดีที่สุดในช่วง $\text{cSiO}_2 = 15 \text{ phr}$ เมื่อปริมาณสูงขึ้น ระดับการกระจายตัวต่ำลง ซึ่งผลสัมพันธ์กับความเสถียรขณะผสม ดังเหตุผลที่อธิบายไว้ข้างต้นแล้ว

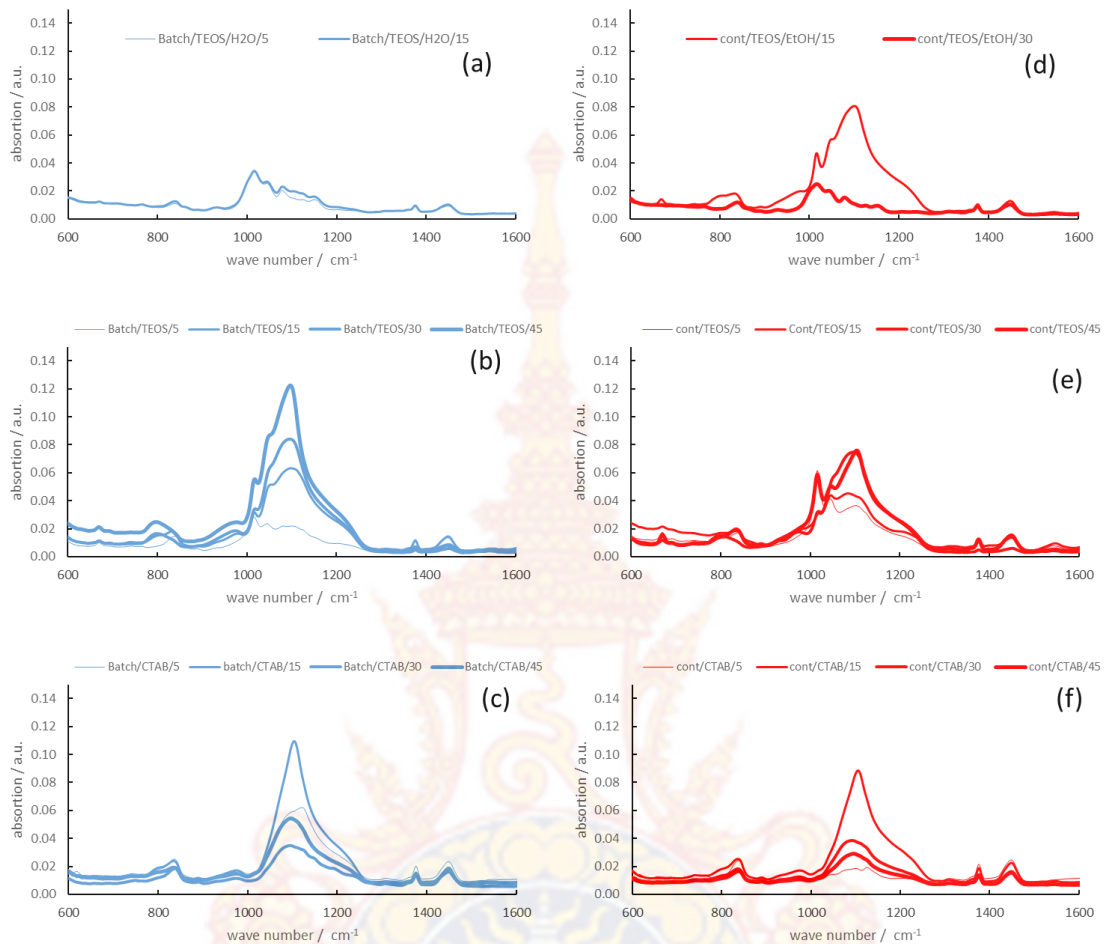


(a)



(b)

ภาพที่ 3.4 ผลของเทคนิคการเตรียม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยางและอินซูลินที่ cSiO_2 เท่ากับ 15 phr

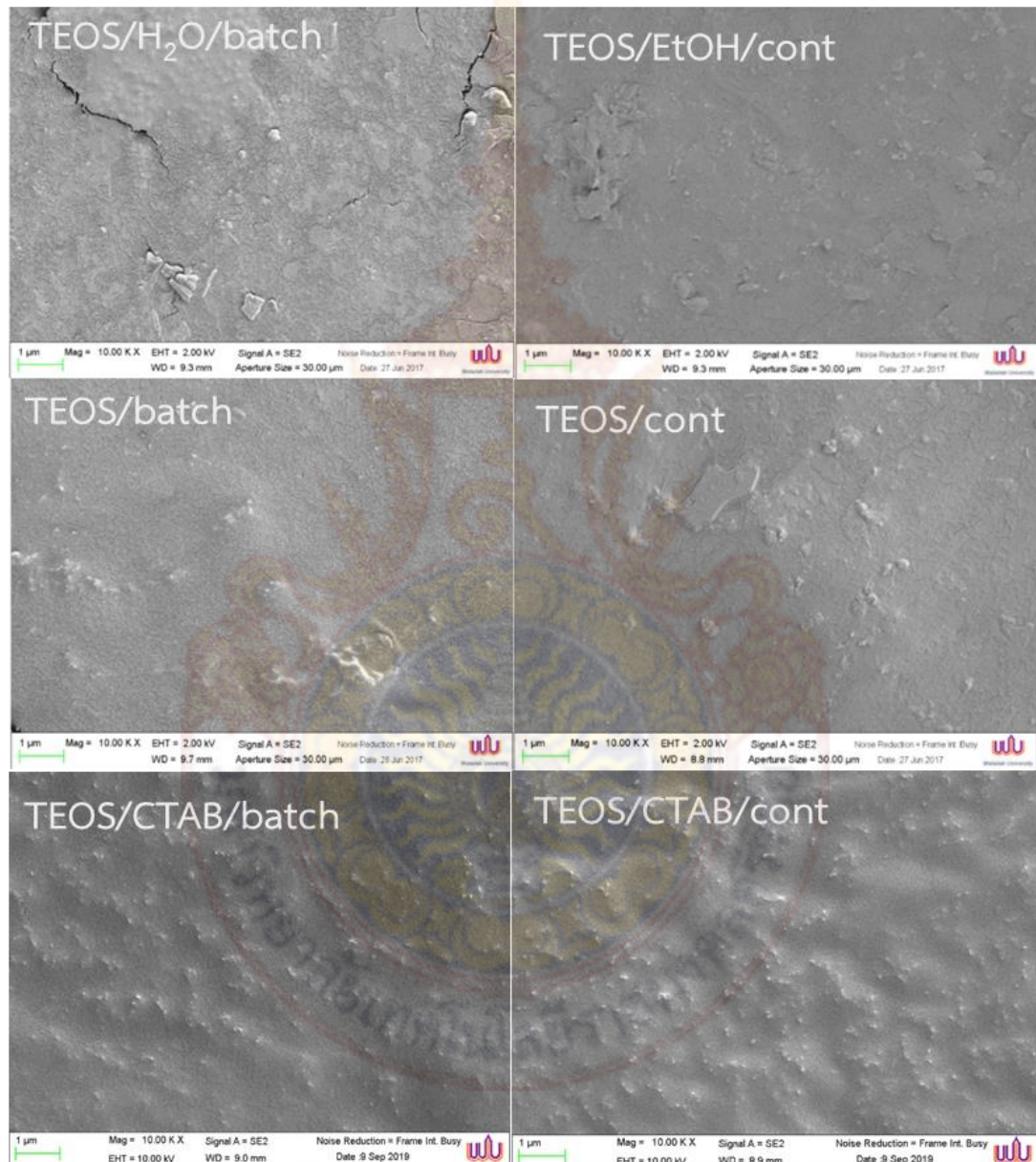


ภาพที่ 3.5 ผลของปริมาณ TEOS ที่ใช้ และเทคนิคการเติม TEOS ต่อความสามารถในการดูดซับช่วงคลื่นรังสีอินฟราเรดของคอมพอสิตของยางและอินซูลินซิลิกา

3.5 สันฐานวิทยา

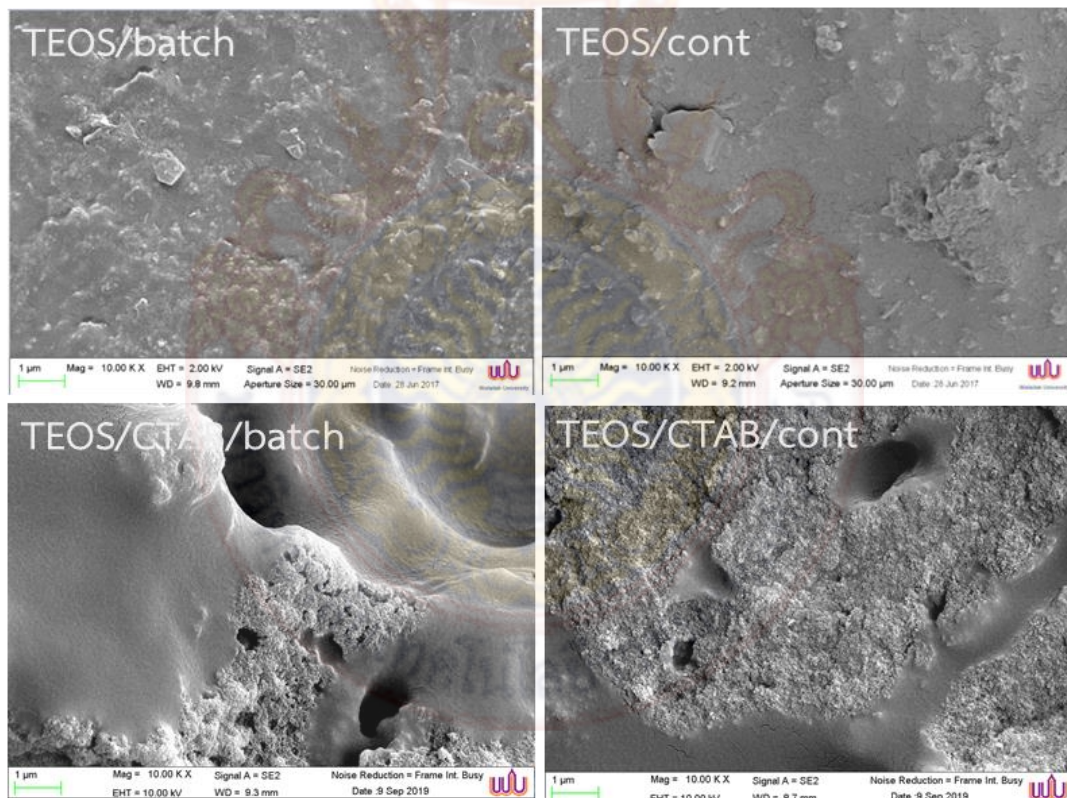
ผลการทดสอบลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยางธรรมชาติด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 10.00KX ของฟิล์มคอมพอสิตของซิลิกากับยางธรรมชาติที่เตรียมจากน้ำยางที่ความเข้มข้น 20% ที่ทำปฏิกิริยากับ TEOS ในปริมาณที่ก่อให้เกิดซิลิกา 15 phr โดยเทคนิค การเตรียม TEOS สามเทคนิคย่อยคือ การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ การใช้น้ำ และการใช้เอทานอล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

เมื่อพิจารณาภาพที่ 3.6 นั้นจะเห็นได้ว่าการใช้ CTAB ให้ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในทางธรรมชาติที่ดีที่สุด โดยเห็นการกระจายของซิลิกาสม่ำเสมอมากกว่าการใช้ TEOS เดี่ยว ๆ การใช้น้ำเห็นโครงสร้างของซิลิกาเป็นอนุภาคเดี่ยว ชัดเจน ร่วมกับการเกิด agglomerate ขนาดประมาณ 0.5 ไมครอน และ การผลึกของซิลิกา ปนกันกันไป การใช้เททรานอลเห็นโครงสร้างของซิลิกาไม่ชัดเจนแต่เห็นหลักฐานการจับตัวที่ไม่สม่ำเสมอของเนื้ออย่าง

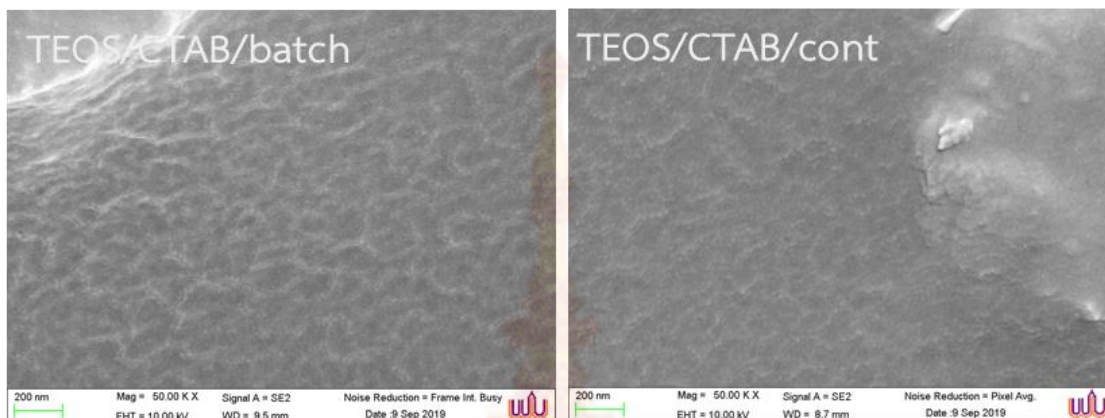


ภาพที่ 3.6 สันฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบบท่อนซิลิกากับทางธรรมชาติที่สภาวะการเตรียมต่างกัน ($c\text{SiO}_2 = 15 \text{ phr}$)

สิ่งที่น่าสนใจในการศึกษาครั้งนี้อีกประการหนึ่งคือการใช้ปริมาณ TEOS ที่สูง นั้น การใช้ TEOS เดี่ยว ๆ โดยการเติมแบบทีละเดียวให้ผลกระจายตัวของซิลิกาดีมาก ดังแสดงไว้ในภาพที่ 3.7 และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ CTAB นั้น จะเห็นได้ว่าการกระจายตัวของซิลิกาต่ำ เนื่องจากการสูญเสียความเสถียรของน้ำยางขณะผสมนั่นเอง อย่างไรก็ตามการใช้ CTAB ในสภาวะการใช้ TEOS ที่ต่ำ ($cSiO_2 = 5$ phr) นั้น ได้แสดงหลักฐานของโครงสร้างของการจัดเรียงตัวของซิลิกาที่มีโครงสร้างคล้ายตาข่ายสามมิติของแท่งของอนุภาคซิลิกา (ภาพที่ 3.8) ซึ่งอาจจะการเกิดปฏิกิริยาของ TEOS ที่เข้าไปเกาะบนโมเลกุลของโมเลกุล CTAB สามารถจัดเรียงตัวเป็นแบบแท่งขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 20nm ยาวประมาณ 150-200 nm อนุภาคซิลิกาขนาดประมาณ 10 nm เกาะอยู่บนโมเลกุล CTABคล้ายข้อพริกไทย โดยขนาดอนุภาคของซิลิกาเหล่านั้น มีความสม่ำเสมอสูง การเติมแบบทีเดียวนั้นให้โครงสร้างที่ชัดเจนและใหญ่กว่าการเติมแบบต่อเนื่อง ซึ่งปรากฏการณ์นี้อาจให้สมบัติของคอมพอลิเมอร์ที่น่าสนใจโดยเฉพาะสมบัติการเสริมแรงซึ่งควรนำไปศึกษาต่อเชิงลึกต่อไป



ภาพที่ 3.7 สันฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซิพูซิลิกากับยางธรรมชาติที่ใช้ TEOS เดี่ยว ๆ เปรียบเทียบกับการใช้ CTAB ร่วม ($cSiO_2 = 45$ phr)



ภาพที่ 3.7 สัณฐานวิทยาของพื้นที่หน้าตัดของมาสเตอร์แบทช์อินซูลูซิติกกับยางธรรมชาติที่ใช้ CTAB ($\text{cSiO}_2 = 5 \text{ phr}$)



บทที่ 4

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการวิจัย

4.1.1 ผลของการเตรียม TEOS

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 แบบทีเดียวก่อนให้ซิลิกาที่มีความสามารถในการกระจายตัวในเนื้อยางที่ดีกว่า และประสิทธิภาพการเกิดดีกว่าการเติมแบบต่อเนื่อง ในทุกสภาวะการเตรียม TEOS แต่เวลาในการผสมสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด

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

4.2 ข้อเสนอแนะ

4.2.1 คอมพอสิตที่เตรียมได้ ควรนำไปเตรียมและศึกษาสมบัติของยางวัลคาไนซ์ทั้งในรูปผลิตภัณฑ์จากยางแท่งและผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง

4.2.2 การเติม TEOS แบบเดี่ยวๆ และการใช้ CTAB ร่วม เป็นสถานะที่ควรไปศึกษาเพิ่มเติมเพื่อขยายผลเพราะมีแนวโน้มที่จะให้สมบัติการแปรรูป ประสิทธิภาพการเกิดซิลิกาและความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาที่ค่อนข้างดีกว่าสถานะอื่นโดยภาพรวม



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) Bernardis, 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.

