



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การปรับปรุงสภาพเข้ากันได้ของยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโน
ฮาโลไซท์โดยใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้ชีวภาพ

Enhancing the Compatibility of Halloysite Nanotubes Reinforced
Natural Rubber Nanocomposites by Bio-compatibilizer

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นาบิล หะยีมะแซ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กรรณิการ์ สหกะโร

สาขาวิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

โครงการนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินงบประมาณแผ่นดิน
ประจำปีงบประมาณ 2560 – 2561 รหัสโครงการ SAT600101S

ตุลาคม 2563

520

เลขที่.....	446722
Bib Key.....	13 พ.ย. 2563

สารบัญ

สารบัญ.....	2
สารบัญตาราง	5
สารบัญรูปภาพ.....	7
กิตติกรรมประกาศ.....	11
บทคัดย่อ.....	12
Abstract	13
1. บทนำ.....	14
2. วัตถุประสงค์	17
3. การตรวจเอกสาร.....	17
3.1 ท่อนานโนฮาโลไซท์.....	17
3.2 ไชปาล์มบริสุทธิ์หรือไชปาล์มสเตียรีน (Refined Bleached Deodorized Palm Stearin)	20
3.3 การประยุกต์ใช้ไชปาล์มสเตียรีนตัดแปรเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้.....	22
3.4 การใช้สารลดแรงตึงผิวในวัสดุเชิงประกอบที่มีท่อนานโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม	22
3.5 การประยุกต์ใช้ไฮเลนในการปรับปรุงสมบัติของท่อนานโนฮาโลไซท์.....	23
3.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
4. วิธีการทดลอง	29
4.1 สารเคมี	29
4.1.1 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารเสริมสภาพเข้ากันได้จากไชปาล์มสเตียรีน.....	29
4.1.2 สารเคมีที่ใช้เตรียมยางคอมพาวนด์.....	32
4.2 การเตรียมไชปาล์มสเตียรีนตัดแปร.....	34
4.3 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมท่อนานโนฮาโลไซท์ต่อสมบัติของยางธรรมชาติ.....	35
4.4 การศึกษาผลของปริมาณไชปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	36
4.5 การศึกษาผลของการใช้ไชปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกคลิวิตหรือไฮเลนต่อสมบัติของยางธรรมชาติ	38
4.6 การทดสอบสมบัติต่างๆ	41
4.6.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงของไชปาล์มสเตียรีนและไชปาล์มสเตียรีนตัดแปร ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)	41
4.6.2 การทดสอบสมบัติวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง MDR	41

4.6.3 การทดสอบสมบัติการดึง.....	41
4.6.4 การทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด	42
4.6.5 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)	43
4.6.6 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัต	43
4.6.7 การวิเคราะห์ผลึกและการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิค Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS)	44
5. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	45
5.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของไซปาล์มสเตียรินดัดแปรด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR).....	45
5.2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมท่อนาโนฮาโลไซท์ต่อสมบัติของยางธรรมชาติ.....	47
5.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์	47
5.2.2 สมบัติเชิงกล.....	48
5.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR).....	53
5.2.4 สมบัติเชิงพลวัต.....	55
5.2.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	57
5.3 การศึกษาผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินดัดแปรต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	63
5.3.1 สมบัติการวัลคาไนซ์	63
5.3.2 สมบัติการดึง	66
5.3.3 สมบัติเชิงพลวัต.....	70
5.3.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	72
5.4 การศึกษาผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรินดัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม	73
5.4.1 สมบัติการวัลคาไนซ์	73
5.4.2 สมบัติการดึง	74
5.4.3 สมบัติเชิงพลวัต.....	76
5.4.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	78
5.5 การศึกษาผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรินดัดแปรร่วมกับไซเลนต่อสมบัติของฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม	80

5.5.1 สมบัติการวัลคาไนซ์	80
5.5.2 สมบัติการดึง	82
5.5.3 สมบัติเชิงพลวัต.....	86
5.5.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	87
6. สรุปผลการทดลอง.....	88
6.1 การสังเคราะห์สารเสริมสภาพเข้ากันได้ซีวภาพจากไขปาล์มสเตียริน.....	88
6.2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมท่อนานาไฮโลไซต์ต่อสมบัติคอมพาวนด์และวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ	89
6.3 การศึกษาผลของไขปาล์มสเตียรินดัดแปรต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซต์เป็นสารตัวเติม	90
6.4 การศึกษาผลของการใช้ไขปาล์มสเตียรินดัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดหรือไฮเลนต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซต์เป็นสารตัวเติม.....	90
7. เอกสารอ้างอิง.....	91
ภาคผนวก.....	96

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 ข้อมูลการวิเคราะห์ทั่วไปของท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่สัมพันธ์กับการก่อตัวของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์	19
ตารางที่ 2 ปริมาณกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) น้ำมันปาล์มมัว หรือน้ำมันปาล์มกึ่งบริสุทธิ์ (RBDPO) น้ำมันบริโกลค หรือน้ำมันใส (RBD-OL) ไฮปาล์มบริสุทธิ์ หรือไฮปาล์มสเตียรีน (RBDPS) และ โอเลอินที่มีคุณภาพสูง (Superolein).....	21
ตารางที่ 3 ข้อมูลของสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ	32
ตารางที่ 4 สูตรที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์ต่อสมบัติทางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม	35
ตารางที่ 5 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมี	36
ตารางที่ 6 สูตรยางคอมพาวด์ที่ใช้ในการศึกษาปริมาณไฮปาล์มสเตียรีนตัดแปรในยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยท่อนานาไฮโดรไลซ์	37
ตารางที่ 7 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมี	37
ตารางที่ 8 สูตรที่ใช้ในการศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อสมบัติทางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม.....	38
ตารางที่ 9 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมีในการศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด.....	38
ตารางที่ 10 สูตรที่ใช้ในการศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไซเลนต่อสมบัติทางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม.....	40
ตารางที่ 11 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมีในการศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไซเลน	40
ตารางที่ 12 แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดและตำแหน่งเลขคลื่นที่พบของไฮปาล์มสเตียรีนและ ไฮปาล์มสเตียรีนตัดแปร	47
ตารางที่ 13 ค่าทอร์คต่ำสุด (M_L) ค่าทอร์คสูงสุด (M_H) ค่าผลต่างทอร์คสูงสุดกับต่ำสุด (M_H-M_L) เวลาสกอร์ช (Scorch time, t_{S1}) เวลาการวัลคาไนซ์ (Cure time, t_{c90}) และ ดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม.....	48
ตารางที่ 14 ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาด ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% และดัชนีการเสริมแรง ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม	49
ตารางที่ 15 แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดและตำแหน่งเลขคลื่นที่พบของท่อนานาไฮโดรไลซ์	55

ตารางที่ 16 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มส เตียรินตัดแปรที่ปริมาณต่าง ๆ.....	65
ตารางที่ 17 ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด มอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรินตัดแปรที่ปริมาณต่าง ๆ	68
ตารางที่ 18 Payne effect (kPa) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์และแบบปรับสภาพผิวด้วยกรด เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรินตัดแปรที่ปริมาณต่าง ๆ.....	71
ตารางที่ 19 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิก ลิควิด	74
ตารางที่ 20 ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด และค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด	75
ตารางที่ 21 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ ไซปาล์มส เตียรินตัดแปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ.....	82
ตารางที่ 22 ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด มอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับสารคู่ ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ.....	84
ตารางที่ 23 ค่า Payne effect (kPa) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้และ ไม่ใช้ไซปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ.....	87

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1 (a) ฮาโลโซทดั้งเดิม (b) ฮาโลโซทบัด (c) ภาพ TEM และ (d) SEM ของฮาโลโซท จากมณฑลหูหนาน ประเทศจีน และ (e) ภาพจำลองโครงสร้างผลึกของท่อนาโนฮาโลโซท	15
รูปที่ 2 โครงสร้างของเกาลีไนต์-7 Å และฮาโลโซท-10 Å	18
รูปที่ 3 ภาพ TEM ของท่อนาโนฮาโลโซทจากประเทศนิวซีแลนด์แสดง 3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (a) ทรงกลม (b) ท่อสั้น และ (c) ท่อยาว	18
รูปที่ 4 รูปแบบจำลองลักษณะของท่อนาโนฮาโลโซท-7 Å.....	19
รูปที่ 5 ลักษณะของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (ชาย) และไซปาล์มสเตียรีน (ขวา)	21
รูปที่ 6 แบบจำลองลักษณะการดูดซับไอออนิกลิควิดบริเวณผิวภายนอกของท่อนาโนฮาโลโซท.....	23
รูปที่ 7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPS) กับ Halloysite nanotube (HNT)	24
รูปที่ 8 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ TESPT	31
รูปที่ 9 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ APTES	31
รูปที่ 10 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ AEAPTMS	31
รูปที่ 11 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ VTMS	32
รูปที่ 12 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของเอ็นไซโคลเฮกซิล-2-เบนโซไทอาซิลซัลฟีนาไมด์ (N-Cyclohexyl-2-Benzothiazyl Sulphenamide, CBS).....	33
รูปที่ 13 (a) ชุดปฏิกรณ์ในอ่างน้ำร้อน (b) การแยกชั้นของสารผสม และ (c) การกรองแยกกลีเซอรอล (ในกรวยกรอง) และสารละลายไดเอทิลอีเทอร์ (ในปีกเกอร์) ผ่านสำลี.....	35
รูปที่ 14 ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในการเตรียมไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร (ดัดแปลงจาก Kumar and Ali, 2015).....	46
รูปที่ 15 สเปกตรัมแสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของไดเอททาโนลามีน ไซปาล์มสเตียรีน (RBDPS) และไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร (MPS).....	46
รูปที่ 16 ผลของปริมาณท่อนาโนฮาโลโซทในยางธรรมชาติต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C.....	48
รูปที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลโซทเป็นสารตัวเติม	49
รูปที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนาโนฮาโลโซทและความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลโซทเป็นสารตัวเติม	50

รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์และมอดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของ ยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม.....	51
รูปที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์และค่าความแข็งของยางธรรมชาติที่มีท่อนานา ไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม	51
รูปที่ 21 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์และดัชนีการเสริมแรงของยางของยางธรรมชาติ ที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม.....	52
รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์และค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยาง ธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม.....	53
รูปที่ 23 สเปกตรัมอินฟราเรดของท่อนานาไฮโดรไลซ์และยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$	54
รูปที่ 24 สเปกตรัมอินฟราเรดของท่อนานาไฮโดรไลซ์และยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1500 - 500 \text{ cm}^{-1}$	54
รูปที่ 25 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสมกับเปอร์เซ็นต์การผิดรูปของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโด รไลซ์เป็นสารตัวเติม	56
รูปที่ 26 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสมกับปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานา ไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม	57
รูปที่ 27 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพีคและมุมการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่มี ปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ปริมาณต่างๆ	58
รูปที่ 28 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 150 เท่าของยางธรรมชาติที่ไม่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็น สารตัวเติม.....	59
รูปที่ 29 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 3,000 10,000 และ 30,000 เท่า ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโด รไลซ์ที่ปริมาณ 2.5 5 และ 10 phr.....	59
รูปที่ 30 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพีคและมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (A) ภาพการเกิดผลึกของ ยางที่ไม่มีการเติมท่อนานาไฮโดรไลซ์ (B) และเติมที่ปริมาณ 5 (C) และ 10 phr (D): ยืดตัวอย่าง 400%.60	
รูปที่ 31 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพีคการเกิดผลึกที่ระยะยืด 300% 400% และ 500% กับมุมการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ปริมาณต่างๆ	61
รูปที่ 32 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับการเกิดผลึกกับเปอร์เซ็นต์การผิดรูปของยางธรรมชาติที่มีท่อนานา ไฮโดรไลซ์ที่ปริมาณต่างๆ	62
รูปที่ 33 โมเดลการเกิดผลึกของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม	62

รูปที่ 34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มส เตียรินเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้.....	64
รูปที่ 35 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อเวลาสกอช เวลาการวัลคาไนซ์ และดัชนีอัตราการวัล คาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	64
รูปที่ 36 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างระหว่างค่า ทอร์กของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	65
รูปที่ 37 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ ยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	67
รูปที่ 38 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อมอดุลัสของยางธรรมชาติที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	67
รูปที่ 39 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืด จนขาดของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม.....	68
รูปที่ 40 แบบจำลองกลไกที่เป็นไปได้ของการเกิดอันตรกิริยาและการเกิดพันธะระหว่างยางธรรมชาติ ไซ ปาล์มสเตียรินตัดแปร และท่อนานาโนฮาโลไซท์.....	69
รูปที่ 41 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อมอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์ เป็นสารตัวเติม.....	71
รูปที่ 42 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อค่า Payne effect ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโล ไซท์และแบบปรับสภาพผิวด้วยกรดเป็นสารตัวเติม.....	71
รูปที่ 43 สันฐานวิทยาที่กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า ของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติที่มี ท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม โดยแปรปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรที่ (a) 0 phr (b) 0.5 phr (c) 1 phr และ (d) 2.5 phr.....	72
รูปที่ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มส เตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด.....	73
รูปที่ 45 ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียริน ตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด.....	75
รูปที่ 46 มอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรินตัดแปร ร่วมกับไอออนิกลิควิด.....	76
รูปที่ 47 ค่ามอดุลัสสะสมของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด	77
รูปที่ 48 Payne effect ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด	77

รูปที่ 49 สัณฐานวิทยาของสัณฐานวิทยาของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด (กำลังขยาย 3,000 10,000 และ 30,000 เท่า).....	79
รูปที่ 50 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C.....	80
รูปที่ 51 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อเวลาสกอช เวลาการวัลคาไนซ์ และดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์.....	81
รูปที่ 52 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างระหว่างค่าทอร์ก.....	81
รูปที่ 53 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม.....	83
รูปที่ 54 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อมอดูลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300%.....	83
รูปที่ 55 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาด.....	84
รูปที่ 56 (a) โครงสร้างสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ และ (b) แบบจำลองกลไกของการเกิดปฏิกิริยาไซลาโนเซชัน (Silanization) ระหว่างท่อนานาโนฮาโลไซต์และสารคู่ควบไซเลน	85
รูปที่ 57 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อมอดูลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม.....	86
รูปที่ 58 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้และไม่ใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อค่า Payne effect ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม.....	87
รูปที่ 59 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย (a) 10,000 และ (b) 30,000 เท่า ของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม ที่ปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปร 1 phr.....	88
รูปที่ 60 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า ของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม โดยใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ.....	88

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องด้วยความอนุเคราะห์ทุนสนับสนุนจากสำนักวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ผ่านการสนับสนุนทุนงบประมาณแผ่นดิน ปีงบประมาณ 2560 และ 2561 รหัสโครงการวิจัย SAT600101S

ขอขอบคุณคณาจารย์ และบุคลากรภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานีทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

ขอขอบคุณบิดา-มารดา ผู้ปกครอง พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกท่าน ที่คอยให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ สนับสนุนและส่งเสริมแก่ผู้วิจัยเสมอมา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการใช้ไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปรต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม โดยการทดลองจะประกอบไปด้วย การศึกษาผลของปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์ต่อสมบัติของยางธรรมชาติ จากนั้นทำการปรับปรุงสภาพเข้ากันได้ และการกระจายตัวของท่อนานาไฮโลไซท์ในเมทริกซ์ยางธรรมชาติ โดยใช้ไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปร และการใช้ไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปรร่วมกับไอออนิกคลิวด์ และไซเลน จากการศึกษาพบว่า การใช้ท่อนานาไฮโลไซท์ในยางธรรมชาติสามารถปรับปรุงความต้านทานต่อการดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น โดยปริมาณที่เหมาะสมต่อการเสริมแรงของท่อนานาไฮโลไซท์ในยางธรรมชาติ คือ 5 ส่วนในหนึ่งร้อยส่วนของยาง ทั้งนี้การเสริมแรงที่ดีขึ้นเกิดจากหลายปัจจัย ได้แก่ การที่ท่อนานาไฮโลไซท์มีขนาดของท่อที่เล็ก จึงสามารถกระจายตัวได้ดีในยางธรรมชาติดังแสดงให้เห็นจากลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการที่ท่อนานาไฮโลไซท์มีขั้วที่ช่วยให้ยางสามารถเกิดการตกลึกได้ที่ระยะยึดต่ำลง การศึกษาผลของปริมาณของไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปรต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม พบว่าการเพิ่มปริมาณไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปรส่งผลให้ท่อนานาไฮโลไซท์มีความเข้ากันได้มากขึ้น ช่วยให้ความต้านทานต่อการดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาที่ดีขึ้นระหว่างยางธรรมชาติและท่อนานาไฮโลไซท์ ซึ่งยืนยันได้จากผลของสมบัติเชิงพลวัต ที่แสดงให้เห็นถึงการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมด้วยกันเมื่อมีการเติมไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปร นอกจากนี้การใช้ไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปรร่วมกับสารปรับสภาพผิวชนิดไอออนิกคลิวด์ และไซเลนก็ยังส่งผลในเชิงบวกกับวัสดุเชิงประกอบ ทั้งนี้ปริมาณไอออนิกคลิวด์เพียง 1 ส่วนต่อยางหนึ่งร้อยส่วน ก็เพียงพอที่จะปรับปรุงการเปียกผิวของยางกับท่อนานาไฮโลไซท์ ในขณะที่ชนิดของไซเลนก็ส่งผลต่อความเข้ากันได้ของยางกับสารตัวเติม โดยไซเลนชนิด AEAPTMS ให้สมบัติการดึงที่ดีที่สุด ซึ่งยืนยันได้จากผลของสมบัติเชิงพลวัต ที่แสดงให้เห็นถึงการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมด้วยกันเมื่อมีการเติมไซปาล์มสเตียร์นิตด์แปรร่วมกับไซเลน

Abstract

In this research, effect of Modified Palm Stearin (MPS) on the properties of Natural Rubber (NR) filled with Halloysite Nanotubes (HNT). The study covered the effects of HNT content on the properties of NR. Then, the compatibility and corresponding dispersion of the composite were improved by adding MPS and its combination with the ionic liquid and silane coupling agents. Results indicated that incorporation of HNT in NR had caused to improve the tensile strength and tear strength of NR where the optimum content is at 5 parts per hundred rubber (phr). The reinforcing efficiency of such composites can be mainly associated by some factors e.g., fine particle size of HNT, good dispersion of HNT and their role as nucleation point which made the NR matrix possibly connected to the HNT. The crystallization of the NR matrix was then induced and occurred at the lower deformation. Palm stearin also plays a major role in improving the compatibility of NR and HNT. The tensile strength and tear strength were enhanced. This is evidently proved by a reduction of Payne effect obtained from dynamic property. Apart from that, the use of MPS together with ionic liquid and silane coupling agents also provided positive feedback to the composites. The addition of ionic liquid with only 1 phr has sufficiently influenced the wettability of NR and HNT. In the meantime, types of silane coupling agent also affected the overall properties of the composites. N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl] Ethylene diamine (AEAPTMS) gave the optimum tensile strength where it was verified by the reduction of Payne effect suggested by the dynamic property.

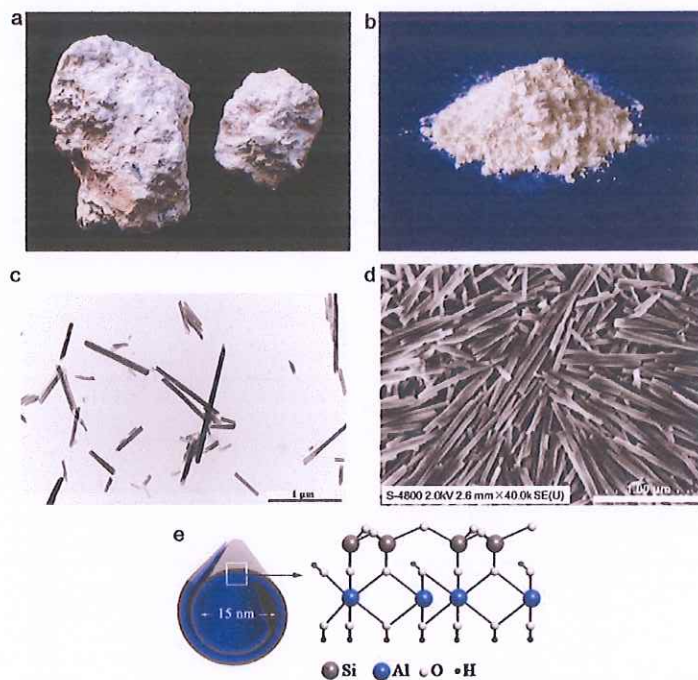
1. บทนำ

ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของไทย ซึ่งสามารถผลิตยางธรรมชาติเพื่อเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในชีวิตประจำวันมากมาย เช่น ยางล้อ เครื่องมือและอุปกรณ์ทางการแพทย์ รองเท้า และ อุปกรณ์กีฬา ซึ่งมีการใช้งานปริมาณมากในรูปร่างแห่งในอุตสาหกรรมยางล้อ และชิ้นส่วนยางของอุตสาหกรรมยานยนต์ (อนันต์, 2539) โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ยางที่ผลิตขึ้นอาจจะมีการใส่สารเติมแต่ง (Additives) เพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการให้ตรงกับความต้องการทางการตลาด (Mark *et al.*, 2005) สารตัวเติม (Filler) เป็นอีกหนึ่งสารเติมแต่งที่เติมลงไปในยางเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกล และสมบัติทางกายภาพ อีกทั้งยังเป็นการลดต้นทุนการผลิต สารตัวเติมโดยทั่วไปจะใช้ในปริมาณมากเป็นอันดับสองรองจากเมทริกซ์หรือพอลิเมอร์ในสูตรยางทั่วไป ซึ่งสารตัวเติมสามารถแบ่งได้สองประเภทด้วยกันคือ สารตัวเติมชนิดเสริมแรง (Reinforcing filler) เช่น เชม่าดำ และซิลิกา และสารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรง (Non-reinforcing filler) เช่น ผงแป้ง แคลเซียมคาร์บอเนต เคลย์ และสารตัวเติมที่มาจากเศษวัสดุเหลือใช้ต่าง ๆ เช่น เปลือกไข่ เปลือกหอย เส้นใยปาล์ม เป็นต้น

การใช้สารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนในพอลิเมอร์ ซึ่งประกอบไปด้วยสารตัวเติมอนุภาคนาโนอินทรีย์และอนินทรีย์ ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในเชิงพาณิชย์และอุตสาหกรรม เนื่องจากสารตัวเติมอนุภาคนาโนมีลักษณะเฉพาะ ได้แก่ รูปร่าง ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวสูง ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับพอลิเมอร์ (Suprakas and Masami, 2003) ปัจจุบันการเลือกใช้สารตัวเติมอนุภาคนาโนชนิดใหม่ ๆ ได้รับความนิยมนำมาใช้มากขึ้น หนึ่งในนั้นคือสารตัวเติมอนุภาคนาโนชนิดเส้นใยหรือวัสดุที่มีลักษณะคล้ายท่อ เนื่องจากสารตัวเติมดังกล่าวมีพื้นที่ผิว และสัดส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางมากกว่าสารตัวเติมทั่วไป ทำให้สามารถยึดเกาะกับพื้นผิวของพอลิเมอร์ได้มากกว่า (Moniruzzaman and Winey, 2006; Du *et al.*, 2006)

ท่อนาโนฮาโลไซด์ (Halloysite Nanotubes, HNTs) เป็นสารตัวเติมอนุภาคนาโนจากธรรมชาติที่มีลักษณะเฉพาะเป็นท่อกลวง และมีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (Aspect ratio, L/D) ปานกลาง ท่อนาโนฮาโลไซด์มีความแข็งแรงเชิงกลสูง ความเสถียรเชิงความร้อนสูง และความเข้ากันได้ทางชีวภาพสูง ท่อนาโนฮาโลไซด์ได้รับความสนใจ และถูกนำไปใช้งานมากในพอลิเมอร์เชิงประกอบ พอลิเมอร์เชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซด์จะช่วยปรับปรุงสมบัติการเสริมแรง เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง และความทนทานต่อการหักงอ โมดูลัสความยืดหยุ่น และความแข็งแรงเหนียว นอกจากนี้ยังมีความต้านทานต่ออุณหภูมิสูง ทนต่อเปลวไฟสูง และมีลักษณะการเกิดผลึกที่เป็นลักษณะเฉพาะ (Liu *et al.*, 2014) ท่อนาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติมที่ได้จากกระบวนการแปรสภาพพื้นผิวตามธรรมชาติของ

อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งประกอบไปด้วยองค์ประกอบสำคัญคือ อะลูมิเนียม ซิลิคอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน รูปที่ 1 แสดงลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างทางเคมีของท่อนาโนฮาโลไซต์ เป็นวัสดุที่คล้ายท่อขนาดเล็ก โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนี้นั้นมีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร และความยาวของท่อนั้นอยู่ระหว่าง 500 นาโนเมตร ถึง 1.2 ไมโครเมตร ท่อนาโนฮาโลไซต์ที่มีลักษณะเฉพาะที่โครงสร้างภายในท่อเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนโครงสร้างภายนอกจะประกอบไปด้วยหมู่ซิลอกเซน ด้วยลักษณะพิเศษหลายอย่างของท่อนาโนฮาโลไซต์ จึงทำให้ท่อนาโนฮาโลไซต์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการใช้เสริมแรงยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ (Joussein *et al.*, 2005)



รูปที่ 1 (a) ฮาโลไซต์ดั้งเดิม (b) ฮาโลไซต์บด (c) ภาพ TEM และ (d) SEM ของฮาโลไซต์ จากมณฑลหูหนาน ประเทศจีน และ (e) ภาพจำลองโครงสร้างผลึกของท่อนาโนฮาโลไซต์ (Liu *et al.*, 2014)

อย่างไรก็ตาม นักวิทยาศาสตร์ประสบปัญหาเกี่ยวกับการผสมท่อนาโนฮาโลไซต์ในพอลิเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในยางธรรมชาติ เนื่องจากการกระจายตัวของท่อนาโนฮาโลไซต์ในยางธรรมชาตินั้นค่อนข้างที่จะจำกัด อีกทั้งท่อนาโนฮาโลไซต์สามารถเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน (Filler-filler interaction) ทำให้ท่อนาโนฮาโลไซต์รวมตัวหรือเกาะกลุ่มกันเมื่อใช้ในปริมาณหนึ่ง ปัจจัยดังกล่าวนี้จึงทำให้สมบัติการเสริมแรงบางอย่างไม่บรรลุตามเป้าหมายที่ต้องการได้ เพราะฉะนั้นเพื่อให้ยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซต์มีประสิทธิภาพมากขึ้น การปรับปรุงการกระจายตัว และเพิ่มสภาพเข้ากันได้ระหว่างท่อนาโนฮาโลไซต์กับยางธรรมชาติจึงเป็นงานวิจัยที่น่าสนใจ ปัจจุบันมีงานวิจัย

หลากหลายที่ศึกษาการเพิ่มสภาพเข้ากันได้ของท่อนาโนฮาโลไซท์ในพอลิเมอร์ โดยการใช้วัสดุทดแทนหรือวัสดุชีวภาพที่ได้จากธรรมชาติมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัย เช่น น้ำมันที่สกัดจากผลต่าง ๆ เป็นต้น วัสดุทดแทนเหล่านี้ล้วนให้สมบัติแก่วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ในเชิงบวก ทำให้เป็นวัสดุหรือผลิตภัณฑ์ชีวภาพที่ได้รับความสนใจในปัจจุบัน แต่การใช้ไซปาล์มสเตียรีนมาประยุกต์ใช้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในพอลิเมอร์ยังไม่ได้รับการศึกษาอย่างจริงจัง ไซปาล์มสเตียรีนเป็นส่วนที่สกัดออกในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม ซึ่งเป็นหนึ่งในพืชเศรษฐกิจของประเทศไทย ในเทคโนโลยีทางธรรมชาติก็ได้มีการนำน้ำมันปาล์มมาทดแทนสารกระตุ้นเช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น จากการวิจัยของ Ismail and Anuar (2000) พบว่าน้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันสูง สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารกระตุ้นในยางธรรมชาติได้ดี โดยพบว่าอัตราการวัลคาไนซ์ดีขึ้น และดีเทียบเท่ากับการใช้กรดสเตียริกเป็นสารกระตุ้นวัลคาไนซ์

ในอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม น้ำมันปาล์มดิบจะถูกสกัดจากผลปาล์มสด และทำให้บริสุทธิ์ต่อไป โดยจะต้องผ่านกระบวนการมากมายก่อนที่จะได้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ได้แก่ กระบวนการกลั่น ขั้นตอนการฟอกสี ขั้นตอนการดับกลิ่น และการแยกกรดที่มีอยู่ในน้ำมันปาล์ม (ศิริกานต์, 2558) ไซปาล์มสเตียรีนหรือไซปาล์มบริสุทธิ์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันปาล์ม โดยได้จากขั้นตอนการกลั่นแยกน้ำมันปาล์มกึ่งบริสุทธิ์ (Refined Bleached Deodorized Palm Oil, RBDPO) เพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (Refined Bleached Deodorized Olein, RBD-OL) และไซปาล์มสเตียรีน (Refined Bleached Deodorized Palm Stearin, RBDPS) ไซปาล์มสเตียรีนถือเป็นวัตถุดิบสำคัญของกลุ่มผู้ผลิตไบโอดีเซล เป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่มีราคาถูก เนื่องจากเป็นส่วนที่สกัดออกในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม ด้วยองค์ประกอบของไซปาล์มสเตียรีนที่มีไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมัน (Man *et al.*, 1999) ไซปาล์มสเตียรีนจึงสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับอนุพันธ์ของสารประกอบเอมีน เช่น มอนอเอทานอลามีน (Monoethanolamines) และไดเอทานอลามีน (Diethanolamines) เป็นต้น ทำให้เกิดเป็นอัลคาโนลาไมด์ (Alkanolamide) ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษเป็นสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) โดยในงานวิจัยนี้ จะเรียกชื่อไซปาล์มสเตียรีนที่เตรียมขึ้นว่าไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร การใช้ไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรในยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ถือว่าเป็นงานวิจัยที่ใหม่ เนื่องจากยังคงมีการศึกษาอีกหลายด้านที่ยังไม่มีรายงานจากนักวิทยาศาสตร์ ในงานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียม และผลของการใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้จากไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรในยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม ซึ่งผู้วิจัยคาดว่าสามารถปรับปรุงการกระจายตัว และเพิ่มสภาพเข้ากันได้ให้กับยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ได้อย่างดี

2. วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาการใช้โซปาล์มสเตียรีนดัดแปรเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซต์

3. การตรวจเอกสาร

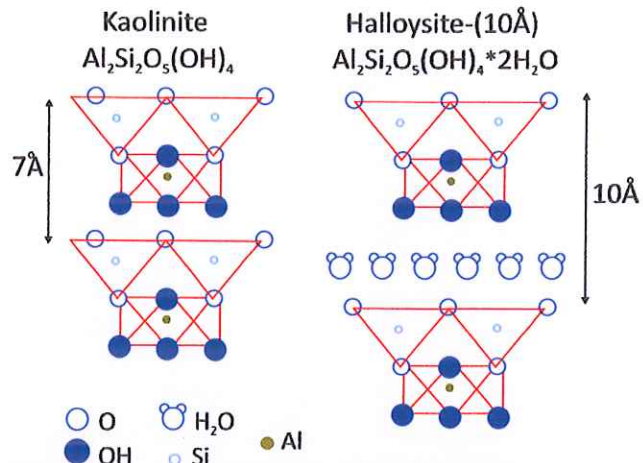
3.1 ท่อนาโนฮาโลไซต์

ฮาโลไซต์ (Halloysite) เป็นแร่ดินขาว (Clay) ชนิดหนึ่งที่ได้รับการตั้งชื่อในปี 1826 โดย Pierre Berthier (Keeling, 2015) นักธรณีวิทยาและวิศวกรเหมืองแร่ชาวฝรั่งเศส ตามชื่อของ Jean-Baptiste Julien d'Omalius d'Halloy นักธรณีวิทยาชาวเบลเยียมผู้ค้นพบแร่ โดยแร่ฮาโลไซต์ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของ เกาลีไนต์ (Kaolinite) ในลักษณะโครงสร้าง Dioctahedral แบบชนิด 1:1 สามารถพบได้อย่างกว้างขวางในสถานะที่เป็นทั้งดินหรือหิน มีการระบุไว้ว่าแร่ฮาโลไซต์เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงที่หลากหลายของหินอัคนี เนื่องจากฮาโลไซต์เคลย์มีองค์ประกอบสำคัญของหินอัคนีและดินที่มาจากภูเขาไฟ (Churchman and Lowe, 2012)

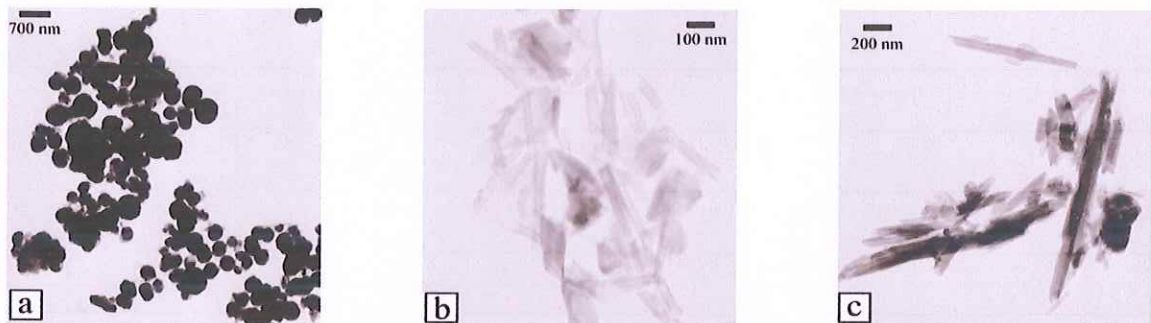
โครงสร้างทางเคมีและองค์ประกอบของฮาโลไซต์มีความคล้ายคลึงกับเกาลีไนต์ (Kaolinite) และ ดิกไคท์ (Dickite) หรือแนโคริต (Nacrite) แต่ความแตกต่างคือ ชั้นที่ขดตัวเป็นท่อของฮาโลไซต์จะถูกแยกออกจากกันด้วยโมเลกุลของน้ำระหว่างชั้นหน่วย ดังแสดงในรูปที่ 2 ระยะระหว่างระนาบของชั้นล่างกับชั้นบนที่ขนานกัน (basal (d_{001}) spacing) ของท่อฮาโลไซต์มีขนาด 10 อังสตรอมในรูปแบบของไฮเดรต (Hydrated form) อย่างไรก็ตาม การยึดกันของชั้นโมเลกุลน้ำมีความอ่อนแอ ทำให้ระยะ 10 อังสตรอม (10 Å-halloysite) เปลี่ยนเป็น 7 อังสตรอม (7 Å-halloysite) เนื่องจากการคายน้ำ (Dehydrated form) ได้อย่างง่ายดาย (Liu *et al.*, 2014)

แร่ฮาโลไซต์มีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมือนกับเกาลีไนต์ แต่ฮาโลไซต์มีปริมาณน้ำในองค์ประกอบที่มากกว่า ฮาโลไซต์-10 Å และ ฮาโลไซต์-7 Å มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ โดยที่ $n=0$ และ 2 ตามลำดับ จากการศึกษาองค์ประกอบสารอนินทรีย์ของฮาโลไซต์ ผู้วิจัยส่วนใหญ่ค้นพบว่ามีสารประกอบของ Fe_2O_3 อยู่ในโครงสร้าง ซึ่ง Fe_2O_3 ที่พบเชื่อว่าเกิดจากการที่ Fe^{3+} เข้าไปแทนที่ Al^{3+} ในระนาบแผ่น Octahedral

อนุภาคของฮาโลไซต์มีหลากหลายสัณฐานวิทยาดังแสดงในรูปที่ 3 โดยทั่วไปจะมีลักษณะเป็นท่อยาว นอกจากนี้ยังมีการค้นพบแร่ฮาโลไซต์ที่มีลักษณะเป็น ท่อสั้น ทรงกลม รวมถึงรูปร่างที่เป็นแผ่นอีกด้วย (Kunze and Bradley, 1964)

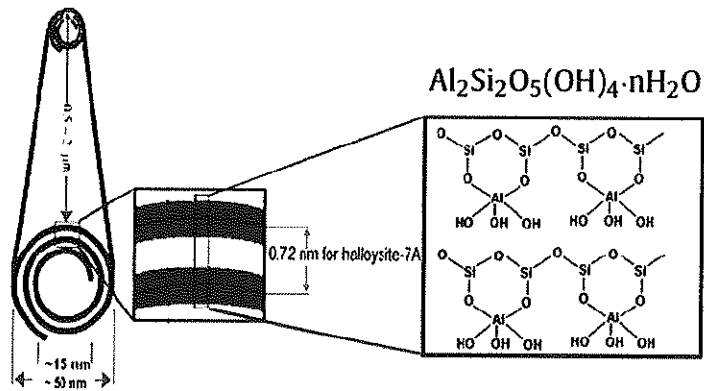


รูปที่ 2 โครงสร้างของกาฬิไนต์-7 Å และฮาโลไซท์-10 Å (Bauluz, 2015)



รูปที่ 3 ภาพ TEM ของท่อนาโนฮาโลไซท์จากประเทศนิวซีแลนด์แสดง 3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (a) ทรงกลม (b) ท่อสั้น และ (c) ท่อยาว (Joussein *et al.*, 2005).

ท่อนาโนฮาโลไซท์ (Halloysite Nanotubes, HNT) มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นท่อกว้างขนาดเล็กมาก โดยจะมีความยาวตั้งแต่ 0.5-2 ไมครอน เส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 15 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 50 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4 มีชั้นของอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ที่ม้วนกันเป็นท่อประมาณ 15-20 ชั้น ซึ่งแต่ละชั้นจะมีระยะห่าง 0.72 นาโนเมตร ท่อนาโนฮาโลไซท์มีผิวที่แตกต่างกัน โดยที่หมู่อะลูมินอล (Aluminol, Al-OH) อยู่ในท่อขณะที่พื้นผิวภายนอกของท่อฮาโลไซท์ถูกเคลือบด้วยหมู่ซิลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si)



รูปที่ 4 รูปแบบจำลองลักษณะของท่อนาโนฮาโลไซต์-7 Å (Elshad and Yuri, 2010)

ฮาโลไซต์กลายเป็นวัสดุนาโนที่น่าสนใจด้วยการผสมผสานลักษณะพิเศษของโครงสร้างนาโนแบบท่อ (Tubular nanostructure) ที่มีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (Aspect ratio, L/D) ปานกลาง เป็นวัสดุที่ทำได้ง่ายตามธรรมชาติ สามารถใช้งานได้หลากหลาย มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ และมีความแข็งแรงเชิงกลสูง โครงสร้างจุลภาคแบบท่อของท่อนาโนฮาโลไซต์ (รูปที่ 4) แสดงให้เห็นว่า สัดส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับปานกลาง มีค่าประมาณ 10-50 (ตารางที่ 1) ซึ่งค่านี้สามารถช่วยเสริมแรงให้พอลิเมอร์ในวัสดุเชิงประกอบ โดยการเพิ่มประสิทธิภาพการถ่ายโอนแรงจากเมทริกซ์ไปยังสารเสริมแรงนาโนให้ได้มากที่สุด ด้วยสมบัติเด่นนี้ ทำให้มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในหลากหลายสาขา เช่น เซรามิก ตัวเร่งปฏิกิริยา เครื่องสำอาง การจัดส่งยา (Du *et al.*, 2010; Jia *et al.*, 2014; Joussein *et al.*, 2005)

ตารางที่ 1 ข้อมูลการวิเคราะห์ทั่วไปของท่อนาโนฮาโลไซต์ที่สัมพันธ์กับการก่ตัวของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ (Pasbakhsh *et al.*, 2013)

Halloysite nanotubes properties	Values
Length	0.1-4.0 μm
Outer diameter	20-200 nm
Inner diameter	10-70 nm
Aspect ratio (L/D)	10-50
Elastic modulus (theoretical value)	140 GPa (230-240 GPa)
Mean particle size in aqueous solution	143 nm
Particle size range in aqueous solution	50-400 nm
BET surface area	22.1-81.6 m ² /g

Halloysite nanotubes properties	Values
Pore space	14-46.8 %
Lumen space	11-39 %
Density	2.14-2.59 g/cm ³
Average pore size	79.7-100.2 Å
Structural water release temperature	400-600°C

3.2 ไชปาล์มบริสุทธิ์หรือไชปาล์มสเตียริน (Refined Bleached Deodorized Palm Stearin)

โดยทั่วไปแล้วอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปาล์ม เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการสุดท้ายของการกลั่นนั้น จะได้สารประกอบสองส่วนหลักๆ ด้วยกันคือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เพื่อใช้ในครัวเรือนและ ไชปาล์มบริสุทธิ์หรือไชปาล์มสเตียริน (Refined Bleached Deodorized Palm Stearin, RBDPS) ดังแสดงในรูปที่ 5 ซึ่ง ไชปาล์มบริสุทธิ์มีมูลค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับผลิตภัณฑ์หลักที่ได้ ไชปาล์มบริสุทธิ์หรือไชปาล์มสเตียริน เกิดจากการที่นำน้ำมันปาล์มดิบซึ่งเป็นน้ำมันที่สกัดมาจากผลปาล์มสด (Crude palm oil) เข้ากลั่นและผ่านขั้นตอนการฟอกสีและดับกลิ่น และแยกกรดที่มีอยู่ในผลปาล์มสดออกไป หลังจากสิ้นสุดขั้นตอนนี้ จะได้น้ำมันปาล์มขาว หรือน้ำมันปาล์มกึ่งบริสุทธิ์ (Refined Bleached Deodorized Palm Oil) โดยคุณลักษณะของน้ำมันปาล์มขาว จะมีชั้นส่วนของไชปาล์มในเนื้อน้ำมันผสมอยู่ ซึ่งน้ำมันจะมีคุณสมบัติในการทนต่อความร้อนสูงเป็นระยะเวลานาน แต่เมื่อนำน้ำมันปาล์มขาว หรือน้ำมันปาล์มกึ่งบริสุทธิ์ มาผ่านกระบวนการแยกไข ก็จะได้ผลิตภัณฑ์จากกระบวนการแยกไข คือไชปาล์มบริสุทธิ์หรือไชปาล์มสเตียริน (Refined Bleached Deodorized Palm Stearin) โดยไชปาล์มสเตียริน ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมอาหาร ไชปาล์มสเตียรินถือเป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่มีราคาถูก เนื่องจากเป็นส่วนที่สกัดออกในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์ม



รูปที่ 5 ลักษณะของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (ซ้าย) และไขปาล์มสเตียรีน (ขวา) (<https://bit.ly/2m8nhof>, accessed on February 16, 2020)

การใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้ซึ่งภาพที่ได้จากการใช้ไขปาล์มสเตียรีนเป็นสารตั้งต้น ในยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ ถือว่าเป็นงานวิจัยที่ใหม่ เนื่องจากยังคงมีการศึกษาอีกหลายด้านที่ยังไม่มีรายงานจากนักวิทยาศาสตร์ ด้วยไขปาล์มสเตียรีนมีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง และมีปริมาณไตรกลีเซอไรด์สูง (ดังแสดงในตารางที่ 2) จึงสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับอนุพันธ์ของสารประกอบเอมีน ตัวอย่างเช่น monoethanolamines และ diethanolamines ทำให้เกิดเป็นอัลคานาไมด์หรือไขปาล์มสเตียรีนดัดแปร ซึ่งมีคุณสมบัติพิเศษเป็นสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ผู้วิจัยคาดว่า การใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้ซึ่งภาพ สามารถปรับปรุงสมบัติการกระจายตัวของท่อนาโนฮาโลไซท์ อีกทั้งยังสามารถเสริมสภาพเข้ากันได้ให้กับท่อนาโนฮาโลไซท์ในยางธรรมชาติได้ดียิ่งขึ้นเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 2 ปริมาณกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) น้ำมันปาล์มมัว หรือน้ำมันปาล์มกึ่งบริสุทธิ์ (RBDPO) น้ำมันบริโภาค หรือน้ำมันใส (RBD-OL) ไขปาล์มบริสุทธิ์ หรือไขปาล์มสเตียรีน (RBDPS) และ โอเลอีนที่มีคุณภาพสูง (Superolein) (Man et al., 1999)

กรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์	ปริมาณกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ (%)				
	CPO	RBDPO	RBD-OL	RBDPS	Superolein
Saturated fatty acid in glyceride					
Myristic acid	0.93	0.92	0.89	1.21	0.81
Palmitic acid	45.48	46.30	41.54	61.21	38.47
Stearic acid	3.49	3.52	3.51	4.00	3.14
Total	49.91	50.74	45.94	66.42	42.42

กรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์	ปริมาณกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ (%)				
	CPO	RBDPO	RBD-OL	RBDPS	Superolein
Unsaturated fatty acid in glyceride					
Oleic acid	40.17	39.58	43.63	27.54	45.77
Linoleic acid	9.92	9.68	10.43	6.05	11.81
Total	50.09	49.26	54.06	33.59	57.58
Diglyceride	6.32	5.20	5.55	5.15	6.24
Triglyceride	93.60	94.80	94.45	94.85	93.76

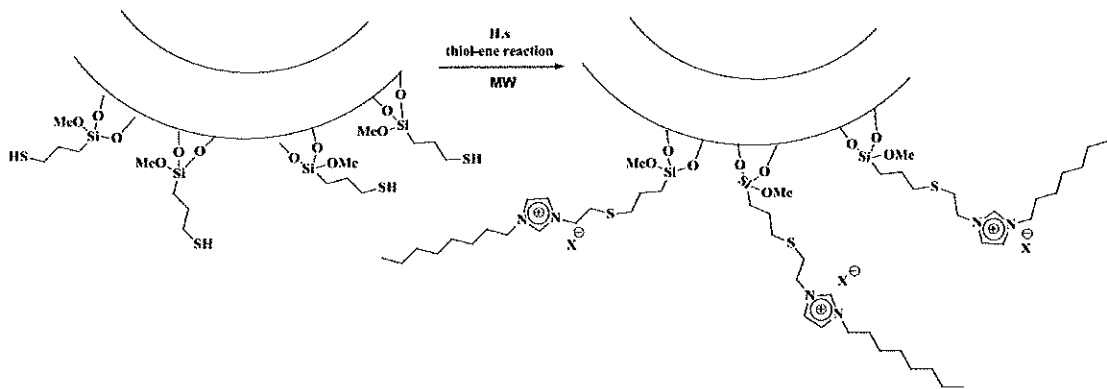
3.3 การประยุกต์ใช้ไขปาล์มสเตียรีนดัดแปรเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้

อัลคาโนลาไมด์ (Alkanalamide, ALK) คือ กรดไขมันเอไมด์ (Fatty acid amide) ที่ถูกใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวในสบู่บางชนิด แต่ไม่ค่อยนิยมนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งในสูตรยาง ด้วยลักษณะทางเคมีของอัลคาโนลาไมด์ที่มีทั้งส่วนที่ไม่มีขั้ว และมีขั้วในโครงสร้างเดียวกัน จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในการเติมสารตัวเติมที่มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันกับยาง การนำอัลคาโนลาไมด์ที่ได้จากไขปาล์มสเตียรีนมาประยุกต์ใช้เป็นสารคู่ควบในยางธรรมชาติที่มีสารตัวเติมซิลิกา ได้มีการศึกษาแล้วก่อนหน้านี้ซึ่งค้นคว้าโดย Yagi *et al.* (2013) แต่สารประกอบไขปาล์มสเตียรีนที่เตรียมนั้นได้จากการใช้กรดไขมันซึ่งไม่ได้มาจากการใช้ไขปาล์มสเตียรีนเป็นสารตั้งต้น โดยพบว่าการกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้นเมื่อมีการใช้สารประกอบโมโนไขปาล์มสเตียรีนในยางธรรมชาติที่มีสารตัวเติมซิลิกา โดยไม่ได้ส่งผลกระทบต่อความหนืดของยางคอมพาวด์ และลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง นอกจากนี้ยังมีการศึกษาจาก Surya *et al.* (2013) โดยใช้อัลคาโนลาไมด์จากไขปาล์มสเตียรีนเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในยางธรรมชาติ ซึ่งอัลคาโนลาไมด์จะทำหน้าที่เป็นสารคู่ควบระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติ พบว่าอัลคาโนลาไมด์จากไขปาล์มสเตียรีนส่งผลให้ยางธรรมชาติที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีสมบัติมอดุลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็ง และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้น

3.4 การใช้สารลดแรงตึงผิวในวัสดุเชิงประกอบที่มีท่อนานโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม

การใช้สารลดแรงตึงผิวเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้เริ่มเข้ามามีบทบาทในเทคโนโลยีการเสริมแรงวัสดุเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนานโนฮาโลไซท์ โดย Guo *et al.* (2010) ได้แนะนำการใช้ 1-butyl-3-methyl-imiazolium hexafluorophosphate ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวแบบประจุลบ โดยเขาทำการเคลือบผิวท่อนานโนฮาโลไซท์ด้วยสารชนิดนี้ในสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเตตระไฮโดรฟิวเรน และพบว่า

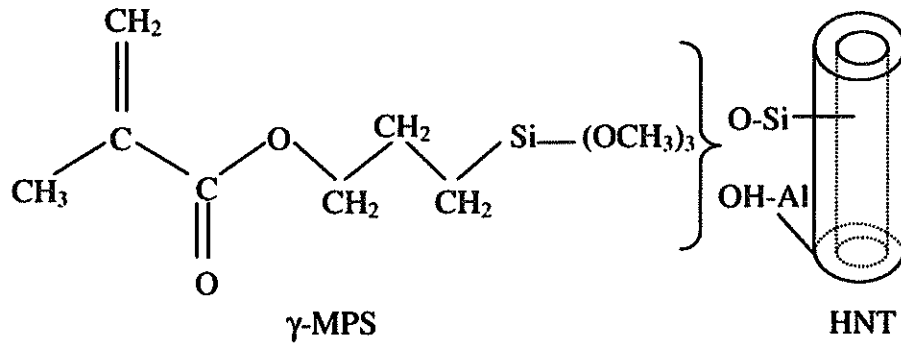
สามารถเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างท่อนานาไฮโดรเจลกับพอลิเมอร์ที่ใช้ โดยยืนยันจากสมบัติที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนของความต้านทานต่อแรงดึง และการวัลคาไนซ์ที่เร็วขึ้น สมบัติที่เพิ่มขึ้นดังกล่าวเกิดจากการที่สารลดแรงดึงผิวที่ใช้ ไปปรับปรุงการกระจายตัวและเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับท่อนานาไฮโดรเจลกับพอลิเมอร์ที่ใช้ ในอีกสองปีต่อมา Massaro *et al.* (2014) ได้ศึกษาการปรับสภาพผิวท่อนานาไฮโดรเจลโดยใช้สารลดแรงดึงผิวแบบประจุลบและแบบประจุบวกในระบบเดียวกัน ดังแบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 6 โดยสันนิษฐานว่าสารลดแรงดึงผิวที่เป็นประจุลบจะเข้าไปทำอันตรกิริยาข้างในท่อนานาไฮโดรเจลทำให้มีปริมาณประจุลบเพิ่มขึ้น ซึ่งพร้อมจะเข้าไปทำอันตรกิริยากับสารลดแรงดึงผิวที่เป็นประจุบวก โดยพบว่าทั้งระบบมีความสมดุลเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อการกระจายตัว และเพิ่มความเข้ากันได้ให้วัสดุเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนานาไฮโดรเจล ปัจจุบันการปรับสภาพผิวท่อนานาไฮโดรเจลโดยใช้สารลดแรงดึงผิวยังมีการค้นคว้าในวงแคบ ซึ่งยังคงเป็นประเด็นสำคัญที่จำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติม ไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์สารลดแรงดึงผิวใหม่ หรือแม้กระทั่งการศึกษาเพิ่มเติมสำหรับสารลดแรงดึงผิวที่ใช้อยู่หรือมีอยู่ในปัจจุบัน



รูปที่ 6 แบบจำลองลักษณะการดูดซับไอออนิกลิควิดบริเวณผิวภายนอกของท่อนานาไฮโดรเจล (Massaro *et al.*, 2014)

3.5 การประยุกต์ใช้ไฮเลนในการปรับปรุงสมบัติของท่อนานาไฮโดรเจล

Pasbakhsh *et al.* (2010) ได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้ไฮเลนในการปรับปรุงสมบัติของท่อนานาไฮโดรเจล โดยใช้เมทาคริลอกซีโพรพิล ไตรเมทอกซีไฮเลน เพื่อปรับปรุงการกระจายตัวของท่อนานาไฮโดรเจลในยางอีพิตีเอ็ม โดยการเตรียมการบดผสมยางอีพิตีเอ็มกับท่อนานาไฮโดรเจลที่ 0 5 10 และ 30 phr บนเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งซึ่งทำให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และมอดูลัสที่มีค่าสูงกว่ายางที่ผสมกับท่อนานาไฮโดรเจล แต่ส่งผลให้ระยะยืดจนขาดลดลงเล็กน้อย การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่าท่อนานาไฮโดรเจลชนิดที่มีการปรับปรุงมีการกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเลนเซชันระหว่างเมทาคริลอกซีโพรพิล ไตรเมทอกซีไฮเลนกับท่อนานาไฮโดรเจล นั้นแสดงดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPS) กับ Halloysite nanotube (HNT) (Pasbakhsh *et al.*, 2010)

3.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบัน อุตสาหกรรมการแปรรูปยางมีการเติบโตขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งการแปรรูปยางเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดต้องมีการใช้สารเติมแต่งสำหรับยางที่แตกต่างกันออกไป สารเติมแต่งที่ใช้ในยางนั้นมีวัตถุประสงค์เพื่อกระตุ้นการวัลคาไนซ์ เร่งการวัลคาไนซ์ ช่วยการแปรรูป และอื่น ๆ ขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้ผลิตภัณฑ์นั้น ๆ สารตัวเติมเป็นหนึ่งในสารเติมแต่งที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยางเป็นเวลานานหลายทศวรรษ การใช้สารตัวเติมในยางมีวัตถุประสงค์หลายอย่าง ได้แก่ เพื่อปรับปรุงกระบวนการผลิต ลดต้นทุนการผลิต และปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของวัสดุเชิงประกอบ

สารตัวเติมที่มีลักษณะอนุภาคหลากหลายรูปแบบถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมยางเพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของยาง โดยทั่วไปมักปรับปรุงสมบัติมอดุลัส และการเพิ่มความต้านทานต่อการขีดถูและการฉีกขาด การเพิ่มขึ้นของสมบัติมอดุลัสที่คาดว่าเป็นผลมาจากการเติมอนุภาคสารตัวเติมลงในเมทริกซ์ยางแล้ว ยังเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมอีกด้วย ลักษณะสัณฐานวิทยาของสารตัวเติม เช่น ขนาดอนุภาค โครงสร้าง และลักษณะพื้นผิวมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมรรถนะทางกายภาพของยาง อย่างไรก็ตาม สิ่งที่สำคัญที่สุดคือลักษณะพื้นผิว และตำแหน่งที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมี ซึ่งเป็นตัวกำหนดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับพอลิเมอร์ อันตรกิริยานี้เป็นตัวแปรสำคัญในการเสริมแรงของยาง และเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการทำความเข้าใจกลไกการเสริมแรงของยาง (Bokobza and Rapoport, 2001)

Kim and Jeong (2005) ได้ศึกษาการใช้เขม่าดำชนิดต่าง ๆ ในยางธรรมชาติ โดยศึกษาเขม่าดำขนาดเล็ก กลางและใหญ่ตามการแบ่งขนาดเขม่าดำตามมาตรฐาน ASTM D1765 ได้แก่ N330 N650 และ N990 ตามลำดับ ซึ่งได้ศึกษาอายุความล้าของยาง การสะสมความร้อนของยาง และสัณฐานวิทยาพื้นผิวแตกหักซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับกระบวนการและกลไกความล้าเหลวในยาง พบว่า เขม่าดำชนิด N650

เกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนในเมทริกซ์ยาง ทำให้ยางแตกหักได้ง่ายเมื่อได้รับแรงกระทำ ส่งผลให้ยางธรรมชาติที่มี N650 เป็นสารตัวเติมมีความทนทานต่อความล้าน้อยกว่า N330 และ N990 ตามลำดับ นอกจากนี้ ความร้อนสะสมในยางมีค่าลดลงเมื่อใช้เขม่าดำที่มีพื้นผิวขรุขระสูง โดย N330 มีพื้นผิวขรุขระสูงกว่า N990 และ N650 ตามลำดับ ต่อมา Rattanasom *et al.* (2007) ได้ศึกษาสมบัติการเสริมแรงของยางธรรมชาติเมื่อใช้สารตัวเติมร่วมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำ ใช้สารตัวเติมร่วมปริมาณ 50 phr โดยแปรปริมาณซิลิกาที่ 0 10 20 30 40 และ 50 phr ในขณะที่ใช้เขม่าดำปริมาณ 50 40 30 20 10 และ 0 phr ตามลำดับ พบว่า เขม่าดำและซิลิกาเป็นสารเคมีหลักที่ปรับปรุงการเสริมแรงให้ยาง ซึ่งการใช้ซิลิการ่วมกับเขม่าดำทำให้เพิ่มสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ได้ดี อย่างไรก็ตาม การใช้ซิลิกาและเขม่าดำในสัดส่วนที่เหมาะสม จะทำให้สมบัติของยางเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการขีดข่วน ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยแตก ความร้อนสะสมของยาง และความต้านทานต่อการหมุนของล้อยาง เป็นต้น จากผลการทดลองพบว่า สมบัติเชิงกลโดยรวมของยางวัลคาไนซ์ดีขึ้นเมื่อใช้ซิลิกาที่ 20 และ 30 phr นอกจากนี้ได้มีเปรียบเทียบการใช้เขม่าดำและท่อนาโนคาร์บอนในยางสไตรีนบิวทาไดอีนหรือยางเอสปีอาร์ (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) โดยใช้ระบบก้ำมะถันในการวัลคาไนซ์วัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิ 150 °Cพบว่า การใช้สารตัวเติมท่อนาโนคาร์บอนช่วยให้มอดุลัสและความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยไม่ทำให้ระยะผิดรูป ณ จุดขาดลดลงเมื่อเทียบกับการใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม อีกทั้งผลการทดลองลักษณะสัญญาณวิทยายังแสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเมทริกซ์ยางเอสปีอาร์ ซึ่งส่งผลให้สมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (De Falco *et al.*, 2007) การใช้สารตัวเติมอนุภาคนาโนชนิดเส้นใยหรือวัสดุที่มีลักษณะคล้ายท่อนั้น สามารถเสริมแรงวัสดุพอลิเมอร์ได้ดี เนื่องจากสารตัวเติมดังกล่าวมีพื้นที่ผิวและสัดส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (Aspect ratio, L/D) มากกว่าสารตัวเติมทั่วไป ทำให้สามารถยึดเกาะกับพื้นผิวของพอลิเมอร์ได้มากกว่า (Moniruzzaman and Winey, 2006; Du *et al.*, 2006)

ปัจจุบันการใช้ท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ได้รับความนิยมเพิ่มขึ้น เนื่องจากท่อนาโนฮาโลไซท์มีลักษณะเฉพาะ คือ มีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสูง มีการกระจายตัวที่ดี และมีการจัดเรียงตัวแบบพิเศษ ทำให้ท่อนาโนฮาโลไซท์สามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ให้กับพอลิเมอร์ได้ดี พื้นที่ภายในท่อ (Lumen space) ของท่อนาโนฮาโลไซท์มีความแข็งแรงมากพอที่จะทำให้ง่ายสอดแทรกและเกิดอันตรกิริยากันได้ (Pاسبakhsh *et al.*, 2010)

Rooj *et al.* (2010) ได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของการใช้ท่อนาโนฮาโลไซท์กับซิลิกาในยางธรรมชาติ พบว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและระยะผิดรูปจนขาดสูงกว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาอย่างมีนัยสำคัญ ต่อมา ได้มีการศึกษาการใช้ท่อนาโนฮาโลไซท์ในยางธรรมชาติโดย Ismail *et al.* (2011) โดยแปรปริมาณท่อนาโนฮาโลไซท์ตั้งแต่ 0-40 phr พบว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ให้ความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดที่ 20 phr ในขณะที่ระยะผิดรูปจนขาดลดลงตามการเพิ่มปริมาณท่อนาโนฮาโลไซท์ นักวิจัยกลุ่มเดียวกันยังมีการศึกษาเปรียบเทียบการใช้ยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR) เสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ พบว่าการใช้ท่อนาโนฮาโลไซท์ในยางธรรมชาติให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และระยะผิดรูปจนขาดดีกว่าอย่างชัดเจน (Ismail *et al.*, 2013)

ปัจจัยสำคัญที่จะเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของท่อนาโนฮาโลไซท์ในยางธรรมชาติ คือการควบคุมการกระจายตัวของท่อนาโนฮาโลไซท์ให้อยู่ในระดับที่ดี ป้องกันการเกิดการรวมตัวหรือการทำอันตรกิริยาซึ่งกันและกันของสารตัวเติม และการเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างท่อนาโนฮาโลไซท์และยางธรรมชาติ งานวิจัยด้านนี้จึงเป็นงานที่ทำหายเป็นอย่างมากที่จะศึกษาสารเพิ่มความเข้ากันได้และปริมาณที่เหมาะสมเพื่อได้สมบัติของวัสดุเชิงประกอบที่ดีที่สุด สมบัติการกระจายตัวที่ดีของท่อนาโนฮาโลไซท์ในพอลิเมอร์นั้นเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่ไซลอกเซน ซึ่งหมู่ทั้งสองจะมีอยู่ทั้งในส่วนของภายในและภายนอกท่อตามลำดับ (Pasbakhsh *et al.*, 2010) เป็นเหตุให้ท่อนาโนฮาโลไซท์มีแนวโน้มที่จะเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้การกระจายตัวด้อยลง อีกทั้งลดความเข้ากันได้ระหว่างท่อนาโนฮาโลไซท์และยางธรรมชาติอีกด้วย

การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ทำได้โดยการเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างท่อนาโนฮาโลไซท์กับยางธรรมชาติ วิธีการเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้ในปัจจุบันมีหลากหลายวิธีด้วยกัน เช่น การกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic Anhydride, MAH) ซึ่ง Pasbakhsh *et al.* (2009) รายงานว่า การใช้ยางที่กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์เติมลงไปในวัสดุเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์สามารถปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง และสมบัติเชิงกลอื่น ๆ ดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากส่วนของมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะเข้าไปทำอันตรกิริยากับบริเวณที่เป็นไฮดรอกซิลและไซลอกเซนในท่อนาโนฮาโลไซท์ ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาเพิ่มขึ้นตามลำดับ การปรับสภาพผิวท่อนาโนฮาโลไซท์ก็เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ใช้ปรับปรุงสมบัติของวัสดุประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ การศึกษาของ Pasbakhsh *et al.* (2010) ได้ศึกษาการปรับสภาพผิวท่อนาโนฮาโลไซท์ด้วยสารคู่ควบไซเลน โดยพบว่าการปรับสภาพผิวท่อนาโนฮาโลไซท์ก่อนการผสม ทำให้ท่อนาโนฮาโลไซท์ยึดเกาะได้ดีกับ

พอลิเมอร์และเพิ่มสมบัติเชิงกลต่อวัสดุประกอบต่อไป ภายหลังจากนั้น Ismail *et al.* (2013) ได้ศึกษาวิธีการผสมยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ในสภาวะการเตรียมที่แตกต่างกัน คือการเตรียมแบบสารละลายและแบบปกติ โดยเมื่อนำยางธรรมชาติมาละลายด้วยโทลูอีน แล้วผสมท่อ นาโนฮาโลไซท์ในขณะที่ยางธรรมชาติอยู่ในรูปสารละลาย พบว่าการกระจายตัวของท่อนาโนฮาโลไซท์ใน ยางธรรมชาติดีขึ้น อีกทั้งยังให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นอีกด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับกรรมผสมท่อนาโนฮาโลไซท์แบบ ปกติ

นอกจากนี้ ยังมีการนำกรดซอร์บิกและกรดเมทาคริลิกมาประยุกต์ใช้เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับ ท่อนาโนฮาโลไซท์ในยางเอสปีอาร์ งานวิจัยศึกษาโดย Guo *et al.* (2008 และ 2009) รายงานว่าวัสดุเชิง ประกอบมีสมบัติดีขึ้น โดยระบุว่าทั้งกรดซอร์บิกและกรดเมทาคริลิก สามารถเกิดเป็นซิงค์ไดเมทาคริเลท กับยางเอสปีอาร์ และเกิดการดูดซับบริเวณความเป็นรูพรุนของท่อนาโนฮาโลไซท์ ส่งผลให้สมบัติเชิงกลดี ขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ต่อมา Zhang *et al.* (2012) ได้ศึกษาอิทธิพลของการปรับสภาพผิวท่อนาโนฮาโลไซท์ ด้วยกรดซัลฟิวริกต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงฟิสิกส์ และลักษณะรูพรุนของท่อนาโนฮาโลไซท์ พบว่ากรด ซัลฟิวริกทำปฏิกิริยากับท่อนาโนฮาโลไซท์ทั้งภายในและผิวท่อ ทำให้ท่อนาโนฮาโลไซท์มีพื้นที่ผิวและ ปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับสารมากขึ้น

ในปัจจุบันแนวโน้มการใช้วัสดุที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยด้านพอลิเมอร์มี เพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ โดยมีการนำผลิตภัณฑ์ธรรมชาติมาประยุกต์ใช้เป็นสารตัวเติมในวัสดุพอลิเมอร์ต่าง ๆ เช่น เส้นใยปอ เส้นใยสับปะรด เส้นใยจากมะพร้าว ป่านศรนารายณ์ ชีเลื่อย เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการนำ น้ำมันพืชจากถั่วเหลือง หรือแม้กระทั่งน้ำมันปาล์มมาใช้เป็นสารช่วยในกระบวนการแปรรูป สารช่วยใน กระบวนการผสม และเป็นสารกระตุ้นการวัลคาไนซ์ในยางได้อีกด้วย (Ismail and Anuar, 2000) น้ำมัน ปาล์มเป็นผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยด้านยางและพอลิเมอร์ ดังที่ Sahakaro and Beraheng (2011) ได้ศึกษาการใช้ไขมันจากธรรมชาติเพื่อใช้ในกระบวนการแปรรูปยาง ทดแทนการใช้ไขมันเติมที่มีพอลิอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนปริมาณสูง ซึ่งเป็นพิษต่อร่างกายและ สิ่งแวดล้อม โดยเปรียบเทียบการใช้ไขมันถั่วเหลืองอีพอกซิไดซ์ น้ำมันปาล์มอีพอกซิไดซ์ และน้ำมันอะโร มาติกแบบดั้งเดิมในกระบวนการแปรรูปยางสามชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติ ยางเอสปีอาร์ และยางเบลนด์ ระหว่างยางธรรมชาติและยางเอสปีอาร์ และใช้เขม่าดำชนิด HAF ปริมาณ 60 phr เป็นสารตัวเติม พบว่า การใช้ไขมันปาล์มอีพอกซิไดซ์ให้สมบัติการวัลคาไนซ์ ได้แก่ ความแตกต่างของค่าทอร์ก เวลาสกอซ และ เวลาการวัลคาไนซ์ รวมถึงสมบัติความแข็ง โมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะผิดรูป ณ จุดขาด และ การกระจายตัวของสารตัวเติมใกล้เคียงกับการใช้ไขมันอะโรมาติกแบบดั้งเดิม นอกจากนี้ การใช้น้ำมัน

ปาล์มอียิปต์ยังให้ความต้านทานต่อการขุดกัดกว่าน้ำมันอะโรมาติกอีกด้วย ต่อมาในปี 2015 Boontawee *et al.* ได้เปรียบเทียบการใช้ไขมันอะโรมาติกแบบดั้งเดิมและน้ำมันเบนซิลเอสเทอร์ที่เตรียมจากน้ำมันพืช ได้แก่ น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม และน้ำมันถั่วเหลือง เพื่อเป็นน้ำมันช่วยแปรรูปในยางเอสปีอาร์ที่มีเขม่าดำเป็นสารตัวเติม พบว่าพลังงานที่ใช้ในกระบวนการแปรรูปยางลดลงเมื่อใช้น้ำมันเบนซิลเอสเทอร์ แต่การกระจายตัวของเขม่าดำเทียบเท่ากับการใช้น้ำมันอะโรมาติกแบบดั้งเดิม

ไซปาล์มสเตียรินเป็นผลิตภัณฑ์รองจากการกลั่นน้ำมันปาล์ม มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งกึ่งของเหลวที่อุณหภูมิห้อง มีกรดไขมันกับไตรกลีเซอไรด์ในปริมาณสูง โดยจำนวนอะตอมของคาร์บอนในส่วนของสายโซ่โมเลกุลที่ไม่มีขั้วเป็นปัจจัยสำคัญที่จะกำหนดความสามารถในการละลายของกรดไขมันในยางธรรมชาติ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำไซปาล์มสเตียรินเป็นสารตั้งต้น มาดัดแปลงโมเลกุลโดยทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอมีน ทำให้ได้สารประกอบชนิดใหม่ที่เรียกว่าแอลคานอลเอไมด์ การนำแอลคานอลเอไมด์มาประยุกต์ใช้เป็นสารคู่ควบในยางธรรมชาติที่มีสารตัวเติมซิลิกา ได้มีการศึกษาแล้วก่อนหน้านี้ ซึ่งค้นคว้าโดย Yagi *et al.* (2013) แต่สารประกอบแอลคานอลเอไมด์ที่เตรียมนั้นได้จากการใช้กรดไขมันซึ่งไม่ได้มาจากการใช้ไซปาล์มสเตียรินเป็นสารตั้งต้น โดยพบว่าการกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้นเมื่อมีการใช้สารประกอบโมโนแอลคานอลเอไมด์ในยางธรรมชาติที่มีสารตัวเติมซิลิกา โดยไม่ได้ส่งผลกระทบต่อความหนืดของยางคอมพาวนด์และลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง ในปีเดียวกัน Surya *et al.* (2013) ก็ได้มีการศึกษาในทำนองเดียวกัน โดยพบว่าเวลาสกอชและเวลาการวัลคาไนซ์ของยางสั้นลง ในขณะที่ความแตกต่างของค่าทอร์ค มอดุลัส ความต้านทานแรงดึง ความแข็ง และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสูงขึ้น โดยการใช้อัลคานอลเอไมด์ปริมาณเพียง 5 phr สามารถให้สมบัติของยางที่ดีที่สุด นอกจากแอลคานอลเอไมด์จะทำหน้าที่เป็นสารคู่ควบให้กับสารตัวเติมซิลิกากับยางธรรมชาติแล้ว แอลคานอลเอไมด์ยังทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสมสารตัวเร่ง และเพิ่มการกระจายตัวให้กับซิลิกาในยางธรรมชาติได้อีกด้วย

อย่างที่ได้อธิบายมาแล้วข้างต้น วิธีการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างฟอโนนาโนไฮโลไซท์กับพอลิเมอร์นั้นได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ โดยมีวิธีการที่หลากหลายและแตกต่างกันออกไป การใช้อัลคานอลเอไมด์จากไซปาล์มสเตียรินในยางธรรมชาติเชิงประกอบเสริมแรงด้วยฟอโนนาโนไฮโลไซท์ถือว่าเป็นงานวิจัยที่ใหม่ เนื่องจากยังมีการศึกษาอีกหลายด้านที่ยังไม่มีรายงาน การใช้ไซปาล์มสเตียรินที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้น ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แอลคานอลเอไมด์ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในสูตรยางที่มีสารตัวเติมฟอโนนาโนไฮโลไซท์เป็นงานวิจัยที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เพราะด้วยลักษณะเฉพาะของแอลคานอลเอไมด์ที่มีลักษณะเป็นไข ผนวกกับพื้นผิวทางเคมีที่มีการดัดแปลงโครงสร้าง

จึงทำให้แอลคานอลเอไมด์มีคุณสมบัติพิเศษในการเพิ่มความเข้ากันได้ และปรับปรุงการกระจายตัวของท่อนานาไฮโดรไลโซไฟในยางธรรมชาติได้ดี

4. วิธีการทดลอง

4.1 สารเคมี

4.1.1 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารเสริมสภาพเข้ากันได้จากไฮปาล์มสเตียริน

4.1.1.1 ไฮปาล์มสเตียริน

ไฮปาล์มสเตียรินเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแยกไขมันส่วนชั้นออกจากร้ำมันปาล์ม เป็นของแข็งสีขาวเมื่ออยู่ในอุณหภูมิห้อง มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมไฮปาล์มสเตียรินดัดแปร เพื่อช่วยปรับปรุงการกระจายตัวและความเข้ากันได้ระหว่างสารตัวเติมกับยางธรรมชาติ ผลิตโดยบริษัท ชุมพรอุตสาหกรรมปาล์มน้ำมัน จำกัด (มหาชน)

4.1.1.2 ไดเอทานอลามีน (Diethanolamine, DEA)

ไดเอทานอลามีนเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุล $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ น้ำหนักโมเลกุล 105.14 กรัมต่อโมล ลักษณะทางกายภาพของไดเอทานอลามีนเป็นของเหลวข้นหนืด ไม่มีสี มีกลิ่นแอมโมเนียเล็กน้อย มีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 11 (ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส) จุดหลอมเหลว $28\text{ }^\circ\text{C}$ จุดเดือด $269\text{ }^\circ\text{C}$ และจุดวาบไฟ $176\text{ }^\circ\text{C}$ ไดเอทานอลามีนมีความหนาแน่น 1.10 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความบริสุทธิ์ของสาร (Assay) เท่ากับ 98.5 ถึง 101.5 เปอร์เซ็นต์ ใช้เป็นสารคู่ปฏิกิริยาในการเตรียมไฮปาล์มสเตียรินดัดแปร ยี่ห้อ Ajax Finechem ผลิตโดยบริษัท Nuplex Industries (Aust) Pty, Ltd. ประเทศออสเตรเลีย

4.1.1.3 โซเดียมเมททอกไซด์ (Sodium methoxide)

โซเดียมเมททอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว มีกลิ่นรุนแรง มีความสามารถในการละลายน้ำ สูตรโมเลกุล CH_3NaO น้ำหนักโมเลกุล 54.02 กรัมต่อโมล มีค่าความเป็นกรดต่างประมาณ 9 ถึง 10 จุดหลอมเหลว $687\text{ }^\circ\text{C}$ มีความหนาแน่น 1.30 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ $20\text{ }^\circ\text{C}$ ความบริสุทธิ์ของสาร 95 เปอร์เซ็นต์ โซเดียมเมททอกไซด์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมไฮปาล์มสเตียรินดัดแปร ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

4.1.1.4 เมทานอล (Methanol)

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ (Methanol or methyl alcohol) มีสูตรโมเลกุลคือ CH_3OH น้ำหนักโมเลกุล 32.04 กรัมต่อโมล เป็นของเหลวไม่มีสี เป็นพิษ มีกลิ่น ติดไฟได้ ระเหยง่าย ความหนาแน่น 0.792 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว $-97\text{ }^{\circ}\text{C}$ จุดเดือด $64.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถละลายได้ในน้ำ เมทานอลใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับโซเดียมเมททอกไซด์ในการเตรียมโซปาล์มสเตียเรียดัดแปร ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา

4.1.1.5 ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether)

ไดเอทิลอีเทอร์เป็นสารเคมีสำหรับการวิเคราะห์ สามารถใช้สกัด (Extract) สารประกอบที่ละลายในของผสมได้ สารนี้ไม่ละลายน้ำแต่ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ สูตรโมเลกุล $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ น้ำหนักโมเลกุล 74.12 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น 0.713 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เป็นของเหลว ไม่มีสี มีกลิ่นฉุน มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ $-116.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ จุดเดือด $34.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ และจุดวาบไฟ $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีสมบัติไวไฟ ซึ่งไอระเหยไวไฟสูงมาก ไดเอทิลอีเทอร์ใช้สกัดแยกสารประกอบเอไมด์ออกจากกลีเซอรอล ผลิตโดย PanReac AppliChem ITW ประเทศสหรัฐอเมริกา

4.1.1.6 สารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัว (Saturated sodium chloride solution)

โซเดียมคลอไรด์เป็นสารประกอบเคมี สูตรโมเลกุล NaCl น้ำหนักโมเลกุล 58.44 กรัมต่อโมล ลักษณะทางกายภาพเป็นผลึกแข็งสีขาว ไม่มีกลิ่น ความหนาแน่น 2.16 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จุดหลอมเหลว $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ จุดเดือด $1,465\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความสามารถละลายได้ในน้ำ 35.9 กรัมต่อ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ที่ 25 องศาเซลเซียส) สารละลายอิ่มตัวโซเดียมคลอไรด์ประกอบด้วยน้ำเป็นตัวทำละลายและโซเดียมคลอไรด์เป็นตัวถูกละลาย โดยสารละลายที่ได้มีตัวถูกละลายอยู่เต็มที่จนไม่สามารถละลายได้อีกแล้ว ณ อุณหภูมินั้น ใช้สารละลายอิ่มตัวโซเดียมคลอไรด์เพื่อตุน้ำออกหลังจากสกัดสารประกอบเอไมด์ด้วยไดเอทิลอีเทอร์

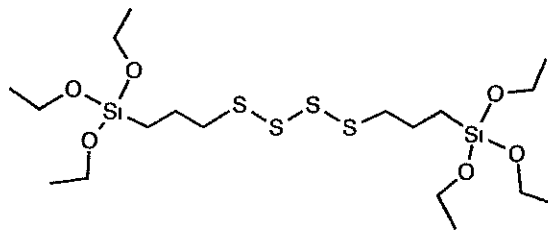
4.1.1.7 โซเดียมซัลเฟต แอนไฮดรัส (Anhydrous sodium sulphate)

โซเดียมซัลเฟต แอนไฮดรัสเป็นสารประกอบอนินทรีย์ในรูปแบบที่ไม่มีโมเลกุลน้ำเจือปน สามารถละลายในน้ำได้ 139 กรัมต่อ 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ที่ 20 องศาเซลเซียส) โดยสามารถละลายได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น มีสูตรโมเลกุล Na_2SO_4 น้ำหนักโมเลกุล 142.04 กรัมต่อโมล มีความหนาแน่น 2.664

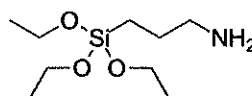
กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ความบริสุทธิ์ของสาร 99.5 เปอร์เซ็นต์ ใช้โซเดียมซิลเฟต แอนไฮดรัสเพื่อ
กำจัดน้ำออกจากสารประกอบเอไมด์ ผลิตโดย RFCL Limited ประเทศอินเดีย

4.1.1.8 สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent)

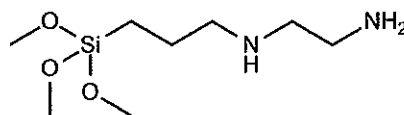
สารคู่ควบไซเลน บิส 3-ไตรเอทอกซีไซลิลโพรพิลเตตราซัลไฟด์ (Bis[3-(Triethoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide, TESPT) 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (3 Aminopropyl)Triethoxysilane, APTES) เอ็น-3-ไตรเมทอกซีไซลิลพโรพิลเอทิลีนไดเอมีน (N-[3-ซ (Trimethoxysilyl) Propyl]Ethylenediamine, AEAPTMS) และไวนิลไตรเมทอกซีไซเลน (Vinyltrimethoxysilane, VTMS) ใช้สำหรับปรับสภาพผิวท่อนานาไฮไลซ์เพื่อเพิ่มอันตรกิริยา ระหว่าง ท่อนานาไฮไลซ์และยางธรรมชาติ สารคู่ควบไซเลน TESPT APTES AEAPTMS และ VTMSมีความ ถ่วงจำเพาะเท่ากับ 1.080 0.946 1.028 และ 0.903 ตามลำดับ ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศ เยอรมนี สูตรโครงสร้างโมเลกุลแสดงในรูปที่ 8-11 และน้ำหนักโมเลกุลของสารคู่ควบไซเลนแสดงใน ตารางที่ 3



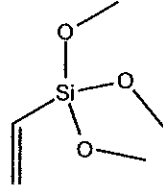
รูปที่ 8 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ TESPT



รูปที่ 9 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ APTES



รูปที่ 10 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ AEAPTMS



รูปที่ 11 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ VTMS

ตารางที่ 3 ข้อมูลของสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ

Silane types	Chemical formula	Mw (g/mol)
Bis[3 - (Triethoxysilyl)Propyl]Tetrasulfide (TESPT)	$C_{18}H_{42}O_6S_4Si_2$	538.95
3-Aminopropyl)Triethoxysilane (APTES)	$C_9H_{23}NO_3Si$	221.37
(N-[3-(Trimethoxysilyl)Propyl] Ethylenediamine, AEAPTMS)	$C_8H_{22}N_2O_3Si$	222.36
Vinyltrimethoxysilane (VTMS)	$C_5H_{12}O_3Si$	148.23

4.1.2 สารเคมีที่ใช้เตรียมยางคอมพาวนด์

4.1.2.1 ยางแผ่นรมควัน (Ribbed Smoked Sheets, RSS)

ยางแผ่นรมควันที่ใช้คือยางแผ่นรมควันชั้น 3 (RSS 3) ซึ่งมีลักษณะแผ่นยางต้องแห้ง สีอาจไหม้ มีฟองอากาศเล็กๆ มีเศษผงสิ่งสกปรก หรือเศษเปลือกต้นยางที่กรีดปะปนอยู่ปริมาณเล็กน้อยได้ แต่ต้องไม่มีรอยพุพอง ไม่มีเม็ดทราย ไม่มีจุดรมควันไม่แห้ง หรือจุดเหนียวบนยางแผ่น ยางอาจมีสีคล้ำบ้าง แต่ต้องมีสีที่บจงดำ ยางแผ่นรมควันใช้เป็นเมทริกซ์ในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบแทนการใช้ยางแท่ง (STR) เนื่องจากกระบวนการผลิตยางแท่งมีการปนเปื้อนของน้ำมันและสิ่งสกปรกซึ่งจะมีผลต่อการศึกษาการใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้จากไซปาล์มสเตียรินที่มีกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์เป็นองค์ประกอบ ยางแผ่นรมควันชั้น 3 ผลิตโดยสหกรณ์สวนยางโคกพันต้น อำเภอแม่ลาน จังหวัดปัตตานี

4.1.2.2 ท่อนานาไฮโลไซต์ (Halloysite Nanotubes, HNT)

ท่อนานาไฮโลไซต์มีพื้นฐานวิทยาศาสตร์เป็นท่อกลวงขนาดเล็กมาก แสดงดังรูปที่ 3.5 ความยาวตั้งแต่ 0.5 ถึง 1.2 ไมครอน เส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 15 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกประมาณ 50 นาโนเมตร มีลักษณะเป็นผงสีขาว ใช้เป็นสารตัวเติมอนินทรีย์ที่ใช้ในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโน มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ โดยที่ $n=0$ หรือ 2 ท่อนานาไฮโลไซต์ที่

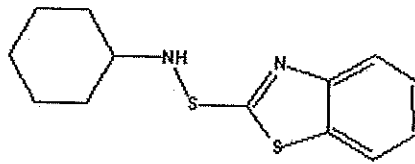
ใช้เป็นท่อกลวง โดยมีอนุภาคกลมปนอยู่เล็กน้อย ผลิตโดยบริษัท Imerys Tableware Asia Limited ประเทศนิวซีแลนด์

4.1.2.3 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO)

ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีน้ำหนักโมเลกุล 81.41 กรัมต่อโมล ความหนาแน่น 5.57 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร อุณหภูมิละลายตัวที่ 1,975 °C ใช้เป็นสารกระตุ้นในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน เกรดที่ใช้คือ White seal ผลิตโดยบริษัท Global Chemical Co., Ltd. ประเทศไทย

4.1.2.4 เอนไซโคลเฮกซิล-2-เบนโซไทอาซิลซัลฟิनाไมด์ (N-Cyclohexyl-2-Benzothiazyl Sulphenamide, CBS)

สารมีลักษณะเป็นผงสีเขี้ยว ใช้เป็นสารตัวเร่งในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน มีจุดหลอมเหลว 56 °C น้ำหนักโมเลกุล 264 กรัมต่อโมล และมีความถ่วงจำเพาะ 1.125 ผลิตโดยบริษัท Flexsys America L.P. รัฐเวสต์เวอร์จิเนีย ประเทศสหรัฐอเมริกา



รูปที่ 12 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของเอนไซโคลเฮกซิล-2-เบนโซไทอาซิลซัลฟิनाไมด์ (N-Cyclohexyl-2-Benzothiazyl Sulphenamide, CBS)

4.1.2.5 กำมะถัน (Sulphur)

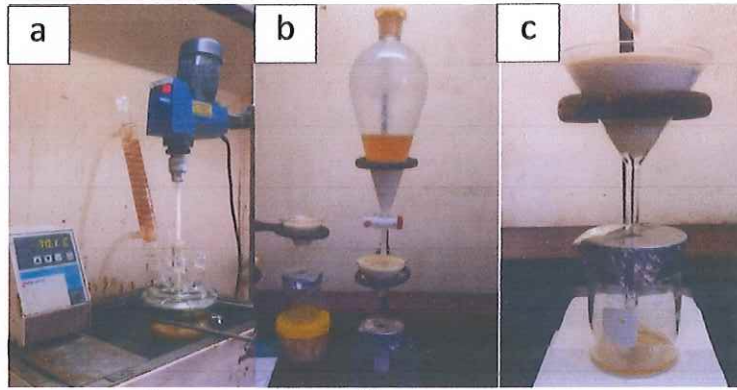
กำมะถันมีลักษณะเป็นผงสีเหลือง มีสูตรโมเลกุล คือ S₈ มีจุดหลอมเหลว 115.21 °C ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Siam Chemical Co., Ltd. ประเทศไทย

4.1.2.6 ไซปาล์มสเตียรินดัดแปร (Modified Palm Stearin, MPS)

ไฮปาล์มสเตียรินดัดแปรได้จากการสังเคราะห์จากไฮปาล์มสเตียรินทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของเอมีน เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง มีสีขาวอมเหลือง มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง ความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 0.98 ถึง 1.2 ใช้เป็นสารช่วยปรับปรุงการกระจายตัวและความเข้ากันได้ระหว่างท่อนานาไฮโดรเจลกับยางธรรมชาติ

4.2 การเตรียมไขปาล์มสเตียรีนดัดแปร

ไขปาล์มสเตียรีนดัดแปร เตรียมได้ตามขั้นตอนที่ดัดแปลงจาก *Adewuyi et al., (2012)* และ *Surya et al., (2013)* ซึ่งปฏิกิริยาดำเนินด้วยชุดปฏิกรณ์และเครื่องกวนสารที่ความดันบรรยากาศ โดยละลายสารตัวเร่งโซเดียมเมททอกไซด์ในสารตัวเร่งเมทานอล ก่อนเทลงในชุดปฏิกรณ์ที่มีไขปาล์มสเตียรีนบรรจุอยู่ นำชุดปฏิกรณ์ลงอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิคงที่ที่ 70 องศาเซลเซียส พร้อมต่อเข้ากับใบพัดกวนสาร ค่อย ๆ กวนสารผสมทั้งหมดที่ความเร็วใบพัด 90 รอบต่อนาที เมื่อไขปาล์มสเตียรีนเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวหนืด ค่อย ๆ เติมไดเอททานโกลามีนซึ่งเป็นสารคู่ปฏิกิริยาของไขปาล์มสเตียรีนผ่านกรวยหยด (ไขปาล์มสเตียรีน 1 โมล มีปริมาณเทียบเท่า 3 โมลของไดเอททานโกลามีน) เริ่มจับเวลาการทำปฏิกิริยาเมื่อเติมไดเอททานโกลามีนโดยกวนสารผสมอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิคงที่ 70 องศาเซลเซียส เมื่อครบเวลาการทำปฏิกิริยาแล้ว นำชุดปฏิกรณ์ออกจากอ่างน้ำร้อนแล้วทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นใช้ไดเอทิลอีเทอร์สกัดสารผสมที่ได้ในกรวยแยก ปล่อยให้เกิดการแยกชั้นจนสมบูรณ์ระหว่างผลิตภัณฑ์ที่ได้หรือเอไมด์กรดไขมัน (Fatty acid amide) และกลีเซอรอล (Glycerol) โดยส่วนบนคือเอไมด์กรดไขมันซึ่งละลายอยู่ในไดเอทิลอีเทอร์ และส่วนล่างคือกลีเซอรอลซึ่งไม่ละลายในไดเอทิลอีเทอร์และมีความหนาแน่นสูงกว่าไดเอทิลอีเทอร์ ไขส่วนที่ต้องการลงในบีกเกอร์โดยกรองผ่านสำลี ขั้นตอนนี้สารละลายไดเอทิลอีเทอร์ซึ่งเป็นของเหลวจะไหลผ่านกรวยแยกลงมา ก่อนกลีเซอรอลที่มีลักษณะเป็นไข เมื่อขจัดส่วนกลีเซอรอลออกหมดแล้ว นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งละลายอยู่ในไดเอทิลอีเทอร์ไปสกัดในกรวยแยกอีกครั้งด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัวเพื่อตุน้ำออก ก่อนนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกำจัดน้ำที่อาจมาจากสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัวออกอีกครั้งเพื่อทำให้สารที่ได้บริสุทธิ์ด้วยโซเดียมซัลเฟต แอนไฮดรัส จากนั้นระเหยไดเอทิลอีเทอร์ด้วยชุดเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุน จะได้เอไมด์กรดไขมันหรือไขปาล์มสเตียรีนดัดแปร (Modified Palm Stearin, MPS) ที่มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง มีสีขาวอมเหลือง ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะถูกเก็บไว้ในโถแก้วดูตูดความชื้น ก่อนนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติและท่อนานาไฮโลไซท์ รวมถึงนำไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อยืนยันผลต่อไป ลักษณะการเตรียมไขปาล์มสเตียรีนดัดแปรแสดงในรูปที่ 13



รูปที่ 13 (a) ชุดปฏิกรณ์ในอ่างน้ำร้อน (b) การแยกชั้นของสารผสม และ (c) การกรองแยกกลีเซอรอล (ในกรวยกรอง) และสารละลายไดเอทิลอีเทอร์ (ในปีกเกอร์) ผ่านสำลี

4.3 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมท่อนานาไฮโลไซท์ต่อสมบัติของยางธรรมชาติ

ตารางที่ 4 แสดงถึงปริมาณยางและสารเคมีที่ใช้ในการศึกษานี้ โดยทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดชนิดบราเวนเดอร์ พลาสติกคอเดอร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ความจุปริมาตรห้องเสื้อ (fill factor) เท่ากับ 0.8 ของปริมาตรความจุห้องผสม ทั้งนี้ลำดับการผสมและเวลาการผสมแสดงดังตารางที่ 5 หลังจากผสมสารเติมแต่งในยางเสร็จ นำยางคอมพาวนด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์เพื่อหาค่าทอร์ค เวลาสกอร์ช (t_{s1}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{c90}) ตามมาตรฐาน ASTM: D2084 นำยางคอมพาวนด์ไปขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดเบ้าที่อุณหภูมิ 150°C ตามเวลาที่ได้ทดสอบจากเครื่องรีโอมิเตอร์ หลังจากขึ้นรูปเรียบร้อยแล้ว นำยางวัลคาไนซ์ไปเก็บที่อุณหภูมิห้องไม่น้อยกว่า 24 ชม. เพื่อให้ยางคงรูปสมบูรณ์ก่อนที่จะนำไปทดสอบยางวัลคาไนซ์ต่อไป

ตารางที่ 4 สูตรที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณของท่อนานาไฮโลไซท์ต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

Ingredients	Amount (phr)
RSS 3	100.0
Zinc oxide	5.0
Stearic acid	1.0
CBS	1.9
Sulfur	2.0
HNT	0, 2.5, 5, 7.5 and 10

ตารางที่ 5 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมี

Ingredients	Mixing time (Min)
RSS 3	1
Stearic acid	0.5
ZnO	0.5
HNT	3
CBS	1
Sulphur	1
Total	7

การทดสอบยางวัลคาไนซ์ จะประกอบไปด้วยการทดสอบหาค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดตามมาตรฐาน ASTM: D 412 และความต้านทานต่อการฉีกขาดตามมาตรฐาน ASTM: D 524 และวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนไปของยางวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในส่วนของการวิเคราะห์แบบละเอียดเพิ่มเติม ได้แก่ การวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัตด้วยเครื่อง Rubber Process Analyzer (RPA)

4.4 การศึกษาผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานโอไฮลไฮท์เป็นสารตัวเติม

การเตรียมยางคอมพาวนด์ของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติและท่อนานโอไฮลไฮท์เตรียมได้โดยนำท่อนานโอไฮลไฮท์มาผสมกับยางธรรมชาติ ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรและสารเติมแต่งอื่น ๆ โดยแปรปริมาณของไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรที่ 0 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 phr ปริมาณท่อนานโอไฮลไฮท์เท่ากับ 10 phr ดังตารางที่ 6 และ 7 ตามลำดับ ซึ่งจากตารางที่ 6 จะเห็นว่าไม่มีการใช้กรดสเตียริก (Stearic acid) เป็นสารกระตุ้นการวัลคาไนซ์ร่วมกับซิงค์ออกไซด์ เนื่องจากการมีกรดไขมันปริมาณสูงในไซปาล์มสเตียรีนตัดแปร ทำให้สามารถนำไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรมาประยุกต์ใช้เป็นสารกระตุ้นในยางธรรมชาติได้ดี โดยพบว่าอัตราการวัลคาไนซ์ดีขึ้น และดีเทียบเท่ากับการใช้กรดสเตียริก ยางคอมพาวนด์เตรียมด้วยเครื่องบดผสมแบบปิดชนิดบราเวนเดอร์ พลาสติกคอคเตอร์ ขนาดความจุของห้องผสม 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดของเบทซีใช้ค่าความจุหรือ Fill factor เท่ากับ 0.8 ที่ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการบดผสมยางกับสารเคมีเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ลำดับและเวลาการผสมแสดงดังตารางที่ 7 หลังจากผสมสารเติมแต่งในยางเรียบร้อยแล้ว นำยางคอมพาวนด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะ

การวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์เพื่อหาค่าทอร์ก เวลาสกอช (t_{S1}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{C90}) ตามมาตรฐาน ASTM D2084 นำยางคอมพาวนด์ไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดเบ้าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสตามเวลาที่ได้ทดสอบจากเครื่องรีโอมิเตอร์ หลังจากขึ้นรูปเรียบร้อยแล้ว นำยางวัลคาไนซ์ไปเก็บที่อุณหภูมิห้องไม่น้อยกว่า 24 ชั่วโมง เพื่อให้ยางคงรูปสมบูรณ์ก่อนที่จะนำไปทดสอบสมบัติของยางวัลคาไนซ์ต่อไป

ตารางที่ 6 สูตรยางคอมพาวนด์ที่ใช้ในการศึกษาปริมาณโซลฟัมสเตียรีนดัดแปรในยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยท่อนานาไฮโดรไลไซท์

Ingredients	Quantity (phr)					
	M0	M0.5	M1	M1.5	M2	M2.5
RSS 3	100	100	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5
HNT	10	10	10	10	10	10
MPS	0	0.5	1	1.5	2	2.5
CBS	2	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2	2

ตารางที่ 7 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมี

Operations	Time (min)
Mastication of rubber	1.0
Addition of zinc oxide	0.5
Addition of HNT* with MPS	3.0
Addition of CBS	1.0
Addition of sulfur	1.0
Total	6.5

4.5 การศึกษาผลของการใช้โซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดหรือไซเลนต่อสมบัติของยางธรรมชาติ

ในการศึกษาแบ่งการศึกษาออกเป็น 2 หัวข้อย่อย คือการเติมไอออนิกลิควิด และสารคู่ควบไซเลน ในการศึกษาการเติมไอออนิกลิควิดในยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์นั้นจะใช้สูตร ดังแสดงในตารางที่ 8 ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดชนิดบราเวนเดอร์ พลาสติกคอคเตอร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ความจุปริมาตรห้องเสื่อ (fill factor) เท่ากับ 0.8 ของปริมาตรความจุห้องผสม ทั้งนี้ลำดับการผสม และเวลาการผสมแสดงดังตารางที่ 9 หลังจากผสมสารเติมแต่งในยางเรียบร้อยแล้ว นำยางคอมพาวนด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์เพื่อหาค่าทอร์ค เวลาสกออร์ช (t_{s1}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{c90}) ตามมาตรฐาน ASTM: D2084 นำยางคอมพาวนด์ไปขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดเบ้าที่อุณหภูมิ 150°C ตามเวลาที่ได้ทดสอบจากเครื่องรีโอมิเตอร์ หลังจากขึ้นรูปเรียบร้อยแล้ว นำยางวัลคาไนซ์ไปเก็บที่อุณหภูมิห้องไม่น้อยกว่า 24 ชม. เพื่อให้ยางคงรูปสมบูรณ์ก่อนที่จะนำไปทดสอบยางวัลคาไนซ์ต่อไป

ตารางที่ 8 สูตรที่ใช้ในการศึกษาผลของการใช้โซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม

Ingredients	Quantity (phr)			
	1	2	3	4
STR 5L	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
HNT	10	10	10	10
MPS	1	1	1	1
Ionic Liquid	0	1	3	5
CBS	2	2	2	2
Sulfur	2.0	2.0	2.0	2.0

ตารางที่ 9 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมีในการศึกษาผลของการใช้โซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด

Ingredients	Mixing time (Min)
STR 5L	1
MPS	0.5

Ingredients	Mixing time (Min)
ZnO	0.5
HNTs + IL	3
CBS	1
Sulphur	1
Total	7

การศึกษานี้เป็นการศึกษาการใช้ไฮปาล์มสเตียรีนดัดแปรร่วมกับสารควบไซเลนต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนไฮไลโซท์เป็นสารตัวเติม สารควบไซเลนที่ใช้ ได้แก่ TESPT APTEs AEAPTMS และ VTMS ซึ่งปริมาณสารควบไซเลนที่ใช้คำนวณโดยให้สารควบไซเลนแต่ละชนิดมีจำนวนหมู่อัลคอกซีเท่ากัน ซึ่งใช้ปริมาณเท่ากับ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของท่อนานาโนไฮไลโซท์ โดยเลือกรูปแบบของท่อนานาโนไฮไลโซท์และปริมาณของไฮปาล์มสเตียรีนดัดแปรที่ให้สมบัติของยางคอมพาวนด์และยางวัลคาไนซ์ที่ดีที่สุดจากการศึกษาก่อนหน้านี้ นำท่อนานาโนไฮไลโซท์มาผสมกับยางธรรมชาติและสารเติมแต่งอื่น ๆ ในปริมาณที่แสดงดังตารางที่ 10 ด้วยเครื่องบดผสมแบบปิดชนิดบราเบนเดอร์ พลาสติกเคเดอร์ ขนาดความจุของห้องผสม 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดของแบทช์ใช้ค่าความจุหรือ fill factor เท่ากับ 0.8 ที่ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการบดผสมยางกับสารเคมีเท่ากับ 110 องศาเซลเซียส ซึ่งต่างจากการทดลองก่อนหน้านี้ที่ใช้อุณหภูมิทั่วไปในการบดยางธรรมชาติคือ 50 องศาเซลเซียส เพื่อต้องการให้สารควบไซเลนสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮลาไนเซชัน (Silanization) กับท่อนานาโนไฮไลโซท์ได้ระหว่างบดผสมในส่วนของลำดับและเวลาการผสมแสดงดังตารางที่ 11 โดยที่ก้ามะถันถูกเติมบนเครื่องบดผสมยางสองลูกกลิ้ง เนื่องจากอุณหภูมิภายในห้องผสมของเครื่องบราเบนเดอร์สูงเกินไป การผสมก้ามะถันในเครื่องบราเบนเดอร์อาจทำให้ยางเกิดการสกอซได้หลังจากผสมสารเติมแต่งในยางเรียบร้อยแล้ว นำยางคอมพาวนด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์เพื่อหาค่าทอร์ค เวลาสกอซ (t_{s1}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{c90}) ตามมาตรฐาน ASTM: D2084 นำยางคอมพาวนด์ไปขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดเข้าที่อุณหภูมิ 150°C ตามเวลาที่ได้ทดสอบจากเครื่องรีโอมิเตอร์ หลังจากขึ้นรูปเรียบร้อยแล้ว นำยางวัลคาไนซ์ไปเก็บที่อุณหภูมิห้องไม่น้อยกว่า 24 ชม. เพื่อให้ยางคงรูปสมบูรณ์ก่อนที่จะนำไปทดสอบยางวัลคาไนซ์ต่อไป

ตารางที่ 10 สูตรที่ใช้ในการศึกษาผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไซเลนต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

Ingredients	Quantity (phr)				
	Control	TESPT	APTES	AEAPTMS	VTMS
STR 5L	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
HNT	10	10	10	10	10
Silane*	-	0.5	0.4	0.4	0.3
MPS	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2

หมายเหตุ: *ปริมาณสารควบไซเลนที่ใช้คำนวณโดยให้สารควบไซเลนแต่ละชนิดมีจำนวนหมู่อัลคอกซีเท่ากัน

ตารางที่ 11 ลำดับและเวลาการผสมยางกับสารเคมีในการศึกษาผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไซเลน

Ingredients	Mixing time (Min)
STR 5L	1
MPS	0.5
ZnO	0.5
HNT + Silane	3
CBS	1
Sulphur	1
Total	7

การทดสอบยางวัลคาไนซ์ประกอบไปด้วยการทดสอบหาค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาดตามมาตรฐาน ASTM: D 412 และความต้านทานต่อการฉีกขาดตามมาตรฐาน ASTM: D 524 และวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนไปของยางวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในส่วนของการวิเคราะห์แบบละเอียดเพิ่มเติม ได้แก่ การวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัตด้วยเครื่อง Rubber Process Analyzer (RPA)

4.6 การทดสอบสมบัติต่างๆ

4.6.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงของไฮปาล์มสเตียรีนและไฮปาล์มสเตียรีนดัดแปร ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่มีความรวดเร็วและมีประสิทธิภาพสำหรับการหาหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของสารที่ต้องการศึกษา การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของไฮปาล์มสเตียรีนดัดแปร โดยการเตรียมไฮปาล์มสเตียรีนดัดแปรที่ได้จากการสังเคราะห์ระหว่างไฮปาล์มสเตียรีนและไดเอททานโกลามีนที่เก็บอย่างมิดชิดในโถแก้วดูดความชื้นปริมาณ 0.5 ถึง 1 กรัม แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} โดยใช้โหมด Attenuated Total Reflectance (ATR) หรือเรียกว่าเทคนิค ATR-FTIR ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สารตัวอย่างได้ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว ของแข็งกึ่งเหลว และแผ่นฟิล์มบางๆ

4.6.2 การทดสอบสมบัติวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง MDR

การทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์จะทดสอบตามมาตรฐาน ASTM: D2084-11 ขึ้นทดสอบเป็นชิ้นตัวอย่างยางคอมพาวนด์ น้ำหนัก 3.5 กรัม ชิ้นทดสอบจะถูกเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องก่อนการทดสอบ

การทดสอบจะเริ่มจากการตั้งอุณหภูมิการทดสอบที่ 150 องศาเซลเซียส ใช้เวลาการทดสอบ 20 นาที โดยโรเตอร์จะบิดไป-กลับด้วยมุม 0.5 องศา ที่ความถี่ 1.67 เฮิร์ตซ์ เมื่อสภาวะการทดสอบของเครื่องตรงตามที่ตั้งค่าไว้ นำชิ้นทดสอบไปวางไว้บนจาน จากนั้นกดปุ่มทดสอบ ดायบนจะเลื่อนลงมาประกบดายล่าง การวัดค่าจะเริ่มขึ้น โดยปรากฏบนหน้าจอประมวลผล ข้อมูลที่ได้จะแสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างแรงบิด (Torque) กับเวลา (Time) เรียกว่า Cure curve สมบัติที่รายงาน คือ แรงบิดต่ำสุด (Minimum torque, M_L) แรงบิดสูงสุด (Maximum torque, M_H) เวลาสกอร์ช (scorch time, t_{S1}) เวลาสุก (cure time, T_{C90}) และความแตกต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดและแรงบิดต่ำสุด ($M_H - M_L$)

4.6.3 การทดสอบสมบัติการดึง

การเตรียมชิ้นทดสอบเพื่อทดสอบสมบัติการดึง จะต้องเป็นแผ่นยางวัลคาไนซ์ที่มีความหนา ระหว่าง 1.5 - 2 mm นำมาตัดเป็นชิ้นทดสอบรูปดัมเบล Die C ตามมาตรฐาน ASTM 624 ซึ่งจะมีขนาดความยาว 115 มิลลิเมตร กว้าง 3 ± 0.4 มิลลิเมตร ชิ้นทดสอบทุกชิ้นจะต้องวัดความหนาที่บริเวณกึ่งกลาง 3 จุดแล้วหาค่ากลาง พร้อมทั้งกำหนดระยะเริ่มต้นของการทดสอบ เพื่อติดตามระยะการยืดของชิ้นทดสอบ

การทดสอบจะใช้เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile testing machine) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM: D412-06ae2 โดยชิ้นทดสอบจะถูกติดตั้งเข้ากับเครื่องทดสอบ และถูกดึงด้วยความเร็ว

500±5 มิลลิเมตรต่อนาที ค่าที่ตรวจวัด คือ แรงดึงยึดที่ระยะยึด 100 และ 300 เปอร์เซ็นต์ แรงดึงจนขาด และระยะยึดจนขาด นำค่าที่วัดได้ไปคำนวณหาค่ามอดูลัสที่ระยะยึด 100 และ 300 เปอร์เซ็นต์ ความต้านทานต่อแรงดึง และระยะยึดจนขาดโดยใช้สมการดังต่อไปนี้

การคำนวณ

$$100\% \text{ และ } 300\% \text{ modulus (MPa)} = F/A \quad (1)$$

โดยที่ F คือ แรงที่ใช้ดึงที่ระยะยึด 100 และ 300 % (N) และ A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่ได้ยึด (mm^2)

$$\text{Tensile strength (MPa)} = F/A \quad (2)$$

โดยที่ F คือ แรงที่ใช้ดึงยางจนขาด (N) และ A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะไม่ได้ยึด (mm^2)

$$\text{Elongation at break (\%)} = \left(\frac{L_1 - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ L_1 คือ ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนชิ้นทดสอบเมื่อยึดจนขาด (cm) และ L_0 คือ ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนชิ้นทดสอบเดิม (cm)

4.6.4 การทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด

การทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางจะใช้ชิ้นทดสอบแบบมุม (Angle) ที่ไม่มีรอยบากตรงมุม ตามมาตรฐาน ASTM D 624 ซึ่งเตรียมมาจากแผ่นยางวัลคาไนซ์ที่มีความหนาระหว่าง 1.5-2 mm นำตัวอย่างไปทดสอบ ด้วยเครื่อง Tensometer ที่อัตราการดึง 500 mm/min ตามมาตรฐาน ASTM: D412-06ae2 บันทึกค่าแรงที่ทำให้ชิ้นตัวอย่างฉีกขาด เพื่อนำไปคำนวณหาค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear Strength, T)

$$T = \frac{f}{t} \quad (4)$$

โดยที่ F คือ ค่าแรงที่ใช้ในการฉีกยาง (N) และ t คือ ความหนาของชิ้นทดสอบ (mm)

4.6.5 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เป็นการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของท่อนาโนฮาโลไซท์ โดยศึกษาพื้นผิวเปิดที่เกิดการแตกหักหรือขาดของชิ้นทดสอบอย่างวัลคาไนซ์ที่ผ่านการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการดึง ชิ้นทดสอบถูกเคลือบด้วยชั้นของทองคำก่อนทดสอบ เพื่อกำจัดการสะสมประจุไฟฟ้าสถิตในระหว่างการตรวจสอบ โดยใช้กำลังขยายเท่ากับ 3,000 10,000 และ 30,000 เท่า เพื่อศึกษาถึงลักษณะรูปร่าง ลักษณะการเกาะกลุ่ม และลักษณะการกระจายตัวของท่อนาโนฮาโลไซท์ในเมทริกซ์ยางธรรมชาติที่ใช้ร่วมกับไซปาล์มส เตียรินดัดแปรและสารควบไซเลน

4.6.6 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัต

การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตของวัสดุเชิงประกอบยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยท่อนาโนฮาโลไซท์ด้วยเครื่อง D-RPA 3000 ตามมาตรฐาน ASTM D6601 เริ่มต้นการทดสอบด้วยการวัลคาไนซ์ชิ้นทดสอบอย่างที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความถี่ 1 เฮิร์ต และมุมบิดเท่ากับ 7 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้เวลากาววัลคาไนซ์ที่ 95 เปอร์เซ็นต์ (t_{95}) ที่ได้จากการทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ จากนั้นลดอุณหภูมิลงให้ได้เท่ากับ 100 องศาเซลเซียส เพื่อทดสอบสมบัติเชิงพลวัตที่ความถี่เดียวกัน โดยทำการแปรความเครียด (Strain sweep) ตั้งแต่ 0.5-100 เปอร์เซ็นต์ ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ได้แก่ มอดุลัสสะสม (Storage modulus, G') มอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus, G'') พฤติกรรมการหน่วง (Damping characterized) หรือแทนเดลต้า ($\tan \delta$) และความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม โดยพิจารณาจากผลต่างระหว่างค่ามอดุลัสสะสมที่ความเครียดต่ำและมอดุลัสสะสมที่ความเครียดสูงหรือ Payne effect โดยสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 5 ซึ่งค่าของ Payne effect ที่สูงขึ้นแสดงให้เห็นถึงอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมที่ลดลง

$$\text{Payne effect (kPa)} = G'_i - G'_f \quad (5)$$

เมื่อ G'_i คือ มอดุลัสสะสมที่ความเครียดหรือระยะผิดรูป 0.5 เปอร์เซ็นต์ (kPa) และ G'_f คือ มอดุลัสสะสมที่ความเครียดหรือระยะผิดรูป 100 เปอร์เซ็นต์ (kPa)

4.6.7 การวิเคราะห์ผลึกและการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิค Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS)

การวิเคราะห์พฤติกรรมการตกผลึกของยางธรรมชาติและวัสดุเชิงประกอบโดยใช้เทคนิค WAXS จากแหล่งกำเนิดรังสีซินโครตรอนที่มีความยาวคลื่น 0.138 นาโนเมตร ใช้ขั้นตอนทดสอบรูปคัมป์เบลล์ die C ตามมาตรฐาน ASTM D412 เช่นเดียวกับการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง ขั้นตอนทดสอบถูกติดตั้งที่ด้ามจับของเครื่องยัด โดยระยะห่างระหว่างอุปกรณ์ตรวจจับกับขั้นตอนทดสอบเท่ากับ 175.93 มิลลิเมตร ซึ่งได้จากการใช้ผลึกโบรมobenโซอิก (4-Bromobenzoic acid) เป็นวัสดุมาตรฐานในการปรับมุมการกระเจิง รูปแบบการกระเจิงของตัวอย่างถูกจับโดยเครื่องตรวจจับ CCD (Rayonix, LX170HS) ที่มีขนาด 170×85 ตารางมิลลิเมตร ขั้นตอนทดสอบจะถูกยึดตามแนวยาวที่อัตราเร็วคงที่ 50 มิลลิเมตรต่อนาที โดยยึดครั้งละ 20 มิลลิเมตรจนกระทั่งยางขาด ก่อนจะทำการฉายรังสีเอกซ์เป็นเวลา 60 วินาทีที่ระยะผิดรูปต่าง ๆ ระดับการเกิดผลึกของยางคือผลต่างระหว่างความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนของส่วนทั้งหมด กับความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนของส่วนที่เป็นอสัณฐาน (ก่อนยัด) โดยระดับการเกิดผลึกของยาง (X_C) ของยางคำนวณได้จากสมการที่ 6

$$X_C (\%) = \left(\frac{A_c}{A_c + A_o} \right) \times 100 \quad (6)$$

เมื่อ A_c คือ พื้นที่ใต้กราฟของส่วนที่เป็นผลึก (บนระนาบ 120 และ 200) และ A_o คือ พื้นที่ใต้กราฟของส่วนที่เป็นอสัณฐาน

สำหรับตัวอย่างยางก่อนยัด เมื่อฉายรังสีเอกซ์ตกกระทบบนภาคในตัวอย่าง จะเกิดการหักเหของรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคในตัวอย่าง ขนาดของมุมที่ตกกระทบบจะขึ้นอยู่กับชนิดของผลึกในสารประกอบนั้น ๆ ซึ่งสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมหรือ d-spacing ก็ต่างกันด้วย โดยสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกท่อนานาไฮไลต์จากสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ดังสมการที่ 7

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

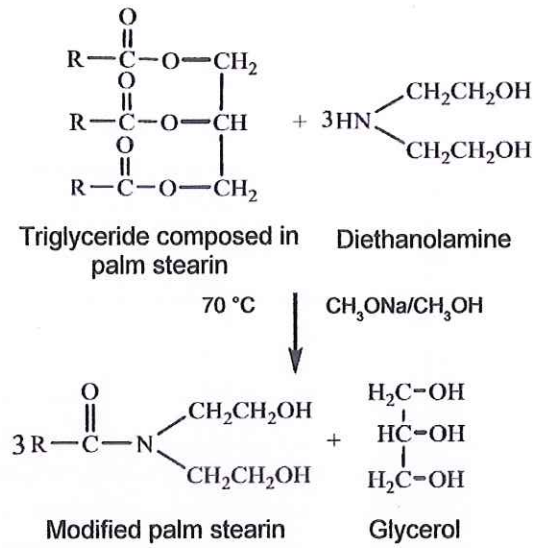
เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่อง (0.154 mm) d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก (บนระนาบ 001) และ θ คือ มุมของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

5. ผลการทดลองและวิจารณ์

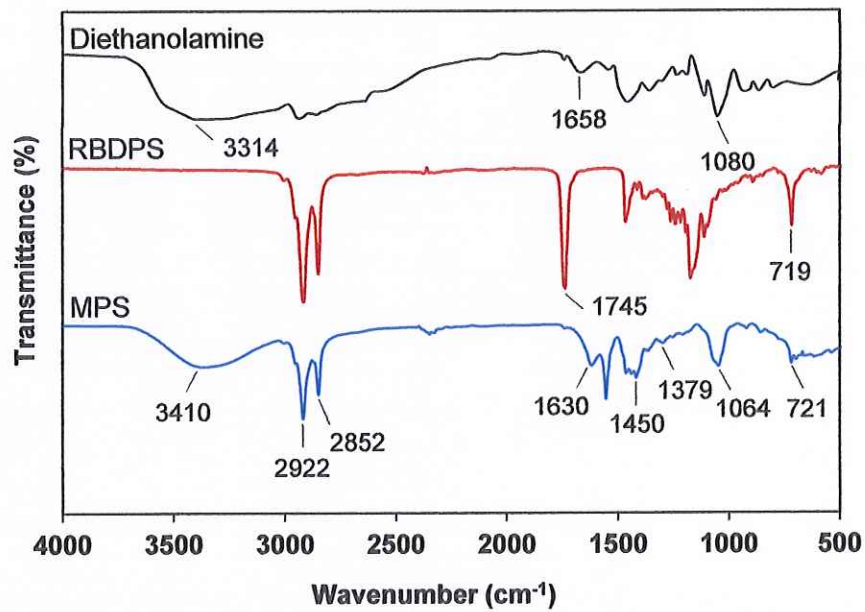
5.1 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

จากการสังเคราะห์ไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรผ่านปฏิกิริยาระหว่างไซปาล์มสเตียรีนและไดเอททานอลามีน (รูปที่ 14) แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 15 โดยที่แถบการดูดกลืนและตำแหน่งเลขคลื่นสรุปได้ดังตารางที่ 12 จากสเปกตรัมแสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของไดเอททานอลามีน พบแถบการดูดกลืนที่มีความเข้มสูง (Strong band) ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3314 cm^{-1} ส่วนแถบการดูดกลืนที่มีความเข้มอ่อน (Weak band) ที่ตำแหน่ง 1658 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบงอของพันธะ N-H จากองค์ประกอบของเอมีนตติยภูมิ (Tertiary amine) และการสั่นแบบยืดของพันธะ C-N ที่ตำแหน่ง 1080 cm^{-1} ในขณะที่สเปกตรัมของไซปาล์มสเตียรีน (RBDPS) และไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร (MPS) พบว่าปรากฏแถบการดูดกลืนที่คล้ายกันทั้งสองสเปกตรัม ได้แก่ ตำแหน่ง 2922 cm^{-1} และ 2852 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ของหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) และหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) โดยสั่นแบบไม่สมมาตรและแบบสมมาตรตามลำดับ และตำแหน่ง 721 cm^{-1} และ 719 cm^{-1} ปรากฏการสั่นแบบงอชนิดแบบโคลง (Rocking) ของพันธะ C-H ซึ่งเป็นส่วนสายโซ่ยาวของหมู่อัลคิลในกรดไขมัน (Bhargava *et al.*, 2003) นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบงอของพันธะ C-H ของหมู่เมทิลแบบสมมาตรที่ตำแหน่ง 1379 cm^{-1} ซึ่งปรากฏพีกที่มีความเข้มต่ำ และแบบไม่สมมาตรที่ 1450 cm^{-1} ซึ่งมีความเข้มปานกลาง

สำหรับแถบการดูดกลืนของไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร (MPS) ที่แตกต่างจากไซปาล์มสเตียรีนดั้งเดิม (RBDPS) นั้น ได้แก่ แถบการดูดกลืนกว้าง (Broad spectrum) ที่มีความเข้มสูง (Strong band) จากการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3410 cm^{-1} การสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอนิล ($-\text{C}=\text{O}$) ในกลุ่มสารประกอบเอไมด์ที่ตำแหน่ง 1630 cm^{-1} ของไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร ในขณะที่ไซปาล์มสเตียรีนดั้งเดิมจะพบการสั่นแบบยืดของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่ง 1745 cm^{-1} จากสารประกอบเอสเทอร์ในไตรกลีเซอไรด์ นอกจากนี้ยังปรากฏพีกสำคัญที่เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-N ในหมู่เอมีน ที่ตำแหน่ง 1064 cm^{-1} ซึ่งแถบการดูดกลืนเหล่านี้สอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร ได้แก่ หมู่ไฮดรอกซิล หมู่อัลคิล หมู่คาร์บอนิล และหมู่เอมีน ดังแสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในการเตรียมไฮปาล์มสเตียรินดัดแปร (ดัดแปลงจาก Kumar and Ali, 2015)



รูปที่ 15 สเปกตรัมแสดงการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของไดเอทานอลามีน ไฮปาล์มสเตียริน (RBDPS) และไฮปาล์มสเตียรินดัดแปร (MPS)

ตารางที่ 12 แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดและตำแหน่งเลขคลื่นที่พบของไซปาล์มสเตียร์นและไซปาล์มสเตียร์นตัดแปร (พิมพ์จิต และ วัชรินทร์, 2539; Merlic, 2000)

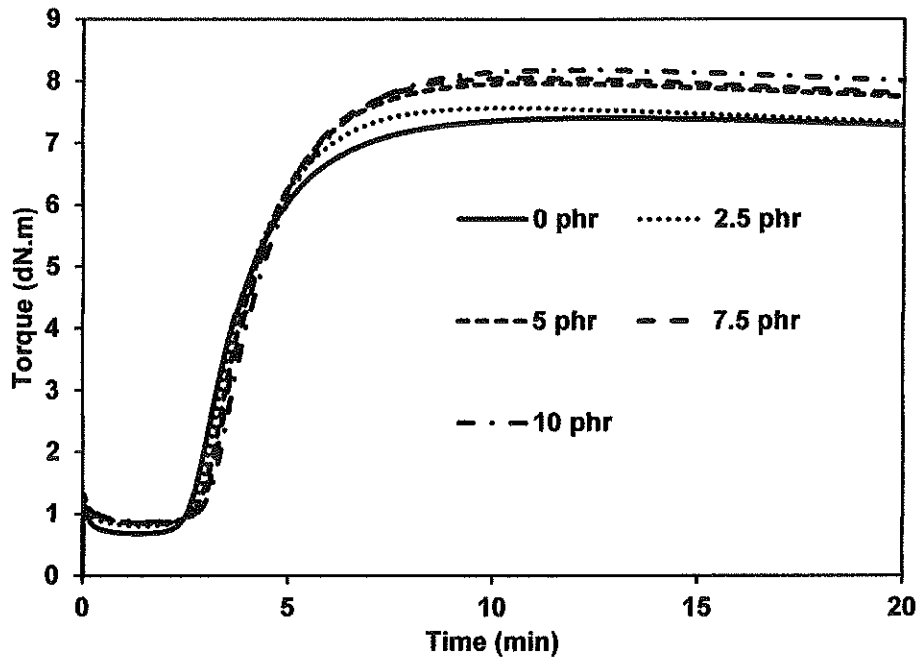
Wavenumbers (cm ⁻¹)	Suggested assignments
3410, 3314	O-H stretch
2922, 2852	C-H stretch based on -CH ₂ and CH ₃
1745	C=O stretch in ester
1658	N-H bend in secondary amine
1630	C=O stretch in amide
1450, 1379	CH ₃ bend
1080, 1064	C-N stretch in amine
721, 719	CH ₂ rocking

5.2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมท่อนานาไฮโลไซต์ต่อสมบัติของยางธรรมชาติ

5.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

ผลของปริมาณท่อนานาไฮโลไซต์ (Halloysite nanotubes, HNT) ต่อลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซต์เป็นสารตัวเติม แสดงดังรูปที่ 16 และตารางที่ 13 จากการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโลไซต์มีผลทำให้เวลา สกอร์ชและเวลาการวัลคาไนซ์ของยางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยมีเวลาสกอร์ชและเวลาการวัลคาไนซ์ตั้งแต่ 2.83 – 3.41 นาที และ 6.11 – 6.69 นาที ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของเวลาทั้งสองเกิดจากการที่หมู่ซิลานอล (Silanol) และ อลูมินอล (Aluminol) ที่พื้นผิวภายนอกของท่อนานาไฮโลไซต์สามารถดูดซับสารตัวเร่งเข้าไปในท่อนานาไฮโลไซต์ (Ismail *et al.*, 2011; Du *et al.*, 2008) ส่งผลให้ต้องใช้เวลาเพิ่มขึ้นเพื่อให้การวัลคาไนซ์เกิดอย่างขึ้นสมบูรณ์

ค่าทอร์กต่ำสุด (M_L) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณท่อนานาไฮโลไซต์ การเพิ่มปริมาณท่อนานาไฮโลไซต์จะทำให้ความหนืดของยางเพิ่มขึ้น ค่าทอร์กต่ำสุดมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนืดเริ่มต้นของยาง (Manna *et al.*, 1999) ค่าทอร์กสูงสุด (M_H) ของยางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับค่าผลต่างทอร์กสูงสุดกับต่ำสุด ($M_H - M_L$) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความแข็งที่เพิ่มขึ้นในยางเมื่อเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโลไซต์



รูปที่ 16 ผลของปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์ในยางธรรมชาติต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C

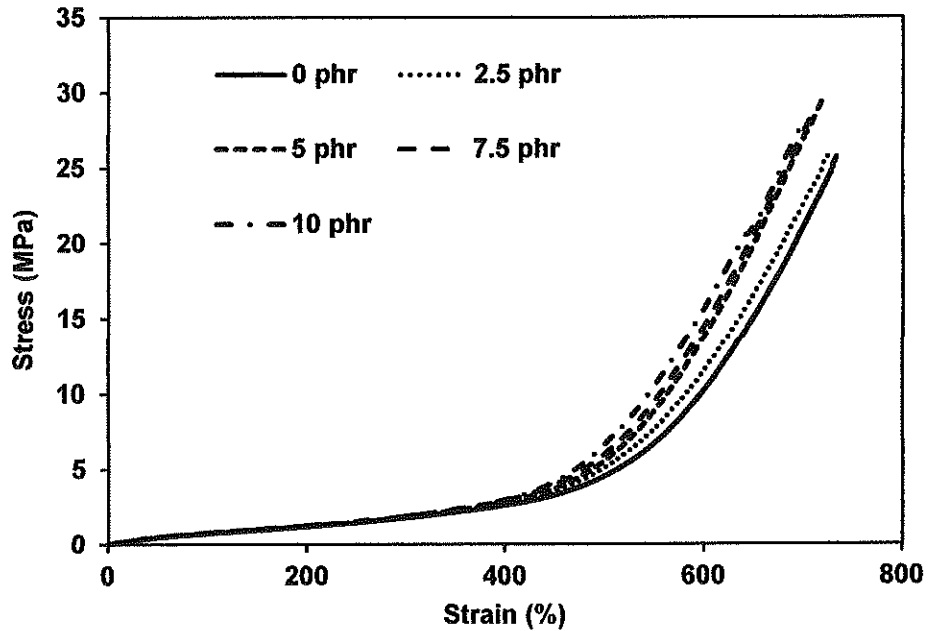
ตารางที่ 13 ค่าทอร์กต่ำสุด (M_L) ค่าทอร์กสูงสุด (M_H) ค่าผลต่างทอร์กสูงสุดกับต่ำสุด ($M_H - M_L$) เวลาสกอร์ช (Scorch time, t_{S1}) เวลาการวัลคาไนซ์ (Cure time, t_{c90}) และ ดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

Compound	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	t_{S1} (min)	t_{c90} (min)	CRI (min^{-1})
HNT 0	0.68	7.41	6.73	2.83	6.11	30.49
HNT 2.5	0.81	7.57	6.76	2.99	5.87	34.72
HNT 5	0.85	7.98	7.13	3.12	6.23	32.15
HNT 7.5	0.87	8.20	7.33	3.30	6.57	30.58
HNT 10	0.90	8.26	7.36	3.41	6.69	30.49

5.2.2 สมบัติเชิงกล

ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติมแสดงดังรูปที่ 17 จากรูป จะเห็นได้ว่าค่าความเค้นเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาการผิดรูป

ของยางเพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ระยะยืดสูง เนื่องจากการแตกผลึก เมื่อยืดของยาง โดยปริมาณของท่อนานาไฮโลไซท์ส่งผลให้ค่าความเค้นที่ระยะยืดยืดต่างๆ เพิ่มขึ้น ซึ่งค่าต่างๆ ที่ได้จากสมบัติการดึงแสดงดังตารางที่ 14

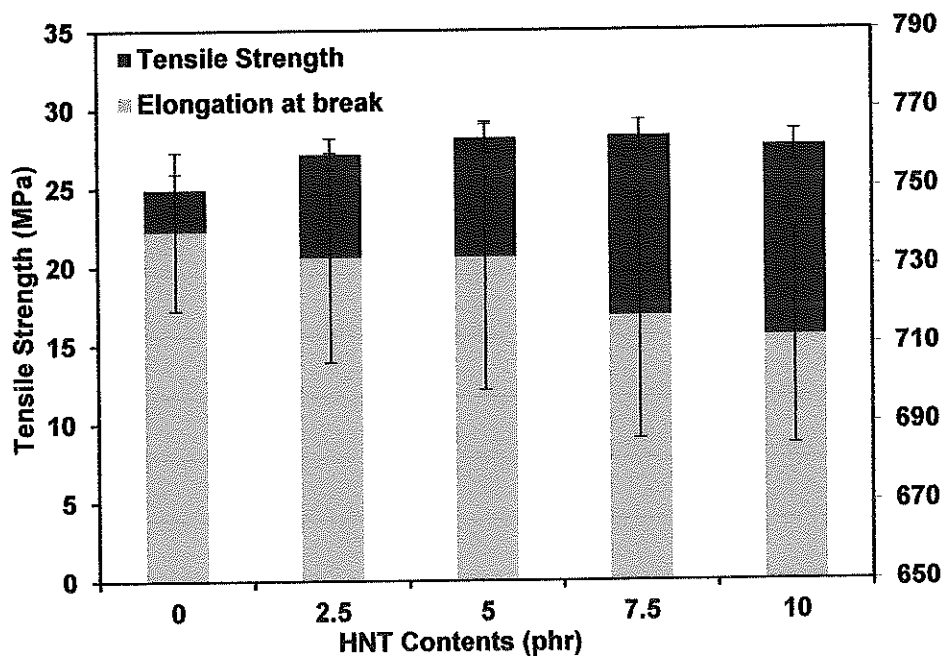


รูปที่ 17 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

ตารางที่ 14 ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาด ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% และดัชนีการเสริมแรง ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

Compound	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus (MPa)		M300/M100
			100%	300%	
HNT 0	24.92 ± 0.80	739 ± 20.14	0.75	1.78	2.36
HNT 2.5	27.14 ± 0.32	732 ± 26.63	0.76	1.80	2.37
HNT 5	28.18 ± 0.68	732 ± 33.83	0.83	1.96	2.37
HNT 7.5	28.28 ± 0.67	717 ± 31.16	0.83	1.95	2.35
HNT 10	27.64 ± 0.79	712 ± 27.41	0.88	1.99	2.28

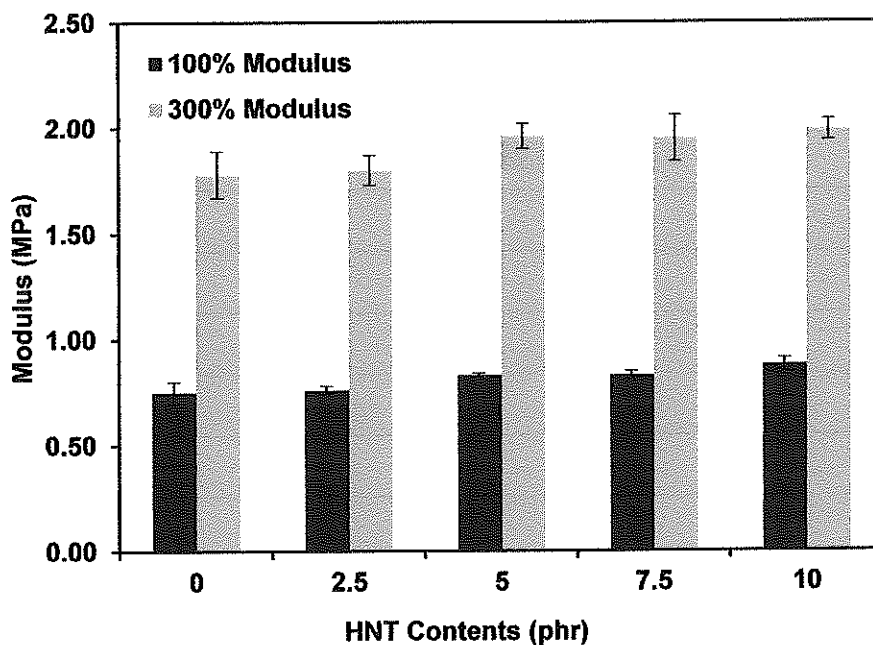
จากรูปที่ 18 พบว่าการใช้ท่อนานาไฮโดรเจล เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงของยางดีขึ้น การใช้ท่อนานาไฮโดรเจล 5 phr ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด (28.18 MPa) ทั้งนี้เกิดจากการเสริมแรงที่เกิดขึ้นในยาง โดยปัจจัยในการเสริมแรงของท่อนานาไฮโดรเจลในยางธรรมชาติ เกิดจากลักษณะรูปร่างของท่อนานาไฮโดรเจลที่เป็นท่อทรงกระบอกและมีขนาดอนุภาคที่เล็กมากซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงทำให้เกิดอันตรกิริยาทางกายภาพ (Physical Interaction) กับยางได้ดี นอกจากนี้โครงสร้างทางเคมีของท่อนานาไฮโดรเจลที่ประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่เอมีนอลในปริมาณที่ไม่สูงมาก เมื่อเทียบกับสารตัวเติมซิลิกาจึงทำให้พื้นที่ผิวของท่อนานาไฮโดรเจลมีสภาพเข้ากันได้กับยางมากกว่า จากปัจจัยดังกล่าวส่งผลให้เกิดการเสริมแรงในยางได้มากขึ้นเมื่อใช้ท่อนานาไฮโดรเจลเป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโดรเจลมากเกินไปส่งผลให้ท่อนานาไฮโดรเจลเกิดการรวมกลุ่มกัน (Agglomeration) ส่งผลให้การส่งผ่านความเค้นระหว่างยางกับท่อนานาไฮโดรเจลที่ลดลง สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงจึงลดลง



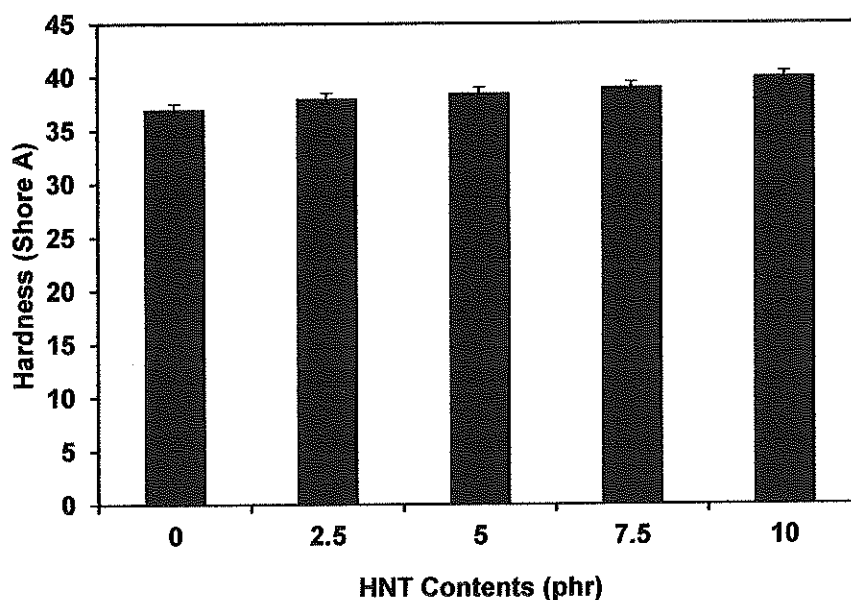
รูปที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโดรเจลและความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรเจลเป็นสารตัวเติม

รูปที่ 19 แสดงผลของปริมาณท่อนานาไฮโดรเจลต่อมอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรเจลเป็นสารตัวเติม จากการทดลองพบว่าค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ท่อนานาไฮโดรเจลเป็นวัสดุที่แข็ง การเติมลงไปในยางธรรมชาติที่มี

ความยืดหยุ่น ทำให้สัดส่วนความเป็นยางลดลง ส่งผลให้ยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์มีค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับความแข็งของยางที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 20 ทั้งนี้สมบัติดังกล่าวสอดคล้องกับค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างค่าทอร์กสูงสุดกับต่ำสุดที่แสดงไว้ก่อนหน้านี้

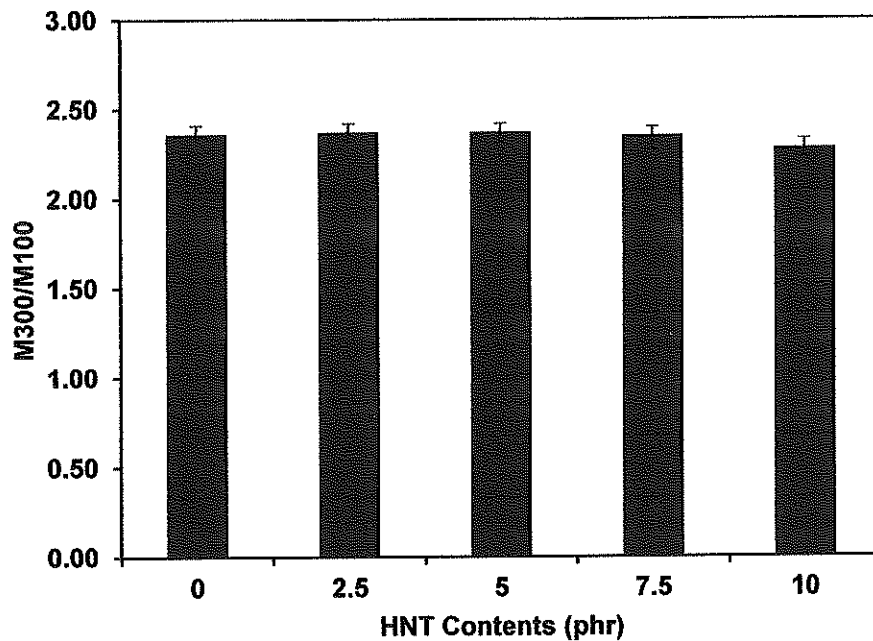


รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์และมอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม



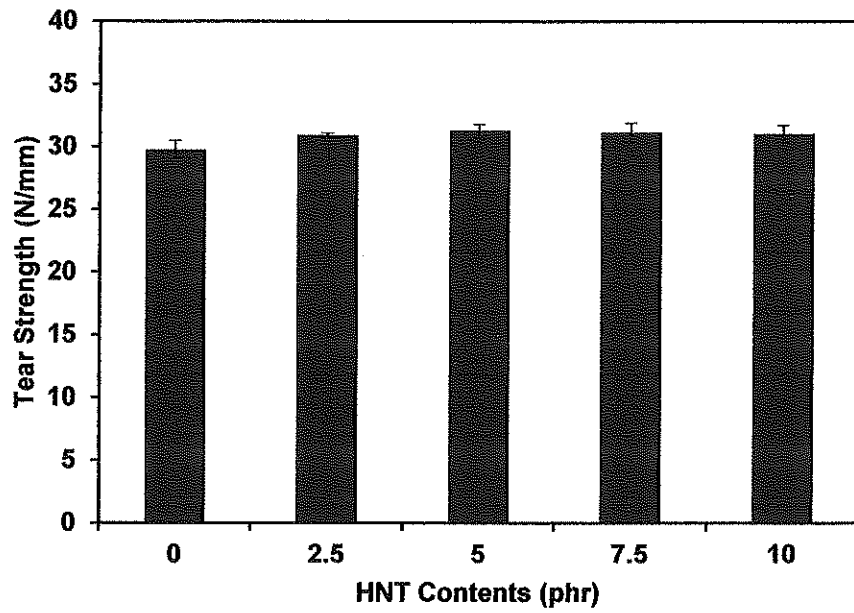
รูปที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์และค่าความแข็งของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

รูปที่ 21 แสดงดัชนีการเสริมแรง (Reinforcement index) คำนวณได้จากสัดส่วนระหว่างมอดุลัสที่ระยะยืด 300% กับ 100% พบว่าดัชนีการเสริมแรงของยางไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากมีการใช้ปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลไซท์ที่ไม่มากเกินไป



รูปที่ 21 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนานาไฮโดรไลไซท์และดัชนีการเสริมแรงของยางของยางธรรมชาติ ที่มีท่อนานาไฮโดรไลไซท์เป็นสารตัวเติม

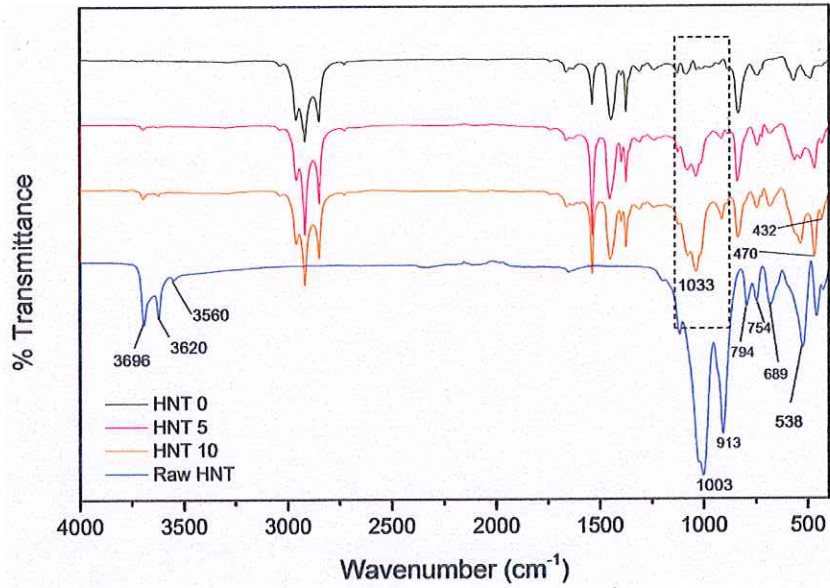
รูปที่ 22 แสดงผลของปริมาณท่อนานาไฮโดรไลไซท์ต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติ จากการทดลองพบว่าการใช้ท่อนานาไฮโดรไลไซท์เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ จะช่วยให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดดีขึ้น และความต้านทานต่อการฉีกขาดจะคงที่เมื่อปริมาณท่อนานาไฮโดรไลไซท์มากกว่า 5 phr การเพิ่มขึ้นของความต้านทานต่อการฉีกขาดแสดงให้เห็นถึงผลของการเสริมแรงในยางธรรมชาติเช่นเดียวกับสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง การเสริมแรงที่เกิดขึ้นจะช่วยยับยั้งการเกิดรอยฉีกของยาง รวมทั้งท่อนานาไฮโดรไลไซท์ที่กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของยางรอยจะช่วยขัดขวางการขยายตัวของรอยแตกในเมทริกซ์ของยาง ทำให้อย่างมีความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น



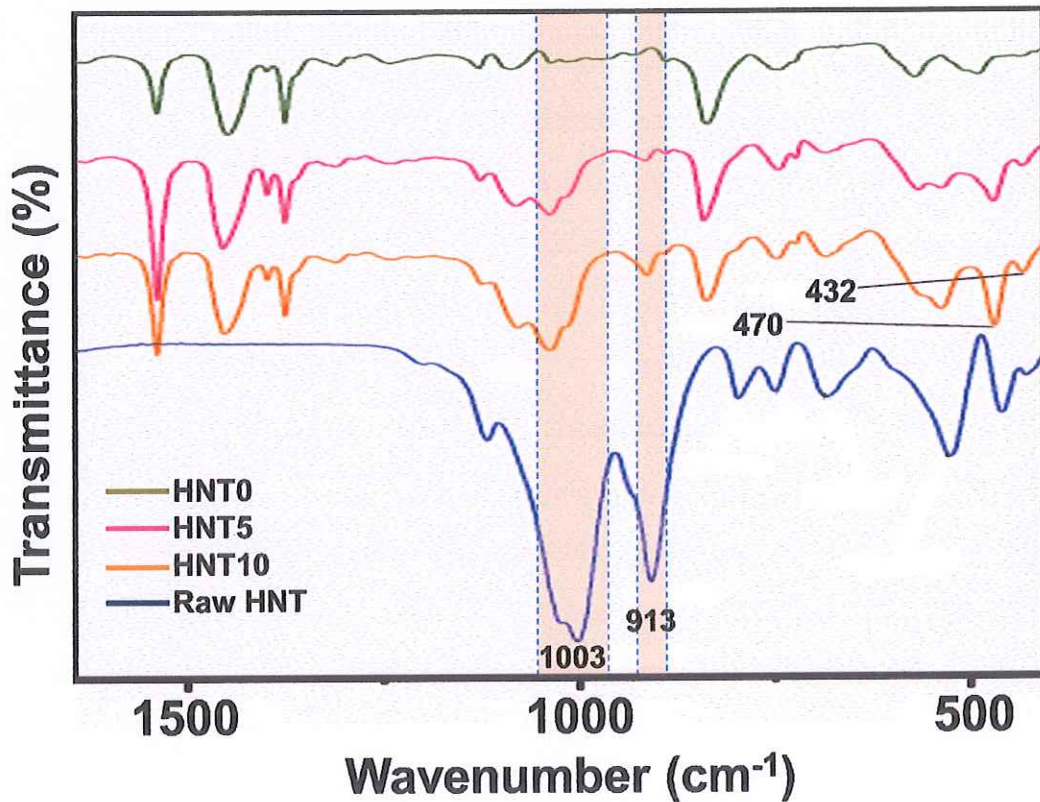
รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณท่อนาโนฮาโลไซด์และค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม

5.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติมได้มีการศึกษาเช่นเดียวกัน โดยสเปกตรัมที่ได้แสดงดังรูปที่ 23 และ 24 แถบการดูดกลืนและตำแหน่งเลขคลื่นสรุปได้ดังตารางที่ 15



รูปที่ 23 สเปกตรัมอินฟราเรดของท่อนาโนฮาโลไซด์และยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 4000 – 500 cm^{-1}



รูปที่ 24 สเปกตรัมอินฟราเรดของท่อนาโนฮาโลไซด์และยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1500 – 500 cm^{-1}

ตารางที่ 15 แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดและตำแหน่งเลขคลื่นที่พบของท่อนานาไฮโดรไลไซท์

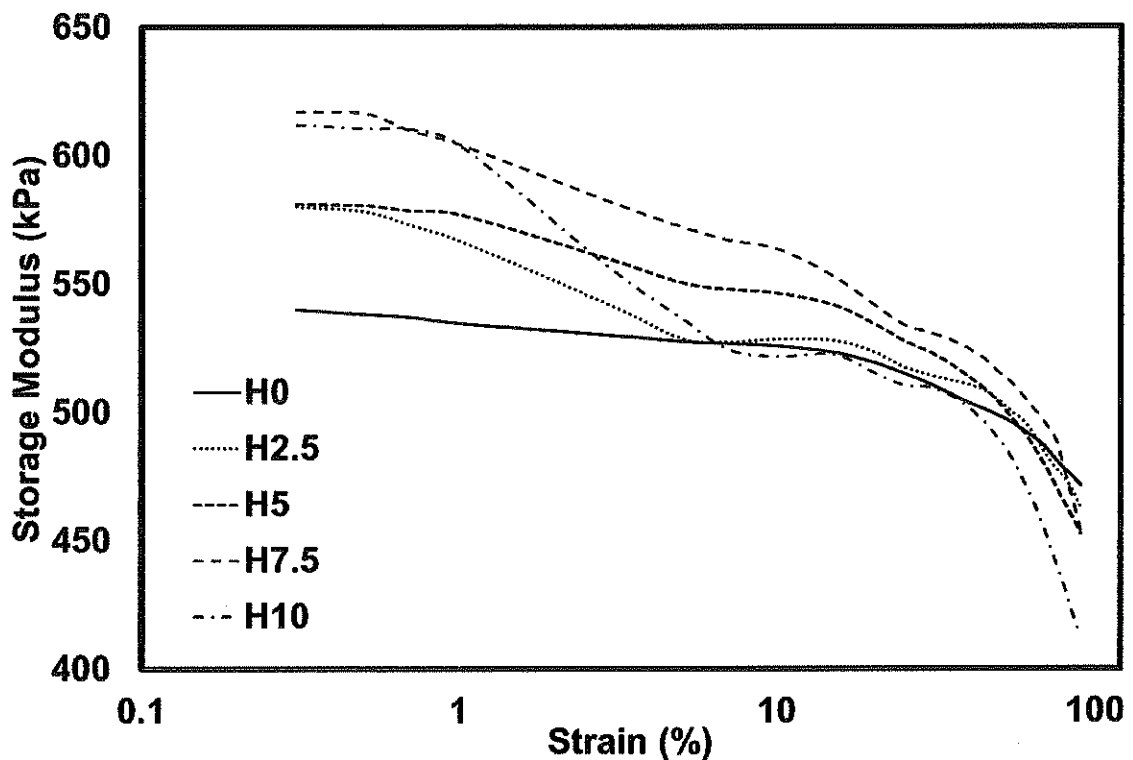
Wavenumbers cm^{-1}	Assignments
3620, 3696, 3660	Inner-surface O-H stretching vibrations and in-phase and out-of-phase stretching vibrations
3560	Interlayer water O-H vibration
1033	Skeleton Si-O stretching vibration (Si-O-Si, O-Si-O)
913	Inner O-H deformation vibrations
794, 754, 689	Si-O symmetric and perpendicular stretching vibrations or O-H (Al-OH) translational vibrations
538	Si-O-Al deformation vibrations
470, 432	Si-O-Si and Si-O deformation vibrations

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในท่อนานาไฮโดรไลไซท์ (Raw HNT) ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 3696 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่พื้นผิวภายในระหว่างชั้นของท่อนานาไฮโดรไลไซท์ ในขณะที่พีคที่ตำแหน่ง 3620 และ 913 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดและการสั่นแบบผิดรูปของหมู่ OH ที่อยู่ในท่อของท่อนานาไฮโดรไลไซท์ นอกจากนี้อาจจะมีหมู่ไฮดรอกซิลของน้ำอยู่ระหว่างชั้นของท่อนานาไฮโดรไลไซท์ที่ขดเป็นท่อซึ่งแสดงพีคเกิดขึ้นเล็กน้อยที่ตำแหน่ง 3560 cm^{-1} การสั่นแบบยืดของพันธะระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจน (Si-O) แสดงให้เห็นถึงหมู่ซิลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si) ที่พื้นผิวนอกของท่อนานาไฮโดรไลไซท์ซึ่งปรากฏพีคให้เห็นที่ตำแหน่ง 1033 cm^{-1} เช่นเดียวกันกับตำแหน่ง 470 และ 432 cm^{-1} ที่เกิดจากการสั่นแบบผิดรูปของหมู่ Si-O-Si และ Si-O ผลจากการทดสอบยังแสดงให้เห็นถึงหมู่อลูมินอล (Al-OH) ซึ่งอยู่บริเวณขอบและมุมของท่อนานาไฮโดรไลไซท์จากพีคที่ปรากฏตรงตำแหน่ง 689 cm^{-1} เมื่อนำยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลไซท์มาวิเคราะห์ พบว่าวัสดุเชิงประกอบปรากฏพีคที่ตำแหน่งเดียวกันกับที่ปรากฏในท่อนานาไฮโดรไลไซท์ แสดงให้เห็นว่าวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวเป็นวัสดุที่มีท่อนานาไฮโดรไลไซท์เป็นสารตัวเติม ทั้งนี้ความเข้มของการดูดกลืนของพีคเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลไซท์เพิ่มขึ้น

5.2.4 สมบัติเชิงพลวัต

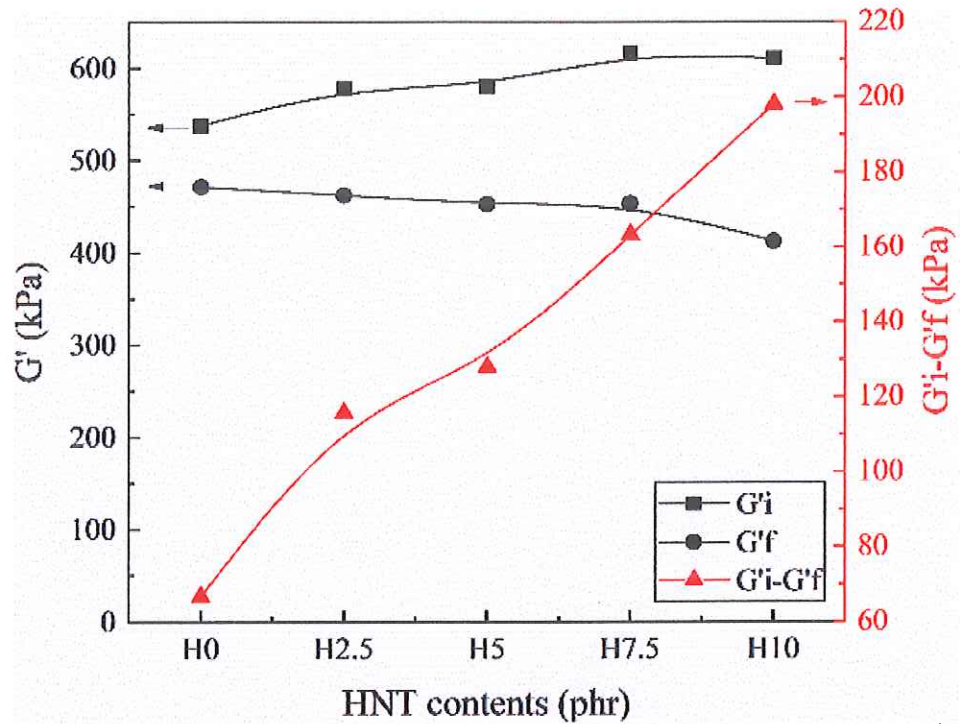
รูปที่ 25 แสดงผลของปริมาณท่อนานาไฮโดรไลไซท์ต่อมอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลไซท์เป็นสารตัวเติม ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงพลวัตที่เปลี่ยนแปลง เมื่อทำให้ชิ้นตัวอย่างมีการผิดรูปเพิ่มขึ้น การที่ตัวอย่างถูกทำให้ผิดรูปมากขึ้นทำให้โครงสร้างของสารตัวเติม และ

ยางถูกทำลาย เนื่องจากการผิดรูป ปัจจุบันจึงได้นำผลการทดลองดังกล่าวมาทำนายพฤติกรรมของวัสดุเชิงประกอบในยาง ถ้ายาง และสารตัวเติมมีความเข้ากันได้ดีหรือมีอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมที่สูง การลดลงของมอดุลัสจะน้อยลง เมื่อเกิดการผิดรูปมากขึ้น แสดงให้เห็นว่ายางเกิดอันตรกิริยาได้อย่างเหนียวแน่นนั่นเอง จากการทดลองพบว่า การใช้การเพิ่มปริมาณสารตัวเติมมากขึ้น ส่งผลให้การลดลงของมอดุลัสจะเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เกิดจากการที่สารตัวเติมทำให้โครงสร้างของยางถูกทำลายมากขึ้น ทั้งนี้เพื่อยืนยันผลดังกล่าว ได้มีการคำนวณหาผลต่างระหว่างค่ามอดุลัสที่ความเครียดต่ำ และสูง เพื่อศึกษาการเกิด Payne effect การที่ยางให้ผลต่างของค่าทั้งสองมาก แสดงให้เห็นถึงการมีอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมที่สูงตามไปด้วย



รูปที่ 25 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสของยางกับเปอร์เซ็นต์การผิดรูปของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาไลไซด์เป็นสารตัวเติม

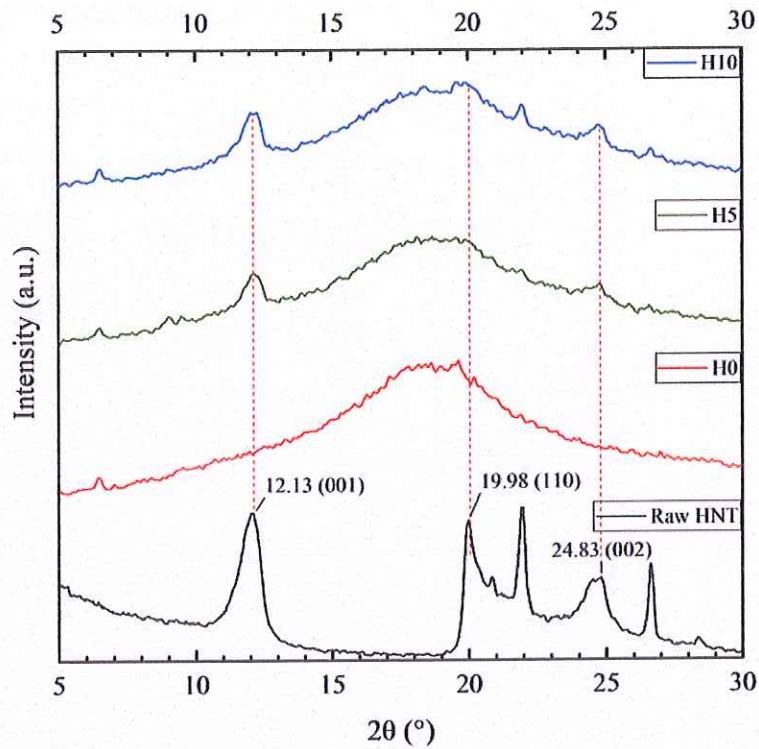
จากรูปที่ 26 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์มากยิ่งขึ้นค่าผลต่างดังกล่าวมีแนวโน้มลดลง การที่ยางเกิด Payne effect เพิ่มขึ้น นั่นก็หมายความว่าวัสดุดังกล่าวนั้นเกิดการตอบสนองต่อแรงกระทำต่ำ ซึ่งเกิดจากการเกิดอันตรกิริยากันเองระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมที่สูงนั่นเอง



รูปที่ 26 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสมกับปริมาณท่อนานาไฮไลซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮไลซ์เป็นสารตัวเติม

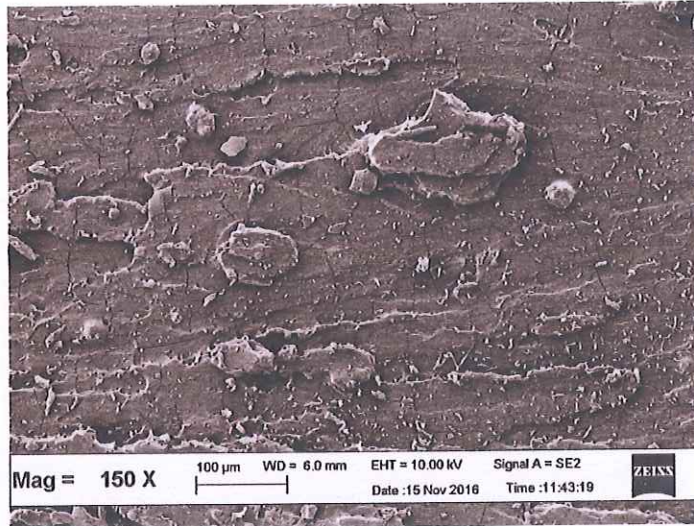
5.2.5 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

รูปที่ 27 แสดงผลของปริมาณท่อนานาไฮไลซ์ต่อการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮไลซ์เป็นสารตัวเติม จากการทดสอบการเลี้ยวเบนของท่อนานาไฮไลซ์ (Raw HNT) ปรากฏพีคสำคัญตำแหน่งพีคที่มุม 2θ ประมาณ 11.8° เป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างผลึกของท่อนานาไฮไลซ์บนระนาบ (001) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่อนานาไฮไลซ์ส่วนใหญ่อยู่ในรูปแบบของดีไฮเดรต (Dehydrated form) หรือมีชื่อเรียกว่า เมทาไฮไลซ์ (Meta Halloysite หรือ 7Å-Halloysite) โดยรูปแบบ Dehydrated form ของท่อนานาไฮไลซ์ยังสามารถยืนยันได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกบนระนาบ (002) ที่ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 24.5° (Ismail, 2009) เมื่อสังเกตจากพีคปรากฏในยางธรรมชาติที่ไม่มีการใส่ท่อนานาไฮไลซ์ จะไม่ปรากฏพีคดังกล่าว ทั้งนี้ความเข้มของพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณท่อนานาไฮไลซ์เพิ่มขึ้น เป็นการยืนยันการมีอยู่ของสารตัวเติมท่อนานาไฮไลซ์ในยางธรรมชาติ

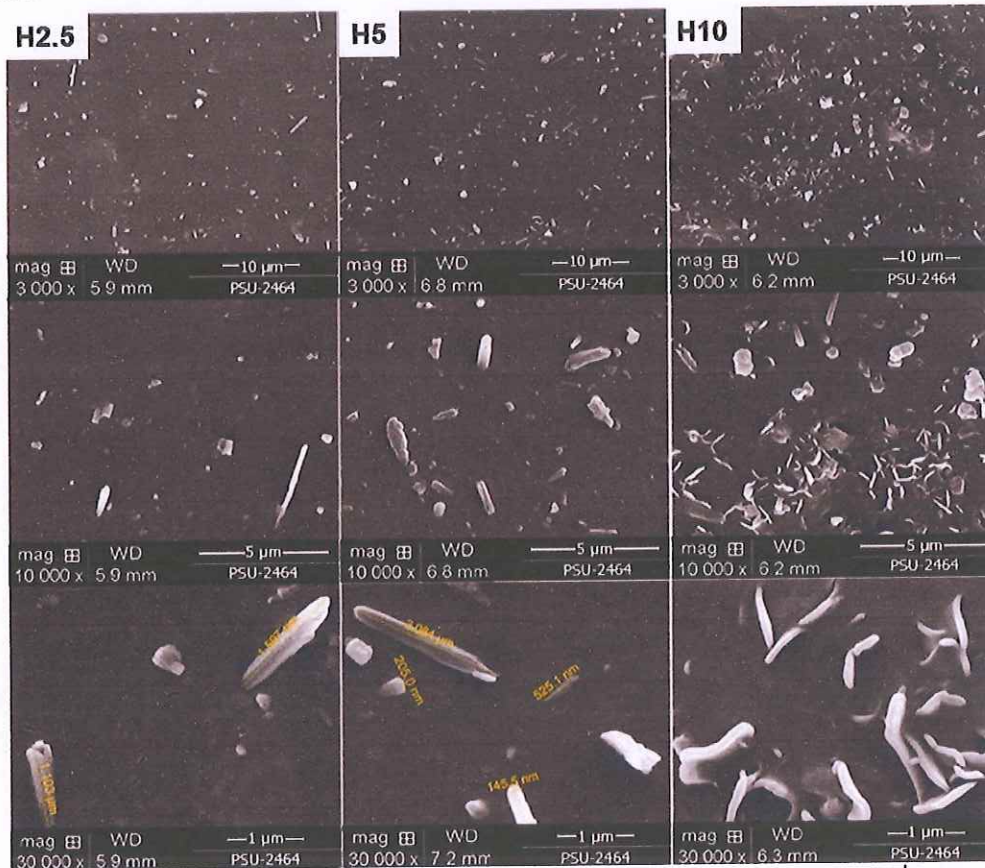


รูปที่ 27 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและมุมการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่มีปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ปริมาณต่างๆ

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติที่ไม่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติมแสดงดังรูปที่ 28 จากการศึกษาพบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ใส่ท่อนานาไฮโดรไลซ์จะปรากฏลักษณะทางสัณฐานทั่วไป โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาเริ่มเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเติมท่อนานาไฮโดรไลซ์ (ดูรูปที่ 29) โดยพบว่าท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ใช้มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก ความยาวของท่อมีขนาดสั้นการกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของยาง การกระจายตัวของท่อนานาไฮโดรไลซ์ดีขึ้นเมื่อปริมาณที่ใช้อยู่ที่ 5 phr หลังจากนั้นท่อนานาไฮโดรไลซ์จะเกิดการรวมกลุ่มกัน (Agglomeration) เป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้ความต้านทานต่อการดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางลดลง ทั้งนี้การกระจายตัวและการรวมกลุ่มของท่อนานาไฮโดรไลซ์สามารถอธิบายให้เข้าใจง่ายขึ้นจากโมเดลการกระจายตัวของท่อนานาไฮโดรไลซ์



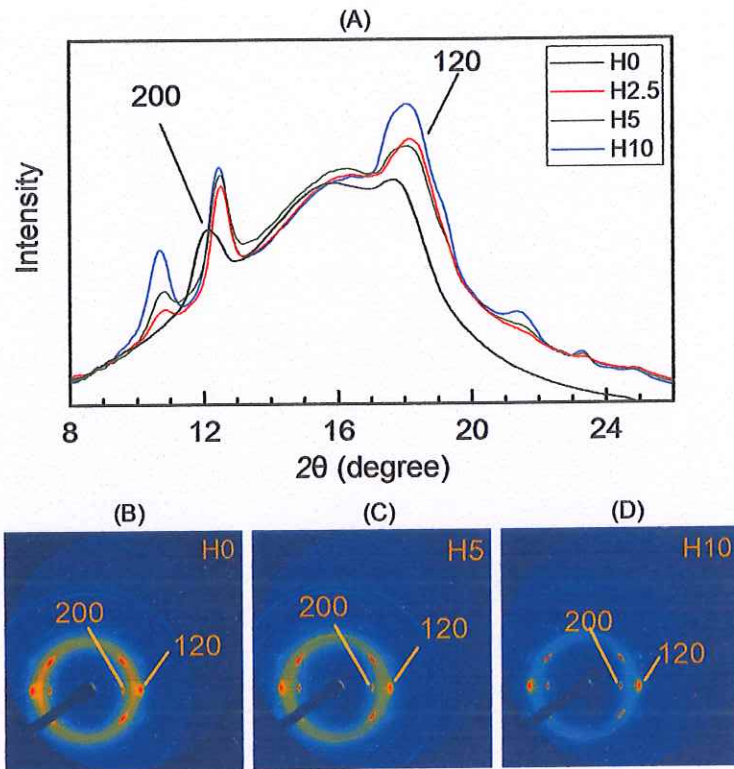
รูปที่ 28 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 150 เท่าของยางธรรมชาติที่ไม่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม



รูปที่ 29 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 3,000 10,000 และ 30,000 เท่า ของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์ที่ปริมาณ 2.5 5 และ 10 phr

2.6 ปริมาณผลึกและการเกิดผลึก

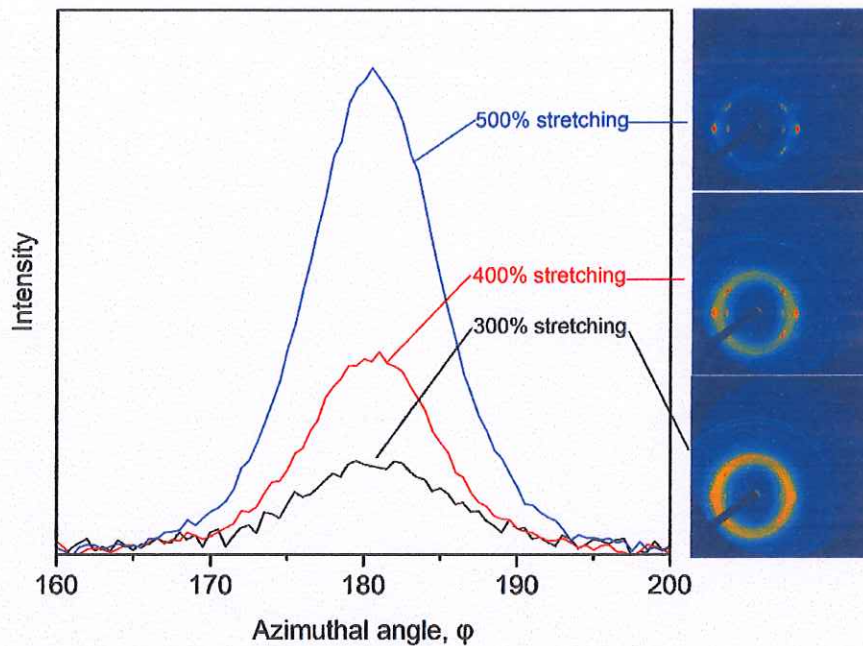
การวิเคราะห์การเกิดผลึกขณะยืดของยางจากการทดสอบโดยใช้เทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (Wide angle X-ray scattering, WAXs) ผลของปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์ต่อการเกิดผลึกที่ระยะยืด 400% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติมแสดงให้เห็นดังรูปที่ 30



รูปที่ 30 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพีคและมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (A) ภาพการเกิดผลึกของยางที่ไม่มีการเติมท่อนานาไฮโดรไลซ์ (B) และเติมที่ปริมาณ 5 (C) และ 10 phr (D): ยืดตัวอย่าง 400%

จากรูปจะเห็นได้ว่าปริมาณการเกิดผลึกของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์นั้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณ ทั้งนี้สังเกตได้จากพีคที่ปรากฏตรงตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 12 – 12.5 และตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 18 นั้นเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์ เมื่อนำผลการทดลองมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของพีคที่ระนาบ 200 กับระยะยืดต่างกัน ดังรูปที่ 31 พบว่าความเข้มของพีคนั้นเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อระยะยืดเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า ยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติมสามารถเกิดผลึกเมื่อดึงยืด ทั้งนี้ ปริมาณของผลึกนั้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์ นอกจากนี้ยังสามารถ

สังเกตได้จากภาพการเกิดผลึก ดังแสดงในรูปขวา กล่าวคือความเข้มของจุดการเกิดผลึกชัดเจนมากขึ้นตามปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น

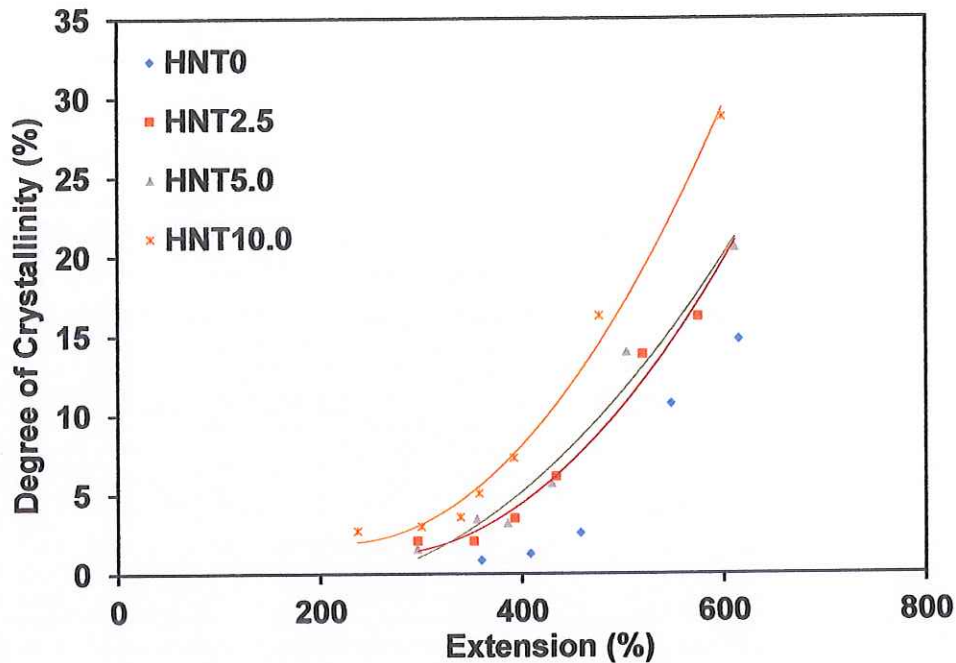


รูปที่ 31 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพีคการเกิดผลึกที่ระยะยืด 300% 400% และ 500% กับมุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ปริมาณต่างๆ

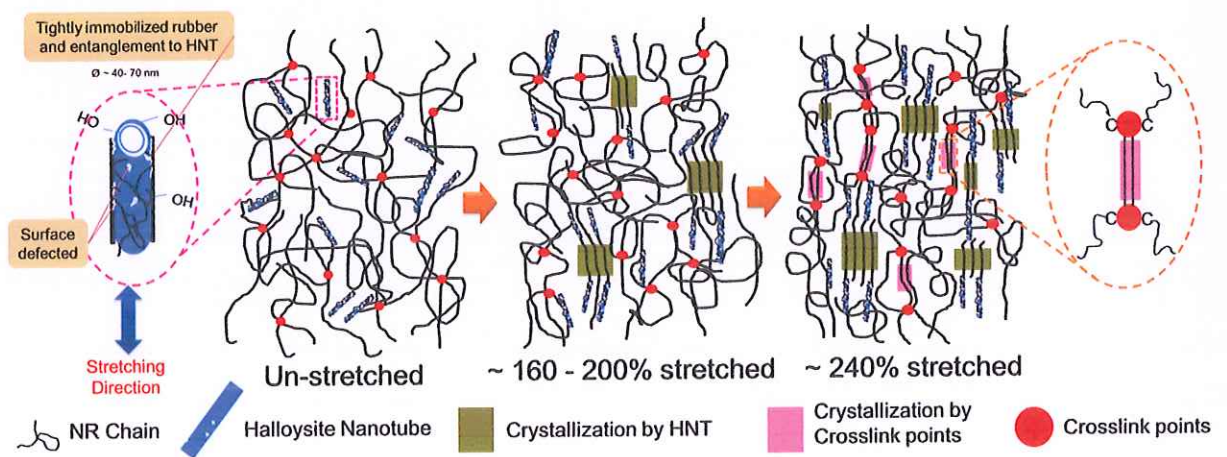
สมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติมเกิดจากหลายปัจจัยด้วยกัน ส่งผลให้ยางสามารถส่งผ่านแรงเค้นไปยังท่อนานาไฮโดรไลซ์ในระดับที่ดี การส่งผ่านแรงเค้นที่ดีเป็นสาเหตุทำให้ท่อนานาไฮโดรไลซ์แสดงบทบาทสำคัญต่อพฤติกรรมการตกผลึกเมื่อยืดของยาง (Strain induced crystallization) สายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการจัดเรียงตัวได้เร็วขึ้น การตกผลึกเมื่อยืดของยางจึงเกิดขึ้นที่ระยะยืดต่ำลง ทั้งนี้สามารถพิจารณาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดดังรูปที่ 17 นอกจากนี้พฤติกรรมการตกผลึกยังสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิควัดการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ที่มุมกว้าง (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS)

รูปที่ 32 จากการวิเคราะห์ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นที่ระยะยืดต่างๆ จะเห็นได้ว่าการเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์จะส่งผลให้ยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม มีปริมาณผลึกที่ระยะยืดต่างๆ เพิ่มขึ้น รวมทั้งยังสามารถเกิดผลึกได้ที่ระยะยืดต่ำกว่า เนื่องจากท่อนานาไฮโดรไลซ์มีส่วนช่วยในการก่อให้เกิดผลึก (Crystallized point) ทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบได้มากยิ่งขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม อย่างไรก็ตามปริมาณผลึกนั้นให้ผลในทางกลับกัน

เมื่อปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์ที่ 10 phr ทั้งนี้การเกิดผลึกที่มากเกินไปส่งผลให้ยางมีระยะยืดที่ต่ำลง ทำให้ยางมีสมบัติดังกล่าวลดลง นอกจากนี้การเกิดการรวมกลุ่ม (Agglomeration) ของท่อนานาไฮโลไซท์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งส่งผลทำให้สมบัติดังกล่าวด้อยลง จากโมเดลการเสริมแรงที่เกิดขึ้นระหว่างท่อนานาไฮโลไซท์ในยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูป 33



รูปที่ 32 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับการเกิดผลึกกับเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์ที่ปริมาณต่างๆ



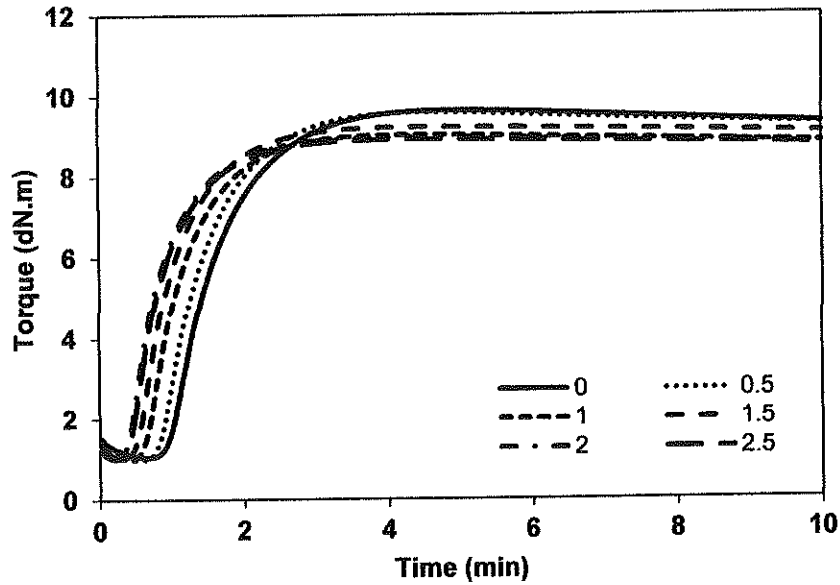
รูปที่ 33 โมเดลการเกิดผลึกของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสารตัวเติม

จากการศึกษาการแปรปริมาณโซปาล์มสเตียรินตัดแปรในวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติและ
ท่อนานาไฮโลไซท์ทั้ง พบว่า ปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์ที่ 1 phr ให้สมบัติเชิงกลที่ดีแก่วัสดุเชิงประกอบ
อย่างไรก็ตามในการศึกษาในหัวข้อถัดไป เป็นการศึกษาสภาพเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและท่อนานาไฮ
โลไซท์ที่มีการเติมโซปาล์มสเตียรินตัดแปร ผู้วิจัยเลือกใช้ท่อนานาไฮโลไซท์ที่ปริมาณ 10 phr เนื่องจาก
การใช้ปริมาณท่อนานาไฮโลไซท์ที่ปริมาณนี้ ส่งผลให้ท่อนานาไฮโลไซท์เกิดการรวมกลุ่มกันค่อนข้างสูง
ดังนั้น ผู้วิจัยคาดว่า การเสริมสภาพเข้ากันได้ที่ปริมาณดังกล่าว สามารถเห็นผลการทดลองที่ชัดเจนกว่า
การเลือกใช้ท่อนานาไฮโลไซท์ที่ปริมาณ 5 phr

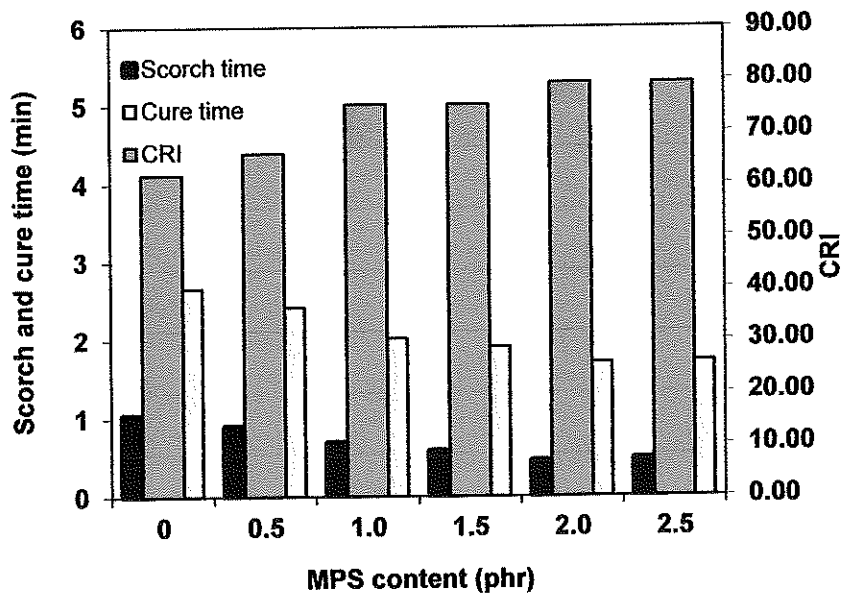
5.3 การศึกษาผลของปริมาณโซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโลไซท์เป็นสาร ตัวเติม

5.3.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

ผลของปริมาณโซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ และสมบัติการวัลคาไนซ์ของ
วัสดุเชิงประกอบยางธรรมชาติและท่อนานาไฮโลไซท์แสดงดังรูปที่ 34-36 และจากข้อมูลดังกล่าวนำมา
แสดงค่าไว้ในตารางที่ 16 จากการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณโซปาล์มสเตียรินตัดแปรมีผลทำให้เวลา
สกอซและเวลาการวัลคาไนซ์ของยางลดลง ส่งผลให้ดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น การลดลงของเวลาทั้ง
สองเกิดจากองค์ประกอบของเอมีนในโซปาล์มสเตียรินตัดแปร ซึ่งเอมีนเป็นเบส (Alkaline) จึงส่งผลให้
pH ในยางคอมพาวนด์มีค่าเพิ่มขึ้น โดยส่วนใหญ่แล้วค่า pH ที่เพิ่มขึ้นในยางคอมพาวนด์ จะทำให้อัตรา
การวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้น (Stephens, 1987) ดังนั้น การเพิ่มปริมาณโซปาล์มสเตียรินตัดแปร ซึ่งหมายถึง
การเพิ่มปริมาณสารประกอบเอมีนนั้น ส่งผลให้เวลาสกอซและเวลาการวัลคาไนซ์ของยางลดลง และดัชนี
อัตราการวัลคาไนซ์มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยทั่วไปการใช้สารตัวเร่ง CBS ซึ่งเป็นสารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิना
ไมด์ (Sulphenamide) ประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นธืออาโซล (Thiazole) หรือ MBT และส่วนที่เป็นเอมีน
หรือเบส สารตัวเร่งกลุ่มนี้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ที่มีปฏิกิริยาช้า (Delayed action) จึงให้เวลา
สกอซและเวลาการวัลคาไนซ์ที่ยาว (พรพรรณ นิธิอุทัย, 2528) อย่างไรก็ตาม จากรูปที่ 35 จะเห็นว่าเวลา
สกอซสั้นมาก คาดว่าสารตัวเร่ง CBS แตกตัวให้ MBT และเบสออกมาเร็วเกินไป ซึ่ง MBT เป็นตัวไป
ก่อให้เกิดการวัลคาไนซ์ และเบสจะเป็นตัวกระตุ้นให้สารตัวเร่งทำงานได้เร็วขึ้น ดังนั้นเวลาสกอซและเวลา
การวัลคาไนซ์จึงสั้นกว่าสูตรยางทั่วไปที่ใช้ CBS เป็นสารตัวเร่งในการวัลคาไนซ์



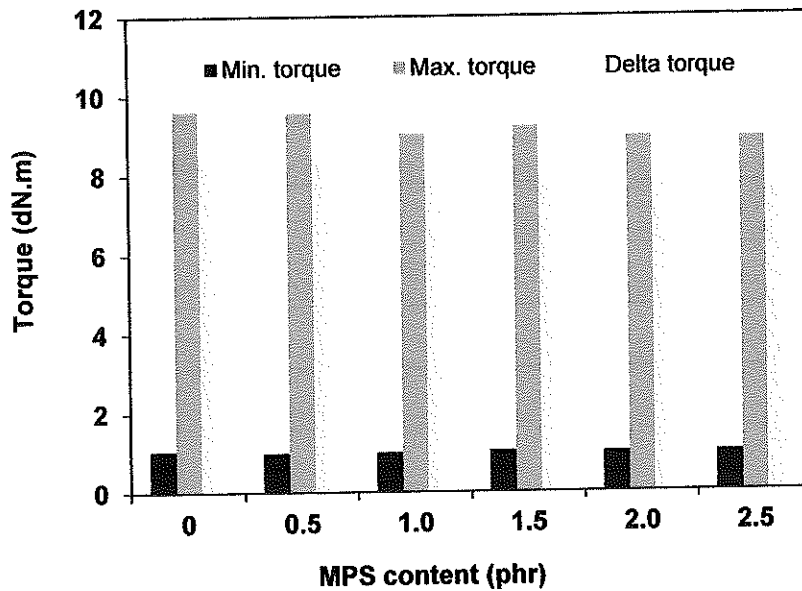
รูปที่ 34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้



รูปที่ 35 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อเวลาสกอช เวลาการวัลคาไนซ์ และดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม

จากรูปที่ 36 แสดงให้เห็นว่าค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างระหว่างค่าทอร์กมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปร เนื่องจากไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรถูกสังเคราะห์จากไซ

ปาล์มสเตียรีนที่ได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มซึ่งมีลักษณะทางกายภาพคล้ายขี้ผึ้ง (Wax) และน้ำมันปาล์มมีผลช่วยในการแปรรูป (Plasticizing) และการหล่อลื่น (Lubricating) ในยาง (Barlow, 1993) ส่งผลให้ยางมีความหนืดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร ในขณะที่ผลต่างทอร์กสูงสุดกับต่ำสุด ($M_H - M_L$) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่ลดลงในยางเมื่อเพิ่มปริมาณของไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร



รูปที่ 36 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรต่อค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างระหว่างค่าทอร์กของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม

ตารางที่ 16 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรที่ปริมาณต่าง ๆ

MPS content (phr)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{c90} (min)	CRI (min^{-1})
0	1.05	9.62	8.57	1.04	2.66	61.73
0.5	0.99	9.58	8.59	0.90	2.42	65.79
1	1.00	9.03	8.03	0.69	2.02	75.19
1.5	1.05	9.22	8.17	0.58	1.91	75.19
2	1.02	8.97	7.95	0.45	1.71	79.37

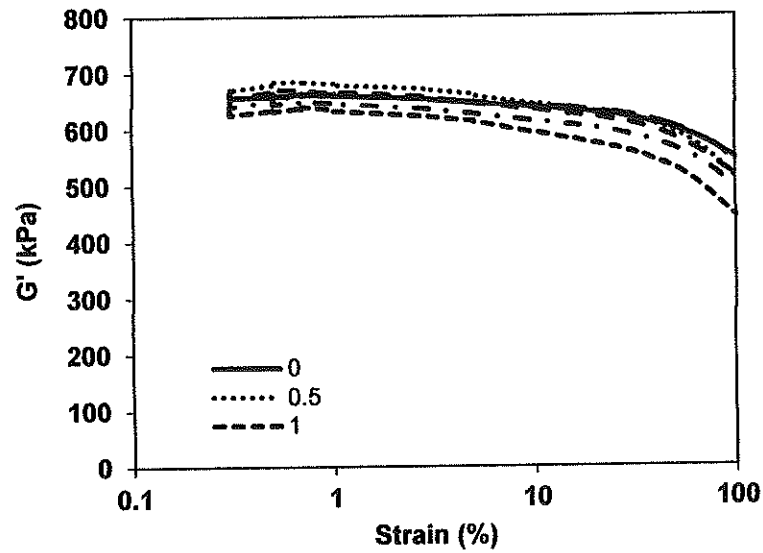
MPS content (phr)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	t _{s1} (min)	t _{c90} (min)	CRI (min ⁻¹)
2.5	1.01	8.92	7.91	0.47	1.73	79.37

5.3.2 สมบัติการดึง

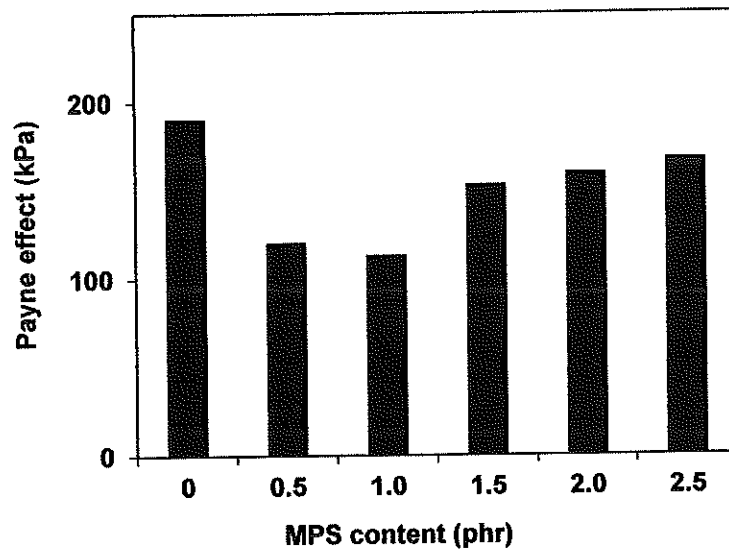
จากรูปที่ 37-39 แสดงผลของไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด มอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม และจากข้อมูลดังกล่าวสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 17 พบว่า มอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ในสูตรที่ใช้ท่อนานโนฮาโลไซท์มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงแรก และลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรมากกว่า 1 phr ซึ่งค่าความต้านทานต่อแรงดึงก็มีทิศทางเดียวกัน โดยความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ใช้ไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร 1 phr และลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลเป็นผลมาจากโมเลกุลของไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรที่มีลักษณะเฉพาะ คือมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนไม่มีขั้ว (Non-polar hydrocarbon chain) ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลยางธรรมชาติผ่านแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) หรือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ในขณะที่หมู่ปลายที่มีขั้ว (Polar terminal group) สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับผิวท่อนานโนฮาโลไซท์ผ่านหมู่ซิลอกเซน (Siloxane, Si-O-Si) หมู่ซิลานอล (Silanol, Si-O-Si) และหมู่อะลูมินอล (Aluminol, Al-OH) ดังแบบจำลองที่แสดงในรูปที่ 40 ส่งผลให้ความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและท่อนานโนฮาโลไซท์เพิ่มมากขึ้น ปรากฏการณ์นี้ช่วยให้ท่อนานโนฮาโลไซท์เกิดการเสริมแรงในยางได้ดี ทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ปริมาณผลึกจากเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (WAXS) ในหัวข้อก่อนหน้านี้ โดยวัสดุเชิงประกอบสามารถตกผลึกได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไซปาล์มสเตียรีนดัดแปร แต่ผลของผลึกที่มากเกินไปกลับทำให้สมบัติเชิงกลลดลง ซึ่งเป็นเหตุผลที่ทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรีนดัดแปรมากกว่า 1 phr สำหรับความสามารถในการยืดจนขาดของยาง พบว่าให้ค่าตรงกันข้ามกับมอดุลัส เนื่องจากมอดุลัสบอกถึงความแข็งแกร่ง (Stiffness) ของยาง เมื่อความต้านทานต่อแรงดึงสูง ความยืดหยุ่น (Elastic) ของยางก็ลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการยืดของยางลดลงไปด้วย

5.3.3 สมบัติเชิงพลวัต

ผลการทดลองในยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรเจลเป็นสารตัวเติม โดยแปรไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรที่ปริมาณต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 41-42 และตารางที่ 18 พบว่า มอดุลัสสะสมมีค่าสูงที่ระดับความเครียดต่ำ ซึ่งเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมเป็นปัจจัยสำคัญ (Donnet, 1998; Pattanawanidchai, 2004) โดยที่ระดับความเครียดต่ำ ๆ อนุภาคของท่อนานาไฮโดรเจลยังคงอยู่ใกล้กันและเกาะกลุ่มกันเป็นโครงร่างของสารตัวเติม (Filler network) แต่เมื่อเพิ่มระดับความเครียดให้สูงขึ้น โครงร่างตาข่ายของท่อนานาไฮโดรเจลนี้ก็จะถูกทำลาย ทำให้วัสดุเชิงประกอบมีค่ามอดุลัสสะสมลดลง ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ทั่วไปที่เกิดขึ้นในวัสดุวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic) และเมื่อคำนวณค่า Payne effect พบว่าค่า Payne effect ลดลงต่ำสุดที่ปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปร 1 phr และเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรเพิ่มขึ้น เนื่องจากการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างท่อนานาไฮโดรเจลจากการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคแบบอ่อน ๆ จึงส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างยางและท่อนานาไฮโดรเจลดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลที่พบ และเป็นข้อบ่งชี้ได้เป็นอย่างดีว่า การใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรนั้นให้ผลในเชิงบวกต่อยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรเจลเป็นสารตัวเติม อย่างไรก็ตาม ค่า Payne effect ที่กลับเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรมากกว่า 1 phr นั้น อาจเป็นเพราะไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรเป็นสารโมเลกุลเล็กที่มีความเป็นไฮโดรฟิลิกโดยธรรมชาติ ทำให้ยางมีความเป็นอีลาสติก (Elastic) มากขึ้น ส่งผลให้ยางมีความสามารถในการเคลื่อนไหว (Mobility) เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ท่อนานาไฮโดรเจลมีโอกาสในการกลับมาเกาะกลุ่มกัน โดยที่การใช้ท่อนานาไฮโดรเจลให้ค่า Payne effect น้อยกว่าท่อนานาไฮโดรเจลแบบปรับสภาพผิวด้วยกรด เนื่องจากการปรับสภาพผิวด้วยกรดส่งผลให้ผิวท่อนานาไฮโดรเจลมีความว่องไวมากขึ้นและเกิดการเกาะกลุ่มรวมกันของท่อนานาไฮโดรเจล ทำให้มอดุลัสสะสมภายใต้การผิดรูปในระดับน้อยจนผิดรูปมากลดลงอย่างมาก ส่งผลให้ Payne effect มีค่านานั้นเอง นอกจากนี้ยังพบว่า กราฟมอดุลัสที่แปรปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรของการใช้ท่อนานาไฮโดรเจลที่มีค่าที่ใกล้เคียงกัน (รูปที่ 41) ในขณะที่ท่อนานาไฮโดรเจลแบบปรับสภาพผิวด้วยกรดแสดงกราฟมอดุลัสที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรที่ปริมาณต่าง ๆ (รูปที่ 42) เนื่องจากการปรับสภาพผิวอาจจะส่งผลกระทบต่อท่อนานาไฮโดรเจล กล่าวคืออาจจะเกิดความเสียหายต่อท่อนานาไฮโดรเจลมากเกินไป ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะกรดที่ใช้มีความเข้มข้นมากเกินไปหรือใช้เวลาในการปรับสภาพผิวนานเกินไป อีกทั้งการปรับสภาพผิวด้วยกรดยังส่งผลให้ผิวท่อนานาไฮโดรเจลมีความเป็นขี้วมมากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวใหม่มีความว่องไวมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสในการเกิดโครงข่ายของสารตัวเติมมากขึ้น



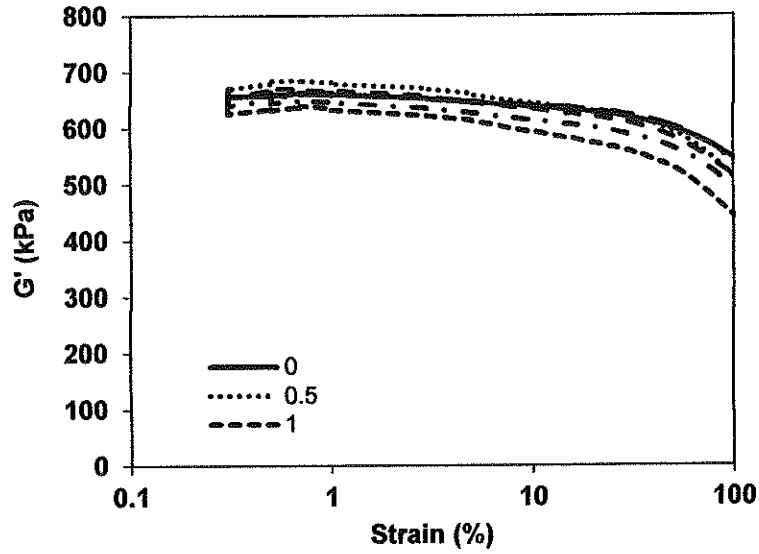
รูปที่ 41 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อมอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม



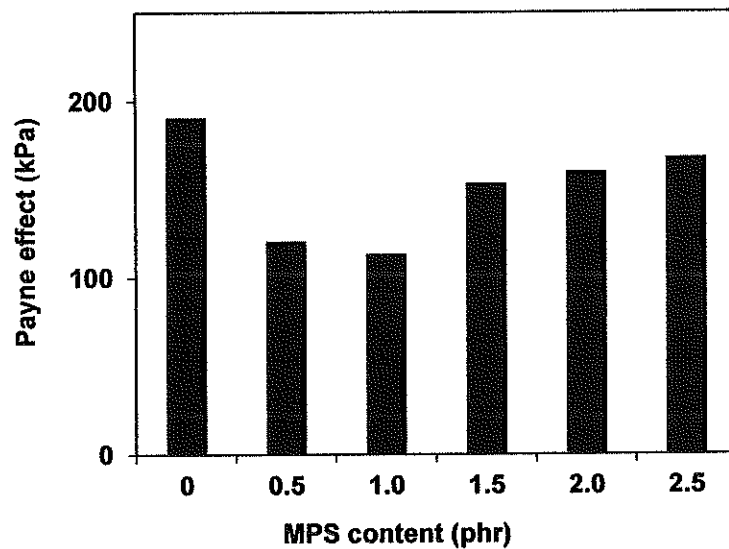
รูปที่ 42 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อค่า Payne effect ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์และแบบปรับสภาพผิวด้วยกรดเป็นสารตัวเติม

ตารางที่ 18 Payne effect (kPa) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์และแบบปรับสภาพผิวด้วยกรดเป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรินตัดแปรที่ปริมาณต่างๆ

MPS content (phr)	Payne effect (kPa)
0	190.57
0.5	120.70



รูปที่ 41 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อมอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม



รูปที่ 42 ผลของปริมาณไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อค่า Payne effect ของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์และแบบปรับสภาพผิวด้วยกรดเป็นสารตัวเติม

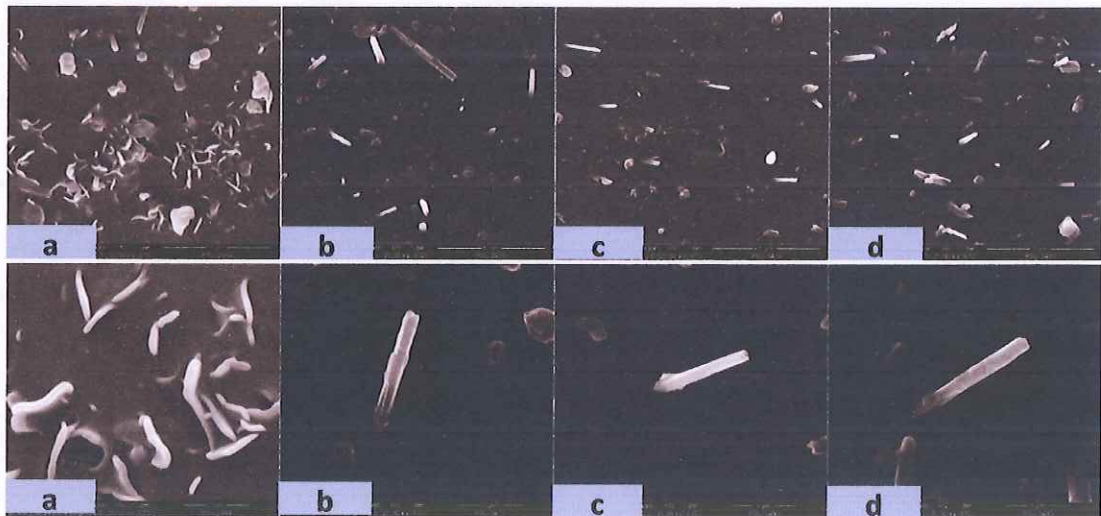
ตารางที่ 18 Payne effect (kPa) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซด์และแบบปรับสภาพผิวด้วยกรดเป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรที่ปริมาณต่างๆ

MPS content (phr)	Payne effect (kPa)
0	190.57
0.5	120.70

MPS content (phr)	Payne effect (kPa)
1.0	113.30
1.5	153.31
2.0	160.00
2.5	167.91

5.3.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การกระจายตัวของท่อนาโนฮาโลไซท์สามารถวิเคราะห์ได้จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM จากภาพ SEM ในรูปที่ 43 จะเห็นว่าการใช้ไซปาล์มสเตียเรีนดัดแปรช่วยให้การกระจายของท่อนาโนฮาโลไซท์ในเมทริกซ์ดีขึ้น การกระจายที่ดีขึ้นนอกจากการเกิดอันตรกิริยาที่ดีแล้ว การที่ไซปาล์มสเตียเรีนดัดแปร มีลักษณะทางกายภาพคล้ายขี้ผึ้ง (Wax) ยังเป็นส่วนสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกระจายตัวให้กับท่อนาโนฮาโลไซท์ในยาง



รูปที่ 43 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า ของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม โดยแปรปริมาณไซปาล์มสเตียเรีนดัดแปรที่ (a) 0 phr (b) 0.5 phr (c) 1 phr และ (d) 2.5 phr

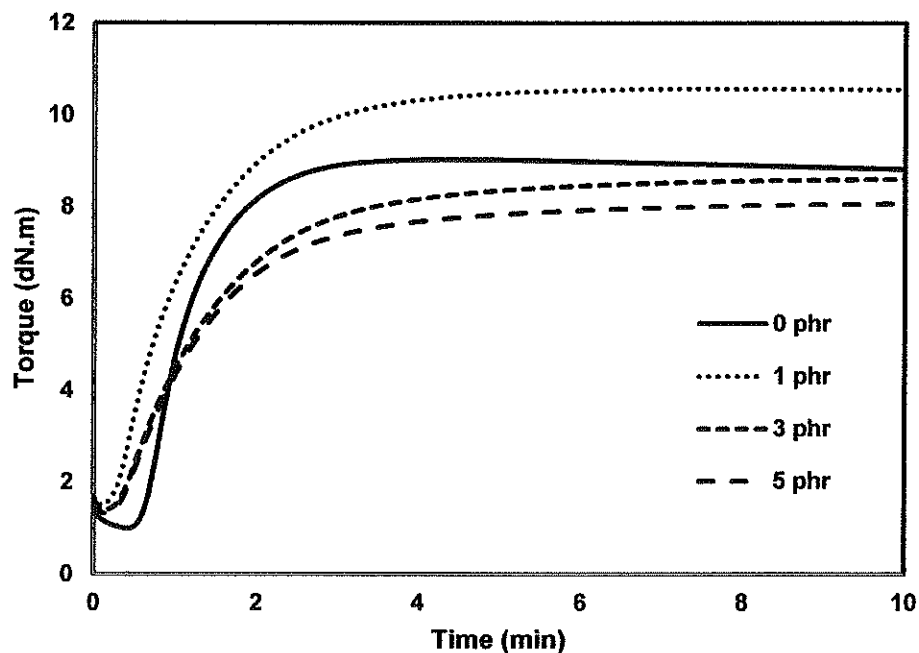
จากการศึกษาการแปรปริมาณไซปาล์มสเตียเรีนดัดแปรในวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติและท่อนาโนฮาโลไซท์ทั้ง พบว่า ปริมาณ 1 phr ให้สมบัติเชิงกลที่ดีแก่วัสดุเชิงประกอบ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกใช้

ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรปริมาณ 1 phr เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในวันสุดเชิงประกอบยางธรรมชาติในการทดลองหัวข้อถัดไป

5.4 การศึกษาผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีท่อนานโहाไลโซท์เป็นสารตัวเติม

5.4.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

ผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานโहाไลโซท์เป็นสารตัวเติม แสดงดังรูปที่ 44 และตารางที่ 19 จากการทดลองพบว่าการใช้ไอออนิกลิควิดส่งผลทำให้ค่า ts_1 ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่ tc_{90} เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดจากสภาพผิวของไอออนิกลิควิดที่อาจเกิดการดูดซับสารตัวเร่ง ในขณะที่ค่าทอร์กสูงสุด (M_H) และผลต่างค่าทอร์ก ($M_H - M_L$) ส่งผลในแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติมไอออนิกลิควิดที่ปริมาณ 1 phr ทั้งนี้อาจเกิดจากการเปียกผิวที่มากขึ้นระหว่างยางกับท่อนานโहाไลโซท์ ส่งผลให้ค่าทั้งสองเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การใช้ไอออนิกลิควิดที่มากเกินไป ไอออนิกลิควิดอาจแสดงพฤติกรรมเป็นสารช่วยให้ยางนิ่มลง เนื่องจากไอออนิกลิควิดเป็นของเหลวลักษณะคล้ายกับน้ำมันช่วยแปรรูป การเติมในปริมาณที่สูงเกินไปอาจจะทำให้ความแข็งของยางลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลต่างทอร์กสูงสุดกับต่ำสุด ($M_H - M_L$) ที่พบ



รูปที่ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด

ตารางที่ 19 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด

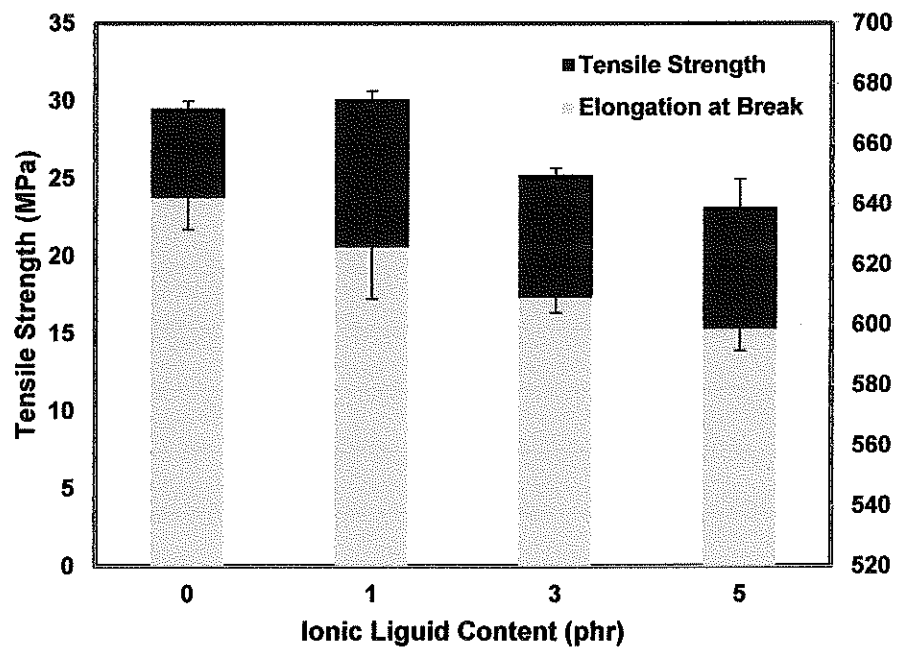
Ionic liquid (phr)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{c90} (min)	CRI (min^{-1})
0	1.00	9.03	8.03	0.69	2.02	75.19
1	1.50	10.57	9.07	0.38	2.57	45.66
3	1.40	8.62	7.22	0.51	3.20	37.17
5	1.33	8.11	6.78	0.52	3.28	36.23

5.4.2 สมบัติการดึง

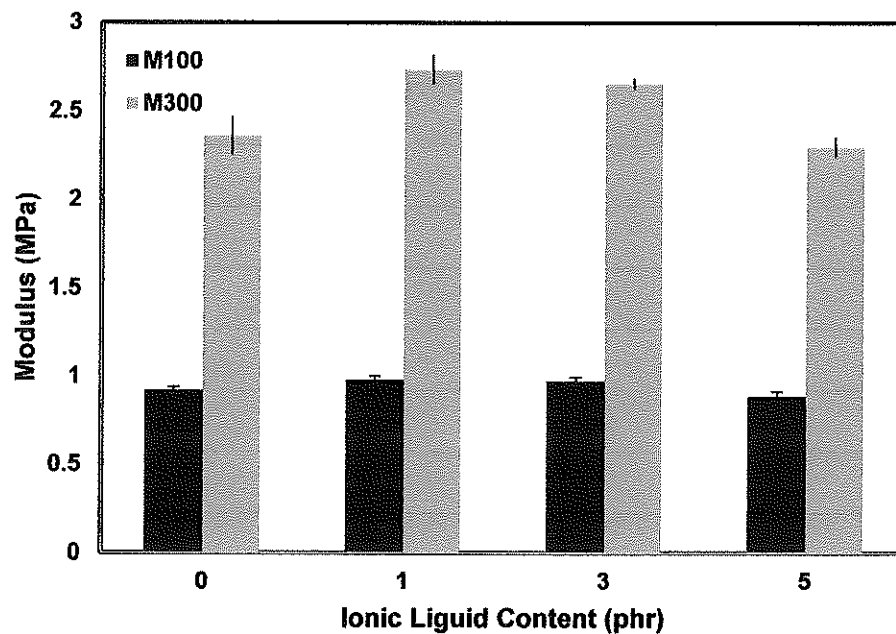
ตารางที่ 19 แสดงผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อสมบัติการดึงของยางซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาดต่อปริมาณไอออนิกลิควิด ดังรูปที่ 45 จากการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณไอออนิกลิควิดเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ปริมาณไอออนิกลิควิดเท่ากับ 1 phr อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ไอออนิกลิควิดในปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลง การเพิ่มขึ้นของความเข้ากันได้ ซึ่งสอดคล้องกับระยะยืดจนขาดของยางที่ลดลงเล็กน้อยเมื่อมีการเติมไอออนิกลิควิดร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรในสูตรยาง ความความต้านทานต่อแรงดึงที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ปริมาณไอออนิกลิควิด 1 phr อาจเกิดจากการที่ไอออนิกลิควิดสามารถลดแรงดึงผิวระหว่างยางกับท่อนานาโนฮาโลไซท์ ส่งผลให้ยางสามารถเปียกผิวกับท่อนานาโนฮาโลไซท์ได้ง่ายขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันได้จากค่า 100% และ 300% มอดุลัส ดังแสดงในรูปที่ 46 ซึ่งสอดคล้องกับความยืดหยุ่นที่ลดลงของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม

ตารางที่ 20 ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด และค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด

Compound	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus (MPa)	
			100%	300%
0	29.52 ± 0.45	642 ± 10.4	0.92 ± 0.02	2.36 ± 0.11
1	30.10 ± 0.54	626 ± 17	0.98 ± 0.02	2.73 ± 0.08
3	25.23 ± 0.44	609 ± 5	0.97 ± 0.02	2.66 ± 0.03
5	23.14 ± 0.81	599 ± 7	0.88 ± 0.03	2.30 ± 0.06



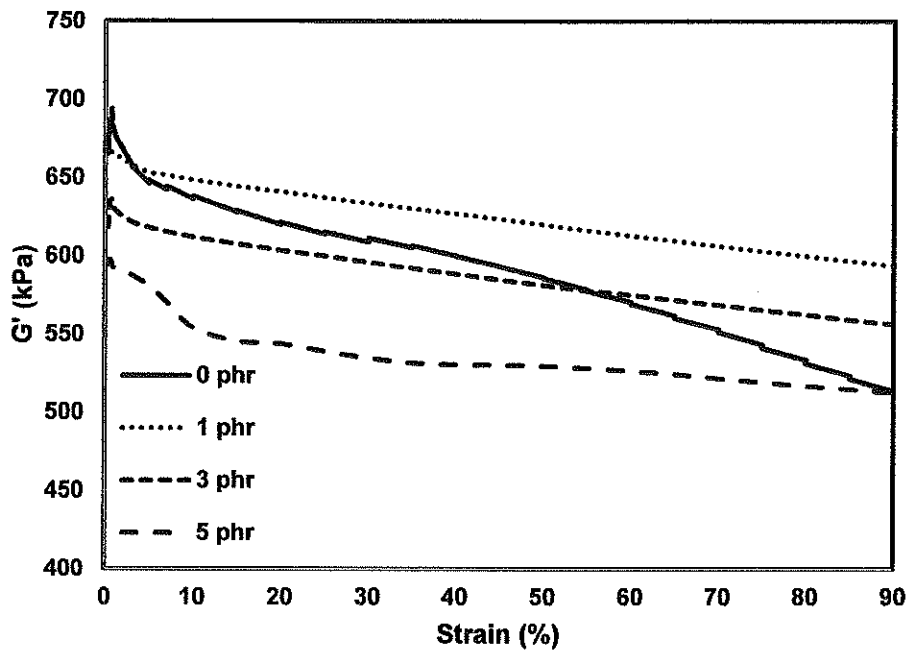
รูปที่ 45 ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด



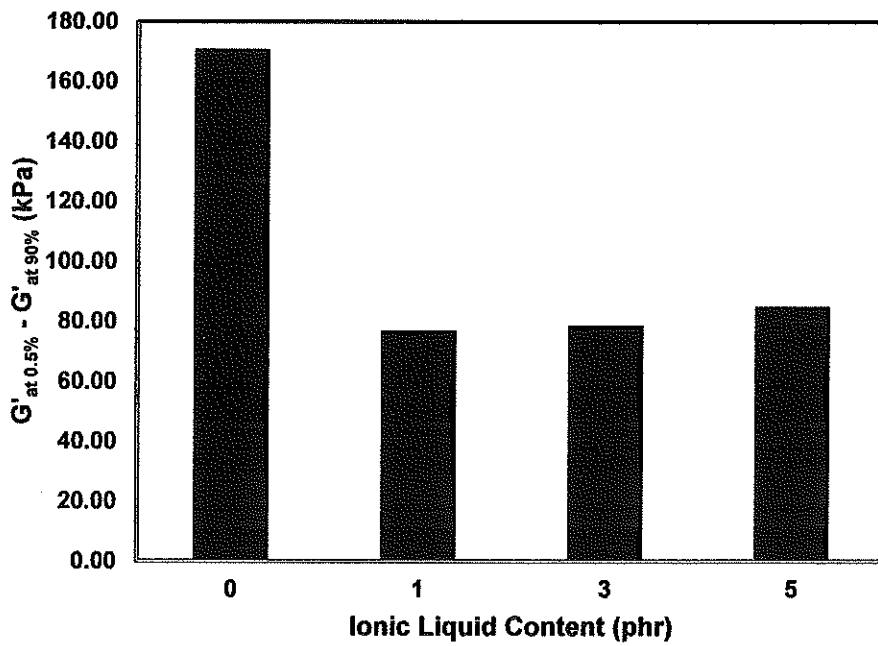
รูปที่ 46 โมดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด

5.4.3 สมบัติเชิงพลวัต

รูปที่ 47 แสดงผลของการใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดต่อโมดูลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม จากการทดลองพบว่า การใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรเป็นสารลดแรงตึงผิว ส่งผลให้โมดูลัสสะสมลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรยางที่มีการเติมไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้ยืนยันได้จากการเกิด Payne effect ในยางดังแสดงในรูปที่ 48 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณไอออนิกลิควิดมากขึ้นค่า Payne effect มีแนวโน้มลดลง แสดงให้เห็นถึงการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (filler-filler interaction) เป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้สมบัติเชิงกลโดยรวมดีขึ้นตามปริมาณไอออนิกลิควิดในสูตรยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม



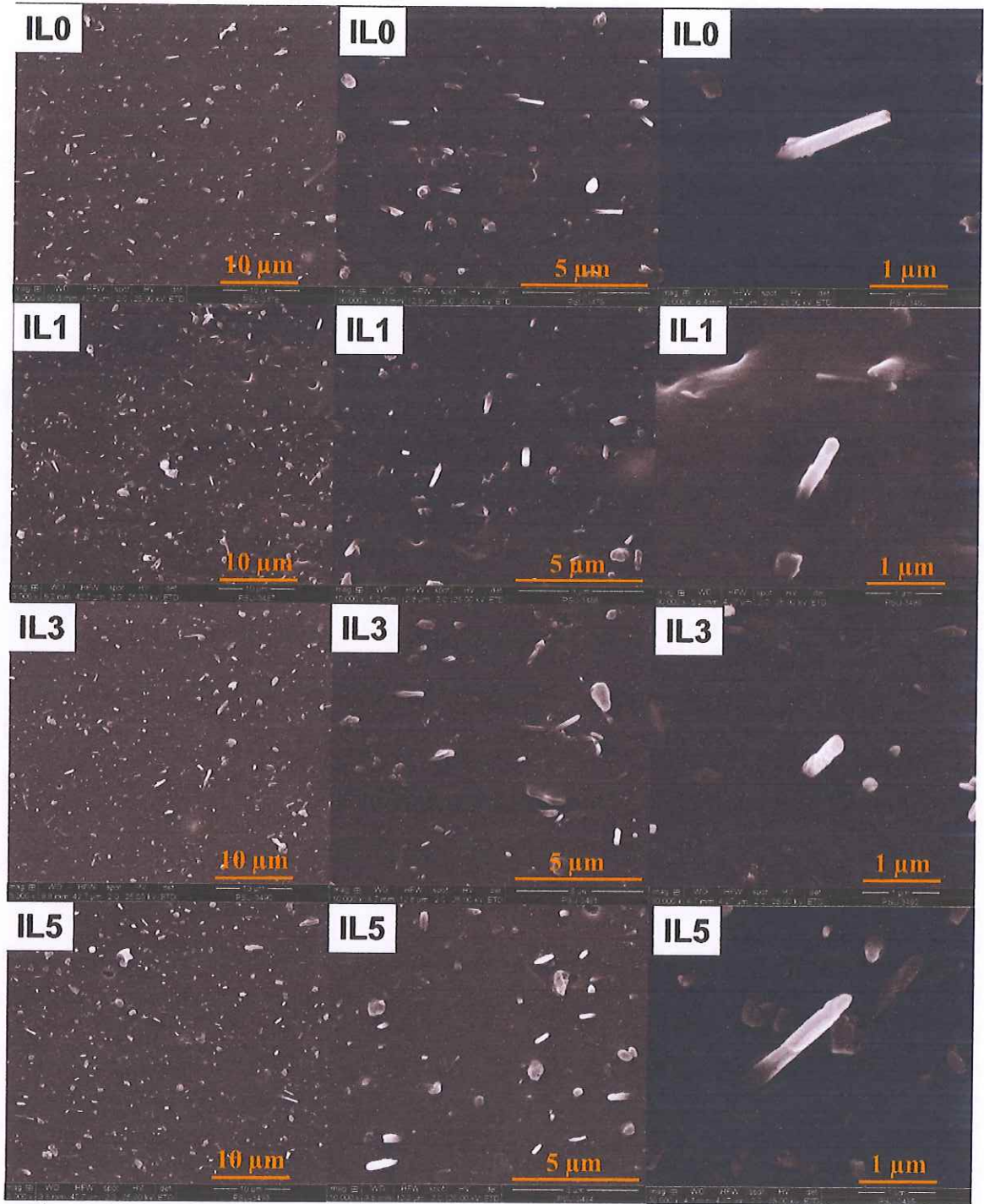
รูปที่ 47 ค่ามอดุลัสสะสมของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด



รูปที่ 48 Payne effect ของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด

5.4.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

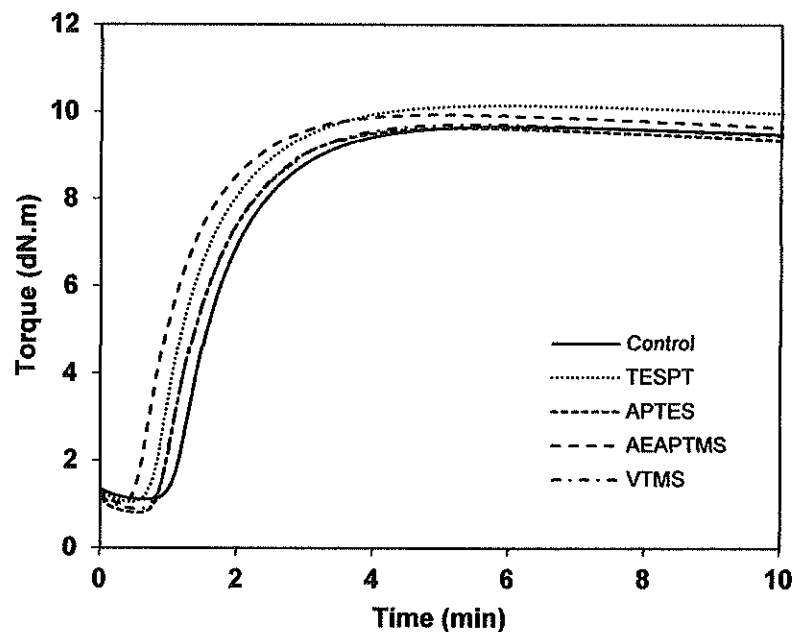
ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม แสดงดังรูปที่ 49 จากการศึกษาพบว่าการใช้โซปาล์มสเตียรีนตัดแปรเพียงอย่างเดียวในสูตรยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม จะปรากฏลักษณะทางสัณฐานของสารตัวเติมหรือท่อนานโนฮาโลไซท์ในเมทริกซ์ของยางธรรมชาติที่ไม่ได้แตกต่างกันมากนัก โดยพบว่าท่อนานโนฮาโลไซท์ที่ใช้มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก ความยาวของท่อมีขนาดสั้นการกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของยาง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยายสูง พบว่า การใช้ไอออนิกลิควิดที่ 1 phr แสดงให้เห็นว่าท่อนานโนฮาโลไซท์มีความสามารถในการเปียกผิวยางได้ดีขึ้น เป็นเหตุผลสำคัญที่ทำให้ความต้านทานต่อการดึง ทั้งนี้การเปียกผิวที่ดีขึ้นของสารตัวเติมกับยาง เกิดจากการเติมสารลดแรงตึงผิวดังกล่าว อย่างไรก็ตาม เมื่อมีการใช้ไอออนิกลิควิดที่สูงเกินไป อาจส่งผลให้เกิดการผสมเข้าด้วยกันในยางของไอออนิกลิควิดที่จำกัด ท่อนานโนฮาโลไซท์จึงมีโอกาที่จะกลับมารวมตัวกันมากขึ้น ดังแสดงให้เห็นในรูปลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยายสูงขึ้น



รูปที่ 49 สัณฐานวิทยาของสัณฐานวิทยาของยางเชิงประกอบที่ไม่มีและมีโซปาล์มสเตียรินดัดแปรร่วมกับ ไอออนลิควิด (กำลังขยาย 3,000 10,000 และ 30,000 เท่า)

5.5 การศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรินดัดแปรร่วมกับไซเลนต่อสมบัติของฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม
5.5.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

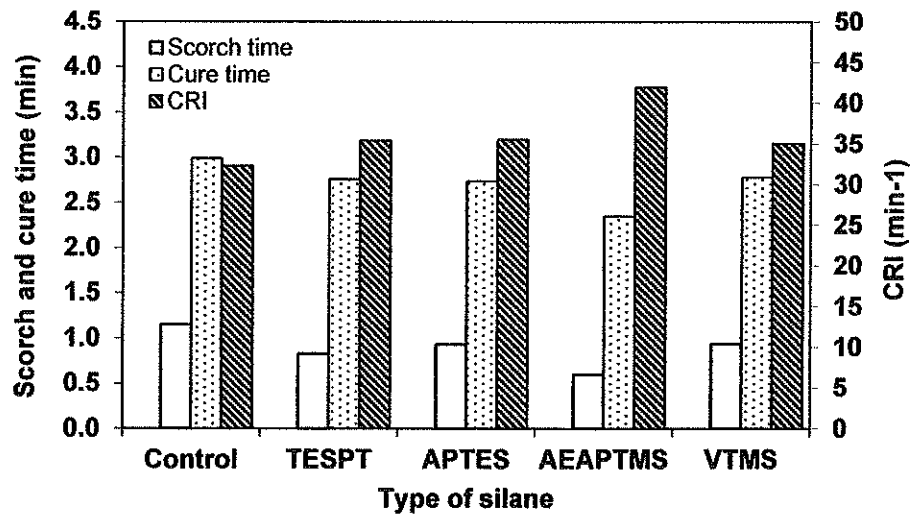
ผลของสารควบไซเลนต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ และสมบัติการวัลคาไนซ์ของวัสดุเชิงประกอบยางธรรมชาติและท่อนาโนฮาโลไซท์แสดงดังรูปที่ 50-52 และจากข้อมูลดังกล่าวนำมาแสดงค่าไว้ในตารางที่ 21 จากการทดลองพบว่า การใช้สารควบไซเลนส่งผลให้เวลาสกอร์ชและเวลาการวัลคาไนซ์ของยางลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับยางที่ไม่ใช้สารควบไซเลน โดยสารควบไซเลนชนิด TESPT มีอะตอมซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ได้ในโมเลกุลยาง ในขณะที่ APTES และ AEPTMS มีสารประกอบเอมีนในโครงสร้างซึ่งช่วยให้วัลคาไนซ์ได้เร็ว (Stephens, 1987) และเกิดปฏิกิริยากับยางดีดี ส่วน VTMS มีสายโซ่หลักเป็นหมู่ไวนิล มีพันธะ C=C (Kaewsakul *et al.*, 2014) ซึ่งก่อให้เกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกัมมันต์ในโมเลกุลยางได้



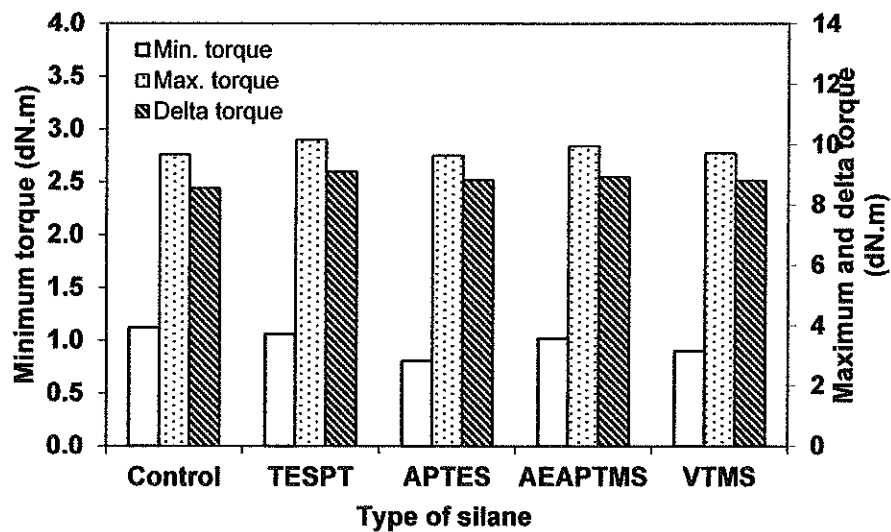
รูปที่ 50 ผลของชนิดของสารควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไฮปาล์มสเตียรินดัดแปรต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C

ค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างระหว่างค่าทอร์กของวัสดุเชิงประกอบที่ใช้สารควบไซเลนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจมีปฏิกิริยาบางอย่างเกิดขึ้นที่ส่งผลให้ค่าทอร์กมีค่าเพิ่มขึ้นหลังจากใช้สารควบไซเลน (Theppradit *et al.*, 2014) และอีกเหตุผลหนึ่งอาจเป็นเพราะองค์ประกอบทางเคมีของไซเลน

ได้แก่ อะตอมซิลเฟอร် หมูเอมีนและหมูไวนิลที่มีอยู่ในโครงสร้างอาจมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าทอร์กเหล่านี้



รูปที่ 51 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อเวลาสกอช เวลาการวัลคาไนซ์ และดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์



รูปที่ 52 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และผลต่างระหว่างค่าทอร์ก

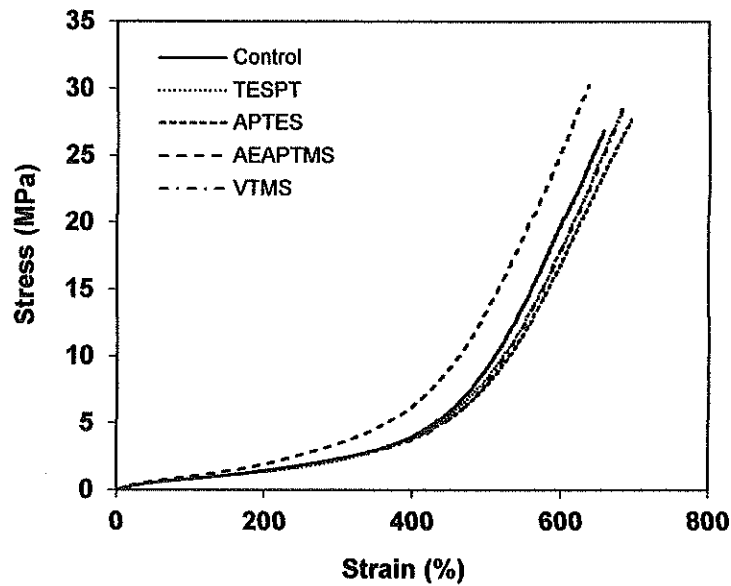
ตารางที่ 21 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรเจนเป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไฮปาล์มสเตียเรีนตัดแปรร่วมกับสารควบไซเลนชนิดต่าง ๆ

Silane type	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{c90} (min)	CRI (min^{-1})
Control	1.12	9.66	8.54	1.15	2.99	32.29
TESPT	1.06	10.15	9.09	0.83	2.76	35.40
APTES	0.81	9.63	8.82	0.93	2.74	35.57
AEAPTMS	1.02	9.94	8.92	0.60	2.35	41.95
VTMS	0.90	9.71	8.81	0.94	2.78	35.03

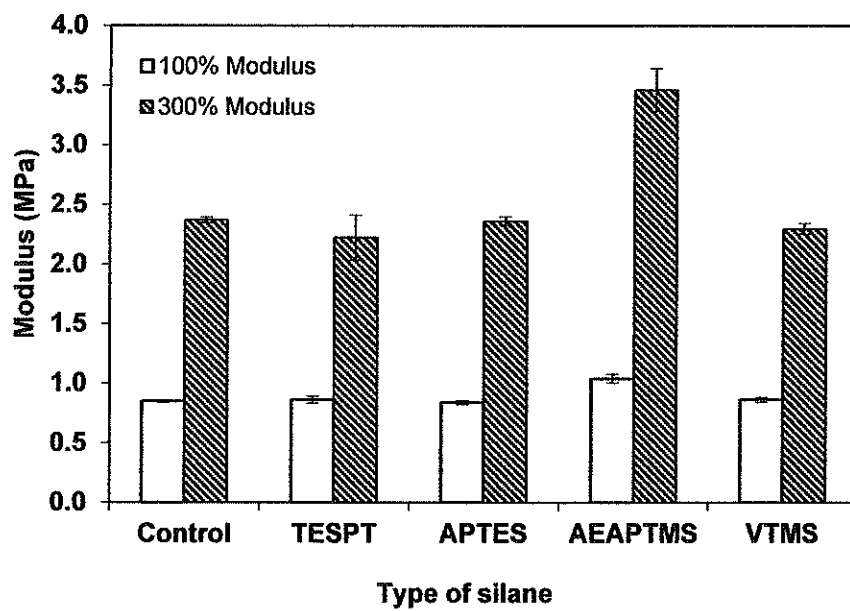
5.5.2 สมบัติการดึง

จากรูปที่ 53-55 แสดงผลของไฮปาล์มสเตียเรีนตัดแปรร่วมกับสารควบไซเลน ต่อสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด มอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ในยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรเจนเป็นสารตัวเติม โดยนำข้อมูลดังกล่าวมาสรุปในตารางที่ 22 พบว่าการใช้ไฮปาล์มสเตียเรีนตัดแปรร่วมกับสารควบไซเลน ให้ค่ามอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% และความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น สารควบไซเลนส่งผลให้ยางกับท่อนานาไฮโดรเจนเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ดีขึ้น ซึ่งจะประกอบด้วย 2 รูปแบบ คือ (1) ปฏิกริยาระหว่างสารควบไซเลนและท่อนานาไฮโดรเจนหรือที่เรียกว่าปฏิกิริยาซิลานาเซชัน (Silanization) และ (2) ปฏิกริยาระหว่างสารควบไซเลนและยาง ในส่วนของแบบจำลองการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ ไฮปาล์มสเตียเรีนตัดแปร และท่อนานาไฮโดรเจนได้แสดงไว้ก่อนหน้านี้ ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยาซิลานาเซชันระหว่างท่อนานาไฮโดรเจนและสารควบไซเลนนั้นแสดงในรูปที่ 56 โดยหมู่แอลคอกซี (R-O) จากสารควบไซเลนจะทำปฏิกิริยากับหมู่ซิลานอล (Si-OH) บนผิวท่อนานาไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 132-135 องศาเซลเซียสในระหว่างการบดผสมยางในเครื่องบดผสมแบบปิด และปฏิกิริยาระหว่างสารควบไซเลนและยางนั้นอาจจะเกิดหมู่ฟังก์ชันใหม่ขึ้นระหว่างการบดผสมที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kaewsakul *et al.* (2015) และ Nakaramontri *et al.* (2015) ที่ได้ศึกษาผลของชนิดสารควบไซเลนต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีซิลิกาและท่อนานาไฮโดรเจนเป็นสารตัวเติม โดยส่งผลให้ท่อนานาไฮโดรเจนกระจายตัวในเมทริกซ์ยางได้ดีขึ้น ซึ่งระดับการกระจายตัวของสารตัวเติมในยางคอมพาวนด์เป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล (Donnet, 1998) และจากการศึกษาชนิดของสารควบไซเลน พบว่า สารควบไซเลนชนิด AEAPTMS ให้ค่าความต้านทาน

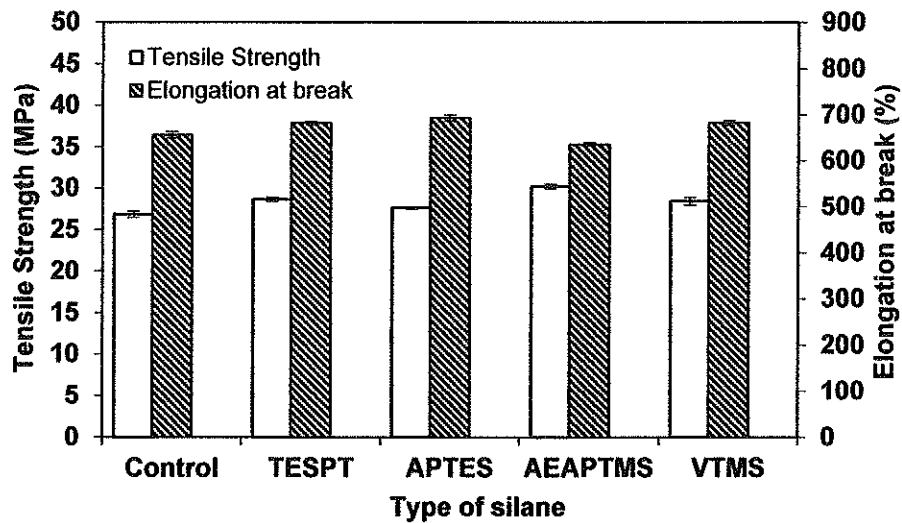
ต่อแรงดึงที่สูงกว่าสารควบไซเลนชนิดอื่น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากค่า Payne effect ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 53 ผลของชนิดของสารควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียเร็นติดแปรต่อความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮไลไซท์เป็นสารตัวเติม



รูปที่ 54 ผลของชนิดของสารควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียเร็นติดแปรต่อมอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300%

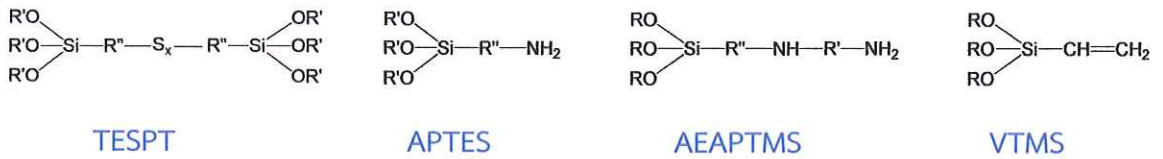


รูปที่ 55 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไฮปาล์มสเตียรีนติดแปรต่อความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยึดจนขาด

ตารางที่ 22 ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยึดจนขาด มอดุลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ของยางธรรมชาติที่มีอนุภาคนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้ไฮปาล์มสเตียรีนติดแปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ

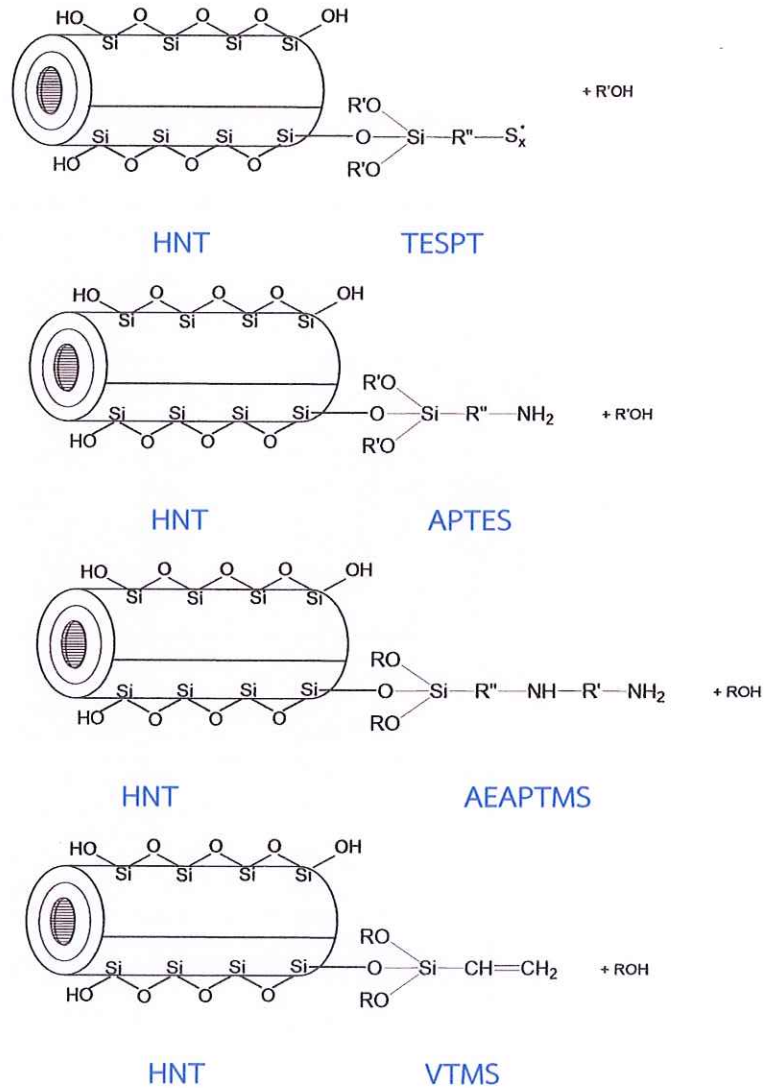
Silane type	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)
Control	26.84±0.36	656±19	0.85±0.01	2.37±0.02
TESPT	28.68±0.25	682±10	0.86±0.03	2.22±0.19
APTES	27.63±0.15	693±17	0.84±0.02	2.36±0.04
AEAPTMS	30.26±0.27	636±13	1.04±0.04	3.46±0.18
VTMS	28.47±0.46	682±14	0.86±0.02	2.30±0.04

(a)



R, R' and $R'' = \text{Alkyl sites}, \text{RO}$ and $\text{R}'\text{O} = \text{Alkoxy group}$ and $\text{S}_x = \text{Polysulfide site}; x = 2-8$

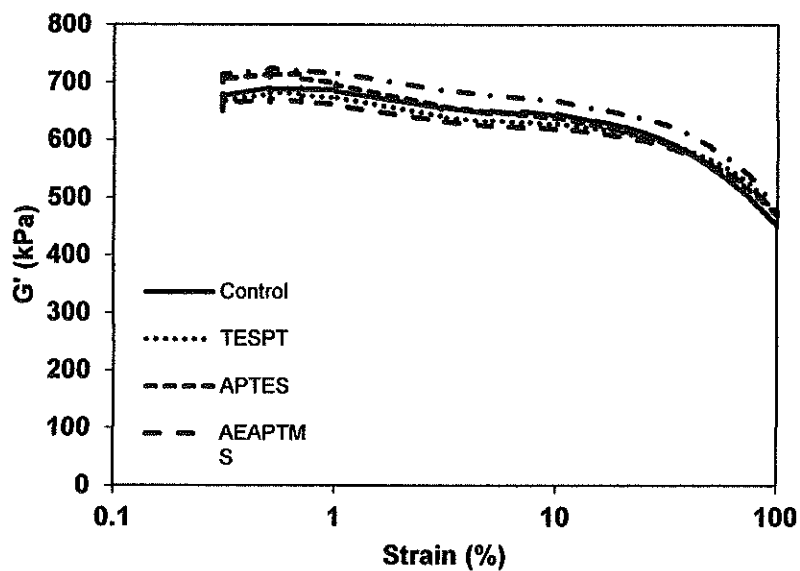
(b)



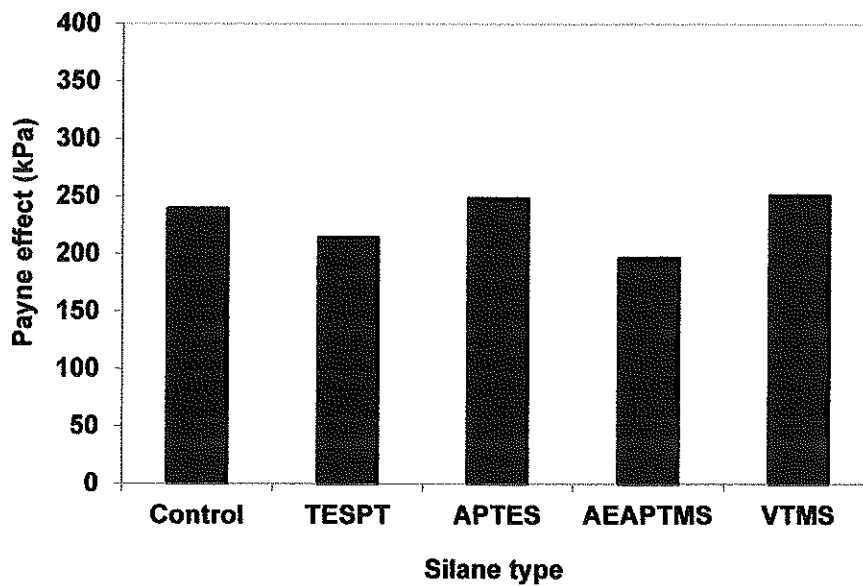
รูปที่ 56 (a) โครงสร้างสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ และ (b) แบบจำลองกลไกของการเกิดปฏิกิริยาไซลาไนเซชัน (Silanization) ระหว่างท่อนานโนฮาไลไซด์และสารคู่ควบไซเลน

5.5.3 สมบัติเชิงพลวัต

สมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic) ของวัสดุเชิงประกอบถูกตรวจสอบด้วยการวิเคราะห์เชิงพลวัตภายใต้การแปรความเครียด (Strain sweep) ตั้งแต่ 0.5-100 เปอร์เซ็นต์ โดยสมบัติเชิงพลวัตของวัสดุเชิงประกอบยางธรรมชาติและท่อนาโนฮาโลไซท์ที่ใช้ไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรร่วมกับสารค้ำควบไซเลน ได้ศึกษาในเทอมของมอดุลัสสะสมที่ความเครียดระดับต่างๆ แล้วคำนวณค่า Payne effect จากผลต่างระหว่างค่ามอดุลัสสะสมที่ความเครียดสูงและมอดุลัสสะสมที่ความเครียดต่ำ (Kaewsakul *et al.*, 2013; Payne and Whittaker, 1971) ซึ่งผลการทดลองแสดงในรูปที่ 57-58 และตารางที่ 23 พบว่า มอดุลัสสะสมมีค่าสูงที่ระดับความเครียดต่ำ เนื่องจากการมีอยู่ของสารตัวเติมในเมทริกซ์ของยาง แต่เมื่อเพิ่มระดับความเครียดให้สูงขึ้น อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมถูกทำลาย ทำให้วัสดุเชิงประกอบมีค่ามอดุลัสสะสมลดลง และเมื่อคำนวณค่า Payne effect พบว่าการใช้สารค้ำควบไซเลนให้ค่า Payne effect ลดลงเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ใช้สารค้ำควบไซเลน เนื่องจากหมู่อัลคอกซีในสารค้ำควบไซเลนทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอลที่ผิวท่อนาโนฮาโลไซท์เกิดเป็นไซลอกเซน ส่งผลให้หมู่ไซลานอลที่ผิวท่อนาโนฮาโลไซท์ลดลง ท่อนาโนฮาโลไซท์เกิดการเกาะกลุ่มกันเองน้อยลง ทำให้ท่อนาโนฮาโลไซท์กระจายในยางได้ดีขึ้น โดยสารค้ำควบไซเลนชนิด AEAPTMS ให้ค่า Payne effect ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับสารค้ำควบไซเลนชนิดอื่น ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลที่ได้กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้



รูปที่ 57 ผลของชนิดของสารค้ำควบไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียรีนตัดแปรต่อมอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่มีท่อนาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม



รูปที่ 58 ผลของชนิดของสารคู่ควบไซเลนเมื่อใช้และไม่ใช้ร่วมกับไซปาล์มสเตียร์นิตต์แปรต่อค่า Payne effect ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม

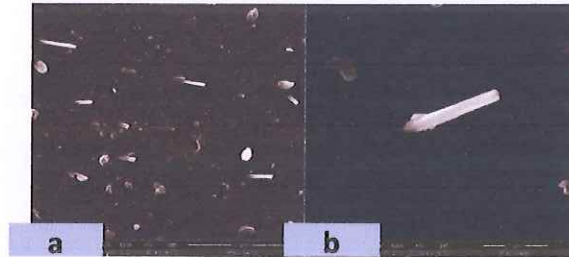
ตารางที่ 23 ค่า Payne effect (kPa) ของยางธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซด์เป็นสารตัวเติม เมื่อใช้และไม่ใช้ไซปาล์มสเตียร์นิตต์แปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ

Silane type	Payne effect (kPa)
Control	239.64
TESPT	185.46
APTES	189.26
AEAPTMS	179.03
VTMS	201.08

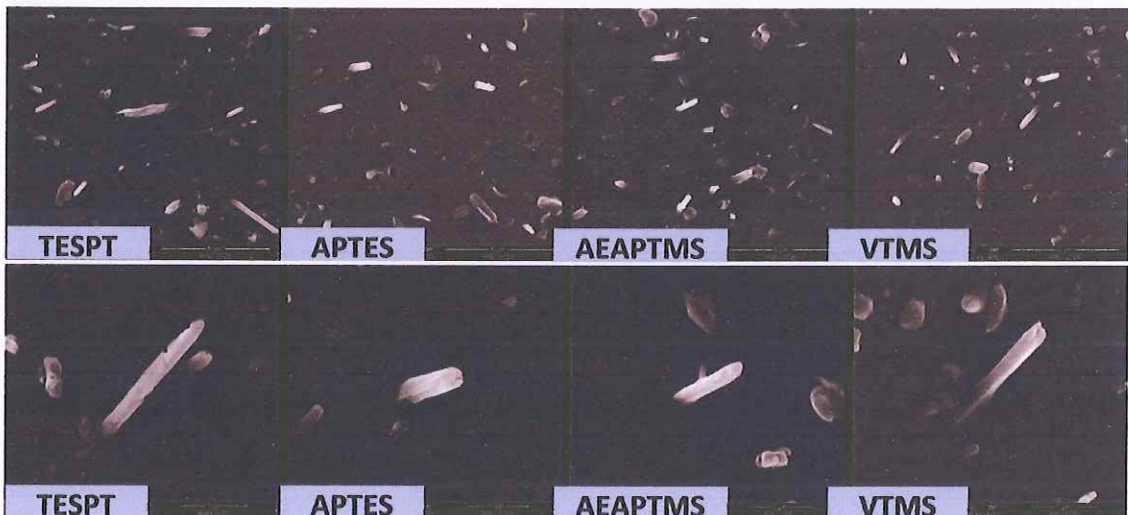
5.5.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบยางธรรมชาติและท่อนานาโนฮาโลไซด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ปรากฏในรูปที่ 60-61 โดยแสดงลักษณะการกระจายตัวของท่อนานาโนฮาโลไซด์ในยางธรรมชาติที่ใช้ไซปาล์มสเตียร์นิตต์แปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลน จากภาพ SEM อาจจะแสดงผลได้ไม่ชัดเจนนัก แต่จะสังเกตเห็นได้ว่าท่อนานาโนฮาโลไซด์มีการกระจายตัวในเมทริกซ์อย่างค่อนข้างดี ซึ่งส่งผลให้สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง มอดุลัสที่

ระยะผิดรูปต่างๆ และความต้านทานต่อการฉีกขาดของวัสดุเชิงประกอบดีขึ้นเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ใช้สาร
 คู่ควบไซเลน



รูปที่ 59 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย (a) 10,000 และ (b) 30,000 เท่า ของวัสดุเชิงประกอบของยาง
 ธรรมชาติที่มีท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม ที่ปริมาณไซปาล์มสเตียรินดัดแปร 1 phr



รูปที่ 60 สัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 10,000 และ 30,000 เท่า ของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติที่มี
 ท่อนานาโนฮาโลไซท์เป็นสารตัวเติม โดยใช้ไซปาล์มสเตียรินดัดแปรร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ

6. สรุปผลการทดลอง

6.1 การสังเคราะห์สารเสริมสภาพเข้ากันได้ชีวภาพจากไซปาล์มสเตียริน

จากการสังเคราะห์ไซปาล์มสเตียรินดัดแปรโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันในไซปาล์มส
 เตียรินบริสุทธิ์และเอมีนแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นไซปาล์มสเตียรินดัดแปร นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หมู่
 ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR พบว่าสเปกตรัมที่ได้ปรากฏแถบการดูดกลืนหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างจากไซปาล์มส
 เตียรินบริสุทธิ์ ได้แก่ การสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ตำแหน่ง 3410 cm^{-1} การสั่นแบบยืดของ
 หมู่คาร์บอนิล (-C=O) ในสารประกอบเอไมด์ที่ตำแหน่ง 1630 cm^{-1} และการสั่นแบบยืดของหมู่เอมีน (-C-

N) ที่ตำแหน่ง 1064 cm^{-1} ซึ่งแถบการดูดกลืนเหล่านี้สอดคล้องกับกลุ่มฟังก์ชันที่มีอยู่ในไซปาล์มสเตียร์เรินดัดแปร

6.2 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมท่อนานาไฮโดรไลซ์ต่อสมบัติคอมพาวนด์และวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ

จากการศึกษาผลของปริมาณท่อนานาไฮโดรไลซ์ต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติพบว่า การเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์มีผลทำให้เวลาสกอรัชและเวลาการวัลคาไนซ์ของยางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับค่าทอร์กต่ำสุด ค่าทอร์กสูงสุด และค่าผลต่างทอร์กสูงสุดกับต่ำสุด ที่เพิ่มขึ้นปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์ การใช้ท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติพบว่าสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาดดีขึ้น ซึ่งการใช้ในปริมาณ 5 phr จะให้สมบัติดังกล่าวดีที่สุด ในขณะที่สมบัติมอดูลัสและสมบัติความแข็งของยางมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสามารถยืนยันได้ถึงหมู่ฟังก์ชันของท่อนานาไฮโดรไลซ์ ซึ่งแสดงพีคของหมู่ไฮดรอกซิลที่เลขคลื่น $3650 - 3696\text{ cm}^{-1}$ พีคของหมู่ไซลอกเซนที่ตำแหน่งเลขคลื่น $432\text{ } 470$ และ 1033 cm^{-1} รวมทั้งพีคที่แสดงถึงหมู่เอมินอลซึ่งปรากฏที่ตำแหน่งเลขคลื่น 689 cm^{-1} จากผลการทดสอบพบว่าความเข้มของแถบการดูดกลืนเพิ่มขึ้นตามปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ใส่ในยาง จากการทดสอบการบวมพองของยางวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายโทลูอีนพบว่าร้อยละการบวมพองของยางมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์

ผลจากการทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของท่อนานาไฮโดรไลซ์พบว่าปรากฏพีคสำคัญที่มุม 2θ ประมาณ 11.8° และ 24.5° ซึ่งเป็นผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้างผลึกของท่อนานาไฮโดรไลซ์บนระนาบ (001) และ (002) ตามลำดับ โดยพีคดังกล่าวจะไม่พบในยางธรรมชาติ แต่จะปรากฏในยางธรรมชาติที่มีท่อนานาไฮโดรไลซ์เป็นสารตัวเติม และมีแนวโน้มชัดเจนขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของท่อนานาไฮโดรไลซ์ การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถเห็นลักษณะของท่อนานาไฮโดรไลซ์ในเมทริกซ์ยางธรรมชาติได้อย่างชัดเจน ท่อนานาไฮโดรไลซ์ที่ใช้มีรูปร่างเป็นทรงกระบอก ความยาวของท่อนี้น่าจะสั้นกว่าการกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของยาง มีการกระจายตัวที่ดีเมื่อมีการใช้ปริมาณ 5 phr แต่เมื่อเพิ่มปริมาณมากขึ้นท่อนานาไฮโดรไลซ์จะเกิดการรวมกลุ่มกัน (Agglomeration)

6.3 การศึกษาผลของไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม การใช้ไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรเป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในวัสดุเชิงประกอบยางธรรมชาติและท่อนานโนฮาโลไซต์ พบว่า การเพิ่มปริมาณของไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรส่งผลให้เวลาสกอซและเวลาการวัลคาไนซ์ลดลง ซึ่งช่วยให้ดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น สำหรับสมบัติเชิงกล ได้แก่ โมดูลัสที่ระยะผิดรูป 100% และ 300% ความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรมากกว่า 1 phr ในขณะที่ความสามารถในการยึดจนขาดให้ค่าที่ตรงกันข้ามกัน นอกจากนี้การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตค่า Payne effect พบว่า โมดูลัสสะสมมีค่าสูงที่ระดับความเครียดต่ำและลดลงเมื่อเพิ่มระดับความเครียดมากขึ้น การคำนวณค่า Payne effect พบว่าค่า Payne effect ลดลงต่ำสุดที่ปริมาณไฮปาล์มสเตียรินตัดแปร 1 phr และเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลต่าง ๆ

จากการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุเชิงประกอบที่ไม่เติมไฮปาล์มสเตียรินตัดแปร พบการสะท้อนของโครงสร้างผลึกท่อนานโนฮาโลไซต์บนระนาบ (001) ที่ตำแหน่งมุม 2θ เท่ากับ 12.1° และบนระนาบ (002) ที่ตำแหน่งประมาณ 24.2° โดยมีค่า d-spacing ประมาณ 0.73 และ 0.37 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าท่อนานโนฮาโลไซต์อยู่ในรูปแบบดีไฮเดรต (7A-Halloysite) และเมื่อเติมไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรพบว่า ปรากฏพีคที่เลื่อนจากตำแหน่งมุม 2θ จาก 12.1° เป็น 12.0° 11.9° และ 11.8° เมื่อเพิ่มปริมาณไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรที่ 0.5 1 และ 2.5 phr ตามลำดับ โดยมีค่า d-spacing เพิ่มขึ้นจาก 0.73 นาโนเมตรเป็น 0.74-0.75 นาโนเมตร นอกจากนี้ ผลจากการวิเคราะห์ปริมาณผลึกยังพบว่ายังสามารถเกิดผลึกได้ที่ระยะผิดรูปต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณไฮปาล์มสเตียรินตัดแปร โดยระดับการตกผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะผิดรูปมากขึ้น ทั้งนี้ ปริมาณไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรที่เหมาะสมที่สุดเท่ากับ 1 phr

6.4 การศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิดหรือไซเลนต่อสมบัติยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม

จากการศึกษาผลของการใช้ไฮปาล์มสเตียรินตัดแปรร่วมกับไอออนิกลิควิด และ/หรือไซเลนต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่มีท่อนานโนฮาโลไซต์เป็นสารตัวเติม พบว่าการใช้สารทั้งสองชนิดส่งผลโดยตรงต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง การเติมไอออนิกลิควิดทำให้ระยะเวลาการสกอซ และวัลคาไนซ์เกิดได้ช้าลง ในขณะที่ชนิดของไซเลนส่งผลระยะเวลาทั้งสองแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของไซเลนในยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในขั้นตอนการแปรรูป

ในส่วนของสมบัติเชิงกล พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อมีการใช้ไอออนิกคลิวิต และ/หรือไซเลนเป็นสารคู่ควบ การใช้วิธีดังกล่าวเพิ่มโอกาสให้ท่อนานาไฮโลไซท์สามารถเปื่อยผิวยางได้มากขึ้น และเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางกับท่อนานาไฮโลไซท์ ทั้งนี้สามารถยืนยันได้จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต และลักษณะทางสัณฐานวิทยา ซึ่งยืนยันได้จากการลดลงของการเกิด Payne effect และการกระจายตัวที่ดีขึ้นของท่อนานาไฮโลไซท์ในยาง

7. เอกสารอ้างอิง

- บุญธรรม นิธิอุทัย. 2530. ยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์และสมบัติ. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, ปัตตานี, หน้า 1-8.
- พิมพ์จิต ตามพวรรณ และ วัชรินทร์ รุกชไชยศิริกุล. 2539. สเปกโตรสโกปีของสารอินทรีย์. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- Barlow, F.W. 1993. Elastomers: Natural Rubber, Rubber Compounding Principles, Materials And Techniques, 2nded., Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 24-25.
- Bhargava, R., Wang, S.Q. and Koenig, J.L. 2003. FTIR microspectroscopy of polymeric systems. *Advances in Polymer Science*. 163, 137-191.
- Churchman, G.J. and Lowe, D.J. 2012. Alteration, formation and occurrence of minerals in soil. In *Handbook of Soil Science*, 2nded., Huang, P.M., Li, Y. and Sumner, M.E., editors, CRC Press (Taylor & Francis), Boca Raton, FL, pp. 20.1-20.72.
- Donnet, J.-B. 1998. Black and white fillers and tire compound. *Rubber Chemistry and Technology*. 71(3), 323-341.
- Du, M., Guo, B. and Jia, D. 2006. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene). *European Polymer Journal*, 42, 1362-1369.
- Du, M., Guo, B. and Jia, D. 2010. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. *Polymer International*. 59(5), 574-582.
- Elshad, A. and Yuri, L. 2010. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. *Journal of Materials Chemistry*. 20, 6681-6687
- Guo, B., Chen, F., Lei, Y., Liu, X., Wan, J. and Jia, D. 2009. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid. *Applied Surface Science*. 255, 7329-7336.

- Guo, B., Lei, Y., Chen, F., Liu, X., Du, M. and Jia, D. 2008. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid. *Applied Surface Science*. 255, 2715-2722.
<https://bit.ly/2m8nhof>, accessed on February 16, 2020
- Ismail H. and Mathialagan M. 2012. Comparative study on the effect of partial replacement of silica or calcium carbonate by bentonite on the properties of EPDM composites, *Polymer Testing*, 31(2), 199-208.
- Ismail, H. and Anuar, H. 2000. Palm oil fatty acid as an activator in carbon black filled natural rubber compounds: dynamic properties, curing characteristics, reversion and fatigue studies. *Polymer Testing*. 19, 349-359.
- Ismail, H., Pasbakhsh, P., Ahmad Fauzi, M.N. and Abu Bakar, A. 2009. The effect of halloysite nanotubes as a novel nanofiller on curing behaviour, mechanical and microstructural properties of ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 48, 313-323.
- Ismail, H., Salleh, S.Z. and Ahmad, Z. 2011. Curing characteristics, mechanical, thermal and morphological properties of halloysite nanotubes (HNTs)-filled natural rubber nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 50, 681-688.
- Ismail, H., Salleh, S.Z. and Ahmad, Z. 2013. Properties of halloysite nanotube (HNT) filled SMR L and ENR 50 nanocomposites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 62, 314-322.
- Ismail, H., Salleh, S.Z. and Ahmad, Z. 2013. Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods. *Materials and Design*. 50, 790-797.
- Jia, Z., Guo, B. and Jia, D. 2014. Advances in rubber/halloysite nanotubes nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 14(2), 1758-1771.
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, G.J., Theng, B.K.G., Righi, D., Delvaux, B. 2005. Halloysite clay minerals-A review. *Clay Minerals*. 40(4), 383-426.
- Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2013. Cooperative effects of epoxide functional groups on natural rubber and silane coupling agents on reinforcing efficiency of silica. *Rubber Chemistry and Technology*. 87(2), 291-310.

- Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2014. Mechanistic aspects of silane coupling agents with different functionalities on reinforcement of silica-filled natural rubber compounds. *Polymer Engineering and Science*. 55(4), 836-842.
- Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K., Noordermeer, J.W.M. 2015. Mechanistic aspects of silane coupling agents with different functionalities on reinforcement of silica-filled natural rubber compounds. *Polymer Engineering and Science*. 55(4), 836-842.
- Keeling, J.L. 2015. The mineralogy, geology and occurrences of halloysite. In *Natural Mineral Nanotubes: Properties and Applications*, Pasbakhsh, P. and Churchman, G.J., editors, Apple Academic Press Inc. Publisher, pp. 96-115.
- Kim, J.-H. and Jeong, H.-Y. 2005. A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks. *International Journal of Fatigue*. 27, 263-272.
- Kumar, D. and Ali, A. 2015. Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst. *Fuel*. 159, 845-853.
- Liang, Y., Guo, Y., Wang, E. and Cakmak, M. 2015. Details of molecular organization during strain-induced crystallization in natural rubber/clay systems as revealed by real-time mechano-optical behavior. *Macromolecules*. 48(7), 2299-2304.
- Liu, M., Jia, Z., Jia, D. and Zhou, C. 2014. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*. 39, 1498-1525.
- Man, Y.C., Haryati, T., Ghazali, H. and Asbi, B. 1999. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 76, 237-242.
- Mark, J.E., Erman, B. and Eirich, F.R. 2005. *The Science and Technology of Rubber*. Massachusetts. United States: Academic Press, pp. 1-743.
- Merlic, C.A. 2000. Table of IR absorptions. Available online: <https://webspectra.chem.ucla.edu/irtable.html> [September 23, 2020]
- Moniruzzaman, M. and Winey, K.I. 2006. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*. 39, 5194-5205.

- Nakaramontri, Y., Nakason, C., Kummerlöwe, C. and Vennemann, N. 2015. Effects of in-situ functionalization of carbon nanotubes with bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) and 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) on properties of epoxidized natural rubber-carbon nanotube composites. *Polymer Engineering and Science*. 55, 2500-2510.
- Pasbakhsh, P., Churchman, G.J. and Keeling, J.L. 2013. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*. 74, 47-57.
- Pasbakhsh, P., Ismail, H., Ahmad Fauzi, M.N. and Abu Bakar, A. 2009. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. *Polymer Testing*. 28, 548-559.
- Pasbakhsh, P., Ismail, H., Fauzi, M. and Bakar, A. 2010. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*. 48, 405-413.
- Pattanawanidchai, S. 2004. A Study of relationship of phase morphology, oil resistance, aging properties and mechanical properties in sulfur vulcanized chlorinated polyethylene and natural rubber blends. M.Sc. Thesis in Polymer Science Faculty of Graduate Studies, Mahidol University.
- Payne, A.R. and Whittaker, R.E. 1971. Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*. 44(2), 440-478.
- Rattanasom, N., Saowapark, T. and Deeprasertkul, C. 2007. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*. 26, 369-377.
- Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling, R.N., Bhowmick, A.K. and Heinrich, G. 2010. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Materials and Design*. 31, 2151-2156.
- Sahakaro, K. and Beraheng, A. 2011. Epoxidized natural oils as the alternative safe process oils in rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 84(2), 200-214.
- Stephens, H.L. 1987. The compounding and vulcanization of rubber. In *Rubber Technology*, Morton, M., editor. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 20-58.

- Surya, I., Ismail, H. and Azura, A.R. 2013. Alkanolamide as an accelerator, filler-dispersant and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds. *Polymer Testing*. 32, 1313-1321.
- Thepradit, T., Prasassarakich, P. and Poompradub, S. 2014. Surface modification of silica particles and its effects on cure and mechanical properties of the natural rubber composites. *Materials Chemistry and Physics*. 148, 940.
- Tosaka, M., Murakami, S., Poompradub, S., Kohjiya, S., Ikeda, Y., Toki, S., Sics, I. and Hsiao, B.S. 2004. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation. *Macromolecules*. 37(9), 3299-3309.
- Yagi, R., Fujiki, K., Takano, T. and Tsuchihashi, M. 2013. Rubber composition and tire using the same. European Patent, EP2644650 A1, 2 October 2013.
- Zhang J.P., Wang Q., Chen H. and Wang A.Q. 2010. XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite, *Clay Miner*. 45, 145-156.
- Zhang, A-B., Pan, L., Zhang, H.Y., Liu, S.T., Ye, Y., Xia, M.S. and Chen, X.G. 2012. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 396, 182-188.

● Proceedings

Promoting the Strain-induced Crystallization of NR/HNT Composites through the Use of Modified Palm Stearin

Nabil Hayeemasae^{a)}, Nureeyah Jehsoh^{b)}, and Kannika Sahakaro^{c)}

Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, 94000, Pattani, Thailand

^{a)}Corresponding author: anbil.h@psu.ac.th

^{b)}nureeyah.psu56@gmail.com

^{c)}kannika.sah@psu.ac.th

Abstract. In the palm oil industry, Palm stearin is derived from the refinery process of crude palm oil. The chemical constituents of palm stearin are very interesting. It can be used to synthesize a potential compatibilizer in the composite material. In this study, modified palm stearin was used as compatibiliser to promote the strain-induced crystallization for natural rubber (NR)/halloysite nanotubes (HNT) composites. It was varied in a range of 0.5 – 2 phr. The addition of modified palm stearin significantly facilitated strain-induced crystallization of the composites. This was clearly verified by the synchrotron wide angle X-ray scattering (WAXS). It proves that the modified palm stearin acts as a dispersant to improve the distribution of the HNT and also promotes the interaction between the NR and HNT through hydrogen bonding. Such corresponding interaction has greatly influenced on assisting the strain-induced crystallization of composites.

Keywords: Natural Rubber; Halloysite Nanotubes; Modified Palm Stearin; Wide Angle X-Ray Scattering.

INTRODUCTION

Adding fillers to rubber matrix has attracted tremendous attention recently [1]. This is to improve several properties of rubber. However, it depends on many factors including filler aspect ratio, dispersibility, and the orientation of the filler particles. Among interesting fillers, Halloysite nanotubes or HNT is considered one of the most used nanofiller in many polymer matrices [2-4]. It has unique surface chemistry which is formed by surface weathering of aluminosilicate minerals. The compositions are mainly aluminum, silicon, hydrogen and oxygen. HNT consists of two interlayer surfaces composed of AL-OH groups which are located inside the tubes and siloxane groups which cover the outer surface of the HNT.

The drawback of HNT especially when using with non-polar rubber such as natural rubber (NR) is the compatibility. Many works have been made to solve this problem. For examples, the use of silane coupling agents [5], modified rubber as compatibilizers [6], and modifying the methods of preparation [7]. The use of a monomeric compatibilizer has been found to have an influence on the properties of the composites. Most compatibilizers are based on existing chemicals while less effort has been focused on the use of naturally occurring compatibilizers.

Palm stearin is one of the minor products derived from the fractionating process of crude palm oil. It consists of high fatty acid fraction of palm stearin and triglyceride [8], its value is lower than that of the palm olein which is the main product from the same process [9]. Their methyl esters or triglyceride can react with primary and secondary amines to produce the corresponding alkanolamides or modified palm stearin (MPS) [10, 11]. Such MPS gains special attention due to their application in surfactants, lubricants, fungicides and anti-blocking agents in the plastic processing industry [12, 13]. Based on the surface chemistry of MPS, it was expected to improve the compatibility between the silanol and/or siloxane groups and other related properties of the composites.

The compatibility of filler and rubber has been made relation with the strain-induced crystallization of rubber in many research works [14-16]. The incorporation of compatibilizer into filled rubberenables to induce crystallization because it acts as a hook to pull the surrounding molecular chains and speeds up the crystallization process. In this

study, tensile properties and its strain induced crystallization of NR/HNT composites in the presence of MPS were focused. The crystallization characteristics of the composites were studied through synchrotron wide-angle X-ray scattering (WAXS) where extension apparatus was also equipped to capture the crystallization under deformation.

EXPERIMENTAL DESIGN

Materials

The NR used was STR 5L grade purchased from Chalong Latex Industry Co., Ltd., Thailand. HNT was mined and supplied by Imerys Tableware Asia Limited, New Zealand. The main compositions of the HNT are as follows (wt%); SiO₂ (49.5%), Al₂O₃ (35.5%), Fe₂O₃ (0.29%), TiO₂ (0.09%) with traces of CaO, MgO, K₂O and Na₂O. Stearic acid was purchased from Imperial Chemical Co., Ltd., Bangkok, Thailand. ZnO was obtained from Global Chemical Co., Ltd., Samut Prakan, Thailand. N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS) was purchased from Flexsys America L.P., West Virginia, USA and sulfur was purchased from Siam Chemical Co., Ltd., Samut Prakan, Thailand. The palm stearin used was manufactured by Chumporn Palm Oil Industry PCL., Chumporn, Thailand. Other chemicals used to synthesize MPS such as sodium methoxide, diethanolamine, diethyl ether and saturated sodium chloride were supplied by Sigma-Aldrich (Thailand) Co., Ltd. Bangkok, Thailand.

Synthesis of MPS

The synthesis of MPS was done in a laboratory. First, methanol was added and mixed with sodium methoxide while stirring. The mixture of palm stearin and diethanolamine was later added to the solution and mildly stirred. Next, the mixture was heated and the reaction temperature was kept constant at 70°C for 5 h. The resultant mixture was extracted with diethyl ether, and washed with saturated sodium chloride solution. The crude product was finally purified with anhydrous sodium sulfate, and concentrated by a rotary evaporator. The MPS was stored in a desiccator prior to be used.

Preparation of the Composites

Table 1 lists the starting materials used for compounding the compatibilized NR/HNT composites, the entire amounts of NR, HNT, MPS and other additives were prepared using a Brabender (Plastograph® EC Plus, Mixer W50EHT 3Z). The compounds produced are hereafter designated as MPS0, MPS0.5, MPS0.7, MPS1 and MPS2 for the composites with 0, 0.5, 0.7, 1 and 2 phr of MPS, respectively. After dumping, the compounds were passed through a tight nip (~2 mm) two-roll mill to remove excess generated heat. The compounds were then compression molded into specific shapes by a hydraulic hot press, using the curing times determined by a moving-die rheometer (MDR) as described in the following section.

TABLE 1. Compound formulation of the NR/HNT composites with and without MPS.

Ingredients	Amount (phr)				
	MPS0	MPS0.5	MPS0.7	MPS1	MPS2
STR 5L	100	100	100	100	100
Stearic acid	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5
HNT	5	5	5	5	5
MPS	-	0.5	0.7	1	2
CBS	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2

Measurement of Tensile Properties

Dumbbell-shaped samples were cut from the molded sheets according to ASTM D412, and tensile tests were performed at a cross-head speed of 500 mm/min. The tensile tests were carried out with a universal tensile machine (Tinius Olsen, H10KS).

Monitoring Strain-Induced Crystallization

The crystallization behavior of NR/HNT with and without MPS was analyzed using an in situ synchrotron wide angle X-ray scattering (WAXS). The WAXS was performed using a Beamline 1.3W at the Siam Photon Laboratory, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand. The wavelength was 0.138 nm and the distance of sample-to-detector was 115.34 mm. 4-Bromobenzoic acid was used as a standard chemical to calibrate the scattering angle. The scattering pattern of the samples was captured by a CCD detector (Rayonix, SX165) with a diameter of 165 mm. The beam intensity before exposing and after passing through the samples was monitored by an ionization chamber installed in front of the sample holder and a photodiode mounted in front of the beam stop. The dumbbell-shaped specimens were mounted between the grips of a stretching machine. WAXS was recorded while stretching the samples with a crosshead speed of 50 mm/min. A 2D air image was subtracted from the 2D WAXS images, and the resulting images were converted to 1D WAXS profiles by averaging each 2D image in the azimuthal direction using the SAXSIT program developed by SLRI. This 1D profile was integrated to calculate the degree of crystallinity [14, 15].

RESULTS AND DISCUSSION

Tensile Properties

The stress-strain curves of the NR/HNT composites with and without MPS are shown in Figure 1. The typical strain-induced crystallization of NR/HNT composites with and without MPS can be observed from the stress-strain curves. Initially, stress increases slightly when the strain is applied, then increases steeply due to the strain-induced crystallization of the NR during tensile stretching. The stress and strain values appear to differ when the NR is with or without MPS. From the stress-strain curves, it is possible to predict the crystallization of the composites from the turning point of the stress and strain. It is obvious that the stress started to increase towards the MPS content. This is responsible to the formation of interaction in the system.

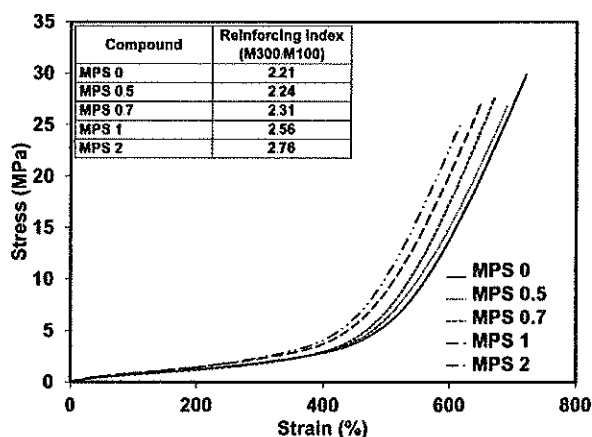


FIGURE 1. Stress-strain curves of NR/HNT composites with and without MPS.

Even the tensile strength dropped slightly upon the inclusion of MPS which was unexpected since the main reason for incorporating the MPS was to improve the compatibility of the NR and HNT. The reduction in tensile strength was simply due to the MPS itself, which had a strong effect on the interaction between the NR and HNT. As a result, the stress concentration point was observed at the interacting point, creating flaws in the rubber samples during the tensile testing. This phenomenon caused a similar effect to the elongation at break of the NR/HNT composites.

A better interaction between NR and HNT is formed by the interaction of the amide groups available in the MPS and the siloxane groups on the outer layer of the HNT and these reactions created an increase in the reinforcing efficiency of the NR/HNT composites. As can be seen from Table embedded in Figure 1, the reinforcing efficiency

(M300/M100) of the composites increased upon the addition of MPS which not only acts as compatibilizer but also plays an important role in enhancing the dispersibility of HNT throughout the rubber matrix. As noted above, MPS is wax-like in nature and this helps to improve the dispersibility of the HNT.

Strain Induced Crystallization

The strain-induced crystallization was observed from WAXS analysis. The outputs from this technique is depicted in Figure 2. Considering Figure 2A, the peaks appeared at the 2θ degree of 12.5° and 18.0° which corresponding to planes 200 and 120 indicating the crystallization of the NR/HNT composites [17]. It was also found that the intensity slightly increased with increasing MPS, particularly at the 120 plane, suggesting that the crystallization taken place upon the addition of MPS. Apart from that, the degree of crystallinity (X_c , see Figure 2B) is also estimated from the integrated peak area of the intensities at 200 and 120 diffractions [18]. X_c increases with increasing the strain where the crystallinity starts to occur at the lower strain i.e., 250% for the composite without MPS, and 190% to 150% for MPS0.5 to MPS2.0 respectively. Here, it is obvious that MPS shows an important role in inducing the crystallization of the NR/HNT composites. This phenomenon is attributed to the better interfacial interaction of NR and HNT gained by the addition of MPS. Such interaction can promote an intense interaction point which then acts as a hook to pull the surrounding molecular chains during stretching. Subsequently, the molecular chain orientation and alignment are further enhanced.

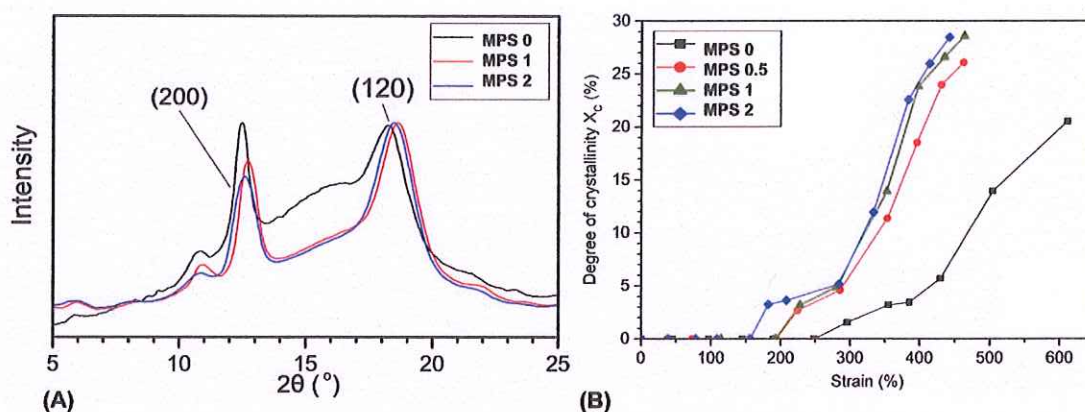


FIGURE 2. WAXS profiles as a function of scattering angle (A) and the degree of crystallinity determined from 200 and 120 reflection planes (B) of NR/HNT with and without MPS.

CONCLUSION

The overall properties of NR/HNT composites were clearly enhanced by the addition of MPS. The strong interfacial adhesion was basically due to the hydrogen bonding raised by the amines available in the MPS and the corresponding silanol and aluminol groups of the HNT. Another significant factor is the waxy nature of MPS, which can enhance the dispersion of HNT throughout the NR matrix. The degree of crystallinity of the NR/HNT composites increased with increases in the applied strain and the onset of strain started earlier after the addition of MPS. MPS acted as a hook to attract the surrounding molecular chains and thereby increase the crystallinity of the composites. It was also found that the orientation parameters tend towards parallel alignment, suggesting that the molecular chains were oriented and aligned easily in the presence of MPS. All the supporting evidences are in good relation to the results observed previously in the stress-strain behaviours and WAXS profiles.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the financial support by Prince of Songkla University through a Research Grant for Fiscal Year 2017 (Grant No. SAT600101S). The second author wishes to thank the Faculty of Science and

Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus for providing a personal scholarship during the period of her MSc. study.

REFERENCES

1. V. Arrighi, I.J. McEwen, H. Qian, M.B. Serrano Prieto, *Polym.* **40**, 6259-6266 (2003).
2. H. Ismail, P. Pasbakhsh, M.N.A. Fauzi, A. Abu Bakar, *Polym. Test.* **27**, 841-850 (2008).
3. Z. Jia, Y. Luo, B. Guo, B. Yang, M. Du, D. Jia, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **48**, 607-613 (2009).
4. V. Vahedi, P. Pasbakhsh, S.P. Chai, *Mater. Des.* **68**, 42-53 (2015).
5. S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R.N. Mahaling, A.K. Bhowmick, G. Heinrich, *Mater. Des.* **31**, 2151-2156 (2010).
6. S.M.R. Paran, G. Naderi, M.H.R. Ghoreishy, *Appl. Surf. Sci.* **382**, 63-72 (2016).
7. M. Du, B. Guo, Y. Lei, M. Liu, D. Jia, *Polym.* **49**, 4871-4876 (2008).
8. A.R. Norizzah, C.L. Chong, C.S. Cheow, O. Zaliha, *Food Chem.* **86**, 229-235 (2004).
9. Y.B. Che Man, T. Haryati, H.M. Ghazali, B. a. Asbi, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 237-242 (1999).
10. I. Surya, H. Ismail, A.R. Azura, *Polym. Test.* **32**, 1313-1321 (2013).
11. H. Kolancilar, *JAOCs, J. Am. Oil Chem. Soc.* **81**, 597-598 (2004).
12. U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. Metzger, Rüsç Gen Klaas M, H. Schäfer, M. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **39**, 2206-2224 (2000).
13. H. Maag, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **61**, 259-267 (1984).
14. J. Carretero-González, H. Retsos, R. Verdejo, S. Toki, B.S. Hsiao, E.P. Giannelis, M.A. López-Manchado, *Macromolecules.* **41**, 6763-6772 (2008).
15. A. Masa, R. Saito, H. Saito, T. Sakai, A. Kaesaman, N. Lopattananon, *J. Appl. Polym. Sci.* **133**, (2016).
16. A. Masa, S. Iimori, R. Saito, H. Saito, T. Sakai, A. Kaesaman, N. Lopattananon, *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, (2015).
17. W. Kuang, Z. Yang, Z. Tang, B. Guo, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **84**, 344-353 (2016).
18. M. Hernández, M.A. López-Manchado, A. Sanz, A. Nogales, T.A. Ezquerro, *Macromolecules.* **44**, 6574-6580 (2011).

Article

Synergistic Effect of Maleated Natural Rubber and Modified Palm Stearin as Dual Compatibilizers in Composites Based on Natural Rubber and Halloysite Nanotubes

Nabil Hayemasae ^{1,*}, Zareedan Sensem ¹, Indra Surya ², Kannika Sahakaro ¹ and Hanafi Ismail ³

¹ Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, Pattani 94000, Thailand; zareedan@gmail.com (Z.S.); kannika.sah@psu.ac.th (K.S.)

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Sumatera Utara, Medan 20155, Sumatera Utara, Indonesia; isurya@usu.ac.id

³ School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, Nibong Tebal 14300, Penang, Malaysia; ihanafi@usm.my

* Correspondence: nabil.h@psu.ac.th

Received: 28 February 2020; Accepted: 25 March 2020; Published: 1 April 2020

Abstract: The performance of rubber composite relies on the compatibility between rubber and filler. This is specifically of concern when preparing composites with very different polarities of the rubber matrix and the filler. However, a suitable compatibilizer can mediate the interactions. In this study, composites of natural rubber (NR) with halloysite nanotubes (HNT) were prepared with maleated natural rubber (MNR) and modified palm stearin (MPS) as dual compatibilizers. The MPS dose ranged within 0.5–1.5 phr, while the MNR dose was fixed at 10 phr in all formulations. It was found that the mixed MNR/MPS significantly enhanced modulus, tensile strength, and tear strength of the composites. The improvements were mainly due to improved rubber-HNT interactions arising from hydrogen bonds formed in the presence of these two compatibilizers. This was clearly verified by observing the Payne effect. Apart from that, the MPS also acted as a plasticizer to provide improved dispersion of HNT. It was clearly demonstrated that MNR and MPS as dual compatibilizers improved rubber-HNT interactions and reduced filler-filler interactions, which then improved tensile and tear strengths, as well as dynamical properties. Therefore, the mix of MNR and MPS had a great potential to compatibilize non-polar rubber with HNT filler.

Keywords: natural rubber; maleated natural rubber; palm stearin; halloysite nanotubes

1. Introduction

Enhanced properties of rubber can be obtained by adding a small amount of nanofillers. This technique has drawn considerable attention during the last decades [1–3]. The improvements of physical and other related properties of rubber depend on several factors, such as the filler aspect ratio, filler's compatibility, the degree of dispersion, and the alignment of the particulates. Halloysite nanotubes (HNT) are a type of nanofiller that has been recently tested in many types of matrix [4–7]. This is because of the very special characteristics of this material formed by surface weathering of aluminosilicate minerals and composed of aluminum, silicon, hydrogen, and oxygen. Due to the unique surface chemistry of HNT, it is not compatible with non-polar rubbers, such as natural rubber (NR). Scientists have been trying to address this drawback by several approaches to improve their compatibility. These include using silane coupling agents [8], adjusting the preparation methods [9], and using compatibilizers [10].

The silane coupling agent has been widely used and reported for the last decades. The use of silane is known but considered to be expensive and requires a high mixing temperature to obtain effective silanization. The chemistry behind the enhancement of the composites has also been very well studied. In the meantime, adjusting the processing methods has also been focused on the preparation of rubber composites. As, for example, Varghese and Karger-Kocsis [9] prepared natural rubber/layered silicates through latex compounding method. They found out that the latex route was promising, but it might not be of great practical relevance in comparison to the melt-compounding route. Besides, the acting shear forces strongly favor the dispersion of filler and is a strong argument for melt compounding with rubbers. Thus, searching for an alternative and effective compatibilizer for rubber/HNT composite is of great interest. A compatibilizer tends to affect the overall structure of a composite. However, most common compatibilizers are synthetic chemicals, and there has been less focus on the utilization of natural-based compatibilizers. In this study, two types of compatibilizer were used to modify the compatibility of NR with HNT: one being a modified natural rubber, and another being modified palm stearin.

As for the modified natural rubber, the compatibility of NR and HNT can also be improved by some functional groups. Pasbakhsh et al. [11] prepared maleic anhydride (MA) grafted ethylene propylene diene rubber (EPDM) or EPDM-g-MA, to increase the compatibility of EPDM and HNT. It was obvious that the use of EPDM-g-MA reduced HNT agglomeration and hence improved the HNT dispersion. This was attributed to interactions between the hydroxyl groups on HNT surfaces and succinic anhydride groups of the EPDM-g-MA. Similar approaches can be found in the literature [12,13]. They have also proposed possible interactions between hydroxyl groups of the paper sludge and succinic anhydride groups.

Despite adding modified natural rubber as a compatibilizer, further improvements in material properties can be obtained by introducing another compatibilizer. Palm stearin is an interesting material that has been useful in natural rubber compounds. Palm stearin is derived from extensive processing in the palm oil factory. It is fractionated from the refinery processing of crude palm oil [12], and its value is lower compared to the main product (palm olein). Due to its waxy character, this material can act as a plasticizer and improve the processability of rubber. Apart from the physical appearance of palm stearin, the chemical substances available in palm stearin are also interesting. It consists of highly saturated fats and triglycerides [13]. These components react with amines to produce unique chemical substances called fatty acid amides [14,15]. From the structural point of view, the interactions between NR and HNT could be improved by modified palm stearin. Recently, Surya et al. [14] reported on the use of modified palm stearin in a NR/silica composite, and it was found that the modified palm stearin gave shorter scorch and cure times, whereby the torque difference, tensile modulus, tensile strength, hardness, and crosslink density increased up to 5 phr doses of modified palm stearin. Similar observations have been reported for carbon black filled NR composites, showing that the mechanical properties have been improved by modified palm stearin [16].

The aim of this study was to use modified palm stearin (MPS) as a mixed compatibilizer with maleated natural rubber (MNR) for NR/HNT composites. Based on the chemical structures of both MNR and MPS, they are anticipated to provide better compatibility, especially at the outer layers of HNT (silanol and/or siloxane groups). To date, no reports have been published of detailed investigations concerning the use of dual compatibilizers from MNR and MPS to improve the mechanical and morphological evolution of NR/HNT composites. This study would bring a scientific perspective on the role of MNR and MPS as dual compatibilizers for NR/HNT composites and provide detailed information for manufacturing rubber products with HNT filler.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The main NR matrix used in this experiment was STR 5L, which was manufactured by Chalong Latex Industry Co., Ltd. (Songkhla, Thailand). The HNT was manufactured by Imerys Ceramics

Limited, (Kerikeri, New Zealand). HNT consists of the following components: SiO₂ (49.5 wt %), Al₂O₃ (35.5 wt %), Fe₂O₃ (0.29 wt %), TiO₂ (0.09 wt %), as well as CaO, MgO, K₂O, and Na₂O as traces. The palm stearin was fractionated and supplied by Chumporn Palm Oil Industry PCL. (Chumporn, Thailand). The curing activators ZnO and stearic acid were purchased from Global Chemical Co., Ltd. (Samut Prakan, Thailand) and Imperial Chemical Co., Ltd. (Bangkok, Thailand), respectively. N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS), used as an accelerator, was supplied by Flexsys America L.P. (Creve Coeur, MO, USA), and sulfur, used as vulcanizing agent, was bought from Siam Chemical Co., Ltd. (Samut Prakan, Thailand). Other chemicals involved in the preparation of MNR and MPS, such as maleic anhydride, sodium methoxide, diethanolamine, diethyl ether, and saturated sodium chloride, were purchased from Sigma-Aldrich (Thailand) Co., Ltd. (Bangkok, Thailand).

2.2. Synthesis of MPS

The synthesis of MPS followed the procedure described by Surya et al. [14]. This was done in a reaction kettle fitted with a stirrer at atmospheric pressure. The methanol was initially mixed together with sodium methoxide while stirring. The mixture of palm stearin and diethanolamine was then added to the mixture while stirring. The reaction was carried out at 70 °C for 5 h. The mixture was later extracted and washed with diethyl ether and saturated sodium chloride solution. Finally, the crude MPS was purified with anhydrous sodium sulfate and concentrated in a rotary evaporator prior to use. The MPS was stored in a desiccator prior to characterization with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to assess changes in functionalities. The reaction to make MPS is shown in Figure 1. The MPS appeared as a cream-colored wax and was used as a compatibilizer to improve the compatibility in NR/HNT composites.

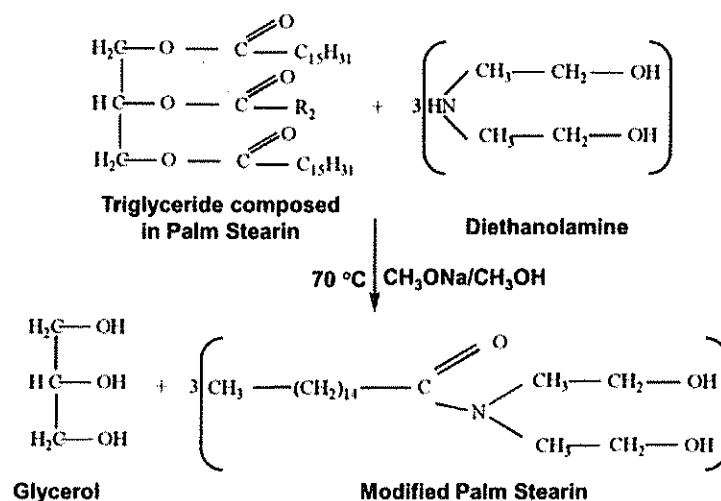


Figure 1. The chemical reaction between triglyceride-based palm stearin and diethanolamine (modified from Surya et al. [14]).

2.3. Synthesis of MPS

Grafting of MA onto NR was done by mixing the NR with 4 phr of MA in a Brabender Plasticorder at 145 °C at a rotor speed of 60 rpm under a normal atmosphere. The mixing lasted for 10 min. The resulting rubber was purified by reprecipitation. This was done just for the purpose of characterization by FTIR. The resulting MNR was then purified to confirm the grafting of MA onto NR. This was carried out by dissolving the rubber sample in toluene at room temperature for 24 h and then at 60 °C for 2 h. The soluble part was collected and precipitated in acetone. The sample was dried in a vacuum oven at 40 °C for 24 h. The purified MNR was finally characterized by the FTIR spectrum.

2.4. Preparation of Composites based on NR and HNT

Table 1 depicts the main ingredients to prepare the rubber composites, and MNR was used in all the modified compounds. Here, reference compound is denoted for the composite without compatibilizer. MPS 0 phr is the composite with only MNR as compatibilizer, MPS 0.5 – 1.5 phr are the composites with MNR/MPS as dual compatibilizers at MPS contents from 0.5 – 1.5 phr respectively. The entire amounts of additives were mixed in a Brabender (Plastograph® EC Plus, Mixer W50EHT 3Z, Brabender® GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany), and, just after dumping, the compounds were passed through a two-roll mill to avoid overheating prior to determining curing characteristics. The compounds were then compressed into certain shapes using a hydraulic hot press, with the vulcanizing times obtained by using a moving-die rheometer (MDR) as described later.

2.5. Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)

The FTIR spectra of MNR were analyzed using a Bruker FTIR spectrometer (Tensor 27, Bruker Optik GmbH, Baden-Württemberg, Germany) with a smart durable single bounce diamond in the ATR cell. Each spectrum was recorded in transmission mode after 32 scans per spectrum, with 4 cm⁻¹ resolution from 4000 to 400 cm⁻¹.

2.6. Determination of Curing Characteristics

A moving die rheometer or MDR (Rheoline, Mini MDR Lite, Prescott instruments Ltd., Gloucestershire, UK) was utilized to determine the curing characteristics of the composites. The tests were carried out according to ASTM D5289 at 150 °C. The data recorded were torques, scorch time (t_{90}), and curing time (t_{90}).

Table 1. Compounding ingredients used to prepare composites.

Ingredient	Compounding Code and Amounts in phr				
	Reference	MPS 0 phr	MPS 0.5 phr	MPS 1.0 phr	MPS 1.5 phr
NR	100	90	90	90	90
MNR*	-	10	10	10	10
ZnO	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2
HNT	10	10	10	10	10
MPS	-	-	0.5	1.0	1.5

Remark: *MNR prepared at 4 phr of maleic anhydride. MPS, modified palm stearin; NR, natural rubber; MNR, maleated natural rubber; HNT, halloysite nanotubes; CBS, N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.

2.7. Measurement of Mechanical Properties

The samples were cut into a dumbbell shape, according to ASTM D412. The tensile tests were conducted using a universal tensile machine (Tinius Olsen, H10KS, Tinius Olsen TMC, Horsham, PA, USA) at a cross-head speed of 500 mm/min. This was done to determine 100% modulus, 300% modulus, tensile strength, and elongation at break. Further, tear strengths of the composites were also tested using the same machine by following ASTM D624 with a cross-head speed of 500 mm/min. The tear strength recorded was the average of five repeated tests for each compound.

2.8. Dynamic Properties

The dynamic properties of the NR/HNT composites in the presence of dual compatibilizers were studied using a Rubber Process Analyzer model D-RPA 3000 (MonTech Werkstoffprüfmaschinen

GmbH, Buchen, Germany). The composite sample was cured at 150 °C for the curing time obtained from Rheoline Mini MDR Lite (Prescott Instruments Ltd., Gloucestershire, UK). Then, the sample was cooled down to 60 °C and deformed at 10 Hz frequency, varying the strain in the range from 0.5 to 100%. The raw outputs storage modulus (G') and damping characteristics ($\tan \delta$) were recorded, and the rubber-filler interactions in the composites were assessed by the Payne effect. The Payne effect was calculated as follows.

$$\text{Payne effect} = G'_i - G'_j \quad (1)$$

where G'_i is G' at 0.5% strain, and G'_j is the G' at 100% strain. A larger Payne effect indicates lesser rubber-filler interactions.

2.9. Scanning Electron Microscopy

Fractured samples from tensile testing were used to assess the microdefects. Imaging was carried out using a scanning electron microscope (FEI Quanta 400 ESEM, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) to obtain information on the dispersion of the HNT filler throughout the NR matrix, in both the absence and presence of MNR/MPS as compatibilizers. The fractured pieces were sputter-coated with gold-palladium to eliminate electrostatic charge buildup during imaging.

3. Results and Discussion

3.1. Functionalities of Maleated Natural Rubber

The typical infrared spectra of unmodified and modified palm stearin are shown in Figure 2. The wavenumbers and their respective assignments are summarized in Table 2. Similar bands of C–H stretch were detected at wavenumbers 2922 and 2852 cm^{-1} , and CH_2 rocking bands appeared at 719 and 721 cm^{-1} associated with long alkyl chains in the fatty acids; these were observed in both unmodified and modified palm stearin. Further evidence of a methyl group (CH_3) attached to a carbon atom was shown by the umbrella mode at 1352 cm^{-1} [17]. The distinct bands observed in the modified palm stearin distinguishing it from unmodified palm stearin are also shown in Figure 2. These included the strong band for O–H stretch at 3410 cm^{-1} , the C=O stretch at 1629 and 1556 cm^{-1} , and the amide C–N stretch at 1064 cm^{-1} , respectively. The spectrum clearly indicated the functional groups present in the proposed MPS chemical structure seen in Figure 1.

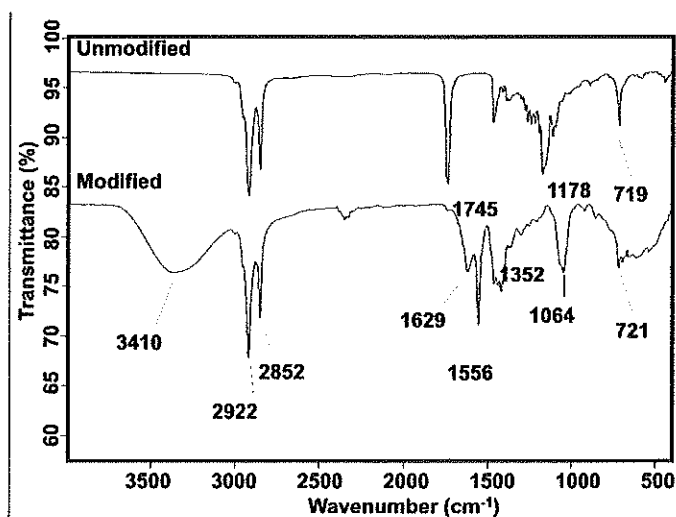


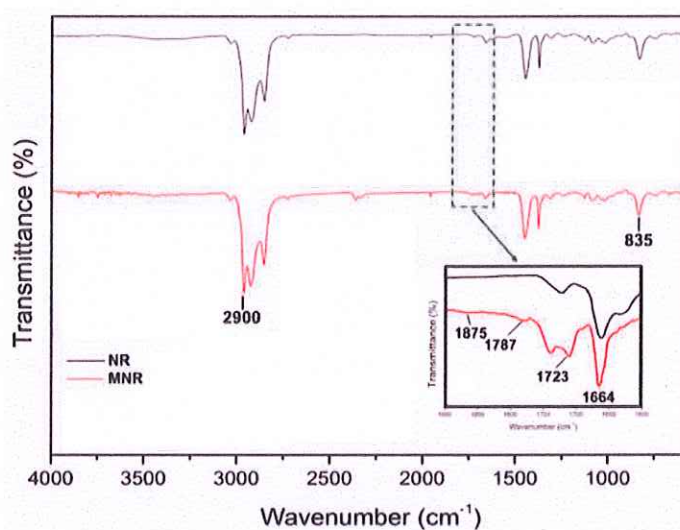
Figure 2. FTIR spectra of unmodified and modified palm stearin.

Table 2. The peaks and their assignments in spectra for unmodified and modified palm stearin.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3410	O–H stretch
2922, 2852	C–H stretch
1745	C=O stretch in ester
1629, 1556	C=O stretch in a modified structure
1352	CH ₃ umbrella mode
1064	C–N stretch
719/721	CH ₂ rocking

3.2. Functionalities of Maleated Natural Rubber

FTIR spectra of MNR at various MA contents are shown in Figure 3, while the peak assignments are listed in Table 3. A broad and intense band at 1787 cm⁻¹ and a weak absorption band at 1875 cm⁻¹ were observed. These bands could be assigned to the successfully grafted anhydride and were due to symmetric (strong) and asymmetric (weak) C=O stretching vibrations of succinic anhydride rings, respectively. The observed bands were clearly indicating succinic anhydride groups grafted onto NR molecules. Moreover, there was an important peak captured at wavenumber 1723 cm⁻¹ due to the formation of carbonyl groups of opened ring structure succinic anhydride. The peaks seen in this study were quite similar to previous results in the literature [18,19].

**Figure 3.** FTIR spectra of MNR prepared at various MA contents. NR, natural rubber; MNR, maleated natural rubber; MA, maleic anhydride.**Table 3.** The peaks and their assignments in spectra for NR and MNR.

Wavenumber cm ⁻¹	Assignment
2900	C–H stretch of NR
1875	C=O stretch of succinic anhydride (weak)
1787	C=O stretch of polymeric anhydride (weak)
1723	C=O stretch of a carbonyl group
1664	C=C stretch of NR
835	C–H out of plane bend of NR

3.3. Cure Characteristics

The curing curves of the NR/HNT composites with and without MNR/MPS as dual compatibilizers are illustrated in Figure 4, and the results are also summarized in Table 4. The maximum torque (M_H) decreased on adding MPS but then increased again with further increases in the MPS dose, showing that the MPS played an important role in improving the compatibility of the NR/HNT composites. A similar trend was observed for the torque difference ($M_H - M_L$), which is the difference between maximum torque (M_H) and minimum torque (M_L). This value is known to indicate the degree of cross-linking and/or interactions within the composite system [20], so this could indicate that the compatibility of NR with HNT was significantly enhanced when MPS was added to the composite. The amide groups in MPS also shortened the scorch (t_{s1}) and cure times (t_{90}) of the composites. As mentioned before, MPS was synthesized from palm stearin and diethanolamine, which made MPS an alkaline substance. This increased the pH of the rubber compounds, which tended to increase the cure rate. Any chemical substance that makes the rubber compound more alkaline will increase the cure rate, while acidity tends to retard the reactivity of accelerators [21]. It was, therefore, expected that the amine in MPS could accelerate the cure rate of the composites.

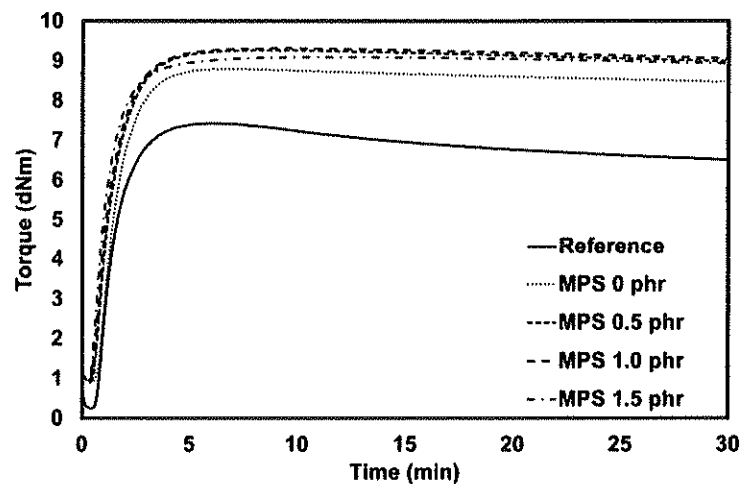


Figure 4. Curing curves of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer. MPS, modified palm stearin.

Table 4. Curing characteristics of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer.

Compound Code	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{90} (min)
Reference	7.43	7.18	0.84	2.81
MPS 0 phr	7.33	6.38	1.25	3.16
MPS 0.5 phr	9.27	8.35	0.7	2.84
MPS 1.0 phr	9.32	8.37	0.64	2.76
MPS 1.5 phr	9.1	8.2	0.56	2.43

3.4. Mechanical Properties

Tensile strength and elongation at break of NR/HNT composites with and without MNR/MPS as a dual compatibilizer are shown in Figure 5. The tensile strength increased upon the incorporation of MPS. Improved tensile strength was attributed to the MPS itself, which has great potential to mediate interactions between NR and HNT. The mixed compatibilizers obviously influenced the tensile strength of this composite, as could be seen from the tensile strengths of the composites

without (reference) and with dual compatibilizers (MPS 0–1.5 phr). Here, the interaction between NR and HNT was discussed for each compatibilizer used. Scheme 1 shows the proposed interaction obtained by the action of MNR, with two possible interactions in the composite either through the opened ring and/or cyclic structures. Grafting of the succinic anhydride groups onto NR molecules of the MNR increased the polarity of rubber and made it compatible with HNT. Pasbakshs et al. [11] also proposed the same interactions between hydroxyl groups of HNT and succinic anhydride groups of EPDM-g-MA. As for the MPS, the interactions were between amide groups of MPS and siloxane groups at the outer surfaces of HNT (see Scheme 2), and these reactions increased the reinforcing efficiency in the NR/HNT composites.

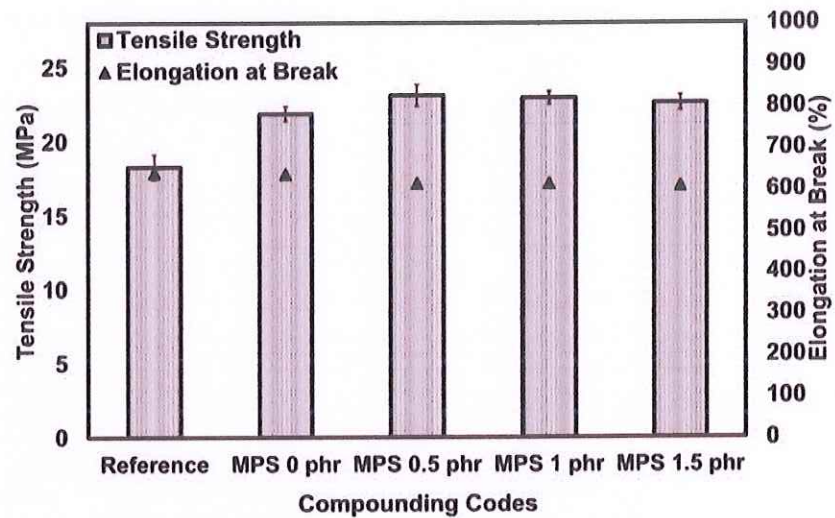
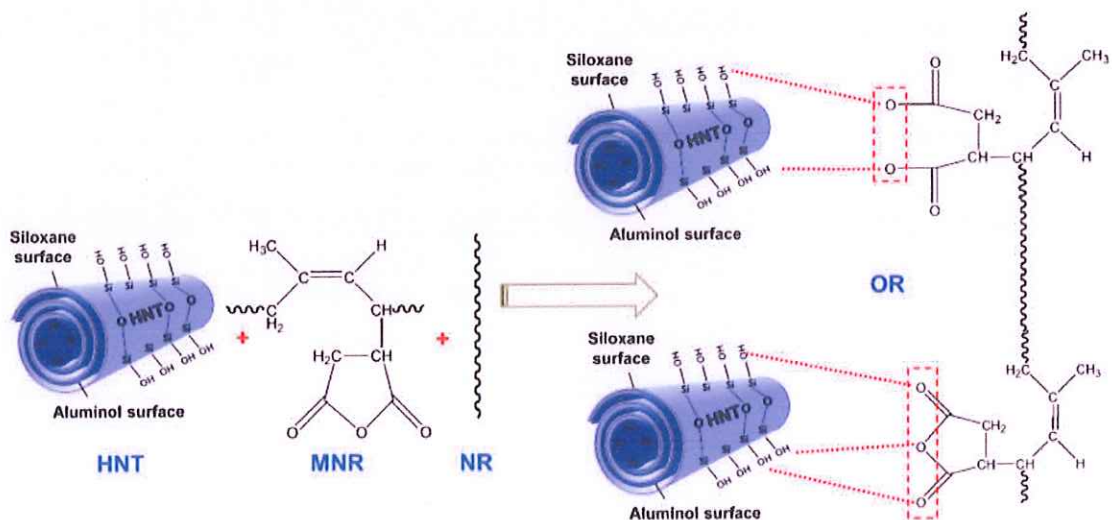
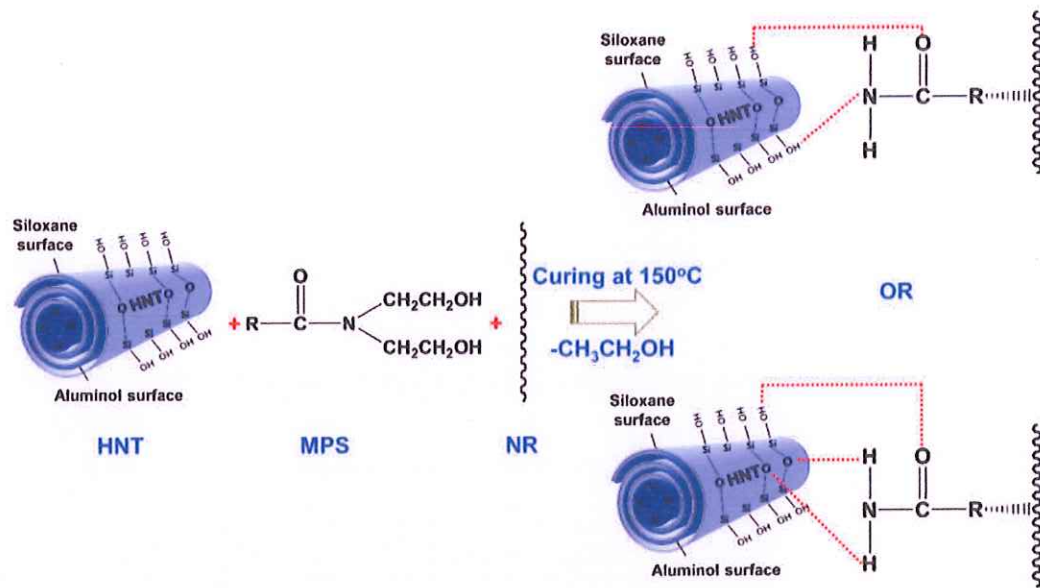


Figure 5. Tensile strength and elongation at break of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as dual compatibilizers.



Scheme 1. Possible interactions between NR and HNT in the presence of MNR as compatibilizer.



Scheme 2. Possible interactions between NR and HNT in the presence of MPS as compatibilizer.

The strong interactions of NR and HNT could be confirmed from the stresses at 100% and 300% strain (see Figure 6). It could be seen that the stresses at 100% and 300% elongations (M100 and M300) increased with MPS dose. As more MPS was added to the rubber, more interactions took place, resulting in stiffer and harder composites. This was in good agreement with the M_H and $M_H - M_L$ reported in the preceding section. In addition to this, the tear strength also showed remarkable improvement upon the inclusion of MPS, as could be seen in Figure 7. The improved tear strength was simply due to the strong interactions between NR and HNT, as well as the ability of MPS to improve the dispersion of HNT filler in the NR matrix.

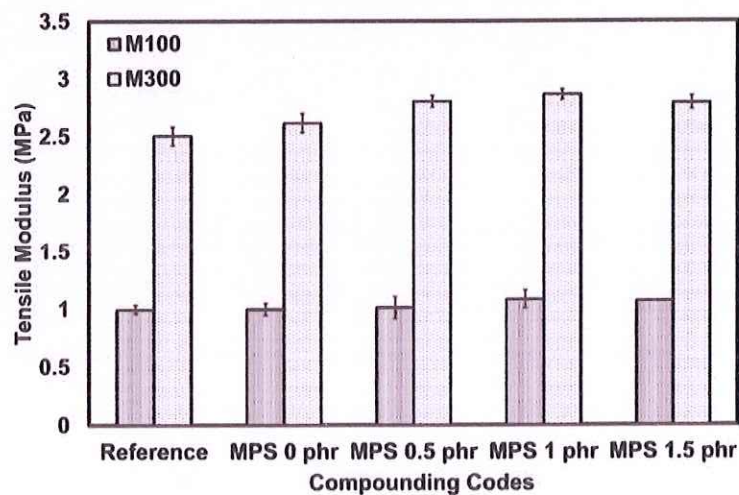


Figure 6. Tensile modulus of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer.

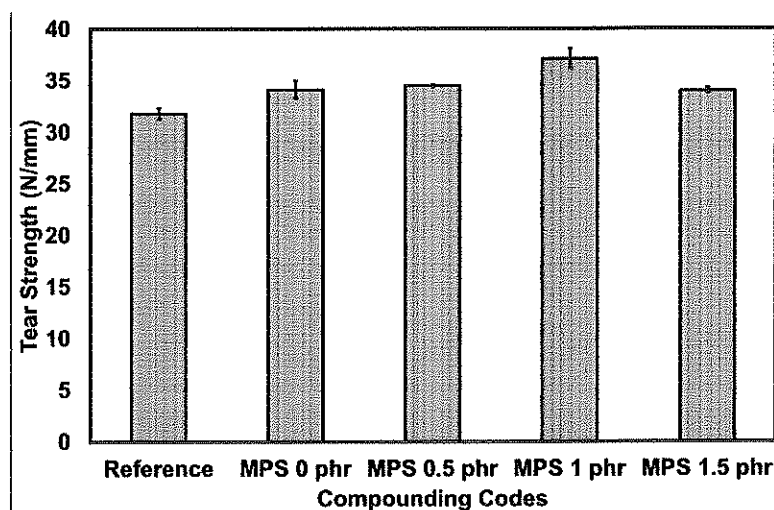


Figure 7. Tear strength of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as dual compatibilizers.

3.5. Dynamic Properties

The dynamic properties of the composites were determined with a Rubber Process Analyzer to investigate the storage modulus and the Payne effect. Figures 8 and 9 show the storage modulus (G') and the Payne effect ($G'_i - G'_j$) of NR/HNT composites. It could be seen that the storage modulus of gum NR was constant in the low strain region but slightly decreased when the strain exceeded 50%. This is a common phenomenon for viscoelastic materials and is due to the molecular stability of rubber. In addition to that, the Payne effect was estimated as the difference between storage modulus at low and high strain amplitudes [22,23]. The level of the Payne effect for the composite without MNR/MPS as a dual compatibilizer was found to be 238.65 kPa, and this decreased to 172.40 kPa for the composite with solely MNR. This was a good indication that the interactions between NR and HNT were improved by MNR. Moreover, the Payne effect was reduced, on introducing MPS as a second compatibilizer, to 166.30, 153.61, and 141.02 kPa, respectively, for MPS loadings of 0.5, 1, and 1.5 phr. The lower Payne effect indicates lesser filler-filler interactions [24].

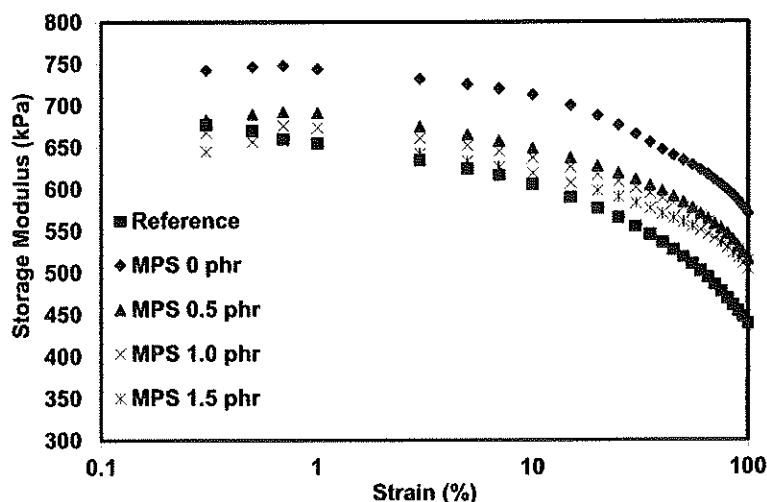


Figure 8. The storage modulus (G') of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer.

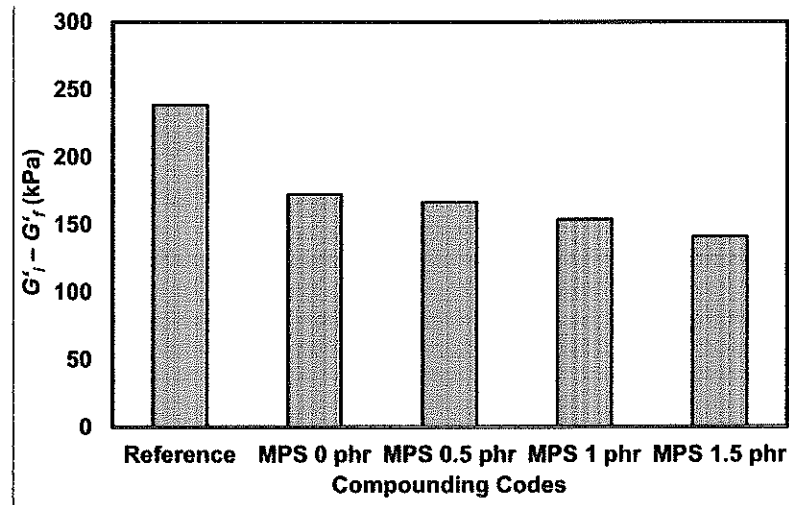


Figure 9. Payne effect ($G' - G''$) of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer.

Dependence of the damping characteristic ($\tan \delta$) on strain is shown in Figure 10. It is obvious that the composites exhibited low damping characteristics after the addition of MPS, indicating a considerable degree of molecular mobility. This was simply due to the better interactions between NR and HNT after adding MNR/MPS as a dual compatibilizer. The improved compatibility of rubber-HNT increased the interfacial adhesion and resulted in improved elastic properties of the vulcanizates.

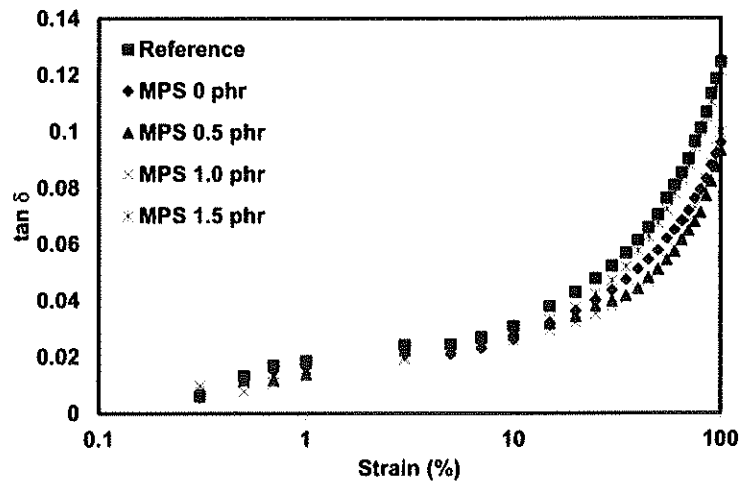


Figure 10. Damping characteristic ($\tan \delta$) of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer.

3.6. Scanning Electron Microscopy

Figure 11 shows SEM micrographs of the tensile fractured surfaces of the NR/HNT composites with and without MNR/MPS as a dual compatibilizer at 10k \times magnification. From Figure 11A, agglomeration of HNT is seen at a fractured surface of the NR/HNT composite without MNR and MPS. Upon the inclusion of MNR (see Figure 11B), agglomeration was no longer seen due to the

compatibilizing effect of MNR. Furthermore, the dispersion of HNT was enhanced by MPS, and the homogeneity of the composite was significantly improved, especially at 1.5 phr dose level (see Figure 11C,D). The improved dispersion of HNT was clearly responsible for the improved tensile strength and tear strength, with more energy needed to break the sample. Better dispersion of HNT throughout the matrix increased the stress at any given strain. Similar observations were previously reported for microfractured surfaces of filled NR composites in the presence of a compatibilizer [25,26].

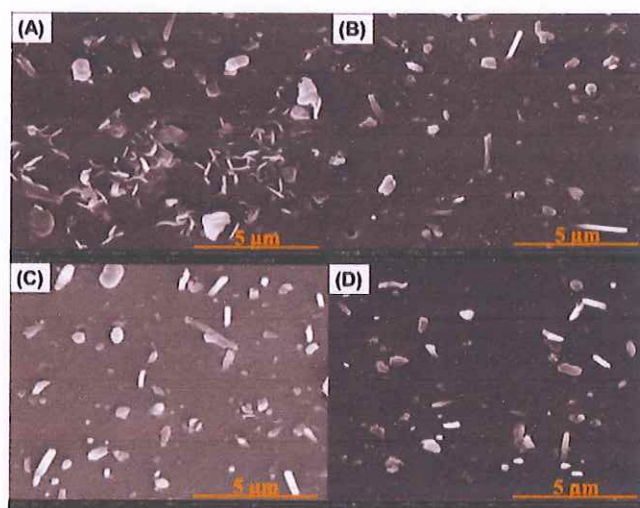


Figure 11. SEM images of tensile fractured surfaces of NR/HNT composites in the presence of MNR/MPS as a dual compatibilizer: Reference (A), MPS 0 phr (B), MPS 0.5 phr (C), and MPS 1.5 phr (D), all at 10,000 \times magnification.

4. Conclusions

The overall properties of composites based on NR and HNT were clearly improved by adding MNR/MPS as a dual compatibilizer. Both MNR and MPS had special functional groups that could form hydrogen bonds with the hydroxyl groups on HNT surfaces. MPS alone could also promote the dispersion of HNT filler in the NR matrix due to its waxy character. The filler-matrix interactions improved the mechanical properties, such as tensile strength, modulus, and tear strength of the composites, and this mechanism was corroborated by the decreased Payne effect observed in dynamic measurements. It was clearly demonstrated in this present work that the use of MNR and MPS improved the rubber-HNT interactions and reduced filler-filler interactions, providing great benefits to the mechanical and dynamical properties. This finding contributed to understanding the roles of MNR and MPS as dual compatibilizers for NR/HNT composites and could be a source of useful information for manufacturing such composites. To some extent, this could lead to modifying processing methods without requiring commercial compatibilizers that are costly and complicate the process.

Author Contributions: Conceptualization, N.H. and I.S.; methodology, N.H. and K.S.; software, Z.S.; validation, N.H., K.S., and H.I.; investigation, Z.S.; data curation, N.H.; writing—review and editing, N.H., I.S., K.S., and H.I.; supervision, N.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by Prince of Songkla University through a Research Grant for Fiscal Year 2017. Grant No. SAT600101S.

Acknowledgment: The authors would like to thank the Research and Development Office (RDO), Prince of Songkla University and Seppo Karrila for assistance with manuscript preparation.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Arrighi, V.; McEwen, I.; Qian, H.; Prieto, M.S. The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. *Polymers* **2003**, *44*, 6259–6266.
2. Jovanović, V.; Samaržija-Jovanović, S.; Marković, G.; Marinović-Cincović, M.; Budinski-Simendić, J. Mechanical and Morphological Properties Rubber blends reinforced with nanofillers. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2011**, *9*, 52–56.
3. Chakravarty, S.; Chakravarty, A. Reinforcement of rubber compounds with nano-filler. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2007**, *60*, 619–622.
4. Hu, D.; Zhang, Z.; Liu, M.; Lin, J.; Chen, X.; Ma, W. Multifunctional UV-shielding nanocellulose films modified with halloysite nanotubes-zinc oxide nanohybrid. *Cellulose* **2020**, *27*, 401–413.
5. Cavallaro, G.; Chiappisi, L.; Pasbakhsh, P.; Gradzielski, M.; Lazzara, G. A structural comparison of halloysite nanotubes of different origin by Small-Angle Neutron Scattering (SANS) and Electric Birefringence. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *160*, 71–80.
6. Feng, K.; Hung, G.-Y.; Liu, J.; Li, M.; Zhou, C.; Liu, M. Fabrication of high performance superhydrophobic coatings by spray-coating of polysiloxane modified halloysite nanotubes. *Chem. Eng. J.* **2018**, *331*, 744–754.
7. Hu, D.; Zhong, B.; Jia, Z.; Lin, J.; Liu, M.; Luo, Y.; Jia, D. A novel hybrid filler of halloysite nanotubes/silica fabricated by electrostatic self-assembly. *Mater. Lett.* **2017**, *188*, 327–330.
8. Rooj, S.; Das, A.; Thakur, V.; Mahaling, R.; Bhowmick, A.K.; Heinrich, G. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Mater. Des.* **2010**, *31*, 2151–2156.
9. Varghese, S.; Karger-Kocsis, J. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymers* **2003**, *44*, 4921–4927.
10. Paran, S.; Naderi, G.; Ghoreishy, M. XNBR-grafted halloysite nanotube core-shell as a potential compatibilizer for immiscible polymer systems. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *382*, 63–72.
11. Pasbakhsh, P.; Ismail, H.; Fauzi, M.A.; Bakar, A.A. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. *Polym. Test.* **2009**, *28*, 548–559.
12. Norizzah, A.R.; Chong, C.; Cheow, C.; Zaliha, O. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. *Food Chem.* **2004**, *86*, 229–235.
13. Che Man, Y.; Haryati, T.; Ghazali, H.; Asbi, B. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 237–242.
14. Surya, I.; Ismail, H.; Azura, A. Alkanolamide as an accelerator, filler-dispersant and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds. *Polym. Test.* **2013**, *32*, 1313–1321.
15. Kolancilar, H. Preparation of laurel oil alkanolamide from laurel oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 597–598.
16. Surya, I.; Ismail, H. The effect of the addition of alkanolamide on properties of carbon black-filled natural rubber (SMR-L) compounds cured using various curing systems. *Polym. Test.* **2016**, *50*, 276–282.
17. Bhargava, R.; Wang, S.-Q.; Koenig, J.L. *FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems, Liquid Chromatography/FTIR Microspectroscopy/Microwave Assisted Synthesis*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2003; pp. 137–191.
18. Nakason, C.; Kaesaman, A.; Supasanthitkul, P. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 35–41.
19. Sahakaro, K.; Beraheng, S. Reinforcement of maleated natural rubber by precipitated silica. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 3839–3848.
20. Rattanasom, N.; Saowapark, T.; Deeprasertkul, C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym. Test.* **2007**, *26*, 369–377.
21. Coran, A. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 24–30.
22. Payne, A.; Whittaker, R. Low strain dynamic properties of filled rubbers. *Rubb. Chem. Technol.* **1971**, *44*, 440–478.
23. Kaewsakul, W.; Sahakaro, K.; Dierkes, W.K.; Noordermeer, J.W. Cooperative effects of epoxide functional groups on natural rubber and silane coupling agents on reinforcing efficiency of silica. *Rubb. Chem. Technol.* **2014**, *87*, 291–310.

24. Rooj, S.; Das, A.; Stöckelhuber, K.W.; Wang, D.-Y.; Galiatsatos, V.; Heinrich, G. Understanding the reinforcing behavior of expanded clay particles in natural rubber compounds. *Soft Matter* **2013**, *9*, 3798–3808.
25. Nabil, H.; Ismail, H.; Azura, A. Recycled polyethylene terephthalate filled natural rubber compounds: Effects of filler loading and types of matrix. *J. Elast. Plast.* **2011**, *43*, 429–449.
26. Waesateh, K.; Saiwari, S.; Ismail, H.; Othman, N.; Soontaranon, S.; Hayeemasae, N. Features of crystallization behavior of natural rubber/halloysite nanotubes composites using synchrotron wide-angle X-ray scattering. *Int. J. Polym. Anal. Charac.* **2018**, *23*, 260–270.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Modified palm stearin compatibilized natural rubber/halloysite nanotubes composites: Reinforcement versus strain-induced crystallization

Nureeyah Jehsoh¹, Indra Surya², Kannika Sahakaro¹, Hanafi Ismail³ and Nabil Hayeemasae¹ 

Abstract

Natural rubber (NR) is known as hydrophobic material and is incompatible with hydrophilic filler such as halloysite nanotubes (HNTs). To overcome this obstacle, the compatibilizer is a material of choice to incorporate in such compound. In this study, bio-based compatibilizer was used which was prepared by modification of palm stearin. The presence of special functionalities of modified palm stearin (MPS) was confirmed by Fourier transform infrared (FTIR) analysis. It was then varied from 0.5 phr to 2 phr to the NR matrix. Here, the properties were evaluated through the mechanical properties with special attention to the relationship between their reinforcement and crystallization behavior after stretching. It was found that the addition of MPS significantly enhanced the modulus, tensile strength, and tear strength of the composites. This clearly corresponded to interaction between NR and HNT promoted by MPS. The FTIR spectrum, X-ray diffraction patterns, and scanning electron microscopy images were also utilized to verify the behavior of MPS in the NR/HNT composites. As for the crystallization of the composites, the results obtained from stress–strain curves are in very good agreement to the outputs

¹ Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, Pattani, Thailand

² Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Sumatera Utara, Medan, Indonesia

³ School of Materials and Mineral Resources Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia

Corresponding author:

Nabil Hayeemasae, Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, 94000 Pattani, Thailand.

Email: nabil.h@psu.ac.th

observed by the synchrotron wide-angle X-ray scattering. This corresponding interaction of MPS has greatly influenced on assisting the strain-induced crystallization of composites.

Keywords

Natural rubber, halloysite nanotubes, palm stearin, wide-angle X-ray scattering

Introduction

Incorporating a small amount of nanofillers into rubber matrices has attracted considerable attention during the last two decades.¹ Significant improvement in the physical properties of rubber can be achieved through this technique. These improvements mainly depend on factors such as the filler aspect ratio, the degree of dispersion, and the orientation of the filler particles. Recently, the incorporation of halloysite nanotubes (HNT) into the polymer matrix has been explored.²⁻⁴ HNT is a unique and versatile nanomaterial that is formed by surface weathering of aluminosilicate minerals and is composed of aluminum, silicon, hydrogen, and oxygen. HNT consists of two interlayer surfaces composed of aluminium hydroxide (Al-OH) groups, which are located inside the tubes, and siloxane groups, which cover the outer surface of the HNT.

Due to the unique surface chemistry of HNT, the compatibility between natural rubber (NR) and HNT is of interest and several works have been made to overcome incompatibility between NR and HNT. Those approaches included the use of silane coupling agents,⁵ using modified rubber as compatibilizers,⁶ and modifying the methods of preparation.⁷ The use of a compatibilizer has been found to have an influence on the overall structure of the composites. However, most compatibilizers are based on existing chemicals and less effort has been focused on the use of naturally occurring compatibilizers.

One of the resources that is of great relevance to Thailand and its neighboring countries is the growth of palm oil usage. In manufacturing of palm oil, crude palm oil (CPO) is initially extracted from fresh palm (*Elaeis guineensis*) and has to perform an extensive processing before reaching the consumer. Finally, refined, bleached, and deodorized palm stearin (RBDPS) is fractionated from the refinery processing of CPO⁸; its value is lower than that of the palm olein which is the main product from the same process. RBDPS is primarily used in processing of shortening and margarine in food industry. As an economically viable material, this material remains largely unexplored especially in rubber matrix.

Generally, the fatty acid fraction of RBDPS consists of highly saturated fats and triglyceride.⁹ Their methyl esters or triglyceride can react with primary and secondary amines to produce the corresponding modified palm stearin (MPS).⁹⁻¹¹ Fatty acid amides or MPS gained special attention due to their application in surfactants, lubricants, fungicides, and anti-blocking agents in the plastic processing industry.^{12,13} The aim of this study was to use MPS as a biocompatibilizer for NR/HNT composites. Based on the surface chemistry of MPS, it was expected to improve the compatibility between the silanol and/or the siloxane groups and other related properties of the composites.

To date, no reports have been published of detailed investigations concerning the use of MPS to promote the interaction between NR and HNT. The study also analyzed the dispersion of HNT using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Further data on stress-strain behavior and crystallization during stretching were correlated to the compatibility effects and the mechanical properties observed. This study will lead to the scientific understanding on how MPS could influence the properties of the NR/HNT composites and extend to be source of useful information for preparing the rubber products based on NR/HNT composites.

Experimental procedures

Materials

The NR used was ribbed smoked sheet 3 purchased from Khok Phan Tan Rubber Fund Cooperative Ltd., Thailand. The HNT was mined and supplied by Imerys Tableware Asia Limited, New Zealand. The main compositions of the HNT are as follows (wt%); SiO₂ (49.5%), Al₂O₃ (35.5%), Fe₂O₃ (0.29%), and TiO₂ (0.09%) with traces of CaO, MgO, K₂O, and Na₂O. ZnO was obtained from Global Chemical Co., Ltd., Samut Prakan, Thailand. *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide was purchased from Flexsys America L.P., Nitro, West Virginia, USA and sulfur was purchased from Siam Chemical Co., Ltd., Samut Prakan, Thailand. The palm stearin used was manufactured by Chumporn Palm Oil Industry PCL., Chumporn, Thailand. Other chemicals used to modify palm stearin such as sodium methoxide, diethanolamine, diethyl ether, and saturated sodium chloride were supplied by Sigma-Aldrich (Thailand) Co., Ltd. Bangkok, Thailand.

Modification of palm stearin

The modification of palm stearin was done according to the optimum conditions described by Surya et al.¹⁰ It was done in a reaction kettle fitted with a stirrer at atmospheric pressure. The methanol was initially added and then mixed with sodium methoxide while stirring. The mixture of palm stearin and diethanolamine was later added to the solution and mildly stirred. Next, the mixture was heated and the reaction temperature was kept constant at 70 °C for 5 h. The resultant mixture was extracted with diethyl ether and washed with saturated sodium chloride solution. The crude product of MPS was finally purified with anhydrous sodium sulfate and concentrated by a rotary evaporator. MPS was stored in a desiccator prior to characterize through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) to capture the change in functionalities. The chemical reaction of during the synthesis of MPS is illustrated in Figure 1. The MPS appeared as a cream-colored wax and was used as a compatibilizer to improve the compatibility of NR/HNT composites.

Preparation of NR/HNT composites

Table 1 lists the starting materials used for compounding the compatibilized NR/HNT composites. Here, stearic acid was not used in this formulation since the MPS also contains

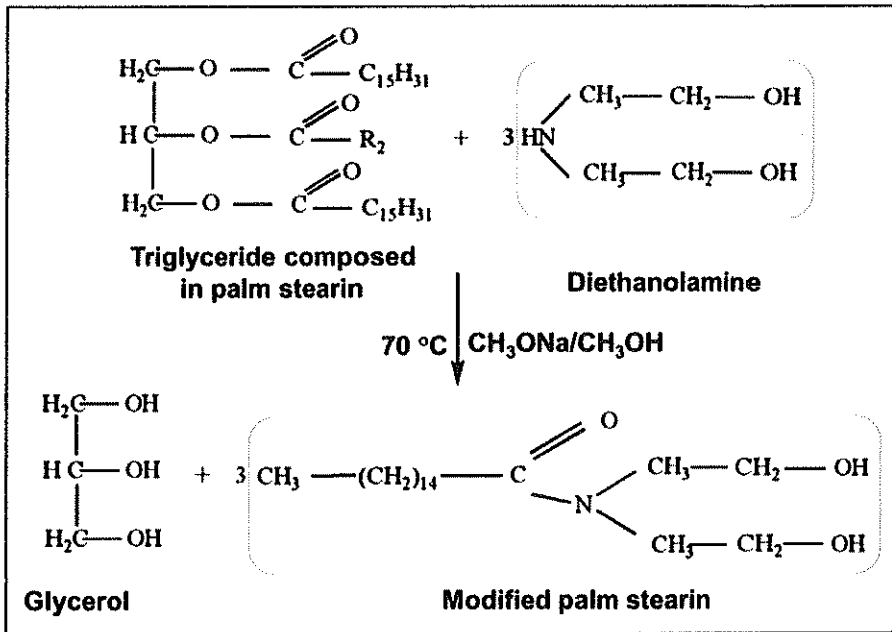


Figure 1. Proposed chemical reaction of MPS, adapted from Surya et al.¹⁰ MPS: modified palm stearin.

Table 1. Compound formulation of the NR/HNT composites with and without MPS.

Ingredients	Amount (phr)				
	MPS0	MPS0.5	MPS0.7	MPS1	MPS2
RSS3	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
HNT	5	5	5	5	5
MPS	—	0.5	0.7	1	2
CBS	2	2	2	2	2
Sulfur	2	2	2	2	2

NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin; RSS3: ribbed smoked sheet 3; CBS: *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide.

fatty acid. The entire amounts of NR, HNT, MPS, and other additives were prepared using a Brabender (Plastograph[®] EC Plus, Mixer W50EHT 3Z, Duisburg, Germany). The compounds produced are hereafter designated as MPS0, MPS0.5, MPS0.7, MPS1, and MPS2 for the composites with 0, 0.5, 0.7, 1, and 2phr of MPS, respectively. After dumping, the compounds were passed through a tight nip (~2 mm) two-roll mill to remove excess generated heat. The compounds were then compression molded into specific shapes by a hydraulic hot press, using the curing times determined by a moving-die rheometer (MDR) as described in the following section.

Measurement of curing characteristics

The curing characteristics of the composites were performed using an MDR (Rheoline, Mini MDR Lite, Tewkesbury, UK) at the temperature of 150°C. It was used to determine the torque, scorch time (t_{s2}), and curing time (t_{c90}) according to ASTM D5289 (<https://www.astm.org/Standards/D5289.htm>).

X-ray diffraction

The XRD patterns of the samples were measured by a PHILIPS X'Pert MPD (Amsterdam, The Netherlands), using a $\text{CuK}\alpha$ radiation tube ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) at 40 kV and 30 mA current. The diffraction pattern was scanned across $2\theta = 5\text{--}40^\circ$ with a step size of 0.05° at 3°min^{-1} scan speed. The d -spacing of the layers of particles was further calculated from Bragg's equation ($n\lambda = 2d\sin\theta$), where λ is the wavelength of the X-ray, d is the interlayer distance, and θ is the angle of the incident X-ray radiation.

ATR-FTIR spectroscopy

The FTIR spectra of the NR/HNT composites were analyzed using a Bruker FTIR spectrometer (Tensor27, Massachusetts, USA) with a smart durable single bounce diamond in the attenuated total reflection (ATR) cell. Each spectrum was recorded in transmission mode after 32 scans per spectrum, with 4 cm^{-1} resolutions from 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} .

Measurement of mechanical properties

Dumbbell-shaped samples were cut from the molded sheets according to ASTM D412 (<https://www.astm.org/Standards/D412>), and tensile tests were performed at a cross-head speed of 500 mm min^{-1} . The tensile tests were carried out with a universal tensile machine (Tinius Olsen, H10KS, Redhill, UK), to determine 100% modulus, 300% modulus, tensile strength, and elongation at break. Further, the tear strength of the vulcanizates was determined using an Instron universal testing machine according to ASTM D624 (<https://www.astm.org/Standards/D624.htm>) with a cross-head speed of 500 mm min^{-1} and the type C (right angle) test pieces were fixed to the jaws of the tensile machine. The tear strength was evaluated from the averages of five repeated tests for each compound. The hardness of the samples was measured according to ASTM D2240 (<https://www.astm.org/Standards/D2240>) using a manual Shore A type durometer.

Scanning electron microscopy

The examination of tensile fractured surfaces was carried out using a SEM (Quanta 400, Massachusetts, USA) to obtain information on the dispersion of the HNT in the absence and presence of MPS throughout the NR matrix. The fractured pieces were

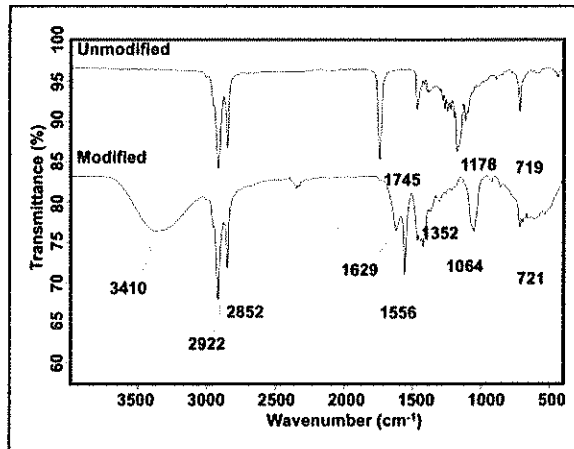


Figure 2. FTIR spectra of unmodified and MPS. FTIR: Fourier transform infrared; MPS: modified palm stearin.

coated with a layer of gold palladium to eliminate electrostatic charge buildup during examination.

Wide-angle X-ray scattering

The crystallization behavior of NR/HNT with and without MPS was analyzed using an in situ synchrotron wide-angle X-ray scattering (WAXS). The WAXS was performed using a Beamline 1.3 W at the Siam Photon Laboratory, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand. The wavelength was 0.138 nm and the distance of sample-to-detector was 115.34 mm. 4-Bromobenzoic acid was used as a standard chemical to calibrate the scattering angle. The scattering pattern of the samples was captured by a CCD detector (Rayonix, SX165, Illinois, USA) with a diameter of 165 mm. The beam intensity before exposing and after passing through the samples was monitored by an ionization chamber installed in front of the sample holder and a photodiode mounted in front of the beam stop. The dumbbell-shaped specimens were mounted between the grips of a stretching machine. The sample was stretched at a crosshead speed of 50 mm min⁻¹ till a given strain and was then relaxed in the deformed state. WAXS was recorded at this state for 30 s, and continued stretching to the predetermined strain until the characterization was complete. A 2-D air image was subtracted from the 2-D WAXS images, and the resulting images were converted to 1-D WAXS profiles by averaging each 2-D image in the azimuthal direction using the SAXSIT program developed by SLRI. This 1-D profile was integrated to calculate the area under the profile line. The degree of crystallinity was calculated using the following equation:

$$\text{Degree of crystallinity(\%)} = \left(\frac{A_c}{A_c + A_a} \right) \times 100 \quad (1)$$

where A_c and A_a are the area under the crystalline peak of interest and the amorphous halo, respectively.

Table 2. The observed peaks and respective assignments of unmodified and MPS.

Wavenumbers (cm^{-1})	Suggested assignments
3410	O–H stretching
2922, 2852	C–H stretching
1745	C=O strength in ester
1629, 1556	C=O stretch in modified structure
1352	CH ₃ umbrella mode
1064	C–N stretching
719/721	CH ₂ rocking

MPS: modified palm stearin.

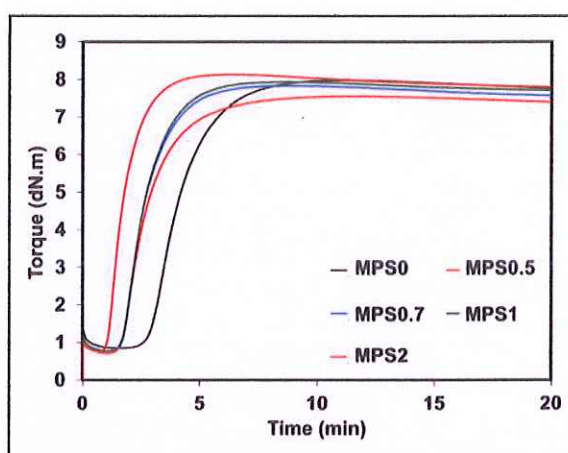


Figure 3. Curing curves of NR/HNT composites with and without MPS. NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

Results and discussion

Functionalities of MPS

The typical infrared spectra of unmodified and MPS are shown in Figure 2. The wavenumbers and their respective assignments are summarized in Table 2. Similar bands of C–H stretch detected at wavenumbers of 2922 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} , and CH₂ rocking band appeared at 719 cm^{-1} and 721 cm^{-1} associated with long MPS chains in the fatty acids are observed in both unmodified and MPS. Further evidence of a methyl group (CH₃) attached to a carbon atom was also shown as the umbrella mode at 1352 cm^{-1} .¹⁴ The distinct bands observed in the MPS over unmodified palm stearin are also shown in Figure 2. These include the strong band of O–H stretch at 3410 cm^{-1} , the C=O stretch at 1629 cm^{-1} and 1556 cm^{-1} , and the amide C–N stretch at 1064 cm^{-1} , respectively. The spectrum obtained clearly corresponds to the functional groups present in MPS as seen reaction scheme shown in Figure 1.

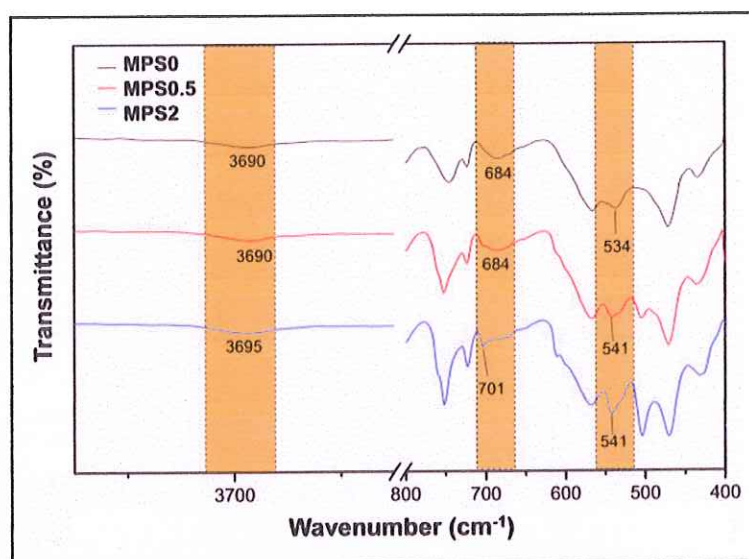


Figure 4. ATR-FTIR spectra of NR/HNT composites with and without MPS. ATR-FTIR: attenuated total reflection-Fourier transform infrared; NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

Cure characteristics

The curing curves of the NR/HNT composites with and without MPS are shown in Figure 3. It was found that the minimum torque (M_L) decreased with the addition of MPS. M_L represents the elastic modulus of uncured stock and also offers valuable detail about the processability of rubber compound.¹⁵ Lower value of M_L indicates better compound's processability. Here, it is clear that MPS improved the processability of the compounds. MPS is waxy in nature; it can act as an internal plasticizer resulting in lowering the viscosity and improved the processability of compounds. The maximum torque (M_H) reduced after adding MPS but then increased again with further increases in the MPS portion, showing that the MPS played an important role in improving the compatibility of the NR/HNT composites. A similar finding was observed for the torque differences ($M_H - M_L$). As the torque difference is known to be representative of the degree of cross-linking and/or interaction within the composite system,¹⁶ this could indicate that the compatibility of the NR and HNT was significantly enhanced when the MPS was added to the composite.

The amide content in the MPS also shortened the scorch and cure times of the composites. As mentioned before, MPS was synthesized from palm stearin and diethanolamine which made MPS an alkaline substance. This has brought to an increase in pH of rubber compounds and, in most instances, enhances the cure rate. Any chemical substance that gives the rubber compound more alkalinity will lead to enhance the cure rate because the acidic materials tend to retard the reactivity of accelerators.^{10,17} It was, therefore, expected that the amine-content of the MPS can accelerate the cure rate of the composites.

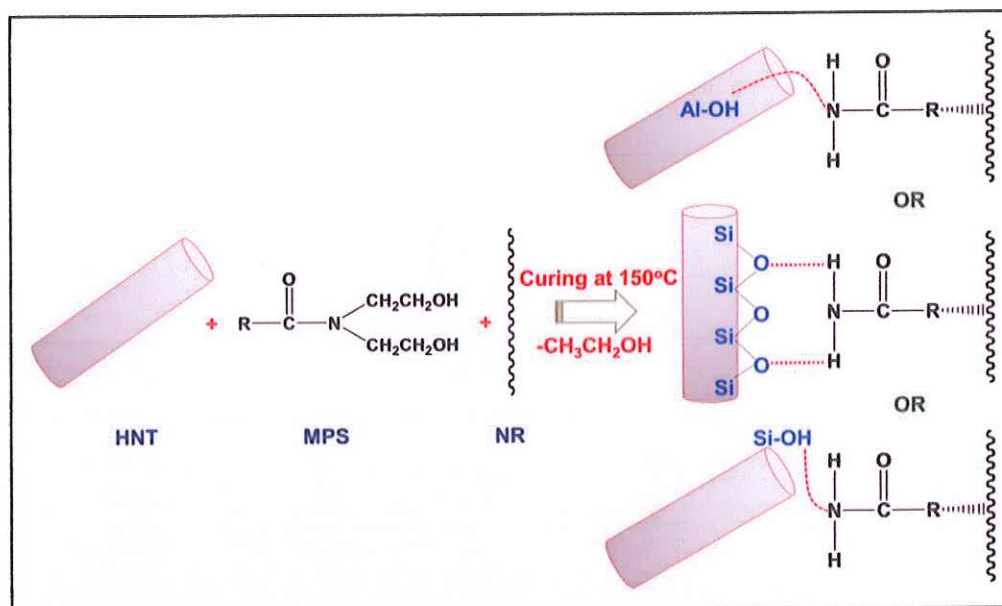


Figure 5. Schematic model representing the interaction of MPS and HNT through hydrogen bonding. HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

Interaction of MPS and HNT

Figure 4 presents the FTIR spectra in the wavenumber range $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ for the NR/HNT composites without MPS and with MPS at 0.5 and 2 phr. For the composite without MPS, an adsorption band around 3690 cm^{-1} was found which can be assigned to the vibrations of hydroxyl groups, specifically, the stretching vibrations of the inner surface hydroxyl groups. Other interesting peaks were detected at 684 cm^{-1} and 534 cm^{-1} , which were attributed to the deformation of the inner hydroxyl groups of Al-OH libations.

Upon inclusion of MPS, there was a slight shift in the Al-OH vibrations. The peaks representing the Al-OH vibrations at the wavenumbers of 684 and 534 cm^{-1} were shifted to 701 and 541 cm^{-1} , respectively, after the addition of 0.5 and 2 phr of MPS. The increase in the MPS loading increased the peak intensities of the Al-OH vibrations, confirming that the presence of more MPS in the NR/HNT composites creates a better rubber–filler interaction. Such interaction is able to occur through hydrogen bonding between the amide group available in the MPS and the aluminol and silanol components of the HNT where the alkyl chain ($-R-$) available from the MPS is dipole when interacting with the rubber chain. It has also been previously reported in the literature¹⁸ that the shift in Al-OH is related to the formation of hydrogen bonding between the outer and the inner surfaces of the HNT and the compatibilizer. The mechanistic model of this interaction is shown in Figure 5.

XRD study of the composites in the presence of MPS

The XRD patterns of the composites with and without MPS are shown in Figure 6. The characteristic (001) reflection for the HNT appears at $2\theta = 12.5^\circ$ corresponds to basal

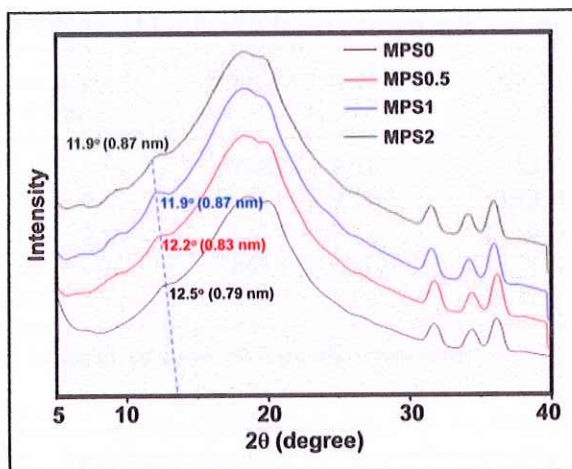


Figure 6. XRD patterns of NR/HNT composites with and without MPS. XRD: X-ray diffraction; NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

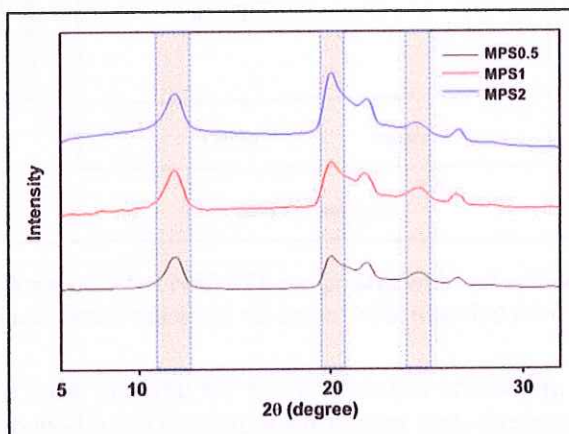


Figure 7. XRD pattern of pure MPS and HNT mixture. XRD: X-ray diffraction; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

spacing, $d = 0.79$ nm, determined using Bragg's Law. This indicates that the HNT was mainly in dehydrated form, typically referred to as 7Å-Halloysite.^{5,19} Furthermore, it can be observed from the same Figure that the d -basal spacing is shifted to the lower reflection angles over the MPS loadings (12.2° – 11.9°). The interlayer space distances are 0.83–0.87 nm for MPS 0.5–2 phr, respectively. This indicates that the MPS is beneficial to expand the interlayer space of HNT. Broader basal reflections obtained may be attributed to the small crystal size, inconsistent layer spacing, and the bending of the HNT layers. However, the increasing value of d -basal spacing is considered lower when compared to other types of clay due to the difference in shape and characteristics of clay itself. Similar observation was reported by Lagaly et al.²⁰ who have used the fatty acids to expand the layers of clay. This is quite similar to this work, as the MPS has the fatty acids in its composition.

Table 3. Mechanical properties of the NR/HNT composites with and without MPS.

Compound	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tear strength (N mm ⁻¹)	Hardness (shore A)
MPS0	26.11 ± 0.55	728.2 ± 8.52	31.30 ± 0.58	38.5
MPS0.5	27.17 ± 0.31	686.8 ± 9.11	30.93 ± 0.41	38.5
MPS0.7	28.18 ± 0.15	675.8 ± 7.79	32.10 ± 0.44	39.0
MPS1	27.56 ± 0.21	645.1 ± 10.12	35.03 ± 0.49	39.5
MPS2	25.57 ± 0.32	630.9 ± 5.54	35.42 ± 0.39	40.0

NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

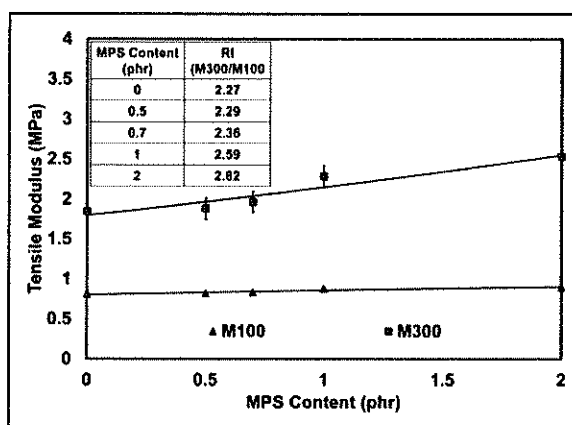


Figure 8. Tensile modulus and RI of NR/HNT composites with and without MPS. RI: reinforcing index; NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

The increment of basal spacing for the composites containing MPS was occurred during the melt-compounding of the composites under high shearing force of an internal mixer. To confirm this, a control sample was prepared differently where the steps of preparation were modified from the original work of Das et al.²¹ by grinding the pure MPS and HNT in a mortar. Next, the mixture was dried at 100°C prior to characterizing the crystal structure using XRD. Based on the results shown in Figure 7, there are only the characteristic reflections of HNT appeared in the XRD patterns. This confirms that the increasing of the basal spacing occurred after mixing with an internal mixer. The high shearing of the internal mixer together with the ability of the MPS to increase interlayers of HNT might be one of the reasons responsible for the remarkable improvement to the properties of the NR/HNT composites in the presence of MPS.

Reinforcement and strain-induced crystallization of the composites

Reinforcement of NR/HNT in the presence of MPS was monitored through the mechanical properties where it was listed in Table 3. The tensile strength increased upon the inclusion of MPS to an optimum at 0.7 phr loading; thereafter, the value is decreased

slightly. The increment in tensile strength was simply due to the MPS itself, which had a direct effect on the interaction between the NR and the HNT. The reduction in TS after 0.7 phr of MPS may be attributed to the excessive interaction taken place. As a result, the stress concentration point was observed at the interacting point, creating flaws in the rubber samples during the tensile testing. This phenomenon caused a similar effect to the elongation at break of the NR/HNT composites. The strong interaction of the NR and HNT can be confirmed from the results of the stresses at 100% (M100) and 300% (M300) strains (see Figure 8). It can be seen that the M100 and M300 increased gradually with MPS loading. As more MPS was added to the rubber more interactions took place, resulting in stiffer and harder composites.²² Such finding is more obvious when considering the stress at 300% elongation (M300). This is related to the stress-strain which will be discussed later based on their relationship between stress-strain behavior and degree of crystallinity. A similar pattern was also found for the hardness and this is in good agreement with the M_H and $M_H - M_L$ reported in the preceding section.

A better interaction between NR and HNT is formed by the interaction of the amide groups available in the MPS and the siloxane groups on the outer layer of the HNT and these reactions created an increase in the reinforcing efficiency of the NR/HNT composites. As can be seen from Figure 8, the reinforcing efficiency or RI (M300/M100) of the composites increased upon the addition of MPS which not only acts as compatibilizer but also plays an important role in enhancing the dispersibility of HNT throughout the rubber matrix. As noted above, MPS is wax-like in nature and this helps to improve the dispersibility of the HNT. The evidence of this effect is adduced later in the article.

Another interesting result obtained from the mechanical properties is the tear strength. It showed remarkable improvement upon the inclusion of MPS. The improvement of the tear strength is due to the strong interaction between the NR and the HNT as well as the ability of the MPS to improve the dispersibility of the HNT throughout the NR matrix. Here, tear strength showed a maximum value at 2 phr of MPS content. This is not similar level to what observed for tensile strength. This can be ascribed to due to its different crystallizing changes which occur upon the inclusion of MPS. As the tear test was conducted at a lower strain than that of the tensile test, the data observed might be different. This may be responsible to the turning point of stress and strain behaviors.

As been clearly mentioned in the introduction part, the main focus in this study was to correlate the reinforcing effect and strain-induced crystallization of the composites. The crystallization characteristics of the composites were also studied through synchrotron WAXS and extension apparatus was used to examine crystallization under strain. This was to simulate the strain-induced crystallization of the composites, which enable the monitoring of crystallization in real time, giving detailed and accurate scattering patterns with short exposure times.

As been mentioned in the previous sessions that MPS has influenced on the mechanical properties which are from two main factors; one being due to an increase in the compatibility between NR and HNT by forming certain interaction and other being due to an increase in the interlayers of HNT due to the waxy in nature of the MPS. The main factor is definitely because of the improved compatibility between NR and HNT. The interaction taken place in the presence of MPS can help to pull the surrounding

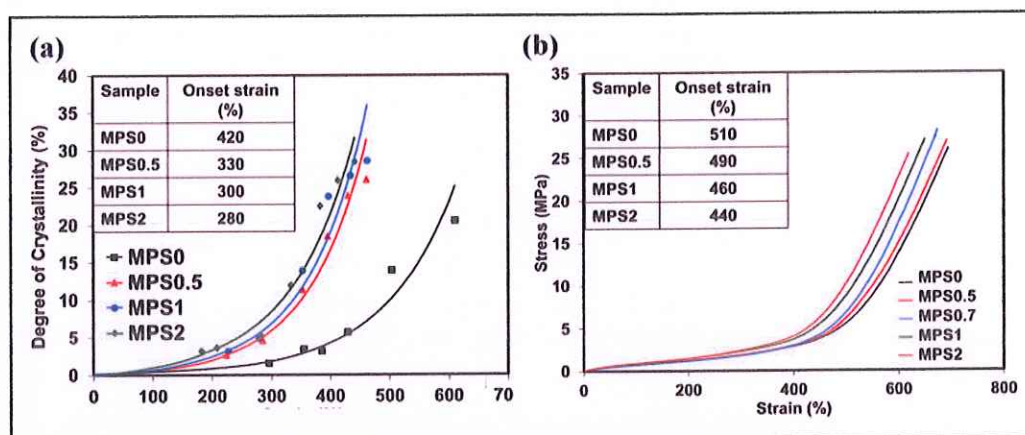


Figure 9. (a) Degree of crystallinity determined from 200 and 120 reflection planes and (b) stress-strain curves of NR/HNT composites with and without MPS. NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

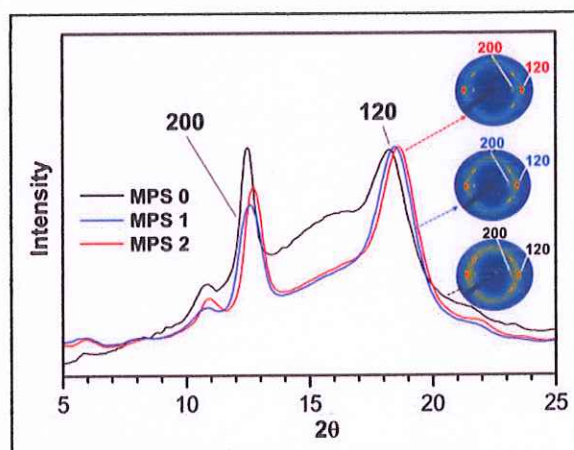


Figure 10. WAXS profiles and 2-D WAXS images of NR/HNT composites with and without MPS at 400% strain. WAXS: wide-angle X-ray scattering; 2-D: two-dimensional; NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

molecular chains and speeds up the crystallization process. To support the observed findings, it is important to examine the effects of various contents of MPS, in this case, 0–2 phr, on the strain-induced crystallization in the NR/HNT composites. WAXS analysis of the NR/HNT composites with and without MPS was performed and the results obtained from WAXS profiles are depicted in Figures 9–11.

Strain-induced crystallization of NR/HNT composites was discussed through the degree of crystallinity (X_c) over the strains. The X_c can also be estimated from the integrated peak area of the intensities at 200 and 120 diffractions.^{23,24} The degree of crystallinity against the strain deformation is illustrated in Figure 9(a). The onset strain where

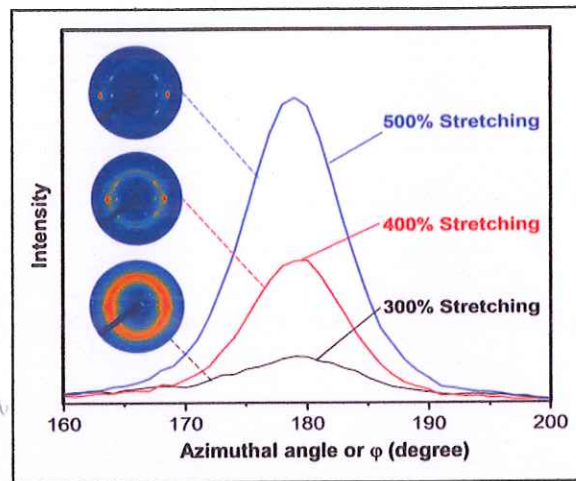


Figure 11. WAXS profiles as a function of azimuthal angle and the respective 2-D WAXS images of NR/HNT with MPS at 1.0 phr. WAXS: wide-angle X-ray scattering; 2-D: two-dimensional; NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

the crystallization occurs is also shown in this figure (see the Table embedded in Figure 9(a)). It can be observed that the X_c increases with increasing the applied strain where the crystallinity starts to occur at the lower strain, that is, 250% for the composite without MPS, and about 190%, 190%, and 150% for the NR/HNT containing 0.5, 1.0, and 2.0 phr of MPS, respectively. Here, it is obvious that MPS shows an important role in inducing the crystallization of the NR/HNT composites. This phenomenon is attributable to the better interfacial interaction of NR and HNT gained by the addition of MPS. Such interaction can promote an intense interaction point which then acts as a hook to pull the surrounding molecular chains during stretching. Subsequently, the molecular chain orientation and alignment are further enhanced.

The result of X_c over the strain is clearly corresponding to the stress–strain curves of the NR/HNT composites with and without MPS as shown in Figure 9(b). The typical strain-induced crystallization of NR/HNT composites with and without MPS can also be observed from the stress–strain curves. Initially, stress increases slightly when the strain is applied, then increases steeply due to the strain-induced crystallization of the NR during tensile stretching. The stress and strain values appear to differ when the NR is with or without MPS. From the stress–strain curves, it is possible to predict the crystallization of the composites from the turning point of the stress and strain. It is obvious that the stress started to increase toward the MPS content. This is responsible to the formation of interaction in the system which is discussed earlier in Figure 5.

To widen the focus, WAXS profiles and 2-D WAXS images of the NR/HNT composites with and without MPS at 400% strain are shown in Figure 10. Here, the peaks appeared at the 2θ of 12.5° and 18.0° corresponding to 200 and 120 reflection spots,^{23,24} indicating the crystallization of the NR/HNT composites. It was also found that the diffraction intensity slightly increased with increases in the MPS content, indicating that the crystallization of the NR/HNT composite was induced by the addition of MPS. This

crystallization is more visible when captured in the 2-D images from the WAXS profiles. The crystalline spots, assigned to the 200 and 120 plane reflections were more intense after the inclusion of MPS. This clearly indicates that the MPS plays a very crucial role in promoting the strain-induced crystallization of NR/HNT composites. To measure the small amount of strain-induced crystallinity due to the weak intensity of the WAXD pattern in the deformed sample, only the azimuthal scan profiles were analyzed. In specific, the diffraction intensity near the equator from 160° to 200° was integrated and termed as the total intensity. This is specially for the composite containing 1 phr of MPS (see Figure 11). Such azimuthal scan profiles shown were at 300%, 400%, and 500% strains where the corresponding 2-D WAXS images are also given in the Figure. It can be clearly seen that the reflection intensity of the azimuthal profiles for the respective composite increases with applied strain. Such finding clearly shows that the orientation of the NR chains is changed, leading to the crystallization of the NR.

From these results, correlation between the strain-induced crystallization and corresponding interaction between MPS and the composites is represented in schematic model (see Figure 12). In this scheme, two stages of crystallization are represented. The first stage happens at a lower strain of ~ 160 – 200% . In this stage, the NR matrix may be in contact with the HNT due to the interfacial interaction created by the unique characteristics of the HNT. Upon stretching, HNT is orientated and aligned along the stretching direction. Crystallization of the NR matrix is then induced due to the stress concentration point on the HNT surfaces, and the crystallinity increases in association with the orientation of the HNT. As a consequence, the NR chains are rearranged and crystallized. Secondly, at the strains over 240% , the crystallinity of the NR matrix increases steeply due to the collaborative crystallization of NR and HNT in association with the contribution of the MPS. The hydrogen bonding formed by the presence of the MPS plays a major role in pulling the surrounding molecular chains. Thus, a significant increase in crystallization is observed at higher strains and this is in agreement with results observed previously in the stress–strain behaviors and WAXS profiles.

Conclusion

The overall properties of NR/HNT composites were clearly enhanced by the addition of MPS. The strong interfacial adhesion was basically due to the hydrogen bonding raised by the amide group available in the MPS and the corresponding silanol and aluminol groups of the HNT, which was clearly verified by the FTIR spectra (Massachusetts, USA). Another significant factor is the waxy nature of MPS, which can enhance the dispersion of HNT throughout the NR matrix. These findings were more pronounced and visible when considering the XRD patterns. Incorporating MPS caused in the shifting of the peak to lower 2θ of 9.5° . This indicates that the MPS is beneficial to expand the interlayer space of HNT. As a result, the dispersibility of the HNT is improved throughout the NR matrix.

The degree of crystallinity of the NR/HNT composites increased with increases in the applied strain and the onset of strain started earlier after the addition of MPS. MPS acted as a hook to attract the surrounding molecular chains and thereby increase the

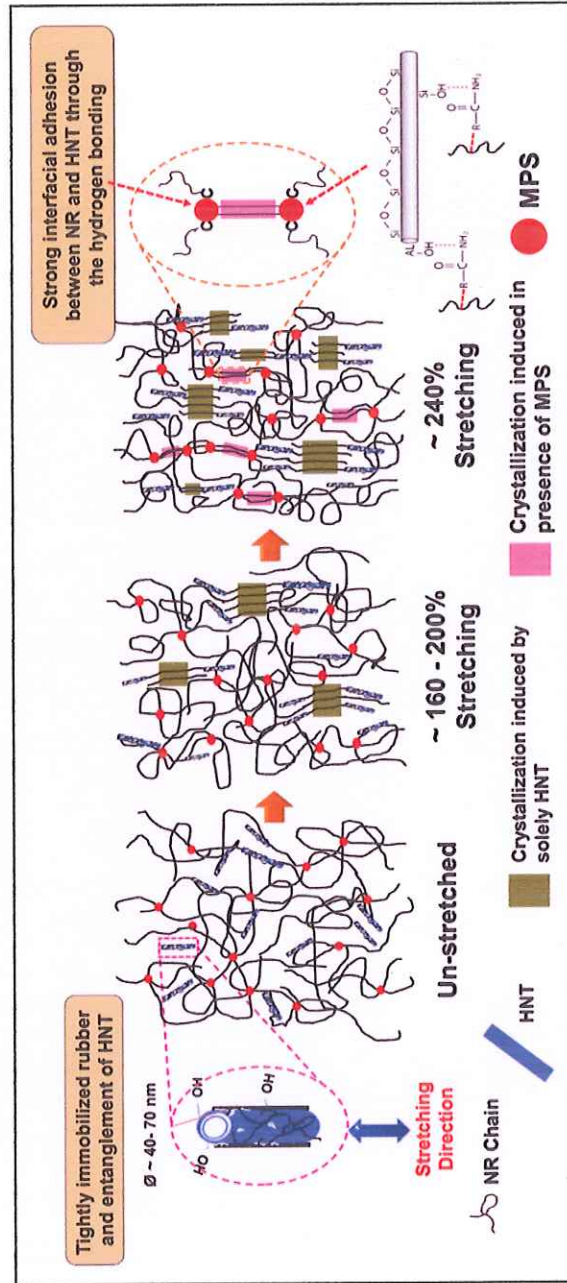


Figure 12. Schematic model representing the relationship between mechanical strength and corresponding strain-induced crystallization in the NR/HNT composites with MPS as compatibilizer. NR: natural rubber; HNT: halloysite nanotube; MPS: modified palm stearin.

crystallinity of the composites. All the supporting evidences are in good relation to the results observed previously in the stress–strain behaviors and WAXS profiles.

Acknowledgement

The first author wishes to thank the Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus for providing a personal scholarship during the period of her M.Sc. study.

Declaration of Conflicting Interests

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

Funding

The author(s) disclosed receipt of the following financial support for the research, authorship, and/or publication of this article: This work was supported by the Prince of Songkla University through a Research Grant for Fiscal Year 2017 (Grant No. SAT600101 S).

ORCID iD

Nabil Hayemasae  <https://orcid.org/0000-0002-9924-582X>

References

1. Arrighi V, McEwen I, Qian H, et al. The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller. *Polymer* 2003; 44: 6259–6266.
2. Ismail H, Pasbakhsh P, Fauzi MA, et al. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polym Test* 2008; 27: 841–850.
3. Jia Z, Luo Y, Guo B, et al. Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE. *Polym Plast Technol Eng* 2009; 48: 607–613.
4. Vahedi V, Pasbakhsh P, and Chai S-P. Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: new insights based on rheological, curing, and impact properties. *Mater Design* 2015; 68: 42–53.
5. Rooj S, Das A, Thakur V, et al. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Mater Design* 2010; 31: 2151–2156.
6. Paran S, Naderi G, and Ghoreishy M. XNBR-grafted halloysite nanotube core-shell as a potential compatibilizer for immiscible polymer systems. *App Surf Sci* 2016; 382: 63–72.
7. Du M, Guo B, Lei Y, et al. Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: interfacial interaction and performance. *Polymer* 2008; 49: 4871–4876.
8. Norizzah A, Chong C, Cheow C, et al. Effects of chemical interesterification on physico-chemical properties of palm stearin and palm kernel olein blends. *Food Chem* 2004; 86: 229–235.
9. Che Man Y, Haryati T, Ghazali H, et al. Composition and thermal profile of crude palm oil and its products. *J Am Oil Chem Soc* 1999; 76: 237–242.
10. Surya I, Ismail H, and Azura A. Alkanolamide as an accelerator, filler-dispersant and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds. *Polym Test* 2013; 32: 1313–1321.

11. Kolancilar H. Preparation of laurel oil alkanolamide from laurel oil. *J Am Oil Chem Soc* 2004; 81: 597–598.
12. Biermann U, Friedt W, Lang S, et al. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. *Angew Chem Int Ed* 2000; 39: 2206–2224.
13. Maag H. Fatty acid derivatives: important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes. *J Am Oil Chem Soc* 1984; 61: 259–267.
14. Bhargava R, Wang S-Q, and Koenig JL. *FTIR microspectroscopy of polymeric systems, liquid chromatography/FTIR microspectroscopy/microwave assisted synthesis*. Berlin: Springer, 2003, pp. 137–191.
15. Nabil H, Ismail H, and Ratnam C. Simultaneous enhancement of mechanical and dynamic mechanical properties of natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene rubber blends by electron beam irradiation. *Int J Polym Anal Charact* 2014; 19: 272–285.
16. Rattanasom N, Saowapark T, and Deeprasertkul C. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polym Test* 2007; 26: 369–377.
17. Coran A. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements. *J Appl Polym Sci* 2003; 87: 24–30.
18. Inuwa IM, Che Abdul Razak N, Arjmandi R, et al. Effects of halloysite nanotubes on the mechanical, thermal, and flammability properties of PP-g-MAH compatibilized polyethylene terephthalate/polypropylene nanocomposites. *Polym Compos* 2018; 39: E1554–E1564.
19. Berahman R, Raiati M, Mazidi MM, et al. Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: effect of matrix hardness and HNT content. *Mater Design* 2016; 104: 333–345.
20. Lagaly GM, Gonzalez MF, and Weiss A. Problems in layer-charge determination of montmorillonites. *Clay Miner* 1976; 11: 173–187.
21. Das A, Stöckelhuber KW, Jurk R, et al. 2011A general approach to rubber–montmorillonite nanocomposites: intercalation of stearic acid. *Appl Clay Sci* 2011; 51: 117–125.
22. Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi MA, et al. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. *Polym Test* 2009; 28: 548–559.
23. Kuang W, Yang Z, Tang Z, et al. Wrapping of polyrhodanine onto tubular clay and its prominent effects on the reinforcement of the clay for rubber. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016; 84: 344–353.
24. Hernández M, López-Manchado MA, Sanz A, et al. Effects of strain-induced crystallization on the segmental dynamics of vulcanized natural rubber. *Macromolecules* 2011; 44: 6574–6580.