



การประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลตต่อการกระจายตัว  
ของซิลิกาในยางธรรมชาติคอมพอสิต  
Application of Natural Rubber Grafted Poly (2-hydroxyethyl acrylate)  
on Silica Distribution in Natural Rubber Composites

วริศรา บรภาค  
Warisara Borapak

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยียาง  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Science in Rubber Technology  
Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะครีเลตต่อการกระจายตัว  
ของซิลิกาในยางธรรมชาติคอมพอสิต  
Application of Natural Rubber Grafted Poly (2-hydroxyethyl acrylate)  
on Silica Distribution in Natural Rubber Composites

วริศรา บรภาค  
Warisara Borapak

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยียาง  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Science in Rubber Technology  
Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การประยุกต์ใช้ทางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลตต่อการกระจาย  
ตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติคอมพอสิต

ผู้เขียน นางสาววิศรา บรภาค

สาขาวิชา เทคโนโลยียาง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธ์) (ดร.เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธ์)

.....  
(ดร.สกุลรัตน์ พิชัยยุทธ์)

.....กรรมการ  
(ดร.สกุลรัตน์ พิชัยยุทธ์)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สราวุธ ประเสริฐศรี)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยียาง

.....  
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟ้ารุ่งแสง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธุ์)  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ .....  
(ดร.สกุลรัตน์ พิชัยยุทธ์)  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ลงชื่อ .....  
(นางสาววิศรา บรภาค)  
นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....

(นางสาววิศรา บรภาค)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางคอมพอสิต
ผู้เขียน	นางสาววิศรา บรภาค
สาขาวิชา	เทคโนโลยียาง
ปีการศึกษา	2561

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทกับยางธรรมชาติ (NR-g-PHEA) ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน โดยทำการศึกษาผลของการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสและเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์และยืนยันกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR  $^1\text{H-NMR}$   $^{13}\text{C-NMR}$  TEM และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA นำยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา โดยศึกษาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ คือ 0, 6.5, 10.5 และ 14.5% ใช้ปริมาณ 3 phr และคงที่ที่ปริมาณซิลิกา 20 phr ศึกษาลักษณะการคงรูป สมบัติเชิงกล ปริมาณบาวนด์รับเบอร์และสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 14.5% จะให้ระยะเวลาสกอรัซ ( $t_{s2}$ ) และระยะเวลาคงรูป ( $t_{c90}$ ) ลดลง ให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น ปริมาณบาวนด์รับเบอร์สูงขึ้น ค่าแทนเดลต้า ( $\tan \delta$ ) ลดลง เมื่อระดับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงการกระจายตัวของซิลิกาในเมทริกซ์ยางดีขึ้น นอกจากนี้ การศึกษาอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ปริมาณ 0 ถึง 12 phr ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์และปริมาณซิลิกาคงที่ที่ 14.5% และ 20 phr ตามลำดับ พบว่าระยะเวลาสกอรัซและระยะเวลาคงรูปลดลง แต่ค่าดัชนีการคงรูป (CRI) ลดลง เมื่อปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ 3 phr ให้ค่ามอดูลัสที่ 100% มอดูลัสที่ 300% ค่าดัชนีการเสริมแรงและค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด เปรียบเทียบการนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา ที่ปริมาณ 0 ถึง 12 phr พบว่าการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 50% จะให้ระยะเวลาสกอรัซและระยะเวลาคงรูปลดลง แต่ค่าดัชนีการคงรูปเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น โดยค่าความต้านทานต่อแรงดึง มอดูลัสที่ 100% และมอดูลัสที่ 300% เพิ่มขึ้น แต่ค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเล็กน้อย ในทางกลับกันปริมาณบาวนด์รับเบอร์เพิ่มขึ้นและค่าเพย์นเอฟเฟค (Payne effect) ลดลง เนื่องจากอันตรกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกากับหมู่อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และการ

(6)

เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสาร  
คู่ควบต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ จะเห็นว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA จะให้ลักษณะการคงรูป  
และสมบัติเชิงกลดีกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้ยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้และใช้ไซเลนเป็นสาร  
คู่ควบ

<b>Thesis Title</b>	Application of Natural Rubber Grafted Poly (2-hydroxyethyl acrylate) on Silica Distribution in Natural Rubber Composites
<b>Author</b>	Miss Warisara Borapak
<b>Major Program</b>	Rubber Technology
<b>Academic Year</b>	2018

## ABSTRACT

The grafting of poly (2-hydroxyethyl acrylate) on to natural rubber (NR-g-PHEA) was done by emulsion copolymerization method. The influences of reaction temperature, reaction time, initiator concentration and monomer concentration on percent grafting, monomer conversion and grafting efficiency were investigated. The structures of copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ ) Fourier transforms infrared spectrometry (FTIR) and Transmission electron microscope (TEM). Thermal properties were examined by thermalgravimetric analysis (TGA). The NR/silica compounds were prepared with various grafting percentages of NR-g-PHEA (0, 6.5, 10.5 and 14.5%) and fixed amounts of 3 phr NR-g-PHEA and 20 phr silica. The cure characteristics were examined using a moving die rheometer (MDR). The physico-mechanical properties of NR/silica composites were determined in terms of tensile strength, bound rubber content, and dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed that scorch time and cure time tend to decrease with the level of grafting in NR-g-PHEA. The NR-g-PHEA decreased  $\tan\delta$ , whereas bound rubber content in NR/silica compounds increased, which indicates improved silica dispersion in the NR matrix. The mechanical properties improved with level of grafting in NR-g-PHEA. In addition, the effect of NR-g-PHEA content on properties to NR composites was investigated with various NR-g-PHEA contents from 0 to 12 phr, while the 14.5% grafting level in NR-g-PHEA and 20 phr silica content were held fixed. The results showed that scorch time and cure time decreased, while cure rate index (CRI) increased with NR-g-PHEA content. The highest 100% modulus, 300% modulus, reinforcing index and tensile strength were obtained with 3 phr NR-g-PHEA. When NR-g-PHEA was compared with epoxidized natural rubber with 50 mol%



expoxidation (ENR50) was used as compatibilizer at 0 to 12 phr. The ENR50 compatibilizer increased bound rubber content and decreased the Payne effect in the NR/silica composites, due to interactions of silanol groups on silica surfaces with epoxide groups in ENR50. This increased hardness, tensile strength, and 100% and 300% modulus, but slightly decreased elongation at break. NR-g-PHEA enhanced the cure characteristics and mechanical properties than ENR50 was used as compatibilizer and silane coupling agent.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์ จาก ผศ.ดร.วรรณรัตน์ เชื่องชยะพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลักและอาจารย์ ดร.สกุรัตน์ พิชัยยุทธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมในการทำวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำ คอยช่วยเหลือชี้แนะแนวทางในการศึกษาค้นคว้าทำงานวิจัย ให้ความรู้ ให้โอกาส คอยอบรมสั่งสอน อีกทั้งยังช่วยตรวจทบทวนแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของวิทยานิพนธ์ ให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา ผู้วิจัยขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์ และ ผศ.ดร.สราวุธ ประเสริฐศรี ที่ให้คำปรึกษา ตรวจทาน และแก้ไขการเขียนวิทยานิพนธ์ ตลอดจนอาจารย์ เจ้าหน้าที่และนักวิทยาศาสตร์ทุกท่านในศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์และเครื่องมือกลาง ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้ความรู้ คอยให้คำแนะนำ และอำนวยความสะดวกทำให้การทำวิจัยในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ทั้งปริญญาเอก โท และตรี ทุกคนที่คอยช่วยเหลือ และให้กำลังใจมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ พ่อและแม่ พี่ๆ น้องๆ และญาติๆ ทุกคน ที่ให้ความรัก ให้กำลังใจ เป็นแรงใจ และคอยดูแลเอาใจใส่ผู้วิจัยเสมอมา

วิศิธา บรรณาค

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
Abstract	(7)
กิตติกรรมประกาศ	(9)
สารบัญ	(10)
สารบัญรูป	(13)
สารบัญตาราง	(19)
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
<b>บทที่ 2 ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	<b>5</b>
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ	5
2.1.1 ยางธรรมชาติ	5
2.1.1.1 การตัดแปรงยางธรรมชาติ	7
2.1.2 การกราฟต์โคพอลิเมอร์	8
2.2 เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์	11
2.2.1 การพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน	11
2.2.1.1 องค์ประกอบที่สำคัญของเทคนิคอิมัลชัน	12
2.2.2 ซีตเตดอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน	13
2.2.3 การใช้เอีวีบีวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน	14
2.2.4 การใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน	14
2.3 การใช้สารตัวเติมในยาง	15
2.3.1 ซิลิกา	17
2.3.1.1 กระบวนการผลิตซิลิกา	18
2.3.1.2 การนำซิลิกาไปใช้ในอุตสาหกรรม	20
2.3.1.3 โครงสร้างทางเคมีของซิลิกา	20
2.3.1.4 การใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยาง	21

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4 การคงรูป	23
2.4.1 ระบบคงรูปด้วยกำมะถัน	23
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
2.5.1 ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์	25
2.5.2 ยางธรรมชาติ/ซิลิกาคอมพอสิต	29
<b>บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง</b>	<b>33</b>
3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิไฮดรอกซีอะคริเลท	33
3.2 การเตรียมยางคอมพาวนด์	33
3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	34
3.4 วิธีการวิจัย	44
3.4.1 การทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์	44
3.4.2 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์	44
3.4.3 สภาพะที่ทำการศึกษา	45
3.4.4 กระบวนการเตรียมยางคอมพาวนด์	46
3.4.5 ศึกษาสมบัติการคงรูป สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและ สมบัติทางความร้อน และตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆ ของยางคอมพาวนด์ ที่เตรียมได้	49
<b>บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง</b>	<b>52</b>
4.1 การศึกษาอิทธิพลของการสังเคราะห์และการวิเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์	
4.1.1 การศึกษาอิทธิพลของการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ เหมาะสมต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์	52
4.1.2 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR	58
4.1.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องผ่าน (TEM)	60

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA	60
4.2 การศึกษาอิทธิพลของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ได้ระหว่างยางกับซิลิกา	63
4.2.1 การศึกษาอิทธิพลการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	63
4.2.2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	69
4.3 การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxydized natural rubber, ENR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	78
4.4 เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์	86
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง</b>	90
5.1 การศึกษาอิทธิพลของการสังเคราะห์และการวิเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์	90
5.2 การศึกษาอิทธิพลของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ระหว่างยางกับซิลิกา	90
5.3 การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxydized natural rubber, ENR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	91
5.4 เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์	92
<b>บรรณานุกรม</b>	93
<b>ภาคผนวก</b>	101
<b>ประวัติผู้เขียน</b>	110

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2-1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ	5
รูปที่ 2-2 การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยวิธีต่างๆ	8
รูปที่ 2-3 การโคพอลิเมอไรเซชันผ่านทางหมู่ที่ไม่อิ่มตัว	9
รูปที่ 2-4 การเกิดอนุมูลอิสระของสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติและพอลิไอโซพรีนด้วยเทคนิคการใช้พลังงานสูง	10
รูปที่ 2-5 ลักษณะของไมเซลล์ที่มีมอนอเมอร์กระจายตัวอยู่ใน	11
รูปที่ 2-6 ส่วนประกอบของโมเลกุลสบู่	12
รูปที่ 2-7 สันฐานวิทยาของคอร์-เซลล์ที่เตรียมได้จากเทคนิค Seeded emulsion polymerization	13
รูปที่ 2-8 ลักษณะกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเฮียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตราเอทิลีนเพนตามีน	14
รูปที่ 2-9 ลักษณะกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตราเอทิลีนเพนตามีน	15
รูปที่ 2-10 กลไกทางเคมีของซิลิกากับสารคู่ควบและยาง	22
รูปที่ 2-11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารคู่ควบไซเลนบนพื้นผิวซิลิกา	22
รูปที่ 2-12 ภาพจำลองแสดงการเกิดโครงสร้างแบบสามมิติ	23
รูปที่ 2-13 โครงสร้างการเชื่อมขวางแบบต่างๆ (1) มอนอซัลฟิดิก (2) ไดซัลฟิดิก (3) พอลิซัลฟิดิก เมื่อ $x > 3$ (4) สายโซ่กำมะถัน (5) โครงสร้างแบบวง (6) หมู่ไดออล (Diol)	24
รูปที่ 2-14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนสายโซ่ยางธรรมชาติเกิดผ่านกลไกแบบดึงอะตอมไฮโดรเจน (H-abstraction)	26
รูปที่ 2-15 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-HEMA)	27
รูปที่ 2-16 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับไกลซิดิลเมทาคริเลท (NR-g-GMA)	28
รูปที่ 3-1 เครื่องบดผสมแบบปิด (Internal mixer)	35
รูปที่ 3-2 เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)	36
รูปที่ 3-3 เครื่องกดอัดแม่พิมพ์ระบบไฮดรอลิก (Compression molding)	36
รูปที่ 3-4 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR)	37

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 3-5 เครื่องมูนีวีส์โคมิเตอร์ (Mooney viscometer)	38
รูปที่ 3-6 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile testing machine)	38
รูปที่ 3-7 เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบควบคุมด้วยลม	39
รูปที่ 3-8 เครื่องทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness tester)	39
รูปที่ 3-9 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical thermal analyzer, DMTA)	40
รูปที่ 3-10 เครื่องวัดสมบัติการไหลแบบพลวัต (Rubber process analyzer, RPA)	40
รูปที่ 3-11 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)	41
รูปที่ 3-12 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)	41
รูปที่ 3-13 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)	42
รูปที่ 3-14 เครื่องวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA)	42
รูปที่ 3-15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)	43
รูปที่ 3-16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)	44
รูปที่ 4-1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์	54
รูปที่ 4-2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์	55
รูปที่ 4-3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลตในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์	56

## สารบัญรูป (ต่อ)

### หน้า

รูปที่ 4-4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยากับ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ มอนอเมอร์	57
รูปที่ 4-5 FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA)	58
รูปที่ 4-6 <sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (NR) และ (B) ยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA)	59
รูปที่ 4-7 <sup>13</sup> C-NMR สเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (NR) และ (B) ยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NRgPHEA)	59
รูปที่ 4-8 ลักษณะสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (a) ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (b) อนุภาคน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PHEA)	60
รูปที่ 4-9 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) ที่มี เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5% ตามลำดับ	62
รูปที่ 4-10 DTG เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5% ตามลำดับ	63
รูปที่ 4-11 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	65
รูปที่ 4-12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์แปร เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEAเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	66
รูปที่ 4-13 ปริมาณบาวนรับเบอร์ของยางวัลคาไนซ์ที่มีการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ ของ NR-g-PHEAเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	67
รูปที่ 4-14 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ระหว่าง NR-g-PHEA และหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกา	67



## สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4-15 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (Storage modulus) กับอุณหภูมิของยางวัลคาไนซ์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	69
รูปที่ 4-16 ค่า $\tan \delta$ ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-gPHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	69
รูปที่ 4-17 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	71
รูปที่ 4-18 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์	73
รูปที่ 4-19 ค่าบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มียางกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	74
รูปที่ 4-20 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (Storage modulus) กับอุณหภูมิของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์	75
รูปที่ 4-21 ค่า $\tan \delta$ ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์	75
รูปที่ 4-22 ลักษณะสัณฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์	77
รูปที่ 4-23 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	79
รูปที่ 4-24 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	81
รูปที่ 4-25 อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (Payne effect) ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	82
รูปที่ 4-26 ปริมาณบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	83
รูปที่ 4-27 ค่ามอดุลัสสะสมของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	84
รูปที่ 4-28 ค่ามอดุลัสสูญหายของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	85

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4-29 ค่าแทนเคลด้าของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็น สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	85
รูปที่ 4-30 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็น สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	86
รูปที่ 4-31 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์	87
รูปที่ 4-32 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่ เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลน เป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์	89
รูปที่ 4-33 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ (a) NR-g-PHEA (b) ยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และ (c) TESPd เป็นสารคู่ควบ	89

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1 สูตรในการทำดอกยางล้อ	16
ตารางที่ 2-2 สมบัติทั่วไปของพีซีพีเตดซิลิกา	18
ตารางที่ 2-3 สมบัติทางกายภาพของซิลิกา	19
ตารางที่ 3-1 สูตรที่ใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์	45
ตารางที่ 3-2 สูตรยางคอมพาวนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติมและใส่สารตัวเติม	47
ตารางที่ 3-3 สูตรยางคอมพาวนด์ที่นำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับอะคริเลทมอนอเมอร์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เป็นสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาในยาง	47
ตารางที่ 3-4 ลำดับการผสมยางคอมพาวนด์	48
ตารางที่ 3-5 สูตรยางคอมพาวนด์ที่มีการแปรปริมาณของสารคู่ควบไซเลนและชนิดของสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกา	48
ตารางที่ 4-1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์	53
ตารางที่ 4-2 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์	55
ตารางที่ 4-3 อิทธิพลของปริมาณมอนอเมอร์ (PHEA) ในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์	56
ตารางที่ 4-4 อิทธิพลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา (CHP/TEPA) ในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์	57
ตารางที่ 4-5 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5% ตามลำดับ	61

## สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4-6 อุณหภูมิการสูญเสียน้ำหนักของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5%	62
ตารางที่ 4-7 ลักษณะการคงรูปของยางวัลคาไนซ์ที่มีแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส	64
ตารางที่ 4-8 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	66
ตารางที่ 4-9 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, $T_g$ ) ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	68
ตารางที่ 4-10 ลักษณะการคงรูปของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150°C	71
ตารางที่ 4-11 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์	72
ตารางที่ 4-12 ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, $T_g$ ) ของยางวัลคาไนซ์ที่มียางกราฟต์โคพอลิเมอร์แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์	76
ตารางที่ 4-13 ระยะเวลาสกอรัช ( $t_{s2}$ ) ระยะเวลาการคงรูป ( $t_{90}$ ) ดัชนีการคงรูป (CRI) และแรงบิดสูงสุด ( $M_H-M_L$ ) ของยางคอมพาวด์ที่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	79
ตารางที่ 4-14 สมบัติแรงดึงของยางคอมพาวด์ที่ใช้ยาง ENR50 สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	80
ตารางที่ 4-15 ค่าบาวนด์รับเบอร์และค่าสมบัติเชิงกลพลวัตของยางคอมพาวด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา	83
ตารางที่ 4-16 ระยะเวลาสกอรัช ( $t_{s2}$ ) ระยะเวลาการคงรูป ( $t_{90}$ ) ดัชนีการคงรูป (CRI) และแรงบิดสูงสุด ( $M_H-M_L$ ) ของยางคอมพาวด์ที่เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์	87
ตารางที่ 4-17 สมบัติแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์	88

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) มีโครงสร้างทางเคมีประกอบด้วยซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (Cis-1,4-polyisoprene) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติสามารถผลิตใหม่ขึ้นมาทดแทนได้ (Renewable resource) เป็นวัสดุที่มีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี คือ มีความยืดหยุ่นและความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง มีสมบัติที่ดีเยี่ยมในด้านความต้านทานต่อแรงดึง อีกทั้งมีความร้อนสะสมในการใช้งานต่ำ ทำให้อายุการใช้งานยาวนานในผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติมีความไวต่อความร้อน ปฏิกิริยาออกซิเดชันและไม่ทนตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่บนสายโซ่หลักและเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนและคาร์บอนล้วน เป็นสาเหตุให้ยางธรรมชาติมีข้อจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้งาน (Juntuek *et al.*, 2011)

ดังนั้นในกระบวนการแปรรูปจะต้องนำยางผสมกับสารเคมี เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเฉพาะตามการใช้งาน ซึ่งสารเคมีที่เป็นองค์ประกอบสำคัญที่จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ได้แก่ สารกระตุ้น สารคงรูปร่าง สารป้องกันการเสื่อมสภาพ และสารเสริมแรง เป็นต้น สารเสริมแรงที่ใช้ได้แก่ เขม่าดำ (Carbon black) และซิลิกา (Silica) ซึ่งสารเสริมแรงทั้งสองนั้นเป็นสารเสริมแรงที่มีความสำคัญต่อผลิตภัณฑ์ยางในเชิงวิศวกรรม (Rattanasom *et al.*, 2007) โดยซิลิกาเป็นสารเสริมแรงชนิดหนึ่งที่เหมาะใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสีสน และในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเพิ่มความแข็งแรงและสมบัติเชิงกลอื่นๆ โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมยางล้อ เนื่องจากยางคอมพาวนด์ที่ใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงทำให้สมบัติด้านความต้านทานต่อการหมุนต่ำ (Low rolling resistance) ความต้านทานต่อการสึกกร่อน (Wear resistance) และการยึดเกาะบนพื้นเปียก (Wet traction) ที่ดีกว่าการใช้เขม่าดำ (พงษ์ธร, 2007) แต่อย่างไรก็ตามการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยางยังมีปัญหาในเรื่องการแตกตัว (Dispersion) และกระจายตัว (Distribution) ของซิลิกา เนื่องจากบริเวณพื้นผิวของซิลิกาประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ในปริมาณมาก ทำให้ซิลิกามีความเป็นขั้วสูง ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้ทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกันสูง (Filler-Filler interaction) ส่งผลให้ซิลิกาไม่สามารถผสมเข้ากับยางที่ไม่มีขั้วหรือที่มีขั้วต่ำได้ยาก ดังนั้นซิลิกาจึงรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ ส่งผลให้ยางคอมพาวนด์มีความหนืดสูงขึ้นในระหว่างกระบวนการแปรรูปยาง เพื่อลดปัญหาดังกล่าวและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในยาง จึงมีการใช้สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ในการปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกา โดยหมู่แอลคอกซี (Alkoxy group) เช่น หมู่เมทอกซี (-OCH<sub>3</sub>) หรือหมู่เอทอกซี (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ของไซเลนจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลผ่านปฏิกิริยาไฮลาไนเซชัน (Silanization) เกิดเป็นพันธะไฮดรอกซิล (Si-O-Si) (Sengloyluan *et al.*, 2013) ทำให้ซิลิกามีอันตรกิริยาต่อกันลดลง แตกตัวและ

กระจายตัวในยางได้ดียิ่งขึ้น การปรับปรุงผิวหน้าของซิลิกาสามารถเตรียมได้ก่อนหรือในระหว่าง การบดผสม โดยในการเกิดปฏิกิริยาไฮลาโนเซชันของสารคู่ควบไฮเลนกับซิลิกาที่ทำให้ระหว่างการผสมจะ ใช้อุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮลาโนเซชันเกิดขึ้นได้ดี (ชญาภา, 2011) แต่การใช้สารคู่ควบไฮเลน เป็นปฏิกิริยาที่มีความซับซ้อนและปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสภาวะการผสม ได้แก่ อุณหภูมิการผสม เวลา และแรงเฉือนเชิงกล (Kaewsakul *et al.*, 2012) แนวทางหนึ่งที่จะช่วยในการกระจายตัวของซิลิกาใน ยางให้มากขึ้น คือการตัดแปรโมเลกุลยางให้มีความเป็นขั้วเพิ่มมากขึ้น เพื่อเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยาง และซิลิกาให้มากขึ้น เช่น การตัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติให้มีหมู่ฮิพอกซีในการช่วยเพิ่มอันตรกิริยา ระหว่างยางกับซิลิกา (Cataldo *et al.*, 2002; Sengloyluan *et al.*, 2014) การกราฟต์โคพอลิเมอร์ ไฮโรเซชันเป็นอีกวิธีหนึ่งในการตัดแปรโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นกระบวนการที่นำยางธรรมชาติทำ ปฏิกิริยากับมอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้มีความต้านทานต่อ น้ำมันที่มีขั้วมากขึ้น การต้านทานต่อการติดไฟ การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนและออกซิเจน เป็นต้น โดยรายงานการศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ เช่น ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (NR-g-MA) (Nakason *et al.*, 2004) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-PDMAEMA) (de Oliveira *et al.*, 2005) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) (Arayapranee *et al.*, 2002; de Oliveira *et al.*, 2005; Kochthongrasamee *et al.*, 2006; Kongparakul *et al.*, 2008; Yap *et al.*, 2012) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิไดเมทิล อะครีโลอิลออก ซิเมทิล ฟอสโฟเนต (NR-g-PDMAMP) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิไดเมทิล เมทาครีโลอิลออกซิเมทิล ฟอสโฟเนต (NR-g-PDMMEP) (Derouet *et al.*, 2009) ยางธรรมชาติกราฟต์ไคโตซาน (NR-g-chitosan) (Riyajan and Sukhlaaied, 2013) ยางธรรมชาติกราฟต์ไกลซีดีลเมตอะคริเลท (NR-g-GMA) (Juntuek *et al.*, 2011; Juntuek *et al.*, 2012) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเม ทาคริเลท (NR-g-PHEMA) (Mizote *et al.*, 2012) เป็นต้น กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับไวนิล มอนอเมอร์สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ได้แก่ ยางทนไฟ (Mizote *et al.*, 2012) เทอร์โม- พลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Kochthongrasamee *et al.*, 2006) นำมาใช้เป็นสารเพิ่มความสามารถใน การเข้ากันได้ (Compatibilizer) กับพอลิเมอร์ที่มีขั้ว (Juntuek *et al.*, 2012)

แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานการศึกษานำเอา 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ (2-Hydroxyethyl acrylate monomer, HEA) มากราฟต์บนโมลกุลของยางธรรมชาติ โดย HEA เป็น มอนอเมอร์ละลายน้ำได้ที่มีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ คือ กลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และคาร์บอน- คาร์บอนพันธะคู่ (Carbon-carbon double bond) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ได้ ศึกษาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอ เมอร์ (NR-g-PHEA) โดยผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไฮโรเซชันแบบอิมัลชันด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ แยกตัวโดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox initiator) ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ความ

เข้มข้นของมอนอเมอร์และปริมาณมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ ยืนยันโครงสร้างทางเคมี ลักษณะสัณฐานวิทยาและสมบัติด้านความร้อนด้วยเทคนิค FT-IR  $^1\text{H}$  NMR  $^{13}\text{C}$  NMR TEM, TGA และ DSC จากนั้นนำ NR-g-PHEA ที่เตรียมได้มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับซิลิกา โดยทำการศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์และปริมาณของ NR-g-PHEA เปรียบเทียบกับสารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดอื่นๆ เช่น ENR50 และใช้เลนต่อสมบัติการคงรูป สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและลักษณะสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติคอมพอสิตที่เตรียมได้

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อศึกษาสภาวะการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้
2. เพื่อนำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์มาใช้เป็นสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกา
3. เพื่อศึกษาหาสภาวะและสูตรที่เหมาะสมในการเตรียมยางคอมพาวนด์
4. เพื่อตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆ ศึกษาสมบัติการคงรูป สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาปัจจัยและสภาวะการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เหมาะสมต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์อะคริเลทมอนอเมอร์ ทำการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์โดยผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน
  - a. ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เช่น 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นต้น
  - b. ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา เช่น 1, 2, 3 และ 5 ชั่วโมง เป็นต้น
  - c. ศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ เช่น 5, 10, 20 และ 30 phr เป็นต้น
  - d. ศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา เช่น 0.25, 0.5, 1 และ 1.25 phr เป็นต้น
2. ยืนยันโครงสร้างทางเคมีและลักษณะสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค เช่น NMR FT-IR และ TEM เป็นต้น

3. ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA เป็นต้น

4. การเตรียมยางคอมพาวนด์โดยใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม

a. ศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ เช่น 0 6.5 10.5 และ 14.5% เป็นต้น

b. ศึกษาผลของชนิดของสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาที่ใช้ เช่น ENR50 และ NR-g-PHEA14.5% เป็นต้น

c. ศึกษาผลของปริมาณของสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกา เช่น 3 6 9 และ 12 phr เป็นต้น

d. ศึกษาสมบัติการคงรูป สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆของยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้

5. ตรวจสอบลักษณะการคงรูปและความหนืดมูนนี้ของยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้

6. ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและลักษณะสัญญาณวิทยาของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดใหม่ได้

2. สามารถใช้ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกา

3. สามารถสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับยางธรรมชาติโดยการนำไปประยุกต์ใช้งานให้มีความหลากหลายมากขึ้น

4. เผยแพร่ไปยังหน่วยงานที่ได้รับผลประโยชน์จากงานวิจัยนี้ ได้แก่ อุตสาหกรรมยางล้อและผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม



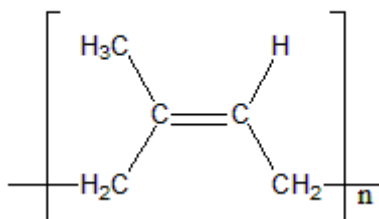
## บทที่ 2

### ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ

##### 2.1.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) (สุวดี, 2556)

ในปัจจุบันยางธรรมชาติเป็นสินค้าเศรษฐกิจของประเทศที่มีการผลิตและการส่งออกเป็นอันดับต้นๆ ของโลก ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ได้มาจากต้นยางสกุลฮีเวียบราซิลเลียนซีส (*Hevea brasiliensis*) ซึ่งมีต้นกำเนิดมาจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ โดยมีองค์ประกอบทางเคมีประกอบด้วย ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (Cis-1,4-polyisoprene) ดังแสดงในรูปที่ 2-1 เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลดังกล่าวทำให้ยางธรรมชาติจัดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว จึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น โทลูอีน และเฮกเซน



รูปที่ 2-1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (Amorphous) แต่ที่อุณหภูมิต่ำโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบหรือเมื่อถูกดึงสามารถเกิดผลึก (Crystalline) ได้ ทั้งนี้การเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature crystallization) จะทำให้ยางแข็งคล้ายแก้ว แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้ยางเกิดการอ่อนตัวและกลับสู่สภาพเดิม

สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติคือยางธรรมชาติที่ผ่านการคงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง ทนทานต่อการฉีกขาดสูง ยางธรรมชาติรักษาความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ แต่อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติไม่ทนต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อน โอโซนและแสงแดด อันเนื่องมาจากจำนวนพันธะคู่ที่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลในหนึ่งหน่วยของไอโซพรีน (Isoprene unit,  $C_5H_8$ ) ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน และพันธะคู่เหล่านี้สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารต่างๆ ได้อีก ดังนั้นจึงมีหลายงานวิจัยที่ทำการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติเพื่อใช้งานในด้านต่างๆ ถึงแม้ยางธรรมชาติจะมีข้อดีเรื่องความแข็งแรงของยางดิบ ความยืดหยุ่นและความต้านทานต่อแรงดึง แต่สมบัติบางประการของยางธรรมชาติ เช่น ความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion resistance) ต้องได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรมบางประเภท

- ความยืดหยุ่น (Elasticity) ยางธรรมชาติที่ผ่านการคงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง และสามารถคืนสภาพเดิม หลังจากการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากมีแรงภายนอกมากกระทำ
- ด้านความเหนียวติดกัน (Tack) ยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านการวัลคาไนซ์จะมีสมบัติในด้านความเหนียวติดกันที่ดีเยี่ยม จึงประยุกต์ใช้สำหรับการยึดติดกับวัสดุอื่น ๆ หรือใช้ในการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ ได้ เช่น โลหะ สิ่งทอ หรือยางล้อรถยนต์ เป็นต้น
- ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) ที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูงยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อได้รับแรงดึง (Strain-induced crystallization) โดยผลึกที่เกิดขึ้นจะมีการเรียงตัวในแนวเดียวกับแรงดึงและตั้งฉากกับรอยฉีกขาด ทำให้ไปขัดขวางการฉีกขาดของยาง
- ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้ง่ายเมื่อได้รับแรงดึง ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรง
- ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulation) ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าเนื่องจากมีความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (Specific resistivity) ประมาณ  $1-2 \times 10^{15}$  โอห์ม/เซนติเมตร
- การกระด้างกระดอน (Rebound resilience) ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างกระดอนที่สูงมาก เนื่องจากยางจะมีการสูญเสียพลังงาน (Hysteresis) ของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่ต่ำโดย เมื่อถูกกระทำด้วยแรงทางไดนามิกส์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีสมบัติด้านความร้อนสะสม (Heat build-up) ต่ำ ทำให้ยางธรรมชาติเหมาะสำหรับการผลิตยางล้อรถที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางล้อรถบรรทุก หรือยางล้อเครื่องบิน เป็นต้น
- ความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพ (Aging properties) เนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด ยางธรรมชาติมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ โดยเฉพาะเมื่อมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางไอโซพรีนที่เป็นยางสังเคราะห์แล้ว ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพที่มากกว่ายางไอโซพรีน เนื่องจากโปรตีนที่อยู่ในยางธรรมชาติสามารถยับยั้งการเสื่อมสภาพได้ นอกจากนี้แล้วยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนอีกด้วย ดังนั้น เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพและยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ จึงมีการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Anti-degradant) หรือสารป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Antioxidant) ลงในยางธรรมชาติ
- ความทนทานต่อสารเคมี (Chemical resistance) ยางธรรมชาติไม่สามารถทนทานต่อสารเคมีที่มีขี้ผึ้งได้ เช่น น้ำมันปิโตรเลียม หรือตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง ต่าง ๆ เช่น เบนซิน โทลูอีน และ เฮกเซน เป็นต้น เนื่องจากในโครงสร้างของยางธรรมชาติประกอบด้วยสารประกอบ

ไฮโดรคาร์บอน จึงทำให้สามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว แต่ยางธรรมชาติจะทนต่อตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน (Acetone) และ แอลกอฮอล์ (Alcohol) เป็นต้น

โดยทั่วไปแล้วยางดิบจะมีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำ และไม่ทนต่อสภาพอากาศที่เปลี่ยนแปลง กล่าวคือยางจะอ่อนแ่ยมและเหนียวเมื่อร้อน แต่จะแข็งคล้ายแก้วเมื่ออุณหภูมิต่ำ และในอุตสาหกรรมสามารถปรับปรุงข้อด้อยยางธรรมชาติโดยการนำยางธรรมชาติผสมสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน สารเสริมแรง และสารตัวเร่งต่างๆ เป็นต้น โดยทั่วไปหลังจากการบดผสมยางผสมหรือยางคอมพาวนด์ (Rubber compound) ที่ได้จะถูกนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความดันและความร้อน จะเรียกกระบวนการนี้ว่าวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ซึ่งยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์จะเรียกว่า ยางสุกหรือยางคงรูป (Vulcanized) ซึ่งยางคงรูปที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น

### 2.1.1.1 การดัดแปรยางธรรมชาติ (สุวดี, 2556)

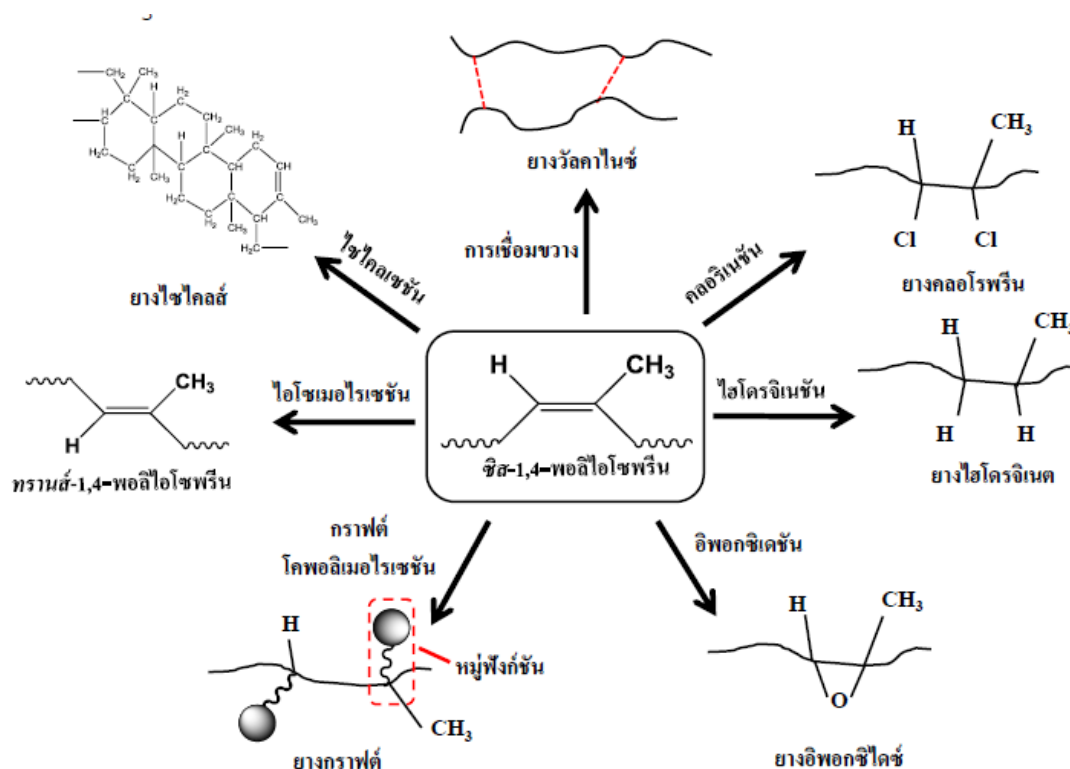
โดยทั่วไปยางธรรมชาติจะมีสมบัติความยืดหยุ่นดี แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นยางจะอ่อนตัวและมีลักษณะเหนียวจนถึงเสื่อมสภาพ ในทางกลับกันเมื่ออุณหภูมิต่ำยางจะมีลักษณะแข็งเปราะและแตกหักได้ง่าย ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติสามารถเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ง่ายเมื่อถูกดึง ทั้งนี้โครงสร้างของยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัว ส่งผลให้สายโซ่ยางธรรมชาติสามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนได้ง่าย (Allylic carbon) การที่พันธะคู่ของคาร์บอนสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ง่ายทำให้สามารถเติมหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมไปทำปฏิกิริยาที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนทำให้เกิดเป็นพันธะหรือโครงสร้างเคมีขึ้นใหม่ที่มีลักษณะร่วมกันระหว่างยางธรรมชาติและหมู่ฟังก์ชันที่ได้เติมเข้าไป การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยการดัดแปรสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การคลอรีเนชัน (Chlorination) การไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation) การอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) และการไซโคลเซชัน (Cyclization) ดังแสดงในรูปที่ 2-2

(1) การคลอรีเนชันเป็นการปรับปรุงพื้นผิวของยางผ่านกระบวนการคลอรีเนชัน ซึ่งใช้สารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮโปคลอไรต์ (NaClO) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ยางธรรมชาติที่ได้จะมีหมู่คลอรีน (Cl) ซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้วแทนที่บริเวณพันธะคาร์บอนไม่อิ่มตัว ทำให้ได้ยางคลอรีเนตที่มีสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้น ทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดี แต่หมู่คลอรีนที่มากเกินไปอาจทำให้ยางมีลักษณะแข็งและมีผิวหน้าที่ขรุขระ

(2) การทำไฮโดรจิเนชันเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการพัฒนายางธรรมชาติที่มีเสถียรทางความร้อนโดยการลดความไม่อิ่มตัวของพันธะคู่ ส่งผลได้ยางไฮโดรจิเนตที่มีสมบัติทนต่อโอโซนและมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้น

(3) การอีพอกซิเดชันเป็นการเพิ่มหมู่เอพอกซิเรนในโครงสร้างของยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติโดยตรง ยางอีพอกไซด์ที่ได้จะมีสมบัติทนต่อสภาพอากาศ ความร้อน น้ำมันและตัวทำละลายอินทรีย์

(4) การไซโคลเซชันเป็นการเชื่อมขวางกันภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างวงแหวนหรือยางไซโคลส์สามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่เป็นกรด มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือมีการให้ความร้อน ยางไซโคลส์ที่ได้จะมีสมบัติความยืดหยุ่นลดลงในขณะที่สมบัติความเหนียวมีค่าเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2-2 การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยวิธีต่างๆ (สุวดี, 2556)

### 2.1.2 การกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Mark *et al.*, 1994)

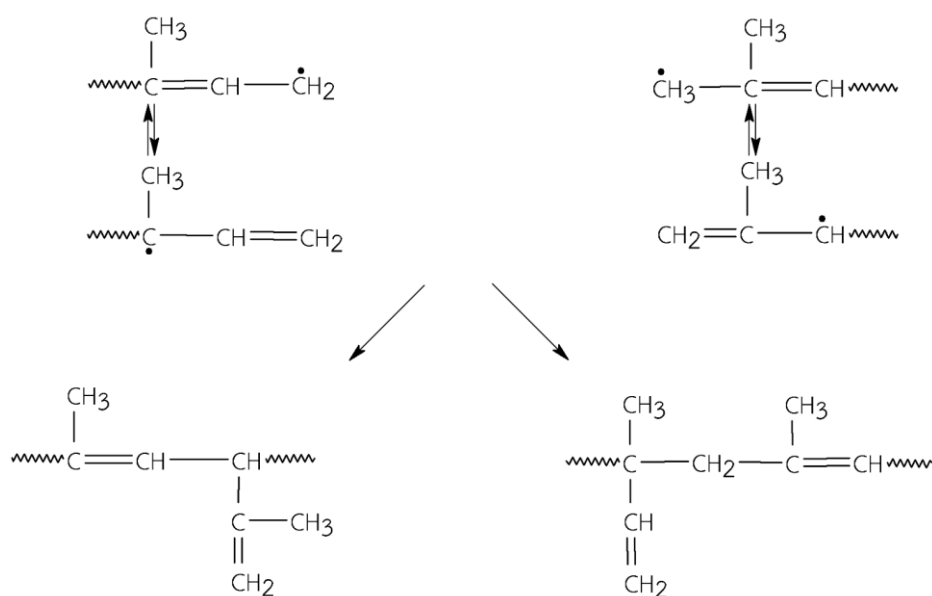
การสังเคราะห์แบบกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถทำได้หลากหลายวิธี โดยแบ่งออกตามกระบวนการสังเคราะห์ดังนี้

#### (1) ปฏิกิริยาการย้ายอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ (Polymer radical transfer)

ในปฏิกิริยาการเตรียมมอนอเมอร์แบบอนุมูลอิสระ การย้ายอนุมูลอิสระเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญไม่ว่าจะเป็นที่ย้ายไปยังมอนอเมอร์ ตัวทำละลาย สารย้ายสายโซ่ (Chain transfer agent) เช่น เมอแคปแทน เป็นต้น หรือย้ายไปยังสายโซ่อื่นที่กำลังเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันนี้เองจะทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนโมเลกุลในตำแหน่งที่สามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ได้ ซึ่งเทคนิคแบบนี้สามารถใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิเมทาคริลเลทกับยางธรรมชาติหรือพอลิไอโซพรีนสังเคราะห์

(2) การโคพอลิเมอไรเซชันผ่านทางหมู่ที่ไม่อิ่มตัว (Copolymerization via unsaturated group)

โคพอลิเมอร์วิธีนี้จะใช้ในการเตรียมโคพอลิเมอร์ของพอลิเอสเทอร์กับสไตรีน โดยสังเคราะห์แบบกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนบนสายโซ่ของพอลิเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว โดยทั่วไปถ้าต้องการให้เกิดปริมาณการกราฟต์สูง สายโซ่หลักของพอลิเมอร์จะต้องมีหมู่ไวโนลิสระจำนวนมาก ซึ่งในกรณีของพอลิเอสเทอร์จะมีปริมาณของหมู่ดังกล่าวค่อนข้างสูง แต่สำหรับยางธรรมชาติจะมีหมู่ไวโนลิสระค่อนข้างน้อย ประมาณ 0.4% ของหมู่ที่ไม่อิ่มตัวทั้งหมด ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณหมู่ดังกล่าวได้โดยการบดยางธรรมชาติภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน แสดงดังรูปที่ 2-3



รูปที่ 2-3 การโคพอลิเมอไรเซชันผ่านทางหมู่ที่ไม่อิ่มตัว

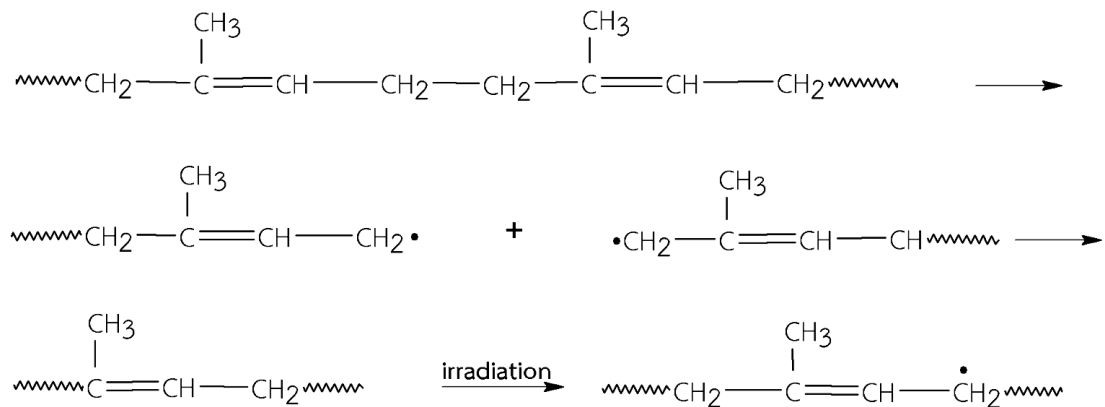
(3) การพอลิเมอไรเซชันแบบรีดอกซ์ (Redox polymerization)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันกันอย่างแพร่หลาย โดยจะทำในสถานะอิมัลชัน ระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้ได้แก่ สารพวกไฮโดรเปอร์ออกไซด์กับเมทัลไอออน (Metal ion) หรือสารพวกเปอร์ออกไซด์กับเอมีน เป็นต้น วิธีนี้มักใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของน้ำยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท นอกจากนี้ยังใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล

(4) เทคนิคการใช้พลังงานสูง (High-energy radiation technique)

การฉายรังสีที่มีพลังงานสูง เช่น โคบอลต์ 60 แกมมาเลกุลยางธรรมชาติ และพอลิไอโซพรีน ในสถานะสุญญากาศจะทำให้เกิดการเชื่อมสภาพของสายโซ่โมเลกุลเกิดเป็นอนุมูลอิสระดังรูปที่ 2-4 จากกลไกการเชื่อมของยางธรรมชาติในรูปที่ 2.4 สามารถเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน ไวนิล-มอนอเมอร์ได้ โดยการฉายรังสีให้แก่ น้ำยางธรรมชาติในสถานะสุญญากาศ แล้วเติมมอนอเมอร์เพื่อให้

เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ เทคนิคแบบนี้มักใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิ-ไวนิลคลอไรด์ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิคลอโรพรีนกับพอลิเมอร์ไอโซพรีนหรือพอลิบิวตะไดอิน เป็นต้น



รูปที่ 2-4 การเกิดอนุมูลอิสระของสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติและพอลิไอโซพรีนด้วยเทคนิคการใช้พลังงานสูง

#### (5) การสังเคราะห์ด้วยวิธีโฟโตเคมีคอล (Photochemical synthesis)

พอลิเมอร์ที่มีหมู่ไวต่อแสงจะดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงความถี่ของรังสีอัลตราไวโอเล็ต แล้วเกิดการเสื่อมสภาพผ่านกลไกแบบอนุมูลอิสระ ซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ได้ เช่นการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน หรือพอลิ-เมทิลเมทาคริเลท และกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิบิวตะไดอินกับพอลิสไตรีน เป็นต้น แต่การเกิดอนุมูลอิสระจากรังสี อัลตราไวโอเล็ตจะเกิดได้ช้า จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารที่ไวต่อแสงแดด (Photosensitizer) เช่น แซนโทน (Xanthone) เบนซิล (Benzyl) และ 1-คลอโรแอนทราควิโนน (1-Chlorantraquinone) เป็นต้น เพื่อเพิ่มการเร่งอนุมูลอิสระ

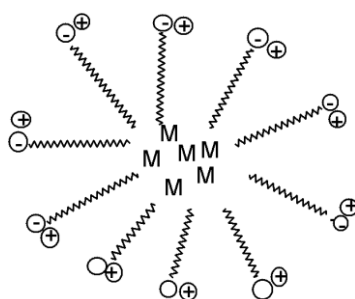
(6) การเมทัลเลชันโดยใช้ออร์แกนอลิเทียมที่ถูกกระตุ้นด้วยซีเลทตั้งไดเอมีน (Metallation using activated organolithium with chelating diamines)

อิลาสโตเมอร์ที่ไม่อิ่มตัวสามารถทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยวิธีนี้ เช่น พอลิไอโซพรีน พอลิบิวตะไดอิน และ สไตรีนบิวตะไดอินโคพอลิเมอร์ โดยการกระตุ้นสารประกอบออร์แกนอลิเทียมด้วยซีเลทตั้งไดเอมีน หรืออัลคอกไซด์ของโพแทสเซียม หรือโซเดียม นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่สั้นๆ ได้ เช่น การกราฟต์นอร์บอเนนบนเอทิลีน-โพรพิลีนโคพอลิเมอร์ เป็นต้น

## 2.2 เทคนิคที่ใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์

### 2.2.1 การพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันจะต้องไม่เกิดการละลายเป็นเนื้อเดียวกับตัวกลาง แต่ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ใช้ต้องละลายได้ดีในตัวกลางซึ่งที่นิยมใช้ทั่วไปคือน้ำ ในขั้นแรกมอนอเมอร์จะถูกทำให้กระจายตัวเป็นหยดเล็กๆในตัวกลางอาศัยการกวนอย่างรวดเร็ว ร่วมกับการใช้สารอิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) หรือ สารลดแรงตึงผิว เพื่อรักษาความเสถียรของหยดมอนอเมอร์ โดยปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ต้องเพียงพอที่สามารถทำให้เกิดไมเซลล์ (Micell) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของสารลดแรงตึงผิวในระบบโดยจะหันส่วนของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำเข้าด้านในของไมเซลล์ และหันส่วนที่ชอบน้ำออกด้านนอก นอกจากนี้มอนอเมอร์ (M) ในระบบบางส่วนอาจเกิดการกระจายอยู่ในน้ำหรือแพร่เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2-5 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเริ่มเมื่อสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในเฟสของน้ำแตกตัวออกเป็นอนุมูลอิสระเมื่อได้รับความร้อนและเกิดการแพร่เข้าไปในไมเซลล์ ซึ่งมีผลทำให้มอนอเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ในไมเซลล์เกิดการพอลิเมอไรเซชัน เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในไมเซลล์ลดลงจะเกิดการแพร่ของมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์เข้ามายังไมเซลล์ ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจนกว่าจะมีอนุมูลอิสระตัวอื่นเคลื่อนเข้าไปในไมเซลล์และเกิดปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุด (Termination)



รูปที่ 2-5 ลักษณะของไมเซลล์ที่มีมอนอเมอร์กระจายตัวอยู่ภายใน

กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. ตัวริเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ อนุมูลอิสระที่ผิวรอยต่อระหว่างชั้นของน้ำกับมอนอเมอร์ (Interface) แล้วอนุมูลอิสระแพร่เข้าสู่ไมเซลล์ของอิมัลซิไฟเออร์ มอนอเมอร์ที่อยู่ในไมเซลล์ จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันได้เป็นอนุภาคของพอลิเมอร์

2. พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีการขยายโมเลกุลโตขึ้นเรื่อยๆ ทำให้มอนอเมอร์ภายในไมเซลล์เหลือน้อย ดังนั้นมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์จะแพร่ผ่านตัวกลางมายังไมเซลล์ แล้วเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่กำลังงอกโต ในขั้นตอนนี้ในไมเซลล์จะมีพอลิเมอร์และมอนอเมอร์ผสมกัน (Monomer-swollen polymer particle)

3. ขั้นตอนสุดท้ายของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ระบบจะเหลือเพียง 2 เฟส คือ ตัวกลาง (น้ำ) และ มอนอเมอร์ที่ละลายในพอลิเมอไรเซชัน เนื่องจากมอนอเมอร์ในหยดมอนอเมอร์ได้แพร่สู่ไมเซลล์จนหมด

### 2.2.1.1 องค์ประกอบที่สำคัญของเทคนิคอิมัลชัน (เสาวนีย์, 2548)

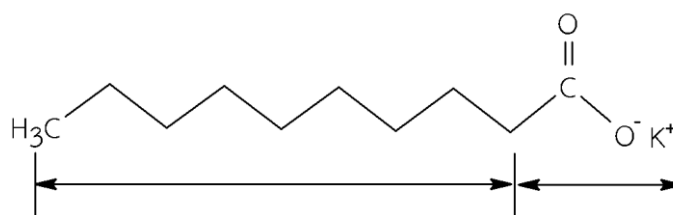
เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน มีองค์ประกอบสำคัญคือ

1. มอนอเมอร์ (Monomer) มอนอเมอร์ส่วนใหญ่แล้วสามารถพอลิเมอไรซ์โดยวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบอิมัลชัน

2. ตัวกลาง (Dispersion medium) ที่นิยมในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันคือ น้ำ เพราะมีราคาถูก น้ำจะเป็นตัวกระจายความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

3. สารริเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) จะต้องละลายได้ในน้ำ ได้แก่ พวกสารเปอร์ซัลเฟตของแอมโมเนียม โพแทสเซียม หรือโซเดียม และสารไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เช่น คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) เทอร์เทียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (*tert*-butyl hydroperoxide, *tert*-BuHP) โดยสารริเริ่มปฏิกิริยาประเภทเปอร์ซัลเฟต จะเกิดการแตกตัวในช่วงอุณหภูมิ 40-80 องศาเซลเซียส ส่วนเปอร์ออกไซด์ของสารอินทรีย์มีความเสถียรแตกต่างกันขึ้นอยู่กับโครงสร้าง ในการพอลิเมอไรซ์ที่อุณหภูมิต่ำสารริเริ่มปฏิกิริยาที่นิยมใช้เป็นสารเคมีประเภทไดออกซ์ ซึ่งประกอบด้วยสารสองตัวหรือมากกว่านั้นมาทำปฏิกิริยากัน และให้อนุมูลอิสระที่อุณหภูมิต่ำ

4. สบู่หรือสารอิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifying agent, soap) เป็นสารโมเลกุลประเภทแอมฟิฟิลิก (Amphiphilic) ประกอบด้วย ส่วนที่ชอบน้ำหรือละลายในน้ำได้ดีเรียกว่า ไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำหรือละลายในสารอินทรีย์ได้ดีเรียกว่า ไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) โดยสารโมเลกุลประเภทแอมฟิฟิลิกมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2-6



Hydrophobic part Hydrophilic part

รูปที่ 2-6 ส่วนประกอบของโมเลกุลสบู่

สบู่เมื่อใส่ลงไปใต้น้ำจะละลายในน้ำได้ และไปลดแรงตึงผิวของน้ำ การใส่สบู่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความตึงผิวของน้ำลดลงเรื่อยๆ จนถึงจุดหนึ่ง การเพิ่มความเข้มข้นของสบู่จะไม่มีผลทำให้ความตึงผิวลดลงอีก ทำให้โมเลกุลของสบู่เกิดการรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ สบู่ที่นิยมใช้ในการเตรียมลา

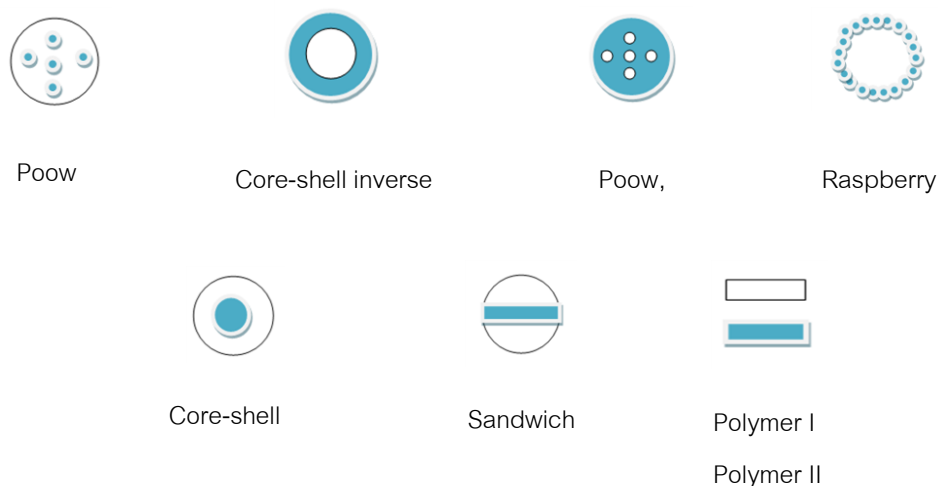


เท็กซ์อิมัลชัน ได้แก่ โปแทสเซียมลอเรต (Potassium laurate) โปแทสเซียมสเตียเรต (Potassium stearate) โปแทสเซียมโอเลต (Potassium oleate) โซเดียมลอริลซัลเฟต (Sodium lauryl sulphate) โซเดียมลอริลซัลโฟเนต (Sodium lauryl sulphonate) เป็นต้น

5. สารอื่นๆ ได้แก่ สารบัฟเฟอร์ (Buffer) เช่น โซเดียมไบคาร์บอเนต (Sodium bicarbonate,  $\text{NaHCO}_3$ ) เป็นสารปรับ pH ของส่วนผสมอิมัลชันให้คงที่ มีความเสถียร และช่วยควบคุมความเร็วของปฏิกิริยา, และสารป้องกันการจับตัวที่อุณหภูมิต่ำ (Antifreeze agent) เช่น เมทานอล (Methanol) และกลีเซอรอล (Glycerol)

### 2.2.2 ซีตเดอิมัลชันพอลิเมอร์ (Seeded emulsion polymerization)

การพอลิเมอร์ไรซ์ด้วยเทคนิคซีตเดอิมัลชันพอลิเมอร์เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบในลักษณะของอนุภาคพอลิเมอร์ (Composite latex particles) โดยเทคนิคนี้มีจุดเด่นที่สามารถควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคน้ำยางซึ่งจะมีผลต่อสมบัติการใช้งาน เช่น สมบัติการติดประสาน (Adhesives) การเคลือบ (Coatings) การปรับปรุงสมบัติ ความทนต่อแรงกระแทก (Impact modification) และความเหนียวของพอลิเมอร์ (Toughening) โดยลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากอิมัลชันนี้มีอยู่หลายแบบ เช่น แบบคอร์-เชลล์ (Core-Shell) แบบคล้ายผลราสเบอร์รี่ (Raspberry-like) ลูกโอ๊ก (Acorn-like) แซนด์วิช (Sandwich-like) คล้ายกลุ่มหยดน้ำ (Poow) และ โครงสร้างคอร์-เชลล์แบบกลับ (Inverted structures) เป็นต้น ซึ่งจะแสดงในรูปที่ 2-7 (Schneider *et al.*, 1996)

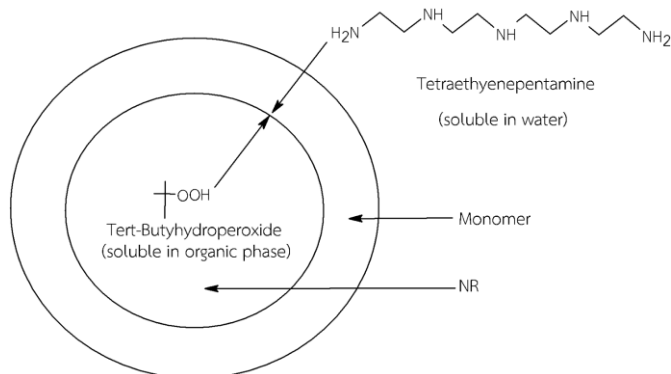


รูปที่ 2-7 สัณฐานวิทยาของคอร์-เชลล์ที่เตรียมได้จากเทคนิคซีตเดอิมัลชันพอลิเมอร์

ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของน้ำยางธรรมชาติอาศัยเทคนิคซีดดิติอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน นิยมใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ (Redox-initiating system) เช่น *tert*-BuHP ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน (Tetraethylene pentamine, TEPA) หรือการใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) ร่วมกับ TEPA สำหรับมอนอเมอร์ที่นิยมนำมากราฟต์บนโครงสร้างของยางธรรมชาติ ได้แก่ เมทิลเมทาคริลเลท (MMA) และ สไตรีน (PS) เป็นต้น และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 50 องศาเซลเซียส (Oliveira *et al.*, 2005) โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นในระบบรีดอกซ์ทั่วไปพบว่ามีความไวที่จะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลยางธรรมชาติโดยการดึง (Abstraction) ไฮโดรเจนอะตอมบนตำแหน่งอัลลิลิก (Allylic position) ส่งผลทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติซึ่งเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาการเติมของมอนอเมอร์บนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ

### 2.2.3 การใช้เอีรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน

เป็นระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไวต่อออกซิเจน สามารถทำงานได้ดีในระบบที่มีแอมโมเนีย กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ทั่วไปจะเป็นแบบคอร์-เชลล์ โดยตัวริเริ่มทั้งสองชนิดนี้จะทำปฏิกิริยาที่ผิวอนุภาคยางเป็นอนุมูลอิสระ แสดงดังแผนภาพในรูปที่ 2-8 (Schneider *et al.*, 1996)

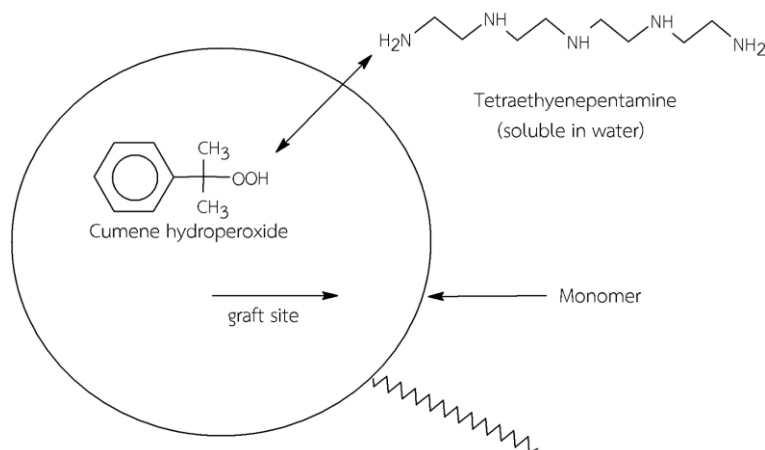


รูปที่ 2-8 ลักษณะกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเอีรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน

### 2.2.4 การใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน

ระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ที่ประกอบด้วยควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเตตระเอทิลีนเพนตามีนนี้ ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะเป็นตัวที่อยู่ในเฟสอินทรีย์ คืออนุภาคของยางธรรมชาติ และเตตระเอทิลีนเพนตามีนจะอยู่ในเฟสของน้ำ การเกิดอนุมูลอิสระของสารริเริ่ม

สองตัวนี้เกิดขึ้นที่อินเทอร์เฟซในบริเวณที่ใกล้กับอนุภาคของผิวน้ำยาง แล้วเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ที่บริเวณดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 2-9



รูปที่ 2-9 ลักษณะกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนตามีน

### 2.3 การใช้สารตัวเติมในยาง

ในอุตสาหกรรมยางล้อ มีการนำเขม่าดำและซิลิกามาใช้เป็นสารเสริมแรง เนื่องจากสารเสริมแรงดังกล่าวเมื่อใส่ลงไปยางจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่างๆของยางให้ดีขึ้น โดยเฉพาะความแข็งแรง โมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการสึกหรอ ซึ่งสมบัติเหล่านี้เป็นสมบัติที่สำคัญของยางล้อ ซึ่งในปัจจุบันได้มีการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในการผลิตดอกยางล้อรถ (Tire tread) มากขึ้นจากตารางที่ 2-1 เนื่องมาจากการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงจะทำให้ดอกยางล้อมีความต้านทานต่อการหมุน (Rolling resistance) ต่ำกว่าการใช้เขม่าดำ นอกจากนี้ซิลิกายังทำให้ยางล้อมีการยึดเกาะถนนดีกว่าการใช้เขม่าดำอีกด้วย อย่างไรก็ตามการนำซิลิกาไปใช้เป็นส่วนเสริมแรงในยางก่อให้เกิดปัญหาในกระบวนการผลิต เพราะซิลิกาที่มีความเป็นขั้วสูง ทำให้มีอันตรกิริยาต่อกันสูงและเมื่อนำซิลิกาไปใช้เป็นส่วนเสริมแรงจึงมีปัญหาเกี่ยวกับการแตกตัวและการกระจายตัวของซิลิกาในยาง อีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางมีค่าค่อนข้างต่ำ ดังนั้นสามารถปรับปรุงปัญหาเหล่านี้ได้โดยการเติมสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้ยางและซิลิกาเกิดอันตรกิริยาได้สูงขึ้น นอกจากนี้สารคู่ควบไซเลนยังช่วยปรับปรุงความต้านทานการขยายตัวของรอยแตก (Cut growth resistance) สูงและยังปรับปรุงสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) ของยางวัลคาไนซ์อีกด้วย

ตารางที่ 2-1 สูตรในการทำดอกยางล้อ (Pile-Wolf *et al.* 2012)

วัสดุและสารเคมี	สูตรอ้างอิง (phr)
S-SBR Buna® VSL 5025-0 HM	70
BR Buna® CB 24	30
Silica Ultrasil® 7000 GR	80
Carbon Black Statex® N 234	10
Silan Si 69®	8
Mineral oil TDAE Viva Tec® 500	20
IPPD Vulkanox® 4010	1
6PPD Vulkanox® 4020	2
TMQ Vulkanox® HS	0.5
Ozone wax Antilux® 654	1
ZnO Zinkoxid Rotsiegel® 4010	3
Stearic acid	1
Resin	0
Sulfur	1.5
CBS Vulkacit® CZ	1.5
DPG Vulkacit® D	2

ซิลิกาจะเสริมแรงให้แก่ยางได้ดีก็ต่อเมื่อซิลิกาเกิดการแตกตัวและกระจายตัวในเนื้อยางได้เป็นอย่างดี เพราะเหตุนี้การผสมเคมียางจึงเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญมากต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ การผสมที่ตินอกจากจะต้องทำให้ซิลิกาแตกตัวและกระจายตัวได้ดีแล้ว ยังต้องใช้เวลาในการผสมให้สั้นที่สุด ใช้พลังงานในการผสมต่ำที่สุดและทำให้เกิดความร้อนในระหว่างการผสมต่ำที่สุด

เนื่องจากในกระบวนการผสมเคมีนั้น ซิลิกาจะถูกผสมให้เข้าไปในเนื้อยางในขณะที่ยางยังอยู่ในสถานะที่เป็นของแข็งที่มีความหนืดสูงมาก ทำให้การผสมจึงเป็นไปด้วยความยากลำบาก จำเป็นต้องมีการบดยางให้นุ่มก่อนที่จะทำการเติมซิลิกา เรียกขั้นตอนการบดยางนี้ว่า มาสติเคชัน (Mastication) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญในการลดความหนืดของยางธรรมชาติ ดังนั้นการผสมยางจึงต้องอาศัยเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพที่ดี คือต้องให้แรงเฉือนในระหว่างการผสมสูงเพื่อทำให้ซิลิกาแตกตัวและกระจายตัวเข้าไปในยางได้ดี เพราะถ้าซิลิกาแตกตัวหรือกระจายตัวในยางได้ไม่ดี ก็ส่งผลทำให้ยางคอมพาวนด์มีความหนืดสูง ขึ้นรูปยาง ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลต่ำและมี

คุณภาพไม่สม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามการผสมยางจึงเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่มีผลกระทบต่อสมบัติต่างของยางไม่ว่าจะเป็นสมบัติของยางคอมพาวนด์หรือสมบัติของยางวัลคาไนซ์

### 2.3.1 ซิลิกา

ซิลิกอนเป็นที่ธาตุที่มีความอุดมสมบูรณ์เป็นอันดับสองและมีความสำคัญในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากซิลิกอนเป็นธาตุผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น การผลิตแก้ว ซึ่งโดยทั่วไปแล้วซิลิกอนเกิดจากอะตอมของออกซิเจนตามธรรมชาติ ซึ่งสารที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวของซิลิกอนกับออกซิเจน ได้แก่ ซิลิกา (ซิลิกอนไดออกไซด์) แก้วและทรายมีประมาณ 75% ของเปลือกโลก (Mathan *et al.* 1998)

ตามธรรมชาติซิลิกอนไดออกไซด์จะมีโครงสร้างเป็นผลึก ส่วนซิลิกาจะมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ที่มีโครงสร้างพื้นฐานของอะตอมเหมือนกัน แต่ต่างกันตรงที่โครงสร้างไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นผลึก โดยทั่วไปซิลิกาเป็นพอลิเมอร์ที่ได้มาจากการสังเคราะห์ส่วนประกอบของซิลิกอนออกซิเจน และส่วนประกอบอื่นๆ ซึ่งสามารถแบ่งซิลิกาออกเป็นชนิดต่างๆ ได้ดังนี้คือ ซิลิกาในชั้นแร่ (Ground mineral silica) ซิลิกาในเปลือกโลก (Kieselguhr) พุ่มซิลิกาหรือซิลิกาที่ได้จากการระเหย (Fume silica) และพรีซิพิเตดซิลิกาหรือซิลิกาที่ได้จากการตกตะกอน (Precipitated silica)

ซิลิกาในชั้นแร่จะมีขนาดต่ำกว่า 200 เมช จะมีขนาดใหญ่ เป็นสารเสริมแรงที่มีราคาถูก สามารถใช้เป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติที่ต้องการความต้านทานต่อความร้อน เนื่องจากขนาดอนุภาคใหญ่ทำให้คุณสมบัติอื่นไม่ดี และมีพื้นที่ผิวน้อย การดูดซึมสารตัวเร่งไว้ที่ผิวจะมีน้อยทำให้ไม่มีผลต่อการคงรูปของยาง ส่วนซิลิกาในเปลือกโลกเป็นซิลิกาที่ได้จากชั้นดินและมีความละเอียด จึงสามารถใช้ในยางธรรมชาติที่ต้องการสมบัติด้านความต้านทานต่อความร้อนเช่นเดียวกับซิลิกาในชั้นแร่ (Bhowmick *et al.* 1997)

พุ่มซิลิกาหรือซิลิกาที่ได้จากการระเหยจะเป็นซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีน้ำปนอยู่ไม่เกิน 2% และมีเนื้อซิลิกาถึง 99.8% และมีราคาแพง ซึ่งพุ่มซิลิกาสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างซิลิกอนเตตระคลอไรด์ ( $\text{SiCl}_4$ ) กับไอน้ำในเปลวไฟของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิสูง 1,400 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวให้ซิลิกาออกมาและกลับตัวที่อุณหภูมิต่ำๆทำให้ได้ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก ซึ่งพุ่มซิลิกาสามารถใช้เป็นสารตัวเติมที่มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงได้ดี เมื่อนำไปผสมกับยางธรรมชาติจะทำให้มีสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการสึกหรอดี ซึ่งพุ่มซิลิกาเป็นสารเสริมแรงที่มีฤทธิ์เป็นกรดจึงส่งผลให้เมื่อนำไปผสมกับยางธรรมชาติจะทำให้ยางมีเวลาในการคงรูปนานขึ้น จึงทำให้ต้องเพิ่มปริมาณของสารตัวเร่งจำพวกไกลคอลหรือเอมีนมากขึ้น (พงษ์ธร, 2550 และ พรพรรณ, 2528)

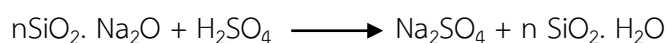
ตารางที่ 2-2 สมบัติทั่วไปของพรีซิพิเตดซิลิกา (พงษ์ธร, 2550)

สมบัติ	ปริมาณ
การสูญเสียน้ำหนักที่ 105 °C, %	4-7
การสูญเสียน้ำหนักที่ 1,000 °C, %	8-12
พื้นที่ผิว BET, m <sup>2</sup> /g	45-700
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย, μm (ขนาดของแอกโกเมเรต)	10-100
ดัชนีหักเห	1.45
ความหนาแน่น, g/cm <sup>3</sup>	2.0

พรีซิพิเตดซิลิกาหรือซิลิกาที่ได้จากการตกตะกอน เตรียมจากการเอาทรายมาละลายในต่างกลายเป็นซิลิเกต หลังจากนั้นจึงตกตะกอนเอาซิลิกอนกลับออกมา ซึ่งสามารถควบคุมขนาดอนุภาคให้ได้ตามต้องการ ล้างและทำให้แห้งจะได้ซิลิกาผง จึงทำให้ได้พรีซิพิเตดซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 10-40 นาโนเมตร และมีน้ำ 10-14% เป็นสารเสริมแรงที่ให้สมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความแข็งที่สูง ซึ่งพรีซิพิเตดซิลิกามีฤทธิ์ตั้งแต่เป็นกลางจนถึงเป็นกรดเล็กน้อย จึงทำให้เมื่อนำไปผสมกับยางจำเป็นต้องใช้ปริมาณสารตัวเร่งมากขึ้น (พรพรรณ นิธิอุทัย, 2528 และพงษ์ธร แซ่ฮุย, 2550) สมบัติของซิลิกาชนิดนี้แสดงดังตารางที่ 2-2

### 2.3.1.1 กระบวนการผลิตซิลิกา (พรพรรณ นิธิอุทัย, 2528)

โดยทั่วไปพรีซิพิเตดซิลิกาหรือซิลิกาที่ได้จากการตกตะกอนจะถูกผลิตจากกระบวนการเปียก (Wet press) เริ่มต้นจากกรดซัลฟูริกของสารละลายอัลคาไลซิลิเกต (Alkali-silicate) เช่น โซเดียมซิลิเกต ฯลฯ ดังแสดงในสมการ



ซึ่งซิลิกาจะถูกตกตะกอนได้โดยการเติมกรด เมื่อเติมกรดควรจะกวนผสมอย่างรวดเร็วในถังทำปฏิกิริยา เพื่อป้องกันการเกิดส่วนที่มีค่าความเป็นกรด-ต่าง (pH) ต่ำ ซึ่งจะทำให้เกิดเจล (Gel) ขึ้นได้

อัตราการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดอนุภาคสามารถสามารถทำนายได้จากวิธีการตกตะกอนในกระบวนการ เมื่อซิลิกาละลายจะเกิดเป็นซิลิเกตที่มีค่าความเป็นกรด-ต่างสูงกว่า 9 โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจะถูกละลายอย่างต่อเนื่องในระหว่างกระบวนการผลิต ดังนั้นขนาดอนุภาคที่มีลักษณะเดียวกันจะยังคงอยู่ เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ อนุภาคขนาดเล็กจะเกาะกัน

เป็นกลุ่มผ่านโครงสร้างซิลอกเซน (Siloxane) เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายแบบ 3 มิติ ซึ่งจะต้านทานต่อแรงอัดในระหว่างการอบแห้ง ลักษณะของ พรีซิพิตเตดซิลิกาที่ได้จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและสัดส่วนของสารตั้งต้น เวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและความเข้มข้น เมื่อปัจจัยที่เกี่ยวข้องเปลี่ยนแปลงไปส่งผลให้พื้นที่ผิวของพรีซิพิตเตดซิลิกาที่ได้จะอยู่ระหว่าง 50-700 ตารางเมตรต่อกรัม ส่วนโครงสร้างและสมบัติทางเคมีเช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิล และสมบัติที่สามารถสังเกตด้วยสายตาได้ สามารถควบคุมได้ ดังตารางที่ 2-3

ตารางที่ 2-3 สมบัติทางกายภาพของซิลิกา (Mathan *et al.* 1998)

ชนิดของสมบัติทางกายภาพของซิลิกา	ค่าโดยทั่วไป
1. พื้นที่ผิว	ชนิด A >191 m <sup>2</sup> /g
	ชนิด B 161-190 m <sup>2</sup> /g
	ชนิด C 136-160 m <sup>2</sup> /g
	ชนิด D 106-135 m <sup>2</sup> /g
	ชนิด E 71-105 m <sup>2</sup> /g
	ชนิด F <70 m <sup>2</sup> /g
2. ขนาดของอนุภาค	8 μm
3. น้ำหนักที่หายไปเนื่องจากการอบแห้งและการเผาไหม้	5-7%
4. ค่าความเป็นกรด-ด่าง	5-8
5. ค่าการดูดซับ DBP	260 g/270 g/100 g

\* A, B, C, D, E และ F คือ การแบ่งชนิดของซิลิกา โดยการแบ่งจากลักษณะพื้นที่ผิว

จากนั้นส่วนผสมที่เป็นผลจากการตกตะกอนจะถูกบีบเข้าสู่เครื่องอัดกรอง (Filter press) พรีซิพิตเตดซิลิกาที่ได้จะมีลักษณะเป็นเค้ก ซึ่งมีส่วนของของแข็ง 20% โดยน้ำหนัก การเกิดเกลือขึ้นในระหว่างกระบวนการจะถูกกำจัดออกไปในขั้นตอนนี้ ส่วนน้ำที่หลงเหลืออยู่จะถูกกำจัดออกไปโดยการระเหย หลังจากนั้น ทำให้แห้งโดยการส่งเข้าเครื่องสเปรย์ดรายเออร์ (Spray driers) ซึ่งพรีซิพิตเตด ซิลิกาที่ได้จะมีความเป็นทรงกลมมากขึ้น และซิลิกาจับตัวกันเป็นกลุ่มหลวมๆ ในที่สุดแล้วพรีซิพิตเตด ซิลิกาที่แห้งแล้วจะถูกนำไปบดและร่อนด้วยตะแกรง เพื่อลดขนาดการเกาะตัวกันของซิลิกาและแยกออกจากสิ่งปนเปื้อน

หลังจากการกรอง ล้างและอบแห้งแล้วพรีซิพิตเตดซิลิกาที่ได้จะประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO<sub>2</sub>) 86-88% เป็นน้ำ 10-12% โดยครึ่งหนึ่งจะเป็นโครงสร้างทางเคมีของน้ำ

ซึ่งพรีซิพิตเตดซิลิกาที่ได้จะอยู่ในรูปของผงแป้ง อนุภาคของพรีซิพิตเตดซิลิกาจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่เกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเล็กขนาด 50 นาโนเมตร

### 2.3.1.2 การนำซิลิกาไปใช้ในอุตสาหกรรม (Mathan *et al.* 1998)

ซิลิกานิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางล้อ โดยจะใช้ใน 3 ส่วนหลักดังนี้

(1) ในส่วนของยางล้อที่ถูกถนนหรือยางหล่อดอก เมื่อเติมซิลิการ่วมกับเขม่าดำ ทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการสึกหรอ

(2) ในส่วนของสารประกอบเส้นใยและสายเคเบิลเสริมเหล็ก สามารถปรับปรุงสมบัติด้านการยึดเกาะระหว่างยางกับเส้นใยหรือเหล็กที่ใช้เสริมแรงได้

(3) เมื่อใช้ซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) เช่น TESPT (Bis-3-triethoxyl silyl propyl tetrasulphide) สามารถใช้แทนเขม่าดำ จะได้อย่างลือรลที่ สามารถเย็นตัวได้เร็วหลังจากการใช้งาน

### 2.3.1.3 โครงสร้างทางเคมีของซิลิกา (Mark *et al.* 1994 และ Hewitt *et al.* 2000)

ซิลิกาที่นิยมใช้เป็นสารเสริมแรงในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ ซิลิกาธรรมชาติและซิลิกาสังเคราะห์ ซึ่งประกอบด้วย พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง (Crystalline form) และพอลิเมอร์ที่มีความเป็นอสัณฐาน (Amorphous form) ตามลำดับ สารเสริมแรงที่เป็นซิลิกาสังเคราะห์ที่ผลิตออกมาจะมีขนาดอนุภาค (Particle size) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ตามวัตถุประสงค์ในการนำไปใช้งาน ซึ่งจากการศึกษาพบว่าการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยางโดยรวมต่อปีถึง 90% เมื่อเปรียบเทียบกับสารเสริมแรงชนิดอื่นๆ โดยสมบัติที่สำคัญ 2 ประการของซิลิกาที่มีอิทธิพลต่อการเลือกใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรง คือ ขนาดอนุภาคและปริมาณความชื้นที่มีอยู่ (Extent of hydration) ส่วนพื้นที่ผิวของซิลิกายังเป็นองค์ประกอบที่ใช้บ่งบอกประสิทธิภาพของซิลิกาได้

สมบัติที่สำคัญของซิลิกาที่เกี่ยวข้องกับสารเสริมแรงในยางคือ ขนาดอนุภาค ซึ่งซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะให้ความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการสึกหรอที่สูง ขนาดอนุภาคที่แท้จริงต่อหน่วยการเสริมแรงไม่ใช่ขนาดของแต่ละอนุภาค แต่เป็นขนาดของการเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มที่เล็ก แต่ในทางตรงข้ามอนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มใหญ่ ซึ่งขนาดอนุภาคเป็นสมบัติที่มีความจำเป็น เพื่อให้สะดวกและสามารถนำไปใช้งานง่ายจึงแบ่งชนิดของซิลิกาด้วยพื้นที่ผิวซึ่งแสดงในหน่วยตารางเมตรต่อกรัม ( $m^2/g$ )

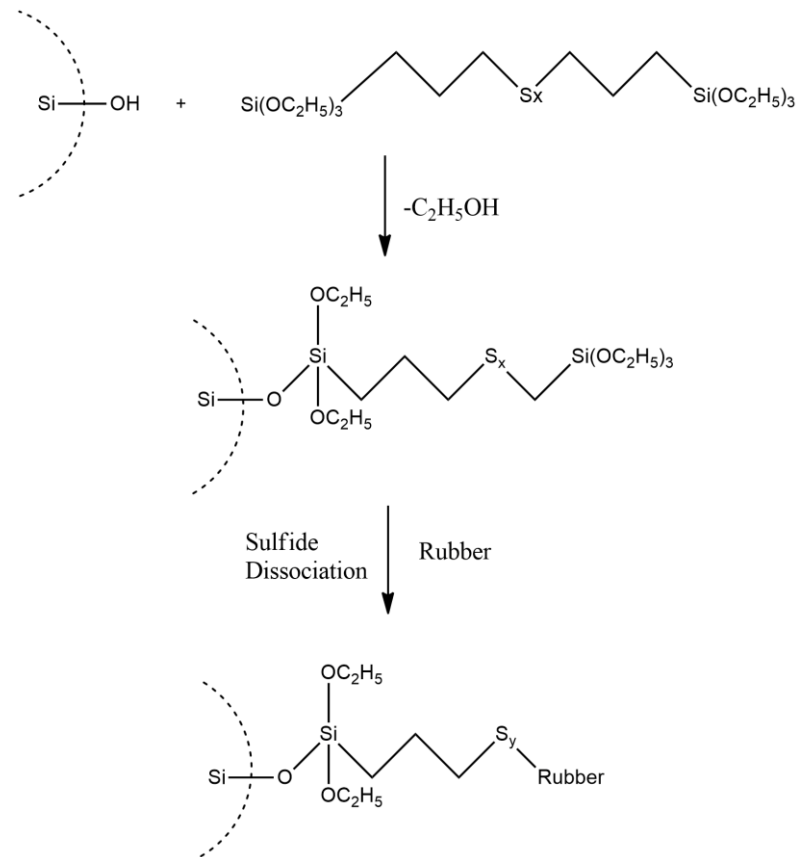
สมบัติที่รองลงมาคือ ความชื้นหรือพันธะไฮดรอกซีของน้ำ เนื่องจากความชื้นมีผลต่อการนำซิลิกาไปใช้ในลักษณะงานต่างๆ ซึ่งความชื้นจะอยู่ในรูปของความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิล โดยทั่วไปสามารถพิจารณาซิลิกาเป็นพอลิเมอร์ของกรดซิลิซิก (Silicic acid) ซึ่งมี



โครงสร้างเป็น 3 มิติ มีลักษณะเชื่อมต่อกันของ  $\text{SiO}_4$  แบบเตตระฮีดรัล (Tetrahedrals) โครงสร้างบริเวณพื้นผิวจะประกอบไปด้วยหมู่ซิลอกเซน (Siloxane,  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ) และหมู่ซิลานอล (Silanol,  $-\text{Si}-\text{OH}$ )

#### 2.3.1.4 การใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยาง (พงษ์ธร แซ่ฮุย, 2550)

การใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยางเป็นเรื่องยาก เพราะว่าซิลิกามีปัญหาในเรื่องการแตกตัว (Dispersion) และกระจายตัว (Distribution) เนื่องจากที่พื้นผิวของซิลิกาประกอบไปด้วยหมู่ซิลานอล ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) ในปริมาณมาก ทำให้ซิลิกามีความเป็นขั้วสูง ซึ่งหมู่ซิลานอลนี้ทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกันสูง (Filler-Filler interaction) ส่งผลให้ซิลิกามีความสามารถในการผสมเข้ากับยางที่ไม่มีขั้วหรือที่มีขั้วต่ำได้ยาก ดังนั้นซิลิกาจึงรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่อย่างเหนียวแน่น เนื่องจากพันธะที่ยึดกลุ่มก้อนซิลิกาเข้าด้วยกันคือพันธะไฮโดรเจน ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงค่อนข้างมาก และเมื่อกลุ่มก้อนซิลิกามาอยู่ใกล้กันก็จะเกิดพันธะระหว่างกลุ่มก้อนซิลิกาด้วยตัวเองเกิดอันตรกิริยาด้วยตัวเอง (Filler-filler interaction) ส่งผลให้ยางคอมพาวนด์มีความหนืดสูงขึ้นในระหว่างกระบวนการแปรรูปยาง เพื่อลดปัญหาดังกล่าวและช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในยาง จึงมีการใช้สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ในการปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกา โดยหมู่แอลคอกซี (Alkoxy group) เช่น หมู่เมทอกซี ( $-\text{OCH}_3$ ) หรือหมู่เอทอกซี ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) ของไซเลนจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ซิลานอลผ่านปฏิกิริยาไซลาไนเซชัน (Silanization) เกิดเป็นพันธะซิลอกเซน ทำให้ซิลิกามีอันตรกิริยาต่อกันลดลง จึงแตกตัวและกระจายตัวในยางได้ง่ายยิ่งขึ้น การปรับปรุงผิวหน้าของซิลิกาสามารถเตรียมได้ก่อนหรือในระหว่างการบดผสมได้เลย โดยในการเกิดปฏิกิริยาไซลาไนเซชันของสารคู่ควบไซเลนกับซิลิกาที่ทำให้ระหว่างการผสมจะใช้อุณหภูมิสูง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไซลาไนเซชันเกิดขึ้นได้ดี โดยกลไกทางเคมีแสดงดังรูปที่ 2-10 และรูปที่ 2-11

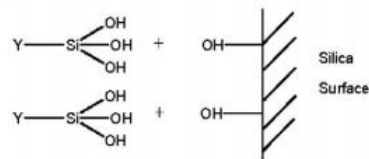


รูปที่ 2-10 กลไกทางเคมีของซิลิกากับสารคู่ควบและยาง (Choi *et al.* 2007)

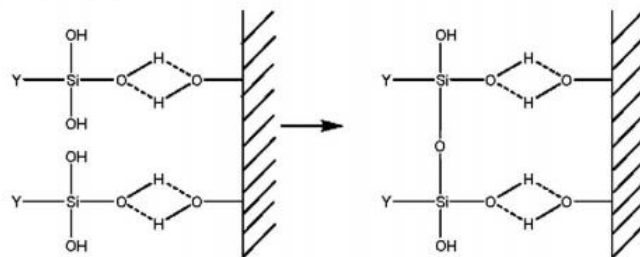
**Step 1 - Hydrolysis (during mixing)**



**Step 2 - Reaction with filler surface (silica)**



**Step 3 - Condensation**



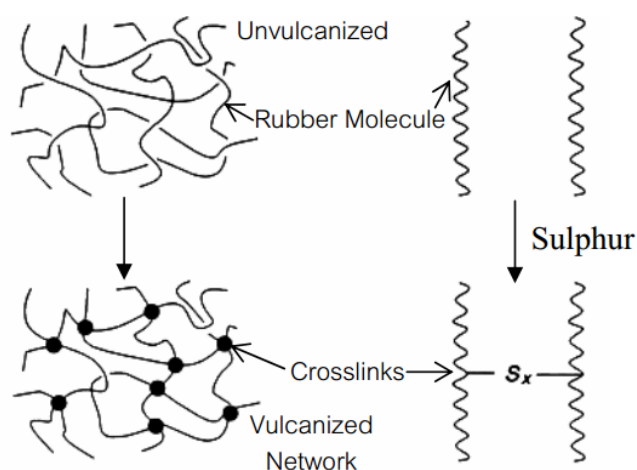
รูปที่ 2-11 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารคู่ควบไฮเลนบนพื้นผิวซิลิกา (Ong *et al.*, 2011)

## 2.4 การคงรูป (พงษ์ธร, 2550)

ปฏิกิริยาการคงรูปหรือปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) คือ กระบวนการที่ทางเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ส่งผลให้ยางเปลี่ยนสถานะจากไม่คงรูปเป็นสถานะคงรูป เนื่องจากโครงสร้างของโมเลกุลเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2-12 ทำให้วัสดุมีความยืดหยุ่นและเมื่อยางได้รับแรงกระทำจากภายนอกจะเกิดการเพิ่มความพยายามในการรักษารูปร่างแรกเริ่มไม่ให้เกิดการเปลี่ยนรูปร่างไปตามแรงกระทำ ในปฏิกิริยาการคงรูปยางจะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้

(1) สายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงกัน โดยเกิดปฏิกิริยากับสารวัลคาไนเซชันหรือสารคงรูป เช่น กำมะถัน เกิดโครงสร้างแบบสามมิติ แสดงดังรูปที่ 2-12 จากการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวทำให้ยางเปลี่ยนจากลักษณะอ่อนแบบพลาสติกไปเป็นลักษณะแข็งแรงและยืดหยุ่นได้

(2) ยางสูญเสียสมบัติความเหนียวติดกันเองและมีความทนทานต่อตัวละลาย ตลอดจนมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อน แสงและออกซิเจน



รูปที่ 2-12 ภาพจำลองแสดงการเกิดโครงสร้างแบบสามมิติ (พรชนก, 2551)

โดยทั่วไปแล้วการคงรูปยางที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบใหญ่ๆ ได้แก่ ระบบคงรูปด้วยกำมะถัน (Sulfur system) เปอร์ออกไซด์ (Peroxide system) และอื่นๆ เช่น โลหะออกไซด์ (Metal oxide system) เป็นต้น

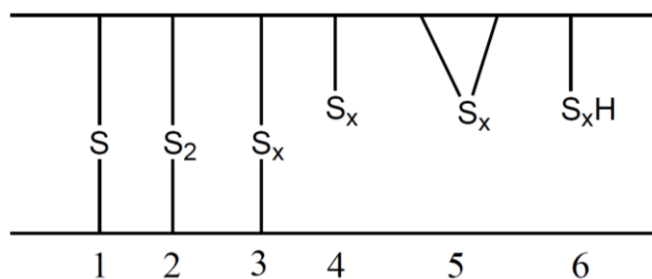
### 2.4.1 ระบบคงรูปด้วยกำมะถัน

ในปัจจุบันการคงรูปด้วยกำมะถันเป็นการคงรูปที่ใช้กันมากที่สุดในการคงรูปยางที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลเพราะเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ เกิดขึ้นได้เร็ว (เมื่อใช้กำมะถันร่วมกับสารตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม) และยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น แต่ก็มีข้อจำกัดคือยางที่ไม่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลไม่สามารถคงรูปด้วยกำมะถันได้ เช่น ยางซิลิโคน เนื่องจาก

กำมะถันจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่และเกิดการเชื่อมขวางทางเคมีขึ้น ดังนั้นอัตราเร็วในการคงรูปของกำมะถันจะขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะคู่ที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลของยาง

โดยทั่วไปในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์จะใช้ปริมาณกำมะถันอยู่ในช่วง 0.5-3.0 phr โดยปริมาณที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้นในการผลิตยางที่มีความแข็งมากหรือ ยางอีโบนิต์ (Ebonite) ที่จำเป็นต้องใช้ปริมาณของกำมะถันสูงกว่า 25 phr แต่ในปัจจุบันอุตสาหกรรมได้เปลี่ยนมาใช้พลาสติกบางชนิดแทนยางแข็ง เช่น พอลิโพรพิลีน (Polypropylene; PP)

ในระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน การเชื่อมโยงอาจเกิดขึ้นได้หลายรูปแบบดังแสดงในรูปที่ 2-13 จากรูปจะเห็นว่ามีการเชื่อมโยงผ่านพันธะมอนอซัลฟิดิก (Monosulfidic) ไดซัลฟิดิก (Disulfidic) หรือพอลิซัลฟิดิก (Polysulfidic) โดยจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของปริมาณกำมะถันต่อปริมาณและชนิดของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น หากใช้ระบบการคงรูปแบบปกติ (Conventional vulcanization; CV) ที่มีปริมาณกำมะถันมากหรือมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ส่วนใหญ่การเชื่อมโยงก็จะเกิดแบบพอลิซัลฟิดิก ทำให้ได้ยางคงรูปที่มีความยืดหยุ่นสูง มีสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัต และความต้านทานต่อการล้า (Fatigue resistance) ดี แต่หากจะใช้ระบบที่มีปริมาณกำมะถันอยู่น้อยมาก ๆ หรือมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาหรือบางครั้งไม่ได้เติมกำมะถันแต่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแตกตัวให้กำมะถันออกมาระหว่างการคงรูป (Sulfur donor accelerator) ทำให้ระบบการเชื่อมโยงส่วนใหญ่จะเป็นแบบมอนอซัลฟิดิกหรือไดซัลฟิดิก เรียกระบบการคงรูปนี้ว่าระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (Efficient vulcanization; EV) ทำให้ยางที่คงรูปด้วยระบบ EV จะให้ความทนทานต่อความร้อนที่ดีกว่าระบบ CV เนื่องจากพลังงานพันธะของ C-S (~279 kJ/mol) มีค่าสูงกว่าพลังงานพันธะของ S-S (~206 kJ/mol) ดังนั้นจึงส่งผลให้พันธะแบบมอนอซัลฟิดิกทนต่อความร้อนได้ดีกว่าพันธะแบบพอลิซัลฟิดิก นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงๆจะทำให้การคงรูปด้วยระบบ EV ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีการเสียรูปเนื่องจากแรงอัด (Compression set) ที่ต่ำกว่า



รูปที่ 2-13 โครงสร้างการเชื่อมขวางแบบต่างๆ (1) มอนอซัลฟิดิก (2) ไดซัลฟิดิก (3) พอลิซัลฟิดิก เมื่อ  $x > 3$  (4) สายโซ่กำมะถัน (5) โครงสร้างแบบวง (6) หมู่ไดออล (Diol) (พงษ์ธร, 2550)

เนื่องจากการคงรูปด้วยระบบ CV และ EV ต่างมีข้อเด่นและข้อจำกัดที่แตกต่างกันไป ดังนั้น จึงมีระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-efficient vulcanization; Semi-EV) ซึ่งมีอัตราส่วนของปริมาณกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 2 ระบบ โดยจะมีสมบัติอยู่กึ่งกลางของทั้ง 2 ระบบ

ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในระบบการคงรูปแบบต่าง ๆ เป็นดังต่อไปนี้คือ

- ระบบ CV นิยมใช้ปริมาณกำมะถันประมาณ 1.5-2.5 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5-1.0 phr

- ระบบ Semi-EV นิยมใช้ปริมาณกำมะถันประมาณ 0.5-1.2 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1.5-2.5 phr

- ระบบ EV นิยมใช้ปริมาณกำมะถันประมาณ 0-0.2 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา กลุ่มที่สามารถให้กำมะถันออกมาในระหว่างการคงรูปประมาณ 2.5-3.5 phr

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

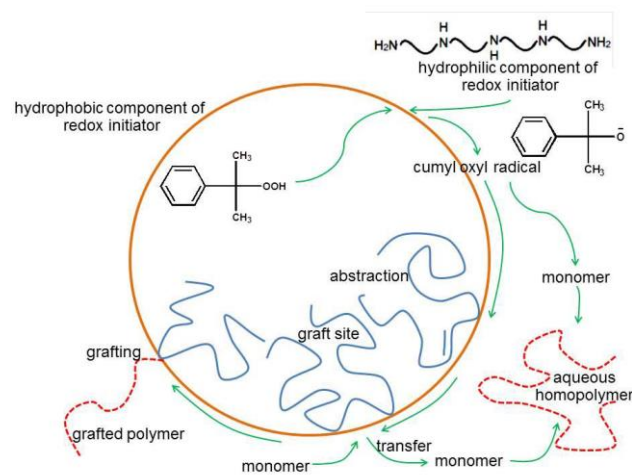
### 2.5.1 ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์

Lee *et al.* (2002) ใช้ปฏิกิริยาแบบรีด็อกซ์ที่มีการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา คือ CHP/TEPA และ *tert*-BuHP/TEPA ร่วมกับไวนิลนีโอเดคาโนเอต (Vinyl neodecanoate; VneoD) ซึ่งใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท พบว่า ตัวริเริ่มปฏิกิริยา CHP/TEPA ที่ใช้ร่วมกับ VneoD จะให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงกว่า เนื่องจาก VneoD มีค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) อยู่ระหว่างค่าของเฟสยางธรรมชาติกับเมทิลเมทาคริเลท ดังนั้น เมื่อเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ขึ้น ส่งผลให้ส่วนโมเลกุลของ VneoD ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ซึ่งสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพการกราฟต์ได้

Tanaka *et al.* (2004) การเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยมีปริมาณไนโตรเจนน้อยกว่า 0.10% โดยน้ำหนัก ซึ่งในกระบวนการจะศึกษาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ จากนั้นนำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) และทำการศึกษาเปอร์เซ็นต์การเกิดอีพอกซิเดชัน ในปัจจุบันมีการนำยางธรรมชาติดัดแปรที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์และประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ดีที่สุดมาใช้งาน

Kochthongrasamee *et al.* (2006) ศึกษาการเปรียบเทียบการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ระบบรีด็อกซ์ 3 ระบบ ได้แก่ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนทามีน (CHP/TEPA) เทอเทียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลีนเพนทามีน (*tert*-BuHP/TEPA) และ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับโซเดียมไฮโอซัลเฟต ( $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_3$ ) ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์

ของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ พบว่าระบบที่ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับเตตระเอทิลเพนทามีน (CHP/TEPA) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะให้ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ โคพอลิเมอร์สูงสุด โดยใช้ปริมาณ 0.5 phr ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และทำปฏิกิริยานาน 8 ชั่วโมง รองลงมาคือระบบที่ใช้เทอเทียรี-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ร่วมกับเตตระเอทิลเพนทามีน (*tert*-BuHP/TEPA) และระบบเปอร์ซัลเฟตที่ใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับโซเดียมไฮโอซัลเฟต ( $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_3$ ) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังรายงานว่ปฏิกิริยาจะเกิดที่บริเวณผิวของอนุภาคยาง โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนสายโซ่ยางธรรมชาติเกิดผ่านกลไกแบบดึงอะตอมไฮโดรเจน (H-abstraction) แสดงในรูปที่ 2-14



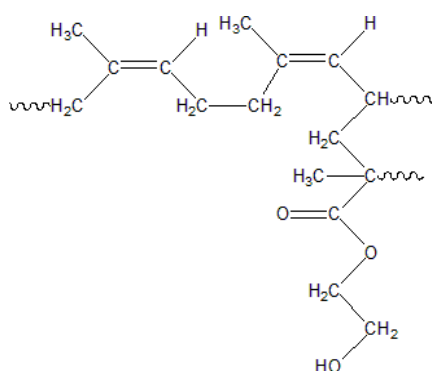
รูปที่ 2-14 กลไกการเกิดปฏิกิริยาบนสายโซ่ยางธรรมชาติเกิดผ่านกลไกแบบดึงอะตอมไฮโดรเจน (H-abstraction)

Nakason *et al.* (2006) ศึกษาพฤติกรรมกราฟต์วัลคาไนซ์และสมบัติของยางธรรมชาติ กราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันแบบปกติที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทมีระยะเวลาสกอ์ช (Scorch time) น้อยกว่า 1 นาที การเพิ่มระดับการกราฟต์จะส่งผลต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และความต้านทานต่อการบวมพองด้วยตัวทำละลายเพิ่มขึ้น แต่มีค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลง

Kondo *et al.* (2007) ทำการดัดแปรยางธรรมชาติโดยการนำกลุ่มมอนอเมอร์ที่มี ขั้วทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์กับยางธรรมชาติ เช่นการกราฟต์โคพอลิเมอร์หมู่อัลคอกซีไฮลิล (Alkoxysilyl) บนยางธรรมชาติ และน้ำยางที่ได้นั้นจะเป็นน้ำยางที่ดัดแปรแล้ว

Promdum *et al.* (2009) เตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ 2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-HEMA) ดังแสดงในรูปที่ 2-15 เพื่อใช้เป็นกาวติดไม้ ด้วยเทคนิคพอลิเมอร์แบบอิมัลชันใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) และ

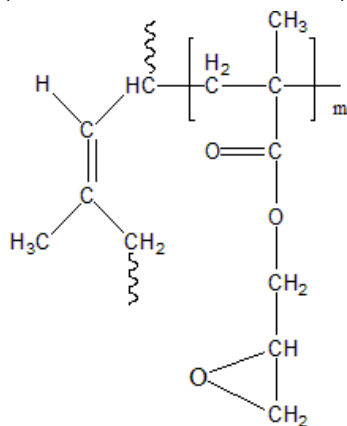
เตตระเอทิลีนเพนตะมีน (Tetraethylene pentamine, TEPA) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ยืนยันการกราฟต์ด้วยเทคนิค FT-IR และ NMR ทดสอบสมบัติการยึดติดของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ศึกษาผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ จากผลการศึกษาพบว่าสภาวะการเตรียมที่เหมาะสมคือใช้ HEMA 5 phr ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 0.15 mol% ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ความเร็ว 50 รอบต่อนาที นอกจากนี้ประสิทธิภาพการยึดติดของยางกราฟต์ให้ผลดีกว่าการใช้กาวยางปกติ



รูปที่ 2-15 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับ 2-ไฮดรอกซิลเอทิลเมทาคริเลท (NR-g-HEMA) (Promdum *et al.*, 2009)

Kalkornsurapranee *et al.* (2009) พบว่าการกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลทกับยางธรรมชาติที่ใช้อัตราส่วน 30/70 ส่งผลให้สมบัติเชิงความร้อนในรูปแบบอุณหภูมิการเสื่อมสลาย ( $T_d$ ) ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA เปลี่ยนไปอย่างมากเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ทำการดัดแปรโมเลกุล กล่าวคือ สามารถเพิ่มอุณหภูมิการเสื่อมสลาย ( $T_d$ ) ขึ้น จากเดิมประมาณ 30 องศาเซลเซียส โดยยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทดังกล่าวมีอุณหภูมิการเสื่อมสลาย ( $T_d$ ) เท่ากับ 360 และ 391 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงว่าพอลิเมทิลเมทาคริเลทที่กราฟต์ลงบนสายโซ่โมเลกุลยางจะไปลดหมู่วงไวหรือลดความไม่อิ่มตัวในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติลง ส่งผลให้การเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนเกิดได้ยากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความยืดหยุ่นของยางก็ลดลงเช่นกัน เมื่อมีโมเลกุลของพอลิเมทิลเมทาคริเลทบนสายโซ่ยางธรรมชาติ โดยพบว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปรโมเลกุลและยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลทเปลี่ยนจาก -63 เป็น -59 องศาเซลเซียสตามลำดับ

Juntuek *et al.* (2011) กราฟต์โกลซีติลเมตะครีเลต (GMA) บนยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน แสดงดังรูปที่ 2-16 ยืนยันการกราฟต์ด้วยเทคนิค NMR และ FT-IR เพอร์เซ็นต์การกราฟต์ยืนยันได้จากเทคนิค TGA ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ ประสิทธิภาพการกราฟต์ เพอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์ จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ต่อสมบัติเชิงกลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้เตรียมมา กราฟต์โคพอลิเมอร์คอมปาวด์โดยใช้เครื่องบดสองลูกกลิ้ง เติมซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก เบนโซโทอาซิลไดซัลไฟด์ และซัลเฟอร์ ทำการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์สูงขึ้นความต้านทานต่อแรงดึง มอดุลัสเพิ่มขึ้น แต่ค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลง



รูปที่ 2-16 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับโกลซีติลเมทาครีเลต (NR-g-GMA) (Juntuek *et al.*, 2011)

Nakason *et al.* (2013) สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดใหม่จากยางธรรมชาติกับ N-(4-ไฮดรอกซีฟีนิลมาเลอิมิด) (NR-g-HPM) เพื่อใช้ในการผสมพอลิโพรพิลีน (PP) จากการศึกษาพบว่าปริมาณการกราฟต์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยจะให้ปริมาณการกราฟต์สูงสุดเมื่อใช้อุณหภูมิสูงถึง 200 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ทำให้ปริมาณการกราฟต์ลดลง สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์คือ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และปริมาณ HPM เท่ากับ 2 phr เมื่อทำการคงรูป พอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR-g-HPM/PP ที่ 60/40 และแปรสัดส่วนปริมาณ HPM ที่แตกต่างกัน พบว่าที่ HPM 2 phr ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด ค่าแรงบิดในระหว่างการคงรูป มอดุลัสสะสม ความเหน็ดแข็งข้อสูงสุดและให้ค่าการคงรูปหลังการกดอัดต่ำสุด เนื่องมาจากที่ปริมาณดังกล่าวให้ปริมาณการกราฟต์ระหว่าง NR กับ HPM สูงสุด โดย NR-g-HPM ที่ได้จะทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความสามารในการเข้ากันได้กับ PP ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA พบว่าพอลิ



เมอร์ผสมที่ใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ NR-g-HPM ให้เสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR/PP

### 2.5.2 ยางธรรมชาติ/ซิลิกาคอมพอสิต

Hinchiranan *et al.* (2013) ศึกษาการเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและฟลูออโรเอทิลเมตะครีเลท (Fluoroelastomers, FKM) โดยใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาการกราฟต์ของ 2,2,2- ไตรฟลูออโรเอทิลเมตะครีเลท (2,2,2-trifluoroethyl methacrylate, TFEM) บนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ (Grafted natural rubber, GNR) เพื่อใช้เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ผสมทั้งสองชนิด สามารถเตรียมได้จากการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุกรมอิสระโดยกระบวนการหลอมเหลว และใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ศึกษาผลของตัวริเริ่ม ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดต่อการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของ TFEM บนยางธรรมชาติ ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 1.34% และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์เท่ากับ 49.1% ยืนยันโครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกส์เรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้แก่พอลิเมอร์ผสม สัดส่วนของ NR/FKM ที่ใช้เท่ากับ 20/80 วัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ พบว่าที่อัตราส่วนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เท่ากับ 15 phr ให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุดเท่ากับ 9.93 MPa ซึ่งให้ค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม GNR ถึง 5.31 เท่า เนื่องจาก GNR ช่วยเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่าง NR กับ FKM ยืนยันได้จากหลักฐานวิทยาที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น นอกจากนี้ยังทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความสามารถในการทนต่อน้ำมันแก๊สโซฮอล์ E85

Ou *et al.* (1996) ศึกษาผลของหมู่อัลคิลบนผิวซิลิกาที่มีต่อแรงกระทำบนพื้นผิวระหว่างซิลิกากับยาง ซึ่งยางที่ใช้ในการทดลองมี 3 ชนิด คือ ยางธรรมชาติ (NR), ยางสังเคราะห์สไตรีนบิวตะไดอิน (SBR) และยางสังเคราะห์อะครีโลไนไตรล์บิวตะไดอิน (NBR) โดยซิลิกาที่ใช้ผสมในยางจะผ่านกระบวนการอัลคิลเลชัน (alkylation) 2 ชนิด คือ เมทิลเลชัน (methylation) และเฮกซะเดซิลเลชัน (hexacydylation) เมื่อนำซิลิกาที่ยังไม่ผ่านกระบวนการอัลคิลเลชันมาเติมลงในยาง พบว่า การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของยางจะถูกจำกัด เนื่องจากพันธะที่แข็งแรงในยางจึงไม่สามารถเข้ากับซิลิกาได้ ซึ่งจะส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal expansion coefficient)

และการสูญเสียสมบัติทางกล (Dynamic loss peak) ลดลง และอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature:  $T_g$ ) เมื่อนำยางผสมซิลิกาที่ผ่านกระบวนการอัลคิเลชันไปวิเคราะห์พบว่า หมู่อัลคิลบนซิลิกามีผลทำให้แรงกระทำบริเวณผิวสัมผัสระหว่างซิลิกากับยางอ่อนลง ซึ่งจะส่งผลให้ความหนาแน่นของจุดก่อกัมมันต์ (Active site) บนผิวสัมผัสของซิลิกาตกลง และโมเลกุลของยางจะถูกจำกัดการเคลื่อนที่น้อยลง นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาแน่นของชั้นเชื่อมต่อระหว่างซิลิกากับยางมีแนวโน้มลดลงเมื่อความยาวของหมู่อัลคิลบนซิลิกาเพิ่มขึ้น

Ismail *et al.* (1997) ศึกษาถึงผลกระทบของสารเติมแต่งที่มีหลายหน้าที่ (Multifunction additive : MFA) และสารเติมแต่งทางการค้าจำพวกสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ที่มีต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกา โดย MFA เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก จำพวกเกลือไดแอมมีนของกรดคาร์บอกซิลิก ( $RNH_2+(CH_2)_3NH_3+(R'COO^-)_2$ ) โดยการเติม MFA ผสมสารคู่ควบไซเลนลงในยางในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าโดยทั่วไปการเติม MFA เพียงตัวเดียวจะสามารถปรับปรุงสมบัติทางกลได้ เนื่องจากทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงหรือครอสลิงค์ (Crosslink) เพิ่มขึ้น และเมื่อนำ MFA มาใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนก็จะให้ผลการปรับปรุงสมบัติทางกลที่ดีกว่าเดิม เมื่อนำไปทดสอบการบวมตัวและการกระจายตัวแสดงให้เห็นว่าการนำ MFA มาใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนมีส่วนในการเพิ่มการยึดเกาะกันของซิลิกาและยาง นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงลักษณะการกระจายตัวของซิลิกาอีกด้วย

Jeon *et al.* (2002) ศึกษาการปรับปรุงผิวซิลิกาโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมี 2 กระบวนการ (Acid base press) แบ่งออกเป็น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ใช้กรดไนตริก ( $HNO_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กวนผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที และปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation) ใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $NH_4OH$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายโมโนเมอร์จำพวกออร์แกโนแอลคอกซีไซเลน (Organoalkoxysilanes) ได้แก่ เมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (Methyltrimethoxysilane: MTMS) เมทิลไตรเอทอกซีไซเลน (Methyltriethoxysilane: MTES) ไวนิลไตรเมทอกซีไซเลน (Vinyltrimethoxysilane: VTMS) และไวนิลไตรเอทอกซีไซเลน (vinyltriethoxysilane: VTES) เมื่อนำซิลิกาปรับปรุงผิวที่เตรียมได้มาวิเคราะห์ พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ MTMS, VTMS, MTES, VTES และอัตราการเกิดปฏิกิริยาควบแน่นในมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ เรียงลำดับจากมากไปน้อยดังนี้ VTMS, VTES, MTMS, MTES

Choi *et al.* (2003) ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการกระจายตัวของสารเติมแต่งจำพวกซิลิกาหรือเขม่าดำในยางธรรมชาติ พบว่าเบนโซไทโธเอโซลซัลฟิनाไมด์ (N-tertbutyl-2-benzothiazole sulfonamide: TBBS) สามารถปรับปรุงการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติได้ สำหรับการเติมซิลิกาในยางธรรมชาติโดยไม่มีการเติมสารคู่ควบไซเลนทำให้สัดส่วนการคืนสภาพมี

ค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TBBS เพิ่มขึ้นด้วย ในทางตรงกันข้ามในระบบที่เติมซิลิกาในยางธรรมชาติ โดยมีการเติมสารควบไซเลนและในระบบที่เติมเขม่าดำในยางธรรมชาติจะมีสัดส่วนการคืนสภาพน้อยลงในระบบการเติมซิลิกาในยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันโดยไม่มีการเติมสารควบไซเลน พบว่าจะมีค่าความต้านทานต่อการดึงสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณ TBBS สูงขึ้น จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่าการเกิดการดูดซับของ TBBS บนพื้นผิวของซิลิกา สามารถปรับปรุงการกระจายตัวของซิลิกาได้

Yan *et al.* (2004) ศึกษาลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ใส่สารเสริมแรงซิลิกา โดยทำการแปรชนิดของสารควบไซเลนสองชนิด คือ 3-ออกทาโนลโทโอ-1-โพรพิลไทรเอทอกซีไซเลน (3-ออกซาเซลเซียส  $\text{tanoylthio-1-propylethoxysilane}$ , NXT) และ บิส(3-ไทรเอทอกซีไซลิลโพรพิล)เตตระซัลไฟด์ (Bis[(3-triethoxysilylpropyl) tetra sulfide], TESPT หรือ Si-69) ระยะเวลาสกอร์ช (Scorch time) ดัชนีอัตราการคงรูป (Cure rate index) และอัตราคงที่ของยางธรรมชาติสามารถวัดได้จากเครื่อง Oscillating disk rheometer ที่อุณหภูมิระหว่าง 140-170 องศาเซลเซียส พบว่าระยะเวลาสกอร์ชของยางธรรมชาติลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ TESPT และ NXT โดยระยะเวลาสกอร์ชของยางคอมพาวนด์ที่ใส่ NXT จะยาวกว่า TESPT ยืนยันได้ว่าพลังงานในการวัลคาไนซ์ของคอมพาวนด์ที่ใส่ไซเลนทั้งสองชนิดลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไซเลน ซึ่งพลังงานในการวัลคาไนซ์ของคอมพาวนด์ที่ใส่ NXT จะช้ากว่า TESPT ที่แปรความเข้มข้น

Yoo *et al.* (2012) อธิบายวิธีการเตรียมการปรับปรุงผิวหน้าของสารเสริมแรงเช่นซิลิกา ให้มีความไม่ชอบน้ำ โดยใช้ไซเลนพอลิออลอินทรีย์ ทำให้นำซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้ามาใช้งานได้โดยไม่ต้องใช้สารควบไซเลนอีก และยางคอมพาวนด์ที่ได้ก็ไม่ปลดปล่อยสารโมเลกุลขนาดเล็กออกมา สามารถนำไปใช้ได้ใ้ในอุตสาหกรรมยางล้อ ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความต้านทานต่อการหมุนต่ำลง การยึดเกาะบนพื้นเปียกดีขึ้น

Artchomphoo *et al.* (2013) ศึกษายางธรรมชาติคอมโพสิตเสริมแรงด้วยซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนสามารถเตรียมโดยที่มีปริมาณน้ำหนัของสารควบแตกต่างกัน ซึ่งสารควบได้แก่ ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (NRgMAH), ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR) และไดนาไซลาน MTMO (Dynasytan MTMO) ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุคอมโพสิตต่อกระบวนการผลิต ลักษณะการคงรูปและสมบัติเชิงกล ผลของ NRgMAH, ยาง ENR และ Dynasytan MTMO มีความสำคัญในการปรับปรุงกระบวนการผลิตของยางธรรมชาติคอมโพสิต ซึ่ง NRgMAH มีผลในการหน่วงปฏิกิริยาของการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติคอมโพสิตทั้งระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาการคงรูปเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ NRgMAH ขณะที่ ยาง ENR และ Dynasytan MTMO สามารถเสริมลักษณะการคงรูปได้เช่นกัน ปริมาณของสารควบที่เพิ่มขึ้นทำให้มอดูลัสของแรงดึงเพิ่มขึ้นและยังแสดงความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทาน

ต่อการสึกหรอที่ดีเยี่ยม แต่ความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ Dynasylan MTMO โดยมีการกระจายของสารเป็นเนื้อเดียวกันและมีอันตรกิริยาระหว่างแรงดึงผิวของซิลิกากับเมทริกซ์ของยางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ NRgMAH ยาง ENR และ Dynasylan MTMO ดังแสดงจากพื้นผิวที่เกิดการแตกหักของวัสดุคอมพอสิตทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

Xu *et al.* (2014) ศึกษาธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR) เป็นการดัดแปรแรงดึงผิวซึ่งจะถูกใช้ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติคอมโพสิตเสริมแรงด้วยซิลิกา ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษากลไกของอันตรกิริยาระหว่างยางอีพอกซีไดซ์ (ENR) และซิลิกา ตัวอย่างยางคอมพาวนด์ระหว่างยาง ENR กับซิลิกาถูกเตรียมด้วยเครื่องบดผสมแบบเปิดและอันตรกิริยาระหว่างผิวของยาง ENR กับซิลิกาจะศึกษาด้วยเทคนิค FTIR XPS TEM XRD และทดสอบความเค้น-ความเครียด จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่อีพอกซีของสายโซ่ยาง ENR และหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกาและพันธะโคเวเลนต์ทำให้เกิดระหว่างสองเฟส ในขณะที่สามารถปรับปรุงการกระจายตัวของซิลิกาในเมทริกซ์ของยางและยังทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างยางและซิลิกาอีกด้วย ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนที่เกิดขึ้นนั้นไม่เพียงแต่เกิดในกระบวนการวัลคาไนซ์อย่างเดียวแต่จะเกิดในกระบวนการบดผสมได้อีก

## บทที่ 3

### สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

#### 3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิไฮดรอกซีอะคริเลท

##### 3.1.1 น้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง ปริมาณเนื้อยางแห้ง 60% (High ammonia natural rubber latex, 60%DRC) ผลิตโดยบริษัท วงศ์บัณฑิต จำกัด (สาขาขุนทะเล)

##### 3.1.2 สารเคมีสำหรับการทำอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide,  $Al_2O_3$ ) มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ  $9.5 \pm 0.5$  ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

##### 3.1.3 สารเคมีสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์

1. 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท มอนอเมอร์ (2-Hydroxyethyl acrylate monomer, HEA) ความบริสุทธิ์ 96% มีสูตรโครงสร้าง คือ  $C_5H_9O_3$  น้ำหนักโมเลกุล 116.12 g/mol ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

2. สารโซเดียมลอริลซัลเฟต (Sodium lauryl sulphate, SLS) เป็นสารลดแรงตึงผิว มีสูตรโครงสร้าง คือ  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$  น้ำหนักโมเลกุล 288.38 g/mol ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Pty จำกัด

3. คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาในระบบรีดอกซ์ ความบริสุทธิ์ 80% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

4. เตตระเอทิลีนเพนตะมีน (Tetraethylenepentamine, TEPA) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาในระบบรีดอกซ์ ความบริสุทธิ์ 100% ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

5. เมทานอล (Methanol) ผลิตโดยบริษัท Thinner & Chemical supply จำกัด

6. อะซิโตน (Acetone) ผลิตโดยบริษัท Thinner & Chemical supply จำกัด

#### 3.2 การเตรียมยางคอมพาวนด์

##### 3.2.1 ยางธรรมชาติ

1. ยางธรรมชาติเกรด STR5L (Natural rubber, NR) ผลิตโดยการยางแห่งประเทศไทย (อ.ส.ย. นานอน)

2. ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR) ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 50% ผลิตโดยบริษัท เมืองใหม่กัททรี จำกัด (มหาชน) สาขาสุราษฎร์ธานี

### 3.2.2 สารเคมี

1. ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) เป็นสารกระตุ้นในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ระบบก้ำมะถันเพื่อให้ยางวัลคาไนซ์ได้สมบูรณ์ มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีความหนาแน่น  $5.57 \text{ g/cm}^3$  ผลิตโดยบริษัท Global Chemical จำกัด

2. กรดสเตียริก (Stearic acid) เป็นสารกระตุ้นร่วมกับซิงค์ออกไซด์ในปฏิกิริยา วัลคาไนซ์ระบบก้ำมะถัน ลักษณะเป็นเกล็ดสีขาวขุ่น ไม่ละลายน้ำ มีความหนาแน่น  $0.85 \text{ g/cm}^3$  มีสูตรโครงสร้าง  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$  ผลิตโดยบริษัท Imperial Industry Chemical จำกัด

3. ซิลิกา (Silica) เป็นสารตัวเติมเสริมแรงสีขาว (White reinforcing filler) เกรด Ultrasil VN3 มีค่า CTAB  $165 \text{ m}^2/\text{g}$  ผลิตโดยบริษัท Evonik Industries AG จำกัด

4. สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ทำหน้าที่เชื่อมประสานระหว่างอนุภาคซิลิกากับโม่เลกุลยาง ชนิด Bis(triethoxysilylpropyl) disulphide (TESPD) มีชื่อทางการค้าคือ Si-75 ผลิตโดยบริษัท Evonik จำกัด

5. ไตเบนโซไทอะซัลไดซัลไฟด์ (Dibenzothiazyl disulfide, MBTS) เป็นสารตัวเร่งกลุ่มไทอะโซล ผลิตโดยบริษัท Flexsys จำกัด

6. ไดฟีนิลกัวนิดีน (Diphenylguanidine, DPG) เป็นสารตัวเร่งกลุ่มกัวนิดีนใช้เป็นสารตัวเร่งทุติยภูมิ ผลิตโดยบริษัท Flexsys จำกัด

7. ซัลเฟอร์ (Sulfur) ทำหน้าที่เป็นสารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing agent หรือ Curing agent) ระหว่างสายโซ่โม่เลกุลของยางธรรมชาติ ลักษณะเป็นผงสีเหลือง ผลิตโดยบริษัท Ajax Chemical จำกัด

### 3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำหม้อนอเมอร์บริสุทธ์

1. กระจกชกชช
2. คอลัมน์
3. สายยางขนาดใหญ่
4. อลูมิเนียมฟอยล์
5. ขวดสีขา
6. สำลี

#### 3.3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์

1. คอนเดนเซอร์ (Condenser)
2. เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่าง (pH meter)

3. ขวดก้นกลม 3 คอ (Round bottom flask)
4. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
5. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
6. เครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (Hotplate and magnetic stirrer)
7. ตู้อบ (Oven)

### 3.3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมยางคอมพาวนด์

1. เครื่องบดผสมแบบปิด (Internal mixer)

เครื่องบดผสมแบบปิดที่ใช้ประกอบด้วยโรเตอร์ 2 ตัว มีความจุของห้องผสม 500 cm<sup>3</sup> ตั้งความเร็วโรเตอร์ได้สูงสุดเท่ากับ 100 rpm มีกำลังมอเตอร์ 7 kW รุ่น MX500-D75L90 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-1



รูปที่ 3-1 เครื่องบดผสมแบบปิด (Internal mixer)

2. เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill)

เครื่องบดยางสองลูกกลิ้งประกอบด้วยลูกกลิ้งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6" ความยาว 15" จำนวน 2 ลูก หมุนเข้าหากัน แต่อัตราเร็วของการหมุนของลูกกลิ้งแต่ละลูกจะแตกต่างกัน กล่าวคือลูกกลิ้งด้านหน้าจะหมุนด้วยอัตราเร็วที่ต่ำกว่าลูกกลิ้งด้านหลัง โดยมีอัตราส่วนของอัตราเร็วของลูกกลิ้ง เท่ากับ 1:1.16 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการผสมยางคอมพาวนด์ ผลิตโดยบริษัท ยง ฟง แมชชีนเนอร์ จำกัด ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-2



รูปที่ 3-2 เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill)

### 3. เครื่องกดอัดแม่พิมพ์ระบบไฮดรอลิก (Compression molding)

เครื่องกดอัดแม่พิมพ์ระบบไฮดรอลิก ประกอบด้วยแผ่นกดอัด (Platen) จำนวน 2 แผ่น โดยแผ่นกดอัดจะเลื่อนขึ้นลงด้วยระบบไฮดรอลิกเพื่ออัดและส่งผ่านแรงดันไปสู่แม่พิมพ์ที่อยู่ตรงกลางระหว่างแผ่นกดอัด ซึ่งเครื่องสามารถตั้งอุณหภูมิและควบคุมความร้อนให้คงที่ มีความดันสูงสุด 3,000 psi รุ่น PR1D-W400L450PM ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-3



รูปที่ 3-3 เครื่องกดอัดแม่พิมพ์ระบบไฮดรอลิก (Compression molding)

#### 3.3.4 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดสอบ

##### 1. เครื่องรีโอมิเตอร์แบบด้ายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR)

เครื่องรีโอมิเตอร์แบบด้ายเคลื่อนที่ที่เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวนด์ ได้แก่ ระยะเวลาสกอร์ช (Scorch time,  $t_{s2}$ ) ระยะเวลาในการคงรูป (Cure time,  $t_{c90}$ ) แรงบิดต่ำสุด (Minimum torque,  $M_L$ ) แรงบิดสูงสุด (Maximum torque,  $M_H$ ) และค่าผลต่างของแรงบิด (Torque difference,  $M_H - M_L$ ) โดยโรเตอร์ของเครื่องจะหมุนกลับไปมาด้วยมุม  $1^\circ$



ด้วยความถี่ 100 rpm รุ่น rheometer MDR2000 ผลิตโดยบริษัท Alpha-technologies ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-4



รูปที่ 3-4 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR)

## 2. เครื่องมูนนี่วิสโคมิเตอร์ (Mooney viscometer)

เครื่องมูนนี่วิสโคมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยาง ค่าที่แสดงถึงความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยางจะแสดงในรูปของความหนืด เครื่องนี้ประกอบด้วยมอเตอร์ขับเคลื่อนโลหะ (Rotor) หมุนอยู่ในเบ้าของตาย (Die cavity) ด้วยความเร็ว 2 rpm การหมุนของจานโลหะในยางจะเกิดแรงบิด (Torque) รุ่น MV-2020 ผลิตโดยบริษัท Montech Co., Ltd. ประเทศสหรัฐอเมริกา ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-5



รูปที่ 3-5 เครื่องหมุนวีส์โคมิเตอร์ (Mooney viscometer)

### 3. เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile testing machine)

สมบัติแรงดึงของยาง ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) โมดูลัสที่ 100% และ 300% (100% Modulus และ 300% Modulus) ผลิตโดยบริษัท Tinius Olsen รุ่น 10ST ขนาดหัวโหลด (Load cell) 0.1 N ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-6



รูปที่ 3-6 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile testing machine)

#### 4. เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบควบคุมด้วยลม

เครื่องตัดชิ้นทดสอบ ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 Die C ชิ้นงานรูปดัมเบล ยี่ห้อ Comtech รุ่น QC-603A ผลิตโดยบริษัท คอมเทค จำกัด ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-7



รูปที่ 3-7 เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบควบคุมด้วยลม

#### 5. เครื่องทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness tester)

เครื่องทดสอบสมบัติความแข็งเป็นเครื่องทดสอบที่นำหัวกด (Indentor) กดลงบนชิ้นทดสอบยี่ห้อ Instron รุ่น S1 ผลิตโดยบริษัท อินสตรอน จำกัด ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-8



รูปที่ 3-8 เครื่องทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness tester)

6. การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical thermal analyzer, DMTA)

การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต เป็นการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิและเวลา ทำการทดสอบโดยใช้เครื่อง DMA 8000 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer Co., Ltd. ผลการทดสอบที่ได้ ได้แก่ Storage Modulus, Loss Modulus และ Tan Delta ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-9



รูปที่ 3-9 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical thermal analyzer, DMTA)

7. การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสมและความเครียดเฉือน (Payne effect)

ศึกษาโดยใช้เครื่องวัดสมบัติการไหลแบบพลวัต (Rubber process analyzer, RPA) ทำการทดสอบโดยใช้เครื่อง RPA2000 ผลิตโดยบริษัท Alpha-technologies ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-10



รูปที่ 3-10 เครื่องวัดสมบัติการไหลแบบพลวัต (Rubber process analyzer, RPA)

8. การศึกษาสมบัติทางความร้อนจากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)

ทำการทดสอบโดยเครื่อง Perkin Elmer DSC8500 ตัดชิ้นตัวอย่างประมาณ 10 mg ใส่ลงในภาชนะทดสอบที่ทำจากอะลูมิเนียม (Aluminum Pan) ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-11



รูปที่ 3-11 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)

9. ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

การทดสอบ FT-IR เป็นการทดสอบที่ใช้หลักการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงแสงอินฟราเรด โดยวัดความเข้มของแสงที่ถูกดูดซับความยาวคลื่นต่างๆ กัน ซึ่งใช้เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของยาธรรมชาติที่ดัดแปร ใช้เครื่อง Bruker รุ่น Vertex 70 ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-12



รูปที่ 3-12 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

10. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)

การทดสอบ NMR จะทำการทดสอบโดยใช้เครื่อง Varian Unity Inova 500 MHz ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-13



รูปที่ 3-13 เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR)

12. การวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA)

การทดสอบดำเนินการโดยเครื่อง Perkin Elmer TGA8000 ใช้วิเคราะห์หาปริมาณน้ำหนักที่หายไป เนื่องจากการสลายตัวขององค์ประกอบในสารตัวอย่าง เมื่อได้รับความร้อน ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-14



รูปที่ 3-14 เครื่องวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA)

13. การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology)

ลักษณะสัณฐานวิทยาของน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM-5800LV (SEM5800) ใช้ถ่ายภาพลักษณะโครงสร้าง

จุลภาคของวัสดุ สามารถขยายได้สูงสุดถึง 1,500,000 เท่า ใช้ปริมาณสารน้อย โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้าให้มีพลังงานจลน์สูง (100-300 keV) จนสามารถทะลุผ่านชิ้นตัวอย่างได้ การเกิดภาพใน TEM เกิดจากการส่องลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงผ่านแผ่นฟิล์มของชิ้นตัวอย่างที่มีความบางเป็นพิเศษ ซึ่งในขณะที่อิเล็กตรอนส่องผ่านตัวอย่างลำแสงอิเล็กตรอนอาจเกิดการเบี่ยงเบน (Deflection) หรือไม่เบี่ยงเบนก่อนจะถูกโฟกัสและขยายสัญญาณให้ใหญ่ขึ้นด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เหมือนเลนส์ใกล้ สุดท้ายลำอิเล็กตรอนจะถูกฉายไปยังจอรับภาพที่ฉาบด้วยสารเรืองแสง (Fluorescent viewing screen) โดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าอีกชุดหนึ่งที่ทำหน้าที่โปรเจคเตอร์เลนส์ (Projector lens) เกิดเป็นภาพ 2 มิติใช้ถ่ายภาพลักษณะโครงสร้างจุลภาคของวัสดุ สามารถขยายได้สูงสุดถึง 1,500,000 เท่า ใช้ปริมาณสารน้อย ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-15



รูปที่ 3-15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

ลักษณะพื้นฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์สามารถศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดำเนินการทดสอบด้วยเครื่องยี่ห้อ FEI-Quanta 400 ซึ่งขั้นตอนทดสอบต้องนำไปแช่ในไตรเจนเหลวจนกระทั่งชิ้นทดสอบแข็งตัว จากนั้นนำชิ้นทดสอบมาหัก แล้วทำการเคลือบผิวหน้าด้วยทอง ก่อนทำการทดสอบ ลักษณะของเครื่องแสดงในรูปที่ 3-16



รูปที่ 3-16 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

### 3.4 วิธีการวิจัย

#### 3.4.1 การทำอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

1. นำเอาอนอเมอร์ออกจากตู้เย็นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 2 ชั่วโมง เพื่อป้องกันการควบแน่นของน้ำในอากาศรอบๆขวดอนอเมอร์ จากนั้นเซ็ตรอบขวดอนอเมอร์ให้แห้ง
2. เตรียมแพ็คเกจคอลลัมน์ โดยนำสำลีมาใส่ในส่วนปลายของคอลลัมน์และใส่อลูมินาออกไซด์ (Aluminum oxide) ประมาณ 8 เซนติเมตร เคาะคอลลัมน์นี้เพื่อให้ให้อลูมินาออกไซด์แพ็คเกจแน่นด้วยท่อน้ำ
3. ค่อยๆ เทอนอเมอร์ลงในคอลลัมน์จนเกือบเต็มคอลลัมน์ ปล่อยให้มอนอเมอร์ไหลจนกระทั่งถึงจุกปิด ให้เปิดจุกออกปล่อยให้มอนอเมอร์ไหล รองรับมอนอเมอร์ด้วยภาชนะที่แห้งและสะอาด
4. ตรวจสอบว่ามอนอเมอร์ที่ผ่านคอลลัมน์ใสหรือไม่ ถ้าขุ่นให้หยุด และทำการแพ็คเกจคอลลัมน์ใหม่
5. อย่าปล่อยให้คอลลัมน์แห้ง ต้องเติมมอนอเมอร์อย่างต่อเนื่อง จะหยุดเก็บมอนอเมอร์ เมื่อแถบสีเหลืองปรากฏขึ้น
6. นำมอนอเมอร์ที่เก็บได้ มาผ่านก๊าซไนโตรเจน ปิดจุกให้สนิท หุ้มอลูมินาออกไซด์ฟอยล์ เก็บไว้ตู้เย็น

#### 3.4.2 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์

1. เซตอุปกรณ์ขวดก้นกลม 3 คอ ที่ต่อกับคอนเดนเซอร์ แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar) เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน (Magnetic hot plate stirrer), เทอร์มิเตอร์ (Thermometer) ช่องก๊าซไนโตรเจนเข้า (N<sub>2</sub> gas inlet) และช่องก๊าซไนโตรเจนออก (N<sub>2</sub> gas outlet)



2. เติมน้ำยางข้น ปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จากนั้นเติมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH<sub>4</sub>OH) ความเข้มข้น 1.5% w/w จนกระทั่งค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำยางเท่ากับ 9
3. จากนั้นเติม 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต มอนอเมอร์ (2-Hydroxyethyl acrylate monomer, HEA) อิมัลซิไฟเออร์ (Sodium dodecyl sulfate, SDS) กวนเป็นระยะเวลา 30 นาที
4. เติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา คือ คิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) และเตตระเอทิลีนเพนตะมีน (Tetraethylene pentamine, TEPA) ตามลำดับ ทำปฏิกิริยาที่สภาวะที่ศึกษา
5. เมื่อทำปฏิกิริยาตามสภาวะที่ศึกษาแล้ว เทน้ำยางที่ได้ลงในจานแก้ว นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
6. เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำฟิล์มยางล้างด้วยเมทานอล 20% แล้วตัดเป็นชิ้นเล็กๆ
7. หลังจากนั้นนำชิ้นฟิล์มยางมาสกัดแบบซอกซ์เลต (Soxhlet extraction) ด้วยอะซิโตนเป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยสูตรที่ใช้ในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ตามตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 สูตรที่ใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์

Chemicals	phr	น้ำหนักเปียก (g)
NR (60 %)	100	167
2-Hydroxyethyl acrylate monomer (HEA, 100%)	20	20
Sodium dodecyl sulfate (SDS, 100%)	3	3
Cumene hydroperoxide (CHP, 80%)	0.25	0.31
Tetraethylene pentamine (TEPA, 100%)	0.25	0.25

### 3.4.3 สภาวะที่ทำการศึกษา

1. ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยการแปรอุณหภูมิที่ 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยการแปรเวลา 1, 2, 3 และ 5 h ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 1
3. ศึกษาผลของปริมาณมอนอเมอร์ โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 1 และ 2
4. ศึกษาผลของปริมาณตัวริเริ่ม โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่ได้จากข้อ 1 และ 2

5. คำนวณเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (%Grafting) เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ (%Grafting efficiency) และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ (%Monomer conversion) ตามสมการดังนี้ (Chueangchayaphan, Tanrattanakul et al. 2017)

$$\% \text{ Grafting} = (M_2 - M_0) / M_0 \times 100$$

$$\% \text{ Grafting efficiency} = (M_2 - M_0) / (M_1 - M_0) \times 100$$

$$\% \text{ Monomer conversion} = (M_1 - M_2) / M_m \times 100$$

โดย  $M_m$  = น้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ใช้  
 $M_0$  = น้ำหนักของยางแห้ง  
 $M_1$  = น้ำหนักของยางก่อนการสกัดแบบซอกท์เลต  
 $M_2$  = น้ำหนักของยางหลังการสกัดแบบซอกท์เลต

### 3.4.4 กระบวนการเตรียมยางคอมพาวนด์

1. เตรียมยางคอมพาวนด์โดยนำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับอะครีเลทมอนอเมอร์เป็นสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาในยาง โดยการแปรอัตราส่วนตามสูตรในตารางที่ 3-3

2. เมื่อได้ยางคอมพาวนด์แล้วนำไปทดสอบหาลักษณะการคงรูป (Cure characteristics) ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR) ที่อุณหภูมิทดสอบที่ 150 องศาเซลเซียส

3. นำระยะเวลาในการคงรูปที่ได้จากการทดสอบลักษณะการคงรูป ใช้เป็นเวลาในการขึ้นรูปชิ้นงานยางคอมพาวนด์ โดยใช้เทคนิคกดอัดแม่พิมพ์ระบบไฮดรอลิก

4. จากนั้นนำยางคอมพาวนด์ทดสอบสมบัติต่างๆ

5. หลังจากนั้นทำซ้ำข้อ 1-4 โดยเปลี่ยนสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกา ได้แก่ ยาง ENR50 สารคู่ควบไซเลน (TESPD) แสดงดังตารางที่ 3-5

6. ลำดับการผสมสารเคมีแสดงดังตารางที่ 3-4

ตารางที่ 3-2 สูตรยางคอมพาวนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติมและใส่สารตัวเติม

Materials	Amount (phr)	Amount (phr)
STR 5L	100	100
Zinc oxide	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0
Ultrasil VN3	-	20.0
Aromatic oil	5.0	5.0
Benzothiazole disulfide (MBTS)	1.0	1.0
Diphenylguanidine (DPG)	0.5	0.5
Sulfur	2.5	2.5

ตารางที่ 3-3 สูตรยางคอมพาวนด์ที่นำยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับอะคริเลทมอนอเมอร์ที่แปรรูปขึ้นด้วยการกราฟต์เป็นสารเพิ่มความสามารภในการกระจายตัวของซิลิกาในยาง

Materials	Quantiles (phr)		
	1	2	3
STR 5L	100	100	100
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0	1.0
Ultrasil VN3	20.0	20.0	20.0
Aromatic oil	5.0	5.0	5.0
Benzothiazole disulfide (MBTS)	1.0	1.0	1.0
Diphenylguanidine (DPG)	0.5	0.5	0.5
Sulfur	2.5	2.5	2.5
NR-g-PHEA 6.5%	3	-	-
NR-g-PHEA 10.5%	-	3	-
NR-g-PHEA 14.5%	-	-	3

ตารางที่ 3-4 ลำดับการผสมยางคอมพาวนด์

Mixing procedure	Cumulative time (min)
<b>Step 1 : Internal mixer</b>	
- NR and Compatibilizer mastication	0
- Addition of a first half of silica	2
- Addition of a second half of silica and aromatic oil	7
- Addition of ZnO and stearic acid	12
- Dumping	15
<b>Step 2 : Two-roll mill</b>	
- Addition of DPG, MBTS and sulfur	5

การผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบปิด (Internal mixer) ขนาดห้องผสม 500 cm<sup>3</sup> จะใช้อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมเท่ากับ 90°C ใช้ความเร็วโรเตอร์ 60 rpm และ Fill factor 0.70

ตารางที่ 3-5 สูตรยางคอมพาวนด์ที่มีการแปรปริมาณของสารคู่ควบไซเลนและชนิดของสารเพิ่มความสามรถในการกระจายตัวของซิลิกา

Materials	Part per hundred rubber (phr)		
	1	2	3
STR 5L	100	100	100
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0	1.0
Ultrasil VN3	20.0	20.0	20.0
Aromatic oil	5.0	5.0	5.0
Benzothiazole disulfide (MBTS)	1.0	1.0	1.0
Diphenylguanidine (DPG)	0.5	0.5	0.5
Sulfur	2.5	2.5	2.5
TESPD	0, 0.5, 1, 1.5, 2	-	-
NR-g-HEA 14.5%	-	0, 3, 6, 9, 12	-
ENR-50	-	-	0, 3, 6, 9, 12

### 3.4.5 ศึกษาสมบัติการคงรูป สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อน และตรวจสอบคุณลักษณะต่างๆ ของยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคดังนี้

#### a. ศึกษาลักษณะการคงรูป (Cure characteristic)

ทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบตายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer) โดยนำยางคอมพาวนด์มาตัดเป็นชิ้นเล็กใส่ในตาย เพื่อทดสอบลักษณะการเชื่อมโยงที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค MDR มีดังนี้

$M_H - M_L$  คือ ผลต่างระหว่างค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุด (Torque difference)

$ts_2$  คือ ระยะเวลาสกอร์ช (Scorch time) เป็นระยะเวลาที่ทำให้ค่าแรงบิดสูงกว่าจุดต่ำสุด 2 dN.m

$tc_{90}$  คือ ระยะเวลาในการคงรูป (Cure time) เป็นค่าร้อยละการเพิ่มขึ้นของแรงบิดจากจุดต่ำสุด ( $M_L$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับจุดสูงสุด ( $M_H$ ) หรือระยะเวลาที่ใช้ในการทำให้ยางเกิดการเชื่อมโยงไปร้อยละ 90 โดยทั่วไปจะเป็นค่า “ระยะเวลาการเชื่อมโยงที่เหมาะสม (Optimum curing time)”

CRI คือ ค่าดัชนีการคงรูป (Cure rate index) สามารถคำนวณได้จาก

$$CRI = 100/(tc_{90}-ts_2)$$

#### b. สมบัติความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity)

สมบัติความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) เป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงความสามารถในการไหลหรือเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยางคอมพาวนด์ ยางคอมพาวนด์ที่มีความหนืดต่ำไหลได้ง่ายทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้อย่างง่ายดาย

สัญลักษณ์ที่ใช้ในการแสดงค่าความหนืดมูนนี่คือ

$$30 \text{ ML } 1+4(100^\circ\text{C})$$

เมื่อ 30 = ค่าความหนืดที่วัดได้ในหน่วยมูนนี่

M = มูนนี่ (Mooney)

L = ขนาดของโรเตอร์ โดยโรเตอร์ขนาดใหญ่ (Large, L)

1 = ระยะเวลาที่ให้ความร้อนแก่ยางก่อนการทดสอบ (min)

4 = ระยะเวลาที่ในการทดสอบค่าความหนืดมูนนี่ (min)

$100^\circ\text{C}$  = อุณหภูมิของการทดสอบ

#### c. ศึกษาสมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

สมบัติแรงดึงของยาง ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) โมดูลัสที่ 100% และ 300% (100% Modulus และ 300% Modulus) มาตรฐานที่ใช้ทดสอบแรงดึงคือ ASTM D 412 ได้กำหนดอัตราเร็วในการดึงเท่ากับ 500 มิลลิเมตรต่อนาที โดยขึ้นทดสอบที่ใช้จะเป็นรูปดัมเบลล์

สมบัติความแข็ง (Hardness) เป็นการทดสอบที่นำหัวกด (Indenter) ไปกดลงบนชิ้นทดสอบภายใต้สภาวะที่กำหนดตามมาตรฐาน ASTM D 2240 โดยทดสอบที่อุณหภูมิ  $23 \pm 2$  องศาเซลเซียส ซึ่งเครื่องที่ใช้ทดสอบคือ เครื่องดูโรมิเตอร์ (Durometer) แบบชอร์ เอ (Shore A)

d. สมบัติทางกลเชิงไดนามิก (Dynamic mechanical thermal analysis, DTMA) เป็นการทดสอบสมบัติวิสโคอีลาสติกของพอลิเมอร์ โดยนำชิ้นทดสอบอุณหภูมิตั้งแต่  $-100$  ถึง  $100$  องศาเซลเซียส ซึ่งมีอัตราการให้อุณหภูมิ  $3$  องศาเซลเซียสต่อนาที และใช้โหมดการดึง

e. ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology)

ลักษณะสัณฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์สามารถศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) ซึ่งชิ้นทดสอบต้องนำไปแช่ไนโตรเจนเหลวจนกระทั่งชิ้นทดสอบแข็งตัว จากนั้นนำชิ้นทดสอบมาหัก แล้วทำการเคลือบผิวหน้าด้วยทอง ก่อนทำการทดสอบ

f. ศึกษาสมบัติทางความร้อน

การวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน (TGA) ดำเนินการโดยให้ความร้อนแก่ชิ้นตัวอย่างตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง  $1000$  องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อน  $10$  องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะของก๊าซไนโตรเจนและออกซิเจน ในการทดสอบแต่ละครั้งชิ้นตัวอย่างต้องมีน้ำหนักระหว่าง  $5 - 10$  มิลลิกรัม

การทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) ดำเนินการโดยให้และลดความร้อนแก่ชิ้นตัวอย่างคือ ขั้นตอนแรกเป็นการลดอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง  $-100$  องศาเซลเซียส จากนั้นขั้นที่สองให้อุณหภูมิตั้งแต่  $-100$  ถึง  $150$  องศาเซลเซียส และขั้นที่สามลดอุณหภูมิตั้งแต่  $150$  ถึง  $-100$  องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้อุณหภูมิ  $10$  องศาเซลเซียสต่อนาที

g. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสมและความเครียดเฉือน (Payne effect) (Kaewsakul *et al.* 2015)

Payne effect อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (Filler-filler interaction) สามารถศึกษาโดยเครื่องทดสอบการไหลของยาง (Rubber process analyzer, RPA) ทดสอบในโหมดแปรความเครียด (Strain sweep) ส่วนสภาวะที่ใช้ในการทดสอบคือที่อุณหภูมิ  $100$  องศาเซลเซียส ความถี่  $0.5$  เฮิรตซ์ และปรับเปลี่ยนความเครียด (Strain sweep) ในช่วง  $0.56-500\%$

h. ศึกษาปริมาณบาวด์รับเบอร์ (Bound rubber content) (Kaewsakul *et al.* 2015)

ปริมาณบาวด์รับเบอร์เป็นการหาอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม โดยนำยางคอมพาวนด์ที่ยังไม่ใส่สารวัลคาไนซ์ ประมาณ  $0.25$  กรัม จากนั้นนำไปแช่ในทูลูอิน (Toluene) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา  $72$  ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้นำชิ้นทดสอบออกจากทูลูอิน แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $105$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา  $24$  ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปแช่ทูลูอินอีกครั้ง

เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อแช่ครบตามกำหนดแล้วนำชิ้นทดสอบออกจาก โทลูอินและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สามารถคำนวณหา ปริมาณบาวด์รับเบอร์ได้จากสมการดังนี้

$$\text{Bound rubber (\%)} = (m - m_s) / m_r \times 100$$

โดย  $m$  คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังจากแช่

$m_s$  คือ น้ำหนักของซิลิกาในชิ้นทดสอบ

$m_r$  คือ น้ำหนักของยางในชิ้นทดสอบ

## บทที่ 4

### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (NR-g-PHEA) ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์และปริมาณมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของ NR-g-PHEA ยืนยันโครงสร้างทางเคมีลักษณะสัณฐานวิทยาและสมบัติด้านความร้อน จากนั้นนำ NR-g-PHEA ที่เตรียมได้มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับซิลิกา โดยทำการศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์และปริมาณของ NR-g-PHEA เปรียบเทียบกับสารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดอื่นๆ เช่น ENR50 และไซเลนต่อสมบัติยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ตอนได้แก่

**ตอนที่ 1** การศึกษาอิทธิพลของการสังเคราะห์และการวิเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

**ตอนที่ 2** การศึกษาอิทธิพลของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

**ตอนที่ 3** การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxydized natural rubber, ENR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

**ตอนที่ 4** เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์

#### 4.1 การศึกษาอิทธิพลของการสังเคราะห์และการวิเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

**4.1.1 การศึกษาอิทธิพลของการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เหมาะสมต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์**

##### a. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์

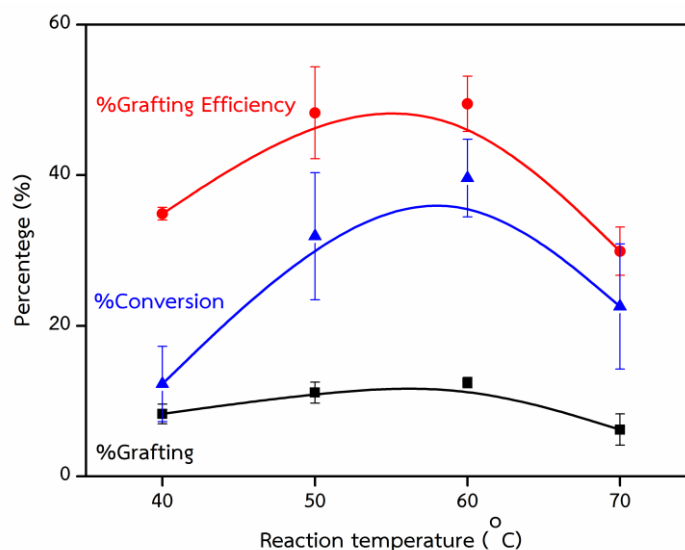
จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์แสดงดังตารางที่ 4-1 และรูปที่ 4-1 โดยแปรอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เท่ากับ 40 50 60 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และใช้ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ (HEA) เท่ากับ 20 phr จะเห็นได้ว่าจากรูปที่ 4-1 เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (%Grafting) เพิ่มขึ้นจาก 8% เป็น 12% เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 40 องศาเซลเซียส จนถึง 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 60 องศาเซลเซียส จะทำให้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (CHP/TEPA) เกิดการ



สลายตัวเร็วขึ้นปริมาณอนุมูลอิสระ (Free radical) เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการทำปฏิกิริยาระหว่าง HEA กับสายโซ่ของยางธรรมชาติได้มากขึ้น ทำให้อัตราของการกราฟต์โคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น (Wongthong *et al.*, 2013) นอกจากนี้เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ จะลดลงเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเป็น 70 องศาเซลเซียส อาจเป็นผลมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารริเริ่มปฏิกิริยาเกิดการสลายตัวอย่างรวดเร็ว ทำให้ปริมาณอนุมูลอิสระเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว เกิดการแข่งขันของปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) โดยจะเกิดปฏิกิริยาการโยกย้ายสายโซ่ (ปฏิกิริยา, 2008) ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลที่กำลังแผ่ขยายสายโซ่โมเลกุลสิ้นสุดการขยายสายโซ่ (Termination) เนื่องจากอนุมูลอิสระเกิดการย้ายตำแหน่งจากปลายสายโซ่ที่กำลังแผ่ขยายสายโซ่ไปยังตำแหน่งอื่นของสายโซ่ ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส เนื่องมาจากมีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์สูงสุด

ตารางที่ 4-1 อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์

Temperature (°C)	%Grafting	%Grafting efficiency	%Conversion
40	8.29 ± 1.30	34.89 ± 0.84	12.28 ± 5.01
50	11.13 ± 1.38	48.28 ± 6.10	31.90 ± 8.44
60	12.46 ± 0.67	49.48 ± 13.68	39.62 ± 5.16
70	6.21 ± 2.08	29.90 ± 3.20	22.57 ± 8.31



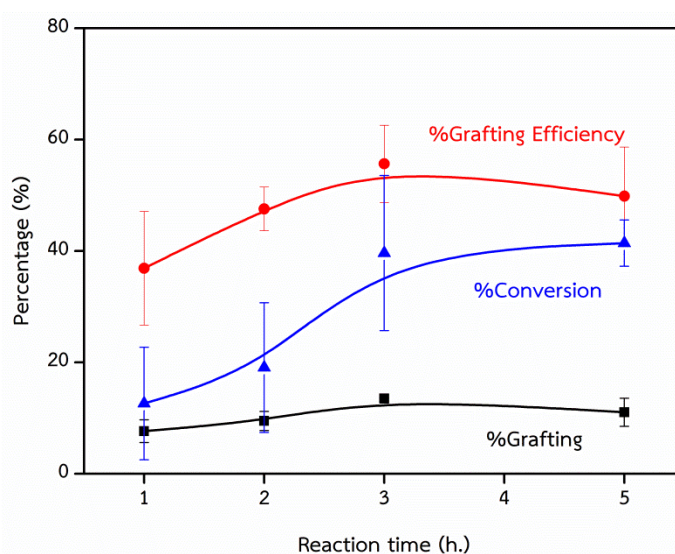
รูปที่ 4-1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์

#### b. การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์

การศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เวลา 1 2 3 และ 5 ชั่วโมง ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ แสดงดังตารางที่ 4-2 และรูปที่ 4-2 พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง ทำให้เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเวลาการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึง 5 ชั่วโมง จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ลดลง ซึ่งอธิบายได้ด้วยกลไกที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการควบคุมพื้นผิว คือ ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของอนุภาคยาง ในขณะที่ดำเนินไปของปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์มอนอเมอร์จะเกิดการพอลิเมอไรเซชันกลายเป็นพอลิเมอร์ปกคลุมอนุภาคเม็ดยาง ดังนั้นเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาระยะหนึ่งแล้วจะส่งผลให้พื้นที่ที่เชื่อมต่อระหว่างมอนอเมอร์กับยางลดลง ส่งผลให้เกิดผ่านการแพร่ของมอนอเมอร์ไปยังสายโซ่ของยางธรรมชาติยากขึ้น (Chern, 2006) นอกจากนี้เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เพราะว่าอนุมูลอิสระเกิดกลไกพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ คือในขั้นของการแผ่ขยายสายโซ่พอลิเมอร์จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงทันทีภายในระยะเวลาไม่นาน และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไประยะหนึ่งพอลิเมอร์จะมีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลน้อยลงจนถึงคงที่ ซึ่งจะเห็นได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ไม่ขึ้นอยู่กับเวลาในการทำปฏิกิริยา (Wongthong *et al.*, 2013) ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมของการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ คือ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4-2 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์

Time (h)	%Grafting	%Grafting efficiency	%Conversion
1	7.63 ± 2.06	36.90 ± 10.19	12.61 ± 10.10
2	9.46 ± 1.74	47.57 ± 3.92	19.06 ± 11.65
3	13.51 ± 0.79	55.63 ± 6.93	39.62 ± 13.93
5	11.03 ± 2.52	49.86 ± 8.80	41.41 ± 4.16



รูปที่ 4-2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์

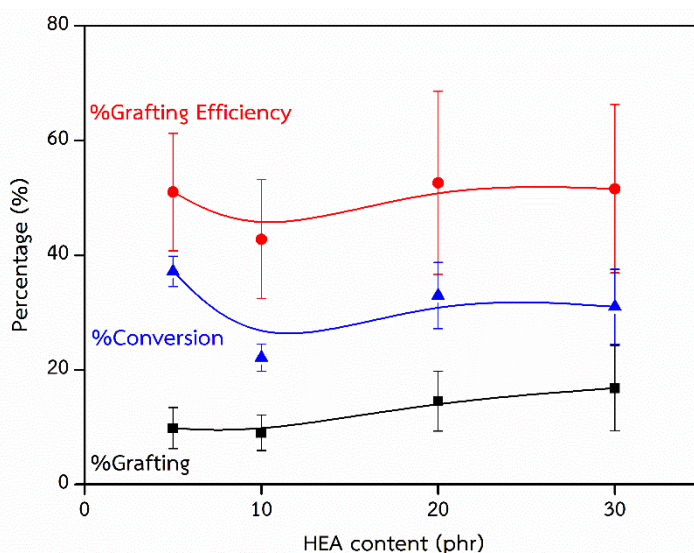
### c. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์

การศึกษาดังกล่าวของปริมาณ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์แสดงดังตารางที่ 4-3 และรูปที่ 4-3 โดยปริมาณ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ที่ทำการศึกษาคือ 5 phr 10 phr 20 phr และ 30 phr ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากรูปที่ 4-3 พบว่า เมื่อปริมาณของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์เพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณมอนอเมอร์ของสารตั้งต้นที่มากขึ้นจึงเข้าปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์มากขึ้น นอกจากนี้ปริมาณมอนอเมอร์

ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์มากกว่าการรวมตัวของมอนอเมอร์ด้วยตัวเอง เกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ (Arayapranee *et al.*, 2002)

ตารางที่ 4-3 อิทธิพลของปริมาณมอนอเมอร์ (PHEA) ในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์

HEA content (phr)	%Grafting	%Grafting efficiency	%Conversion
5	9.83 ± 3.59	51.01 ± 10.25	37.16 ± 2.65
10	9.02 ± 3.10	42.78 ± 10.39	22.14 ± 2.34
20	14.55 ± 5.24	52.63 ± 15.97	32.97 ± 0.79
30	16.81 ± 7.46	51.60 ± 14.68	31.03 ± 6.52



รูปที่ 4-3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลตในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์

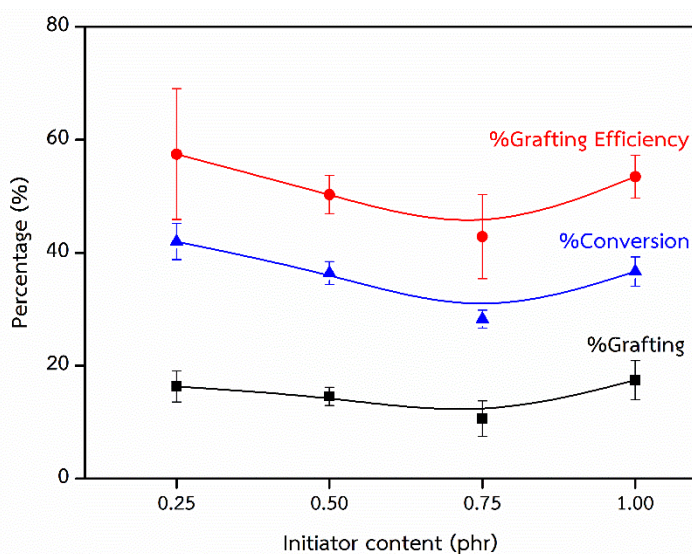
#### d. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์

การศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา (CHP/TEPA) ในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์แสดงดังตารางที่ 4-4 และรูปที่ 4-4 ได้ทำการศึกษาปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา (CHP/TEPA) ได้แก่ 0.25 phr 0.50 phr 0.75 phr และ 1 phr ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง คงปริมาณมอนอเมอร์ HEA ที่ 20 phr จะเห็นว่า เมื่อปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ตั้งแต่ 0.25 phrจนถึง 0.75 phr จะทำให้ทั้งเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์ลดลง เป็นผลมาจากอนุมูลอิสระที่เกิดในปริมาณสูงขึ้น ส่งผลให้ไปเร่งปฏิกิริยาการเกิดเป็นไฮโมพอลิเมอร์และปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุด (Termination) สูงขึ้น (Wongthong *et al.*, 2013)

ตารางที่ 4-4 อิทธิพลของปริมาณสารริเริ่มปฏิกิริยา (CHP/TEPA) ในการทำปฏิกิริยาของ NR-g-PHEA ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์และเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์

CHP/TEPA content (phr)	%Grafting	%Grafting efficiency	%Conversion
0.25	16.32 ± 2.75	57.45 ± 11.58	41.97 ± 3.21
0.50	14.56 ± 1.63	50.31 ± 3.40	36.38 ± 2.06
0.75	10.64 ± 3.14	42.84 ± 7.43	28.25 ± 1.57
1.00	17.44 ± 3.47	53.46 ± 3.80	36.67 ± 2.61

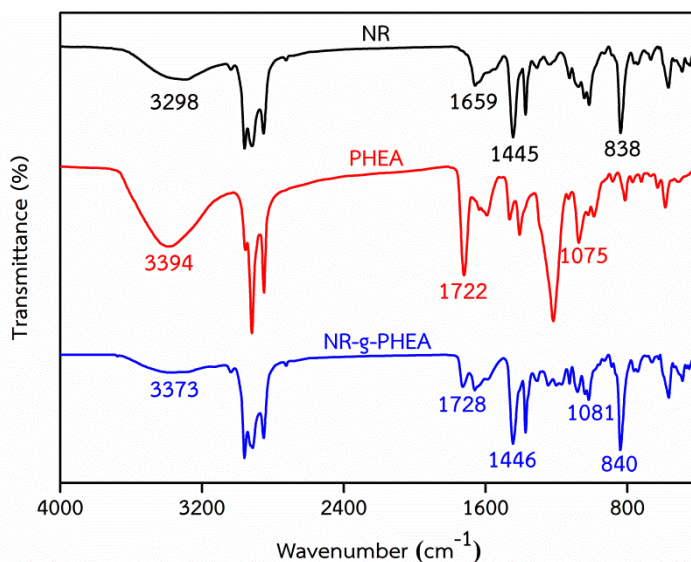


รูปที่ 4-4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารริเริ่มปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของมอนอเมอร์

#### 4.1.2 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR

##### a. การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR

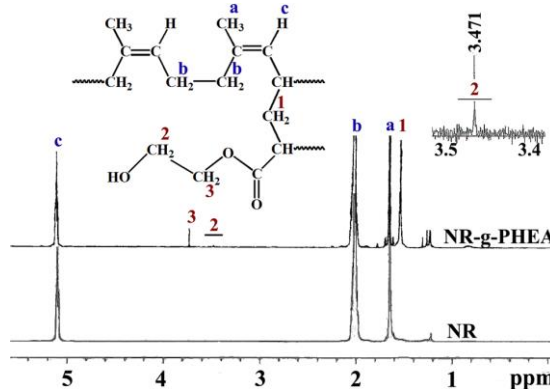
FTIR สเปกตรัมของ NR-g-PHEA แสดงดังรูปที่ 4-5 โดย FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติจะแสดงแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น  $838\text{ cm}^{-1}$   $1445\text{ cm}^{-1}$   $1659\text{ cm}^{-1}$   $3298\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นแถบการสั่นของไฮโดรเจนตรงตำแหน่งคาร์บอนพันธะคู่ (Allylic hydrogen, =C-H), หมู่ฟังก์ชันของเมทิลีน ( $-\text{CH}_2$ ) พันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน ( $\text{C}=\text{C}$ ) และหมู่เอไมด์ (N-H) ตามลำดับ โดยแถบการสั่นของหมู่เอไมด์ที่ปรากฏเป็นส่วนประกอบของโปรตีนที่อยู่ในน้ำยาง (Nun-anan *et al.*, 2018) ในส่วนของ FTIR สเปกตรัมของ PHEA จะแสดงแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) ที่ความยาวคลื่น  $3394\text{ cm}^{-1}$  แถบการสั่นของหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ที่ความยาวคลื่น  $1722\text{ cm}^{-1}$  และแถบการสั่นของหมู่เอสเทอร์ ( $\text{C}-\text{O}$ ) ปรากฏที่ความยาวคลื่น  $1075\text{ cm}^{-1}$  ในขณะที่ NR-g-PHEA แสดงแถบการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากส่วนของ NR และ PHEA ดังนี้ แสดงแถบการสั่นของหมู่คาร์บอนิล ( $\text{C}=\text{O}$ ) ที่ความยาวคลื่น  $1728\text{ cm}^{-1}$  แถบการสั่นของหมู่เอสเทอร์ ( $\text{C}-\text{O}$ ) ที่ความยาวคลื่น  $1081\text{ cm}^{-1}$  และแถบการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) ที่ความยาวคลื่น  $3373\text{ cm}^{-1}$



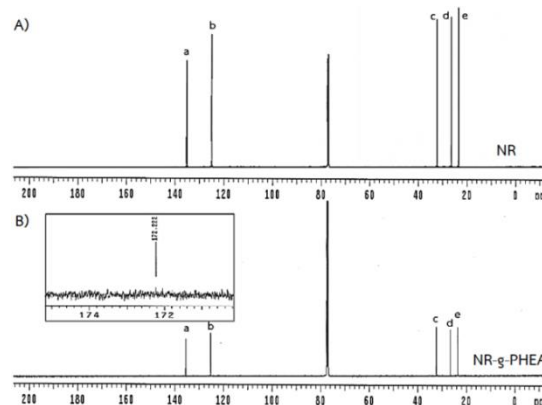
รูปที่ 4-5 FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (NR-g-PHEA)

### b. การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR

ยืนยันโครงสร้างทางเคมีของ NR-g-PHEA ด้วยเทคนิค NMR ดังแสดงในรูปที่ 4-6 และ 4-7 NR ปรากฏสัญญาณเมทิลโปรตอน ( $H_a$ ,  $-C(CH_3)=CH-$ ) เมทิลีนโปรตอน ( $H_b$ ,  $-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$ ) เมทิลีนโปรตอนที่ตำแหน่งพันธะคู่ ( $H_c$ ,  $-C=CH-$ ) ที่ค่าเคมีคัลชิฟเท่ากับ 1.68 ppm, 2.04 ppm และ 5.12 ppm ตามลำดับ และปรากฏสัญญาณ  $^{13}C$  NMR ของโอเลฟินิกคาร์บอน ( $C_a$ ,  $C_b$ ,  $C=C$ ) เมทิลีนคาร์บอน ( $C_c$ ,  $C_d$ ,  $CH_2$ ) และเมทิลคาร์บอน ( $C_e$ ,  $CH_3$ ) ในขณะที่ NR-g-PHEA ปรากฏสัญญาณโปรตอนใหม่ที่ตำแหน่ง 1.54 ppm, 3.47 ppm และ 3.72 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของเมทิลีนโปรตอนที่ตำแหน่งพันธะไวโนล ( $H_1$ ,  $-CH-CH_2-CH-$ ) เมทิลีนโปรตอนติดกับหมู่ไฮดรอกซิล ( $H_2$ ) และเมทิลีนโปรตอนที่ติดกับหมู่  $O(C=O)$  นอกจากนี้พบว่าไม่ปรากฏสัญญาณของหมู่ไวโนลของ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ที่ตำแหน่งค่าเคมีคัลชิฟช่วง 5.0-6.0 ppm และปรากฏสัญญาณ  $^{13}C$  NMR ของคาร์บอนิล ( $C=O$ ) ที่ตำแหน่ง 172 ppm



รูปที่ 4-6  $^1H$ -NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) (Chueangchayaphan *et al.*, 2017)

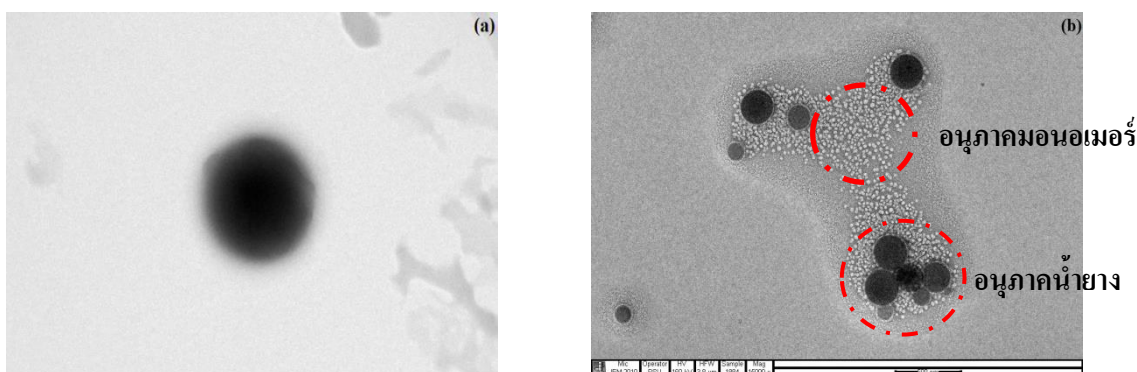


รูปที่ 4-7  $^{13}C$ -NMR สเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (NR) และ (B) ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA)



#### 4.1.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

จากรูปที่ 4-8(a) และ 4-8(b) แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคน้ำยางที่ไม่ผ่านการกราฟต์ และอนุภาคน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PHEA) ซึ่งทำการย้อมสีอนุภาคน้ำยางด้วยออสเมียมเตตระออกไซด์ (Osmium tetroxide,  $OsO_4$ ) ส่งผลให้บริเวณที่ถูกย้อมสีเป็นสีดำ เพราะว่า  $OsO_4$  ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในโครงสร้างของ NR เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน จากรูปที่ 4-8(a) พบว่าอนุภาคน้ำยางที่ไม่ผ่านการกราฟต์มีลักษณะเป็นอนุภาคกลมสีทึบ ขอบอนุภาคมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอทั้งอนุภาคยาง ซึ่งจะแตกต่างจากรูปที่ 4-8(b) มีส่วนของ PHEA ที่กราฟต์อยู่บนสายโซ่ของยาง NR จะปรากฏเป็นสีที่อ่อนกว่าหุ้มล้อมรอบอนุภาคยาง เนื่องจากไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับ  $OsO_4$  อีกทั้งมีการเชื่อมโยงต่อกันเป็นสายโซ่อย่างเห็นได้ชัด จากเทคนิค TEM แสดงให้เห็นว่า PHEA ส่วนใหญ่เกิดการกราฟต์บนผิวอนุภาคยางธรรมชาติอยู่ในลักษณะกลุ่มของสายโซ่ที่ยื่นออกไปจากผิวของอนุภาคยาง จากผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค FTIR NMR และ TEM ช่วยยืนยัน NR-g-PHEA กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น



รูปที่ 4-8 ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (a) ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการกราฟต์ (b) อนุภาคน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PHEA)

#### 4.1.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC และ TGA

##### a. การศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,  $T_g$ ) ด้วยเทคนิค DSC แสดงดังตารางที่ 4-5 พบว่า NR มีค่า  $T_g$  อยู่ที่อุณหภูมิเท่ากับ



-67.6 องศาเซลเซียส และ PHEA มีค่า  $T_g$  อยู่ที่อุณหภูมิ -12.3 องศาเซลเซียส เมื่อนำ NR-g-PHEA ได้เป็นยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่แตกต่างกัน 3 สูตร พบว่า ค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ทั้งสามสูตรมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติ เนื่องจากพอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกราฟต์โคพอลิเมอร์บนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ทำให้ได้ยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้สายโซ่กิ่งจะทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลเกิดขึ้นได้ยาก ส่งผลให้ค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ

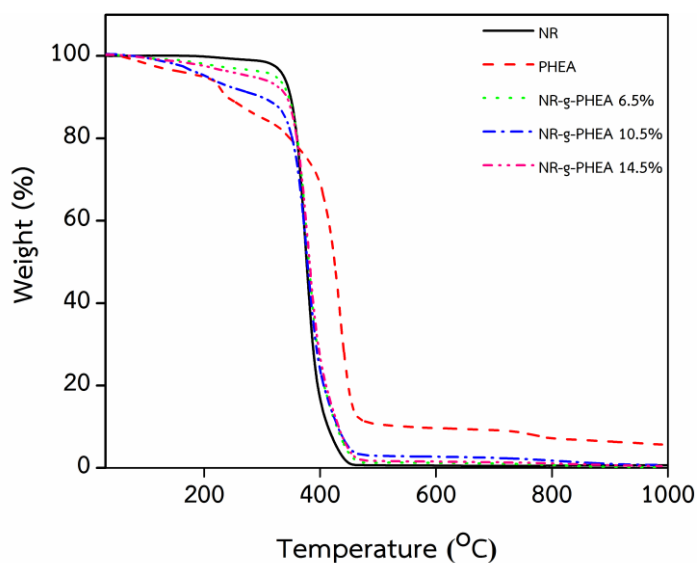
ตารางที่ 4-5 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ-2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5% ตามลำดับ

Sample	Glass transition temperature ( $T_g$ )
NR	-67.6 °C
NR-g-PHEA 6.5%	-66.3 °C
NR-g-PHEA 10.5%	-66.9 °C
NR-g-PHEA 14.5%	-66.7 °C
PHEA	-12.3 °C

#### b. การศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย

##### เทคนิค TGA

การเสื่อมสภาพทางความร้อน (Thermal degradation) ของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ภายใต้สภาวะของก๊าซไนโตรเจน โดยกราฟ TGA และ DTG จะแสดงดังรูปที่ 4-9 และ 4-10 ตามลำดับ พบว่า NR จะมีการสลายตัวในขั้นเดียว (One-step decomposition) อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 353 องศาเซลเซียส ในขณะที่ยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมีการสลายตัวเป็น 2 ขั้น (Two-step decomposition) โดยในขั้นแรกที่อุณหภูมิต่ำสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นการสลายตัวของ PHEA ที่มีสายโซ่โมเลกุลสั้นๆ โดยมีช่วงการสลายตัวอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส การสลายตัวในขั้นแรกของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์นี้จะแปรผันตามเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ ในขณะที่การสลายตัวในขั้นที่สองนั้น มีช่วงอุณหภูมิของการสลายตัวใกล้เคียงกับยางธรรมชาติจึงสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นการสลายตัวของยางธรรมชาติที่เป็นสายโซ่หลัก ซึ่งอุณหภูมิของการสลายตัวจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 320-370 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4-9 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (NR-g-PHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5% ตามลำดับ

ตารางที่ 4-6 อุณหภูมิการสูญเสียน้ำหนักของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (NRgPHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5%

Sample	Temperature of weight loss (°C)						Residual mass (%)
	$T_5$	$T_{10}$	$T_{50}$	$T_{70}$	$T_{90}$	$T_{peak}$	
NR	337	349	376	387	413	377	0
NR-g-PHEA 6.5%	323	343	380	394	428	375	7.341
NR-g-PHEA 10.5%	204	299	378	392	430	378	6.743
NR-g-PHEA 14.5%	281	342	381	396	432	375	7.265
PHEA	197	240	424	439	550	442	17.201

หมายเหตุ

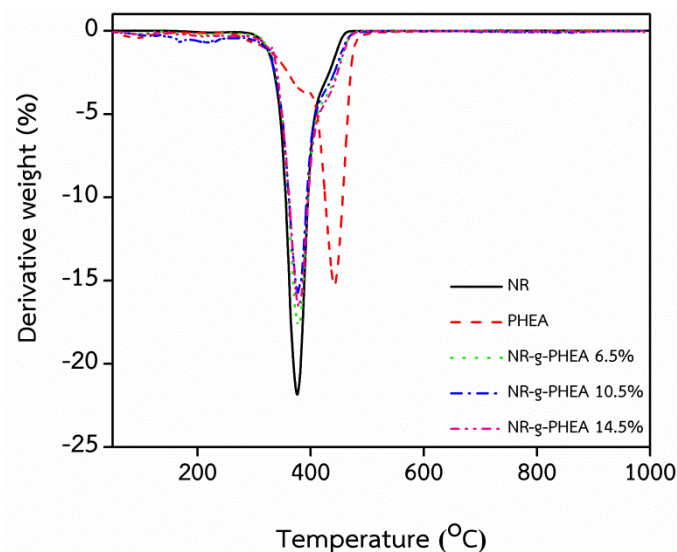
$T_5$  คือ อุณหภูมิที่ทำให้ตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักไป 5 เปอร์เซ็นต์

$T_{10}$  คือ อุณหภูมิที่ทำให้ตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักไป 10 เปอร์เซ็นต์

$T_{50}$  คือ อุณหภูมิที่ทำให้ตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักไป 50 เปอร์เซ็นต์

$T_{90}$  คือ อุณหภูมิที่ทำให้ตัวอย่างเกิดการสูญเสียน้ำหนักไป 90 เปอร์เซ็นต์

จากรูปที่ 4-10 แสดงพีค DTG เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทที่มีความยาวพีคต่ำกว่ายางธรรมชาติ แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทจะมีอัตราของการเสื่อมสภาพทางความร้อนต่ำกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ จะช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับวัสดุ



รูปที่ 4-10 DTG เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ (NR) พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (PHEA) และยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลท (NR-g-PHEA) ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ 6.5, 10.5 และ 14.5% ตามลำดับ

#### 4.2 การศึกษาอิทธิพลของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

##### 4.2.1 การศึกษาอิทธิพลการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ในส่วนนี้เป็นการนำเอา NR-g-PHEA มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างยางกับซิลิกาในยางคอมพอสิต ใช้ปริมาณ NR-g-PHEA คงที่ที่ 3 phr โดยทำการศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่แตกต่างกันที่ 0, 6.5, 10.5 และ 14.5% ต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้

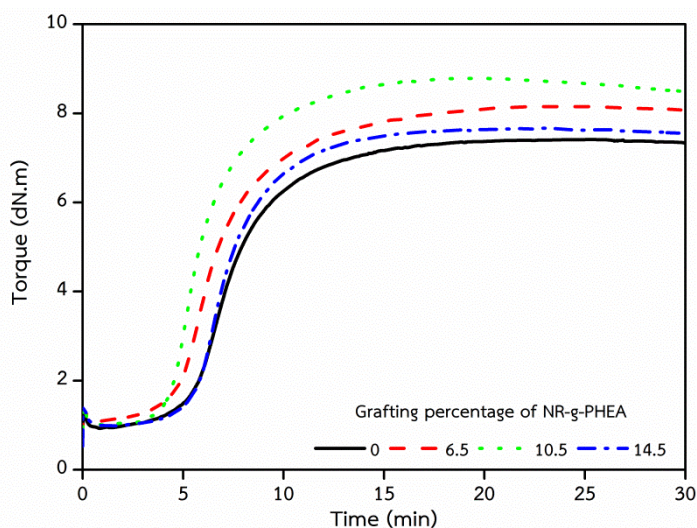
##### a. การศึกษาอิทธิพลการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ต่อลักษณะการคงรูป (Cure characteristics) ของยางคอมพาวนด์

ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ ระยะเวลาสกอรัซ ( $T_{s2}$ ) ระยะเวลาคงรูป ( $T_{c90}$ ) และผลต่างของแรงบิด ( $M_H - M_L$ ) ของยางคอมพาวนด์ แสดงดังตารางที่ 4-7 และรูปที่ 4-11 จะเห็นว่าค่าระยะเวลาสกอรัซและระยะเวลาคงรูปมีค่าลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง

10.5% เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) จำนวนหนึ่งบนพื้นผิวซิลิกาเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์ (NR-g-PHEA) ส่งผลให้พื้นผิวของซิลิกาดูดซับสารตัวเร่งและสารคงรูปน้อยลง อย่างไรก็ตามเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นเป็น 14.5% พบว่า ค่าระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลา คงรูปเพิ่มขึ้นเล็กน้อย อาจเป็นผลมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (PHEA) ที่มากขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่เพิ่มขึ้น เกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารตัวเร่งหรือสารคงรูป ทั้งนี้ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใช้ NR-g-PHEA ช่วยปรับปรุงการคงรูปของยางให้ดีขึ้น (Xu SH *et al.*, 2012) นอกจากนี้ผลต่างของแรงบิดเป็นค่าที่บ่งบอกความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น เนื่องจาก NR-g-PHEA เกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิว ซิลิกา ส่งผลให้เกิดการปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมดีขึ้นทำให้ความหนาแน่นของ การเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น ดังกลไกที่แสดงในรูปที่ 4-14

ตารางที่ 4-7 ลักษณะการคงรูปของยางวัลคาไนซ์ที่มีแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสาร เพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

Percentage of NR-g-PHEA	Cure characteristics					
	$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$t_{s2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	$M_H-M_L$ (dN.m)	CRI ( $\text{min}^{-1}$ )
0	0.93	7.42	6.45	11.88	6.49	18.42
6.5	1.09	8.16	5.63	12.03	7.07	15.62
10.5	0.99	8.79	5.01	10.31	7.80	18.87
14.5	0.98	7.67	6.39	11.31	6.69	20.32

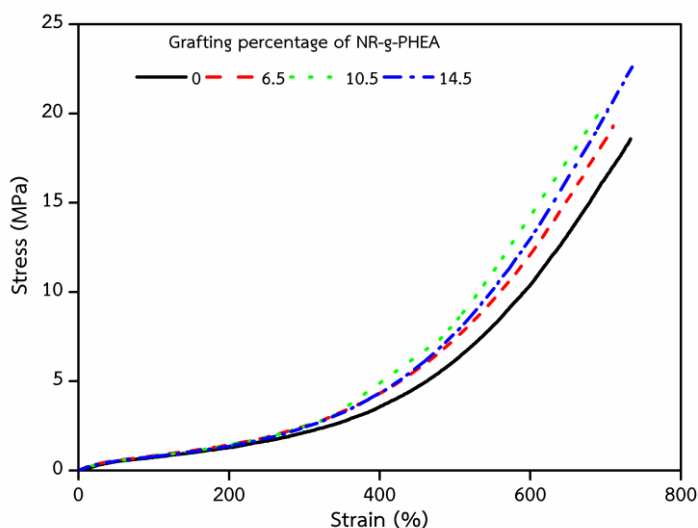


รูปที่ 4-11 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์ที่แปรรูปเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

**b. การศึกษาอิทธิพลการแปรรูปเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ของยางวัลคาไนซ์**

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์แสดงในรูปที่ 4-12 และสมบัติเชิงกลแสดงในตารางที่ 4-8 พบว่าค่ามอดูลัสที่ 100% 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ระยะยืด ณ จุดขาดนั้นแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับยางวัลคาไนซ์ที่ไม่เติม NR-g-PHEA ยกตัวอย่างเช่นยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA 14.5% เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีค่ามอดูลัสที่ 100% 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น 26% 63% และ 25% ตามลำดับ แต่ค่าระยะยืด ณ จุดขาดไม่มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุลของเมทริกซ์ยางธรรมชาติ (Sengloyluan K *et al.*, 2017)

ดัชนีการเสริมแรง (Reinforcement index) สามารถคำนวณโดยการนำมอดูลัส 300% ทหารกับมอดูลัส 100% จะถูกใช้เป็นข้อบ่งชี้ทางอ้อมสำหรับอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม (Saramolee P *et al.*, 2016) จะเห็นว่าค่าดัชนีการเสริมแรงของยางวัลคาไนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณบาวนด์รับเบอร์ ดังรูปที่ 4-13



รูปที่ 4-12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

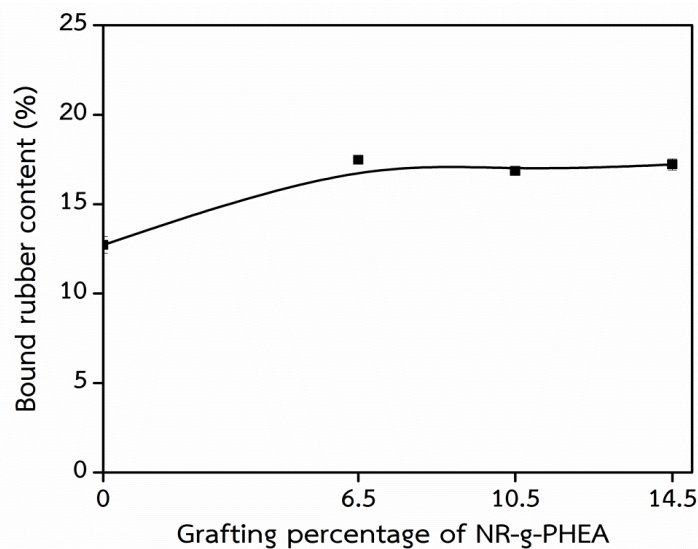
ตารางที่ 4-8 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

Properties	Grafting Percentage of NR-g-PHEA			
	0	6.5	10.5	14.5
100% Modulus (MPa)	0.68 ± 0.03	0.82 ± 0.03	0.79 ± 0.05	0.86 ± 0.01
300% Modulus (MPa)	1.90 ± 0.12	2.41 ± 0.13	2.25 ± 0.19	3.10 ± 0.16
Reinforcing index	2.79	2.94	2.85	3.60
Tensile strength (MPa)	18.5 ± 0.7	20.4 ± 0.9	21.5 ± 1.2	23.2 ± 0.9
Elongation at break (%)	730 ± 21	729 ± 17	726 ± 18	727 ± 22

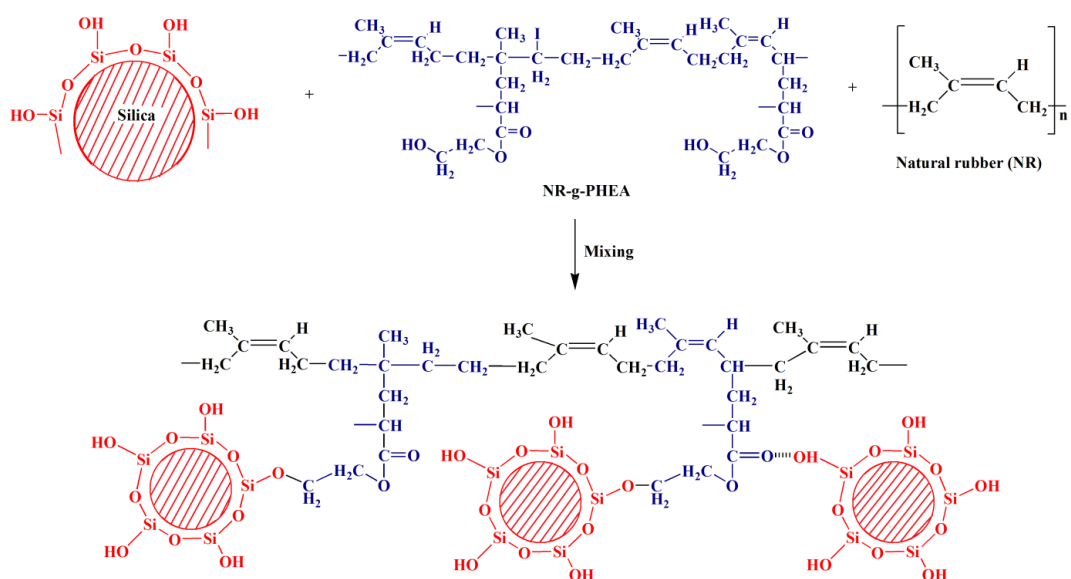
c. การศึกษาอิทธิพลการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อปริมาณบาวด์รับเบอร์ (Bound rubber) ของยางคอมพาวนด์

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์ในการปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมผ่านอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา กับหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิลของ NR-g-PHEA ดังแสดงในรูปที่ 4-13 พบว่าปริมาณบาวด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางคอมพาวนด์ที่ไม่เติม NR-g-PHEA แสดงให้เห็นว่าการเติม NR-g-PHEA ช่วยปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม เนื่องจากพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิล-

อะคริเลทที่กราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติส่งผลให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขี้เพิ่มขึ้น และสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวซิลิกา ผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและหรือหมู่คาร์บอกซิลของพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทใน NR-g-PHEA ดังปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 4-14 ซึ่งจะช่วยในการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับซิลิกาและช่วยลดการรวมตัวเป็นก้อนของซิลิกา ส่งผลให้ซิลิกากระจายตัวได้ดีในยางธรรมชาติ



รูปที่ 4-13 ปริมาณบวมน้ำของยางวัลคาไนซ์ที่มีการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา



รูปที่ 4-14 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ระหว่าง NR-g-PHEA และหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกา

d. การศึกษาอิทธิพลการแปรรูปเชิงเส้นต่อการกราฟต์ของยางธรรมชาติ กราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties) ของยางวัลคาไนซ์

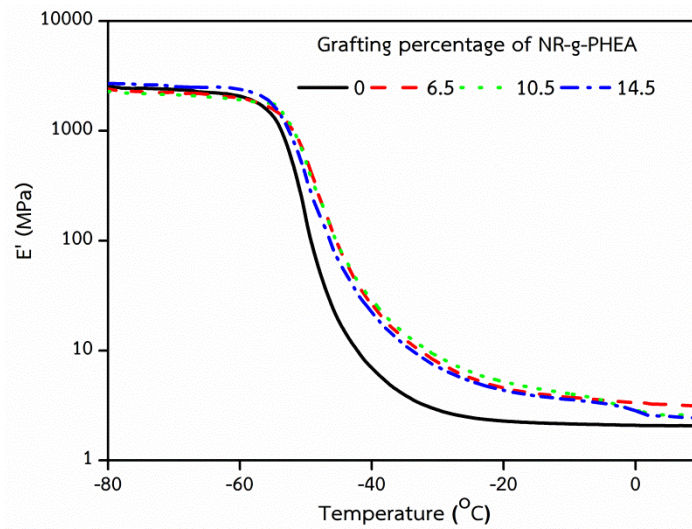
การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของมอดุลัสสะสม ( $E'$ ) และแทนเจนต์ ( $\tan \delta$ ) แสดงดังรูปที่ 4-15 และ 4-16 โดยในรูปที่ 4-15 ค่ามอดุลัสสะสมมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิต่ำที่สถานะคล้ายแก้ว เนื่องจากการเคลื่อนไหวของโมเลกุลถูกจำกัดทั้งจากการสั่นและการเคลื่อนที่แบบหมุน (Zhang *et al.*, 2018) ยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ให้ค่ามอดุลัสสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่มี NR-g-PHEA บ่งบอกถึงการเสริมแรงของซิลิกาในเมทริกซ์ของยางธรรมชาติสูงขึ้นในยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้เนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างระหว่างยางธรรมชาติกับซิลิกามากขึ้น

ในรูปที่ 4-16 ยางวัลคาไนซ์ที่ไม่มี NR-g-PHEA มีค่า  $\tan \delta$  สูงกว่ายางวัลคาไนซ์อื่นๆ แสดงให้เห็นว่าสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นมาก แสดงให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกามีค่าต่ำ ในขณะที่ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้แสดงพีค  $\tan \delta$  ที่ลดลงเป็นผลมาจากความหนาแน่นของอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานในการเสีรูปน้อย โดยทั่วไปอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) จะพิจารณาจากจุดสูงสุดของกราฟ  $\tan \delta$  จะบอกถึงการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน (Zhang *et al.*, 2013) เป็นที่ชัดเจนว่าค่า  $T_g$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เมื่อเทียบกับยางวัลคาไนซ์ที่ไม่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ซึ่งสามารถระบุได้ว่าการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติที่ลดลง ส่งผลให้การกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้น เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมมีความแข็งแรงมากขึ้น

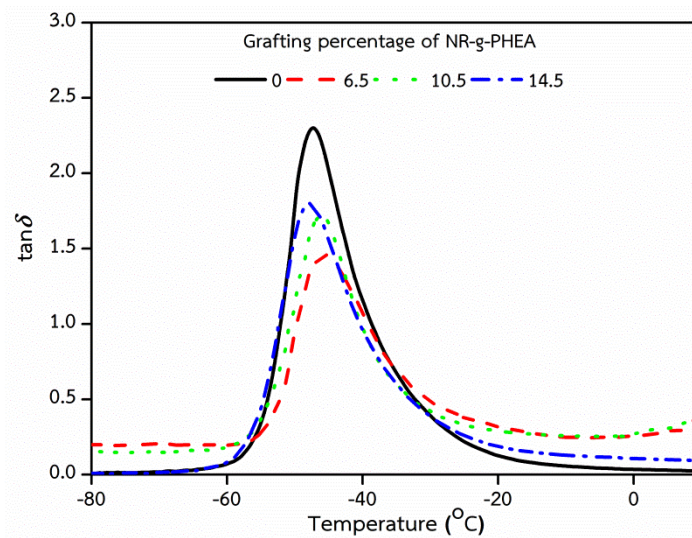
ตารางที่ 4-9 ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,  $T_g$ ) ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรรูปเชิงเส้นต่อการกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

Percentage of NR-g-PHEA	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	at $\tan \delta$ peak
0	-47.42	2.309
6.5	-43.86	1.540
10.5	-45.82	1.595
14.5	-48.03	1.770





รูปที่ 4-15 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม (Storage modulus) กับอุณหภูมิของยางวัลคาไนซ์ที่แปรรูปเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา



รูปที่ 4-16 ค่า tan delta ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรรูปเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

#### 4.2.2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

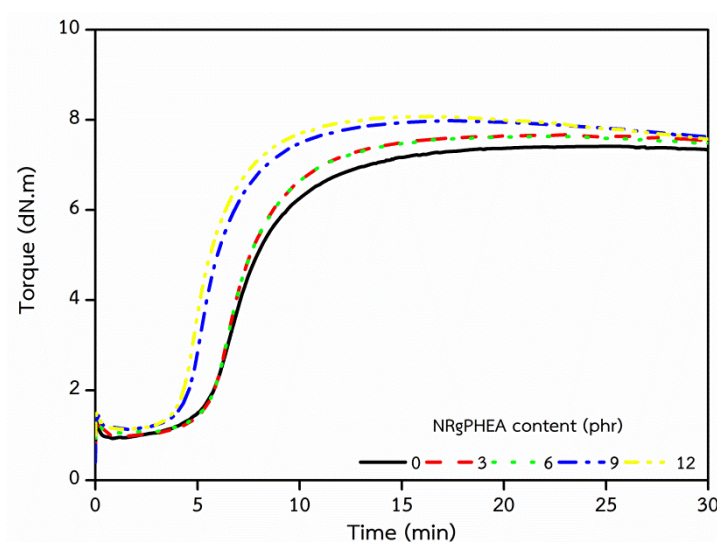
ในส่วนนี้เป็นการนำเอา NR-g-PHEA มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างยางกับซิลิกาในยางคอมพอสิต มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA คงที่ที่ 14.5% โดยทำการศึกษาผลของปริมาณ NR-g-PHEA ที่แตกต่างกันที่ 0, 3, 6, 9 และ 12 phr ต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้

a. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อลักษณะการคงรูป (Cure characteristics) ของยางคอมพาวนด์

ลักษณะของการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณ NR-g-PHEA แสดงดังรูปที่ 4-17 และตารางที่ 4-10 พบว่าลักษณะการคงรูปของยางที่ได้เป็นแบบรีเวอร์ชัน (Reversion) ทำให้เกิดการตัดขาดของพันธะพอลิซัลฟิดิก (Polysulfidic) ไปเป็นการเชื่อมโยงแบบมอโนซัลฟิดิก (Mono-sulfidic) ไดซัลฟิดิก (Di-sulfidic) ส่งผลให้ความหนาแน่นของการพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) และโครงสร้างตาข่ายลดลง (Stelescu et al., 2016) ซึ่งลักษณะการคงรูปแบบรีเวอร์ชันนั้นเป็นพฤติกรรมการคงรูปทั่วไปของยางธรรมชาติ เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบไปด้วยอัลลิลิกไฮโดรเจน (Allylic hydrogen) ซึ่งนอกจากเป็นตำแหน่งที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงแล้ว ตำแหน่งอัลลิลิกไฮโดรเจนดังกล่าวยังเป็นจุดกำเนิดอนุมูลอิสระที่ทำให้เกิดการตัดสายโซ่เชื่อมโยงของพันธะซัลเฟอร์อีกด้วย (Nampitch et al., 2006) นอกจากนี้เมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้นทำให้ปฏิกิริยาย้อนกลับแบบรีเวอร์ชันเพิ่มขึ้น ซึ่งเกี่ยวข้องกับระยะเวลาสกอร์ช ( $T_{s2}$ ) จากตารางที่ 4-10 พบว่าเมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น ทำให้ระยะเวลาสกอร์ช ( $T_{s2}$ ) และระยะเวลาคงรูป ( $T_{c90}$ ) ลดลง เพราะระยะเวลาสกอร์ชที่สั้นไปจำกัดการนำใช้งานของผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปด้วยการอัดขึ้นรูป สอดคล้องกับงานวิจัยของ Kok et al., 1987 ที่รายงานว่าเมื่อใช้สารตัวเร่งที่มีความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสูงส่งผลให้ปฏิกิริยาย้อนกลับมากขึ้น (de Sousa et al., 2017) โดยทั่วไปการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมจะให้ระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาการคงรูปสูง เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกาสามารถเกิดปฏิกิริยาหรือดูดซับสารวัลคานาไนซ์หรือสารตัวเร่ง (Pattanawanidchai et al., 2005; Chen et al., 2017) ทำให้ระยะเวลาในการคงรูปนานขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อใช้ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาคงรูปลดลงและลดลงตามปริมาณ NR-g-PHEA ที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่าง NR-g-PHEA กับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกา ส่งผลให้อนุภาคซิลิกากระจายตัวและรวมตัวกับเมทริกซ์ยางได้มากขึ้น ผลต่างของค่าทอร์ค ( $M_H-M_L$ ) เป็นการวัดมอดูลัสแรงเฉือนแบบไดนามิกใช้บ่งบอกความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงของยางคอมพาวนด์ พบว่าเมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น ค่า  $M_H-M_L$  เพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นว่า NR-g-PHEA ช่วยให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาเกิดดีขึ้น การกราฟต์พอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (PHEA) บนสายโซ่ยางธรรมชาติทำให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขี้ผึ้งสูงเนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิลในโครงสร้างโมเลกุลสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกาได้ ส่งผลให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณหมู่ฟังก์ชันของ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4-10 ลักษณะการคงรูปของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

NR-g-PHEA 14.5% content (phr)	Cure characteristics					
	$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$t_{s2}$ (min)	$t_{c90}$ (min)	$M_H-M_L$ (dN.m)	CRI ( $\text{min}^{-1}$ )
0	0.93	7.42	6.45	11.88	6.49	18.42
3	0.98	7.67	6.39	11.31	6.69	20.32
6	1.03	7.64	6.42	11.13	6.61	21.23
9	1.13	8.00	5.11	9.33	6.87	23.69
12	1.13	8.08	4.81	8.71	6.95	25.64



รูปที่ 4-17 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

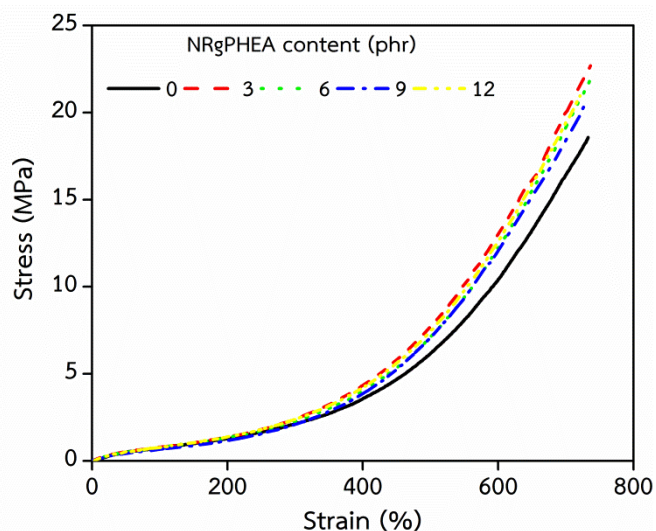
b. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ของยางวัลคาไนซ์

จากรูปที่ 4-18 และตารางที่ 4-11 แสดงสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าค่ามอดูลัสที่ 100% 300% ดัชนีการเสริมแรงและความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าสูงสุดที่มีการใช้ NR-g-PHEA ปริมาณ 3 phr เนื่องจาก NR-g-PHEA ช่วย

ปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางส่งผลให้ซิลิกากระจายตัวในเมทริกซ์ของยางดีขึ้น ยางวัลคาไนซ์ที่ไม่มีการเติม NR-g-PHEA ให้ค่ามอดูลัสที่ 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึง เท่ากับ 1.90 MPa และ 18.50 MPa ตามลำดับ แต่ยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ปริมาณ 3 phr ให้ค่ามอดูลัสที่ 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 3.10 MPa และ 23.2 MPa ตามลำดับ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 63% และ 25% ตามลำดับ ผลการทดสอบข้างต้นแสดงให้เห็นว่า ยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ดีขึ้น เนื่องจากช่วยทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาที่แข็งแรง อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลมีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณ NR-g-PHEA ที่มากขึ้น ทำให้ยางมีความเป็นขี้และความสามารถในการละลายแตกต่างกับยางธรรมชาติที่ไม่มีขี้มากขึ้น ทำให้นำไปสู่แรงดึงผิวเพิ่มขึ้น ความเข้ากันได้ระหว่าง NR-g-PHEA กับยางธรรมชาติลดลงและสมบัติเชิงกลที่ได้ลดลง (Sengloyluanet *et al.*, 2014; Srivastava *et al.*, 2017)

ตารางที่ 4-11 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์

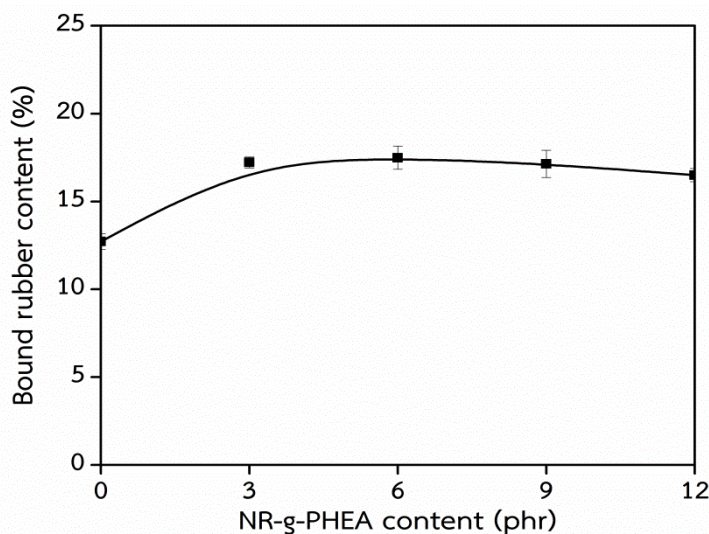
Properties	NR-g-PHEA content (phr)				
	0	3	6	9	12
100% Modulus (MPa)	0.68 ± 0.03	0.86 ± 0.01	0.81 ± 0.07	0.74 ± 0.05	0.79 ± 0.04
300% Modulus (MPa)	1.90 ± 0.12	3.10 ± 0.16	2.47 ± 0.23	2.24 ± 0.11	2.42 ± 0.15
Reinforcing index	2.79	3.60	3.05	3.03	3.06
Tensile strength (MPa)	18.5 ± 0.7	23.2 ± 0.9	22.1 ± 1.0	21.3 ± 0.6	21.2 ± 0.9
Elongation at break (%)	730 ± 21	727 ± 22	738 ± 19	709 ± 23	716 ± 20



รูปที่ 4-18 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์-โคพอลิเมอร์

c. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อปริมาณบาวด์รับเบอร์ (Bound rubber) ของยางคอมพาวนด์

โดยทั่วไปอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมสามารถทดสอบด้วยเทคนิคบาวด์รับเบอร์ ซึ่งบ่งชี้ถึงยางที่ไม่เกิดพันธะกับสารตัวเติมของยางคอมพาวนด์ที่ไม่ใส่สารวัลคาไนซ์หลังสกัดด้วยโทลูอีน พบว่าปริมาณบาวด์รับเบอร์ที่สูงบ่งบอกถึงอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมที่สูง (Mariamma *et al.*, 2002; Sarkawi *et al.*, 2014) ปริมาณบาวด์รับเบอร์แสดงดังรูปที่ 4-19 พบว่าปริมาณบาวด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มีปริมาณ NR-g-PHEA ที่ 3 phr เท่ากับ 17.2% เมื่อเปรียบเทียบกับยางคอมพาวนด์ที่ไม่มี NR-g-PHEA มีปริมาณบาวด์รับเบอร์ เท่ากับ 12.7% ทั้งนี้ปริมาณบาวด์รับเบอร์ที่ลดลงบ่งบอกว่าความแข็งแรงของทั้งอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมและยางกับสารตัวเติมลดลง อย่างไรก็ตามปริมาณบาวด์รับเบอร์คงที่ที่ 17% แม้ว่าปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น 6 และ 9 phr จากนั้นลดลงเล็กน้อยเป็น 16.5% เมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้นถึง 12 phr



รูปที่ 4-19 ค่าบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มียางกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

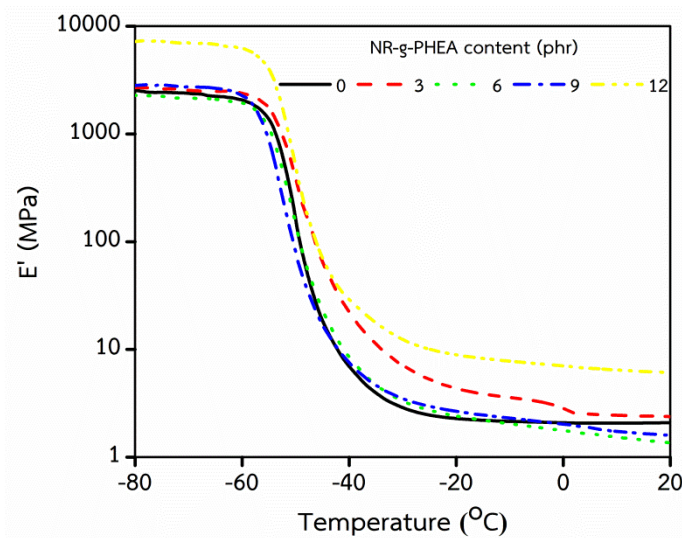
d. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties) ของยางวัลคาไนซ์

การเปรียบเทียบอุณหภูมิของมอดุลัสสะสมและค่า  $\tan\delta$  แสดงดังรูปที่ 4-20 และ 4-21 มอดุลัสสะสม ( $E'$ ) ใช้บ่งบอกอันตรกิริยาและการกระจายตัวของสารตัวเติม (Chen *et al.*, 2017) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น ค่ามอดุลัสสะสมทุกช่วงอุณหภูมิมีค่าสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่มีการเติม NR-g-PHEA เนื่องจากยางวัลคาไนซ์เกิดการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ยาก แต่ค่ามอดุลัสสะสมจะลดลงที่อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว เพราะสายโซ่โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่ได้มากขึ้นและเกิดการจับตัวเป็นกลุ่มก้อน แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสถานะคล้ายยางค่ามอดุลัสสะสมคงที่ เนื่องจากเกิดการพันกันของสายโซ่โมเลกุลของยางวัลคาไนซ์ โดยพบว่าในรูปที่ 4-20 ค่ามอดุลัสสะสมของยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณ NR-g-PHEA แตกต่างกันเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมที่แข็งแรงของยางวัลคาไนซ์

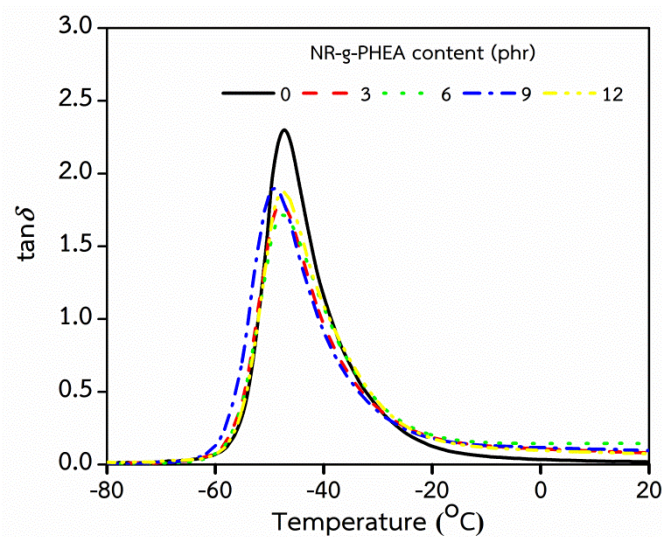
ในขณะที่ค่า  $\tan\delta$  เป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่บ่งบอกสมบัติความยืดหยุ่นของวัสดุ (Wu *et al.*, 2007) จากตารางที่ 4-12 แสดงค่า  $\tan\delta$  ของยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณ NR-g-PHEA แตกต่างกัน พบว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีค่า  $\tan\delta$  สูงสุด เนื่องจากโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย ในยางวัลคาไนซ์ที่มีการเติม NR-g-PHEA ให้ค่า  $\tan\delta$  ลดลง



เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยางที่แข็งแรงไปจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ นอกจากนี้พีค  $\tan\delta$  ลดลงดังรูปที่ 4-21 เมื่อเพิ่มปริมาณ NR-g-PHEA เห็นได้ว่ายางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้มีความสูงของยอดพีค  $\tan\delta$  ต่ำกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่มี NR-g-PHEA เพราะอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมทำให้ส่วนของยางหลุดจากพฤติกรรมคล้ายยางและทำให้ความหนืดของยางวัลคาไนซ์ลดลง (Valentín *et al.*, 2006)



รูปที่ 4-20 ความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (Storage modulus) กับอุณหภูมิของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์



รูปที่ 4-21 ค่า  $\tan\delta$  ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์

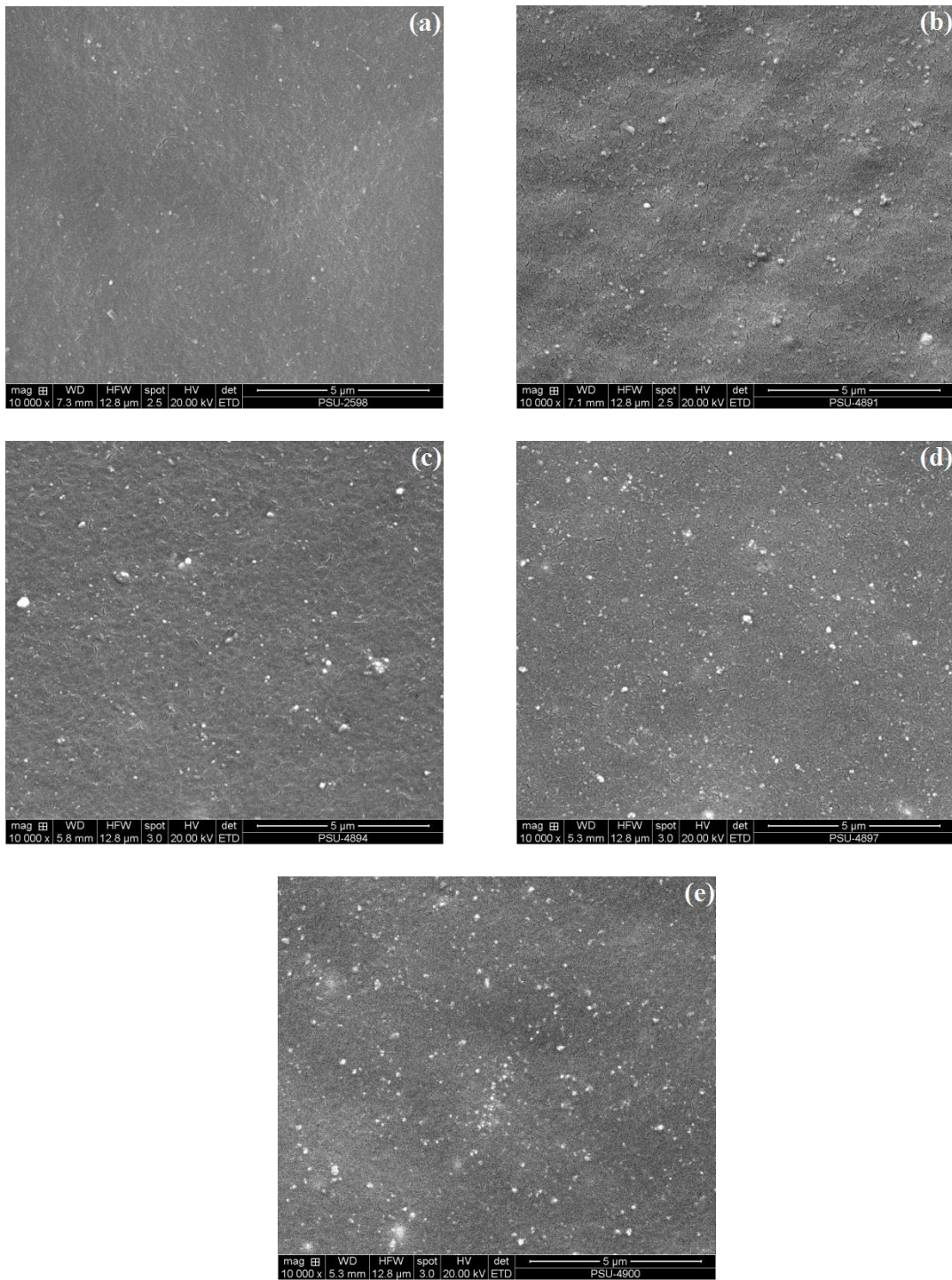
ตารางที่ 4-12 ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T<sub>g</sub>) ของยางวัลคาไนซ์ที่มียางกราฟต์โคพอลิเมอร์แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์

NRgPHEA content (phr)	T <sub>g</sub> (°C)	at tanδ peak
0	-47.42	2.309
3	-48.03	1.770
6	-47.34	1.677
9	-48.79	1.887
12	-47.29	1.842

e. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่แปรปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) ของยางวัลคาไนซ์

การกระจายตัวของซิลิกาในเมทริกซ์ของยางที่มีปริมาณ NR-g-PHEA แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4-22 จะทดสอบพื้นผิวที่แตกหักของตัวอย่าง โดยบริเวณที่สว่างคืออนุภาคของซิลิกา และบริเวณที่มืดคือยางธรรมชาติ ซึ่งยางวัลคาไนซ์ที่ไม่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะมีพื้นผิวที่เรียบ แสดงถึงความเข้ากันได้ไม่ดีของซิลิกากับเมทริกซ์ยางธรรมชาติ แต่ในทางตรงข้ามยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีพื้นผิวที่ขรุขระมากกว่า ซึ่งจะสัมพันธ์กับค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงขึ้น





รูปที่ 4-22 ลักษณะสัณฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ (a) NR (b) NR-g-PHEA 3 phr (c) NR-g-PHEA 6 phr (d) NR-g-PHEA 9 phr และ (e) NR-g-PHEA 12 phr

#### 4.3 การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxide natural rubber, ENR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ในส่วนนี้เป็นการนำเอายาง ENR50 มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างยางกับซิลิกาในยางคอมพอลิต โดยทำการศึกษาค่าผลของปริมาณ ENR50 ที่แตกต่างกันที่ 0, 3, 6, 9 และ 12 phr ต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้

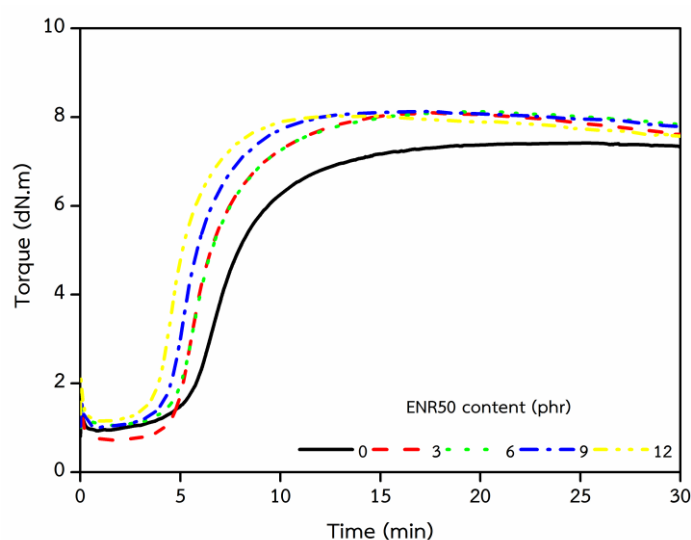
##### a. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อลักษณะการคงรูป (Cure characteristics) ของยางคอมพาวนด์

รูปที่ 4-23 แสดงลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 จากรูปพบว่าลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่ได้เป็นแบบรีเวอร์ชัน เมื่อปริมาณยาง ENR50 สูงขึ้นลักษณะการเกิดรีเวอร์ชันเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของการเชื่อมโยงแบบซัลฟิดิกและอีเธอร์ของยาง ENR50 โดยลักษณะการคงรูปแสดงระยะเวลาสกอร์ช (Scorch time,  $ts_2$ ) ระยะเวลาในการคงรูป (Cure time,  $tc_{90}$ ) ผลต่างของแรงบิด (Torque difference,  $M_H - M_L$ ) และดัชนีการคงรูป (Cure rate index, CRI) จะแสดงในตารางที่ 4-13 จะเห็นว่าพื้นผิวซิลิกาประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่มีสภาพความเป็นกรดและสามารถดูดซับหรือทำปฏิกิริยากับสารคงรูปพื้นฐาน (สารตัวเร่งหรือสารกระตุ้น) ซึ่งจะปลดประสิทธิภาพการคงรูปและหน่วงการวัลคาไนซ์ (Poompradub *et al.*, 2014) อย่างไรก็ตามการเติมยาง ENR50 ลงไปในคอมพาวนด์ ส่งผลให้ระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาคงรูปลดลง ส่วนค่าดัชนีการคงรูปเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้น กล่าวอีกนัยหนึ่งคือระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาคงรูปเร็วขึ้นเมื่อใช้ยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราการคงรูปของยางคอมพาวนด์นั้นมีหลายปัจจัยด้วยกัน ซึ่งอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่อีพอกไซด์ของยาง ENR50 จะช่วยลดการดูดซับสารคงรูป โดยการลดปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกา นอกจากนี้หมู่อีพอกไซด์ในยาง ENR50 ไปกระตุ้นหมู่พันธะคู่ของคาร์บอนทำปฏิกิริยาการคงรูปได้เร็วกว่าพันธะคู่ของคาร์บอนในโครงสร้างยางธรรมชาติ ดังนั้นเมื่อปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้นทำให้ระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาคงรูปลดลง (Raksakri *et al.*, 2017; Chiu *et al.*, 2006)

นอกจากนี้ปริมาณยาง ENR50 ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า  $M_H - M_L$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เป็นผลมาจากกำมะถันบางตัวสามารถเกิดขึ้นจากการสลายตัวทางความร้อนของปฏิกิริยาออกซิไดซ์ของกำมะถันในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่คงรูปด้วยกำมะถัน ส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงของอีเธอร์โดยการเร่งปฏิกิริยาดัวยกรด ทำให้วงแหวนของหมู่อีพอกไซด์เปิดออก (Lin *et al.*, 2013) นอกจากนี้อันตรกิริยาเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวซิลิกาและหมู่อีพอกไซด์ในยาง ENR50 เกิดการเชื่อมโยงกันด้วยพันธะโควาเลนต์และพันธะไฮโดรเจน (Raksakri *et al.*, 2017) ส่งผลให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นดังกลไกที่แสดงในรูป 4-30

ตารางที่ 4-13 ระยะเวลาสกอรัช ( $t_{s2}$ ) ระยะเวลาการคงรูป ( $t_{90}$ ) ดัชนีการคงรูป (CRI) และแรงบิดสูงสุด ( $M_H - M_L$ ) ของยางคอมพาวด์ที่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ENR50 content (phr)	Cure characteristics					
	$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$t_{s2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	$M_H - M_L$ (dN.m)	CRI ( $\text{min}^{-1}$ )
0	0.93	7.42	6.45	11.88	6.49	18.42
3	0.72	8.11	5.44	10.44	7.39	20.00
6	1.05	8.13	5.57	10.65	7.08	19.69
9	1.00	8.13	4.99	8.90	7.13	25.58
12	1.15	8.04	4.41	7.70	6.89	30.40



รูปที่ 4-23 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

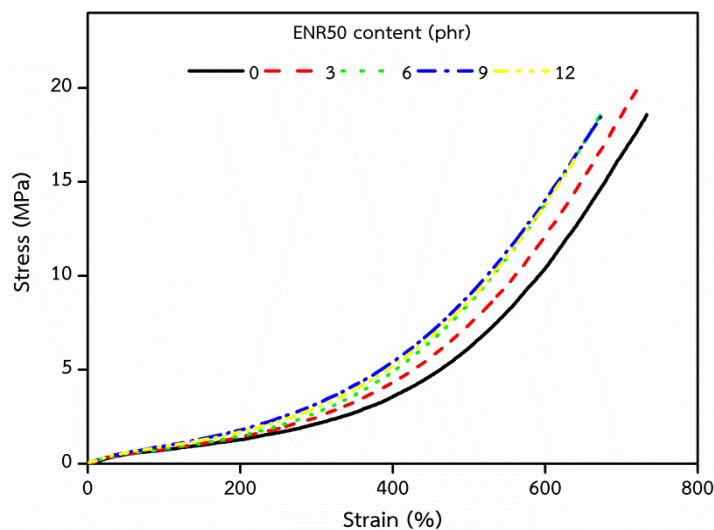
b. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติอพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาที่ต่อสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ของยางวัลคาไนซ์

จากรูปที่ 4-24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา โดยทั่วไปยางธรรมชาติจะตกผลึกขณะดึง (Strain-induced crystallization) เนื่องจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อได้รับแรงดึง ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่าระยะยืด

ณ จุดขาด โมดูลัสที่ 100 และ 300% แสดงดังตารางที่ 4-14 จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึง โมดูลัสที่ 100 และ 300% เพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง ENR50 ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าระยะยืด ณ จุดขาดเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ยางธรรมชาติพอกไซดยังให้ค่าดัชนีการเสริมแรง (Reinforcing index, M300/M100) มากกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่เติมยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ซึ่งจะเห็นได้ชัดว่าการใช้ยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้มีผลต่อยางวัลคาไนซ์ โดยอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนและพันธะโควาเลนต์ระหว่างวงแหวนของหมู่เอพอกซีและหมู่ไซลันอลดังรูปที่ 4-30 ทำให้ผลของการเสริมแรงและการกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้น เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของการเชื่อมโยงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าดัชนีการเสริมแรงมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้นสูงถึง 12 phr ซึ่งสอดคล้องกับผลต่างของแรงบิดและค่าปริมาณบาวนด์รับเบอร์ ดังตารางที่ 4-13 และ 4-15 ตามลำดับ โดยค่าดัชนีการเสริมแรงและค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ลดลงอาจเกิดจากการแยกเฟสของยางธรรมชาติและยาง ENR50 (Wang *et al.*, 2016)

ตารางที่ 4-14 สมบัติแรงดึงของยางคอมพาวด์ที่ใช้ยาง ENR50 สารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

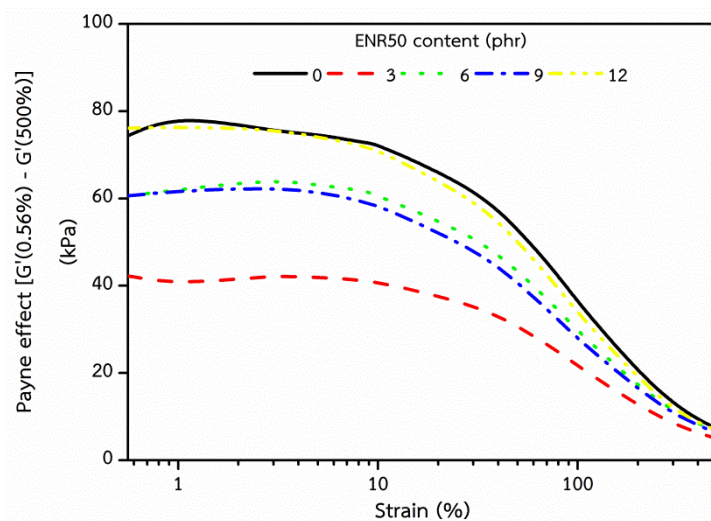
Property	ENR50 content (phr)				
	0	3	6	9	12
100% Modulus (MPa)	0.68 ± 0.03	0.80 ± 0.01	0.82 ± 0.03	0.94 ± 0.02	0.92 ± 0.02
300% Modulus (MPa)	1.90 ± 0.12	2.69 ± 0.11	2.74 ± 0.18	3.25 ± 0.14	3.02 ± 0.13
Reinforcing index	2.79	3.36	3.34	3.46	3.28
Tensile strength (MPa)	18.5 ± 0.7	19.9 ± 0.5	19.0 ± 0.6	18.5 ± 0.9	15.8 ± 0.4
Elongation at break (%)	730 ± 21	695 ± 18	685 ± 20	686 ± 25	656 ± 25



รูปที่ 4-24 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

c. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติพอกไซต์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่ออันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (Payne effect) ของยางคอมพาวนด์

โดยทั่วไปค่า Payne effect จะเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (Filler-filler interaction) แสดงดังรูปที่ 4-25 จะเห็นได้ว่ายางเกิดการเสีรูบมากเมื่อได้รับมอดูลัสของแรงเฉือนเล็กน้อย เนื่องจากโครงสร้างร่างแหของสารตัวเติมและอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมถูกทำลาย ส่งผลให้เกิดการเสีรูบเป็นวงกว้าง ยิ่งไปกว่านั้นปริมาณยาง ENR50 ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมของยางคอมพาวนด์ลดลง ทำให้ค่า Payne effect ลดลงเมื่อเทียบกับยางคอมพาวนด์ที่ไม่เติมยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยอันตรกิริยาของยางกับซิลิกาทางกายภาพและเคมีเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนและพันธะโควาเลนต์ การเติมยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติมลดลง พบว่ายางคอมพาวนด์ที่มีค่า Payne effect ต่ำที่สุดเมื่อใช้ยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ 3 phr ในขณะที่ปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้น ทำให้ค่า Payne effect เพิ่มขึ้น อาจเกิดจากยาง ENR50 เกิดการเชื่อมโยงกันเอง (Wang *et al.*, 2016, Kaewsakul *et al.*, 2015)

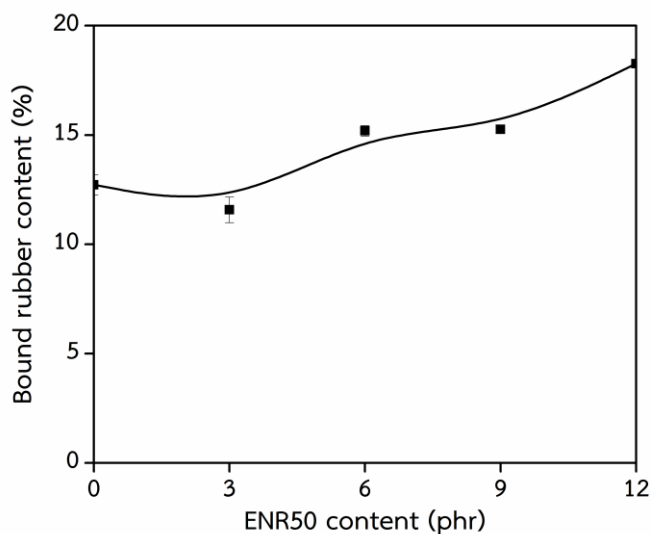


รูปที่ 4-25 อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (Payne effect) ของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

**d. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาต่อปริมาณบาวนด์รับเบอร์ (Bound rubber) ของยางคอมพาวนด์**

อันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมในยางคอมพาวนด์หาจากการทดสอบปริมาณบาวนด์รับเบอร์ แสดงดังรูปที่ 4-26 พบว่าปริมาณบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มีปริมาณยาง ENR50 ที่ 3 phr ลดลง 11.6% เมื่อเปรียบเทียบกับยางคอมพาวนด์ที่ไม่มียาง ENR50 ที่ 12.7% อย่างไรก็ตามปริมาณบาวนด์รับเบอร์คงที่ที่ 15% ที่ปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้น 6 และ 9 phr จากนั้นเพิ่มขึ้นเป็น 18.3% เมื่อปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้นถึง 12 phr เป็นผลเนื่องมาจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นของยางธรรมชาติกับซิลิกาเกิดทั้งพันธะไฮโดรเจนและพันธะของซิลิกาผ่านปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกซีในยาง ENR50





รูปที่ 4-26 ปริมาณบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ตารางที่ 4-15 ค่าบาวนด์รับเบอร์และค่าสมบัติเชิงกลพลวัตของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

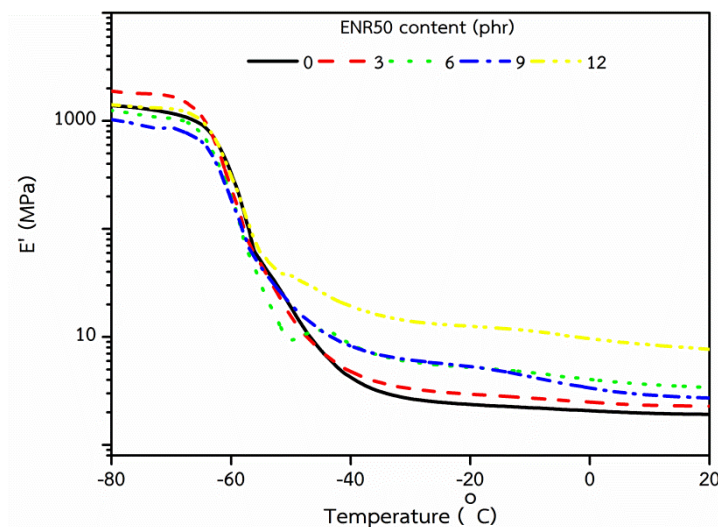
ENR50 content (phr)	Bound rubber content (%)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	at $\tan \delta$ peak
0	12.7 ± 0.5	-55.8	1.745
3	11.6 ± 1.6	-56.7	1.545
6	15.2 ± 0.2	-57.7	1.456
9	15.3 ± 1.1	-57.3	1.449
12	18.3 ± 0.2	-56.0	1.283

e. การศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis) ของยางวัลคาไนซ์

สมบัติเชิงกลพลวัตเป็นการทดสอบพฤติกรรมความเป็นวิสโคอีลาสติกของยางธรรมชาติคอมพอสิตจะแสดงค่ามอดุลัสสะสม (Storage modulus) ค่ามอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus) และค่าแทนเดลต้า ( $\tan \delta$ ) แสดงดังรูปที่ 4-27 ถึง 4-28 ซึ่งกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดุลัสสะสมกับอุณหภูมิแสดงดังรูปที่ 4-27 บ่งบอกถึงความแข็งแรงของอีลาสโตเมอร์ พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า -60 องศาเซลเซียสสายโซ่โมเลกุลของยางจะถูกแช่แข็งไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ส่งผลให้เกิดการเก็บพลังงานสูงทำให้ค่ามอดุลัส

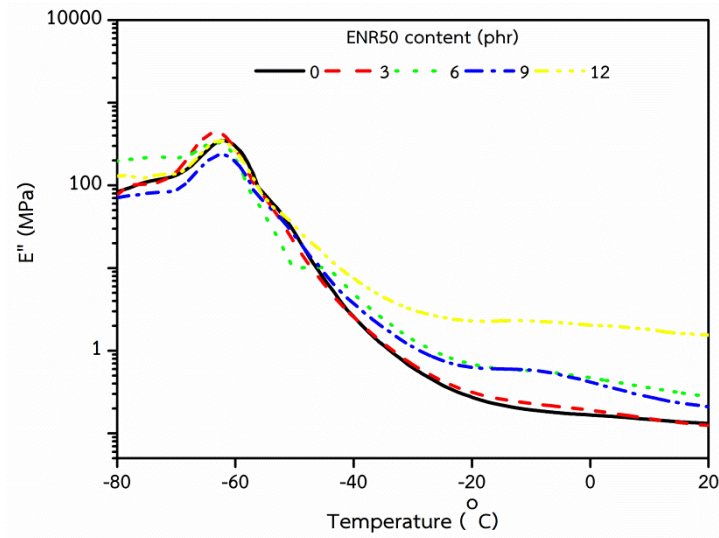
สะสมสูงและมีพฤติกรรมคล้ายแก้ว จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่ามอดุลัสสะสมจะลดลงเนื่องจากสายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้น สุดท้ายค่ามอดุลัสสะสมมีค่าคงที่และแสดงพฤติกรรมคล้ายยางที่สถานะนี้ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับสายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการเกี่ยวพันกัน (Thongsang *et al.*, 2012)

อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของยางวัลคาไนซ์แสดงดังรูปที่ 4-29 พบว่า ยางวัลคาไนซ์ที่มียาง ENR 50 ประมาณ 6 phr ปรากฏพีค  $\tan\delta$  สองพีคแสดงให้เห็นว่ายางวัลคาไนซ์เกิดการแยกเฟสระหว่างยางธรรมชาติกับยาง ENR50 โดยค่า  $T_g$  ของยาง ENR50 อยู่ที่อุณหภูมิ -20 ถึง 10 องศาเซลเซียส ในขณะที่ค่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติจะอยู่ที่อุณหภูมิ -55 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาความสูงของพีค พบว่าเมื่อปริมาณยาง ENR50 เพิ่มขึ้น ค่าความสูงของพีค  $\tan\delta$  ลดลง เพราะว่าการเคลื่อนที่ของโมเลกุลยางถูกขัดขวางเนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่อีพอกซีของยาง ENR50 ทำให้อุณหภูมิของซิลิกากระจายตัวในเมทริกซ์ดีขึ้น (Qu *et al.*, 2012) อย่างไรก็ตามค่า  $T_g$  ของยางวัลคาไนซ์ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ

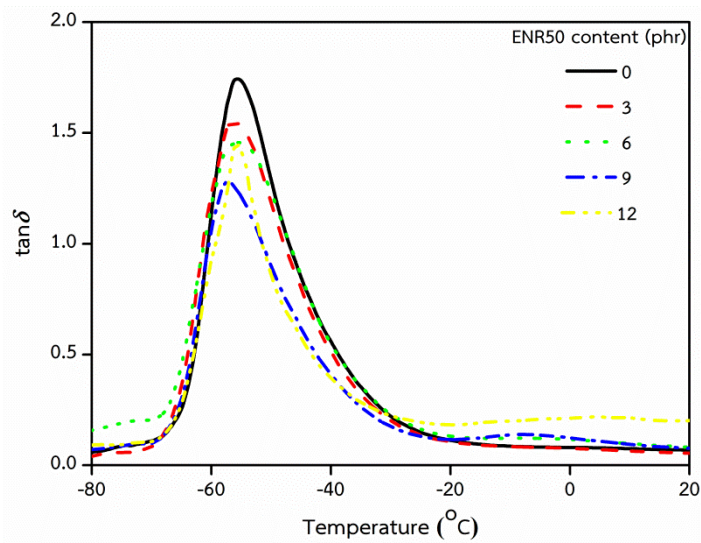


รูปที่ 4-27 ค่ามอดุลัสสะสมของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

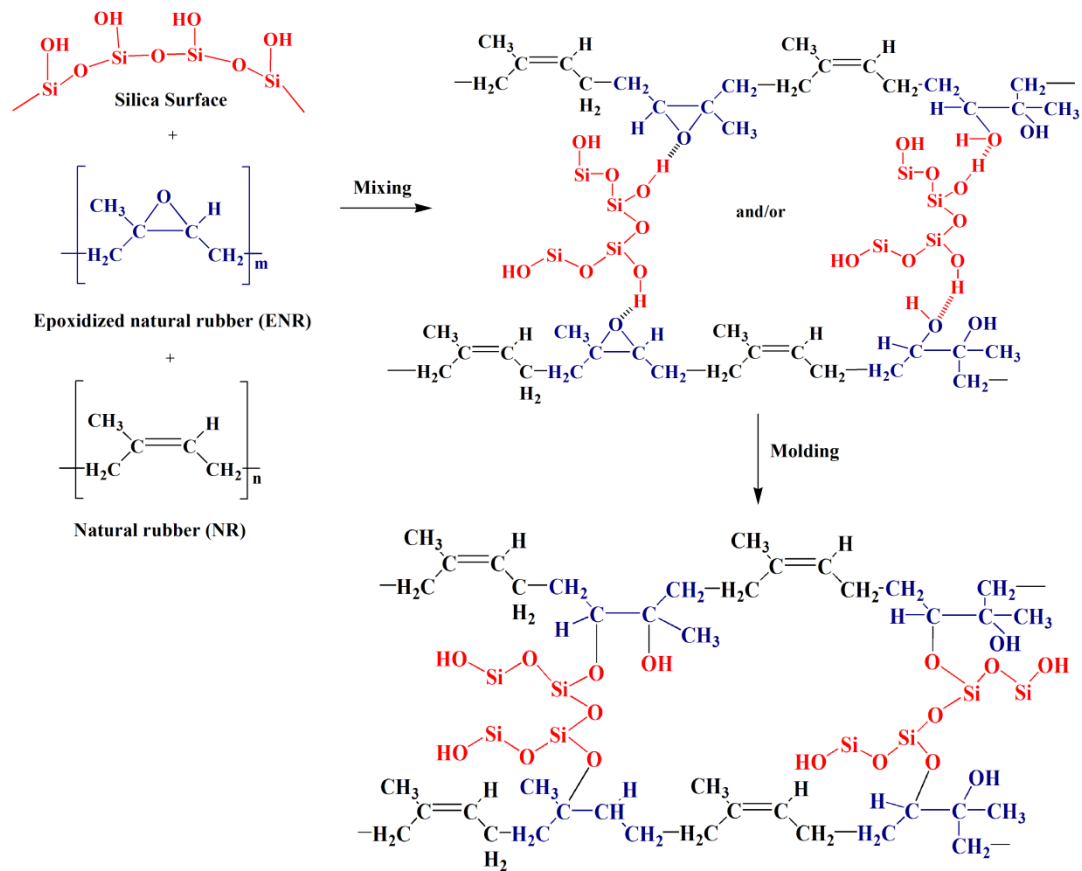




รูปที่ 4-28 ค่ามอดุลัสสูญหายของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา



รูปที่ 4-29 ค่าแทนเดลต้าของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา



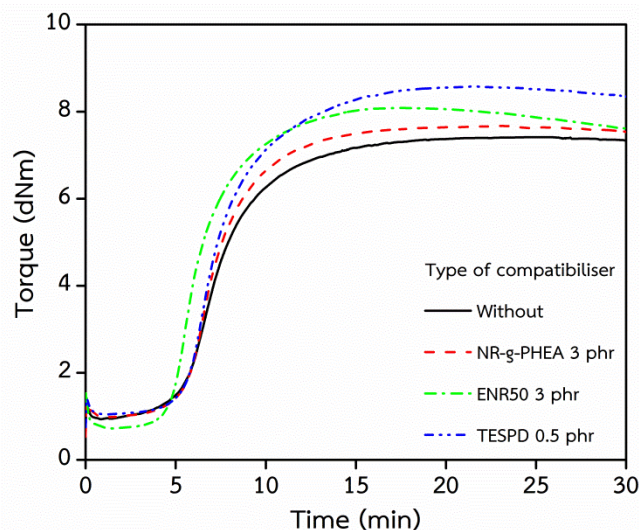
รูปที่ 4-30 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของยางวัลคาไนซ์ที่แปรปริมาณยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

#### 4.4 เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลน เป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์

##### a. การศึกษาอิทธิพลของผลการใช้ NR-g-PHEA ENR50 และไซเลนต่อลักษณะการคงรูป (Cure characteristics) ของยางคอมพาวนด์

ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์ ระยะเวลาสกอร์ช ( $T_{s2}$ ) ระยะเวลาคงรูป ( $T_{c90}$ ) และผลต่างของแรงบิด ( $M_H - M_L$ ) ของยางคอมพาวนด์ แสดงดังตารางที่ 4-16 และรูปที่ 4-31 จะเห็นว่ายางคอมพาวนด์ที่ใช้ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ให้ระยะเวลาสกอร์ชมากที่สุด รองลงมาคือ TESPd และยาง ENR50 ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลต (PHEA) เกิดพันธะไฮโดรเจนกับสารตัวเร่งหรือสารคงรูป (Xu SH *et al.*, 2012) แต่ลักษณะการคงรูปของยาง ENR50 จะเป็นแบบรีเวอร์ชัน เนื่องจากการสลายตัวของความร้อนของการเชื่อมโยงแบบซัลฟิดิกและอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไซลีนอลกับหมู่อีพอกซีของยาง ENR50

นอกจากนี้หมู่ฮีพอกซียังไปกระตุ้นหมู่พันธะคู่ของคาร์บอนทำให้เกิดปฏิกิริยาการคงรูปได้เร็วกว่า ส่งผลให้ระยะเวลาสกรอชน้อยที่สุด (Raksakri *et al.*, 2017; Chiu *et al.*, 2006)



รูปที่ 4-31 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์ที่เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์

ตารางที่ 4-16 ระยะเวลาสกรอช ( $t_{s2}$ ) ระยะเวลาการคงรูป ( $t_{90}$ ) ดัชนีการคงรูป (CRI) และแรงบิดสูงสุด ( $M_H-M_L$ ) ของยางคอมพาวด์ที่เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์

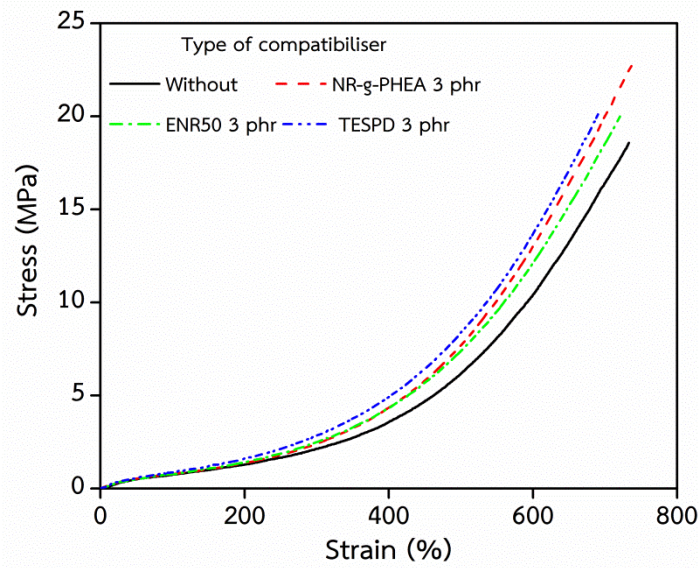
Compatibilizer	Loading (phr)	Cure characteristics					
		$M_L$ (dN.m)	$M_H$ (dN.m)	$t_{s2}$ (min)	$t_{90}$ (min)	$M_H-M_L$ (dN.m)	CRI ( $\text{min}^{-1}$ )
No	0	0.93	7.42	6.45	11.88	6.49	18.42
NR-g-PHEA	3	0.98	7.67	6.39	11.31	6.69	20.32
ENR50	3	0.72	8.11	5.44	10.44	7.39	20.00
TESPD	0.5	1.04	8.59	6.35	12.33	7.55	16.72

**b. การศึกษาอิทธิพลของการเปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์ต่อสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ของยางวัลคาไนซ์**

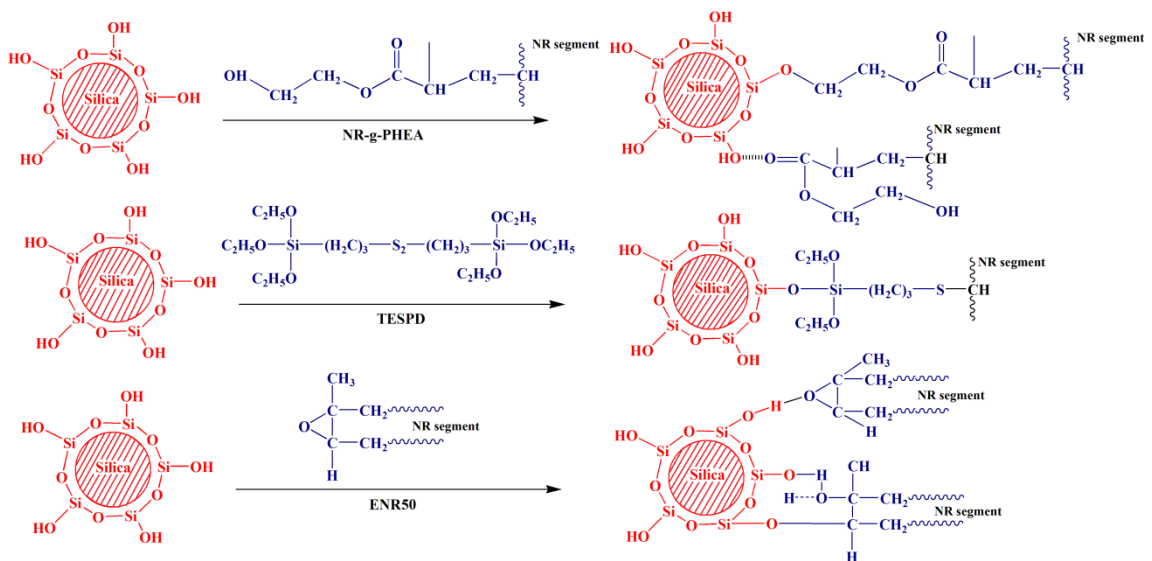
จากการศึกษาชนิดของสารเพิ่มความเข้ากันได้ทั้ง 3 ชนิด คือ NR-g-PHEA, ยาง ENR50 และไซเลน เพื่อเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกา พบว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้ 14.5% NR-g-PHEA ปริมาณ 3 phr ให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่า แสดงดังรูปที่ 4-32 และตารางที่ 4-17 แสดงให้เห็นว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าสูงสุด ที่ 23.2 MPa เมื่อเทียบกับยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ยาง ENR50 และไซเลนมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ 19.9 และ 22.3 MPa ตามลำดับ โดยยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ 3 phr ซึ่งเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด ที่ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ดีขึ้น เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซีที่โครงสร้างโมเลกุลของ PHEA ทำปฏิกิริยากับพื้นผิวซิลิกาส่งผลให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขี้วมากขึ้นและทำให้ซิลิกากระจายตัวในเมทริกซ์ได้ดี แต่อย่างไรก็ตามยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ไซเลนให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ใกล้เคียงกับยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA เพราะว่าไซเลนมีหมู่แอลคอกซีในโครงสร้างโมเลกุลที่มีหมู่ฟังก์ชัน 6 หมู่ ทำปฏิกิริยากับพื้นผิวซิลิกาผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและกำมะถันที่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของไซเลนเกิดปฏิกิริยากับพันธะคู่ของโครงสร้างยางธรรมชาติ (Dang *et al.*, 2011) นอกจากนี้ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ ENR50 ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำสุดเมื่อเทียบกับยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA และยาง ENR50 แต่ก็ยังมากกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ เพราะว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจนและพันธะโควาเลนต์ระหว่างวงแหวนของหมู่เอพอกซีและหมู่ไซลานอล ทำให้ผลของการเสริมแรงและการกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้น (Wang *et al.*, 2016)

ตารางที่ 4-17 สมบัติแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์

Compatibilizer	Loading (phr)	Properties			
		100% Mod (MPa)	300% Mod (MPa)	TS (MPa)	EB (%)
No	0	0.68 ± 0.03	1.90 ± 0.12	18.5 ± 0.70	730 ± 21
NR-g-PHEA	3	0.86 ± 0.01	3.10 ± 0.16	23.2 ± 0.90	727 ± 22
ENR50	3	0.80 ± 0.01	2.69 ± 0.11	19.9 ± 0.50	695 ± 18
TESPD	0.5	0.83 ± 0.02	2.64 ± 0.13	20.7 ± 0.69	681 ± 15



รูปที่ 4-32 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่เปรียบเทียบกับผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์



รูปที่ 4-33 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ (a) NR-g-PHEA (b) ยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และ (c) TESPD เป็นสารคู่ควบ

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 การศึกษาอิทธิพลของการสังเคราะห์และการวิเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์

##### 5.1.1 การศึกษาอิทธิพลของการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เหมาะสมต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงและเปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์กับพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ (NR-g-PHEA) การพอลิเมโรเซชันแบบรีดอกซ์ (Redox polymerization) ทำในสภาวะอิมัลชัน เป็นการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วด้วยพอลิ 2-ไฮดรอกซีเอทิลอะคริเลทมอนอเมอร์ (Poly 2-hydroxyethylacrylate monomer, PHEA) โดยใช้ควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide, CHP) และเตตระเอทิลีนเพนตะมิน (Tetraethylene pentamine, TEPA) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียม NR-g-PHEA คือ PHEA มอนอเมอร์ 5 phr อัตราส่วนของตัวริเริ่มปฏิกิริยา CHP/TEPA 0.25 phr อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เท่ากับ 14.5% เปอร์เซ็นต์ประสิทธิภาพการกราฟต์เท่ากับ 55.01% และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงมอนอเมอร์เท่ากับ 41.97% จากการยืนยันโครงสร้างทางเคมีของตัวอย่างยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR <sup>1</sup>H-NMR <sup>13</sup>C-NMR และ TEM ช่วยยืนยันกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC เมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์สูงขึ้น ค่า T<sub>g</sub> ของ NR-g-PHEA มีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณ PHEA เนื่องจาก NR มีค่า T<sub>g</sub> อยู่ที่อุณหภูมิเท่ากับ -67.6 องศาเซลเซียสและ PHEA มีค่า T<sub>g</sub> อยู่ที่อุณหภูมิ -12.3 องศาเซลเซียส และเมื่อศึกษาการเสื่อมสภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA จะเห็นว่า NR-g-PHEA มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้นตามเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ แสดงให้เห็นว่า PHEA ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้แก่ยางธรรมชาติ

#### 5.2 การศึกษาอิทธิพลของยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

##### 5.2.1 การศึกษาอิทธิพลการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ในส่วนนี้เป็นการนำเอา NR-g-PHEA มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างยางกับซิลิกาในยางคอมพอสิต ใช้ปริมาณ NR-g-PHEA คงที่ที่ 3 phr โดยทำการศึกษาผลของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่แตกต่างกันที่ 0, 6.5, 10.5 และ 14.5% ต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่

เตรียมได้ จากการศึกษาลักษณะการแปรเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA พบว่าเมื่อปริมาณเปอร์เซ็นต์การกราฟต์สูงขึ้น ระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาคงรูปมีค่าลดลงเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 10.5% แต่เมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นเป็น 14.5% พบว่า ค่าระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาคงรูปเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและผลต่างของแรงบิดยังเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ค่ามอดูลัสที่ 100% 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้น 26% 63% และ 25% ตามลำดับ ปริมาณบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางคอมพาวนด์ที่ไม่เติม NR-g-PHEA แต่อย่างไรก็ตามพิก  $\tan\delta$  จะลดลงตามเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่เพิ่มขึ้น และ พบว่า เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่ให้สมบัติที่ดีที่สุด คือ 14.5%

### 5.2.2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ในส่วนนี้เป็นการนำเอา NR-g-PHEA มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างยางกับซิลิกาในยางวัลคาไนซ์ มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ NR-g-PHEA คงที่ที่ 14.5% โดยทำการศึกษาลักษณะของปริมาณ NR-g-PHEA ที่แตกต่างกันที่ 0, 3, 6, 9 และ 12 phr ต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ จากการศึกษาลักษณะของการคงรูปของยางคอมพาวนด์ที่แปรปริมาณ NR-g-PHEA พบว่าลักษณะการคงรูปของยางที่ได้เป็นแบบรีเวอร์ชัน (Reversion) เมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น ทำให้ระยะเวลาสกอรัช ( $T_{s2}$ ) และระยะเวลาคงรูป ( $T_{c90}$ ) ลดลง ยางวัลคาไนซ์ที่มี NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ปริมาณ 3 phr ให้ค่ามอดูลัสที่ 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 3.10 เมกะปาสคาล และ 23.2 เมกะปาสคาล ตามลำดับ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 63% และ 25 ตามลำดับ และมีปริมาณบาวนด์รับเบอร์ของยางคอมพาวนด์ที่มีปริมาณ NR-g-PHEA ที่ 3 phr เพิ่มขึ้น 17.2% เมื่อเปรียบเทียบกับยางคอมพาวนด์ที่ไม่มี NR-g-PHEA ที่ 12.7% นอกจากนี้เมื่อปริมาณ NR-g-PHEA เพิ่มขึ้น ค่ามอดูลัสสะสมทุกช่วงอุณหภูมิมีค่าสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ไม่มีการเติม NR-g-PHEA ในขณะที่ค่า  $\tan\delta$  มีค่าลดลงเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยางที่แข็งแรงไปจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุล ปริมาณ NR-g-PHEA ที่เหมาะสมที่สุด คือ 3 phr

### 5.3 การนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxide natural rubber, ENR) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา

ในส่วนนี้เป็นการนำเอายาง ENR50 มาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างยางกับซิลิกาในยางวัลคาไนซ์ โดยทำการศึกษาลักษณะของปริมาณ ENR50 ที่แตกต่างกันที่ 0, 3, 6, 9 และ 12 phr ต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ จากการศึกษาลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์จะเป็นแบบรีเวอร์ชัน ระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาคงรูปลดลง แต่ผลต่างของแรงบิด

และดัชนีการคงรูปมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยาง ENR50 ที่เพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานต่อแรงดึง มอดูลัสที่ 100 และ 300% เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าระยะยืด ณ จุดขาดเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้ค่าดัชนีการเสริมแรงยังสอดคล้องกับผลต่างของแรงบิดและค่าปริมาณบาวนรับเบอร์ และความสูงของค่า  $\tan \delta$  ลดลง นอกจากนี้อันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางมีความแข็งแรงมากขึ้นสามารถยืนยันด้วยค่าเพนย์เอฟเฟคและค่าปริมาณบาวนรับเบอร์ที่ลดลง โดยปริมาณยาง ENR50 ที่ดีที่สุดที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ คือ 3 phr

#### 5.4 เปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และ ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลน เป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของวัลคาไนซ์

ในส่วนนี้เป็นการเปรียบเทียบผลการใช้ NR-g-PHEA และยาง ENR50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้กับการใช้ไซเลนเป็นสารคู่ควบ โดยทำการศึกษาปริมาณของ NR-g-PHEA และยาง ENR50 ที่ 3 phr แต่ใช้ไซเลนที่ 0.5 phr จะเห็นได้จากการศึกษาลักษณะการคงรูป ยางคอมพาวนด์ที่ใช้ NR-g-PHEA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะให้ระยะเวลาสกอรัชมากที่สุดรองลงมาคือ TESPd และยาง ENR50 นอกจากนี้จากการศึกษาสมบัติเชิงกลจะพบว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้ NR-g-PHEA จะให้มอดูลัสที่ 100% และ 300% และค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางวัลคาไนซ์สูตรอื่นๆ



### บรรณานุกรม

- พงษ์ธร แซ่อู่. 2550. การใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมในยาง. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง วารสาร เพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมไทย. 1, 30-38.
- พงษ์ธร แซ่อู่. 2550. สารเคมียาง. สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 86-92.
- พรชนก กังวীরนนท์. 2551. การเชื่อมขวางโมเลกุลยางธรรมชาติที่ถูกดัดแปลงเป็นยางคลอริเนตโดยใช้กรดซิลิกาเป็นสารเชื่อมขวาง. 46-48.
- พรพรรณ นิธิอุทัย. 2528. สารเคมีสำหรับยาง. คณะเทคโนโลยีและการจัดการ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 209-229.
- ปฎิมา บุตรชา ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์ และ ปวีณา ฆารไสว. 2551. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างเมทิลเมทาคริเลตกับยางธรรมชาติโดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน. KKU Science Journal. 13, 663-668.
- สุวดี ก้องพารากุล. 2556. เทคโนโลยีการดัดแปลงยางธรรมชาติและ การประยุกต์ใช้. KKU Science Journal. 41, 567-581.
- เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังสี. 2548. เอกสารคำสอน วิชาเทคโนโลยีน้ำยางและอิมัลชัน. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 32-35.
- Arayapranee, W., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. 2002. Synthesis of graft copolymers from natural rubber using cumene hydroperoxide redox initiator. Journal of Applied Polymer Science. 83, 2993-3001.
- Artchomphoo, J. and Saijan, D. 2014. The Effect of Modified Natural Rubber and Silane on Properties of Silica Filled Natural Rubber Composite. Journal of Applied Science Research. 9, 6032-6038.
- Cataldo, F. 2002. Preparation of silica-based rubber compounds without the use of a silane coupling agent through the Use of epoxidized natural rubber. Macromolecular Materials and Engineering. 287, 348-352.
- Chen, L., Jia, Z., Tang, Y., Wu, L., Luo, Y. and Jia, D. 2017. Novel functional silica nanoparticles for rubber vulcanization and reinforcement. Composites Science and Technology. 144, 11-17.
- Chern, C.S. 2006. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Progress in Polymer Science. 31, 443-486.

- Chiu, H.-T., Tsai, P.-A. and Cheng, T.-C. 2006. Study of rheological behavior and miscibility of epoxidized natural rubber modified neoprene. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 15, 81-87.
- Choi, S.-S., Nah, C. and Jo, B.-W. 2003. Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbon black: influence of cure accelerator content and filler dispersion. *Polymer International*, 52, 1382-1389.
- Choi, S.-S., Kim, I.-S. and Woo, C.-S. 2007. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica. *Journal of Applied Polymer Science*. 106, 2753-2758.
- Derouet, D., Intharapat, P., Tran, Q.N., Gohier, F. and Nakason, C. 2009. Graft copolymers of natural rubber and poly(dimethyl(acryloyloxymethyl) phosphonate) (NR-g-PDMAMP) or poly(dimethyl(methacryloyloxyethyl) phosphonate) (NR-g-PDMMEP) from photopolymerization in latex medium. *European Polymer Journal*. 45, 820-836.
- George, K.M., Varkey, J.K., Thomas, K.T. and Mathew, N.M. 2002. Epoxidized natural rubber as a reinforcement modified for silica-filled nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 85, 292-306.
- Hewitt, N.L. 2000. An introduction to silica fillers. Improvement of natural rubber properties by modification of silica surface using a continuous admicellar polymerization system. M.S. Thesis in Petrochemical Technology, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. 2002: 4.
- Hinchiranan, N., Wannako, P., Paosawatyanong, B. and Prasassarakich, P. 2013. 2, 2, 2-Trifluoroethyl methacrylate-graft-natural rubber: Synthesis and application as compatibilizer in natural rubber/fluoroelastomer blends. *Materials Chemistry and Physics*, 139, 689-698.
- Ismail, H., Ishiaku, U.S., Ishak, Z.A.M. and Freakley, P.K. 1997. The effects of a cationic surfactant (fatty diamine) and a commercial silane coupling agent on the properties of a silica filled natural rubber compound. *European Polymer Journal*. 33, 1-6.
- Jeon, B.J., Hah, H.J., Koo, S.M., Byung, J.J., Hoe, J.H. and Sang, M.K. 2002. Surface modification of silica particle with organoalkoxysilanes through two-step (acid-

- base) process in aqueous solution. *Journal of Ceramic Processing Research*. 3, 216-221.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. 2011. Glycidyl methacrylate grafted natural rubber: Synthesis, characterization, and mechanical property. *Journal of Applied Polymer Science*. 122, 3152-3159.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. 2012. Effect of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 125, 745-754.
- Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2012. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*. 85, 277-294.
- Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. and 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, 836-842.
- Kalkornsurapranee, E., Sahakaro, K., Kaesaman, A. and Nakason, C. 2009. From a laboratory to a pilot scale production of natural rubber grafted with PMMA. *Journal of Applied Polymer Science*. 114, 587-597.
- Kochthongrasamee, T., Prasassarakich, P. and Kiatkamjornwong, S. 2006. Effects of redox initiator on graft copolymerization of methyl methacrylate onto natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 101, 2587-2601.
- Kongparakul, S., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. 2008. Effect of grafted methyl methacrylate on the catalytic hydrogenation of natural rubber. *European Polymer Journal*. 44, 1915-1920.
- Kondo, H. 2007. Modified natural rubber of modified natural rubber latex, and rubber composition and pneumatic tire. US 2007 0010610 A1.
- Lee, D.-Y., Subramaniam, N., Fellows, C.M. and Gilbert, R.G. 2002. Structure-property relationships in modified natural rubber latexes grafted with methyl methacrylate and vinyl *neo*-decanoate. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 40, 809-822.

- Lin, T. and Guo, B. 2013. Curing of rubber via oxa-michael reaction toward significantly increase aging resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52, 18123-18130.
- Mathan, R.K. 1998. *Rubber Engineering*: Indian Rubber Insitute. India: Tata Mc Graw-Hil publishing Company Limited.
- Mark, J.E. 1994. Science and technology of rubber. Improvement of natural rubber properties by modification of silica surface using a continuous admicellar polymerization system. M.S. Thesis in Petrochemical Technology, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. 2002: 4.
- Mizote, N., Katakai, A. and Tamada, M. 2012. Surface modification of vulcanized rubber by radiation grafting, part 2: Improvement in performance of wiper rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 123, 2172-2176.
- Nakason, C., Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. 2004. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polymer Testing*. 23, 35-41.
- Nakason, C., Kaesaman, A., and Kiatkamjornwong, S. 2006. Dynamic vulcanization of natural rubber rubber/high-density polyethylene blend: effect of compatibilization, blend ratio and curing system. *Polymer Testing*, 25, 782-796.
- Nakason, C., Sasdipan, K. and Kaesaman, A. 2013. Novel natural rubber-g-N-(4-hydroxyphenyl) maleimide: synthesis and its preliminary blending products with polypropylene. *Iranian Polymer Journal*. 23, 1-12.
- Nampitch, T. and Buakaew, P. 2006. The effect of curing parameters on the mechanical properties of styrene-NR elastomers containing natural rubber-graft-polystyrene. *Kasetsart Journal*. 40 (Suppl.), 7-16.
- Nun-anan, P., Wisunthorn, S., Pichaiyut, S., Vennemann, N. and Nakason., C. 2018. Novel approach to determine non-rubber content in *Hevea brasiliensis* : Influence of clone variation on properties of un-vulcanized natural rubber. *Industrial Groups & Products*. 118, 38-47.
- Oliveira, P.C., Guimaraes, A., Cavaille, J-Y., Chazeau, L., Gilbert, R.G. and Santos, A.M. 2005. Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *European Polymer Journal*. 41, 1883-1892.

- Ou, Y.-C., Yu, Z.Z., Vidal, A. and Donnet, J.B. 1996. Effects of alkylation of silica on interfacial interaction and molecule motions between silica and rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. 59, 1321-1328.
- Oug, H.-L., Akil, H.M. and Mohd Ishak, Z.A. (2011). Surface-Activated Nanosilica Treated with Silane Coupling Agent/Polypropylene Composites: Mechanical, Morphological, and Thermal studies. *Polymer Composites*. 32, 1568-1583.
- Pattanawanidchai, S., Saeoui, P. and Sirisinha, C. 2005. Influence of precipitated silica on dynamic mechanical properties and resistance to oil and thermal aging in CPE/NR blends. 96, 2218-2224.
- Pille-Wolf, W. and Deshpande, A. 2012. Tires and tread formed from phenol-aromatic-terpene resin. US8637606B2.
- Promdum, Y., Klinpituksa, P. and Ruamcharoen, J. 2009. Grafting copolymerization of natural rubber with 2-hydroxyethyl methacrylate for plywood adhesion improvement. *Songlanakarin Journal of Science and Technology*, 31, 453-457.
- Poompradup, S., Thirakulrati, M. and Prasassarakich, P. 2014. In situ generated silica in natural rubber latex via sol-gel technique and properties of the silica rubber composites. *Materials Chemistry and Physics*. 144, 122-131.
- Qu, L., Yu, G., Wang, L., Li, C., Zhao, Q. and Li, Jing. 2012. Effect of filler-elastomer interactions on the mechanical and nonlinear viscoelastic behaviors of chemically modified silica-reinforced solution-polymerized styrene butadiene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 126, 116-126.
- Raksaksi, L., Chuayjuljit, S., Chaiwutthinan, P. and Boonmahitthisud, A. 2017. Use of TBzTD as nancarcinogenic accelerator for ENR/SiO<sub>2</sub> nanocomposites: cured characteristics, mechanical properties, thermal behaviors, and oil resistance. *International Journal of Polymer Science*. 1-11.
- Rattanasom, N., Saowapark, T. and Deeprasertkul, C. 2007. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler. *Polymer Testing*. 26, 369-377.
- Riyajan, S.-A. and Sukhlaaied, W. 2013. Effect of chitosan content on gel content of epoxized natural rubber grafted with chitosan in latex form. *Materials Science and Engineering: C*. 33, 1041-1047.

- Saramolee, P., Sahakaro, K., Lopattananon, N., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2016. Compatibilisation of silica-filled natural rubber compounds by functionalised low molecular weight polymer. *Journal of Rubber Research*. 19, 28-42.
- Sarkawi, S.S., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2014. Elucidation of filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber by TEM network visualization. 54, 118-127.
- Sengloyluan, K., Sahakaro, K. and Noordermeer, J.W.M. 2013. Silica-reinforced natural rubber compounds compatibilized through the use of epoxide functional groups and TESPT combination. *Advanced Materials Research*. 844, 272-275.
- Sengloyluan, K., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2014. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber. *European Polymer Journal*. 51, 69-79.
- Sengloyluan, K., Sahakaro, K., Dierkes, W.K. and Noordermeer, J.W.M. 2017. Silane grafted natural rubber and its compatibilization effects on silica-reinforced rubber tire compounds. *Express Polymer Letters*. 12, 1003-1022.
- Schneider, M., Pith, T. and Lambla, M. 1996. Preparation and Morphological Characterization of Two- and Three-Component Natural Rubber-Based Latex Particles. *Journal of Applied Polymer Science*. 62, 273-290.
- Srivastava, V.K., Basak, G.C., Maiti, M. and Jasra, R.V. 2017. Synthesis and utilization of epoxidized polybutadiene rubber as an alternate compatibilizer in green-tire composites. *International Journal of Industrial Chemistry*. 8, 411-424.
- Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., Sonmez, M., Georgescu, M. and Nituica, M.-V. 2016. Influence of crosslinking method on the properties of natural rubber mixtures. *International Conference on Advanced Materials and Systems*.
- Tanaka, Y., Ichikawa, N., Sakaki, T., Hioki, Y. and Hayashi, M. 2004. Modified natural rubber. US6797783B1.
- Thongsang, S., Vorakharn, W., Wimolmala, E. and Sombatsompop, N. 2012. Dynamic mechanical analysis and tribological properties of NR vulcanizates with fly ash/precipitated silica hybrid filler. *Tribology International*. 53, 134-141.

- Valentin, J.L., Posadas, P., Marcos-Fernandez, A., Ibarra, L. and Rodriguez, A. Effect of a fatty amine on processing and physical properties of SBR compounds filled with silane-silica particles. *Journal of Applied Polymer Science*. 99, 3222-3229.
- Wang, Y., Liao, L., Zhong, J., He, D., Xu, K., Yang, C. and Peng, Z. 2016. The behavior of natural rubber-epoxidized natural rubber silica composites based on wet masterbatch technique. *Journal of Applied Polymer Science*. 133, 43571-43579.
- Wongthong, P., Nakason, C., Pan, Q., Rempel, G. and Kiatkamjornwong, S. 2013. Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride. *European Polymer Journal*. 49, 4035-4046.
- Wu, G., Gu, J. and Zhao, X. 2007. Preparation and dynamic mechanical properties of polyurethane-modified epoxy composites filled with functionalized fly ash particulates. *Journal of Applied Polymer Science*. 105, 1118-1126.
- Yan, H., Sun, K., Zhang, Y., Zhang, Y. and Fan, Y. 2004. Effects of silane coupling agents on vulcanization characteristics of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 1511-1518.
- Yap, K. S., Teo, L.P., Sim, L.N., Majid, S.R. and Arof, A.K. 2012. Investigation on dielectric relaxation of PMMA-grafted natural rubber incorporated with  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . *Physica B: Condensed Matter*. 407, 2421-2428.
- Yoo, B.R., Han, J.S., Jung, D.E. and Janghyun, Y.O.O. 2012. Functional reinforcing filler and method of preparing the same. US 8 149 458 B2.
- Xu, T., Jia, Z., Luo, Y., Jia, D. and Peng, Z. 2014. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites. *Applied Surface Science*, 328, 306-313.
- Xu, S.H., Gu, J., Luo, Y.F. and Jia, D.M. 2012. Effects of partial replacement of silica with surface modified nanocrystalline cellulose on properties of natural rubber. *Express Polymer Letters*. 6, 14-25.
- Zhang, C., Wang, W., Huang, Y., Pan, Y., Jiang, L., Dan, Y. and Luo, Y. 2013. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. 45, 198-205.

Zhang, C., Tang, Z., Guo, B. and Zhang, L. 2018. Significantly improved rubber-silica interface via subtly controlling surface chemistry of silica. *Composites Science and Technology*. 156, 70-77.



ภาคผนวก

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาววิศรา บรภาค		
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5740320205		
วุฒิการศึกษา			
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา	
วิทยาศาสตร์บัณฑิต	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2557	

### ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

1. ทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2559 รหัสโครงการ SIT590171C มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
2. ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2559 มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
3. ทุนสนับสนุนค่าธรรมเนียมการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี
4. ทุนสนับสนุนการเดินทางไปนำเสนอผลงานวิจัย ประจำปีงบประมาณ 2561 มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี

### ตำแหน่งและสถานที่ทำงาน

นักวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาเทคโนโลยีอุตสาหกรรมยาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี

### การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

วิศรา บรภาค ณรงค์ เชื่องชยะพันธุ์ สกฤรัตน์ พิชัยยุทธ์ และ วรรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์. 2562. ผลของปริมาณซิลิกาต่อสมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาที่มียางธรรมชาติอ็อกไซด์เป็นสารเพิ่มความสามารในการเข้ากัน. การประชุมวิชาการระดับชาติวลัยลักษณ์วิจัย ครั้งที่ 11. มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์, นครศรีธรรมราช, 27-28 มีนาคม 2562, 1-8.