

การเตรียมนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต/ซิลิกาผสมเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์โคพอลิเมอร์อิมัลชัน

นางสาวศุภรัตน์ บุญฤทธิผล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF NANOCOMPOSITE LATEX OF POLY(METHYL METHACRYLATE)/SILICA  
BLENDED WITH ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER EMULSION

Miss Suparat Boonlittipon

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



ศุภรัตน์ บุญฤทธิผล : การเตรียมนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต/ซิลิกาผสมเอทิลีนไวน์ลแอซีเตตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน. (PREPARATION OF NANOCOMPOSITE LATEX OF POLY(METHYL METHACRYLATE)/SILICA BLENDED WITH ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER EMULSION).

อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ร.ศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม :  
อ. ดร. สุจาริณี คชวัฒน์, 78 หน้า.

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมพอสิต โดยการผสมนาโนเลเทกซ์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลตและซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลตกับอิมัลชันของเอทิลีนไวน์ลแอซีเตต (อีวีเอ) โคพอลิเมอร์ ในงานวิจัยนี้นาโนเลเทกซ์ได้ถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอินซิทิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันของเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ร่วมกับอนุภาคระดับนาโนของซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วยสารคู่ควบ 3-เมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิเลน โครงสร้างจุลภาคของนาโนคอมพอสิตที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นแบบคอร์-เชลล์ และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 33 นาโนเมตร เมื่อนำนาโนเลเทกซ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ไปผสมกับอีวีเอในอัตราส่วนต่างๆ และผ่านกระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีอัดแบบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาที พบว่า ชิ้นงานที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักแห้งระหว่างพอลิเมทาคริเลต/อีวีเอ ที่อัตราส่วน 50/50 มีความทนแรงดึงสูงสุด คือ 11.8 เมกะปาสคัล ในขณะที่ชิ้นงานอัตราส่วน 40/60 มีเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดสูงสุด คือ 86.6 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามการเติมนาโนซิลิกาในระบบไม่ส่งผลต่อการพัฒนาสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นงาน

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

ลายมือชื่อ.....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา 2551

ลายมือชื่อ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

# # 5072610023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY  
 KEYWORDS : DIFFERENTIAL MICROEMULSION POLYMERIZATION/ PMMA/ SILICA/  
 NANOCOMPOSITE/ EVA

SUPARAT BOONLITTIPON : PREPARATION OF NANOCOMPOSITE LATEX OF  
 POLY(METHYL METHACRYLATE)/SILICA BLENDED WITH ETHYLENE VINYL  
 ACETATE COPOLYMER EMULSION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF.  
 SAOWAROJ CHUAYJULJIT, THESIS CO-ADVISOR : SUJARINEE  
 KOCHAWATTANA Ph.D, 78 pp.

The objective of this research is to study mechanical and thermal properties of nanocomposites. The study included blending of nanolatex of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and PMMA-encapsulated silica with ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer emulsion. The nanolatex was synthesized by *in situ* differential microemulsion polymerization of methyl methacrylate monomer in the presence of nanosized silica pretreated with 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane coupling agent. The transmission electron microscopy (TEM) showed that synthesized nanocomposites had 'core-shell' structure with diameter 33 nm. The synthesized nanocomposites were blended with EVA at various compositions. The blends were then formed by pressing at 140°C for 50 sec. It was found that the specimens having blend ratio of PMMA/EVA = 50/50 exhibited the highest tensile strength of 11.8 MPa whereas the highest elongation at break of 86.6 % was obtained on specimens having blend ratio of 40/60. However, addition of nanosilica in this system had no significant effect on mechanical properties and thermal stabilities of the latex nanocomposites.

Department : Materials Science

Student's signature.....

Field of study : Applied Polymer Science and Textile Technology

Advisor's signature.....

Academic year : 2008

Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์ได้ด้วยความกรุณาของท่าน ผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่านคือ รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร. สุจาริณี ศขวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ปัญหาและแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์ยิ่งขึ้น และขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ศิริธน์ว์ เจียมศิริเลิศ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร. ชัยวัฒน์ นรگانต์กร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

นอกจากนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณหน่วยงานต่างๆ และผู้ทรงคุณวุฒิทุกท่านที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี การทดสอบ และทุนสนับสนุนงานวิจัย ดังรายนามต่อไปนี้

1. บริษัท ไทย เอ็มเอ็มเอ จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (MMA)
2. บริษัท อีเทอร์นอล เรซิน จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์เอทิลีนไวเนลแอสซีเทตโคพอลิเมอร์ อีมีลชัน (EVA)
3. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์วิทยาลัย
4. ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. ศูนย์ความเป็นเลิศด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการวิจัย

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ผู้วิจัย และพี่ๆเพื่อนๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์วิทยาลัย สำหรับความช่วยเหลือและความปรารถนาดีแก่ผู้วิจัย จนสามารถสร้างสรรควิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 พอลิเมทิลเมทาคริเลต [poly(methyl methacrylate), PMMA].....	3
2.1.1 การเตรียมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์.....	4
2.1.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization).....	4
2.1.3 สมบัติและการใช้งาน (Properties and applications).....	5
2.2 เอทิลีนไวนิลแอสีเตตโคพอลิเมอร์ (Ethylene vinyl acetate copolymer, EVA).....	5
2.3 ซิลิกา (Silica).....	8
2.3.1 ซิลิกาธรรมชาติหรือซิลิกาชนิดบด (Ground silica).....	9
2.3.2. ซิลิกาชนิดสังเคราะห์ (Synthetic silica).....	9
2.4 สารคู่ควบ (Coupling agents).....	10
2.4.1 การปรับปรุงการยึดเกาะของสารเริ่มแรงกับพอลิเมอร์ด้วย การใช้สารคู่ควบ.....	11
2.4.2 ซิลาน (Silanes).....	12
2.5 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization).....	13
2.6 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization).....	17
2.7 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน	

	หน้า
(Differential microemulsion polymerization).....	18
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
3. วิธีการทดลอง.....	24
3.1 สารเคมีที่ใช้.....	24
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	25
3.3 วิธีการทดลอง.....	26
3.3.1 การสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของ PMMA.....	26
3.3.2 การแยก PMMA ออกจากนาโนเลเทกซ์.....	27
3.3.3 การปรับปรุงผิวอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลีน.....	28
3.3.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวอนุภาคนาโนซิลิกาที่ปรับปรุง ด้วยสารคู่ควบซิลีน.....	28
3.3.5 การสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้ม ด้วย PMMA.....	29
3.3.6 การแยก PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ออกจาก นาโนเลเทกซ์.....	30
3.3.7 การวิเคราะห์นาโนเลเทกซ์.....	31
3.3.7.1 เปอร์เซ็นต์ผลได้ (% yield).....	31
3.3.7.2 ขนาดอนุภาค.....	32
3.3.7.3 สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA.....	33
3.3.8 วิเคราะห์หาอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของ EVA.....	33
3.3.9 การเตรียมนาโนคอมพอสิตของ SiO <sub>2</sub> /PMMA/EVA.....	34
3.3.10 การวิเคราะห์และทดสอบนาโนคอมพอสิตของ SiO <sub>2</sub> /PMMA/EVA.....	36
3.3.10.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile properties).....	36
3.3.10.2 สัณฐานวิทยา (Morphology).....	36
3.3.10.3 วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของ วัสดุนาโนคอมพอสิต.....	37
3.3.10.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของวัสดุนาโนคอมพอสิต.....	38



4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	39
4.1 ลักษณะนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ ของซิลิกา/PMMA.....	39
4.2 ร้อยละผลได้ (% yield) และขนาดอนุภาคในนาโนเลเทกซ์.....	39
4.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของซิลิกา และซิลิกาที่ถูกเตรียมผิวด้วย MPTMS, PMMA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ด้วยเทคนิค FTIR.....	40
4.4 สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของ PMMA และนาโนคอมพอสิตของ ซิลิกา/PMMA ที่ตรวจสอบด้วยด้วยเทคนิค TEM.....	44
4.5 การวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของ EVA ด้วยเทคนิค DSC.....	45
4.6 สมบัติทางกายภาพของวัสดุนาโนคอมพอสิต.....	45
4.6.1 สมบัติความทนแรงดึงของวัสดุนาโนคอมพอสิต.....	45
4.6.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของ PMMA ผสม EVA และนาโน คอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ด้วยเทคนิค SEM.....	48
4.6.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ PMMA ผสม EVA และนาโน คอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ด้วยเทคนิค TGA.....	49
4.6.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของของ PMMA ผสม EVA และนาโน คอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ด้วยเทคนิค DMA.....	51
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	56
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	56
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	57
รายการอ้างอิง.....	58
ภาคผนวก.....	61
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	78

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 สมบัติของเอทิลีนไวไวนิลแอสีเทตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน.....	24
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์นาโนเลเทกซ์.....	29
ตารางที่ 3.3 ปริมาณของสารที่ใช้ในการเตรียมนาโนคอมพอสิตของ SiO <sub>2</sub> /PMMA/EVA.....	35
ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้และขนาดอนุภาคของ PMMA และนาโนคอมพอสิต ของ SiO <sub>2</sub> /PMMA.....	40
ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ PMMA, ซิลิกา และ MPTMS.....	41
ตารางที่ 4.3 คุณสมบัติการสลายตัวและน้ำหนักที่หายไปของ PMMA ผสม EVA และ นาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA.....	50

## สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 กระบวนการเตรียมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์.....	4
รูปที่ 2.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต.....	5
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของ EVA.....	6
รูปที่ 2.4 หมู่ฟังก์ชันซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกา.....	8
รูปที่ 2.5 การยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์กับสารเสริมแรงโดยการใช้สารคู่ควบ.....	11
รูปที่ 2.6 สัณฐานวิทยาของอิพอกซีเรซินที่เติมซิลิกา.....	13
รูปที่ 2.7 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	14
รูปที่ 2.8 องค์ประกอบของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน.....	15
รูปที่ 2.9 กลไกการเกิด PMMA ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียล ไมโครอิมัลชัน.....	18
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์.....	19
รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของ PMMA.....	20
รูปที่ 2.12 สัณฐานวิทยาของอนุภาคคอมพอลสิต.....	21
รูปที่ 2.13 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่แตกหักด้วยการดึง.....	22
รูปที่ 2.14 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่แตกหักของ PMMA, PMMA/EVA ที่ผสมด้วย กระบวนการแบบหลอมเหลว, PMMA/EVA-g-SA ที่ผสมด้วย กระบวนการแบบสารละลาย และ PMMA/EVA blend ที่ผสมด้วยกระบวนการแบบสารละลาย.....	23
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของ PMMA.....	26
รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ ของ PMMA.....	27
รูปที่ 3.3 การล้างและกรองอนุภาคระดับนาโนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ.....	28
รูปที่ 3.4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการตกตะกอนและกรอง.....	28
รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer.....	29
รูปที่ 3.6 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และ ซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA.....	30
รูปที่ 3.7 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX.....	32
รูปที่ 3.8 เครื่อง Transmission Electron Microscope รุ่น JEOL JEM-2100.....	33
รูปที่ 3.9 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry ยี่ห้อ METTLER รุ่น DSC 822.....	34
รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอลสิตของ SiO <sub>2</sub> /PMMA/EVA.....	34
รูปที่ 3.11 เครื่องอัดแบบ (compression molding) ของบริษัท LAB TECH จำกัด.....	35

รูปที่ 3.12 เครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LF PLUS.....	36
รูปที่ 3.13 เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JEOL JSM-5410LV .....	37
รูปที่ 3.14 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 <sup>e</sup> .....	37
รูปที่ 3.15 เครื่อง Dynamic mechanical analysis รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851 <sup>e</sup> .....	38
รูปที่ 4.1 นาโนเลเทกซ์ของ PMMA และนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของ SiO <sub>2</sub> /PMMA.....	39
รูปที่ 4.2 FT-IR สเปกตรัมของซิลิกาและซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วย MPTMS.....	41
รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของ PMMA.....	43
รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA และ 4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA.....	43
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของ PMMA, 0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA นาโนคอมพอสิตและ 4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA นาโนคอมพอสิต.....	44
รูปที่ 4.6 DSC เทอร์โมแกรมของ EVA.....	45
รูปที่ 4.7 ความทนแรงดึงของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิต ของ SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	46
รูปที่ 4.8 เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาด ของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิต ของ SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	47
รูปที่ 4.9 ยั้งสัมคดูลัสของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิต ของ SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	48
รูปที่ 4.10 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมและนาโนคอมพอสิต ของ SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	49
รูปที่ 4.11 Storage modulus ของ PMMA ผสม EVA.....	52
รูปที่ 4.12 Tan δ ของ PMMA ผสม EVA.....	52
รูปที่ 4.13 Storage modulus นาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	53
รูปที่ 4.14 Tan δ นาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	54
รูปที่ 4.15 Storage modulus นาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	55
รูปที่ 4.16 Tan δ นาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA ผสม EVA.....	55

# บทที่ 1

## บทนำ

พอลิเมทิลเมทาคริเลต (polymethyl methacrylate, PMMA) เป็นเทอร์โมพลาสติกอสัญฐาน (amorphous thermoplastic) ที่มีสมบัติแข็งและเปราะ มีความโปร่งใสคล้ายแก้ว ซึ่งการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพื่อให้มีความเหนียวเพิ่มขึ้น อาจทำได้โดยการผสมกับเอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์ (ethylene vinyl acetate copolymer, EVA) ซึ่งนอกจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงแล้ว ยังมีดัชนีการหักเหของแสง (refractive index) ใกล้เคียงกับ PMMA นอกจากนี้การนำพอลิเมทิลเมทาคริเลตมาทำเป็นวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยวิธีการที่เหมาะสมอาจช่วยปรับปรุงทั้งสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ได้อีกด้วย ดังนั้น การศึกษาเพื่อพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของ PMMA อาจทำได้โดยการนำนาโนเทคโนโลยีเข้ามาช่วย ซึ่งการใช้ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรกำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์นาโนคอมพอสิตด้วยการใช้ในปริมาณที่ต่ำมาก จึงมีผลทำให้ความหนาแน่นของผลิตภัณฑ์ไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก อย่างไรก็ตาม การที่ซิลิกามีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรจะทำให้มีพื้นที่ผิวสูงมาก และมีผลทำให้อนุภาคของซิลิกาจับตัวเป็นกลุ่มก้อนได้ง่าย การกระจายตัวในพอลิเมอร์ทำได้ยาก ซึ่งจะมีผลทำให้ประสิทธิภาพการเป็นสารเสริมแรงลดลง แนวทางในการแก้ปัญหาดังกล่าว คือ การห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาเหล่านี้ด้วย PMMA ก่อนที่จะนำไปผสมกับ EVA ซึ่งการห่อหุ้มซิลิกาด้วยพอลิเมอร์ เช่น PMMA นอกจากจะช่วยเพิ่มการกระจายตัวและความสามารถในการเข้ารวมตัวกับพอลิเมอร์แล้ว ยังเพิ่มเสถียรภาพของซิลิกา และลดความเป็นพิษของสารอนินทรีย์อีกด้วย

โดยงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียมนาโนคอมพอสิตเลเททซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบ 'อินซิตู' ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (*in situ* differential microemulsion polymerization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีข้อดีหลายประการต่างจากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) และไมโครอิมัลชัน microemulsion polymerization) ที่ใช้กันทั่วไป กล่าวคือ พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร (ประมาณ 20 นาโนเมตร) และใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่น้อยกว่ามาก ซึ่งการใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณสูงจะไม่นิยมในทางอุตสาหกรรม เพราะมีราคาแพง และมีผลทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ต่ำลง รวมทั้งการกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากระบบเมื่อการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลงทำได้ยาก ตลอดจนกระบวนการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยากซับซ้อนมากนัก ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้ คือ ภายในระบบประกอบด้วยตัวกลาง (น้ำ) สารลดแรงตึงผิว และสารเริ่ม

ปฏิกิริยา (initiator) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงอุณหภูมิที่สามารถเกิดพอลิเมอร์ได้แล้ว จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงไปในระบบที่ละหยดด้วยระยะเวลาอันสั้น ซึ่งวิธีนี้สามารถคงอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิว/มอนอเมอร์ให้สูงได้เป็นเวลานาน จึงทำให้เทคนิคนี้ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่ำกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติ (critical micelle concentration, CMC) นอกจากนี้ยังทำให้สามารถควบคุมขนาดอนุภาคของ PMMA ได้ง่ายกว่าด้วย อย่างไรก็ตาม ก่อนทำการห่อหุ้มอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วย PMMA จำเป็นต้องดัดแปรผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบซิลิโคน (silane coupling agent) ก่อน เพื่อให้หมู่ซิลานอลบนอนุภาคของซิลิกาทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบซิลิโคนผ่านพันธะโคเวเลนต์ของ O-Si ทำให้เกิดพันธะคู่บนผิวของซิลิกาและสามารถเป็นโคมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์เกิดเป็น PMMA ปกคลุมบนอนุภาคของซิลิกา แล้วจึงนำนาโนคอมพอสิตเลทเท็กซ์ที่เตรียมได้ไปผสมกับอิมัลชันของ EVA เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงสมบัติของ PMMA ด้วยการทดสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical properties) สมบัติทางความร้อน และ สัณฐานวิทยาของชิ้นงานที่เตรียมได้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 พอลิเมทิลเมทาคริเลต [poly(methyl methacrylate), PMMA] [1, 2]

พอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) เป็นเทอร์โมพลาสติกอสถุฐานที่มีความโปร่งใส ไม่มีสี แข็งและเปราะ PMMA หรือที่เรียกว่า 'อะคริลิก' (acrylic) เป็นพลาสติกที่ถูกใช้งานอย่างแพร่หลาย ด้วยสมบัติเด่นด้านความใส และความทนต่อสภาวะแวดล้อมดีเยี่ยม PMMA ถูกพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1930 ที่ประเทศอังกฤษ และเริ่มผลิตพอลิเมออร์นี้ในเชิงการค้าตั้งแต่ปี ค.ศ. 1934 ผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก PMMA ได้เข้ามามีบทบาทต่อชีวิตประจำวันมากขึ้น โดยใช้ได้ทั้งงานฉีดแบบ (injection molding) และงานอัดรีด (extrusion) ชิ้นงานที่เห็นทั่วไป ได้แก่ ฝาครอบไฟรถยนต์ เครื่องใช้ไฟฟ้า โคมไฟ ก๊อคน้ำคริสตัล และเครื่องใช้ในครัวเรือน เป็นต้น

พลาสติกใสที่ใช้กันแพร่หลายมีเพียง 4-5 ชนิด ซึ่งได้แก่ พอลิสไตรีน (polystyrene, PS) สไตรีนอะคริไโนไตรลโคพอลิเมอร์ (styrene acrylonitrile copolymer, SAN) พอลิคาร์บอเนต (polycarbonate, PC) พอลิไวนิลคลอไรด์ หรือพีวีซี [poly(vinyl chloride), PVC] และ PMMA

สมบัติของ PMMA เทียบกับพลาสติกใสอื่นๆ มีดังนี้ :

ความใส : แสงส่องผ่าน PMMA ได้สูงสุดถึง 92% ขณะที่พลาสติกอื่นๆ แสงส่องผ่านได้ต่ำกว่า ที่รองลงมา ได้แก่ SAN, PC, PS และ PVC ตามลำดับ ดังนั้น งานที่ต้องการความใสเป็นพิเศษจึงมักใช้ PMMA

การทนต่อสภาวะแวดล้อม : PMMA ทนต่อสภาวะแวดล้อมได้ดี โดยเฉพาะต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต รองลงมา ได้แก่ SAN, PC, PS และ PVC ตามลำดับ จึงเหมาะกับงานกลางแจ้งอีกด้วย เช่น ผลิตภัณฑ์ประเภทไฟรถยนต์ เป็นต้น

การทนความร้อน : PMMA ทนความร้อนได้สูงเมื่อเทียบกับ PS, SAN และ PVC แต่ทนได้น้อยกว่า PC ใช้ทำไฟรถยนต์ และฝาครอบไฟ เป็นต้น

การทนต่อสารเคมี : PMMA ทนสารเคมีได้ดีเมื่อเทียบกับ SAN, PS และ PC

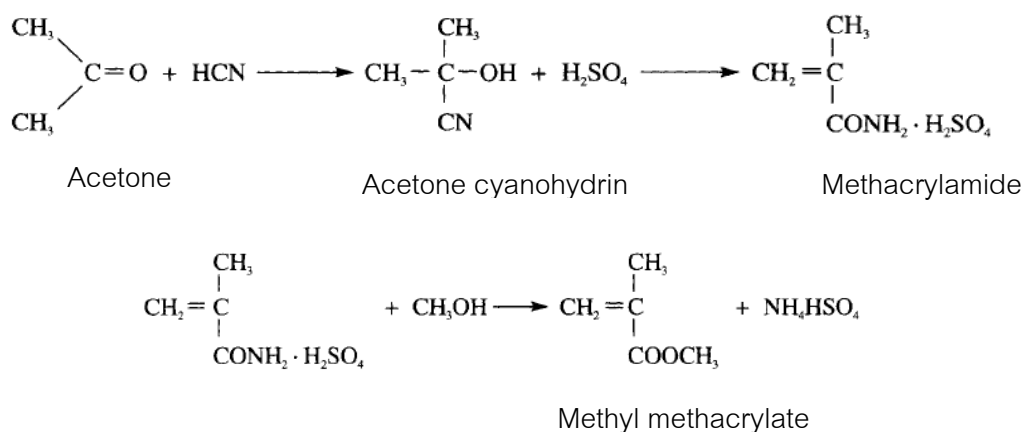
การทนต่อการขีดขูด : PMMA ทนการขีดขูดได้ดีกว่า PS, SAN และ PC ดังนั้น ชิ้นงานที่ทำจาก PMMA จึงดูสวยงาม ไม่พบปัญหารอยขีดข่วน

นอกจากนี้ ชิ้นงานที่ทำจาก PMMA ยังมีความงามเป็นเลิศ ปัจจุบันการใช้ PMMA ในประเทศไทยมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากการขยายตัวของอุตสาหกรรมรถยนต์ ซึ่งเกี่ยวข้องกับไฟรถยนต์ และการขยายตัวของสำนักงานที่ต้องใช้ฝาครอบไฟ เป็นต้น แผ่น PMMA ทางการค้า คือ

'Perspex' (ICI), 'Oroglass' (Rohm and Haas, USA) และ 'Plexiglas' (Rohm and Haas GmbH, Germany) และผง PMMA ได้แก่ 'Diakon' (ICI) และ 'Lucite' (Dupont) เป็นต้น โดยบริษัท ทีพีไอ โพลีอะครีเลต จำกัด (TPA) เป็นผู้ผลิตเม็ดพลาสติก PMMA แห่งแรกในประเทศไทย โดยใช้เทคโนโลยีของ Mitsubishi Rayon Co., Ltd. จากประเทศญี่ปุ่น ภายใต้ชื่อทางการค้าว่า 'Crystallite'

### 2.1.1 การเตรียมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์

การเตรียมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์มีหลายขั้นตอน เริ่มจากการเปลี่ยนแอสีโตนให้เป็นแอสีโตนไฮยาโนไฮดรินด้วยไฮโดรเจนไฮยาโนด์ แล้วเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ 100 องศาเซลเซียสติดตามด้วยการผ่านผลิตภัณฑ์ได้ลงไปยังสารละลายเมทานอล โดยเมทิลเมทาคริเลตที่ได้มีสถานะเป็นของเหลวไม่มีสี มีจุดเดือด 100.5 องศาเซลเซียส ปฏิกริยาทั้งหมดสรุปดังสมการต่อไปนี้

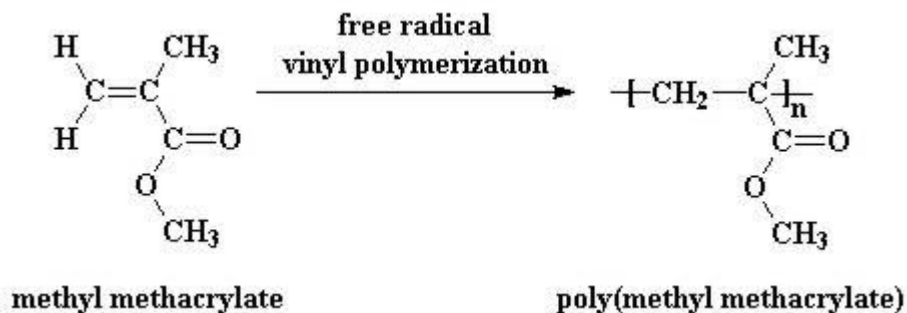


รูปที่ 2.1 กระบวนการเตรียมเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์

### 2.1.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization)

การเตรียม PMMA ในทางอุตสาหกรรมกระทำโดยกลไกแบบฟรีแรดิคัล ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งมีหลายวิธี เช่น แบบบัลค์ (bulk) แบบสารละลาย (solution) แบบแขวนลอย (suspension) และแบบอิมัลชัน (emulsion) แต่วิธีที่ดีที่สุด ได้แก่ แบบบัลค์





รูปที่ 2.2 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์ของพอลิเมทิลเมทาคริเลต [3]

### 2.1.3 สมบัติและการใช้งาน (Properties and applications)

PMMA ที่เตรียมโดยกลไกแบบฟรีเรดิคัลมีโครงสร้างแบบเส้น มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature,  $T_g$ ) 105 องศาเซลเซียส และจุดหลอมเหลวสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส สมบัติเด่นของ PMMA คือ ไม่มีสี และใสเหมือนแก้ว นอกจากนี้ ยังแข็งแรงกว่า และทนต่ออินฟ้าอากาศได้ดีกว่า PS แต่ไม่สามารถทนทานการสึกหรอได้ดีเท่าแก้ว

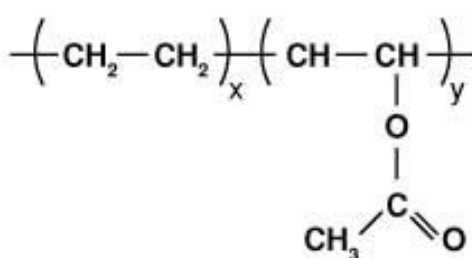
PMMA ละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิด ได้แก่ อะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีน และโทลูอีน เป็นต้น คลอริเนเตดไฮโดรคาร์บอน เช่น คลอโรฟอร์ม และเอทิลีนคลอไรด์ เป็นต้น และสารจำพวกเอสเทอร์ เช่น เอทิลแอสีเตต เป็นต้น สารอินทรีย์บางชนิด เช่น แอลกอฮอล์ทั่วไป และอะมีน ถึงแม้จะไม่ละลาย PMMA แต่จะทำให้ PMMA เกิดรอยแตกได้ PMMA สามารถทนน้ำและสารเคมีได้เป็นอย่างดี รวมทั้งกรดอ่อน เบสอ่อน และปฏิกิริยาซาปอนิฟิเคชัน (saponification) แต่กรดไฮโดรไซยานิก (HCN) ไฮโดรฟลูออริก (HF) และสารออกซิไดซ์เข้มข้น เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ( $\text{KMnO}_4$ ) จะทำปฏิกิริยากับ PMMA ได้

สมบัติเชิงกล และความทนความร้อนดีมากเช่นกัน ส่วนสมบัติฉนวนไฟฟ้าดีปานกลาง เพราะพอลิเมอร์นี้ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิเลตซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้ว จากความโปร่งใส และการนำไปยังอมสีได้ง่ายของ PMMA จึงสามารถนำไปใช้งานเป็นส่วนประกอบของเครื่องไฟฟ้า มากกว่ากึ่งหนึ่งใช้เป็นส่วนประกอบของรถยนต์ เช่น พลาสติกหุ้มไฟหน้า ไฟท้าย ไฟเลี้ยว หน้าปัดเข็มไมล์ ประโยชน์การใช้งานอื่นๆ ได้แก่ ป้ายโฆษณา สัญญาณจราจร ทำเลนส์ หน้าปัดนาฬิกา และเครื่องประดับนานาชนิด เป็นต้น

### 2.2 เอทิลีนไวนิลแอสีเตตโคพอลิเมอร์ (Ethylene vinyl acetate copolymer, EVA) [4-6]

เอทิลีนไวนิลแอสีเตตโคพอลิเมอร์ (EVA) คือ โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการโคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบ continuous bulk หรือแบบ solution ระหว่างเอทิลีนมอนอเมอร์ (ethylene monomer) กับไวนิลแอสีเตตมอนอเมอร์ (vinyl acetate monomer) ซึ่งไวนิลแอสีเตตจะ

จัดเรียงตัวอย่างไม่สม่ำเสมอในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยปกติ EVA ที่นำมาใช้จะมีปริมาณ ไวนิลแอสีเทตอยู่ในช่วง 2-50% และมีค่าดัชนีการไหล (melt index, MI) อยู่ที่ 5-25 กรัม/10 นาที ซึ่งมีการจัดกลุ่มของ EVA ตามปริมาณของไวนิลแอสีเทตที่อยู่ในโมเลกุลของพอลิเมอร์ดังนี้ ถ้ามีปริมาณไวนิลแอสีเทตอยู่ในช่วง 9-18% จะจัดอยู่ในกลุ่มของพลาสติก (plastics) ถ้ามีอยู่ในช่วง 28-33% จะจัดอยู่ในกลุ่มเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomers) และถ้ามีถึง 45% จะจัดอยู่ในกลุ่มของยาง (rubbers) โดยมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของ EVA

EVA เป็นผลงานการวิจัยของบริษัทดูปองท์ (DuPont) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งได้รับการจดสิทธิบัตรตั้งแต่ปี ค.ศ.1956 และถูกผลิตออกสู่ตลาดในปี ค.ศ.1960 ภายใต้ชื่อทางการค้าว่า 'เอลเว็กซ์' (Elvax) ปัจจุบันถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ กาว และพื้นรองเท้า เป็นต้น

สมบัติของ EVA ขึ้นกับปริมาณไวนิลแอสีเทตที่อยู่ในโคพอลิเมอร์ ถ้าปริมาณไวนิลแอสีเทตเพิ่มขึ้น จะทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างลดลง ซึ่งมีผลให้ความเป็นผลึกลดลง และถ้ามีปริมาณไวนิลแอสีเทตต่ำ (7-8 mole%) EVA จะมีลักษณะคล้าย LDPE ที่ถูกดัดแปร (modified LDPE) และถ้ามีปริมาณไวนิลแอสีเทต (10-15 mole%) จะมีความยืดหยุ่นคล้ายพลาสติกไฮดรอกซี (plasticized PVC) คือ มีลักษณะเหนียวและยืดหยุ่นโดยไม่จำเป็นต้องใส่พลาสติกไฮเซอร์ ซึ่งอาจเป็นข้อดีในการทำงานบางอย่าง เพราะความยืดหยุ่นจะไม่ขึ้นกับพลาสติกไฮเซอร์ที่อาจสูญเสียไประหว่างการใช้งาน สำหรับ EVA ที่มีไวนิลแอสีเทตประมาณ 11 mole% อาจถูกใช้เป็นสารเติมแต่งใน hot melt coating และ adhesive

ยาง EVA จะมีปริมาณไวนิลแอสีเทตอยู่ 40-70 mole% เนื่องจากสายโซ่ของยาง EVA มีความอิมพัลส์สูง ทำให้ยางชนิดนี้ทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และสภาพดินฟ้าอากาศได้เป็นอย่างดี (สามารถใช้งานได้อย่างต่อเนื่องในอุณหภูมิสูงถึง 125 องศาเซลเซียส) ส่วนหมู่แอสีเทตซึ่งมีความเป็นขั้วสูง จะทำให้ยางมีความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดี แต่ยาง EVA มีสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำไม่ดี และเนื่องจากยางมีความเป็นขั้วสูง จึงมี

สมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าไม่ดี ส่วนใหญ่จะใช้ในการผลิตบล็อกหุ้มสายเคเบิลเฉพาะกรณีที่ต้องการสมบัติพิเศษด้านความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากโอโซน สภาพอากาศ ความร้อน และน้ำมันเท่านั้น และเนื่องจากสายไซหลักของยาง EVA เป็นพันธะเดี่ยวทั้งหมด ดังนั้นยางชนิดนี้จึงไม่สามารถทำให้คงรูปได้ด้วยกำมะถัน แต่สามารถคงรูปได้ด้วยสารเปอร์ออกไซด์ และการเลือกใช้สารตัวเติม สารทำให้ยางนิ่ม และสารช่วยในกระบวนการผลิต ควรทำด้วยความระมัดระวัง เนื่องจากสารตัวเติมที่มีฤทธิ์เป็นกรด หรือสารประกอบที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล สามารถรบกวนการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากยาง EVA มีความทนทานต่อสภาพอากาศสูง จึงไม่จำเป็นต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไป แต่ในกรณีที่ต้องการนำยางคงรูปไปใช้ที่อุณหภูมิสูงมากๆ ก็อาจเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปได้ ส่วนสารทำให้ยางนิ่มที่นิยมใช้กับยางชนิดนี้ ได้แก่ น้ำมันพาราฟินิกที่ระเหยได้ต่ำ หรือน้ำมันในกลุ่มเอสเตอร์ นอกจากการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์แล้ว ยังสามารถทำให้คงรูปได้ด้วยการฉายรังสีที่มีพลังงานสูง

นอกจากนี้ สมบัติของยางยังขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลอีกด้วย โดย EVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะมีความเหนียวต่ำ จึงง่ายต่อการผลิตหรือขึ้นรูป ส่วน EVA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะเหมาะกับงานยืดหดที่ต้องการความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูง และยืดหยุ่นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ การขึ้นรูป EVA ทำได้หลายวิธี เช่น การอัดแบบ (compression molding) การฉีดแบบ และการอัดรีดให้เป็นแผ่นแล้วใช้บล็อกมีดตัดให้มีรูปร่างตามต้องการ

ปัจจุบันมีการนำ EVA มาใช้งานหลากหลายมากขึ้น เนื่องจากมีสมบัติที่ดี ดังนี้

- ขึ้นงานของ EVA มีลักษณะใส หรือสีขาวงายต่อการให้สี
- มีความยืดหยุ่นและทนต่อการโค้งงอได้ดี
- สามารถละลายได้มากขึ้นเมื่อมีปริมาณไวนิลเอซีเทตเพิ่มขึ้น
- สามารถต้านการซึมผ่านของน้ำและเกลือได้ดี ซึ่งความสามารถในการซึมผ่านจะน้อยลงถ้ามีปริมาณไวนิลเอซีเทตเพิ่มขึ้น
- มีความต้านทานสภาวะแวดล้อมได้ดี
- มีความทนแรงกระแทก (impact strength) สูง
- มีราคาถูก
- สามารถต้านทานการเกิดรอยแตกได้ดี
- สามารถต้านทานแสง UV และโอโซนได้ดี
- ไม่มีกลิ่น ใช้ทำบรรจุภัณฑ์ เพราะสามารถปิดผนึกได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถสัมผัสอาหารได้ตามกฎของ FDA
- สามารถทำการเชื่อมโยงข้าม (crosslinking) ได้ ทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี

- EVA มีความเป็นขั้วสูงจากหมู่แอสีเทต ทำให้ทนน้ำมัน (oil resistance) และสามารถยึดเกาะกับวัสดุอื่น และมีความแข็งแรงยึดเกาะที่ดี

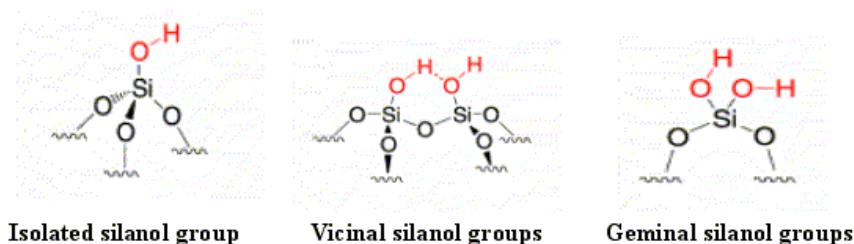
### 2.3 ซิลิกา (Silica) [7]

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่สามารถเสริมแรงได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวเติมสีไม่ดำ (non-black) อื่นๆ โดยเฉพาะซิลิกาที่มีขนาดเล็ก ข้อดีของซิลิกา คือ ช่วยปรับปรุงสมบัติของยาง เช่น เพิ่มความทนการฉีกขาด (tear strength) ลดความร้อนสะสม (heat build up) เพิ่มความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance) และเพิ่มการยึดเกาะ (adhesion) กับองค์ประกอบอื่นในยาง เป็นต้น ในการใช้งานซิลิกานิยมใช้สารคู่ควบ (coupling agents) เช่น สารประกอบซิลีน (silane) เคลือบผิวอนุภาคซิลิกาเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะระหว่างวัฏภาค ทำให้สมบัติของยางดีขึ้น

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่ได้จากแหล่งธรรมชาติและการสังเคราะห์ สมบัติของซิลิกาจะขึ้นกับหลายปัจจัย ได้แก่

- ขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิว
- ปริมาณน้ำในโครงสร้าง (extent of hydration)
- สมบัติทางกายภาพ เช่น pH, องค์ประกอบทางเคมี, การดูดซับน้ำมัน (oil absorption) เป็นต้น

ซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) ประกอบด้วยอะตอมของซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) จึงมีหมู่ซิลานอล (silanol groups,  $-\text{Si}-\text{OH}$ ) ชนิดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 บนผิวของอนุภาคซิลิกา ปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวจะมีผลโดยตรงต่อปริมาณน้ำที่สามารถเกาะติดบนผิว และมีผลต่อความเป็นกรดบนพื้นผิวของซิลิกาอีกด้วย จากความมีขั้วหรือชอบน้ำ (hydrophilic) ของซิลิกา ทำให้สารตัวเติมนี้สามารถเสริมแรงได้ดีในยางที่มีขั้ว



รูปที่ 2.4 หมู่ฟังก์ชันซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกา [8]

ซิลิกาสามารถแบ่งได้หลายชนิดดังนี้

### 2.3.1 ซิลิกาธรรมชาติหรือซิลิกาชนิดบด (Ground silica)

เป็นซิลิกาที่ได้จากธรรมชาติ โดยการขุดจากเหมืองแล้วทำการบดให้มีขนาดเล็ก เป็นผลึก โดยธรรมชาติ ซิลิกาชนิดบดนิยมใช้ลดต้นทุน เนื่องจากราคาถูกและช่วยเพิ่มสมบัติการทนความร้อน (heat resistance) สามารถแบ่งย่อยได้ 3 ชนิดคือ

- ซิลิกาผลึก (crystalline silica) คือ ซิลิกอนออกไซด์ในรูปผลึกควอซิท (quartzite) ซึ่งเป็นสินแร่ที่พบมากที่สุดอันดับสอง ได้จากการขุดเหมืองแล้วนำมาล้าง บด และแยกขนาด (ด้วยตะแกรงร่อนหรือลมเป่า) ซิลิกาชนิดนี้มีสิ่งเจือปนสูง มีพื้นผิวที่เกิดจากการแตกหัก ขรุขระ และมีอนุภาคแหลมคม ทำให้มีสมบัติความเสียดทานสูง

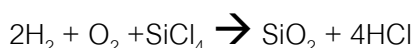
- ซิลิกาผลึกเล็ก (microcrystalline silica) บางครั้งอาจเรียกว่าคริปโทคริสทัลลีนควอซิท (cryptocrystalline quartz) หรือซิลิกาอสัญฐาน (amorphous silica) สามารถผลิตได้ด้วยวิธีการบดเช่นเดียวกับซิลิกาผลึก แต่จะได้อนุภาคที่มีผิวเรียบ มีขอบอนุภาคมนกลม ซิลิกาชนิดนี้บดง่าย สามารถผลิตเป็นซิลิกาขนาดเล็กลงมาก (ultrafine silica)

- ซิลิกาไดอะตอมเมเชียส (diatomaceous silica) ผลิตจากไดอะตอมไมต์ (diatomite) ซึ่งเป็นหินอ่อนคล้ายชอล์กที่เกิดจากซากกระดูกฟอสซิล เรียกว่า ไดอะตอม (diatoms) ผลิตได้จากการบดหินและแยกขนาดด้วยลมหมุน (cyclone)

### 2.3.2. ซิลิกาชนิดสังเคราะห์ (Synthetic silica)

ซิลิกาชนิดสังเคราะห์มีลักษณะเป็นผงสีขาวขนาดเล็ก แบ่งย่อยได้เป็น 3 ชนิด คือ

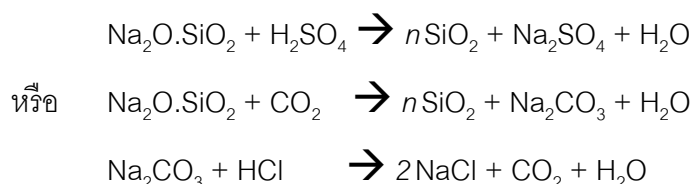
- ซิลิกาชนิดไอ (fumed silica) หรือไพโรจีนิกซิลิกา (pyrogenic silica) เตรียมได้จากปฏิกิริยาเคมีในภาวะเป็นไอที่อุณหภูมิสูง เกิดจากซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (silicon tetrachloride, SiCl<sub>4</sub>) เกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ในตะเกียงเผาไฮโดรเจนและออกซิเจนคว้นหรือไอของผลิตภัณฑ์จะควบแน่นเป็นก้อนซิลิกาขนาดเล็กลงมาก (ประมาณ 20 nm) ติดที่ผิวลูกกลิ้งหมุน สรุปลงเป็นสมการเคมีได้ดังนี้



อนุภาคซิลิกาชนิดนี้จะเกิดการหลอมรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็ก เรียกว่า 'aggregates' และอาจเกิดการรวมกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เรียกว่า 'agglomerates' ขนาดอนุภาคของซิลิกาชนิดนี้สามารถควบคุมได้จากอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา จากนั้นเป็นขั้นตอนการแยกด้วย

ลมหมุน (cyclone) หรือตะแกรงร่อน กรดไฮโดรคลอริกที่ตกค้างจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ผิวของอนุภาค ซึ่งสามารถกำจัดได้ด้วยการผ่านอากาศร้อนขึ้น ซิลิกาชนิดนี้มีความบริสุทธิ์หรือปริมาณซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO<sub>2</sub>) สูง (> 99%) มีปริมาณความชื้นต่ำ (ประมาณ 1-2%) และมีขนาดอนุภาคเล็กมาก จึงมีประสิทธิภาพการเสริมแรงสูง

- ซิลิกาชนิดตะกอน (precipitated silica) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาในภาวะของเหลวซึ่งมีต้นทุนการผลิตต่ำกว่าในภาวะที่เป็นไอ ซิลิกาชนิดนี้ได้จากการตกตะกอนสารละลายโซเดียมซิลิเกต (sodium silicate) ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) หรือของผสมของกรดแร่กับคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ดังสมการ



สมบัติของซิลิกาชนิดนี้สามารถควบคุมได้จากหลายปัจจัย เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราการใส่สารตั้งต้น อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง ฯลฯ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกกรอง ล้างให้สะอาด ทำให้แห้ง และบดให้มีขนาดตามต้องการ ซิลิกาชนิดนี้จะมีปริมาณ SiO<sub>2</sub> น้อยกว่า (ประมาณ 94%) และมีปริมาณความชื้นสูง (3-9%)

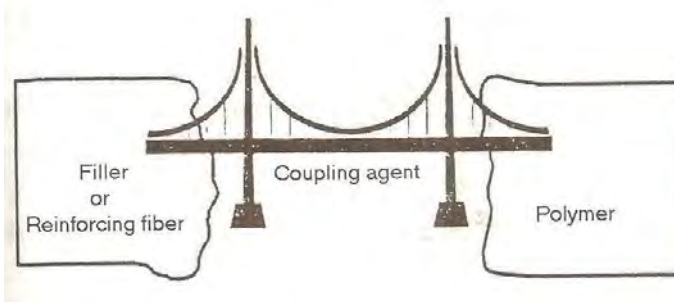
- ซิลิกาชนิดเจล (gel silica) การตกตะกอนซิลิกาในภาวะกรดเป็นเวลานานๆ จะได้สารไฮโดรเจล (hydrogel) หรือเจลซิลิกา (silica gel) ที่เป็นโครงสร้างของอนุภาคคอลลอยด์ของซิลิกาต่อกันคล้ายร่างแหสามมิติ (3-dimensional network) จากนั้นจะทำการล้าง ทำให้แห้ง และบดให้มีขนาดเล็ก ขั้นตอนการทำให้แห้งมีความสำคัญ ถ้าทำให้แห้งอย่างรวดเร็วโดยไม่เกิดการยุบตัวของโครงสร้างจะได้ 'แอโรเจล' (aerogel) แต่ถ้าทำให้โมเลกุลของน้ำหลุดออกช้าๆ ทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างจะเรียกว่า 'ซีโรเจล' (xerogel)

จากการเปรียบเทียบสมบัติของซิลิกาจากธรรมชาติและซิลิกาจากการสังเคราะห์จะเห็นว่าซิลิกาจากการสังเคราะห์มีพื้นที่ผิวมากกว่า จึงมีประสิทธิภาพการเสริมแรงดีกว่า แต่จะดูความชื้นจากบรรยากาศมากกว่า

## 2.4 สารคู่ควบ (Coupling agents) [9, 10]

ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ด้วยสารเสริมแรงนั้น คอมพอสิตที่ได้จะมีสมบัติดี ถ้าทำให้สารเสริมแรงกระจายตัวหรือยึดกับพอลิเมอร์ได้ดี ซึ่งวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กัน คือ การเคลือบหรือดัดแปรผิวของสารเสริมแรงด้วยสารที่สามารถเข้ากันได้ดีกับทั้งพอลิเมอร์และสารเสริมแรง

การปรับปรุงการยึดระหว่างสารเสริมแรงกับพอลิเมอร์ นอกจากการใช้สารปรับแต่งผิวแล้วยังอาจใช้สารเติมแต่งอีกประเภทหนึ่ง คือ สารคู่ควบ (coupling agents) ซึ่งสารประเภทนี้ทำหน้าที่เป็นสะพานหรือตัวกลางเชื่อมระหว่างพอลิเมอร์กับสารเสริมแรง ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยการสร้างพันธะที่แข็งแรงกับเฟสทั้งสอง ทำให้มีการยึดเกาะระหว่างเฟสดีขึ้น



รูปที่ 2.5 การยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์กับสารเสริมแรงโดยการใช้สารคู่ควบ

#### 2.4.1 การปรับปรุงการยึดเกาะของสารเสริมแรงกับพอลิเมอร์โดยการใช้สารคู่ควบ

สารคู่ควบโดยทั่วไป คือ  $(R'O)_x-M-(R-X)_y$

โดย M คือ โลหะ ได้แก่ ซิลิกอน ไททาเนียม หรือ เซอร์โคเนียม

X คือ หมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะกับพอลิเมอร์ ได้แก่ หมู่ไวนิล หมู่อะมิโน

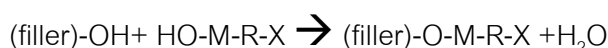
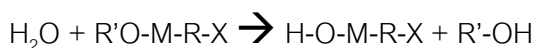
R เป็นหมู่อินทรีย์ที่เชื่อมอยู่ระหว่างหมู่ X กับโลหะ M

R'O เป็นหมู่ที่เข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะกับสารเสริมแรง

การยึดระหว่างสารคู่ควบและสารเสริมแรงอาจเกิดจากปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างหมู่ OR' ของสารคู่ควบกับหมู่ OH ที่พื้นผิวของสารเสริมแรง ดังนี้



หรืออาจเกิดจากการที่หมู่ OR' ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยความชื้นที่พื้นผิวสารเสริมแรงได้เป็นหมู่ OH ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยาต่อไปนี้กับฟิลเลอร์ ดังนี้



สำหรับการยึดเกาะระหว่างสารคู่ควบและพอลิเมอร์เกิดจากหมู่ X ของสารคู่ควบเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ โดยหมู่ X มีความแตกต่างกันหลายชนิดเพื่อให้เหมาะสมในการใช้งานกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

สารคู่ควบที่หมู่ X คือ หมู่ไวนิล หรืออะคริลิล (acrylyl) จะถูกนำไปใช้งานกับพอลิเอสเตอ์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated polyester, UPE) หรือพอลิโอเลฟินส์ชนิดเชื่อมขวาง (crosslinking polyolefins) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างสารคู่ควบกับพอลิเมอร์เป็นแบบฟรีเรดิคัล หรือถ้าหมู่ X คือ หมู่อะมิโน จะใช้สารคู่ควบนี้กับอีพอกซีเรซิน หรือพอลิเอไมด์ เป็นต้น

การใช้งานสารคู่ควบมี 2 วิธีคือ

1. นำไปเคลือบหรือปรับแต่งที่พื้นผิวของสารเสริมแรงแล้วจึงนำไปผสมกับพอลิเมอร์
2. ผสมกับพอลิเมอร์โดยตรงระหว่างกระบวนการคอมพาวด์ดิ้ง

สารคู่ควบที่ใช้ทั่วไป คือ

- สารโครเมียมเชิงซ้อน (chromium complexes)
- ซิลเลน (silanes)
- ไททานเนต (titanates)
- เซอร์โคเนียมอะลูมินเนต (zirconium aluminates)

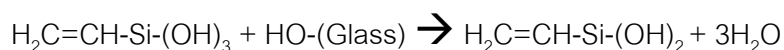
#### 2.4.2 ซิลเลน (Silanes)

ซิลเลนเป็นสารคู่ควบที่นิยมใช้กันมากที่สุดกับผลิตภัณฑ์พลาสติกเสริมแรงด้วยเส้นใยแก้ว โดยมีสูตรทั่วไป คือ  $Y-Si(OR)_3$  โดยหมู่ OR (เช่น  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ) จะเข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะกับเส้นใยแก้ว ขณะที่หมู่ Y [หมู่ไวนิล อะมิโน อีพอกซี เมอร์แคปโต (mercapto)] จะทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ซึ่งมีผลทำให้เส้นใยแก้วยึดเกาะกับพอลิเมอร์ได้ดี เช่น การใช้ไวนิลไตรเอทอกซีซิลเลน (vinyltriethoxy silane) จะช่วยให้เส้นใยแก้วยึดเกาะกับพอลิเมอร์ ดังนี้

**ขั้นที่ 1** หมู่เอทอกซีถูกไฮโดรไลซ์ได้เป็นหมู่ซิลานอล (Si-OH)



**ขั้นที่ 2** ซิลานอลเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ OH ที่พื้นผิวของเส้นใยแก้ว เกิดพันธะ Si-O-Si ระหว่างสารคู่ควบกับเส้นใยแก้ว

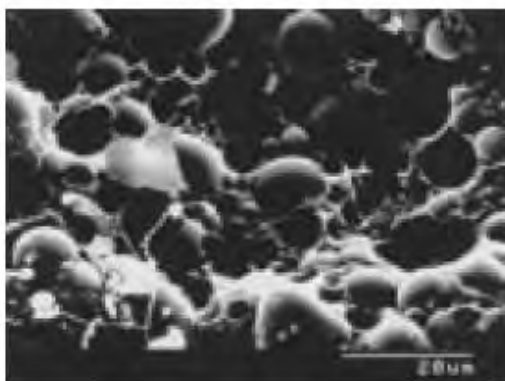




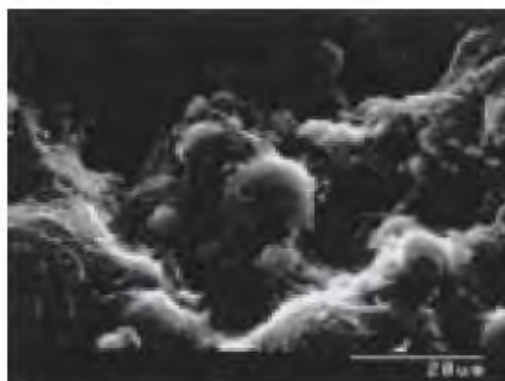
ในขณะที่เดียวกันหมู่วินิลจะเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ระหว่างสารคู่ควบกับพอลิเมอร์ โดยวิธีการนี้ ทำให้เส้นใยแก้วยึดกับพอลิเมอร์ได้ดี การใช้ซีเลนจะมีประสิทธิภาพสูงเมื่อใช้เป็นสารคู่ควบกับซิลิกา แก้ว อะลูมินา และอะลูมิโนซิลิเกต

ซีเลนที่ผลิตออกจำหน่ายในทางการค้ามีหมู่อิโชน (หมู Y) แตกต่างกันหลายแบบเพื่อให้เหมาะสมในการใช้งานกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ตัวอย่างเช่น ซีเลนซึ่งประกอบด้วยหมู่วินิล จะถูกนำไปใช้งานกับพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว ขณะที่ซีเลนซึ่งประกอบด้วยหมู่อิพอกซี หรือ หมู่อะมิโนจะถูกนำไปใช้งานกับพอลิเอไมด์อิพอกซีเรซินหรือพอลิยูรีเทนชนิดเทอร์โมเซต จากรูปที่ 2.6 แสดงความแตกต่างของคอมพอสิต 2 ระบบ ระหว่างอิพอกซีเรซินที่เติมซิลิกาที่ไม่ได้ปรับปรุงผิวด้วยซีเลนกับระบบที่ปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยซีเลนพบว่า ระบบที่ปรับปรุงผิวด้วยซีเลน อนุภาคของซิลิกามีการยึดเกาะกับอิพอกซีเรซินได้ดีกว่าระบบที่ไม่ได้ปรับปรุงผิว วัสดุคอมพอสิตที่ใช้ซีเลนที่เหมาะสมจะสามารถเพิ่มความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength) ได้ โดยสารคู่ควบซีเลนจะไปช่วยเพิ่มความแข็งแรงของพันธะที่รอยต่อระหว่างผิวของวัสดุคอมพอสิต อีกทั้งยังมีความทนต่อความชื้น และการเสื่อมสลายจากสภาพแวดล้อมต่างๆ ข้อดีของสารคู่ควบซีเลนยังมีอีก ดังนี้

1. เพิ่มความสามารถในการเปียกผิวของวัสดุอินทรีย์
2. ความหนืดระหว่างการเตรียมวัสดุคอมพอสิตต่ำลง
3. ผิวของคอมพอสิตมีความเรียบ



(a)



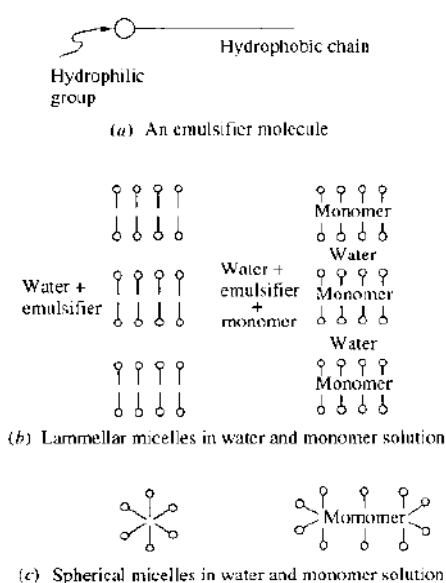
(b)

รูปที่ 2.6 ฐานฐานวิทยาของอิพอกซีเรซินที่เติมซิลิกา (a) ไม่ได้ปรับปรุงผิว (b) ปรับปรุงผิว

## 2.5 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization)

การเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเป็นกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีเรดิคัล (free radical polymerization) แบบหนึ่งที่ยอมรับใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สำคัญหลายชนิด เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิไวนิลแอซีเตต [poly(vinyl acetate), PVA] และพอลิคลอโรพรีน (polychloroprene) เป็นต้น

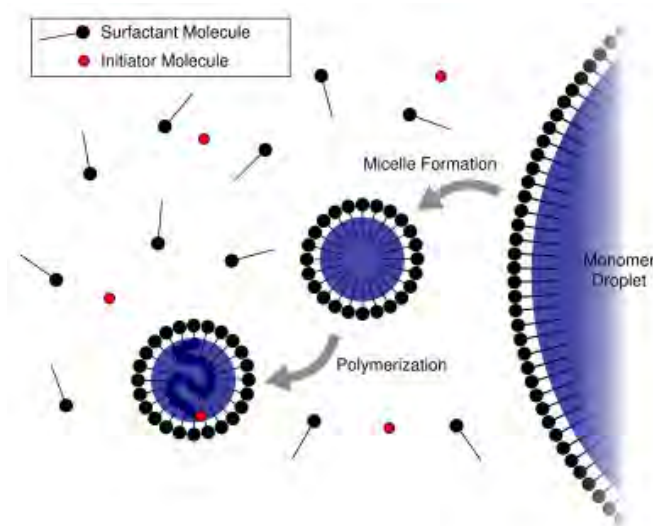
พอลิเมอร์อิมัลชันหรือเลเทกซ์ที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้งานได้เลย เช่น สี กาว สารเคลือบผิว และน้ำยาขัดพื้น เป็นต้น สารเคมีที่จำเป็นต้องใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน ได้แก่ สารลดแรงตึงผิว (surfactant) มอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ (water-insoluble monomer) หรือละลายน้ำได้น้อยมาก (เช่น บิวตะไดอีน สไตรีน ไวนิลแอสีเทตและไวนิลคลอไรด์) สารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (water-soluble initiator) (เช่น โซเดียมเปอร์ซัลเฟต, NaPS) หรือสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในน้ำมัน (oil-soluble initiator) (เช่น 2-2'-อะโซบิสไอโซบิวทีโรไนไตรล์, AIBN) และตัวกลาง (น้ำ) ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีบทบาทสำคัญในการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน โดยโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนหัวที่ชอบน้ำ (hydrophilic head) และส่วนหางซึ่งเป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic tail) ซึ่งสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นชนิดแอนไอออนิก (anionic surfactants) เช่น โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต โดยเมื่อละลายสารลดแรงตึงผิวในน้ำ สมบัติทางกายภาพของสารละลายที่ได้ เช่น ความดันออสโมติก (osmotic pressure) การนำไฟฟ้า (conductivity) ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity) และแรงตึงผิว (surface tension) จะเปลี่ยนไปจากสมบัติเดิมของน้ำ และเมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเล็กน้อยในน้ำ โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะกระจายไปทั่วอย่างอิสระ และเมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มสูงขึ้นมากกว่าความเข้มข้นต่ำสุดของสารลดแรงตึงผิวที่อยู่ในรูปไมเซลล์ (critical micelle concentration, CMC) โมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวกันเกิดเป็นกลุ่มคอลลอยด์เล็กๆ เรียกว่า ไมเซลล์ (micelles) โดยค่า CMC ของสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่อยู่ระหว่าง 0.00-0.1 โมล/ลิตร และรูปแบบของไมเซลล์แสดงไว้ในรูปที่ 2.7 โดยมอนอเมอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์ภายในไมเซลล์อย่างรวดเร็ว และมีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร พอลิเมอร์ที่ได้ออกมามีลักษณะเป็นเลเทกซ์



รูปที่ 2.7 การเกิดไมเซลล์ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [11]

โดยทั่วไปไมเซลล์มีขนาด 2-10 นาโนเมตร ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิว 50-150 โมเลกุล ซึ่งโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่จัดตัวในรูปไมเซลล์อยู่ในลักษณะที่หันปลายไม่ชอบน้ำเข้าด้านในของไมเซลล์และหันปลายไฮโดรฟิลิกออกทางตัวกลางที่เป็นน้ำ เมื่อเติมมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย (0.01-1%) เข้าสู่ระบบที่มีการกวนตลอดเวลา มอนอเมอร์บางส่วนจะละลายในไมเซลล์ ทำให้ขนาดของไมเซลล์ใหญ่ขึ้น มอนอเมอร์อื่นๆ (ยกเว้นที่ละลายไป ซึ่งมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น) จะอยู่เป็นหยดเล็กๆ ที่มีรัศมี 2-3 ไมโครเมตร กระจายไปทั่วระบบ หยดมอนอเมอร์เหล่านี้ค่อนข้างเสถียร (ไม่รวมตัวเป็นหยดใหญ่) ดังนั้น ระบบจึงประกอบด้วย 3 วัฏภาคหลัก ซึ่งองค์ประกอบของระบบแสดงไว้ในรูปที่ 2.8 คือ

1. วัฏภาคของน้ำที่มีมอนอเมอร์บางส่วนละลายอยู่
2. หยดมอนอเมอร์
3. ไมเซลล์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์



รูปที่ 2.8 องค์ประกอบของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน [11]

เมื่อเติมสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้เข้าสู่ระบบ ฟรีแรดดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารเริ่มปฏิกิริยาจะสามารถเริ่มปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ได้ทั้ง 3 วัฏภาคหลักภายในระบบ คือ

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

เนื่องจากในสารละลายส่วนที่เป็นน้ำจะมีความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่ำมาก จึงอาจกล่าวได้ว่าไม่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ในน้ำ ดังนั้นจึงเหลือเพียงอีก 2 แหล่งที่จะเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ คือ ในไมเซลล์ และในหยดมอนอเมอร์ จากการคำนวณพบว่าจำนวนไมเซลล์มีประมาณ  $10^{18}$  ไมเซลล์/ตารางเซนติเมตร หรือมีพื้นที่ผิว 50-100 ตารางเมตร หรือประมาณ 10-1000 เท่าของพื้นที่ผิวทั้งหมดของหยดมอนอเมอร์ซึ่งอัตราการแพร่ของฟรีแรดิคัลแปรผันโดยตรงกับพื้นที่ผิว โดยฟรีแรดิคัลทั้งหมดที่เกิดขึ้นแพร่เข้าไปในไมเซลล์และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งหมดเกิดภายในไมเซลล์ นอกจากนี้ จากการคำนวณพบว่าไม่มีการเกิดพอลิเมอร์ในหยดมอนอเมอร์เลย

เมื่อฟรีแรดิคัลแพร่เข้าไปในไมเซลล์กระบวนการเริ่มปฏิกิริยาและการขยายขนาดจะเกิดขึ้นทันที ขณะเดียวกันจะมีการป้อนมอนอเมอร์จากแหล่งอื่นๆ คือ จากหยดมอนอเมอร์และมอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำเข้าสู่ไมเซลล์ ขนาดของไมเซลล์จะขยายใหญ่ขึ้นควบคู่ไปกับการขยายขนาดของ พอลิเมอร์ (ซึ่งขณะนี้เรียกว่าอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์) จึงต้องมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มเข้ามาเพื่อคงเสถียรภาพของไมเซลล์ ซึ่งอาจทำโดยดึงจากไมเซลล์อื่นที่ไม่มีปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ การขยายขนาดจะดำเนินต่อไปในอนุภาคมอนอเมอร์-พอลิเมอร์จนกว่าฟรีแรดิคัลอื่นจะแพร่เข้าไปยังอนุภาคนั้นเพื่อดำเนินขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัว หรือฟรีแรดิคัลของพอลิเมอร์ที่กำลังขยายขนาดเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบส่งผ่านจากสายโซ่โมเลกุลสู่มอนอเมอร์อื่น (chain transfer to monomer) และแพร่ออกจากอนุภาคนั้น

ข้อดีของการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน คือ

1. ความหนืดต่ำตลอดปฏิกิริยา
2. การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่าย
3. พอลิเมอร์ที่ได้อยู่ในรูปของอิมัลชันหรือเลเทกซ์ สามารถนำไปใช้ทันทีโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการตกตะกอนก็ได้
4. ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงเป็นพอลิเมอร์ (%conversion) สูง
5. อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก โดยมอนอเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีการกระจายอนุภาคที่แคบ

ข้อเสียของกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

1. การกำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากพอลิเมอร์อิมัลชันทำได้ยาก
2. ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ (มากกว่า 100 นาโนเมตร)

เทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันได้ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์พอลิเมอร์หลายชนิด ทั้งที่เป็นยางสังเคราะห์ และสารเคลือบผิว ซึ่งส่วนใหญ่ใช้กับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อย เช่น สไตรีน โดยฟรีแรดิคัลที่เกิดจากการแตกตัวของสารเริ่มปฏิกิริยาเคลื่อนเข้าสู่มอนอเมอร์ไมเซลล์ที่บวมตัวอยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำ และเริ่มการเกิดพอลิเมอร์ในไมเซลล์ ซึ่งการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ (nucleation) จะไม่ได้เกิดในเฟสน้ำ กล่าวคือ เป็น heterogeneous nucleation อย่างไรก็ตาม สำหรับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้เล็กน้อย เช่น เมทิลเมทาคริเลต พบว่าการเกิดพอลิเมอร์สามารถเกิดได้แม้ปราศจากไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว กล่าวคือ ไม่จำเป็นต้องมีมอนอเมอร์ไมเซลล์ที่บวมตัวสำหรับการเกิดพอลิเมอร์ ดังนั้น แนวคิดของ homogeneous nucleation สำหรับการเกิดพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตจึงได้ถูกนำเสนอ โดยฟรีแรดิคัลที่เกิดอยู่ในเฟสน้ำจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำ ได้เป็นโอลิโกเมอร์แรดิคัล (oligomer radicals) ซึ่งเมื่อ โอลิโกเมอร์แรดิคัลขยายใหญ่ขึ้นไปถึงความยาวระดับหนึ่งจะทำให้มีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น และตกตะกอนแยกจากเฟสน้ำเกิดเป็นอนุภาคแรกเริ่มขึ้นมาโดยการเกิดพอลิเมอร์จะเกิดต่อภายในอนุภาคแรกเริ่มที่เกิดขึ้นมาก่อนแล้วนี้ [12]

## 2.6 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion polymerization) [13]

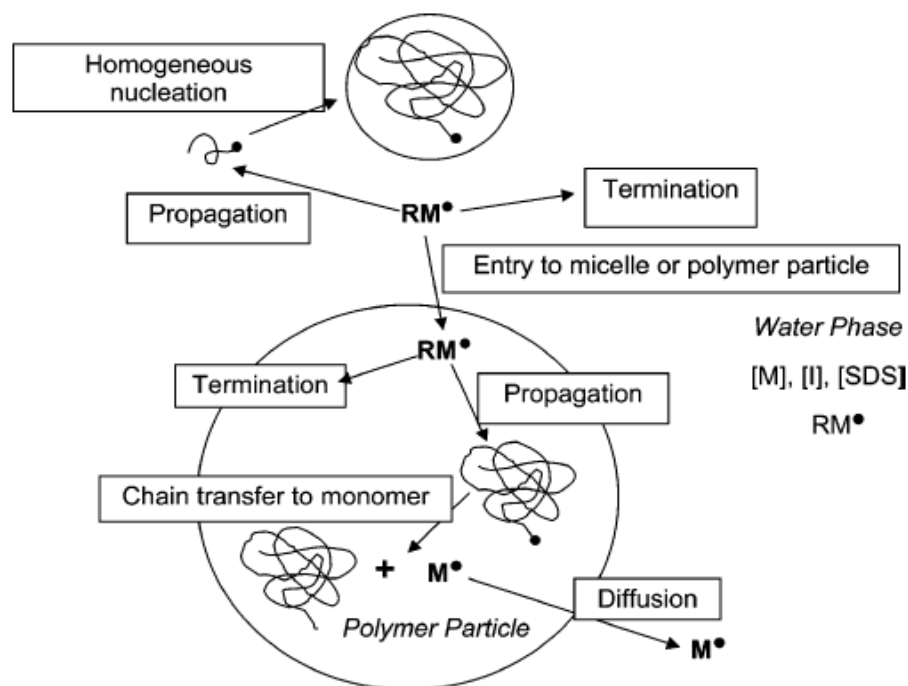
การเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Stoffer และคณะ [13] โดยใช้เมทิลอะคริเลต (methyl acrylate) ในการศึกษาระบบไมโครอิมัลชันดังกล่าวเป็นระบบแบบน้ำในน้ำมัน (water/oil system, W/O) กล่าวคือ มีเฟสกระจาย (disperse phase) ได้แก่ เฟสน้ำที่ถูกล้อมรอบด้วยน้ำมันซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่อง (continuous phase) ซึ่งปัจจุบันงานวิจัยส่วนใหญ่นิยมใช้เทคนิคของการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันกับไวนิลมอนอเมอร์ โดยจะสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีอนุภาคขนาดนาโนเมตรได้ อย่างไรก็ตาม วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีที่ใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณมาก และบางครั้งมากกว่าปริมาณมอนอเมอร์

กระบวนการเกิดพอลิเมอร์โดยทั่วไปไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 100 นาโนเมตร แต่กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันได้ถูกพัฒนาจากเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเพื่อให้สามารถเตรียมพอลิเมอร์ให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ ซึ่งการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชันแตกต่างจากแบบอิมัลชันตรงที่ลักษณะของเลเทกซ์จะไม่ทึบแสงเหมือนแบบอิมัลชัน แต่จะโปร่งแสงและไม่มีการแยกเฟสให้เห็นอย่างชัดเจนเมื่อเก็บไว้เป็นเวลานาน เนื่องจากมีเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิกส์มากกว่า จึงเสถียรภาพได้ยากกว่าระบบอิมัลชันและไม่จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์พิเศษและความดันสูงๆ เพื่อช่วยให้เฟสน้ำมันกระจายตัวเหมือนเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

## 2.7 กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (Differential microemulsion polymerization)

การเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันเป็นเทคนิคที่ถูกพัฒนามาจากวิธีการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน และไมโครอิมัลชัน โดยเป็นวิธีที่สามารถลดปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวในการเกิดพอลิเมอร์ได้ อีกทั้งสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย ซึ่งหลักการของเทคนิคนี้คล้ายการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน กล่าวคือ ในระบบแรกเริ่มประกอบด้วยน้ำ สารลดแรงตึงผิว และสารเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำ (เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต, APS) ผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อให้ความร้อนแก่ระบบจนถึงที่อุณหภูมิที่กำหนด จึงเริ่มหยดมอนอเมอร์ลงไป ในระบบที่ละเหยดี ไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวจะแย่งกันดึงมอนอเมอร์เข้าไปอยู่ในไมเซลล์ได้ง่ายกว่าเทคนิคการเกิดพอลิเมอร์แบบไมโครอิมัลชัน จึงทำให้เทคนิคนี้สามารถลดปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จำเป็นต้องใช้ให้มีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นไมเซลล์วิกฤติได้ นอกจากนี้ ยังสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย

รูปที่ 2.9 แสดงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่นำเสนอโดย He และคณะ [14] ซึ่งภายในระบบก่อนเริ่มเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วยสารเริ่มปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และสารลดแรงตึงผิวร่วม (co-surfactant)

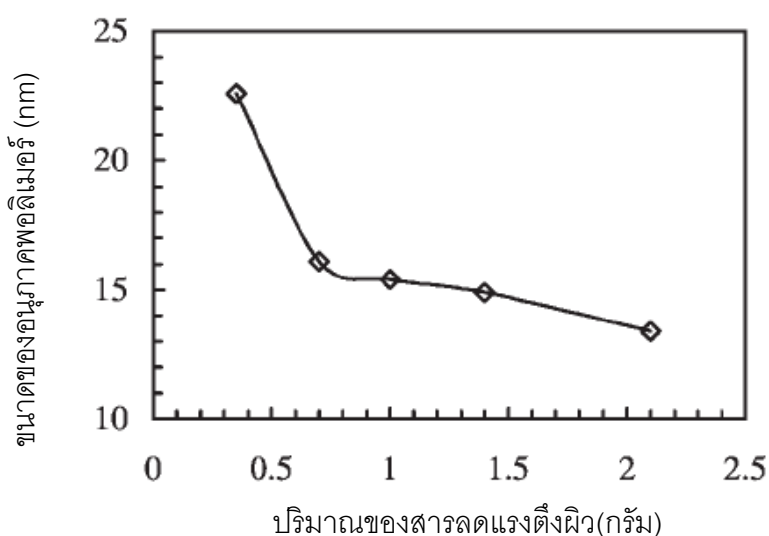


รูปที่ 2.9 กลไกการเกิด PMMA ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน

สารเริ่มปฏิกิริยาแตกตัวในเฟสน้ำกลายเป็นเรดิคัลปฐมภูมิ ซึ่งแบ่งส่วนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ถูกป้อนเข้าสู่ระบบด้วยการหยดอย่างต่อเนื่อง เกิดเป็นมอนอเมอร์เรดิคัล (RM) และขยายเป็นพอลิเมอร์เรดิคัล ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งพอลิเมอร์เรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดในเฟส น้ำจนได้ความยาวสายโซ่วิกฤติ (critical chain length) และตกตะกอนโดยการเคลื่อนเข้าไปอยู่ในไมเซลล์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ กลไกนี้ เรียกว่า การเกิดอนุภาคแบบ homogeneous nucleation นอกจากนี้ RM ยังเคลื่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในไมเซลล์ที่บวมตัวด้วยมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคพอลิเมอร์ กลไกนี้ เรียกว่า การเกิดอนุภาคแบบ heterogeneous nucleation ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์ฟรีเรดิคัลเหล่านี้จะขยายขนาดต่อไป และสิ้นสุดการขยายขนาดภายหลังการเกิด chain transfer ไปยังมอนอเมอร์ และมอนอเมอร์เรดิคัลที่เกิดจาก chain transfer (M') สามารถเริ่มต้นเกิดพอลิเมอร์ต่อไปได้ หรือแพร่ออกสู่เฟสน้ำ เนื่องจากมีขนาดเล็กมาก [12]

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

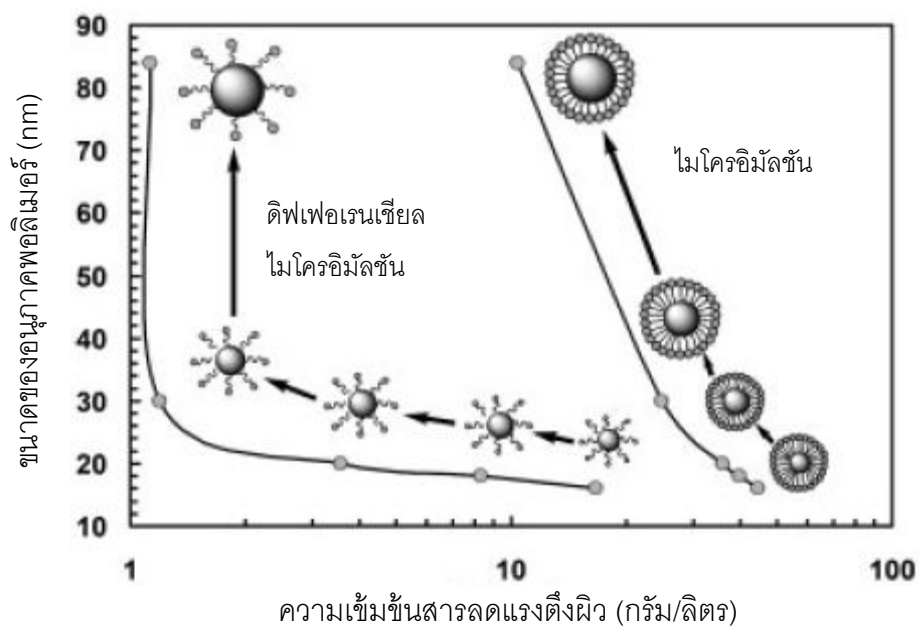
He และคณะ [12] ได้สังเคราะห์ PMMA ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้โซเดียมโดเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา และเพนทานอลเป็นสารลดแรงตึงผิวร่วม พบว่า PMMA ที่เตรียมได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กประมาณ 15 นาโนเมตร เมื่อใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1:18 และปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่อน้ำเท่ากับ 1:120 ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีใหม่ที่ใช้เตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่มีขนาดนาโนเมตรได้โดยความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับปริมาณสารลดแรงตึงผิวแสดงไว้ในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์

จากรูปที่ 2.10 พบว่า เมื่อปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์มีขนาดลดลง อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพิ่มถึงปริมาณหนึ่ง ปริมาณสารลดแรงตึงผิวไม่มีผลต่อขนาดอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญ โดยปริมาณสารลดแรงตึงผิวมากทำให้เกิดไมเซลล์ได้มาก ซึ่งไมเซลล์ถือเป็นปัจจัยสำคัญของการเกิดพอลิเมอร์ จึงทำให้อนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กลง แต่เมื่อปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ใช้มีค่ามากกว่าค่าไมเซลล์วิกฤติจะมีไมเซลล์ที่มากเกินไป จึงทำให้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อขนาดอนุภาคน้อยลงจนเกือบไม่มีผลเลย

Norakankorn และคณะ [15] ได้สังเคราะห์ PMMA ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยใช้ AIBN เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา (ชนิดละลายในน้ำมัน) และไซเตียมโตเดซิลซัลเฟตเป็นสารลดแรงตึงผิว PMMA ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร และมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง  $1 \times 10^6$  ถึง  $3 \times 10^6$  ที่ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิว/มอนอเมอร์ และสารลดแรงตึงผิว/น้ำต่ำมากคือ 1/130 และ 1/600 ตามลำดับ ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ PMMA และปริมาณสารลดแรงตึงผิวได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.11 นอกจากนี้ยังแสดงการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่ได้จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน และไมโครอิมัลชันอีกด้วย



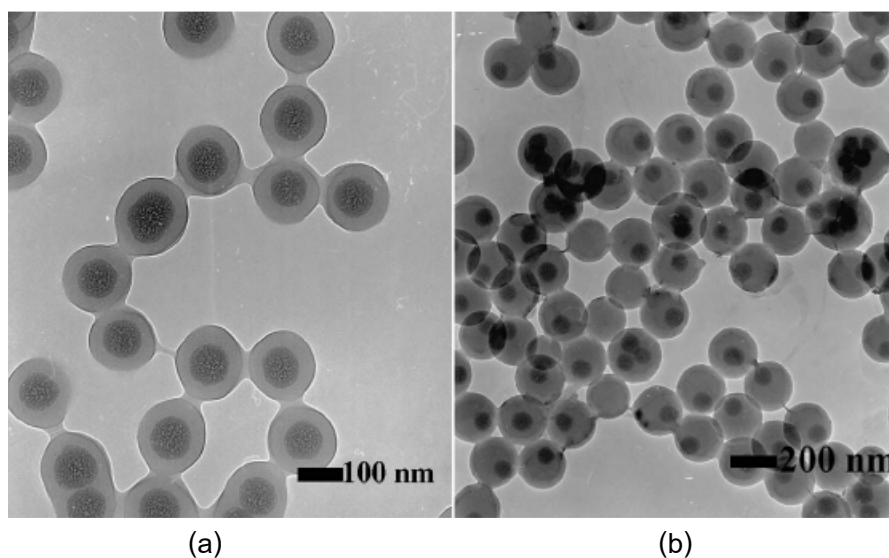
รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารลดแรงตึงผิวกับขนาดอนุภาค PMMA

จากกราฟแสดงให้เห็นว่า ที่ขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เท่ากัน กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยกว่าแบบไมโครอิมัลชันมาก



Wang และคณะ [16] ได้ทำการสังเคราะห์นาโนซิลิกา/พอลิอะคริเลตซึ่งเป็นการผสมสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นเลเทกซ์ด้วยกระบวนการ *in-situ* emulsion polymerization ของเมทิลเมทาคริเลต (MMA) และ บิวทิวอะคริเลต (BA) รวมทั้งซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารคู่ควบซิลิโคน (silane coupling agent) จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) พบว่า หลังจากการปรับปรุงพื้นผิวนาโนซิลิกาด้วย silane coupling agent จะลดการรวมกลุ่มกัน (aggregate) อีกทั้งยังช่วยในการกระจายตัวของนาโนซิลิกา และยังช่วยให้ซิลิกาที่มีอนุภาคระดับนาโนมีความเข้ากันได้กับอะคริลิกมอนอเมอร์มากขึ้นอีกด้วย

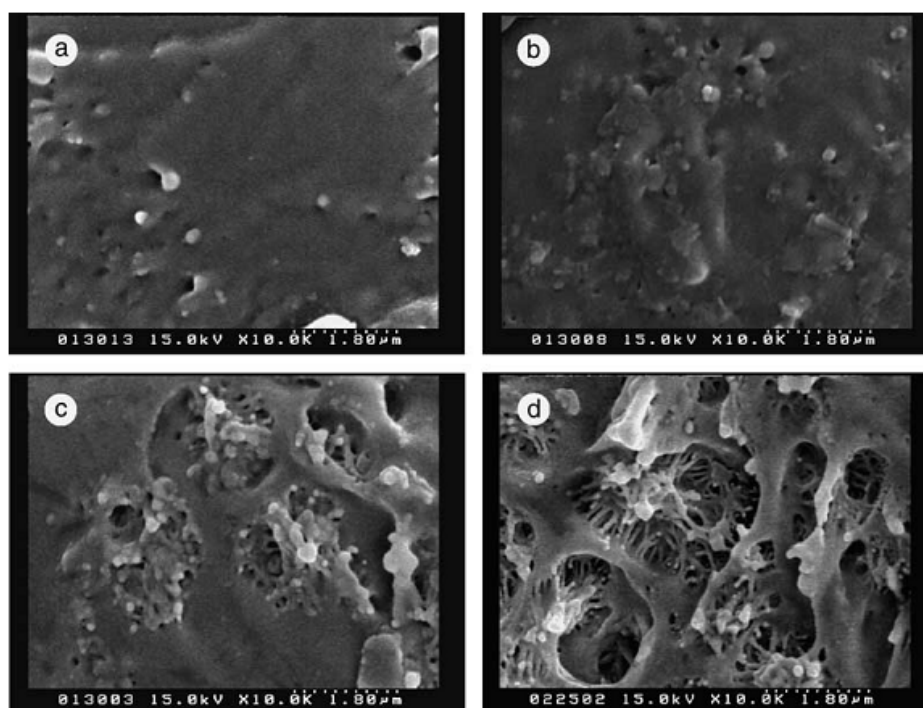
Zhang และคณะ [17] ได้ทดลองเตรียมอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน และได้ทำการดัดแปรผิวของซิลิกาด้วย 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (MPS) ได้ซิลิกาที่ดัดแปรผิวที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 51-195 นาโนเมตร และสามารถเตรียมอนุภาคคอมพอสิตที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 131-225 นาโนเมตร ซึ่งความหนาของชั้นพอลิเมอร์ที่เคลือบบนซิลิกาขึ้นอยู่กับปริมาณของมอนอเมอร์ ขนาดอนุภาค ซิลิกา และปริมาณสารลดแรงตึงผิว และสัณฐานวิทยาขึ้นอยู่กับชนิดของมอนอเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งเปรียบเทียบอนุภาคคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA และซิลิกา/PS



รูปที่ 2.12 สัณฐานวิทยาของอนุภาคคอมพอสิตของ (a) ซิลิกา/PMMA และ (b) ซิลิกา/PS

Cheng และคณะ [18] ได้ศึกษาการเตรียมแผ่นโปร่งแสงของ EVA/PMMA ด้วยกระบวนการ 'อินซิทู' พอลิเมอไรเซชัน ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้ EVA หรือเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์เททกราฟต์ PMMA

(EVA-g-PMMA) สังเคราะห์โดยใช้ *tert*-butyl peroctoate (*t*-BO) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา และทำให้เป็นแผ่นด้วยวิธีหล่อแบบ (casting process) พบว่า พลังงานที่ทำให้เกิดการแตกหักด้วยการดึง (tensile fracture energy) และความทนแรงกระแทก (Izod impact strength) ของสารผสม EVA/PMMA มีค่ามากกว่าการใช้ PMMA บริสุทธิ์และผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) แสดงกราฟต์โคพอลิเมอร์ขัดขวางการหลุดของอนุภาค EVA จากพื้นผิวการแตกหักของเมทริกซ์

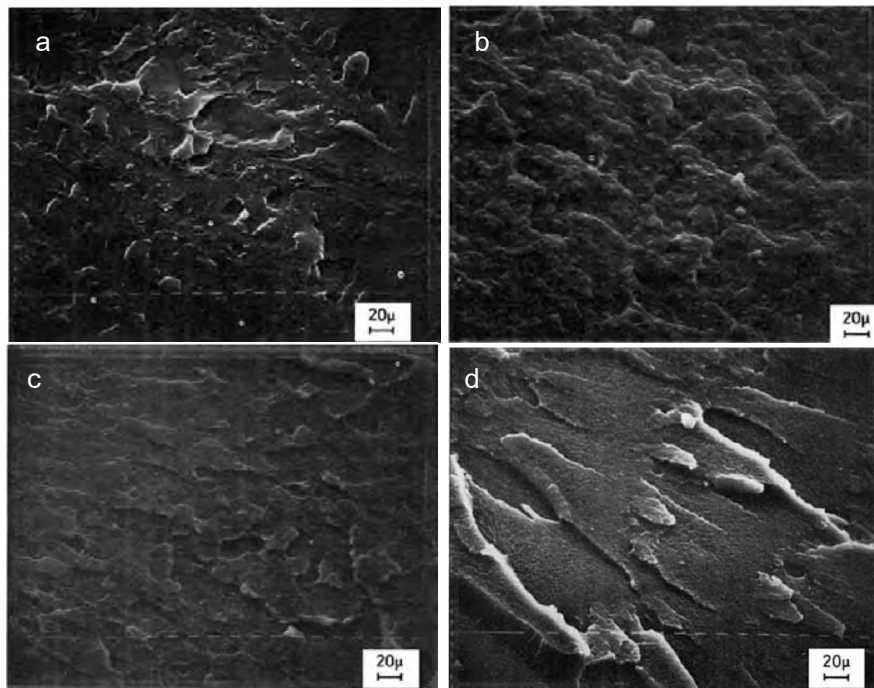


รูปที่ 2.13 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่แตกหักด้วยการดึง : (a) neat PMMA, (b) MIL3, (c) MIL6 และ (d) MIL10

จากรูปที่ 2.13 แสดงสัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่แตกหักด้วยการดึง พบว่า ปริมาณกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มากขึ้นดังรูป (b), (c) และ (d) ทำให้ปรับปรุงการยึดติดกันระหว่าง EVA/PMMA ได้ดีขึ้น อีกทั้งยังขัดขวางการหลุดของอนุภาค EVA จากพื้นผิวที่แตกหักของเมทริกซ์

Laurienzo และคณะ [19] ศึกษาผลของการผสม PMMA กับ EVA หรือ EVA กราฟต์ ชักลิติกแอนไฮไดรด์ (EVA-g-SA) ด้วยการผสมแบบเลเทกซ์ (latex mixing method) และกระบวนการสารละลาย (solution) ซึ่งการผสมด้วยกระบวนการสารละลาย พบอนุภาคเล็กๆ ของยางจะกระจายตัวในเมทริกซ์ของ PMMA จากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังรูปที่ 2.14 พบว่า (a) PMMA จะเกิดการแตกหักแบบเปราะ (b) PMMA และ EVA

ที่ผสมด้วยกระบวนการแบบเลเทกซ์จะเกิดการกระจายตัวของยางในเมทริกซ์ของ PMMA ที่มีขนาดทรงกลมเล็กกว่า  $10\mu$  และ (c, d) PMMA และ EVA ที่ผสมด้วยกระบวนการแบบสารละลายเป็นการผสมที่เข้ากันมากกว่าระหว่าง PMMA และ EVA-g-SA ที่ผสมด้วยกระบวนการสารละลาย เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันแอนไฮไดรด์มีอันตรกิริยาระหว่างตัวมันเองได้ดีกว่าอันตรกิริยากับ PMMA



รูปที่ 2.14 สัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่แตกหักของ (a) PMMA, (b) PMMA/EVA ที่ผสมด้วยกระบวนการแบบหลอมเหลว, (c) PMMA/EVA-g-SA ที่ผสมด้วยกระบวนการแบบสารละลาย และ (d) PMMA/EVA blend ที่ผสมด้วยกระบวนการแบบสารละลาย

### บทที่ 3

#### วิธีการทดลอง

##### 3.1 สารเคมีที่ใช้

1. เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ (methyl methacrylate monomer, MMA) (commercial grade, Thai MMA Co.,Ltd.)
2. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulfate, SDS) (97% purity, Cognis, Bangkok, Thailand)
3. 2,2' อะโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (2,2' azobisisobutyronitrile, AIBN) (AR grade, Siam Chemical Industry Co., Ltd.)
4. ซิลิกา (ขนาดอนุภาค 10-20 นาโนเมตร) (Sigma-Aldrich, Missouri, USA)
5.  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) (Dow Corning, Michigan, USA)
6. น้ำกลั่น (distilled water)
7. เมทานอล (practical grade)
8. เอทิลีนไวนิลแอสีเตตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน (ethylene vinyl acetate copolymer, EVA) (EVA DA-101, Eternal Resin Co.,Ltd.) สมบัติแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติของเอทิลีนไวนิลแอสีเตตโคพอลิเมอร์อิมัลชัน

สมบัติ	ผลการทดสอบ
Appearance	milky white homogeneous viscous liquid
Viscosity (cps, 25°C)	2,100
Non-volatile content (%) 160°C, 40 minutes	55.3
pH	4.5

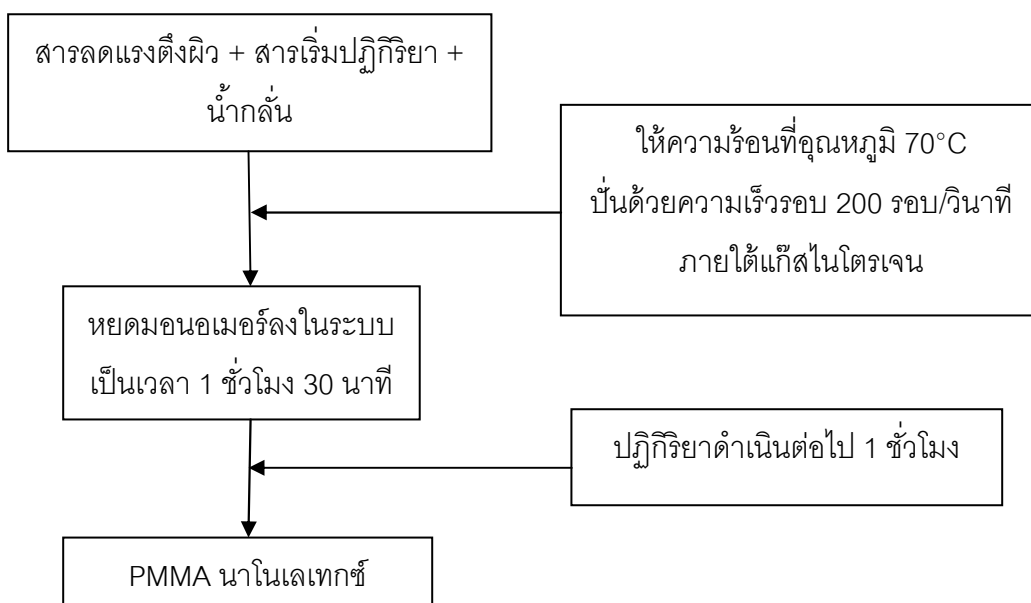
### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. 500 ml Pyrex glass reactor (Aldrich, Canada)
2. Double jacket condenser
3. Dropping funnel
4. Stirring/temperature controlled digital hot plate
5. Magnetic stirrer
6. Glass mold (20 × 20 × 0.15 cm)
7. Vacuum oven
8. Compression molding ของบริษัท LAB TECH จำกัด (ภาควิชาวัสดุศาสตร์)
9. Dynamic light scattering analyzer (DLS) (Nano-series ZX) (ศูนย์วิจัยเทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, MTEC)
10. Transmission electron microscope (TEM) (JEOL JEM-2100) (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
11. Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) (FT-IR Nicolet 6700) (ภาควิชาวัสดุศาสตร์)
12. Differential scanning calorimeter (DSC) (METTER DSC 822) (ภาควิชาเคมีเทคนิค)
13. Universal testing machine (LLOYD LF PLUS) (ภาควิชาวัสดุศาสตร์)
14. Scanning electron microscope (SEM) (รุ่น JEOL JSM-5410LV) (ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
15. Thermogravimetric analyzer (TGA) (METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851°) (ภาควิชาวัสดุศาสตร์)
16. Dynamic mechanical analysis (DMA) (METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851°) (ภาควิชาวัสดุศาสตร์)

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การสังเคราะห์นาโนเลทเท็กซ์ของ PMMA

ขั้นตอนการสังเคราะห์นาโนเลทเท็กซ์ของ PMMA ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 3.1 ปริมาณสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 (สูตร PMMA)



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลทเท็กซ์ของ PMMA

การเตรียมนาโนเลทเท็กซ์ของ PMMA เริ่มจากนำสารลดแรงตึงผิว (SDS) 1.4 กรัม สารเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) 0.12 กรัม ใส่ลงใน glass reactor จากนั้นเติมน้ำกลั่น 60 มิลลิลิตร และให้ความร้อนภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอที่อัตราเร็วในการหมุนของแท่งแม่เหล็ก 200 รอบ/นาาที แล้วจ่ายแก๊สไนโตรเจนผ่านหลอดนำแก๊สเข้าสู่ glass reactor ซึ่งมีการต่อ double jacket condenser และควบคุมอุณหภูมิด้วย hot plate (รูปที่ 3.2) เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 70 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยด MMA ที่ละหยดเล็กๆ อย่างสม่ำเสมอโดยใช้ dropping funnel เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จนหมด (22.5 กรัม) จากนั้นให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง



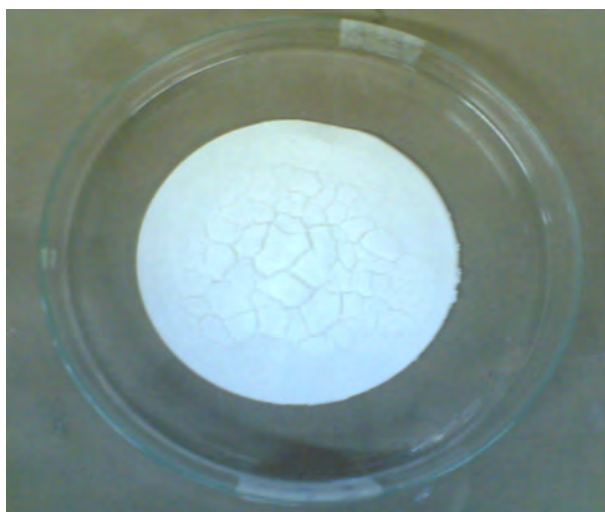
รูปที่ 3.2 การติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์นาโนเลเท็กซ์ของ PMMA

### 3.3.2 การแยก PMMA ออกจากนาโนเลเท็กซ์

นำ glass reactor ซึ่งบรรจุนาโนเลเท็กซ์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1 แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงทำให้ตกตะกอนโดยใช้เมทานอลปริมาณมากเกินพอ แล้วกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (รูปที่ 3.3) และล้างสารลดแรงตึงผิวและโอลิโกเมอร์ด้วยน้ำกลั่นและเมทานอลจนหมด นำตะกอนของ PMMA ที่แยกได้ (รูปที่ 3.4) ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.3 การล้างและกรองอนุภาคระดับนาโนที่เตรียมได้ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ



รูปที่ 3.4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการตกตะกอนและกรอง

### 3.3.3 การปรับปรุงผิวอนุภาคของนาโนซิลิกาด้วยสารคู่ควบซีเลน

นำน้ำกลั่น 800 มิลลิลิตร มาเติมกรดแอสติกลงไปจนมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ 4.5 จากนั้นเติมสารละลายเจือจางของสารคู่ควบซีเลน (ความเข้มข้น 0.5%) ปริมาณ 4 กรัม ในสารละลายกรดแอสติกที่เตรียมได้ โดยกวนส่วนผสมด้วยแท่งแม่เหล็กไปพร้อมๆ กัน เมื่อเติมสารละลายเจือจางของสารคู่ควบซีเลนจนหมด ทำการกวนส่วนผสมต่อไปอีก 30 นาที จนได้สารละลายใสเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นจึงเติมอนุภาคนาโนซิลิกา (ขนาด 10-20 นาโนเมตร) ปริมาณ 13.33 กรัม



ในส่วนผสมแล้วกรนต่ออีก 30 นาที นำส่วนผสมที่ได้ไปทำให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (การปรับผิวอนุภาคซิลิกาได้ใช้วิธีของบริษัท Dow Corning)

### 3.3.4 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนผิวอนุภาคนาโนซิลิกาที่ปรับปรุงด้วยสารคู่ควบซิลีน

วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันบนผิวอนุภาคนาโนซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยสารคู่ควบซิลีนด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer รุ่น FT-IR Nicolet 6700 (รูปที่ 3.5)



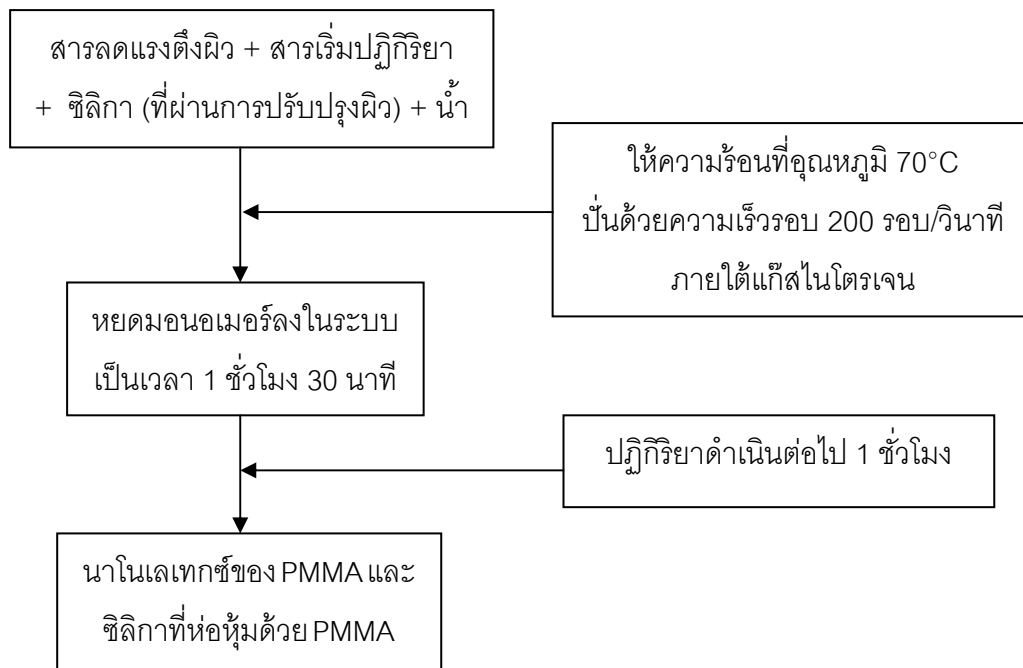
รูปที่ 3.5 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer

### 3.3.5 การสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA

ขั้นตอนการสังเคราะห์นาโนเลเทกซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันแสดงไว้ในรูปที่ 3.6 และปริมาณสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 (สูตร 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA และ 4.5 g SiO<sub>2</sub>/PMMA)

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์นาโนเลเทกซ์

สูตร	SDS (g)	MMA (ml)	AIBN (g)	ซิลิกาที่ปรับปรุงผิว (g)	น้ำกลั่น (ml)
PMMA	1.4	22.5	0.12	-	60
0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA	1.4	22.5	0.12	0.4	60
4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA	1.4	22.5	0.12	4.5	60



**รูปที่ 3.6** ขั้นตอนการเตรียมนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และ ซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA

การเตรียมนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA เริ่มจากนำสารลดแรงตึงผิว (SDS) สารเริ่มปฏิกิริยา (AIBN) และซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยสารคู่ควบซิลเลน (MPTMS) ใส่ลงใน glass reactor โดยใช้ปริมาณตามสูตรที่กำหนดในตารางที่ 3.2 (สูตร 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA และ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA) จากนั้นเติมน้ำกลั่นและให้ความร้อนภายใต้การกวนอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอที่อัตราเร็วในการหมุนของแท่งแม่เหล็ก 200 รอบ/นาที แล้วจ่ายแก๊สไนโตรเจนผ่านหลอดนำแก๊สเข้าสู่ glass reactor ซึ่งมีการต่อ double jacket condenser และควบคุมอุณหภูมิด้วย hot plate (รูปที่ 3.2) เมื่ออุณหภูมิสูงถึง 70 องศาเซลเซียส จึงเริ่มทำการหยด MMA ที่ละหยดเล็กๆ อย่างสม่ำเสมอโดยใช้ dropping funnel เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จนหมด จากนั้นให้คงปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต่ออีก 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นลงมาที่อุณหภูมิต่ำ

### 3.3.6 การแยก PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ออกจากนาโนเลเทกซ์

นำ glass reactor ซึ่งบรรจุนาโนเลเทกซ์ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.5 ไปทำให้ตกตะกอนโดยใช้เมทานอลปริมาณมากเกินพอ แล้วกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และล้างสารลดแรงตึงผิวและโพลิเมอร์ด้วยน้ำกลั่นและเมทานอลจนหมด หลังจากนั้นจึงนำตะกอนของ PMMA และซิลิกาที่

ห่อหุ้มด้วย PMMA ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

### 3.3.7 การวิเคราะห์นาโนเลเทกซ์

#### 3.3.7.1 เปอร์เซนต์ผลได้ (% yield)

เปอร์เซนต์ผลได้ของ PMMA ในนาโนเลเทกซ์ของ PMMA ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1 คำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$\text{เปอร์เซนต์ผลได้ (\% yield)} = \frac{\text{เปอร์เซนต์ของแข็ง}}{\text{เปอร์เซนต์ของมอนอเมอร์}} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยเปอร์เซนต์ของแข็งหาได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{เปอร์เซนต์ของแข็ง (\% solid)} = \frac{\text{น้ำหนักของ PMMA ในนาโนเลเทกซ์ (g)}}{\text{น้ำหนักของนาโนเลเทกซ์ (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

และเปอร์เซนต์ของมอนอเมอร์หาได้จากสมการที่ 3.3

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

หมายเหตุ :

1. น้ำหนักของ PMMA ในนาโนเลเทกซ์ หาได้จากการตกตะกอนนาโนเลเทกซ์ในข้อ 3.3.2
2. น้ำหนักของมอนอเมอร์หาได้จาก

$$\text{ความหนาแน่นของ MMA (0.936 g/ml)} \times \text{ปริมาตรของ MMA}$$

3. น้ำหนักของของผสมหาได้จากน้ำหนักของ MMA + SDS + AIBN + น้ำกลั่น

เปอร์เซนต์ผลได้ของ PMMA ในนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.4 คำนวณได้จากสมการที่ 3.4

$$\text{เปอร์เซนต์ผลได้ (\% yield)} = \frac{\text{เปอร์เซนต์ของแข็ง}}{\text{เปอร์เซนต์ของมอนอเมอร์}} \times 100 \quad (3.4)$$

โดยเปอร์เซ็นต์ของแข็งหาได้จากสมการที่ 3.5

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

และเปอร์เซ็นต์ของมอนอเมอร์หาได้จากสมการที่ 3.6

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

หมายเหตุ :

1. น้ำหนัก PMMA + SiO<sub>2</sub> ในนาโนเลเทกซ์ หาได้จากการตกตะกอนนาโนเลเทกซ์ในข้อ 3.3.5
2. น้ำหนักของของผสมหาได้จากน้ำหนักของ MMA + SDS + AIBN + SiO<sub>2</sub> + น้ำกลั่น

### 3.3.7.2 ขนาดอนุภาค

นาโนเลเทกซ์ของ PMMA ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.1 และนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.5 ไปวิเคราะห์หา number-average diameter ( $D_n$ ) และ intensity-average diameter ( $D_z$ ) ด้วยเครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX (รูปที่ 3.7) ซึ่งวิเคราะห์ขนาดนาโนได้ในช่วง 0.6-6000 นาโนเมตร



รูปที่ 3.7 เครื่อง Dynamic Light Scattering (DLS) Analyzer รุ่น Nano-series ZX

### 3.3.7.3 สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของ PMMA และซิลิกาที่ ห่อหุ้มด้วย PMMA

วิเคราะห์สัณฐานของอนุภาคระดับนาโนของ PMMA และ ซิลิกาที่ห่อหุ้มด้วย PMMA ด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEOL JEM-2100 (รูปที่ 3.8) ซึ่งดำเนินการที่ 80 kV โดยทำการเจือจางนาโนเลเทกซ์ด้วยน้ำกลั่นจนมีความเข้มข้นประมาณ 0.1-0.5 wt% ก่อนวางตัวอย่างลงบนคอปเปอร์กริด (copper grid)



รูปที่ 3.8 เครื่อง Transmission Electron Microscope รุ่น JEOL JEM-2100

### 3.3.8 วิเคราะห์หาอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของ EVA

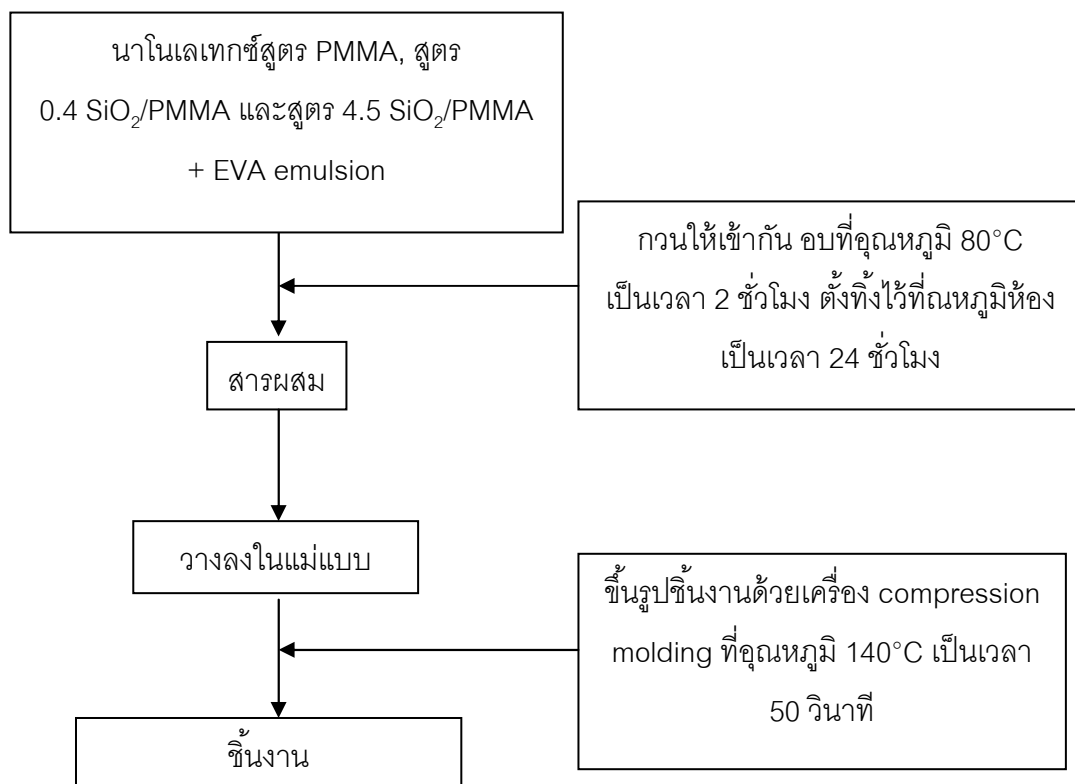
วิเคราะห์อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของ EVA ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) ยี่ห้อ METTLER รุ่น DSC 822 (รูปที่ 3.9) โดยใช้สารตัวอย่างประมาณ 10 มิลลิกรัม อัตราเร็วในการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที เริ่มสแกนจากอุณหภูมิ -100 องศาเซลเซียส ถึง 180 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.9 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry ยี่ห้อ METTLER รุ่น DSC 822

### 3.3.9 การเตรียมนานोकอมพอสิตของ $\text{SiO}_2$ /PMMA/EVA

ขั้นตอนการเตรียมนานोकอมพอสิตของ  $\text{SiO}_2$ /PMMA/EVA แสดงไว้ในรูปที่ 3.10 โดยปริมาณของสารที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3



รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการเตรียมนานोकอมพอสิตของ  $\text{SiO}_2$ /PMMA/EVA

ตารางที่ 3.3 ปริมาณของสารที่ใช้ในการเตรียมนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA/EVA

นาโนเลเทกซ์ (%solid )	EVA emulsion (%solid)
40	60
50	50
60	40

การเตรียมชิ้นงานของนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA/EVA ทำโดยนำนาโนเลเทกซ์สูตรที่ PMMA, สูตร 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA และสูตร 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA มาผสมกับอิมัลชันของ EVA (solid content 55 wt%) ตามอัตราส่วนในตารางที่ 3.3 โดยการกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแม่เหล็กแล้วเทลงในแม่แบบขนาด 20 × 20 × 0.15 เซนติเมตร ทำการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำชิ้นงานออกจากแม่แบบไปขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดแบบ (compression molding) ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 วินาที ชิ้นงานที่ได้มีความหนา 0.3-0.6 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.11 เครื่องอัดแบบ (compression molding) ของบริษัท LAB TECH จำกัด

### 3.3.10 การวิเคราะห์และทดสอบนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA/EVA

#### 3.3.10.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง (Tensile properties)

ทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึงของวัสดุนาโนคอมพอสิตตามมาตรฐาน ASTM D 882 ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LF PLUS ดังแสดงในรูปที่ 3.12 โดยใช้ระยะดึง (gauge length) 100 มิลลิเมตร Load cell 250 N และความเร็วในการดึงเท่ากับ 50 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.12 เครื่อง Universal Testing Machine รุ่น LLOYD LF PLUS

#### 3.3.10.2 สัณฐานวิทยา (Morphology)

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น JEOL JSM-5410LV (รูปที่ 3.13) ซึ่งดำเนินการที่ 80 kV โดยเตรียมชิ้นงานให้มีขนาด 1 × 2 เซนติเมตร จุ่มในไนโตรเจนเหลว หลังจากนั้นหักครึ่งชิ้นงาน แล้วทำการเคลือบชิ้นงานด้วยทองคำก่อนทำการตรวจสอบ





รูปที่ 3.13 เครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JEOL JSM-5410LV

### 3.3.10.3 วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุนาโนคอมพอสิต

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851<sup>o</sup> (รูปที่ 3.14) โดยนำชิ้นงานซึ่งมีน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม ใส่ถาดอะลูมินา โดยใช้ภาวะทดสอบเริ่มจากอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 1000 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียส/นาที ทำการทดสอบภายใต้ภาวะของแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3.14 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851<sup>o</sup>

### 3.3.10.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของวัสดุนาโนคอมพอสิต

วิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analysis (DMA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851<sup>e</sup> (รูปที่ 3.15) โดยใช้ shear mode เตรียมชิ้นงานขนาด  $0.5 \times 0.5$  เซนติเมตร ใช้ภาวะทดสอบเริ่มจากอุณหภูมิ  $-100$  องศาเซลเซียส ถึง  $180$  องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน  $3$  องศาเซลเซียส/นาที ที่ความถี่  $1$  Hz



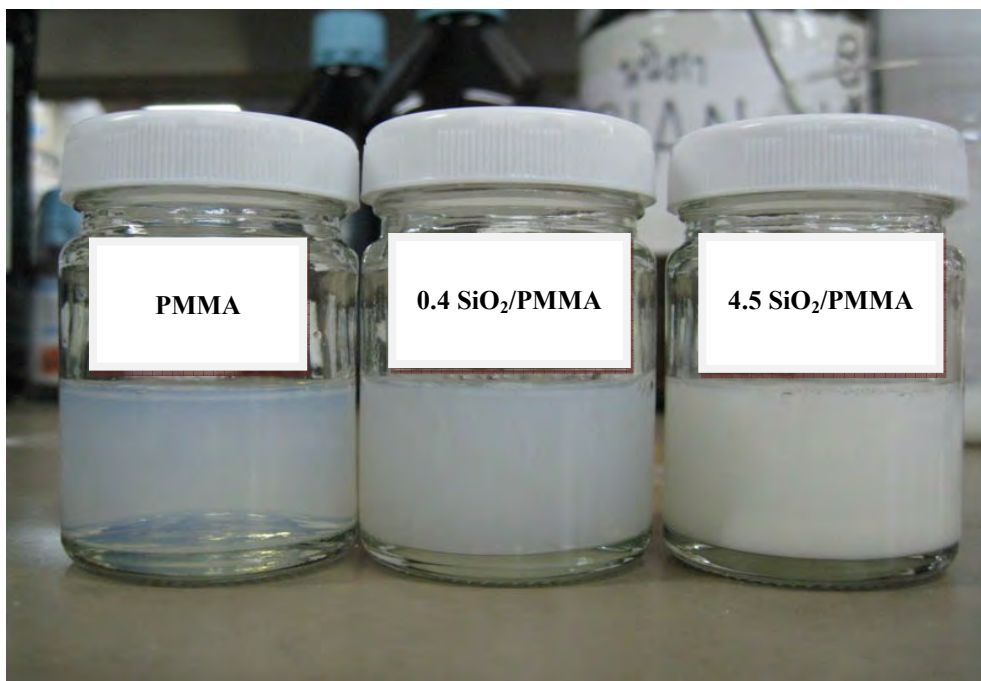
รูปที่ 3.15 เครื่อง Dynamic mechanical analysis รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851<sup>e</sup>

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 ลักษณะนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของซิลิกา/PMMA

รูปที่ 4.1 แสดงนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของซิลิกา/PMMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน พบว่า PMMA เลเทกซ์มีลักษณะโปร่งแสง และมีสีขุ่นขาวขึ้นเมื่อเติมซิลิกามากขึ้น ซึ่งคาดว่าเกิดจากอนุภาคของ PMMA มีขนาดเล็กกว่าอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA



รูปที่ 4.1 นาโนเลเทกซ์ของ PMMA และนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของ SiO<sub>2</sub>/PMMA

#### 4.2 ร้อยละผลได้ (% yield) และขนาดอนุภาคในนาโนเลเทกซ์

ตารางที่ 4.1 แสดงร้อยละผลได้และขนาดอนุภาคของ PMMA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ในนาโนเลเทกซ์ที่เตรียมจากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันที่ใช้ SDS 1.4 กรัม, AIBN 0.12 กรัม และ MMA 22.5 มิลลิลิตร พบว่า ร้อยละผลได้มีค่า 86.24, 90.86 และ 95.43 เมื่อใส่ซิลิกาในระบบ 0, 0.4 และ 4.5 กรัม ตามลำดับ การที่ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากไมเซลล์ที่เกิดขึ้นมีซิลิกาบรรจุอยู่ภายใน

มากพอที่จะทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสและช่วยให้ MMA สามารถพอลิเมอไรซ์เป็น PMMA อยู่โดยรอบอนุภาคของซิลิกา [20] นอกจากนี้ MPTMS ที่เคลือบอยู่บนผิวซิลิกายังมีพันธะคู่ (double bond) ที่สามารถทำปฏิกิริยากับ MMA และพอลิเมอไรซ์ต่อไปเป็น PMMA ได้ ดังนั้น การเติมซิลิกามากขึ้นจึงส่งผลให้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ นาโนซิลิกาที่ใช้มีขนาดอนุภาคประมาณ 10-20 นาโนเมตร ซึ่งภายหลังปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน พบว่า PMMA ในนาโนเลเททซ์มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 30 นาโนเมตร และอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น 33-36 นาโนเมตร ทั้งนี้เนื่องจากนาโนซิลิกาได้ถูกห่อหุ้มด้วย PMMA ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน โดยอนุภาคนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้และขนาดอนุภาคของ PMMA และนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA

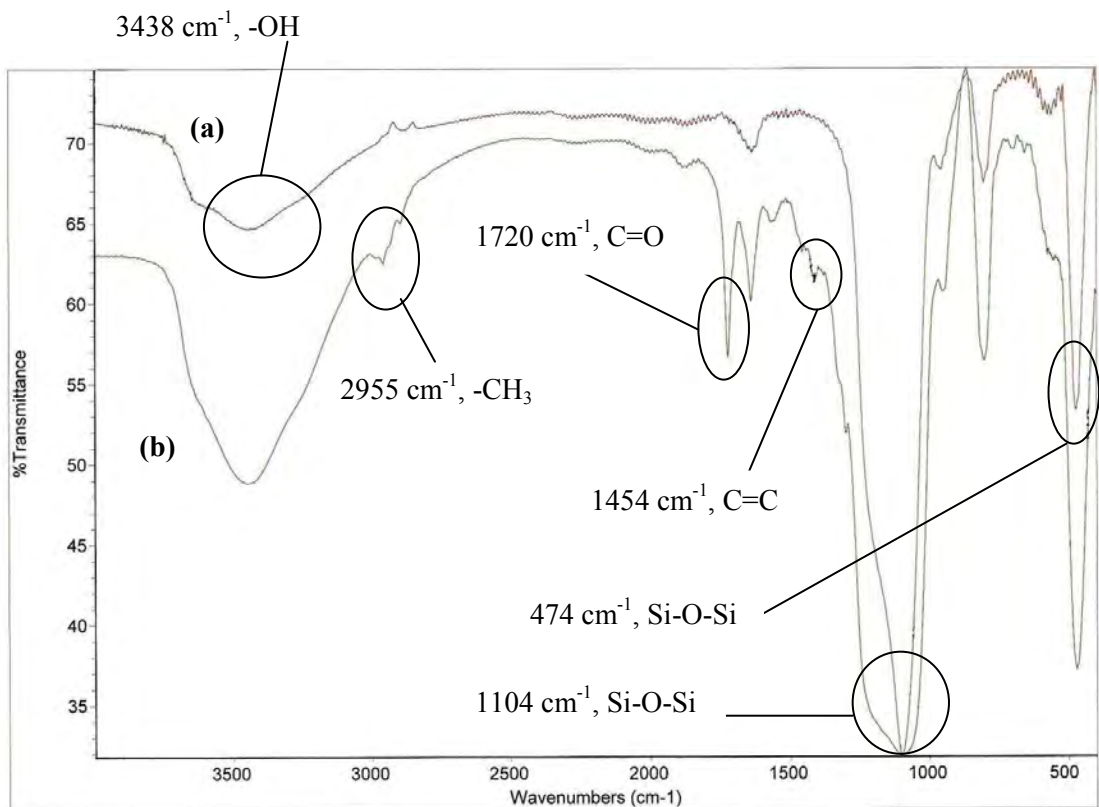
ตัวอย่าง	ร้อยละของแข็ง (% solid)	ร้อยละผลได้ (% yield)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)
SiO <sub>2</sub>	-	-	10-20
PMMA	22.00	86.24	30
0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA	23.06	90.86	33
4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA	23.08	95.43	36

#### 4.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของซิลิกา และซิลิกาที่ถูกเตรียมผิวด้วย MPTMS, PMMA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ด้วยเทคนิค FTIR

หมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่เกี่ยวข้องประกอบด้วยฟังก์ชันที่มีเลขคลื่นดังแสดงในตารางที่ 4.2 สำหรับ FTIR สเปกตรัม ที่วิเคราะห์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.2-4.4

ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ PMMA, ซิลิกา และ MPTMS

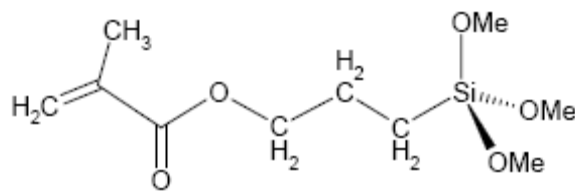
Wave numbers (cm <sup>-1</sup> )	PMMA	ซิลิกา	MPTMS
1050-1300 (2 peak)	C-O-C		
>1700	C=O		
2955, 2879	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub>		
3049		-OH	
1104, 474		Si-O-Si	
1724			$\nu$ (C=O)
1454			$\nu$ C=C
1111			$\nu$ Si-O-Si asym
1087			$\delta$ Si-O-C asym
821			$\delta$ Si-O-C sym



รูปที่ 4.2 FT-IR สเปกตรัมของ (a) ซิลิกา และ (b) ซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วย MPTMS

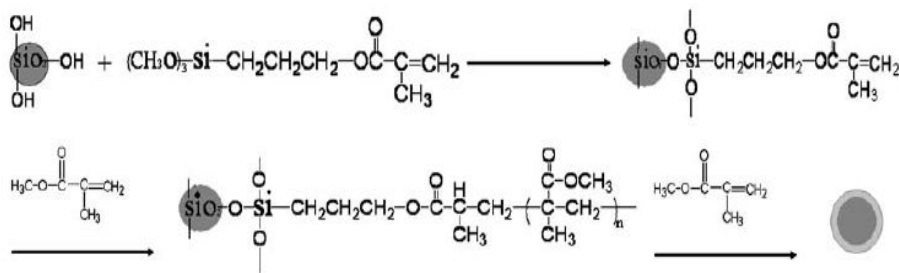
รูปที่ 4.2 แสดง FT-IR สเปกตรัม (a) ของซิลิกา ซึ่งปรากฏพีกของ Si-O-Si ที่เลขคลื่น 1104 และ 474  $\text{cm}^{-1}$  พีกของความถี่ที่เลขคลื่น 1634  $\text{cm}^{-1}$  [16] และพีกของ -OH group บนผิวซิลิกาที่เลขคลื่น 3438  $\text{cm}^{-1}$  ขณะที่ FT-IR สเปกตรัม (b) เป็นของซิลิกาที่ผ่านการเตรียมผิวด้วย MPTMS ซึ่งปรากฏพีกของ C=C, C=O และ -CH<sub>3</sub> ขึ้นใหม่ที่เลขคลื่น 1454, 1720 และ 2955  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึง MPTMS ที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคซิลิกา

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.3 และ 4.4 ซึ่งแสดง FTIR สเปกตรัมของ PMMA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ตามลำดับ พบว่า สเปกตรัมของนาโนคอมพอสิตมีพีกเกิดขึ้นใหม่ที่เลขคลื่น 1111  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si และพีกที่ 1087  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน Si-O-C ซึ่งจาก 2 พีกที่เกิดขึ้นใหม่นี้แสดงให้เห็นถึงการเกิดพันธะไฮบริด (hybrid bonding) ระหว่างซิลิกากับ PMMA ซึ่งมี MPTMS ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อม โดย MPTMS จัดเป็นสารประกอบซิลิโคนที่มีหมู่ซิลานอล (Si-OH) ที่ส่วนปลายโมเลกุลและมีพันธะคู่อยู่ที่ปลายอีกด้านหนึ่งดังนี้

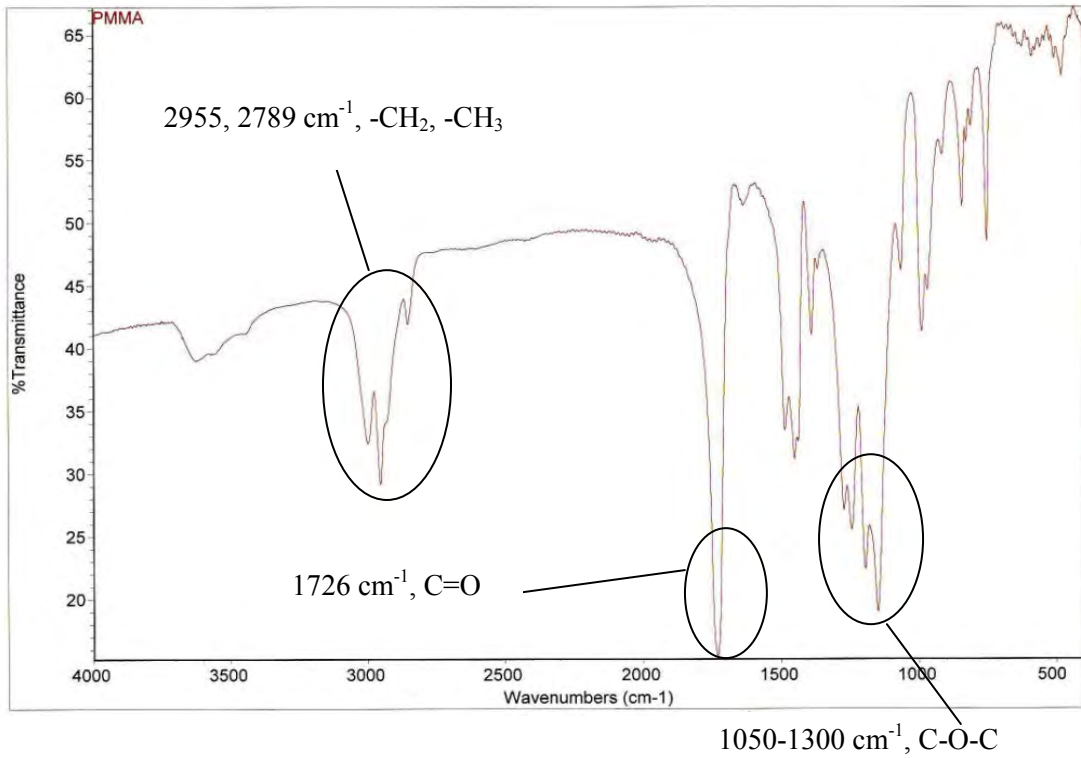


โครงสร้างทางเคมีของ Y-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS) [10]

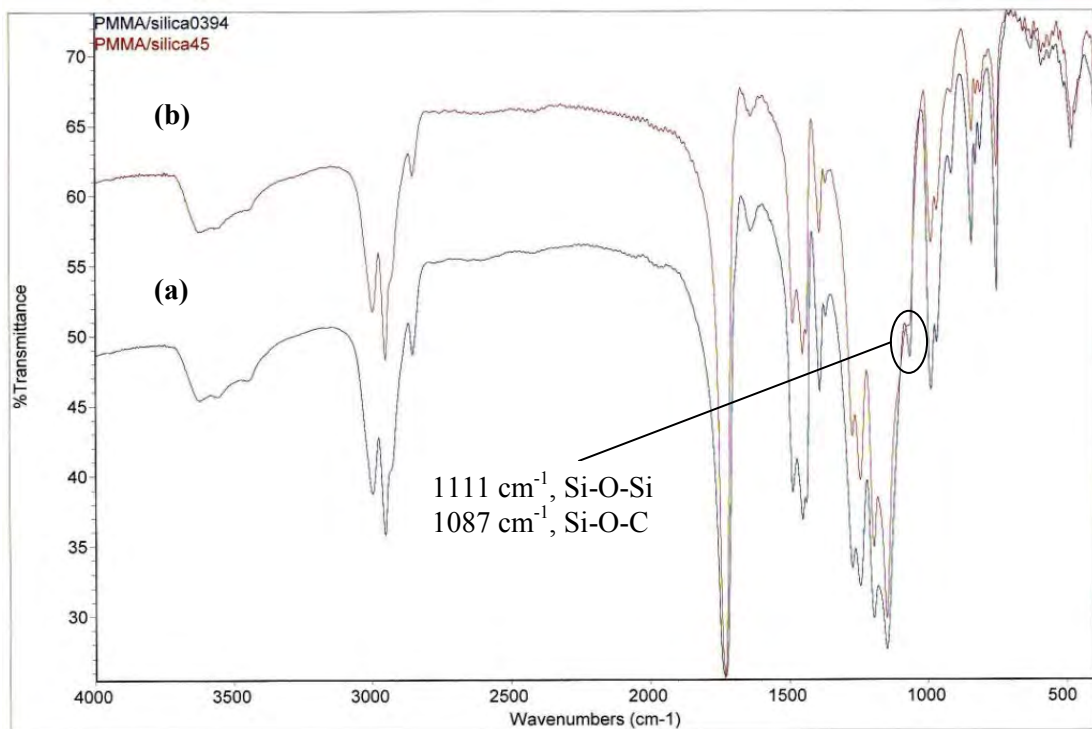
โดยหมู่ซิลานอลของ MPTMS เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนผิวของซิลิกา เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ และพันธะคู่ (C=C) ใน MPTMS เข้าทำปฏิกิริยากับเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์โดยใช้ฟรีเรดิคัลเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา MPTMS และ PMMA เป็นดังนี้



ปฏิกิริยาระหว่างซิลิกา, MPTMS และ PMMA [21]



รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของ PMMA

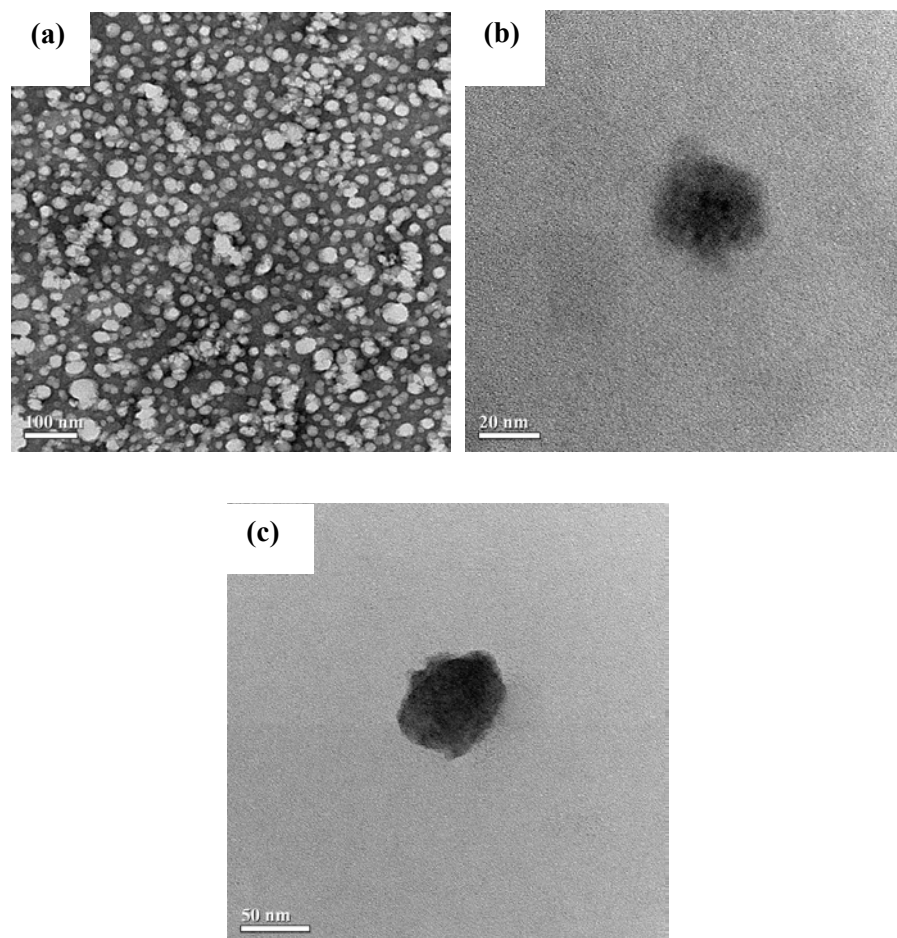


รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมของอนุภาคนาโนคอมพอสิตของ (a) 0.4  $\text{SiO}_2$ /PMMA  
และ (b) 4.5  $\text{SiO}_2$ /PMMA



#### 4.4 สัณฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของ PMMA และนาโนคอมพอสิตของ ซิลิกา/PMMA ที่ตรวจสอบด้วยด้วยเทคนิค TEM

รูปที่ 4.5 แสดงสัณฐานวิทยาของอนุภาค PMMA มีลักษณะคล้ายทรงกลม ขณะที่ สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA มีลักษณะคล้ายทรงกลมที่มี โครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ (core-shell structure) โดยส่วนแก่นของอนุภาคประกอบด้วยอนุภาค ซิลิกา (สีเข้ม) ที่ถูกล้อมรอบด้วยพอลิเมทเมทาคริเลต (สีอ่อน) ที่ทำหน้าที่เป็นชั้นเปลือก

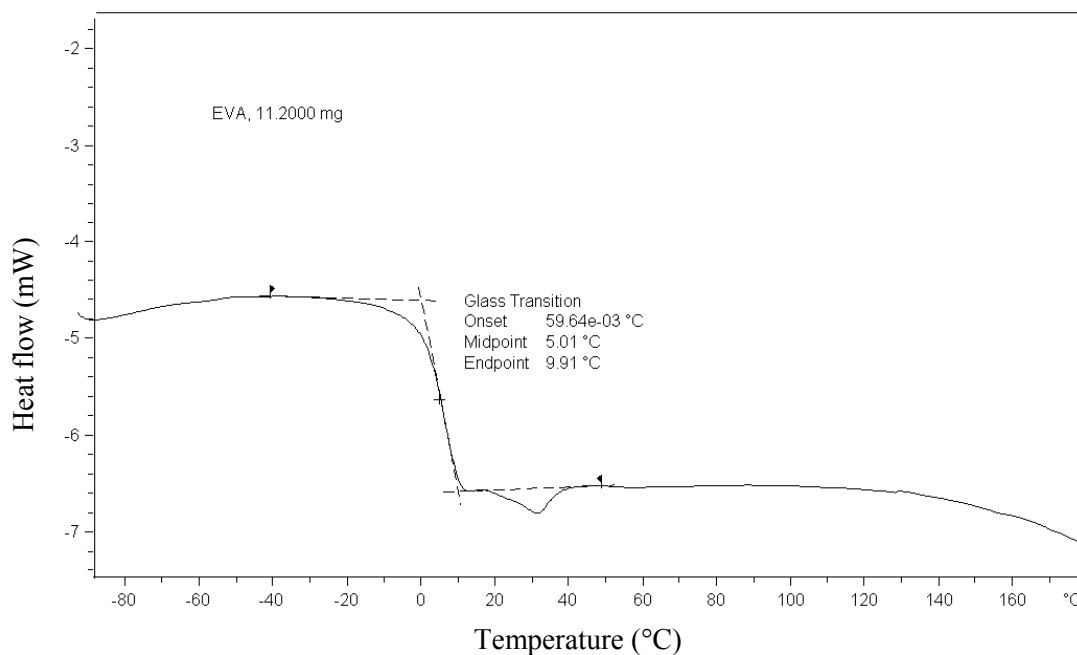


รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของ (a) PMMA, (b) 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA นาโนคอมพอสิต และ (c) 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA นาโนคอมพอสิต



#### 4.5 การวิเคราะห์อุณหภูมิกลาสแทรนซิชันของ EVA ด้วยเทคนิค DSC

เมื่อนำ EVA ไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (Glass transition temperature,  $T_g$ ) ด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่า EVA มี  $T_g$  เท่ากับ 5.01 องศาเซลเซียส

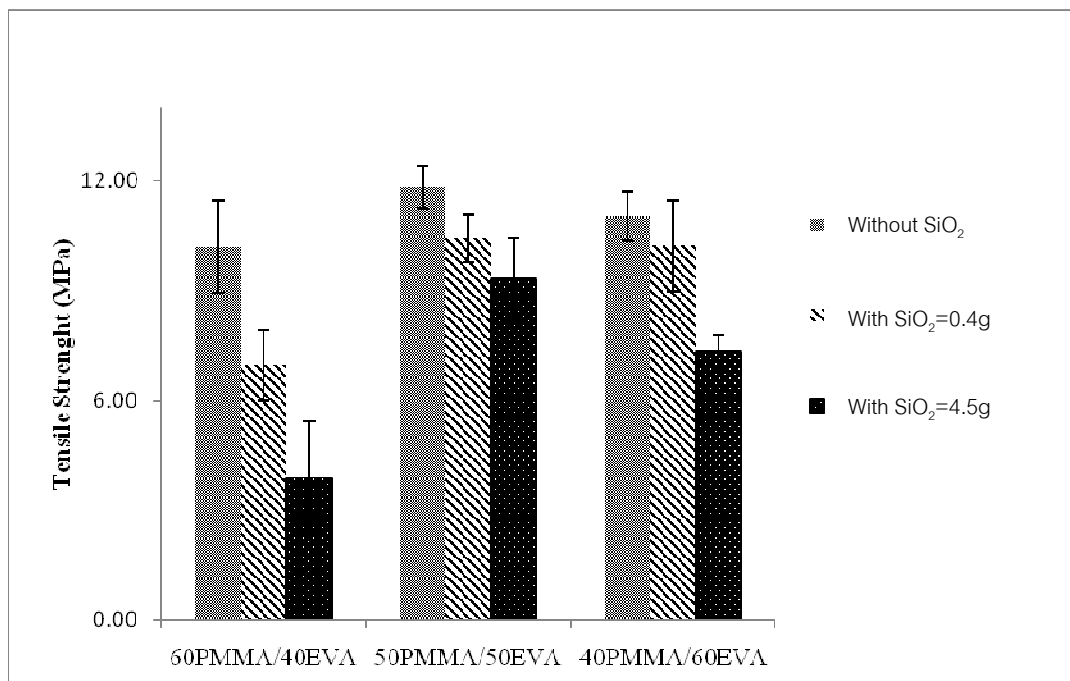


รูปที่ 4.6 DSC เทอร์โมแกรมของ EVA

#### 4.6 สมบัติทางกายภาพของวัสดุนาโนคอมพอสิต

##### 4.6.1 สมบัติความทนแรงดึงของวัสดุนาโนคอมพอสิต

ผลการทดสอบความทนแรงดึงของชิ้นงานที่เตรียมจากการผสมนาโนเลเทกซ์ของ PMMA กับ EVA อิมัลชัน และนาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของซิลิกา/PMMA กับ EVA แสดงไว้ในรูปที่ 4.7

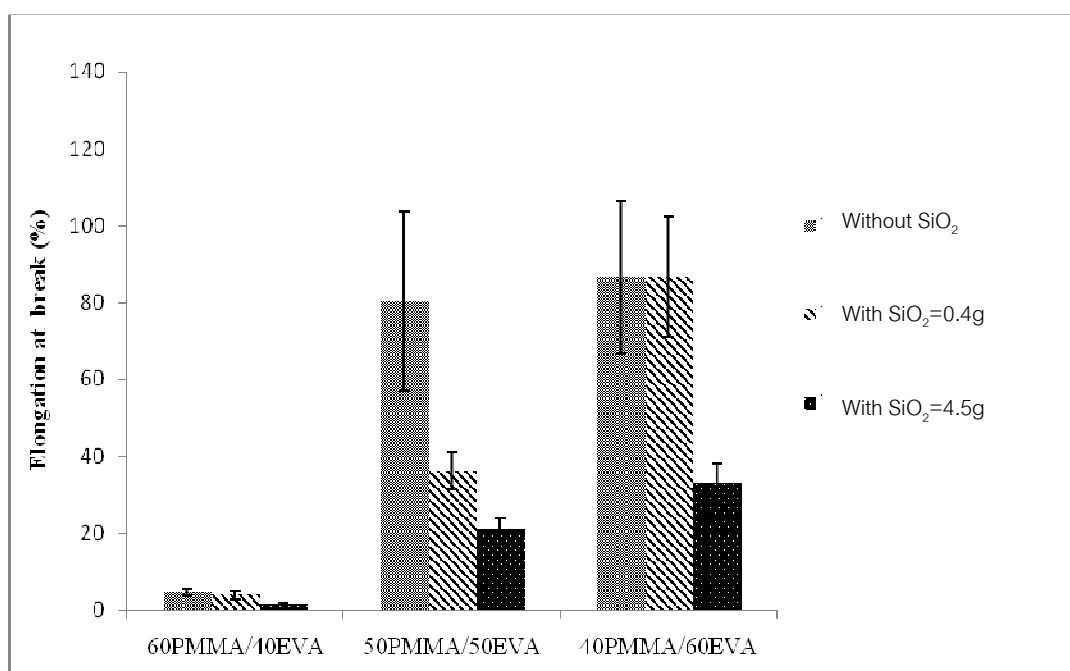


รูปที่ 4.7 ความทนแรงดึงของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA

จากรูปที่ 4.7 พบว่า พอลิเมอร์ผสม PMMA/EVA มีความทนแรงดึงประมาณ 10.20-11.83 MPa โดยที่ PMMA มีความเข้ากันได้ดีกับ EVA จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าความทนแรงดึงสูง ซึ่งสูตร 50 PMMA/50 EVA มีความทนแรงดึงสูงสุด อาจเนื่องจากเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการทำให้ EVA มีการกระจายตัวที่ดีใน PMMA โดยพอลิเมอร์ผสม 60 PMMA/40 EVA มีความทนแรงดึงต่ำที่สุดเนื่องจาก PMMA เป็นวัสดุที่มีความเปราะ ดังนั้น การใส่ในปริมาณมากส่งผลทำให้ชิ้นงานมีความทนแรงดึงต่ำ อย่างไรก็ตาม การใส่ EVA เพื่อปรับปรุงสมบัตินี้อาจทำได้ถ้าผสมในปริมาณที่เหมาะสม ดังจะเห็นได้จากการใส่ EVA มากกว่า PMMA ในสูตร 40 PMMA/60 EVA กลับทำให้ความทนแรงดึงของชิ้นงานลดลง เนื่องจาก EVA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความทนแรงดึงค่อนข้างต่ำ ดังนั้น จึงไม่ควรใส่ในปริมาณที่มากเกินไป

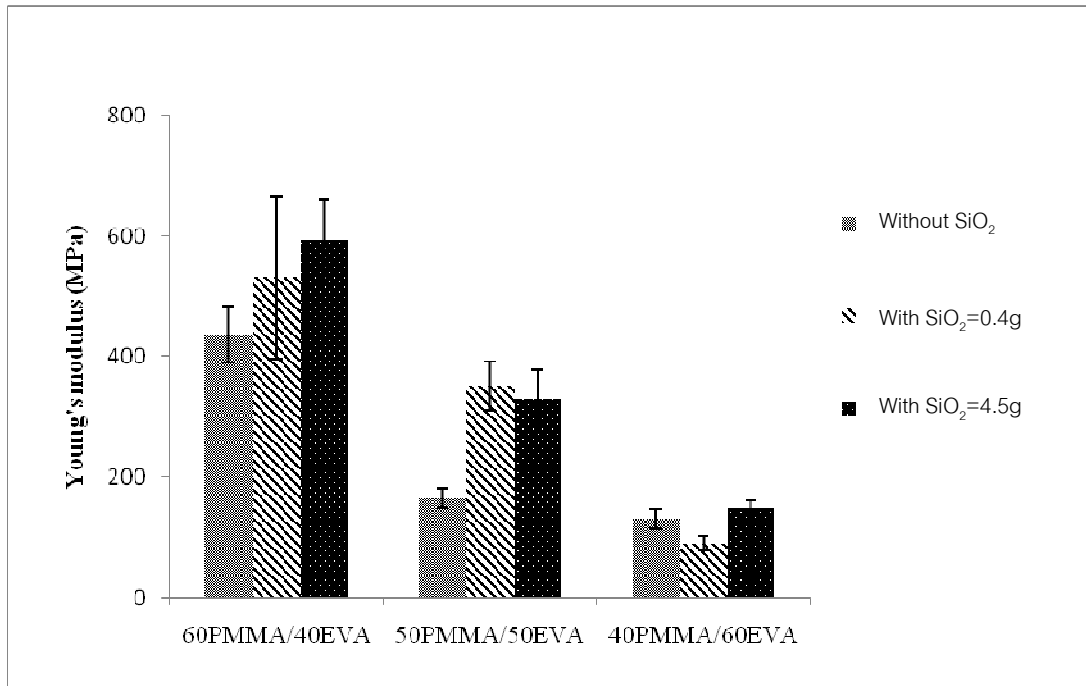
ส่วนความทนแรงดึงของชิ้นงานที่เตรียมจากการผสมนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA กับ EVA อิมัลชัน พบว่า ความทนแรงดึงให้ผลไปในทำนองเดียวกับชิ้นงานของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนระหว่าง PMMA/EVA เท่าๆ กัน นอกจากนี้ พบว่า การเติมอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA กลับทำให้ความทนแรงดึงลดลงตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากใช้กระบวนการผสมไม่ดีพอที่จะทำให้มีการกระจายตัวที่ดี จึงเกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคนาโนคอมพอสิต ซึ่งจะเป็นจุดบกพร่องในชิ้นงาน

จากรูปที่ 4.8 พบว่า พอลิเมอร์ผสมของ PMMA/EVA มีเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดอยู่ในช่วงตั้งแต่ 4.62-86.57 % กล่าวคือ เมื่อปริมาณ EVA มากขึ้นเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดจะมากขึ้นเพราะ EVA มีความยืดหยุ่นสูงเมื่อเทียบกับ PMMA โดยเฉพาะ 40 PMMA/60 EVA มีเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดมากที่สุด ซึ่งเกิดจาก PMMA ที่มีความแข็งเปราะจะมีการกระจายตัวใน EVA ที่มีความยืดหยุ่นสูง เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดจึงเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณซิลิกาในนาโนเลเทกซ์เพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้นาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดลดลง เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาที่รวมกลุ่มกันขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ทำให้พอลิเมอร์ผสมยืดตัวได้น้อยลง



**รูปที่ 4.8** เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด ของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA

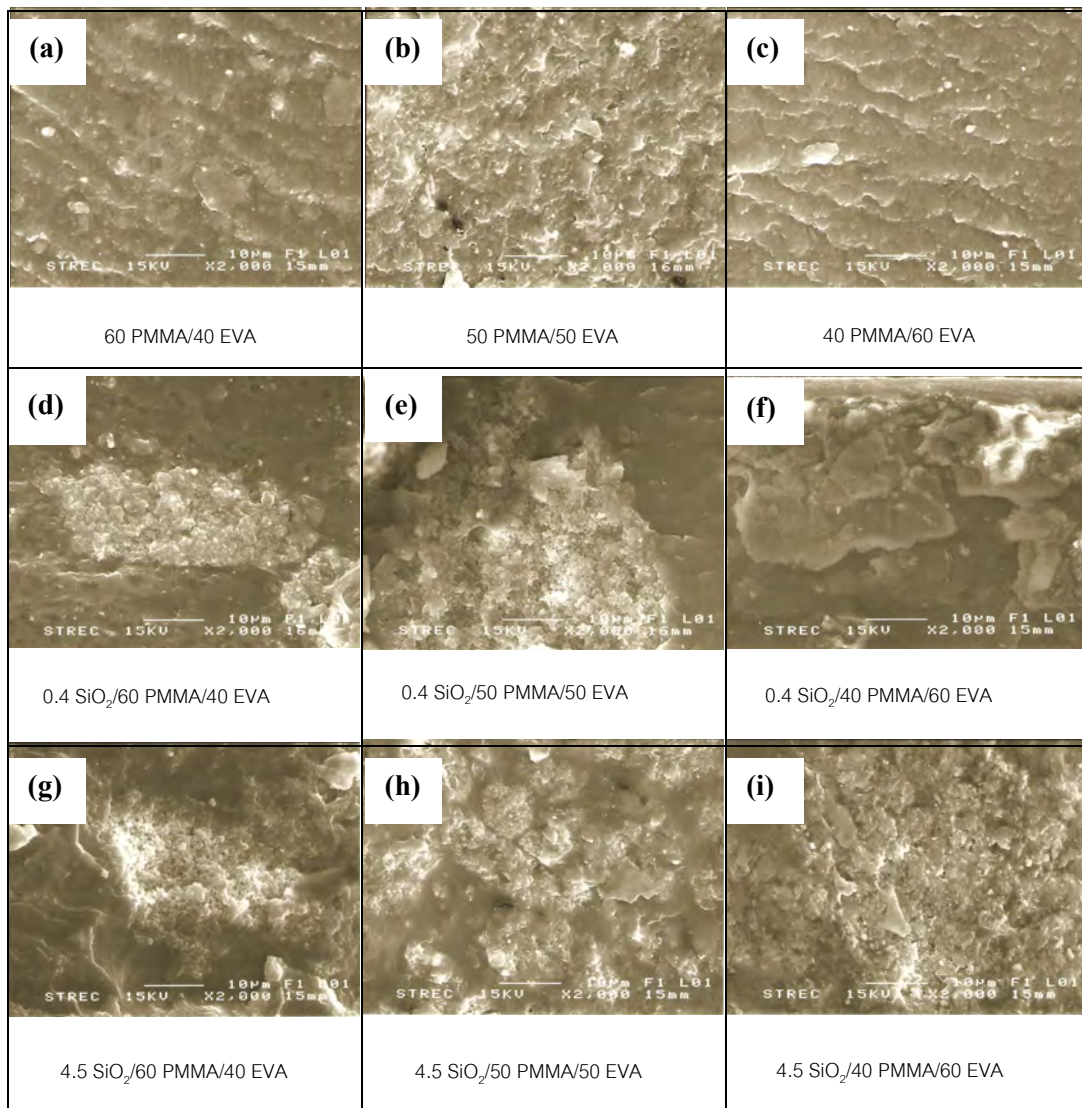
จากรูปที่ 4.9 พบว่า พอลิเมอร์ผสมของ PMMA/EVA มีค่ายังส์มอดุลัสอยู่ในช่วง 437.22-131.60 MPa กล่าวคือ เมื่อปริมาณ PMMA มากขึ้น ค่ายังส์มอดุลัสมีค่ามากขึ้นเนื่องจากยังส์มอดุลัสเกิดจากความทนแรงดึงส่วนการยืดตัว ณ จุดขาด ซึ่งในสูตร 60 PMMA/40 EVA มีค่ายังส์มอดุลัสสูงสุดเกิดจากค่าความทนแรงดึงที่มากส่วนด้วยค่าการยืดตัว ณ จุดขาดที่น้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดยิ่งน้อยลงซึ่งเกิดจากอนุภาคของซิลิกาที่รวมกลุ่มกันขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ดังที่ได้กล่าวไปแล้วจึงทำให้ค่ายังส์มอดุลัสจะยิ่งมีค่ามากขึ้น



รูปที่ 4.9 ยังสัมมอดูลัสของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของ SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA

#### 4.6.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ด้วยเทคนิค SEM

จากรูปที่ 4.10(a)-(c) พบว่า สัณฐานวิทยาของ PMMA ผสม EVA มีความเข้ากันได้เป็นอย่างดีจึงไม่สามารถสังเกตเห็นการแยกเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดย EVA จะกระจายตัวอยู่ในเนื้อของ PMMA ซึ่งเป็นการผสมแบบเข้ากันได้ (miscible blend) แต่รูปที่ 4.10(d)-(i) ของนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA แสดงการรวมกลุ่มกันของซิลิกามีผลทำให้ความทนแรงดึงมีค่าลดลงดังได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.3.1 ทั้งนี้เนื่องจากแรงเฉือนที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปไม่มากเพียงพอที่จะทำให้นาโนเลเทกซ์ของซิลิกา/PMMA เกิดการแตกตัวและกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้



**รูปที่ 4.10** สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม (a) 60 PMMA/40 EVA และ (b) 50 PMMA/50 EVA, (c) 40 PMMA/60 EVA และนาโนคอมพอสิตของ (d) 0.4 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA, (e) 0.4 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA, (f) 0.4 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA, (g) 4.5 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA, (h) 4.5 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA และ (i) 4.5 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA

#### 4.6.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ด้วยเทคนิค TGA

ตารางที่ 4.3 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวและน้ำหนักที่หายไปของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค TGA

ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิการสลายตัวและน้ำหนักที่หายไปของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA

สูตร	T <sub>onset 1</sub> (°C)	T <sub>onset 2</sub> (°C)	น้ำหนักที่หายไป 1 (%)	น้ำหนักที่หายไป 2 (%)	น้ำหนักที่หายไปรวม (%)
EVA	331	448	65	35	100
PMMA	362	-	99	-	99
0.4 SiO <sub>2</sub> /PMMA	362	-	97	-	97
4.5 SiO <sub>2</sub> /PMMA	362	-	85	-	85
60 PMMA/40 EVA	333	394	25	75	100
50 PMMA/50 EVA	332	396	26	74	100
40 PMMA/60 EVA	330	401	26	74	100
0.4 SiO <sub>2</sub> /60 PMMA/40 EVA	332	383	24	73	97
0.4 SiO <sub>2</sub> /50 PMMA/50 EVA	332	395	25	73	98
0.4 SiO <sub>2</sub> /40 PMMA/60 EVA	331	398	26	72	98
4.5 SiO <sub>2</sub> /60 PMMA/40 EVA	331	459	79	10	89
4.5 SiO <sub>2</sub> /50 PMMA/50 EVA	332	459	80	11	91
4.5 SiO <sub>2</sub> /40 PMMA/60 EVA	330	461	79	13	92

จาก TGA และ DTG เทอร์โมแกรมในภาคผนวก รูปที่ ค-1, ค-2, ค-5, ค-6 และ ค-7 ดังที่ได้สรุปผลไว้ในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่า EVA มีอุณหภูมิการสลายตัว 2 ช่วง คือ 331 ถึง 373 องศาเซลเซียส ที่เกิดจากการสลายตัวของหมู่แอซีเทต สำหรับการสลายตัวช่วงที่สองจะมีค่าตั้งแต่ 448 ถึง 494 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของสายโซ่เอทิลีน (ethylene chain) [22] สำหรับ PMMA มีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ในช่วง 362 ถึง 411 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อพิจารณาจากเทอร์โมแกรมของ PMMA ผสม EVA พบว่า พอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีการสลายตัว 2 ช่วง คือ ที่อุณหภูมิช่วง 330 ถึง 374 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของหมู่แอซีเทต ใน EVA ส่วนการสลายตัวช่วงที่สองเกิดจากการสลายตัวของ PMMA และสายโซ่เอทิลีน ใน EVA ในช่วง 394 ถึง 465 องศาเซลเซียส

จาก TGA และ DTG เทอร์โมแกรมในภาคผนวก รูปที่ ค-1, ค-3, ค-8, ค-9 และ ค-10 ดังที่ได้สรุปผลไว้ในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่านาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA มีอุณหภูมิ

การสลายตัวอยู่ในช่วง 362 ถึง 406 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อพิจารณาเทอร์โมแกรมของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA พบว่า พอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีการสลายตัว 2 ช่วง คือ ที่อุณหภูมิ 331 ถึง 373 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของหมู่แอซีเทตใน EVA ส่วนการสลายตัวช่วงที่สองเกิดจากการสลายตัวของ PMMA และสายโซ่เอทิลีนใน EVA ในช่วง 383 ถึง 462 องศาเซลเซียส ซึ่งคล้ายกับเทอร์โมแกรมการสลายตัวของ PMMA ผสม EVA นอกจากนี้ ยังพบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปโดยรวมของการเติมนาโนเลทเท็กซ์ของซิลิกา/PMMA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าน้อยกว่าการเติมนาโนเลทเท็กซ์ของ PMMA เนื่องจากมีส่วนที่เหลือจากการสลายตัว คือ แก๊ซของซิลิกาเกิดขึ้น

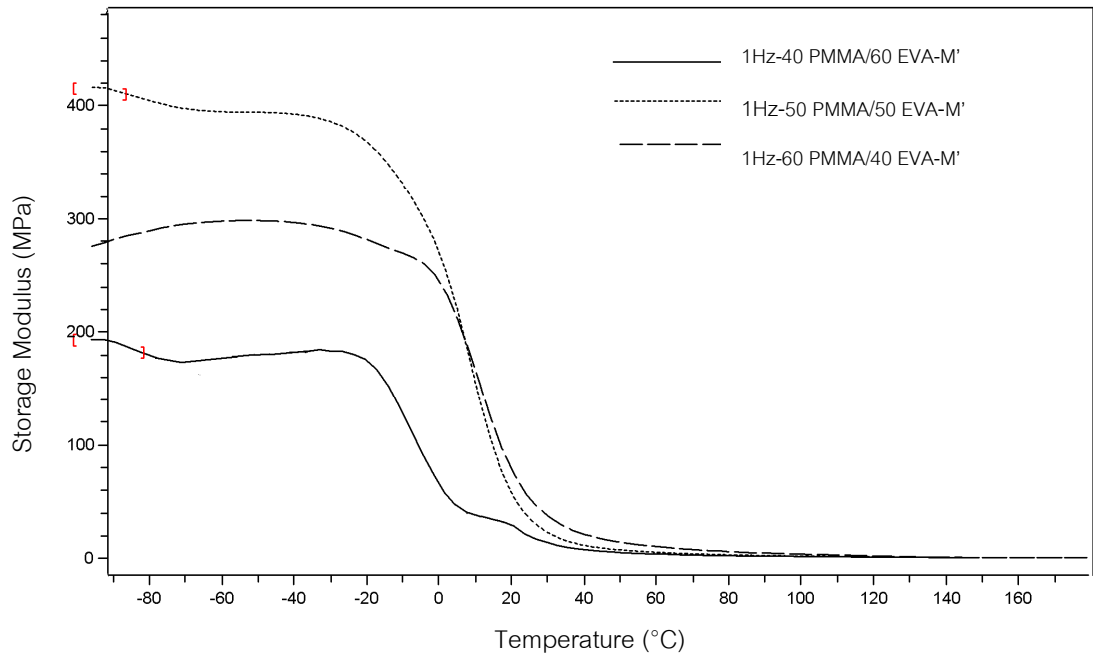
จาก TGA และ DTG เทอร์โมแกรมในภาคผนวก ค รูปที่ ค-1, ค-4, ค-11, ค-12 และ ค-13 ดังที่ได้สรุปผลไว้ในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่านาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA มีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ในช่วง 362 ถึง 410 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อพิจารณาเทอร์โมแกรมของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA พบว่า พอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีการสลายตัว 2 ช่วง คือ ที่อุณหภูมิ 330 ถึง 420 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวของหมู่แอซีเทตใน EVA และการสลายตัวของ PMMA ส่วนการสลายตัวช่วงที่สองเกิดจากการสลายตัวของสายโซ่เอทิลีนใน EVA ในช่วง 459 ถึง 496 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ ยังพบว่า การเติมนาโนคอมพอสิตเลทเท็กซ์ของซิลิกา/PMMA ที่มีการเติมซิลิกามากขึ้นในพอลิเมอร์ผสมยิ่งทำให้เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปโดยรวมมีค่าต่ำลง เนื่องจากมีส่วนที่เหลือจากการสลายตัว คือ แก๊ซของซิลิกาที่เกิดขึ้นมีมากขึ้น

จากอุณหภูมิการสลายตัวของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA พบว่า ไม่ได้มีการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์แต่ก็ไม่ได้ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนต่ำลงมากเนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวของสารทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน

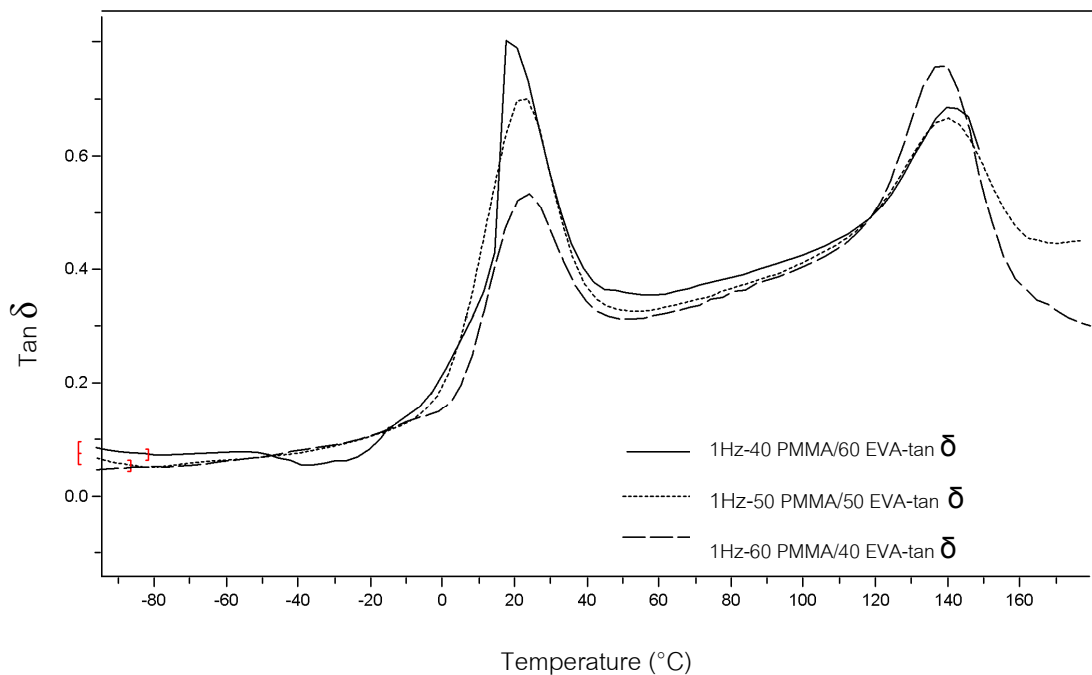
#### 4.6.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของ PMMA ผสม EVA และ นาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ด้วยเทคนิค DMA

รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ของ PMMA ผสม EVA พบว่า T<sub>g</sub> ของ PMMA มีค่า 130-160 องศาเซลเซียส ขณะที่ EVA มี T<sub>g</sub> 10-30 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่ามากขึ้นจาก EVA บริสุทธิ์ที่มีค่า T<sub>g</sub> ประมาณ 5 องศาเซลเซียส (จากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC ในหัวข้อ 4.5) ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเลกุลของ EVA เกิดการคู่ควบทางกายภาพ (physical coupling) กับโมเลกุลของ PMMA ในขณะที่เข้าไปแทรกอยู่อย่างสมบูรณ์ จนทำให้โมเลกุลของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมไม่สามารถเกิดการเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระเมื่ออุณหภูมิ

สูงขึ้น ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้จัดเป็นการเกิดโครงสร้างนาโนเมตรแบบกึ่งแทรกขวาง (semi-interpenetrating, semi-IPN) [23] ซึ่งมีการเกิดในลักษณะเดียวกันของ PMMA ผสม EVA ทุกอัตราส่วน



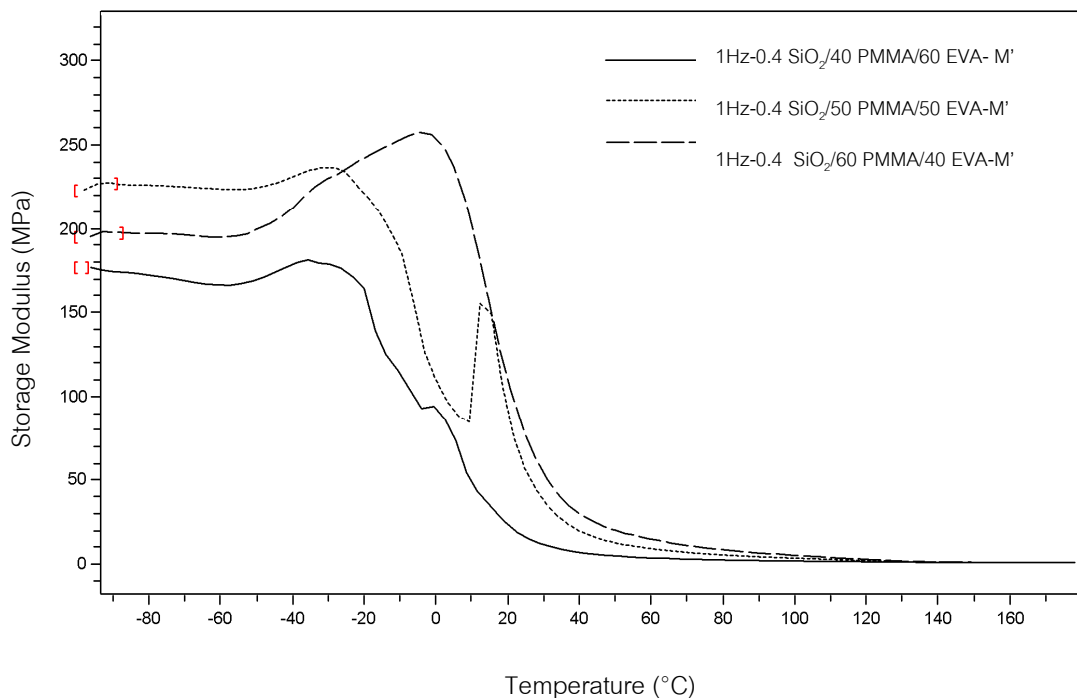
รูปที่ 4.11 Storage modulus ของ PMMA ผสม EVA



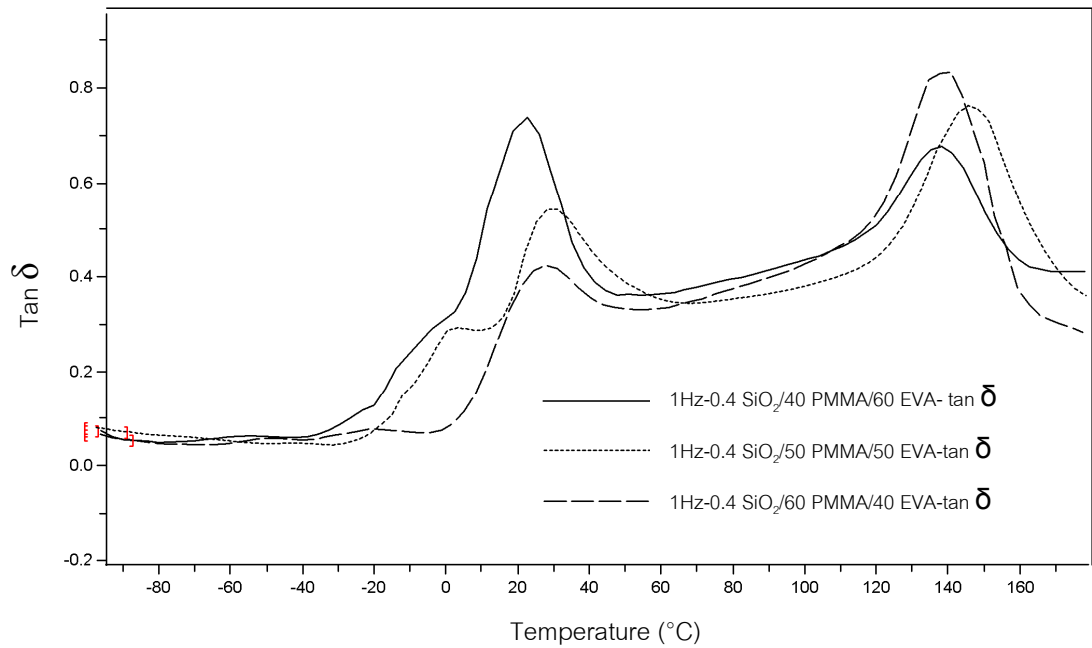
รูปที่ 4.12 Tan  $\delta$  ของ PMMA ผสม EVA



รูปที่ 4.13 และ 4.14 แสดงผลทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ของนาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA พบว่า T<sub>g</sub> ของ PMMA มีค่า 130-160 องศาเซลเซียส ขณะที่ EVA มีค่า 0-10 องศาเซลเซียส และนาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA มี T<sub>g</sub> ประมาณ 10-30 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่า ในสูตร 0.4 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA ไม่สามารถตรวจพบ T<sub>g</sub> ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมได้ ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของ EVA เกิดการคู่ควบทางกายภาพกับโมเลกุลของ PMMA อย่างสมบูรณ์ทำให้โมเลกุลของ EVA ไม่สามารถเคลื่อนไหวได้อย่างอิสระเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวจัดเป็นการเกิดโครงสร้างระดับนาโนเมตรแบบกึ่งแทรกขวางระหว่างโมเลกุลของ PMMA กับของ EVA แต่สำหรับสูตร 0.4 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA กลับพบ T<sub>g</sub> ของ EVA และของนาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเลกุลของ EVA บางส่วนเกิดการคู่ควบทางกายภาพกับโมเลกุลของ PMMA ในขณะที่เข้าไปแทรกอยู่จนทำให้โมเลกุลของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมเกิดการเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้ EVA ในพอลิเมอร์ผสมมี T<sub>g</sub> สูงขึ้น และในสูตร 0.4 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA ไม่สามารถตรวจพบ T<sub>g</sub> ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมได้ ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของ EVA ทั้งหมดเกิดการคู่ควบทางกายภาพกับโมเลกุลของ PMMA อย่างสมบูรณ์ หรือเกิดโครงสร้างระดับนาโนเมตรแบบกึ่งแทรกขวางระหว่างโมเลกุลของ PMMA กับของ EVA นั้นเอง

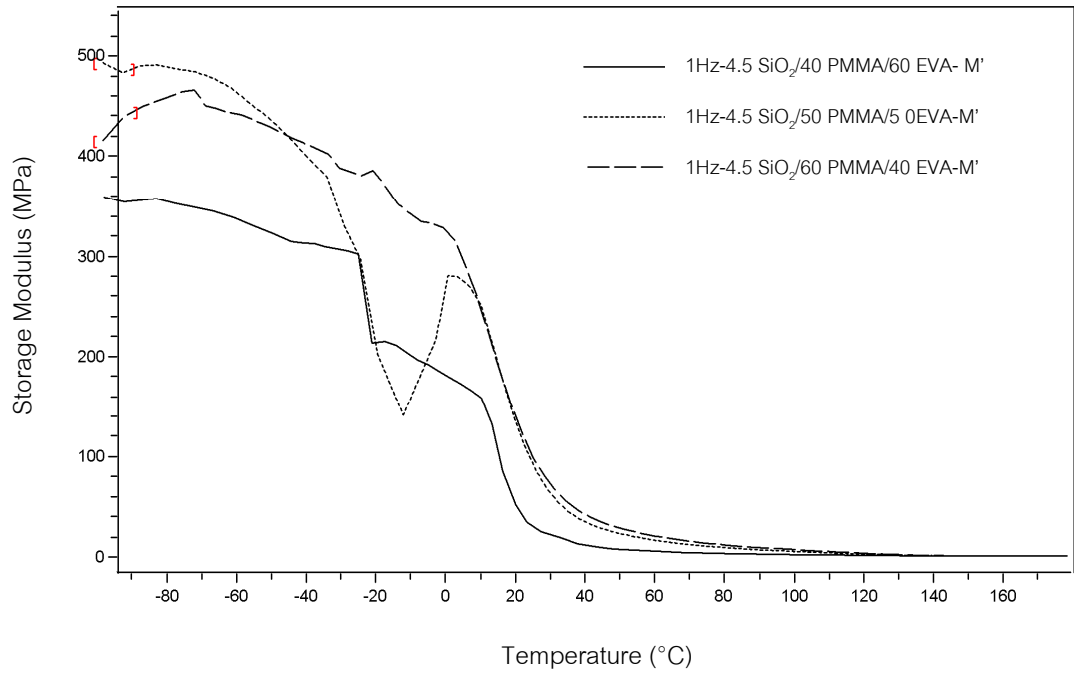


รูปที่ 4.13 Storage modulus ของนาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA

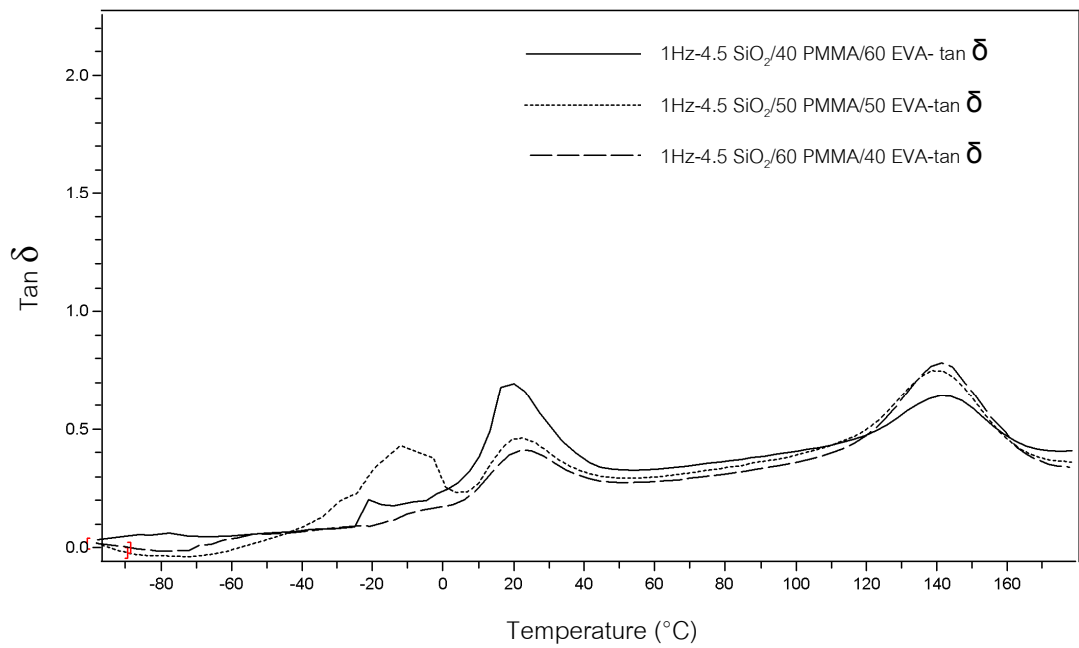


รูปที่ 4.14 Tan  $\delta$  ของนาโนคอมพอสิตของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA

รูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ของนาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA พบว่า T<sub>g</sub> ของ PMMA มีค่า 130-160 องศาเซลเซียส ขณะที่ EVA มี T<sub>g</sub> ประมาณ 0-10 องศาเซลเซียส และนาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA มีค่าประมาณ 10-30 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ พบว่า ในสูตร 4.5 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA ไม่สามารถตรวจพบ T<sub>g</sub> ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมได้ ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของ EVA ทั้งหมดเกิดการคู่ควบทางกายภาพกับโมเลกุลของ PMMA อย่างสมบูรณ์ หรือเกิดโครงสร้างระดับนาโนเมตรแบบกึ่งแทรกขวางระหว่างโมเลกุลของ PMMA กับของ EVA แต่ในสูตร 4.5 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA กลับพบ T<sub>g</sub> ของ EVA และ T<sub>g</sub> ของนาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA ซึ่งเป็นผลจากการที่โมเลกุลของ EVA บางส่วนเกิดการคู่ควบทางกายภาพกับโมเลกุลของ PMMA ในขณะที่เข้าไปแทรกอยู่จนทำให้โมเลกุลของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้ EVA ในพอลิเมอร์ผสมมี T<sub>g</sub> สูงขึ้น และในสูตร 4.5 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA ไม่สามารถตรวจพบ T<sub>g</sub> ของ EVA ในพอลิเมอร์ผสมได้ ซึ่งเกิดจากโมเลกุลของ EVA ทั้งหมดเกิดการคู่ควบทางกายภาพกับโมเลกุลของ PMMA อย่างสมบูรณ์เหมือนในสูตร 4.5 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA นั้นเอง



รูปที่ 4.15 Storage modulus นาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA



รูปที่ 4.16 Tan  $\delta$  นาโนคอมพอสิตของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/PMMA ผสม EVA

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถเตรียมอนุภาคนาโนเลเทกซ์ของ PMMA และอนุภาคนาโนคอมพอสิตของ ซิลิกา/ PMMA ที่มีอนุภาคขนาด 30-36 นาโนเมตร และมีร้อยละของผลได้เท่ากับ 86-95 ผ่านกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันได้

5.1.2 จากการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR แสดงให้เห็นถึงพันธะแบบไฮบริด (hybridization bonding) ของอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA คือ Si-O-Si และ Si-O-C ซึ่งพันธะดังกล่าวนี้ช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่าง PMMA กับอนุภาคซิลิกาได้เป็นอย่างดี

5.1.3 จากฐานฐานวิทยาของอนุภาคระดับนาโนของ PMMA พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายทรงกลม ในขณะที่ฐานฐานวิทยาของอนุภาคนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA มีลักษณะคล้ายทรงกลมที่มีโครงสร้างแบบคอร์-เชลล์ (core-shell structure) โดยแก่นของอนุภาคประกอบด้วยอนุภาคซิลิกาซึ่งถูกล้อมรอบด้วย PMMA ที่ทำหน้าที่เป็นชั้นเปลือกนอก

5.1.4 จากตรวจสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมสูตร 50 PMMA/ 50 EVA มีความทนแรงดึงสูงที่สุด ในขณะที่สูตร 40 PMMA/60 EVA มีการยืดตัว ณ จุดขาดสูงที่สุด และสูตร 4.5 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA มียังสัมมอดูล์สูงที่สุด

5.1.5 ฐานฐานวิทยาของ PMMA ผสม EVA มีความเข้ากันได้เป็นอย่างดีจนไม่สามารถสังเกตเห็นการแยกเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดย EVA กระจายตัวอยู่ในเนื้อของ PMMA แบบผสมเข้ากันได้ (miscible blend) แต่นาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA แสดงการรวมกลุ่มกันของซิลิกาทั้งนี้เนื่องจากแรงเฉือนที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปไม่มากเพียงพอที่จะทำให้ นาโนคอมพอสิตเลเทกซ์ของซิลิกา/PMMA เกิดการแตกตัวและกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้

5.1.6 จากคุณสมบัติการสลายตัวของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/ PMMA ผสม EVA ไม่ได้มีการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ แต่ก็ไม่ได้ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนต่ำลงมากเนื่องจากคุณสมบัติของสารทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน

5.1.7 จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA พบว่า  $T_g$  ของ PMMA มีค่า 130-160 องศาเซลเซียส ขณะที่ EVA มี  $T_g$  ประมาณ 0-10 องศาเซลเซียส และ PMMA ผสม EVA มี  $T_g$  ประมาณ 10-30 องศาเซลเซียส

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ทดลองผสมนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ให้มีการกระจายตัวของซิลิกาที่ดีขึ้นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยใช้ PMMA และซิลิกา/PMMA ที่ได้จากการตกตะกอนของนาโนเลเทกซ์ และใช้ EVA ที่เป็นของแข็ง

5.2.2 ทดลองนำ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA ไปประยุกต์ใช้เป็นกระจกเทียมประสิทธิภาพสูงต่อไป

## รายการอ้างอิง

- [1] อรสา อ่อนจันทร์. PMMA [ออนไลน์]. กรุงเทพมหานคร: กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2549.  
แหล่งที่มา: [http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/pep\\_8\\_2549\\_plastic-5.pdf](http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/pep_8_2549_plastic-5.pdf) [4/03/2552]
- [2] Ptt Chem. Methyl methacrylate [Online]. Bangkok: PTT Chemical Plc, 2005.  
Available from: <http://www1.pttchem.com/library/dictionary/methylmethacrylate/-index.shtml> [8/03/2009]
- [3] Swicofil. PMMA [Online]. Zurich: SWICOFIL AG Textile Services, 2009. Available from: <http://www.swicofil.com/> [10/03/2009]
- [4] Pramanik, M. Preparation and properties of ethylene vinyl acetate-clay hybrids.  
Materials science letter 20(2001): 1377-1380.
- [5] MTEC. Ethylene vinyl acetate [Online]. Pathumthani: National Metal and Materials Technology Center, 2008. Available from: <http://www.mtec.or.th/> [10/03/2009]
- [6] SpecialChem. Ethylene copolymer [Online]. SpecialChem, 2009. Available from: <http://www.specialchem4adhesives.com/tc/ethylene-copolymers/> [12/03/2009]
- [7] อธิพัล แจ้งชัด. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่าง. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2547.
- [8] Rungroj Chanajaree. Silanol group [Online]. Bangkok: 2006. Available form: <http://192.207.64.1/rungroj/index.htm> [14/03/2009]
- [9] อรุษา สรวารี. สารเติมแต่งพอลิเมอร์. เล่ม 1. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2546.
- [10] Dow Corning Corporation. Silane Guide. USA, 2005.
- [11] Kumar, A., and Gupta, R. Fundamental of Polymer Engineering. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [12] He, G., Pan, Q., and Rempel, G. L. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanosize

- Particles by Differential Microemulsion Polymerization. Macromolecular Rapid Communications 24 (2003): 585-588.
- [13] Stoffer, J. O., and Bone, T. Polymerization in Water-in-Oil Microemulsion Systems. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 18 (1980): 2641-2648.
- [14] He, G., Pan, Q., and Rempel, G. L. Modeling of Differential Microemulsion Polymerization for Synthesizing Nanosized Poly(methyl methacrylate) Particles. Industrial Engineering and Chemistry Research 46 (2007): 1682-1689.
- [15] Norakankorn, C., Pan, Q., Rempel, L. G., and Kiatkamjornwong, S. Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanoparticles Initiated by 2,20-Azoisobutyronitrile via Differential Microemulsion Polymerization. Macromolecular Rapid Communication 9 (2007): 985-1082.
- [16] Wang, Y., Li, Y., Zhang, R., Huang, L., and He, W. Synthesis and Characterization of Nanosilica/Polyacrylate Composite Latex. Polymer Composites 27 (2006): 282-288.
- [17] Zhang, K., Zheng, L., Zhang X., Chen, X., and Yang, B. Silica-PMMA Core-shell and Hollow Nanospheres. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 277 (2006): 145-150.
- [18] Cheng, S. K., and Chen, C. Y. Mechanical Properties and Strain-Rate Effect of EVA/PMMA in situ Polymerization Blends. European Polymer Journal 40 (2004): 1239-1248.
- [19] Laurienzo, P., Malinconico, M., Ragosta, G., and Volpe, M. G. Synthesis and Impact Behaviour of PMMA/EVA Interpenetrated Blends. Angewandte Makromolekulare Chemie 170 (1989): 137-143.
- [20] ศรีสุดา ศรีดาว. การเตรียมอนุภาคนาโนของซิลิกา/พอลิเมทิลเมทาคริเลตคอมพอสิต์ผ่านการเกิดพอลิเมออร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมออร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

- [21] Xu, P., Wang, H., Tong, R., Du, Q., and Zhong, W. Preparation and Morphology of  $\text{SiO}_2$ / PMMA Nanohybrids by Microemulsion Polymerization. Colloid Polymer Science 284 (2006): 755-762.
- [22] Zhang, W., Chen, D., Zhao, Q., and Fang, Y. Effects of different Kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. Polymer 44 (2003): 7953-7961.
- [23] ชัยวัฒน์ นรกันต์กร. การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิเมทิลเมทาคริเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยการผสมกับเลเทกซ์ของเอทิลไวนิลแอลกอฮอล์. กรุงเทพมหานคร: รายงานสรุปสำหรับนักวิจัยหลังปริญญาเอก สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551. (เอกสารไม่ตีพิมพ์)



ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

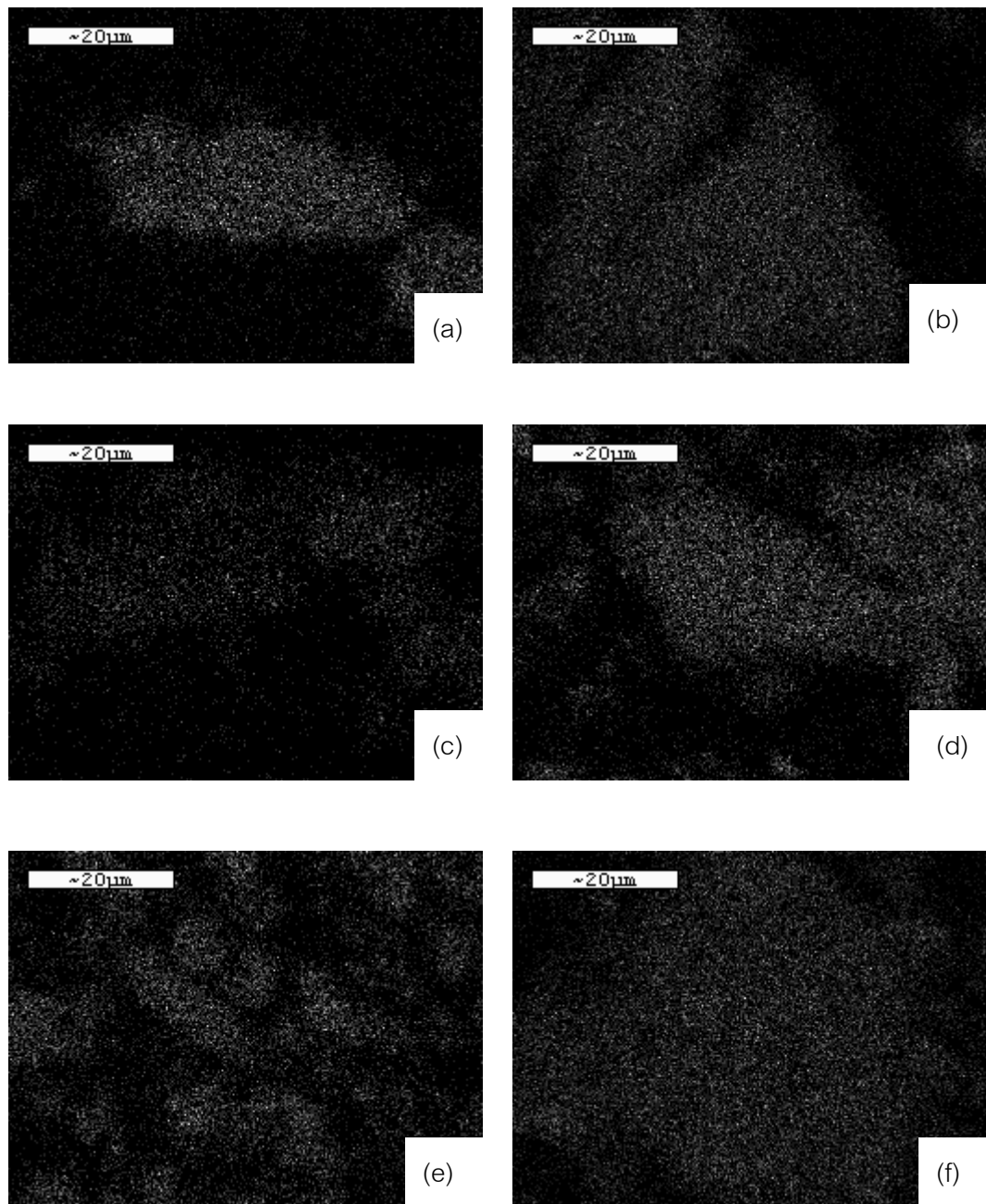
ตาราง ก ค่าสมบัติความทนแรงดึงของ PMMA ผสม EVA และนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA

สูตร	ชิ้นงาน	ความทนแรงดึง (MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	ยังลื้มอดุลลัส (MPa)
60 PMMA/40 EVA	1	10.62	4.72	483.77
	2	8.46	3.35	442.66
	3	9.82	4.37	467.70
	4	11.95	5.68	429.75
	5	10.15	4.96	362.23
	mean	10.20	4.62	437.22
	SD	1.26	0.86	46.92
50 PMMA/50 EVA	1	12.30	80.26	168.09
	2	11.30	53.17	187.12
	3	11.43	51.11	172.04
	4	11.37	69.71	160.96
	5	12.77	107.89	138.25
	mean	11.83	72.43	165.29
	SD	0.66	23.19	17.89
40 PMMA/60 EVA	1	12.14	112.37	106.79
	2	9.65	58.28	141.92
	3	10.74	95.80	117.32
	4	9.99	84.14	127.97
	5	12.69	82.26	159.02
	mean	11.04	86.57	130.60
	SD	1.33	19.85	20.53

สูตร	ชั้นงาน	ความทนแรงดึง (MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	ยังส์มอดุลัส (MPa)
0.4 SiO <sub>2</sub> / 60 PMMA/40 EVA	1	6.46	4.99	431.57
	2	5.75	2.99	472.78
	3	7.07	3.22	520.73
	4	7.13	3.60	467.34
	5	8.39	5.21	765.93
	mean	6.96	4.00	531.67
	SD	0.97	1.03	134.74
0.4 SiO <sub>2</sub> / 50 PMMA/50 EVA	1	10.06	35.72	324.10
	2	9.90	36.11	302.64
	3	11.55	44.53	358.65
	4	10.22	32.29	406.23
	5	10.37	32.56	366.52
	mean	10.42	36.24	351.63
	SD	0.66	4.95	40.03
0.4 SiO <sub>2</sub> / 40 PMMA/60 EVA	1	10.18	104.59	73.10
	2	9.73	90.59	88.72
	3	8.45	64.08	85.87
	4	11.62	79.32	98.60
	5	11.09	95.23	103.22
	mean	10.21	86.76	89.90
	SD	1.23	15.60	11.76

สูตร	ชั้นงาน	ความทนแรงดึง (MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	ยังส์มอดุลัส (MPa)
4.5 SiO <sub>2</sub> / 60 PMMA/40 EVA	1	4.32	1.65	658.07
	2	5.92	1.87	502.34
	3	4.47	1.44	548.33
	4	2.22	1.20	598.55
	5	2.42	1.33	660.28
	mean	3.87	1.50	593.51
	SD	1.55	0.27	68.93
4.5 SiO <sub>2</sub> / 50 PMMA/50 EVA	1	8.07	26.17	289.11
	2	8.62	20.28	296.49
	3	9.00	19.83	303.27
	4	10.08	20.40	376.39
	5	10.79	19.40	385.96
	mean	9.31	21.22	330.24
	SD	1.11	2.80	46.88
4.5 SiO <sub>2</sub> / 40 PMMA/60 EVA	1	7.18	29.13	154.72
	2	7.47	33.10	150.90
	3	8.05	40.81	131.43
	4	7.14	33.87	156.22
	5	6.84	28.21	156.67
	mean	7.34	33.02	149.99
	SD	0.46	4.99	10.62

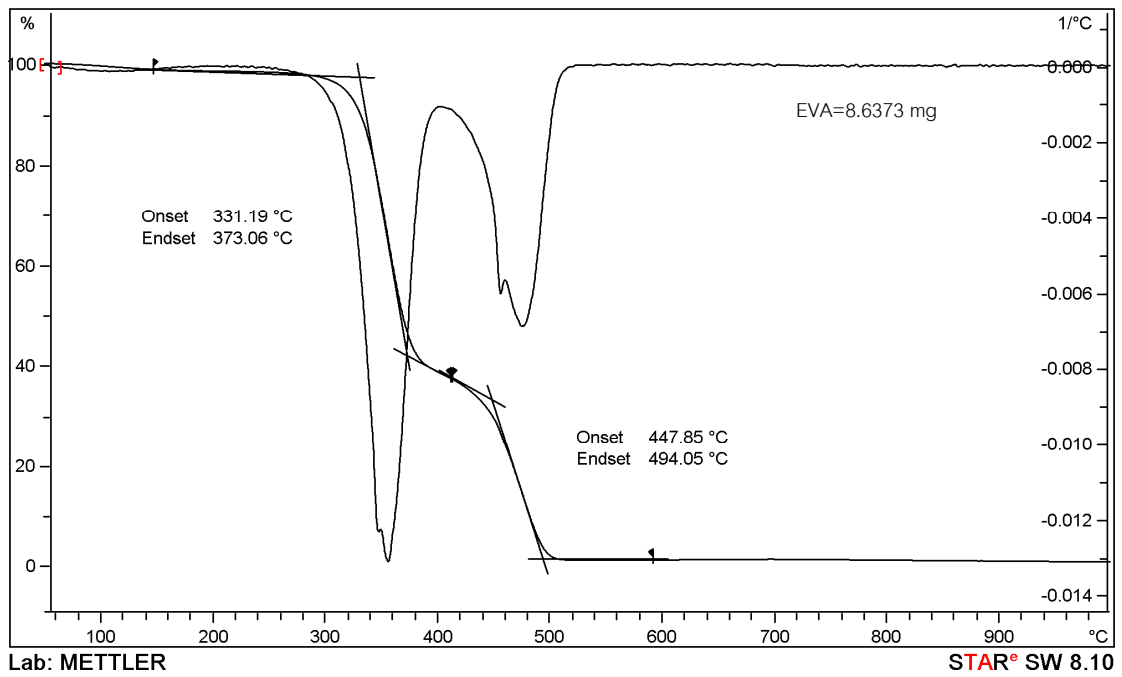
## ภาคผนวก ข



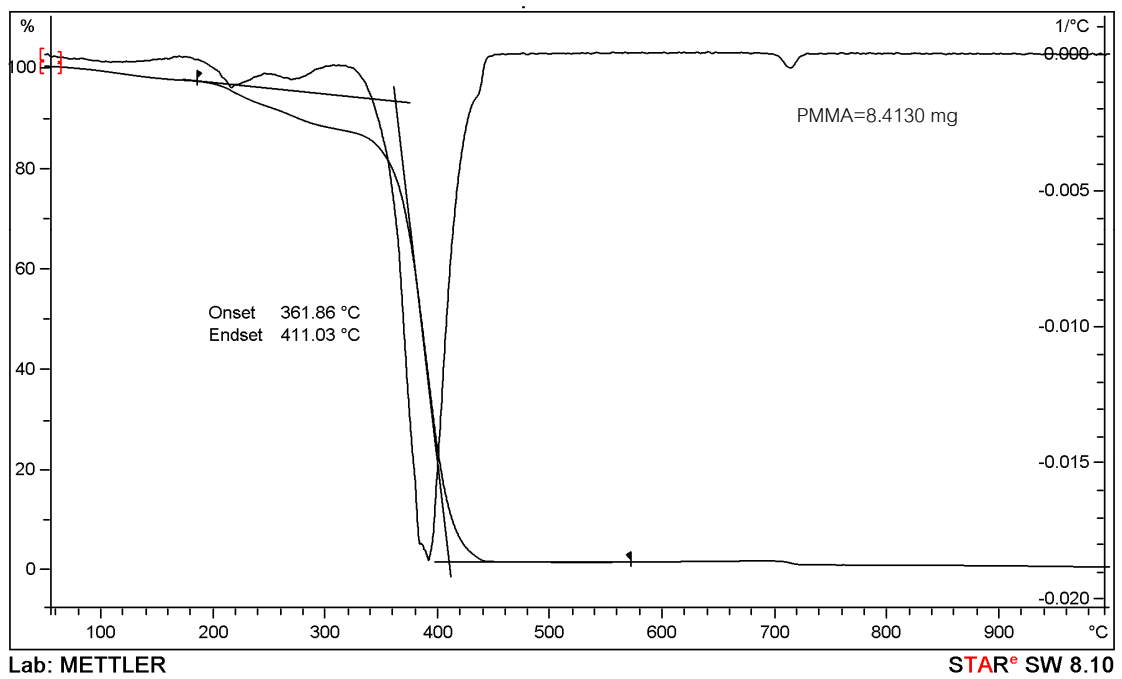
รูปที่ ข แสดงการทำmapping ซิลิกาของนาโนคอมพอสิตของซิลิกา/PMMA ผสม EVA คือ

(a) 0.4 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA, (b) 0.4 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA, (c) 0.4 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA, (d) 4.5 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA, (e) 4.5 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA และ (f) 4.5 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA /60 EVA

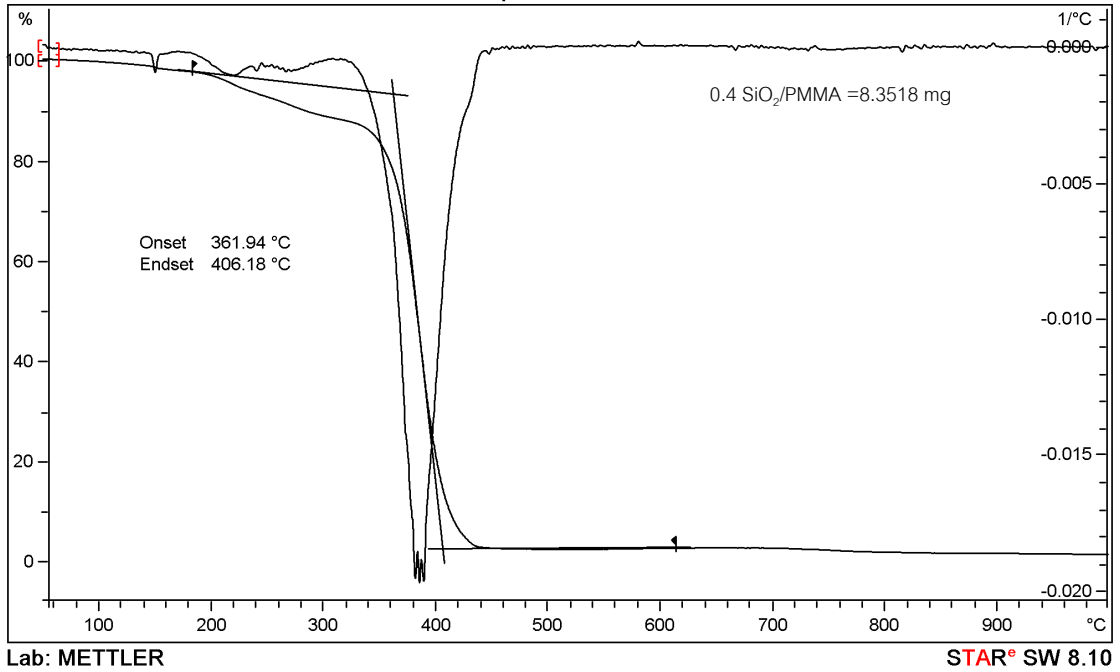
## ภาคผนวก ค



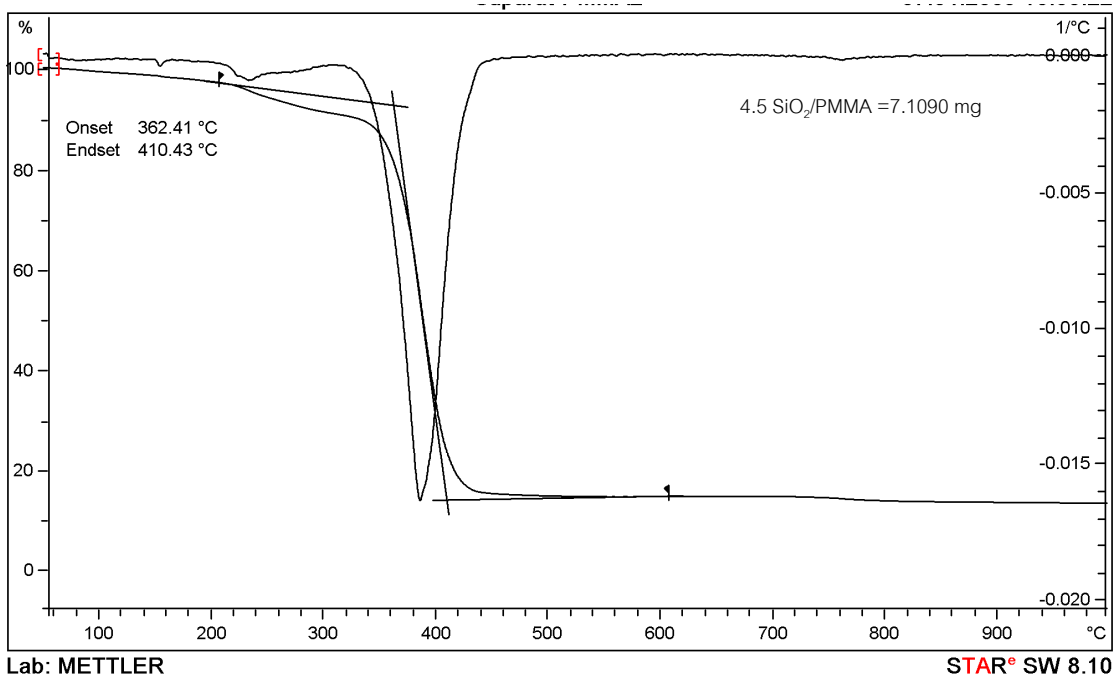
รูปที่ ค-1 TGA เทอร์โมแกรมของ EVA



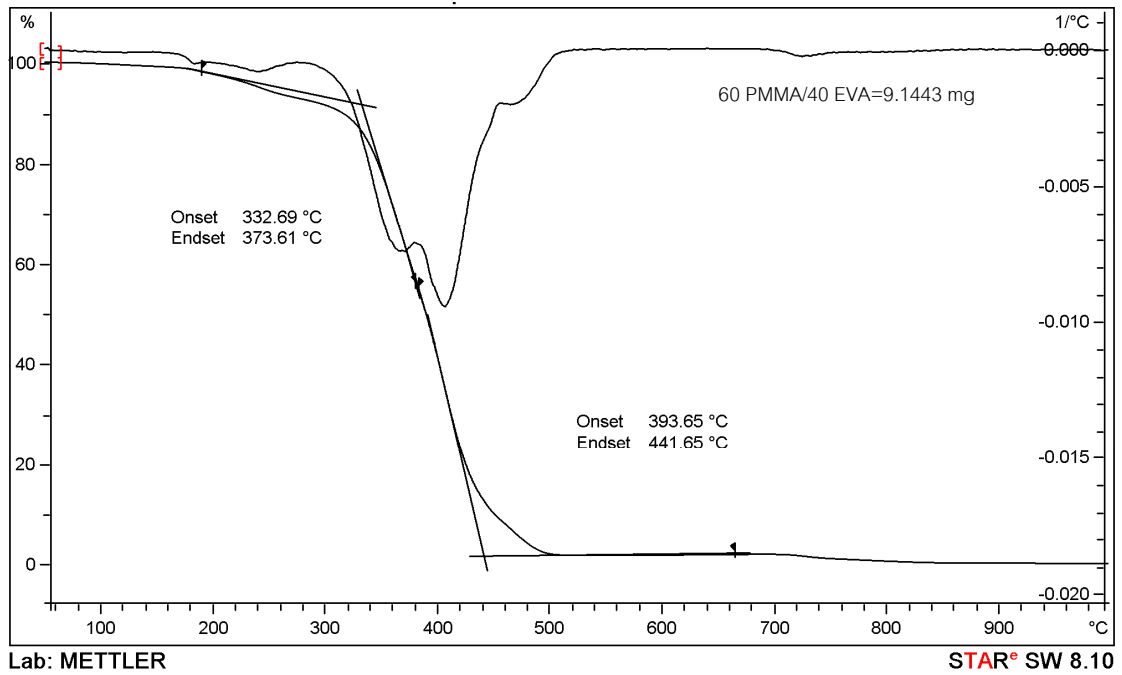
รูปที่ ค-2 TGA เทอร์โมแกรมของ PMMA



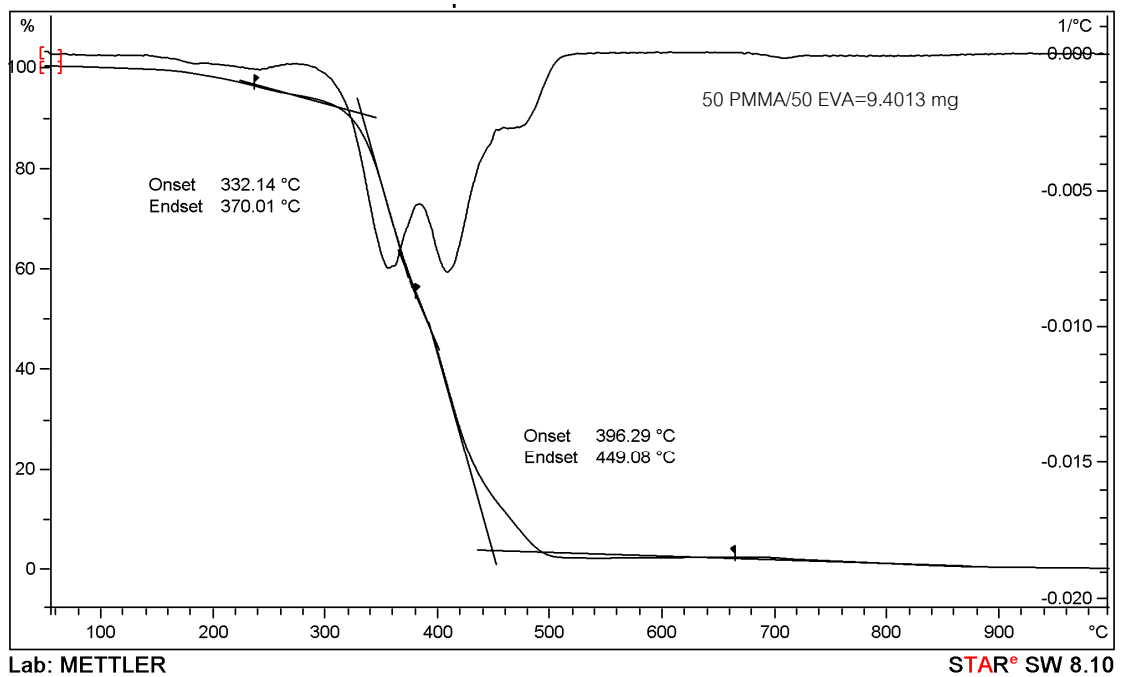
รูปที่ ค-3 TGA เทอร์โมแกรมของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/PMMA



รูปที่ ค-4 TGA เทอร์โมแกรมของ 4.5 g SiO<sub>2</sub>/PMMA

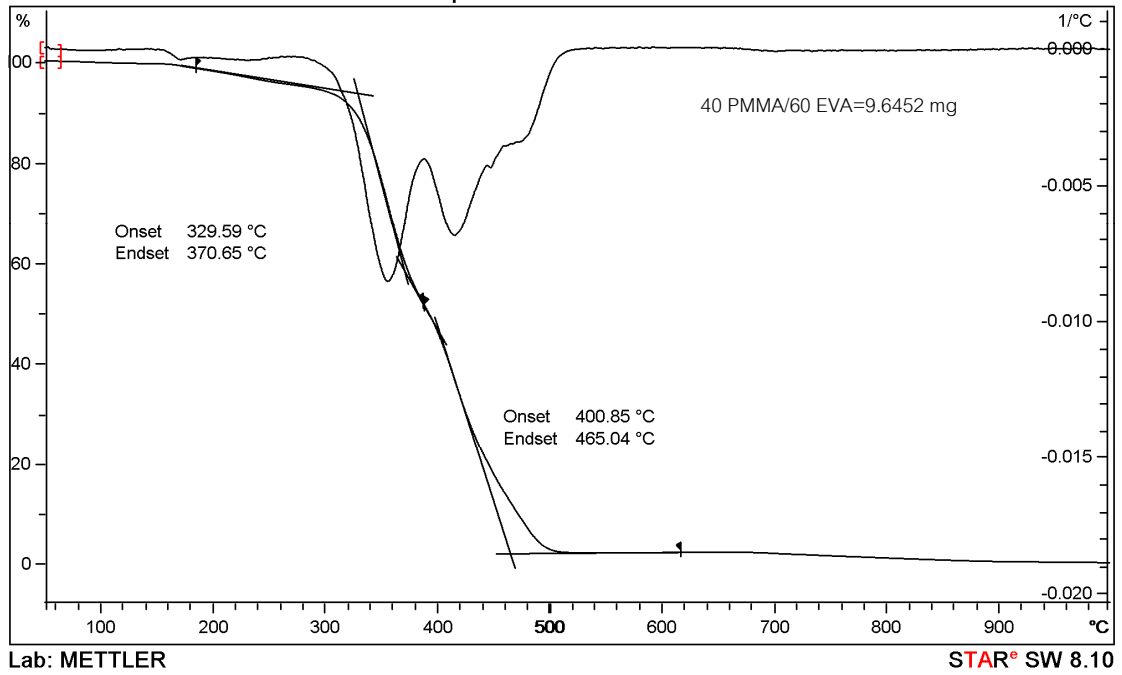


รูปที่ ค-5 TGA เทอร์โมแกรมของ 60 PMMA/40 EVA

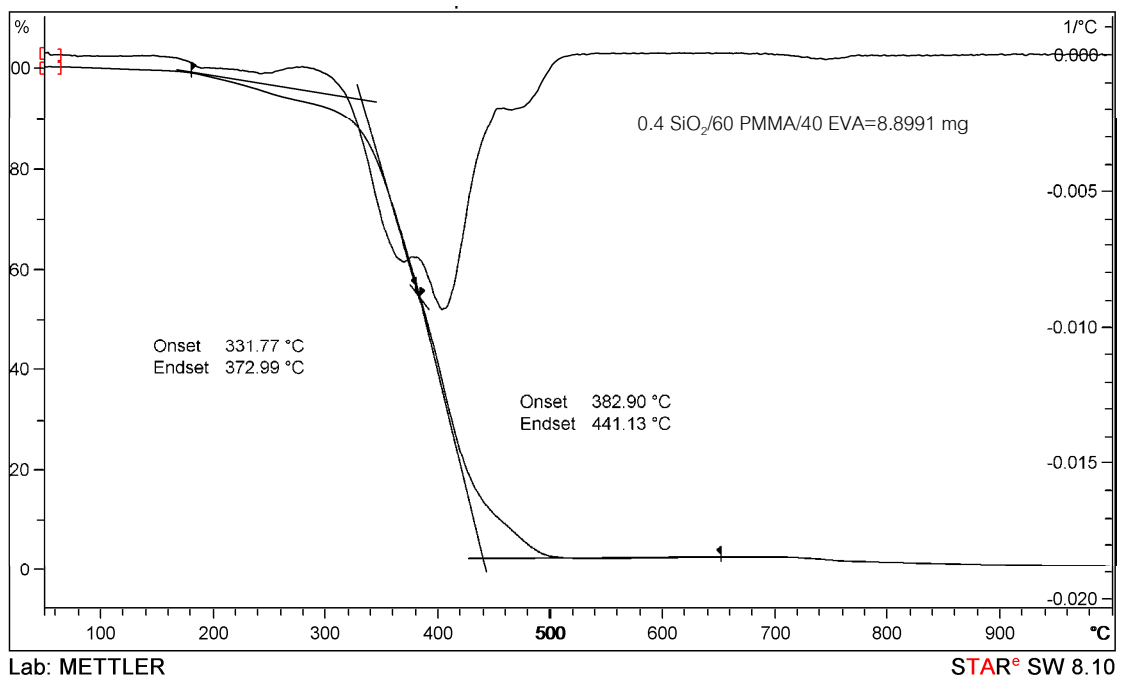


รูปที่ ค-6 TGA เทอร์โมแกรมของ 50 PMMA/50 EVA

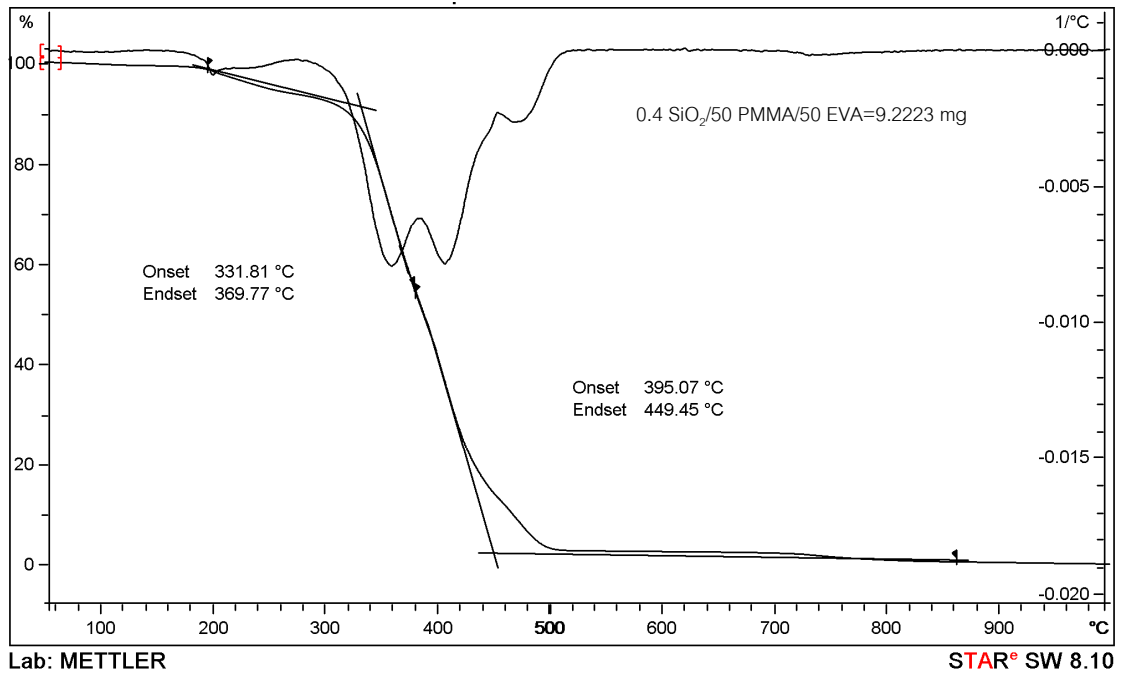




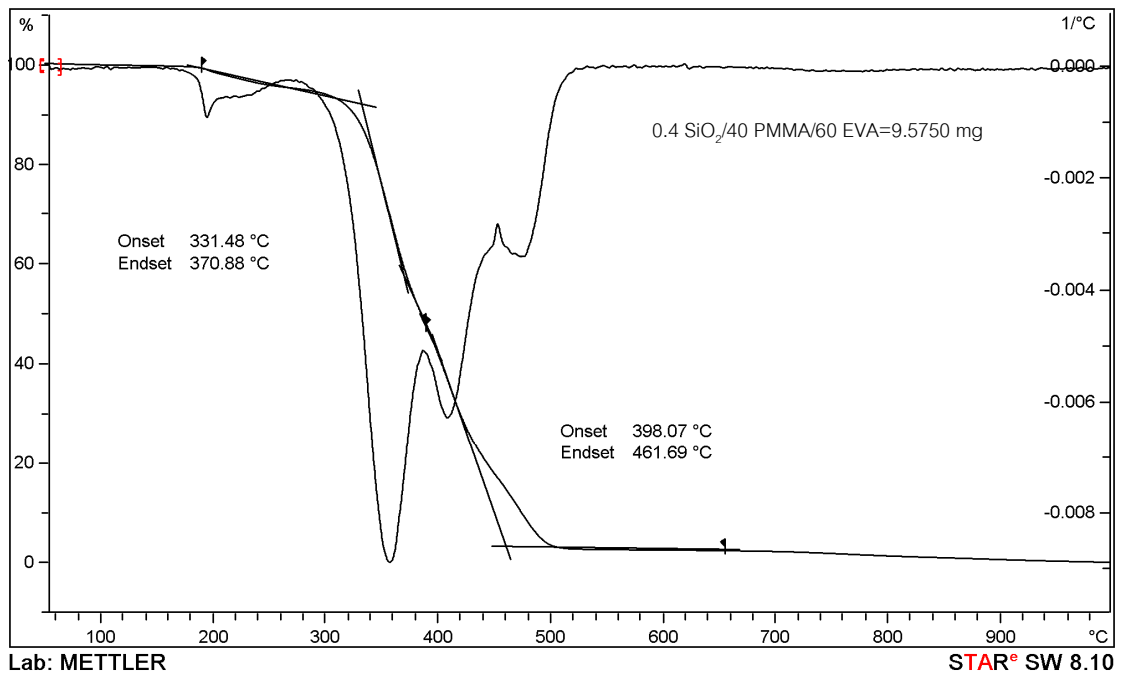
รูปที่ ค-7 TGA เทอร์โมแกรมของ 40 PMMA/60 EVA



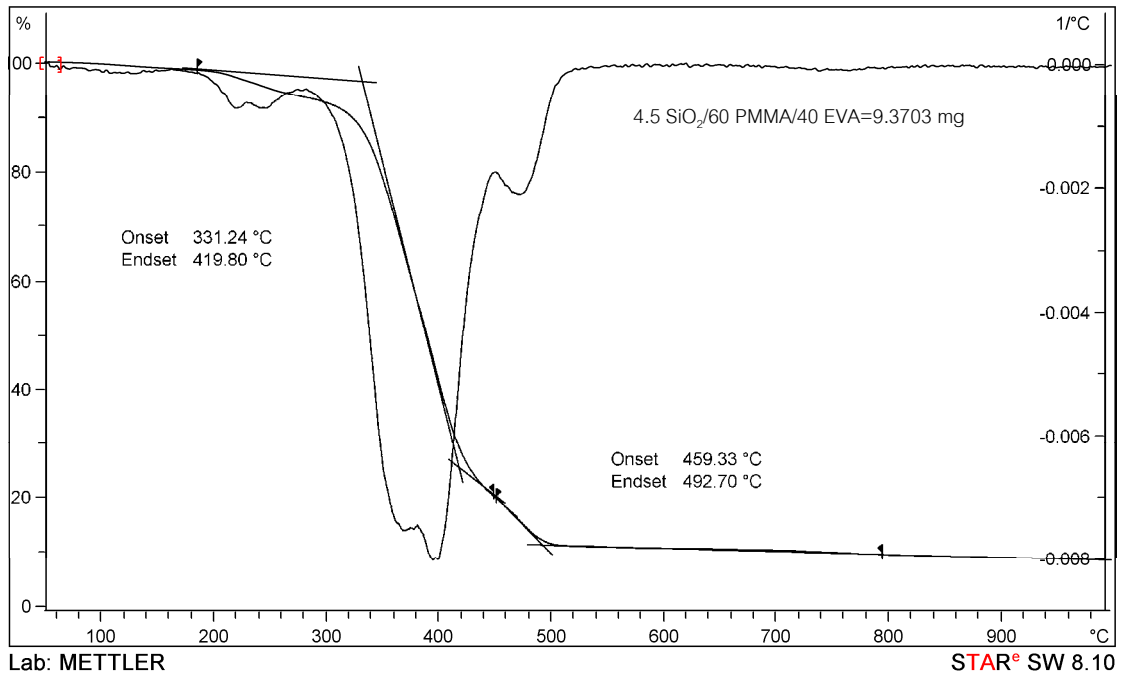
รูปที่ ค-8 TGA เทอร์โมแกรมของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA



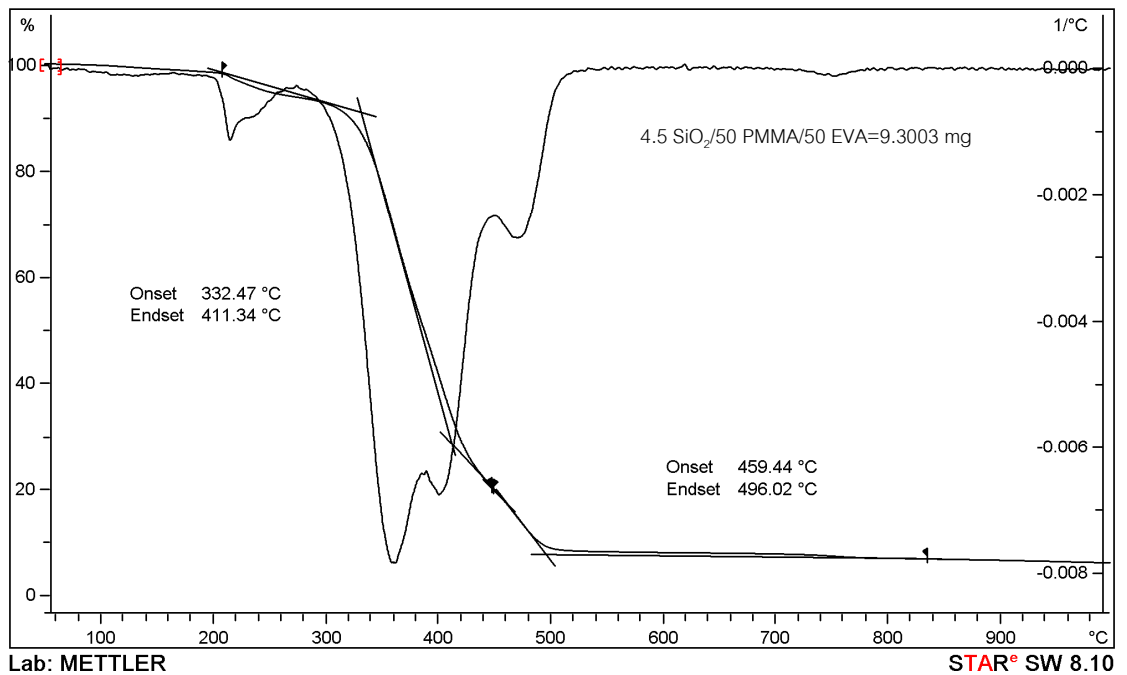
รูปที่ ค-9 TGA เทอร์โมแกรมของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA



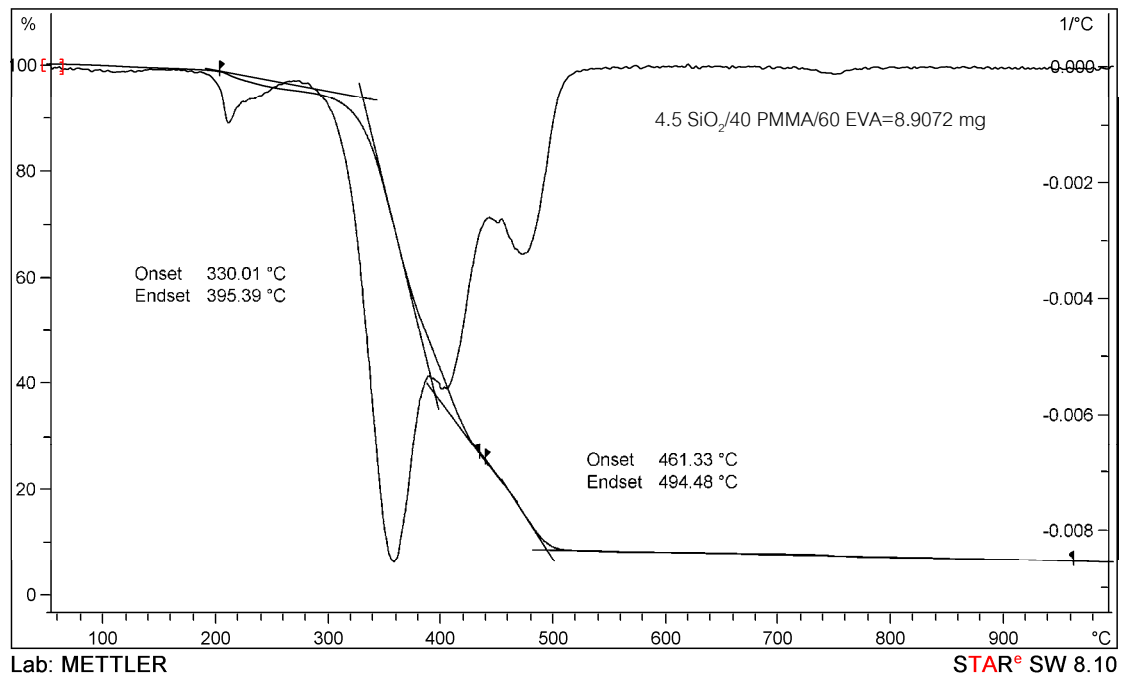
รูปที่ ค-10 TGA เทอร์โมแกรมของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA



รูปที่ ค-11 TGA เทอร์โมแกรมของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA

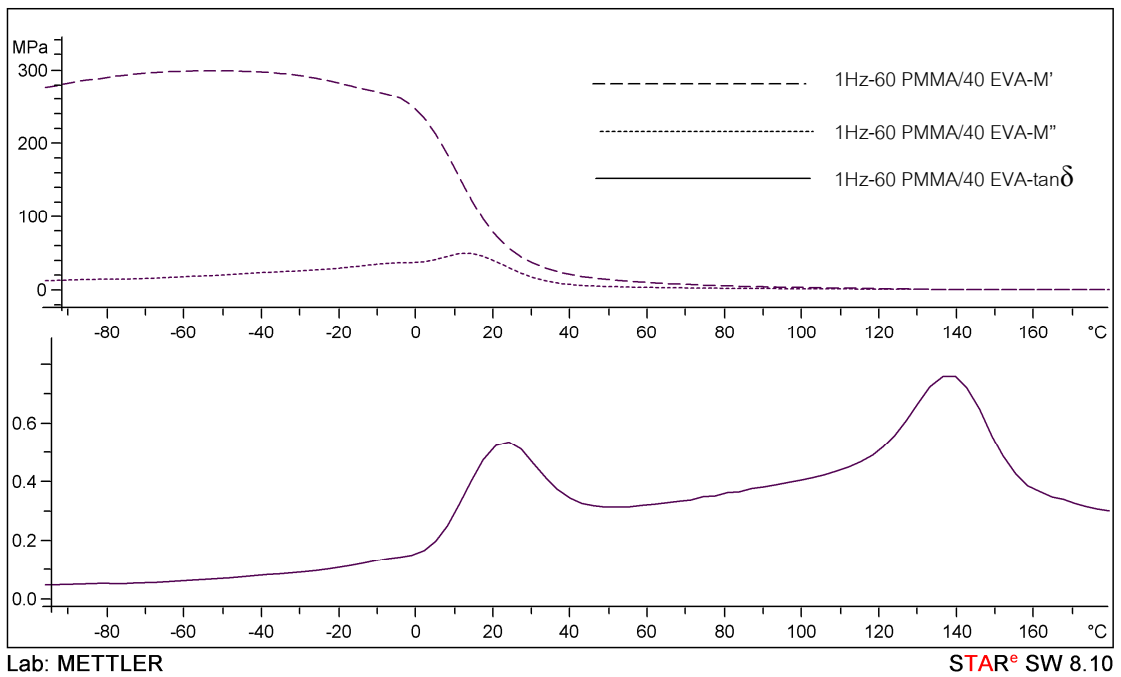


รูปที่ ค-12 TGA เทอร์โมแกรมของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA

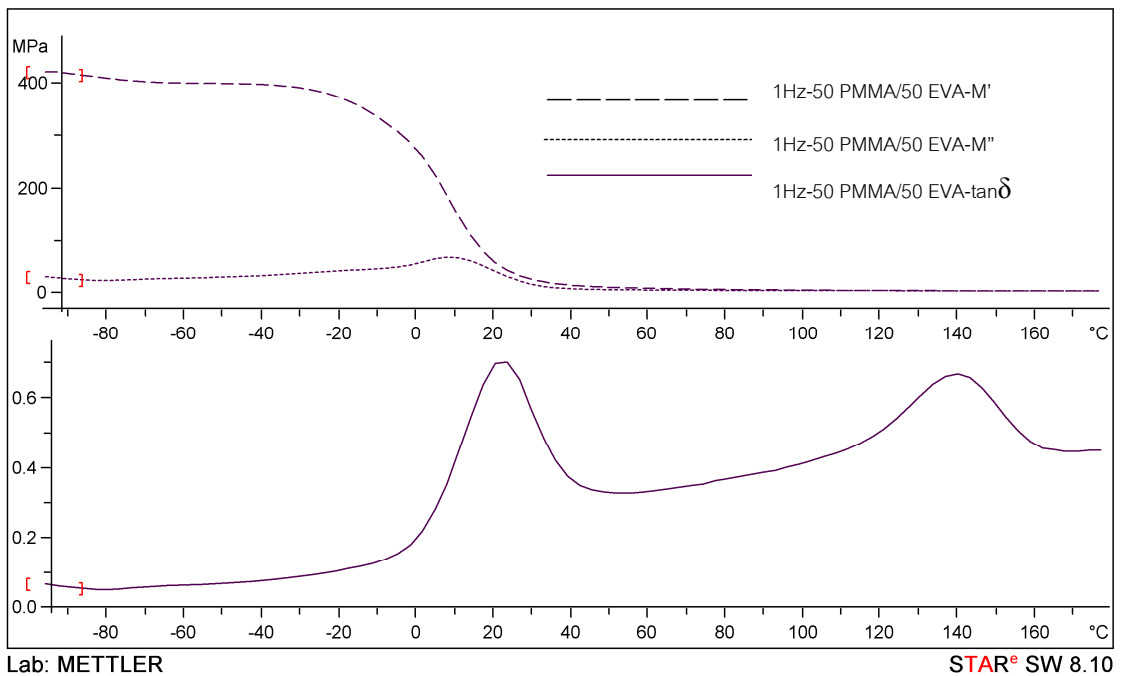


รูปที่ ค-13 TGA เทอร์โมแกรมของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA

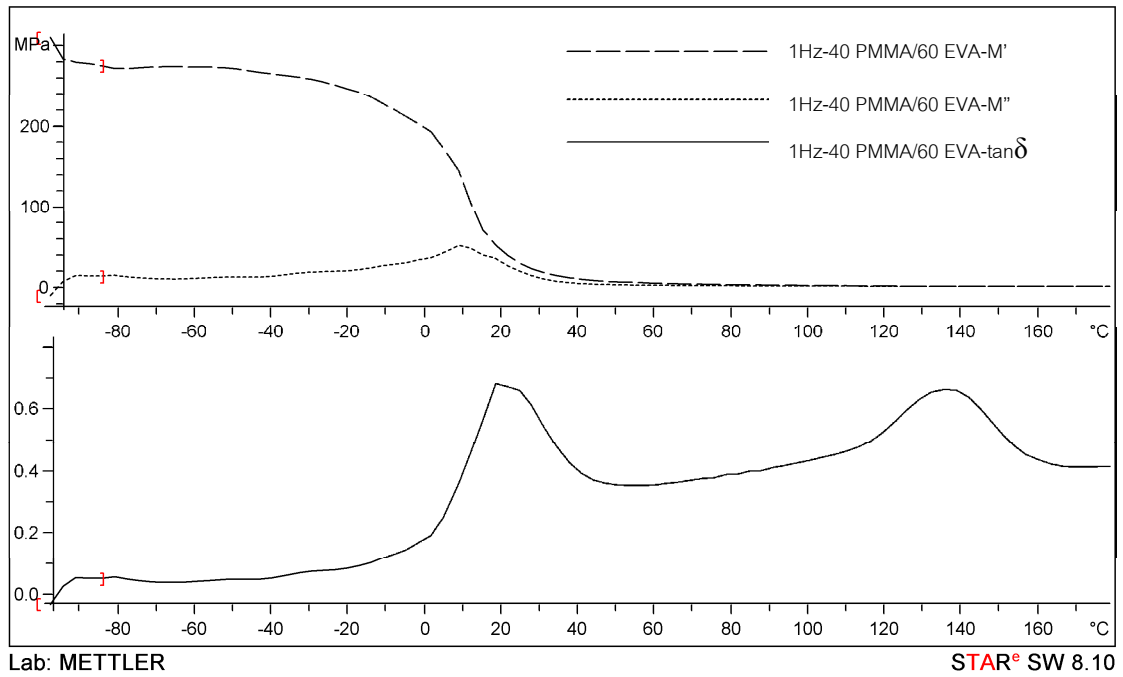
ภาคผนวก ง



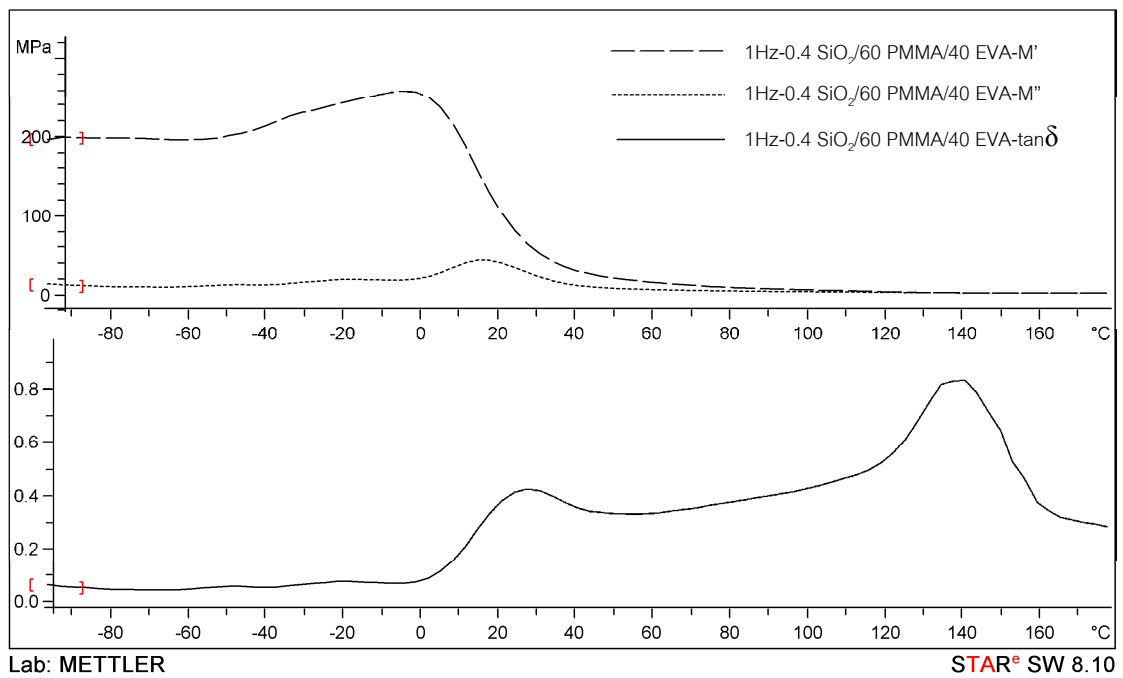
รูปที่ ง-1 DMA ของ 60 PMMA/40 EVA

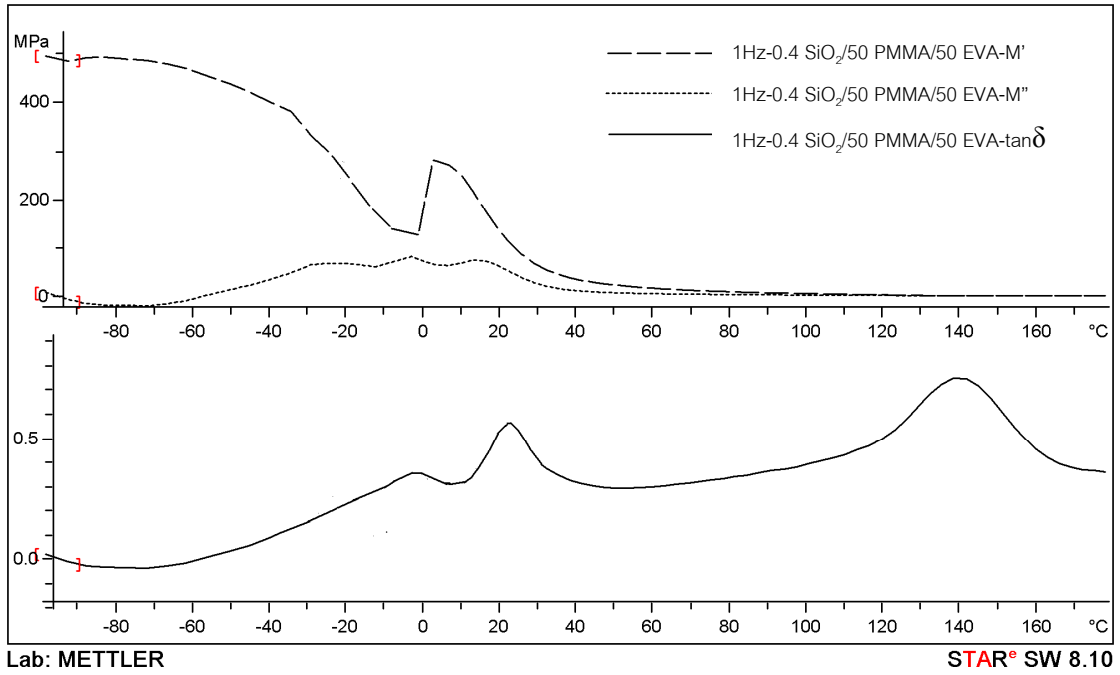


รูปที่ ง-2 DMA ของ 50 PMMA/50 EVA

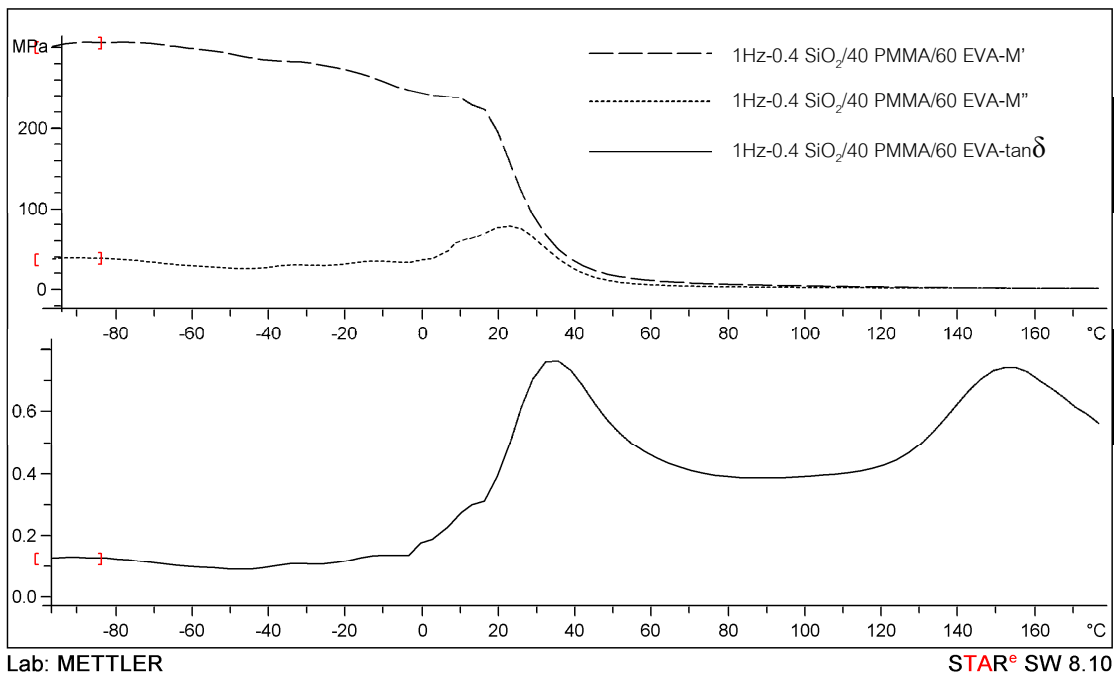


รูปที่ ง-3 DMA ของ 40 PMMA/60 EVA

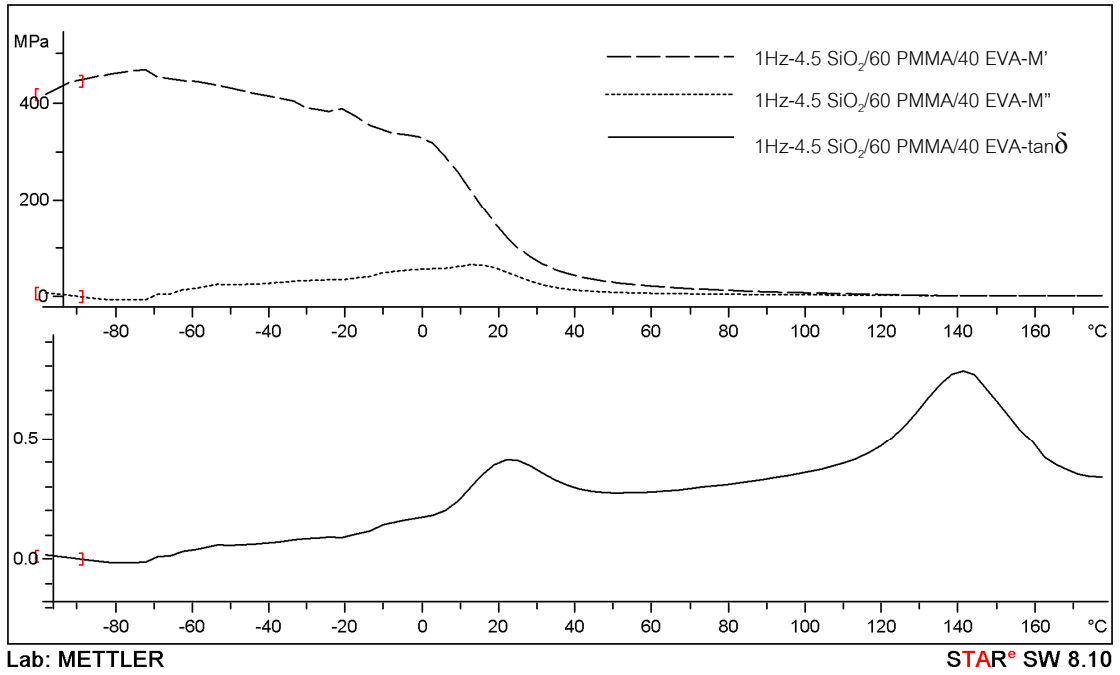
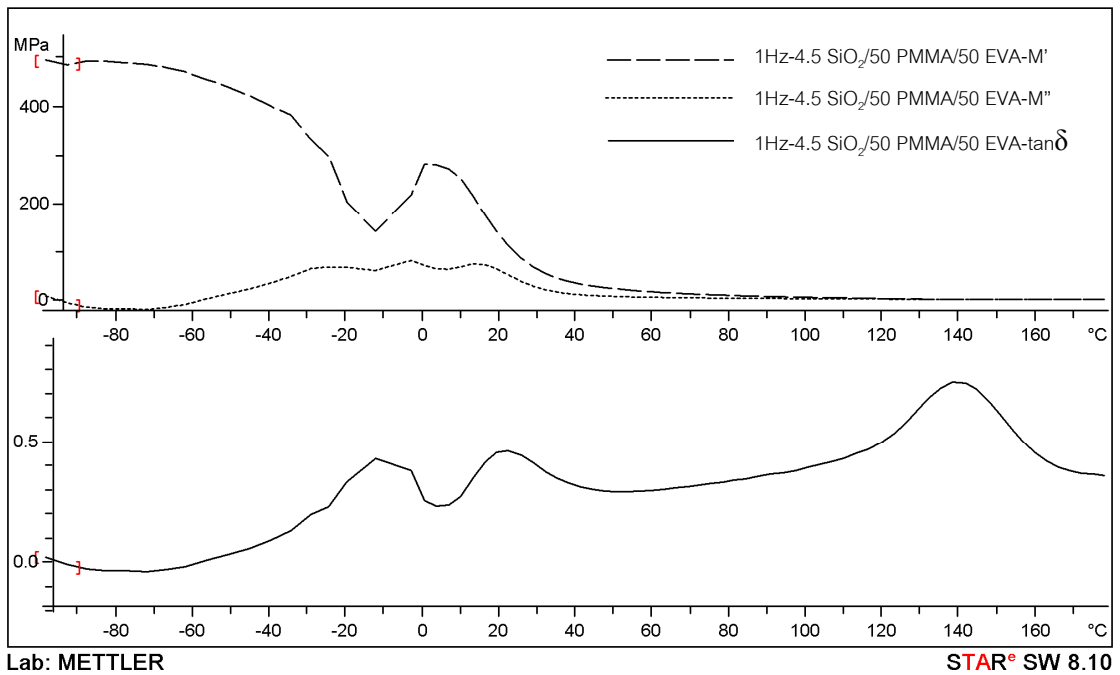
รูปที่ ง-4 DMA ของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVA



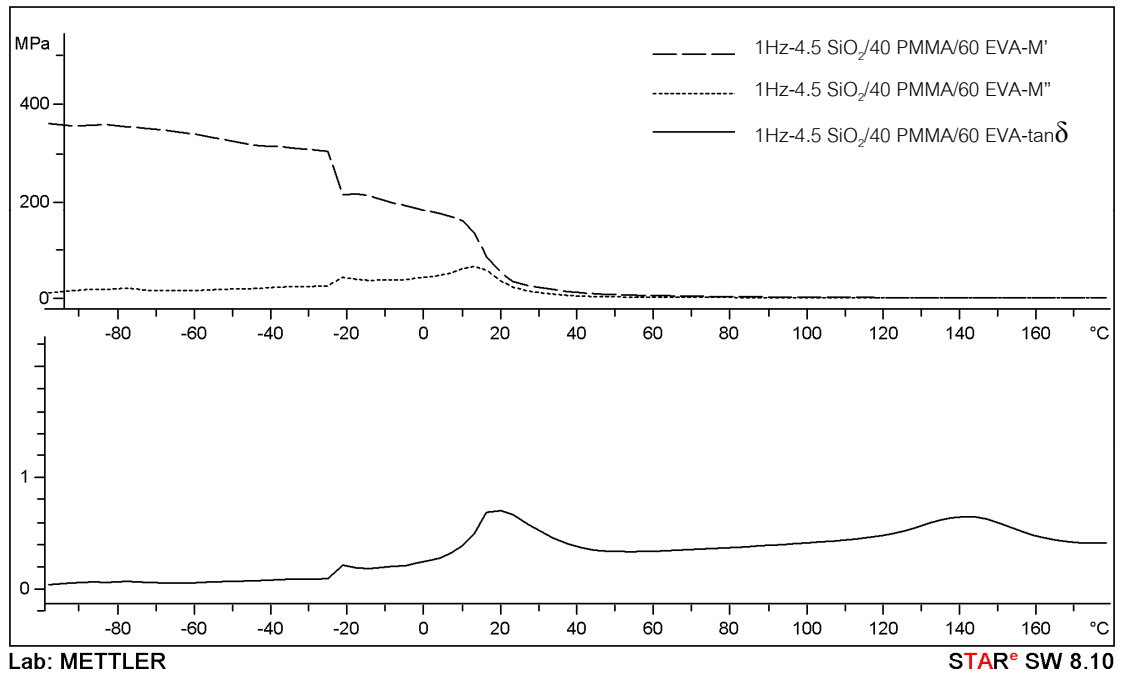
รูปที่ ง-5 DMA ของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA



รูปที่ ง-6 DMA ของ 0.4 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA

รูปที่ ง-7 DMA ของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/60 PMMA/40 EVAรูปที่ ง-8 DMA ของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/50 PMMA/50 EVA





รูปที่ ง-9 DMA ของ 4.5 SiO<sub>2</sub>/40 PMMA/60 EVA

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศุภรัตน์ บุญฤทธิผล เกิดวันที่ 16 มีนาคม พ.ศ. 2527 ที่กรุงเทพมหานคร จบการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา พ.ศ. 2549 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2551