

การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF HIGHLY HYDROPHOBIC NATURAL RUBBER FILM BY GRAFTING WITH  
ORGANOSILICON MONOMERS



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน
โดย	น.ส.พัชรุจี งามดี
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของ  
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	
.....	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)	
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ใหญ่ชีระนันท์)	
.....	กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)	
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวดี ก้องพารากุล)	

พัชรุจี งามดี : การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์  
ออร์กาโนซิลิกอน. ( PREPARATION OF HIGHLY HYDROPHOBIC NATURAL RUBBER FILM BY  
GRAFTING WITH ORGANOSILICON MONOMERS) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นพิตา หิญาชีระ  
นันทน์

ยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงสามารถเตรียมผ่านกระบวนการปรับปรุงสภาพผิวด้วยไฮดรอกซิลเลชัน (hydroxylation) และการกราฟต์ (graft) ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน หลังจากเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (vulcanized natural rubber, VNR) แล้วทำการปรับปรุงพื้นผิวฟิล์มยาง VNR ผ่านไฮดรอกซิลเลชันเพื่อให้ได้เป็นยางธรรมชาติไฮดรอกซิลเลต (hydroxylated natural rubber, VNR-OH) โดยใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นตำแหน่งกัมมันต์ในการกราฟต์กับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนประเภทต่างๆ ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชัน ศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของกรด รวมถึงเวลาที่ใช้ในการแช่กรดต่อปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH การแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลายกรดซัลฟิวริก 75% โดยน้ำหนัก นาน 1 ชั่วโมง ทำให้ฟิล์มยาง VNR-OH ที่ได้มีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลมากที่สุดเท่ากับ 7.83 โมล% สำหรับการวิเคราะห์ความไม่ชอบน้ำ พบว่าฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH มีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ 97.3° และ 63.5° ตามลำดับ และภายหลังการกราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดต่างๆ ได้แก่ เมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS), เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (HDTMS) และ 3-(ไตรเมทอกซีซิลิล)โพรพิลเมทาคริเลต (MPS) เปรียบเทียบกับการใช้เมทิลไตรโคลโรไซเรน (MTCS) พบว่าฟิล์มยาง VNR-OH ที่กราฟต์ด้วย MTCS (VNR-OH-MTCS) ให้ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 149° เมื่อศึกษาปริมาณ MTCS ที่ความเข้มข้นต่างกัน (1-5% โดยน้ำหนักในตัวทำละลายเฮกเซน) พบว่าที่ 2% โดยน้ำหนักของ MTCS ในเฮกเซน ทำให้ฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมได้มีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำสูงที่สุดเท่ากับ 155° และพบว่าการนำฟิล์มยาง VNR ไปกราฟต์โดยตรงด้วย MTCS ที่ความเข้มข้นเดียวกัน (VNR-MTCS) ให้ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเพียง 118° แสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่ในการเกิดปฏิกิริยากับ MTCS และช่วยให้ฟิล์มยางที่เตรียมได้มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด ในด้านการประยุกต์ใช้ พบว่าเมื่อนำฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ไปทดสอบสมบัติในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์พบว่าฟิล์มยางมีประสิทธิภาพในการต้านการเจริญเติบโตของแบคทีเรียแกรมลบ (*E. coli*) และแบคทีเรียแกรมบวก (*S.aureus*) เช่นเดียวกับฟิล์มยาง VNR เนื่องจากอิทธิพลของสารประกอบซิงค์ที่ใช้ในการวัลคาไนเซชัน แสดงว่าการปรับปรุงพื้นผิวไม่ส่งผลต่อการต้านเชื้อจุลินทรีย์ นอกจากนี้ยังสามารถนำฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ไปประยุกต์ใช้ในการกรองแยกสารผสมระหว่างน้ำมันและน้ำโดยมีประสิทธิภาพในการกรองสูง 98.6%

สาขาวิชา เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก .....

# # 6071971723 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: Natural Rubber, Superhydrophobic, Hydroxylation

Patchararujee Ngamdee : PREPARATION OF HIGHLY HYDROPHOBIC NATURAL RUBBER FILM BY GRAFTING WITH ORGANOSILICON MONOMERS. Advisor: Assoc. Prof. Dr. NAPIDA HINCHIRANAN

The highly hydrophobic NR film could be prepared via surface modification by hydroxylation and then grafting with organosilicon monomers. After preparing the vulcanized natural rubber films (VNR), their surface was modified via hydroxylation to obtain hydroxylated natural rubber films (VNR-OH). The hydroxyl group (-OH) was expected to be active sites for grafting with organosilicon monomers via hydrolysis and polycondensation. The effects of acid types and their concentrations including the immersion time of VNR in the acid solutions on the amount of -OH group in the prepared VNR-OH films were monitored. It was found that the immersion of VNR films in the 75 wt% sulfuric acid solution for 1 h gave VNR-OH films with highest -OH content at 7.83 mol%. For the hydrophobicity analysis, the water contact angle of VNR and VNR-OH were 97.3° and 63.5°, respectively. After grafting with 3.70wt% organosilicon monomers such as methyltrimethoxysilane (MTMS), hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS), 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) and methyltrichlorosilane (MTCS), the VNR-OH films grafted with MTCS (VNR-OH-MTCS) showed the highest water contact angle as 149°. When the VNR-OH-MTCS film was prepared by using various MTCS concentration (1-5 wt% in hexane), the water contact angle of VNR-OH-MTCS film increased to 155° when the MTCS concentration was 2 wt% in hexane. Whereas, the VNR film directly modified with the similar MTCS content showed the water contact angle as only 116°. This implied that the -OH functional groups were the effective active sites for reacting with MTCS and induced the obtained films having superhydrophobicity. In the application aspects, the VNR-OH-MTCS films exhibited antimicrobial activities to against the spread of gram-negative bacteria (*E. coli*) and gram-positive bacteria (*S.aureus*) similar to VNR films resulting from the effect of the zinc compounds in the vulcanization. This indicated that the modification did not show the negative effect for anti-microbial activity of vulcanized rubber films. In addition, the VNR-OH-MTCS film could be applied as separation film for oil/water separation process with high separation efficiency of 98.6%.

Field of Study: Chemical Technology

Student's Signature .....

Academic Year: 2019

Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เรื่อง การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณบุคคลที่ได้ให้ความสนับสนุนและช่วยเหลือในงานวิจัยครั้งนี้ ดังต่อไปนี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา วิทยชีระนนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ รวมถึงให้ความช่วยเหลือ ทั้งยังคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุวดี ก้องพารากุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์จากนอคมหาวิทยาลัย ที่กรุณาสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ ทุนอุดหนุนการศึกษาสำหรับผู้ช่วยวิจัยระดับปริญญาโทจากศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (PETROMAT) ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณคณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยอย่างดีมาโดยตลอด ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนในกลุ่มวิจัย รวมถึงบุคคลทั้งในภาควิชาและนอกภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนให้กำลังใจในการทำงานวิจัยมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา พี่น้องและครอบครัว ที่สนับสนุนทุกสิ่งอย่างและคอยเป็นกำลังใจให้ผู้วิจัยจนผู้วิจัยสำเร็จการศึกษาไปได้ด้วยดี

พัชรรุจี งามดี

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	7
2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR).....	7
2.2 ความไม่ชอบน้ำ.....	8
2.2.1. แบบจำลองและปรากฏการณ์ความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิว (model and hydrophilic/hydrophobic phenomena).....	8
2.2.1.1. แบบจำลองของยัง (Young’s Model).....	8
2.2.1.2. แบบจำลองของเวนเซล (Wenzel Model).....	9
2.2.1.3. แบบจำลองของแคเซีย-แบ็กซ์เทอร์ (Cassie–Baxter Model) .....	9
2.3 การเตรียมพื้นผิวของวัสดุต่างๆ ให้มีสภาพไม่ชอบน้ำ.....	10
2.3.1. ผ้าและสิ่งทอ (textile).....	10

2.3.2. กระดาษ (paper).....	13
2.3.3. ฟองน้ำ (sponge).....	15
2.4 การเตรียมยางธรรมชาติให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ.....	18
2.4.1. การสร้างหมู่ฟังก์ชันไม่ชอบน้ำลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	18
2.4.2. การเพิ่มความขรุขระให้พื้นผิวของยางธรรมชาติ.....	19
2.5 มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (organosilicon monomers).....	20
2.6 พอลิซิลอกเซน (polysiloxanes).....	20
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	25
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	25
3.2 สารเคมีที่ใช้.....	26
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	27
3.3.1 การเตรียมยางวัลคาไนซ์ (vulcanized natural rubber, VNR) และขึ้นรูปฟิล์มยาง.....	27
3.3.2 การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไฮดรอกซีเลต (VNR-OH).....	28
3.3.3 การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำสูง.....	29
3.3.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม VNR ภายหลังการแช่ในกรดต่างๆ.....	29
3.3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	30
3.3.5.1 เครื่องมือเทคนิคฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (ATR-FTIR).....	30
3.3.5.2 เครื่องมือโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี ( <sup>1</sup> H-NMR).....	30
3.3.5.3 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (crosslink density, S) ของฟิล์มยาง VNR-OH.....	31
3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติความไม่ชอบน้ำของแผ่นฟิล์ม VNR ก่อนและหลังการปรับปรุงโครงสร้างด้วยไฮดรอกซีเลชันและการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	32



3.3.7 การวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาใน VNR-OH หลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโน-ซิลิกอน.....	32
3.3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มยาง (Surface characterization).....	33
3.3.8.1 องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิว (chemical composition).....	33
3.3.8.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) และลักษณะการเรียงตัวของซิลิกาในสามมิติ (topology) ของพื้นผิวแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	33
3.3.9 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	34
3.3.10 การประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์ม VNR-OH ภายหลังจากการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโน-ซิลิกอน.....	35
3.3.10.1 การยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม.....	35
3.3.10.2 การแยกน้ำและน้ำมัน.....	35
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	37
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม VNR ภายหลังจากการแช่ในกรดต่าง.....	37
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	38
4.3 การวิเคราะห์สมบัติความไม่ชอบน้ำของแผ่นฟิล์ม VNR ก่อนและหลังการปรับปรุงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	43
4.3.1 ผลของชนิดมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและชนิดตัวทำละลาย.....	43
4.3.2 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยา.....	45
4.3.3 ผลของหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	47
4.4 การวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาใน VNR-OH หลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	48
4.5 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มยาง (Surface characterization).....	49
4.5.1 องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิว (chemical composition).....	49

4.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) และลักษณะการเรียงตัวของซี ลิกาในสามมิติ (topology) ของพื้นผิวแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการ กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน .....	51
4.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	54
4.7 การประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์ม VNR-OH ภายหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ...	56
4.7.1 การยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม (antimicrobial property) .....	56
4.7.2 การแยกน้ำและน้ำมัน (oil/water separation).....	59
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	61
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	61
5.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มยาง .....	61
5.1.2 การวิเคราะห์ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยางที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง .....	62
5.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวและสมบัติเชิงกลพลวัตของฟิล์มยางที่มี สภาพไม่ชอบน้ำสูง .....	63
5.1.4 การประยุกต์ใช้ฟิล์มยางที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง.....	64
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	64
ภาคผนวก ก สมบัติของยางและมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน .....	66
ภาคผนวก ข การคำนวณ .....	68
ข.1 การคำนวณปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH .....	68
ข.2 การคำนวณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของฟิล์มยาง VNR-OH.....	69
ข.3 การคำนวณประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์และการใช้ไปของ MTCS.....	71
ข.4 การคำนวณประสิทธิภาพการกรองและความสามารถในการดูดซึมน้ำมัน.....	72
ภาคผนวก ค ข้อมูลดิบของมุมสัมผัสหยดน้ำ.....	74
บรรณานุกรม.....	76

ประวัติผู้เขียน..... 87



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารวัลคาไนซ์ที่ใช้ในการเตรียม VNR फिल्म.....	28
ตารางที่ 4.1 ผลของเวลาที่ใช้ในการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกต่อปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางในฟิล์มยาง VNR-OH.....	43
ตารางที่ 4.2 ผลของชนิดมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและชนิดตัวทำละลายต่อค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางภายหลังตัดแปรร.....	45
ตารางที่ 4.3 ผลของความเข้มข้นของ MTCS ต่อปริมาณซิลิกา ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ และการใช้ไปของ MTCS ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS.....	49
ตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพการกรองและความสามารถในการดูดซึมน้ำมันของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH-MTCS ในกระบวนการแยกน้ำและน้ำมัน.....	59
ตารางที่ ก. 1 สมบัติและองค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex).....	66
ตารางที่ ก. 2 สมบัติของเมทิลไตรคลอโรไซเลน (MTCS).....	66
ตารางที่ ก. 3 สมบัติของเมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS).....	66
ตารางที่ ก. 4 สมบัติของเฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (HDTMS).....	67
ตารางที่ ก. 5 สมบัติของ 3-(ไตรเมทอกซีซิลิล)โพรพิล-เมทาคริเลท (MPS).....	67
ตารางที่ ข. 1 น้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน.....	71
ตารางที่ ค. 1 ข้อมูลดิบของมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางที่เตรียมได้.....	75

## สารบัญรูป

รูปที่ 2.1	โครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	7
รูปที่ 2.2	อนุภาคลิสรเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ของยางธรรมชาติ.....	7
รูปที่ 2.3	การแบ่งประเภทของพื้นผิว โดยค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำ.....	8
รูปที่ 2.4	หยดของเหลวบน (a) พื้นผิวเรียบและแบน (b) พื้นผิวขรุขระตามแบบจำลองของเวกเซล โดยมากเกิดในกรณีที่พื้นผิวมีส่วนนูนในลักษณะหนาและเตี้ยและ (c) พื้นผิวขรุขระตามแบบจำลองแคเซีย-แบ็กส์เทอร์ โดยมากเกิดในกรณีที่พื้นผิวมีส่วนนูนเป็นแท่งสูงทำให้มีช่องว่างอากาศระหว่างพื้นผิวและของเหลว.....	9
รูปที่ 2.5	(a) กลไกการเตรียมสารละลายเคลือบ SU-8 และ FAS/silica particles (b) ผ้าฝ้ายก่อนการเคลือบ และ (c) ผ้าฝ้ายหลังการเคลือบ.....	12
รูปที่ 2.6	ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของผ้าฝ้าย (a) ก่อนและ (b) หลังการดัดแปรด้วยนาโนซิลิกา และสารกันน้ำ KF255.....	13
รูปที่ 2.7	ภาพหยดน้ำหลังจากการดัดแปรพื้นผิวน (a) กระจกเปล่า (b) กระจกใช้แล้ว (c) กระจกเก่าและ (d) กระจกสีน้ำญี่ปุ่น และ (e) กลไกการเกิดพอลิเมอร์เซชันของชั้นฟิล์มพอลิซิลอกเซนที่เคลือบบนผิวของกระจก.....	14
รูปที่ 2.8	ภาพหยดน้ำบน (a) กระจก และ (b) รูปถ่าย หลังจากการพ่นเคลือบด้วยสารละลายอนุภาคนาโนซิลิกา (อนุภาคนาโนซิลิกาเริ่มต้นขนาด 25 นาโนเมตร).....	15
รูปที่ 2.9	กระบวนการดูดซับของฟองน้ำ (a) MS, (b) MS@PDA และ MS@PDA@SiO <sub>2</sub> ในสารละลายผสมของปิโตรเลียมอีเทอร์และน้ำผสมสีฟ้า.....	17
รูปที่ 2.10	กระบวนการดูดซับน้ำมันของฟองน้ำพอลิยูรีเทนที่ดัดแปรพื้นผิวด้วย MTCS โดยน้ำมันหล่อลื่น (lubricating oil) ถูกย้อมด้วยสีแดง.....	18
รูปที่ 2.11	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน.....	20

รูปที่ 2.12	(a) กลไกการตัดแปรรูปยาง EPDM เพื่อให้มีสภาพไม่ชอบน้ำยิ่งยวด และ (b) ภาพถ่ายหยดน้ำมันและหยดน้ำบนโพลียเอทิลีนหลังการตัดแปรรูป.....	21
รูปที่ 2.13	ขั้นตอนการตัดแปรรูปพื้นผิวผ้าฝ้ายด้วย AuNP@NRP นาโนคอมพอสิต.....	22
รูปที่ 2.14	(a) การตัดแปรรูปโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซีเลตด้วยอนุพันธ์ฟลูออรีนเพื่อให้พื้นผิวมีสภาพไม่ชอบน้ำสูง และ (b) มุมสัมผัสของยางธรรมชาติก่อนและหลังตัดแปรรูปด้วยสารประกอบฟลูออรีน.....	23
รูปที่ 2.15	(a) กลไกการตัดแปรรูปซิลิกาบนพื้นผิวนูนภาคยางธรรมชาติด้วยฟลูออโรแอลคิลไซเลน และ (b) ภาพถ่ายจาก TEM แสดงซิลิกาห่อหุ้มยางธรรมชาติอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส.....	24
รูปที่ 3.1	(a) การติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการแยกน้ำและน้ำมัน และ (b) น้ำมันฟิล์มยางและน้ำมันในกระบอกแก้วหลังเมื่อเกิดการแยกชั้นที่ฟิล์ม.....	36
รูปที่ 4.1	ภาพรวมของการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำ.....	37
รูปที่ 4.2	ภาพถ่ายของฟิล์มยาง (a) VNR และ VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ใน (b) 99.8% กรดแอสติค, (c) 50% กรดซัลฟิวริก, (d) 75% กรดซัลฟิวริก และ (e) 98% กรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	38
รูปที่ 4.3	ATR-FTIR สเปกตรัมของฟิล์มยาง (a) VNR VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ใน (b) 99.8% กรดแอสติค หรือสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ: (c) 50%, (d) 75%, (e) 98% โดยน้ำหนัก นาน 1 ชั่วโมง และ (f) VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 75% นาน 1 ชั่วโมง เพื่อเตรียมฟิล์มยาง VNR-OH ก่อนนำที่ได้จากกราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของ MTCS.....	40
รูปที่ 4.4	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของฟิล์มยาง (a) VNR (b) VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ใน สารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง และ (c) VNR-OH-MTCS ที่เตรียมฟิล์มยาง VNR-OH กราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของ MTCS.....	42
รูปที่ 4.5	ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางภายหลังตัดแปรรูป.....	46
รูปที่ 4.6	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชันของ MTCS.....	46

- รูปที่ 4.7 มุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังดัดแปรด้วย MTCS ที่ความเข้มข้นต่างๆ (1-5% โดยน้ำหนัก).....48
- รูปที่ 4.8 XPS ของ (a) survey สเปกตรัม (b) C1s สเปกตรัม (c) O1s สเปกตรัม และ (d) Si2p สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS.....50
- รูปที่ 4.9 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มยาง (a) VNR, (b) VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากหลากหลายความเข้มข้นของ MTCS: (c) 1%, (d) 2%, (e) 3%, (f) 3.7% และ (g) 5% โดยน้ำหนักในสารละลายเฮกเซน ด้วยการวิเคราะห์ (1) ภาพถ่ายของแผ่นฟิล์ม, (2) ภาพถ่ายจาก SEM และ (3) ภาพถ่ายจาก AFM และการวิเคราะห์ค่าความขรุขระของพื้นผิว (roughness analysis).....53
- รูปที่ 4.10 สมบัติเชิงกลพลวัตของฟิล์มยางในการทดสอบ (a) มอดุลัสสะสม, (b) มอดุลัสจินตภาพ และ (c)  $\tan \delta$  ของฟิล์มยาง VNR VNR-OH และ VNR-OH-MTCS.....55
- รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจำนวนแบคทีเรียแกรมลบ (*Escherichia coli*) บนแผ่นฟิล์มยาง (a) NR, (b) VNR, (c) VNR-OH และ (d) VNR-OH-MTCS ที่เวลา 0 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง.....57
- รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายจำนวนแบคทีเรียแกรมบวก (*Staphylococcus aureus*) บนแผ่นฟิล์มยาง (a) NR, (b) VNR, (c) VNR-OH และ (d) VNR-OH-MTCS ที่เวลา 0 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง.....58
- รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของพื้นผิวจากเทคนิค SEM ของฟิล์มยาง (a) VNR, (b) VNR-OH และ (c) VNR-OH-MTCS.....60
- รูปที่ ข.1  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง..... 69

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ยางธรรมชาติเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่ได้จากต้นยางพารา เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ทนต่อแรงดึง (tensile strength) มีความยืดหยุ่นสูง (elasticity) ความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง (high elongation at break) มีสมบัติเชิงกลที่ดี [1] รวมถึงสามารถทนความร้อนได้ดี ด้วยเหตุนี้ทำให้ยางธรรมชาติถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมมากมาย เช่น ยางล้อ ถังมือยาง รองเท้าและพื้นรองเท้า ผลิตภัณฑ์ยางพองน้ำ เช่น เบาะรองนั่ง จุกนมเด็ก และผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในงานก่อสร้างและวิศวกรรม เช่น แผ่นยางปูพื้น โดยประเทศไทยเป็นผู้ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติเป็นอันดับ 1 ของโลกในรูปของยางดิบ แต่จากภาวะเศรษฐกิจที่ทรุดตัวลงในปัจจุบันทำให้ยางธรรมชาติประสบปัญหาราคาคงต่ำ [2] ในขณะที่ยางสังเคราะห์ถูกผลิตออกมามากขึ้น และประเทศไทยมีแนวโน้มการนำเข้าผลิตภัณฑ์ที่ทำมาจากยางสังเคราะห์เป็นจำนวนมากจากต่างประเทศเพิ่มมากขึ้นทุกปี [3] ดังนั้นเพื่อแข่งขันกับตลาดของโลก ยางธรรมชาติจึงต้องการการพัฒนาเพื่อให้มีสมบัติเป็นไปตามความต้องการมากขึ้น โดยภาคส่วนของตลาดที่ยางธรรมชาติสามารถเข้าไปมีบทบาทได้ คือ ตลาดในกลุ่มสุขภาพ (medical-healthcare) และกลุ่มของการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม (environmental conservation) โดยทั่วไปอุปกรณ์ทางการแพทย์ส่วนใหญ่ทำมาจากยางสังเคราะห์ซึ่งมีราคาสูง จากฐานข้อมูลจำนวนประชากรของประเทศไทยปี 2560 พบว่ามีจำนวนประชากรทั้งสิ้น 67.6 ล้านคน และมีประชากรอายุ 60 ปีขึ้นไปจำนวน 11.3 ล้านคน หรือคิดเป็น 16.7% ของจำนวนประชากรทั้งหมด [4] ซึ่งเป็นตัวเลขที่แสดงให้เห็นถึงการก้าวเข้าสู่สังคมผู้สูงอายุของประเทศไทย ทำให้มีความต้องการบริการทางด้านสาธารณสุขและการแพทย์ที่เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการนำยางธรรมชาติมาพัฒนาเพื่อใช้ในด้านเวชภัณฑ์ทางการแพทย์จึงเป็นหนทางที่จะช่วยแก้ปัญหาการขาดแคลนและการนำเข้าผลิตภัณฑ์ยางจากต่างประเทศได้ โดยในปัจจุบันมีการนำยางธรรมชาติมาใช้ในการแพทย์อยู่แล้ว เช่น ถังมือยาง สายให้อาหาร สายให้โลหิตหรือน้ำเกลือ กระบอกเข็มฉีดยา พลาสเตอร์ปิดแผลกันน้ำ ฯลฯ [5] ดังนั้นผลิตภัณฑ์ยางเหล่านี้จำเป็นต้องมีสภาพไม่ชอบน้ำ เช่น พลาสเตอร์ปิดแผลต้องสามารถป้องกันไม่ให้น้ำสัมผัสกับแผลของผู้ป่วยได้ กรณีเป็นสายให้โลหิต



น้ำเกลือ หรืออาหาร จะต้องไม่เกิดภาวะการเกาะติดของเลือดหรือของเหลวใดๆ บนผิวของท่ออย่าง (non-fouling surface) เพราะอาจก่อให้เกิดความสกปรก และการอุดตันได้ [6] ส่วนในกรณีของ ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมอันเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของจำนวนประชากร และการเติบโตของภาคอุตสาหกรรมทั่วโลกส่งผลให้เกิดของเสียจำนวนมากในแต่ละวัน โดยเฉพาะน้ำเสีย (wastewater) ที่มีการปนเปื้อนด้วยน้ำมันและไฮโดรคาร์บอน [7, 8] ซึ่งหนทางในการบำบัดน้ำเสียที่ปนเปื้อนด้วยน้ำมัน คือ การแยกน้ำมันออกมาโดยใช้วัสดุที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) หรือสมบัติชอบน้ำมันยิ่งยวด (superoleophilic) ส่งผลให้สามารถดูดซึมหรือยอมให้น้ำมันผ่าน (absorb/permeate) และกันน้ำ (waterproof) [9] เช่น Saengkaew และคณะ [10] ได้เตรียมตะแกรงที่เคลือบด้วยฟลูออโรแอลคิลไซเลนดัดแปรยางธรรมชาติ (fluoroalkylsilane-modified natural rubber) ที่แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด/ชอบน้ำมันยิ่งยวด เพื่อนำไปใช้ในการกรองแยกน้ำและน้ำมัน และงานวิจัยของ Tao และคณะ [11] สังเคราะห์วัสดุไฮบริดจ์ของยางธรรมชาติและอินซิทูของคำ (*in-situ* synthesized gold nanoparticles, AuNPs) ก่อนนำไปเคลือบบนผ้าฝ้ายเพื่อใช้ในการแยกน้ำและน้ำมัน ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวและเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นสังเคราะห์ฟิล์มยางธรรมชาติให้มีพื้นผิวไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) หรือไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) โดยจะพิจารณาจากมุมสัมผัสของหยดน้ำ (water contact angle, WCA) ถ้ามุมสัมผัสมีค่ามากกว่า  $150^\circ$  จึงจะเป็นพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวด [12] ซึ่งส่งผลให้มีสมบัติความเป็นพื้นผิวทำความสะอาดด้วยตัวเอง (self-cleaning) เพราะไม่ยึดเกาะกับน้ำที่มาสัมผัสบนพื้นผิว

การทำให้พื้นผิวยางมีสภาพไม่ชอบน้ำสามารถทำได้ผ่าน 2 วิธี คือ การสร้างหมู่ไม่ชอบน้ำลงบนโครงสร้างของยาง และการเพิ่มความขรุขระให้กับพื้นผิวของยาง การสร้างหมู่ไม่ชอบน้ำลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ สามารถทำได้ผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (graft copolymerization) กับมอนอเมอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของฟลูออรีน (F) เนื่องจากการมี  $-CF_3$  เป็นหมู่ปลายสายโซ่จำนวนมากสามารถลดแรงตึงผิว (surface tension) ไปที่ประมาณ 6.7 มิลลินิวตัน/เมตร [13] แต่สารประเภทนี้มีราคาแพง ไม่เหมาะในการนำไปผลิตแบบขยายส่วน และมีความเป็นพิษสูง ในกรณีที่โครงสร้างทางเคมีของสารนั้นประกอบไปด้วยฟลูออรีนจำนวนมาก เช่น สารกลุ่มเพอร์ฟลูออโรแอลคิล (perfluoroalkyl) นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดมลพิษเนื่องจากสามารถคงอยู่ในธรรมชาติทำให้

เกิดการแพร่กระจายและตกค้างในสิ่งแวดล้อมได้เป็นเวลานาน [14] ขณะที่การเพิ่มความขรุขระให้กับพื้นผิวของยางสามารถทำได้โดยสารประกอบไซเลน (silane) หรือมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (organosilicon) เข้ามาผสมกับยางธรรมชาติ หรือมีการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาให้เกิดความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดก่อนแล้วจึงนำไปสเปรย์เคลือบ (coating) ลงบนยางธรรมชาติภายหลัง [15] แต่วิธีการเคลือบอาจเจอปัญหาของการหลุดลอกได้ง่าย โดยเฉพาะเมื่อมีการขัดถูหรือการกระแทกที่พื้นผิว ทำให้ความไม่ชอบน้ำลดลงและไม่คงทน [16] ต่อมาในบางงานวิจัยนำซิลิกาเข้าไปผสมโดยตรงกับยางธรรมชาติเพื่อช่วยลดปัญหาด้านการหลุดลอกจากการเคลือบ แต่พบว่าการผสมซิลิกาโดยตรงกับยางธรรมชาติไม่สามารถเพิ่มค่าความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ได้มากนัก [17] ดังนั้นการใช้ซิลิกาในรูปของสารประกอบไซเลน (silane) หรือมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (organosilicon monomers) จึงเป็นอีกทางหนึ่งที่จะช่วยปรับปรุงพื้นผิวของยางธรรมชาติให้มีความไม่ชอบน้ำสูงขึ้นได้ แต่เนื่องจากสภาพขั้วที่แตกต่างกันระหว่างยางธรรมชาติและมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ทำให้จำเป็นต้องปรับปรุงโครงสร้างของยางธรรมชาติก่อน โดยทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เกาะอยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติ (hydroxylated natural rubber) พบว่าหมู่ไฮดรอกซิลบนยางสามารถใช้เป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาต่อกับหมู่ฟังก์ชันใดๆ ที่ก่อให้เกิดความไม่ชอบน้ำสูง [18] เช่น ฟลูออโรแอลคิลไซเลน (fluoroalkylsilane) หรือแอลคิลไซเลนสายยาว (long-chain alkylsilane) [19]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการศึกษาการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงผ่านการปรับปรุงโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล เพื่อใช้เป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนประเภทต่างๆ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อการการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง ได้แก่ ชนิดของกรดที่ใช้ในการแช่ฟิล์มยางธรรมชาติ เวลาที่ใช้ในการแช่กรด ชนิดของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ชนิดของตัวทำละลาย ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน/น้ำ
- 1.2.2 เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงได้ที่เตรียมได้จากภาวะที่เหมาะสมในข้อที่ 1.2.1

### 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้กระบวนการและภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง ผ่านการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติให้มีหมู่ไฮดรอกซิลเพื่อใช้เป็นตำแหน่งในการทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิล การดัดแปรพื้นผิวด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ออกแบบการทดลอง จัดเตรียมสารเคมี และเครื่องมืออุปกรณ์การทดลอง
- 1.4.2. เตรียมฟิล์มยางธรรมชาติผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanization process) โดยใช้สูตรในการขึ้นรูปถุงมือยางที่ใช้ทางการแพทย์ (medical latex glove)
- 1.4.3. นำฟิล์มยางที่เตรียมได้จากข้อ 1.4.2. ล้างให้สะอาดแล้วนำไปแช่ในกรด เพื่อทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างของฟิล์มยาง จากนั้นนำไปล้างให้สะอาดและอบให้แห้ง โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆต่อการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ และศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่
  - 1.4.3.1. ชนิดของกรด : ซัลฟิวริก และแอสติค
  - 1.4.3.2. ความเข้มข้นของกรด (%โดยน้ำหนัก) : 50-99.8
  - 1.4.3.3. เวลาที่ใช้ในการแช่ (ชั่วโมง) : 1-4
- 1.4.4. นำฟิล์มยางที่ได้จากข้อ 1.4.3. มาแช่ต่อในสารละลายมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน จากนั้นค่อยๆ หยดน้ำบริสุทธิ์สูง (ultrapure water) ในปริมาณที่เท่ากับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน แล้วกวนสารละลายตลอดเวลา 60 นาที จากนั้นนำไปอบที่ 110 °C นาน 1 ชั่วโมงเพื่อทำปฏิกิริยา แล้วนำมาอบให้แห้งที่ 60 °C นาน 2 ชั่วโมง ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน และหมู่ไฮดรอกซิลบนยางที่เตรียมได้จากข้อ 1.4.3 ได้แก่
  - 1.4.4.1 ชนิดของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน : เมทิลไตรคลอโรไซเลน (methyltrichlorosilane, MTCS) เม ทิล ไตร เม ท อ ก ซี ไ ซ เ ล น

(methyltrimethoxysilane, MTMS) เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyltrimethoxy-silane, HDTMS) และ 3-(ไตรเมทอกซีไซลิล)โพรพิลเมทาคริเลท (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, MPS)

1.4.4.2 ชนิดของตัวทำละลาย : เฮกเซน น้ำ และเมทานอล

1.4.4.3 ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (%โดยน้ำหนัก) : 0.40-5.00

1.4.4.4 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน/น้ำ : 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 และ 1/5

1.4.5. วิเคราะห์ฟิล์มยางธรรมชาติภายหลังการดัดแปรในด้าน

1.4.5.1 โครงสร้างทางเคมี

- เทคนิคแอกซิทเรนนูเอตโททรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (ATR-Fourier-transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)

- เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy,  $^1\text{H-NMR}$ ) วิเคราะห์ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างของยางด้วย

- เทคนิครังสีเอกซ์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวฟิล์มยาง

1.4.5.2 ปริมาณซิลิกาบนฟิล์มยางที่เตรียมได้ ด้วยเครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA)

1.4.5.3 สมบัติทางกายภาพ พิจารณาสีของฟิล์มยางธรรมชาติที่เตรียมได้ และทดสอบมุมสัมผัสหยดน้ำ (water contact angle, WCA)

1.4.5.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy, AFM)

1.4.5.5 สมบัติเชิงกล ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analyzer, DMA)

1.4.6. การประยุกต์ใช้ฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง (Applications)

1.4.6.1. ศึกษาการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์บนแผ่นฟิล์ม ด้วยวิธีตรวจนับจุลินทรีย์มาตรฐาน (Standard plate count)

1.4.6.2. ศึกษาประสิทธิภาพของฟิล์มยางธรรมชาติที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงในการแยกน้ำและน้ำมัน (Oil-water separation)

1.4.7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์

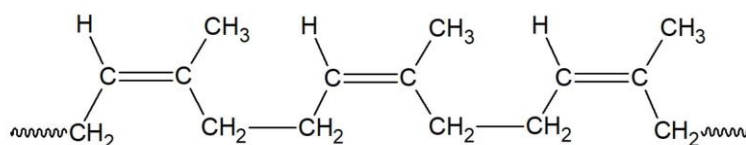


## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

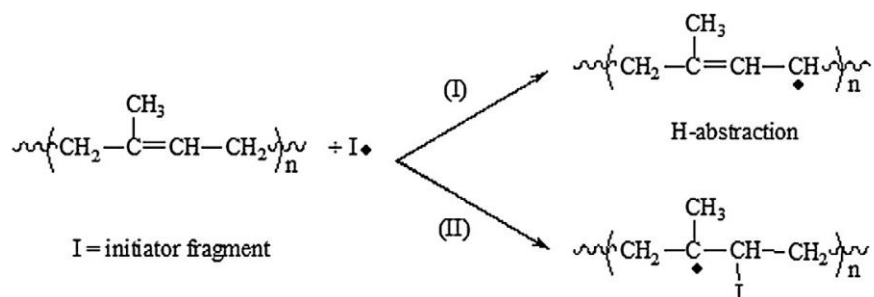
#### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดมาจากพืชยืนต้นในสกุล ฮีเวีย-บราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (สัดส่วน 91-94% โดยน้ำหนัก) [20] ภายในสายโซ่พอลิเมอร์ของยางธรรมชาติมีจำนวนหน่วยของไอโซพรีน 11,000 ถึง 20,000 หน่วย ดังรูปที่ 2.1 [21]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีหลายประการ ได้แก่ ทนต่อแรงดึง มีความยืดหยุ่นสูง ความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง และมีสมบัติเชิงกลที่ดี เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ พบว่าพันธะคาร์บอนที่ถัดจากพันธะคู่ (allylic carbon) ในโครงสร้างของยางธรรมชาติ สามารถเกิดเป็นอนุมูลอิสระเมื่อใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator, I•) ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งคาร์บอนที่เกิดเป็นอนุมูลอิสระนี้จะทำหน้าที่เป็นบริเวณที่ทำให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอื่นได้ [22]

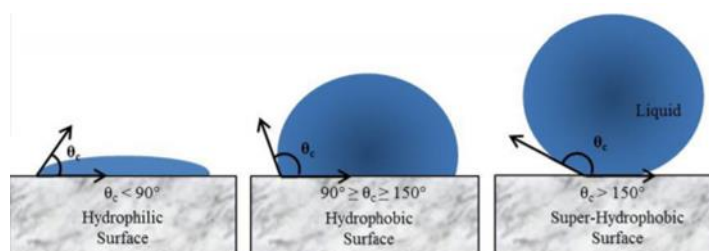


รูปที่ 2.2 อนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ของยางธรรมชาติ [22]

อย่างไรก็ตามโครงสร้างของยางธรรมชาติเต็มไปด้วยพันธะคู่จำนวนมากทำให้มีพลังงานพันธะสูง [22] ส่งผลให้สามารถยึดติดกับพื้นผิวต่างๆ ได้ดี และก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย

## 2.2 ความไม่ชอบน้ำ

ความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) คือ การที่ผิวของวัสดุใดๆ มีมุมสัมผัสของหยดน้ำ (contact angle) มากกว่า  $90^\circ$  แต่น้อยกว่า  $150^\circ$  แต่ถ้ามีมุมสัมผัสมากกว่า  $150^\circ$  จะถือว่าเป็นพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) ซึ่งส่งผลให้มีสมบัติความเป็นพื้นผิวที่ทำความสะอาดด้วยตัวเอง (self-cleaning) เพราะไม่ยึดเกาะกับน้ำที่มาสัมผัสบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.3



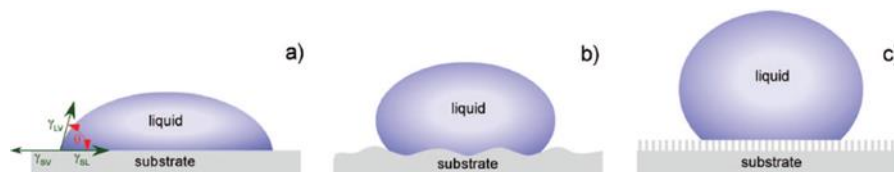
รูปที่ 2.3 การแบ่งประเภทของพื้นผิว โดยค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำ [12]

### 2.2.1. แบบจำลองและปรากฏการณ์ความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำของพื้นผิว (model and hydrophilic/hydrophobic phenomena)

หลักการของสมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic) และความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) เกิดจากลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) และความขรุขระ (roughness) ของพื้นผิว ทำให้เกิดโครงสร้างของพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ เป็นผลให้น้ำมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับพื้นผิวน้อยลง โดยการที่หยดน้ำอยู่บนพื้นผิวใดๆ สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง 3 แบบ ได้แก่ แบบจำลองของยัง แบบจำลองของเวินเซล และแบบจำลองของแคเซีย-แบ็กซ์เทอร์

#### 2.2.1.1. แบบจำลองของยัง (Young's Model) [23]

แบบจำลองของยังใช้ในการพิจารณาพื้นผิวทั่วไปที่เป็นพื้นผิวแบบเรียบและแบนหรือพื้นผิวที่ไม่มีความขรุขระ ซึ่งจะคำนึงถึงรูปร่างของหยดของเหลวเป็นหลัก โดยวิเคราะห์จากการที่หยดของเหลวมีการยึดเกาะกับพื้นผิวมากน้อยเพียงใดดังรูปที่ 2.4a จากการวัดมุมสัมผัสระหว่างพื้นผิวกับของเหลว มุมสัมผัสดังกล่าวสามารถอธิบายภาวะการเปียกและไม่เปียกน้ำ (wettability) ของพื้นผิวได้



**รูปที่ 2.4** หยดของเหลวบน (a) พื้นผิวเรียบและแบน (b) พื้นผิวขรุขระตามแบบจำลองของเวนเซล โดยมากเกิดในกรณีที่พื้นผิวมีส่วนนูนในลักษณะหนาและเตี้ยและ (c) พื้นผิวขรุขระตามแบบจำลองแคสเซย์-แบ็กซ์เทอร์ โดยมากเกิดในกรณีที่พื้นผิวมีส่วนนูนเป็นแท่งสูง ทำให้มีช่องว่างอากาศระหว่างพื้นผิวและของเหลว [24]

#### 2.2.1.2. แบบจำลองของเวนเซล (Wenzel Model) [25]

แบบจำลองของเวนเซลใช้ในการพิจารณาพื้นผิวขรุขระที่มีองค์ประกอบทางเคมีเพียงชนิดเดียว เมื่อของเหลวตกลงบนพื้นผิวขรุขระ จะแนบสนิทไปกับพื้นผิวนั้นโดยจะไม่มีช่องว่างของอากาศอยู่ระหว่างของเหลวและพื้นผิวดังรูปที่ 2.4b และจากการศึกษาในงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าแบบจำลองของเวนเซลจะเกิดได้บนพื้นผิวที่มีลักษณะของความขรุขระหรือส่วนนูนของพื้นผิวแบบหนาและเตี้ย [23] จึงทำให้หยดของเหลวเต็มร่องของพื้นผิว จนทำให้ไม่มีช่องว่างของอากาศ

#### 2.2.1.3. แบบจำลองของแคสเซย์-แบ็กซ์เทอร์ (Cassie-Baxter Model) [26]

แบบจำลองของแคสเซย์-แบ็กซ์เทอร์ เป็นแบบจำลองจากพื้นฐานที่ว่าหยดของเหลวจะสัมผัสเพียงแค่จุดสูงสุด หรือบนสุดของพื้นผิวที่มีความขรุขระ ซึ่งช่องว่างระหว่างพื้นผิวกับของเหลว คือ อากาศ (air gap) ที่มีส่วนช่วยในการพยุงหยดน้ำที่สัมผัสกับพื้นผิว ดังรูปที่ 2.4c โดยมากเกิดในกรณีที่พื้นผิวมีส่วนนูนเป็นแท่งสูงและผอม

โดยทั่วไปพื้นผิวที่มีมุมสัมผัสของหยดน้ำน้อยกว่า  $90^\circ$  ถูกพิจารณาว่าเป็นพื้นผิวแบบชอบน้ำ และเกิดภาวะการเปียกผิวได้ดี ถือเป็นพื้นผิวที่มีขี้้วและสามารถการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ หรือของเหลวที่หยดลงบนพื้นผิว ในขณะที่มุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่ามากกว่า  $90^\circ$  จะถือว่าเป็นพื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำ ซึ่งเป็นพื้นผิวที่ไม่มีขี้้วและเกิดภาวะการเปียกผิวได้ไม่ดี เมื่อมุมสัมผัสมีค่าน้อยจนเข้าใกล้ศูนย์ แสดงถึงการเกิดความชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophilic) หรือเมื่อมุมสัมผัสเข้าใกล้  $180^\circ$  จะเกิดความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด



(superhydrophobic) กล่าวคือเมื่อหยดน้ำลงบนพื้นผิวแบบชอบน้ำยิ่งยวดจะเกิดการกระจายตัวไปทั่วพื้นผิว ในขณะที่พื้นผิวแบบไม่ชอบน้ำยิ่งยวด น้ำจะเกิดการก่อตัวเป็นหยดขนาดเล็กลักษณะทรงกลม เพื่อลดพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างพื้นผิวและน้ำ

## 2.3 การเตรียมพื้นผิวของวัสดุต่างๆ ให้มีสภาพไม่ชอบน้ำ

ความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) เป็นสมบัติทางกายภาพของพื้นผิวที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากทั้งในด้านงานวิจัยและการนำไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม เพราะพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดมีสมบัติเด่นหลายประการ ได้แก่ พื้นผิวป้องกันน้ำ (water-proofing) [27] พื้นผิวทำความสะอาดตัวเอง (self-cleaning) [28, 29] พื้นผิวป้องกันฝ้า (anti-fogging) [30] และพื้นผิวป้องกันการกัดกร่อน (anti-corrosion) [31, 32] ดังนั้นจึงมีการศึกษาวิจัยที่ส่งผลต่อการเกิดสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดของพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ปัจจัยหลัก ได้แก่ การลดพลังงานพื้นผิวของวัสดุ (low surface energy) และการเพิ่มความขรุขระของพื้นผิววัสดุ (rough surface) [33-35] ผ่านวิธีการเตรียมด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น เทคนิคโซล-เจล (sol-gel process) [36] เทคนิคการเคลือบ (coating) [15] เทคนิคการประกอบตัวเอง (self-assembly) [37] เทคนิคการตกเคลือบทางเคมีด้วยไอ (chemical vapour deposition) [38] เทคนิคการกัดด้วยสารเคมี (chemical etching) [39] เทคนิคการตัดแปรผิวด้วยพลาสมา (plasma treatment) [40] และเทคนิคการแช่ในสารละลาย (solution immersion) [41] เป็นต้น

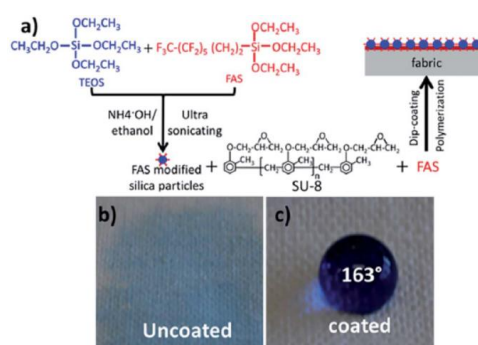
ในปัจจุบันการเตรียมพื้นผิวของวัสดุให้มีความไม่ชอบน้ำสามารถทำได้ผ่านหลากหลายวิธี โดยเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมจะถูกปรับเปลี่ยนไปตามลักษณะทางกายภาพ และชนิดของวัสดุ รวมถึงจุดมุ่งหมายในการนำวัสดุไปใช้งาน นอกจากนี้หากคำนึงถึงการผลิตขยายส่วนในภาคอุตสาหกรรมจึงจำเป็นต้องตระหนักถึงตัวแปรในด้านราคาและความคุ้มทุน ดังนั้นในการเตรียมพื้นผิวของวัสดุต่างๆ ให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำมักแตกต่างกันออกไป ยกตัวอย่างเช่น

### 2.3.1. ผ้าและสิ่งทอ (textile)

การเตรียมพื้นผิวของผ้าและสิ่งทอให้มีความไม่ชอบน้ำได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบันทั้งในด้านเสื้อผ้าเครื่องแต่งกายกันน้ำ [42] และการนำผ้าไปประยุกต์ใช้ในด้านงานด้านอื่น เช่น นำไปใช้ในการกรองแยกน้ำและน้ำมัน [11] เนื่องจากการเติบโตของ

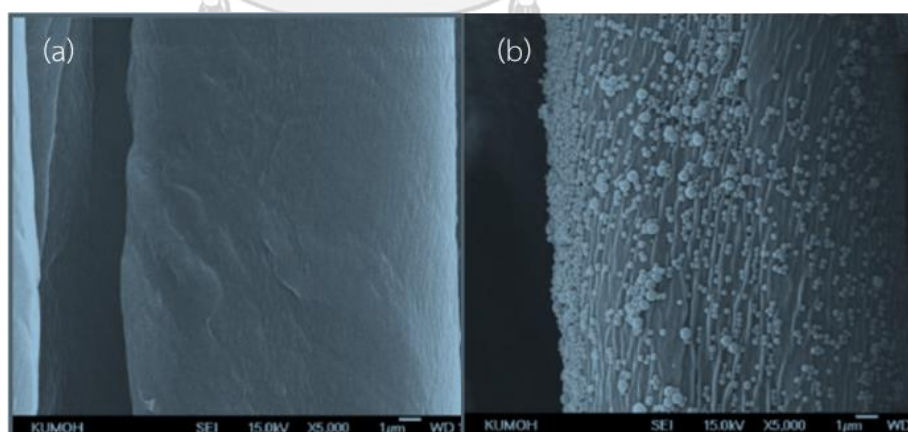
ภาคอุตสาหกรรมทำให้การขนส่งหรือการคมนาคมมากขึ้นตามไปด้วย โดยเฉพาะการคมนาคมทางเรือ ซึ่งนับเป็นการเพิ่มโอกาสในการรั่วไหลของน้ำมันออกสู่ธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม ก่อให้เกิดปัญหามลพิษทางน้ำที่สำคัญของโลก นอกจากนี้ยังเป็นการสูญเสียทรัพยากรไปอย่างเปล่าประโยชน์เมื่อเกิดการรั่วไหลในปริมาณมาก [24] ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีการพัฒนาผ้าและสิ่งทอมาเป็นวัสดุที่ช่วยในการกรอง และเพื่อผลิตเป็นเครื่องแต่งกายกันน้ำสำหรับกิจกรรมภายนอกอาคาร หรือการกีฬาที่กำลังเป็นที่นิยมมากขึ้น

Zeng และคณะ [29] ศึกษาการเตรียมผ้าฝ้ายทำความสะอาดตัวเอง (self-cleaning cotton fabrics) เริ่มจากนำสาร SU-8 เกรดอุตสาหกรรมผสมกับแอซีโตน แล้วกวนในที่มืดจนเป็นสารละลายเนื้อเดียว (homogeneous solution) จากนั้นเติมสารละลายผสมของไตรเดคะฟลูออโรออกทิลไตรเอทอกซีไซเลน (tridecafluorooctyltriethoxysilane, FAS) และอนุภาคซิลิกาไม่ชอบน้ำ (hydrophobic silica particles, FAS/silica particles) ที่เตรียมด้วยวิธีสโตเบอร์ (Stöber method) ดังรูปที่ 2.5a กวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนการเคลือบนำผ้าไปล้างให้สะอาดด้วยแอซีโตนและน้ำกลั่น และทำให้แห้งด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที ก่อนนำมาจุ่มแช่ในสารละลายเคลือบที่เตรียมไว้ นาน 5 นาที และผึ่งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง นาน 30 นาที จากนั้นนำผ้าไปฉายด้วยรังสียูวี (ความเข้ม 80 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร) นาน 10 นาที และไปให้ความร้อนเพื่อทำให้คงรูปอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที ก่อนนำผ้าฝ้ายไปวัดค่ามุมสัมผัสน้ำหลังการเคลือบพบว่าผ้าฝ้ายมีค่ามุมสัมผัสน้ำสูง  $163^{\circ}$  เป็นพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวด และมีสมบัติทำความสะอาดตัวเอง ดังรูปที่ 2.5c และเมื่อนำไปทดสอบความคงทนของการเคลือบพบว่าหลังจากการซัก 100 ครั้ง ผ้าฝ้ายมีค่ามุมสัมผัสน้ำลดลงแต่ยังคงมากกว่า  $150^{\circ}$



รูปที่ 2.5 (a) กลไกการเตรียมสารละลายเคลือบ SU-8 และ FAS/silica particles (b) ผ้าฝ้ายก่อนการเคลือบ และ (c) ผ้าฝ้ายหลังการเคลือบ

Bae และคณะ [42] ศึกษาการดัดแปรพื้นผิวผ้าฝ้ายให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดด้วยนาโนซิลิกา (silica nanoparticles) และสารกันน้ำ (water-repellent agent, WR) ชนิด KF255 (Nicca Korea) เริ่มจากนำผ้าจุ่มลงในสารละลาย KF255 ที่ความเข้มข้น 0.1-1.0% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาน 5 นาที แล้วนำผ้ามารีดสารละลายออกด้วยเครื่อง laboratory mangle ที่ความเร็วรอบเท่ากับ 10 รอบต่อนาที ต่อมานำผ้าไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส นาน 3 นาที ด้วยเครื่อง laboratory tenter จากนั้นทำการเตรียมนาโนซิลิกาด้วยการผสมสารละลาย 0.39 โมลของเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) และ 2.35 โมลของเอทานอล กับสารละลาย 2.94 โมลของน้ำกลั่นและ 2.35 โมลของเอทานอล โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) เป็นตัวเร่ง จากนั้นทำการกวนอย่างแรงที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง ก่อนนำผ้าฝ้ายมาจุ่มลงในโซลของนาโนซิลิกาที่กวนอย่างต่อเนื่องนาน 5 นาที แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 3 นาที เพื่อให้แห้ง แล้วจึงนำผ้าไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส นาน 3 นาที ด้วยเครื่อง laboratory tenter เพื่อเป็นการทำให้นาโนซิลิกาไม่สามารถเคลื่อนที่หรือหลุดออกจากผ้าได้ (immobilize silica nanoparticles) ดังรูปที่ 2.6b พบว่าผ้าฝ้ายหลังทำการดัดแปรให้ค่ามุมสัมผัสน้ำสูงเกิน  $130^\circ$  แม้จะใช้ WR ที่ความเข้มข้นเพียง 0.1% โดนน้ำหนัก



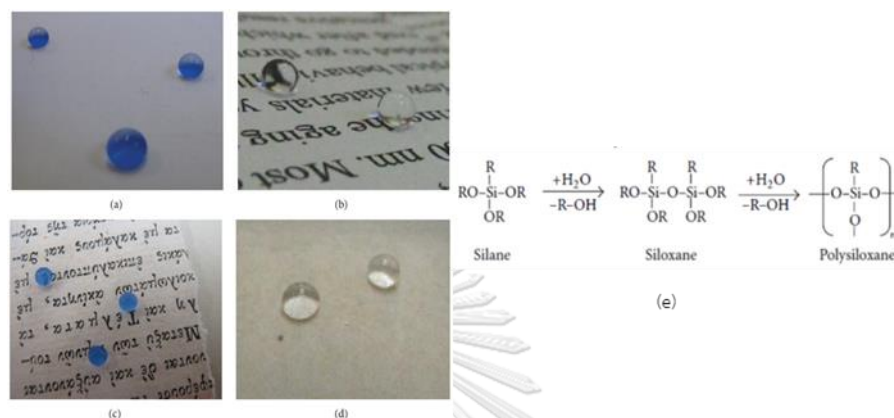
รูปที่ 2.6 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของผ้าฝ้าย (a) ก่อนและ (b) หลังการดัดแปรด้วยนาโนซิลิกา และสารกันน้ำ KF255

### 2.3.2. กระดาษ (paper)

กระดาษเป็นวัสดุที่พบได้ในชีวิตประจำวันและถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลาย กระดาษทำมาจากไม้และมีส่วนประกอบหลักคือเส้นใยเซลลูโลส ซึ่งมีโครงสร้างเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ทำให้กระดาษมีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งในปัจจุบันกระดาษถูกนำไปใช้ในงานหลายแขนงมากขึ้นจึงจำเป็นต้องทำให้กระดาษมีสมบัติในการกันน้ำ โดยการเตรียมกระดาษให้มีความไม่ชอบน้ำเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยุ่งยากในแง่สมบัติเบื้องต้นของกระดาษแตกต่างจากวัสดุชนิดอื่น เนื่องจากกระดาษมีส่วนประกอบหลัก คือ เซลลูโลสที่ง่ายต่อการย่อยสลายและเสีรูปร่างจากการตัดแปรรูปทั้งทางกายภาพ เคมี และความร้อน ดังนั้นในบางงานวิจัยได้ศึกษาการเตรียมกระดาษไม่ชอบน้ำด้วยเทคนิคการตัดแปรรูปด้วยพลาสมา (plasma treatment) [43] และเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายของไหลเหนือวิกฤติ (rapid expansion of supercritical solution, RESS) [44] แต่วิธีเหล่านี้จำเป็นต้องใช้เครื่องมือและอุปกรณ์เฉพาะด้าน และมีราคาแพง รวมถึงต้องอาศัยความเชี่ยวชาญในการทดลอง ทำให้เป็นเทคนิคดังกล่าวไม่ได้รับความนิยมในวงกว้าง [45] ต่อมาในหลายงานวิจัยจึงมีการศึกษาการตัดแปรรูปทางเคมี (chemical modification) เพื่อเตรียมสารละลายไม่ชอบน้ำสูงสำหรับใช้เคลือบลงบนกระดาษ (coating) เพื่อหลีกเลี่ยงการนำกระดาษไปทำปฏิกิริยาโดยตรง ซึ่งอาจก่อให้เกิดการเสีรูปร่างหรือเสีสภาพของกระดาษ และเพื่อให้ได้กระดาษที่มีสมบัติกันน้ำ และคงทนต่อการใช้งานมากขึ้น

Karapanagiotis และคณะ [46] ศึกษาการเตรียมกระดาษให้มีความชอบน้ำและมีความไม่ชอบน้ำที่ยาวผ่านขั้นตอนอย่างง่าย โดยเริ่มจากใช้สารประกอบซิลิโคนชนิด Silres BS-290 ที่เป็นสารผสมของไซเลนและไซลอกเซน (silane/siloxane) ละลายในแนฟทา (ปิโตรเลียม) ไฮโดรดีซัลเฟอร์ไรซ์ เฮฟวี หรือไวท์สปิริต (Naphtha (petroleum) hydrosulfurized heavy, white spirit) เดิมอนุภาคซิลิกา (ขนาด 7 นาโนเมตร) ลงในสารละลายให้ได้สารละลายเข้มข้น (stock solution) ที่ความเข้มข้น 2% โดยน้ำหนักของอนุภาคซิลิกา โดยกวนสารละลายนาน 20 นาที ก่อนทำการทาด้วยแปรงลงบนผิวกระดาษทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ กระดาษเปล่า (blank paper) กระดาษใช้แล้ว (printed paper) กระดาษเก่า (old paper) และกระดาษสีน้ำญี่ปุ่น (Japanese paper) จากนั้นวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชั่วโมง เพื่อให้ชั้นฟิล์มที่ทำกันทาลงบนกระดาษคงรูปและเกิดพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ดังรูปที่ 2.7e จากนั้นนำกระดาษทั้ง 4 ชนิดดังกล่าวไปวัดค่ามุมสัมผัสน้ำ

พบว่ามุมสัมผัสน้ำมีค่า  $161.3^\circ$   $164.7^\circ$   $163.2^\circ$  และ  $162^\circ$  ตามลำดับ (รูปที่ 2.7a-d) ซึ่งถือเป็นกระดาษสะท้อนน้ำ และสามารถทำความสะอาดตัวเองได้ ซึ่งทดสอบโดยการหยดน้ำผสมสีแดงบนกระดาษทั้ง 4 ชนิด พบว่าน้ำสีแดงไหลมารวมตัวกัน และเมื่อทำการชะออกด้วยน้ำ พบว่ากระดาษทั้ง 4 ชนิดนั้นไม่ทิ้งคราบหรือรอยบนกระดาษเลย



**รูปที่ 2.7** ภาพหยดน้ำหลังจากการตัดแปรรูปผิวบน (a) กระดาษเปล่า (b) กระดาษใช้แล้ว (c) กระดาษเก่าและ (d) กระดาษสีน้ำเงินญี่ปุ่น และ (e) กลไกการเกิดพอลิเมอร์ของชั้นฟิล์มพอลิซิลอกเซนที่เคลือบบนผิวของกระดาษ [46]

Ogihara และคณะ [47] ศึกษาการเตรียมกระดาษไม่ชอบน้ำยิ่งยวด ผ่านวิธีการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนซิลิกา ( $SiO_2$  nanoparticles) เริ่มจากการเตรียมอนุภาคนาโนซิลิกาให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ โดยชั่ง 2 กรัมของอนุภาคนาโนซิลิกาละลายในโทลูอีน (toluene) ปริมาตร 40 มิลลิลิตร และเติม 1 มิลลิลิตรของโดเดซิลไตรคลอโรไซเลน (dodecyltrichlorosilane) ก่อนทำการกลั่นแบบรีฟลักซ์ (reflux) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรอง และนำซิลิกาที่ได้อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วบดให้มีลักษณะเป็นผงคล้ายแป้งด้วยโกรนด์บดยา ต่อมาชั่งผงซิลิกา 0.1 กรัมละลายใน 5 มิลลิลิตรของเอทานอล ทำการกวนด้วยเครื่องกวนอัลตราโซนิกความถี่สูงจนผงซิลิกาละลายดีก่อนนำไปพ่นเคลือบ (spray) ลงบนกระดาษ พบว่าความโปร่งใส (transparency) ของกระดาษหลังการพ่นเคลือบไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 2.8 ก่อนนำกระดาษไปวัดค่ามุมสัมผัสน้ำได้ค่าสูง  $155^\circ$  เมื่อใช้อนุภาคนาโนซิลิกาเริ่มต้นขนาด 25 นาโนเมตร ในภาวะการเตรียมเดียวกันหากใช้อนุภาคนาโนซิลิกาเริ่มต้นขนาด 250 และ 500 นาโนเมตร พบว่ามุมสัมผัสน้ำมีค่า  $148^\circ$  และ  $126^\circ$  ตามลำดับ



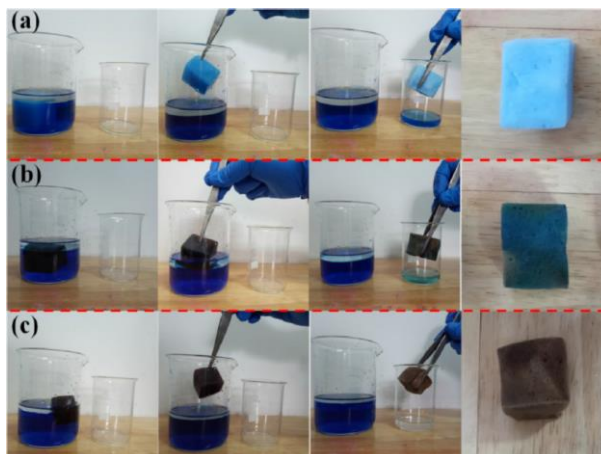
รูปที่ 2.8 ภาพหยดน้ำบน (a) กระดาษ และ (b) รูปถ่าย หลังจากการพ่นเคลือบด้วยสารละลายอนุภาคนาโนซิลิกา (อนุภาคนาโนซิลิกาเริ่มต้นขนาด 25 นาโนเมตร) [47]

### 2.3.3. ฟองน้ำ (sponge)

ฟองน้ำ (sponge) แต่เดิมหมายถึงสัตว์น้ำชนิดหนึ่งที่มีตัวเป็นโพรงและมีรูพรุน และสามารถกักเก็บน้ำไว้ที่ตัวได้ปริมาณมาก มนุษย์จึงอาศัยความเป็นรูพรุนและความอุ้มน้ำได้ดีมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ เช่น อุปกรณ์ในการอาบน้ำ และใช้ล้างหรือขัดสิ่งของต่างๆ ซึ่งมักเรียกฟองน้ำชนิดนี้ว่าฟองน้ำธรรมชาติ ต่อมาเมื่อมีการพัฒนาและศึกษาเกี่ยวกับเทคโนโลยีด้านพอลิเมอร์จึงมีการคิดค้นวัสดุที่ฟองตัวเป็นรูพรุน มีฟองอากาศและมีความหยุ่นตัวสูง มีความสามารถในการคืนตัวคล้ายกับฟองน้ำธรรมชาติ รวมถึงสามารถขึ้นรูปเป็นรูปทรงและขนาดตามต้องการได้ จึงถูกนำไปใช้มากในการทำเบาะ เตี้ยง และงานบุ่มต่างๆ ซึ่งมักเรียกวัดุดพวกนี้ว่าโฟม (foam) หรือ ฟองน้ำสังเคราะห์ (synthetic sponge) [48, 49] นอกจากนี้ฟองน้ำสังเคราะห์จะถูกนำมาศึกษาอย่างแพร่หลายในงานวิจัยด้านตัวดูดซับ (adsorbent) โดยเฉพาะในการแยกน้ำและน้ำมัน เช่น ฟองน้ำเมลามีน (melamine sponge, MS) [50] ฟองน้ำพอลิยูรีเทน (polyurethane, PU) [14] และฟองน้ำอีพีดีเอ็ม (ethylene propylene diene monomer, EPDM) [18] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามก่อนการนำไปใช้ในกระบวนการแยกจำเป็นต้องมีการดัดแปรฟองน้ำเหล่านี้ให้มีสมบัติชอบน้ำมันยิ่งยวด (superoleophilic) หรือไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) เสียก่อน เพื่อให้ฟองน้ำมีความจำเพาะเจาะจงต่อการดูดซับและเกิดการแยกได้ดี

Xie และคณะ [50] ศึกษาการเตรียมฟองน้ำเมลามีน (MS) ให้ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดผ่านวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อใช้ในการแยกน้ำและน้ำมัน โดยการนำฟองน้ำเมลามีนมาทำความสะอาดในน้ำและเอทานอลด้วยการเครื่องอัลตราโซนิกความถี่สูง (ultrasonic cleaner) นาน 30 นาที และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำฟองน้ำเมลามีนที่สะอาดแช่ลงใน 100 มิลลิลิตรของสารละลายทริส-ไฮโดรคลอไรด์ (Tris-HCl) ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ (pH=8.5) ที่ละลายด้วย 200 มิลลิกรัมของโดพามีนไฮโดรคลอไรด์ (dopamine hydrochloride, DA) แล้วทำการกวนนาน 6 ชั่วโมง จนเกิดพอลิโดพามีน (polydopamine, PDA) เคลือบอยู่บนฟองน้ำเมลามีน (MS@PDA) แล้วนำไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำ 0.25 กรัม เตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) และ 0.25 กรัม เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyltrimethoxysilane, HDTMS) ละลายใน 20 มิลลิลิตรของเอทานอล แล้วค่อยๆ หยด 2 มิลลิลิตรของแอมโมเนีย และกวนสารละลายตลอดเวลา ก่อนนำ MS@PDA แช่ลงในสารละลาย และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นาน 12 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ฟองน้ำเมลามีนไม่ชอบน้ำสูง (MS@PDA@SiO<sub>2</sub>) ล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการทดลองซ้ำด้วยวิธีเดียวกับฟองน้ำเมลามีนที่ไม่ผ่านการตัดแปรพื้นผิวด้วย PDA (MS@SiO<sub>2</sub>) และซิลิกา (MS@PDA) แล้วนำฟองน้ำเมลามีนตัดแปรพื้นผิวที่เตรียมได้ไปใช้ดูดซับน้ำมันในสารละลายผสมของปิโตรเลียมอีเทอร์ (petroleum ether) และน้ำผสมสีฟ้า (methylene blue) ดังรูปที่ 2.9 พบว่าฟองน้ำเมลามีนที่ไม่ผ่านการตัดแปร และฟองน้ำ MS@SiO<sub>2</sub> มีการดูดซับน้ำเอาไว้จากสีฟ้าที่ปรากฏบนฟองน้ำอย่างชัดเจน หลังจากแช่ลงในสารละลายผสม ในขณะที่ฟองน้ำ MS@PDA@SiO<sub>2</sub> ดูดซับเฉพาะน้ำมันเท่านั้น และไม่มีคราบสีฟ้าอยู่ฟองน้ำเลย และเมื่อทดสอบค่ามุมสัมผัสน้ำของฟองน้ำ MS และ MS@PDA พบว่าไม่สามารถวัดค่าได้เนื่องจากน้ำซึมผ่านฟองน้ำอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ค่ามุมสัมผัสน้ำของฟองน้ำ MS@SiO<sub>2</sub> และ MS@PDA@SiO<sub>2</sub> มีค่าเท่ากับ 143° และ 155° ตามลำดับ

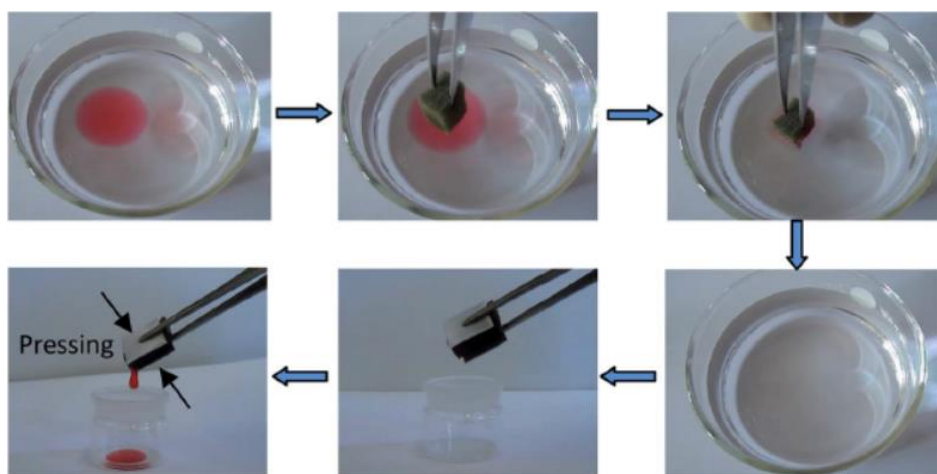




รูปที่ 2.9 กระบวนการดูดซับของฟองน้ำ (a) MS, (b) MS@PDA และ MS@PDA@SiO<sub>2</sub> ในสารละลายผสมของปิโตรเลียมอีเทอร์และน้ำผสมสีฟ้า

Zhu และคณะ [14] ศึกษาการเตรียมฟองน้ำพอลิยูรีเทน ให้มีความชอบน้ำมันยิ่งยวดและไม่ชอบน้ำยิ่งยวด เพื่อใช้เป็นวัสดุในการดูดซับน้ำมัน (oil-absorption) ที่สามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง ผ่านการดัดแปรแบบขั้นตอนเดียว เริ่มจากการทำความสะอาดฟองน้ำด้วยเครื่องอัลตราโซนิคความถี่สูง (ultrasonic cleaner) แอซิโตน (acetone) และเอทานอล (ethanol) ตามลำดับ นำฟองน้ำไปแช่ในสารละลายผสมระหว่าง 100 กรัม/ลิตรของโครเมียมไตรออกไซด์ (chromium trioxide, CrO<sub>3</sub>) และ 98% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นและอบให้แห้ง ก่อนนำมาแช่ในสารละลายผสมระหว่างเฮกเซนและเมทิลไตรคลอโรซิลเลน (methyltrichlorosilane, MTCS) ที่ความเข้มข้น 0.5-3% โดยปริมาตร นาน 30 นาที จากนั้นนำฟองน้ำที่ได้ออกมาวางทิ้งไว้เพื่อระเหยเฮกเซน ก่อนนำไปอบให้แห้งที่ 60 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR พบว่าเกิดโครงสร้างของพอลิไซลอกเซนเคลือบอยู่บนชั้นของฟองน้ำพอลิยูรีเทน วัดค่ามุมสัมผัสน้ำของฟองน้ำพอลิยูรีเทนที่ถูกดัดแปรโครงสร้างได้สูง 157° ในขณะที่หยดน้ำมันหยดลงบนฟองน้ำเกิดการซึมหายไปอย่างรวดเร็ว และไม่สามารถวัดค่ามุมสัมผัสได้ นอกจากนี้พบว่าเมื่อนำฟองน้ำพอลิยูรีเทนที่ดัดแปรได้ไปใช้ในการดูดซับน้ำมันตามกระบวนการดังรูปที่ 2.10 และทำการดูดซับซ้ำทั้งหมด 300 ครั้ง พบว่าค่ามุมสัมผัสน้ำของฟองน้ำยังคงมากกว่า 150°





รูปที่ 2.10 กระบวนการดูดซึมน้ำมันของฟองน้ำพอลิยูรีเทนที่ดัดแปรพื้นผิวด้วย MTCS โดยน้ำมันหล่อลื่น (lubricating oil) ถูกยึดด้วยสีแดง

## 2.4 การเตรียมยางธรรมชาติให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

การทำให้ยางธรรมชาติให้มีสภาพไม่ชอบน้ำสามารถทำได้ผ่าน 2 วิธี คือการสร้างหมู่ฟังก์ชันไม่ชอบน้ำลงบนโครงสร้างของยาง และการเพิ่มความขรุขระให้กับพื้นผิวของยาง

### 2.4.1. การสร้างหมู่ฟังก์ชันไม่ชอบน้ำลงบนโครงสร้างของยางธรรมชาติ

การเตรียมหมู่ไม่ชอบน้ำบนยางสามารถทำได้โดยผ่านการปรับปรุงพื้นผิว (surface treatment) ซึ่งถือเป็นเทคนิคที่ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในวัสดุหลากหลายชนิด ไม่ว่าจะเป็น โลหะ พลาสติก รวมถึงยางธรรมชาติ เพื่อเป็นการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุให้มีคุณสมบัติเป็นไปตามที่ความต้องการมากขึ้น หรือเพื่อเตรียมพื้นผิวของยางธรรมชาติให้มีสภาพที่เหมาะสม หรือมีประสิทธิภาพต่องานในขั้นต่อไปมากขึ้น เช่น การปรับปรุงพื้นผิวของยางธรรมชาติด้วยพลาสมาของอาร์กอน (argon plasma treatment) เพื่อทำให้พื้นผิวของยางธรรมชาติมีความว่องไว และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็นโครงสร้างของเพอร์ออกไซด์ (peroxide) ที่มีความว่องไวมากทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (graft copolymerization) ได้ดีผ่านกลไกของแรดิคัล (free radical mechanism) [6, 51] โดยปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเพื่อทำให้ยางธรรมชาติเกิดความไม่ชอบน้ำสามารถทำได้โดยการกราฟต์กับมอนอเมอร์ที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำ ได้แก่ สารอนุพันธ์ของ

ฟลูออรีน (F) เพราะสารกลุ่มนี้จะมีพันธะ C-F ที่แข็งแรง และไม่ชอบน้ำ ทำให้เกิดมุมสัมผัสระหว่างน้ำกับพื้นผิวของวัสดุสูง [52] เช่น เพอร์ฟลูออโรออกทิลไตรคลอโรไซเลน (perfluorooctyltrichlorosilane, PFOS) ออกตะเตกซิลไตรคลอโรไซเลน (octadecyltrichlorosilane, ODTS) หรือเพอร์ฟลูออโรแอลคิลไตรเอทอกซีไซเลนสายยาว (long-chain perfluoroalkyltriethoxysilane, PFAS) เนื่องจากการมี  $-CF_3$  เป็นหมู่ปลายสายโซ่จำนวนมากสามารถลดแรงตึงผิว (surface tension) ไปที่ประมาณ 6.7 มิลลินิวตัน/เมตร [13] แต่สารสารอนุพันธ์ของฟลูออรีนนี้มีราคาแพง และมีความเป็นพิษถ้าในโครงสร้างมีฟลูออรีนจำนวนมาก ก่อให้เกิดมลพิษเนื่องจากสามารถคงอยู่ในธรรมชาติได้เป็นเวลานาน เกิดการแพร่กระจายและตกค้างในสิ่งแวดล้อม [14]

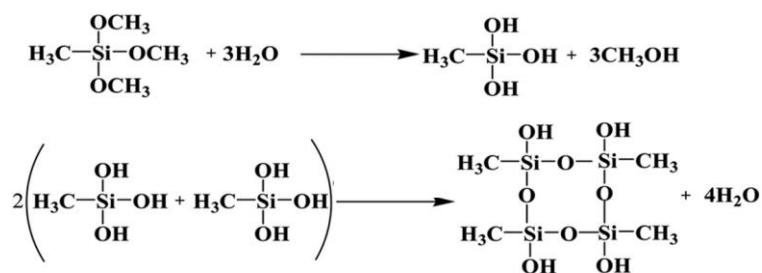
#### 2.4.2. การเพิ่มความขรุขระให้พื้นผิวของยางธรรมชาติ

การเพิ่มความขรุขระให้พื้นผิวของยางเป็นอีกหนึ่งวิธีในการทำให้เกิดความไม่ชอบน้ำได้ โดยใช้สารประกอบอินทรีย์ เช่น ออร์กาโนไซเลน หรือมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (organosilicon monomers) เพื่อให้พื้นผิวเกิดความขรุขระจากโครงสร้างร่างแหของซิลิกา เช่นเดียวกับในกรณีของใบบัว จากผลการศึกษาผิวใบบัวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่าโครงสร้างของใบบัวมีลักษณะโครงสร้างส่วนนูนเป็นลำดับชั้น โดยมีหนามขนาดระดับไมโครเมตรจำนวนมากกระจายอยู่ทั่วไปอย่างเป็นระเบียบ ทำหน้าที่ช่วยพยุงหยดน้ำเอาไว้ [53]

ในงานวิจัยนี้จะเตรียมยางธรรมชาติที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำผ่านวิธีเพิ่มความขรุขระให้พื้นผิวของยางธรรมชาติ โดยเลือกใช้มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนในการตัดแปรพื้นผิวของยาง เพื่อหลีกเลี่ยงการใช้สารอนุพันธ์ของฟลูออรีนที่มีความเป็นพิษสูง และมีราคาแพง ซึ่งไม่เหมาะต่อการนำมาใช้ทางการแพทย์ เพราะเป็นการสิ้นเปลืองทรัพยากร เนื่องจากอุปกรณ์ด้านสาธารณสุขเหล่านี้เป็นของใช้แล้วทิ้ง

## 2.5 มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (organosilicon monomers)

มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน คือ มอนอเมอร์ที่มีพันธะ Si-C ภายในโครงสร้าง และสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) เป็นสารประกอบพอลิซิลอกเซน (polysiloxanes) ดังรูปที่ 2.11 ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสามมิติเป็นร่างแห และช่วยเพิ่มความขรุขระให้พื้นผิวต่างๆได้



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน [54]

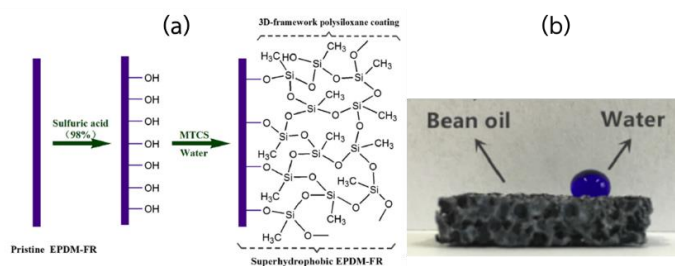
## 2.6 พอลิซิลอกเซน (polysiloxanes)

พอลิซิลอกเซน คือ พอลิเมอร์ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ -Si-O-Si- (Silicium-Oxygen-Silicium linkage) ในลักษณะร่างแหต่อขยายกันไปเรื่อยๆ ทำให้พอลิซิลอกเซนช่วยเพิ่มความขรุขระของพื้นผิววัสดุต่างๆได้ และพอลิซิลอกเซนเป็นสารประกอบที่มีขั้วต่ำมากเนื่องจากไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วอยู่ภายในโครงสร้าง ทำให้แสดงสมบัติความไม่ชอบน้ำสูง [18] นอกจากนี้ซิลอกเซนยังมีสมบัติที่ดี เช่น ทนความร้อนได้ดี และมีสมบัติเชิงกลที่ดี โดยสารประกอบในตระกูลพอลิซิลอกเซนสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ สารประกอบแบบวง (cyclic compounds) คือ สารประกอบที่มีวงแอโรมาติก (aromatic) ภายในโครงสร้าง และสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (large molecular weight compounds) คือ สารประกอบที่มีพันธะ -Si-O- ต่อขยายเป็นสายโซ่เส้นตรง (linear chain) หรือเป็นโครงสร้างสามมิติ (three-dimensional structures) [55] ในปัจจุบันพอลิซิลอกเซนได้รับความสนใจทั้งในด้านงานวิจัย และอุตสาหกรรม เช่น การนำไปผลิตเป็นสารตัวเติม (filler) ในวัสดุไฮบริดจ์ (hybrid materials) เนื่องจากพอลิซิลอกเซนสามารถช่วยประสานระหว่างสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ทำให้ได้สารประกอบผสมที่รวมข้อดีระหว่างความหลากหลายของสารอินทรีย์กับสมบัติที่ดีหลายประการของสารอนินทรีย์ได้ นอกจากนี้พอลิซิลอกเซนยังถูกนำไปใช้มากด้านวัสดุทาง

การแพทย์ หรือวัสดุชีวภาพ (biomaterials) เพื่อใช้ทดแทนส่วนหนึ่งส่วนใดของเนื้อเยื่อในอวัยวะหรือร่างกายมนุษย์ที่เสื่อมสภาพโดยไม่เกิดปฏิกิริยากับร่างกายมนุษย์ เนื่องจากพอลิซิลอกเซนมีโครงสร้างที่มีความเสถียรจากการที่ในโครงสร้างไม่ค่อยมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ทำให้มีขั้วต่ำเป็นฉนวนไฟฟ้า (electrical insulation) และกันน้ำได้ดี [56, 57]

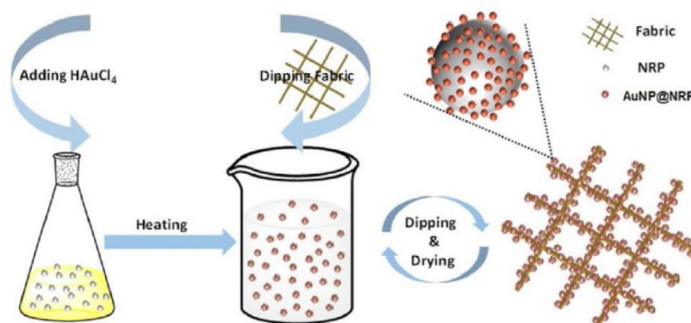
## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Liu และคณะ [18] ศึกษาการตัดแปรรูปยางอีพีดีเอ็ม (EPDM foam rubber) ให้มีสภาพไม่ชอบน้ำยิ่งยวดตามกลไกการตัดแปรรูปที่ 2.12a โดยการนำโฟมยาง EPDM ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วล้างให้สะอาดด้วยน้ำและเอทานอล จากนั้นนำมาแช่ในกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 98% โดยน้ำหนักนาน 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปล้างและอบให้แห้ง จากนั้นมาแช่ต่อในสารละลายผสมระหว่างเฮกเซนและเมทิลไตรคลอโรซิลเลน (methyltrichlorosilane, MTCS) ที่ความเข้มข้น 0.25-2% โดยปริมาตร จากนั้นค่อยๆ หยดน้ำบริสุทธิ์สูง (ultrapure water) ในปริมาณที่เท่ากับ MTCS กวนสารละลายตลอดเวลา 60 นาที จากนั้นนำไปอบที่ 110 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมงเพื่อทำปฏิกิริยา แล้วนำมาอบให้แห้งที่ 60 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง จากนั้นไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR พบว่าเกิดโครงสร้างของพอลิซิลอกเซน (polysiloxane) จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่าง MTCS และหมู่ไฮดรอกซิลบนโฟมยาง EPDM วัดค่ามุมสัมผัสน้ำของโฟมยาง EPDM ที่ถูกตัดแปรรูปโครงสร้างได้สูง  $159.3^\circ$  ในขณะที่เมื่อหยดน้ำมันลงบนโฟมยาง หยดน้ำมันจะซึมหายเข้าไปในเนื้อโฟมยางอย่างรวดเร็วดังรูป 2.12b จากนั้นนำโฟมยางไปทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำมันพบว่าฟองน้ำที่ทำการตัดแปรรูปด้วย MTCS มีประสิทธิภาพการแยก (separation efficiency) น้ำมันและน้ำสูงถึง 99.9%



รูปที่ 2.12 (a) กลไกการตัดแปรรูปโฟมยาง EPDM เพื่อให้มีสภาพไม่ชอบน้ำยิ่งยวด และ (b) ภาพถ่ายหยดน้ำมันและหยดน้ำบนโฟมยางหลังการตัดแปรรูป [18]

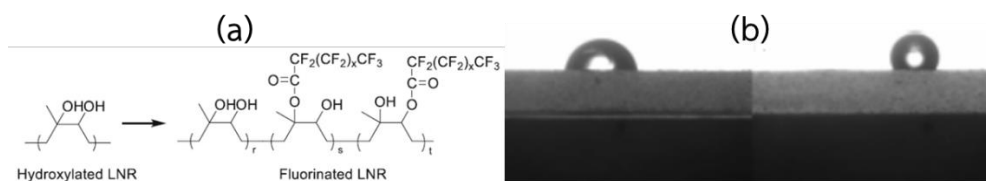
Tao และคณะ [11] ศึกษาการดัดแปรพื้นผิวผ้าฝ้ายด้วย AuNP@NRP ให้มีสมบัติกันน้ำ โดยเริ่มจากการเตรียม AuNP@NRP โดยนำ 5% โดยน้ำหนักของน้ำยางธรรมชาติ ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดลูกชมพู่ แล้วเติมสารละลายเตตระคลอโรอริก (III) แอซิด ไตรไฮเดรต (Tetrachloroauric (III) acid trihydrate,  $\text{HAuCl}_4$ ) ความเข้มข้น  $5.88 \times 10^{-4}$  โมล/ลิตร ปริมาตร 198 มิลลิลิตร และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ แล้วเขย่านาน 40 นาที เพื่อให้ได้ AuNP@NRP นาโนคอมพอสิต จากนั้นนำผ้าฝ้ายมาจุ่มลงในสารละลายนาโนคอมพอสิตของ AuNP@NRP นาน 2 นาที และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 10 นาที นับเป็นการเคลือบ 1 รอบ ดังรูปที่ 2.13 จากนั้นทำการเคลือบจนครบ 9 รอบ ก่อนนำผ้าฝ้ายไปวัดค่ามุมสัมผัสน้ำหลังการเคลือบด้วย AuNP@NRP พบว่าผ้าฝ้ายให้ค่ามุมสัมผัสน้ำสูง  $133^\circ$  ต่อมานำไปทดสอบสมบัติในการกรองแยกน้ำและน้ำมัน โดยค่อยๆเทสารละลายผสมระหว่างน้ำที่ทำการย้อมสีและน้ำมันในสัดส่วน 50/50 (ปริมาตร/ปริมาตร) ลงไปบนผ้าที่วางอยู่ในกรวยกรอง น้ำจะถูกกักไว้บนผ้าที่ส่วนน้ำมันจะไหลผ่านผ้าลงสู่กรวยแยก และเก็บไว้ในขวดด้านล้างของกรวยแยก พบว่าประสิทธิภาพในการกรอง (separation efficiency) เท่ากับ 96%



รูปที่ 2.13 ขั้นตอนการดัดแปรพื้นผิวผ้าฝ้ายด้วย AuNP@NRP นาโนคอมพอสิต [11]

Rasid และคณะ [19] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลว (liquid natural rubber, LNR) ให้มีพื้นผิวไม่ชอบน้ำโดยการทำปฏิกิริยากับสารประกอบฟลูออรีน (F-LNR) ดังแสดงในรูปที่ 2.14a เริ่มจากเตรียมยางเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (OH-LNR) ภายในโครงสร้างก่อน ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรดแอสติก จากนั้นนำไปละลายในเตตระไฮโดรฟิวแรนที่ผสมกับไพรีดีนในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นเติมเพนตะโดเดคะฟลูออโรออกเตโนอิลคลอไรด์ (pentadecafluorooctanoyl chloride, PDFOC) เพื่อทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (fourier-

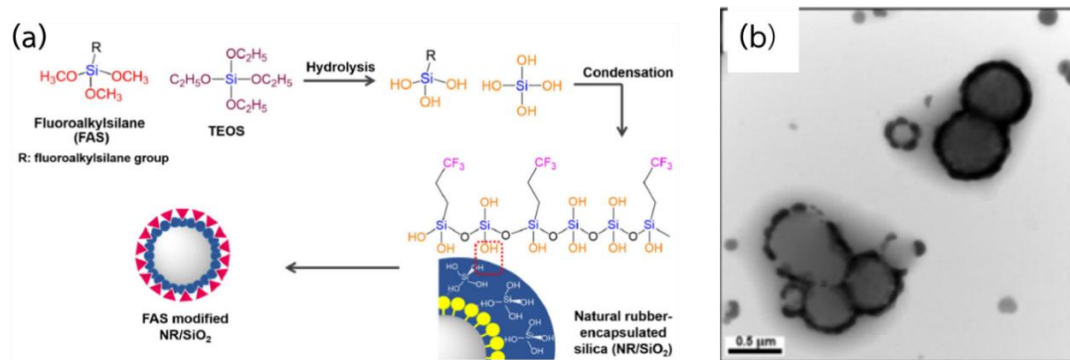
transform infrared spectroscopy, FTIR) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy) ทั้งโปรตอน ( $^1\text{H-NMR}$ ) และฟลูออรีน ( $^{19}\text{F-NMR}$ ) เพื่อหาปริมาณของฟลูออรีน พบว่ามีองค์ประกอบของฟลูออรีนสูงถึง 48.6% และได้ค่ามุมสัมผัสของยางที่ได้สูง  $116.3^\circ$  ดังรูปที่ 2.14b



**รูปที่ 2.14** (a) การดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซีเลตด้วยอนุพันธ์ฟลูออรีน เพื่อให้ พื้นผิวมีสภาพไม่ชอบน้ำสูง และ (b) มุมสัมผัสน้ำของยางธรรมชาติก่อนและหลังดัดแปรด้วยสารประกอบฟลูออรีน [19]

Saenkaew และคณะ [10] ศึกษาการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาในลาเท็กซ์ยางธรรมชาติเพื่อใช้ในการเคลือบตะแกรง (mesh) ให้มีความไม่ชอบน้ำ เริ่มต้นจากการนำโซเดียมโตเดคซิลซัลเฟต 0.5 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร และใส่น้ำยาง 50 กรัม ด้วยวิธีหยดทีละหยด จากนั้นเติมเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (tetraethyl orthosilicate, TEOS) 1 มิลลิลิตร กวนสารละลายต่อเนื่องนาน 4 ชั่วโมง จะได้ลาเท็กซ์ยางธรรมชาติที่ถูกห่อหุ้มด้วยซิลิกา ( $\text{NR/SiO}_2$ ) จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) พบว่าซิลิกาห่อหุ้มยางธรรมชาติอย่างสมบูรณ์เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 6 องศาเซลเซียส นาน 20 นาที จากนั้นนำ  $\text{NR/SiO}_2$  มาดัดแปรพื้นผิวซิลิกาด้วยฟลูออโรแอลคิลไซเลนสองชนิด คือ 3,3,3-ไตรฟลูออโรโพรพิลไซเลน (3,3,3-trifluoropropyl silane, FAS-3) และ 1H,1H,2H,2H-เพอร์ฟลูออโรเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrimethoxysilane, FAS-17) ผ่านการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนซิลิกาและหมู่ไฮดรอกซิล (-Si-OH) บนฟลูออโรแอลคิลไซเลน ดังแสดงในรูปที่ 2.15a โดยการผสมสารละลายเมทานอล ฟลูออโรแอลคิลไซเลน และเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส จากนั้นเท  $\text{NR/SiO}_2$  ลงในสารละลายที่เตรียมไว้ แล้วกวนที่ 6 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเคลือบบนตะแกรงขนาด  $1 \times 3 \text{ ซม.}^2$  แล้วนำไปวัดค่ามุมสัมผัสน้ำหลังจากเคลือบบนตะแกรง พบว่า  $\text{NR/SiO}_2$  ดัดแปรพื้นผิวด้วย FAS-3 และ FAS-17 ให้ค่ามุม

สัมผัสน้ำสูง  $138^{\circ}$  และ  $153.9^{\circ}$  ตามลำดับ จากนั้นนำตะแกรงไปกรองน้ำและน้ำมันหลากหลายชนิด พบว่าได้ประสิทธิภาพการกรองสูงถึง 99-100% และสามารถใช้งานได้มากกว่า 30 ครั้ง



รูปที่ 2.15 (a) กลไกการดัดแปรซิลิกาบนพื้นผิวอนุภาคยางธรรมชาติด้วยฟลูออโรแอลคิลไซเลน และ (b) ภาพถ่ายจาก TEM แสดงซิลิกาห่อหุ้มยางธรรมชาติอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 6 องศาเซลเซียส [10]

### บทที่ 3

#### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำสูง ซึ่งประกอบไปด้วยสองขั้นตอนหลัก โดยเริ่มจากการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanized natural rubber, VNR) และการทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เกาะอยู่บนโครงสร้างของเพื่อให้ได้เป็นยางธรรมชาติไฮดรอกซิเลต (hydroxylated natural rubber, VNR-OH) และขั้นตอนที่สอง คือ การใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนประเภทต่างๆ ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน โดยศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของกรด และเวลาที่ใช้ในการแช่กรดต่อปริมาณหมู่ -OH บนโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมได้ และปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและหมู่ไฮดรอกซิลบนยางรวมถึงการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำที่เตรียมได้

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

- 3.1.1 บีกเกอร์ขนาด 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 3.1.2 กระจกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.3 แท่งแก้วคนสารและช้อนตักสาร
- 3.1.4 จานแก้วเพาะเชื้อขนาด 50x10 มิลลิเมตร (petri dish)
- 3.1.5 กระดาษลิตมัสวัดค่ากรด-ด่าง (pH universal indicator)
- 3.1.6 เข็มและไซริงค์ (syringe)
- 3.1.7 แม่พิมพ์กระจกขนาด 5x5 นิ้ว
- 3.1.8 ตู้อบ (Binder รุ่น FD 115)
- 3.1.9 ตู้อบสุญญากาศ (LabTech รุ่น LVO-2030)
- 3.1.10 เครื่องกวนและให้ความร้อน (IKA Magnetic Stirrers รุ่น C-MAG HS 7)



- 3.1.11 เครื่องแอทเทนนูเอตโททรีเฟลกชั้นฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (ATR-Fourier-transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) (Thermo Fisher รุ่น Nicolet IS5)
- 3.1.12 เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy,  $^1\text{H-NMR}$ ) (NMR 500 MHz. รุ่น Avance III HD)
- 3.1.13 เครื่องรังสีเอกซ์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (Kratos รุ่น Axis ultra DLD)
- 3.1.14 เครื่องวัดมุมสัมผัสหยดน้ำ (goniometer) (Rame-Hart รุ่น 200-F1)
- 3.1.15 เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) (Perkin Elmer Pyris Diamond, USA)
- 3.1.16 เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) (JEOL รุ่น JSM-5410LV)
- 3.1.17 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analyzer, DMA) (NETZSCH รุ่น 242 E Artemis)
- 3.1.18 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) (SEIKO รุ่น SPA400)

### 3.2 สารเคมีที่ใช้

- 3.2.1 น้ำยางชั้น (NR latex) 60% DRC (Num Rubber & Latex Co., Ltd., Thailand)
- 3.2.2 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) (10%, The Rubber Research Institute, Thailand)
- 3.2.3 โพแทสเซียมลอเรต (potassium laurate) (20%, The Rubber Research Institute, Thailand)
- 3.2.4 ซัลเฟอร์ (sulfur) (50%, The Rubber Research Institute, Thailand)
- 3.2.5 ซิงก์ไดเอทิลไดไทโकार์บาเมต (zinc diethyldithiocarbamate) (50%, The Rubber Research Institute, Thailand)

- 3.2.6 ซิงค์ 2-เมอร์แคปโทเบนโซไทอาโซล (zinc 2-mercaptobenzothiazole) (50%, The Rubber Research Institute, Thailand)
- 3.2.7 ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) (50%, The Rubber Research Institute, Thailand)
- 3.2.8 ริงสเตย์ แอล (Wingstay L) (50%, The Rubber Research Institute, Thailand)
- 3.2.9 เฮกเซน (hexane) (RCI Labscan Ltd., Thailand)
- 3.2.10 กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) (98%, QREC, New Zealand)
- 3.2.11 กรดแอซิติก (acetic acid) (99.8% QREC, New Zealand)
- 3.2.12 เมทิลไตรคลอโรไซเลน (methyltrichlorosilane, MTCS) (99%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.13 เมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (methyltrimethoxysilane, MTMS) (95%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.14 เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (hexadecyltrimethoxysilane, HDTMS) (95%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.15 3-(ไตรเมทอกซีซิลิล)โพรพิลเมทาคริเลท (3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, MPS) (95%, Sigma Aldrich, USA)
- 3.2.16 เมทานอล (methanol) (RCI Labscan Ltd., Thailand)
- 3.2.17 น้ำบริสุทธิ์สูง (ultrapure water) (Department of Zoology, Kasetsart University, Thailand)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การเตรียมยางวัลคาไนซ์ (vulcanized natural rubber, VNR) และขึ้นรูปฟิล์มยาง

VNR เตรียมจากการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ โดยเริ่มจากนำน้ำยางข้น มาเติมสารวัลคาไนซ์ต่างๆ ตามสัดส่วนน้ำยางคอมปาวด์ที่ใช้ในการเตรียมถุงมือแพทย์ [58] ดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยจะค่อยๆเติมสารเคมีทีละชนิด และเติมห่างกัน 1 นาที เพื่อไม่ให้สารเคมีเกิดการจับก้อน และการกระจายตัวในน้ำยางได้ดี กวนน้ำยางที่ความเร็ว 500 รอบต่อนาที (rpm) อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง นาน 1 ชั่วโมง จากนั้นบ่มน้ำยางคอมปาวด์ที่ได้ทิ้งไว้ 3 วัน ก่อนนำมาขึ้นรูปโดยการค่อยๆ เท (casting) ลงในแม่พิมพ์กระจกขนาด 12.7x12.7x1 เซนติเมตร<sup>3</sup> อย่าง

ระมัดระวังเพื่อไม่ให้เกิดฟองอากาศ แล้วทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องนาน 3 วันจะได้แผ่นฟิล์ม VNR ที่มีความหนา 0.6 มิลลิเมตร

### ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารวัลคาไนซ์ที่ใช้ในการเตรียม VNR ฟิล์ม

สารเคมี	ปริมาณสารที่ใช้ (phr)
60% น้ำยางธรรมชาติ	100
10% โพลแทสเซียมไฮดรอกไซด์	0.3
20% โพลแทสเซียมลอเรต	0.2
50% ซัลเฟอร์	1.0
50% ซิงก์ไดเมทิลไดไทโอคาร์บาเมต	0.2
50% ซิงค์ 2-เมอร์แคปโตเบนโซไทรอาโซล	1.0
50% ซิงค์ออกไซด์	0.2
50% วิงสเตย์ แอล	1.0

### 3.3.2 การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไฮดรอกซิลेट (VNR-OH)

การเตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำสูงด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน มีข้อจำกัดในด้านของสภาพขั้วที่แตกต่างกับยางธรรมชาติ ทำให้การดัดแปรพื้นผิวยางด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนโดยตรงไม่สามารถเกิดขึ้นได้ดีนัก ในงานวิจัยนี้จึงทำการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติก่อนโดยการเตรียม VNR-OH เพื่อใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน โดยเริ่มจากการนำฟิล์มยาง VNR ที่เตรียมได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนมีน้ำหนักคงที่ แล้วนำมาตัดเป็นชิ้นขนาด  $0.6 \times 20 \times 20$  มิลลิเมตร<sup>3</sup> ก่อนนำไปแช่ในกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 50-98% หรือกรดแอสติคความเข้มข้น 99.8% ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1-4 ชั่วโมง จากนั้นนำฟิล์มยางมาล้างด้วยน้ำกลั่น และทดสอบค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยกระดาษลิตมัส จนได้ฟิล์มยางที่มีสถานะเป็นกลาง แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จนได้ฟิล์มยาง VNR-OH ที่มีน้ำหนักคงที่ และศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่

- 1) ชนิดของกรด : ซัลฟิวริก และแอซิติก
- 2) ความเข้มข้นของกรด (%โดยน้ำหนัก) : 50-99.8
- 3) เวลาที่ใช้ในการแช่ (ชั่วโมง) : 1-4

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมที่ให้ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลมากที่สุดในงานวิจัยนี้ พิล์ม VNR-OH ที่เตรียมได้จากภาวะดังกล่าวจะนำมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนต่อไป

### 3.3.3 การเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำสูง

นำฟิล์ม VNR-OH ขนาด  $0.6 \times 20 \times 20$  มิลลิเมตร<sup>3</sup> แช่ลงในสารละลายผสมระหว่าง มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและตัวทำละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร (เฮกเซน หรือน้ำ) จากนั้นค่อยๆหยดน้ำความบริสุทธิ์สูงลงไปในการละลายและกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่อง กวนสารพลังงานแม่เหล็ก (magnetic stirrer) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำฟิล์มยางมาให้ความร้อนด้วยการอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง จากนั้นอบแห้งที่ 60 องศาเซลเซียส ในตู้อบสูญญากาศจนได้น้ำหนักคงที่ โดยปรับปรุงขั้นตอนจากงานวิจัยของ Liu และคณะ [18] และศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่

- 1) ชนิดของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน : เมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS), เฮกซะ-เดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (HDTMS), 3-(ไตรเมทอกซีไซลิล)โพรพิลเมทาคริเลท (MPS) และ เมทิลไตรคลอโรไซเลน (MTCS)
- 2) ชนิดของตัวทำละลาย : เฮกเซน และน้ำ
- 3) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (%โดยน้ำหนัก) : 0.4-5.0
- 4) อัตราส่วนโดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน/น้ำ : 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 และ 1/5

### 3.3.4 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม VNR ภายหลังการแช่ในกรดต่างๆ

ดูสีและการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของฟิล์มยาง VNR-OH ที่ได้จากการแช่ฟิล์ม VNR ในกรดแอซิติกเข้มข้น (concentrated acetic acid) หรือกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 50-99.8% โดยน้ำหนัก ด้วยเวลาที่แตกต่างกัน (1-4 ชั่วโมง)

### 3.3.5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

#### 3.3.5.1 เครื่องแกทเทนนูเอตโทพัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (ATR-FTIR)

โครงสร้างของทางเคมีของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ATR-FTIR เพื่อใช้ในการศึกษาเบื้องต้นของการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR โดยนำแผ่นฟิล์มไปวางในตำแหน่งทดสอบของเครื่อง ATR-FTIR ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น (Spectrum One) ใช้จำนวนครั้งของการสแกน (number of scan) เท่ากับ 32 ครั้ง และค่าความละเอียด (resolution) เท่ากับ  $4.0 \text{ cm}^{-1}$  โดยทดสอบในช่วงดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ความยาวคลื่น 500-4,000 เซนติเมตร<sup>-1</sup>

#### 3.3.5.2 เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (<sup>1</sup>H-NMR)

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน ถูกนำมาทดสอบโดยการตัดฟิล์มตัวอย่างเป็นชิ้นเล็กละลายในตัวที่เรียมคลอโรฟอร์ม (chloroform-d, CDCl<sub>3</sub>) ที่อุณหภูมิห้องนานข้ามคืน และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง <sup>1</sup>H-NMR ความถี่ 500 MHz (รุ่น Avance III H) ใช้จำนวนครั้งของการสแกนเท่ากับ 1,024 ครั้ง เพื่อวิเคราะห์และคำนวณหาปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (-OH functional group) ในฟิล์มยาง VNR-OH จาก <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัม ตามสมการที่ 3.1 ดัดแปลงจากการวิจัยของ Ha และคณะ [52]:

$$C_{(\text{hydroxy})} = \frac{I_{3.35}}{I_{5.12} + I_{3.35} + (I_{1.25}/2)} \times 100 \quad (3.1)$$

โดย C คือ ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH (mol%)

$I_{5.12}$  คือ พื้นที่ใต้สัญญาณของโอเลฟินิกโปรตอน (olefinic proton)

ที่ตำแหน่ง 5.12 ppm [59]

$I_{3.35}$  คือ พีคที่ได้สัญญาณของเมไทน์โปรตอนที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล  
(methine proton adjacent to hydroxyl groups, -CH-OH)  
ที่ตำแหน่ง 3.35 ppm [19]

$I_{1.25}$  คือ พีคที่ได้สัญญาณของเมทิลีนโปรตอน (methylene proton)  
ที่ตำแหน่ง 1.25 ppm [52]

### 3.3.5.3 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (crosslink density, S) ของฟิล์มยาง VNR-OH

ความหนาแน่นเชื่อมขวางของฟิล์มยาง VNR-OH วิเคราะห์โดยการนำแผ่นฟิล์ม VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 75% โดยน้ำหนักด้วยเวลาที่แตกต่างกัน (1-4 ชั่วโมง) มาตัดเป็นชิ้นขนาด  $10 \times 10 \times 0.6$  มิลลิเมตร<sup>3</sup> แล้วนำมาชั่งน้ำหนักที่แน่นอน ก่อนนำไปแช่ในโทลูอีน (toluene) เป็นเวลา 7 วัน ภายใต้ภาวะที่ปิดสนิท ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากครบ 7 วัน นำฟิล์มยาง VNR-OH มาชั่งน้ำหนักทันที ( $A_1$ ) จากนั้นนำฟิล์มยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 48 ชั่วโมง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักอีกครั้ง ( $A_2$ ) โดยสัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่บวมตัว (volume fraction of film in the swollen mass,  $V_r$ ) และความหนาแน่นเชื่อมขวาง (S) สามารถคำนวณได้จากสมการของฟลอรี-เรเนอร์ (Flory-Rehner equation) ดังแสดงในสมการที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ[60, 61] :

$$V_r = \frac{\left(\frac{A_2}{\rho_r}\right)}{\left(\frac{A_2}{\rho_r}\right) + \left(\frac{A_1 - A_2}{\rho_s}\right)} \quad (3.2)$$

$$S \text{ (mol/cm}^3\text{)} = \frac{-[\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_s(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})} \quad (3.3)$$

โดย  $\rho_r$  คือ ความหนาแน่นของฟิล์มยาง

$\rho_s$  คือ ความหนาแน่นของโทลูอีน (0.862 กรัม/เซนติเมตร<sup>3</sup>) [61]

$V_s$  คือ ปริมาตรต่อโมลของโทลูอีน (106 เซนติเมตร<sup>3</sup>/โมล) [60]

$\chi$  คือ ค่าพารามิเตอร์ของแรงที่กระทำกันระหว่างยางกับตัวทำละลาย (Flory-Huggins polymer-solvent interaction term) (โทลูอีน = 0.39) [60]

### 3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติความไม่ชอบน้ำของแผ่นฟิล์ม VNR ก่อนและหลังการปรับปรุงโครงสร้างด้วยไฮดรอกซิลชันและการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

นำฟิล์มยาง VNR ก่อนและหลังการปรับปรุงโครงสร้างด้วยไฮดรอกซิลชันและการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนมาวิเคราะห์สมบัติไม่ชอบน้ำโดยการทดสอบค่ามุมสัมผัสหยดน้ำ (water contact angle, WCA) ของฟิล์มตัวอย่างด้วยการใช้น้ำปราศจากไอออนหยดลงบนแผ่นฟิล์มตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง และวัดมุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับพื้นผิวฟิล์มยางด้วยเครื่องโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) ยี่ห้อ Rame-Hart รุ่น 200-F1 โดยวัดค่ามุมสัมผัสทั้งหมด 5 จุดบนฟิล์มตัวอย่างแต่ละชั้นเพื่อนำมาเฉลี่ยเพื่อเป็นค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มตัวอย่าง

### 3.3.7 การวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาใน VNR-OH หลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

ปริมาณซิลิกาในฟิล์มยาง VNR-OH หลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนที่ความเข้มข้นเท่ากับ 1% 2% 3% 3.7% และ 5% โดยน้ำหนัก ถูกวิเคราะห์โดยการนำฟิล์มยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในภาวะสุญญากาศ นาน 24 ชั่วโมง แล้วนำไปตัดเป็นชิ้นเล็กให้มีน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัมใส่ลงในถาดแพลทินัม (platinum pan) นำไปเผาด้วยเครื่อง TGA/DTA รุ่น PerkinElmer (Pyris Diamond) จนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้อากาศบริสุทธิ์ (air zero) ที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที จากนั้นปริมาณซิลิกาในฟิล์มยางจะถูกวิเคราะห์จากกราฟเปอร์เซ็นต์การสูญเสีย น้ำหนักของชิ้นงาน (%TG curve) นอกจากนี้ผลของความเข้มข้นมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนต่อเปอร์เซ็นต์ของประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ (degree of grafting, %DG) [62] และเปอร์เซ็นต์การใช้ไปของเมทิลไตรคลอโรไซเลนมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (%MTCS utilization) ของฟิล์มยาง VNR-OH ภายหลังจากกราฟต์คำนวณได้จากสมการที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ:

$$DG (\%) = \frac{F_2 - F_1}{F_1} \times 100 \quad (3.4)$$

$$MTCS \text{ utilization } (\%) = \frac{F_2 - F_1}{\text{Weight of MTCS in hexane solution}} \times 100 \quad (3.5)$$

โดย  $F_1$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยาง VNR-OH ก่อนการกราฟต์ (กรัม)

$F_2$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยาง VNR-OH หลังการกราฟต์ (กรัม)

### 3.3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มยาง (Surface characterization)

#### 3.3.8.1 องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิว (chemical composition)

องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวฟิล์มยาง VNR-OH ภายหลังจากการกราฟต์ด้วย 2% โดยน้ำหนักของ MTCS สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องรังสีเอกซ์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ยี่ห้อ Kratos (รุ่น Axis ultra DLD) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์แบบมอโนโครมาติก (monochromatic X-ray source) ที่กำลังจ่ายรังสีเท่ากับ 150 วัตต์ และทำการบันทึกค่าทุกๆ 1.0 อิเล็กตรอนโวลต์ (recorded by steps of 1 eV) ในการวิเคราะห์สเปกตรัมทั้งหมด (survey spectra) และ 0.1 อิเล็กตรอนโวลต์ในการวิเคราะห์สเปกตรัมความละเอียดสูง (high-resolution spectra) ซึ่งประกอบไปด้วย C1s O1s และ Si2p

#### 3.3.8.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) และลักษณะการเรียงตัวของซิลิกาในสามมิติ (topology) ของพื้นผิวแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของพื้นผิวและภาพตัดขวางของฟิล์มยาง VNR VNR-OH และ VNR-OH-MTCS เพื่อศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาบนพื้นผิวฟิล์มยางธรรมชาติก่อนและหลังจากการผ่านการตัดแปรด้วย MTCS โดยก่อนการถ่ายภาพตัดขวางของฟิล์มยางนั้น ฟิล์มยางจะถูกเตรียมโดยนำไปแช่ในไนโตรเจนเหลว



และหักให้แตกออก เพื่อป้องกันความเสียหายของชั้นฟิล์มยางจากแรงกดที่มากเกินไป จากวิธีตัดฟิล์มยาง จากนั้นนำฟิล์มยางติดลงบนแป้นทองเหลืองก่อนนำไปเคลือบด้วย ทองคำ เพื่อช่วยให้เกิดการสะท้อนของอิเล็กตรอนได้ดี แล้วนำเข้าเครื่องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ JEOL (รุ่น JSM-5410LV) ที่ความต่างศักย์ 5 กิโลโวลต์

ลักษณะการเรียงตัวของอนุภาคซิลิกาในสามมิติเป็นผลสอดคล้องต่อค่า ความขรุขระของพื้นผิว (roughness) ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อค่าความไม่ชอบน้ำ โดย ค่าเฉลี่ยความขรุขระ (root-mean square roughness,  $R_q$ ) และลักษณะการจัดเรียง ตัวของซิลิกาในมุมมอง 3 มิติ สามารถวิเคราะห์ได้โดยการตัดชิ้นงานขนาด  $10 \times 20 \times 0.6$  มิลลิเมตร<sup>3</sup> ลงบนกระจกสไลด์ก่อนนำไปทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (atomic force microscopy, AFM) ยี่ห้อ SEIKO (รุ่น SPA400) ผ่านโหมดการ ทดสอบแบบ tapping ที่อัตราสแกนเท่ากับ 0.5 เฮิรซ์ และขนาดสแกนเท่ากับ 40 ไมโครเมตร

### 3.3.9 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการ กราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

สมบัติเชิงกลพลวัตของฟิล์มยางถูกทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ยี่ห้อ NETZSCH (รุ่น 242 E Artemis) สมบัติที่ทำการศึกษา ได้แก่ โมดูลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ), โมดูลัสจินตภาพ (loss modulus,  $E''$ ) และแทน เดลต้า ( $\tan \delta$ ,  $E''/E'$ ) จะถูกบันทึกเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ โดยชิ้นทดสอบมีขนาด  $10 \times 20 \times 0.6$  มิลลิเมตร<sup>3</sup> ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -90 ถึง 90 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความ ร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้โหมดการทดสอบแบบแรง ดึงที่ความถี่ 1 เฮิรซ์

### 3.3.10 การประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์ม VNR-OH ภายหลังจากกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโน-ซิลิกอน

#### 3.3.10.1 การยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม

การศึกษาสมบัติการยับยั้งจุลินทรีย์บนฟิล์มยาง NR VNR VNR-OH และ VNR-OH-MTCS จะใช้วิธีตรวจนับจุลินทรีย์มาตรฐาน (standard plate count) ในการทดสอบแบคทีเรียแกรมลบ (*Escherichia coli*, E. Coli) และแบคทีเรียแกรมบวก (*Staphylococcus aureus*, S. aureus) ในสภาพเพาะเชื้อที่ถูกบ่มที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส และความชื้นสัมพัทธ์ 90% ในที่มีดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (วิธีมาตรฐาน: JIS Z 2801:2006) จากนั้นนำมาทดสอบนับจำนวนปริมาณโคโลนีที่เกิดขึ้น (colony forming unit, CFU) เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม

#### 3.3.10.2 การแยกน้ำและน้ำมัน

ประสิทธิภาพของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ในการกรองแยกน้ำมันและน้ำ ถูกวิเคราะห์ด้วยการทดสอบการแยกสารผสมระหว่างน้ำมันดีเซล/น้ำ (17.4 กรัม) ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 1/1 และยอมให้น้ำกลายเป็นสีฟ้าด้วยสีบิลเลียน บลู เอฟซีเอฟ (brilliant blue FCF) ทำการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องกวนสารพลังงานแม่เหล็ก (magnetic stirrer) เพื่อให้น้ำกับน้ำมันถูกป้อนเข้าสู่แผ่นฟิล์มอย่างสม่ำเสมอด้วยปั๊มรีดท่อ (peristaltic pump) การติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการแยกน้ำและน้ำมันแสดงในรูปที่ 3.1a โดยแผ่นฟิล์มขนาด  $20 \times 20 \times 0.6$  มิลลิเมตร<sup>3</sup> จะถูกซังน้ำหนักเอาไว้ก่อนนำมาติดตั้งในกรวยแยก เมื่อเกิดการแยกชั้นที่ฟิล์ม น้ำมันที่ผ่านแผ่นฟิล์มลงมาและถูกเก็บในกระบอกแก้วที่รองอยู่ด้านล่างของกรวยแยก (รูปที่ 3.1b) จากนั้นคำนวณหาประสิทธิภาพการกรอง (separation efficiency,  $\eta$ ) และความสามารถในการดูดซึมน้ำมัน (absorption capacity,  $k$ ) ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS จากสมการที่ 3.6 และ 3.7 ตามลำดับ [11, 18]:

$$\eta (\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad (3.6)$$

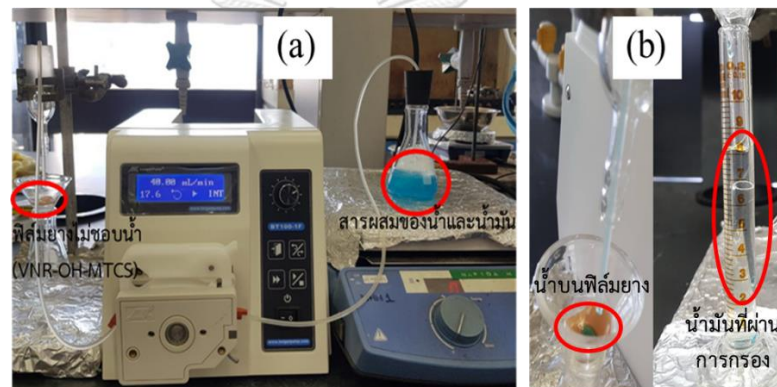
$$k \text{ (กรัมของน้ำมัน/กรัมของฟิล์มยาง)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \quad (3.7)$$

โดย  $W_0$  คือ น้ำหนักน้ำในสารผสมก่อนกระบวนการแยก (กรัม)

$W_1$  คือ น้ำหนักน้ำในกรวยแยกหลังกระบวนการแยก (กรัม)

$M_0$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยางก่อนกระบวนการแยก (กรัม)

$M_1$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยางหลังกระบวนการแยก (กรัม)

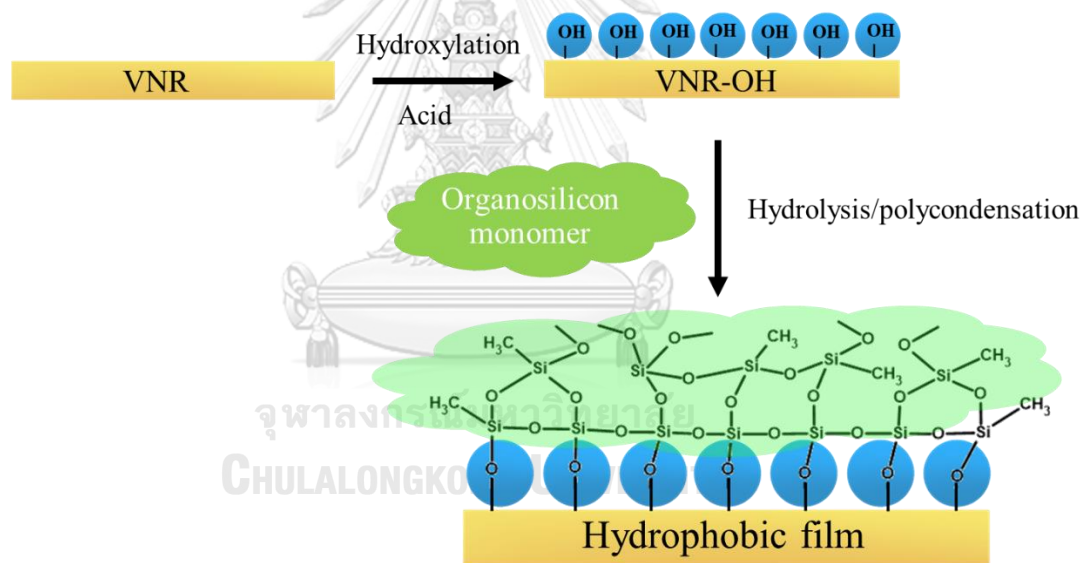


รูปที่ 3.1 (a) การติดตั้งอุปกรณ์ในกระบวนการแยกน้ำและน้ำมัน และ (b) น้ำมันฟิล์มยางและน้ำมันในกระบอกแก้วหลังเมื่อเกิดการแยกชั้นที่ฟิล์ม

## บทที่ 4

### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำจะถูกเตรียมผ่าน 2 ขั้นตอน โดยเริ่มจากการตัดแปรโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ (VNR) ด้วยการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเพื่อทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ (VNR-OH) และขั้นตอนที่สอง คือ การใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน และเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหของพอลิไซลอกเซน (three dimensional polysiloxane) บนพื้นผิวของฟิล์มยาง โดยภาพรวมของการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำแสดงในรูปที่ 4.1

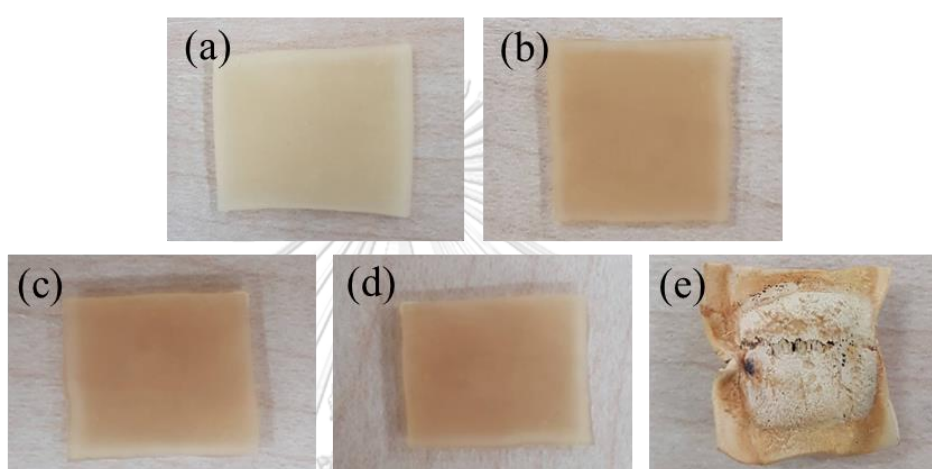


รูปที่ 4.1 ภาพรวมของการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำ

#### 4.1 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของฟิล์ม VNR ภายหลังจากแช่ในกรดต่าง

สีและลักษณะทางกายภาพของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH ที่เตรียมได้จากการแช่ในกรดแอซิดิกเข้มข้น (99.8% โดยน้ำหนัก) และกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (50-98% โดยน้ำหนัก) แสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าฟิล์มยาง VNR มีสีเหลืองอ่อน (รูปที่ 4.2a) ต่อมาเมื่อนำไปแช่ในกรด

แอซิดิก (99.8% โดยน้ำหนัก) หรือสารละลายซัลฟิวริก (50% และ 75% โดยน้ำหนัก) फिल्मยาง VNR-OH ที่ได้มีสีเข้มขึ้น (รูปที่ 4.2b-d) แต่ยังมีลักษณะคล้ายฟิล์มยาง VNR และยังคงสามารถยืดหยุ่นได้ดี (flexibility) ในขณะที่ฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ใน 98% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก มีลักษณะแข็งเปราะ และสูญเสียสมบัติด้านความยืดหยุ่น (รูปที่ 4.2e) อาจเกิดจากการสูญเสียสภาพธรรมชาติของโปรตีน (protein denaturation) จากการนำฟิล์มยางไปแช่โดยตรงในกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นสูงเกินไป ทำให้ฟิล์มยางธรรมชาติที่เตรียมได้มีสมบัติที่ด้อยลง [63, 64]

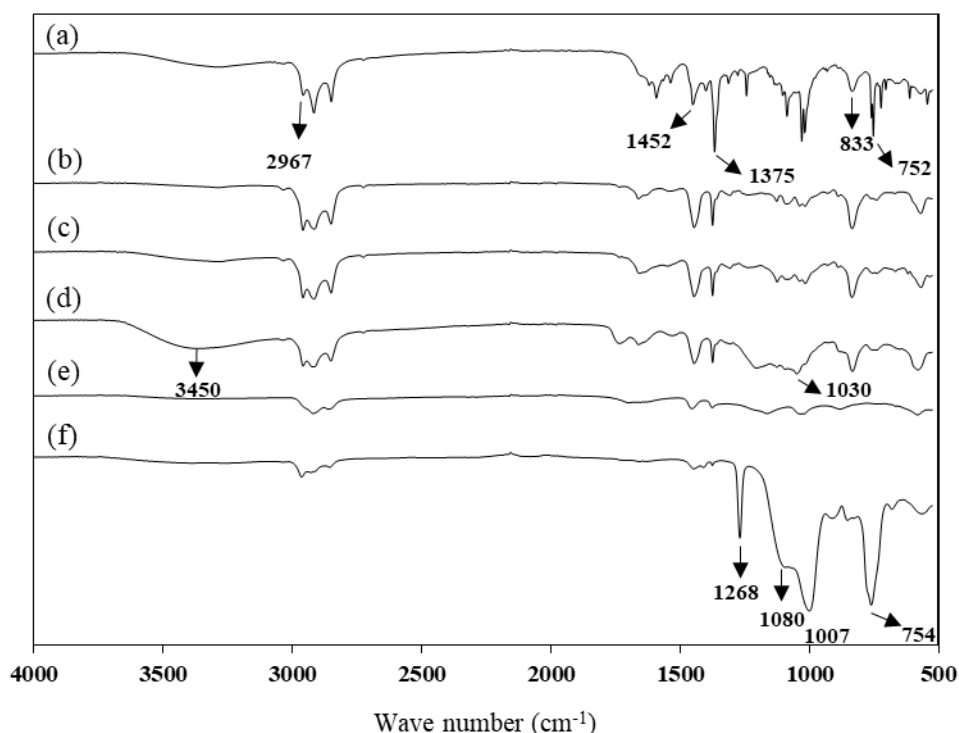


รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายของฟิล์มยาง (a) VNR และ VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ใน (b) 99.8% กรดแอซิดิก, (c) 50% กรดซัลฟิวริก, (d) 75% กรดซัลฟิวริก และ (e) 98% กรดซัลฟิวริก เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

#### 4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.3 สำหรับฟิล์มยาง VNR (รูปที่ 4.3a) พบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น  $2,849-2,967 \text{ cm}^{-1}$  (การสั่นแบบยืดของ C-H) และ  $833 \text{ cm}^{-1}$  (การสั่นแบบงอของ C=C) ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างของยางธรรมชาติ [65] และเนื่องจากฟิล์มยาง VNR ได้ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์ ทำให้พบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น  $752 \text{ cm}^{-1}$  (การสั่นแบบยืดของ C-S)  $1,452 \text{ cm}^{-1}$  (การสั่นแบบสมมาตรของ C-CH<sub>3</sub>)  $1,375 \text{ cm}^{-1}$  (การสั่นแบบ

อสมมาตรของ C-CH<sub>3</sub>) [18, 66] ต่อมาหลังการไฮดรอกซิเลชันของฟิล์มยาง VNR พบว่าฟิล์มยาง VNR-OH ที่ได้จากการแช่ในกรดแอซิดิกเข้มข้น (99.8% โดยน้ำหนัก) (รูปที่ 4.3b) ไม่ปรากฏสัญญาณการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl functional group, -OH) ที่ตำแหน่ง 3,100-3,600 ซม<sup>-1</sup> อาจเป็นไปได้ว่ากรดแอซิดิกเป็นกรดอ่อน จึงมีความแรงของกรดไม่เพียงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันกับพื้นผิวของฟิล์มยาง VNR ได้ ในขณะที่ความเข้มข้นของสัญญาณของการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 3,450 ซม<sup>-1</sup> (การสั่นแบบยืดของ O-H) และ 1,030 ซม<sup>-1</sup> (การสั่นแบบยืดของ C-O) [19] ของฟิล์มยาง VNR-OH มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกสูงขึ้นจาก 50% เป็น 75% โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.3c-4.3d) โดยจากงานวิจัยของ Liu และคณะ [18] ได้ทำการเตรียมโพลีเมอร์ EPDM (ethylene propylene diene monomer rubber) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ภายในโครงสร้างผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันด้วยการแช่ในโพลีเมอร์ EPDM ในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% โดยน้ำหนัก) แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมฟิล์มยาง VNR-OH โดยการแช่ฟิล์มยาง VNR ในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (98% โดยน้ำหนัก) ทำให้เกิดการเชื่อมขวางของภายในโครงสร้างยางธรรมชาติมากเกินไป ส่งผลให้ไปขัดขวางการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของ VNR ดังแสดงในรูปที่ 4.3e ดังนั้นฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมได้จากการแช่ VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของซัลฟิวริกจึงถูกเลือกในการเตรียมฟิล์มยาง VNR-OH เพื่อนำไปตัดแปรรูปผิวต่อไปโดยการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดเมทิลไตรคลอโรไซเลน (methyltrichlorosilane, MTCS) ได้เป็นฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS (รูปที่ 4.3f) ซึ่งพบว่าดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 754 ซม<sup>-1</sup> 1,007 ซม<sup>-1</sup> และ 1,268 ซม<sup>-1</sup> (การสั่นแบบยืดของ Si-O-Si) และ 1,080 ซม<sup>-1</sup> (การสั่นแบบยืดของ Si-O-C) [18] ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างของพอลิไซลอกเซนที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบการลดลงอย่างเห็นได้ชัดของสัญญาณการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (3,450 ซม<sup>-1</sup>) ภายหลังจากการตัดแปรรูปซึ่งเป็นการยืนยันการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน นอกจากนี้การหายไปของสัญญาณการดูดกลืนของหมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>) ในโครงสร้างฟิล์มยาง VNR (1,375 ซม<sup>-1</sup> และ 1,452 ซม<sup>-1</sup>) แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของฟิล์มยางภายหลังการตัดแปรรูปได้ถูกปกคลุมด้วยโครงสร้างของพอลิไซลอกเซนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และพอลิคอนเดนเซชันของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน [50]

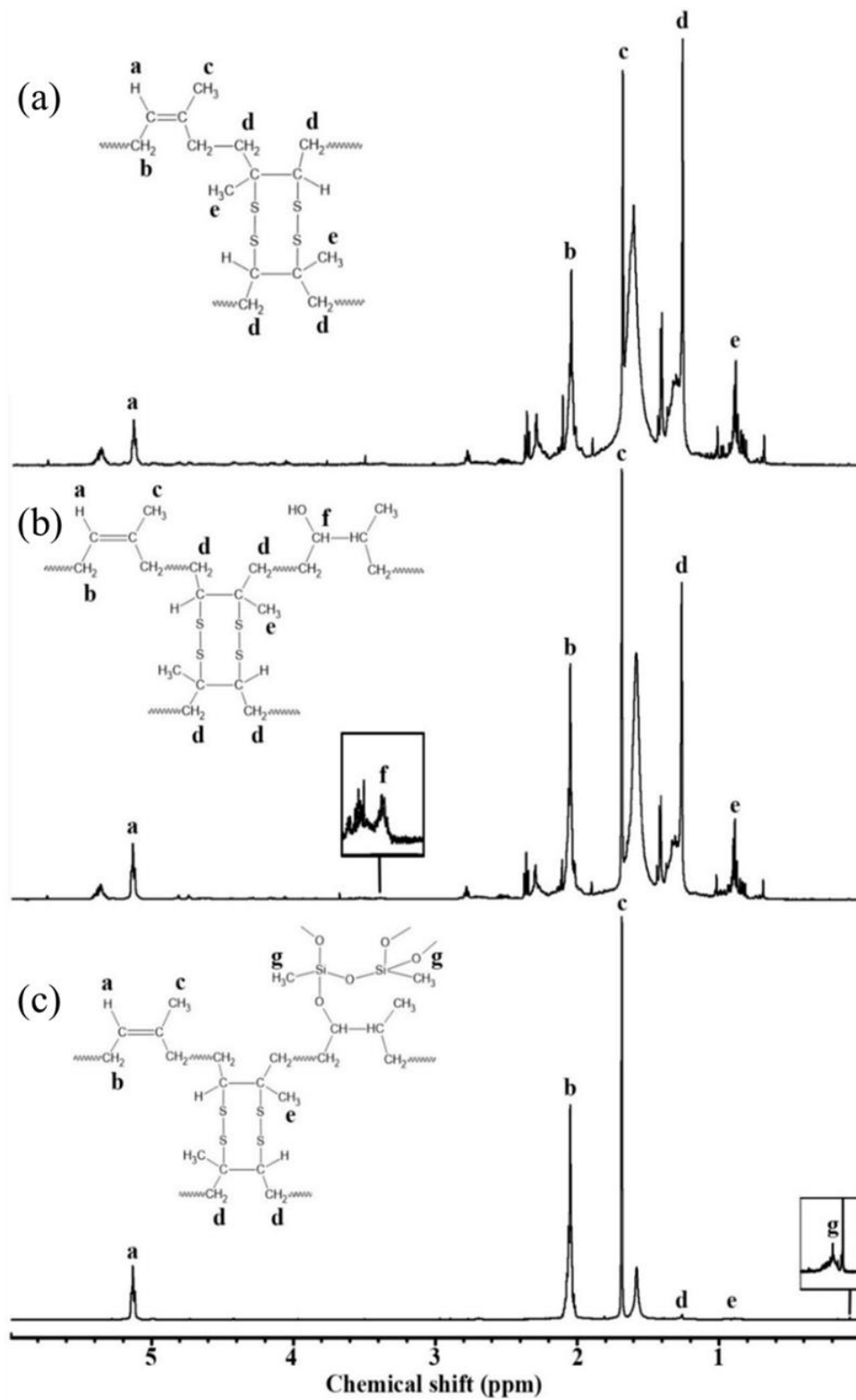


**รูปที่ 4.3** ATR-FTIR สเปกตรัมของฟิล์มยาง (a) VNR VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ใน (b) 99.8% กรดแอซติก หรือสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้นต่างๆ: (c) 50%, (d) 75%, (e) 98% โดยน้ำหนัก นาน 1 ชั่วโมง และ (f) VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 75% นาน 1 ชั่วโมง เพื่อเตรียมฟิล์มยาง VNR-OH ก่อนนำที่ได้จากกราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของ MTCS

เพื่อเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีจากเทคนิค ATR-FTIR และเป็นการวิเคราะห์ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล ฟิล์มยาง VNR VNR-OH ที่เตรียมได้จากการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1-4 ชั่วโมง และ VNR-OH ภายหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  จากรูปที่ 4.4a แสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR พบสัญญาณที่ตำแหน่งเคมีคัลชิฟต์ (chemical shift) เท่ากับ 5.12, 2.04, 1.67, 1.25 และ 0.80 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโอเลฟินิกโปรตอน (olefinic proton) (a), โปรตอนของหมู่เอทิลที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated  $-\text{CH}_2$ ) (b), โปรตอนของหมู่เมทิลที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated  $-\text{CH}_3$ ) (c), โปรตอนของหมู่เอทิลที่อิ่มตัว (saturated  $-\text{CH}_2$ ) (d) และโปรตอนของหมู่เมทิลที่อิ่มตัว (saturated  $-\text{CH}_3$ ) (e) ตามลำดับ [52, 65] ในขณะที่

$^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH (รูปที่ 4.4b) พบสัญญาณที่ตำแหน่ง 3.35 ppm แสดงถึงสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมไธน์ที่อยู่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ( $-\text{CH-OH}$ ) (f) [52] ดังนั้นปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$  content, mol%) ในฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมได้จากการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกด้วยเวลาแตกต่างกัน (1-4 ชั่วโมง) สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้สัญญาณของ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกนาน 1 ชั่วโมง จะมีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลมากที่สุดเท่ากับ 7.83 โมล% (mol%) และจากผลการทดลองจะสังเกตเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลายกรดจะทำให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลลดลง อาจเป็นผลมาจากการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslinking) ตารางที่ 4.1 แสดงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (crosslink density, S) ของฟิล์มยาง VNR-OH ที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 22.6 เป็น 46.0 ไมโครโมล/เซนติเมตร<sup>3</sup> ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ ) เมื่อเวลาที่ใช้ในการแช่กรดเพิ่มมากขึ้น โดยการเพิ่มมากขึ้นของพันธะเชื่อมขวางภายในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH อาจไปลดความยืดหยุ่นของโครงสร้างของยางธรรมชาติจึงทำให้ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของฟิล์มยางเกิดได้ยากขึ้น ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกนาน 1 ชั่วโมง เป็นเวลาที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยาง VNR-OH เพื่อให้ได้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูงที่สุดสำหรับนำไปใช้ในการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนต่อไป จาก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH ภายหลังจากกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดเมทิลไตรคลอโรไซเลน (VNR-OH-MTCS) แสดงในรูปที่ 4.3c พบสัญญาณที่ตำแหน่ง 0.05-0.1 ppm ซึ่งแสดงถึงโปรตอนของหมู่  $-\text{Si-CH}_3$  [67-69] นอกจากนี้การหายไปของสัญญาณโปรตอนของหมู่เมไธน์ที่อยู่ติดกับหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (3.35 ppm) เป็นการบ่งชี้ถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน





รูปที่ 4.4 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตร้าของฟิล์มยาง (a) VNR (b) VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง และ (c) VNR-OH-MTCS ที่เตรียมฟิล์มยาง VNR-OH กราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของ MTCS

**ตารางที่ 4.1** ผลของเวลาที่ใช้ในการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกต่อปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางในฟิล์มยาง VNR-OH

เวลาที่ใช้ในการแช่ (ชั่วโมง)	ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล (mol%)	ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ( $\mu\text{mol}/\text{cm}^3$ )
1	7.83	22.6
2	3.02	37.5
3	2.51	43.5
4	2.21	46.0

#### 4.3 การวิเคราะห์สมบัติความไม่ชอบน้ำของแผ่นฟิล์ม VNR ก่อนและหลังการปรับปรุงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

สมบัติความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยาง VNR ก่อนและหลังการปรับปรุงโครงสร้าง 2 ขั้นตอนด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน สามารถวิเคราะห์โดยการวัดค่ามุมสัมผัสหยดน้ำ (water contact angle, WCA) ของฟิล์มยางที่เตรียมได้ด้วยเครื่องโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) โดยในงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อค่าความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ของฟิล์มยาง ได้แก่ ชนิดมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและชนิดตัวทำละลาย ปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยา หมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

##### 4.3.1 ผลของชนิดมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและชนิดตัวทำละลาย

มุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของ MTCS ถูกเปรียบเทียบกับการใช้มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดต่างๆ ได้แก่ เมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS), เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (HDTMS) และ

3-(ไตรเมทอกซีไซลิล)โพรพิลเมทาคริเลท (MPS) ดังแสดงในตารางที่ 4.2 เนื่องจากมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนทั้ง 3 ชนิด สามารถเกิดเป็นสารประกอบพอลิไซลิลอกเซนที่มีโครงสร้างสามมิติเป็นร่างแหแผ่ขยายออกไปเรื่อยๆ ทำให้ช่วยเพิ่มความขรุขระให้แก่พื้นผิวได้โดยผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) [54, 70, 71] จากผลการทดสอบพบว่าฟิล์มยาง VNR มีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ  $97.3^\circ$  หลังการปรับปรุงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน ฟิล์มยาง VNR-OH มีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำลดลงเท่ากับ  $63.5^\circ$  เป็นผลมาจากการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำ (hydrophilic) เพราะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) กับโมเลกุลของน้ำที่สัมผัสกับพื้นผิวได้ [72] ส่งผลให้มุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR-OH มีค่าลดลง และเมื่อนำฟิล์มยาง VNR-OH มากราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิด MTMS HDTMS และ MPS พบว่าฟิล์มยาง VNR-OH-MTMS VNR-OH-HDTMS และ VNR-OH-MPS ที่เตรียมได้มีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นเป็น  $105^\circ$   $109^\circ$  และ  $99.3^\circ$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่ามอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิด MTMS HDTMS และ MPS ไม่สามารถเพิ่มค่าความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยางได้มากนักเมื่อทำการเตรียมผ่านกระบวนการที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งเป็นผลมาจากมอนอเมอร์ทั้ง 3 ชนิดเป็นมอนอเมอร์ชนิดซิลิกอนอัลคอกไซด์ (silicon alkoxide) ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะมีหมู่จากไป (leaving group) เป็นหมู่แอลคิลที่มีความเสถียรและหลุดจากโครงสร้างได้ยาก จึงจำเป็นต้องมีการเติมกรดหรือเบสเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา [70, 71] แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำฟิล์มยาง VNR-OH มากราฟต์ด้วย MTCS พบว่าฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS แสดงค่าความไม่ชอบน้ำสูงขึ้นอย่างมาก (มุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ  $149^\circ$ ) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษา MTCS มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนมาใช้ในการดัดแปรพื้นผิวของฟิล์มยางธรรมชาติ และวิเคราะห์ปัจจัยอื่นๆ ที่ส่งผลต่อความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยาง ได้แก่ ปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยา หมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และความเข้มข้นของ MTCS

ตารางที่ 4.2 ผลของชนิดมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนและชนิดตัวทำละลายต่อค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางภายหลังตัดแปร

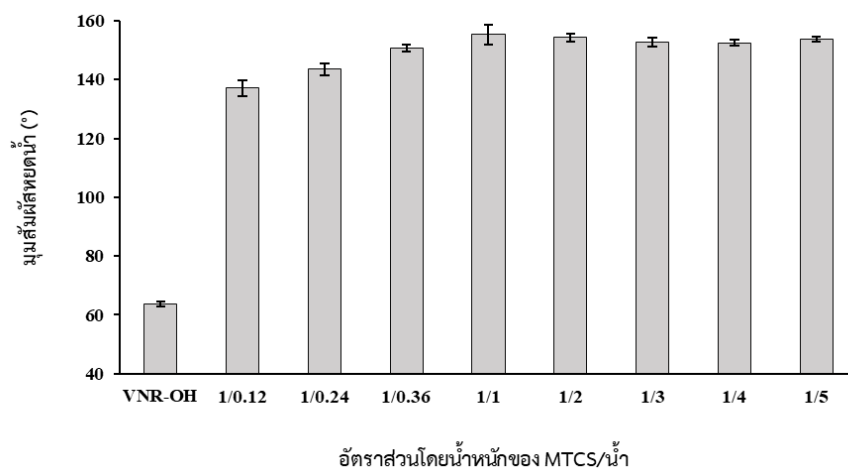
ฟิล์มยาง	ชนิดของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน	ชนิดของตัวทำละลาย	มุมสัมผัสหยดน้ำ (°)
VNR	-	-	97.3 (2.14)*
VNR-OH	-	-	63.5 (0.80)
VNR-OH-MTCS	เมทิลไตรคลอโรไซเลน (MTCS)	เฮกเซน	149 (3.91)
VNR-OH-MTMS	เมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS)	น้ำ	105 (1.62)
VNR-OH-HDTMS	เฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (HDTMS)	เฮกเซน	109 (3.78)
VNR-OH-MPS	3-(ไตรเมทอกซีไซลิล)โพรพิลเมทาคริเล (MPS)	เฮกเซน	99.3 (1.52)

\* ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานในวงเล็บ

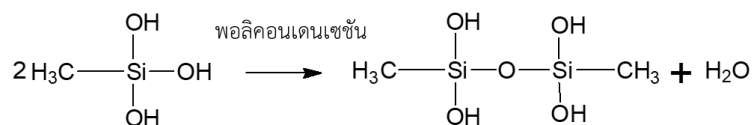
#### 4.3.2 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำจะถูกเตรียมผ่าน 2 ขั้นตอน เริ่มจากการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเพื่อทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล และขั้นตอนที่สอง คือ การใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) ซึ่งในขั้นนี้จำเป็นต้องมีน้ำเป็นส่วนประกอบสำคัญในปฏิกิริยาเพื่อให้โมเลกุลของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนเกิดการไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) ขึ้นได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการวิเคราะห์ผลของปริมาณของน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางที่เตรียมได้ โดยการนำฟิล์มยาง VNR-OH มาราดด้วย 2% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน และทำการหยดน้ำความบริสุทธิ์สูงลงไป ในสารละลายด้วยปริมาณที่แตกต่างกัน (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MTCS/น้ำ เท่ากับ 1/0.12 – 1/5) และนำไปทดสอบค่ามุมสัมผัสหยดน้ำดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 137° เป็น 151° เมื่อปริมาณน้ำที่ใช้จากอัตราส่วนโดยน้ำหนัก

ของ MTCS/น้ำ เพิ่มจาก 1/0.12 เป็น 1/0.36 ตามลำดับ เนื่องจาก MTCS สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้มากขึ้นจากปริมาณน้ำที่เพิ่มในปฏิกิริยา ทำให้เกิดพอลิไซลอกเซนในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้ค่าความไม่ชอบน้ำสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำในปฏิกิริยามากขึ้น (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MTCS/น้ำ เท่ากับ 1/1 - 1/5) พบว่าความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยางทั้งหมดที่เตรียมได้มีค่าใกล้เคียงกัน (ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ  $155^\circ$ ) ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่าง MTCS และน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ MTCS 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำ 3 โมล [73] ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยมวลโมลของ MTCS และน้ำ คือ 149.5 และ 18.02 กรัม/โมล ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติมน้ำลงไปในปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 1/1 โดยน้ำหนักของ MTCS/น้ำ เป็นปริมาณน้ำที่มากเกินไปในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังนั้นเมื่อทำการเพิ่มปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาอีกจึงไม่สามารถทำให้ค่ามุมสัมผัสน้ำของฟิล์มยางเพิ่มสูงขึ้นได้เพราะ MTCS ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาจนหมดแล้ว



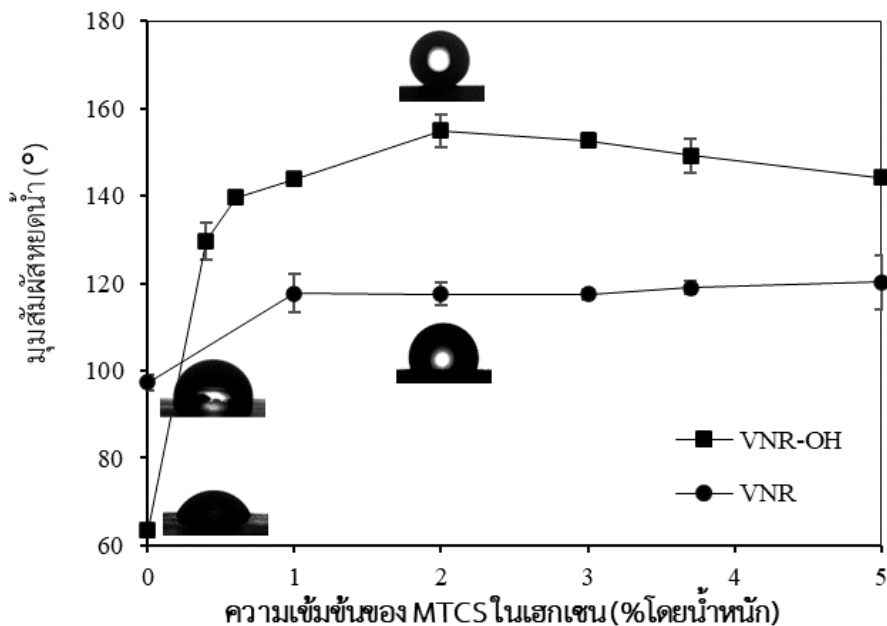
รูปที่ 4.5 ผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางภายหลังดัดแปร



รูปที่ 4.6 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชันของ MTCS [73]

#### 4.3.3 ผลของหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

ผลของหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนต่อมุมสัมผัสหยดน้ำแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อนำฟิล์มยาง VNR มากราฟต์โดยตรงด้วย 1-5% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน (VNR-MTCS) มุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR-MTCS ที่เตรียมได้มีค่า 118-120° ซึ่งค่ามุมสัมผัสเหล่านี้มีค่าน้อยกว่ามุมสัมผัสของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมได้ในทุกๆ ความเข้มข้นของ MTCS โดยฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่ได้จากการกราฟต์ด้วย 1% โดยน้ำหนักของ MTCS มีมุมสัมผัสหยดน้ำสูง 144° นอกจากนี้ยังพบว่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่าสูงสุดเท่ากับ 155° เมื่อความเข้มข้นของ MTCS เท่ากับ 2% โดยน้ำหนัก จึงสามารถสรุปได้ว่าหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่ในการทำปฏิกิริยากับ MTCS และช่วยให้พื้นผิวของฟิล์มยางมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด แต่อย่างไรก็ตามค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่าลดลง (152-144°) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MTCS มากเกินไป (3-5% โดยน้ำหนัก) ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดพอลิซิลอกเซนอิสระจำนวนมากในปฏิกิริยา (excessive free polysiloxanes) จนทำให้พอลิซิลอกเซนอิสระเหล่านั้นเกิดการสะสมบนพื้นผิวของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ส่งผลเกิดการลดลงของโครงสร้างแบบลำดับชั้น (hierarchical microstructure) หรือโครงสร้างแบบเข็มเล็กๆ ที่ช่วยในการพองหยดน้ำที่มาสัมผัสกับพื้นผิวซึ่งมีความสำคัญอย่างมากต่อพื้นผิวไม่ชอบน้ำ [13, 74] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของ MTCS เท่ากับ 2% โดยน้ำหนักในการเตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำยิ่งยวด VNR-OH-MTCS (มุมสัมผัสหยดน้ำ 155°) เพื่อนำไปศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกลพลวัต และการนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป



รูปที่ 4.7 มุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังตัดแปรด้วย MTCS ที่ความเข้มข้นต่างๆ (1-5% โดยน้ำหนัก)

#### 4.4 การวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาใน VNR-OH หลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

ผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดเมทิลไตรคลอโรไซเลน ต่อปริมาณซิลิกา (silica content) ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ (degree of grafting, %DG) และการใช้ไปของ MTCS (%MTCS utilization) ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมได้แสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งสามารถเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MTCS ในสารละลายเฮกเซนจาก 1.0 เป็น 5.0% โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ปริมาณซิลิกาและประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่าสูงขึ้นจาก 2.76% เป็น 7.50% โดยน้ำหนัก และ 3.72% เป็น 8.06% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยเป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณของ MTCS ในปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มโอกาสการเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH ที่ทำหน้าที่เสมือนตำแหน่งกัมมันต์ (active site) หรือตำแหน่งเข้าทำปฏิกิริยากับ MTCS และในทางตรงกันข้ามการใช้ไปของ MTCS ในปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MTCS ทำให้สามารถสรุปได้ว่าในปฏิกิริยาการกราฟต์มีพอลิไซลอกเซนอิสระ (free polysiloxanes) เกิดขึ้นจำนวนมาก

**ตารางที่ 4.3** ผลของความเข้มข้นของ MTCS ต่อปริมาณซิลิกา ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ และการใช้ไปของ MTCS ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS\*

ความเข้มข้นของ MTCS (wt%)	ปริมาณซิลิกา (wt%)	ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ (%)	การใช้ไปของ MTCS (%)
1.0	2.76	3.72	3.00
2.0	4.67	5.20	2.28
3.0	5.52	6.11	1.59
3.7	6.92	6.23	1.50
5.0	7.50	8.06	1.37

\* ฟิล์มยาง VNR-OH เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง

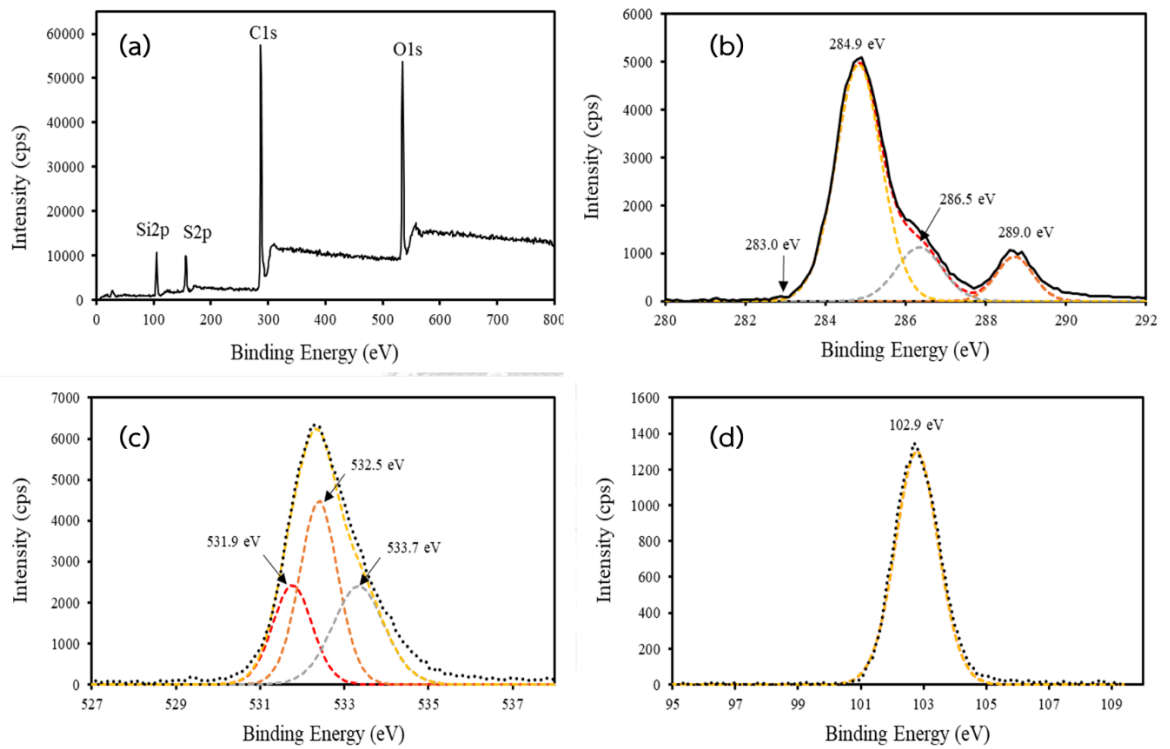
#### 4.5 การวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มยาง (Surface characterization)

##### 4.5.1 องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิว (chemical composition)

องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวฟิล์มยาง VNR-OH ภายหลังจากกราฟต์ด้วย MTCS (VNR-OH-MTCS) ที่เตรียมโดยการกราฟต์ฟิล์มยาง VNR-OH ด้วย 2% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ดังแสดงในรูปที่ 4.8 จากสเปกตรัมในภาพรวม (survey spectra) (รูปที่ 4.8a) ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ปรากฏสัญญาณของธาตุทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ คาร์บอน (C1s) ออกซิเจน (O1s) ซิลิกอน (Si2p) และซัลเฟอร์ (S2p) ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของพอลิไซลอกเซนในโครงสร้างของฟิล์มยางที่ถูกวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ และในรูปที่ 4.8b แสดงสเปกตรัมของธาตุ C1s ซึ่งพบสัญญาณที่ตำแหน่ง 283.0, 284.9, 286.5 และ 289 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยเป็นสัญญาณที่แสดงถึงพลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของพันธะ C-Si, C-C, C-O และ C-OH/C=O ตามลำดับ [18, 75, 76] นอกจากนี้ในสเปกตรัมของธาตุ O1s (รูปที่ 4.8c) ปรากฏสัญญาณพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ C-O C=O/C-OH และ Si-O-Si ที่ตำแหน่ง 531.9 532.5 และ 533.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ [18, 75] ในขณะที่สเปกตรัมของธาตุ Si2p แสดงสัญญาณที่ตำแหน่ง 102.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ



Si-O-Si [18, 77, 78] จากผลทั้งหมดการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวด้วยเทคนิค XPS เป็นการยืนยันโครงสร้างของพอลิไซลอกเซนในฟิล์ม VNR-OH-MTCS และแสดงให้เห็นว่าการเตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำยิ่งยวด VNR-OH-MTCS สามารถทำได้สำเร็จผ่านการตัดแปรรูปโครงสร้าง 2 ชั้นตอน ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันของฟิล์มยาง VNR และปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH กับ MTCS มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชันของ MTCS เพื่อเกิดเป็นโครงสร้างสามมิติของพอลิไซลอกเซนกราฟต์บนพื้นผิวของฟิล์มยาง

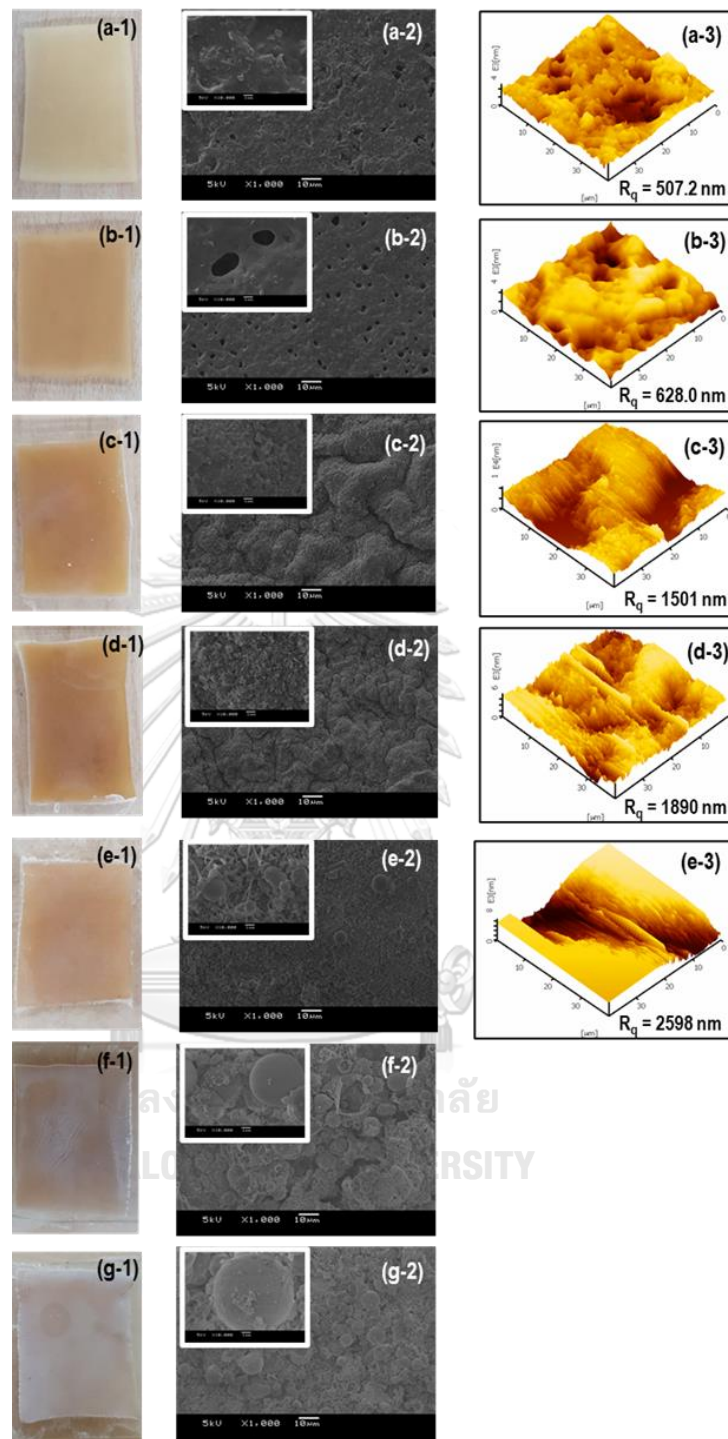


รูปที่ 4.8 XPS ของ (a) survey สเปกตรัม (b) C1s สเปกตรัม (c) O1s สเปกตรัม และ (d) Si2p สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS

#### 4.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) และลักษณะการเรียงตัวของซิลิกาในสามมิติ (topology) ของพื้นผิวแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะการเรียงตัวของซิลิกาในสามมิติ และความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มที่มีความสัมพันธ์อย่างมากต่อค่าความไม่ชอบน้ำฟิล์มยาง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาและเปรียบเทียบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และวิเคราะห์ความขรุขระและลักษณะการเรียงตัวของซิลิกาในสามมิติด้วยเทคนิค AFM ของฟิล์มยาง VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากการกราฟต์ฟิล์มยาง VNR-OH ด้วย 1-5% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซนดังแสดงในรูปที่ 4.9 ก่อนการปรับปรุงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและการดัดแปรพื้นผิวด้วย MTCS ฟิล์มยาง VNR ที่เตรียมได้มีสีเหลืองอ่อน (รูปที่ 4.9a-1) และมีพื้นผิวแบบเรียบ (รูปที่ 4.9a-2) โดยมีรากที่สองของค่าเฉลี่ยความขรุขระ (root-mean-square roughness,  $R_q$ ) หรือค่าความขรุขระของพื้นผิวที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM เท่ากับ 507 นาโนเมตร (รูปที่ 4.9a-3) และมีมุมสัมผัสหยดน้ำ  $97.3^\circ$  (รูปที่ 4.7) ต่อมาเมื่อนำฟิล์มยาง VNR ไปปรับปรุงโครงสร้างด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน สีของฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมได้มีสีเหลืองเข้มขึ้น (รูปที่ 4.9b-1) และพื้นผิวของฟิล์มยางมีรูหรือช่องว่างเล็กๆ (microcavities or micropores) เกิดขึ้นทั่วทั้งแผ่นฟิล์ม (รูปที่ 4.9b-2) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่พื้นผิวของฟิล์มยาง VNR ถูกสัมผัสโดยตรงโดยการแช่ในกรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นสูง ทำให้เกิดการสลายตัว (degradation) ของสารประกอบบางชนิดบนพื้นผิวยาง [79] นอกจากนี้พบว่าค่าความขรุขระของพื้นผิวฟิล์มยาง VNR-OH มีค่าเท่ากับ 628 นาโนเมตร (รูปที่ 4.9b-3) และมีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ  $63.5^\circ$  เพราะผลของหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของ VNR-OH เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำ (รูปที่ 4.7) [72] เมื่อนำฟิล์มยาง VNR-OH ไปทำการกราฟต์ด้วย 1% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน พื้นผิวของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมได้มีความหยาบมากขึ้นอย่างชัดเจน (รูปที่ 4.9c-2) และมีค่าความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 1,501 นาโนเมตร (รูปที่ 4.9c-3) เป็นผลมาจากโครงสร้างสามมิติของพอลิไซลออกเซนบนพื้นผิวของฟิล์มยาง [50] ส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำมีค่าสูงขึ้นเป็น  $144^\circ$  (รูปที่ 4.7) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงค่าความขรุขระของพื้นผิวให้สูงขึ้นส่งผลโดยตรงในการเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยางให้มากขึ้นตามไปด้วย ต่อมาเมื่อฟิล์มยาง VNR-OH ถูกกราฟต์ด้วย 2% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน พบว่าพื้นผิวของฟิล์มยางที่เตรียมได้มีความขรุขระมากขึ้น (รูปที่

4.9d-2) จากโครงสร้างขนาดเล็ก (microstructure) บนพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นแท่งเข็มขนาดเล็ก (sharp profile) จำนวนมากส่งผลให้ค่าความขรุขระของพื้นผิวที่วัดได้มีค่าสูงขึ้นเป็น 1,890 นาโนเมตร (รูปที่ 4.9d-3) [80] และมีความมุมสัมผัสหยดน้ำสูงถึง  $155^\circ$  (รูปที่ 4.7) แสดงความเป็นพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ MTCS ในปฏิกิริยาการกราฟต์ (3% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน) เป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดบริเวณที่มีสีขาวบนพื้นผิวของฟิล์มบาง VNR-OH-MTCS ดังแสดงในรูปที่ 4.9e-1 ซึ่งเป็นผลมาจากการสะสม (accumulation) ของพอลิไซลอคเซนอิสระที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาบนพื้นผิวของฟิล์มบางที่เตรียมได้ (รูปที่ 4.9e-1) ทำให้ตลอดทั้งพื้นผิวของฟิล์มมีลักษณะเป็นเนินและหลุมขนาดใหญ่ ส่งผลให้ค่าความขรุขระของฟิล์มบางสูงขึ้นอย่างมากเป็น 2,598 นาโนเมตร (รูปที่ 4.9e-3) [65] การเกิดปรากฏการณ์เช่นนี้เป็นเหตุให้มุมสัมผัสน้ำของฟิล์มบางลดลงเท่ากับ  $152^\circ$  (รูปที่ 4.7) และเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ MTCS ในปฏิกิริยาการกราฟต์มากไปกว่าจุดนี้ (3.7-5% โดยน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน) พบว่าฟิล์มบางที่ได้แสดงให้เห็นการแยกชั้น (phase separation) และสามารถสังเกตเห็นบริเวณสีขาวที่เกิดจากพอลิไซลอคเซนอิสระบนผิวของฟิล์มบางได้อย่างชัดเจน (รูปที่ 4.9f-1 และ 4.9g-1) นอกจากนี้ค่าความขรุขระของฟิล์มบางที่เตรียมได้มีค่าสูงเกินขีดจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM โดยผลการวิเคราะห์นี้สามารถยืนยันได้ด้วยภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ที่แสดงให้เห็นว่าขนาดของพอลิไซลอคเซนบนพื้นผิวฟิล์มบาง VNR-OH-MTCS มีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจนจากการสะสมและรวมตัวกันเป็นผลให้โครงสร้างขนาดเล็กหรือโครงสร้างลำดับชั้นที่ช่วยในการพองหยดน้ำที่สัมผัสกับพื้นผิวมีปริมาณลดลง ทำให้ค่าความไม่ชอบน้ำของฟิล์มบางที่เตรียมได้มีค่าลดลง (รูปที่ 4.7) [59]



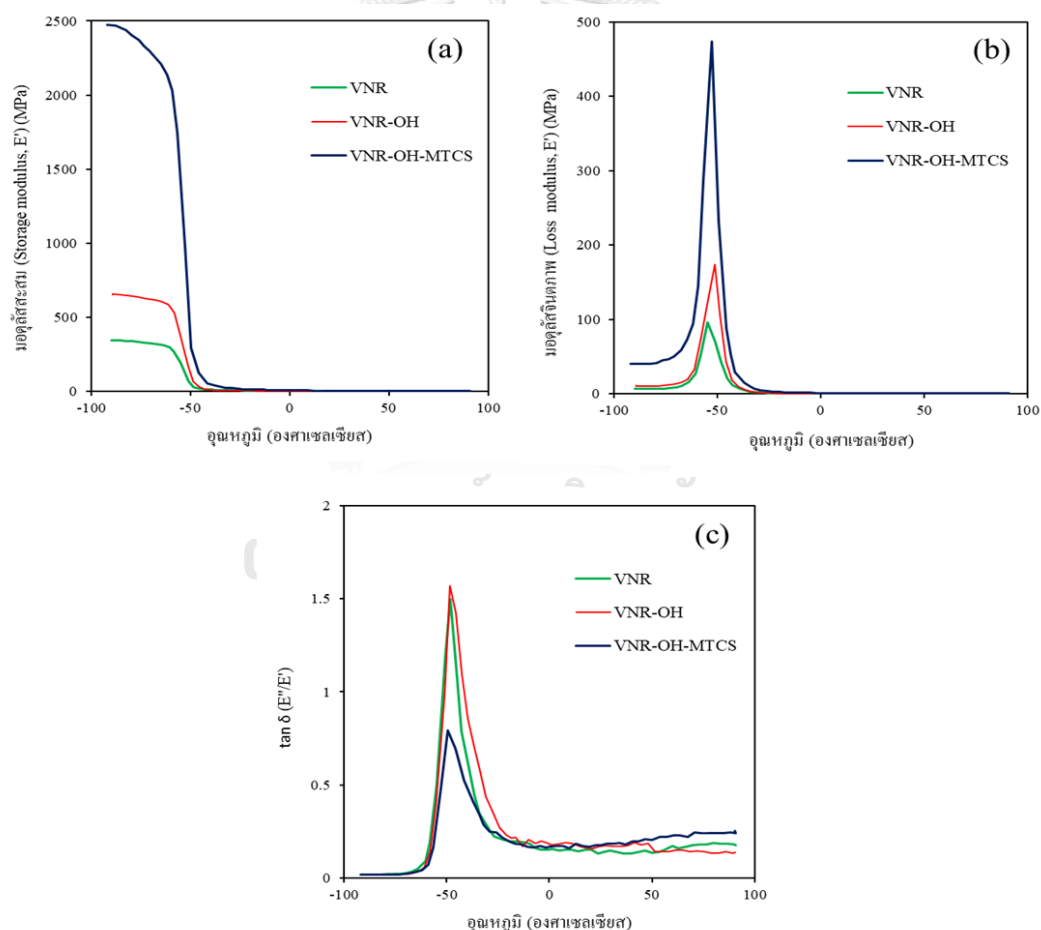
รูปที่ 4.9 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง (a) VNR, (b) VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากหลากหลายความเข้มข้นของ MTCS: (c) 1%, (d) 2%, (e) 3%, (f) 3.7% และ (g) 5% โดยน้ำหนักในสารละลายเฮกเซน ด้วยการวิเคราะห์ (1) ภาพถ่ายของแผ่นฟิล์ม, (2) ภาพถ่ายจาก SEM และ (3) ภาพถ่ายจาก AFM และการวิเคราะห์ค่าความขรุขระของพื้นผิว (roughness analysis)

#### 4.6 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม VNR และ VNR-OH ก่อนและหลังการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

ผลของการตัดแปรรฟิล์มยาง 2 ชั้นตอนผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซิลเอชันและการกราฟต์ด้วย MTCS ต่อสมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม VNR ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA โดยจะศึกษามอดุลัสสะสม (storage modulus,  $E'$ ) มอดุลัสจินตภาพ (loss modulus,  $E''$ ) และแทนเดลต้า ( $\tan \delta, E''/E'$ ) ของฟิล์มตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.10 อย่างที่ทราบกันโดยทั่วไปว่ายางธรรมชาติเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีสมบัติแบบวิสโคอีลาสติก (viscoelastic) คือ วัสดุที่ประกอบไปด้วยส่วนที่มีความยืดหยุ่น (elastic region) และส่วนที่สามารถไหลได้ (viscous region) [81] โดยค่ามอดุลัสสะสมเป็นค่าความสามารถของชิ้นงานในการกักเก็บพลังงานหรือแรงที่ได้รับเอาไว้ (recoverable energy) ถือเป็นค่าความแข็งแรงของส่วนที่มีความยืดหยุ่นของชิ้นงาน และค่ามอดุลัสจินตภาพ คือ ความสามารถในการกระจายแรงหรือการเปลี่ยนแรงที่ได้รับเป็นพลังงานความร้อน (dissipated energy) เป็นสมบัติของส่วนที่ไหลได้ของชิ้นงาน [81, 82] จากรูปที่ 4.10a แสดงมอดุลัสสะสมของฟิล์มยาง VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ที่มีค่ามากในช่วงอุณหภูมิต่ำและค่อยๆ ลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิซึ่งเป็นพฤติกรรมของพอลิเมอร์แบบกึ่งผลึก (semi-crystalline characteristic) [82] แต่อย่างไรก็ตามมอดุลัสสะสมของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่ามากกว่าฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH อย่างมากซึ่งเป็นผลมาจากการตัดแปรรพื้นผิวของฟิล์มยางด้วย MTCS ทำให้เกิดโครงสร้างซิลิกาว่างแหงของพอลิไซลอคเซนในโครงสร้างของยางธรรมชาติซึ่งเป็นการเพิ่มความแข็งแรง (stiffness) ของฟิล์มยาง [83] ในการทดสอบมอดุลัสจินตภาพของฟิล์มยาง (รูปที่ 4.10b) ที่อุณหภูมิต่ำฟิล์มยางทั้งหมดอยู่ในสถานะคล้ายแก้ว (glassy state) จึงมีค่ามอดุลัสจินตภาพต่ำและค่อยๆ เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเข้าสู่สถานะยาง (rubbery state) ส่งผลให้มีค่ามอดุลัสจินตภาพมากที่สุด และค่อยๆ ลดลงจนเป็นค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นอีก เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงแรงเสียดทานของโมเลกุล (molecular friction) ภายในโครงสร้างของยางลดน้อยลง ส่งผลให้ความสามารถในการกระจายแรงของชิ้นงานลดต่ำลงด้วย [84]

ในกรณีของแทนเดลต้า หรืออัตราส่วนของมอดุลัสจินตภาพต่อมอดุลัสสะสม (ratio of loss modulus to storage modulus,  $\tan \delta$ ) [85] (รูปที่ 4.10c) ซึ่งค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature,  $T_g$ ) ของฟิล์มยาง VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ที่หาได้จากกราฟของ  $\tan \delta$  มีค่าเท่ากับ -48, -49 และ -50 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเมื่อพิจารณา

ค่า  $\tan \delta$  สูงสุด (the maximum of peak  $\tan \delta$ , damping factor) พบว่ามีค่า 1.57, 1.50 และ 0.79 ตามลำดับ จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าภายในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH มีการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ (chain mobility) ได้ง่ายกว่าโครงสร้างของฟิล์มยางที่ผ่านการกราฟต์ด้วย MTCS เพราะมีเพียงโครงสร้างสายโซ่หลักของพอลิไอโซพรีน (polyisoprene backbone) [86] แต่ภายหลังการดัดแปรโครงสร้างด้วย MTCS สายโซ่พอลิเมอร์ของยางจะถูกจำกัดการเคลื่อนไหวด้วยโครงสร้างร่างแหของพอลิไซลอกเซนที่กราฟต์กับโครงสร้างของยางธรรมชาติ จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างของพอลิไซลอกเซนที่เกิดขึ้นในฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ช่วยเสริมให้ฟิล์มยางมีความแข็งแรงและเหนียวมากขึ้น เพราะโครงสร้างของยางธรรมชาติถูกเสริมด้วยโครงสร้างสามมิติของร่างแหซิลิกาส่งผลให้ โมดูลัสสะสมของฟิล์มยางมีค่าสูงและ  $\tan \delta$  มีค่าน้อย [87]



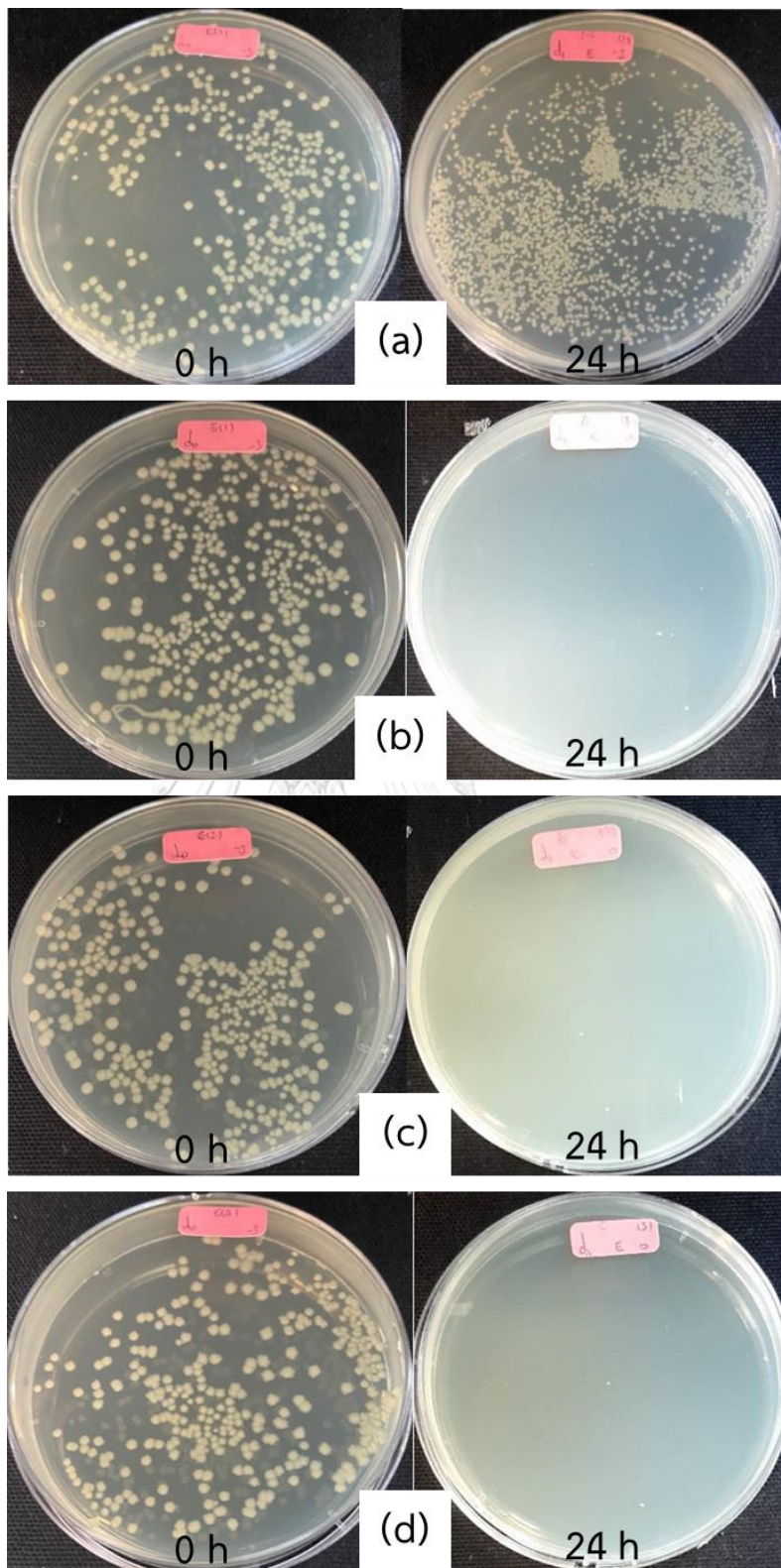
รูปที่ 4.10 สมบัติเชิงกลพลวัตของฟิล์มยางในการทดสอบ (a) โมดูลัสสะสม, (b) โมดูลัสจินตภาพ และ (c)  $\tan \delta$  ของฟิล์มยาง VNR VNR-OH และ VNR-OH-MTCS

## 4.7 การประยุกต์ใช้แผ่นฟิล์ม VNR-OH ภายหลังจากกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

### 4.7.1 การยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม (antimicrobial property)

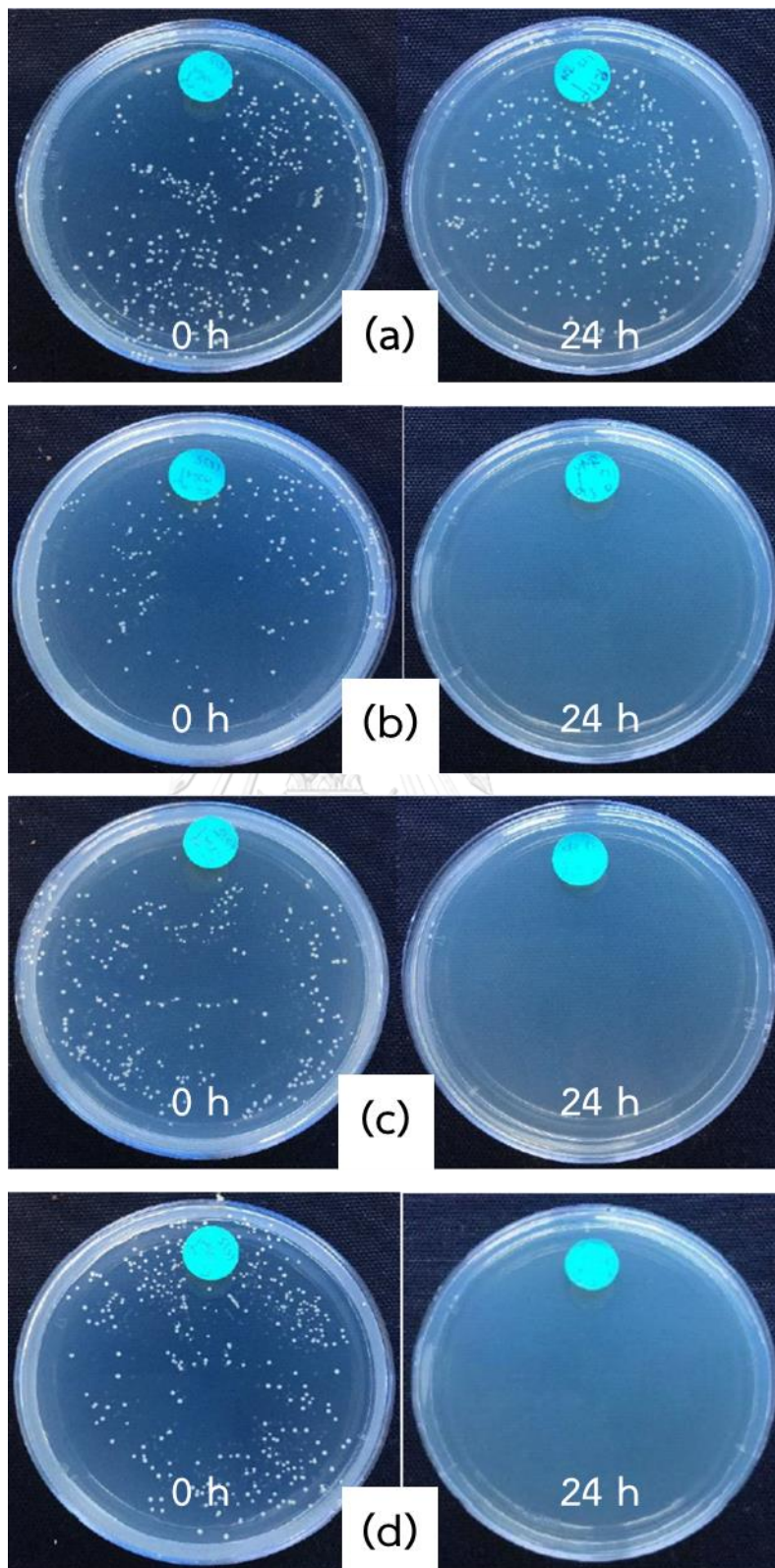
ในปัจจุบันความต้องการทางด้านสาธารณสุขและการแพทย์เพิ่มสูงขึ้นเป็นอย่างมาก ส่งผลให้มีการพบผู้ป่วยที่เกิดการติดเชื้อ (infection) จากอุปกรณ์ทางการแพทย์ (medical-healthcare devices) เพิ่มมากขึ้นด้วยโดยมีสาเหตุหลักมาจากการเกิดไบโอฟิล์ม (biofilm) บนพื้นผิวของอุปกรณ์ต่างๆ [88] โดยไบโอฟิล์ม คือ กลุ่มของจุลินทรีย์หรือแบคทีเรียที่อาศัยอยู่รวมกัน (colony or community) และเกาะติดอยู่กับพื้นผิวของวัสดุต่างๆ ที่เปียกชื้นก่อให้เกิดการติดเชื้อได้ทั้งในระยะเฉียบพลันและเรื้อรัง (acute and chronic infection) [89] ดังนั้นการเตรียมอุปกรณ์ทางการแพทย์ให้มีความสามารถในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ จึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เพื่อเป็นการลดโอกาสการติดเชื้อของผู้ป่วยให้น้อยที่สุด โดยในงานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติดังกล่าวผ่านวิธีตรวจนับจุลินทรีย์มาตรฐาน (standard plate count) จากรูปที่ 4.11 แสดงภาพถ่ายจำนวนของแบคทีเรียแกรมลบ (*Escherichia coli*, E. Coli) และแบคทีเรียแกรมบวก (*Staphylococcus aureus*, S. aureus) บนแผ่นฟิล์มยาง NR, VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ที่เวลา 0 ชั่วโมง (หลังการเตรียมทันที) และ 24 ชั่วโมง พบว่าฟิล์มยาง NR ที่ไม่ผ่านการวัลคาไนเซชันและการตัดแปรรูปผิวใดๆ มีการเจริญเติบโตของแบคทีเรียแกรมลบบนพื้นผิวอย่างรวดเร็วและมีจำนวนเพิ่มมากขึ้นจนมากกว่า 300 โคโลนีภายในเวลา 24 ชั่วโมง (รูปที่ 4.11a) ในขณะที่แบคทีเรียแกรมลบและแกรมบวกทั้งหมดบนพื้นผิวของฟิล์มยาง VNR ถูกยับยั้งการเจริญเติบโตและตายทั้งหมดดังแสดงในรูปที่ 4.11b และ 4.12b ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติที่มีการเติมสารประกอบของโลหะซิงค์ (Zn) ได้แก่ ซิงก์ไดเมทิลไดไทโอคาร์บาเมต (zinc diethyldithiocarbamate), ซิงค์ 2-เมอร์แคปโทเบนโซไทอะโซล (zinc 2-mercaptobenzothi-azole) และซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ที่มีสมบัติในการช่วยยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียทั้งแกรมบวกและแกรมลบ [90] ภายหลังจากตัดแปรรูปโครงสร้างฟิล์มยาง VNR 2 ขั้นตอนพบว่าฟิล์มยาง VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ยังคงแสดงสมบัติที่ดีในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ดังแสดงในรูปที่ 4.11c-d และ 4.12c-d ซึ่งเป็นการบ่งชี้ว่าการปรับปรุงโครงสร้างของยางด้วยปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและการกราฟต์ด้วย MTCS ไม่มีผลต่อสมบัติการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์ม นอกจากนี้ซิลิกาบนแผ่นฟิล์ม VNR-OH-MTCS ยังมีส่วนช่วยเพิ่มสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียบนแผ่นฟิล์มอีกด้วย [91]





รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจำนวนแบคทีเรียแกรมลบ (*Escherichia coli*) บนแผ่นฟิล์มยาง (a) NR, (b) VNR, (c) VNR-OH และ (d) VNR-OH-MTCS ที่เวลา 0 ชั่วโมงและ 24 ชั่วโมง





รูปที่ 4.12 ภาพถ่ายจำนวนแบคทีเรียแกรมบวก (*Staphylococcus aureus*) บนแผ่นฟิล์มยาง (a) NR, (b) VNR, (c) VNR-OH และ (d) VNR-OH-MTCS ที่เวลา 0 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง

#### 4.7.2 การแยกน้ำและน้ำมัน (oil/water separation)

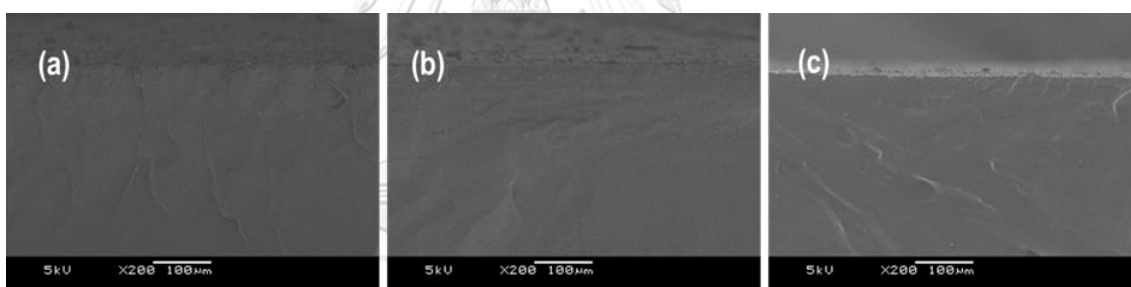
ประสิทธิภาพในการกรองแยกน้ำมันและน้ำ (separation efficiency,  $\eta$ ) และความสามารถในการดูดซับน้ำมัน (absorption capacity,  $k$ ) ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS (ความเข้มข้นของ MTCS เท่ากับ 2% โดยน้ำหนัก) ถูกวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับฟิล์มยาง VNR โดยการทดสอบการแยกสารผสมระหว่างน้ำมันดีเซลกับน้ำดังแสดงในตารางที่ 4.4 ประสิทธิภาพในการกรองของฟิล์มยาง VNR มีค่าเท่ากับ 75.9% ในขณะที่ฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีประสิทธิภาพในการกรองเพิ่มสูงถึง 98.6% ซึ่งเป็นผลมาจากการดัดแปรโครงสร้างด้วย MTCS ทำให้ฟิล์มยางมีพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (มุมสัมผัสสหยดน้ำเท่ากับ  $155^\circ$ ) ส่งผลให้น้ำในสารผสมไม่สามารถเกาะติดหรือไหลผ่านฟิล์มยางได้ และถูกกักเก็บอยู่บนฟิล์มยางที่ติดตั้งอยู่ในกรวยแยก จึงมีเพียงน้ำมันเท่านั้นที่สามารถผ่าน (permeated) ฟิล์มยางลงมาเก็บในกระบอกดวงแก้ว (cylinder) ที่รองอยู่ด้านล่างของกรวยแยก ส่งผลให้ฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่าประสิทธิภาพในการกรองแยกที่สูง [11] นอกจากนี้ความสามารถในการดูดซับน้ำมันของฟิล์มยาง VNR มีค่าน้อยกว่าฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ซึ่งแสดงถึงการที่ฟิล์มยาง VNR สามารถเปียกด้วยน้ำมันได้ด้อยกว่าหรือมีความจำเพาะของการดูดซับน้ำมัน (oil absorption selectivity) ที่น้อย [41] ตรงข้ามกับฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่มีโครงสร้างของพอลิไซลอคเซนซึ่งเป็นสารประกอบที่มีสมบัติชอบน้ำมัน (oleophilic) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ส่งผลให้การดูดซับน้ำของฟิล์มยางน้อยลงอย่างมาก ทำให้พื้นผิวของฟิล์มยางมีความจำเพาะต่อดูดซับน้ำมันมากขึ้นตลอดจนยอมให้น้ำมันผ่านได้ดี จึงสามารถนำมาใช้ในการกรองแยกสารผสมระหว่างน้ำและน้ำมันได้โดยมีประสิทธิภาพการกรองที่สูง [18]

**ตารางที่ 4.4** ประสิทธิภาพการกรองและความสามารถในการดูดซับน้ำมันของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH-MTCS ในกระบวนการแยกน้ำและน้ำมัน

ฟิล์มยาง	ประสิทธิภาพการกรอง (%)	ความสามารถในการดูดซับน้ำมัน (กรัมของน้ำมัน/กรัมของฟิล์มยาง)
VNR	75.9 (1.18)*	0.41 (0.03)
VNR-OH-MTCS	98.6 (0.03)	1.13 (0.01)

\* ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานในวงเล็บ

การศึกษาภาพถ่ายภาคตัดขวางของพื้นผิวของฟิล์มยาง VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ทำได้ผ่านเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าโครงสร้างภาคตัดขวางของฟิล์มยางทั้งหมดเป็นแบบสมมาตรไม่มีรูพรุน (symmetrical non-porous structure) หรือเรียกว่าโครงสร้างแบบเนื้อแน่น (dense structure) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR 2 ขั้นตอนผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันและการตัดแปรรูปโครงสร้างโดยการกราฟต์ด้วย MTCS ไม่ส่งผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของภาคตัดขวางฟิล์มยาง (cross-section morphology) ดังนั้นในกระบวนการแยกน้ำและน้ำมันของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS จึงเกิดผ่านกลไกของการละลายและการแพร่ (solution-diffusion mechanism) [8] เพราะเป็นโครงสร้างแบบเนื้อแน่น และไม่มีรูพรุนที่ทำให้น้ำมันไหลผ่านลงมาได้ โดยแบบจำลองของการละลายและการแพร่ในการแยกน้ำและน้ำมันสามารถเกิดขึ้นได้ผ่าน 3 ขั้นตอน เริ่มจากขั้นแรก คือ การละลายหรือการซึมของน้ำมันลงบนพื้นผิวของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ขั้นที่สอง คือ การแพร่ของน้ำมันผ่านชั้นความหนาของแผ่นฟิล์มยาง และขั้นสุดท้าย คือ การที่น้ำมันแพร่ออกจากแผ่นฟิล์มทางด้านของพื้นผิวอีกด้านของแผ่นฟิล์ม VNR-OH-MTCS และถูกจัดเก็บต่อไป [92]



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายภาคตัดขวางของพื้นผิวจากเทคนิค SEM ของฟิล์มยาง (a) VNR, (b) VNR-OH และ (c) VNR-OH-MTCS

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาการเตรียมฟิล์มยางธรรมชาติไม่ชอบน้ำผ่านการปรับปรุงโครงสร้าง 2 ขั้นตอน โดยเริ่มจากการดัดแปรโครงสร้างของฟิล์มยางวัลคาไนซ์ (VNR) ด้วยการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิลเลชันเพื่อทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ (VNR-OH) และขั้นตอนที่สอง คือ การใช้หมู่ไฮดรอกซิลเป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาต่อกับมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชันของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน และเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหของพอลิไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของฟิล์มยาง จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มยางและภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำสูง ก่อนนำไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวและสมบัติเชิงกลพลวัตของฟิล์มยางไม่ชอบน้ำสูงที่เตรียมได้ และการนำฟิล์มยางไปประยุกต์ใช้ต่อไป

##### 5.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มยาง

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มยาง VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR-FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  พบว่าฟิล์มยาง VNR แสดงถึงโครงสร้างของยางธรรมชาติที่ถูกวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ และหลังปฏิกิริยาไฮดรอกซิลเลชันของฟิล์มยาง VNR พบว่าฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมได้จากการแช่ในกรดสารละลายกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 75% โดยน้ำหนัก พบหมู่ไฮดรอกซิลเกาะอยู่ภายในโครงสร้างและที่เวลาการแช่นาน 1 ชั่วโมง จะมีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลมากที่สุดเท่ากับ 7.83 โมล% และปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลจะค่อยๆ ลดลงเมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการแช่ โดยเป็นผลมาจากการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาไฮดรอกซิลเลชันกับการเกิดการเชื่อมขวาง (crosslinking) ของฟิล์มยาง VNR-OH โดยความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (crosslink density, S) เพิ่มสูงขึ้นจาก 22.6 เป็น 46.0 ไมโครโมล/มิลลิลิตร เมื่อเวลาที่ใช้ในการแช่เพิ่มมากขึ้นจาก 1 เป็น 4 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการแช่ฟิล์มยาง VNR ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกนาน 1 ชั่วโมง เป็นเวลาที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยาง VNR-OH เพื่อให้ได้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูงที่สุดสำหรับนำไปใช้ในการกราฟต์ด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน โดยโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่ได้จากการกราฟต์ฟิล์มยาง VNR-OH ด้วย

มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดเมทิลไตรคลอโรไซเลน (MTCS) แสดงถึงโครงสร้างของพอลิซิลอกเซนที่เกิดขึ้น และการหายไปของหมู่ไฮดรอกซิลภายหลังการดัดแปรเป็นการยืนยันการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และ MTCS

องค์ประกอบทางเคมีของพื้นผิวฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าสเปกตรัมในภาพรวม (survey spectra) ของฟิล์มยางปรากฏสัญญาณของธาตุทั้งหมด 4 ชนิด ได้แก่ คาร์บอน (C1s) ออกซิเจน (O1s) ซิลิกอน (Si2p) และซัลเฟอร์ (S2p) ซึ่งแสดงถึงการมีอยู่ของพอลิซิลอกเซนในโครงสร้างของฟิล์มยางที่ถูกรักษาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ นอกจากนี้ยังพบพลังงานยึดเหนี่ยวของพันธะ C-Si, C-C, C-O และ Si-O-Si ที่แสดงถึงองค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างของพอลิซิลอกเซนในฟิล์ม VNR-OH-MTCS

### 5.1.2 การวิเคราะห์ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยางที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง

ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมฟิล์มยางที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูงในงานวิจัยนี้จะพิจารณาจากค่าความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยาง การทดสอบพบว่าฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH มีค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ  $97.3^\circ$  และ  $63.5^\circ$  ตามลำดับ เป็นผลมาจากภายในโครงสร้างของฟิล์มยาง VNR-OH มีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำ และเมื่อนำฟิล์มยาง VNR-OH มากราฟต์ด้วย 3.70% โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดต่างๆ ได้แก่ MTCS, MTMS, HDTMS และ MPS มีมุมสัมผัสหยดน้ำเพิ่มขึ้นเท่ากับ  $149^\circ$ ,  $105^\circ$ ,  $109^\circ$  และ  $99.3^\circ$  ตามลำดับ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิด MTCS มาใช้ในการดัดแปรพื้นผิวของฟิล์มยางธรรมชาติ

การศึกษาผลของปริมาณน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง พบว่าค่ามุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยางทั้งหมดที่เตรียมได้จากการหยดน้ำความบริสุทธิ์สูงที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MTCS/น้ำ เท่ากับ 1/1 – 1/5 มีค่าใกล้เคียงกัน (ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ  $155^\circ$ ) ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่าง MTCS และน้ำเป็นปฏิกิริยาที่ MTCS 1 โมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำ 3 โมล แสดงให้เห็นว่าการเติมน้ำที่อัตราส่วน 1/1 โดยน้ำหนักของ MTCS/น้ำ เป็นปริมาณน้ำที่มากพอแล้วในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ MTCS จนหมด

การศึกษาผลของหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH และความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ออร์กาโนซิลิกอนต่อมุมสัมผัสหยดน้ำ พบว่าฟิล์มยาง VNR ที่กราฟต์โดยตรงด้วย 1-5% โดย น้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน (VNR-MTCS) มีมุมสัมผัสหยดน้ำเท่ากับ 118-120° ซึ่ง ค่ามุมสัมผัสเหล่านี้มีค่าน้อยกว่ามุมสัมผัสของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมได้ในทุกๆ ความเข้มข้นของ MTCS และมุมสัมผัสหยดน้ำของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่าสูงสุดเท่ากับ 155° เมื่อความเข้มข้นของ MTCS เท่ากับ 2% โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้าง ของฟิล์มยาง VNR-OH เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำหน้าที่ในการทำปฏิกิริยากับ MTCS ทำให้พื้นผิวของ ฟิล์มยางมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ MTCS (3-5% โดย น้ำหนัก) ความไม่ชอบน้ำของฟิล์มยางมีค่าลดลง (152-144°) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความเข้มข้นของ MTCS เท่ากับ 2% โดยน้ำหนักในการเตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำยิ่งยวด

### 5.1.3 การวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวและสมบัติเชิงกลพลวัตของฟิล์มยางที่มีสภาพ ไม่ชอบน้ำสูง

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มยางถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ AFM โดยฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH มีค่าความขรุขระของพื้นผิวเท่ากับ 507 และ 628 นาโนเมตร ตามลำดับ และฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจาก 1% และ 2% โดยน้ำหนักของ MTCS มี ค่าความขรุขระของพื้นผิวเพิ่มสูงขึ้นเป็น 1,501 และ 1,890 นาโนเมตร ตามลำดับ จากผลของ โครงสร้างลำดับชั้น (microstructure) ของพอลิไซลอกเซนบนพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นแท่งเชื่อม ขนาดเล็กช่วยเพิ่มความขรุขระและความไม่ชอบน้ำของพื้นผิว แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเพิ่ม ความเข้มข้นของ MTCS ในปฏิกิริยาการกราฟต์ (3-5% โดยน้ำหนักของ MTCS) ทำให้เกิดการ สะสมของพอลิไซลอกเซนอิสระบนพื้นผิวของฟิล์มยางที่เตรียมได้ ส่งผลให้พื้นผิวของฟิล์มตลอดทั้ง แผ่นมีลักษณะเป็นเนินและหลุมขนาดใหญ่ ค่าความขรุขระของฟิล์มยางจึงสูงขึ้นอย่างมากจนเกิน ขีดจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AFM สอดคล้องกับภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ที่แสดงให้เห็นว่าพอลิไซลอกเซนบนพื้นผิวฟิล์มยางมีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน ส่งผลให้โครงสร้างลำดับชั้นที่ ช่วยในการพองหยดน้ำที่มาสัมผัสกับพื้นผิวมีปริมาณลดลง ค่ามุมสัมผัสหยดน้ำจึงค่อยๆ ลดลง

สมบัติเชิงกลพลวัตของแผ่นฟิล์ม VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ถูกวิเคราะห์ด้วย เทคนิค DMA พบว่ามอดูลัสสะสมของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่ามากกว่าฟิล์มยาง VNR และ

VNR-OH อย่างมากซึ่งเป็นผลมาจากร่างโครงสร้างซิลิกาว่างแหของพอลิไซลอคเซนช่วยเพิ่มความความแข็งแรงแรง (stiffness) ของฟิล์มยาง และทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ของยางจะถูกจำกัดการเคลื่อนไหว (chain mobility) ทำให้ฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีค่า  $\tan \delta$  น้อยที่สุด

#### 5.1.4 การประยุกต์ใช้ฟิล์มยางที่มีสภาพไม่ชอบน้ำสูง

การทดสอบสมบัติในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นฟิล์มยาง NR, VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS พบว่าฟิล์มยาง NR ไม่มีสมบัติในการยับยั้งแบคทีเรียแกรมลบ (*Escherichia coli*) ในขณะที่แบคทีเรียแกรมลบทั้งหมดบนพื้นผิวของฟิล์มยาง VNR, VNR-OH และ VNR-OH-MTCS ถูกยับยั้งการเจริญเติบโตและตายทั้งหมด ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติที่มีการเติมสารประกอบของโลหะซิงค์ (Zn)

ความสามารถในการแยกน้ำมันและน้ำของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ถูกวิเคราะห์และเปรียบเทียบกับฟิล์มยาง VNR พบว่าประสิทธิภาพในการกรองของฟิล์มยาง VNR มีค่าเท่ากับ 75.88% ในขณะที่ฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีประสิทธิภาพในการกรองเพิ่มสูงถึง 98.61% และความสามารถในการดูดซับน้ำมันของฟิล์มยาง VNR มีค่าน้อยกว่าฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS เนื่องจากพอลิไซลอคเซนสารประกอบที่มีสมบัติชอบน้ำมัน (oleophilic) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ทำให้พื้นผิวของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS มีความจำเพาะน้ำมันมากขึ้น ยอมให้น้ำมันผ่านได้ดี และกันน้ำ

มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษากระบวนการหรือเครื่องมืออื่นๆ ที่สามารถใช้เตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำสูงให้มีขนาดของชิ้นงานใหญ่ขึ้นได้

5.2.2 ควรศึกษาการเตรียมฟิล์มยางไม่ชอบน้ำสูงด้วยมอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอนชนิดอื่นที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่มีขั้วเพื่อให้ยางธรรมชาติสามารถคงสภาพอยู่ได้ในปฏิกิริยาการกราฟต์ โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY



## ภาคผนวก ก

## สมบัติของยางและมอโนเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน

ตารางที่ ก. 1 สมบัติและองค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex)

สมบัติ/องค์ประกอบ	ค่า
ปริมาณของแข็งรวม (total solid content, TSC) (%)	61.5
ปริมาณเนื้อยางแห้ง (dried rubber content, DRC) (%)	60.0
ปริมาณส่วนที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber solid content) (%)	2.00
ปริมาณแอมโมเนีย (ammonia content) (%)	0.60
ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH)	10.5
ค่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH number) (%)	1.00
ค่ากรดไขมันที่ระเหยได้ (volatile fatty acid number)	0.20
เสถียรภาพต่อการปั่น (mechanical stability) (วินาที)	650
ยางจับก้อน (coagulum)	0.10
ตะกอน (sludge)	0.10

ตารางที่ ก. 2 สมบัติของเมทิลไตรคลอโรไซเลน (MTCs)

สมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล (molecular weight) (g/mol)	149.5
จุดเดือด (boiling point) (°C)	66
จุดหลอมเหลว (melting point) (°C)	-77
ความหนาแน่น (density) (g/cm <sup>3</sup> )	1.27
จุดวาบไฟ (flash point) (°C)	8
อุณหภูมิติดไฟได้เอง (auto-ignition temperature) (°C)	490

ตารางที่ ก. 3 สมบัติของเมทิลไตรเมทอกซีไซเลน (MTMS)

สมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล (molecular weight) (g/mol)	136.2
จุดเดือด (boiling point) (°C)	102.5
จุดหลอมเหลว (melting point) (°C)	-78
ความหนาแน่น (density) (g/cm <sup>3</sup> )	0.95
จุดวาบไฟ (flash point) (°C)	8
อุณหภูมิติดไฟได้เอง (auto-ignition temperature) (°C)	255

ตารางที่ ก. 4 สมบัติของเฮกซะเดซิลไตรเมทอกซีไซเลน (HDTMS)

สมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล (molecular weight) (g/mol)	346.6
จุดเดือด (boiling point) (°C)	275.2
จุดหลอมเหลว (melting point) (°C)	-1
ความหนาแน่น (density) (g/cm <sup>3</sup> )	0.87
จุดวาบไฟ (flash point) (°C)	175

ตารางที่ ก. 5 สมบัติของ 3-(ไตรเมทอกซีซิลิล)โพรพิล-เมทาคริเลท (MPS)

สมบัติ	ค่า
มวลโมเลกุล (molecular weight) (g/mol)	248.3
จุดเดือด (boiling point) (°C)	190
จุดหลอมเหลว (melting point) (°C)	< -50
ความหนาแน่น (density) (g/cm <sup>3</sup> )	1.04
จุดวาบไฟ (flash point) (°C)	100
อุณหภูมิติดไฟได้เอง (auto-ignition temperature) (°C)	265

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณ

#### ข.1 การคำนวณปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH

ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลสามารถคำนวณได้จาก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH ดังแสดงในรูปที่ ข.1 โดยคำนวณหาปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (mol%) ตามสมการด้านล่างซึ่งดัดแปลงจากการวิจัยของ Ha และคณะ [52]:

$$C_{(\text{hydroxyl})} = \frac{I_{3.35}}{I_{5.12} + I_{3.35} + (I_{1.25}/2)} \times 100$$

โดย C คือ ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในฟิล์มยาง VNR-OH (mol%)

$I_{5.12}$  คือ พื้นที่ใต้สัญญาณของโอลิฟินิกโปรตอน (olefinic proton) ที่ตำแหน่ง 5.12 ppm [59]

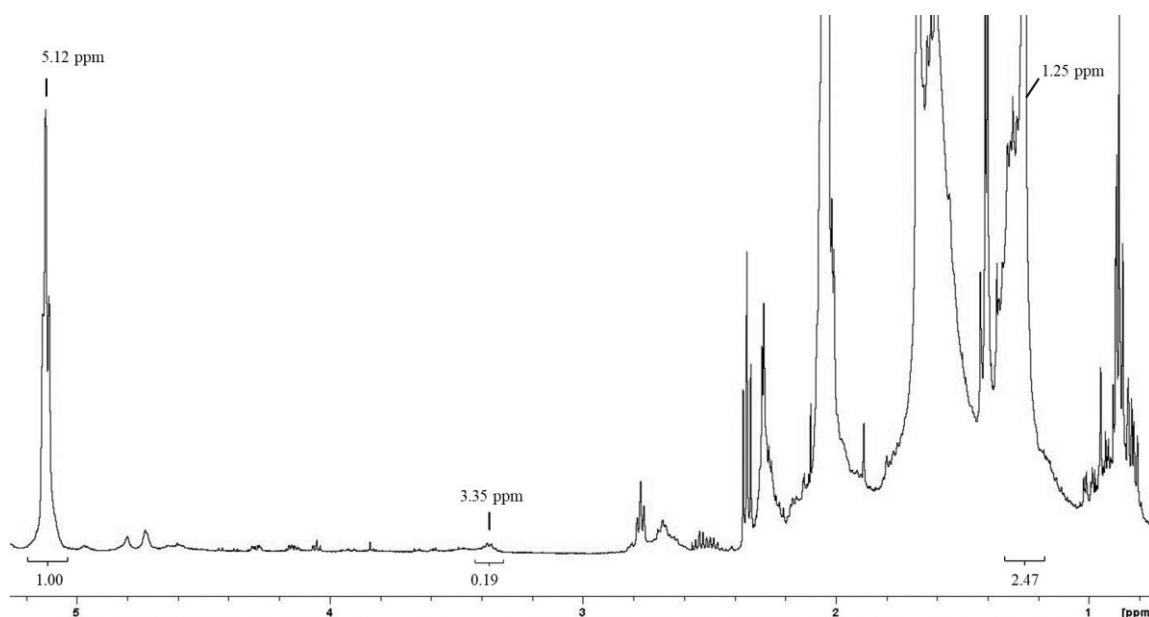
$I_{3.35}$  คือ พื้นที่ใต้สัญญาณของเมทไธนโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิล (methine proton adjacent to hydroxyl groups,  $-\text{CH-OH}$ ) ที่ตำแหน่ง 3.35 ppm [19]

$I_{1.25}$  คือ พื้นที่ใต้สัญญาณของเมทิลีนโปรตอน (methylene proton) ที่ตำแหน่ง 1.25 ppm [52]

ตัวอย่างการคำนวณ:  $I_{5.12} = 1.00$ ,  $I_{3.35} = 0.19$  และ  $I_{1.25} = 2.47$  (ฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง)

$$C_{(\text{hydroxyl})} = \frac{0.19}{1.00 + 0.19 + (2.47/2)} \times 100$$

$$C_{(\text{hydroxyl})} = 7.83 \text{ mol\%}$$



รูปที่ ข.1  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง

## ข.2 การคำนวณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของฟิล์มยาง VNR-OH

ความหนาแน่นเชื่อมขวางของฟิล์มยาง VNR-OH วิเคราะห์โดยการแช่แผ่นฟิล์ม VNR-OH ในโทลูอีน (toluene) เป็นเวลา 7 วัน และนำฟิล์มยาง VNR-OH มาชั่งน้ำหนักทันที ( $A_1$ ) จากนั้นนำฟิล์มยางไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นาน 48 ชั่วโมง ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักอีกครั้ง ( $A_2$ ) และคำนวณหาสัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่บวมตัว (volume fraction of film in the swollen mass,  $V_r$ ) และความหนาแน่นเชื่อมขวาง (crosslink density,  $S$ ) จากสมการของฟลอรี-เรเนอร์ (Flory-Rehner equation) [60, 61]:

$$V_r = \frac{\left(\frac{A_2}{\rho_r}\right)}{\left(\frac{A_2}{\rho_r}\right) + \left(\frac{A_1 - A_2}{\rho_s}\right)}$$

$$S \text{ (mol/cm}^3\text{)} = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V_s(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2})}$$

โดย  $\rho_r$  คือ ความหนาแน่นของฟิล์มยาง

$\rho_s$  คือ ความหนาแน่นของโพลูอิน (0.862 กรัม/เซนติเมตร<sup>3</sup>) [61]

$V_s$  คือ ปริมาตรต่อโมลของโพลูอิน (106 เซนติเมตร<sup>3</sup>/โมล) [60]

$\chi$  คือ ค่าพารามิเตอร์ของแรงที่กระทำกันระหว่างยางกับตัวทำละลาย (Flory-Huggins polymer-solvent interaction term) (โพลูอิน = 0.39) [60]

ตัวอย่างการคำนวณ: ฟิล์มยาง VNR-OH ที่เตรียมจากการแช่ในสารละลาย 75% โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก นาน 1 ชั่วโมง (ขนาดฟิล์ม  $1.0 \times 1.0 \times 0.06$  เซนติเมตร<sup>3</sup>)

น้ำหนักของฟิล์มยางก่อนแช่ = 0.0657 กรัม

น้ำหนักของฟิล์มยางหลังแช่ทันที = 0.5968 กรัม

น้ำหนักของฟิล์มยางหลังแช่และอบแห้ง = 0.0611 กรัม

การคำนวณความหนาแน่นของฟิล์มยาง ( $\rho_r$ )

$$\begin{aligned}\rho_r &= 0.0657 / (1.0 \times 1.0 \times 0.06) \\ &= 1.095 \text{ กรัม/เซนติเมตร}^3\end{aligned}$$

การคำนวณสัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่บวมตัว ( $V_r$ )

$$\begin{aligned}V_r &= \frac{\left(\frac{0.0611}{1.095}\right)}{\left(\frac{0.0611}{1.095}\right) + \left(\frac{0.5968 - 0.0611}{0.862}\right)} \\ &= 0.0824\end{aligned}$$

การคำนวณความหนาแน่นเชื่อมขวาง (S)

$$\begin{aligned}S &= \frac{-[\ln(1 - 0.0824) + 0.0824 + (0.39 \times 0.0824^2)]}{106 \times (0.0824^{1/3} - \frac{0.0824}{2})} \\ &= 22.6 \text{ ไมโครโมล/เซนติเมตร}^3\end{aligned}$$

### ข.3 การคำนวณประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์และการใช้ไปของ MTCS

ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ (degree of grafting, %DG) [62] และเปอร์เซ็นต์การใช้ไปของ MTCS มอนอเมอร์ออร์กาโนซิลิกอน (%MTCS utilization) ของฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากกราฟต์ด้วย MTCS ที่ความเข้มข้นต่างๆ (1-5% โดยน้ำหนัก) คำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$DG (\%) = \frac{F_2 - F_1}{F_1} \times 100$$

$$MTCS \text{ utilization } (\%) = \frac{F_2 - F_1}{\text{Weight of MTCS in hexane solution}} \times 100$$

โดย  $F_1$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยาง VNR-OH ก่อนการกราฟต์ (กรัม)

$F_2$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยาง VNR-OH หลังการกราฟต์ (กรัม)

การคำนวณน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน

ในทุกการทดลองจะคงที่น้ำหนักของตัวทำละลายเฮกเซนที่ 33 กรัม ดังนั้นน้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซนสามารถคำนวณได้ดังแสดงในตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข. 1 น้ำหนักของ MTCS ในสารละลายเฮกเซน

ความเข้มข้นของ MTCS (% โดยน้ำหนัก)	น้ำหนักของเฮกเซน (กรัม)	น้ำหนักของ MTCS ในสารละลาย (กรัม)
1%	33	0.33
2%	33	0.67
3%	33	1.02
3.7%	33	1.27
5%	33	1.74

ตัวอย่างการคำนวณ: फिल्मยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากกราฟต์ด้วย 1% โดยน้ำหนัก MTCS ในสารละลายเฮกเซน

น้ำหนักของฟิล์มยางก่อนกราฟต์	=	0.2663	กรัม
น้ำหนักของฟิล์มยางหลังกราฟต์	=	0.2762	กรัม
น้ำหนักของ MTCS ในสารละลาย	=	0.33	กรัม

การคำนวณประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ (%DG)

$$\begin{aligned} \text{DG (\%)} &= \frac{0.2762 - 0.2663}{0.2663} \times 100 \\ &= 3.72\% \end{aligned}$$

การคำนวณเปอร์เซ็นต์การใช้ไปของ MTCS (%MTCS utilization)

$$\begin{aligned} \text{MTCS utilization (\%)} &= \frac{0.2762 - 0.2663}{0.33} \times 100 \\ &= 3.00\% \end{aligned}$$

#### ข.4 การคำนวณประสิทธิภาพการกรองและความสามารถในการดูดซึมน้ำมัน

ประสิทธิภาพการกรอง (separation efficiency,  $\eta$ ) และความสามารถในการดูดซึม (absorption capacity,  $k$ ) ของฟิล์มยาง VNR และ VNR-OH-MTCS ในการกรองแยกน้ำมันและน้ำ สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\eta (\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100$$

$$k = \frac{M_1 - M_0}{M_0}$$

โดย  $W_0$  คือ น้ำหนักน้ำในสารผสมก่อนกรอง (กรัม)

$W_1$  คือ น้ำหนักน้ำในกรวยแยกหลังกรอง (กรัม)

$M_0$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยางก่อนกรอง (กรัม)

$M_1$  คือ น้ำหนักของฟิล์มยางหลังกรอง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณ: ฟิล์มยาง VNR-OH-MTCS ที่เตรียมจากกราฟต์ด้วย 2% โดยน้ำหนัก MTCS ใน  
สารละลายเฮกเซน

น้ำหนักของน้ำก่อนกรอง = 9.5330 กรัม

น้ำหนักของน้ำหลังกรอง = 9.3982 กรัม

น้ำหนักของฟิล์มยางก่อนกรอง = 0.2765 กรัม

น้ำหนักของฟิล์มยางหลังกรอง = 0.5868 กรัม

การคำนวณประสิทธิภาพการกรอง ( $\eta$ )

$$\eta = \frac{9.3982}{9.5330} \times 100$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 98.6%

CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณความสามารถในการดูดซึม (k)

$$k = \frac{0.5868 - 0.2765}{0.2765}$$

= 1.12 กรัมของน้ำมัน/กรัมของฟิล์มยาง





ตารางที่ ค. 1 ข้อมูลดิบของมุมมองสัมพัทธ์ของพื้นที่สัมพัทธ์ที่เตรียมได้

มุมมองสัมพัทธ์ของพื้นที่สัมพัทธ์ (WCA)										
VNR	VNR-OH	VNR-OH-MTMS*	VNR-OH-HTDMS	VNR-OH-MPS	VNR-OH-MTCS**					
					1%	2%	3%	3.7%	5%	
					MTCS	MTCS	MTCS	MTCS	MTCS	MTCS
จุดที่ 1	95.6	62.7	105	107	98.0	144	152	155	149	144
จุดที่ 2	98.5	63.1	104	107	97.7	142	158	154	154	144
จุดที่ 3	98.3	63.4	105	107	100	145	151	151	145	145
จุดที่ 4	99.8	64.8	104	108	99.2	143	159	152	146	144
จุดที่ 5	95.5	63.6	108	113	101	145	156	151	143	144
ค่าเฉลี่ย	97.3	63.5	105	109	99.3	144	155	152	149	144
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	1.85	0.80	1.62	3.78	1.52	1.24	3.64	1.74	3.92	0.57

\* พื้นที่สัมพัทธ์ VNR-OH-MTMS, VNR-OH-HTDMS และ VNR-OH-MPS เตรียมจากออร์กาโนซิลิกอนมอนอเมอร์ความเข้มข้น 3.70% โดยน้ำหนัก

\*\* ความเข้มข้นของ MTCS (%โดยน้ำหนัก) ในสารละลายไฮเอกเซน

## บรรณานุกรม

- [1] P. Chooprayoon, P. Boochathum, Self-crosslinkable hydroxylated natural rubber/carboxymethyl starch blend and its properties, *Journal of Applied Polymer Science* 136(13) (2019).
- [2] K.J.A.J.o.A. Verico, Development, Economic cooperation in natural rubber: the impacts on natural rubber's world supply and Indonesia's economy, 10(1362-2016-107718) (2013) 75-93.
- [3] H.Y. Umar, D.Y. Giroh, N.B. Agbonkolor, C.S. Mesike, An Overview of World Natural Rubber Production and Consumption: An Implication for Economic Empowerment and Poverty Alleviation in Nigeria, *Journal of Human Ecology* 33(1) (2017) 53-59.
- [4] อ. กัณธิดา, พ. ปันธิยะ, ท. จันทร์แรง, การเสริมสร้างคุณภาพชีวิตของผู้สูงอายุเชิงพุทธบูรณาการ, 6(10) (2019) 5362-5380.
- [5] T. Phaechamud, P. Issarayungyuen, W. Pichayakorn, Gentamicin sulfate-loaded porous natural rubber films for wound dressing, *Int J Biol Macromol* 85 (2016) 634-44.
- [6] P. Wang, K. Tan, C. Ho, M. Khew, E.J.E.p.j. Kang, Surface modification of natural rubber latex films by graft copolymerization, 36(7) (2000) 1323-1331.
- [7] J.N. Wang, Y.L. Zhang, Y. Liu, W. Zheng, L.P. Lee, H.B. Sun, Recent developments in superhydrophobic graphene and graphene-related materials: from preparation to potential applications, *Nanoscale* 7(16) (2015) 7101-14.
- [8] S.R.H. Abadi, M.R. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, T. Mohammadi, Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater, *Desalination* 265(1-3) (2011) 222-228.
- [9] G. Kwon, A.K. Kota, Y. Li, A. Sohani, J.M. Mabry, A. Tuteja, On-Demand Separation of Oil-Water Mixtures, *Advanced Materials* 24(27) (2012) 3666-3671.

- [10] J. Saengkaew, D. Le, C. Samart, H. Sawada, M. Nishida, N. Chanlek, S. Kongparakul, S. Kiatkamjornwong, Superhydrophobic coating from fluoroalkylsilane modified natural rubber encapsulated SiO<sub>2</sub> composites for self-driven oil/water separation, *Applied Surface Science* 462 (2018) 164-174.
- [11] J. Tao, B. Tang, P. Li, D. He, L. Liao, Z. Peng, X. Wang, Natural rubber particle modified fabrics with catalytic activity and hydrophobicity, *Composites Science and Technology* 162 (2018) 123-130.
- [12] D.J.C. Gomes, N.C. de Souza, J.R. Silva, Using a monocular optical microscope to assemble a wetting contact angle analyser, *Measurement* 46(9) (2013) 3623-3627.
- [13] Q. Li, Y. Yan, M. Yu, B. Song, S. Shi, Y. Gong, Synthesis of polymeric fluorinated sol-gel precursor for fabrication of superhydrophobic coating, *Applied Surface Science* 367 (2016) 101-108.
- [14] K. Shen, M. Yu, Q. Li, W. Sun, X. Zhang, M. Quan, Z. Liu, S. Shi, Y. Gong, Synthesis of a fluorine-free polymeric water-repellent agent for creation of superhydrophobic fabrics, *Applied Surface Science* 426 (2017) 694-703.
- [15] V.K. Wimalasiri, H.U. Weerathunga, N. Kottegoda, V. Karunaratne, Silica Based Superhydrophobic Nanocoatings for Natural Rubber Surfaces, *Journal of Nanomaterials* 2017 (2017) 1-14.
- [16] S. Ozbay, H.Y. Erbil, Superhydrophobic and oleophobic surfaces obtained by graft copolymerization of perfluoroalkyl ethyl acrylate onto SBR rubber, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 481 (2015) 537-546.
- [17] Y. Ye, C. Zhang, M. Tian, Z. Du, J. Mi, Macroscopic and Microscopic Analyses of Hydrophobic Modification of Rubbers with Silica Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 119(36) (2015) 20957-20966.

- [18] H. Liu, Y. Kang, Superhydrophobic and superoleophilic modified EPDM foam rubber fabricated by a facile approach for oil/water separation, *Applied Surface Science* 451 (2018) 223-231.
- [19] H.M. Rasid, N.H.A. Azhar, S.F.M. Yusoff, Physicochemical properties of liquid natural rubber bearing fluoro groups for hydrophobic surfaces, *Journal of Polymer Research* 24(7) (2017).
- [20] C. Zhang, C. Man, Y. Pan, W. Wang, L. Jiang, Y. Dan, Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate), *Polymer International* 60(10) (2011) 1548-1555.
- [21] P. Lertloypanyachai, S. Thongsang, Improving the mechanical properties of rubber floor tiles by rock powder particle as filler in natural rubber, *Materials Today: Proceedings* 5(7) (2018) 14907-14911.
- [22] P. Saramolee, N. Lopattananon, K. Sahakaro, Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly(methyl methacrylate) and epoxide groups, *European Polymer Journal* 56 (2014) 1-10.
- [23] Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K.J.L. Hashimoto, Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets, 18(15) (2002) 5818-5822.
- [24] J. Genzer, K. Efimenko, Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review, *Biofouling* 22(5-6) (2006) 339-60.
- [25] B. He, N.A. Patankar, J.J.L. Lee, Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces, 19(12) (2003) 4999-5003.
- [26] A.J.L. Marmur, Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be?, 19(20) (2003) 8343-8348.

- [27] X. Zhu, Z. Zhang, Y. Song, J. Yan, Y. Wang, G. Ren, A waterproofing textile with robust superhydrophobicity in either air or oil surroundings, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71 (2017) 421-425.
- [28] K. Koch, B. Bhushan, Y.C. Jung, W. Barthlott, Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion, *Soft Matter* 5(7) (2009).
- [29] C. Zeng, H. Wang, H. Zhou, T. Lin, Self-cleaning, superhydrophobic cotton fabrics with excellent washing durability, solvent resistance and chemical stability prepared from an SU-8 derived surface coating, *RSC Advances* 5(75) (2015) 61044-61050.
- [30] M. Wen, L. Wang, M. Zhang, L. Jiang, Y. Zheng, Antifogging and icing-delay properties of composite micro- and nanostructured surfaces, *ACS Appl Mater Interfaces* 6(6) (2014) 3963-8.
- [31] A.C. de Leon, R.B. Pernites, R.C. Advincula, Superhydrophobic colloiddally textured polythiophene film as superior anticorrosion coating, *ACS Appl Mater Interfaces* 4(6) (2012) 3169-76.
- [32] G.J. Dunderdale, M.W. England, C. Urata, A. Hozumi, Polymer Brush Surfaces Showing Superhydrophobicity and Air-Bubble Repellency in a Variety of Organic Liquids, *ACS Appl Mater Interfaces* 7(22) (2015) 12220-9.
- [33] Y. Lei, Q. Wang, J. Huo, Fabrication of durable superhydrophobic coatings with hierarchical structure on inorganic radome materials, *Ceramics International* 40(7) (2014) 10907-10914.
- [34] M. Song, J. Ju, S. Luo, Y. Han, Z. Dong, Y. Wang, Z. Gu, L. Zhang, R. Hao, L. Jiang, Controlling liquid splash on superhydrophobic surfaces by a vesicle surfactant, *Sci Adv* 3(3) (2017) e1602188.

- [35] T. Wang, L. Chang, S. Yang, Y. Jia, C. Wong, Hydrophobic properties of biomorphic carbon surfaces prepared by sintering lotus leaves, *Ceramics International* 39(7) (2013) 8165-8172.
- [36] A.V. Rao, S.S. Latthe, S.A. Mahadik, C. Kappenstein, Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate, *Applied Surface Science* 257(13) (2011) 5772-5776.
- [37] A. Accardo, V. Shalabaeva, E. Di Cola, M. Burghammer, R. Krahne, C. Riekkel, S. Dante, Superhydrophobic Surfaces Boost Fibril Self-Assembly of Amyloid beta Peptides, *ACS Appl Mater Interfaces* 7(37) (2015) 20875-84.
- [38] M. Ma, Y. Mao, M. Gupta, K.K. Gleason, G.C.J.M. Rutledge, Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition, 38(23) (2005) 9742-9748.
- [39] Y. Lu, J. Song, X. Liu, W. Xu, Y. Xing, Z. Wei, Preparation of Superoleophobic and Superhydrophobic Titanium Surfaces via an Environmentally Friendly Electrochemical Etching Method, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(1) (2012) 102-109.
- [40] I. Woodward, W. Schofield, V. Roucoules, J.J.L. Badyal, Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films, 19(8) (2003) 3432-3438.
- [41] Q. Zhu, Y. Chu, Z. Wang, N. Chen, L. Lin, F. Liu, Q. Pan, Robust superhydrophobic polyurethane sponge as a highly reusable oil-absorption material, *Journal of Materials Chemistry A* 1(17) (2013).
- [42] G.Y. Bae, B.G. Min, Y.G. Jeong, S.C. Lee, J.H. Jang, G.H. Koo, Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent, *J Colloid Interface Sci* 337(1) (2009) 170-5.

- [43] B. Balu, V. Breedveld, D.W.J.L. Hess, Fabrication of “roll-off” and “sticky” superhydrophobic cellulose surfaces via plasma processing, 24(9) (2008) 4785-4790.
- [44] C. Quan, O. Werner, L. Wågberg, C. Turner, Generation of superhydrophobic paper surfaces by a rapidly expanding supercritical carbon dioxide–alkyl ketene dimer solution, *The Journal of Supercritical Fluids* 49(1) (2009) 117-124.
- [45] G. Wen, Z. Guo, Nonflammable superhydrophobic paper with biomimetic layered structure exhibiting boiling-water resistance and repairable properties for emulsion separation, *Journal of Materials Chemistry A* 6(16) (2018) 7042-7052.
- [46] I. Karapanagiotis, D. Grosu, D. Aslanidou, K.E. Aifantis, Facile Method to Prepare Superhydrophobic and Water Repellent Cellulosic Paper, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015) 1-9.
- [47] H. Ogihara, J. Xie, J. Okagaki, T. Saji, Simple method for preparing superhydrophobic paper: spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency, *Langmuir* 28(10) (2012) 4605-8.
- [48] sponge (tool), 2020. [https://en.wikipedia.org/wiki/Sponge\\_\(tool\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Sponge_(tool)). (Accessed 10 April 2020).
- [49] ศ. พัฒนาวณิชชัย, ผลิตภัณฑ์โฟมยาง, 2020. <http://www.mahidolrubber.org/>.
- [50] V.H. Pham, J.H. Dickerson, Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials, *ACS Appl Mater Interfaces* 6(16) (2014) 14181-8.
- [51] H. Liu, Q. Wang, L. Wei, H. Yu, Surface modification of natural rubber latex films by hydroxyethyl methacrylate, *Polymer Science Series B* 57(6) (2015) 623-630.
- [52] N.T. Ha, K. Shiobara, Y. Yamamoto, L. Fukuhara, P.T. Nghia, S. Kawahara, Preparation and characterization of hydrogenated natural rubber with hydroxyl groups, *Polymers for Advanced Technologies* 26(12) (2015) 1504-1511.



- [53] H.J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, W. Barthlott, Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf, *Beilstein J Nanotechnol* 2 (2011) 152-61.
- [54] S. Yun, H. Luo, Y. Gao, Superhydrophobic silica aerogel microspheres from methyltrimethoxysilane: rapid synthesis via ambient pressure drying and excellent absorption properties, *RSC Adv.* 4(9) (2014) 4535-4542.
- [55] A. Baatti, F. Erchiqui, P. Bébin, F. Godard, D. Bussi eres, A two-step Sol-Gel method to synthesize a ladder polymethylsilsesquioxane nanoparticles, *Advanced Powder Technology* 28(3) (2017) 1038-1046.
- [56] R.G. Hill, Biomedical polymers, *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering* 2005, pp. 97-106.
- [57] A. Tiwari, A.K. Nema, C.K. Das, S.K. Nema, Thermal analysis of polysiloxanes, aromatic polyimide and their blends, *Thermochimica Acta* 417(1) (2004) 133-142.
- [58] ช. ลากพุลธนะอนันต์, การป้องกันปฏิกิริยาออกซิเดชันในถุงมือยางด้วยสารต้านออกซิเดชันชนิดฟีนอลิก, 2557. <http://www.mahidolrubber.org/>. (Accessed 8 April 2020).
- [59] K. Ongwongsakul, G.L. Rempel, S. Poompradub, N. Hinchiranan, Comparative behavior of in situ silica generation in saturated rubbers: EPDM and hydrogenated natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science* 134(17) (2017).
- [60] N. Hinchiranan, W. Lertweerasirikun, W. Poonsawad, G.L. Rempel, P. Prasassarakich, Cure characteristics and mechanical properties of hydrogenated natural rubber/natural rubber blends, *Journal of Applied Polymer Science* 111(6) (2009) 2813-2821.
- [61] P. Satraphan, A. Intasiri, V. Tangpasuthadol, S. Kiatkamjornwong, Effects of methyl methacrylate grafting and in situ silica particle formation on the morphology and

- mechanical properties of natural rubber composite films, *Polymers for Advanced Technologies* 20(5) (2009) 473-486.
- [62] N. Salamun, S. Triwahyono, A.A. Jalil, Z.A. Majid, Z. Ghazali, N.A.F. Othman, D. Prasetyoko, Surface modification of banana stem fibers via radiation induced grafting of poly(methacrylic acid) as an effective cation exchanger for Hg(ii), *RSC Advances* 6(41) (2016) 34411-34421.
- [63] M.R.J. Nepacina, J.R.F. Foronda, K.J.F. Haygood, R.S. Tan, G.C. Janairo, F.F. Co, R.O. Bagaforo, T.A. Narvaez, J.I.B. Janairo, Differentiation of Rubber Cup Coagulum Through Machine Learning, *Scientia Agriculturae Bohemica* 50(1) (2019) 51-55.
- [64] K. Siti Maznah, A. Baharin, I. Hanafi, M.E. Azhar, M.H. Mas Rosmal Hakim, Effect of acid treatment on extractable protein content, crosslink density and tensile properties of natural rubber latex films, *Polymer Testing* 27(7) (2008) 823-826.
- [65] K. Yimmut, K. Homchoo, N. Hinchiranan, Poly(butyl acrylate-co-fluorinated acrylate)-graft-natural rubber: Synthesis and application as compatibilizer for natural rubber/poly(butyl acrylate-co-fluorinated acrylate) films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 540 (2018) 11-22.
- [66] M. Ates, N. Uludag, F. Arican, Synthesis of 9H-carbazole-9-carbothioic methacrylic thioanhydride, *Electropolymerization, characterization and supercapacitor applications*, *Polymer Bulletin* 71(6) (2014) 1557-1573.
- [67] N. Hurduc, V. Sandu, C. Ibanescu, I. Nor, Synthesis and characterization of star and brush grafted polysiloxanes, obtained by atom transfer radical polymerization, *e-Polymers* 8(1) (2008).
- [68] N. Riehle, T. Götz, A. Kandelbauer, G.E.M. Tovar, G. Lorenz, Data on the synthesis and mechanical characterization of polysiloxane-based urea-elastomers prepared from amino-terminated polydimethylsiloxanes and polydimethyl-methyl-phenyl-siloxane-copolymers, *Data in Brief* 18 (2018) 1784-1794.

- [69] J. Zhang, X. Hu, J. Zhang, Y. Cui, C. Yuan, H. Ge, Y. Chen, W. Wu, Q. Xia, A fast thermal-curing nanoimprint resist based on cationic polymerizable epoxysiloxane, *Nanoscale Res Lett* 7(1) (2012) 380.
- [70] A. Hussain, J. Calabria-Holley, D. Schorr, Y. Jiang, M. Lawrence, P. Blanchet, Hydrophobicity of hemp shiv treated with sol-gel coatings, *Applied Surface Science* 434 (2018) 850-860.
- [71] M. Pantoja, B. Díaz-Benito, F. Velasco, J. Abenojar, J.C. del Real, Analysis of hydrolysis process of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminum alloy, *Applied Surface Science* 255(12) (2009) 6386-6390.
- [72] H.S. Kato, M. Kawai, K. Akagi, S. Tsuneyuki, Interaction of condensed water molecules with hydroxyl and hydrogen groups on Si(001), *Surface Science* 587(1-2) (2005) 34-40.
- [73] C. Hartmann-Thompson, *Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, Springer Science & Business Media 2011.
- [74] H. Mertaniemi, A. Laukkanen, J.-E. Teirfolk, O. Ikkala, R.H.A. Ras, Functionalized porous microparticles of nanofibrillated cellulose for biomimetic hierarchically structured superhydrophobic surfaces, *RSC Advances* 2(7) (2012).
- [75] J.V. Rojas, M. Toro-Gonzalez, M.C. Molina-Higgins, C.E. Castano, Facile radiolytic synthesis of ruthenium nanoparticles on graphene oxide and carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: B* 205 (2016) 28-35.
- [76] M.Y. Bashouti, Y. Paska, S.R. Puniredd, T. Stelzner, S. Christiansen, H. Haick, Silicon nanowires terminated with methyl functionalities exhibit stronger Si-C bonds than equivalent 2D surfaces, *Phys Chem Chem Phys* 11(20) (2009) 3845-8.

- [77] J. Zhao, W. Luo, L. Qi, L. Yuan, G. Huang, Y. Huang, X. Weng, The High-Temperature Resistance Properties of Polysiloxane/Al Coatings with Low Infrared Emissivity, *Coatings* 8(4) (2018).
- [78] S. Duo, Y. Chang, T. Liu, H. Zhang, Atomic Oxygen Erosion Resistance of Polysiloxane/POSS Hybrid Coatings on Kapton, *Physics Procedia* 50 (2013) 337-342.
- [79] E.H. Hernández, J.F.H. Gámez, L.F. Cepeda, E.J.C. Muñoz, F.S. Corral, S.G.S. Rosales, G.N. Velázquez, P.G. Morones, D.I.S. Martínez, Sulfuric acid treatment of ground tire rubber and its effect on the mechanical and thermal properties of polypropylene composites, *Journal of Applied Polymer Science* 134(21) (2017).
- [80] C.-W. Yao, D. Sebastian, I. Lian, Ö. Günaydin-Şen, R. Clarke, K. Clayton, C.-Y. Chen, K. Kharel, Y. Chen, Q. Li, Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Copper Surface in Corrosive NaCl Aqueous Solution, *Coatings* 8(2) (2018).
- [81] J. Datta, P. Parcheta, A comparative study on selective properties of Kraft lignin–natural rubber composites containing different plasticizers, *Iranian Polymer Journal* 26(6) (2017) 453-466.
- [82] W. Chonkaew, W. Minghvanish, U. Kungliean, N. Rochanawipart, W.J.J.o.n. Brostow, nanotechnology, Vulcanization characteristics and dynamic mechanical behavior of natural rubber reinforced with silane modified silica, 11(3) (2011) 2018-2024.
- [83] G. Sui, W.H. Zhong, X.P. Yang, Y.H. Yu, Curing kinetics and mechanical behavior of natural rubber reinforced with pretreated carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering: A* 485(1-2) (2008) 524-531.
- [84] P. Niltui, S. Kanking, N. Sombatsompop, E.J.K.R. Wimolmala, D. Journal, Dynamic Mechanical Analysis and Elastic Recovery Behavior of Carbon Black/NBR Co-reinforced with Precipitated Silica and Sillitin for Hydraulic Applications, 35(2) (2012) 143-156.

- [85] J.O. Oboh, J.O. Okafor, A.S. Kovo, A.S. Abdulrahman, Dynamic mechanical properties of crosslinked natural rubber composites reinforced with cellulosic nanoparticles, *Nigerian Journal of Technology* 37(3) (2018).
- [86] J.C. Gerdeen, R.A. Rorrer, *Engineering design with polymers and composites*, CRC Press 2011.
- [87] K. Abdul, A.J.J.A.P.S. Bhowmick, Effect of Filler on the Mechanical, Dynamic Mechanical and Ageing Properties of Binary and Ternary Blends of Acrylic Rubber, Fluorocarbon Rubber and Polyacrylate, 90(1) (2003) 278-86.
- [88] M. Răpă, P. Stoica, E. Tănase, E. Grosu, G.J.J.O.O. Vlad, A. Materials, Preparation of medical devices with antimicrobial properties, 15(7-8) (2013) 807-816.
- [89] B. Prakash, B. Veeregowda, G.J.C.s. Krishnappa, Biofilms: a survival strategy of bacteria, (2003) 1299-1307.
- [90] Y. Xie, Y. He, P.L. Irwin, T. Jin, X. Shi, Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni*, *Applied and Environmental Microbiology* 77(7) (2011) 2325-2331.
- [91] P. Niltui, S. Kanking, S. Techangamvong, E. Wimolmala, N. Sombatsompop, E. Wimolmala, Antibacterial Efficacy and Mechanical Properties of Silica Reinforced Natural Rubber (NR) with HPQM Based Neusilin, *Advanced Materials Research* 747 (2013) 451-454.
- [92] H.-T.L.J.J.M.S. Crystal, Wijmans et al.(1995)“The Solution-Diffusion Model: A Review.”, 107 (1995) 1-21.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	พัชรรุจี งามดี
วัน เดือน ปี เกิด	16 กุมภาพันธ์ 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนสาธิตวัดพระศรีมหาธาตุ มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนคร ในปีพุทธศักราช 2556 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในปีพุทธศักราช 2560 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2560