



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์และแฮลลอยไซต์นาโนทิวบ์ Nanocomposite of epoxidized natural rubber and halloysite nanotubes	
ชื่อนิสิต	นางสาวสิริญา โณบล โชติวงศ์พัฒน์	เลขประจำตัว 5933262823
ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	
ปีการศึกษา	2562	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์และแฮลโลยไซต์นาโนทิวบ์ Nanocomposite of epoxidized natural rubber and halloysite nanotubes	
ชื่อนิสิต	นางสาวสิริญาโนบล โชติวงศ์พัฒน์	เลขประจำตัว 5933262823
ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	
ปีการศึกษา	2562	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

เรื่อง

นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพอกไซด์และแฮลลอยไซต์นาโนทิวบ์
Nanocomposite of epoxidized natural rubber and halloysite nanotubes

เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตามระเบียบการศึกษาชั้นปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต

จัดทำโดย

นางสาวสิริญาโณบล โชติวงศ์พิพัฒน์ 5933262823

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ

อนุมัติโดย

A handwritten signature in blue ink, likely of the supervisor or advisor.

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ)

ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

การดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอิพ็อกซิเดชัน ให้มีหมู่อิพ็อกไซด์ระดับปานกลาง ประมาณร้อยละ 30 เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความต้านทานน้ำมันสูงกว่ายางธรรมชาติแต่ยังคงสามารถรักษา สภาพยืดหยุ่นไว้ได้ และใส่สารเสริมแรงเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยาง ซึ่งโดยทั่วไปนิยมใช้คาร์บอนแบล็ก เป็นสารเสริมแรง หากแต่ต้องใช้ปริมาณมากจึงจะแสดงประสิทธิภาพของการเสริมแรง ซึ่งทำให้เกิดปัญหาใน ขั้นตอนการผสมและการทำให้กระจายตัว สารเสริมแรงอาจเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนได้ ทำให้สมบัติเชิงกลไม่ได้รับการปรับปรุง ปัจจุบันนาโนเทคโนโลยีได้เข้ามามีบทบาทเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยการใส่สารเสริมแรงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนแม้เพียงปริมาณเล็กน้อย (ไม่เกินร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) มีผลปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยาง ให้ดีขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้แฮลรอยไซด์นาโนทิวบ์ ในปริมาณ 1–5 ส่วนโดยน้ำหนักต่อยางร้อยละ 10 ผลการทดลอง การเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อิพ็อกซิเดชันยางธรรมชาติด้วยกรด เปอร์ฟอร์มิกที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วย ไอโซพรีนเท่ากับ 0.75:0.75 ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และวัดสเปกตรัมของยางธรรมชาติ อิพ็อกซิไดซ์ด้วย FT-IR พบหมู่อิพ็อกไซด์ที่เลขคลื่น 875.69 และ 1,250 cm^{-1} และสามารถหาร้อยละโดย โมลอิพ็อกซิเดชันได้ประมาณ 30 อย่างไรก็ตามจากสถานการณ์เกิดการระบาดของไวรัสโควิด-19 ทำให้ไม่สามารถดำเนินงานวิจัยให้เสร็จสมบูรณ์ จึงไม่มีผลการใช้แฮลรอยไซด์นาโนทิวบ์ในการปรับปรุงสมบัติเชิงกล

จากการศึกษาข้อมูลการใช้แฮลรอยไซด์นาโนทิวบ์เป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติ คาดการณ์ได้ว่าการเติมแฮลรอยไซด์นาโนทิวบ์ในปริมาณที่เหมาะสมสามารถปรับปรุง สมบัติความทนแรงดึง มอดุลัส เสถียรภาพทางความร้อน และความต้านทานน้ำมันของทั้งยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ได้

Abstract

Modification of natural rubber by epoxidation process with a moderate level of approximately 30% epoxide group in order to obtain the product with higher oil resistance than natural rubber but still be able to maintain the elastic condition and addition of reinforcing agents are needed to improve the mechanical properties of rubber. Generally, carbon black is commonly used as a reinforcing substance but requires a large amount to show the effectiveness of reinforcement which causes problems in the mixing and distribution processes, it may occur the formation of agglomeration of reinforcing agents and the mechanical properties will not be improved. Nowadays, nanotechnology has played a significant role by adding a small amount of nano-sized reinforcing agents (not more than 10% by weight) resulting in improved mechanical properties. In this research, halloysite nanotubes will be used 1-5 parts by weight per hundred of rubbers. The result from the experiment, epoxidized natural rubber was prepared by '*in situ*' epoxidation of natural rubber by using performic acid resulted from the reaction between formic acid and hydrogen peroxide at the ratio by moles of isoprene 0.75:0.75 at 50°C for 4 hours and the spectrum of epoxidized natural rubber by FT-IR was found epoxidation group at wave number 875.69 and 1,250 cm^{-1} and the percentage by mole of epoxide group is approximately 30. However, according to the pandemic of the COVID-19, causing unable to complete the research, there is no experiment result of using the halloysite nanotubes to improve the properties of epoxidized natural rubber.

From the study of using halloysite nanotubes as a reinforcing filler in natural rubber, we can predict that adding the appropriated amount of halloysite nanotubes can improve modulus, tensile strength, thermal stability and oil resistance of both natural rubber and epoxidized natural rubber.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้เป็นเพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน ทั้งคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อในด้านเครื่องมือ วัสดุดิบ และสถานที่ ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความสนับสนุน ช่วยเหลือ แนะนำในการทำงานวิจัยจากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานต่างๆ ที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และรองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้โอกาสผู้วิจัยในการทำวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และคอยสนับสนุนในการจัดหาวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ ตลอดจนการดูแลเอาใจใส่
2. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์เครื่องมือแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือ อุปกรณ์ สารเคมี และห้องทดลองในงานวิจัยนี้
3. รุ่นพี่ เพื่อน และบุคลากรภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและให้คำปรึกษาจนงานวิจัยนี้ลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา และมารดา และเพื่อนที่คอยให้การสนับสนุน ให้กำลังใจในการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ถ่ายทอดความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า จนสามารถเขียน และสร้างสรรค์งานวิจัยเล่มนี้ได้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber)	3
2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex)	3
2.1.2 น้ำยางข้น (concentrated latex)	4
2.2 ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber; ENR)	5
2.2.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	7
2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	8
2.3 แสลอยไฮด์นาโนทิวบ์.....	9
2.3.1 สมบัติของแสลอยไฮด์นาโนทิวบ์.....	11
2.3.2 การใช้งาน.....	12
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	14
3.1 วัสดุดิบและสารเคมี.....	14
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	14
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	14
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน.....	15
3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมขึ้นทดสอบ.....	15
3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ.....	15

3.3	ขั้นตอนการทดลอง.....	16
3.3.1	การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซีเดชัน.....	16
3.3.2	พิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกซีเดชัน.....	17
3.3.2.1	เทคนิค FTIR.....	17
3.3.2.2	เทคนิค NMR.....	18
3.3.3	การเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์/แฮลรอยไซต์นาโนทิวบ์ด้วย กระบวนการผสมในภาวะเลเท็กซ์.....	18
3.3.4	การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่มด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์.....	19
3.4	การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของยางนาโนคอมพอสิต.....	21
3.4.1	สมบัติความทนแรงดึงและแรงฉีกขาด.....	21
3.4.2	สมบัติความแข็ง.....	22
3.4.3	เสถียรภาพทางความร้อน.....	22
3.4.4	สมบัติความต้านทานน้ำมัน.....	23
3.4.5	สัณฐานวิทยา.....	24
บทที่ 4	ผลการทดลอง.....	25
4.1	ผลการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซีเดชัน.....	25
4.1.1	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	25
4.1.2	การหาล้อยละโดยโมลอีพ็อกซีเดชันจากเทคนิค FT-IR.....	27
4.2	ผลการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไธซ์/แฮลรอยไซต์นาโนทิวบ์ด้วย กระบวนการผสมในภาวะเลเท็กซ์.....	27
4.3	การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของยางนาโนคอมพอสิต.....	27
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	28
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	28
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	28
	รายการอ้างอิง.....	29

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 น้ํายางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า.....	5
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์.....	8
ตารางที่ 2.3 ความทนน้ำมันของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและ ยางไนไตรล์.....	9
ตารางที่ 3.1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR).....	16
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน.....	19
ตารางที่ 3.2 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารประกอบยาง.....	20
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	26

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างเคมี ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน.....	3
รูปที่ 2.2 การผลิตน้ำยางข้นชนิด 60%.....	4
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ.....	5
รูปที่ 2.4 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันแบบเติมของยางธรรมชาติ.....	6
รูปที่ 2.5 การเกิดสารอนุพันธ์เตตระโอโดรฟูแรน.....	6
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา ‘อินซิฑู’ อีพอกซิเดชัน จาก peroxyacid.....	7
รูปที่ 2.7 สัณฐานวิทยาของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด.....	10
รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์.....	10
รูปที่ 3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์จากน้ำยางธรรมชาติ.....	17
รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	17
รูปที่ 3.3 เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์.....	18
รูปที่ 3.4 หม้ออบและรางที่ใช้หมุนกลึงหม้ออบ.....	19
รูปที่ 3.5 เครื่องผสมแบบปิด.....	20
รูปที่ 3.6 เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง.....	20
รูปที่ 3.7 รีโอมิเตอร์.....	21
รูปที่ 3.8 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล.....	22
รูปที่ 3.9 หัวกดสำหรับเครื่องดูโรมิเตอร์.....	22
รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน.....	23
รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	24
รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	24
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์.....	25
รูปที่ 4.2 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ ‘อินซิฑู’ อีพอกซิเดชัน.....	26

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของงานวิจัย

ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) เป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย ซึ่งเป็นประเทศผู้ผลิตและผู้ส่งออกยางธรรมชาติอันดับหนึ่งของโลก โดยการส่งออกยางธรรมชาติส่วนใหญ่อยู่ในรูปของผลผลิตที่ยังไม่ได้ผ่านการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ ได้แก่ น้ำยางข้น ยางแผ่นรมควัน และยางแท่ง เป็นต้น ซึ่งผลผลิตเหล่านี้ได้ถูกจำหน่ายในรูปแบบของสินค้าราคาต่ำ เพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยางล้อรถยนต์ ชิ้นส่วนรถยนต์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รองเท้า และถุงมือยาง เป็นต้น ดังนั้นงานวิจัยเพื่อพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติให้เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่างๆ จึงมีความสำคัญต่อการสร้างมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจภายในประเทศ อีกทั้งยังเป็นการช่วยส่งเสริมเกษตรกรผู้ปลูกยางให้มีรายได้เพิ่มขึ้น โดยจะสามารถเพิ่มการใช้งานของยางธรรมชาติ ลดการนำเข้ายางสังเคราะห์และผลิตภัณฑ์ยางสำเร็จรูปจากต่างประเทศอีกด้วย

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ความยืดหยุ่น การกระดอน และความทนการฉีกขาด เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติมีสมบัติบางประการที่ด้อยกว่ายางสังเคราะห์ เช่น เสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับแสงแดดและความร้อน ซึ่งมีผลทำให้ยางเปลี่ยนแปลงสภาพจากที่มีความยืดหยุ่นสูงเป็นแข็งกระด้าง อีกทั้งจะเกิดการบวมตัวเมื่อสัมผัสกับตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว และ น้ำมัน ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัวสูง โดยประกอบด้วยพันธะคู่คาร์บอนจำนวนมาก และความไม่มีขั้วของยางธรรมชาติ ซึ่งการแก้ไขปัญหาดังกล่าวอาจกระทำโดยการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการทางเคมีที่เหมาะสม เช่น การใส่หมู่ออกซิเรน (oxirane group) ที่ตำแหน่งพันธะคู่แบบสุ่มในโมเลกุลของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน (epoxidation) เพื่อเพิ่มสภาพขั้วและลดพันธะคู่ภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติ เกิดเป็นยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่างๆ กัน จากปฏิกิริยา ‘อินซิตู’ อีพอกซิเดชัน (*in situ* epoxidation) ในน้ำยางธรรมชาติกับเปอร์ออกไซด์ (peracid) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิกซึ่งเป็นสารเคมีที่หาได้ง่ายและมีราคาไม่แพง โดยยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีความคงทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ ความร้อน ตัวทำละลายอินทรีย์ และน้ำมันได้ดีกว่ายางธรรมชาติ ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลของยาง ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ถูกผลิตในเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 25 (ENR-25) และ 50 (ENR-50) อย่างไรก็ตาม การมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์จำนวนมากในโมเลกุลของยางจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีสมบัติความเป็นยางลดลง เช่น ความยืดหยุ่น และการกระดอนลดลง แต่ความแข็ง และความทนน้ำมันเพิ่มขึ้น

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ระดับปานกลาง (ร้อยละ 30-40) ทั้งนี้เพื่อนำไปใช้เตรียมนาโนคอมโพสิต (nanocomposite) ของยางด้วยแฮลโลยไซด์นาโนทิวบ์ (halloysite nanotubes, HNTs, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ซึ่งเป็นแร่ดินอะลูมิเนียมซิลิเกตชนิดหนึ่งที่มีขนาดอนุภาค

ระดับนาโนเมตร มีลักษณะอนุภาคเป็นท่อเช่นเดียวกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ (CNTs) แต่จะมีราคาถูกกว่ามาก ปัจจุบันได้ถูกนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในผลิตภัณฑ์ยางแทนการใช้สารเสริมแรงแบบดั้งเดิม เช่น คาร์บอนแบล็ก และซิลิกา ซึ่งจำเป็นต้องใส่ปริมาณมากจึงจะแสดงประสิทธิผลของการเป็นสารเสริมแรง ทำให้ไม่สามารถกระจายตัวได้ดีเมื่อขึ้นรูปในภาวะที่เป็นเลเท็กซ์ โดยแตกต่างจากการใช้แอสลอยไซต์นาโนทิวบ์ที่สามารถใช้ในปริมาณที่น้อยกว่ามาก (< ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) จึงไม่ส่งผลกระทบต่อทั้งความหนาแน่นและน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ เพราะอนุภาคของแอสลอยไซต์นาโนทิวบ์มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงมาก ทำให้มีอันตรกิริยากับเมทริกซ์ของยางได้มากกว่า ซึ่งจะส่งผลให้ทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน ความทนน้ำมัน และการใช้งานเพิ่มขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

เตรียมและวิเคราะห์สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และความทนน้ำมันของนาโนคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์และแอสลอยไซต์นาโนทิวบ์

1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

1. สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ให้มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ระดับปานกลาง (ร้อยละ 30-40) จากน้ำยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซีเดชัน ด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
2. วิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ในยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี
3. เตรียมนาโนคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์และแอสลอยไซต์นาโนทิวบ์ด้วยเครื่อง ผสมแบบภายใน และเครื่องอัดแบบ พร้อมทั้งบ่มชิ้นงานให้คงรูป
4. ทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน ความทนน้ำมัน และสัณฐานวิทยาของนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้

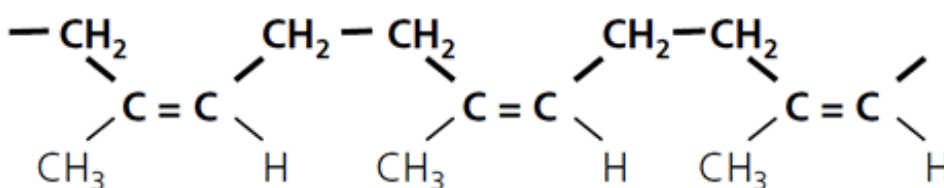
บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber) [1]

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้าได้จากต้นยางพารา ซึ่งปัจจุบันมีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า “*Hevea Brasiliensis*” ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็น ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ซึ่งประกอบด้วยหน่วยไอโซพรีนต่อกันเป็นสายโซ่ยาวที่มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.1

Cis 1,4 - POLYISOPRENE



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเคมี ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน [2]

2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex) [3]

น้ำยางที่กรีดได้จากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนม มีความหนาแน่น 0.98 g/cm^3 มีค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ประมาณ 6.8 ประกอบด้วยอนุภาคขนาดต่างๆ กัน ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 ไมครอน แขนงลอยกระจัดกระจายอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า “เซรัม” (serum) อนุภาคเหล่านี้มีประจุเป็นลบซึ่งผลักกันตลอดเวลา จึงทำให้อนุภาคเหล่านี้แขวนลอยและคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้จนกว่าจะมีสภาพแวดล้อมหรือปัจจัยต่างๆ มารบกวน

น้ำยางธรรมชาติยังประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่ใช่ยาง เช่น โพรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และอนุมูลโลหะ เป็นต้น ปริมาณเนื้อยางในยางธรรมชาติอาจเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 25-45 % ขึ้นอยู่กับชนิดของต้นยาง วิธีการกรีดยาง คุณภาพของดินที่ปลูก สภาพภูมิประเทศที่ใช้ปลูกยาง เป็นต้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีเนื้อยางเพียง 30-40 % นอกนั้นเป็นน้ำ และสารอื่นๆ ที่ไม่ใช่ยาง จึงมีการนำน้ำยางธรรมชาติไปใช้ประโยชน์โดยตรงได้น้อยมาก เนื่องจากมีปริมาณน้ำสูงและไม่สามารถเก็บน้ำยางสดเอาไว้ได้นาน เพราะเกิดการเน่าเสียเนื่องจากเชื้อราและแบคทีเรีย และจับตัวเป็นก้อนก่อนถึงโรงงานอุตสาหกรรม ตลอดจนสิ้นเปลืองค่าขนส่งน้ำยางจากแหล่งต้นยางไปยังโรงงานผลิตวัสดุสำเร็จรูป จึงจำเป็นต้องแปลงสภาพน้ำยางสดให้เป็นน้ำยางข้นเสียก่อน

2.1.2 น้ำยางข้น (concentrated latex) [4]

น้ำยางข้น หมายถึง น้ำยางที่ได้ผ่านการไล่น้ำออกไปบางส่วน เพื่อให้มีเนื้อยางเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 60 % ของน้ำยางทั้งหมด เพื่อให้ง่ายต่อการเก็บรักษา และขนส่ง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบจะมีความเสถียรมากขึ้นโดยน้ำยางข้นจะถูกจำแนกตามวิธีการผลิตน้ำยางข้น และชนิดของสารรักษาสภาพที่ใช้

การผลิตน้ำยางข้นที่ใช้ในทางการค้ามี 4 วิธีดังนี้

- วิธีทำให้เกิดครีม (creaming)
- วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuging machine)
- วิธีแยกด้วยไฟฟ้า (electrodecantation)
- วิธีทำให้น้ำระเหย (evaporation)

น้ำยางข้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงมี 2 ชนิด คือ ชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia, HA) และชนิดแอมโมเนียต่ำ (low ammonia, LA หรือ LA-TZ) ขั้นตอนการผลิตแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การผลิตน้ำยางข้นชนิด 60% [5]

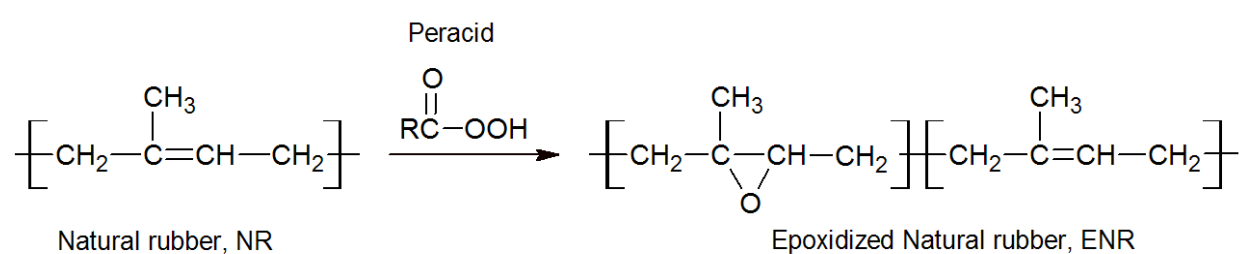
น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้ายังจำแนกออกเป็น 4 ชนิดคือ ตามระบบรักษาสภาพน้ำยางที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า [6]

ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	ส่วนแบ่งทางการค้า (%)	ระบบรักษาสภาพน้ำยาง (% โดยน้ำหนัก)
High or Full Ammonia	HA	66	0.7% แอมโมเนีย
Low Ammonia	LA-TZ	17	0.2% แอมโมเนีย 0.025% แอมโมเนีย 0.025% เตตระเมทิลไทูแรมไดซัลไฟด์
Low Ammonia	LA-SPP	6	0.2% แอมโมเนีย
Pentachlorophenate Low Ammonia Boric Acid	LA-BA	5	0.2% โซเดียมเพนตะคลอโรไฟเนต 0.2% แอมโมเนีย 0.24% กรดบอริก

2.2 ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber; ENR) [7]

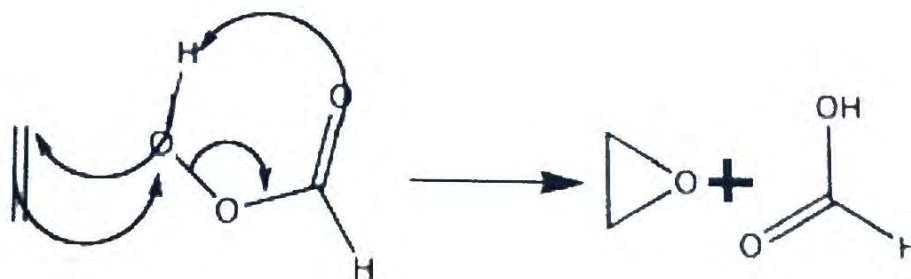
กระบวนการอีพอกซีเดชันยางธรรมชาติถูกค้นพบโดย Pummer และ Burkard ในปี ค.ศ.1922 ซึ่งการทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์ ได้หมู่อีพอกซีไดซ์บนสายโซ่โมเลกุลของยางดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของยางธรรมชาติ [8]

กลไกปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์ออกซี อาจเป็นได้ 2 กลไกคือ

1) molecular mechanism (1,1-addition mechanism) เสนอครั้งแรกโดย Bratlett แสดงในรูปที่ 2.4 เป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการเข้าเกาะของกรดเปอร์ออกซีบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนี้:



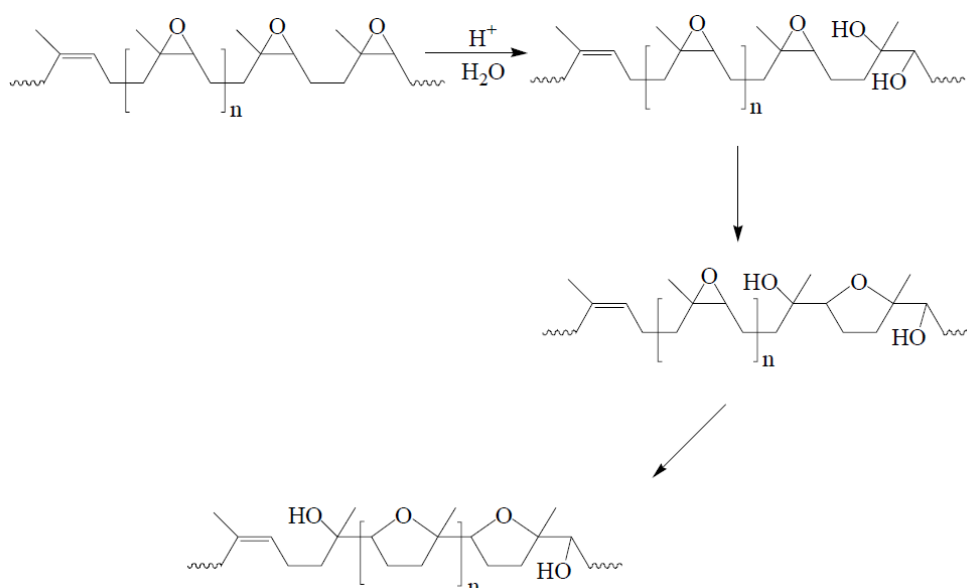
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาอีพอกไซด์แบบเติมของยางธรรมชาติ [9]

2) 1,3-dipolar mechanism (1,3-addition mechanism) เสนอโดย Kwart และ Hoffman กลไกนี้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการเติมแบบ 1,3-dipolar ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ (จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี) บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ

แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้นำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีการเปิดออกของวงแหวนอีพอกไซด์ วิธีนี้จึงไม่เป็นที่สนใจมากนัก และในช่วงยุค 80 จึงเริ่มมีกระบวนการอีพอกไซด์ขึ้นโดยใช้กรดเปอร์แอซิดิกและกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งวิธีการนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ปราศจากการเปิดออกของวงแหวนอีพอกไซด์

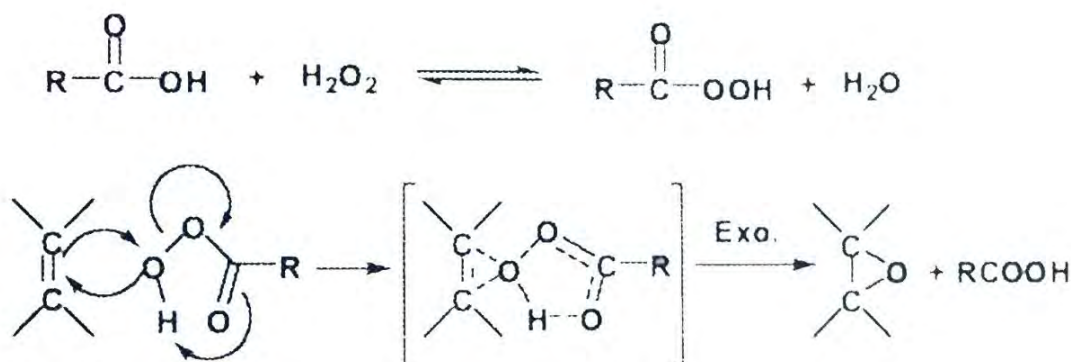
ในปี ค.ศ.1985 Gelling พบว่าความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิของปฏิกิริยาอีพอกไซด์ขึ้นเป็นตัวควบคุมปริมาณการเปิดวงที่เกิดขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น เมื่อความเป็นกรด และ/หรือ อุณหภูมิที่ใช้สูง ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรด (ผลพลอยได้จากปฏิกิริยาอีพอกไซด์) ทำให้วงแหวนอีพอกไซด์เปิดออก กลายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์

ปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่งที่สามารถเกิดขึ้นได้ โดยเฉพาะที่มีมาก ๆ คือ หมู่อีพอกไซด์อยู่ติดกัน (เมื่อมีกรดอยู่ด้วย) จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งกันและกันกลายเป็นสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) (รูปที่ 2.5) ดังนี้



รูปที่ 2.5 การเกิดสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน [10]

วิธี ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน นำยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิก เพื่อให้ได้ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ซึ่งถูกคิดค้นขึ้นในปี ค.ศ.1982 (สิทธิบัตรของประเทศอังกฤษเลขที่ 2113692) ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งมีปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน จาก peroxyacid [11]

หลังจากที่ค้นพบวิธีนี้ ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ได้กลายเป็นวัสดุที่น่าสนใจอีกครั้ง ตั้งแต่ปี ค.ศ.1988 เป็นต้นมา ประเทศมาเลเซียได้เริ่มผลิตยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ในเชิงการค้าขึ้นมา 2 เกรดคือ ENR25 และ ENR50 ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ประมาณ 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

2.2.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ต่ำ (< 15 โมลเปอร์เซ็นต์) จะสามารถวิเคราะห์โดยวิธีไทเทรตด้วย HBr glacial acetic acid โดยใช้ crystal violet เป็น indicator แต่ถ้ามีหมู่อีพ็อกไซด์สูงจะสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier infrared spectroscopy, FT-IR) และเทคนิคโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (proton nuclear magnetic resonance, $^1\text{H-NMR}$)

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

อินฟราเรดสเปกตรัมสามารถใช้วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและร้อยละโดยโมลของหมู่อีพ็อกไซด์ (mole% epoxidation) ในยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ได้ โดยใช้พิกที่ตำแหน่ง 835 และ 870 cm^{-1} มาคำนวณด้วยสมการที่ 2.1

$$\text{Mole\% epoxidation} = \left[\frac{A_{870}}{A_{870} + A_{835}} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

เมื่อ A_{835} และ A_{870} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 และ 870 cm^{-1} ตามลำดับ

โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สามารถใช้วิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากสัญญาณปรากฏที่ 2.7 และ 5.14 ppm มาคำนวณด้วยสมการที่ 2.2

$$\text{Mole\% epoxidation} = [A_{2.7}/(A_{2.7} + A_{5.14})] \times 100 \quad (2.2)$$

เมื่อ $A_{2.7}$ และ $A_{5.14}$ คือ พื้นที่ใต้พีคที่สัญญาณ 2.7 และ 5.14 ppm ตามลำดับ

2.2.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ในปี ค.ศ.1985 Baker, Gelling และ Newell ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว โดยใช้ระดับอีพอกไซด์ 50, 25 และ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าเมื่อปริมาณของอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น จะทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียส โดยประมาณต่อโมลเปอร์เซ็นต์ของอีพอกไซด์ ซึ่งส่งผลให้สมบัติการกระดอนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มี 50 โมลเปอร์เซ็นต์ลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งจะแสดงสมบัติทางกายภาพของยางอีพอกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ เมื่อระดับอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น สมบัติการกระดอนที่อุณหภูมิห้องจะลดลง ทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นยางที่มี damp สูง และที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันจะมีสมบัติการกระดอนสูงเหมือนยางธรรมชาติ

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ [7]

Properties	NR	ENR-50	ENR-25	ENR-10	NBR
Cure, min at 150°C	45	22	40	50	50
Tensile strength, MPa	27.0	27.3	25.6	25.4	15.3
Elongation at Break, %	550	565	580	515	365
Modulus at 300%, MPa	7.7	8.7	6.7	8.0	9.0
Hardness, IRHD	59	58	52	54	61
Resilience at 23 °C, %	78	24	59	73	32
Fatigue, 50-150% extension, kcs	1300	317	615	>1380	35
Goodrich HBU, °C	43	51	45	32	88

ถึงแม้ยางธรรมชาติจะถูกดัดแปรทำให้ได้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มี 50 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ยังสามารถเกิด strain crystallization ได้ ดังนั้นจึงทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์จึง

มีความทนแรงดึงสูง ในปี ค.ศ.1983 Davies และคณะได้ทำการศึกษายางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ด้วย X-ray diffraction พบว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์สามารถเกิด strain crystallization ได้ เนื่องจากปฏิกิริยาอีพ็อกซีเดชันเป็น stereospecific จึงทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มี cis-1,4-configuration โดยออกซิเจนอะตอมของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์สามารถส่งได้พอดีกับ crystal lattice ของยางธรรมชาติโดยไม่ทำให้เกิดความเครียดขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อมีโมลเปอร์เซ็นต์มากกว่า 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ปริมาณความเป็นผลึกจะลดลง

และจากตารางที่ 2.3 จะเห็นว่ากระบวนการอีพ็อกซีเดชันช่วยปรับปรุงความต้านทานต่อตัวทำละลายและน้ำมันของยางธรรมชาติ

ตารางที่ 2.3 ความทนน้ำมันของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ [7]

Oil	% ของปริมาตรที่เพิ่มขึ้น (4 วัน ที่ 23 °C)			
	NR	ENR-25	ENR-50	NBR
ASTM no. 1 oil	15	12	0.1	0.2
ASTM no. 2 oil	28	3	0.6	0.3
ASTM no. 3 oil	78	40	1.1	0.7

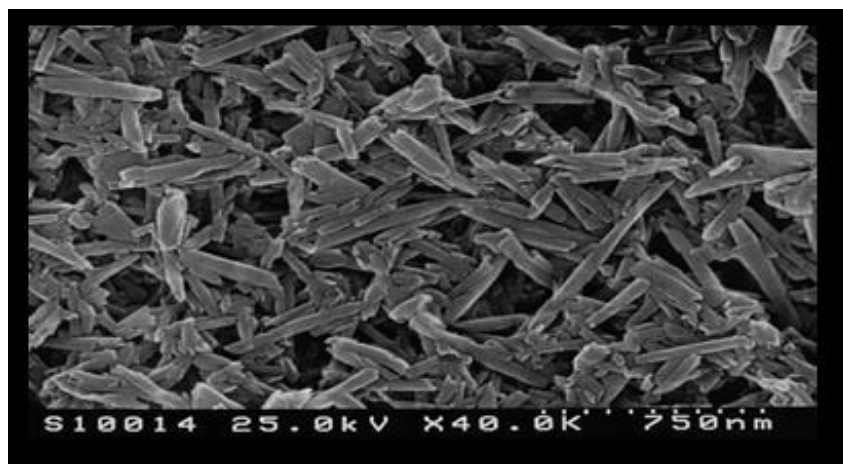
ตารางที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่มี 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ในน้ำมัน ASTM no.1-3 พบว่าการดัดแปรที่ 25 โมลเปอร์เซ็นต์ เหมาะที่จะนำผลิตภัณฑ์ไปใช้ในในงานที่ไม่ต้องสัมผัสกับน้ำมันมากนัก ส่วนยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่มี 50 โมลเปอร์เซ็นต์มีความต้านทานน้ำมันเทียบได้กับยางไนไตรล์ (ระดับกลาง) ดังนั้นจึงเหมาะที่จะนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังนี้ สายยางดูดน้ำมัน, seal, oil well, pipe protector และอื่นๆ

นอกจากนี้ กระบวนการอีพ็อกซีเดชันยังลดความสามารถในการซึมผ่านของอากาศ เพื่อศึกษาถึงศักยภาพของยาง ENR ในการนำไปใช้เป็นอย่างที่มีค่าคงที่ในการซึมผ่านของอากาศผ่านยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่มี 25, 50 และ 75 โมลเปอร์เซ็นต์ กับยางบิวทิล และยางไนไตรล์ที่ปริมาณอะคริโลไนไตรล์ 39 เปอร์เซ็นต์ ที่อยู่ในช่วง 20-60 องศาเซลเซียส (สำหรับการนำไปใช้งานด้าน tire tube liner การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง) ถึงแม้ว่าที่ 75 เปอร์เซ็นต์อีพ็อกซีเดชัน จะปรับปรุงความสามารถในการซึมผ่านของอากาศจนมีความสามารถใกล้เคียงกับยางบิวทิล ในทางปฏิบัติการดัดแปรที่ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ก็เพียงพอแล้ว

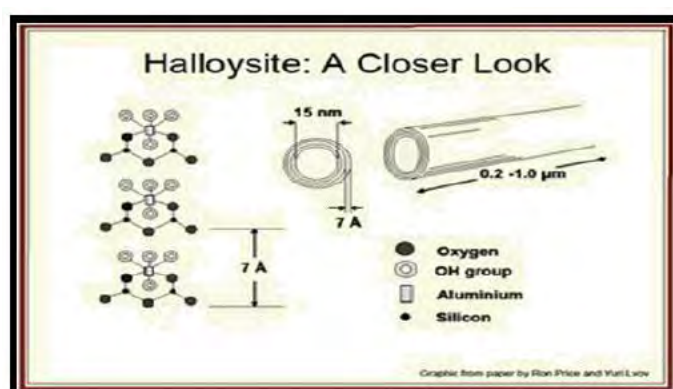
2.3 แอลลอยไคต์นาโนทิวบ์ [12]

แอลลอยไคต์นาโนทิวบ์ (รูปที่ 2.7) เกิดขึ้นตามธรรมชาติบนโลกมากกว่าล้านปี เป็นวัสดุคาร์บอนที่เป็นเอกลักษณ์และมีความหลากหลาย เกิดจากการฟุ่ร่อนของพื้นผิวของแร่อะลูมิเนียมซิลิเกต มีโครงสร้างเป็นสองชั้นของอะลูมิเนียม, ซิลิคอน, ไฮโดรเจนและ ออกซิเจน แอลลอยไคต์นาโนทิวบ์มีลักษณะเป็นหลอดกลวงที่มีขนาด

เล็กมากเป็นพิเศษ เส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร โดยทั่วไปมีความยาวตั้งแต่ ประมาณ 500 นาโนเมตรถึงมากกว่า 1.2 ไมครอน (รูปที่ 2.8)



รูปที่ 2.7 สัณฐานวิทยาของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด [13]



รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ [12]

ข้อแตกต่างจากนาโนคาร์บอนทิวบ์ คือ แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์สามารถเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ มีราคาไม่แพง มีปริมาณมากในธรรมชาติ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และปลอดภัยและง่ายต่อการใช้ในกระบวนการผลิตต่างๆ แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ไม่จับตัวกันเป็นก้อน ทำให้เหมาะอย่างยิ่งสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์และการใช้งานคอมโพสิตเซรามิกไฮเทคอื่นๆ ทำให้เป็นวัสดุที่มีศักยภาพมากต่ออุตสาหกรรมต่างๆ [14]

แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์มีขนาดอนุภาคที่เล็กละเอียดทำให้สามารถใช้งาน ได้อย่างกว้างขวาง ใช้เป็นสารแขวนลอยในการเตรียมการเคลือบ ความบริสุทธิ์ของดินเหนียวและปริมาณธาตุเหล็กต่ำและไททานเนียมส่งผลให้เครื่องเซรามิกมีความขาวและโปร่งแสงเป็นพิเศษ ดังนั้นแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์จึงถูกนำมาใช้ในการผลิตเครื่องเคลือบดินเผา นอกจากนี้ยังถูกใช้สำหรับงานเซรามิกที่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง การใช้งานในตัวกรองหมึกและเป็นส่วนผสมในสีพิเศษที่ใช้กับเรือที่ป้องกันเปรียงจากการเติบโตบนลำเรือ [14]

2.3.1 สมบัติของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ [12]

สมบัติกายภาพของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์

- พื้นที่ผิวจำเพาะทั่วไป $65 \text{ m}^2/\text{g}$
- ปริมาตรของรูพรุน $\sim 1.25 \text{ mL/g}$
- ดัชนีหักเห 1.54
- ความถ่วงจำเพาะ 2.53 g/cm^3
- เส้นผ่านศูนย์กลางท่อเฉลี่ย 50 nm
- เส้นผ่านศูนย์กลางด้านในท่อกลวงด้านใน 15 nm

สมบัติทางเคมีไฟฟ้าของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์

พื้นผิวด้านนอกของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ มีคุณสมบัติคล้ายกับซิลิกาที่มีประจุลบที่ pH 6 – 7 (zeta potential) ในขณะที่แกนท่อด้านในสัมพันธ์กับ Al_2O_3 ซึ่งมีประจุเป็นบวกเล็กน้อย ซึ่งประจุบวก (ต่ำกว่าค่า pH 8.5) ของท่อกลวงด้านใน ช่วยในการโหลดแมคโครโมเลกุลประจุลบภายในช่องว่างแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์

สมบัติทางเคมีของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์

แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์มีสมบัติทางเคมีเช่นเดียวกับดินขาว ประกอบด้วยกลุ่มไฮดรอกซิล สองประเภทคือ ภายใน และกลุ่มไฮดรอกซิลด้านนอกซึ่งอยู่ระหว่างชั้น และบนพื้นผิวของท่อนาโนตามลำดับ

ความเป็นพิษของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์

การวิจัยในปัจจุบันชี้ให้เห็นว่าแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ไม่เป็นพิษต่อเซลล์ และด้วยขนาดของแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 50 ถึง 70 นาโนเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายในท่อกลวง 15 นาโนเมตรและความยาว 1 ถึง 0.5 ไมครอน ทำให้แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์เป็นสารเคมีที่มีเสถียรภาพ

2.3.2 การใช้งาน

- ในทางการแพทย์ พบว่าการใช้แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ช่วยในการตรวจจับมะเร็งเม็ดเลือดขาวที่ไหลเวียนในเลือดได้ดี
- แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์สามารถใช้เป็น nanoreactors biomineralization สำหรับการสังเคราะห์อนินทรีย์ของเอนไซม์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- ใช้ในอุตสาหกรรมทอผ้า โดยแอสลอยไซด์นาโนทิวบ์จะช่วยให้เส้นใยเพิ่มการดูดซับน้ำ และทำให้กระจายความร้อนได้ดี
- แอสลอยไซด์นาโนทิวบ์ สามารถใช้เป็นที่บรรจุสารยับยั้งการกัดกร่อน เบนโซไตร- เอโซลใช้เป็นสารเติมแต่งในสีเคลือบที่ทนการกัดกร่อน
- ใช้ในอุตสาหกรรมทำความสะอาดส่วนบุคคล สามารถควบคุมการปล่อยกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารให้ความชุ่มชื้น และยืดเวลาในปล่อยกลีเซอรอลออกไป ในเครื่องสำอาง

- ใช้เป็นตัวดูดซับสิ่งปนเปื้อนและมลพิษ: สำหรับการกำจัดของเสียอ้อมประจุบวกเมทิลีนบลูจากสารละลายน้ำ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในการกำจัด Zn (II) จากสารละลายน้ำ

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

S.Chuayjuljit และคณะ [15] ได้สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ จากน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูงโดยวิธี 'อินซิทีว' อีพ็อกซิเดชัน ด้วย HCOOH และ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4,8 และ 12 ชั่วโมง ซึ่งพบว่า ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 20, 45 และ 60 mol% ตามลำดับ ซึ่งเรียกว่า ENR 20, ENR 45 และ ENR 60 ตามลำดับ และจากผลการทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ แสดงให้เห็นว่า T_g ของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชันที่เพิ่มขึ้น (-38.2,-27.8 และ -19.7 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) นอกจากนี้ ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ ที่ผ่านการบ่มมีความต้านทานน้ำมันสูงกว่ายางธรรมชาติอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งยาง ENR 60 มีความต้านทานน้ำมันใกล้เคียงยางไนไตรล์ และมีความแข็งมากที่สุด ในขณะที่ยาง ENR 20 มีความทนแรงดึงและการคืนตัวสูงกว่ายาง ENR 45 และ ENR 60

T. Xua และคณะ [16] ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ/ซิลิกาคอมพอสิต โดยใช้ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 25 โดยมวล เป็นสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันระหว่างวัฏภาค (interfacial modifier) พบว่าเมื่อเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ลงในคอมพอสิตนี้ส่งผลให้การกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติดีขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์สามารถกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดี และมีความเข้ากันได้กับซิลิกา โดยจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์กับหมู่ซิลานอลบนพื้นผิวซิลิกา ซึ่งส่งเสริมให้เกิดการรวมกันระหว่างวัฏภาคยางและซิลิกาดีขึ้น นอกจากนี้ พบว่าปริมาณยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่เหมาะสม คือ 3 ส่วนในหนึ่งร้อยละของยางธรรมชาติ เนื่องจากหากเติมปริมาณมากขึ้นส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์กับซิลิกาได้ ทำให้คอมพอสิตมีสมบัติต่ำลง

H. Ismail และคณะ [17] ได้เตรียมยางธรรมชาตินาโนคอมพอสิตด้วยแฮลรอยไฮตนาโนทิวบ์ โดยการผสมแบบเชิงกลด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two roll mill) เปรียบเทียบกับการผสมแบบสารละลาย ที่ปริมาณ 10 - 40 ส่วนโดยน้ำหนักต่อยางร้อยละ พบว่า การเติมแฮลรอยไฮตนาโนทิวบ์ จะเพิ่มเวลาสคอร์ช (scorch time) เวลาการบ่ม (cure time) และค่าทอร์คสูงสุด (maximum torque) ทั้งสองวิธีการผสม โดยที่การผสมแบบสารละลาย จะเพิ่มเวลาสคอร์ชและเวลาการบ่มนานกว่าการผสมแบบเชิงกล นอกจากนี้การผสมแบบสารละลายจะทำให้มีความทนแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) อายุการเสื่อมสภาพ (fatigue life) และอุณหภูมิการเสื่อมสภาพ สูงกว่าเมื่อเทียบกับการผสมแบบเชิงกล นอกจากนี้ เปอร์เซ็นต์การบวมตัวด้วยน้ำมันของนาโนคอมพอสิตจากการผสมแบบสารละลายจะน้อยกว่าการผสมแบบเชิงกล และผลการตรวจสอบสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบการกระจายของแฮลรอยไฮตนาโนทิวบ์ในยางธรรมชาตินาโนคอมพอสิตที่เตรียมด้วยการผสมแบบสารละลายดีกว่าการผสมแบบเชิงกล

S. Rooj และคณะ [18] ได้ศึกษาการเตรียมและสมบัติของนาโนคอมพอสิตธรรมชาติของยางธรรมชาติผสมด้วยแฮลอยไนด์นาโนทิวบ์หรือซิลิกา ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งโดยใช้สารคู่ควบไซเลนเป็นสารเชื่อมประสาน พบว่าการใช้สารคู่ควบไซเลนจะทำให้การกระจายตัวของแฮลอยไนด์นาโนทิวบ์และซิลิกาในยางธรรมชาติดีขึ้น โดยสถาบันวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ได้ยืนยันการกระจายตัวที่ดีของสารตัวเติมในยางเมทริกซ์ นอกจากนี้อุณหภูมิการบ่มและค่าทอร์คของนาโนคอมพอสิตทั้งสองชนิดที่มีสารคู่ควบไซเลนสูงขึ้นมากกว่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติและนาโนคอมพอสิตที่ไม่ใช้สารคู่ควบไซเลน โดยยางนาโนคอมพอสิตด้วยแฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ ให้ค่าสูงกว่ายางนาโนคอมพอสิตด้วยซิลิกา สำหรับอุณหภูมิการเสื่อมสภาพที่ 5 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปสูงขึ้น ประมาณ 64 องศาเซลเซียส เมื่อเติมแฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ 10 ส่วนในยางธรรมชาติ 100 ส่วน และสูงกว่าการเติมซิลิกาในปริมาณเท่ากัน

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. น้ำยางธรรมชาติชั้น (natural rubber, NR) จากการยางแห่งประเทศไทย
2. กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) 98% เกรดวิเคราะห์ (analytical grade) ยี่ห้อ Fisher Chemical (USA) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด มายไซนส์ (Myscience)
3. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H₂O₂) 35% เกรดห้องปฏิบัติการ (laboratory grade) ยี่ห้อ Chem-supply (Australia) จากบริษัทอาร์ซีไอ แล็บสแกน (RCI Labscan)
4. เทอร์ริก 16 เอ (Terric 16A) เข้มข้น 10 wt % จากการยางแห่งประเทศไทย
5. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate; Na₂CO₃) จากศึกษาภัณฑ์พาณิชย์
6. เมทานอล (methanol) 95% จากบริษัทอาร์ซีไอ แล็บสแกน
7. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) จากห้างหุ้นส่วนจำกัดกิจไพบูลย์เคมี (Kij Paiboon Chemical)
8. กรดสเตียริก (stearic acid) จากห้างหุ้นส่วนจำกัดกิจไพบูลย์เคมี
9. ซัลเฟอร์ (sulphur) จากการยางแห่งประเทศไทย
10. N-cyclohexylbenzothiazyl sulphenamide (CBS) จากห้างหุ้นส่วนจำกัดกิจไพบูลย์เคมี
11. แฮลลอยไซต์นาโนทิวบ์ (halloysite, HNT) เกรด 1332-58-7 จากบริษัท Sigma-Aldrich
12. เบนโทไนต์ (bentonite) จากการยางแห่งประเทศไทย
13. วัลทามอล (vultamol) จากการยางแห่งประเทศไทย
14. น้ำมัน ASTM oil No.1 จากบริษัท SUNOCO
15. น้ำมัน IRM 903 จากบริษัท SUNOCO

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.2.1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

- 1) ปีกเกอร์ ขนาด 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- 2) เครื่องให้ความร้อนและกวนสารแบบควบคุมด้วยระบบดิจิทัล (stirring/temperature controlled digital hot plate)
- 3) หลอดหยดสาร (dropper)
- 4) แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
- 5) แท่งแก้วคนสาร
- 6) เครื่องกวนเชิงกลชนิดความเร็วสูง (high speed mechanical stirrer)
- 7) เครื่องกวนเชิงกล (mechanical stirrer)

3.2.2. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน

- 1) หม้อบดและลูกบด
- 2) เครื่องควบคุมรางบด

3.2.3. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมขึ้นทดสอบ

- 1) เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) จากบริษัท Lab Tech Engineering
- 2) เครื่องบดผสมแบบปิด (internal mixer) จากบริษัท Chareon TUT company รุ่น MX500-D75L90
- 3) เครื่องตัดชิ้นตัวอย่างระบบไฮดรอลิก (hydraulic cutting machine) จากบริษัท Intro Enterprise Company รุ่น SDAP-100-N
- 4) เครื่องอัดแบบขึ้นตัวอย่าง (compression molding hydraulic) จากบริษัท Lab Tech Engineering

3.2.4. เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

- 1) เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ของ Thermo Fisher Scientific รุ่น Nicolet 6700-FT-IR
- 2) เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (nuclear magnetic resonance spectrometer, ^1H NMR) ของ Varian รุ่น YH-400
- 3) เครื่องวัดการคงรูป (moving die rheometer, MDR) ของ Techpro รุ่น A0225-rheo TECH MD+
- 4) เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) ของ Techpro รุ่น Tinius Olsen-5ST
- 5) เครื่องทดสอบความแข็ง (Zwick/Roell-R868 Durometer) แบบ Shore A
- 6) เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analyzer, TGA) ของ Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA 851^e
- 7) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของ Jeol รุ่น JSM-6480LV

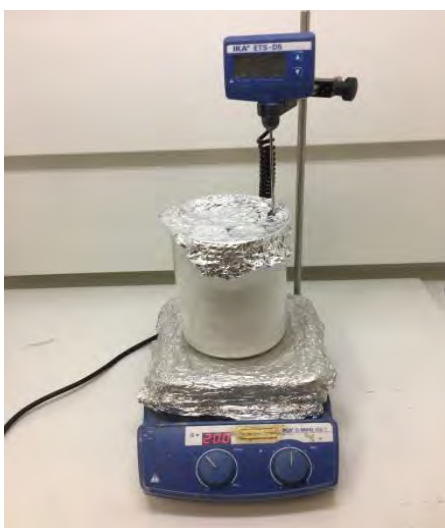
3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซิเดชัน

ตารางที่ 3.1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (ENR)

สารเคมี	ปริมาณ
น้ำยางชั้น 60 % (กรัม)	100
Terric 16A (phr)	3
กรดฟอร์มิก (โมลต่อหน่วยไอโซพรีน)	0.5
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (โมลต่อหน่วยไอโซพรีน)	0.75

1. นำน้ำยางธรรมชาติชั้นที่มีเนื้อยางร้อยละ 60 มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้เหลือเนื้อยางร้อยละ 20
2. จากนั้นเติม Terric 16A ปริมาณ 3 ส่วนโดยน้ำหนักต่อยางแห้งร้อยละส่วน (parts by weight per hundred of rubber, phr) เพื่อป้องกันน้ำยางจับตัวขณะเกิดปฏิกิริยา
3. แล้วทำการปั่นกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก (100 รอบ/นาที) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อนระบบดิจิทัล (รูปที่ 3.1)
4. จนน้ำยางมีอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จึงเริ่มหยดกรดฟอร์มิกที่ปริมาณ 0.5 โมลต่อหน่วยไอโซพรีน ภายในเวลา 10-15 นาที
5. จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เป็น 50 องศาเซลเซียส ภายในเวลาไม่เกิน 15 นาที แล้วหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 0.75 โมลต่อหน่วยไอโซพรีน ภายในเวลา 5-10 นาที พร้อมทั้งปั่นกวน (150 รอบ/นาที)
6. ปลอ่ยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
7. จากนั้นตักตะกอนน้ำยางด้วยเมทานอล แล้วรีดให้เป็นแผ่นบางๆ และล้างด้วยน้ำสะอาด
8. จากนั้นปรับสภาพยางให้เป็นกลางโดยแช่ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร เป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
9. จากนั้นตรวจสอบหาร้อยละโดยโมลอีพ็อกซิเดชัน (mol% epoxidation) ด้วยเทคนิค FT-IR และ ^1H NMR



รูปที่ 3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์จากน้ำยางธรรมชาติ

3.3.2 พิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน

3.3.2.1 เทคนิค FTIR

พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ด้วยเครื่อง FTIR (รูปที่ 3.2) ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) $4000-400\text{ cm}^{-1}$ และวิเคราะห์หาร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชันจากพื้นที่ใต้พีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} และ 870 cm^{-1} ด้วยสมการที่ 3.1

$$\text{Mole\% epoxidation} = [A_{870}/(A_{870} + A_{835})] \times 100 \quad (3.1)$$

เมื่อ A_{835} และ A_{870} คือ ค่าการดูดกลืนรังสีที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} ของ C=C (cis-1,4-isoprene) และ 870 cm^{-1} ของ -C-O-C- (epoxide)



รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

3.3.2.2 เทคนิค NMR

พิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ด้วยเครื่อง ^1H NMR (รูปที่ 3.3) ด้วยความถี่ 300 MHz ในช่วง 0-10 ppm โดยนำสารตัวอย่างละลายในคลอโรฟอร์ม-ดีวทีเรียม จากนั้นอินทิเกรตสเปกตรัมที่ตำแหน่ง 5.14 และ 2.7 ppm เพื่อคำนวณหาร้อยละโดยโมลอีพ็อกซิเดชันจากสมการที่ 3.2

$$\text{Mole\% epoxidation} = [I_{2.7}/(I_{2.7} + I_{5.14})] \times 100 \quad (3.2)$$

โดย $I_{2.7}$ คือ อินทิเกรตที่ตำแหน่ง 2.7 ppm

$I_{5.14}$ คือ อินทิเกรตที่ตำแหน่ง 5.14 ppm



รูปที่ 3.3 เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์

3.3.3 การเตรียมนานคอมพอลิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์/แฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ด้วยกระบวนการผสมในภาวะเลเท็กซ์

เตรียมแฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ให้อยู่ในสภาพเป็นสารดีสเปอร์ชันก่อนนำไปผสมกับน้ำยาง โดยเติมสารต่างๆ ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1 ลงในหม้อบดที่บรรจุลูกบดปริมาณ 3 ใน 4 ส่วนของหม้อบด แล้วนำไปหมunkลิ่งบนราง (รูปที่ 3.4) เป็นเวลา 72 ชั่วโมง จากนั้นนำแฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ดีสเปอร์ชันมาผสมกับน้ำยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.1 ในภาวะเลเท็กซ์ โดยทำการปั่นกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที และนำไปตกตะกอนและล้างด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน

ส่วนผสม	ปริมาณสาร
แฮลรอยไซด์ (กรัม)	2
วัลทามอล (กรัม)	2
เบนโทไนด์ (กรัม)	1
น้ำกลั่น (กรัม)	95



รูปที่ 3.4 หม้ออบและรางที่ใช้หมุนกลิ้งหม้ออบ

3.3.4 การวิเคราะห์พฤติกรรมกรรมการป่นด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์

เพื่อวิเคราะห์หาพฤติกรรมกรรมการป่น (cure characteristics) เช่น เวลาสคอร์ช (scorch time, T_{s2}), เวลาการป่น (cure time, T_{90}), อัตราการป่น (cure rate, CR), ทอร์คต่ำสุด (minimum torque, M_L), ทอร์คสูงสุด (maximum torque, M_H) และผลต่างของทอร์ค ($M_H - M_L$, ΔT) จากกราฟที่ได้จากเครื่องรีโอมิเตอร์ก่อนทดสอบต้องผสมยางกับสารเคมีต่างๆ ตามอัตราส่วนในตารางที่ 3.2 โดยเริ่มบดยางให้นิ่มด้วยเครื่องผสมแบบปิด (รูปที่ 3.5) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นใส่ ZnO และ stearic acid บดผสมนาน 2 นาที จากนั้นใส่ CBS บดผสมเข้ากันเป็นเวลา 2 นาที และค่อยๆ ใส่ซิลเฟอร์บดทิ้งไว้อีก 2 นาที ซึ่งในขั้นตอนนี้จะใช้เวลาทั้งสิ้นประมาณ 9 นาที เป็นอันเสร็จสิ้นขั้นตอนในการผสม จากนั้นนำยางก้อนที่ผสมได้ไปรีดผ่านเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (รูปที่ 3.6) ซึ่งจะทำให้การม้วนยางผ่านหัวหรือท้ายลงในช่องว่างระหว่างลูกกลิ้ง 3-6 ครั้ง โดยปรับความหนาของยางตามความต้องการและรีดเป็นแผ่นออกมา ใช้เวลาประมาณ 1-2 นาที

ตารางที่ 3.2 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้เตรียมสารประกอบยาง

สารเคมี	ปริมาณสารเคมี
ยาง	100
ZnO	5
Stearic acid	2
Sulphur	2
CBS	1



รูปที่ 3.5 เครื่องผสมแบบปิด



รูปที่ 3.6 เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง

จากนั้นจึงนำยางผสมสารเคมีไปทดสอบหาพฤติกรรมการบ่มด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (รูปที่ 3.7) โดยใช้ชิ้นยางหนักไม่เกิน 5 กรัม ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที ตาม ASTM D2084-93 หลังจากนั้นนำเวลาการบ่ม (T_{90}) ที่ได้จากการทดสอบไปใช้ในขั้นตอนการขึ้นรูปขึ้นทดสอบ



รูปที่ 3.7 รีโอมิเตอร์

3.4 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของยางนาโนคอมพอสิต

3.4.1 สมบัติความทนแรงดึงและแรงฉีกขาด

ทำการทดสอบหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength), โมดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain, M300) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ตาม ASTM D 412 และความทนแรงฉีกขาด (tear strength) ตาม ASTM D 624 (angle die C) ของชิ้นทดสอบด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (รูปที่ 3.10) ภายใต้ภาวะการทดสอบ คือ ระยะดึง (gauge length) เท่ากับ 25 มิลลิเมตร ขนาด load cell เท่ากับ 10 กิโลนิวตัน และทำการยืดดึงด้วยอัตราเร็วคงที่เท่ากับ 500 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.8 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล

3.4.2 สมบัติความแข็ง

ทำการทดสอบหาค่าความแข็ง ตาม ASTM D2240 ของชิ้นทดสอบด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) แบบ Shore A (รูปที่ 3.11) โดยชิ้นทดสอบที่ใช้วัดควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มม. นอกจากนี้ ชิ้นทดสอบต้องมีพื้นผิวเรียบและขนานกับพื้นผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนชิ้นทดสอบ



รูปที่ 3.9 หัวกดสำหรับเครื่องดูโรมิเตอร์

3.4.3 เสถียรภาพทางความร้อน

ตรวจสอบหาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analyzer) (ดังรูปที่ 3.10) เพื่อหาเสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นงาน ซึ่งจะดูจากการเปลี่ยนแปลงมวลเทียบกับอุณหภูมิ โดยสมบัติที่หาได้จากผลการทดลอง คือ อุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature) และปริมาณเถ้าชาร์ที่เกิดขึ้น (%char) ของชิ้นทดสอบ ทำโดยการนำชิ้น

ทดสอบหนักประมาณ 5–15 มิลลิกรัม บรรจุลงในภาชนะที่ทำจากอะลูมินา ทำในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบระหว่าง 30–700 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน (N₂) ที่ไหลด้วยอัตราเร็ว (gas flow rate) 40 mL/min โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (heating rate) 20 C°/min



รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน

3.4.4 สมบัติความต้านทานน้ำมัน

นำชิ้นทดสอบที่มีขนาด 1 นิ้ว × 2 นิ้ว × 2 มิลลิเมตร มาทดสอบหาความต้านทานน้ำมันตาม ASTM D471-79 โดยชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบทั้งในอากาศ และในน้ำ จากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่ในน้ำมัน ASTM Oil No.1 และน้ำมัน IRM 903 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาให้นำชิ้นทดสอบขึ้นจากน้ำมัน ล้างผิวชิ้นทดสอบด้วยเอซีโตน แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบทั้งในอากาศและในน้ำอีกครั้ง เพื่อคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตรจากสมการต่อไปนี้

$$\text{การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร (\%)} = 100 \times [(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)] / (m_1 - m_2)$$

เมื่อ m_1 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันชั่งในอากาศ (กรัม)

m_2 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันชั่งในน้ำ (กรัม)

m_3 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังแช่น้ำมันชั่งในอากาศ (กรัม)

m_4 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันชั่งในน้ำ (กรัม)

3.4.5 สัณฐานวิทยา

3.4.5.1 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคยางธรรมชาติที่ออกซิไดซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (รูปที่ 3.11) โดยนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้อังไอโอสมียม (OsO_4) ก่อนนำไปทดสอบด้วยกำลังขยาย 100 kV



รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

3.4.5.2 ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นทดสอบที่ได้จากการทดสอบความ ทนแรงดึง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 3.12) โดยนำชิ้นทดสอบมายึดติดบนแท่นวางชิ้นงาน ทำการเคลือบทองบางๆ บนผิวชิ้นทดสอบเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับชิ้นงานและเพื่อป้องกันการเกิดประจุอิเล็กตรอนบนผิวชิ้นทดสอบ แล้วทำการตรวจสอบที่กำลังขยาย 1000 เท่า



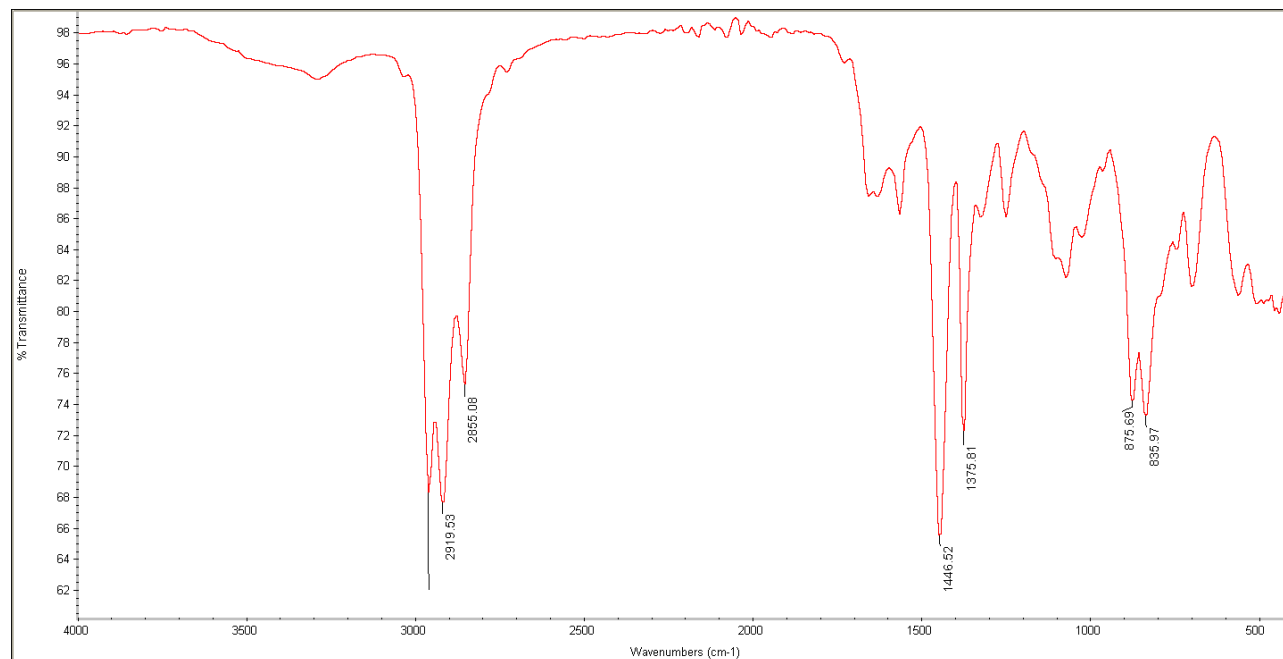
รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลการเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกไซด์ชัน

4.1.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

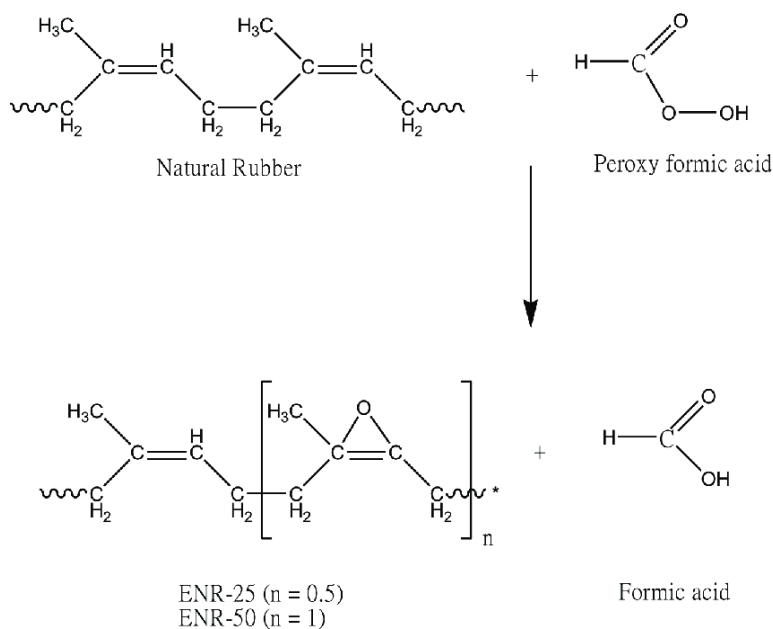


รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

รูปที่ 4.1 แสดง FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่ได้จากการทดลองซึ่งปรากฏพิกที่ตำแหน่งของแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ที่เลขคลื่น 835.97, 875.69, 1250, 1375.81, 1446.52, 1570, 1630, 1660, 2855.06, 2919.53 และ 2970 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณะของ CH out-of-plane bending vibrations, กลุ่มอีพ็อกไซด์ (epoxide group), C-H bending vibration of CH_3 , C-H bending vibration of CH_2 , Stretching Vibrations of C=C bond conjugated, bending vibration of CH_2 และ C-H stretching vibration of C- CH_3 เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ (อ้างอิง) จะพบหมู่อีพ็อกไซด์ ที่เลขคลื่น 875.69 และ $1,250\text{ cm}^{-1}$ (ตารางที่ 4.1) ซึ่งไม่พบในสเปกตรัมของยางธรรมชาติ ดังนั้นถ้าพิกที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} เพิ่มขึ้น แสดงว่าร้อยละโดยโมลอีพ็อกไซด์ (mole% epoxidation) ของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น และไม่พบพิกของหมู่คาร์บอกซิล, ไฮดรอกซิล และวงแหวนไฮโดรฟูแรนที่เกิดจากการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $1720, 3600\text{-}3200$ และ 1065 cm^{-1} ตามลำดับ ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าสามารถเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกไซด์ชันของยางธรรมชาติจากกรดเปอร์ฟอร์มิก (เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) ที่ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ (C=C) ในยางธรรมชาติ (รูปที่ 4.2) โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR

หมู่ฟังก์ชัน	ตำแหน่งเลขคลื่น		
	Characteristic IR Band Positions [19]	NR (อ้างอิง)[20]	ENR (ตัวอย่างทดลอง)
O-H (hydroxy group)	3200-3550 (broad)		
C-H stretching vibration of C-CH ₃	2862-2882, 2652-2972		2919.53, 2970
C-H stretching vibration of CH ₂	2843-2863, 2916-2936		2855.06
C-H bending vibration of CH ₂	1405-1465	1445	1446.52
C-H bending vibration of CH ₃	1355-1395, 1430-1470	1375	1375.81
C=C Stretching Vibrations Nonconjugated	1620-1680	1665	1630, 1660
C=C Stretching Vibrations conjugated	1585-1625		1570
C=O Stretching Vibrations Conjugated (carboxyl group)	1590-1750		
-C-O-C- (epoxide)	870, 1248		875.69, 1250
CH out-of-plane bending vibrations	885-895	837	835.97



รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน [21]

4.1.2 การหาร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชันจากเทคนิค FT-IR

การหาร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชัน (mole% epoxidation) ของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่เตรียมได้จากกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชัน โดยใช้อัตราส่วนกรดฟอร์มิก : ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 0.75:0.75 โดยโมล ที่ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อทำการทดสอบด้วยเครื่อง FT-IR สามารถคำนวณพื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง 835 และ 870 cm^{-1} ได้ จากนั้นนำไปแทนค่าลงในสมการที่ 3.1 พบว่าปริมาณร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชันประมาณ 30

4.2 ผลการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/แฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ด้วยกระบวนการผสมในภาวะเลเท็กซ์

จากสถานการณ์เกิดการระบาดของไวรัสโควิด-19 ทำให้ไม่สามารถดำเนินการทดลองต่อได้ จึงไม่มีผลการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/แฮลอยไนด์นาโนทิวบ์ด้วยกระบวนการผสมในภาวะเลเท็กซ์ และไม่สามารถวิเคราะห์หาพฤติกรรมการบ่มของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ และยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/แฮลอยไนด์นาโนทิวบ์

4.3 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของยางนาโนคอมพอสิต

นอกจากนี้ ไม่สามารถดำเนินการทดสอบสมบัติของยางนาโนคอมพอสิตทั้งหมดดังนี้

4.3.1 สมบัติความทนแรงดึงและแรงฉีกขาด

4.3.2 สมบัติความแข็ง

4.3.3 เสถียรภาพทางความร้อน

4.3.4 สมบัติความต้านทานน้ำมัน

4.3.5 สันฐานวิทยา

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ที่มีร้อยละโดยโมลอิพ็อกซีเดชันประมาณ 30 (ยาง ENR-30) สามารถเตรียมผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อิพ็อกซีเดชันด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิกที่เกิดจากปฏิกิริยา ระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของหน่วยไอโซพรีนเท่ากับ 0.75:0.75 ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
2. ไม่สามารถวิเคราะห์หาพฤติกรรมการบวมของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ และยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์/แฮลอยไซต์นาโนทิวบ์
3. ไม่สามารถทดสอบ สมบัติความทนแรงดึงและแรงฉีกขาด สมบัติความแข็ง เสถียรภาพทางความร้อน สมบัติความต้านทานน้ำมัน สันฐานวิทยา ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ และยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์/แฮลอยไซต์นาโนทิวบ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. นำน้ำยางสด (field latex) หรือหางน้ำยาง (skim latex) ที่ได้จากการผลิตน้ำยางข้นมาใช้ ทดลองเตรียมยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์เปรียบเทียบกับที่เตรียมจากน้ำยางข้นเพื่อลดต้นทุนการผลิต
2. ทดลองใช้ยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ที่มีร้อยละโดยโมลอิพ็อกซีเดชันต่างๆ กัน มาเตรียม นาโนคอมพอสิตเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สมบัติแตกต่างออกไป
3. ทดลองดัดแปรแฮลอยไซต์นาโนทิวบ์เพื่อเพิ่มการยึดเกาะและการกระจายตัวในยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์
4. ทดลองเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ด้วยสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาค ระดับนาโนประเภทอื่น

รายการอ้างอิง

1. ขจรไชยกูล, ว., วิทยาการขั้นพื้นฐานเกี่ยวกับยางแห้ง. 2536, หาดใหญ่: งานอุตสาหกรรมยาง ศูนย์วิจัยยาง หาดใหญ่.
2. Chemistry Stack Exchange; Elastic of latex, 05/05/2562; Available from <https://chemistry.stackexchange.com/questions/20008/elasticity-of-latex?rq=1>
3. Blacley, D.C., *Polymer lattice: Science and Technology*. Type of lattices, ed. 2. Vol. 2. 1997, New York: Chapman & Hall.
4. ก่อวุฒิกุลรังษี, ส., ยางธรรมชาติเบื้องต้น. 2540: ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
5. บุญนิยม, น. น้ำยางข้น. 2550, 05/05/2562; Available from http://www.krabi.doae.go.th/1.pages/pages%20banner/pages%20banner8_klang%20kwam%20roo/002para%20rubber/005.pdf
6. Robert, A.D., *Natural rubber science and technology*. 1988, London: Oxford University Press.
7. Bhowmick, A.K. and Stephens, H., *Handbook of elastomer: New developments and technology*. 1988, Marcel Dekker: New York.
8. ENR – Epoxyrenes; Epoxidized Natural Rubber, 05/05/2562; Available from <http://polymerdatabase.com/Elastomers/ENR.html>
9. Clayden, J., *Organic Chemistry, ed. 2*. 2007, Oxford University Press: UK.
10. Eric, N. and Jacobsen, C.J.F., *Science of Synthesis*. Vol. 37. 2557, New York, USA: Georg Thieme Verlag KG. 423-424.
11. Davies, C.K.L., Wolfe, S.V., Gelling, I.R. and Thomas, A.G., Strain crystallization in random copolymers produced by epoxidation of cis 1,4-polyisoprene. *Polymer*, 1983. 24(1): p. 107-113.
12. Kamble, R., Ghag, M., Gaikawad, S. and Panda, B., Halloysite Nanotubes and Applications: A Review, *Journal of Advanced Scientific Research*, 2012, 3(2): p. 25-29.
13. Ross C.S. and Kerr P.F. Halloysite and Allophane (1934): 135-148.
14. Halloysite Clay Nanotubes. 05/05/2562; Available from: <https://www.reade.com/products/halloysite-clay-nanotubes>

15. Chuayjuljit, S., Yaowsang, C., Na-Ranong, N. and Potiyaraj, P., Oil resistance and physical properties of an in situ epoxidized natural rubber from high ammonia concentrated latex. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 100(5): p. 3948-3955.
16. Xua, T., Jiaa, Z., Luo, Y., Jia, D. and Peng, Z., Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites. *Journal of Applied Surface Science*, 2015. 328: p. 306-313.
17. Ismail, H., Salleh, S.Z. and Ahmad, Z., Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods. *Journal of Materials and Design*, 2013. 50: p. 790-797.
18. Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling, R.N., Bhowmick, A.K. and Heinrich, G., Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Journal of Materials and Design*, 2010. 31: p. 2151-2156.
19. Characteristic IR Band Positions. 14/05/2563; Available from: <https://www2.lbl.gov/mmartin/bl1.4/IRbands.html>
20. Nabil, H., kamaruddin, W., Abdulhakim, M. and Hanafi, I., Halloysite Nanotubes Filled Natural Rubber Composites: Functionality, Crystallinity and Thermal Studies. *Journal of Engineering Science*, Vol. 15, 1-10, 2019.
21. ปิยาภรณ์, ม., การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์/คาร์บอนนาโนทิว์นาโนคอมพอสิต, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558