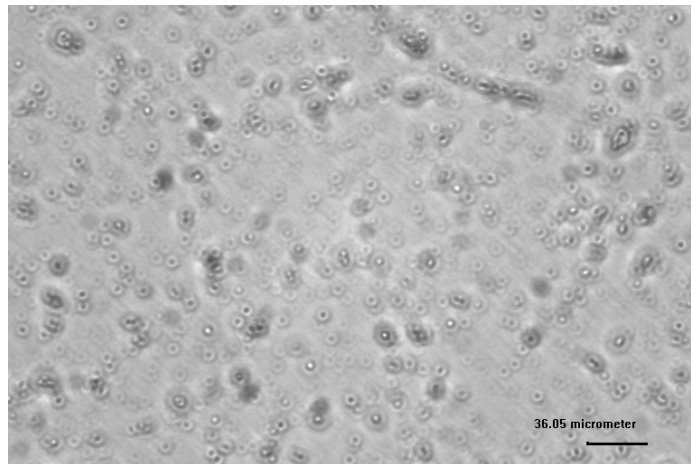
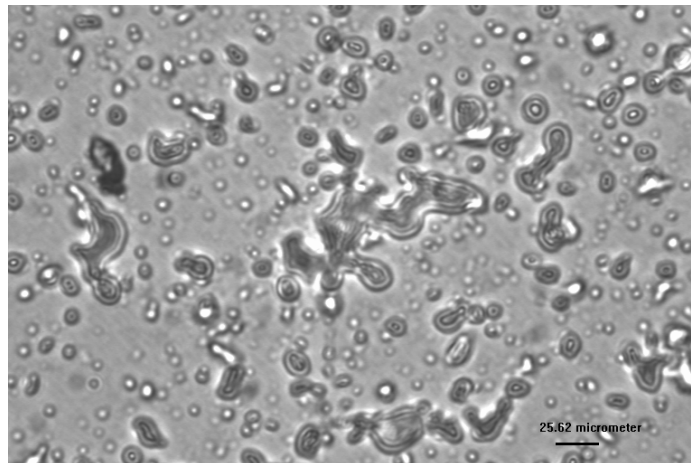


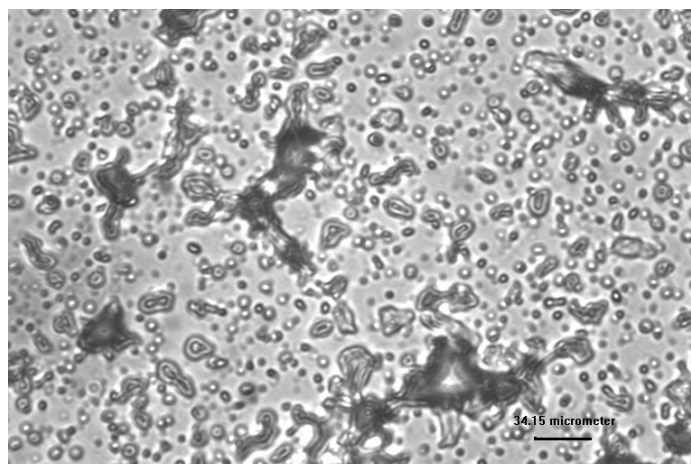
เมื่อปรับ AIBN มากขึ้นโมเลกุลพอลิไทรินมีโอกาสเกิดมากขึ้น แต่มีโมเลกุลสั้นลง ขนาดและการกระจายตัวก็ดีและทำให้เปลือกบางได้เช่นกัน จึงแสดงว่า admicellar polymerization ก่อให้เกิด



(A) 70-0.5



(B) 70-1

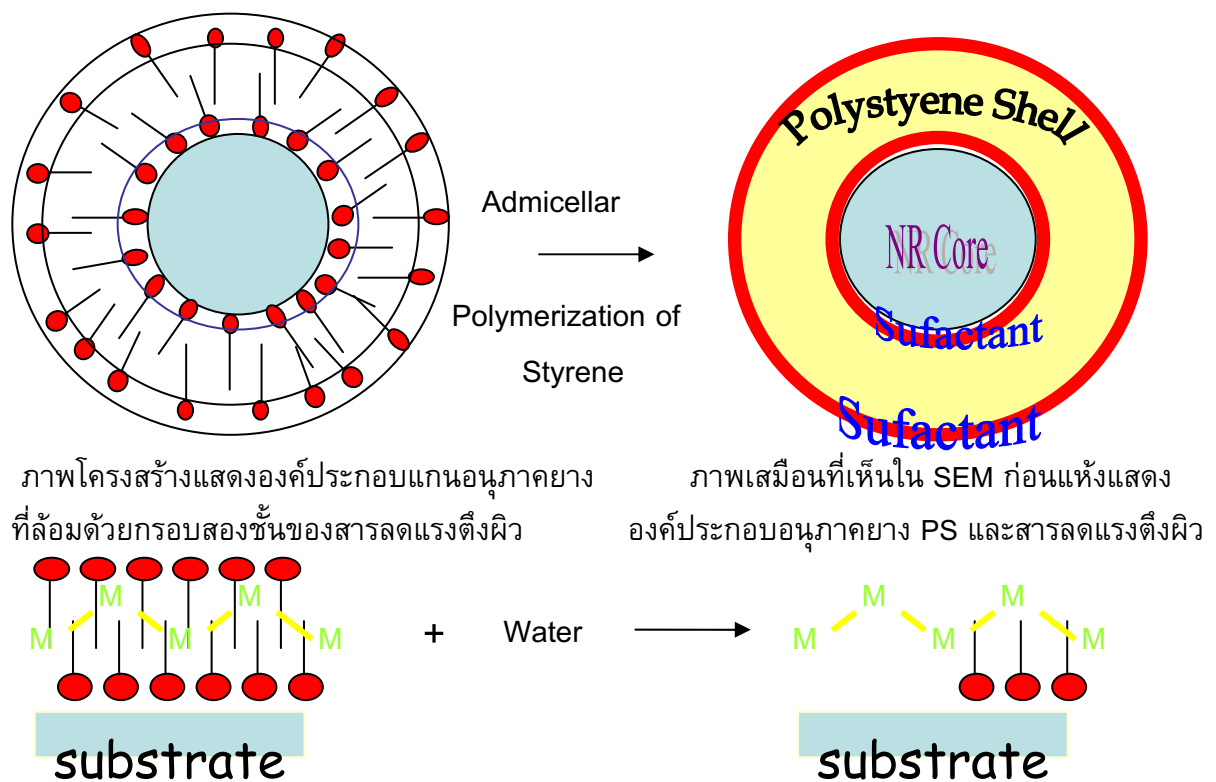


(C) 70-2

รูป 4.29 แผนภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสดงอนุภาคยางหลังจากทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิไทรินที่ 70 °C ที่สัดส่วน สไตรีน:AIBN เป็น (A) 1:0.5 (B) 1:1 (C) 1:2

โครงสร้างพิเศษแบบแกนเปลือก (core-shell morphology) ในระดับไมครอนถึงนาโนเมตร โดยยังไม่เห็นความแตกต่างของขนาดอนุภาคมากนักเมื่อปรับเพิ่ม-ลดสัดส่วน AIBN อธิบายได้ว่า AIBN แตกตัวได้น้อยที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 45 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำ ปริมาณพอลิสไตรีนที่ได้จึงไม่แตกต่างกันมาก

เมื่อเปลี่ยนไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 70 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิปกติที่ AIBN แตกตัวและว่องไวต่อปฏิกิริยา สไตรีนจึงทำปฏิกิริยาได้มาก พบว่าลักษณะอนุภาคยังคงคล้ายคลึงกันแต่มีเปลือกพอลิสไตรีนที่หนาและเห็นชัดกว่า คือที่สัดส่วน 1:1 จะเห็นเป็นอนุภาคแกน-เปลือกมีความหนามากขึ้น แต่ขนาดแกน-เปลือกมีความสม่ำเสมอ บางเม็ดก็มีขอบบางดูมีขนาดเล็ก บางเม็ดมีขอบหนาดูมีขนาดใหญ่ และเริ่มจับกันบ้าง ในกรณีสัดส่วน 1:2 เมื่อเพิ่มสารก่อปฏิกิริยามีผลให้ขอบมีความหนาต่าง ๆ กันมากขึ้น จับกันมากขึ้น แต่ที่สัดส่วน 1:0.5 จะได้อนุภาคแกน-เปลือกที่มีขนาดสม่ำเสมอกระจายตัวดี เนื่องจากจำนวน AIBN น้อยลง ความแปรปรวนของระบบน้อยลง ทำปฏิกิริยาได้ประสิทธิภาพดี ได้พอลิสไตรีนที่มีขนาดใหญ่ จึงควรเลือกสัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อสารก่อปฏิกิริยา 1:0.5 พัฒนาต่อไป แผนภูมิ 4.1 แสดงภาพเสมือนของรูปโครงสร้างแกน-เปลือก



แผนภูมิ 4.1 แสดงลักษณะอนุภาคยางแกนเปลือกกอลิสไตรีน โดย Admicella polymeization

นอกจากนี้ยังได้ดำเนินการตรวจวิเคราะห์(เพื่อพิสูจน์การปรากฏของพอลิสไตรีน)ด้วย UV spectroscopy ไม่พบการดูดกลืนคลื่นแสง 247 nm นั่นคือประมาณได้ว่าเกิดพอลิสไตรีนจนหมด จึงไม่ปรากฏสไตรีนเหลือมากพอที่จะตรวจวัดได้

เนื่องจาก V50 จะทำงานได้ดีในภาวะต่าง จึงเปลี่ยนมาใช้ V50 แทน AIBN รูป 4.30 แสดงตัวอย่างที่ได้หลัง admicellar polymerization หากปรับความเข้มข้นสไตรีนให้ลดลงดังรูป 4.30 ก (รูปขวา) เป็นภาวะที่ทำการสังเคราะห์โดยใช้ปริมาณสไตรีนน้อยเพียง 50 ไมโครโมลาร์ หรือคิดเป็นพอลิสไตรีน 0.011 wt% อนุภาคมีขนาดเล็กมากจริงๆ (เกิดการกระเจิงแสงเป็นสีฟ้า ม่วง และยังเป็นสารเนื้อเดียว สี มีความเสถียร) เมื่อเพิ่มปริมาณสไตรีนมากขึ้น (รูปซ้าย) จะเห็นปริมาณตะกอนขาวขุ่นของพอลิสไตรีนมาก แต่ตะกอนก็แขวนลอยในน้ำได้ดี



รูป 4.30 ลักษณะสารตัวอย่างภายหลังการสังเคราะห์แบบ Admicellar polymerization ที่ความเข้มข้นสไตรีนน้อย (ก) และที่ความเข้มข้นสูง (ข)

เนื่องจากการเคลือบผิวจะมีความสม่ำเสมอ จึงศึกษาการปรับสัดส่วนความเข้มข้นของสไตรีนให้สูงกว่า V50 มากๆ (เพื่อให้ได้พอลิสไตรีนสายยาวขึ้น และมีปริมาณมากจะได้แยกเฟสออกมาให้เห็นได้ง่ายขึ้น) โดยเปลี่ยน [Styrene]:[initiator V50] = 1:1, 5:1, 30:1, 77:1 โดยเปลี่ยน [styrene] จาก 7.5 mM-560 mM (คิดเป็น PS 1.6 - 55 wt%) รวมทั้งในภาวะที่มีและไม่มีเกลือ ดังแสดงตัวอย่างในรูป 4.31-4.34

จากรูป 4.31 แสดงให้เห็นว่าจากยางพาราสีเหลืองและเม็ดพอลิสไตรีนสีใส หากผสมกันและผสมกับในล่อนที่ขาวขุ่นในปริมาณมากถึง 80 wt% ด้วยเครื่องผสมภายใน (internal mixer) ตัวอย่างที่ได้ก็จะมีสีของยางคือเหลืองน้ำตาล คืออย่างไรก็ได้ชิ้นงานที่เป็นสีขาว สีขาวของพลาสติกทั้งสองแม้ใช้ปริมาณมากก็ยังไม่สามารถทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมเป็นสีขาวได้แต่เมื่อใช้เทคนิค admicellar polymerization ที่สัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 เป็น 1:1 โดยใช้สไตรีน 7.5 mM (คิดเป็น PS 1.6 wt%) จะได้ก้อนยางที่มีสีเหลืองขาว เมื่อกดอัดแผ่นบางก็จะได้แผ่นสีใส ไม่เห็นเป็นสีเหลือง แต่ถ้าเติมเกลือ NaBr 0.001 M ทำให้งานที่มีสีเหลืองเข้มข้น เมื่อกดอัดก็ให้แผ่นใส มีสีคล้ำกว่า

เมื่อใช้ปริมาณสไตรีนเพิ่มขึ้นเป็น 50 mM โดยเปลี่ยน [Styrene]:[initiator V50] = 1:1, 5:1 และ 30:1 ในรูป 4.32 จากยางสีเหลืองได้เปลี่ยนไปเป็นสีขาว โปร่งแสง โดยเฉพาะเมื่อ

ผ่านการกดอัดจะได้แผ่นสีใส โดยมีปริมาณสไตรีนประมาณ 9.9 wt% โดยน้ำหนัก ส่วนใหญ่ 90 wt%คือยางพารา (เทียบกับยางพาราผสมในลอน รูป 4.31)



รูป 4.31 (ซ้าย) เปรียบเทียบลักษณะของเม็ดพอลิสไตรีนที่ใสในถ้วยทางซ้าย ยางพาราในถ้วยทางขวา และเมื่อนำทั้งสองมาผสมกัน แล้วนำมาจำนวน 4 phr มาผสมกับยางพารา 20 wt% และในลอน 80 wt% จะได้ชิ้นงานเป็นแผ่นด้านล่าง) ขวา (แสดงตัวอย่างเม็ดพลาสติกพอลิสไตรีนที่ใส ก่อนยางพารา และตัวอย่างที่ได้จาก Admicellar polymerization เมื่อมี $[\text{styrene}] = 7.5 \text{ mM}$ ที่สัดส่วน $[\text{styrene}]:[\text{initiator}] = 1:1$ (แถวกลาง) ตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์เมื่อไม่มีเกลือ และที่ได้หลังจากอัดขึ้นรูป (แถวล่าง) ตัวอย่างจากการสังเคราะห์เมื่อมีเกลือ $[\text{NaBr}] 0.001 \text{ M}$ และที่ได้หลังจากอัดขึ้นรูปด้วยความร้อน (compression molding ที่ 150°C โดยประมาณ)



รูป 4.32 (แถวนบน) ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน หลังอบแห้ง เตรียมที่ภาวะ $[\text{styrene}] 50 \text{ mM}$ โดย mole ratio ของ $\text{styrene}:\text{V50} = 1:1$ 5:1 และ 30:1 (แถวล่าง) หลังจากนำไปกดอัด

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสไตรีนเป็น 100 mM (18 wt% PS) ดังในรูป 4.33 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเริ่มมีสีขาวขุ่น โดยเฉพาะเมื่อสัดส่วนโมล styrene:V50 เพิ่มไม่น้อยกว่า 30:1 และเมื่อผ่านการกดอัดด้วยความร้อนก็สามารถไหลได้ดี แผ่นเป็นแผ่นที่มีสีขาวที่บิ่นขึ้นตามปริมาณสัดส่วนโมลของสไตรีนต่อ V50 เมื่อเพิ่มสไตรีนเป็น 560 mM (55 wt% PS) จะมีลักษณะเหมือนของแข็งมากกว่ายาง มีเกล็ดของแข็งสีขาวเกาะอยู่ขอบนอก ซึ่งเมื่อผ่านการกดอัดก็ยังให้แผ่นขาวสวยมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั้งที่มีสไตรีนสูงถึง 50 wt% (เทียบกับรูป 4.31 ก) การผ่านกระบวนการกดอัดความร้อนได้ง่ายนี้ทำให้ยางเปลี่ยนไปมาก กลายเป็นมีสมบัติพิเศษแบบ thermoplastic elastomer หรือเป็นพอลิสไตรีนที่มีความเหนียว อ่อนกว่าและมีสีขาวสม่ำเสมอ ซึ่งอาจเทียบได้กับ high impact polystyrene (HIPS) โดยไม่ต้องสังเคราะห์เป็น copolymer



รูป 4.33 (แถวบน) ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน หลังอบแห้ง เตรียมที่ภาวะ [styrene] 50 mM โดย mole ratio ของ styrene:V50 = 1:1 5:1 30:1 และ 77:1 (แถวล่าง) หลังจากนำไปกดอัด

เมื่อเปรียบเทียบยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนตามลำดับปริมาณสไตรีนเพิ่มขึ้น (50 100 140 และ 175 mM หรือ 9.9-28 wt% PS) โดยให้สัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 คงที่เป็น 2:1 ดังรูป 4.34 จะเห็นว่ายางมีสีขาวโดยจะเริ่มที่บิ่นแสงเมื่อปริมาณสไตรีนเป็น 100 mM การอัดด้วยความร้อนเป็นแผ่นก็มีความสม่ำเสมอและไม่แสดงการเสื่อมสภาพ โดยเฉพาะที่ 150 °C ถ้าเป็นยางธรรมดา ก็จะเสื่อมสภาพเช่นมีสีคล้ำ เหนียวและเป็นต้น แต่ผลที่ได้จากการ admicellar polymerization ไม่มีปัญหาเช่นนั้นและกลับตรงข้ามเป็นดีขึ้นเมื่อได้รับความร้อน แสดงว่ามีความเข้ากันได้จากระดับอนุภาคต่ำกว่าไมครอนถึงระดับโมเลกุล (นาโนเทคโนโลยี)



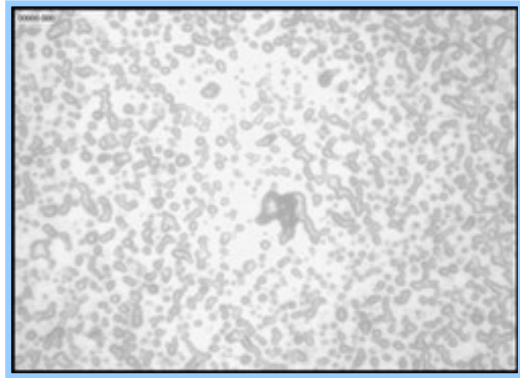
(ก)



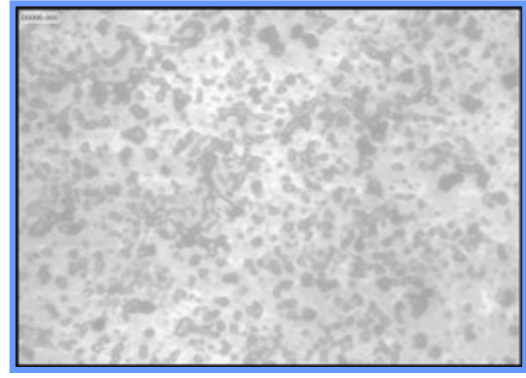
(ข)

รูป 4.33 (ก) ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน หลังอบแห้ง เตรียมที่ภาวะ [styrene] ต่างๆ โดย mole ratio ของ styrene:V50 = 2:1 (ข) แสดงตัวอย่าง Admicellar polymerization ที่อบแห้งหลังจากสังเคราะห์ได้ (บน) และที่ผ่านการกดอัดด้วยความร้อน (ล่าง) ที่ [styrene] = 138 mM (ขวา) 175 mM หรือ PS 23 wt% และ 28 wt% ตามลำดับ

หากปรับสัดส่วนสไตรีนต่อ V50 ให้สูงขึ้นเป็น 25:1 (หรือ 1:0.04) เปลี่ยนความเข้มข้นของสไตรีนเป็น 50-300 mM จะได้โครงสร้างแกนเปลือกโดยมีเปลือกหนาตามปริมาณสไตรีนดังในรูป 4.35 และรูป 4.36 เป็นลักษณะตัวอย่างที่ได้หลังอบแห้งแล้วโดยสังเคราะห์ที่ปริมาณเพิ่มเป็น 4 เท่า (ยาง 4 g ปริมาตร 80 ml) จะเห็นพัฒนาการของสียางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเปลี่ยนจากยางเหลืองเป็นยางขาวตามปริมาณสไตรีน การเหนียวติดที่ผิวก็ลดลงตามกัน



SR 50mM



SR 300mM

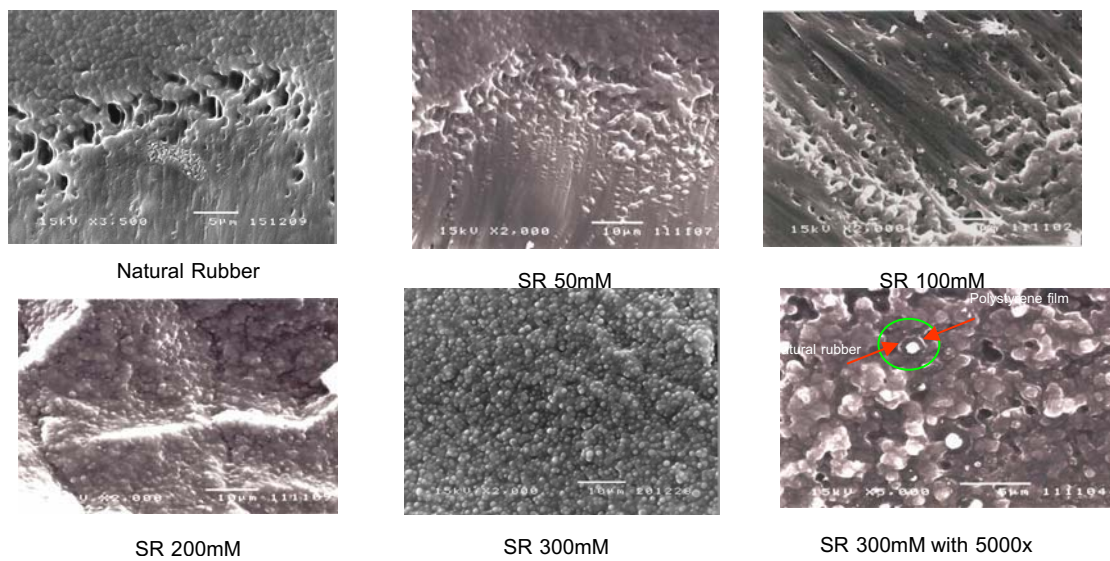
รูป 4.35 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยเติมสไตรีน 50 และ 300 mM โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ธรรมดา กำลังขยาย 800x



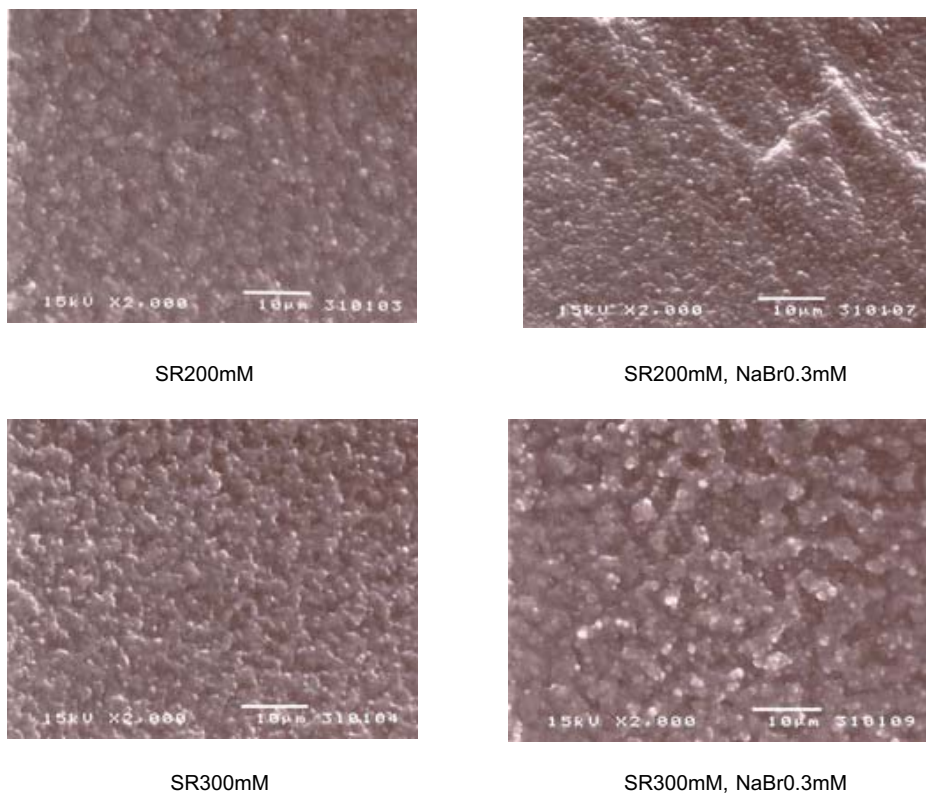
รูป 4.36 แสดงตัวอย่าง Admicellar polymerization ที่สัดส่วน [styrene]:[initiator] = 1:0.04

รูปอสังฐานของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่วิเคราะห์ด้วย SEM โดยศึกษาผลกระทบของปริมาณสไตรีน เกลือ แสดงในรูป 4.37-4.38 เช่นเดียวกับกรณี SDS เมื่อปริมาณสไตรีนไม่มากนัก ภาพตัดขวางจะไม่แสดงการแยกเฟสให้เห็น เมื่อความเข้มข้นสไตรีนไม่น้อยกว่า 100 mM จะเริ่มเห็นเม็ดอนุภาคยางเกาะกลุ่มเรียงชิดยังไม่หลอมรวมเป็นเนื้อเดียวซึ่งมีลักษณะคล้ายรูปอสังฐานของ Polystyrene-g-Polyisoprene⁷ เมื่อมีเกลือจะเห็นอนุภาคชัดขึ้น ความหนาของเปลือกพอลิสไตรีนบนอนุภาคที่เห็นนี้มีค่า 300-500 nm

⁷ Jieming Li, Mario Gauthier, Steven J. Teertstra, Hui Xu and Sergei S. Sheiko 2004 "Synthesis of arborescent polystyrene-g-polyisoprene copolymers using acetylated substrates" *Macromolecules*, 37, 795-802



รูป 4.37 SEM micrograph ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจากการสังเคราะห์ที่ภาวะ Styrene: V50 = 25:1 ที่ปริมาณสไตรีนต่างๆ



รูป 4.38 SEM micrograph ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจากการสังเคราะห์ที่ภาวะ Styrene: V50 = 25:1 เมื่อมีเกลือ [NaBr] 0.3 mM

4.6.2 การตรวจวิเคราะห์สมบัติของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจาก admicellar polymerization

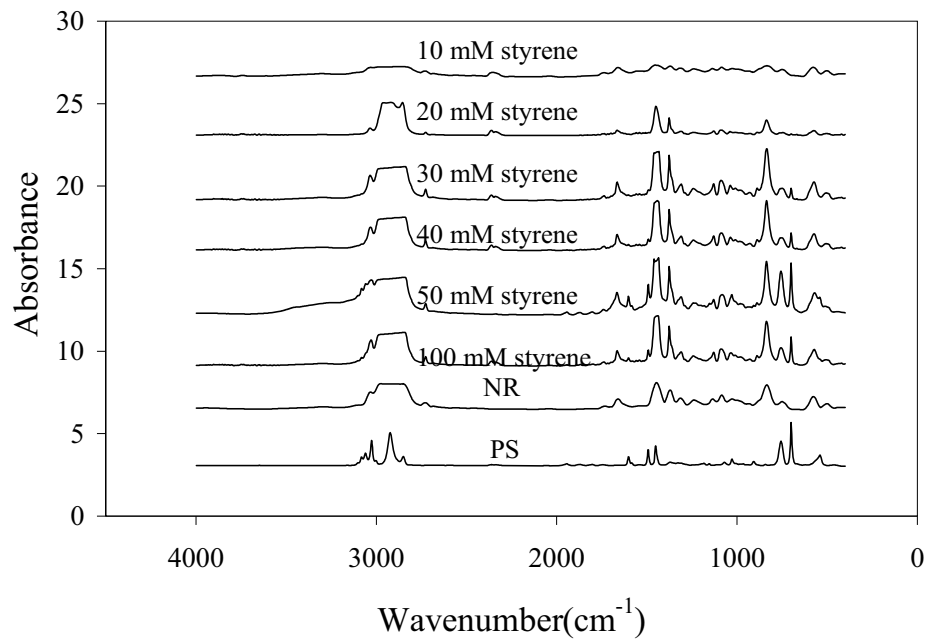
ตัวอย่างยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่จะศึกษาต่อไปในส่วนนี้ ได้แก่ตัวอย่างที่เตรียมจากสภาวะดังนี้

1. สภาวะต่าง [CTAB] 1,000 μM , 2:1 Styrene: V50 molar ratio และปริมาณยาง 1g ในปริมาตรทั้งหมด 21 ml เกลือ [NaBr] 1 mM (เป็นภาวะที่ได้การศึกษาดูดกลืนยาง 0.01 g)
2. สภาวะต่างใหม่ [CTAB] 2,800 μM , 25:1 Styrene: V50 molar ratio และปริมาณยาง 4 g ในปริมาตรทั้งหมด 80 ml (เป็นภาวะที่ได้การศึกษาดูดกลืนยาง 1 g แล้วเพิ่มปริมาณเป็น 4 เท่า) เกลือ [NaBr] 0.3 mM
3. สภาวะกรด [SDS] 24,000 μM , 25:1 Styrene: V50 molar ratio และปริมาณยาง 4 g ในปริมาตรทั้งหมด 80 ml เกลือ [NaBr] 0.3 mM (เป็นภาวะที่ได้การศึกษาดูดกลืนยาง 1 g แล้วเพิ่มปริมาณเป็น 4 เท่า)

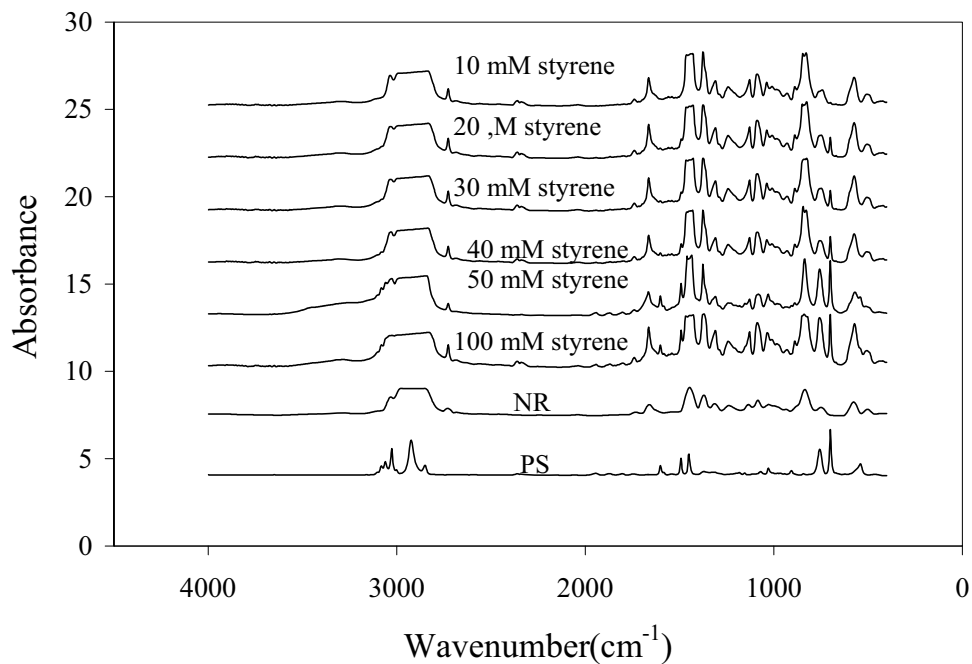
4.6.2.1 การวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างเคมีโดย FTIR

การปรากฏของพอลิสไตรีนในภาวะที่เป็นกรดโดย FTIR แสดงในรูป 4.28

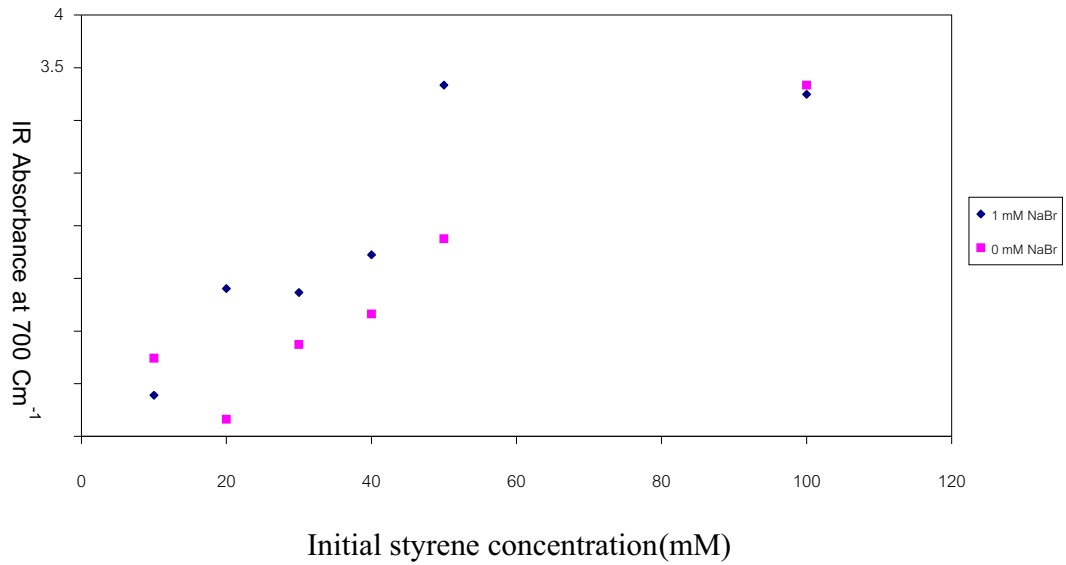
สำหรับภาวะต่าง การวิเคราะห์ด้วย IR ทำให้ทราบว่าชั้นงานที่สังเคราะห์ได้มีพอลิสไตรีนเกิดขึ้นแน่นอนเช่นกันดังแสดงผลในรูป 4.39 -4.40 เมื่อมีปริมาณสไตรีนตั้งแต่ 10-100 mM พอลิสไตรีนมีพีกที่เด่นอยู่ ซึ่งพีกเหล่านี้จะเห็นได้ชัดขึ้นเมื่อปริมาณสไตรีนเพิ่มมากขึ้น จะเห็นว่าที่ 10 mM พีกพอลิสไตรีนที่ 700, 1495, 1454 cm^{-1} จะต่ำมาก และพีก 3 อันติดกันซึ่งเป็น overtone ของวงเบนซีนในย่าน 1800-2000 cm^{-1} จะเริ่มชัดเจนที่ 50 mM ในกรณีที่ไม่มีเติมเกลือ ส่วนในกรณีที่เติมเกลือพีกเหล่านี้ของพอลิสไตรีนจะมี absorbance สูงขึ้นและชัดเจนตั้งแต่ 20 mM แสดงให้ทราบว่าเกลือมีผลต่อปริมาณพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้อย่างมาก แม้ว่าจะเติมเพียง 1 mM เท่านั้น ซึ่งอธิบายได้ว่าเกลือช่วยให้สารลดแรงตึงผิวเข้ายึดเกาะบนผิวอนุภาคได้มากขึ้น ส่งผลให้สไตรีนสามารถเข้ามาละลายในชั้นสารลดแรงตึงผิวได้มากขึ้นการสังเคราะห์จึงเกิดได้ดีกว่า รูป 4.41 แสดงความสัมพันธ์การดูดกลืนคลื่นที่ 700 cm^{-1} กับปริมาณสไตรีนเมื่อมีและไม่มีเกลือ



รูป 4.39 FT-IR spectra of PS, NR และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ปริมาณสไตรีนต่างๆ (styrene:V50 = 2:1 by mole และ [CTAB] 1,000 μM ปริมาณยาง 1 g ปริมาตรรวม 21 ml)



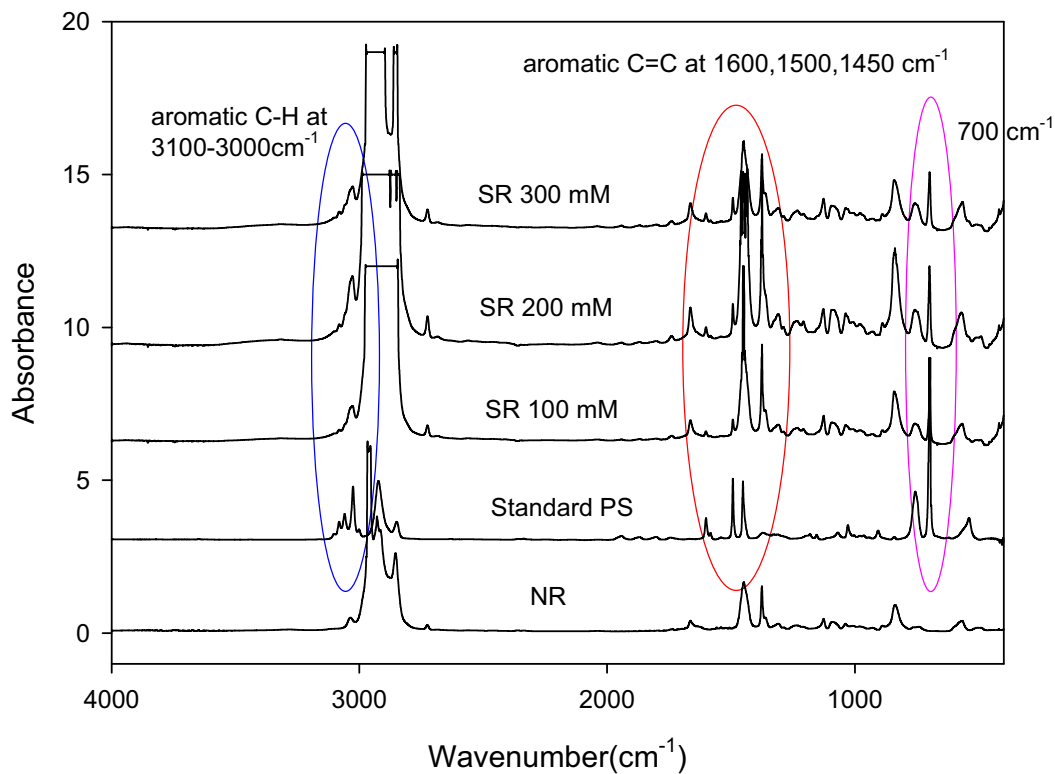
รูป 4.40 FTIR spectra ของ PS, NR และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน ที่ปริมาณสไตรีนต่างๆและเตรียมเมื่อมีเกลือ [NaBr] 1 mM (styrene:V50 = 2:1 by mole และ [CTAB] 1,000 μM ปริมาณยาง 1 g ปริมาตรรวม 21 ml)



รูป 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง IR absorbance ของพอลิสไตรีนที่ 700 cm^{-1} กับ [styrene]

รูป 4.41 แสดงให้ทราบว่า การเพิ่มความเข้มข้นสไตรีนทำให้ปริมาณพอลิสไตรีนที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนทั้งภาวะมีเกลือและไม่มีเกลือ ส่วนอิทธิพลของเกลือต่อปริมาณพอลิสไตรีนที่เกิดขึ้นจะเด่นมากในช่วงความเข้มข้นสไตรีนต่ำ และจะมีอิทธิพลลดลงมากที่ความเข้มข้นสูงคือ 100 mM

เมื่อปรับใช้สัดส่วนโดยโมล styrene:V50 = 25:1 ที่ปริมาณสไตรีน 100-300 mM ก็พบ peak ของ PS เพิ่มขึ้นตามปริมาณสไตรีน



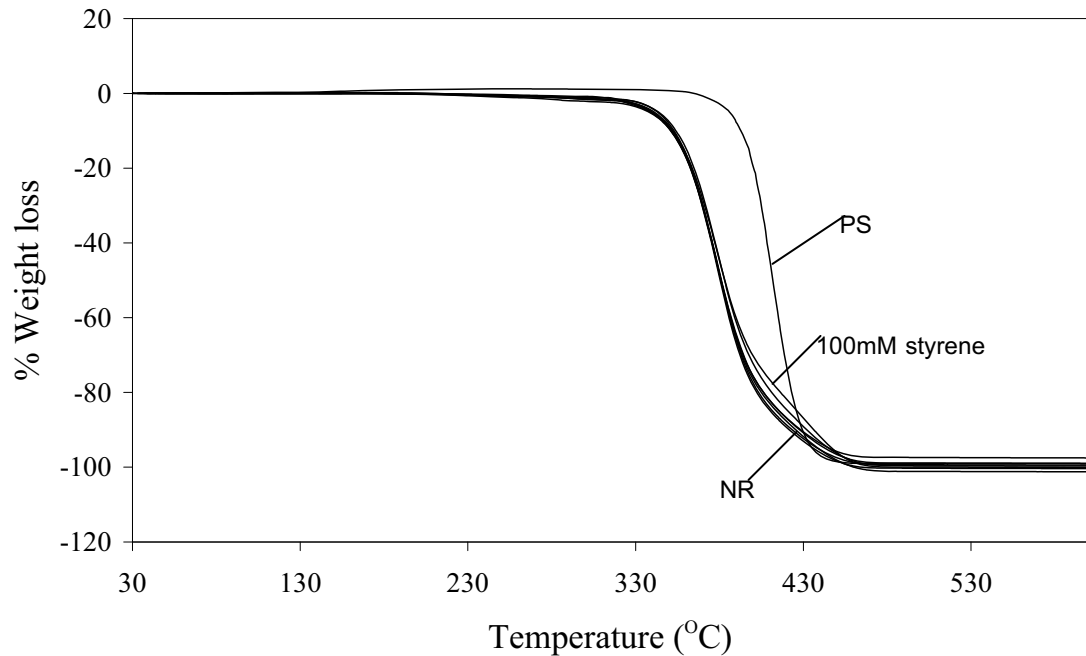
รูป 4.42 FTIR spectra ของ NR, PS และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเตรียมที่ styrene:V50 25:1 และ [CTAB] 2,800 μM ปริมาณยาง 4 g ปริมาตรรวม 80 ml

4.6.2.2 การวิเคราะห์สมบัติทนความร้อนโดย Thermogravimetry

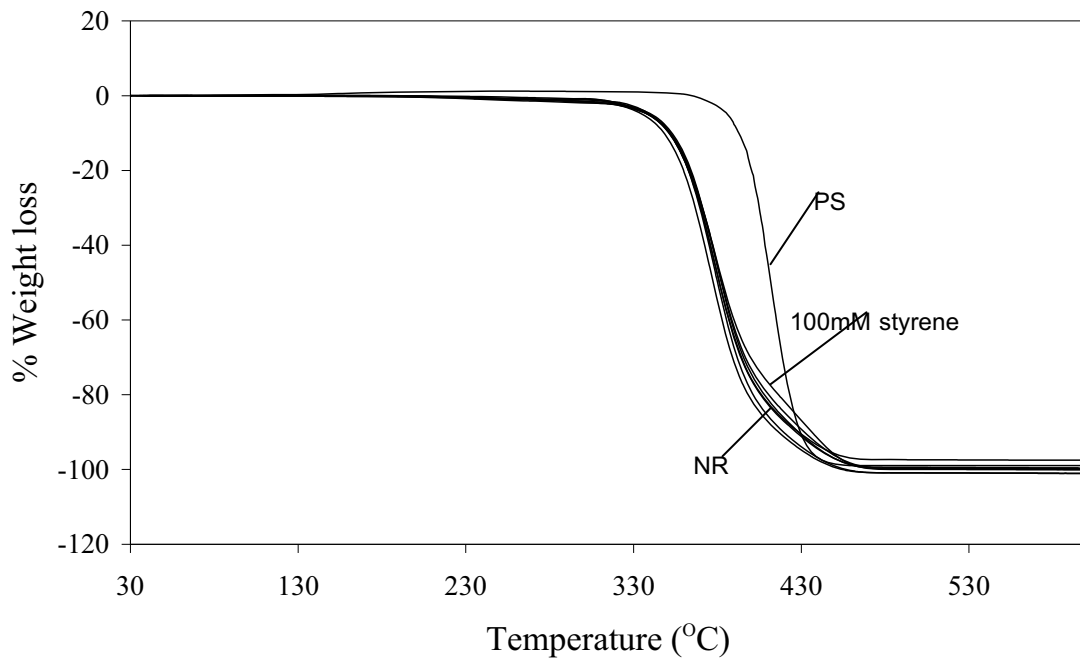
การวิเคราะห์สมบัติทนความร้อนได้ทดสอบกับยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่เตรียมจากภาวะต่างในรูป 4.43-4.44 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไม่มีมวลสารเปลี่ยนโดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นจุดเดือดของสไตรีน ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$) ทำให้ทราบว่าตัวอย่างแห้งสนิทและปฏิกิริยาเกิดสุมบูรณ์ มอนอเมอร์ไม่มีเหลือ อุณหภูมิการแตกตัว (decomposition temperature) เริ่มต้นของยางพาราจะถึงเร็วกว่าพอลิสไตรีน สำหรับค่าเฉลี่ยของอุณหภูมิการแตกตัวของยางพารา(จาก DTGA) คือ $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ และพอลิสไตรีน $420\text{ }^{\circ}\text{C}$

สำหรับยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่เตรียมจากภาวะต่าง และภาวะต่างใหม่ จะมีอุณหภูมิแตกตัวเริ่มต้นพอกับยางแต่เมื่อสลายตัวแล้วลักษณะกราฟการสลายตัวช่วงท้ายจะเลื่อนไปทางซ้ายแสดงว่ายังทนความร้อนได้อีกในขณะที่ยางเสื่อมสลายไปหมดแล้ว มวลในส่วนที่ทนความร้อนเพิ่มเติมนี้ก็จะไม่มากนักคือต่ำกว่า 20 wt% เท่าๆกับปริมาณสไตรีนที่เดิมลงไป ส่วนพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้จะมีแผนภูมิเลื่อนไปทนความร้อนได้สูงขึ้นตามปริมาณพอลิสไตรีนที่เติมลงไป ที่อุณหภูมิมากกว่า $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน 50 และ 100 mM

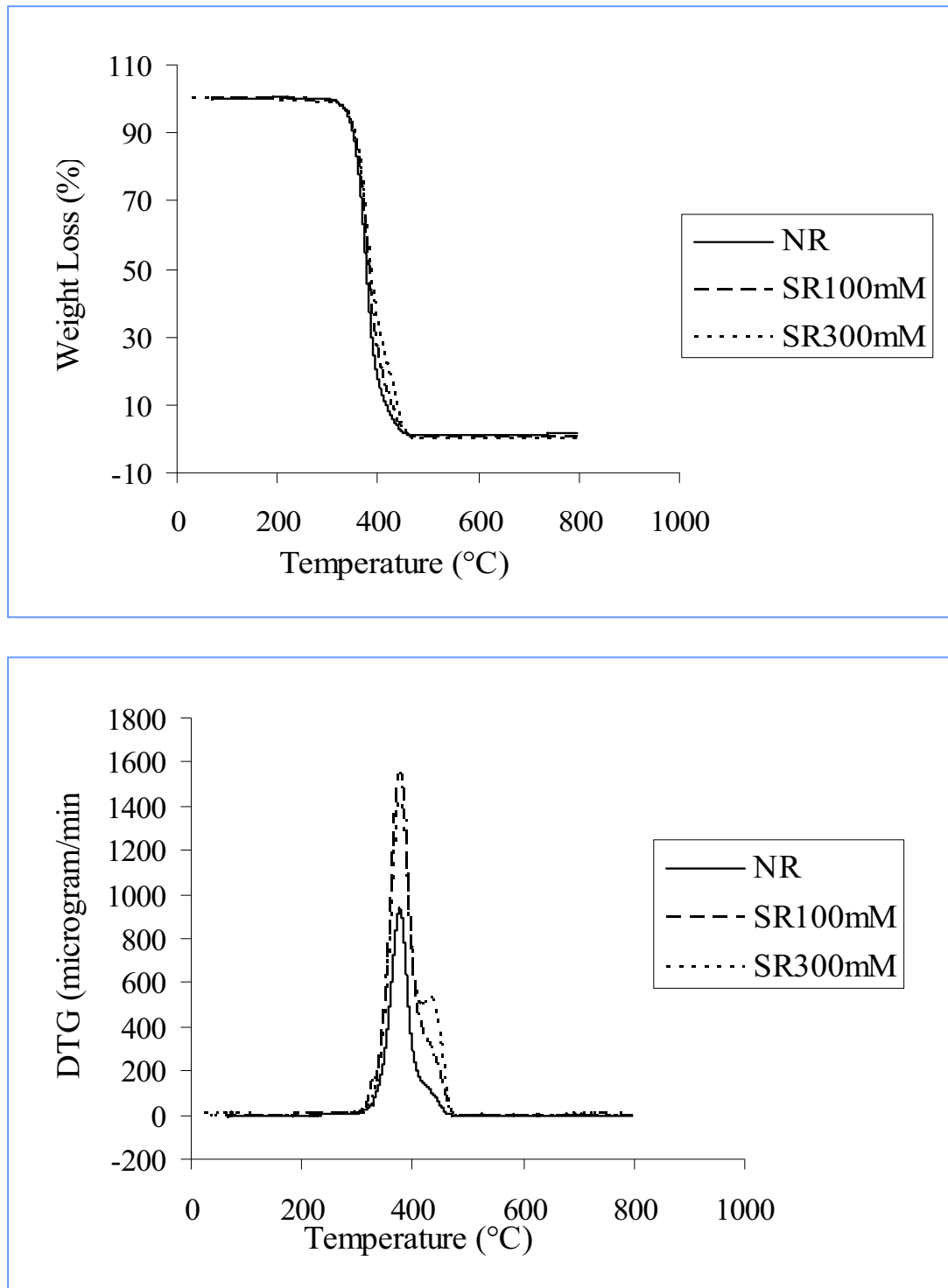
แสดงการทนความร้อนโดยมีมวลสูงกว่าทั้งยางพาราและพอลิสไตรีน รูป 4.44 พบว่าการเติมเกลือช่วยให้ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเลื่อนไปสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่ายางธรรมชาติ และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ทุกความเข้มข้นของสไตรีนแสดงทนความร้อนได้ดีกว่าทั้งยางและพอลิสไตรีนที่อุณหภูมิสูงกว่า 430 °C



รูป 4.43 แผนภูมิสมบัติทางความร้อนจาก TGA ของพอลิสไตรีน ยางพาราและสารสังเคราะห์ PS บนอนุภาคยางที่ความเข้มข้นต่างๆของพอลิสไตรีน

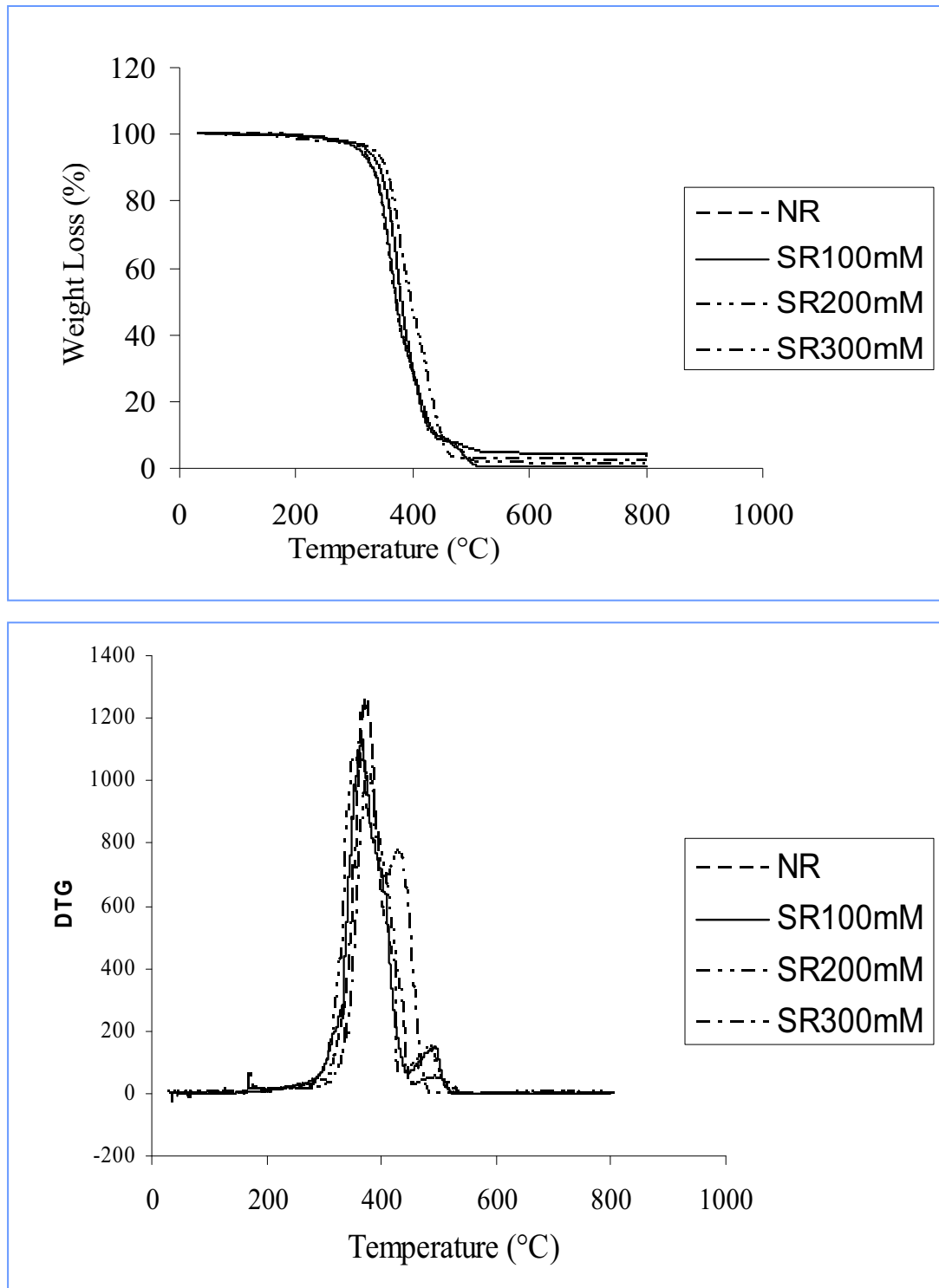


รูป 4.44 แผนภูมิสมบัติทางความร้อนจาก TGA ของพอลิสไตรีน ยางพาราและสารสังเคราะห์ PS บนอนุภาคยางที่ความเข้มข้นต่างๆของพอลิสไตรีน เมื่อมีเกลือ 1 mM NaBr



รูป 4.45 แผนภูมิ TGA และ DTGA ของยางแกนเปลือกพอลิไธรีนเตรียมโดยสภาวะต่างใหม่

ผลของ DTG ชัดเจนว่าเมื่อมีปริมาณสไตรีนมากขึ้น ความสูงของ peak ณ อุณหภูมิแตกตัวของสไตรีนก็เพิ่มขึ้น สำหรับยางแกนเปลือกพอลิไธรีนที่เตรียมโดยภาวะกรด มีอุณหภูมิแตกตัวเริ่มต้นสูงกว่ายางพาราอย่างชัดเจนและทนได้ดีขึ้นตามปริมาณสไตรีนที่เพิ่มขึ้น

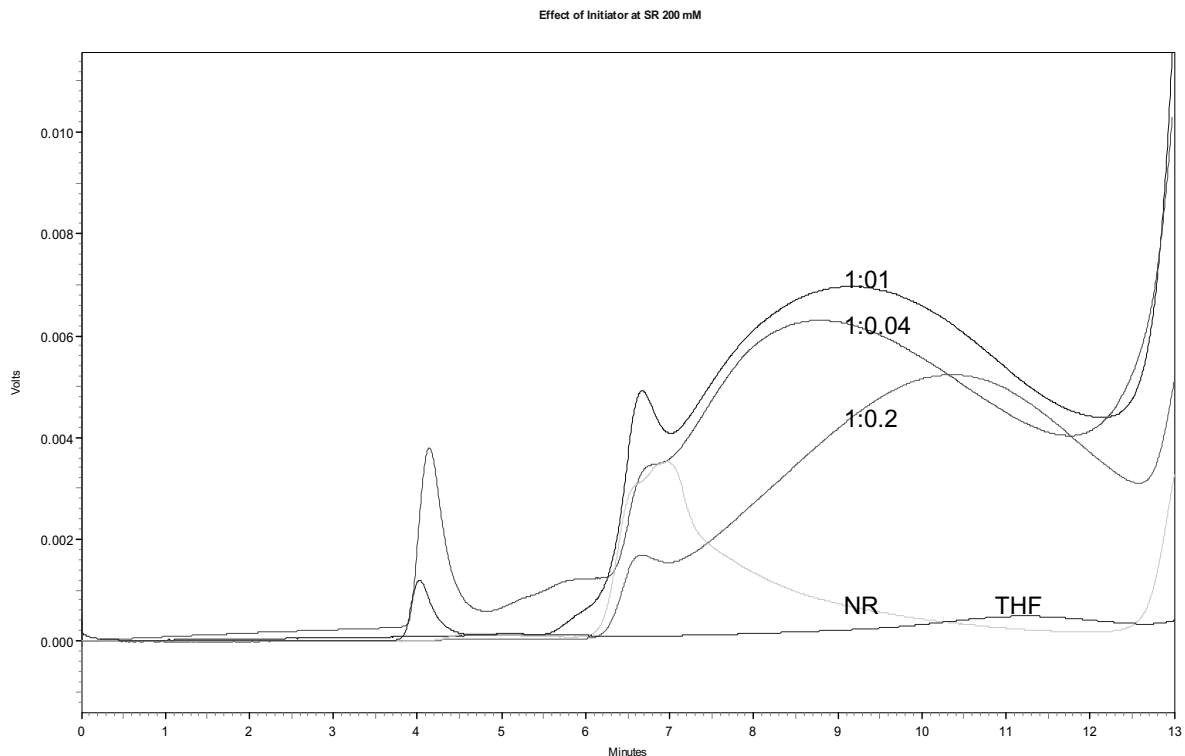


รูป 4.46 แผนภูมิ TGA และ DTGA ของยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นเตรียมโดยสภาวะกรด

ผลการทดสอบวิเคราะห์ทางความร้อนยืนยันว่าการสังเคราะห์พอลิสดิเร็นโดย admicellar polymerization เกิดขึ้น ทั้งในภาวะกรดและต่าง และได้ปรับปรุงให้ยางพารามีความคงทนต่อความร้อนมากขึ้นตามปริมาณพอลิสดิเร็นแม้แต่ที่ปริมาณพอลิสดิเร็นต่ำๆ

4.6.2.3 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดย GPC

การวิเคราะห์มวลโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนศึกษาเฉพาะการเตรียมในภาวะกรดและด่างใหม่ โดยเครื่อง GPC Shimatzu Column เป็น Styragel ใช้อัตราไหลของ THF (mobile phase) 1ml/min การทดสอบนี้ทำให้ทราบว่ายางแกนเปลือกพอลิสไตรีนละลายได้หมดไม่มีเจล การสังเคราะห์ admicellar จึงไม่มี side reaction จากตัวก่อปฏิกิริยากับยางพารา ยกเว้นในกรณีเดิมเกลือและใช้สารก่อปฏิกิริยาเป็นพวกเปอร์ซัลเฟต รูป 4.46 และตาราง 4.7 แสดงผลของมวลโมเลกุลที่วิเคราะห์ได้ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน ภาวะด่างใหม่

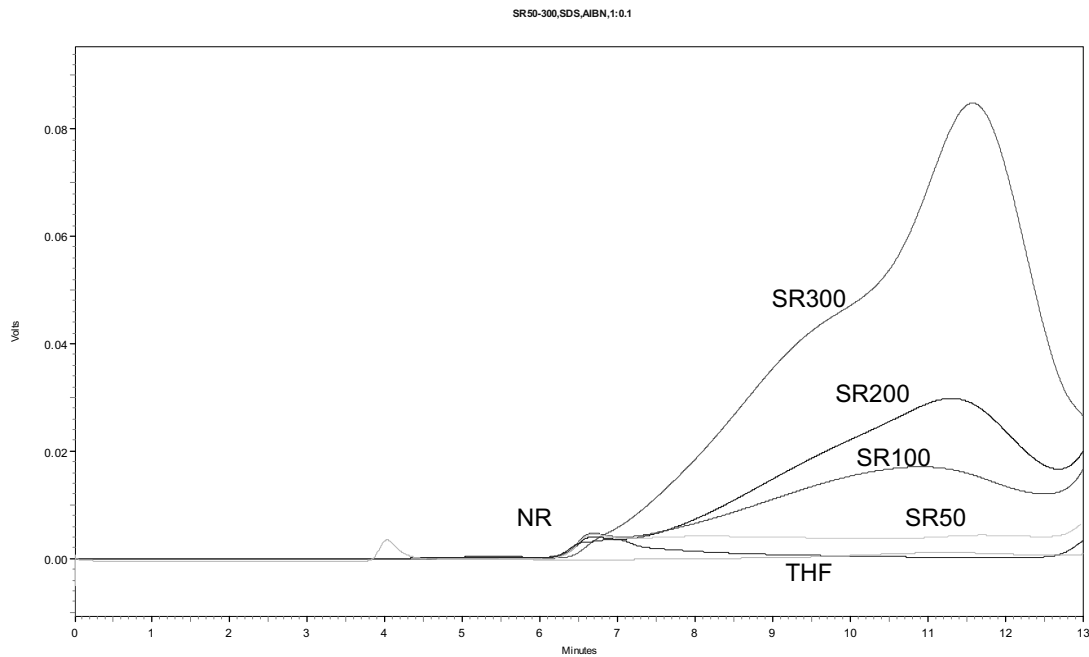


รูป 4.46 ผลวิเคราะห์ GPC ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน(ภาวะต่าง)ที่สัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 ต่างๆ

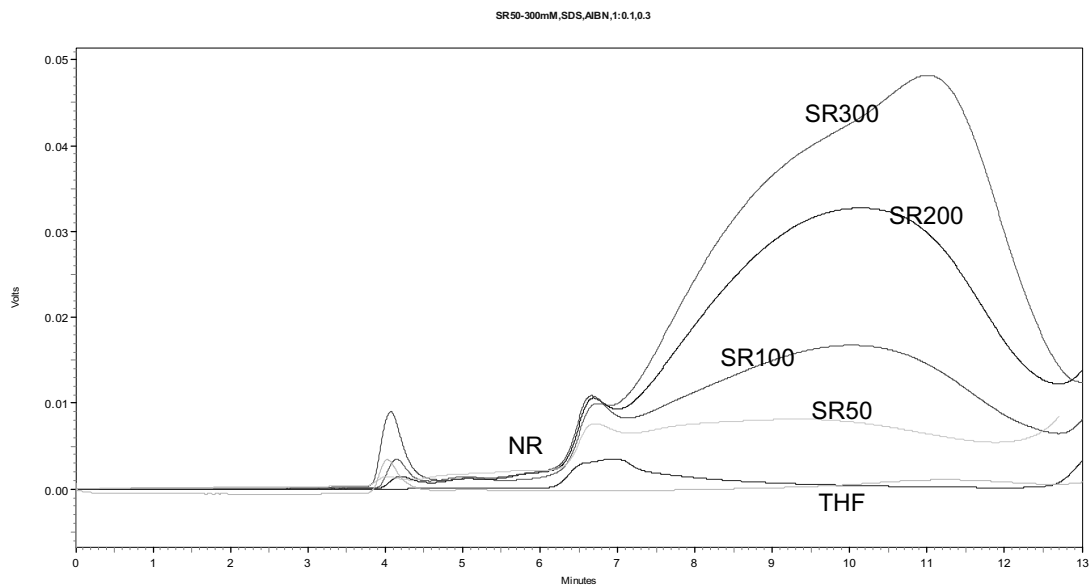
ตาราง 4.7 ผลกระทบของสัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 และความเข้มข้นของสไตรีนต่อมวลโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนในภาวะด่างใหม่

สัดส่วนโดยโมล Styrene : V50	[Styrene] 100 mM	[Styrene] 200 mM
1:0.04	-	311,981
1:0.1	277,585	296,823
1:0.2	193,149	160,965

จะเห็นว่าการสังเคราะห์ในรอบสองชั้นจะได้พอลิस्टาไรีนที่มีมวลโมเลกุลสูงพอสมควร เทียบได้กับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ คือได้พอลิस्टาไรีนที่มีมวลโมเลกุลประมาณ 160,000-300,000 กว่าๆ ตัวก่อนปฏิกิริยาถ้าใส่มากก็จะได้มวลโมเลกุลต่ำลง รูป 4.47-4.48 พบว่ามวลโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิस्टาไรีนที่เตรียมในภาวะกรด จะมีการกระจายขนาดกว้างกว่า ภาวะด่างใหม่ เมื่อมีสตาไรีนมากก็มีแนวโน้มจะเกิดการกระจายขนาด bimodal คือมี Shoulder ของมวลโมเลกุลสูงปรากฏพร้อมกับมวลโมเลกุลต่ำ มวลโมเลกุลของภาวะกรดน้อยกว่าต่าง



รูป 4.47 แผนภูมิการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิस्टาไรีนเตรียมในภาวะกรด



รูป 4.48 แผนภูมิการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิस्टาไรีนเตรียมในภาวะกรด และ [NaBr] 0.3 mM

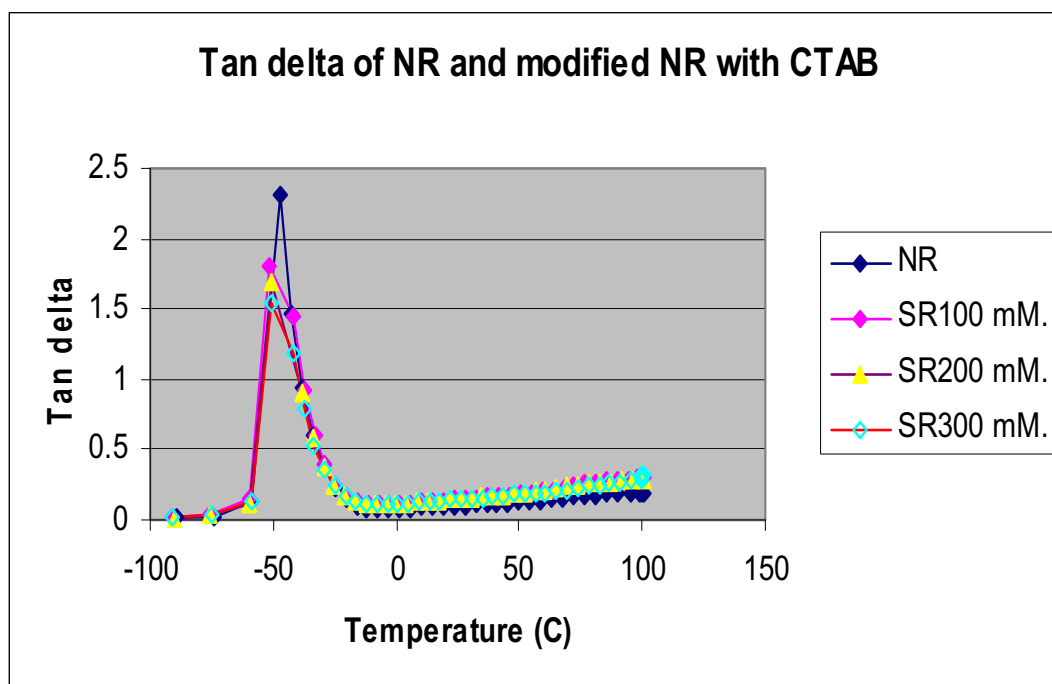
ภาวะการสังเคราะห์ที่มีเกลือทำให้การกระจายตัวดีมีปริมาณมวลโมเลกุลขนาดใหญ่มากขึ้น นอกจากนี้จะเห็นว่าทุกตัวอย่างจะได้เนื้อมาออกมา ณ ตำแหน่ง retention time เดิม แสดงว่าการสังเคราะห์ admicellar ไม่มีผลกระทบต่อแกนที่เป็นอนุภาคยาง จะมีผลกระทบโดยตรงต่อคุณภาพของพอลิไทรีน ตาราง 4.8 รวมผลกระทบจากปัจจัยด้านปริมาณสไตรีน เกลือ และชนิดสารลดแรงตึงผิว โค้งของมวลโมเลกุลจะเบี่ยงขวาเมื่อสัดส่วนสารก่อปฏิกิริยาสูงขึ้น และเบี่ยงซ้าย(มีน้ำหนักโมเลกุลสูง)เมื่อสัดส่วนสไตรีนมาก โค้งมีความกว้างมากและมากกว่ายางพารา

ตารางที่ 4.8 น้ำหนักโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิไทรีนที่เตรียมในภาวะกรด ต่างใหม่ มีเกลือ [NaBr] 0.3 mM/ไม่มีเกลือ และมีปริมาณสไตรีนต่างๆ

Styrene monomer (mM)	Mole Ratio Styrene:V50 1:0.1		Mole Ratio Styrene:V50 1:0.1 + [NaBr] 0.3 mM	
	CTAB	SDS	CTAB	SDS
50	-	-	-	-
100	296346	99075	258182	199510
200	295526	86955	332674	176446
300	299980	99490	330644	157150

4.6.2.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลความร้อนก่อนและหลังบ่มเร่ง (Aging)

การศึกษาสมบัติเชิงกลความร้อนแสดงผลทดสอบของยางพาราเทียบกับยางแกนเปลือกพอลิไทรีนเตรียมจากภาวะต่างใหม่ tan delta ซึ่งบอกถึงการเคลื่อนไหว อิสระของโมเลกุลแสดงในรูป 4.49



รูป 4.49 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan δ ของยางแกนเปลือกพอลิไทรีนภาวะต่างใหม่

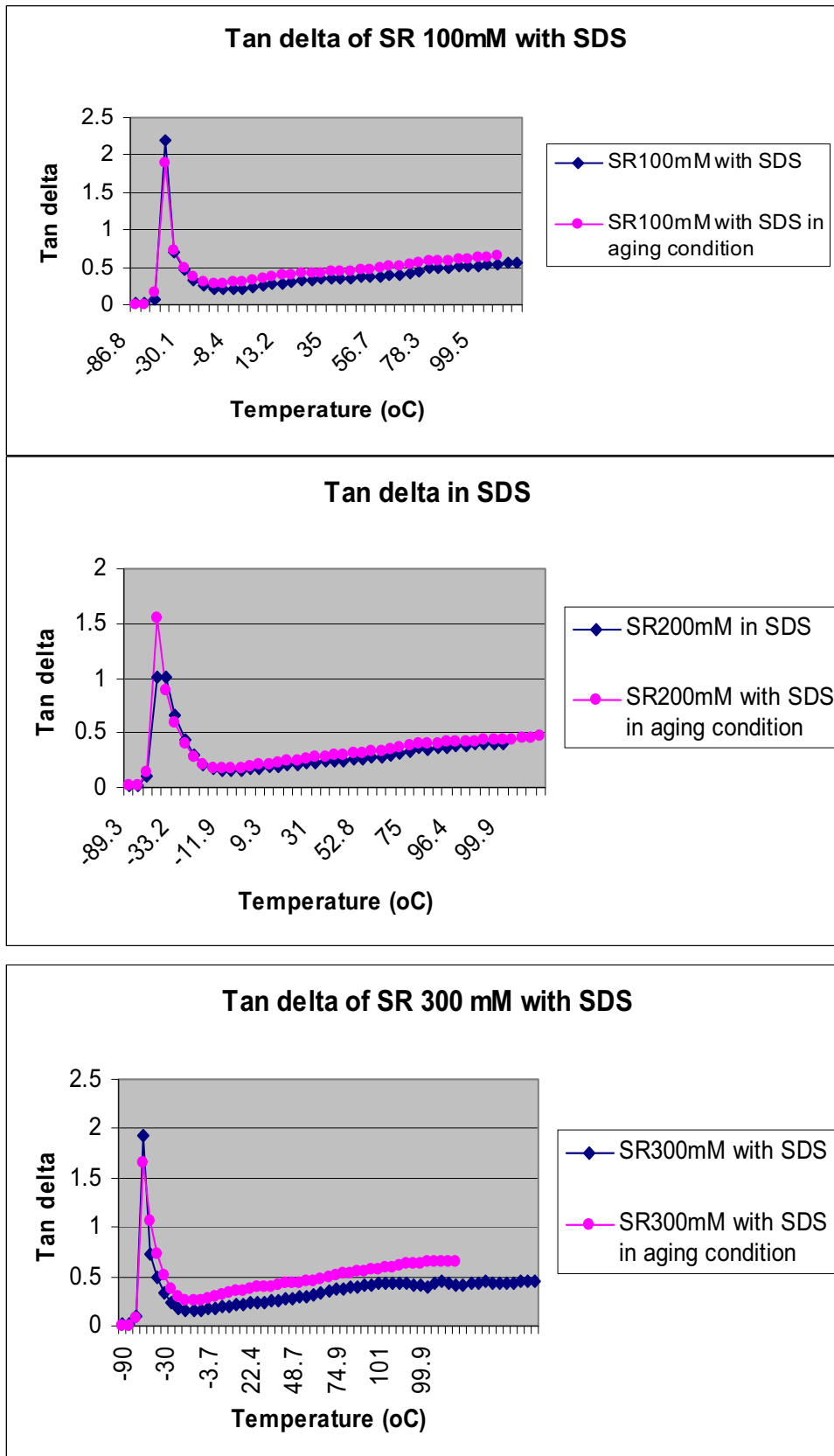
จะเห็นว่ายางธรรมชาติมี $\tan \delta$ หรือโอกาสสูญเสียพลังงานมากที่สุด รองมาก็เป็นยาง แกนเปลือกพอลิสไตรีนที่มีสไตรีน 100 mM และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่มีสไตรีน 200-300 mM ตามลำดับ ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจึงมีความยืดหยุ่นที่ดี จากการทดสอบ ณ อุณหภูมิห้อง เมื่อเพิ่มปริมาณสไตรีนค่า storage modulus ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น พบว่าการสังเคราะห์ภาวะกรดแม้จะมีมวลโมเลกุลน้อยกว่าภาวะต่างใหม่ แต่ก็มี storage modulus สูงกว่า แต่ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเมื่อผ่านการบ่มแรงกลับให้ storage modulus สูงขึ้นกว่าเดิมในขณะที่ยางเสื่อมลง (รูป 4.50-4.53 และตาราง 4.9) ณ อุณหภูมิสูง หลังการบ่มแรง $\tan \delta$ ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมีค่าสูงกว่าของยาง ซึ่งแสดงถึงการไหลที่ดีกว่า และที่น่าสนใจมาก ๆ คือยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนแสดงค่า glass transition temperature เพียงค่าเดียวโดยมีค่าใกล้เคียงกับของยางธรรมชาติ ไม่ปรากฏ glass transition ของ amorphous polystyrene ซึ่งปกติจะอยู่ที่ 80 °C (ตาราง 4.10) ซึ่งชี้ให้เห็นว่ายางธรรมชาติและพอลิสไตรีนเข้ากันได้ดีมาก ๆ โดยไม่ต้องใช้สารช่วยผสมหรือสารช่วยประสานแต่อย่างใด ทั้งๆที่มีพอลิสไตรีนมวลโมเลกุลสูงอยู่กว่า 20 wt%

การบ่มแรงสำหรับยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจึงเหมือนเป็นการ annealing เพื่อให้มีโครงสร้างสมบูรณ์ขึ้นมากกว่าจะเป็นการทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ

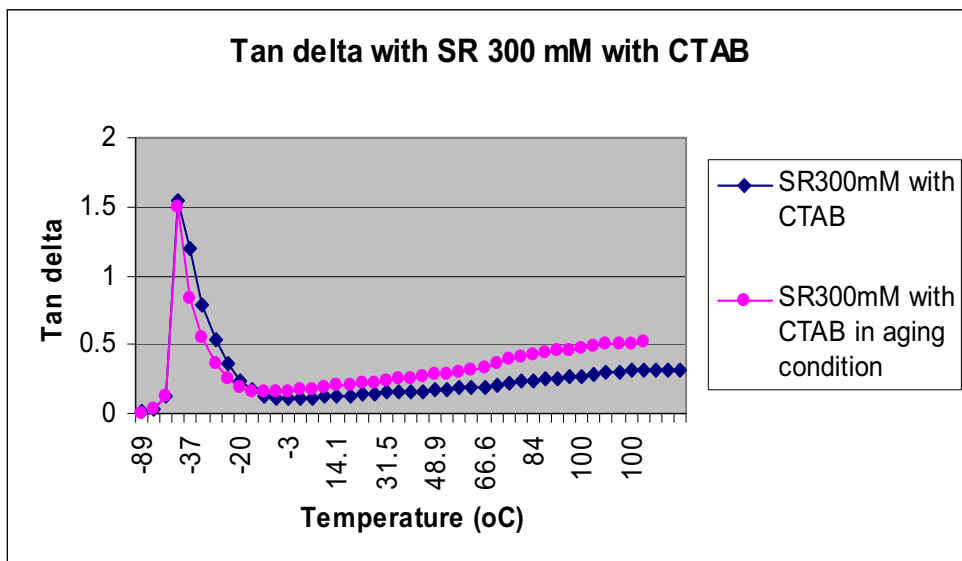
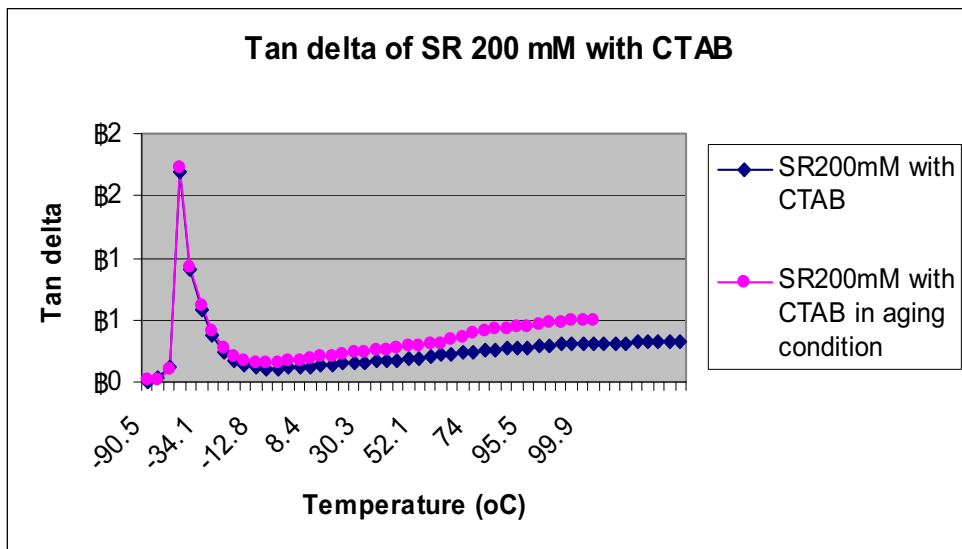
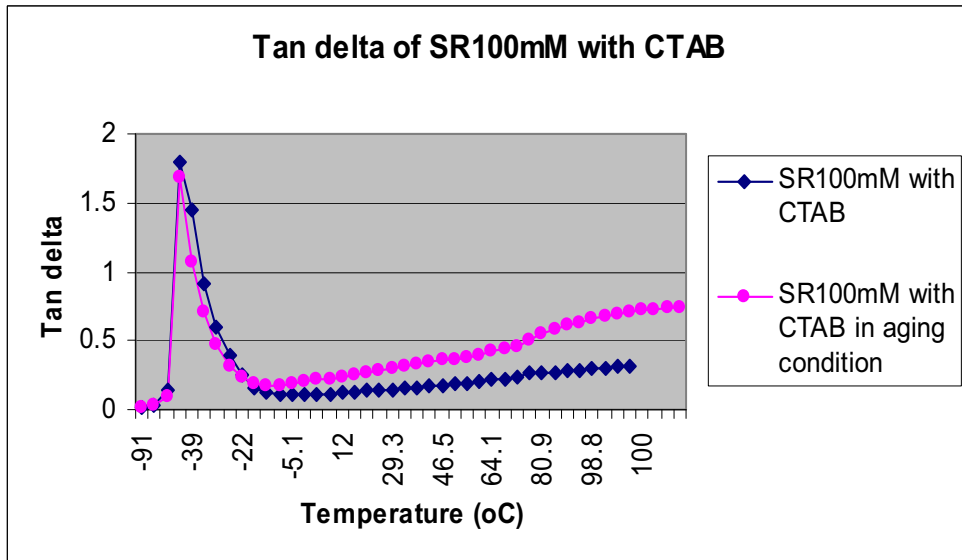
ตาราง 4.9 Storage modulus, loss modulus และ $\tan \delta$ ของยางธรรมชาติและยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน ณ อุณหภูมิห้อง ก่อนและหลังบ่มแรง 100°C 24 ชม.

ตัวอย่าง	Storage Modulus E', MPa		Loss Modulus E'', MPa		Tan δ E''/E'	
	No Aging	Aging	No Aging	Aging	No Aging	Aging
NR	0.5499	0.1829	0.05715	0.02578	0.1039	0.1409
CTAB						
Styrene 100 mM	0.1812	0.3548	0.02795	0.1109	0.1543	0.3126
Styrene 200 mM	0.3473	0.3885	0.05450	0.09315	0.1569	0.2398
Styrene 300 mM	0.2305	0.4453	0.03511	0.1062	0.1523	0.2385
SDS						
Styrene 100 mM	0.6518	0.5193	0.2209	0.2239	0.3388	0.4312
Styrene 200 mM	0.2792	0.3597	0.06500	0.09721	0.2328	0.2702
Styrene 300 mM	0.4150	0.2600	0.1020	0.1027	0.2459	0.3949

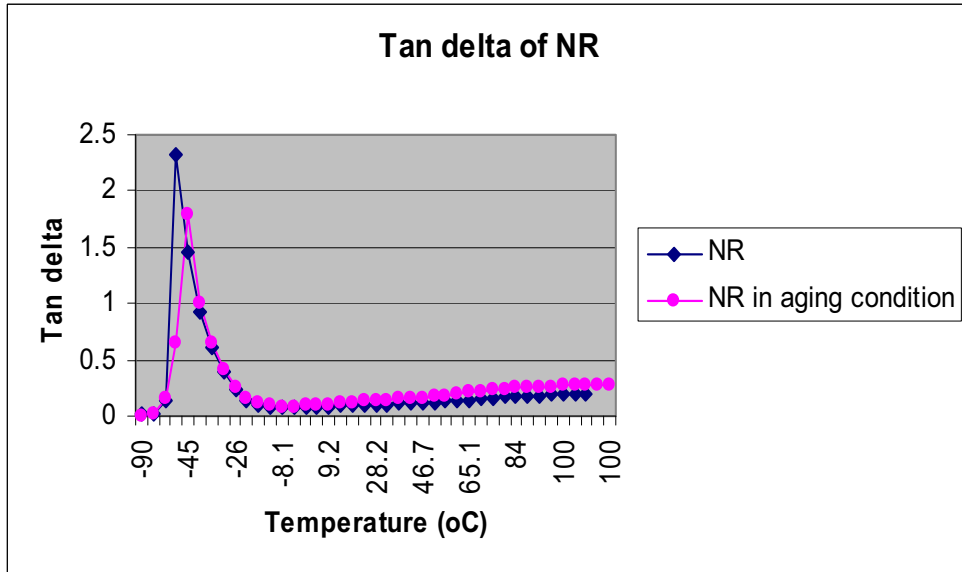
พบว่า $\tan \delta$ และ E'' ของตัวอย่างที่ใช้ CTAB มีค่าน้อยกว่าที่ใช้ SDS เพราะมีพอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า หลัง aging ยางที่ใช้ CTAB มี E' มากกว่ายางที่ใช้ SDS



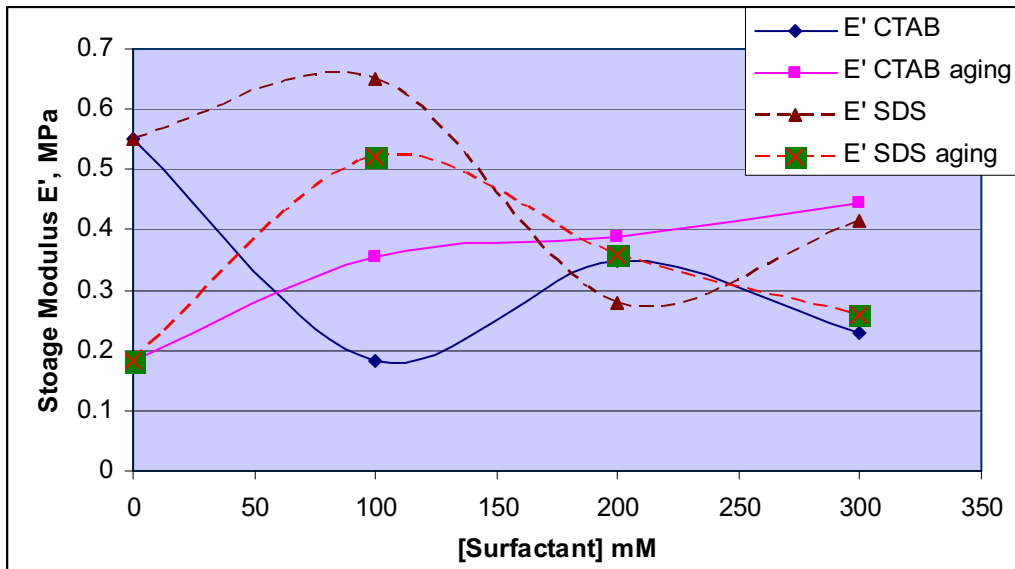
รูป 4.50 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan δ ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนภาวะกรดก่อนและหลังปั๊มแรง 100 °C 24 ชม.



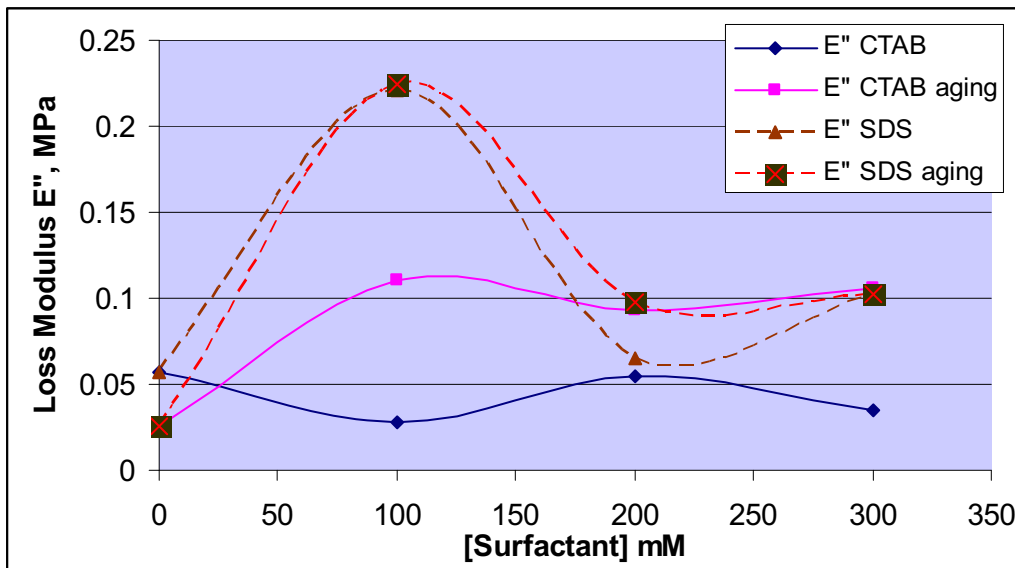
รูป 4.51 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan δ ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนภาวะต่างใหม่ ก่อนและหลังบ่มแรง 100 °C 24 ชม.



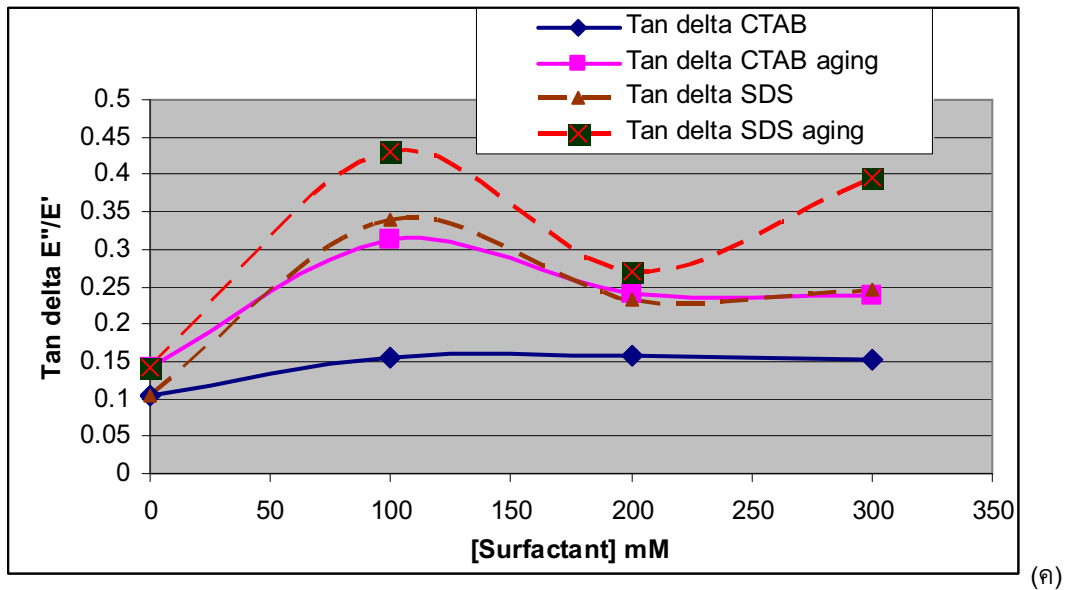
รูป 4.52 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan δ ของยางธรรมชาติและหลังบ่มเร่ง 100 °C 24 ชม.



(ก)



(ข)



รูป 4.53 (ก) E' (ข) E'' (ค) $\tan \delta$ ของยางพารา ยางแกนเปลือกพอลิไธรีน ที่อุณหภูมิห้อง

ตาราง 4.10 Glass transition temperature และ Max. $\tan \delta$ ของยางพารา ยางแกนเปลือกพอลิไธรีน

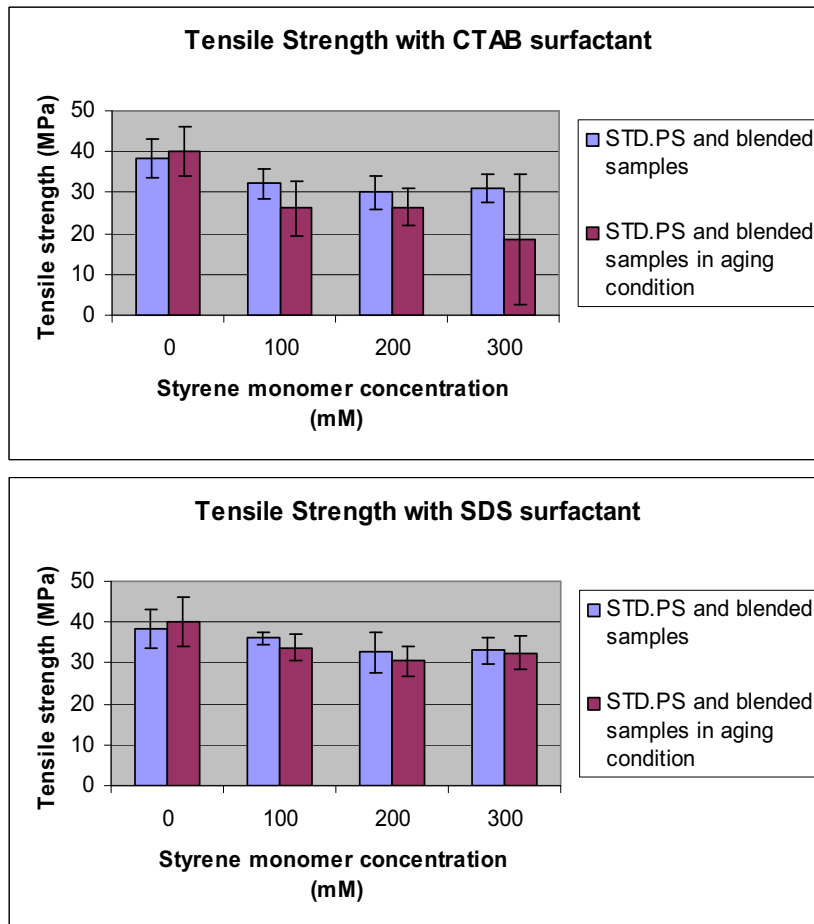
ตัวอย่าง	Glass transition temperature, °C		Max. $\tan \delta$ E''/E'	
	No Aging	Aging	No Aging	Aging
NR	-47.40	-44.50	2.317	1.795
CTAB				
Styrene 100 mM	-51.40	-43.90	1.799	1.692
Styrene 200 mM	-51.10	-51.10	1.697	1.721
Styrene 300 mM	-50.50	-49.90	1.545	1.490
SDS				
Styrene 100 mM	-46.50	-47.00	2.200	1.884
Styrene 200 mM	-50.80	-50.00	1.012	1.554
Styrene 300 mM	-47.30	-43.40	1.926	1.647

สำหรับ Storage modulus, Loss modulus และ $\tan \delta$ ของยางแกนเปลือกพอลิไธรีน ที่เตรียมจาก CTAB จะมีการเปลี่ยนแปลงค่าเป็นสูงขึ้นหลัง aging มากกว่าที่เตรียมจาก SDS โดยมีสมบัติเหล่านี้เปลี่ยนแปลงจากยางพารามากที่สุดที่ความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิว 100 mM

Styrene-isoprene diblock or styrene-isoprene-styrene triblock copolymers เป็น copolymer ที่รู้จักกันดีและมีผู้ผลิตหลายราย เช่น Shell Co. (ชื่อการค้า KRATON D), Ltd., Dexco Polymers LP (VECTOR), Eastman Chemical Co. (Regalite) เป็นต้น มีสมบัติเด่นคือ easy melt processability ทนความร้อน แม้จะมีสไตรีนเพียง 15% เป็นยาง Thermoplastic elastomer (TPE) ไม่มีกลิ่น ไม่มีสารระเหย มีสีอ่อนและคงทน เหมาะนำไปใช้เป็นกาว ยางแกน เปลือกพอลิไธรีนก็มี easy melt processability ทนความร้อน แม้มีสไตรีนน้อยเช่นกัน

4.6.2.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลเมื่อทดลองผสมกับพอลิสไตรีน

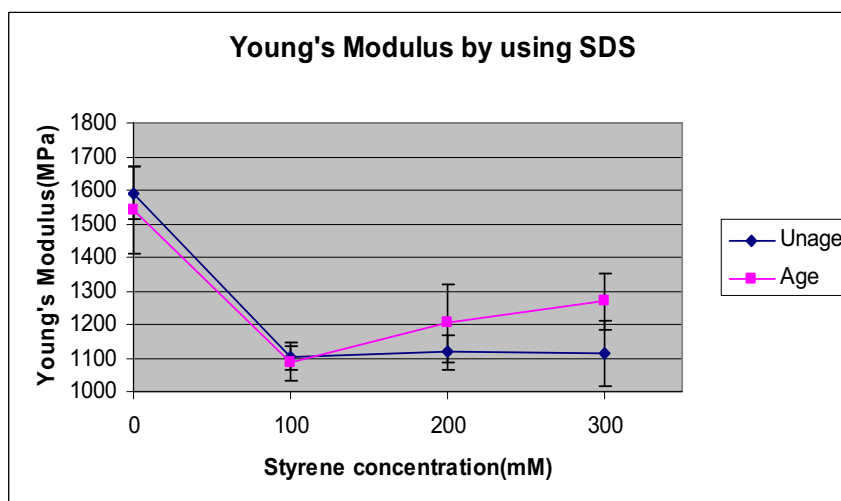
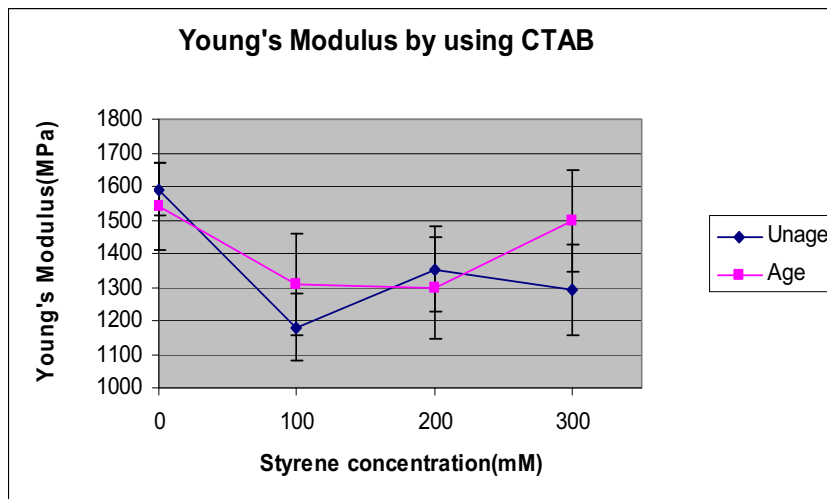
เมื่อนำยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนผสมกับเม็ดพลาสติกพอลิสไตรีนโดยใช้ internal mixer ที่สัดส่วนยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนต่อพอลิสไตรีน คือ 10:90 wt% แล้วนำไปกดอัดด้วยความร้อน และทดสอบ tensile พบว่าพอลิสไตรีนมีค่าความแข็งแรงดึงประมาณ 38 MPa เมื่อผ่านการบ่มแรงความแข็งแรงดึงเฉลี่ยเพิ่มเล็กน้อยเป็น 40 MPa (รูป 4.54) เมื่อพิจารณาช่วงเบี่ยงเบนก่อนและหลังบ่มแรงก็พบว่าความแข็งแรงดึงไม่ต่างกัน นั่นคือการบ่มแรงด้วยสภาวะที่กำหนดนี้ มีผลกระทบน้อยต่อความแข็งแรงของพอลิสไตรีน



รูป 4.54 ความแข็งแรงดึงของ 10:90 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน:พอลิสไตรีน ก่อนและหลังบ่มแรง 100 °C 24 ชม. (บน) CTAB (ล่าง) SDS

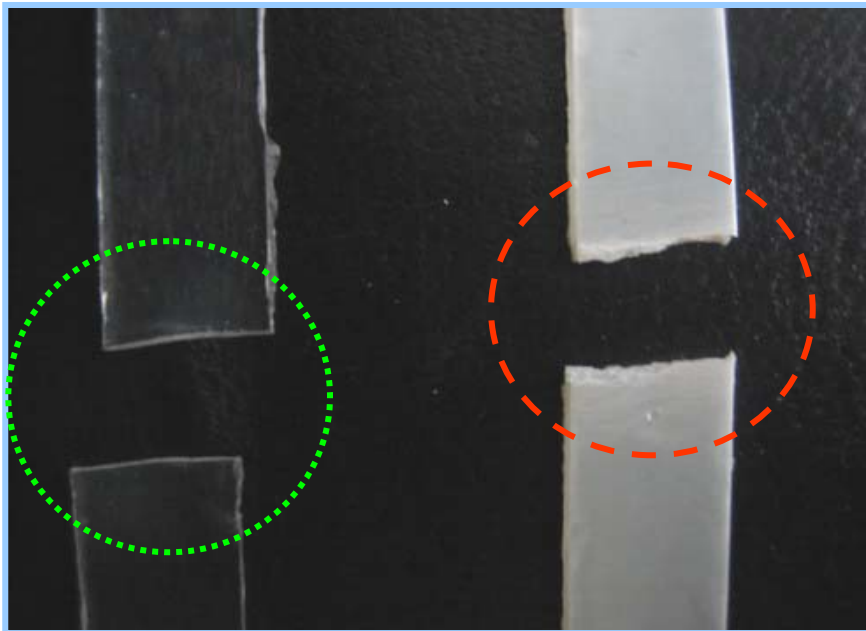
เมื่อทดสอบ 10:90 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน:พอลิสไตรีน พบว่า ความแข็งแรงดึงต่ำกว่าของพอลิสไตรีนทั้งก่อน (30-36 MPa) และหลังบ่มแรง (19-34 MPa) เพราะยางมีความแข็งแรงต่ำกว่า เมื่อมีพอลิสไตรีนในยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมากขึ้น ความแข็งแรงดึงมีแนวโน้มลดลงบ้าง เพราะแม้จะมีสไตรีนมากขึ้นแต่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสไตรีนไม่เพิ่มมาก แต่มีจำนวนโมเลกุลมากขึ้น(รูป 4.47-4.48) จึงช่วยถ่วงดุลรักษาความแข็งแรงดึงไม่ให้เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งในยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่เตรียมด้วย CTAB มีความแข็งแรงดึงน้อยกว่าที่เตรียมจาก SDS ทั้งก่อนและหลังบ่มแรง การบ่มแรงทำให้ความแข็งแรงดึงลดลงมากใน

กรณีที่ใช้ CTAB (ค่าเฉลี่ยความแข็งแรงดึงลดลงเป็น 19-27 MPa) และลดลงน้อยกว่าเมื่อใช้ SDS (31-34 MPa) อย่างไรก็ตามค่าที่ลดลงเหล่านี้ก็อยู่ในช่วงความการเบี่ยงเบนของความแข็งแรงดึงก่อนบ่มแรงเช่นเดียวกับพอลิสไตรีน จากรูป 4.55 โมดูลัสของพอลิสไตรีนสูงราว 1.6 GPa หลังบ่มแรงโมดูลัสลดลงเล็กน้อย 1.55 GPa ซึ่งก็อยู่ในช่วงการเบี่ยงเบนของโมดูลัสก่อนการบ่มแรง จึงเห็นว่าการบ่มแรงมีผลกระทบต่อพอลิสไตรีน สำหรับ 10:90 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน:พอลิสไตรีน พบว่าโมดูลัสทั้งก่อน (1.1-1.35 GPa) และหลัง (1.1-1.5 GPa) บ่มแรงน้อยกว่าโมดูลัสของพอลิสไตรีน เพราะมียางผสม การเพิ่มปริมาณสไตรีนในยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ใช้ CTAB ทำให้โมดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพราะมีจำนวนโมเลกุลของพอลิสไตรีนมากขึ้น แต่มีผลกระทบต่อโมดูลัสของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ใช้ SDS น้อย หลังการบ่มแรงโมดูลัสของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนทั้ง CTAB และ SDS มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสไตรีนในยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน สอดคล้องกับที่พบในการทดสอบ DMTA



รูป 4.55 Young's modulus ของ 10:90 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน:พอลิสไตรีนก่อนและหลังบ่มแรง 100 °C 24 ชม. (บน) CTAB (ล่าง) SDS

ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ผสมกับพอลิสไตรีนที่สัดส่วน 10 wt% นี้อาจเทียบได้กับพอลิสไตรีนชนิดทนแรงกระแทกสูงหรือ HIPS (high impact polystyrene) โดยสามารถผสมกันโดยไม่ต้องมีสารช่วยผสมหรือสารช่วยผสมอย่างใด เมื่อผสมกันแล้วจากพอลิสไตรีนที่ใสก็เปลี่ยนเป็นพอลิสไตรีนขาวขุ่น และมีความยืดหยุ่น นุ่มกว่าและดัดงอได้ไม่หักก่อนอย่างพอลิสไตรีน เมื่อดัดงอแล้วปล่อยก็กลับมาลักษณะเดิมได้ดังในรูป 4.56 หลังจากทดสอบแรงดึงจนขาดแล้ว พบว่าพอลิสไตรีนจะหักแบบเปราะ แต่พอลิสไตรีนที่ผสมยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน 10 wt% จะเกิดริ้วขาวๆที่แสดงถึงการเกิด Craze และการยืดขาดที่ทิ้งรอยยืดก่อนขาด (plastic deformation) ไปด้วย แสดงถึงกลไกการนำพลังงานไปใช้เพื่อต้านการขาด ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่พบในชิ้นงานที่ทนแรงกระแทกสูง(เปรียบเทียบกับวงขาวบริเวณรอยแตกของพลาสติกทนแรงกระแทกสูงที่มียางพาราผสมอยู่ในรูป 4.56 ล่าง)



รูป 4.56 (บน) ลักษณะรอยขาดของพอลิสไตรีน (ซ้าย) และพอลิสไตรีนผสม 10 wt% ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน (ขวา) (ล่าง) ลักษณะรอยแตกจากการทดสอบ Izod Impact ของชิ้นงานพลาสติกทนแรงกระแทกสูง 80-20 wt% Nylon 6-NR + 4 phr SEBS หรือ PS-NR reactive blend (บางชิ้นไม่ขาด บริเวณรอยแตกเกิดวงขาว)

สมบัติของ HIPS ที่มีขายในตลาดจาก Network Polymers Inc. มีชื่อทางการค้าว่า “NPS 90-0304 Super High Impact Polystyrene” มีดังนี้⁸

Material Notes: “NPS 90-0304 Super High Impact Polystyrene”

Description: Injection Molding Grade

Physical Properties	Metric	Comments
Specific Gravity	1.04 g/cc	ASTM D792
Melt Flow	2.4 g/10 min	Procedure A Condition G (200°C/5 Kg); ASTM D1238
Tensile Strength, Yield	28.4 MPa	ASTM D638
Elongation at Break	35 %	ASTM D638
Flexural Modulus	2.24 GPa	ASTM D790
Flexural Strength	49 MPa	ASTM D790
Izod Impact, Notched	2.14 J/cm	Injection Molding; ASTM D256
Deflection Temperature at 1.8 MPa (264 psi)	82.2 °C	ASTM D648
Vicat Softening Point	103 °C	ASTM D1525
Flammability, UL94	HB	1.5 mm
Flammability, UL94	HB	3.0 mm
Gloss	85 %	at 60° geometry; ASTM D2457

จะเห็นว่า HIPS มีความแข็งแรงถึง ณ จุดคราก (at yield) 28.4 MPa มี Flexural Modulus 2.24 GPa มี Izod Impact 2.14 J/cm เมื่อเทียบกับสมบัติทางกลของพอลิสไตรีนที่ผสมยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน 10 wt% พบว่ามีสมบัติพอจะเทียบเคียงกันได้ คือความแข็งแรงถึงขนาดกับความแข็งแรงถึง ณ จุดครากของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วน Young's Modulus กับ Flexural Modulus ใช้การทดสอบคนละแบบกัน แต่ผลที่ได้ก็อยู่ในช่วง GPa เช่นกัน และสมบัติทนแรงกระแทกแบบ Izod ก็น่าจะทำให้ค่าสูงเพราะมีทั้ง Craze และ Plastic Deformation เกิดขึ้นที่เป็นกลไกสำหรับ Energy Dissipation ที่สำคัญ ดังนั้นการนำยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนไปผสมกับพอลิสไตรีนเพื่อพัฒนาเป็น HIPS ก็มีความเป็นไปได้สูง โดยการปรับสัดส่วนผสมระหว่างพอลิสไตรีนกับยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนให้เหมาะสม

⁸ MatWeb Material Property data, <http://www.mymatweb.com/index.asp>

บทที่ 5

สรุป

Admicellar polymerization ในงานวิจัยนี้นำไปสู่วัฏจักรการสังเคราะห์พอลิเมอร์เปลือกกลบนแกนอนุภาคยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งที่ภาวะกรดและด่างเนื่องจากการปรับ pH โดยใช้สารลดแรงตึงผิวเป็น SDS และ CTAB ตามลำดับ อนุภาคยางมีค่า pzc ที่ราว 3.3-3.7 (ขึ้นอยู่กับแหล่งน้ำยางและอายุการเก็บรักษา)

ณ ภาวะกรด จะได้แผนภูมิ Adsorption Isotherm ของสารลดแรงตึงผิว (SDS) บนอนุภาคยางที่พื้นที่ผิวมาก จะมีปริมาณ adsorption มาก (80-3000 ไมโครโมลต่อตารางเมตร สำหรับยาง 0.01 g ใน 14 ml) ถ้ามีความเข้มข้นของยางมากปริมาณ adsorption ก็ลดลง (จาก 200-400 ไมโครโมลต่อตารางเมตร เป็น 1-3 ไมโครโมลต่อตารางเมตร) เพราะความหนาแน่นของอนุภาคยางมากขึ้น ปริมาตรว่างสำหรับการดูดเกาะก็ลดลง ช่วงเวลา equilibrium adsorption mเหมาะสมคือ 4 ชม. สไตรีนละลายใน กรอบสองชั้นของ SDS ได้ดี และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสไตรีนที่เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ของการละลายในกรอบสองชั้นก็เพิ่มขึ้นจนเกือบคงที่เมื่อความเข้มข้นของสไตรีนคงที่ ความเข้มข้นเกลือในช่วง 0.1-0.3 mM ไม่มีผลต่อการละลายของสไตรีนในกรอบสองชั้นของ SDS

ณ ภาวะด่าง จะได้แผนภูมิ Adsorption Isotherm ของ CTAB บนอนุภาคยาง ซึ่งมีปริมาณ adsorption 1-20 ไมโครโมลต่อตารางเมตร น้อยกว่า SDS adsorption ที่ปริมาณยาง 1 g (20-40 ไมโครโมลต่อตารางเมตร) หรือ 10-200 ไมโครโมลต่อตารางเมตร น้อยกว่า SDS adsorption ที่ปริมาณยาง 0.01 g ต่อปริมาตรรวมที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากขนาด CTAB ใหญ่กว่า SDS การเติมเกลือทำให้ค่า CMC น้อยลงแต่ก็ทำให้ปริมาณ CTAB adsorption เพิ่มขึ้นด้วยแม้จะเติมเกลือเพียง 0.001 M (1 mM) ปริมาณ CTAB adsorption เพิ่มขึ้นชัดเจนมากขึ้นเมื่อมีเกลือและมีความเข้มข้น CTAB สูงขึ้น อุณหภูมิในช่วง 30-80 °C มีผลกระทบต่อ CTAB adsorption น้อยโดยเฉพาะเมื่อความเข้มข้น CTAB น้อยลง การเติมเกลือทำให้ CATB adsorption เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อความเข้มข้นสไตรีนมากขึ้น สไตรีนก็ละลายในกรอบสองชั้นของ CTAB ได้มากขึ้นเมื่อเติมเกลือจะทำให้ปริมาณสไตรีนละลายในกรอบสองชั้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ของการละลายเมื่อมีเกลือก็จะเพิ่มขึ้น

สารก่อกำเนิดปฏิกิริยาแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ทำให้ยางมีสีคล้ำ และเกลือทำให้คล้ำขึ้นและบางส่วนเกิด crosslink ไม่ละลายด้วย ส่วน AIBN และ V50 เป็น azo-nitrile ละลายใน oil ดีกว่าน้ำ จะไม่ทำให้ยางมีสีคล้ำ แต่จะใส ขาวขึ้นตามปริมาณสไตรีน สัดส่วนสารก่อกำเนิดปฏิกิริยาต่อมอนอเมอร์ควรมีค่าน้อยๆ เพื่อให้ได้มวลโมเลกุลของพอลิสไตรีนสูง (200,000-300,000 g/mole) การเติมเกลือช่วยให้หน้าหนักโมเลกุลเพิ่มมากขึ้นโดยเฉพาะกรณีที่ใช้สังเคราะห์โดยมี SDS

รูปสัณฐานที่เกิดขึ้นเป็นแบบแกนเปลือก คือเป็นแกนพอลิสไตรีนเป็นเปลือก เปลือกของพอลิสไตรีนมีความหนาจากน้อยกว่าไมครอนจนถึง 2 ไมครอนตามปริมาณสไตรีนที่เติม โดยการทำให้ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง 70 °C จะมีความสม่ำเสมอที่อุณหภูมิต่ำหรือสัดส่วนสารก่อกำเนิดปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อให้ความร้อนแก่ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน พบว่าสามารถหลอมไหลขึ้นรูปได้โดยเฉพาะชิ้นงานที่มีพอลิสไตรีนมาก (100-300 mM) ผลของ FTIR ยืนยันได้ว่ามีพอลิสไตรีนเกิดขึ้นในปริมาณมากตามปริมาณสไตรีน ผล TGA ก็แสดงว่าชิ้นงานทนความร้อนได้สูงขึ้นตามปริมาณพอลิสไตรีน โดยการเสื่อมสลายมีความต่อเนื่อง เสมือนพอลิเมอร์ทั้งสองเป็นเนื้อเดียว ผลของ DMA แสดงชัดเจนว่ายางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมี T_g ค่าเดียวจึงมี miscibility แตกต่างจากการผสมหรือสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆทั่วไป และแม้ว่าจะเติมสไตรีนมากถึง 55 wt% ก็ยังมีความเป็นเนื้อเดียว

โดยเฉพาะเมื่ออัดรีดเป็นแผ่นด้วยความร้อนประมาณ 150°C ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจาก SDS มี storage และ loss modulus มากกว่าที่เตรียมด้วย CTAB การ aging (100°C 24 ชม.) ทำให้โมดูลัสเพิ่มขึ้น (จาก 0.2-0.4 MPa เป็น 0.25-0.65 MPa ที่อุณหภูมิห้อง) และมากกว่าโมดูลัสของยางธรรมชาติที่ลดลงไปมาก การไหลก็ดีขึ้นเพราะ $\tan \delta$ ก็เพิ่มขึ้น (ค่าทั่วไปน้อยกว่า 1 หรือเฉลี่ยประมาณ 0.5 สูงกว่าแผ่นยางธรรมชาติ) $\tan \delta$ ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนหลัง aging ที่เตรียมด้วย SDS มีค่าสูงกว่าที่เตรียมด้วย CTAB เพราะมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า การเคลื่อนไหวของโมเลกุลจึงมีมากกว่า สมบัติที่ไหลง่าย ตอบสนองที่ดีต่อความร้อน(ทนความร้อนและแสดงพฤติกรรมแบบ annealing) มีสีอ่อนของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมีลักษณะคล้าย SIS/SI

เมื่อทดลองผสมยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน 10 wt% ในพอลิสไตรีนพบว่าทำให้พอลิสไตรีนเปลี่ยนจากใสเป็นขาว และให้สมบัติใกล้เคียงกับ HIPS โดยที่เตรียมจาก SDS ให้ความแข็งแรงสูงกว่าที่เตรียมจาก CTAB เนื่องจากการไหลดีกว่าจึงให้ความเป็นเนื้อเดียวมากกว่า CTAB ความแข็งแรงดึงจึงไม่แกว่งมากและมีค่าสูงกว่า แต่ Young's modulus ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่เตรียมจาก CTAB จะมีค่าสูงกว่าเพราะพอลิสไตรีนที่เตรียมด้วย CTAB มีความแข็งแรงและมีน้ำหนักโมเลกุล ขนาดใหญ่กว่าที่เตรียมจาก SDS โดย SDS ทำให้ได้ความเป็นเนื้อเดียวดีกว่าจึงเห็นแนวโน้มการเพิ่มของโมดูลัสหลัง aging ตามปริมาณสไตรีนได้ชัดเจนกว่า CTAB

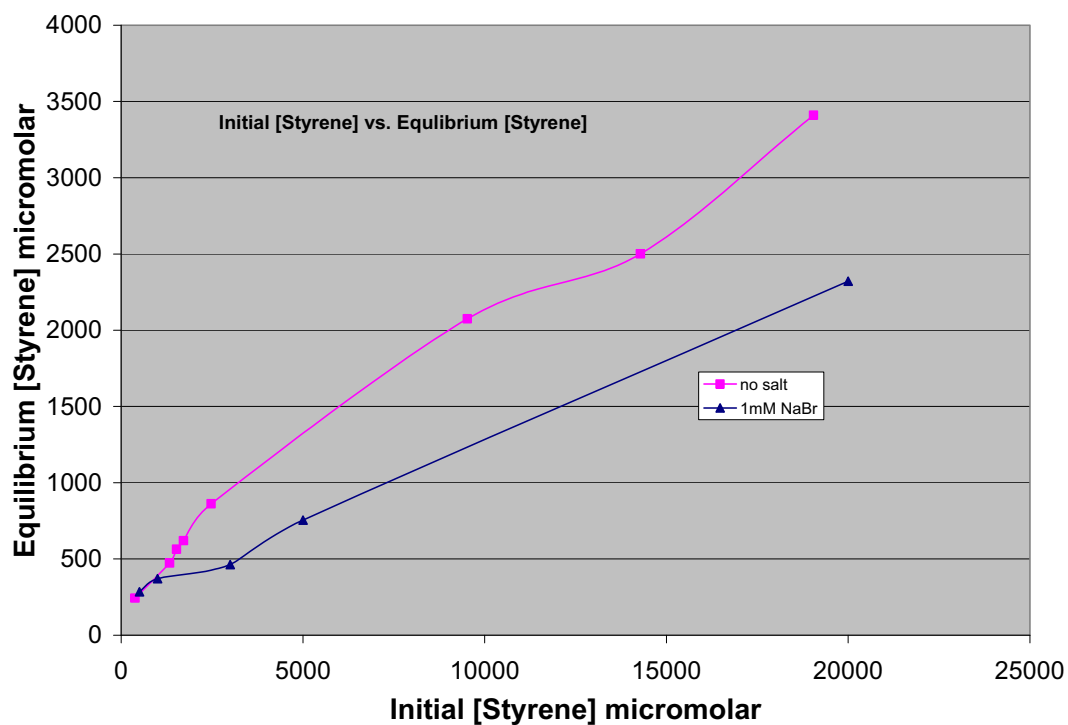
จากการทดสอบการดึงจนขาด เมื่อตรวจดูบริเวณที่ขาด จะเห็นว่ามี craze เกิดขึ้นมากแสดงถึงการเสียรูปที่ต้องใช้พลังงานมากขึ้นกว่าการหักของพอลิสไตรีน นั่นคือยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนสามารถใช้เพิ่มความเหนียวทนให้กับพอลิเมอร์ที่เปราะแตกง่ายอย่างพอลิสไตรีนได้

ความคาดหวังของประโยชน์ที่จะได้รับจากโครงการวิจัยนี้

คาดว่าจะสามารถเตรียมอนุภาคยางเคลือบด้วยพอลิสไตรีน ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียง SI หรือ HIPS

และได้องค์ความรู้ที่นำไปตีพิมพ์ได้ 2 ฉบับ (ถ้าผลงานที่ได้มีคุณภาพดี ก็หวังว่าจะจดสิทธิบัตรได้) ดังนี้

1. Adsolubilization of styrene on natural rubber latex particles by SDS and CTAB ในวารสาร Colloid and Polymer Science มี impact factor 1.269 (1999) หรือวารสารอื่นที่เทียบเท่า
2. Polystyrene coated natural rubber particles by admicellar polymerization ในวารสาร Polymer มี impact factor 1.529 (2001) หรือวารสารอื่นที่เทียบเท่า



Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Natural Rubber Latex Particles

Online Submission Number 0701

Vijitra Srinarang¹, Edgar A. O'Rear², and Rathanawan Magaraphan^{1,§}

¹The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Phyathai Rd., Bangkok 10330, Thailand

²School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, Norman, OK 73019, USA

[§]Corresponding author, email : Rathanawan.K@Chula.ac.th

ABSTRACT

Natural rubber (NR) latex consists of natural rubber particles which are mainly cis-polyisoprene and non-rubber substances such as proteins and lipids. NR particles typically exhibit a bimodal curve of particle size distribution. The small particles with submicron size can be obtained by high speed centrifugation. These particles have a point of zero charge at pH about 3.9 and amphoteric character. Cationic surfactant, CTAB, and anionic surfactant, SDS, were selected to adsorb on NR particles at pH 8 and 3, respectively. The results showed that the adsorption isotherm of cationic surfactant is L-shaped while it is S-shaped for the anionic case. The equilibrium time and adsorption isotherms for both conditions were determined by TOC, HPLC, and surface tension. Effect of salt on the adsorption of both surfactants was also included.

KEY WORDS Natural Rubber Latex, Cationic Surfactant, Anionic Surfactant, Adsorption, Surface Tension

INTRODUCTION

Application of surfactant to control chemistry at the surface of materials has been used for a long time (e.g. use of soap to wash-off dirt). The employment of surfactant has not been restricted to reduction of surface tension of a liquid. Other works emphasize using surfactant at the liquid-solid surface such as in paint technology to facilitate the dispersion of pigments and in more intensive work on the admicellar polymerization on inorganic fillers like silica (O'Haver et al., 1996) or alumina (Lai et al., 1995; Esumi et al., 1991; Funkhouser et al., 1995). In the two-phase liquid system, surfactants have been used to reduce the interfacial tension and make homogeneous mixtures of oil and water, called emulsion. Natural rubber latex is a kind of natural emulsion which contains rubber particles, phospholipids, protein and other species (Kawahara et al., 2003). The non-rubber substances act as emulsifiers and may change the surface properties. For example, the emulsion will be stable if it is maintained at pH 8-9 or higher while coagulates at low pH. To stabilize the surface of latex, the surface chemistry and charge property should be examined further as shown by several attempts to use other substances and surfactants to stabilize the NR latex (Bunsomsit et al., 2002). The hydrophobic and soft substrate like polymers for surfactant adsorption are more emphasized on non-ionic surfactant (Winnik et al., 2000). This work is to study the surface charge property of natural rubber latex particles by surfactant adsorption at different pH using total organic content TOC and HPLC as analytical tools. At very low surfactant concentration, surface tension measurement was employed with good sensitivity (Zhao et al., 1995 and 1996). Surfactants used in this work were sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide admicelle (CTAB) for low and high pH.

EXPERIMENTAL

Natural Rubber (60% dry rubber content) was obtained from Rubber Research Institute of Thailand. Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB, 98%) was from Fluka and sodium dodecyl sulfate (SDS, 99%) was from Aldrich. Sodium bromide (99.5%) and sodium chloride were obtained from Unilab and Fluka, respectively. Sodium hydroxide [flakes or pellets?, or solution?] from Fluka and 37% hydrochloric acid AR grade from J.T. Baker were used for adjusting pH. Tetrahydrofuran (THF/99.8%) was purchased from LAB-SCAN. Absolute anhydrous ethanol (99.9%) was obtained from J.T. Baker. All materials were used without further purification.

Purification of the NR latex

NR latex particles were purified by centrifugation (at 20°C, 8,000 rpm, 20 min) and were redispersed in distilled water 2 times to remove dissolved impurities and to reduce the particle size distribution. The resulting particles were considered to be clean. After washing, the particles were resuspended in water at pH 3 and 8 at a concentration of .01 g/ml.

Particle size measurement

The size of NR latex after purification was measured by the principle of beam obscuration using a Particle Size Analyzer (Mastersizer X[®]) with a 45 mm lens and an active beam length set to 2.4 mm. The instrument reported the average particle size[Is this number average or volume average?], the standard size distribution and the specific surface area. The specific surface area was calculated from the particle diameter with the assumption of spherical particles of constant volume. A polarized optical microscope was used to capture the picture of NR particles obtained from the dry film of a few solution droplets.

Electrophoretic mobility measurement

The surface charge of latex particles is important to determine the surfactant adsorption. The solution pH is a parameter that affects the charge of particles. For this reason, electrophoretic mobility was used to determine the surface charge of the latex particles at various solution acidities. The pH of the natural rubber solution was adjusted by 0.01 and 0.1 M standard solutions of hydrochloric solution (HCl) and sodium hydroxide (NaOH).[Were there .01 and .1 M standard solutions of both HCl and NaOH?] The electrophoretic mobility of the latex particles was observed at room temperature with Zeta Meter 3.0+

Equilibrium time for adsorption

The hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) solutions were prepared in pH 8 water and then pipetted (20 ml) into vial screw cap test tubes (6 dram) containing 1 ml of 1 % NR solution. These mixtures consist of 0.01g rubber particles and 2,000 μ M CTAB in a total volume of 21 ml. The tubes were agitated in a shaking bath at 30 °C and samples removed at varying times to find the time for equilibration. NR particles were separated from the mixture by filtration through a nylon membrane. The concentrations of filtrates or equilibrium CTAB concentrations were determined by measuring total organic content (TOC) and the surface tension. The linear region of the relationship between surface tensions and CTAB concentrations was used as the calibration curve. CTAB solutions were diluted into the concentration range of the linear region for finding equilibrium concentrations. The difference between the final concentration and equilibrium concentration is called adsorbed CTAB concentration. The plot of time and the adsorbed surfactant was done to get the time for equilibrium adsorption where there is no longer change in adsorbed surfactant.

Surfactant adsorption isotherm

Various concentrations (initial concentration, initial CTAB concentration) of hexadecyltrimethylammonium bromide solutions were prepared in pH 8 water. Then, each CTAB solution (20 ml) was added into a vial screw cap test tube containing 1 ml of 1 % NR solution (0.01 g DRC). The tubes were agitated in a shaking bath at 30 °C for a 15 h adsorption equilibration period. NR particles were separated from the mixture by filtering the mixture through a nylon membrane. The concentrations of filtrates or equilibrium CTAB concentration were determined by measuring the surface tension measurement technique as described above. The plot of equilibrium concentration versus the amount of adsorbed surfactant was made to yield the surfactant adsorption isotherm.

SDS solution of 14 ml was adjusted by HCl to pH 3-4 and then added to the NR solution. [What amount?] The sample was agitated in water bath at 30 °C to equilibrate for 6 hr. After filtration through the membrane, the solution was analyzed for the equilibrium SDS concentration by HPLC (Hewlett Packard 1050) with Altech conductivity detector and Nova-Pak phenyl reverse-phase column.

RESULTS AND DISCUSSION

Particle Size Distribution of NR Latex

The particle size distribution curve of NR latex particles after purification is shown in Figure 1 with mean diameter $0.97 \pm 0.10 \mu\text{m}$ and the mean specific surface area $7.46 \pm 0.78 \text{ m}^2/\text{g}$. These results indicate the polydispersity of NR latex particles with narrow size distribution. Figure 2 shows the morphology of the NR latex particles dispersed in water by optical microscope. They are round in shape and consistent with the diameter as in Figure 1.

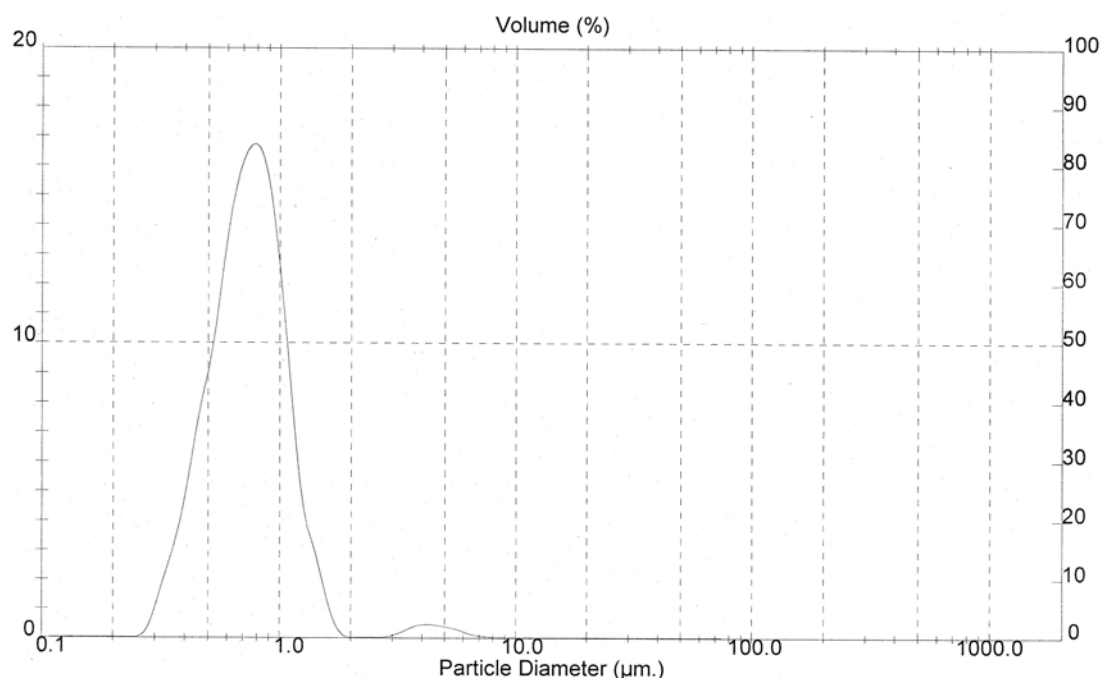


Figure 1 Particle size distribution histogram of NR latex particles using density of NR particle = 1 g/cm^3 whereas typical density of NR $\sim 0.93 \text{ g/cm}^3$.



Figure 2 Optical micrographs of NR latex particle, 500x magnification

The electrophoretic mobility of charged latex is induced by changing pH. As seen in Figure 3 the point of zero charge (PZC) is at pH about 3.9. The particles will be negatively charged when pH is greater than PZC and positively charged at pH lower than PZC. This reveals that NR particles are amphoteric in nature. By manipulating pH, one can alter surface properties of NR latex. As such, SDS and CTAB are chosen for the adsorption to NR latex particles at low and high pH, respectively.

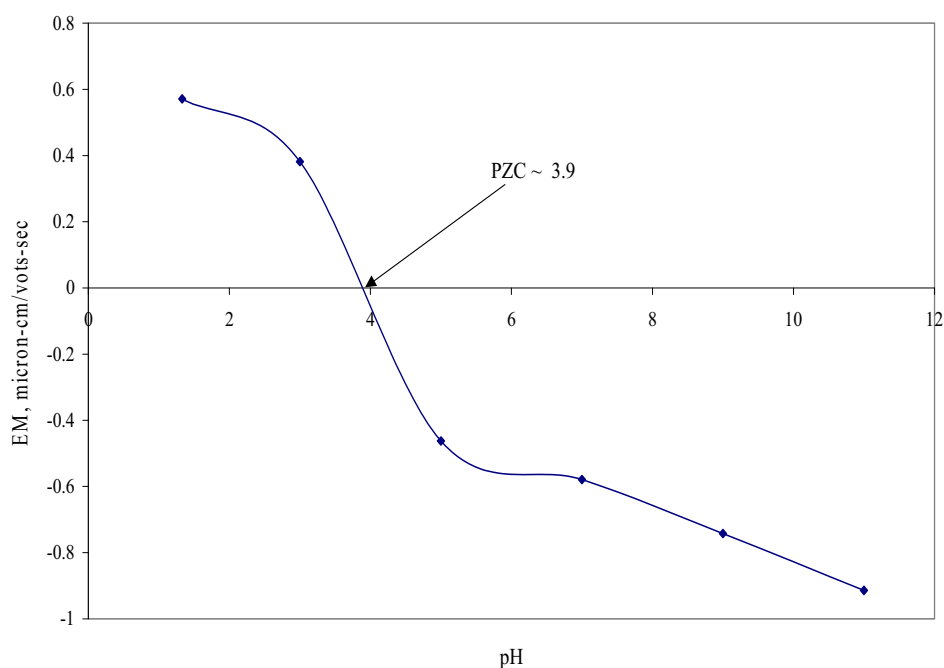


Figure 3 Point of zero charge of NR latex particles by changing pH

For low pH, SDS was added to NR particles and it was found that using 6 hours of equilibration time, the adsorption isotherm was obtained by HPLC measurement of concentration change (Figure 4). The isotherm is s-shape revealing that the surface is strongly charged (Wu et al., 1987). The adsorption was found to be 0.7-60 $\mu\text{mole}/\text{cm}^2$ at pH 3.0 for 3000-9000 μM equilibrium SDS concentration. When

pH was at 3.8 (closed to PZC) the adsorption decreased substantially to 0.4-4 $\mu\text{mole}/\text{cm}^2$ for 2700-8000 μM equilibrium SDS concentration due to less positive charge on surface.

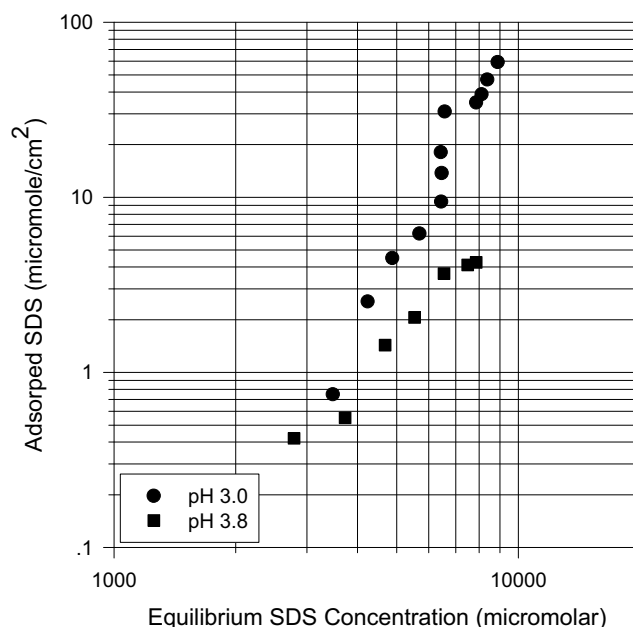


Figure 4 Adsorption isotherm of SDS on NR particles at pH 3 and 3.8

Time for equilibrium adsorption was studied in case of CTAB at pH 8 to determine the time needed for allowing surfactant to migrate and attain equilibrium on the NR particles. Figure 5 shows the results using TOC as a detector to determine final concentration of CTAB in supernatant (filtrate) obtained after 2-33 h shaking CTAB with NR particle dispersion.

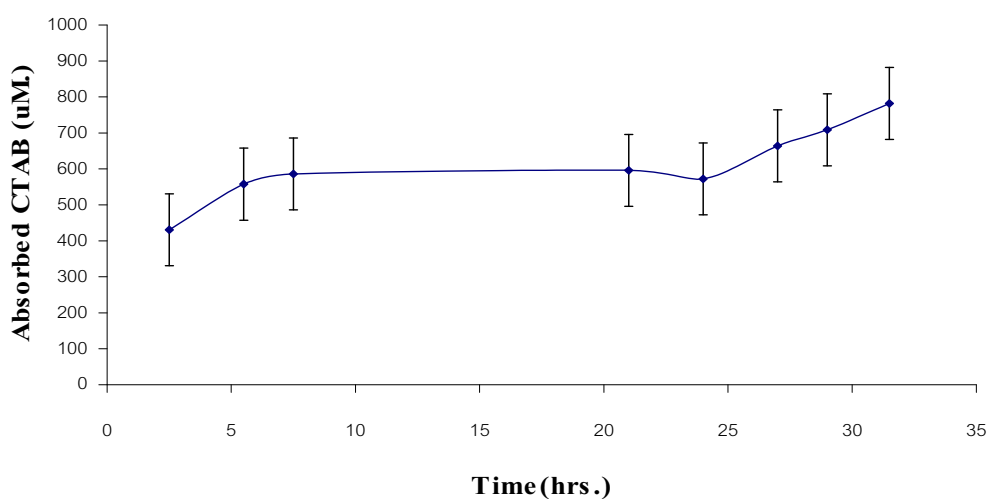


Figure 5 Equilibrium adsorption time of CTAB at pH 8 using TOC as a detector[Check y-axis label-adsorption]

The results reveal that time for achieving equilibrium is gradually increasing with the CTAB adsorption values range from 400-800 micromolars (μM). However, the variance of adsorption at a certain time is also large (about 200 μM). At times longer than 30 hours, degradation may occur to NR particles changing the surface properties such that the adsorption seems to increase. One may infer that the adsorption is fairly steady within the period of 5 to under 30 h. Figure 6 shows the adsorption isotherm of CTAB at pH 8 after equilibration for 30 h. This curve is S-shaped which represents the highly charged surface which possibly results from a degrading surface. Adsorption of CTAB was first increased with concentration of surfactant due to increasing number of surfactant molecules adsorbed on the NR particle surface. Then the adsorption was sharply increased at equilibrium concentration about 660 μM indicating aggregation at the interface and then the adsorption gradually increased with equilibrium concentration, even passing the CMC. The CTAB adsorption on NR latex particle in this region (800-1500 μM) is about 4-8 $\mu\text{mole}/\text{cm}^2$. However, the adsorption typically reaches a steady value when concentration is greater than critical micelle concentration (CMC) of CTAB ($\sim 900 \mu\text{M}$, see later) due to the saturation of surfactant adsorption.

Another technique suggested to use for determination of surfactant adsorption in this work is surface tension. Figure 7 shows the linear relationship between surface tension and surfactant concentration when surfactant concentration is very low. The surface tension is useful to determine critical micelle concentration (CMC) which is the point where surface tension becomes steady and in this study we found that CMC of CTAB is around 900 micromolar. The values of CMC is shifted to lower concentration as salt concentration increases due to less repulsive force between surfactant molecules in micelles by the counter ion. On the other hand, surface tension becomes less sensitive to concentration as salt concentration increases upto 0.01 micromolar. When using surface tension as a method to determine equilibrium concentration and CTAB adsorption, the equilibrium time is found as seen in Figure 8.

1st line isotherm of CTAB on NR at pH=8

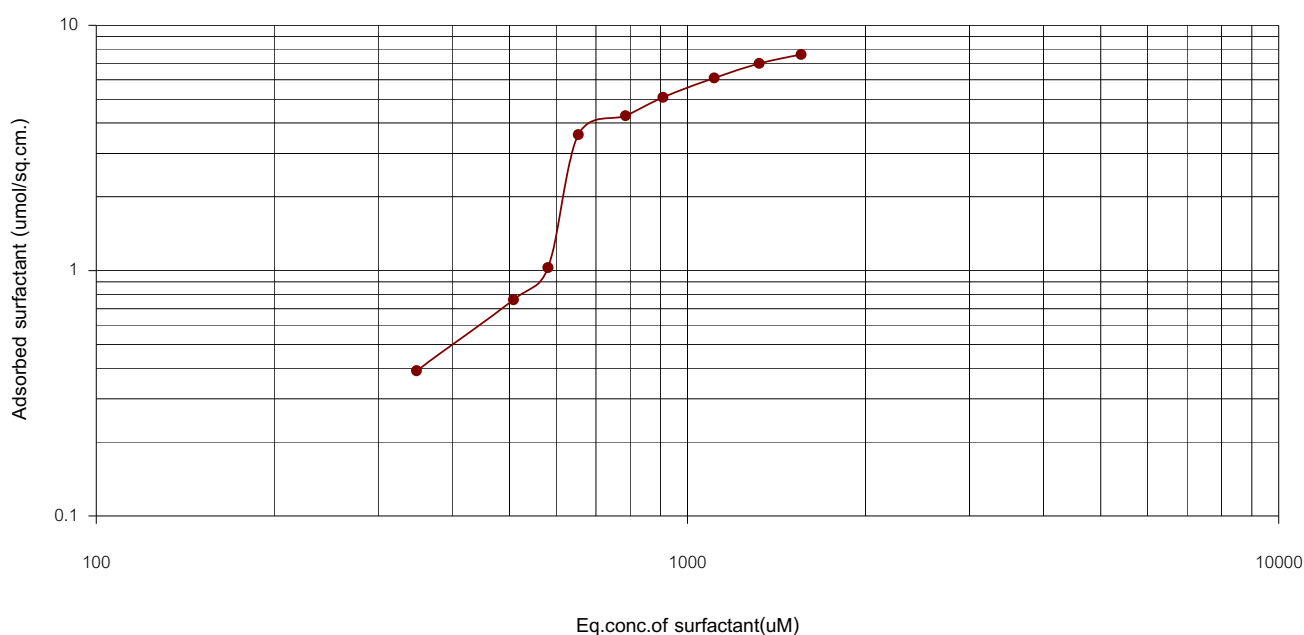


Figure 6 Adsorption isotherm of CTAB on NR latex surface.

The adsorption was found to be less than those found by TOC and fluctuated within the range of 150-230 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$ from 1-100 hours. Therefore, by surface tension the CTAB equilibrium time for adsorption is averagely constant with the highest adsorption within this range at 15 hours.

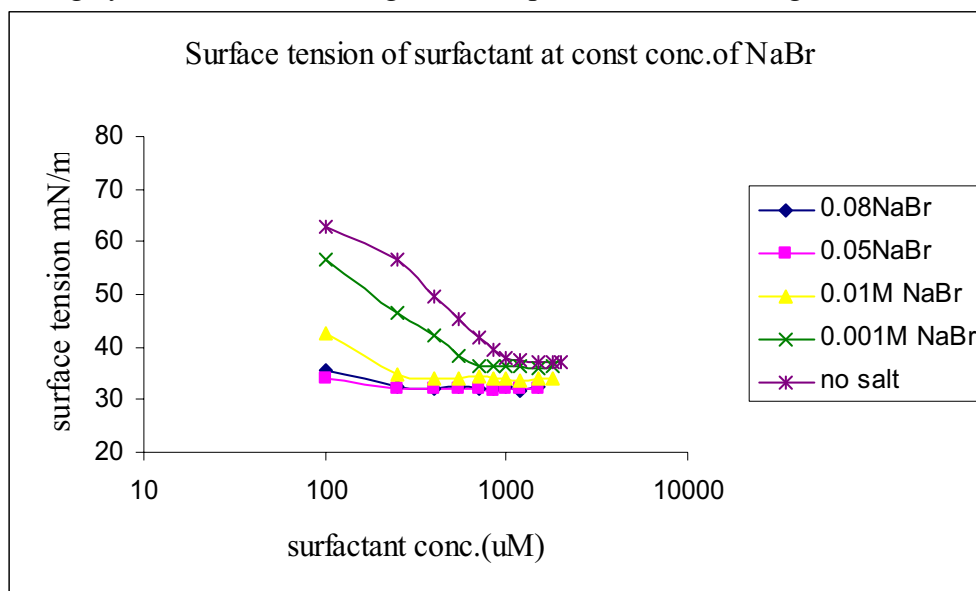


Figure 7 Surface tension of CTAB at pH 8 changes with its concentration and salt content.

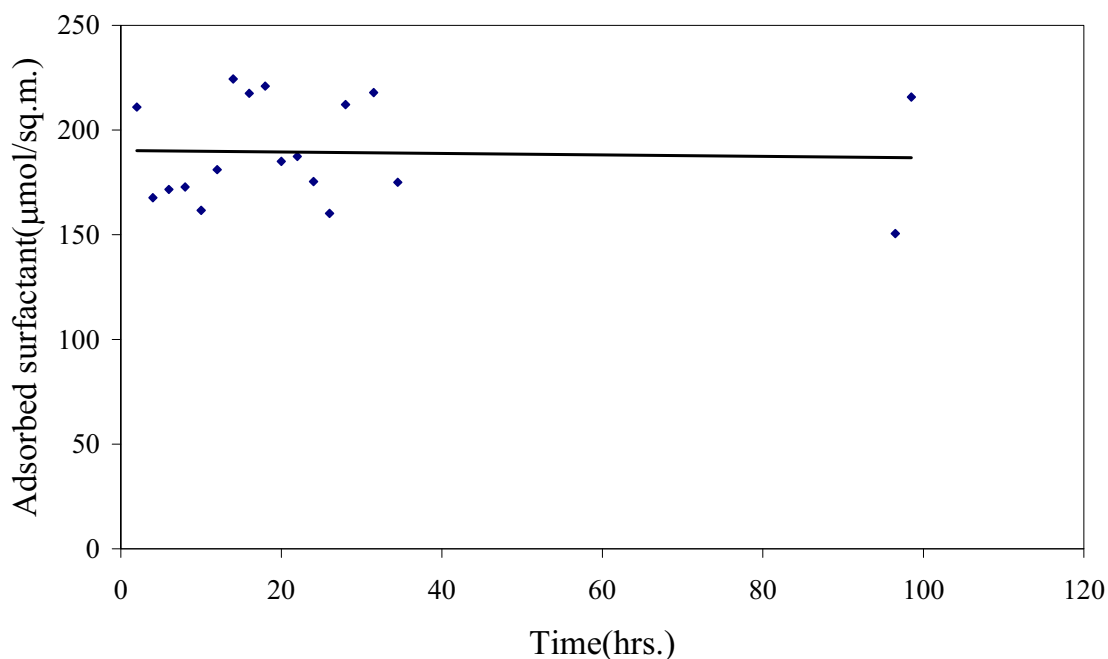


Figure 8 Equilibrium time for CTAB adsorption by surface tension measurement.

Figure 9 shows the adsorption isotherm, after equilibration for 15 hours, determined by surface tension. The L-shape curve is obtained suggesting the surface is more hydrophobic. The CTAB adsorption is about 3-70 $\mu\text{mole}/\text{m}^2$. In this case, adsorption becomes steady after CMC.

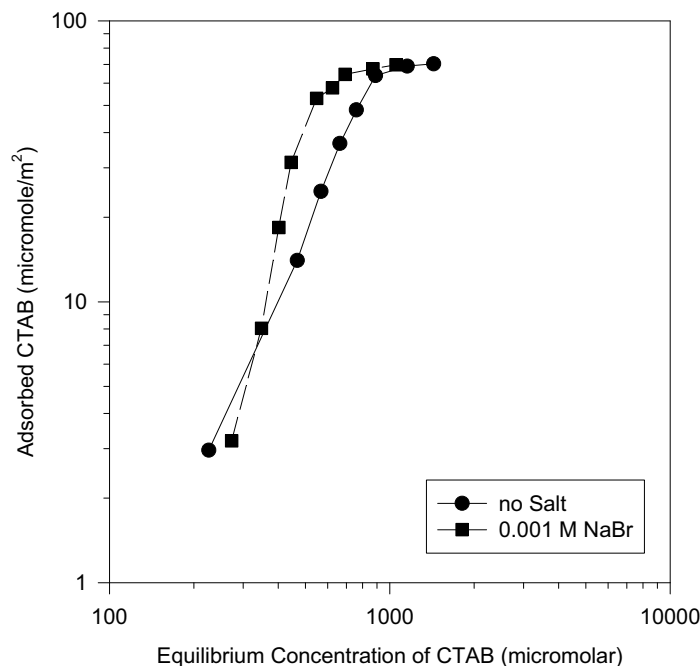


Figure 9 Adsorption isotherm of CTAB at pH 8 by surface tension measurement

Salt is known to be affected on the surfactant adsorption. When sodium bromide 0.001 molar was added to the CTAB, the adsorption isotherm was shifted to lower equilibrium concentration with the same adsorption plateau. Thus salt can enhance CTAB adsorption on NR and lower CMC.

CONCLUSIONS

NR latex particles are about one micron size and can be manipulated to have negatively or positively charged by changing pH. From pH 3, the NR latex surface shows the strong positively charged (S-shape adsorption isotherm) with high SDS adsorption. As the pH increases and closed to the PZC (pH=3.9), the adsorption is reduced. When pH is 8, adsorption of CTAB became steady during 5-20 h of equilibration and increased with increasing time suggesting degradation occurred to NR particles and enhanced cationic surfactant adsorption. This was supported by the adsorption isotherm of CTAB that was S-shaped revealing high surface charge after equilibration for long time (30 h). The measurement of surface tension gave the CMC of CTAB as about 900 μM while addition of salt caused the lowering of surface tension and shifting of the CMC to lower concentration. Due to the linear relationship between surface tension and surfactant concentration, it can be used to determine the surfactant concentration at low concentration region. Adsorption isotherm of CTAB for 15 hours in contact was L-shaped suggesting that the NR surface at high pH is more hydrophobic with low charge content which is in accordance to low adsorption values. Adsorption of CTAB on NR can be enhanced by addition of salt.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank Thailand Research Fund, Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit of Chulalongkorn University, Postgraduate Education and Research

Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) for the integrated financial support and Rubber Research Institute, Thailand for providing natural rubber latex.

REFERENCES

- Bunsomsit, K., Magaraphan, R., O'Rear, E.A., and Grady, B.P. (2002). Polypyrrole-coated natural rubber latex by admicellar polymerization. Colloid and Polymer Science, 280, 509-516.
- Esumi, K., Watanabe, N., and Meguro, K. (1991). Polymerization of styrene adsolubilized in polymerizable surfactant bilayer on alumina. Langmuir 7(8), 1775-1778.
- Funkhouser, G.P., Arevalo, M.P., Glatzhofer, D.T., and O'Rear, E.A. (1995). Solubilization and adsolubilization of pyrrole by sodium dodecyl sulfate: polypyrrole formation on alumina surfaces. Langmuir, 11(5), 1443-1447.
- Kawahara, S., Kawazura, T., Sawada, Takumi, T., and Isono, Y. (2003). Preparation and characterization of natural rubber dispersed in nano-matrix. Polymer, 44, 4527-4531.
- Lai, C., Harwell, J.H., and O'Rear, E.A. (1995). Formation of poly(tetrafluoroethylene) thin films on alumina by admicellar polymerization. Langmuir, 11(3), 905-911.
- O'Haver, J.H., Harwell, J.H., Evans, L.R., and Waddell, W.H. (1996). Polar copolymer-surface-modified precipitated silica. Journal of Applied Polymer Science, 59, 1427-1435.
- Winnik, M.A., Bystryak, S.M. and Odrobina, E. (2000). Interaction of PBMA latex particles with nonionic surfactants in aqueous solution. Langmuir, 16, 6118-6130.
- Wu, J., Harwell, J.H., and O'Rear, E.A. (1987). Two-dimensional reaction solvent: surfactant bilayers in the formation of ultrathin films. Langmuir, 3(4), 531-537.
- Zhao, J., and Brown, W. (1995). Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Polystyrene Latex Particles Using Dynamic Light Scattering and Adsorption Isotherm Measurements. Langmuir, 11(8), 2944-2950.
- Zhao, J., and Brown, W. (1996). Alkyltrimethylammonium Bromide Adsorption on Polystyrene Latex Particles Studied by Dynamic Light Scattering and adsorption Isotherms: Effects of the Surface Polymer Layer and Modified Aromatic Amino Groups. Langmuir, 12(5), 1141-1148.