



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ทุนพัฒนานักวิจัย ปี 2545  
(15 สิงหาคม 2546 – 31 ธันวาคม 2548)

### โครงการ “การเคลือบอนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วย พอลิสไตรีนโดยกระบวนการ แอ็ดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน”

(Coating of Polystyrene on natural Rubber Latex  
Particles by Admicellar Polymerization)

โดย

รองศาสตราจารย์ ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์

มีนาคม 2549

ห้องสมุด



สัญญาเลขที่ RDG4750028

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การเคลือบอนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีนโดย

กระบวนการ

แอ็ดไมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

(Coating of Polystyrene on natural Rubber Latex Particles by Admicellar  
Polymerization)

รองศาสตราจารย์ ดร. รัตน์วรรณ มกรพันธุ์

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณฝ่ายวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่ให้การสนับสนุนงานวิจัยเรื่องนี้มาตั้งแต่ปี 2545-2548

## บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

---

1. ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การเคลือบอนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีนโดยกระบวนการแอ็ดไมเซลล์พอลิเมอร์ไรเซชัน  
(ภาษาอังกฤษ) Coating of Polystyrene on natural Rubber Latex Particles by Admicellar Polymerization
2. ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่  
ชื่อ-สกุล...รองศาสตราจารย์ ดร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์.....  
หน่วยงาน ...วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ที่อยู่ ...ช.จุฬา 12 ถนนพญาไท เขตปทุมวัน กทม. 10330.....  
โทรศัพท์ 0-2218-4133 โทรสาร 0-2215-4459 E-mail address ...: [Rathanawan.K@Chula.ac.th](mailto:Rathanawan.K@Chula.ac.th)
3. งบประมาณทั้งโครงการ .....1,200,000.00..... บาท
4. ระยะเวลาดำเนินการ 3 ปี 3 เดือน
5. ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญของปัญหา

Styrene-isoprene copolymer เป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญอย่างหนึ่งในอุตสาหกรรมพลาสติก ประกอบด้วยพอลิสไตรีนที่มีส่วนผสมของยางอยู่ด้วยจึงทำให้มีความเหนียวทนแรงกระแทกได้ดีกว่าพอลิสไตรีน สามารถใช้เป็นสารช่วยผสม ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมและตรวจสอบคุณสมบัติพอลิสไตรีนที่มีความเหนียวทนโดยมีส่วนผสมของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ admicellar polymerization ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ใช้ในการเคลือบอนุภาคของแข็งได้เป็นผลสำเร็จดี แต่เมื่อเร็วๆนี้ รัตนวรรณ มกรพันธุ์และคณะสามารถใช้เทคนิคนี้เตรียมพอลิเมอร์เคลือบอนุภาคที่อ่อนนุ่มของพอลิเมอร์เช่นยางธรรมชาติได้ (ซึ่งยังไม่มีใครทำมาก่อน) จึงเป็นการนำเสนอแนวทางใหม่ในการเคลือบอนุภาคพอลิเมอร์ และอีกประการหนึ่งยังเป็นการนำเสนอวิธีการใหม่ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม โดยไม่ต้องใช้สารช่วยผสม แต่เป็นการออกแบบการผสม ให้เกิด ณ บริเวณผิวสัมผัส ความสำคัญของงานวิจัยนี้นอกจากจะนำเสนอเทคนิคใหม่ที่ทำหายในการเตรียม polymer alloy ของพอลิสไตรีน-พอลิไอโซพรีนรวมถึงพอลิเมอร์ผสมอื่นๆด้วยแล้วยังเป็นวิธีการที่ง่าย สามารถปรับปรุงนำไปใช้เป็นกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรม และปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้นด้วย

## 6. วัตถุประสงค์

1. ศึกษาภาวะการละลาย (adsolubilization) ของสไตรีนบนผิวอนุภาคยาง
2. ศึกษาอิทธิพลของเกลือต่อภาวะการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาคยาง
3. ศึกษาผลกระทบของปริมาณยางและสไตรีนต่อรูปสัณฐานและคุณสมบัติทางกล ทางความร้อน ทางการไหล และการทนต่อสภาวะอากาศ
4. วิเคราะห์คุณภาพของพอลิสไตรีนที่ยึดเกาะบนผิวอนุภาคยาง

## 7. ระเบียบวิธีวิจัย (โดยย่อ)

ขั้นตอนการวิจัย แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน

### ก. การศึกษาการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาคยาง

ก.1 ศึกษาการดูดเกาะ (adsorption) ของสารลดแรงตึงผิว ที่เป็น cationic surfactant ได้แก่ CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) และ anionic surfactant ได้แก่ SDS (sodium dodecyl sulfate) โดยวิเคราะห์ปริมาณการดูดเกาะสารลดแรงตึงผิว จากการเปลี่ยนแปร pH เวลา และความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิว และสร้าง adsorption isotherms

ก.2 จะเติมสไตรีนลงไปด้วยความเข้มข้นต่างๆ แล้วทดสอบปริมาณสไตรีนที่เหลืออยู่โดย UV/Visible Spectroscopy ที่คลื่นแสง 280 nm เพื่อทราบสมบัติการละลายของสไตรีน และช่วงความเข้มข้นของพอลิสไตรีนเริ่มต้นที่เหมาะสม และสร้าง adsolubilization curve

ก.3 ศึกษาอิทธิพลของเกลือต่อการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาคน้ำยาง โดยปรับความเข้มข้นของน้ำเกลือ

### ข. การสังเคราะห์และตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยาง

ข.1 การสังเคราะห์พอลิสไตรีนโดย admicellar polymerization สามารถทำได้โดยใช้สภาวะที่ได้จากขั้นตอน ก.1 แล้วใส่สารก่อปฏิกิริยาที่ละลายน้ำเช่น sodium sulfate ให้ความร้อนที่ 70 °C แล้วปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา เป็นเวลา 4 ชม.

ข.2 เพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสไตรีนในการสังเคราะห์ตามข้อ ก.2 รวมทั้งเพิ่มความเข้มข้นที่มากเกินไป (excess) กว่า ก.2 แล้วสังเคราะห์พอลิสไตรีนตาม ข.1

ข.3 ตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ และ scanning electron microscope (SEM) เพื่อดูขนาดอนุภาค ละลายอนุภาคใน THF แล้ววิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลด้วย gel permeable chromatography (GPC)

ข. 4 ทดสอบสมบัติการทนความร้อนด้วย thermogravimetry (TGA) ความแข็งแรงดึง-การยืด (tensile test) ความแข็งแรงดึง (tensile test) และการบ่มเร่งด้วยความร้อน (Aging)

ค. การสังเคราะห์และตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยางเมื่อมีเกลืออยู่ด้วย

ค.1 สังเคราะห์พอลิสไตรีนตาม ข.1 โดยมีเกลืออยู่ด้วย (ใช้ความเข้มข้นที่เหมาะสมจากก. 3)

ค. 2 ตรวจวิเคราะห์และทดสอบตัวอย่างจาก ค.1 ตาม ข.3-4

8. สิ่งที่ได้คาดว่าจะได้

8.1 ส่งเสริมให้เกิดการผลิตแผ่นยางกันน้ำลายในประเทศที่มีคุณภาพดี

8.2 ลดปริมาณการนำเข้ายางสังเคราะห์

8.3 เพิ่มประสิทธิภาพการให้บริการทางการแพทย์

8.4 เป็นการสร้างเทคโนโลยีการผลิตภายในประเทศและเป็นแนวคิดให้เกิดการใช้ยางธรรมชาติมากขึ้น  
ในงานทางการแพทย์อื่นๆ

9. ความสอดคล้องกับเป้าประสงค์และยุทธศาสตร์ของฝ่าย 1

9.1 เน้นการใช้ยางธรรมชาติมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์สำเร็จรูป

9.2 เป็นการวิจัยที่นำไปสู่การผลิตซึ่งเป็นการสร้างฐานความรู้ความเข้าใจในผลิตภัณฑ์และการผลิตเพื่อ  
การพัฒนาต่อไปในอนาคต นั่นคือเป็นการสร้างเทคโนโลยีของเราเอง เพื่อให้เกิดความยั่งยืน

9.3 เป็นการเร่งสร้างขีดความสามารถของผู้ประกอบการไทย

## บทคัดย่อ

ทุนพัฒนานักวิจัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การเคลือบอนุภาคน้ำยางธรรมชาติด้วยพอลิสไตรีนโดยกระบวนการ

แอ็ดไมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

(ภาษาอังกฤษ) Coating of Polystyrene on Natural Rubber Latex Particles by

Admicellar Polymerization

พอลิสไตรีนสามารถสังเคราะห์ขึ้นรอบอนุภาคยางจากน้ำยางธรรมชาติโดยกระบวนการสังเคราะห์แบบแอ็ดไมเซลล์าร์ที่ใช้กรอบสารลดแรงตึงผิวสองชั้น สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ โซเดียมโดเดคซิลซัลโฟเนตดูดเกาะผิวอนุภาคยางได้ที่ pH 3 ซึ่งต่ำกว่า pH ที่ประจุลัพท์เป็นศูนย์ การดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เกิดได้ดีที่ pH 8 การดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวให้เกิดขึ้นมากที่สุดใช้เวลาประมาณ 4 ชม. สไตรีนละลายในกรอบสารลดแรงตึงผิวที่ pH สูงดีกว่า pH ต่ำ เกลือช่วยให้การละลายของสไตรีนดีขึ้น ปริมาณอนุภาคยางมากขึ้นมีผลให้การดูดเกาะลดลงมาก การสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่ภาวะกรดได้น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าที่ภาวะด่าง การวิเคราะห์ทางสเปกโตรสโคปีพบว่าพอลิสไตรีนเกิดขึ้น เมื่อทดสอบสมบัติการเสื่อมสลายโดยความร้อนพบว่ายางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเริ่มต้นเสื่อมสลายคล้ายยางธรรมชาติแต่ทนต่อการเสื่อมสลายที่อุณหภูมิสูงกว่าตามปริมาณพอลิสไตรีน โมดูลัสสูงขึ้น สีขาวขึ้น การหลอมไหลเกิดได้ดีขึ้น และทนต่อสภาวะอากาศ(บ่มเร่ง)ดีกว่ายางธรรมชาติปกติ ตามปริมาณพอลิสไตรีน เกลือมีผลให้สารลดแรงตึงผิวดูดเกาะได้มากขึ้น น้ำหนักโมเลกุลพอลิสไตรีนสูงขึ้น โมดูลัสสูงขึ้น รูปอสัณฐานจากกล้องจุลทรรศน์และกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงว่าที่ภาวะกรดหรือภาวะด่างซึ่งมีพอลิสไตรีนน้อยอนุภาคยางจะหลอมรวมกับวัฏภาคพอลิสไตรีน เมื่อพอลิสไตรีนมีมากขึ้นอนุภาคยางจะแยกกันชัดเจนโดยมีเปลือกพอลิสไตรีนล้อมอยู่หนาขึ้น เมื่อผ่านการอบเร่งการเสื่อมสภาพพบว่าค่าแทนเดลด้าของยางที่มีเปลือกพอลิสไตรีนมีน้อยกว่ายางธรรมชาติ การอบเร่งทำให้สมบัติทางกลปรับปรุงดีขึ้น เหมือนการอบความร้อนให้มีการจัดรูปอสัณฐานที่ดีขึ้น วิธีการนี้จึงนำไปสู่การผลิตยางธรรมชาติที่มีความใสขาว หลอมไหลได้ และมีความคงทนสูง

คำสำคัญ ยางธรรมชาติ การสังเคราะห์แบบแอ็ดไมเซลล์าร์ พอลิสไตรีน พอลิเมอร์แกน-เปลือก

## Abstract

Polystyrene can be synthesized over surface of natural rubber latex particles by admicellar polymerization thru surfactant bilayer. Anionic surfactant, sodium dodecylsulfonate was adsorbed on natural rubber particle surface at pH 3, lower than pH at zero charge. Adsorption of cationic surfactant, cetyltrimethylammoniumbromide was at pH 8. Surfactant adsorption was maximum after 4 hr equilibrium time. Styrene dissolved in surfactant bilayer at high pH better than at low pH. Salt enhanced styrene dissolution. Increased rubber content resulted in lower adsorption. Styrene polymerization occurred at low pH had lower molecular weight than at high pH. Spectroscopic analysis confirmed the presence of polystyrene. When testing for thermal resistance, it was found that the rubber core-polystyrene shell started to decompose like NR but can resist higher temperature as styrene content increased. Modulus and color were better and whiter as well as better melt flow and better aged properties with styrene content than pure NR. Salt resulted in larger surfactant adsorption, higher molecular weight and hence better modulus. Morphology observed by optical and scanning electron microscopes showed that either acidic or basic conditions with low styrene content, rubber particles homogeneously blend with polystyrene. Increasing styrene content, each rubber particle was separated and covered with thicker polystyrene shell. After aging, it was found that  $\tan \delta$  of NR core-polystyrene shell was lower than that of pure NR. Aging caused improved mechanical properties like annealing for adjusting better morphology. This method therefore leads to a novel NR with clear-white, flowable and high performance.

**Keywords** Natural rubber, Admicellar polymerization, Polystyrene, Core-shell polymer

# สารบัญ

|                                                                                                                                                       | หน้า |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| กิตติกรรมประกาศ                                                                                                                                       | iii  |
| บทสรุปย่อผู้บริหาร                                                                                                                                    | iv   |
| บทคัดย่อ                                                                                                                                              | vii  |
| Abstract                                                                                                                                              | viii |
| บทที่ 1 บทนำ                                                                                                                                          | 1    |
| บทที่ 2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง                                                                                                                       | 6    |
| บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย                                                                                                                              | 9    |
| 3.1 วัสดุ                                                                                                                                             | 9    |
| 3.2 อุปกรณ์ที่ต้องใช้                                                                                                                                 | 11   |
| 3.3 ขั้นตอนวิธีการ                                                                                                                                    | 12   |
| บทที่ 4 การรายงานและวิจารณ์ผลการทดลอง                                                                                                                 | 21   |
| 4.1 การวัดขนาดอนุภาคยาง และการวิเคราะห์ประจุที่ผิวอนุภาคยางที่ pH ต่างๆ                                                                               | 21   |
| 4.2 การศึกษาการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวภาวะกรด (pH 3) : อิทธิพลของ<br>เวลา ปริมาณยาง และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว                                  | 23   |
| 4.3 การศึกษาการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวภาวะด่าง (pH 8) : อิทธิพลของ<br>เวลา ปริมาณยาง ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของเกลือ<br>และอุณหภูมิ | 25   |
| 4.4 การศึกษาการละลายของสไตรีนและอิทธิพลของการเติมเกลือในภาวะกรด                                                                                       | 36   |
| 4.5 การศึกษาการละลายของสไตรีนในชั้นสารลดแรงตึงผิวที่ pH สูง                                                                                           | 38   |
| 4.6 ผลการสังเคราะห์พอลิสไตรีนบนอนุภาคยาง และสมบัติทางกายภาพของยาง<br>แกนเปลือกพอลิสไตรีน                                                              | 41   |
| 4.6.1 อิทธิพลของสารก่อปฏิกิริยา : ชนิด และปริมาณ ต่อรูปสัณฐาน<br>ลักษณะปรากฏ                                                                          | 42   |
| 4.6.1.1 ภาวะกรด                                                                                                                                       | 42   |
| 4.6.1.2 ภาวะด่าง                                                                                                                                      | 50   |
| 4.6.2 การตรวจวิเคราะห์สมบัติของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจาก<br>admicellar polymerization                                                                 | 60   |
| 4.6.2.1 การตรวจวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างเคมีโดย FTIR                                                                                                   | 60   |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 4.6.2.2 การตรวจวิเคราะห์สมบัติทนความร้อนโดย<br>Thermogravimetry       | 63 |
| 4.6.2.3 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดย GPC                           | 67 |
| 4.6.2.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลความร้อนก่อนและหลังบ่มเร่ง<br>(Aging) | 69 |
| 4.6.2.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลเมื่อทดลองผสมกับพอลิไสไดรีน           | 75 |
| บทที่ 5 สรุป<br>ภาคผนวก                                               | 79 |

บทความวิชาการตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการ 10<sup>th</sup> the APPChE Congress 1 ฉบับ  
เรื่อง "Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Natural Rubber Latex  
Particles" 9 หน้า

# บทที่ 1

## บทนำ

พอลิเมอร์แบบแกนและเปลือก (core-shell polymer) มีลักษณะเฉพาะคือประกอบด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิดๆหนึ่งเป็นแกน อีกชนิดหนึ่งเป็นเปลือก พอลิเมอร์ประเภทนี้ได้พัฒนาวิธีการเตรียมและแบ่งได้หลายประเภท เช่นเป็นโคพอลิเมอร์ต่างชนิดซ้อนกัน หรือมีแกนเป็น crosslinked polymer เปลือกเป็น linear polymer หรือกลับกัน หรือแกนเป็น crosslinked polymer แกนเป็นเส้นสาย linear polymer ล้อมรอบแกน เป็นต้น เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีลักษณะรูปร่างพิเศษเฉพาะตัว มีคุณลักษณะคุณสมบัติที่ผิวอนุภาคเป็นไปตามที่ต้องการได้ จึงมีคุณสมบัติประโยชน์มากมาย เช่น เป็น impact modifiers หรือ toughening agents เป็นสารช่วยก่อฟิล์ม หรือเป็น carriers และ supports ในงาน biomedical ได้ดี แนวโน้มการพัฒนา core-shell polymer เน้นที่การสังเคราะห์พอลิเมอร์เปลือกที่หนาขึ้นซึ่งรายงานโดย Li and Stover<sup>1</sup> ในงานของเขาพบว่าสามารถเตรียมพอลิเมอร์แกนเป็นแบบ crosslink microsphere ได้โดยใช้มอนอเมอร์ divinylbenzene ใน poor solvent ตกตะกอนล้างแล้วแยกออก แล้วจึงใส่มอนอเมอร์ชนิดที่สองพร้อมสารก่อปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาต่อไปจนเสร็จ โดยวิธีนี้ทำให้ได้พอลิเมอร์แกนทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เปลือก โดยได้พอลิเมอร์เปลือกที่มีรูพรุน มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา และพอลิเมอร์แกนที่มีขนาดตามต้องการ โดยการปรับเป็น good solvent หรือใช้ functionalized monomer ทำให้สามารถนำไปใช้เพื่องานแยก (separation) เป็น catalyst support หรือด้าน biotechnology

วิธีพื้นฐานที่ใช้เตรียม core-shell polymer ได้แก่การเตรียมอนุภาคพอลิเมอร์ที่เป็นแกนขึ้นมาก่อนแล้วใส่สารลดแรงตึงผิวที่ไวต่อปฏิกิริยาและมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ให้ทำปฏิกิริยากันได้พอลิเมอร์ชนิดที่สองล้อมรอบอนุภาคไว้ วิธีนี้ต้องใช้สารลดแรงตึงผิวจำนวนมากกว่าความเข้มข้นของการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration, CMC) แต่ไม่นานมานี้ในราวปี 1987 Edgar A. O'Rear<sup>2</sup> ได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์เรียกว่า Admicellar Polymerization ซึ่งหมายถึงการใช้ template ของสารลดแรงตึงผิวที่จัดเรียงตัวเป็นสองชั้น (bilayer) รอบอนุภาคในน้ำ เนื่องจากผิวอนุภาคที่ทำหน้าที่เป็น substrate ต้องมีความเป็นขั้ว หรือมีประจุ การดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวบนผิวอนุภาคจึงเกิดขึ้นด้วยแรงดึงดูดของขั้ว และเพื่อให้เสถียรในน้ำ สารลดแรงตึงผิวจึงต้องประกอบเป็นสองชั้น ทำให้ด้านในระหว่างชั้นของสารลดแรงตึงผิวมีความ

<sup>1</sup> Li W-H, Stover HDH. Monodisperse cross-linked core-shell polymer microspheres by precipitation polymerization. *Macromolecules*, 2000;33:4354-4360

<sup>2</sup> Wu J, Harwell JH, O'Rear EA. Two-dimensional reaction solvents: surfactant bilayers in the formation of ultrathin films. *Langmuir*, 1987;3:531-537

เป็น hydrophobic มาก มอนอเมอร์น้ำจึงสามารถละลายแทรกเข้าไปในพื้นที่นี้ได้ แล้วก็พอลิเมอร์ไรซ์ (polymerize) ไปเป็นพอลิเมอร์อยู่ล้อมอนุภาค พอลิเมอร์ที่ได้ก็จะมี ความบางมาก การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีนี้จึงต้องแน่ใจว่าสารลดแรงตึงผิวสามารถหุ้มเกาะอยู่บนผิวอนุภาคได้ งานวิจัยที่ปฏิบัติต่อเนื่องมาได้เน้นที่ substrate ที่เป็นอนุภาคของแข็งทั้งที่เป็นโลหะและอโลหะ เช่น ผงอลูมินา<sup>3</sup> ผงนิเกิล<sup>4</sup> ผงซิลิกา<sup>5</sup> เป็นต้น จะเห็นว่า admicellar polymerization มีลักษณะคล้าย emulsion polymerization ซึ่งมีข้อดีคือใช้ตัวทำละลายเป็นน้ำ ซึ่งกำจัดง่ายปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม (การทำ reverse micelles ใน solvents ต่างๆก็น่าจะทำได้และเป็นประโยชน์ในแง่ของการสร้างองค์ความรู้พื้นฐาน แต่การนำไปใช้ในอุตสาหกรรม จำเป็นต้องคำนึงถึงการจัดการ solvents ที่อาจก่อปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีข้อจำกัดตามแนวคิด green chemistry) ความแตกต่างที่สำคัญคือ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวของ admicellar polymerization จะน้อยกว่า emulsion polymerization เป็นการออกแบบการเกิดพอลิเมอร์ที่ผิวที่มีความบางมาก จนทำให้ฟิล์มที่ได้มีความใส และพบว่าอนุภาคที่ได้ปรับปรุงผิวโดยพอลิเมอร์สามารถนำไปผสมได้เข้ากันดีกับพอลิเมอร์ได้เป็นคอมพอสิต (composite) ที่มีสมบัติที่ต้องการดีขึ้น เช่น สมบัติทางกล<sup>6</sup> สมบัติการนำไฟฟ้า<sup>4</sup> เป็นต้น อย่างไรก็ตามการคัดเลือกอนุภาคที่จะมาเป็น substrate นั้นยังคงมุ่งเน้นไปที่การทำคอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์กับอนุภาคของแข็งเพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้น ยังมีปัญหาทางวิชาการเกี่ยวกับการเคลือบอนุภาคโดยเทคนิคนี้ เช่น ความสม่ำเสมอของการเคลือบมีผลต่อคุณสมบัติอย่างไร คุณลักษณะพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เช่น ขนาดโมเลกุลเป็นอย่างไร จะเพิ่มความสามารถในการละลายของมอนอเมอร์อย่างไรบ้าง หากเติมมอนอเมอร์เกินความสามารถในการละลายจะได้ผลลัพธ์อย่างไร รูปอสัณฐานที่ได้มีผลต่อคุณสมบัติอย่างไร การคำนวณเพื่อทำนายปริมาณมอนอเมอร์ที่ละลายได้ ความคงทนของการเคลือบ ฯลฯ เป็นต้น ยังไม่พบการวิจัยที่ทดสอบกับอนุภาคอ่อนนุ่มอย่างเช่น อนุภาคพอลิเมอร์เป็นต้น

<sup>3</sup> Wu J, Harwell JH, O'Rear EA. Two-dimensional solvents: kinetics of styrene polymerization in admicelles at or near saturation. *J. Phys. Chem.* 1987;91:623-634

<sup>4</sup> Genetti WB, Yuan WL, Grady BP, O'Rear EA, Lai CL, Glatzhofer DT. Polymer matrix composites: conductivity enhancement through polypyrrole coating of nickel flake. *J. Mater. Sci.* 1998;33:3085-3093

<sup>5</sup> Thakulsukanant C, Lobban, LL, Osuwan S, Waritsawat A. Adsorbilization and stability characterizations of hydrocarbon aggregates chemically bonded to porous silica. *Langmuir*, 1997;13:4595-4600

<sup>6</sup> Thammathananukul V, O'Haver JH, Harwell JH, Osuwan S, Na-ranong N, Waddell WH. Comparison of rubber reinforcement using various surface-modified precipitated silicas. *J. Applied Polymer Science*, 1996;59:1741-1750

แต่เมื่อเร็ว ๆ นี้ รัตนวรรณ มกรพันธุ์และคณะ<sup>7</sup> สามารถใช้เทคนิคนี้เตรียมพอลิเมอร์เคลือบบนอนุภาคที่อ่อนนุ่มของพอลิเมอร์เช่นยางธรรมชาติได้ ทำให้สามารถตอบปัญหาทางวิชาการเหล่านั้นได้หลายประการ ผลที่ได้มีความท้าทายมาก<sup>8</sup> เช่นพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเปลือกเป็นเส้นสาย<sup>1</sup>แสดงถึงการเคลือบไม่ค่อยสม่ำเสมอ และสามารถปรับปรุงให้การเคลือบของพอลิเมอร์เปลือกมีความสม่ำเสมอมากขึ้นและหนาแน่นขึ้น พอลิเมอร์มีความใส ทั้งยังสามารถปรับความเข้มข้นมอนอเมอร์ให้ได้รูปสัณฐานคล้าย SEBS (styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer) ซึ่งเป็น impact modifier ที่ดีมากเป็นที่รู้จักกันดี นับเป็นการนำเสนอแนวทางใหม่ในการเคลือบอนุภาคพอลิเมอร์ในลักษณะ core-shell polymer ที่มีรูปสัณฐานต่าง ๆ และอีกประการหนึ่งยังเป็นการนำเสนอวิธีการใหม่ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม functional polymers หรือคอมพอสิตของพอลิเมอร์โดยไม่ต้องใช้สารช่วยผสม แต่เป็นการออกแบบการผสม ให้เกิด ณ บริเวณผิวสัมผัส

จากความรู้ในงานวิจัยข้างต้น น่าจะนำมาใช้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ (เพื่อตรวจสอบความรู้ข้างต้นด้วย) เนื่องจากสมบัติการยึดของพอลิเมอร์ในงานวิจัยข้างต้นมีจุดเด่นมาก น่าจะพัฒนาเป็น impact modifier และตรวจสอบสมบัติว่าใกล้เคียงกับที่มีขายในท้องตลาดหรือไม่ ในเชิงพาณิชย์ impact modifier มีราคาแพง มีความต้องการมาก และมักนำไปผสมกับไนลอน (Nylon) หรือพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate) เพื่อเพิ่มความเหนียวทน<sup>9</sup> บางครั้งก็ใช้เป็นสารช่วยผสม (compatibilizer)<sup>10</sup> ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมและตรวจสอบคุณสมบัติพอลิสไตรีน (polystyrene, PS) เคลือบบนอนุภาคยางธรรมชาติ ซึ่งน่าจะคล้าย SI (styrene-isoprene copolymer) หรือ HIPS (high impact polystyrene) ที่เป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญอย่างหนึ่งในอุตสาหกรรมพลาสติก ประกอบด้วยพอลิสไตรีนที่มีส่วนผสมของยางอยู่ด้วยจึงทำให้มีความเหนียวทนแรงกระแทกได้ดีกว่าพอลิสไตรีน สามารถใช้เป็นสารช่วยผสม อย่างไรก็ดีตามด้วยวิธีการเตรียมที่ต่างกันน่าจะแสดงสมบัติเด่นที่ต่างกันออกมา การตรวจสอบขนาดโมเลกุล รูปโครงสร้างอสัณฐาน และทดสอบสมบัติอื่นๆ สิ่งที่เราคาดหวังคือจะได้ยางธรรมชาติที่มีความแข็งแรง เหนียวทน มีคุณสมบัติใกล้เคียง SI ความสำคัญของงานวิจัยนี้นอกจากจะนำเสนอเทคนิคใหม่ที่ทำหายในการเตรียม core-shell polymer ซึ่งน่าจะนำไปใช้กับพอลิเมอร์ผสมอื่นๆ

<sup>7</sup> Bunsomsit K, Magaraphan R, O'Rear EA, Grady BP. Polypyrrole-Coated Natural Rubber Latex by Admicellar Polymerization. *Colloid and Polymer Science* 2002 (in press)

<sup>8</sup> Bovornprasertkul A, Magaraphan R, O'Rear EA. Polypyrrole-Coated Natural Rubber Latex by Admicellar Polymerization Part II. Master Thesis, Chulalongkorn University, 2002 (to be issued)

<sup>9</sup> Kayano Y, Keskkula H, Paul DR. Effect of polycarbonate molecular weight and processing conditions on mechanical behavior of blends with a core-shell impact modifier. *Polymer*, 1996;37:4505-4518

<sup>10</sup> Fortelny I, Michalkova D, Hromadkova J, Lednický F. Effect of a styrene-butadiene copolymer on the phase structure and impact strength of polyethylene/high-impact polystyrene blends. *J. Applied Polymer Science*, 2001;81:570-580

ด้วยแล้ว ยังมีผลกระทบต่อสังคมคือเป็นวิธีการที่ง่าย สามารถปรับปรุงนำไปใช้เป็นกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรม ต้นทุนไม่สูง เพราะใช้สารตั้งต้นคือสารลดแรงตึงผิวและมอนอเมอร์จำนวนน้อยและใช้น้ำ (เหมาะกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่ราคาแพง) และปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้นด้วย ที่สำคัญอีกประการคือได้ใช้อย่างธรรมชาติมากขึ้น

องค์ความรู้ใหม่ที่จะได้คือสามารถเตรียม core-shell polymer เป็นอนุภาคอย่างธรรมชาติที่เคลือบด้วยพอลิสไตรีนได้ โดยมีคุณสมบัติเป็น impact modifier ด้วยเทคนิคใหม่คือ admicellar polymerization และเพื่อทราบคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการเคลือบปัญหาการวิจัยที่ยังค้างอยู่ คือคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ว่ามีขนาดโมเลกุลเท่าใด เกิด crosslinking ในอนุภาคอย่างไร การตรวจสอบน่าจะทำได้ง่ายเพราะ สามารถหาตัวทำละลายสไตรีนและยางธรรมชาติได้<sup>11</sup> หากเกิด crosslink ในยางก็จะได้พอลิสไตรีนออกมาอย่างเดียวใน sol แต่ถ้าพอลิสไตรีนเกิดปฏิกิริยาโดยตรงกับยางก็จะมีบางส่วนที่ไม่หลุดออก ก็จะบอกถึงคุณภาพของการยึดเกาะเนื่องจากการทำ admicellar polymerization ได้ สิ่งเหล่านี้จะศึกษาได้จากคุณสมบัติการละลายในขั้นตอนการหาขนาดโมเลกุล

ผลกระทบขององค์ความรู้นั้นต่อความก้าวหน้าในเชิงวิชาการของสาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ก็คือนำเสนอผลของการสังเคราะห์คือคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้ และปัจจัยที่มีผลต่อคุณลักษณะนั้น เพื่อนำไปควบคุมหรือคาดหมายคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์แบบ admicellar polymerization และความสัมพันธ์ในลักษณะ Structure-Morphology-Properties Relationship ของ admicellar polymerization ช่วยพัฒนาความรู้และเสนอวิธีการใหม่ในการเตรียมพอลิเมอร์ทาง polymer blends and alloys เป็นการสังเคราะห์ที่สะอาด (สารลดแรงตึงผิวที่ใช้จำนวนน้อยก็อาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ถ้าพัฒนาขั้นตอนการ treat น้ำทิ้งเพื่อนำสารลดแรงตึงผิวคืนมา) นอกจากนี้ยังน่าจะนำไปใช้ในทางกลับกันคือเคลือบพอลิไอโซพรีน (polyisoprene) ลงบนอนุภาคพอลิสไตรีน หรืออนุภาคพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่นพอลิเมทิลเมทาคริเลต (polymethylmethacrylate, PMMA) และเตรียมพอลิเมอร์เปลือกให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเฉพาะได้ เพื่อใช้งานทาง biotechnology, separation, และ catalyst support

ในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียมและตรวจสอบสมบัติยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่มีความแข็งแรง เหนียวทนโดยมีส่วนผสมของยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ admicellar polymerization ซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ใช้ในการเคลือบอนุภาคของแข็งได้เป็นผลสำเร็จดี จึงเป็นการนำเสนอแนวทางใหม่ในการเคลือบอนุภาคพอลิเมอร์ และอีกประการหนึ่งยังเป็นการนำเสนอวิธีการใหม่ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม โดยไม่ต้องใช้สารช่วยผสม แต่เป็นการออกแบบการผสม ให้เกิด ณ บริเวณผิวสัมผัส ความสำคัญของงานวิจัยนี้นอกจากจะนำเสนอเทคนิคใหม่ที่ทำหายในการเตรียม polymer alloy ของพอลิสไตรีน-พอลิไอโซพรีนรวมไปถึงพอลิเมอร์ผสมอื่นๆ

<sup>11</sup> Dalnoki-Veress K, Forrest JA, Stevens JR, Dutcher JR. Phase separation morphology of thin films of polystyrene/polyisoprene blends. *J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1996;34:3017-3024

ด้วยแล้ว ยังเป็นวิธีการที่ง่าย สามารถปรับปรุงนำไปใช้เป็นกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรม และปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้นด้วย

#### วัตถุประสงค์

1. ศึกษาภาวะการละลาย (adsolubilization) ของสไตรีนบนผิวอนุภาคยาง
2. ศึกษาอิทธิพลของเกลือต่อภาวะการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาคยาง
3. ศึกษาผลกระทบของปริมาณยางและสไตรีนต่อรูปอสัณฐานและคุณสมบัติทางกล ทางความร้อน ทางทางไหล และการทนต่อสภาวะอากาศ
4. วิเคราะห์คุณภาพของพอลิสไตรีนที่ยึดเกาะบนผิวอนุภาคยาง

ขั้นตอนการวิจัย แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน

##### ก. การศึกษาการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาคยาง

เน้นศึกษาการดูดเกาะ (adsorption) ของสารลดแรงตึงผิว ที่เป็น cationic surfactant ได้แก่ CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) anionic surfactant ได้แก่ SDS (sodium dodecyl sulfate) เติมสไตรีนลงไปด้วยความเข้มข้นต่างๆ แล้วทดสอบปริมาณสไตรีนที่เหลืออยู่โดย UV/Visible Spectroscopy ที่คลื่นแสง 247 nm เพื่อทราบสมบัติการละลายของสไตรีน ศึกษาอิทธิพลของเกลือต่อการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาคน้ำยาง โดยปรับความเข้มข้นของน้ำเกลือ

##### ข. การสังเคราะห์และตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยาง

ใส่สารก่อปฏิกิริยาที่ละลายน้ำเช่น sodium persulfate ให้ความร้อนที่ 70 °C แล้วปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา เป็นเวลา 4 ชม. เพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสไตรีนในการสังเคราะห์ ตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์ และ scanning electron microscope (SEM) เพื่อดูขนาดอนุภาค ละลายอนุภาคใน THF แล้ววิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลด้วย gel permeable chromatography ทดสอบสมบัติการทนความร้อนด้วย thermogravimetry (TGA)

##### ค. การสังเคราะห์และตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยางเมื่อมีเกลืออยู่ด้วย

## บทที่ 2

### ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในแง่ของการเตรียมพอลิस्टาไร์นทนแรงกระแทกด้วยยางเพื่อพัฒนาเป็น impact modifier นั้น อาจทำได้หลายทาง core-shell polymer อาจเป็นวิธีการหนึ่งซึ่งกระบวนการเตรียมโดยทั่วไป Li and Stoven<sup>1</sup> ได้รายงานไว้ 5 ประเภทด้วยกัน แบบที่ง่ายที่สุดเรียกว่า two-stage seed emulsion polymerization หมายถึงการเตรียมอนุภาคยางขึ้นมาก่อนแล้วจึงพอลิเมอร์ไรซ์มอนอเมอร์อีกชนิดเข้าไป HIPS น่าจะเป็นต้นแบบของการเตรียม core-shell polymer ที่ได้จากการเตรียมพอลิบิวทาไดเอน (polybutadiene) ตามด้วยการพอลิเมอร์ไรซ์สไตรีน จนเกิด phase conversion มีพอลิस्टาไร์นเป็น matrix และอนุภาคยางควรอยู่ในช่วง 2-5 micron Coelho et al.<sup>12</sup> ได้เสนอวิธีการเตรียมพอลิस्टาไร์นที่ทนแรงกระแทกโดยสามารถเตรียม crosslinked polystyrene (ใช้ styrene และ divinylbenzene) ผสมกับ 10% liquid hydroxyl-terminated oligo-polybutadiene (ผสมในระหว่างการสังเคราะห์ polystyrene-co-divinylbenzene) ซึ่งแสดงสมบัติทนต่อแรงกระแทกได้สูงถึง 70 J/m และมีความแข็งแรง flexural strength 70 MPa โดยขนาดอนุภาคยางยิ่งมากก็ยิ่งเหนียวทนมาก วิธีนี้จะทำให้ได้ขนาดอนุภาคตั้งแต่ 35-80 นาโนเมตร จึงให้สมบัติทนแรงกระแทกปานกลาง Scott and Macosko<sup>13</sup> ได้เสนอวิธีเตรียมโดยใช้ reactive polymer blending ระหว่างพอลิस्टาไร์นกับยางเอทิลีนพروพิลีน (EP) ที่มีเมเลอิกแอนไฮไดรย (EP-MA) 20% โดยใช้พอลิस्टาไร์นที่มีออกซาโซลีน (oxazoline functionalized polystyrene, PS-OX) เป็นสารช่วยผสมปริมาณไม่เกิน 1% แต่ก็มีข้อจำกัดคือถ้าใส่สารช่วยผสมมากเกินไปพอลิस्टาไร์นนี้จะแข็งเปราะเหมือนเดิม สารช่วยผสมทำให้อนุภาคยางลดลงเล็กน้อยประมาณ 0.6 micron เมื่อใส่สารช่วยผสม 0.3% หากใส่สารช่วยผสมถึง 1% จะทำให้อนุภาคยางเล็กลงถึง 0.25 micron แต่กลับทำให้เปราะ เนื่องจากผลของปฏิกิริยาอาจก่อผลข้างเคียงไปรบกวนกลไกการแตกหักแบบเหนียวทน Kayano et al.<sup>9</sup> พบว่าขนาดโมเลกุลมากของพอลิคาร์บอเนตที่เป็น matrix และการกระจายของอนุภาค core-shell ที่ทำหน้าที่เป็น impact modifier มีความสำคัญต่อความแข็งแรงและอุณหภูมิการเปลี่ยนจากสภาวะเปราะเป็นเหนียวทน (brittle-ductile transition temperature) ของพอลิเมอร์ผสม ส่วน Fortelny et al.<sup>10</sup> พบว่าการใช้ styrene-butadiene block copolymer (SB) สามารถช่วยผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) และความหนาแน่นต่ำ (LDPE) กับ HIPS ได้ดีและทำให้สามารถทนแรงกระแทกได้มากขึ้น 2-3

<sup>12</sup> Coelho RS, Cunico C, Zawadzki S, Akcelrud L. Toughening of crosslinked polystyrene with liquid rubber. *J. Applied Polymer Science*, 2001;82:2098-2105

<sup>13</sup> Scott CE, Macosko CW. Processing and morphology of polystyrene/ethylene-propylene rubber reactive and nonreactive blends, *Polymer Engineering and Science*, 1995;35:1938-1948

เท่า โดยโครงสร้างของภูมิภาค (phase structure) ของ HDPE/HIPS หรือ LDPE/HIPS ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใส่ SB ไม่เกิน 5% โดยน้ำหนัก ในกรณีของ HDPE/HIPS/SB ที่สัดส่วน HDPE 10% โดยน้ำหนัก พบว่า SB ปรากฏที่ผิวสัมผัสของ HDPE มาก มีบางส่วนเป็นอนุภาคเล็กย่อย (inclusion) ใน PS และ HDPE แต่ขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับ HDPE/HIPS เมื่อเพิ่มสัดส่วน HDPE เป็น 47.5% โดยน้ำหนัก SB ปรากฏที่ผิวสัมผัส HDPE และ PS เพียงเล็กน้อย แต่ไปเป็นอนุภาคเล็กย่อยอยู่ใน HDPE และเป็นเส้นใยใน PS ที่สำคัญคือตำแหน่งของ SB ที่ผิวสัมผัส และที่ปรากฏเป็น inclusion ของอนุภาคมีผลต่อสมบัติทนแรงกระแทก

ส่วนแง่ของคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก admicellar polymerization จำเป็นต้องทราบสมบัติความเป็นขั้วที่ผิวของอนุภาคยางธรรมชาติซึ่งได้มีรายงานโดย Tangboriboonrat et al.<sup>14</sup> และ Bunsomsit et al.<sup>7</sup> ว่าผิวอนุภาคยางอาจเป็นบวกหรือลบก็ได้ โดยการปรับ pH และมี point of zero charge (PZC) ที่ pH 3.6-3.9 จึงเป็นเกณฑ์ให้เลือกสารลดแรงตึงผิวให้เหมาะกับประจุที่ผิว จากผลงานที่มีมาก่อนพบว่าพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคของแข็งเตรียมได้โดยใช้ cationic (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) หรือ anionic surfactants (sodium dodecyl sulfate, SDS) ก็ได้<sup>1-6</sup> จึงทำให้สามารถเตรียมการเคลือบพอลิสไตรีนได้ทั้งที่ pH ต่ำและสูง แม้ว่าการเตรียมที่ pH สูงน่าจะสะดวกกว่าเพราะน้ำยางธรรมชาติ มักมี pH ประมาณ 9 Thakulsukanant et al.<sup>5</sup> พบว่า CMC ของ CTAB คือ 300 ไมโครโมลาร์ ( $\mu\text{M}$ ) และ phenol สามารถละลายใน CTAB ได้ดีกว่า trichloroethylene และ octadecyltrichlorosilane ในขณะที่ Boonyarach et al.<sup>15</sup> รายงานว่าการละลายของสไตรีนที่ pH 8 ในชั้นของ CTAB บนผิวซิลิกาเกิดได้ดีเช่นเดียวกับในไมเซล และการละลายจะเกิดดียิ่งขึ้นในสภาวะที่มีมอนอเมอร์ของไอโซพรีนอยู่ด้วย Thammathadanukul et al.<sup>6</sup> แสดงภาพ TEM ของผงซิลิกาเคลือบด้วยพอลิ สไตรีน-พอลิไอโซพรีนด้วยวิธี admicellar polymerization และศึกษาขนาดและพื้นที่ผิวของอนุภาคเคลือบพบว่าขนาดใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวและรูพรุนลดลง ทั้งนี้ เพราะสายโซ่พอลิเมอร์เข้าไปอยู่ในรูพรุนเหล่านั้น ทำให้พอลิเมอร์ยึดเกาะได้ดีและมีเพียง 20% ที่สามารถสกัดออกมาได้ด้วยการ reflux กับ tetrahydrofuran ส่วนคุณลักษณะของพอลิเมอร์ที่สกัดได้จากซิลิกานำไปทดสอบด้วย FTIR ให้ผลแสดงว่ามีทั้งพอลิสไตรีนและพอลิไอโซพรีนอยู่ด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิสไตรีน-พอลิไอโซพรีนเคลือบบนซิลิกาด้วย CTAB ได้มากกว่าด้วย Triton X-100 หรือ SDS ส่วน Wu et al.<sup>2</sup> พบว่า CMC ของ SDS 8.4 มิลลิโมลาร์ (mM) และได้ศึกษา SDS ดูดเกาะบนอลูมินาที่ pH 4 เพื่อสังเคราะห์พอลิสไตรีนเคลือบอลูมินา การดูดเกาะของ SDS มากขึ้นเมื่อใช้อลูมินาน้อยลง แต่สัดส่วนของการละลายเป็น SDS:styrene

<sup>14</sup> Tangboriboonrat P, Suchiva K, Riess G. Surface characterization of a  $\gamma$ -radiation-crosslinked natural rubber latex by a phase transfer technique with cationic surfactants. *Polymer*, 1995;36(4):781-785

<sup>15</sup> Boonyarach K, O'Haver JH, Harwell JH, Osuwan S. Adsorption of styrene and isoprene in cetyltrimethylammonium bromide admicelle on precipitated silica, *Langmuir*, 1996;12:2162-2168

มากกว่า 2:1 การเพิ่มปริมาณสไตรีนทำให้การการดูดเกาะหรือละลายเข้าใกล้สัดส่วน SDS:styrene เป็น 2:1 มี conversion 75% ของปริมาณที่ละลายในชั้น SDS คุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้จากการละลายผงอลูมินาเคลือบใน tetrahydrofuran แล้วนำไปวัด UV absorbance พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับพอลิสไตรีนมาตรฐานที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 2350 โดยที่ extinction coefficient ของพอลิสไตรีนน้ำหนักโมเลกุลน้อยมีค่าไม่ต่างกันมากนักกับพอลิสไตรีนน้ำหนักโมเลกุลสูง งานข้างต้นยังไม่มี การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้

## บทที่ 3

### ระเบียบวิธีวิจัย

#### 3.1 วัสดุ

##### 3.1.1 น้ำยางธรรมชาติ

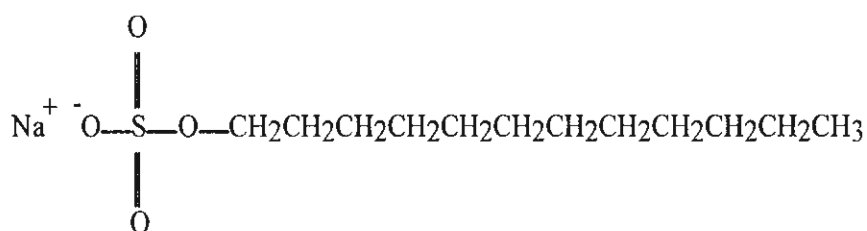
น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ในปีแรกได้มาจาก Ansell Co., Ltd สำหรับการศึกษาที่ภาวะกรด และสถาบันวิจัยยางสำหรับการศึกษาที่ภาวะด่าง และปี 2-3 ได้จาก บ. เกษตรการยาง จก. สมบัติของน้ำยางจากบ. เกษตรการยาง จก. แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติของน้ำยางชั้น 60% จากบ. เกษตรการยาง จก.

| รายการ                                                 | ผลการทดสอบ |
|--------------------------------------------------------|------------|
| ปริมาณของของแข็งทั้งหมด (TSC), %                       | 61.86      |
| ปริมาณเนื้อยางแห้ง (DRC), %                            | 60.59      |
| ปริมาณส่วนที่ไม่ใช่ยาง (Non rubber solids), %          | 1.27       |
| ปริมาณความเป็นด่าง (NH <sub>3</sub> ) ต่อน้ำหนักยาง, % | 0.88       |
| ปริมาณความเป็นด่าง (NH <sub>3</sub> ) ต่อน้ำหนักน้ำ, % | 1.78       |
| จำนวนกรดไขมันระเหยได้ (VSF Number)                     | 0.040      |
| ความคงทนของน้ำยางต่อเครื่องมือกล (MST) วินาที          | 700        |
| ปริมาณแมกนีเซียม (Mg on solids), ppm                   | 38         |

##### 3.1.2 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Surfactant

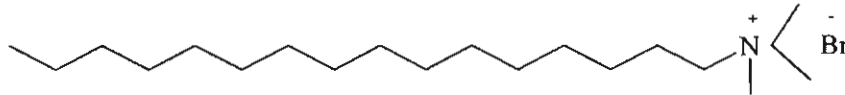
โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (anionic surfactant) ได้จาก Aldrich มีความบริสุทธิ์ 99 % มีโครงสร้างเคมีเป็นดังแผนภูมิ 3.1



แผนภูมิ 3.1 โครงสร้างเคมีของ SDS

### 3.1.3 Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)

เซทริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก (cationic surfactant) มีความบริสุทธิ์ 98% ได้จาก Fluka มีโครงสร้างทางเคมีดังแผนภูมิ 3.2



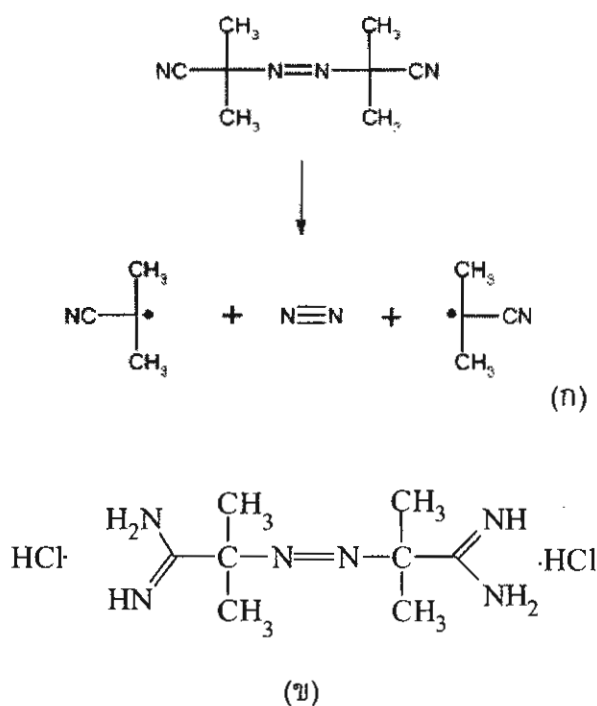
แผนภูมิ 3.2 โครงสร้างเคมีของ CTAB

### 3.1.4 Styrene

สไตรีนเป็นมอนอเมอร์ที่ได้จาก Fluka มีความบริสุทธิ์ 99%

### 3.1.5 Initiator

สารก่อปฏิกิริยาที่ใช้ในภาวะกรดแบ่งเป็นสารก่อปฏิกิริยาที่ละลายได้ดีในน้ำ และละลายได้ดีในตัวทำละลายคือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulfate,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) ได้จาก Merck และ 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) ในเมธานอลหรือในสไตรีน ตามลำดับ สำหรับภาวะเป็นด่างสารก่อปฏิกิริยาที่ใช้คือ 2,2' Azo-bis(2-methylpropionamidine) (V50, 97%) เป็นตัวก่อปฏิกิริยาที่ไม่ละลายน้ำ และใช้ดีในภาวะต่างกับ AIBN (ไม่ละลายน้ำ) แผนภูมิ 3.3 แสดงโครงสร้างเคมีของสารก่อปฏิกิริยา ซึ่งได้จาก Aldrich



แผนภูมิ 3.3 (ก) แสดงโครงสร้าง การแตกตัวและการก่อปฏิกิริยาสังเคราะห์ของ AIBN (ข) V50

### 3.1.6 เกลือ

เกลือที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้ตาม counter ion ของสารลดแรงตึงผิว คือ โซเดียมโบรไมด์ (NaBr) สำหรับ CTAB และ โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) สำหรับ SDS

โซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 99.5% ได้จาก Carlo Eba Reagent Company

โซเดียมโบรไมด์ บริสุทธิ์สูง 99.5% ได้จาก Unilab

### 3.1.7 ตัวทำละลาย

เตตระไฮโดรฟูแรน (THF) บริสุทธิ์ 99.8% เมทานอล (99.8%) และอะคริโลไนไตรด์ (HPLC grade) ได้จากบริษัท LAB-SCAN Asia จก. เอทานอลแอนไฮดรัส บริสุทธิ์สูง 99.9% ได้จาก J.T Baker เมทานอลจะกรองก่อนใช้ด้วยเยื่อบางเซลลูโลสอะซีเตต ขนาดรูพรุน 0.2 ไมครอน ใช้เป็นตัวทำละลายร่วมกับเมทานอลใน mobile phase ของ HPLC

### 3.1.8 สารละลายกรด-ด่าง

กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid) เข้มข้น 37% จาก J.T. Baker ปรับเป็นความเข้มข้น 0.1 M เพื่อใช้ปรับ pH ต่างโซดาไฟ (sodium hydroxide, NaOH) เข้มข้น 98% ได้จาก Fluka มีลักษณะเป็นเม็ดขุ่นขาว ทำให้เจือจางด้วยน้ำกลั่นจนมีความเข้มข้น 0.1 M

## 3.2 อุปกรณ์ที่ต้องใช้

- Particle size analyzer: MALVERN Mastersizer X Ver.2.15
- Centrifuge: Z 383 K, HERMLE
- Shaking bath: MEMMERT
- Electric Dessicator
- Vacuum oven: Medcenter Ernrichtugen GmbH, MMM group
- Optical microscope: ELICA DMRXP
- Scanning electron microscope: JEOL JSM -5200
- Thermogravimetric analysis: Perkin Elmer, model Pyris diamond TG-DTA
- Fourier transform spectrometer: BRUKER EQUINOX55/S
- UV visible spectroscopy: PERKIN ELMER LAMDA 10
- Drop shape analysis: KRUSS DSA 1v 1.80
- Hydraulic pressure: GRASEBY SPECAC
- Electrophoretic mobility: Zeta meter 3.0+
- Refrigerator
- Nylon membrane: Spectra®/Por® Pore Size 0.2 µm
- Screw-cap test tube
- Compression molding

- Internal mixer : Brabender mixer W50
- HPLC
- Total organic content analysis

### 3.3 ขั้นตอนวิธีการ

#### 3.3.1 คัดแยกอนุภาคจากน้ำยางธรรมชาติ

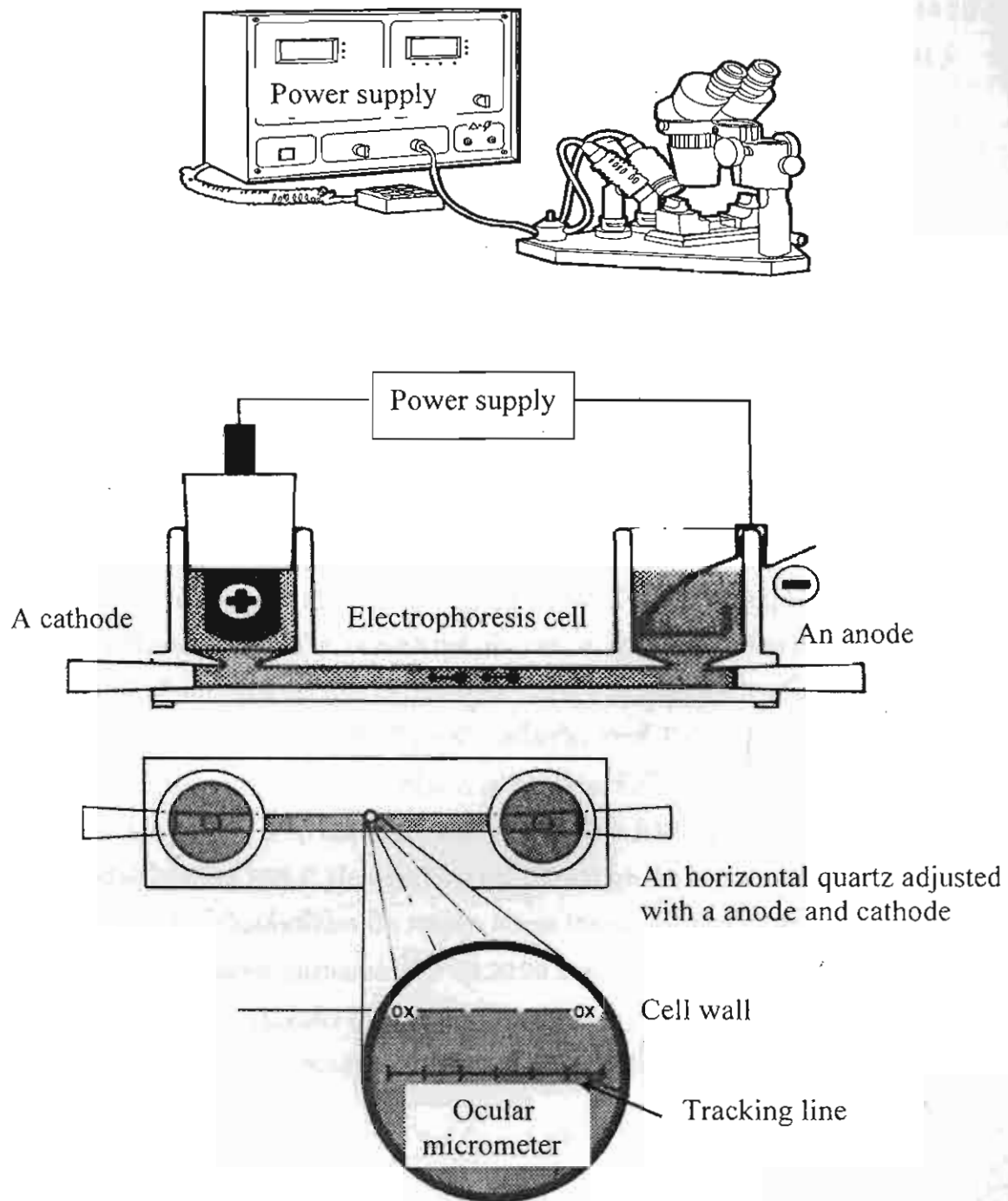
เขย่าถึงน้ำยางธรรมชาติเทผ่านกรวยกรอง เติมน้ำกลั่นแล้วนำไปปั่นเหวี่ยงรอบสูง 8,000 หรือ 10,000 rpm 20 นาที แล้วตักส่วนบนมากระจายตัวในน้ำกลั่น 2 เท่าของที่ตักมาที่ปรับ pH 3 หรือ 8 ด้วย 0.1 M HCL หรือ 0.1 M NaOH ที่มีสารลดแรงตึงผิว SDS หรือ CTAB อยู่ด้วย หรือเติมน้ำปรับปริมาตรให้มีความเข้มข้นเนื้อยาง 1 %w/v ( 1 g ในน้ำ 100 ml หรือบีบออกมา 1 ml จะมีเนื้อยาง 0.01 g) ไว้ใช้เป็น NR stock solution

#### 3.3.2 Particle Size Measurement

นำอนุภาคยางที่เหวี่ยงแยกจาก 3.3.1 ไปวัดขนาดและหาพื้นที่ผิวด้วยเครื่อง particle size analyzer ที่ใช้เลนส์ 3 ชุด คือขนาด 45, 100, และ 300 nm เพื่อหาขนาดอนุภาคในช่วงกว้างคือ 0.1-80, 0.5-180, และ 1.2- 600 nm ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ใช้เลนส์ชุดเดียวขนาด 45 nm สำหรับขนาดอนุภาคเล็ก 0.1-80 nm ความยาวลำแสง 24 nm นำตัวอย่างอนุภาคยางวางตรงข้ามกับลำแสงเลเซอร์ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้จะนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวเฉพาะโดยกำหนดไปว่าเป็นอนุภาคกลมที่ไม่เปลี่ยนปริมาตร ตัวอย่างอนุภาคยางได้จากการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 4,500 8,500 และ 12,000 รอบต่อนาที

#### 3.3.3 Electrophoretic Mobility Measurement

Electrophoretic mobility ใช้วิเคราะห์ประจุที่ผิวของอนุภาคยางที่ pH ต่างๆ โดยวัดการเคลื่อนที่ของอนุภาคภายใต้สนามไฟฟ้า เป็นการนับเวลาที่อนุภาคเคลื่อนที่ไปตามระยะทางได้สนามไฟฟ้าที่กำหนด หน่วยการวัดคือ microns-cm/volt-seconds การทดลองนี้ต้องนำสารแขวนลอยของอนุภาคยางเจือจางด้วยน้ำกลั่นอีก 250 ml ไปปรับกรด-ด่างด้วย HCl หรือ NaOH ทิ้งไว้ 1 วันจึงนำไปวิเคราะห์ electrophoretic mobility ด้วยเครื่อง Zeta-Meter 3.0 โดยใส่ใน horizontal quartz cell ที่อุณหภูมิห้อง รูป 3.1 แสดงรายละเอียดอุปกรณ์และการวัด ส่วนที่สำคัญคือ GT-2 electrophoresis cell ที่ประกอบด้วย cathode และ anode ตัว molybdenum cathode ใช้กับระบบที่มีความนำไฟฟ้าจำเพาะสูง มากกว่า 1000 micro-ohms และถ้าเป็น platinum anode ก็สำหรับความนำไฟฟ้าจำเพาะต่ำ น้อยกว่า 1000 micro-ohms สำหรับ platinum cathode สามารถใช้กับความนำไฟฟ้าสูงหรือต่ำก็ได้ ในงานวิจัยนี้จะใช้ platinum anode และ platinum cathode การวัดทำซ้ำประมาณ 10 ครั้งต่อตัวอย่าง



รูป 3.1 The composition of Zeta-Meter 3.0

### 3.3.4 Surfactant Adsorption and Styrene Adsolubilization

เตรียมสารละลายของสารลดแรงตึงผิวในปริมาตรรวมตามที่กำหนดได้แก่ 14 20 24 หรือ 80 ml ปรับ pH ด้วย 0.1 M HCl หรือ 0.1 M NaOH ให้ได้ pH ตามต้องการ (pH 3 สำหรับ สารแขวนลอยอนุภาคยางและ SDS, pH 8 สำหรับสารแขวนลอยอนุภาคยางและ CTAB) เติมปริมาณอนุภาคยางตามที่ต้องการศึกษา  
ตัวแปร

1. ปริมาณยางต่อปริมาตรรวม 20 ml CTAB 0.001 g 1 g 4 g SDS 0.01 g 0.1 g 1 g 4 g
2. ปริมาณความเข้มข้น SDS และ CTAB
3. ปริมาณเกลือ 0.001 0.01 0.1 M
4. ชนิดสารก่อปฏิกิริยา AIBN, แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และ V50
5. ปริมาณสไตรีน 10-300 mM
6. ปริมาณสารก่อปฏิกิริยา (mole ratio of styrene and initiator)

#### การศึกษาหาเวลาการดูดเกาะสมดุล

ผสมอนุภาคยางจำนวน 1 g กับสารลดแรงตึงผิว CTAB (pH 8) หรือ SDS (pH 3) ในปริมาตรรวม 20 หรือ 24 ml ตามลำดับ เขย่าใน shaker bath ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เก็บตัวอย่างตามชม.ที่ต้องการโดยดูดตัวอย่าง กรองอนุภาคยางออก นำส่วนใสไปวิเคราะห์ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่ด้วยเครื่องวิเคราะห์ Total Organic Content (TOC) ยี่ห้อ Shimadzu TOC 5000 (สร้างกราฟมาตรฐานเพื่อวิเคราะห์ปริมาณ ดูรูป 3.1) หรือ วัดแรงตึงผิว (Spinning drop interfacial tensiometer ยี่ห้อ KRÜSS) สำหรับ CTAB และ สำหรับ SDS ใช้เครื่อง HPLC Hewlett Packard 1050 High Performance Liquid Chromatography ใช้คอลัมน์แยกเป็น Alltech Altima Phenyl Reversed Phase (mobile phase เป็น acetonitrile:methanol:น้ำ = 60:20:20 โดยน้ำหนัก) นำผลที่ได้คำนวณปริมาณการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิว (adsorption of surfactant) ซึ่งมีหน่วยเป็นโมล (mole) หรือเป็น  $\Gamma$  คือโมลต่อตารางเมตรของพื้นผิวยาง ( $\text{mole/m}^2$ ) ดังนี้

$$\text{Adsorption of surfactant} \quad \Gamma = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{A} \quad (3.1)$$

เมื่อ  $\Gamma$  เป็นปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ดูดเกาะที่ผิวอนุภาค หรือปริมาณของมอนอเมอร์ที่ละลายในกรอบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิวก็ได้ อาจใช้หน่วย  $\mu\text{moles/m}^2$  หรือ  $\mu\text{moles/cm}^2$  ก็ได้

$C_i$  คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใส่ลงไปก่อนเกิดการดูดเกาะ หรือความเข้มข้นของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่เติมลงไปก่อนจะละลายเข้าในกรอบสองชั้น มักใช้หน่วยเป็นโมลาร์ (molar, M) หรือไมโครโมลลาร์ ( $\mu\text{M}$ )

$C_f$  คือความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหลังดูดเกาะบนพื้นผิวอนุภาคเป็นความเข้มข้นที่สมดุลหลังการดูดเกาะนานพอจนเข้าสู่สมดุลก็ได้ (equilibrium surfactant concentration ดูรูป

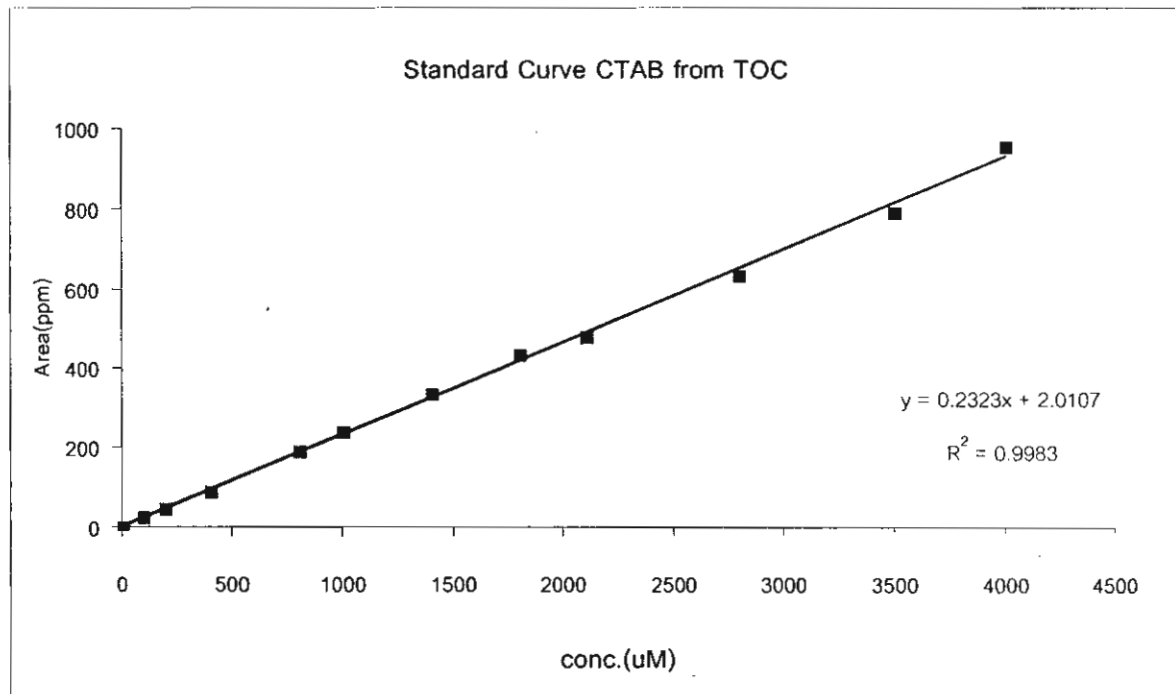
3.2) หรือความเข้มข้นของมอนอเมอร์หลังละลายเข้าในกรอบสองชั้น มักใช้หน่วยเป็นโมลาร์ (molar, M) หรือไมโครโมลลาร์ ( $\mu\text{M}$ )

A คือพื้นที่ผิวของอนุภาคในที่นี้คือพื้นที่ผิวของอนุภาคยาง มีหน่วยเป็น  $\text{m}^2/\text{g}$  หรือ  $\text{cm}^2/\text{g}$

V คือปริมาตรรวมทั้งหมด (ml)

ดังนั้น ปริมาณการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิว (adsorption of surfactant) ที่มีหน่วยเป็นโมล หรือไมโครโมล คำนวณได้จาก

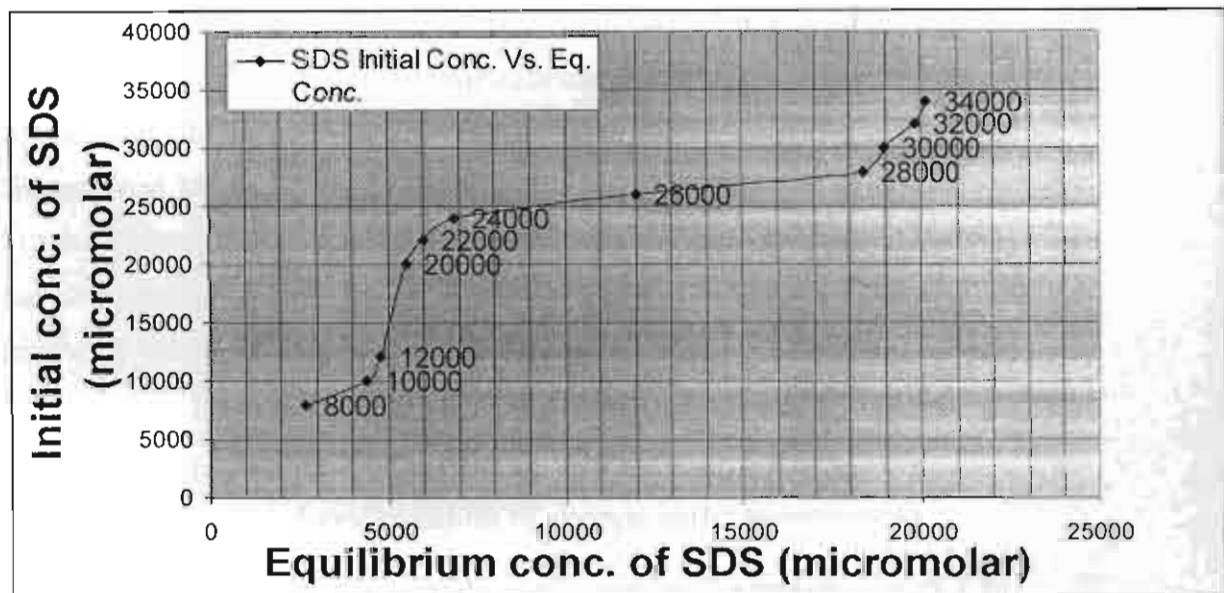
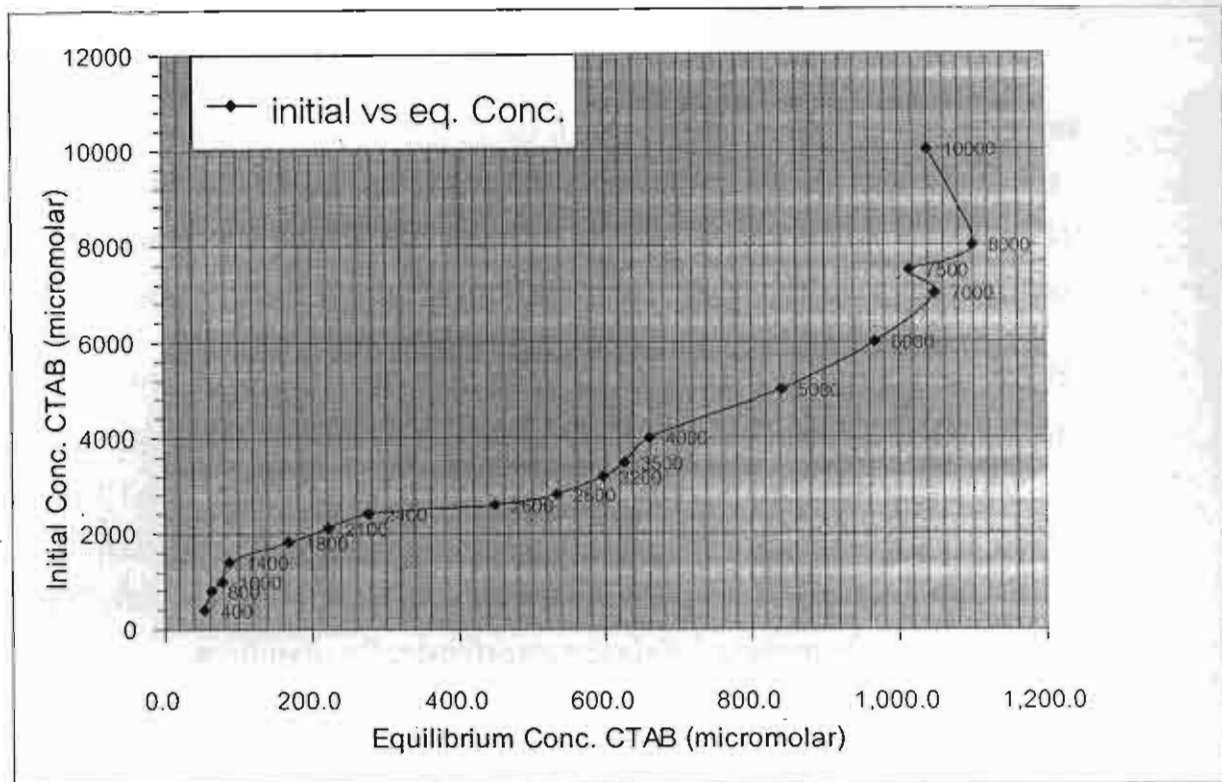
$$\text{Adsorption of surfactant} = (C_i - C_f) \cdot V$$



รูป 3.1 กราฟมาตรฐานของเครื่อง TOC สำหรับวิเคราะห์ปริมาณ CTAB

เมื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่หลังการดูดเกาะที่ภาวะสมดุลได้ แล้วก็นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟกับ  $\Gamma$  ก็จะได้แผนภูมิที่เรียกว่า Adsorption Isotherm สำหรับสารลดแรงตึงผิว หรือ Adsolubilization Curve สำหรับการละลายของมอนอเมอร์ในกรอบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิว

สำหรับการศึกษาเวลาสมดุลของการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวบนอนุภาคยางจำนวน 1 g ในปริมาตร 20 หรือ 24 ml สำหรับ pH 8 และ pH 3 ตามลำดับ โดยใช้น้ำยางจากสถาบันวิจัยยาง และจากบ.เกษตรการยาง



รูป 3.2 ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว CTAB (บน) และ SDS (ล่าง) ก่อน (Initial conc.) และหลังดูดเกาะบนอนุภาคยาง (Equilibrium conc.)

#### การศึกษาหาปริมาณการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิว

ดวงปริมาณอนุภาคยางต่อปริมาตรรวมมาตามจำนวนที่ต้องการใส่ในหลอด vial ขนาด 25 ml จากนั้นเติมสารละลายของสารลดแรงตึงผิวในน้ำที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว

ต่าง ๆ เขย่าที่ 30 °C ใน shaker bath ตามเวลาที่สมดุลของการดูดเกาะได้แก่ 0.01 g ใน ปริมาตร 14 ml เมื่อใช้น้ำยางจาก Ansell Co., Ltd. กับ SDS ในภาวะกรด pH 3 ใช้เวลาสมดุล การดูดเกาะเป็น 30 ชม. หรือ 0.01 g ใน 21 ml เมื่อใช้น้ำยางจาก สถาบันวิจัยยาง ใช้เวลา สมดุลการดูดเกาะเป็น 15 ชม. สำหรับ CTAB ที่ pH 8 หรือใช้เวลาการดูดเกาะสมดุลจากผล การศึกษาข้างต้นคือ 4 ชม. สำหรับน้ำยางจากบ.เกษตรการยาง เป็นต้น จากนั้นตักตัวอย่าง บางส่วนออกจากหลอด กรองอนุภาคยางออก เอาส่วนน้ำใสไปวิเคราะห์หาปริมาณสารลดแรง ดึงผิวที่เหลืออยู่ คำนวณเป็น equilibrium surfactant concentration เพื่อสร้าง Adsorption isotherm

ทำการทดลองซ้ำข้างต้นแต่เปลี่ยนปริมาณอนุภาคยางในปริมาตรรวมต่าง ๆ หรือ เปลี่ยนอุณหภูมิการดูดเกาะต่าง ๆ หรือเติมเกลือที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยใช้เกลือ NaBr สำหรับ CTAB และเกลือ NaCl สำหรับ SDS

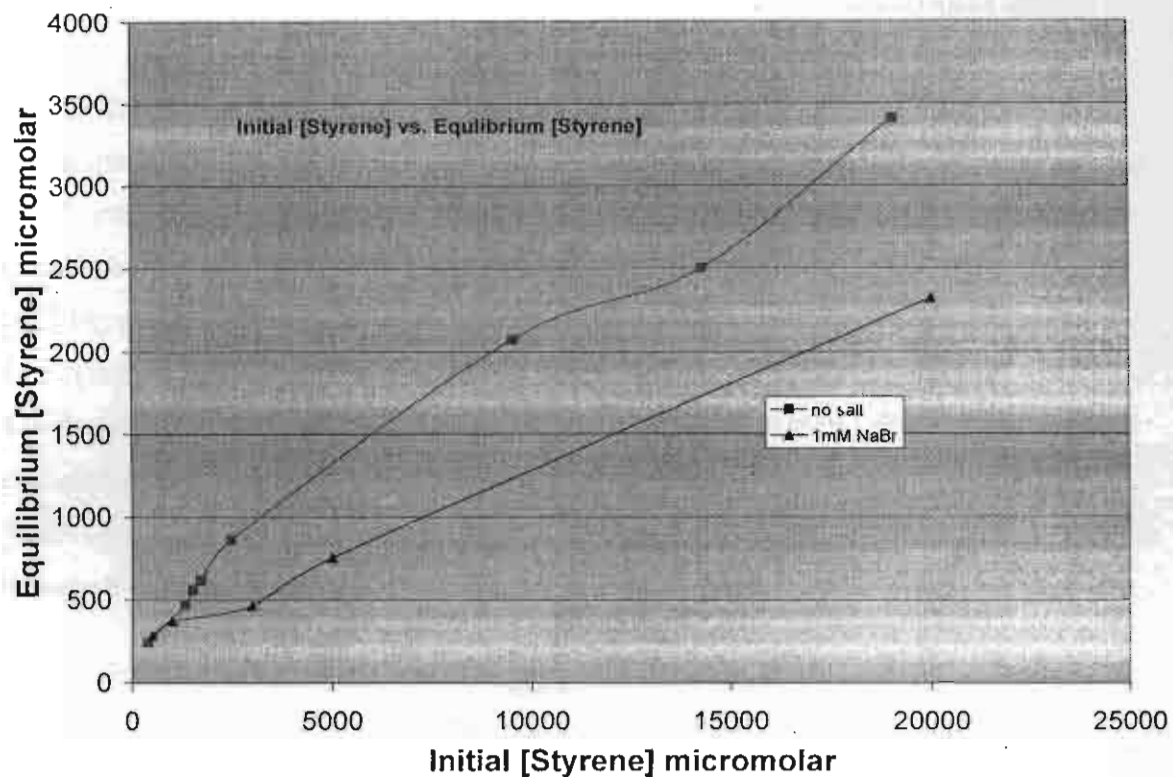
ผลจากแผนภูมิ adsorption isotherm จะนำไปประมวลหาค่าความเข้มข้นของสารลด แรงดึงผิวที่เหมาะสม(เกิดกรอบสองชั้น)ต่อการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอ็ดไมเซลล์าร์

#### การศึกษาหาปริมาณการละลายของสไตรีนในกรอบสองชั้นของสารลดแรงดึงผิว

ตวงปริมาณอนุภาคยางต่อปริมาตรรวมมาตามจำนวนที่ต้องการใส่ในหลอด vial ขนาด 25 ml จากนั้นเติมสารละลายของสารลดแรงดึงผิวในน้ำที่ความเข้มข้นของสารลดแรงดึงผิวที่ เหมาะสม เขย่าที่ 30 °C ใน shaker bath ตามเวลาที่ต้องการหรือตามเวลาสมดุลของการดูดเกาะ (4-6 ชม.) เติมมอนอเมอร์สไตรีนที่ความเข้มข้นของสไตรีนต่าง ๆ เขย่าทิ้งไว้ต่อ 2 ชม. จึงดูด ตัวอย่างบางส่วนนำไป กรองเอาอนุภาคยางออกและนำส่วนใสไปวิเคราะห์หาปริมาณสไตรีนที่ เหลืออยู่ (equilibrium styrene concentration) ด้วยเครื่อง UV spectroscopy (styrene absorption at 247 nm) คำนวณปริมาณสไตรีนที่ละลายในกรอบสองชั้น ( $\Gamma$ ) เพื่อสร้างกราฟ Styrene adsolubilization และนำไปคำนวณค่าคงที่ของการละลายในกรอบสองชั้น (adsolubilization constant,  $K_{ads}$ ) นิยามโดย Wu et al. (1987) ดังสมการข้างล่างนี้ ที่ความ เข้มข้นต่างๆของสไตรีน

$$K_{ads} = \frac{(\text{moles adsolubilized styrene per moles adsorbed surfactant})}{(\text{concentration of styrene in the supernatant})} \quad (3.2)$$

ทำการทดลองซ้ำข้างต้นแต่เปลี่ยนความเข้มข้นของเกลือต่าง ๆ (ดูรูป 3.3)



รูป 3.3 แผนภูมิความเข้มข้นของสไตรีนก่อนและหลังละลายในกรอบสองชั้นของ CTAB

### 3.3.5 Admicellar Polymerization of Styrene on NR particles

ดวงปริมาณอนุภาคยางต่อปริมาตรรวมมาตามจำนวนที่ต้องการใส่ในหลอด vial ขนาด 25 ml จากนั้นเติมสารละลายของสารลดแรงตึงผิวในน้ำที่ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสม เขย่าที่ 30 °C ใน shaker bath ตามเวลาที่ต้องการหรือตามเวลาสมดุลของการดูดเกาะ (4-6 ชม.) เติมมอนอเมอร์สไตรีนที่ความเข้มข้นของสไตรีน 10 mM เขย่าทิ้งไว้ต่อ 2 ชม. เติมสารก่อปฏิกิริยาที่สัดส่วนโดยโมล Styrene: Initiator (S:I) = 1:1 เพิ่มอุณหภูมิเป็น 70 °C ปลอ่ยให้เกิดปฏิกิริยา 2 ชม. แล้วหยุดปฏิกิริยาโดยแช่หลอดปฏิกิริยาในอ่างน้ำแข็งอย่างน้อย 10 นาที สารในหลอดจะเป็นอิมัลชัน ดูดตัวอย่างบางส่วนใส่บนแผ่นกระจกสไลด์ปิดด้วยกระจก แล้วนำไปส่องกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงเพื่อดูรูปสัณฐาน ซึ่งพบว่ามีลักษณะเป็นแกนเปลือก (core-shell morphology) คืออนุภาคยางเป็นแกนและมีเปลือกพอลิสไตรีนคลุมอยู่ด้านนอก จึงเรียกผลิตภัณฑ์ได้นี้ว่า “ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน” ส่วนที่เหลือนำไปกรองและล้างตะกอนยางที่ได้จากปฏิกิริยาด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้งเพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิว (อาจกรองด้วย dialysis tube ก็ได้) บั่นแยกตะกอนที่ล้างอีกครั้งในเครื่องเซนตริฟิวจ์ แล้วนำไปอบสูญญากาศที่ 70 °C จนแห้งสนิท

ทำการทดลองซ้ำข้างต้น แต่เปลี่ยนปริมาณความเข้มข้นของสไตรีนต่าง ๆ เปลี่ยนสัดส่วนโดยโมลของ S:I ต่าง ๆ เปลี่ยนอุณหภูมิการสังเคราะห์ ชนิดสารก่อปฏิกิริยา เพิ่มปริมาตรทั้งหมดและเติมเกลือ

### 3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและความร้อนของยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็น

สมบัติทางเคมีของยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infra-Red (FTIR) เพื่อให้ทราบว่าในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีพอลิสดิเร็นด้วย นอกจากนี้ก็วิเคราะห์จากการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลด้วย Gel permeable chromatography (GPC) รวมทั้งสมบัติการละลายในตัวทำละลายเช่น THF เพื่อให้ทราบว่าเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslinking) หรือไม่ ส่วนสมบัติทางความร้อนที่สนใจศึกษาได้แก่ Thermogravimetry (TGA) เพื่อให้ทราบปริมาณส่วนผสม สมบัติทนความร้อนและการเสื่อมสลายเมื่อได้รับความร้อน การทดสอบการหลอมไหลขึ้นรูปโดยการกดอัดด้วยความร้อน (compression molding) การทดสอบสมบัติทางกลเชิงความร้อนด้วย dynamic mechanical analysis (DMA) ทำให้ทราบค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วซึ่งจะบอกถึง miscibility รวมทั้งมอดูลัส และ  $\tan \delta$  ที่อุณหภูมิต่างๆ และการตรวจรูปลักษณะด้วย Scanning electron microscope (SEM) ของยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นหลังอบแห้งด้วยสุญญากาศ

#### 3.3.6.1 FTIR

นำยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นที่อบสุญญากาศจนแห้งดีแล้ว ยัดตั้งให้เป็นเป็นแผ่นบางนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR Nicolet รุ่น NEXUS 670 ในช่วง Mid IR 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  64 scan ใช้ deuterated triglycinesulfate (DTGS) เป็น detector

#### 3.3.6.2 GPC

ละลายยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นหลังอบแห้งสุญญากาศด้วย THF กรองละเอียดขนาด 0.45  $\mu\text{m}$  คูดด้วย microsyringe ขนาด 200 microlitres ฉีดใส่ชุดเครื่อง GPC ของ Shimadzu โดยมี mobile phase เป็น THF ไหลด้วยอัตรา 0.8 ml/min ใช้คอลัมน์แยกเป็น Styragel มี detector สองเครื่องคือ UV adsorption ที่ 247 nm และ Refractive Index analyzer

#### 3.3.6.3 TGA

ชั่งยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นที่อบสุญญากาศจนแห้งดีแล้วให้ได้ประมาณ 5 mg ใส่ในถาดแพลทินัม ของเครื่อง TGA-DGA (Perkin Elmer, model Pyris diamond) ทดสอบที่อุณหภูมิ 30-600  $^{\circ}\text{C}$  อัตราความร้อนคงที่ 10  $^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$  ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

#### 3.3.6.4 Compression molding

นำยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นหลังอบแห้งสุญญากาศไปอัดความร้อนด้วยเครื่อง Wabash compression molding ขนาด 6"x6" ที่ 150  $^{\circ}\text{C}$  preheat 5 นาที และอัดความดัน 10 KN 5 นาที

#### 3.3.6.5 DMA

นำยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นหลังอบแห้งสุญญากาศไปอัดความร้อนด้วยเครื่อง Wabash compression molding ที่ 150  $^{\circ}\text{C}$  preheat 5 นาที และอัดด้วยความดัน 10 KN 5 นาทีในแม่แบบรูปทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 3 ซม. หน้า 0.7 ซม. นำไปทดสอบด้วย DMA ยี่ห้อ GABO รุ่น Explexor QC25 ด้วย compression mode ด้วย contact force 0.5 N ที่ความถี่ 1 scan rate 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  จาก -90  $^{\circ}\text{C}$  ถึง 100  $^{\circ}\text{C}$  static strain 1 %

### 3.3.6.6 SEM

นำยางแกนเปลือกพอลิस्टาไร์นหลังอบแห้งสุญญากาศไปหักเยือกแข็งด้วย liquid nitrogen ย้อมสีด้วย osmium tetroxide แล้วส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน JEOL (JSM-6400) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

### 3.3.7 การศึกษาสมบัติทางกลของการผสมยางแกนเปลือกพอลิस्टาไร์นกับพอลิस्टาไร์น

นำยางแกนเปลือกพอลิस्टาไร์น 10 wt% ผสมกับพอลิस्टาไร์น 90 wt% ในเครื่องผสมแบบภายใน (Brabender model W50) ที่ 200 °C 70 rpm แล้วอัดเป็นแผ่นด้วย compression molding โดย preheat 5 นาที แล้วอัดด้วยแรงดัน 20 KN 5 นาที ตัดเป็น dumbbell ขนาด gauge length 33 มม. (ASTM D638 type IV) ความหนา 0.5-1 มม. นำไปทดสอบการดึง tension ที่ crosshead speed 10 mm/min และตรวจดูการแตกหัก

## บทที่ 4

### การรายงานและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การวัดขนาดอนุภาค และการวิเคราะห์ประจุที่ผิวอนุภาคที่ pH ต่างๆ

##### 4.1.1 การหาขนาดอนุภาคและพื้นที่ผิว

นำน้ำยางธรรมชาติจากสถาบันวิจัยยาง ไปปั่นเหวี่ยงให้ได้อนุภาคที่มีช่วงขนาดแคบลง ประมาณ 1 ไมครอน ที่ความเร็วรอบเครื่องปั่นเหวี่ยง 4,500 8,500 และ 12,000 rpm เป็นเวลา 20 นาที เทียบกับขนาดอนุภาคที่ไม่ได้ปั่นเหวี่ยง ดังแสดงในตาราง 4.1

ตาราง 4.1 ขนาดอนุภาคน้ำยางธรรมชาติที่ได้จากการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบต่างๆ

| รอบการปั่นเหวี่ยง (rpm)           | ไม่ปั่น* | 4,500 | 8,500 | 12,000 |
|-----------------------------------|----------|-------|-------|--------|
| ขนาดเฉลี่ย (ไมครอน)               | 2.81     | 1.28  | 1.02  | 1.35   |
| ขนาดที่มีปริมาณมากที่สุด (ไมครอน) | 0.90     | 0.88  | 0.85  | 0.87   |
| พื้นที่ผิวเฉพาะ ( $m^2/g$ )       | 6.631    | 6.851 | 7.047 | 6.880  |
| %ขนาดอนุภาคไม่เกิน 1 ไมครอน       | 58.6     | 78.7  | 62.1  | 61.0   |

\*ปริมาณ DRC = 39.5%wt

ตาราง 4.1 แสดงให้ทราบว่า การปั่นเหวี่ยงคัดอนุภาคที่มีขนาดเล็กไม่เกิน 1 ไมครอนให้ได้ปริมาณมากที่สุดควรทำที่ความเร็วรอบปั่น 4,500 rpm คือเป็น 78.7% แต่ก็ยังมีขนาดอนุภาคใหญ่ปนมาทำให้ค่าเฉลี่ยสูงกว่า 1 ไมครอน

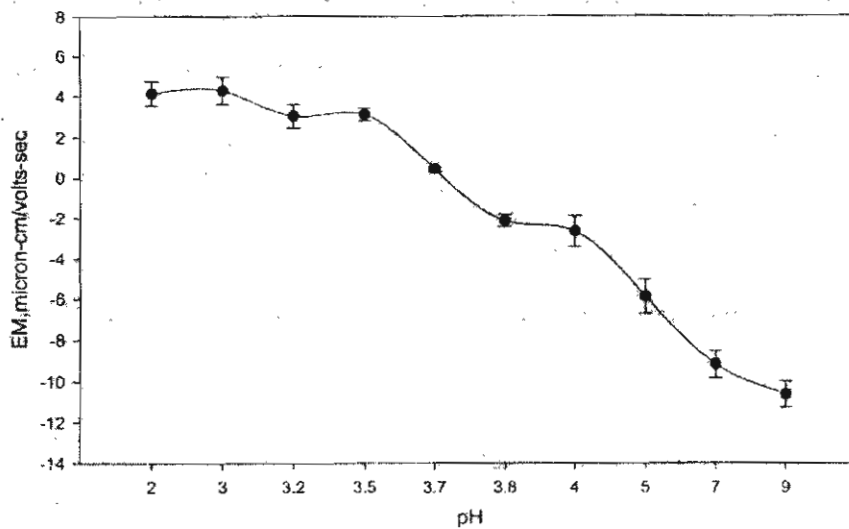
การปั่นที่ความเร็วรอบสูง 8,500 และ 12,000 rpm ช่วยแยกอนุภาคขนาดใหญ่ออกไปให้ค่าขนาดที่มีปริมาณมากที่สุดใกล้เคียงกัน แม้ว่าจะให้ปริมาณขนาดอนุภาคต่ำกว่า 1 ไมครอน ลดลงน้อยกว่าที่ 4,500 rpm แต่การกระจายขนาดก็แคบลง ได้พื้นที่ผิว 6.88-7.05  $m^2/g$

ดังนั้นการปั่นเหวี่ยงแยกอนุภาคยางให้มีการกระจายขนาดแคบจะใช้ที่ 8,000 หรือ 10,000 rpm 20 นาที ซึ่งน้ำยางจากบริษัท เกษตรการยาง จก. ก็ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย [D 3,2] 0.86-0.89 ไมครอน และมีพื้นที่ผิว 6.73-6.98  $m^2/g$  ใกล้เคียงกับสถาบันวิจัยยาง

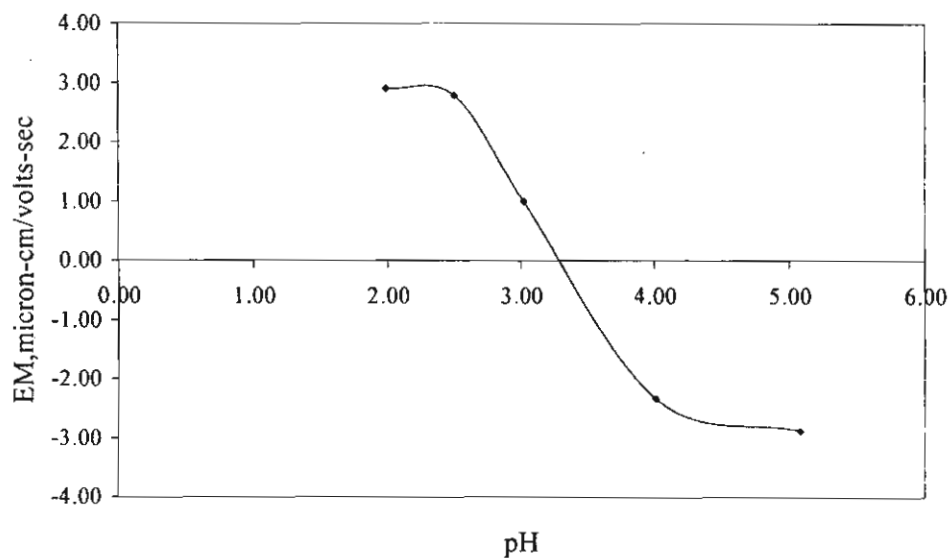
การศึกษาความเป็นประจุของอนุภาคยางโดยการวัด electrophoretic mobility ด้วย Zeta Potential ให้ผลดังแสดงในรูป 4.1 (ก) พบว่าอนุภาคยางมีสมบัติ amphoteric คือที่ผิวอนุภาคเป็นได้ทั้งมีขั้ว (polar) และไม่มีขั้ว (non-polar) โดยมีประจุลัพท์เป็นศูนย์ (point of zero charge, PZC) ที่  $pH_{PZC} = 3.7$  ณ pH ใดๆ นอกจาก  $pH_{PZC}$  อนุภาคยางจะมีประจุที่ผิว หาก  $pH < pH_{PZC}$  อนุภาคยางมีประจุที่ผิวเป็นประจุบวก จึงต้องใช้สารลดแรงตึงผิวประจุลบ เช่น SDS

และเมื่อ  $pH > pH_{PZC}$  อนุภาคยางมีประจุที่ผิวเป็นประจุลบ จึงต้องใช้สารลดแรงตึงผิวประจุบวก เช่น CTAB ในขณะที่น้ำยางจากสถาบันวิจัยยางที่อาจจะเก็บนานกว่าในรูป 4.1 (ข) มีค่า PZC ที่  $pH \sim 3.3$  ต่ำกว่าอนุภาคยางจากบ. เกษตรการยาง จก. ที่  $pH 3$  มีค่า EM 1 micron-cm/V-s

The electrophoretic mobility of colloidal dispersion of NR latex with various pH



(ก)



(ข)

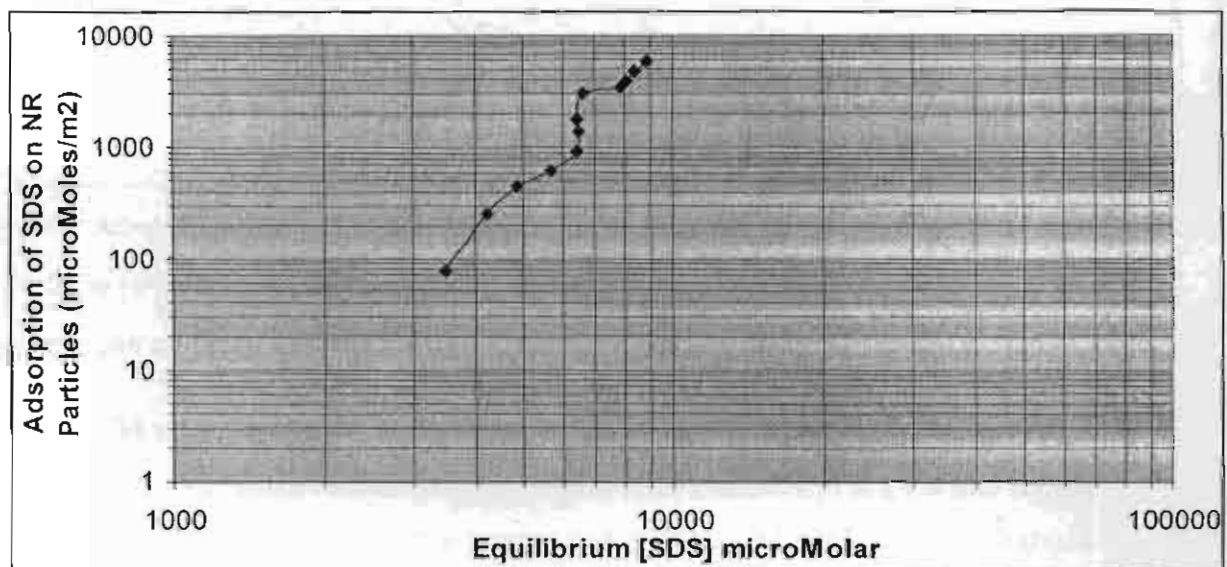
รูป 4.1 ค่า electrophoretic mobility ของอนุภาคยางจาก (ก) บ. เกษตรการยาง จก. ที่ pH 2-9 และ (ข) สถาบันวิจัยยาง

จากรูป 4.1 (ก) ทำให้ทราบว่าค่าของประจุบวกที่  $pH 3 = 4 \text{ micron-cm/V-s}$  ซึ่งน้อยกว่าค่าประจุลบที่  $pH 8 = -10 \text{ micron-cm/V-s}$  นั่นคือ charge strength ที่ผิวที่  $pH 3$  น้อยกว่าที่  $pH 8$  ทำให้ SDS ดูเกาะน้อยกว่า CTAB ยางจากเกษตรการยางมี EM สูงกว่ายางสถาบันวิจัยยาง

#### 4.2 การศึกษาการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวภาวะกรด (pH 3) : อิทธิพลของเวลา ปริมาณยาง และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว

Adsorption Isotherm ของ SDS บนอนุภาคน้ำยางที่มีปริมาณยาง 0.01 g (น้ำยางจาก Ansell (Thailand) Co. พื้นที่ผิว  $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ช่วงความเข้มข้น SDS = 4,000-50,000 ไมโครโมลลาร์ (หรือ 4-50 mM) ใช้เวลาการดูดเกาะนาน 30 ชม. แสดงในรูป 4.2

ผลการทดลองที่ได้เบื้องต้นนี้จะเห็นว่าการเติม SDS ในช่วงแรกยิ่งมากก็ยิ่งมีการดูดเกาะ (adsorption) ที่ผิวยางมากขึ้น ต่อมาความชันของการดูดเกาะจะเพิ่มอย่างรวดเร็ว ในช่วงแรกจะเป็นการดูดเกาะของ SDS ชั้นแรก ต่อมาก็จะเป็นการดูดเกาะในชั้นที่ 2 เป็นกรอบสองชั้น (bilayer framework) อย่างไรก็ตาม critical micelle concentration ของ SDS คือ  $[\text{SDS}]_{\text{CMC}} = 8.4 \text{ mM}$  หรือ 8400 ไมโครโมลลาร์ เมื่อค่า equilibrium  $[\text{SDS}]$  6,000-7,000 micromolar จะใกล้ CMC และเกิด plateau แคบ ๆ ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งซึ่งเกินค่า CMC นั่นคือนอกจากจะเกิดกรอบสองชั้นแล้วจะมีไมเซลเกิดในระบบร่วมด้วย ดังนั้นเพื่อให้การสังเคราะห์เกิดในกรอบสองชั้น จึงควรเติม SDS ให้มี equilibrium  $[\text{SDS}]$  ราว 7,000-8,000 micromolar ซึ่งจะมีค่าดูดเกาะราว  $3,880 \text{ microMoles}/\text{m}^2$  นอกจากนี้จะเห็นว่าอนุภาคน้ำยางจาก Ansell Thailand มีพื้นที่ผิวก่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับน้ำยางจากสถาบันวิจัยยางและบ. เกษตรการยาง จก. ซึ่งจะเป็นน้ำยางที่ใช้ในงานวิจัยต่อไปเนื่องจากสามารถนำมาใช้ได้สะดวกกว่าจากบ. Ansell Thailand จก.

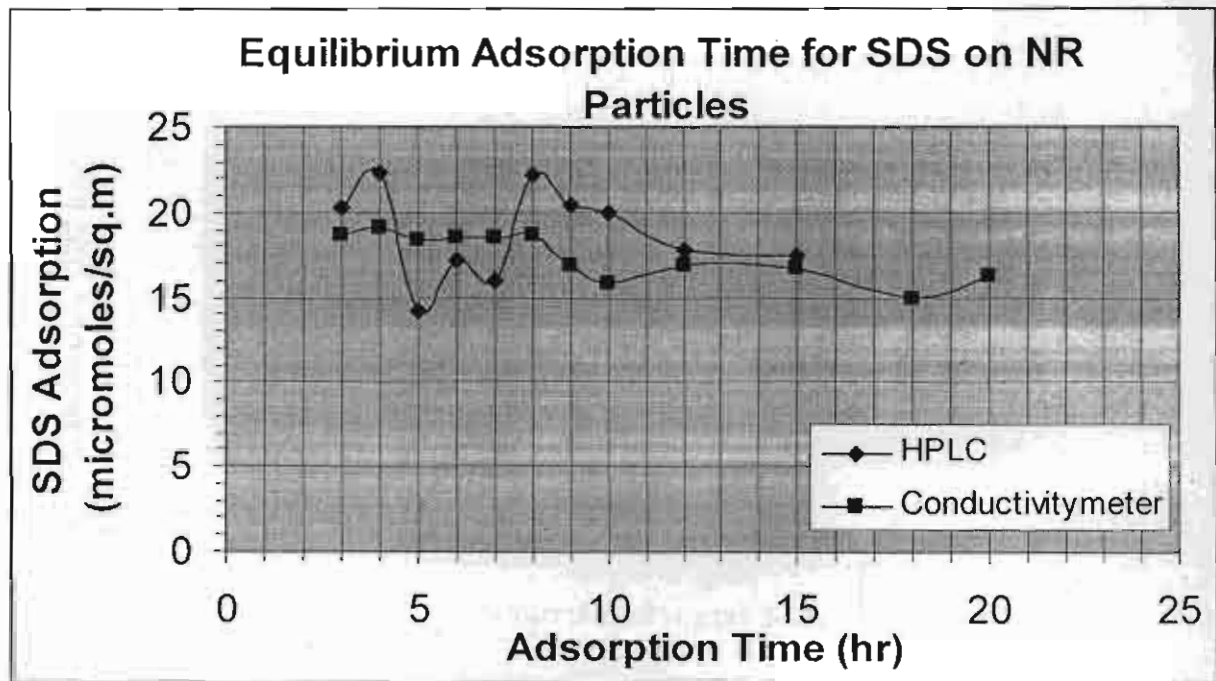


รูป 4.2 ผลการดูดเกาะของ SDS ความเข้มข้น 4-50 mM บนผิวนอนุภาคน้ำยางจาก บ. Ansell Thai จก. มีพื้นที่ผิว  $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$

การศึกษาในรายละเอียดขั้นต่อไปเป็นการศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดูดเกาะสารลดแรงตึงผิว และปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวต่อการเพิ่มการดูดเกาะสำหรับน้ำยางจากสถาบันวิจัยยางหรือบ. เกษตรการยาง จก. ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับน้ำยางไทยทั่วไป ทั้งนี้เพราะการทดสอบเบื้องต้นใช้เวลาดูดเกาะ 30 ชม. ซึ่งมากเกินไป จึงทดสอบ

เวลาที่เหมาะสมในการดูดเกาะ โดยตรวจวัดปริมาณ equilibrium concentration of surfactant ที่เวลาต่างๆ ตั้งแต่ 2-32 ชม.

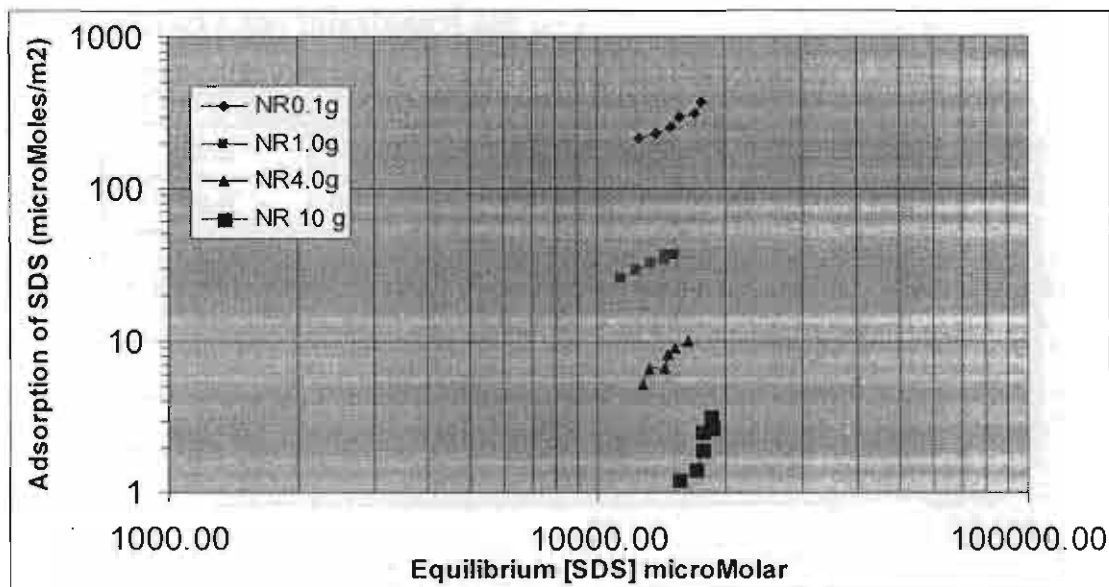
เมื่อทำการทดลองกับ SDS แต่เพิ่มปริมาณเนื้อยางเริ่มต้นเป็น 1 g ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.3 มีการแกว่งของผลการดูดเกาะกับระยะเวลาแต่ก็แสดงค่าการดูดเกาะที่สูงสุดเริ่มต้นอยู่ที่ 4 ชม. อีกทั้งการทิ้งเวลาไว้นานอาจก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพต่ออนุภาคยางจึงสรุปว่าเวลาที่เหมาะสมต่อการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิว SDS คือ 4 ชม.



รูป 4.3 Adsorption isotherm of SDS at low pH on 1 g NR particles detected equilibrium [SDS] by HPLC (Column : Alltech Altima Phenyl Reversed Phase มี น้ำกลั่นเป็น mobile phase) and conductivity meter ใช้ [SDS] 10,000 micromolar

ปริมาณ [SDS] มีผลต่อการดูดเกาะโดยตรงดังรูป 4.4 ซึ่งใช้น้ำยางธรรมชาติจากบ. เกษตรการยาง จก. ที่ปริมาณน้ำยางรองรับการดูดเกาะเปลี่ยนแปลงจาก 0.1 1 4 และ 10 กรัม ในปริมาตรรวมคงที่ 20 ml พบว่าการดูดเกาะของ SDS ลดลงอย่างมากเมื่อปริมาณเนื้อยางเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะที่ 10 กรัมในปริมาตร 20 ml เกิดการดูดเกาะน้อยมาก ๆ หรือแทบไม่มีการดูดเกาะเลย ทั้งนี้อธิบายได้ว่าการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวต้องการปริมาตรอิสระระหว่างอนุภาคมาก เมื่อปริมาณเนื้อยางที่รองรับการดูดเกาะมีมากขึ้น แม้จะมีพื้นที่ผิวของการดูดเกาะมาก แต่ปริมาตรอิสระระหว่างอนุภาคก็แคบลง อนุภาค pack ใกล้กันมากขึ้นก็จะมีที่พอจะให้ SDS ดูดเกาะ หรือ SDS อาจถูกเบียดหลุดออกมาและไปจับกลุ่มกันเป็นไมเซลล์มากขึ้น ทำให้ equilibrium [SDS] สูงขึ้นตามลำดับและมากกว่ารูป 4.2 ด้วย เนื่องจากใช้ pH 3 ในระบบจึงมี

SDS และ HCl อยู่ด้วยทำให้ค่า CMC ของ SDS สูงขึ้นเป็น 24 mM (24,000 microMolar)<sup>1</sup> ที่ 30 °C ซึ่งก็ยังสูงกว่า equilibrium [SDS] ที่ปรากฏในรูป 4.3 ที่ 0.1-1.0 g ยางจะมี plateau เกิดที่ [SDS] ที่เดิม ~ 26,000-28,000 ไมโครโมลลาร์ เมื่อเพิ่มยางเป็น 4 และ 10 g จะมี plateau เกิดที่ [SDS] 28,000-30,000 ไมโครโมลลาร์ (หรือ equilibrium [SDS] 15,000-17,000 ไมโครโมลลาร์) ดังนั้นในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิซิสไตรีนจึงควรใช้ปริมาณ [SDS] ในช่วงนี้ และใช้ปริมาณยางประมาณ 4 g หรือน้อยกว่า 10 g ในปริมาตรทั้งหมด 20 ml



รูป 4.4 การดูดเกาะของ SDS ที่ปริมาณอนุภาคยางต่าง ๆ pH 3 ใช้เวลาดูดเกาะ 4 ชม.

เป็นที่ทราบดีว่าการเติมเกลือจะช่วยลดการผลักกันระหว่างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว ทำให้เกิดไมเซลล์ได้เร็วขึ้น (คือมีค่า CMC ลดลง) หรือมีการดูดเกาะเพิ่มขึ้นได้ ทำให้สไตรีนสามารถละลายในกรอบสองชั้นได้มากขึ้น ซึ่งจะได้ทราบในหัวข้อถัดไป

4.3 การศึกษาการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวภาวะต่าง (pH 8) : อิทธิพลของเวลา ปริมาณยาง ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของเกลือ และอุณหภูมิ

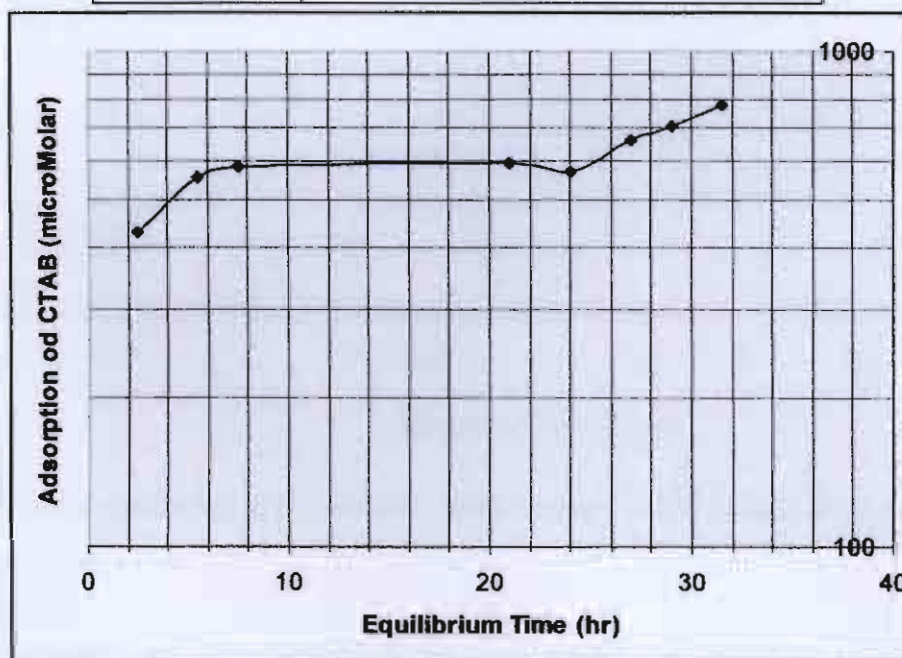
จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาสำหรับการดูดเกาะที่ pH สูง (pH=8) ด้วย CTAB โดยใช้เนื้อยาง 0.01 g ดังในตาราง 4.2 และ รูป 4.5 ซึ่งจะเห็นว่าเวลาที่เหมาะสมของการดูดเกาะคือเวลาที่ไม่มีเปลี่ยนแปลงค่าการดูดเกาะแล้ว แต่จากการศึกษาเวลาการดูดเกาะ CTAB ตั้งแต่ 2.5 จนถึง 32 ชม. จะเห็นว่าการดูดเกาะเริ่มคงที่ ประมาณ 5 ชม.ของการดูดเกาะจนถึงราว 21 ชม. หลังจากนั้นเห็นแนวโน้มว่าการดูดเกาะเพิ่มขึ้นอีก อย่างไรก็ตามในเบื้องต้นระยะเวลาการดูดเกาะ 32 ชม. นับว่ามากและมีแนวโน้มการดูดเกาะเพิ่มขึ้นด้วย ทำให้คาดว่า การทิ้งให้ดูดเกาะเป็นเวลานานในภาวะต่าง อนุภาคยางอาจ เสื่อมสภาพหรือเกิดการ hydrolyze ของโปรตีน

<sup>1</sup> Yüksel Bayrak (2003) "Micelle formation in sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethyl ammonium bromide at different temperatures" Turk J Chem, 27, 487-492

ที่ผิว ทำให้สมบัติที่ผิวเปลี่ยนไปคือเริ่มมีประจุมากขึ้นทำให้ CTAB ดูดเกาะเพิ่มได้อีก ตาราง 4.2 แสดงค่าการดูดเกาะของ CTAB ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TOC ซึ่งได้จากการทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง<sup>2</sup> โดยเฉลี่ยแล้วเวลาที่ดูดเกาะเหมาะสมของ CTAB คือ 15 ชม. หรืออย่างน้อยก็ 4-5 ชม.

ตาราง 4.2 อิทธิพลของเวลาต่อการดูดเกาะของ CTAB บนอนุภาคน้ำยางธรรมชาติ ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ CTAB 4,500 ไมโครโมลลาร์ และ pH 8

| เวลา (ชม.) | การดูดเกาะของ CTAB (ไมโครโมลลาร์) |
|------------|-----------------------------------|
| 31.5       | 782.21                            |
| 29.0       | 708.69                            |
| 27.0       | 664.17                            |
| 24.0       | 572.15                            |
| 21.0       | 596.15                            |
| 7.5        | 586.15                            |
| 5.5        | 557.64                            |
| 2.5        | 430.61                            |



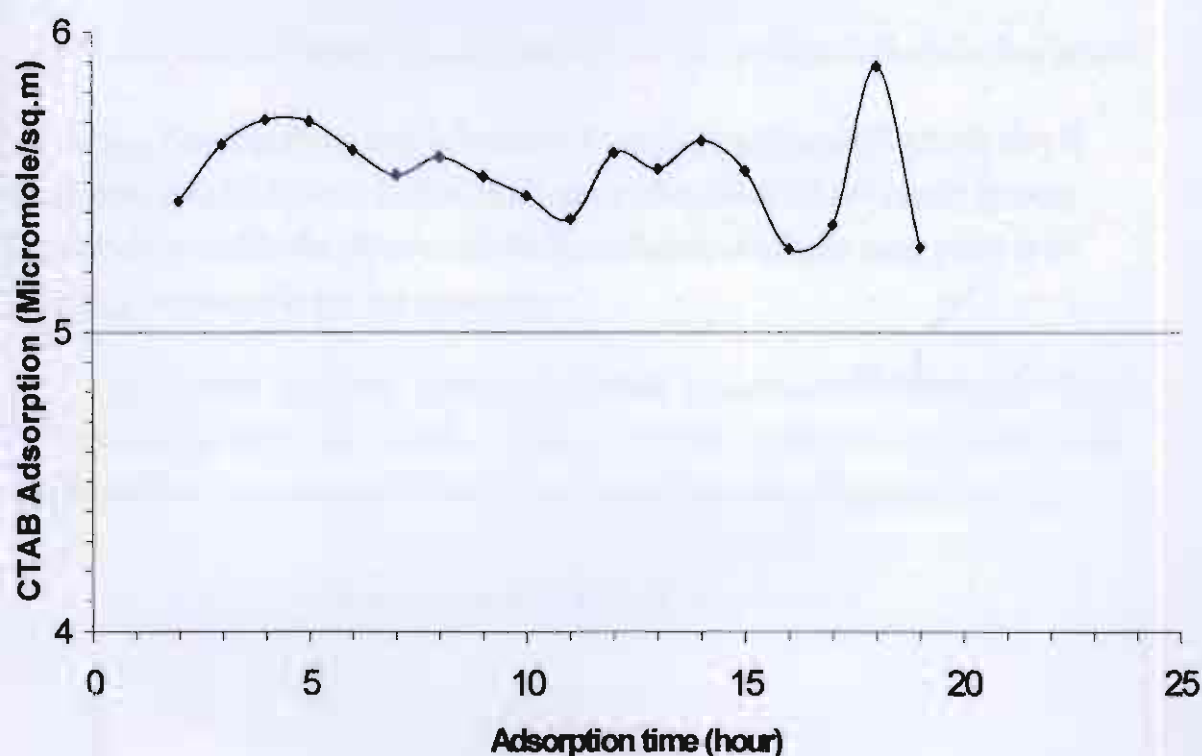
รูป 4.5 เวลาการดูดเกาะของ CTAB สู่สมดุลย์ เมื่อใช้ [CTAB] = 4500 ไมโครโมลลาร์ บนอนุภาคน้ำยางจำนวน 0.01 g (1 ml จาก 1 wt% aq. NR dispersion) ปริมาตรรวม 20 ml และ pH = 8

<sup>2</sup> การทำการทดลองนี้ ต้องทำใหม่หลายครั้ง ภายหลังจากเปลี่ยนมาใช้การกรองผ่านหลอดขีดยา ซึ่งให้ผล TOC ที่น่าเชื่อถือ จึงทำให้เสียเวลาทดลองไปมาก

เมื่อทำการทดลองกับ CTAB แต่เพิ่มปริมาณเนื้อเยื่อเริ่มต้นเป็น 1 g ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.6 มีการแกว่งของผลการดูดเกาะกับระยะเวลาแต่ก็แสดงค่าการดูดเกาะที่สูงสุดเริ่มต้นอยู่ที่ 4 ชม. ทั้ง SDS และ CTAB ก็ให้ผลเดียวกัน อีกทั้งการทิ้งเวลาไว้นานอาจก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพต่ออนุภาคยางจึงสรุปว่าเวลาที่เหมาะสมต่อการดูดเกาะของ CTAB คือ 4 ชม.

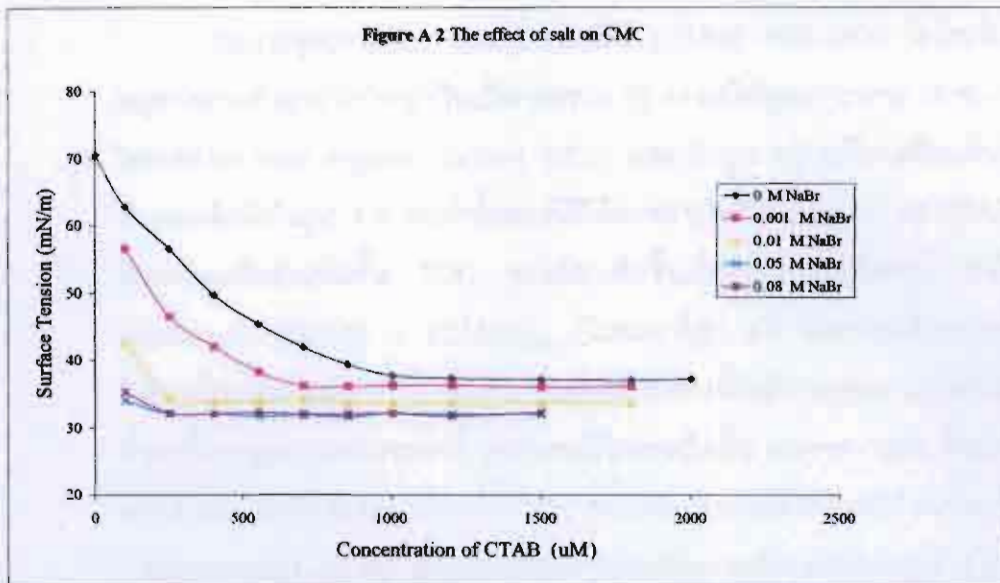
ก่อนจะศึกษาอิทธิพลของปริมาณ CTAB ต่อการดูดเกาะเพื่อสร้าง adsorption isotherm จะวิเคราะห์ความเข้มข้นของ CTAB และ CMC ของ CTAB ด้วยวิธีวัดแรงตึงผิวแทนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TOC รูป 4.7 แสดงการแปรผกผันของแรงตึงผิวกับความเข้มข้นของ

Equilibrium Time for CTAB Absorption on 1 g NR



รูป 4.6 เวลาการดูดเกาะของ CTAB ที่เวลาการดูดเกาะต่างๆ โดยใช้ [CTAB] 2100  $\mu\text{M}$  ปริมาณยาง 1 g pH = 8

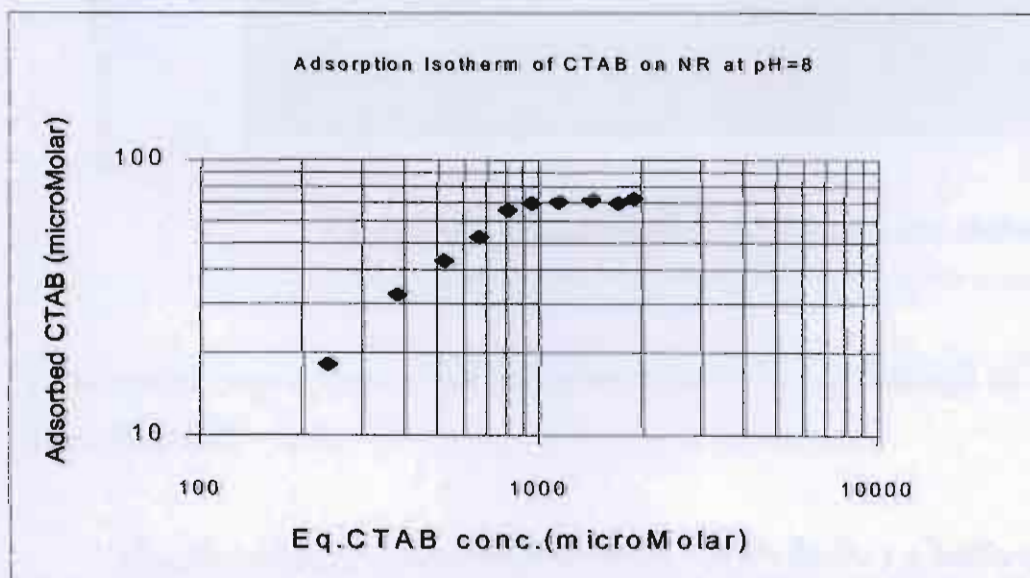
CTAB ก่อนคงที่ ณ CMC (แรงตึงผิวลดลงต่ำสุดและคงที่เมื่อเกิดไมเซลล์) และ  $[\text{CTAB}]_{\text{CMC}} = 1,000$  ไมโครโมลลาร์ (เทียบกับค่าที่พบในเอกสารอ้างอิงทั่วไปคือ 920-950 ไมโครโมลลาร์) ในรูป 4.7 ยังแสดงอิทธิพลของเกลือ NaBr ที่ความเข้มข้น 0.001-0.08 M พบว่ายิ่ง  $[\text{NaBr}]$  เพิ่มขึ้น



รูป 4.7 แผนภูมิของแรงตึงผิวกับความเข้มข้นของ CTAB ในภาวะที่มีและไม่มีเกลือโซเดียมโบรไมด์

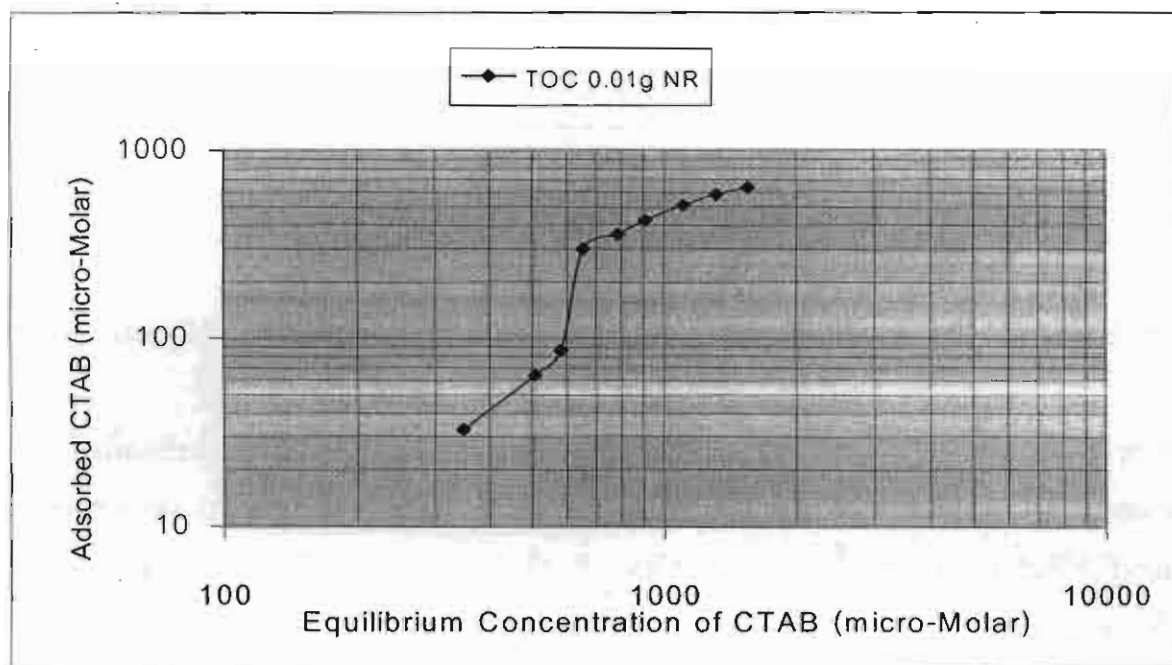
$[CTAB]_{CMC}$  ก็ลดลงจนต่ำกว่า 300 ไมโครโมลลาร์ และช่วงการแปรผกผันที่  $[CTAB]$  ต่ำๆ ที่สามารถวัดแรงตึงผิวได้ก็ลดลง จึงเป็นข้อจำกัดของการวัดแรงตึงผิวเพื่อคำนวณหา  $[CTAB]$  โดยเฉพาะในภาวะที่มีเกลือ (ด้วยความสัมพันธ์แบบเส้นตรง) เมื่อมีเกลือ NaBr 0.001 M ค่า  $[CTAB]_{CMC}$  จะลดลงเหลือราว 700 micromolar

รูป 4.8 แสดง Adsorption Isotherm ของ CTAB บนอนุภาคยางที่ได้จากสถาบันวิจัยยาง ที่ปริมาณเนื้อยาง 0.01 g พบว่าเมื่อเพิ่ม equilibrium  $[CTAB]$  การดูดเกาะของ CTAB ก็เพิ่มขึ้น และเริ่มคงที่เมื่อ ค่า equilibrium  $[CTAB]$  เข้าใกล้ 1,000 micromolar ซึ่งเป็น  $[CTAB]_{CMC}$



รูป 4.8 แผนภูมิการดูดเกาะของ CTAB บนอนุภาคยางปริมาณ 0.01 g ที่อุณหภูมิ 30 °C pH 8 วิเคราะห์โดยการวัดแรงตึง

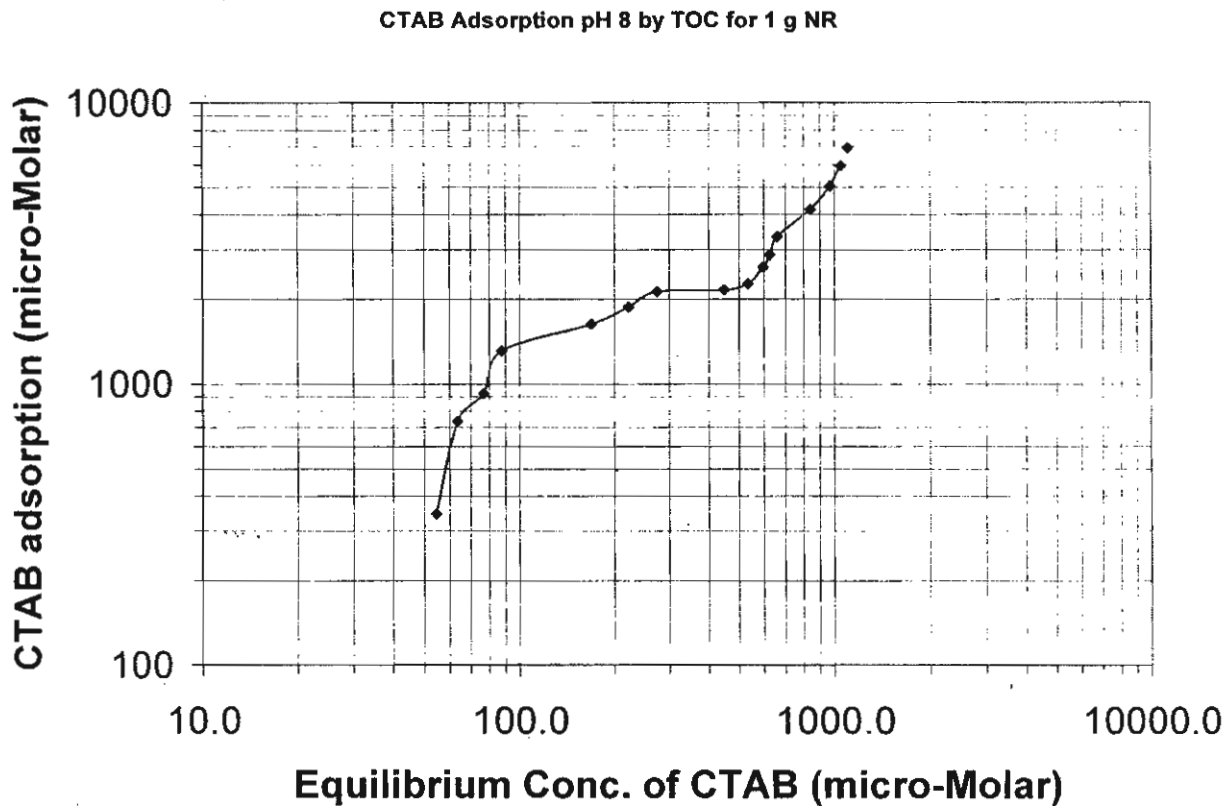
ผลการดูดเกาะของ CTAB (โดยใช้ [CTAB] 400-2300 ไมโครโมลลาร์) บนอนุภาคยางจำนวน 0.01 g (ในปริมาตรรวม 21 ml แช่ให้ดูดเกาะนาน 15 ชม.) ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค total organic content (TOC) แสดงในรูป 4.9 เปรียบเทียบกับผลวิเคราะห์ด้วยแรงดึงผิวในรูป 4.8 พบว่าทั้งสองวิธีให้ค่าพอๆกันที่ eq. conc. of CTAB น้อยๆ แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น TOC จะให้ค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆในอัตราที่ลดลง ยังไม่คงที่แม้ว่า equilibrium  $[CTAB] > [CTAB]_{CMC}$  (ในขณะทีรูป 4.8 วิเคราะห์ด้วยการวัดแรงดึงผิว ในช่วงนี้จะได้การดูดเกาะคงที่แล้ว) แสดงว่าในช่วงนี้ยังมีการดูดเกาะเกิดขึ้นเพิ่มเติมทั้งๆที่ช่วงนี้การดูดเกาะควรจะคงที่ เพราะจะมีไมเซลล์เกิดขึ้น ผลจาก TOC จึงน่าจะผิดพลาดจากสารอินทรีย์ที่เจือปน เนื่องจาก TOC จะวัดต่อปริมาณสารอินทรีย์ ดังนั้น [CTAB] ที่ให้การดูดเกาะของ CTAB สูงสุดจะอ้างอิงจากผลวิเคราะห์แรงดึงผิวในรูป 4.8 คือ 1,200-1,400 micromolar สำหรับปริมาณยาง 0.01 g



รูป 4.9 แผนภูมิการดูดเกาะของ CTAB บนอนุภาคยางปริมาณ 0.01 g ที่อุณหภูมิ 30 °C pH 8 วิเคราะห์โดย TOC

เมื่อเปลี่ยนมาใช้ปริมาณเนื้อยางพารามากขึ้นอีก 100 เท่า คือเป็น 1 g ในปริมาตรรวม 20 ml และใช้ [CTAB] 400-8,000 ไมโครโมลลาร์ แช่ไว้ 4 ชม. ด้วยวิธี TOC พบว่าลักษณะของ adsorption isotherm คล้ายกับรูป 4.9 คือ ปริมาณการดูดเกาะเพิ่มขึ้นตาม equilibrium [CTAB]

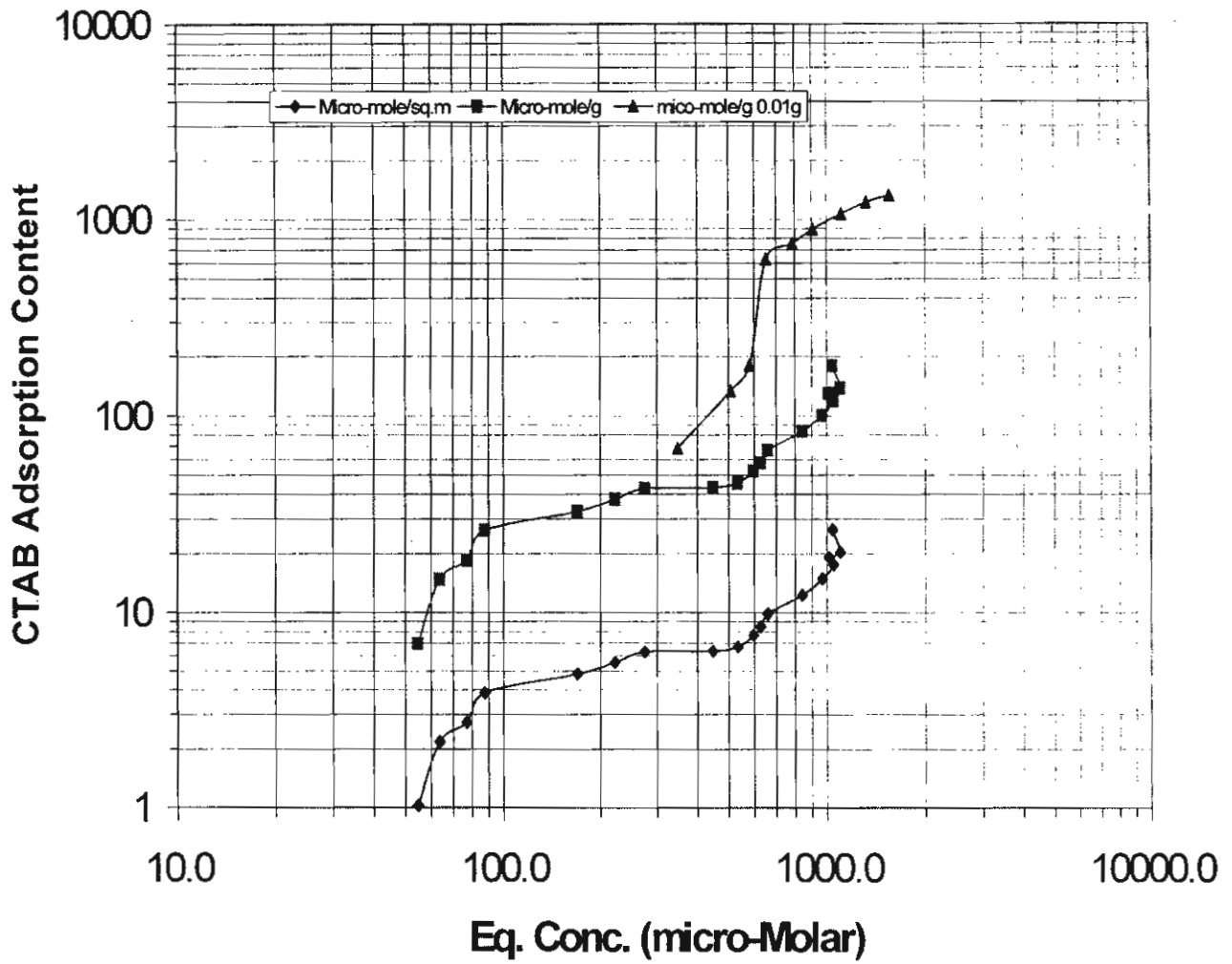
และไม่เข้าสู่ค่าคงที่ ซึ่งก็น่าจะเป็นเพราะสารอินทรีย์ปนเปื้อน ดังนั้นสำหรับปริมาณยาง 1 g ควรใช้ [CTAB] 5,000-7,000 ไมโครโมลลาร์



รูป 4.10 แผนภูมิการดูดเกาะของ CTAB บนอนุภาคยางปริมาณ 1 g ที่อุณหภูมิ 30 °C pH 8 โดย TOC

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณยาง 0.01 และ 1 g ต่อการดูดเกาะต่อหน่วยน้ำหนักดังรูป 4.11 พบว่าการดูดเกาะของ CTAB ลดลงเมื่อปริมาณยางเพิ่ม เช่นเดียวกับ SDS ที่ดูดเกาะลดลงเมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น จึงสามารถอธิบายด้วยเหตุผลเดียวกันคือปริมาตรอิสระลดลง อีกทั้งมวลยางมากขึ้นก็ใช้ปริมาตรมากขึ้น ทำให้ packing แน่นขึ้น ยากที่สารลดแรงตึงผิวจะเข้ายึดเกาะได้เช่นเดิม เมื่อมวลยางมากขึ้นพื้นที่ผิวก็มากขึ้นทำให้ต้องใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้น (เปรียบเทียบตามจำนวนไมโครโมลลาร์ที่ดูดเกาะ) แต่หากคิดเป็นปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่อกรัมยาง หรือต่อพื้นที่ผิวอนุภาคยาง ค่าก็จะลดลงดังกล่าว (ตาราง 4.3)

CTAB Adsorption Isotherm at pH 8 by TOC

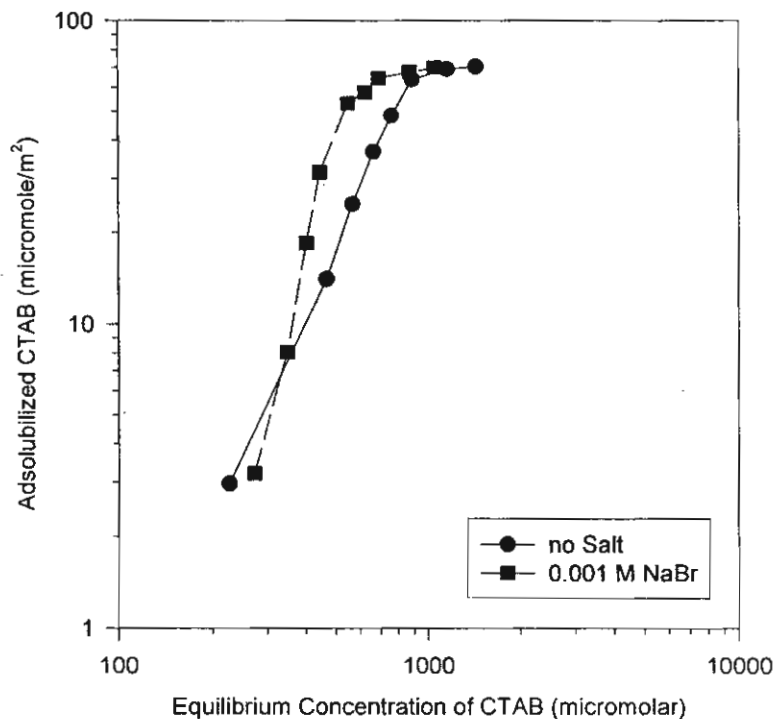


รูป 4.11 แผนภูมิการดูดเกาะของ CTAB บนต่ออนุภาคยางปริมาณ 1 g ที่อุณหภูมิ 30 °C pH 8  
 (พื้นที่ผิวของอนุภาคยาง 6.7862 ตารางเมตรต่อกรัม)

ตารางที่ 4.3 Adsorption ของ CTAB บนอนุภาคยาง 0.01 และ 1 g ที่ 30 °C pH 8 [CTAB] ต่างๆ โดย TOC

| Eq.Conc. of CTAB<br>(micro-Molar)                             | CTAB Adsorption ที่อนุภาคยาง 0.01 g |                             | Eq.Conc. of CTAB<br>(micro-Molar) | CTAB Adsorption ที่อนุภาคยาง 1 g |                             |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
|                                                               | (micromole/g NR)                    | (micromole/m <sup>2</sup> ) |                                   | (micromole/g NR)                 | (micromole/m <sup>2</sup> ) |
| 348.333                                                       | 68.5005                             | 10.7256                     | 54.527                            | 6.9095                           | 1.0182                      |
| 507.889                                                       | 133.4339                            | 20.8935                     | x                                 | x                                | x                           |
| 580.875                                                       | 180.1619                            | 28.2102                     | 63.635                            | 14.7273                          | 2.1702                      |
| 653.725                                                       | 627.1779                            | 98.2052                     | 76.879                            | 18.4624                          | 2.7206                      |
| 785.979                                                       | 749.4444                            | 11.3501                     | x                                 | x                                | x                           |
| 909.315                                                       | 890.4376                            | 139.4272                    | 87.591                            | 26.2482                          | 3.8679                      |
| 1110.166                                                      | 1068.6514                           | 167.3324                    | 169.421                           | 32.6116                          | 4.8056                      |
| 1322.129                                                      | 1223.5286                           | 191.5835                    | 221.724                           | 37.5655                          | 5.5356                      |
| 1556.181                                                      | 1332.0209                           | 208.5715                    | 274.601                           | 42.5080                          | 6.2639                      |
| x = ไม่ได้ทดลอง Absorbed [CTAB] = Initial [CTAB] - Eq. [CTAB] |                                     |                             | 447.618                           | 43.0476                          | 6.3434                      |
|                                                               |                                     |                             | 533.893                           | 45.3221                          | 6.6786                      |
|                                                               |                                     |                             | 596.491                           | 52.0702                          | 7.6730                      |
|                                                               |                                     |                             | 626.768                           | 57.4646                          | 8.4679                      |
|                                                               |                                     |                             | 660.023                           | 66.7995                          | 9.8434                      |
|                                                               |                                     |                             | 841.146                           | 83.1771                          | 12.2568                     |
|                                                               |                                     |                             | 967.994                           | 100.6401                         | 14.8301                     |
|                                                               |                                     |                             | 1047.668                          | 119.0466                         | 17.5425                     |
|                                                               |                                     |                             | 1099.038                          | 138.0192                         | 20.3382                     |

การศึกษาอิทธิพลของเกลือต่อการดูดเกาะ CTAB บนผิวยางได้ทดสอบกับปริมาณยาง 0.01 g และ 1 g ด้วยสารละลายเกลือ NaBr ในน้ำที่ความเข้มข้น 0.001 M และ 0.0001-0.1 M ตามลำดับ รูป 4.12 แสดงอิทธิพลของเกลือ (aq. NaBr ความเข้มข้น 0.001 M วิเคราะห์วิธีวัดแรงดึงผิว) ต่อการดูดเกาะของ CTAB บนยาง 0.01 g ที่ปริมาณ [CTAB] 400-2300 micromolar

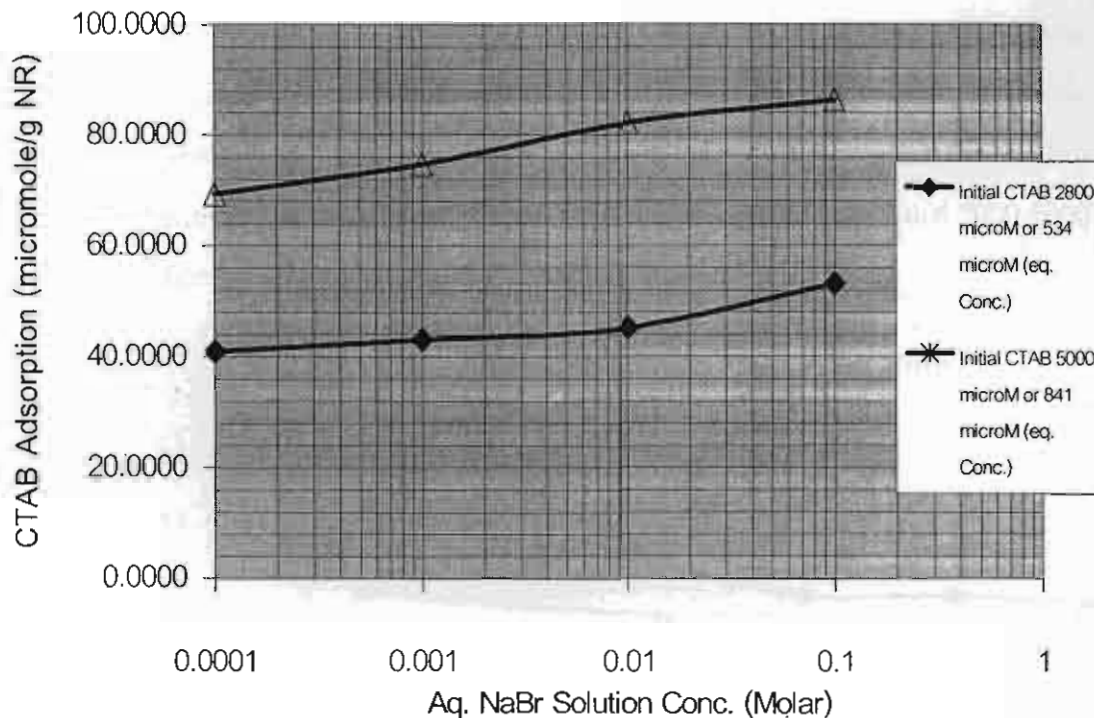


รูป 4.12 การดูดซับสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ pH 8 โดยเทคนิคการวัดแรงตึงผิว มีปริมาณยาง 0.01 g (เวลาดูดเกาะ 15 ชม.) เมื่อมีและไม่มีเกลือ NaBr 0.001 M

รูป 4.12 Adsorption Isotherm ของ CTAB บนอนุภาคยางที่ได้จากสถาบันวิจัยยางที่ ปริมาณเนื้อยาง 0.01 g ในภาวะไม่มีเกลือและมีเกลือ NaBr 0.001 M แสดงให้ทราบว่า การเติม เกลือโซเดียมโบรไมด์ในปริมาณ 0.001 M (หรือ 1 mM) จะช่วยให้เส้นโค้งแสดงความสัมพันธ์นี้ เคลื่อนไปทางซ้ายมือ และมีความชันสูงขึ้น หมายถึงการดูดซับของ CTAB บนผิวอนุภาคยางจะ เกิดได้มากขึ้น อธิบายได้ว่าเกลือสามารถลดแรงผลักดันระหว่างหัวของ CTAB ทำให้ความหนาแน่นของโมเลกุล CTAB บนผิวอนุภาคยาง เพิ่มขึ้นได้ และการดูดเกาะในภาวะที่มีเกลือเริ่ม คงที่เมื่อ equilibrium [CTAB] ใกล้ 700 micromolar ซึ่งเป็น CMC ของ CTAB/NaBr 0.001 M

สำหรับการทดสอบอิทธิพลของเกลือเมื่อปริมาณยางมากขึ้นเป็น 1 g และวิเคราะห์ด้วย TOC โดยเลือกใช้ ปริมาณ CTAB ที่ความเข้มข้น 2,800 และ 5,000 และสารละลายเกลือ NaBr ที่ ความเข้มข้น 0.0001 0.001 0.01 และ 0.1 M ดังแสดงในรูป 4.13 พบว่า เมื่อ [CTAB] 2,800 micromolar การดูดเกาะของ CTAB จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของเกลือช้า แต่เมื่อเพิ่ม [CTAB] 5000 micromolar ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่เกิดกรอบสองชั้น (ใกล้ค่า CMC) อิทธิพลของเกลือจะ ชัดเจนกว่าคือการดูดเกาะของ CTAB จะเพิ่มตาม [NaBr] ได้เร็วกว่า

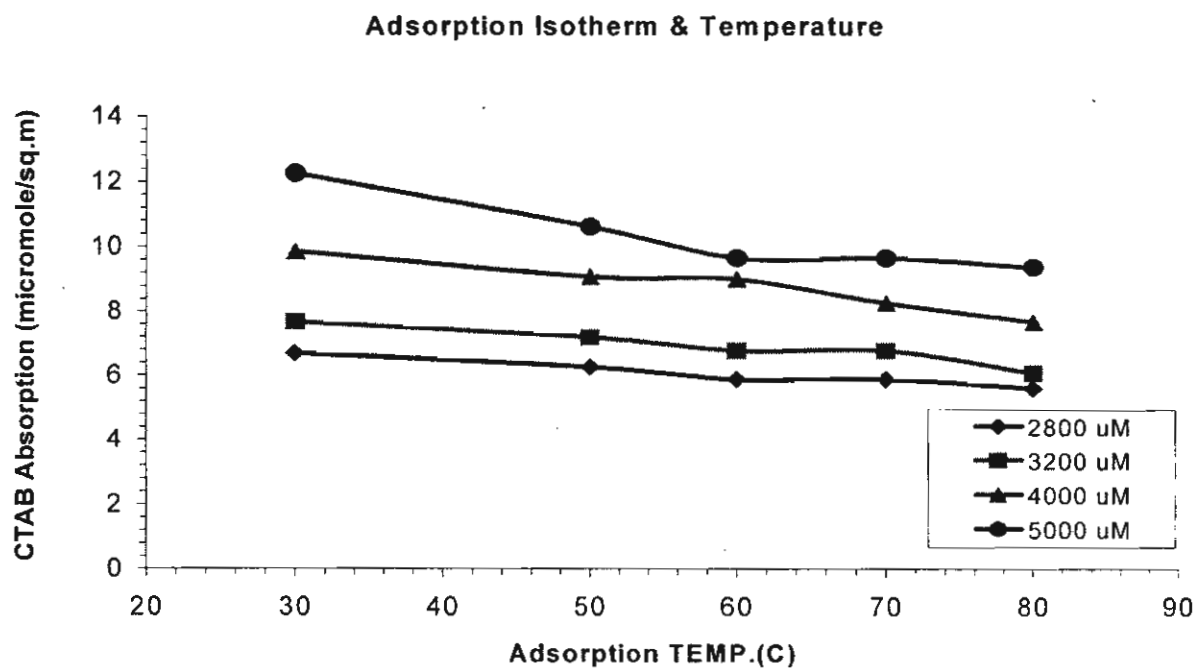
## Effect of NaBr Salt Concentration on Adsorption of CTAB on 1 g NR



รูป 4.13 อิทธิพลของปริมาณเกลือ NaBr ต่อ CTAB Adsorption ที่ initial CTAB concentrations = 2,800 และ 5,000 micromolar

การดูดเกาะของ CTAB ในภาวะไม่มีเกลือมีความเข้มข้น CTAB เริ่มต้นที่ 2800 และ 5000  $\mu\text{M}$  เป็น 45.3221 และ 83.1771  $\mu\text{mole/g NR}$  ตามลำดับ เมื่อทดลองเติมเกลือปริมาณต่างๆ (0.0001-0.1 M) ลงในน้ำยางผสม CTAB ดังในรูป 4.13 พบว่าปริมาณการดูดเกาะของ CTAB ลดลงต่ำกว่าภาวะที่ไม่มีเกลือเล็กน้อย ประจุของเกลือจะไปดึง CTAB ให้ชอบอยู่ในน้ำโดยรวมกับประจุเกลือ แต่เมื่อเกลือมากขึ้นทำให้หัว CTAB เสถียรมากขึ้นก็จะชอบดูดเกาะกับผิวยางมากขึ้น เมื่อเติมเกลือ 0.01M ให้ผลการดูดเกาะของ CTAB พอๆกับภาวะที่ไม่มีเกลือ และเมื่อเพิ่มเป็น 0.1 M aq. NaBr มีผลให้ปริมาณการดูดเกาะของ CTAB เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากเกลือจะช่วยลดการผลักกันระหว่างโมเลกุลของ CTAB ที่เกาะยึดอยู่บนผิวยาง ทำให้ CTAB สามารถเข้าดูดเกาะได้มากขึ้น ซึ่งน่าจะส่งผลดีต่อการเพิ่มการละลายของสไตรีนในส่วนไม่ชอบน้ำของ CTAB ยึดเกาะนี้ ผลกระทบของความเข้มข้นเกลือต่อการดูดเกาะมีน้อยเมื่อ [CTAB] น้อย (2,800 ไมโครโมลลาร์) และมากขึ้นเมื่อ [CTAB] สูงขึ้น (5,000 ไมโครโมลลาร์) ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณยาง ความเข้มข้นเกลือที่ช่วยการดูดเกาะดีขึ้นก็จะเพิ่มด้วย ผลกระทบของความเข้มข้นเกลือต่อการดูดเกาะจะมากขึ้นเมื่อใช้ [CTAB] สูงใกล้ CMC

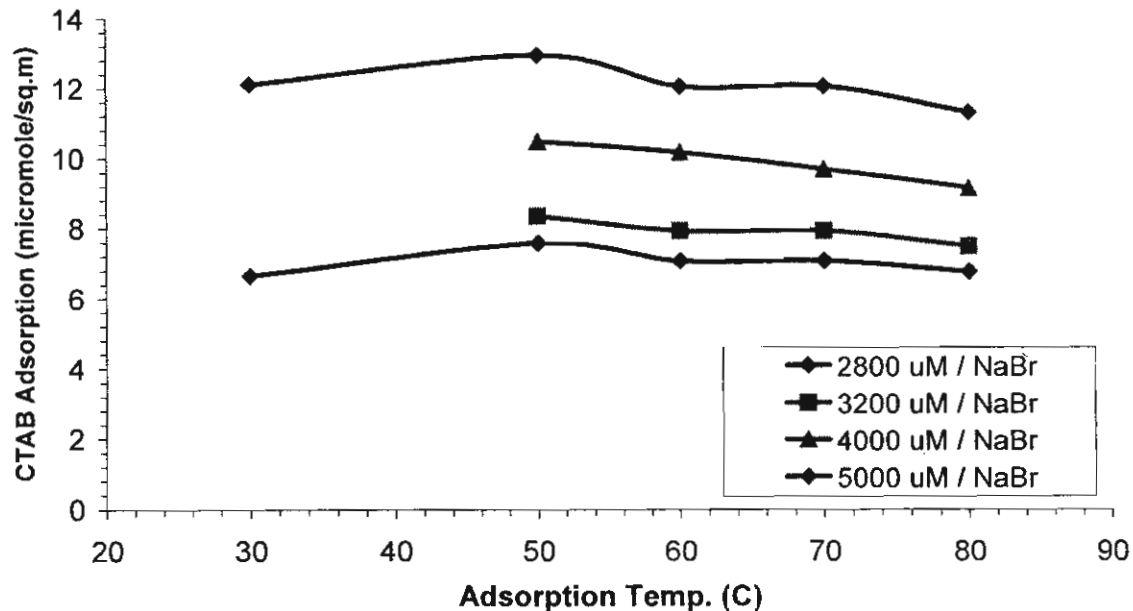
การดูดเกาะ CTAB นี้ทำที่อุณหภูมิห้อง ( $30^{\circ}\text{C}$ ) ในขณะที่การสังเคราะห์พอลิเมอร์จะทำที่อุณหภูมิสูงกว่าตามชนิดของสารก่อปฏิกิริยา (initiator) ซึ่งโดยมากสำหรับ AIBN หรือ V50 สามารถก่อปฏิกิริยาได้ตั้งแต่  $40-80^{\circ}\text{C}$  แต่มักจะใช้อุณหภูมิ  $70-80^{\circ}\text{C}$  เพราะมีประสิทธิภาพสูงสุด เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์เกิดในกรอบสองชั้น CTAB ที่ดูดเกาะ ดังนั้นปริมาณการดูดเกาะของ CTAB ก็ไม่ควรลดลงมากหรือสลายไปเพราะการให้ความร้อน ในรูป 4.14-4.15 แสดงปริมาณการดูดเกาะของ CTAB ที่อุณหภูมิ  $50-80^{\circ}\text{C}$  โดยใช้ [CTAB] ต่างๆ ตั้งแต่ 2800-5000 ไมโครโมลลาร์ ในภาวะไม่มีเกลือ และมีเกลือ  $0.01\text{ M aq. NaBr}$



รูป 4.14 ปริมาณการดูดเกาะของ CTAB ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ [CTAB] ต่างๆ (ไม่มีเกลือ)

ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดเกาะ CTAB ลดลงเล็กน้อยอย่างช้าๆ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยให้ผลชัด(อัตราการลดลงเพิ่มขึ้น)ที่ [CTAB] สูง แต่มีการเปลี่ยนแปลงน้อยถ้าใช้ [CTAB] ต่ำ (2,800 ไมโครโมลลาร์) อย่างไรก็ตามแม้ที่อุณหภูมิสูง  $70^{\circ}\text{C}$  (อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา) การดูดเกาะก็ยังปรากฏอยู่มาก ที่น่าสนใจคือในภาวะที่มีเกลือ  $0.01\text{ M NaBr}$  เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปริมาณการดูดเกาะก็เพิ่มขึ้นกว่าเดิมโดยเฉพาะที่  $50^{\circ}\text{C}$  และค่อยๆลดลงเล็กน้อยที่ [CTAB] ต่ำ แต่ลดลงรวดเร็วกว่าเมื่อ [CTAB] สูง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง แม้ค่าปริมาณการดูดเกาะจะลดลง แต่ก็ไม่น้อยไปกว่าหรือมากกว่าที่อุณหภูมิห้องขึ้นกับความเข้มข้น CTAB ที่ใช้

## Adsorption Isotherm &amp; Temperature with Aq. NaBr Solution 0.01 M

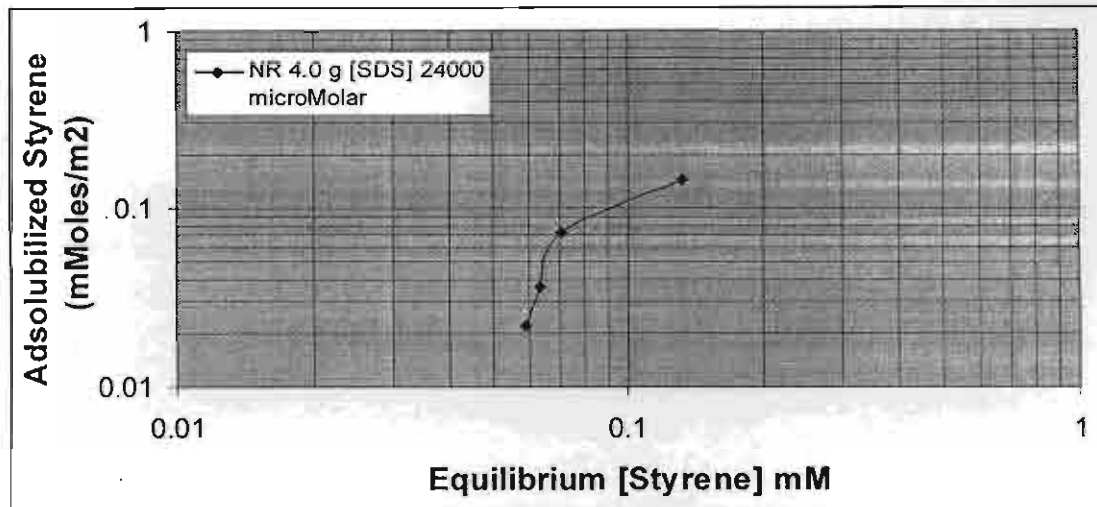


รูป 4.15 ปริมาณการดูดเกาะของ CTAB ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ [CTAB] ต่างๆ (มี 0.01 M aq. NaBr)

ผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณการดูดเกาะของ CTAB น้อยมากเมื่อใช้ [CTAB] ต่ำ การเติมเกลือมีผลให้ปริมาณการดูดเกาะของ CTAB เพิ่มขึ้น แต่อิทธิพลของความร้อนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณการดูดเกาะของ CTAB น้อยลงกว่ากรณีไม่มีเกลือ เกลือช่วยให้เสถียรภาพของการดูดเกาะดีขึ้นกว่าไม่มีเกลือ (ซึ่งก็ส่งผลให้การสังเคราะห์พอลิเมอร์เกิดได้มากขึ้นเพราะปริมาณสไตรีนละลายเข้าในชั้น CTAB ได้มากขึ้น

#### 4.4 การศึกษาการละลายของสไตรีนและอิทธิพลของการเติมเกลือในภาวะกรด

เมื่อเติมมอนอเมอร์ซึ่งไม่ชอบน้ำลงในระบบ มอนอเมอร์ก็จะแยกจากน้ำ แต่สามารถละลายในกรอบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิวบนผิวอนุภาคยางได้เพราะบริเวณนี้มีความไม่ชอบน้ำสูง ความสามารถในการละลายของมอนอเมอร์ในกรอบสองชั้น (monomer adsolubilization) เช่น สไตรีนในภาวะกรดที่มี SDS แสดงในรูป 4.16 ที่ปริมาณยาง 4 g [SDS] 24,000 ไมโครโมลลาร์ และเติมสไตรีนที่ความเข้มข้น 30-200 mM พบว่ายิ่งเติมสไตรีนมาก(ความเข้มข้นสูง) หรืออีกนัยหนึ่ง equilibrium [Styrene] สูง ปริมาณสไตรีนที่ละลายในกรอบสองชั้นก็เพิ่มขึ้นด้วย แต่ถ้าเติมสไตรีนมาก อัตราการละลายในกรอบสองชั้นจะช้าลงเพราะความจำกัดของพื้นที่ในกรอบสองชั้น อีกประการหนึ่งพบว่า [styrene] ที่เดิมนั้นคือ 30-200 mM แต่ [styrene] ที่เหลือในสารละลาย(เฟสน้ำ) มีน้อยมากคือ 0.06-0.1 mM แสดงว่าสามารถละลายได้มาก

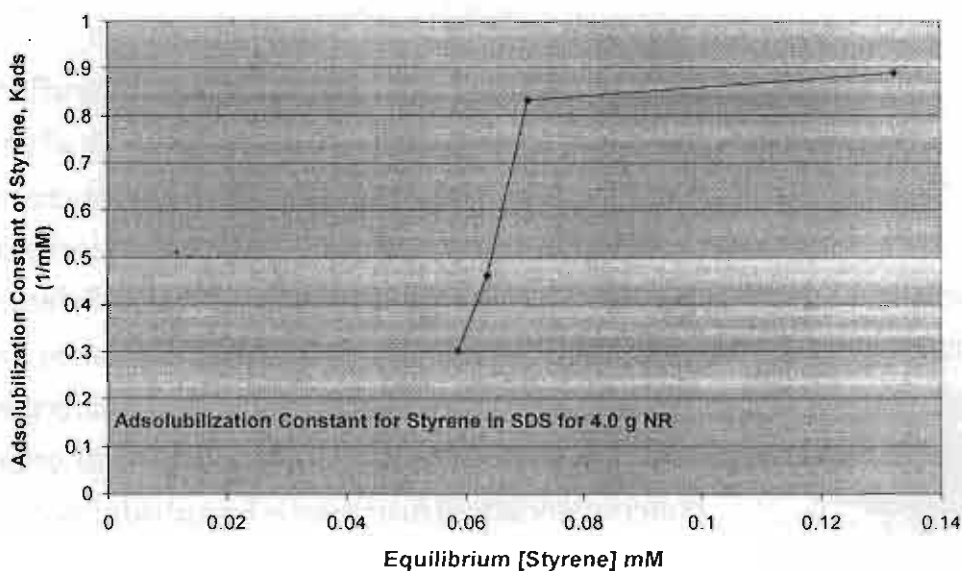


รูป 4.16 Styrene adsolubilization บนผิวอนุภาคยางปริมาณ 4 กรัม ปริมาตรรวม 20 ml ที่มี [SDS] 24,000 micromolar

ค่าคงที่ของสมมูลการละลายในกรอบสองชั้น (adsolubilization constant,  $K_{ads}$  defined by Wu *et al.*, 1987) สามารถคำนวณได้จากสมการข้างล่างนี้

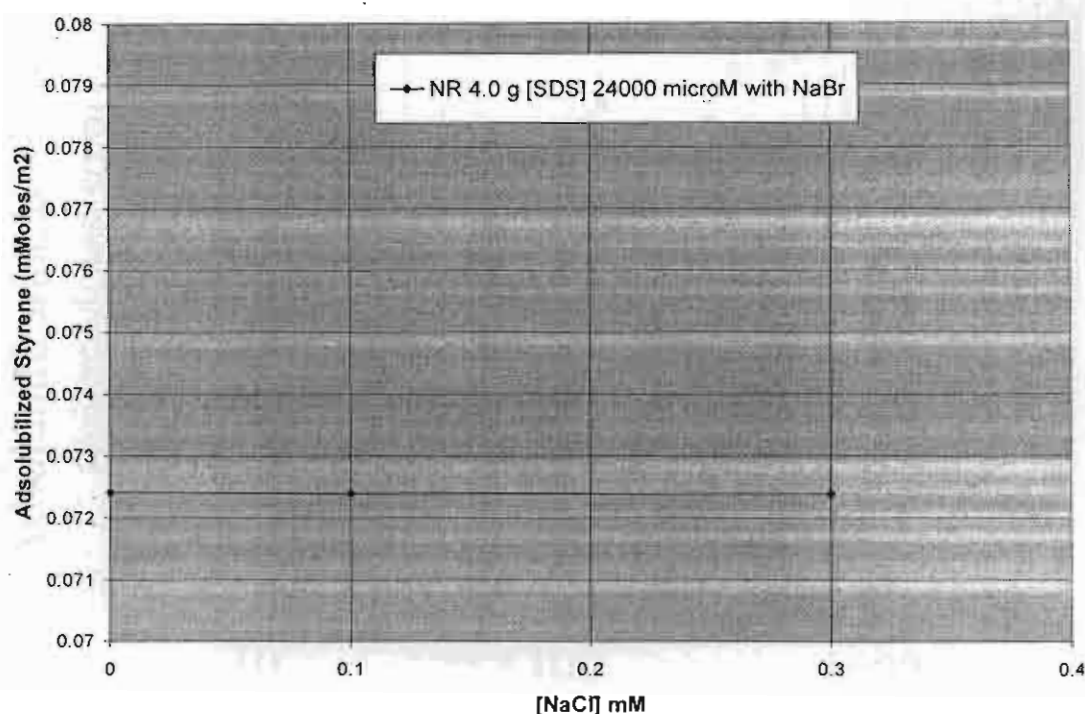
$$K_{ads} = \frac{\text{(moles adsolubilized monomer per moles adsorbed SDS)}}{\text{(concentration of monomer in the supernatant)}}$$

ค่าคงที่  $K_{ads}$  ขึ้นกับภาวะการละลาย เช่น ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ดังในรูป 4.17 พบว่า  $K_{ads}$  เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นสไตรีนในช่วงแรก หลังจาก eq. [styrene] > 0.07 mM ค่า  $K_{ads}$  เพิ่มขึ้นช้าลงมาก แสดงว่าหากเพิ่ม [styrene] ไปมากกว่านี้ ก็ไม่เพิ่มอัตราการละลายแล้ว



รูป 4.17 Adsolubilization constant ของสไตรีนใน SDS 24,000 micromolar ที่เกาะบนผิวอนุภาคยางจำนวน 4 g

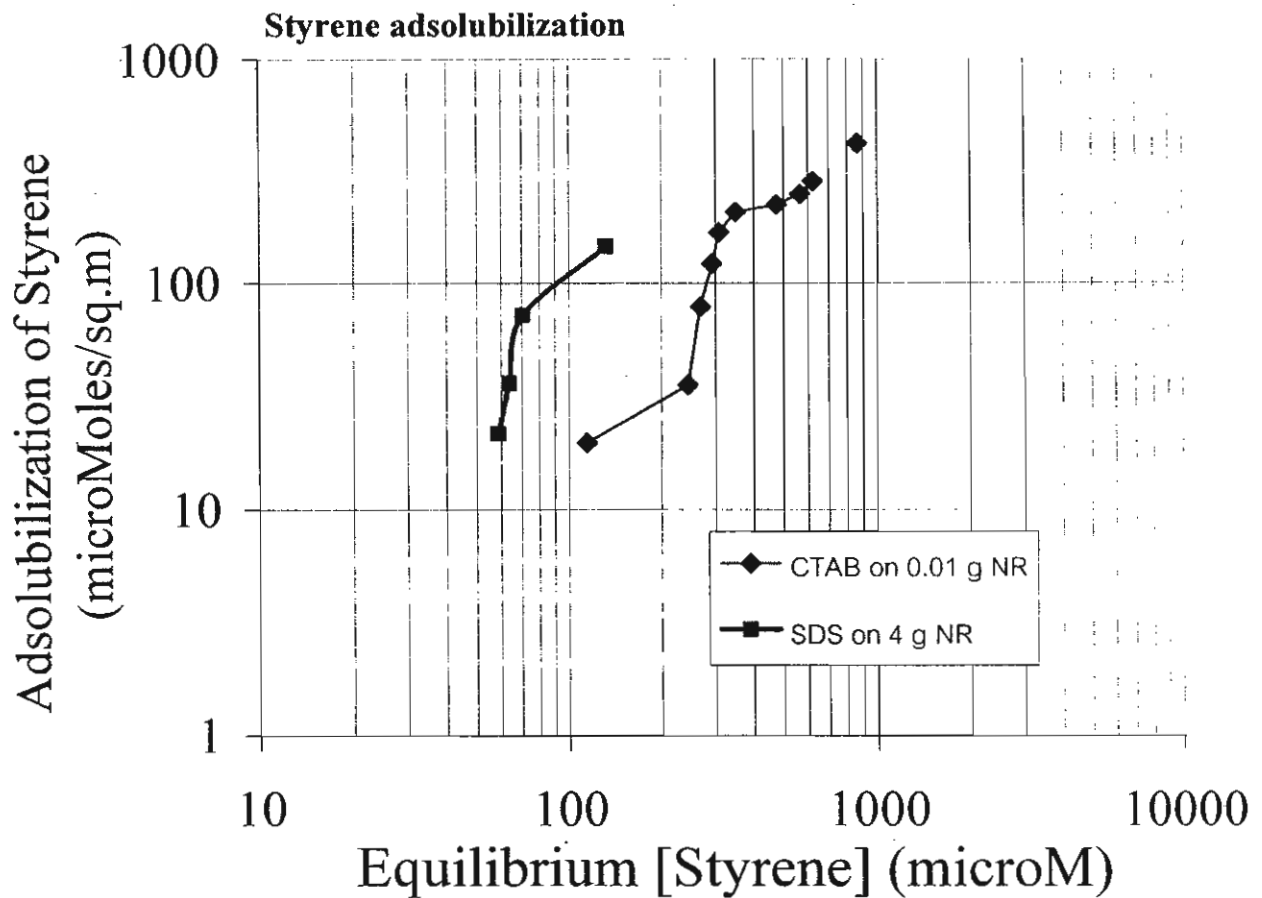
เมื่อศึกษาอิทธิพลของเกลือ NaCl ที่ความเข้มข้น 0.1 และ 0.3 mM ในรูป 4.18 พบว่า ปริมาณเกลือช่วงนี้ไม่มีผลกระทบต่อการละลายของสไตรีนในกรอบสองชั้น เนื่องจากความหนาแน่นของอนุภาคยาง



รูป 4.18 ผลกระทบของความเข้มข้นเกลือต่อการละลายสไตรีนในกรอบสองชั้น SDS บนอนุภาคยาง 4 g

#### 4.5 ศึกษาการละลายของสไตรีนในชั้นสารลดแรงตึงผิวที่ pH สูง

ในทางตรงกันข้ามกับหัวข้อ 4.4 การละลายของสไตรีนที่ภาวะต่างได้ทดสอบในระบบที่ใช้ปริมาณความเข้มข้นของยาง 0.01 g ในปริมาตรรวมใกล้เคียงกันคือ 21 ml โดยใช้ความเข้มข้น [CTAB] 1,000 ไมโครโมลลาร์ [styrene] 400-20,000 ไมโครโมลลาร์ ซึ่งภาวะนี้การดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวจะมากกว่าเพราะมีเนื้ออย่างน้อย และสามารถเห็นผลกระทบจากเกลือต่อการละลายได้ชัดเจนกว่า เมื่อศึกษาจาก adsolubilization curve (รูป 4.19 และตาราง 4.4) ของสไตรีนในกรอบสองชั้นของ CTAB บนอนุภาคยางพบว่า การละลายของสไตรีนเพิ่มขึ้นตาม eq. [styrene] (ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณ [styrene] ที่เติมลงไป) โดยจะมีลักษณะคล้ายกับการละลายในกรอบ SDS คือการละลายเพิ่มขึ้นเร็วในช่วงแรกและละลายเพิ่มช้าลงที่ [styrene] ~ 1,200 ไมโครโมลลาร์ หรือ eq. [styrene] ~ 350 microMolar แต่หากเติมสไตรีนมากๆ > 10,000 ไมโครโมลลาร์ การละลายจะเพิ่มสูงมากอย่างรวดเร็ว



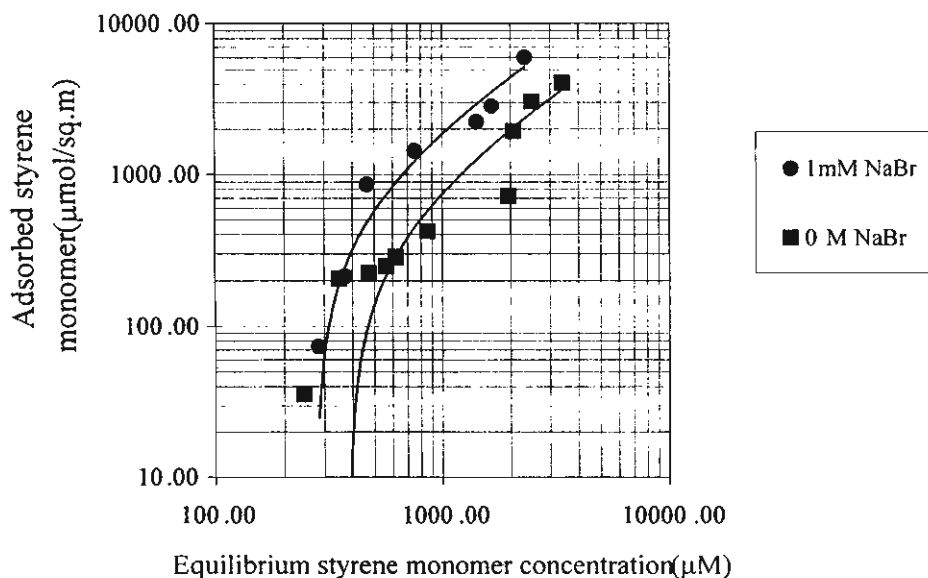
รูป 4.19 แผนภูมิการละลายของสไตรีนใน CTAB bilayer และ SDS bilayer

ตาราง 4.4 Styrene adsolubilization เมื่อมี CTAB] 1,000 ไมโครโมลลาร์ ยาง 0.01 g

| Conc. ini. | A UV   | conc.from UV | eq.sty  | as sty   | umol/g   | umol/sq.m |
|------------|--------|--------------|---------|----------|----------|-----------|
| 381        | 0.2292 | 40.60        | 243.60  | 137.35   | 288.45   | 35.56     |
| 1143       | 0.0845 | 14.96        | 348.92  | 793.93   | 1667.26  | 205.53    |
| 1333       | 0.1274 | 22.57        | 473.91  | 859.42   | 1804.79  | 222.48    |
| 1524       | 0.1517 | 26.86        | 564.12  | 959.69   | 2015.36  | 248.44    |
| 1714       | 0.1667 | 29.53        | 620.10  | 1094.19  | 2297.79  | 283.25    |
| 2476       | 0.2317 | 41.03        | 861.71  | 1614.49  | 3390.42  | 417.95    |
| 4762       | 0.4320 | 179.28       | 1972.10 | 2789.80  | 5858.59  | 722.20    |
| 9524       | 0.4540 | 188.58       | 2074.37 | 7449.44  | 15643.83 | 1928.46   |
| 14286      | 0.5450 | 227.29       | 2500.22 | 11785.49 | 24749.53 | 3050.94   |
| 19048      | 0.7400 | 309.97       | 3409.67 | 15637.95 | 32839.69 | 4048.24   |

เมื่อเติมเกลือ 1 mM พบว่าการละลายของสไตรีนเพิ่มขึ้นชัดเจนมากกว่ากรณีไม่มีเกลือ  
ดังในรูป 4.20 และตาราง 4.5 การละลายของสไตรีนเพิ่มขึ้นตาม eq. [styrene] (ที่เพิ่มขึ้นตาม

ปริมาณ [styrene] ที่เติมลงไป) โดยจะมีลักษณะคล้ายกับการละลายในกรอบ SDS คือการละลายเพิ่มขึ้นเร็วในช่วงแรกและละลายเพิ่มช้าลงที่ [styrene]  $\sim 5,000$  ไมโครโมลลาร์ หรือ eq. [styrene]  $\sim 750$  microMolar และเมื่อเติมสไตรีนมากๆ  $\geq 20,000$  ไมโครโมลลาร์ การละลายของสไตรีนก็เพิ่มอย่างรวดเร็วเป็นเท่าตัว



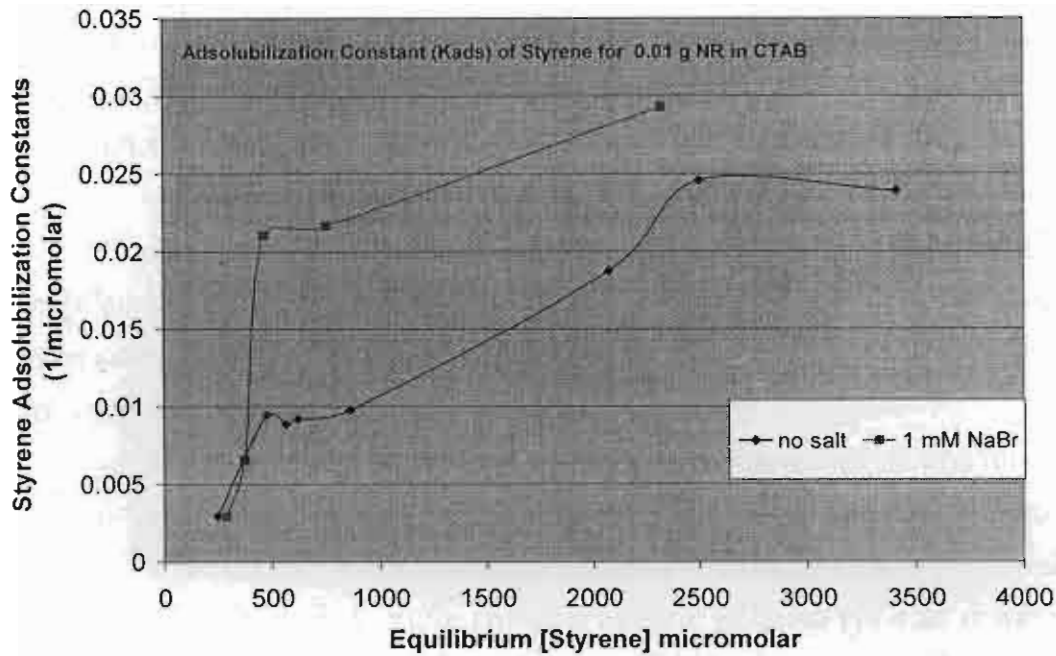
รูป 4.20 การละลายของสไตรีนในกรอบสองชั้นของ CTAB ที่ความเข้มข้น 1000 ไมโครโมลลาร์ และเนื้อยาง 0.01 g ในภาวะที่มีเกลือ 1 mM NaBr และไม่มีเกลือ

ตาราง 4.5 Styrene adsolubilization ในกรอบสองชั้นของ CTAB บนเนื้อยางเมื่อมีเกลือ 1 mM NaBr

| Conc. ini. | A UV   | conc.from UV | eq.sty  | as sty   | umol/g   | umol/sq.m |
|------------|--------|--------------|---------|----------|----------|-----------|
| 500        | 1.3900 | 284.67       | 284.67  | 215.33   | 452.19   | 72.89     |
| 1000       | 0.3170 | 65.21        | 370.01  | 629.99   | 1322.97  | 213.26    |
| 3000       | 0.7540 | 154.56       | 463.67  | 2536.34  | 5326.30  | 858.57    |
| 5000       | 0.2290 | 47.13        | 754.06  | 4245.94  | 8916.47  | 1437.28   |
| 8000       | 0.4310 | 88.57        | 1417.06 | 6582.94  | 13824.18 | 2228.38   |
| 10000      | 0.5040 | 103.57       | 1657.07 | 8342.93  | 17520.15 | 2824.15   |
| 20000      | 0.7070 | 145.08       | 2321.31 | 17678.69 | 37125.24 | 5984.37   |

เมื่อพิจารณาค่าคงที่ของการละลายในกรอบสองชั้น ( $K_{ads}$ ) ของ CTAB ในรูป 4.21 พบว่าค่าคงที่การละลายจะเริ่มนิ่งหรือเพิ่มขึ้นช้าลงที่ประมาณ eq. [styrene] 500 mM และ  $K_{ads}$  ในภาวะที่มีเกลือจะสูงกว่าภาวะไม่มีเกลือมาก ซึ่งแสดงว่าเกลือสามารถช่วยลดการผลักันของสารลดแรงตึงผิว ทำให้สไตรีนละลายเข้ามาได้มากขึ้น และก็มีอัตราการละลายช้าลงที่ความเข้มข้นที่มากกว่าภาวะไม่มีเกลือด้วย

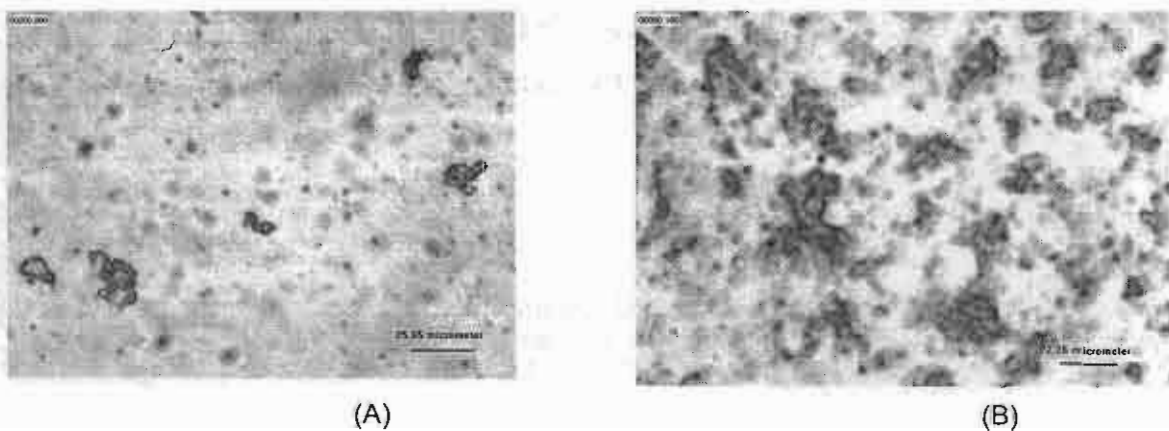
จากรูป 4.19 และ 4.16 มีแนวโน้มว่าการละลายของสไตรีนใน SDS ที่มียางมากกว่าจะละลายได้มากกว่าใน CTAB ที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า และยางก็น้อยกว่าด้วย



รูป 4.21 ค่าคงที่ของการละลายสไตรีนในกรอบสองชั้น ( $K_{ads}$ ) ของ CTAB ที่ความเข้มข้น 1,000 ไมโครโมลลาร์ เนื่อยาง 0.01 g

#### 4.6 ผลการสังเคราะห์พอลิสไตรีนบนอนุภาคยาง และสมบัติทางกายภาพของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน

การส่องอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์ทำได้โดยนำตัวอย่างอนุภาคยางในน้ำที่หยดลงบนกระจกสไลด์แล้วเกลี่ยบางๆ นำไปวางใต้กล้องจุลทรรศน์โดยเร็ว (ก่อนที่จะได้เป็นฟิล์มแห้ง) ปรับโฟกัสให้ชัดที่สุดด้วย objective lenses ที่มีกำลังขยาย 40-50X คู่กับกำลังขยายที่ eye piece 10X และกำลังขยายจากกล้องถ่ายภาพอีกประมาณ 1X ใช้ฟังก์ชันทำงานแบบ Transmission ได้ภาพแสดงในรูป 4.22 มาตราส่วนได้แสดงในภาพแล้ว



รูป 4.22 แสดงอนุภาคน้ำยางที่กระจายตัวอยู่ในน้ำที่ (A) pH 8 (B) pH 3 (เมื่อฟิล์มเกือบแห้ง)

จากรูป 4.22 จะเห็นได้ว่าอนุภาคยางในภาวะที่เป็นต่างจะกระจายตัวเป็นอนุภาคเดี่ยวได้ดีกว่า มีการเกาะกลุ่มจับกันน้อย ส่วนที่ pH 3 หรือมีความเป็นกรดสูง อนุภาคจะคูดมีขนาดใหญ่ขึ้น มีแนวโน้มจับกลุ่มกันมากกว่า (ในภาพถ่ายขณะที่ตัวอย่างน้ำยางที่ pH 3 ใกล้เคียงแล้วเนื่องจากถ่ายภาพที่ pH 8 ก่อน จึงมีส่วนทำให้เห็นว่าอนุภาคยางที่ pH 3 จับกลุ่มและมีความหนาแน่นมากกว่าที่ pH 8) อธิบายได้ว่าที่ผิวอนุภาคยางจะมีโปรตีนและไขมันฟอสโฟที่เสถียรที่ pH เป็นต่าง และไม่เสถียรที่ภาวะกรดจึงจับกันง่าย

#### 4.6.1 อิทธิพลของสารก่อปฏิกิริยา : ชนิด และปริมาณ ต่อรูปสัณฐาน ลักษณะปรากฏ

##### 4.6.1.1 ภาวะกรด

การสังเคราะห์พอลิสไตรีนในกรอบสองชั้น SDS บนอนุภาคยางปริมาณ 4 g โดยใช้สารก่อปฏิกิริยา (initiator) 2 ชนิดคือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต(ละลายน้ำได้ดี) และ AIBN (ละลายน้ำยาก แต่ละลายในมอนอเมอร์ได้ดีกว่า) โดยใช้สัดส่วน styrene:(NH<sub>4</sub>)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = Styrene:AIBN = 20:1 และ 24:1 พบว่า

- เมื่อใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ยาง-พอลิสไตรีน ที่สังเคราะห์ได้มีสีคล้ำทุกสัดส่วน (รูป 4.23-4.24) แต่สามารถละลายในโทลูอีนได้หมด (รูป 4.25 ภาพบน) อธิบายว่ามาจากการออกซิไดส์สไตรีนและยางบางส่วน<sup>3</sup>ไปพร้อมกับการสังเคราะห์ใส่เกลือก็ให้ผลเป็นยางสีคล้ำเช่นกัน (รูป 4.24) และยังทำให้เกิดเจล (รูป 4.25 ภาพล่าง)
- เมื่อใช้ AIBN ยาง-พอลิสไตรีน ที่สังเคราะห์ได้มีสีเหมือนยางแต่อ่อนนื้กว่า และมีก้อนสีขาวขนาดเล็กกว่าเม็ดถั่วเขียวเกิดขึ้นทุกสัดส่วน (รูป 4.26-4.27) เมื่อวิเคราะห์ยางที่ได้ด้วย FTIR ไม่ปรากฏ peak ของพอลิสไตรีน แสดงว่าพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นไม่เสถียรที่จะอยู่บนยางจึงแยกออกมาจับก้อน (หากใส่สไตรีน 300 mM ในสารละลาย 20 ml คิดเป็นเนื้อสไตรีนทั้งหมดประมาณ 0.63 กรัมซึ่งอาจจะพอกๆกับขนาดเม็ดที่พบ) และบางส่วนจำนวนน้อยๆอาจจะอยู่ในเฟสยาง

ในภาวะกรดได้ศึกษาผลกระทบของชนิดและปริมาณของสารก่อปฏิกิริยา คือระหว่างแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตและ AIBN ซึ่งต่างกันที่ความสามารถในการละลายน้ำ ทำให้ปริมาณการเติมต่างกันเพราะแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตละลายน้ำได้ดีสามารถเติมได้มากคิดเป็นสัดส่วนกับสไตรีนโดยโมลคือ สไตรีน:แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต = 2:1 ส่วน AIBN ละลายน้ำไม่ได้ จึงต้องใส่จำนวนน้อยโดยใส่ผสมกับสไตรีนที่อุณหภูมิห้องก่อน เพื่อให้ AIBN แยกตัวตกตะกอนออกมาสัดส่วนโดยโมลของสไตรีน:AIBN = 20:1 และ 24:1 หรือ 1:0.05 และ 1:0.04 ตามลำดับ

<sup>3</sup> Devi, Surekha, Rakshit, Animesh Kumar, Guthrie, James T. (1991) "Synthesis and characterisation of graft copolymers of oxidised rubber and 2-hydroxy ethyl methacry" *Polymer International*, Volume 25, Issue 1, 1991, Pages 23-27



รูป 4.23 ตัวอย่างที่ได้จาก admicellar polymerization ของสไตรีนที่ความเข้มข้นต่างๆ (30-200 mM) ที่สัดส่วนสไตรีนต่อแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (2:1) ปริมาณยาง 4 g ใน 20 ml และ [SDS] 24,000  $\mu$ M



รูป 4.24 อิทธิพลของเกล็ดต่ออย่าง admicellar polymerization เตรียมที่ภาวะเดียวกับรูป 4.22  
เมื่อมี [สไตรีน] 100 mM ไม่มีเกล็ด มีเกล็ด 0.1 0.3 และ 0.6 mM



รูป 4.25 แสดงความสามารถในการละลายในโทลูอีนของยาง admicellar polymerization ของสไตรีนจากรูป 4.22-4.23 (บน) ตัวอย่างทั้งหมด (ล่าง) ตัวอย่างที่มีเกลือ 0.1 0.3 และ 0.6 mM



รูป 4.25 ยาง admicellar polymerization ของสไตรีนที่ความเข้มข้นต่างๆ (30-200 mM) โดย AIBN เมื่อให้สัดส่วน สไตรีน: AIBN 20:1 ปริมาณยาง 4 g ในปริมาตร 20 ml [SDS] 24.000  $\mu$ M



รูป 4.27 ยาง admicellar polymerization ของสไตรีนที่ความเข้มข้นต่างๆ (30-200 mM) โดย AIBN เมื่อใช้สัดส่วน สไตรีน: AIBN 24:1 ปริมาณยาง 4 g ในปริมาตร 20 ml [SDS] 24,000  $\mu$ M

จากรูป 4.23 4.26 และ 4.27 ในแง่ของชนิดของสารก่อปฏิกิริยาต่อลักษณะปรากฏนั้น ทั้งแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตและ AIBN สามารถใช้ในการทำ admicellar polymerization ได้ ทั้งนี้ลักษณะที่ปรากฏจะต่างกัน โดยแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตทำให้ยางที่ได้มีสีคล้ำออกแดงคือเป็นสีน้ำตาลแดง (แต่ก็พอสังเกตได้ว่าส่วนที่บางจะมีสีขาวใส) สีเข้มมักมาจากลักษณะของสารประกอบแอมโมเนียมที่อาจไปทำปฏิกิริยาหรือออกซิไดส์ benzene และบางบางส่วนเนื่องจากใส่ในปริมาณมากด้วย แต่เมื่อทดสอบการละลายในตัวทำละลายโทลูอีนจากรูป 4.26 ก็พบว่าไม่มีเจลเกิดขึ้น นอกจากนี้ตัวอย่างที่ได้ดูจะไม่เป็นเนื้อเดียว เพราะส่วนที่หนากจะมีสีเข้ม ส่วนที่บางก็จะมีสีขาวใส และบางชิ้นก็ดูมีก้อนสีขาวขุ่นใน ซึ่งในตอนแรกคาดว่าเกิดการแยกเฟสหรือไม่แห้งอยู่ด้านใน เมื่อเอาไปอบสูญญากาศก็ปรากฏว่าก้อนสีขาวจะหายไปและเป็นเนื้อเดียวกันดี สำหรับ AIBN จะได้อย่างที่มีสีอ่อนกว่ายางปกติ และสังเกตว่าส่วนที่บางจะมีสีขาวขุ่นเล็กน้อยซึ่งไม่ใช่ลักษณะสีของยาง(แต่ถ้าเป็นก้อนหนาก็มีสีเหลืองอ่อน) ทั้งชิ้นก็ดูเป็นเนื้อเดียวกันดี แสดงว่าพอลิสไตรีนที่เกิดขึ้นเข้ากันได้ดีกลมกลืนกับยาง อีกทั้งยังมีก้อนสีขาวแยกออกมาหลังปฏิกิริยาทุกครั้งที่อาจเป็นพอลิสไตรีน อย่างไรก็ตามก็ไม่ใช่ลักษณะของพอลิสไตรีนเสียทีเดียวเพราะพอลิสไตรีนมักปรากฏเป็นเรซินเม็ดใสเพราะไม่มีโครงสร้างผลึก แต่ในกรณีนี้พอลิสไตรีนไม่ละลายน้ำจึงแยกเฟสออกมาทำให้เห็นเป็นสีขาวขุ่นซึ่งได้ทดสอบโดยสังเคราะห์พอลิสไตรีนแบบอิมัลชันก็ได้ตะกอนขาวเช่นกัน จึงคาดว่าก้อนยางที่มีลักษณะขาวใสปกติอาจเป็นส่วนที่มียางมาก (rubber-rich phase) และก้อนสีขาวอาจเป็นส่วนที่มีพอลิสไตรีนมาก (styrene-rich phase) <sup>4</sup>

เมื่อปริมาณสไตรีนมากขึ้นหรือเปลี่ยนสัดส่วนสไตรีนต่อ AIBN หรือต่อแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตลักษณะปรากฏก็ยังคงคล้ายๆเดิม

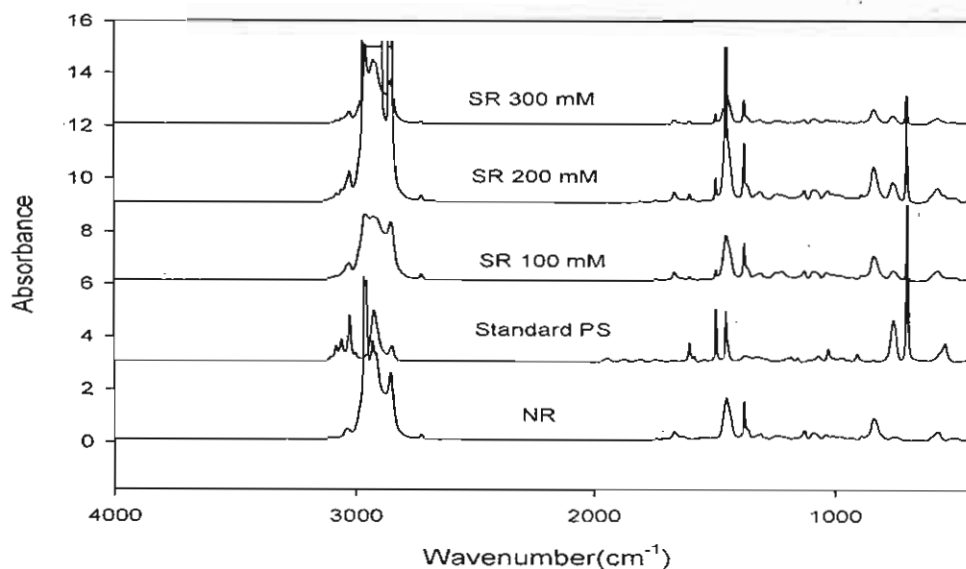
นอกจากนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของเกลือในตัวอย่างที่ใช้แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต พบว่ายิ่งเติมเกลือสีกก็จะเข้มดำขึ้น จนเห็นส่วนสีขาวด้านในชัดเจนขึ้น และการละลายก็ไม่ดีด้วยคือละลายไม่หมด มีเจลเกิดขึ้น แสดงว่าเกลืออาจไปทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ทำให้เกิดการเชื่อมขวางบางส่วน เนื่องจากแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตทำให้ได้ยางสีคล้ำจึงไม่นำมาใช้ต่อไป และเลือกใช้แต่ AIBN สำหรับการศึกษาขั้นต่อไป

เมื่อนำตัวอย่างที่สังเคราะห์โดย AIBN ไปตรวจวิเคราะห์ด้วย FTIR ก็ไม่พบ peak ของพอลิสไตรีนอย่างเด่นชัด อีกทั้งนำไปตรวจวิเคราะห์รูปอสัณฐานโดย SEM ก็ไม่เห็นการแยกเฟส

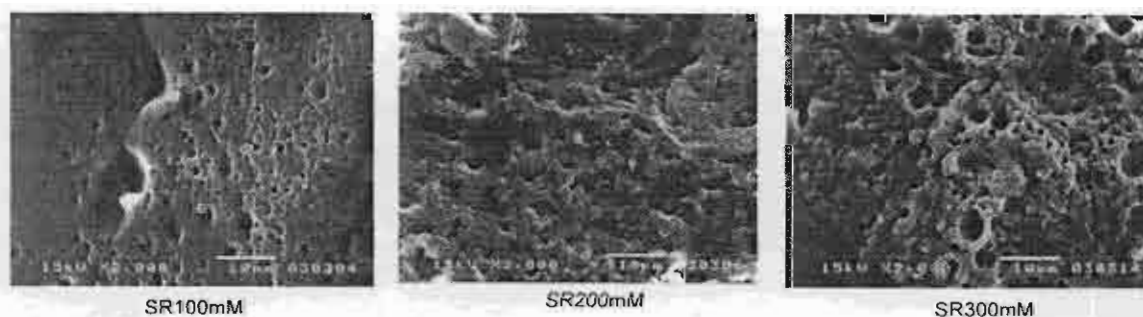
ดังนั้นปริมาณยาง 4 g อาจมากเกินไป จึงปรับปริมาตรเพิ่มขึ้น 4 เท่า คือ ยาง 4 g ในปริมาตร 80 ml (หรือยาง 1 g ในปริมาตร 20 ml) ยางสไตรีนที่สังเคราะห์ได้มีความอ่อนนุ่มและมีสีเหลืองอ่อนใส ไม่แยกเฟส ผล FTIR ในรูป 4.28 ยืนยันการปรากฏของพอลิสไตรีนในยางสไตรีน

<sup>4</sup> หรืออาจเป็นพอลิสไตรีนที่มีโครงสร้างผลึกเช่น isotactic PS จึงทำให้มีสีขาว เพราะตอนสังเคราะห์สไตรีนถูกจำกัดให้อยู่ในกรอบสองชั้นของ SDS และเมื่อ AIBN มีน้อยทำให้ได้พอลิสไตรีนโมเลกุลใหญ่ และมียางหนาแน่นมาก จึงทำให้พอลิสไตรีนไม่อาจเสถียรในกรอบสองชั้นต่อไปจึงหลุดออกมาและแยกออก โดย SDS ก็ไม่สามารถทำให้เสถียรได้เพราะเป็น anionic surfactant ซึ่งก็ต้องศึกษาพิสูจน์เหตุที่มาให้ชัดเจนต่อไปเนื่องจากไม่อยู่ในขอบเขตของงานวิจัยนี้

ที่สังเคราะห์ได้ และผล SEM ในรูป 4.29 เนื่องจากยางและสไตรีนหลอมรวมกันดีต้องใช้ solvent etching ด้วยปิโตรเลียมอีเทอร์เพื่อสกัดยางออก ทำให้เห็นเป็นรูพรุน



รูป 4.28 FTIR Spectra ของยาง พอลิสไตรีนและยางพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ SDS 24 mM ยาง 1 g [styrene] 100-300 mM และ styene: initiator = 1:0.04



รูป 4.29 ภาพตัดขวางที่ได้จาก SEM ของยาง-พอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้เมื่อมี [สไตรีน] 100-300mM โดยใช้ SDS ในภาวะที่มีเกลือ

SEM ทำให้ทราบว่าอนุภาคยางถูกเคลือบโดยพอลิสไตรีน โดยเมื่อมีสไตรีนน้อยๆ เช่น 100 mM จะเห็นภาพตัดขวางที่มีความขรุขระน้อยหรือกลมกลืนดีไม่แยกเฟส แต่เมื่อปริมาณสไตรีนเพิ่มขึ้นจะเห็นเป็นเม็ดอนุภาคเกาะกลุ่มกันชัดเจนขึ้น ทั้งนี้อธิบายได้ว่าปฏิกิริยาอนุภาคยางสามารถก่อฟิล์มได้เมื่อระเหยน้ำออกจากน้ำยาง อนุภาคยางก็จะเกิดการเรียงชิดและหลอมรวม

เป็นเนื้อเดียว<sup>5</sup> ในกรณีที่มีสไตรีนน้อยเมื่ออบแห้งอนุภาคยางก็ยังสามารถเรียงชิด โดยบางอนุภาคอาจไม่ถูกเคลือบโดยรอบ ทำให้อนุภาคยางมีโอกาสหลอมรวมได้ เมื่อสไตรีนเพิ่มขึ้นและเคลือบอนุภาคยางได้ดีมากขึ้นทำให้อนุภาคเรียงชิดแต่ยังไม่หลอมรวมกันเพราะอนุภาคแต่ละเม็ดถูกเคลือบด้วยพอลิสไตรีน จึงเห็นเป็นเม็ดๆมาเกาะกลุ่มกัน

#### 4.6.1.2 ภาวะต่าง

จากการศึกษาที่ผ่านมาได้เลือกภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์พอลิสไตรีนในกรอบสองชั้น CTAB ที่ pH สูง (pH=8) ในปริมาตรรวม 21 ml มี [styrene] 2,500  $\mu\text{M}$  (2.5 mM หรือคิดเป็น 0.546 wt% ยางธรรมชาติ 99.454 wt%) ปรับเปลี่ยนสัดส่วนสไตรีนต่อ AIBN<sup>6</sup> )ratio of styrene:AIBN( เป็น 1:0.5, 1:1, และ 1:2 ทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่อุณหภูมิ 45 °C และ 70 °C ดังแสดงในตาราง 4.6 เป็นเวลา 2 ชม. หยุดปฏิกิริยาด้วยการแช่ในน้ำแข็ง กรองอนุภาคยางด้วยเยื่อกรองในสื่อน้ำและล้างด้วยน้ำหลายครั้ง (อบแห้งที่ 70 °C ประมาณ 16 ชม.)

ตาราง 4.6 สภาวะการสังเคราะห์แบบ admicellar polymerization ที่ปริมาตรยาง 1 g 21 ml

| Styrene : initiator | CTAB<br>(μM) | Styrene monomer<br>(μM) | NR (g.) | AIBN(μM) | Temperature<br>(°C) |
|---------------------|--------------|-------------------------|---------|----------|---------------------|
| 1:0.5               | 800          | 2,500                   | 1       | 1,250    | 70                  |
|                     |              |                         |         |          | 45                  |
| 1:1                 |              |                         |         | 2,500    | 70                  |
|                     |              |                         |         |          | 45                  |
| 1:2                 |              |                         |         | 5,000    | 70                  |
|                     |              |                         |         |          | 45                  |

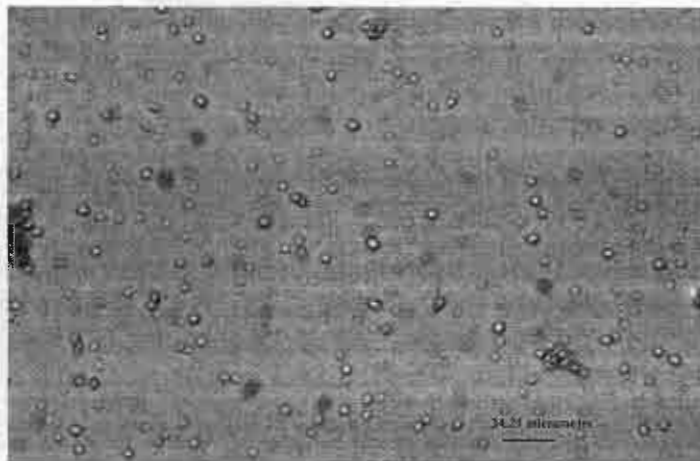
จากการตรวจวิเคราะห์อนุภาคยางหลังปฏิกิริยา admicellar polymerization ผ่านกล้องจุลทรรศน์ที่สัดส่วนมอนอเมอร์ต่อ AIBN 1:0.5 1:1 และ 1:2 ที่อุณหภูมิ 45 และ 70 °C ในรูป 4.28-4.29 พบว่าที่อุณหภูมิ 45 °C สัดส่วนโดยโมล เป็น 1:1 สังเกตว่าอนุภาคยางมีแกนกลางสีอ่อนกับขอบสีเข้มขึ้น ลักษณะนี้คืออนุภาคยางที่ล้อมด้วยกรอบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิวคือ CTAB (ขอบสีเข้ม) บางอนุภาคจะมีวงแหวนสีอ่อนล้อมอนุภาคแกนกลางและมีขอบสีเข้มสองชั้น คั่นระหว่างอนุภาคแกนและวงแหวนสีอ่อน อธิบายว่าแกนกลางคืออนุภาคยาง วงแหวนชั้นนอก

<sup>5</sup> W.W. Schloman, Jr. (2002) Surface treatment reduces both allergen content and cure efficiency of hevea Latex.

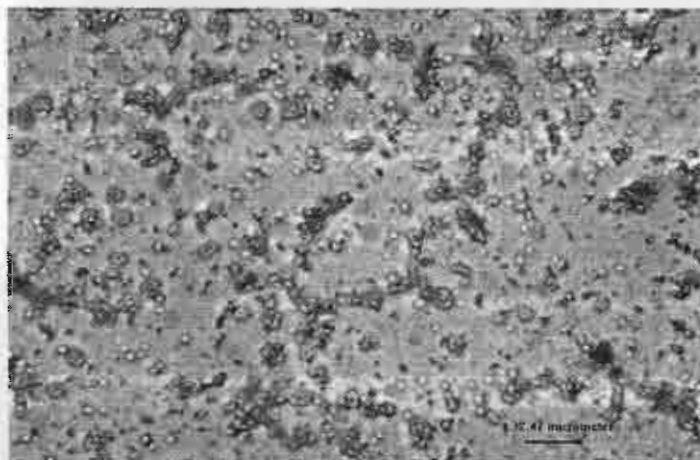
Trends in New Crops and New Uses, J. Janick and A. Whipkey (eds.), ASHS Press, Alexandria, VA, USA, pp. 245-249

<sup>6</sup> AIBN ไม่สามารถละลายได้ในน้ำ มีช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 50-90 °C และมักใช้ที่ 70 °C (เวลาทำปฏิกิริยาประมาณ 2-3 ชม.)

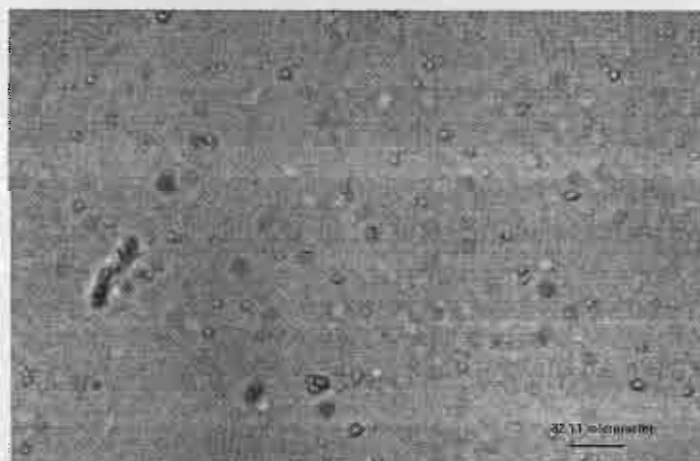
คือพอลิสไตรีนและขอบสีเข้มคือ CTAB เราจึงเรียกลักษณะนี้ว่า"ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน (NR Core-Styrene Shell structure)" เมื่อปรับสัดส่วนเป็นสไตรีนมาก AIBN น้อย (รูป 4.27 A) จะเห็นว่าขนาดและการกระจายตัวสม่ำเสมอว่า เปลือกบางสีเข้ม เพราะปริมาณพอลิสไตรีนน้อยตามปริมาณ AIBN เปลือกก็จะบางมากในระดับนาโนก็ได้ซึ่งเห็นไม่ชัดด้วยกำลังขยายของกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา



(A) 45-0.5



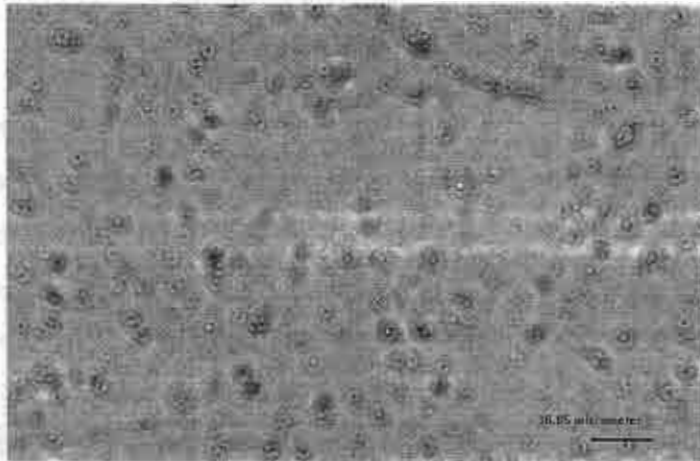
(B) 45-1



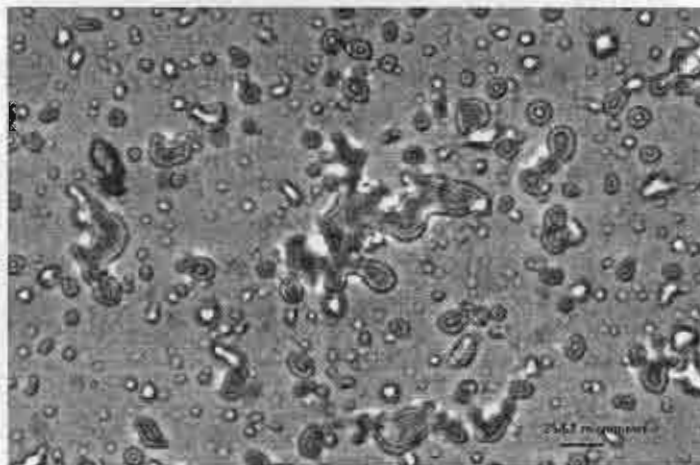
(C) 45-2

รูป 4.28 แผนภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสดง อนุภาคยางหลังจากทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิสไตรีน ที่ 45 °C ที่สัดส่วนสไตรีน:AIBN เป็น (A) 1:0.5 (B) 1:1 (C) 1:2

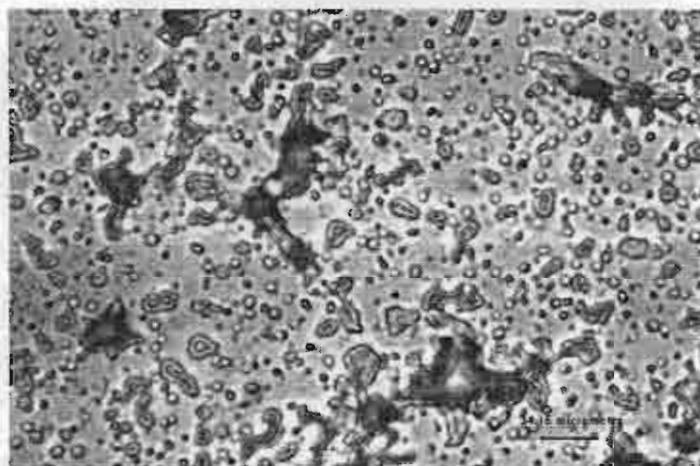
เมื่อปรับ AIBN มากขึ้นโมเลกุลพอลิสไตรีนมีโอกาสเกิดมากขึ้น แต่มีโมเลกุลสั้นลง ขนาดและการกระจายตัวก็ดีและทำให้เปลือกบางได้เช่นกัน จึงแสดงว่า admicellar polymerization ก่อให้เกิด



(A) 70-0.5



(B) 70-1

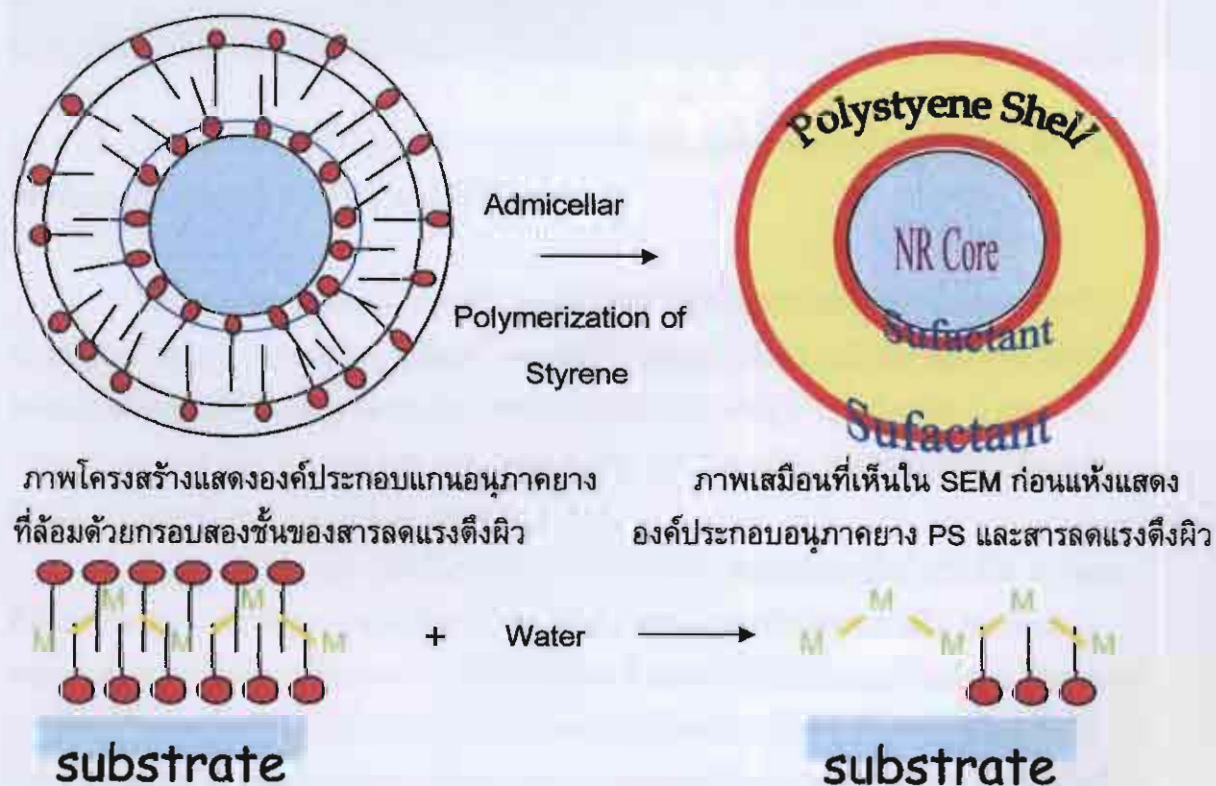


(C) 70-2

รูป 4.29 แผนภาพจากกล้องจุลทรรศน์แสดงอนุภาคยางหลังจากทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิสไตรีนที่ 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  $45^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำ ปริมาณพอลิสไตรีนที่ได้จึงไม่แตกต่างกันมาก

เมื่อเปลี่ยนไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น  $70^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิปกติที่ AIBN แตกตัวและว่องไวต่อปฏิกิริยา สไตรีนจึงทำปฏิกิริยาได้มาก พบว่าลักษณะอนุภาคยังคงคล้ายคลึงกันแต่มีเปลือกพอลิสไตรีนที่หนาและเห็นชัดกว่า คือที่สัดส่วน 1:1 จะเห็นเป็นอนุภาคแกน-เปลือกมีความหนามากขึ้น แต่ขนาดแกน-เปลือกมีความสม่ำเสมอ บางเม็ดก็มีขอบบางดูมีขนาดเล็ก บางเม็ดมีขอบหนาดูมีขนาดใหญ่ และเริ่มจับก้อนกันบ้าง ในกรณีสัดส่วน 1:2 เมื่อเพิ่มสารก่อปฏิกิริยามีผลให้ขอบมีความหนาต่าง ๆ กันมากขึ้น จับก้อนมากขึ้น 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 แสดงลักษณะอนุภาคยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน โดย Admicella polymerization

นอกจากนี้ยังได้ดำเนินการตรวจวิเคราะห์(เพื่อพิสูจน์การปรากฏของพอลิสไตรีน)ด้วย UV spectroscopy ไม่พบการดูดกลืนคลื่นแสง  $247\text{ nm}$  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 มัว และยังเป็นสารเนื้อเดียว สี มีความเสถียร) เมื่อเพิ่มปริมาณสไตรีนมากขึ้น (รูปซ้าย) จะเห็นปริมาณตะกอนขาวขุ่นของพอลิสไตรีนมาก แต่ตะกอนก็แขวนลอยในน้ำได้ดี



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

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

จากรูป 4.31 แสดงให้เห็นว่าจากยางพาราสีเหลืองและเม็ดพอลิสไตรีนสีขาว หากผสมกันและผสมกับในลอนที่ขาวขุ่นในปริมาณมากถึง 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 ทำให้ยางมีสีเหลืองเข้มขึ้น เมื่อกดอัดก็ให้แผ่นใส มีสีคล้ำกว่า

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

ผ่านการกดอัดจะได้แผ่นสี โดยมียปริมาณสไตรีนประมาณ 9.9 wt% โดยน้ำหนัก ส่วนใหญ่ 90 wt%คือยางพารา (เทียบกับยางพาราผสมไนล่อน รูป 4.31)



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



รูป 4.32 (แถบบน) ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน หลังอบแห้ง เตรียมที่ภาวะ [styrene] 50 mM โดย mole ratio ของ styrene:V50 = 1:1 5:1 และ 30:1 (แถวล่าง) หลังจากนำไปกดอัด

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสไตรีนเป็น 100 mM (18 wt% PS) ดังในรูป 4.33 ข้างบน เปลือกพอลิสไตรีนเริ่มมีสีขาวขึ้น โดยเฉพาะเมื่อสัดส่วนโมล styrene:V50 เพิ่มเมื่อน้อยกว่า 30:1 และเมื่อผ่านการกดอัดด้วยความร้อนก็สามารถไหลได้ดี แผ่นเป็นแผ่นที่มีสีขาวที่ขึ้นตามปริมาณสัดส่วนโมลของสไตรีนต่อ V50 เมื่อเพิ่มสไตรีนเป็น 560 mM (55 wt% PS) จะมีลักษณะเหมือนของแข็งมากกว่ายาง มเกล็ดของแข็งสีขาวเกาะอยู่ขอบนอก ซึ่งเมื่อผ่านการกดอัดก็งอเหินขาวสวยมีความเป็นเนื้อเดียวกันทั่วทั้งแผ่นสไตรีนสูงถึง 50 wt% (เทียบกับรูป 4.31 ก) การผ่านกระบวนการกดอัดความร้อนได้ง่ายนี้ทำให้ยางเปลี่ยนไปมาก กลายเป็นมีสมบัติพิเศษแบบ thermoplastic elastomer หรือเป็นพอลิสไตรีนที่มีความเหนียว อ่อนกว่าและมีสีขาวสม่ำเสมอ ซึ่งอาจเทียบได้กับ high impact polystyrene (HIPS) โดยไม่ต้องสังเคราะห์เป็น copolymer



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

เมื่อเปรียบเทียบการกระจายของเปลือกพอลิสไตรีนตามลำดับปริมาณสไตรีนเพิ่มขึ้น (50, 100, 140 และ 175 mM หรือ 9-28 wt% PS) โดยให้สัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 คงที่เป็น 2:1 ดังรูป 4.34 จะเห็นว่ายางมีสีขาวโดยจะเริ่มที่ขอบและมีปริมาณสไตรีนเป็น 100 mM การอัดด้วยความร้อนเป็นแผ่นก็มีความสม่ำเสมอและไม่แสดงการเสื่อมสภาพ โดยเฉพาะที่ 150 °C ถ้าเป็นยางธรรมชาติจะเสื่อมสภาพเร็วมีกลิ่นฉุน เหนียวและเปราะ แต่ผลที่ได้จากการ admicellar polymerization ไม่มีปัญหาเช่นนั้นและกลับตรงข้ามเป็นดีขึ้นเมื่อได้รับความร้อน แสดงว่ามีความเข้ากันได้จากกระบวนการที่กระทำไม่รุนแรงถึงระดับโมเลกุล (นาโนเทคโนโลยี)



(ก)



รูป 4.33 (ก) ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน หลังอบแห้ง เตรียมทภาวะ IstvreneI ต่างๆ โดย mole ratio ของ styrene:V50 = 2:1 (ข) แสดงตัวอย่าง Admicellar polymerization ที่อบแห้งหลังจากสังเคราะห์ได้ (บน) และที่ผ่านการกดอัดด้วยความร้อน (ล่าง) ที่ (ซ้าย) IstvreneI = 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

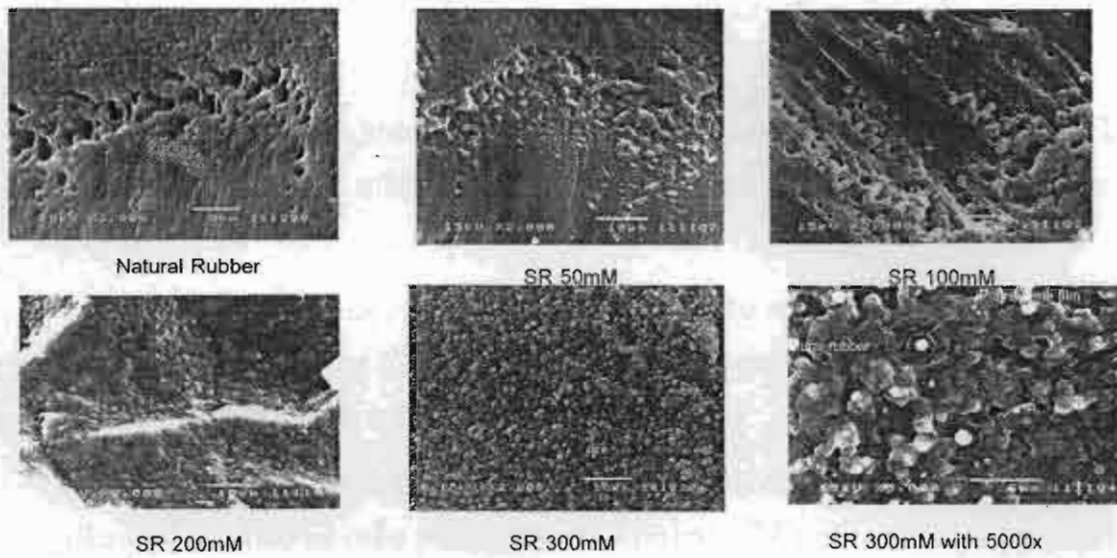
รูป 4.35 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยเติมสไตรีน 50 และ 300 mM โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ธรรมดา กำลังขยาย 800x



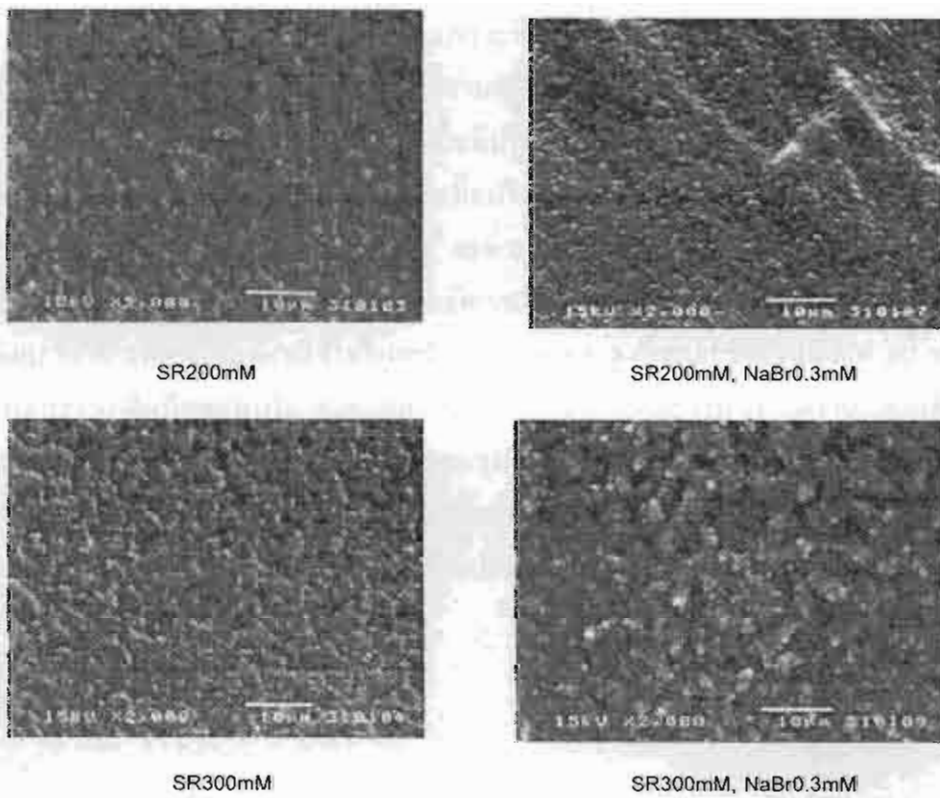
รูป 4.36 แสดงตัวอย่าง Admicellar polymerization ที่สัดส่วน [styrene]:[initiator] = 1:0.04

รูปออสัณฐานของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่วิเคราะห์ด้วย SEM โดยศึกษาผลกระทบของปริมาณสไตรีน เกลือ แสดงในรูป 4.37-4.38 เช่นเดียวกับกรณี SDS เมื่อปริมาณสไตรีนไม่มากนัก ภาพตัดขวางจะไม่แสดงการแยกเฟสให้เห็น เมื่อความเข้มข้นสไตรีนไม่น้อยกว่า 100 mM จะเริ่มเห็นเม็ดอนุภาคยางเกาะกลุ่มเรียงชิดยังไม่หลอมรวมเป็นเนื้อเดียวซึ่งมีลักษณะคล้ายรูปออสัณฐานของ Polystyrene-g-Polyisoprene<sup>7</sup> เมื่อมีเกลือจะเห็นอนุภาคชัดขึ้น ความหนาของเปลือกพอลิสไตรีนบนอนุภาคที่เห็นนี้มีค่า 300-500 nm

<sup>7</sup> 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 ของยางแกนเปลือกพอลิสดไร์นจากการสังเคราะห์ที่ภาวะ Styrene: V50 = 25:1 ที่ปริมาณสไร์นต่างๆ



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

## 4.6.2 การตรวจวิเคราะห์สมบัติของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจาก admicellar polymerization

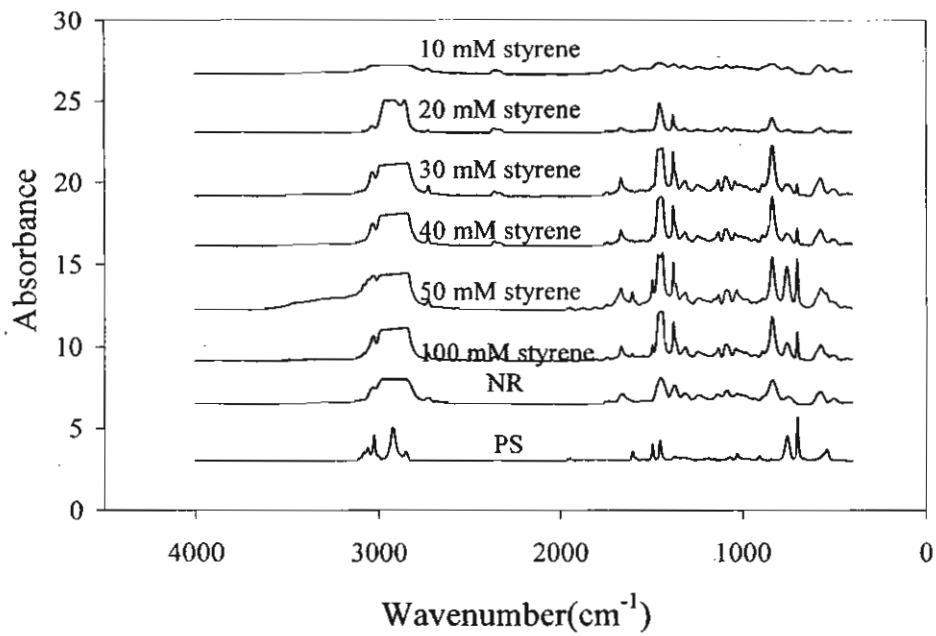
ตัวอย่างยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่จะศึกษาต่อไปในส่วนนี้ ได้แก่ตัวอย่างที่เตรียมจากสภาวะดังนี้

1. สภาวะต่าง [CTAB] 1,000  $\mu\text{M}$ , 2:1 Styrene: V50 molar ratio และปริมาณยาง 1g ในปริมาตรทั้งหมด 21 ml เกลือ [NaBr] 1 mM (เป็นภาวะที่ได้จากการศึกษาการดูดเกาะบนยาง 0.01 g)
2. สภาวะต่างใหม่ [CTAB] 2,800  $\mu\text{M}$ , 25:1 Styrene: V50 molar ratio และปริมาณยาง 4 g ในปริมาตรทั้งหมด 80 ml (เป็นภาวะที่ได้จากการศึกษาการดูดเกาะบนยาง 1 g แล้วเพิ่มปริมาณเป็น 4 เท่า) เกลือ [NaBr] 0.3 mM
3. สภาวะกรด [SDS] 24,000  $\mu\text{M}$ , 25:1 Styrene: V50 molar ratio และปริมาณยาง 4 g ในปริมาตรทั้งหมด 80 ml เกลือ [NaBr] 0.3 mM (เป็นภาวะที่ได้จากการศึกษาการดูดเกาะบนยาง 1 g แล้วเพิ่มปริมาณเป็น 4 เท่า)

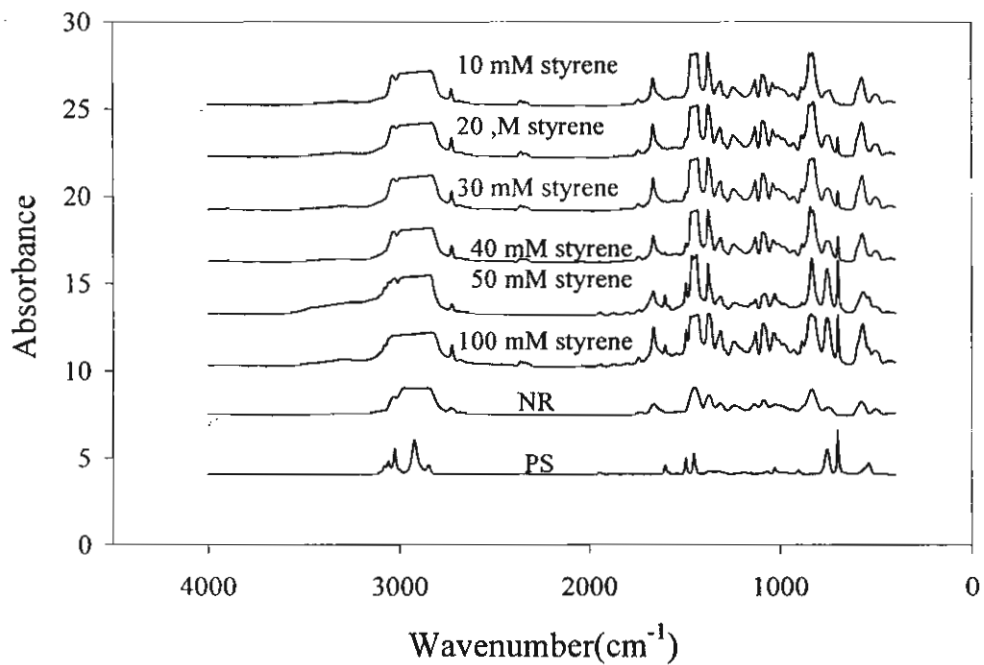
## 4.6.2.1 การวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างเคมีโดย FTIR

การปรากฏของพอลิสไตรีนในภาวะที่เป็นกรดโดย FTIR แสดงในรูป 4.28

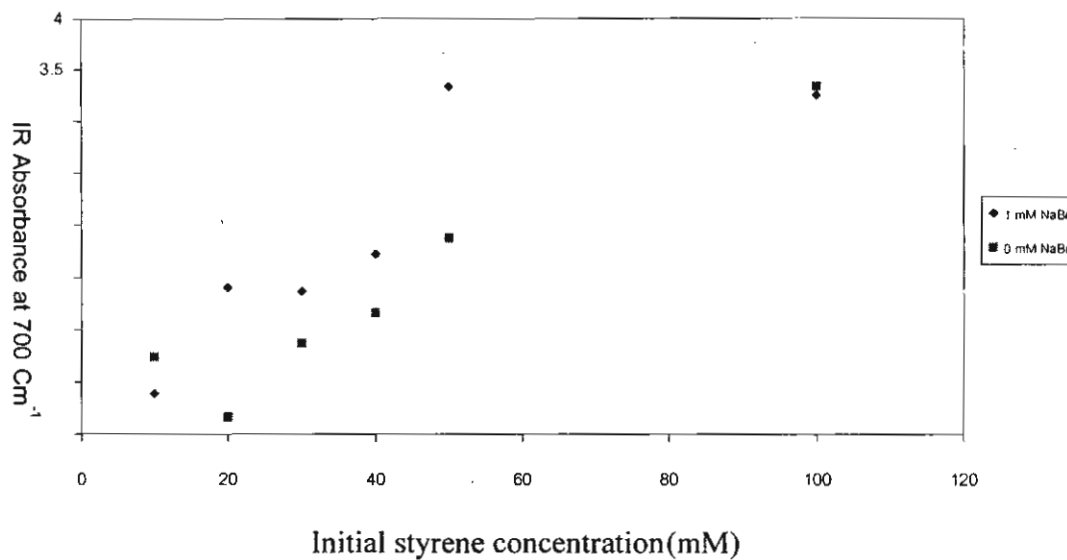
สำหรับภาวะต่าง การวิเคราะห์ด้วย IR ทำให้ทราบว่าชิ้นงานที่สังเคราะห์ได้มีพอลิสไตรีนเกิดขึ้นแน่นอนเช่นกันดังแสดงผลในรูป 4.39 -4.40 เมื่อมีปริมาณสไตรีนตั้งแต่ 10-100 mM พอลิสไตรีนมีพิกที่เด่นอยู่ ซึ่งพิกเหล่านี้จะเห็นได้ชัดขึ้นเมื่อปริมาณสไตรีนเพิ่มมากขึ้น จะเห็นว่าที่ 10 mM พิกพอลิสไตรีนที่ 700, 1495, 1454  $\text{cm}^{-1}$  จะต่ำมาก และพิก 3 อันติดกันซึ่งเป็น overtone ของวงเบนซีนในย่าน 1800-2000  $\text{cm}^{-1}$  จะเริ่มชัดเจนที่ 50 mM ในกรณีที่ไม่ได้เติมเกลือ ส่วนในกรณีที่เติมเกลือพิกเหล่านี้ของพอลิสไตรีนจะมี absorbance สูงขึ้นและชัดเจนตั้งแต่ 20 mM แสดงให้ทราบว่าเกลือมีผลต่อปริมาณพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้อย่างมาก แม้ว่าจะเติมเพียง 1 mM เท่านั้น ซึ่งอธิบายได้ว่าเกลือช่วยให้สารลดแรงตึงผิวเข้ายึดเกาะบนผิวอนุภาคได้มากขึ้น ส่งผลให้สไตรีนสามารถเข้ามาละลายในชั้นสารลดแรงตึงผิวได้มากขึ้นการสังเคราะห์จึงเกิดได้ดีกว่า รูป 4.41 แสดงความสัมพันธ์การดูดกลืนคลื่นที่ 700  $\text{cm}^{-1}$  กับปริมาณสไตรีนเมื่อมีและไม่มีเกลือ



รูป 4.39 FT-IR spectra of PS, NR และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่ปริมาณสไตรีนต่างๆ (styrene:V50 = 2:1 by mole และ [CTAB] 1,000  $\mu\text{M}$  ปริมาณยาง 1 g ปริมาตรรวม 21 ml)



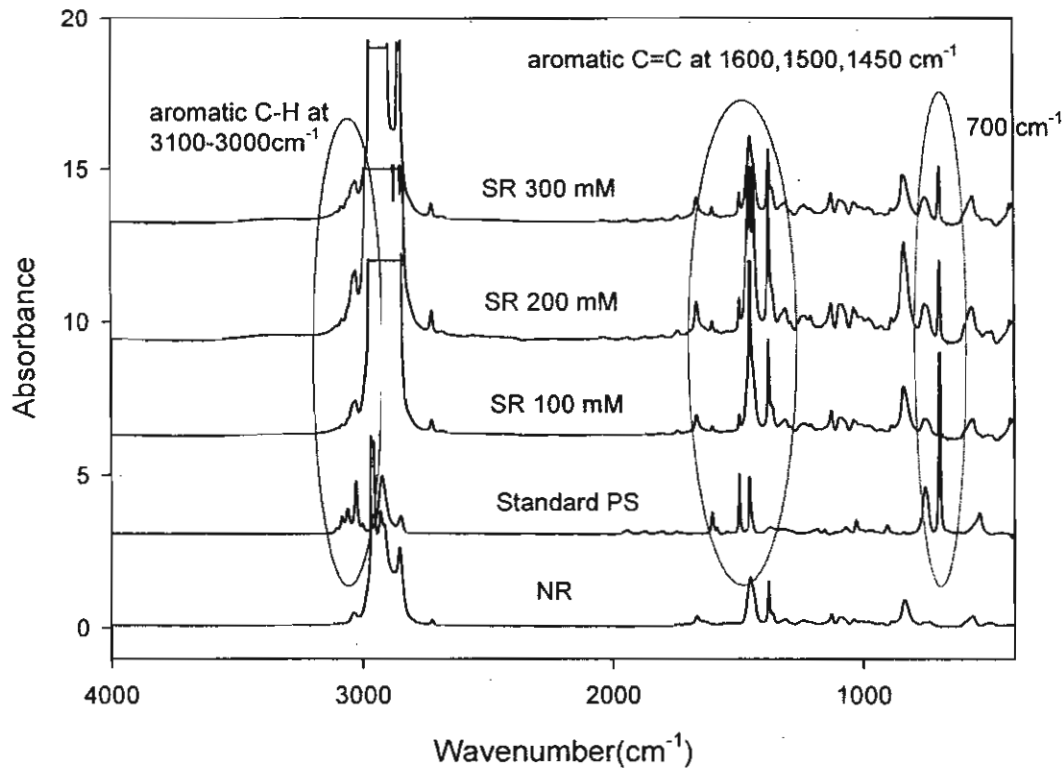
รูป 4.40 FTIR spectra ของ PS, NR และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน ที่ปริมาณสไตรีนต่างๆและเตรียมเมื่อมีเกลือ [NaBr] 1 mM (styrene:V50 = 2:1 by mole และ [CTAB] 1,000  $\mu\text{M}$  ปริมาณยาง 1 g ปริมาตรรวม 21 ml)



รูป 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง IR absorbance ของพอลิสไตรีนที่  $700 \text{ cm}^{-1}$  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



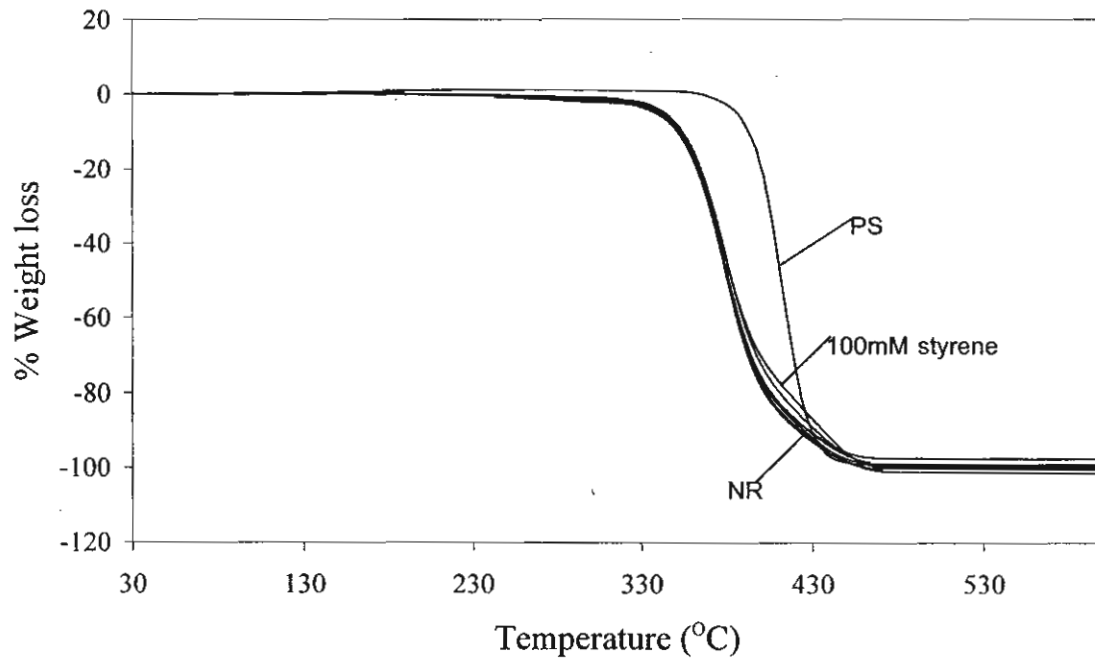
รูป 4.42 FTIR spectra ของ NR, PS และยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นเตรียมที่ styrene:V50 25:1 และ [CTAB] 2,800  $\mu\text{M}$  ปริมาณยาง 4 g ปริมาตรรวม 80 ml

#### 4.6.2.2 การวิเคราะห์สมบัติทนความร้อนโดย Thermogravimetry

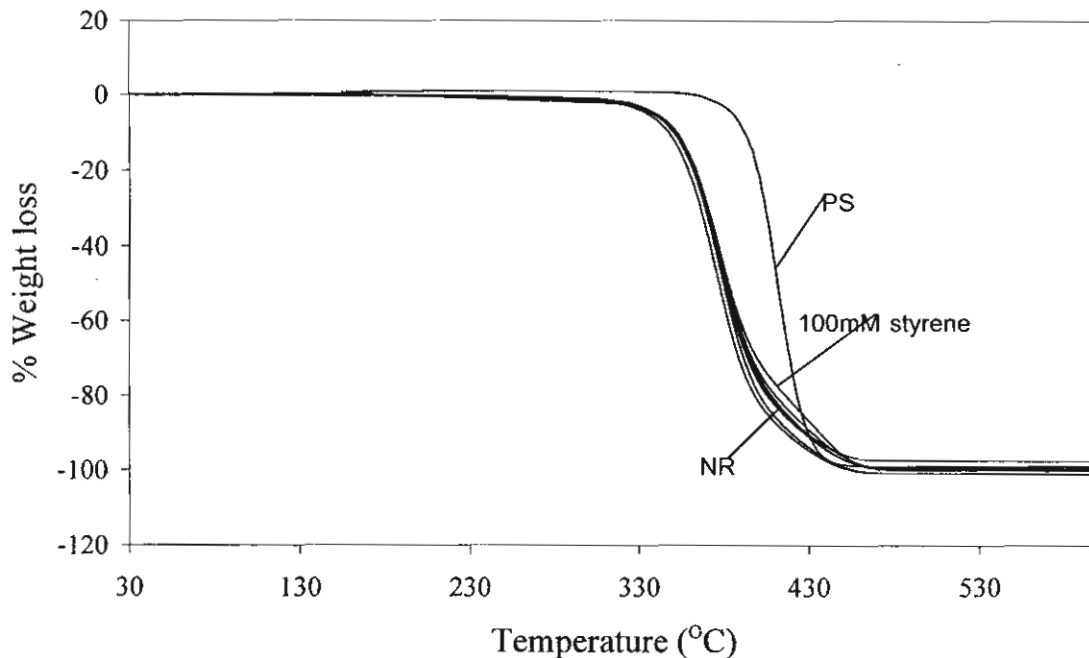
การวิเคราะห์สมบัติทนความร้อนได้ทดสอบกับยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นที่เตรียมจากภาวะต่างในรูป 4.43-4.44 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไม่มีมวลสารเปลี่ยนโดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 150 °C ซึ่งเป็นจุดเดือดของสไตรีน (145 °C) ทำให้ทราบว่าตัวอย่างแห้งสนิทและปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ มอนอเมอร์ไม่มีเหลือ อุณหภูมิการแตกตัว (decomposition temperature) เริ่มต้นของยางพาราจะถึงเร็วกว่าพอลิสดิเร็น สำหรับค่าเฉลี่ยของอุณหภูมิการแตกตัวของยางพารา(จาก DTGA) คือ 380 °C และพอลิสดิเร็น 420 °C

สำหรับยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นที่เตรียมจากภาวะต่าง และภาวะต่างใหม่ จะมีอุณหภูมิแตกตัวเริ่มต้นพอๆกับยางแต่เมื่อสลายตัวแล้วลักษณะกราฟการสลายตัวช่วงท้ายจะเลื่อนไปทางซ้ายแสดงว่ายังทนความร้อนได้อีกในขณะที่ยางเสื่อมสลายไปหมดแล้ว มวลในส่วนที่ทนความร้อนเพิ่มเติมนี้ก็จะไม่มากนักคือต่ำกว่า 20 wt% เท่าๆกับปริมาณสไตรีนที่เดิมลงไป ส่วนพอลิ สไตรีนที่สังเคราะห์ได้จะมีแผนภูมิเลื่อนไปทนความร้อนได้สูงขึ้นตามปริมาณพอลิสดิเร็นที่เดิมลงไป ที่อุณหภูมิมากกว่า 430 °C ยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็น 50 และ 100 mM

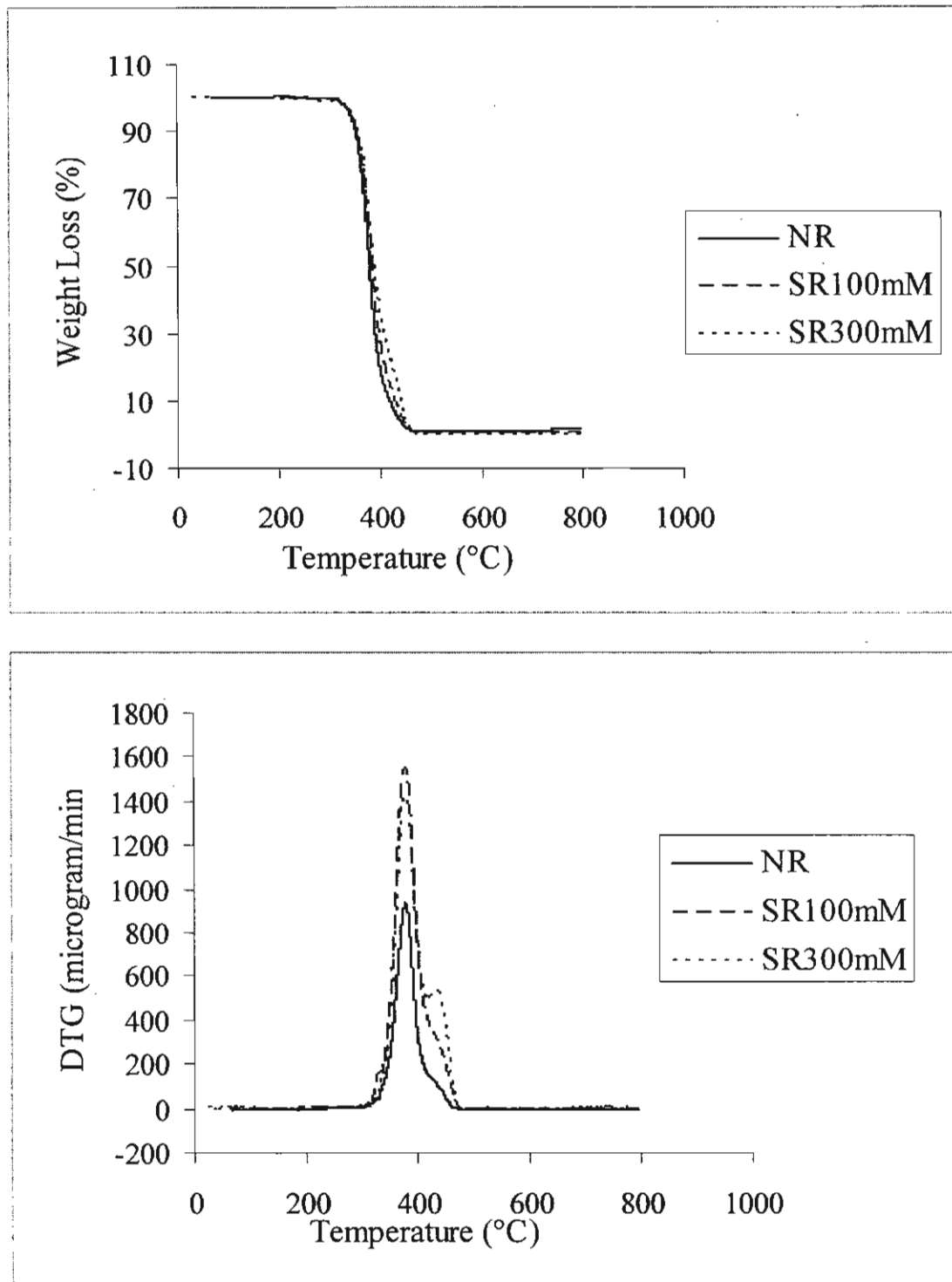
แสดงการทนความร้อนโดยมีมวลสูงกว่าทั้งยางพาราและพอลิไธรีน รูป 4.44 พบว่าการเติมเกลือช่วยให้ยางแกนเปลือกพอลิไธรีนเลื่อนไปสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่ายางธรรมชาติ และยางแกนเปลือกพอลิไธรีนที่ทุกความเข้มข้นของสไตรีนแสดงคงทนความร้อนได้ดีกว่าทั้งยางและพอลิไธรีนที่อุณหภูมิสูงกว่า 430 °C



รูป 4.43 แผนภูมิสมบัติทางความร้อนจาก TGA ของพอลิไธรีน ยางพาราและสารสังเคราะห์ PS บนอนุภาคยางที่ความเข้มข้นต่างๆของพอลิไธรีน

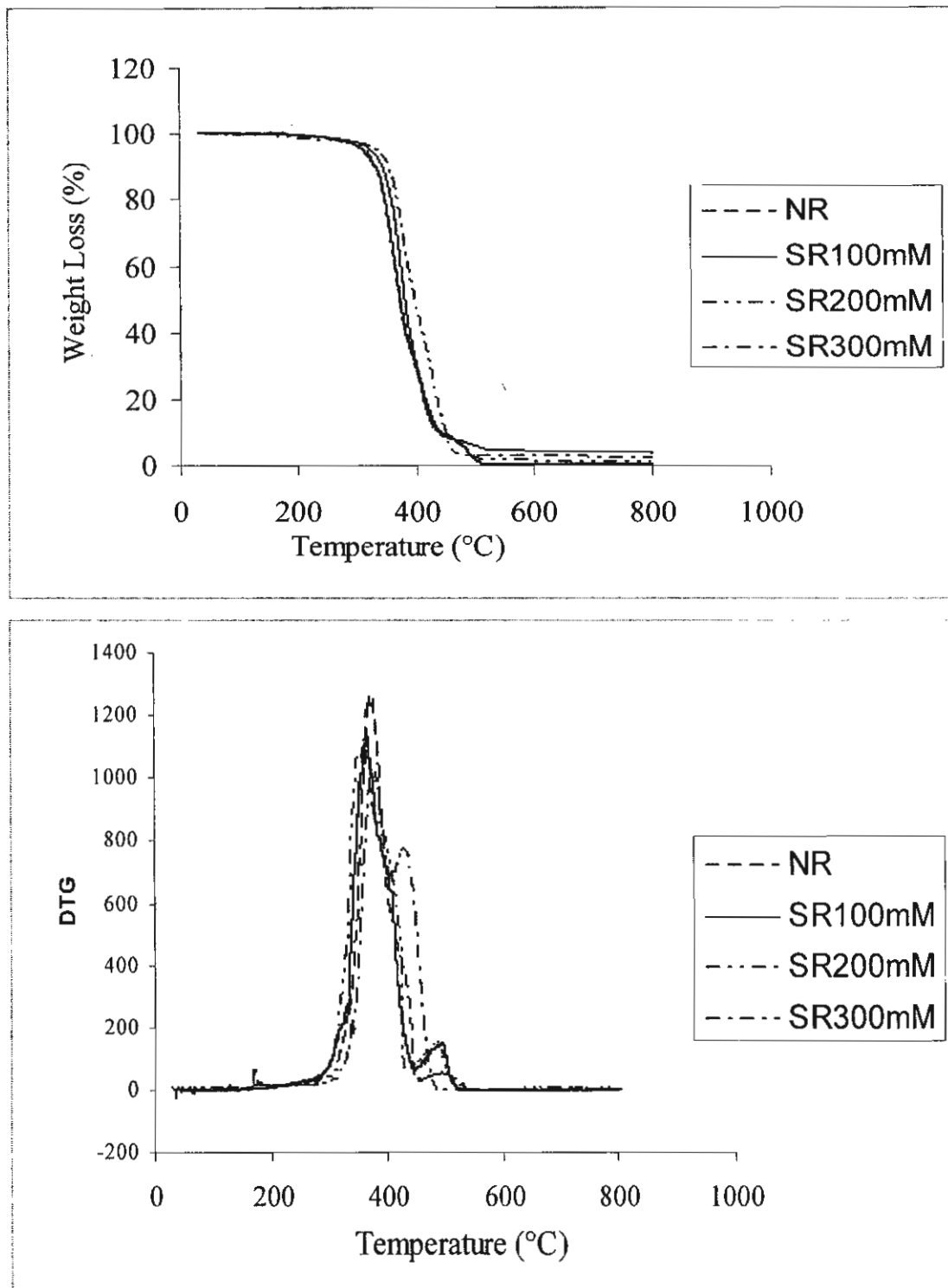


รูป 4.44 แผนภูมิสมบัติทางความร้อนจาก TGA ของพอลิไธรีน ยางพาราและสารสังเคราะห์ PS บนอนุภาคยางที่ความเข้มข้นต่างๆของพอลิไธรีน เมื่อมีเกลือ 1 mM NaBr



รูป 4.45 แผนภูมิ TGA และ DTGA ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนเตรียมโดยสภาวะต่างใหม่

ผลของ DTG ชัดเจนว่าเมื่อมีปริมาณสไตรีนมากขึ้น ความสูงของ peak ณ อุณหภูมิแตกตัวของสไตรีนก็เพิ่มขึ้น สำหรับยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่เตรียมโดยภาวะกรด มีอุณหภูมิแตกตัวเริ่มต้นสูงกว่ายางพาราอย่างชัดเจนและทนได้ดีขึ้นตามปริมาณสไตรีนที่เพิ่มขึ้น

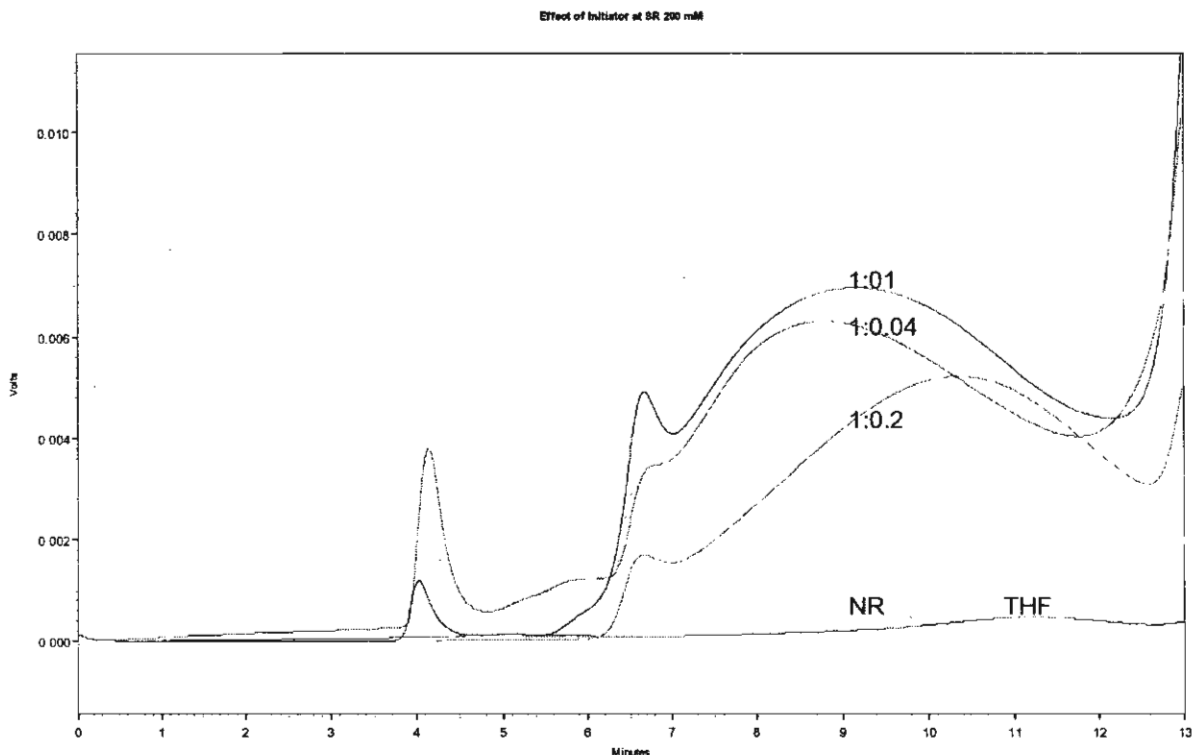


รูป 4.46 แผนภูมิ TGA และ DTGA ของยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นเตรียมโดยสภาวะกรด

ผลการทดสอบวิเคราะห์ทางความร้อนยืนยันว่าการสังเคราะห์พอลิสดิเร็นโดย admicellar polymerization เกิดขึ้น ทั้งในภาวะกรดและด่าง 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 ยกเว้นในกรณีเติมเกลือและใช้สารก่อปฏิกิริยาเป็นพวกเปอร์ซัลเฟต รูป 4.46 และตาราง 4.7 แสดงผลของมวลโมเลกุลที่วิเคราะห์ได้ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน ภาวะต่างใหม่

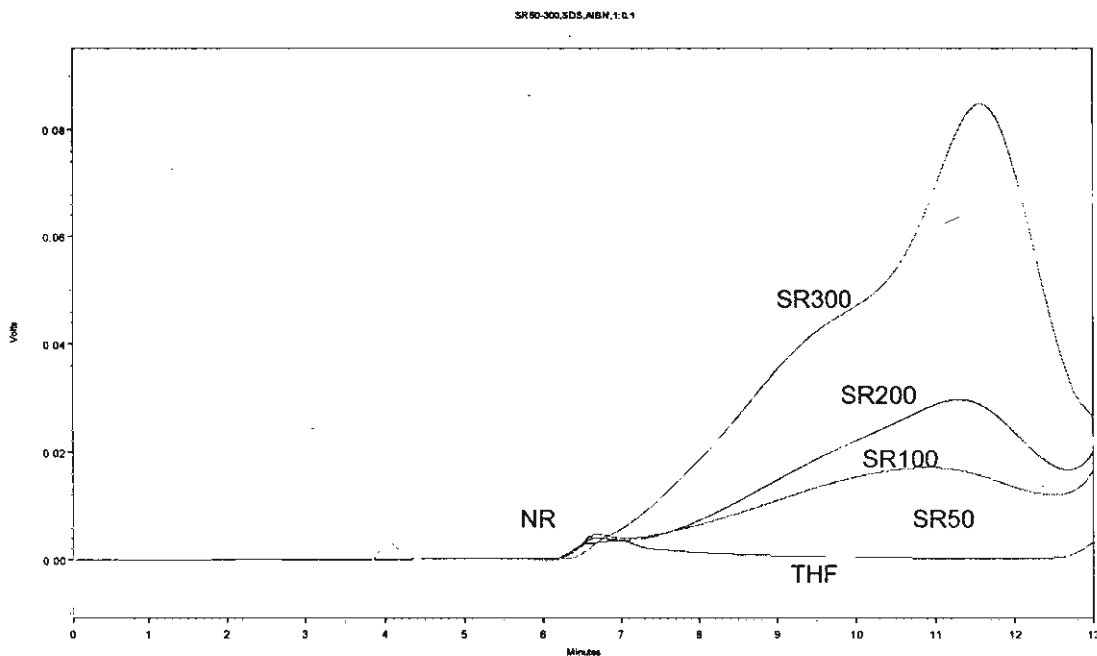


รูป 4.46 ผลวิเคราะห์ GPC ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน(ภาวะต่าง)ที่สัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 ต่างๆ

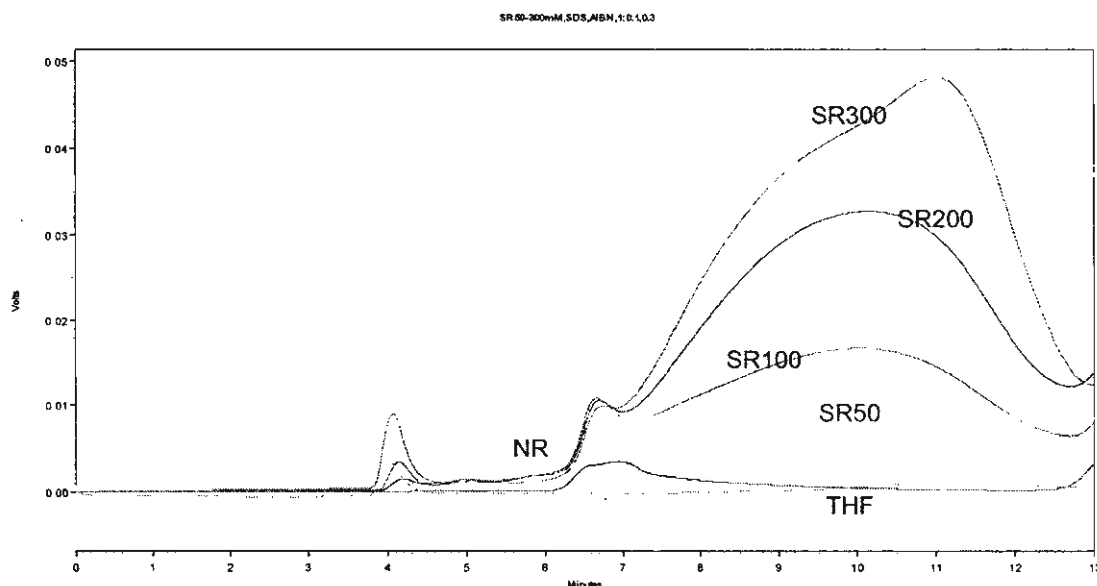
ตาราง 4.7 ผลกระทบของสัดส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ V50 และความเข้มข้นของสไตรีนต่อมวลโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนในภาวะต่างใหม่

| สัดส่วนโดยโมล<br>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          |

จะเห็นว่าการสังเคราะห์ในรอบสองชั้นจะได้พอลิไธรีนที่มีมวลโมเลกุลสูงพอสมควร เทียบได้กับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ คือได้พอลิไธรีนที่มีมวลโมเลกุลประมาณ 160,000-300,000 กว่าๆ ตัวก่อนปฏิกิริยาถ้าใส่มากก็จะได้มวลโมเลกุลต่ำลง รูป 4.47-4.48 พบว่ามวลโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิไธรีนที่เตรียมในภาวะกรด จะมีการกระจายขนาดกว้างกว่าภาวะด่างใหม่ เมื่อมีสไตรีนมากก็มีแนวโน้มจะเกิดการกระจายขนาด bimodal คือมี Shoulder ของมวลโมเลกุลสูงปรากฏพร้อมกับมวลโมเลกุลต่ำ มวลโมเลกุลของภาวะกรดน้อยกว่าด่าง



รูป 4.47 แผนภูมิการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิไธรีนเตรียมในภาวะกรด



รูป 4.48 แผนภูมิการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางแกนเปลือกพอลิไธรีนเตรียมในภาวะกรด และ [NaBr] 0.3 mM

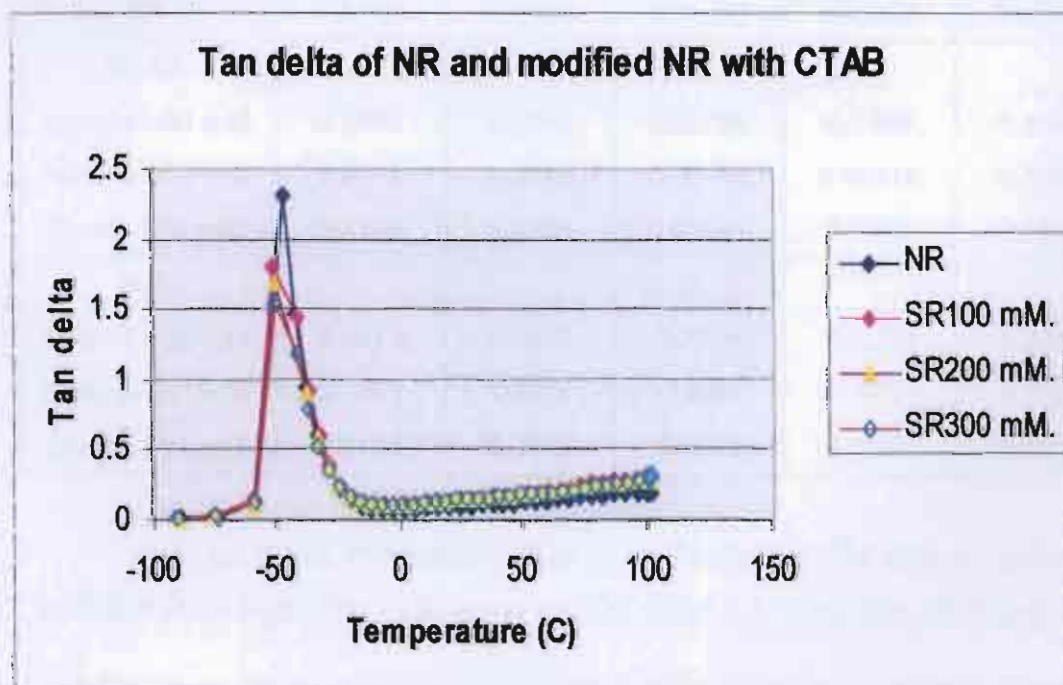
ภาวะการสังเคราะห์ที่มีเกลือทำให้การกระจายตัวดีมีปริมาณมวลโมเลกุลขนาดใหญ่มากขึ้น นอกจากนี้จะเห็นว่าทุกตัวอย่างจะได้เนื้อยางออกมา ณ ตำแหน่ง retention time เดิม แสดงว่าการสังเคราะห์ admicellar ไม่มีผลกระทบต่อแกนที่เป็นอนุภาคยาง จะมีผลกระทบโดยตรงต่อคุณภาพของพอลิไสไตรีน ตาราง 4.8 รวมผลกระทบจากปัจจัยด้านปริมาณสไตรีน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

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

| Styrene monomer (mM) | Mole Ratio Styrene:V50<br>1:0.1 |       | Mole Ratio Styrene:V50<br>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 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลความร้อนก่อนและหลังปฏิกิริยา (Aging)

การศึกษาสมบัติเชิงกลความร้อนแสดงผลทดสอบของยางพาราเทียบกับยางแกนเปลือกพอลิไสไตรีนเตรียมจากภาวะต่างใหม่ tan delta ซึ่งบอกถึงการเคลื่อนไหว อิสระของโมเลกุลแสดงในรูป 4.49



รูป 4.49 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan  $\delta$  ของยางแกนเปลือกพอลิไสไตรีนภาวะต่างใหม่

จะเห็นว่ายางธรรมชาติมี  $\tan \delta$  หรือโอกาสสูญเสียพลังงานมากที่สุด รองมาก็เป็นยาง แกนเปลือกพอลิสไตรีนที่มีสไตรีน 100 mM และยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนที่มีสไตรีน 200-300 mM ตามลำดับ ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจึงมีความยืดหยุ่นที่ดี จากการทดสอบ ณ อุณหภูมิห้อง เมื่อเพิ่มปริมาณสไตรีนค่า storage modulus ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น พบว่าการสังเคราะห์ภาวะกรดแม้จะมีมวลโมเลกุลน้อยกว่าภาวะต่างใหม่ แต่ก็ มี 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) ซึ่งชี้ให้เห็นว่ายาง ธรรมชาติและพอลิสไตรีนเข้ากันได้ดีมาก ๆ โดยไม่ต้องใช้สารช่วยผสมหรือสารช่วยประสานแต่อย่างใด ทั้งๆที่มีพอลิสไตรีนมวลโมเลกุลสูงอยู่กว่า 20 wt%

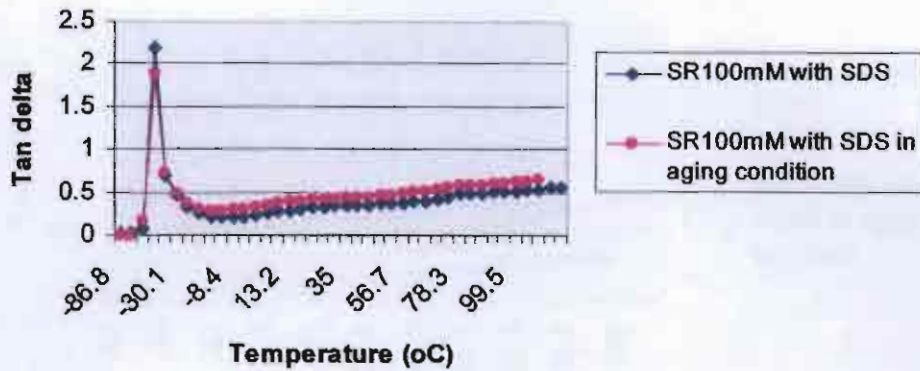
การบ่มแรงสำหรับยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจึงเหมือนเป็นการ annealing เพื่อให้มี โครงสร้างสมบูรณ์ขึ้นมากกว่าจะเป็นการทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ

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

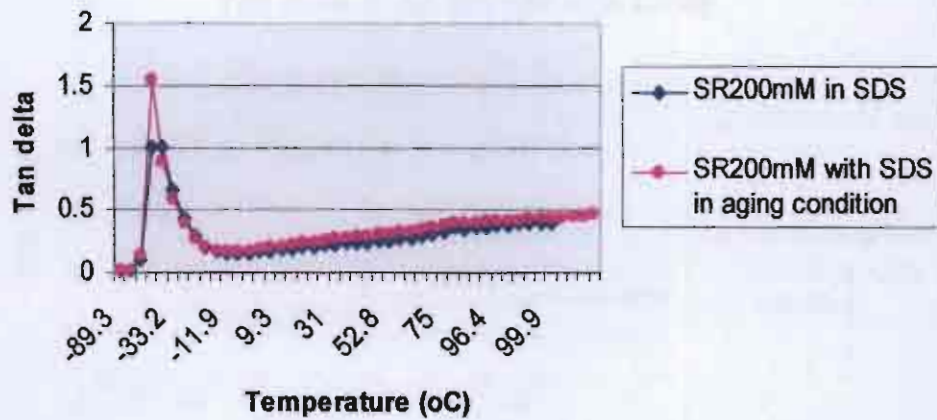
| ตัวอย่าง       | Storage Modulus E', MPa |        | Loss Modulus E'', MPa |         | Tan $\delta$ E''/E' |        |
|----------------|-------------------------|--------|-----------------------|---------|---------------------|--------|
|                | No Aging                | Aging  | No Aging              | Aging   | No Aging            | Aging  |
| <b>NR</b>      | 0.5499                  | 0.1829 | 0.05715               | 0.02578 | 0.1039              | 0.1409 |
| <b>CTAB</b>    |                         |        |                       |         |                     |        |
| 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 |
| <b>SDS</b>     |                         |        |                       |         |                     |        |
| 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

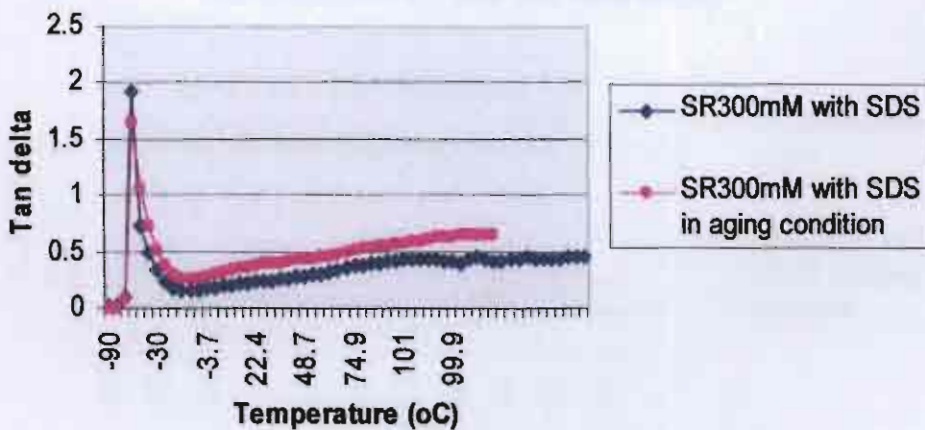
**Tan delta of SR 100mM with SDS**



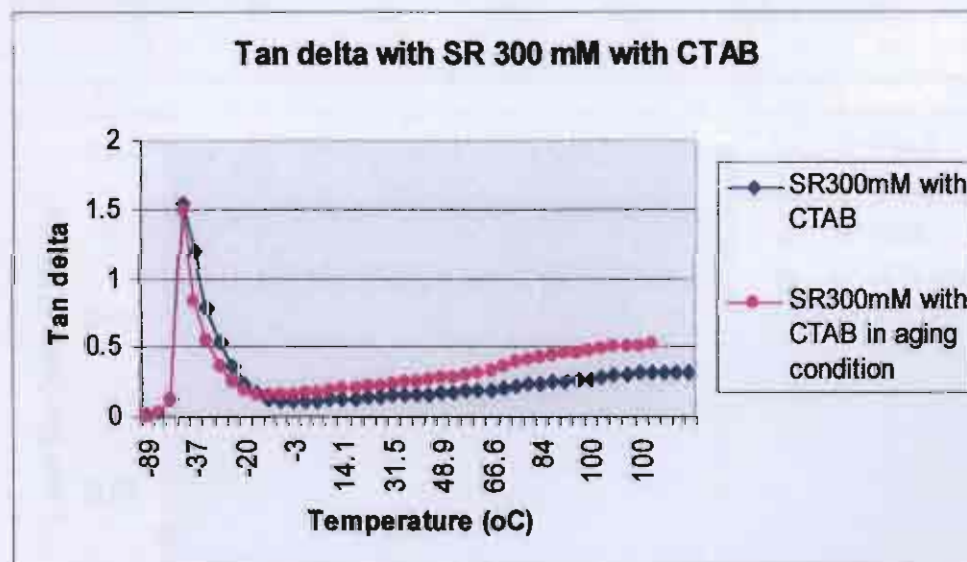
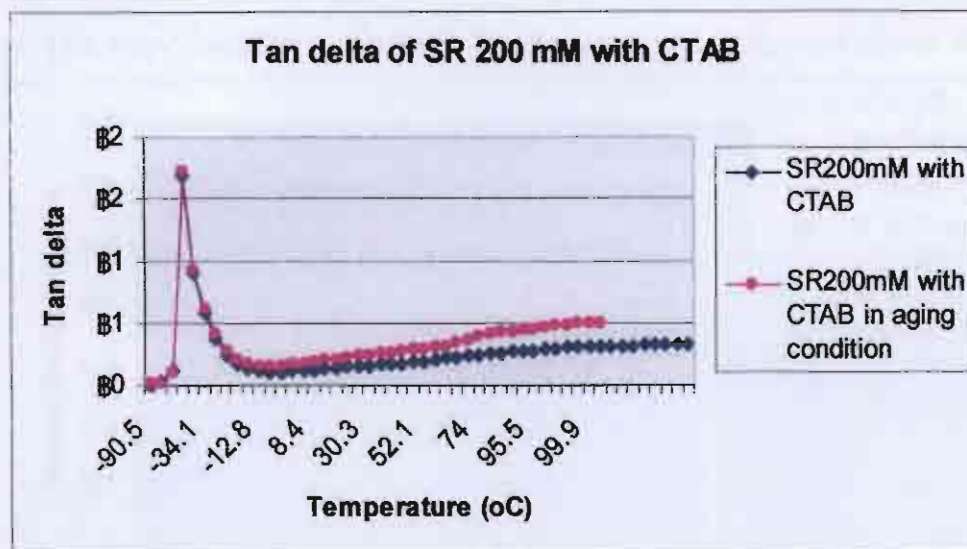
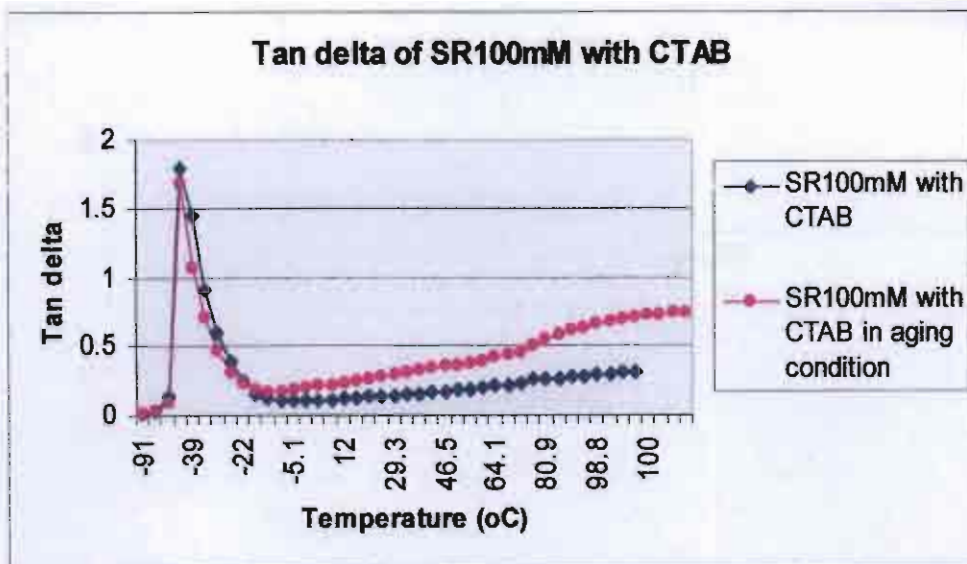
**Tan delta in SDS**



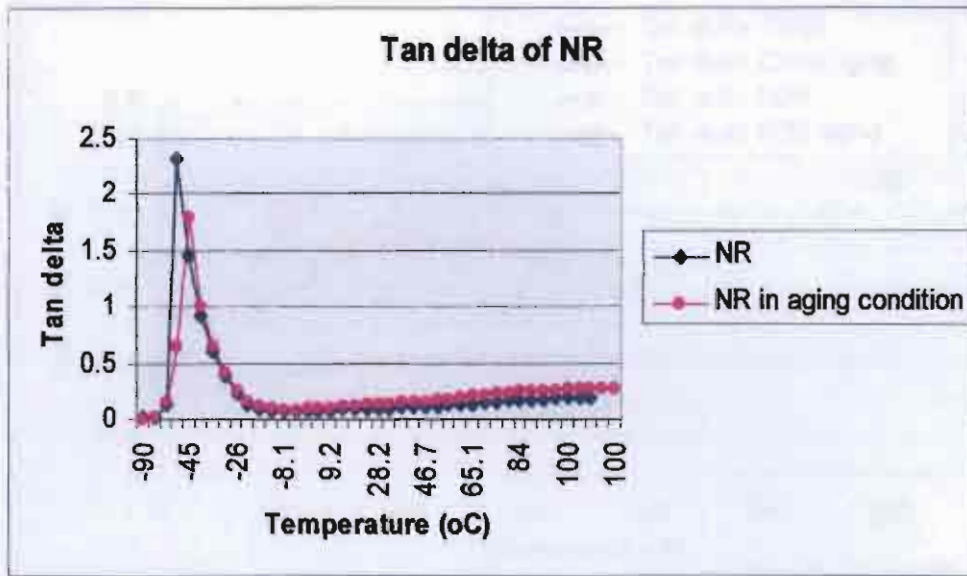
**Tan delta of SR 300 mM with SDS**



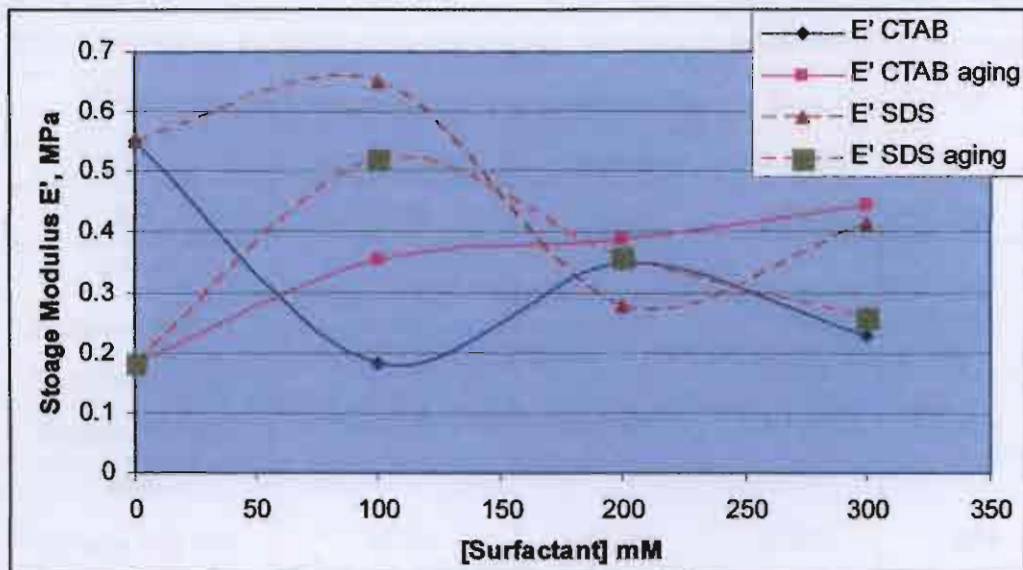
รูป 4.50 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan  $\delta$  ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนภาวะกรดก่อน และหลังปฏิกิริยา 100 °C 24 ชม



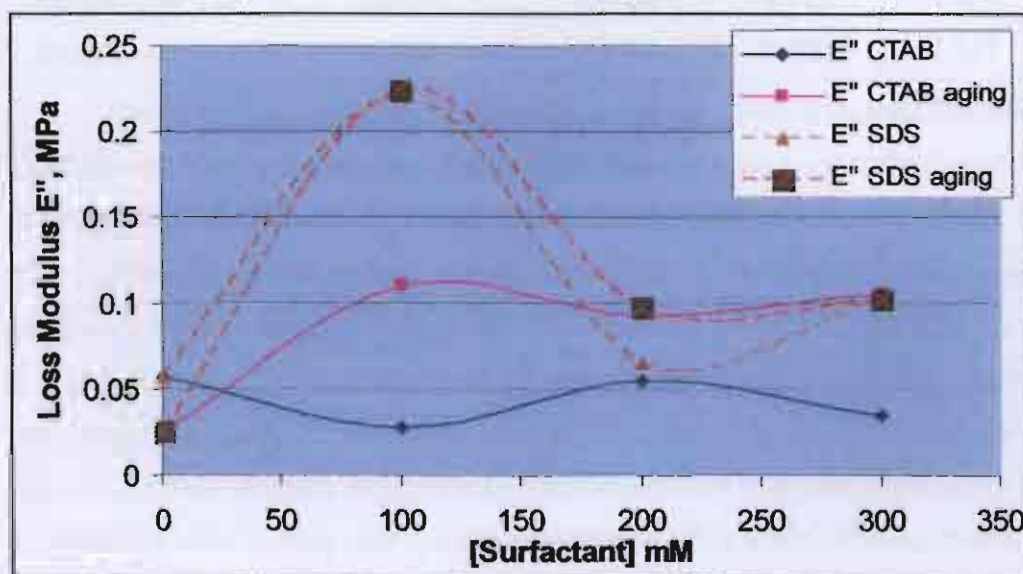
รูป 4.51 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan  $\delta$  ของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนภาวะต่างใหม่ ก่อนและหลังปฏิกิริยา 100 °C 24 ชม



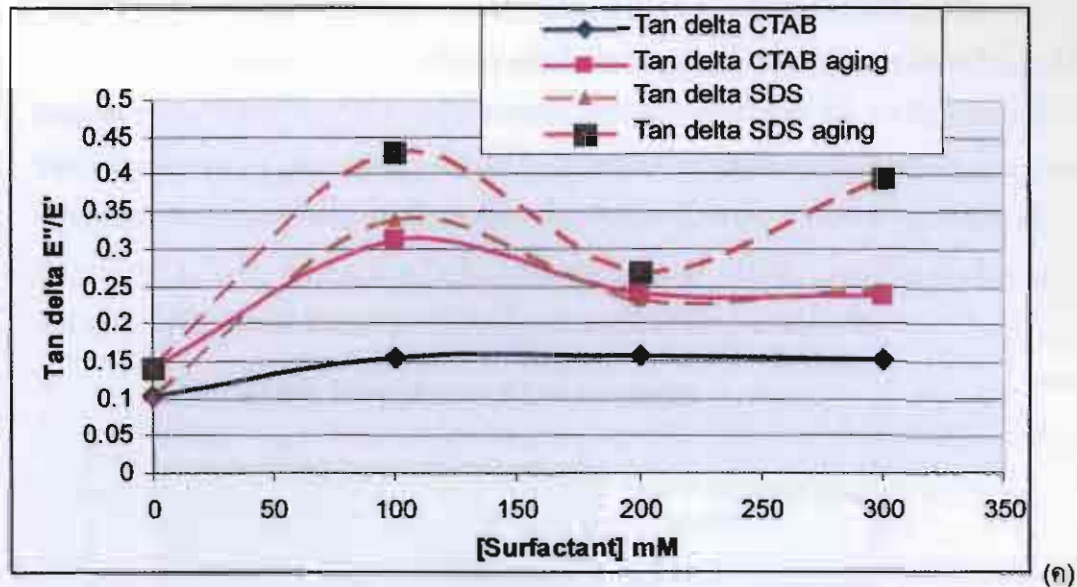
รูป 4.52 อุณหภูมิและปริมาณสไตรีนต่อ Tan  $\delta$  ของยางธรรมชาติและหลังป้อนแรง 100 °C 24 ชม.



(ก)



(ข)



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

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

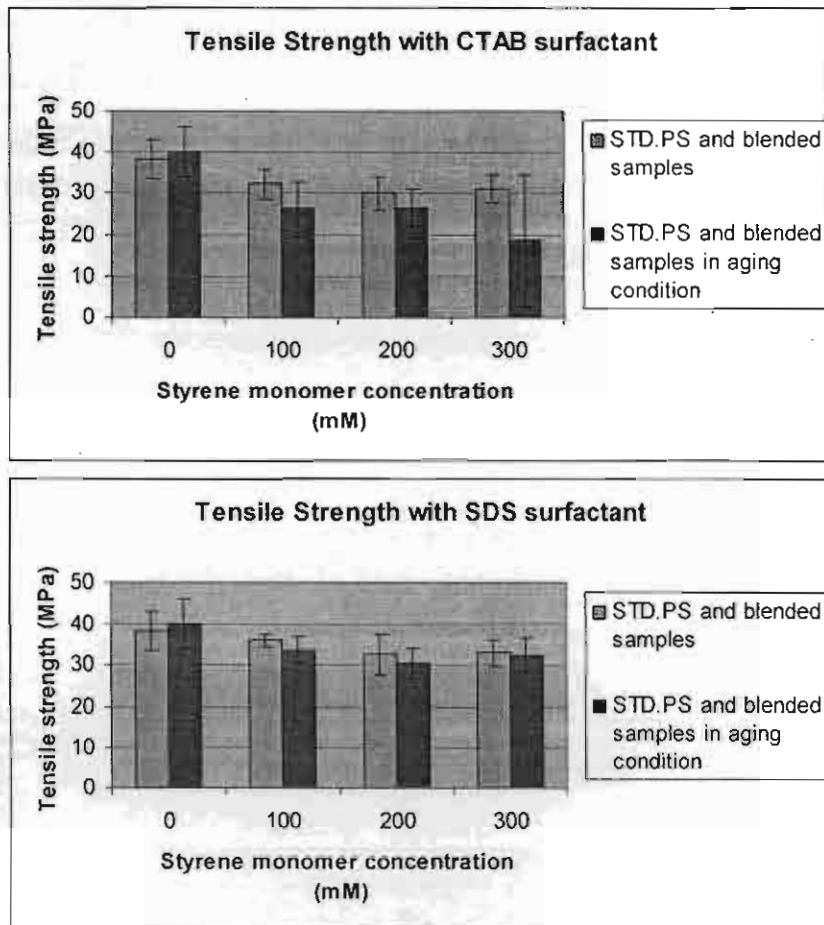
| ตัวอย่าง       | Glass transition temperature, °C |        | Max. Tan $\delta$ E''/E' |       |
|----------------|----------------------------------|--------|--------------------------|-------|
|                | No Aging                         | Aging  | No Aging                 | Aging |
| <b>NR</b>      | -47.40                           | -44.50 | 2.317                    | 1.795 |
| <b>CTAB</b>    |                                  |        |                          |       |
| 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 |
| <b>SDS</b>     |                                  |        |                          |       |
| 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  $\tan \delta$  ของยางแกนเปลือกพอลิไสไตรน์ 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 เปลือกพอลิไสไตรน์ก็มี easy melt processability ทนความร้อน แม้มีสไตรีนน้อยเช่นกัน

#### 4.6.2.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลเมื่อทดลองผสมกับพอลิสไตรีน

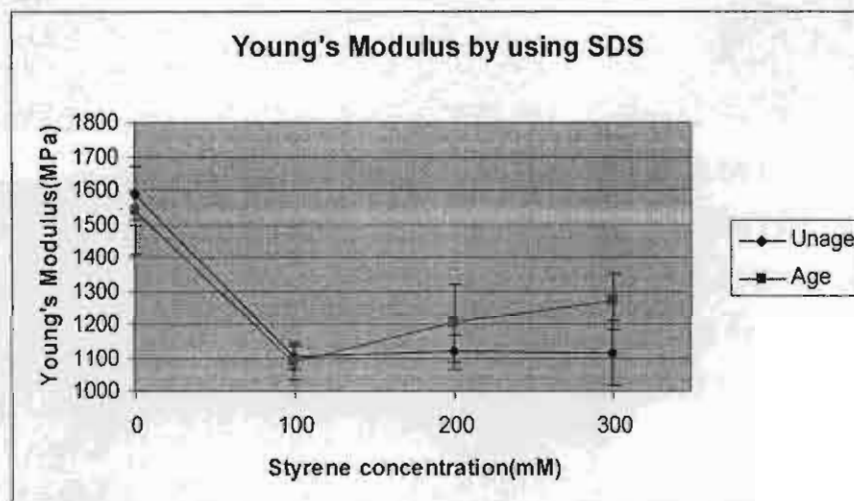
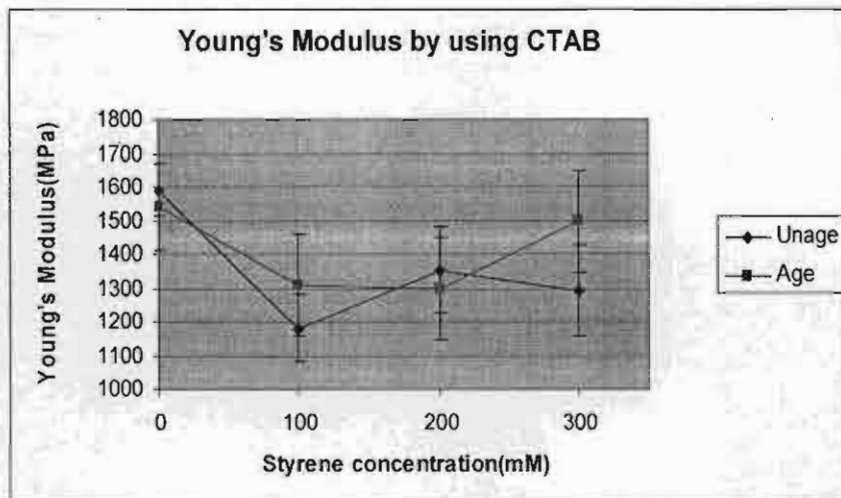
เมื่อนำยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนผสมกับเม็ดพลาสติกพอลิสไตรีนโดยใช้ internal mixer ที่สัดส่วนยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนต่อพอลิสไตรีน คือ 10:90 wt% แล้วนำไปกดอัดด้วยความร้อน และทดสอบ tensile พบว่าพอลิสไตรีนมีค่าความแข็งแรงดึงประมาณ 38 MPa เมื่อผ่านการบ่มแรงความแข็งแรงดึงเฉลี่ยเพิ่มเล็กน้อยเป็น 40 MPa (รูป 4.54)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



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

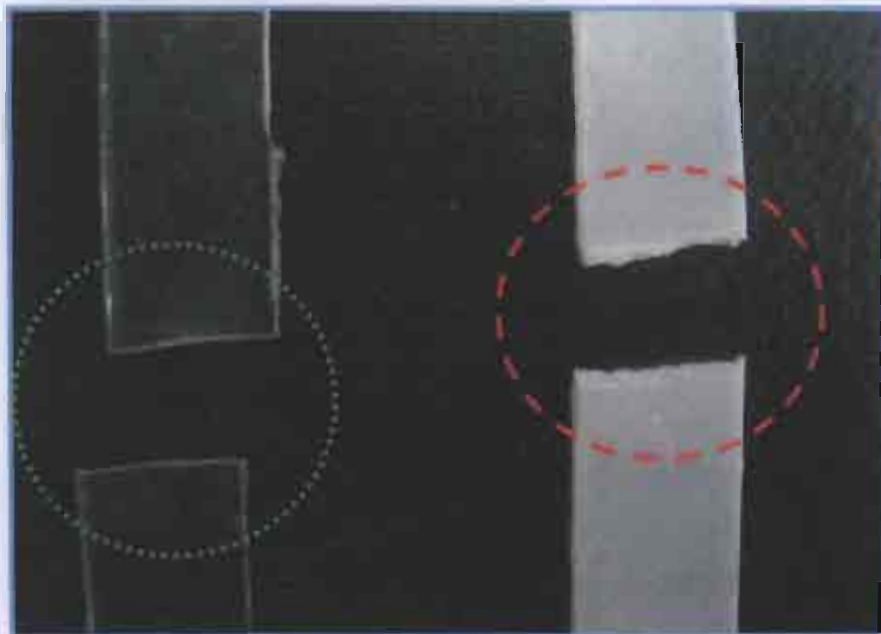
เมื่อทดสอบ 10:90 ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน:พอลิสไตรีน พบว่า ความแข็งแรงดึงต่ำกว่าของพอลิสไตรีนทั้งก่อน (30-36 MPa) และหลังบ่มแรง (19-34 MPa) เพราะยางมีความแข็งแรงต่ำกว่า เมื่อมีพอลิสไตรีนในยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมากขึ้น ความแข็งแรงดึงมีแนวโน้มลดลงบ้าง เพราะแม้จะมีสไตรีนมากขึ้นแต่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสไตรีนไม่เพิ่มมากนักแต่มีจำนวนโมเลกุลมากขึ้น(รูป 4.47-4.48) จึงช่วยถ่วงดุลย์รักษาความแข็งแรงดึงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก 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 จึงเห็นว่าการบ่มแรงมีผลกระทบน้อยต่อพอลิสไตรีน 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 Crazing และการยืดขาดที่ทิ้งรอยยืดก่อนขาด (plastic deformation) ไปด้วย แสดงถึงกลไกการนำพลังงานไปใช้เพื่อต้านการขาด ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่พบในชิ้นงานที่ทนแรงกระแทกสูง(เปรียบเทียบกับบั้งขาวบริเวณรอยแตกของพลาสติกทนแรงกระแทกสูงที่มียางพาราผสมอยู่ในรูป 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” มีดังนี้<sup>7</sup>

**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 มีความแข็งแรงดึง ณ จุดคราก (at yield) 28.4 MPa มี Flexural Modulus 2.24 GPa มี Izod Impact 2.14 J/cm เมื่อเทียบกับสมบัติทางกลของพอลิสไตรีนที่ผสมยางแทนเปลือกพอลิสไตรีน 10 wt% พบว่ามีสมบัติพอจะเทียบเคียงกันได้ คือความแข็งแรงดึงจนขาดกับความแข็งแรงดึง ณ จุดครากของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วน Young's Modulus กับ Flexural Modulus ใช้การทดสอบคนละแบบกัน แต่ผลที่ได้ก็อยู่ในช่วง GPa เช่นกัน และสมบัติทนแรงกระแทกแบบ Izod ก็น่าจะให้ค่าสูงเพราะมีทั้ง Craze และ Plastic Deformation เกิดขึ้นที่เป็นกลไกสำหรับ Energy Dissipation ที่สำคัญ ดังนั้นการนำยางแทนเปลือกพอลิสไตรีนไปผสมกับพอลิสไตรีนเพื่อพัฒนาเป็น HIPS ก็มีความเป็นไปได้สูง โดยการปรับสัดส่วนผสมระหว่างพอลิสไตรีนกับยางแทนเปลือกพอลิสไตรีนให้เหมาะสม

<sup>7</sup> MatWeb Material Property data, <http://www.mymatweb.com/index.asp>

## บทที่ 5

### สรุป

Admicellar polymerization ในงานวิจัยนี้นำไปสู่นวัตกรรมการสังเคราะห์พอลิเมอร์เปลือกกลบนแกนอนุภาคยางธรรมชาติ 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 adsorptionที่เหมาะสมคือ 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 มีผลกระทบต่อน้อยลงโดยเฉพาะเมื่อความเข้มข้น CTAB น้อยลง การเติมเกลือทำให้ CATB adsorption เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อความเข้มข้นสไตรีนมากขึ้น สไตรีนก็ละลายในกรอบสองชั้นของ CTAB ได้มากขึ้น เมื่อเติมเกลือจะทำให้ปริมาณสไตรีนละลายในกรอบสองชั้นของ CTAB เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ของการละลายเมื่อมีเกลือก็จะเพิ่มขึ้น

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

รูปสัณฐานที่เกิดขึ้นเป็นแบบแกนเปลือก คือเป็นแกนพอลิสไตรีนเป็นเปลือก เปลือกของพอลิสไตรีนมีความหนาจากน้อยกว่าไมครอนจนถึง 2 ไมครอนตามปริมาณสไตรีนที่เติม โดยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง 70 °C จะมีความสม่ำเสมอที่อุณหภูมิต่ำหรือสัดส่วนสารก่อปฏิกิริยาสูงขึ้น เมื่อให้ความร้อนแก่ยางแกนเปลือกพอลิสไตรีน พบว่าสามารถหลอมไหลขึ้นรูปได้โดยเฉพาะชิ้นงานที่มีพอลิสไตรีนมาก (100-300 mM) ผลของ FTIR ยืนยันได้ว่ามีพอลิสไตรีนเกิดขึ้นในปริมาณมากตามปริมาณสไตรีน ผล TGA ก็แสดงว่าชิ้นงานทนความร้อนได้สูงขึ้นตามปริมาณพอลิสไตรีน โดยการเชื่อมสลายมีความต่อเนื่อง 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 การเคลื่อนไหวยางของโมเลกุลจึงมีมากกว่า สมบัติที่ไหลง่าย ตอบสนองที่ดีต่อความร้อน(ทนความร้อนและแสดงพฤติกรรมแบบ annealing) มีสีอ่อนของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนมีลักษณะคล้าย SIS/SI

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

จากการทดสอบการดึงจนขาด เมื่อตรวจดูบริเวณที่ขาด จะเห็นว่ามี craze เกิดขึ้นมากแสดงถึงการเสียรูปที่ต้องใช้พลังงานมากขึ้นกว่าการหักของพอลิสไตรีน นั่นคือยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนสามารถใช้เพิ่มความเหนียวทนให้กับพอลิเมอร์ที่เปราะแตกง่ายอย่างพอลิสไตรีนได้

## ภาคผนวก

Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University, Japan)

3P-07-067

[PDF](#)

### **Microencapsulation of Mono-Dispersed Cores and Encapsulation Mechanism by in-situ Polymerization**

Keisuke Miyake, Nahomi Hamaguchi, Nobuhiro Oe, Masato Yamamura, Hiroyuki Kage  
(Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology, Japan)

3P-07-068

[PDF](#)

### **Effect of Surfactant Adsorption Layer on Growth Rate of Shell of Polyurethane Capsule Generation**

Koji Mizuno<sup>1</sup>, Yoshinari Taguchi<sup>2</sup>, Masato Tanaka<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Graduate school of Science and Technology, Niigata University, Japan, <sup>2</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University, Japan)

3P-07-069

[PDF](#)

### **Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Natural Rubber Latex Particles**

Rathanawan Magaraphan<sup>1</sup>, Vijitra Srinarang<sup>1</sup>, Edgar A. O'Rear<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand, <sup>2</sup>School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, USA)

3P-07-070

[PDF](#)

### **Association Behaviors of Hydrophobically Modified Poly(vinyl alcohols) in Water and DMSO**

Yoshimitsu Uemura<sup>1</sup>, Tomoyuki Honda<sup>1</sup>, Masahiro Yoshida<sup>1</sup>, Yasuo Hatate<sup>1</sup>, Peter M. Macdonald<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University, Japan, <sup>2</sup>Department of Chemistry and Erindale College, University of Toronto, Canada)

3P-07-071

[PDF](#)

### **Rheological Properties of High Internal Phase Emulsions and Polymerization of Microcellular Foams**

Seong Jae Lee, Sang Min Park, Byoung Chul Chun  
(Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Korea)

3P-07-072

[PDF](#)

### **Phase Inversion Emulsification of an Ionomeric Polymer-Water System**

Charoen Chinwanitchroen<sup>1</sup>, Toshiro Yamada<sup>1</sup>, Shikeyoshi Kanoh<sup>1</sup>, Kaoru Tada<sup>1</sup>, Shunichi Hayashi<sup>2</sup>, Shunji Sugano<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Kanazawa University, Japan, <sup>2</sup>Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Japan, <sup>3</sup>Negami Chemical Industrial, Japan)

3P-07-073

[PDF](#)

### **New Preparation Method for Native Lipase Immobilized in PEG Microsphere using O/W/O Emulsion for Synthesis of Flavor Ester in Anhydrous Isooctane**

Hidekazu Sawae<sup>1</sup>, Akihiro Sakoguchi<sup>1</sup>, Fumiyuki Nakashio<sup>1</sup>, Masahiro Goto<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Sojo University, Japan, <sup>2</sup>Department of Applied Chemistry, Kyushu University, Japan)

3P-07-074

[PDF](#)

### **Solid State Characterization of Freeze-Dried Protein-Excipient Mixtures**

Jie Lu, Rui Jiang Li, Pui Shan Chow, Reginald B. H. Tan, Keith Carpenter  
(Institute of Chemical and Engineering Sciences, Singapore)

3P-07-076

[PDF](#)

### **Encapsulation of Hem Iron and Application in the Food Industry**

Hitomi Iwasaki<sup>1</sup>, Yoshinari Taguchi<sup>2</sup>, Masato Tanaka<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Department of Industrial Science and Technology, Niigata University, Japan, <sup>2</sup>Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University, Japan)

3P-07-077

[PDF](#)

### **Surface Structure Control of Gelatin Films using Micropit Array as a Mold**

Satoshi Iwamoto, Mitsutoshi Nakajima, Yuji Kikuchi, Hiroshi Nabetani  
(National Food Research Institute, Japan)

3P-07-078

[PDF](#)

### **Interesterification Conditions Catalyzed by Lipase in Microemulsion Systems**

Takayoshi Komatsu<sup>1</sup>, Kazuhito Nagayama<sup>1</sup>, Masanao Imai<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Kochi National College of Technology, Japan, <sup>2</sup>Department of Food Science and Technology, Nihon University, Japan)

3P-07-079

# Adsorption of Cationic and Anionic Surfactants on Natural Rubber Latex Particles

Submission Number 0701

Brinarang<sup>1</sup>, Edgar A. O'Rear<sup>2</sup>, and Rathanawan Magaraphan<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Phyathai Rd., Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup>School 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 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 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 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 it 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 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 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 (CTAB) at 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 Mallab 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<sup>®</sup>) 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  $\mu$ 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 NR). 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.

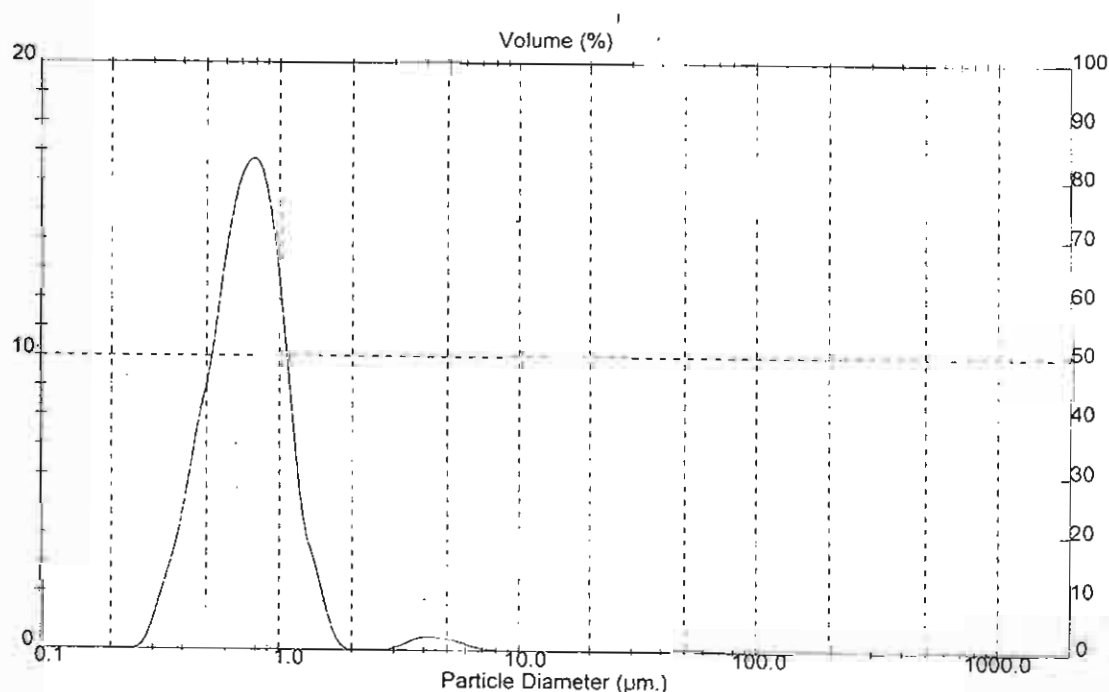


Figure 1 Particle size distribution histogram of NR latex particles using density of NR particle =  $1 \text{ g/cm}^3$  whereas typical density of NR  $\sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ .

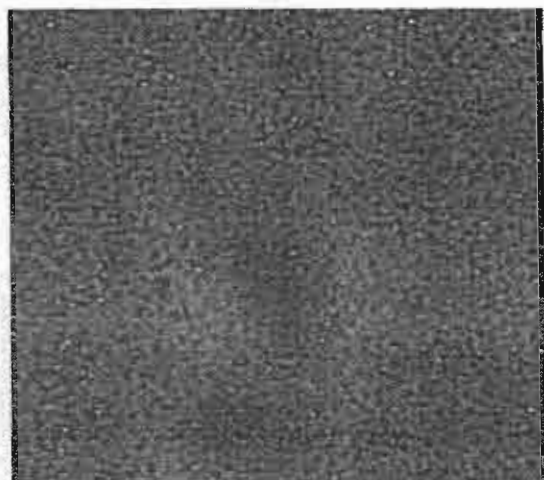


Figure 2 Optical micrographs of NR latex particle, 500x magnification

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.

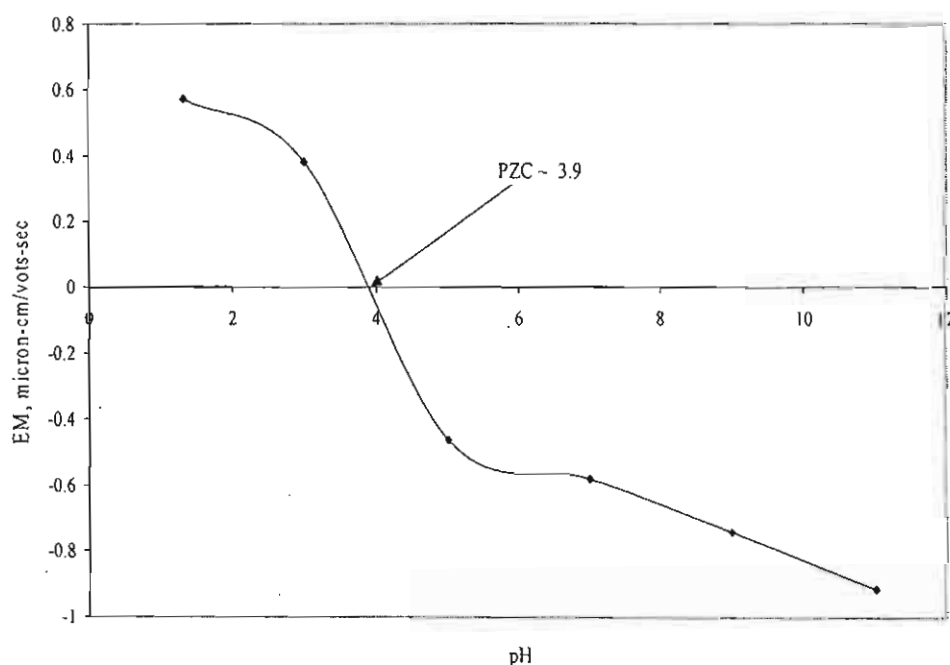


Figure 3 Point of zero charge of NR latex particles by changing pH

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  $\mu\text{M}$  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 M equilibrium SDS concentration due to less positive charge on surface.

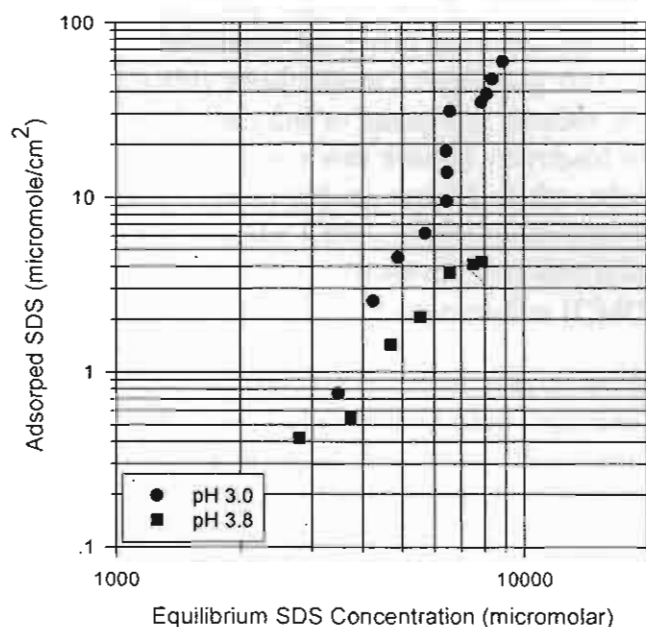


Figure 4 Adsorption isotherm of SDS on NR particles at pH 3 and 3.8

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.

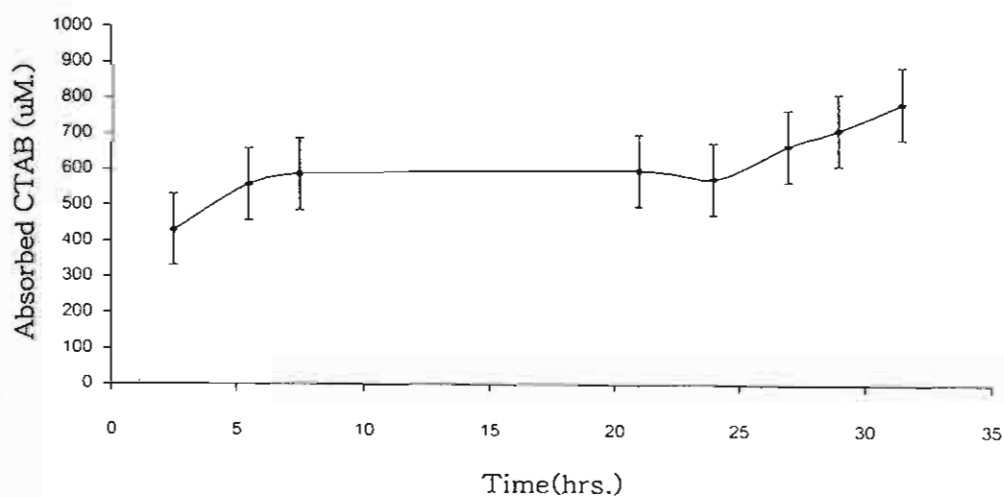


Figure 5 Equilibrium adsorption time of CTAB at pH 8 using TOC as a detector[Check y-axis label-adsorption]

The results reveal that time for achieving equilibrium is gradually increasing with the CTAB adsorption values range from 400-800 micromolars ( $\mu\text{M}$ ). However, the variance of adsorption at a certain time is also large (about 200  $\mu\text{M}$ ). 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 600  $\mu\text{M}$  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  $\mu\text{M}$ ) 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.

1<sup>st</sup> line isotherm of CTAB on NR at pH=8

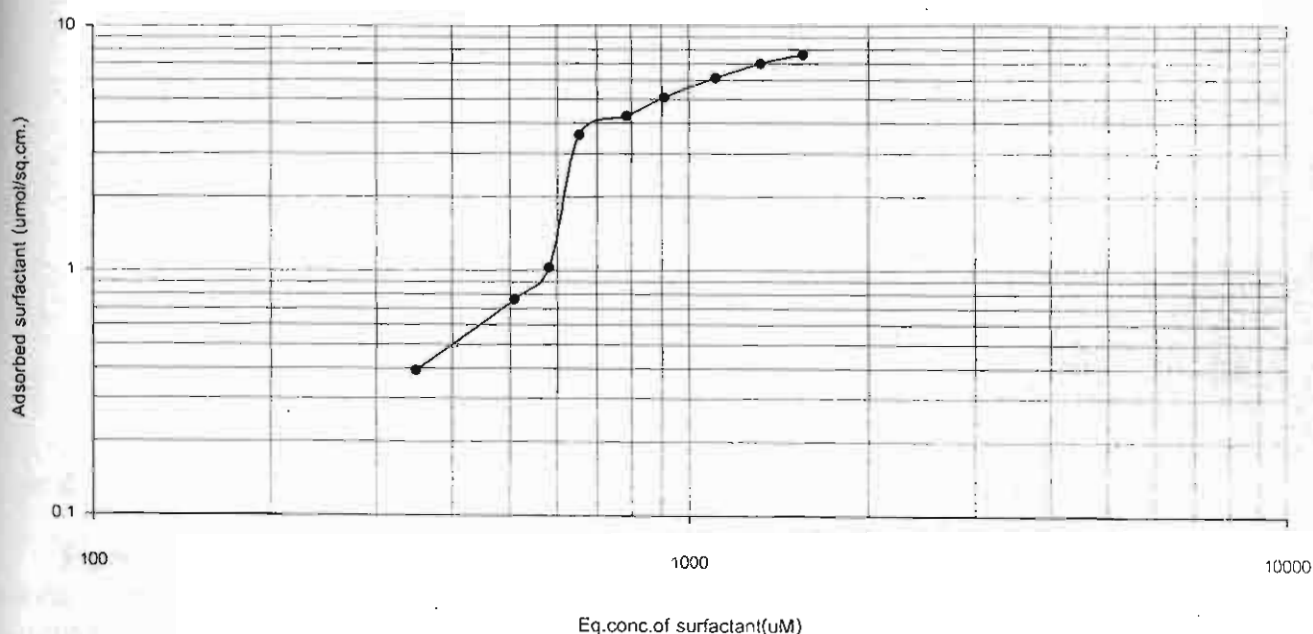


Figure 6 Adsorption isotherm of CTAB on NR latex surface.

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.

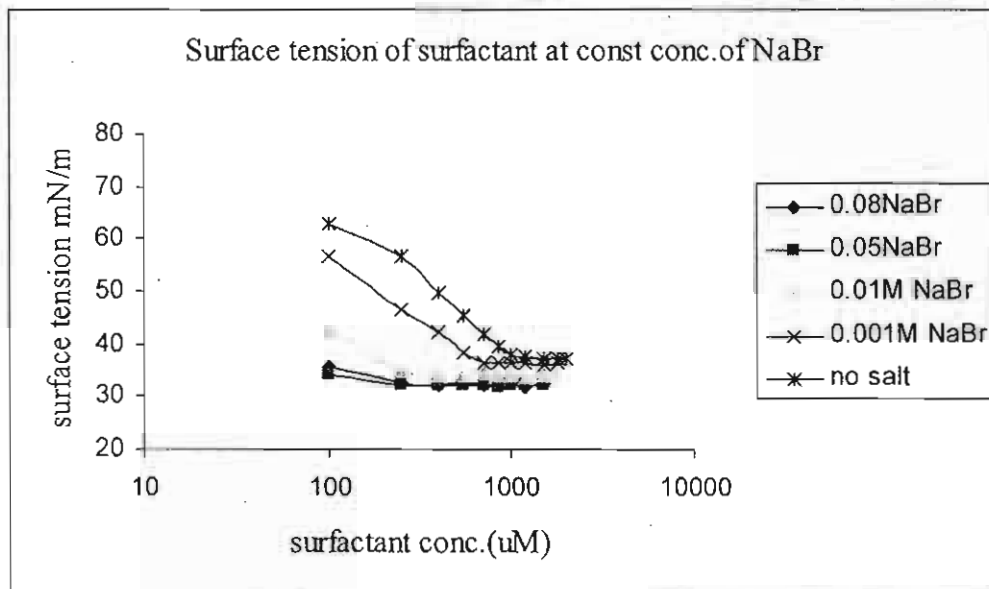


Figure 7 Surface tension of CTAB at pH 8 changes with its concentration and salt content.

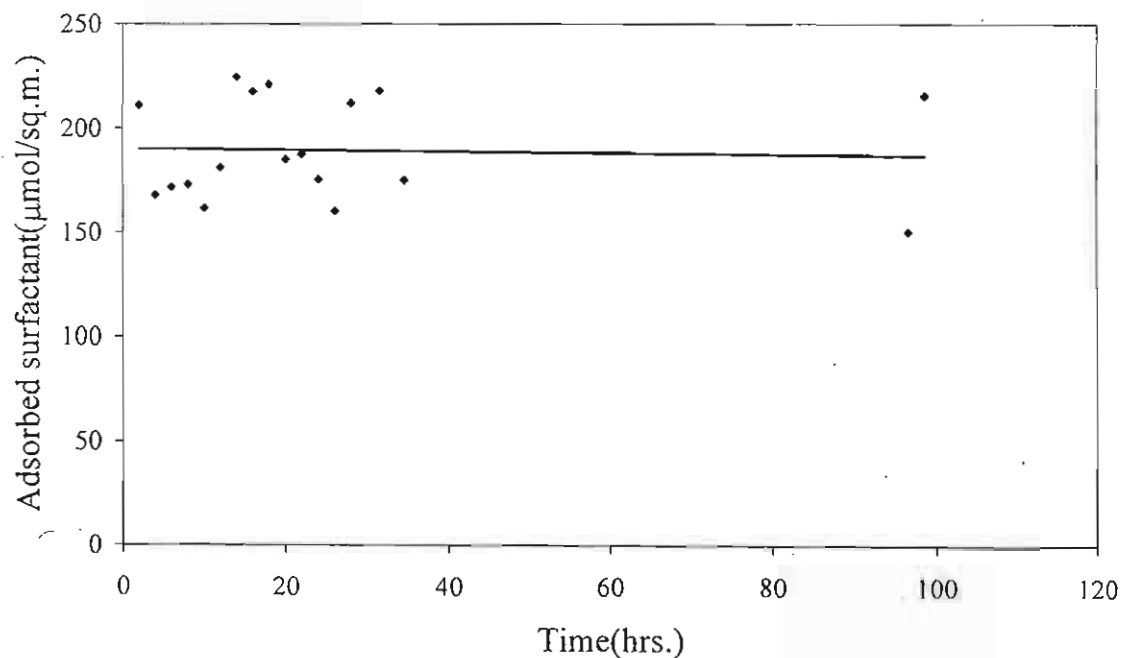


Figure 8 Equilibrium time for CTAB adsorption by surface tension measurement.

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.

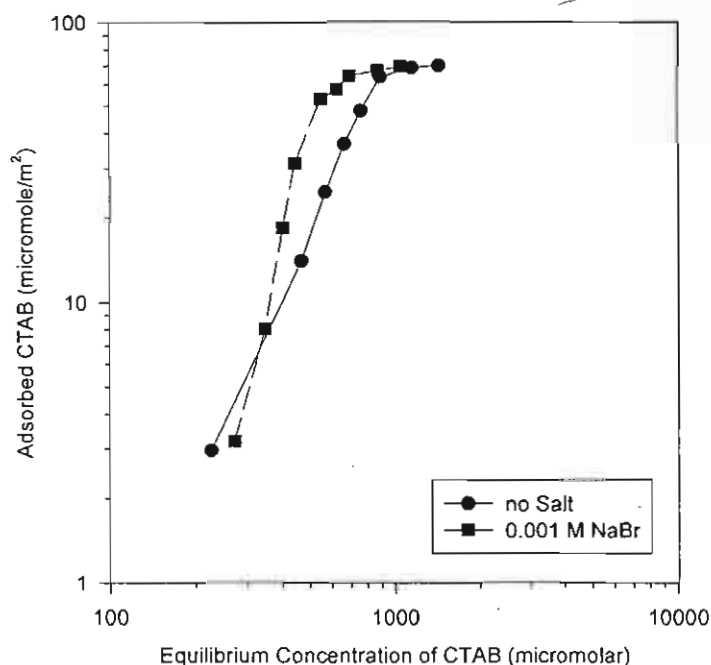


Figure 9 Adsorption isotherm of CTAB at pH 8 by surface tension measurement

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  $\mu\text{M}$  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

- Chansomsit, 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.

CONFERENCE PROCEEDINGS

# 10<sup>th</sup> THE APCChE CONGRESS

The Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering

October 17(Sun.)-21(Thu.), 2004 Kitakyushu, Japan

**EA<sub>th</sub> Sustainable Technologies (EAST)**

**Chemical Engineers' Challenge**

The Society of Chemical Engineers, Japan

The Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering

[www.scej.org/apcche2004](http://www.scej.org/apcche2004)

[Plenary Speech](#)

[Sessions](#)

[Sponsor](#)

[Author's Index](#)

[Search](#)