



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

แอ็ดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

(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
3. งบประมาณทั้งโครงการ1,200,000.00..... 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 เวลา ปริมาณยาง และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว	23
4.3 การศึกษาการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวภาวะด่าง (pH 8) : อิทธิพลของ เวลา ปริมาณยาง ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของเกลือ และอุณหภูมิ	25
4.4 การศึกษาการละลายของสไตรีนและอิทธิพลของการเติมเกลือในภาวะกรด	36
4.5 การศึกษาการละลายของสไตรีนในชั้นสารลดแรงตึงผิวที่ pH สูง	38
4.6 ผลการสังเคราะห์พอลิสไตรีนบนอนุภาคยาง และสมบัติทางกายภาพของยาง แกนเปลือกพอลิสไตรีน	41
4.6.1 อิทธิพลของสารก่อปฏิกิริยา : ชนิด และปริมาณ ต่อรูปสัณฐาน ลักษณะปรากฏ	42
4.6.1.1 ภาวะกรด	42
4.6.1.2 ภาวะด่าง	50
4.6.2 การตรวจวิเคราะห์สมบัติของยางแกนเปลือกพอลิสไตรีนจาก admicellar polymerization	60
4.6.2.1 การตรวจวิเคราะห์สมบัติโครงสร้างเคมีโดย FTIR	60

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

บทความวิชาการตีพิมพ์ในงานประชุมวิชาการ 10th 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 Stover¹ 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'Rear² ได้นำเสนอวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์เรียกว่า Admicellar Polymerization ซึ่งหมายถึงการใช้ template ของสารลดแรงตึงผิวที่จัดเรียงตัวเป็นสองชั้น (bilayer) รอบอนุภาคในน้ำ เนื่องจากผิวอนุภาคที่ทำหน้าที่เป็น substrate ต้องมีความเป็นขั้ว หรือมีประจุ การดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิวบนผิวอนุภาคจึงเกิดขึ้นด้วยแรงดึงดูดของขั้ว และเพื่อให้เสถียรในน้ำ สารลดแรงตึงผิวจึงต้องประกอบเป็นสองชั้น ทำให้ด้านในระหว่างชั้นของสารลดแรงตึงผิวมีความ

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

² 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 ผงอลูมินา³ ผงนิเกิล⁴ ผงซิลิกา⁵ 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 สมบัติทางกล⁶ สมบัติการนำไฟฟ้า⁴ เป็นต้น อย่างไรก็ตามการคัดเลือกอนุภาคที่จะมาเป็น substrate นั้นยังคงมุ่งเน้นไปที่การทำคอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์กับอนุภาคของแข็งเพื่อให้เกิดความเข้าใจมากขึ้น ยังมีปัญหาทางวิชาการเกี่ยวกับการเคลือบอนุภาคโดยเทคนิคนี้ เช่น ความสม่ำเสมอของการเคลือบมีผลต่อคุณสมบัติอย่างไร คุณลักษณะพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เช่น ขนาดโมเลกุลเป็นอย่างไร จะเพิ่มความสามารถในการละลายของมอนอเมอร์อย่างไรบ้าง หากเติมมอนอเมอร์เกินความสามารถในการละลายจะได้ผลลัพท์อย่างไร รูปอสัณฐานที่ได้มีผลต่อคุณสมบัติอย่างไร การคำนวณเพื่อทำนายปริมาณมอนอเมอร์ที่ละลายได้ ความคงทนของการเคลือบ ฯลฯ เป็นต้น ยังไม่พบการวิจัยที่ทดสอบกับอนุภาคอ่อนนุ่มอย่างเช่น อนุภาคพอลิเมอร์เป็นต้น

³ 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

⁴ 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

⁵ 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

⁶ 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 มกรพันธุ์และคณะ⁷ สามารถใช้เทคนิคนี้เตรียมพอลิเมอร์เคลือบบนอนุภาคที่อ่อนนุ่มของพอลิเมอร์เช่นยางธรรมชาติได้ ทำให้สามารถตอบปัญหาทางวิชาการเหล่านั้นได้หลายประการ ผลที่ได้มีความท้าทายมาก⁸ เช่นพอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเปลือกเป็นเส้นสาย¹แสดงถึงการเคลือบไม่ค่อยสม่ำเสมอ 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) เพื่อเพิ่มความเหนียวทน⁹ บางครั้งก็ใช้เป็นสารช่วยผสม (compatibilizer)¹⁰ 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

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

⁸ 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)

⁹ 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

¹⁰ 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 สามารถหาตัวทำละลายสไตรีนและยางธรรมชาติได้¹¹ 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

¹¹ 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 แล้วทดสอบ ปริมาณสไตรีนที่เหลืออยู่โดย UV/Visible Spectroscopy ที่คลื่นแสง 247 nm เพื่อทราบ สมบัติการละลายของสไตรีน ศึกษาอิทธิพลของเกลือต่อการละลายของสไตรีนบนผิวอนุภาค ยาง โดยปรับความเข้มข้นของน้ำเกลือ

ข. การสังเคราะห์และตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยาง

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

ค. การสังเคราะห์และตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะของพอลิสไตรีนเคลือบบนอนุภาคยาง เมื่อมีเกลืออยู่ด้วย

บทที่ 2

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในแง่ของการเตรียมพอลิस्टาไร์นทนแรงกระแทกด้วยยางเพื่อพัฒนาเป็น impact modifier นั้น อาจทำได้หลายทาง core-shell polymer อาจเป็นวิธีการหนึ่งซึ่งกระบวนการเตรียมโดยทั่วไป Li and Stoven¹ 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.¹² 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 Macosko¹³ ได้เสนอวิธีเตรียมโดยใช้ reactive polymer blending ระหว่างพอลิस्टาไร์นกับยางเอทิลีนพروพิลีน (EP) ที่มีเมเลอิกแอนไฮไดรย (EP-MA) 20% โดยใช้พอลิस्टาไร์นที่มีออกซาโซลีน (oxazoline functionalized polystyrene, PS-OX) เป็นสารช่วยผสมปริมาณไม่เกิน 1% แต่ก็มีข้อจำกัดคือถ้าใส่สารช่วยผสมมากเกินไปพอลิस्टาไร์นนี้ก็แข็งแรงเหมือนเดิม สารช่วยผสมทำให้อนุภาคยางลดลงเล็กน้อยประมาณ 0.6 micron เมื่อใส่สารช่วยผสม 0.3% หากใส่สารช่วยผสมถึง 1% จะทำให้อนุภาคเล็กลงถึง 0.25 micron แต่กลับทำให้เปราะ เนื่องจากผลของปฏิกิริยาอาจก่อผลข้างเคียงไปรบกวนกลไกการแตกหักแบบเหนียวทน Kayano et al.⁹ พบว่าขนาดโมเลกุลมากของพอลิคาร์บอเนตที่เป็น matrix และการกระจายของอนุภาค core-shell ที่ทำหน้าที่เป็น impact modifier มีความสำคัญต่อความแข็งแรงและอุณหภูมิการเปลี่ยนจากสภาวะเปราะเป็นเหนียวทน (brittle-ductile transition temperature) ของพอลิเมอร์ผสม ส่วน Fortelny et al.¹⁰ พบว่าการใช้ styrene-butadiene block copolymer (SB) สามารถช่วยผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) และความหนาแน่นต่ำ (LDPE) กับ HIPS ได้ดีและทำให้สามารถทนแรงกระแทกได้มากขึ้น 2-3

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

¹³ 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.¹⁴ และ Bunsomsit et al.⁷ 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) ก็ได้¹⁻⁶ จึงทำให้สามารถเตรียมการเคลือบพอลิสไตรีนได้ทั้งที่ pH ต่ำและสูง แม้ว่าการเตรียมที่ pH สูงน่าจะสะดวกกว่าเพราะน้ำยางธรรมชาติ มักมี pH ประมาณ 9 Thakulsukanant et al.⁵ พบว่า CMC ของ CTAB คือ 300 ไมโครโมลาร์ (μM) และ phenol สามารถละลายใน CTAB ได้ดีกว่า trichloroethylene และ octadecyltrichlorosilane ในขณะที่ Boonyarach et al.¹⁵ รายงานว่าการละลายของสไตรีนที่ pH 8 ในชั้นของ CTAB บนผิวซิลิกาเกิดได้ดีเช่นเดียวกับในไมเซล และการละลายจะเกิดดียิ่งขึ้นในสภาวะที่มีมอนอเมอร์ของไอโซพรีนอยู่ด้วย Thammathadanukul et al.⁶ แสดงภาพ TEM ของผิวนิลิกาเคลือบด้วยพอลิ 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.² พบว่า CMC ของ SDS 8.4 มิลลิโมลาร์ (mM) และได้ศึกษา SDS ดูดเกาะบนอลูมินาที่ pH 4 เพื่อสังเคราะห์พอลิสไตรีนเคลือบอลูมินา การดูดเกาะของ SDS มากขึ้นเมื่อใช้อลูมินาน้อยลง แต่สัดส่วนของการละลายเป็น SDS:styrene

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

¹⁵ 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

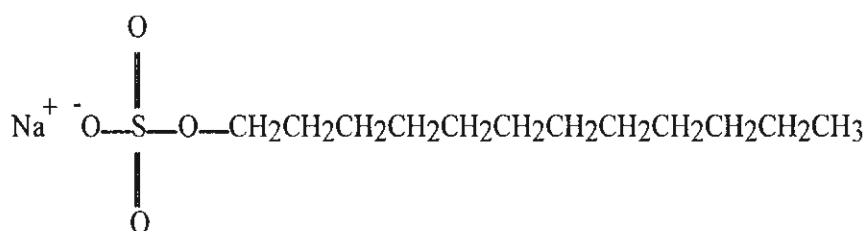
น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ในปีแรกได้มาจาก Ansell Co., Ltd สำหรับการศึกษาที่ภาวะกรด และสถาบันวิจัยยางสำหรับการศึกษาที่ภาวะด่าง และปี 2-3 ได้จาก บ. เกษตรการยาง จก. สมบัติของน้ำยางจากบ. เกษตรการยาง จก. แสดงในตารางที่ 3.1

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 ₃) ต่อน้ำหนักยาง, %	0.88
ปริมาณความเป็นด่าง (NH ₃) 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

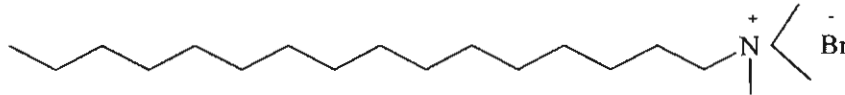
โซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต (SDS) เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (anionic surfactant) ได้จาก Aldrich มีความบริสุทธิ์ 99 % มีโครงสร้างเคมีเป็นดังแผนภูมิ 3.1



แผนภูมิ 3.1 โครงสร้างเคมีของ SDS

3.1.3 Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)

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



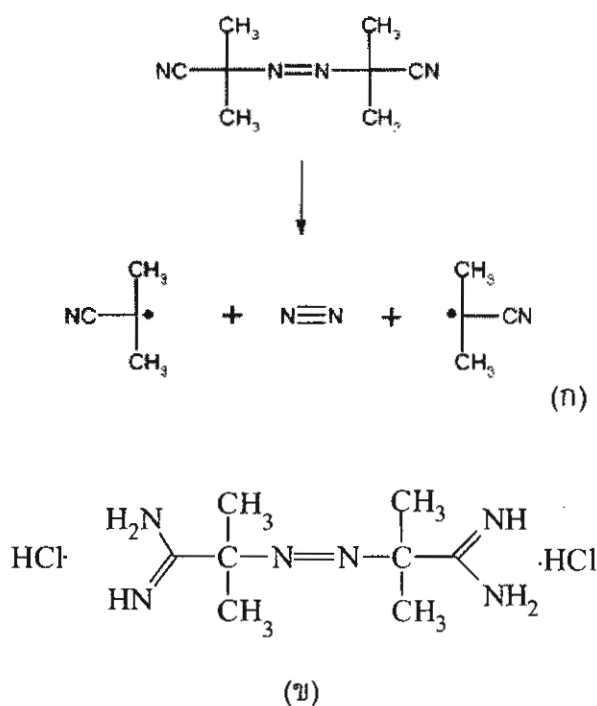
แผนภูมิ 3.2 โครงสร้างเคมีของ CTAB

3.1.4 Styrene

สไตรีนเป็นมอนอเมอร์ที่ดักจาก 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

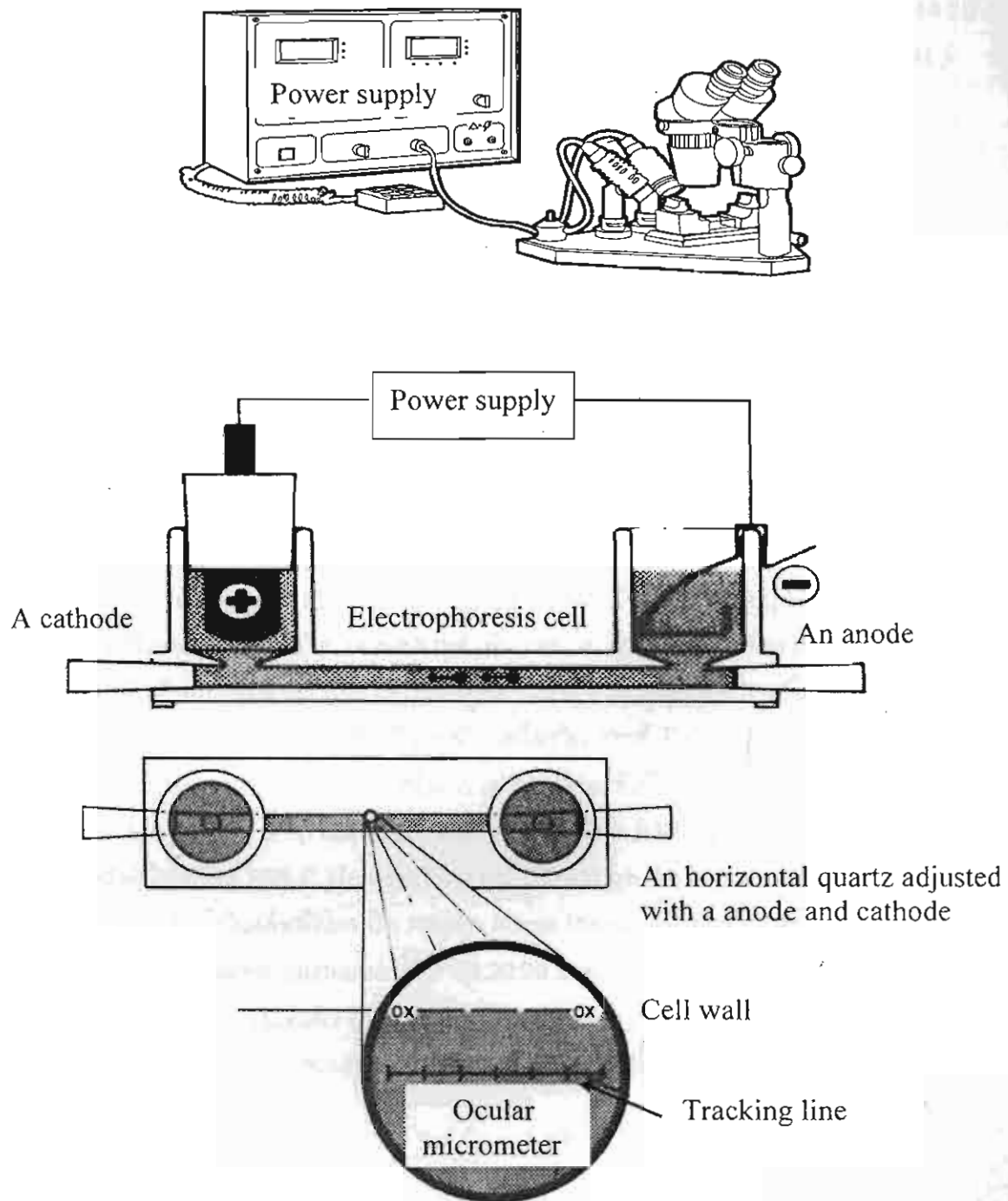
เขย่าถึงน้ำยางธรรมชาติผ่านกรวยกรอง เติมน้ำกลั่นแล้วนำไปปั่นเหวี่ยงรอบสูง 8,000 หรือ 10,000 rpm 20 นาที แล้วตักส่วนบนมากระจายตัวในน้ำกลั่น 2 เท่าของที่ตักมาที่ปรับ pH 3 หรือ 8 ด้วย 0.1 M HCL หรือ 0.1 M NaOH ที่มีสารลดแรงตึงผิว SDS หรือ CTAB อยู่ด้วย หรือเติมน้ำปรับปริมาตรให้มีความเข้มข้นเนื้อยาง 1 %w/v (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 Γ คือโมลต่อตารางเมตรของพื้นผิวยาง (mole/m^2) ดังนี้

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

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

C_i คือความเข้มข้นเริ่มต้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใส่ลงไปก่อนเกิดการดูดเกาะ หรือความเข้มข้นของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่เติมลงไปก่อนจะละลายเข้าในกรอบสองชั้น มักใช้หน่วยเป็นโมลาร์ (molar, M) หรือไมโครโมลลาร์ (μM)

C_f คือความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหลังดูดเกาะบนพื้นผิวอนุภาคเป็นความเข้มข้นที่สมดุลหลังการดูดเกาะนานพอจนเข้าสู่สมดุลก็ได้ (equilibrium surfactant concentration ดูรูป

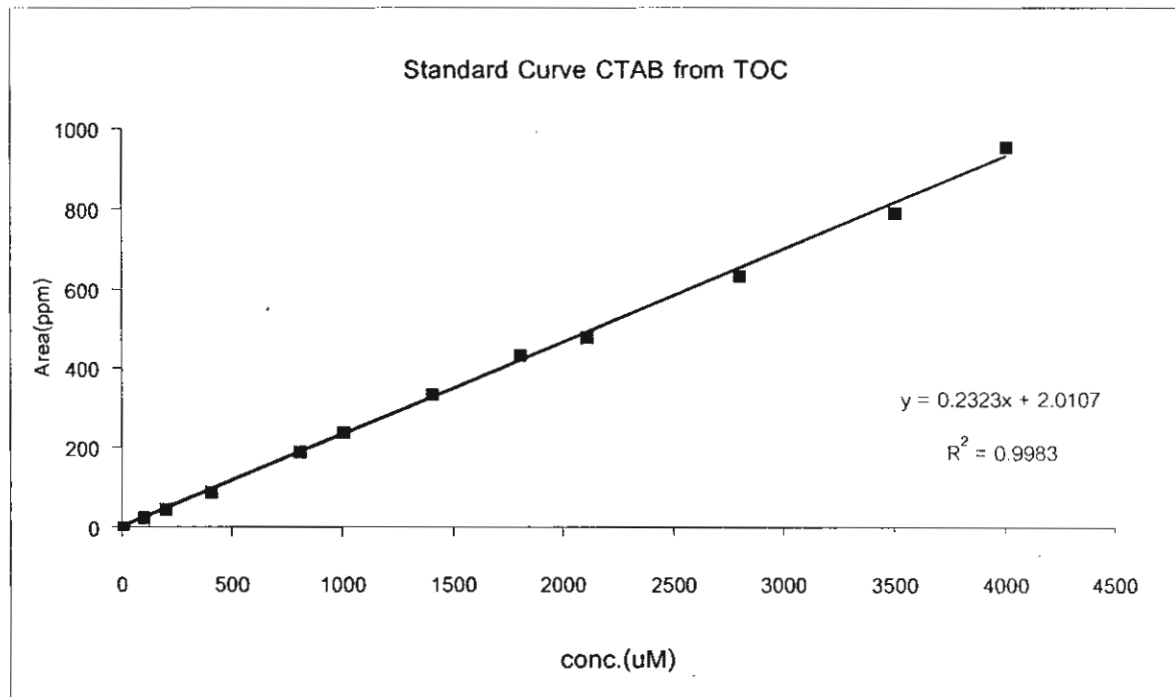
3.2) หรือความเข้มข้นของมอนอเมอร์หลังละลายเข้าในกรอบสองชั้น มักใช้หน่วยเป็นโมลาร์ (molar, M) หรือไมโครโมลลาร์ (μM)

A คือพื้นที่ผิวของอนุภาคในนี้คือพื้นที่ผิวของอนุภาคยาง มีหน่วยเป็น m^2/g หรือ cm^2/g

V คือปริมาตรรวมทั้งหมด (ml)

ดังนั้น ปริมาณการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิว (adsorption of surfactant) ที่มีหน่วยเป็นโมล หรือไมโครโมล คำนวณได้จาก

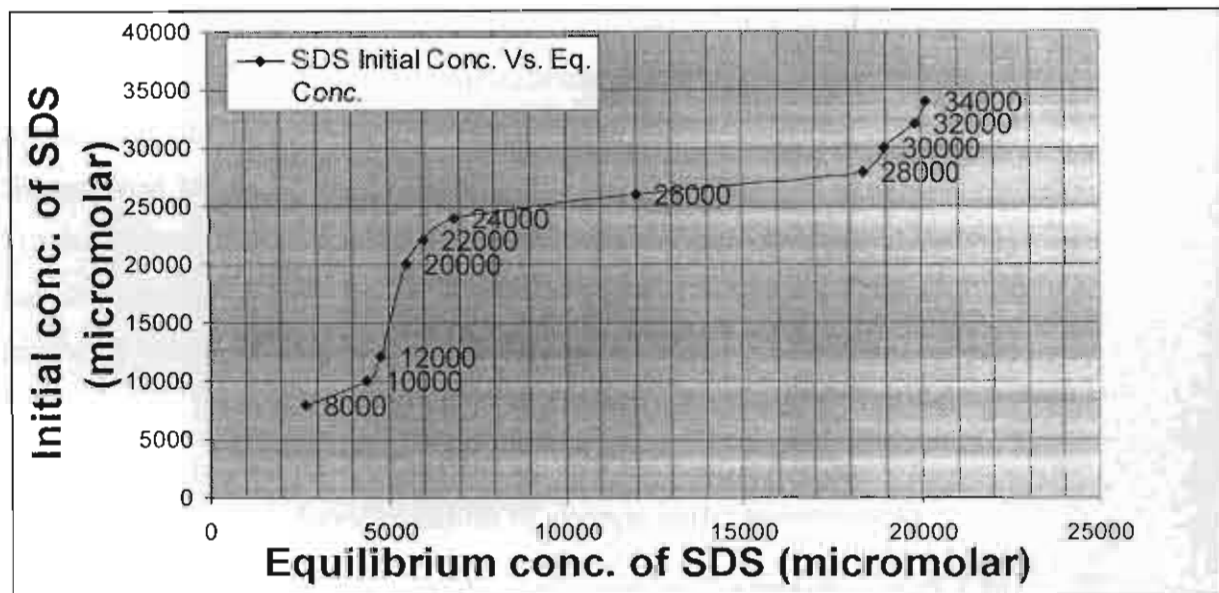
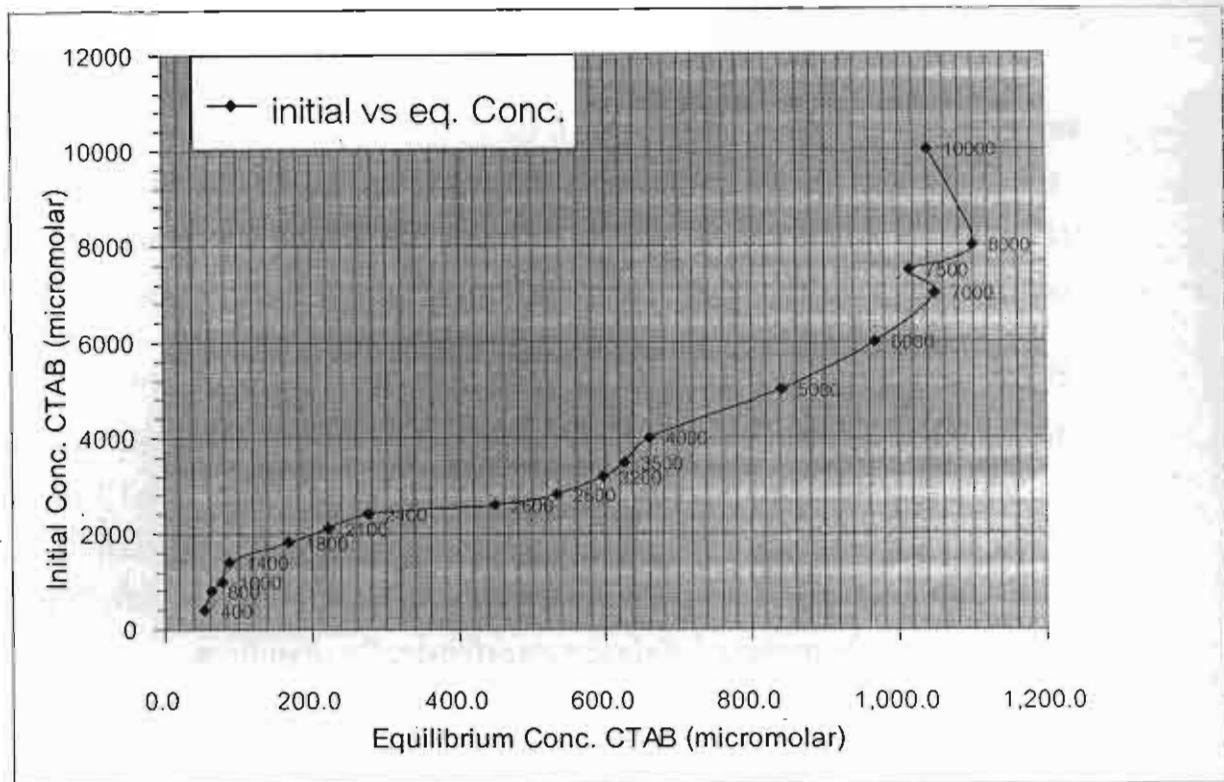
$$\text{Adsorption of surfactant} = (C_i - C_f) \cdot V$$



รูป 3.1 กราฟมาตรฐานของเครื่อง TOC สำหรับวิเคราะห์ปริมาณ CTAB

เมื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวที่เหลืออยู่หลังการดูดเกาะที่ภาวะสมดุลได้ แล้วก็นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟกับ Γ 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

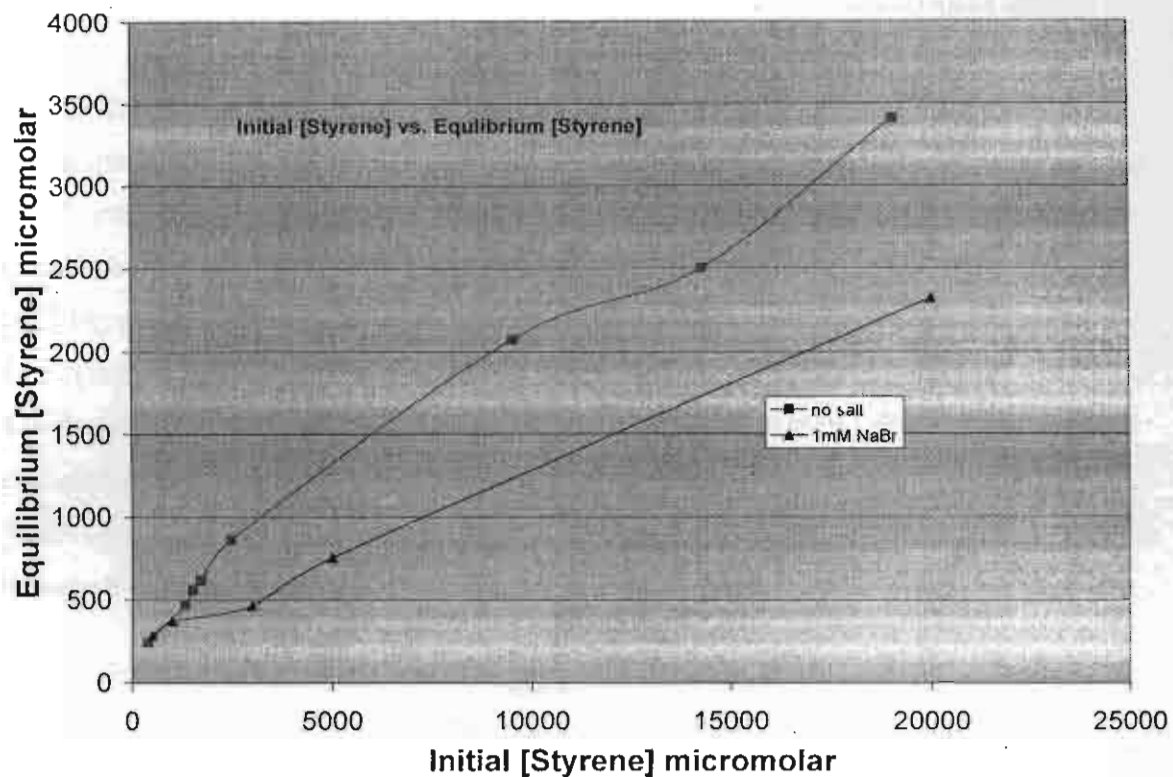
ผลจากแผนภูมิ adsorption isotherm จะนำไปประมวลหาค่าความเข้มข้นของสารลด แรงดึงผิวที่เหมาะสม(เกิดกรอบสองชั้น)ต่อการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอ็ดไมเซลล์าร์

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 (Γ) 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.) เติมนอนเมอร์สไตรีนที่ความเข้มข้นของสไตรีน 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 จึงเรียกผลผลิตที่ได้นี้ว่า “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 cm^{-1} 64 scan ใช้ deuterated triglycinesulfate (DTGS) เป็น detector

3.3.6.2 GPC

ละลายยางแกนเปลือกพอลิสดิเร็นหลังอบแห้งสุญญากาศด้วย THF กรองละเอียดขนาด 0.45 μm 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

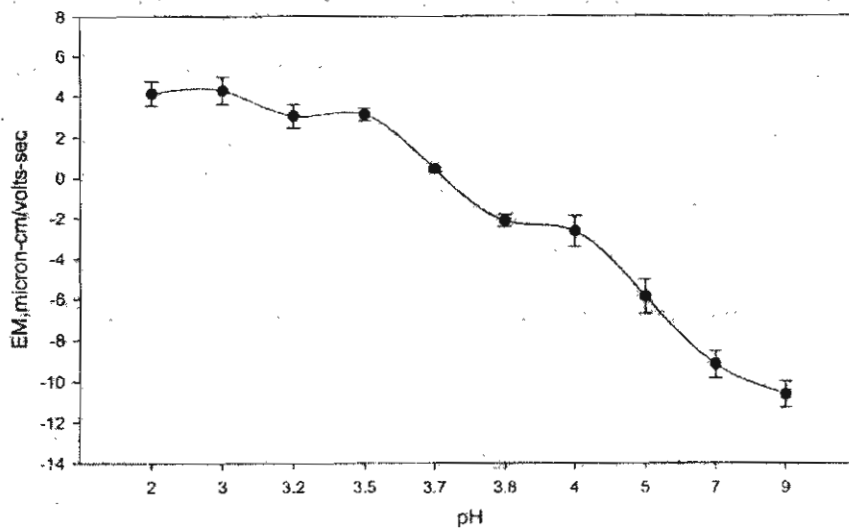
การปั่นที่ความเร็วรอบสูง 8,500 และ 12,000 rpm ช่วยแยกอนุภาคขนาดใหญ่ออกไปให้ค่าขนาดที่มีปริมาณมากที่สุดใกล้เคียงกัน แม้ว่าจะให้ปริมาณขนาดอนุภาคต่ำกว่า 1 ไมครอน ลดลงน้อยกว่าที่ 4,500 rpm แต่การกระจายขนาดก็แคบลง ได้พื้นที่ผิว 6.88-7.05 m^2/g

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

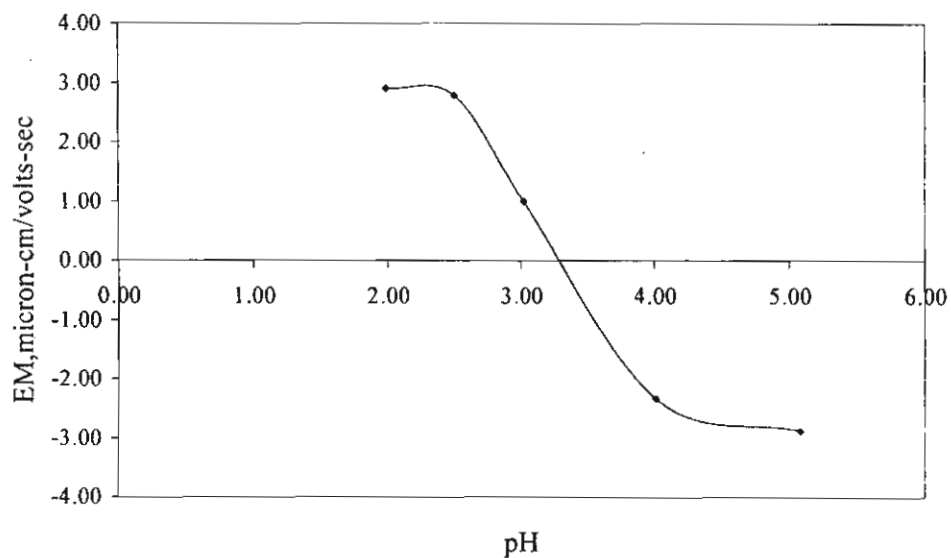
การศึกษาความเป็นประจุของอนุภาคยางโดยการวัด electrophoretic mobility ด้วย Zeta Potential ให้ผลดังแสดงในรูป 4.1 (ก) พบว่าอนุภาคยางมีสมบัติ amphoteric คือที่ผิวอนุภาคเป็นได้ทั้งมีขั้ว (polar) และไม่มีขั้ว (non-polar) โดยมีประจุลัพท์เป็นศูนย์ (point of zero charge, PZC) ที่ $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3.7$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

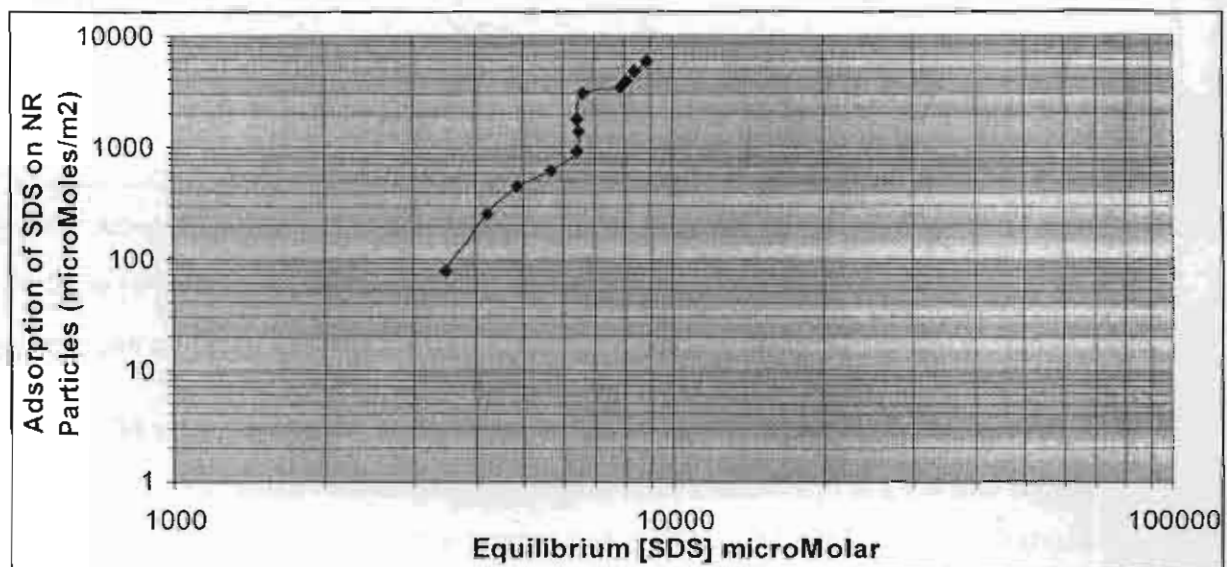
รูป 4.1 ค่า electrophoretic mobility ของอนุภาคยางจาก (ก) บ. เกษตรการยาง จก. ที่ $pH 2-9$ และ (ข) สถาบันวิจัยยาง

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 ดูดเกาะน้อยกว่า 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.

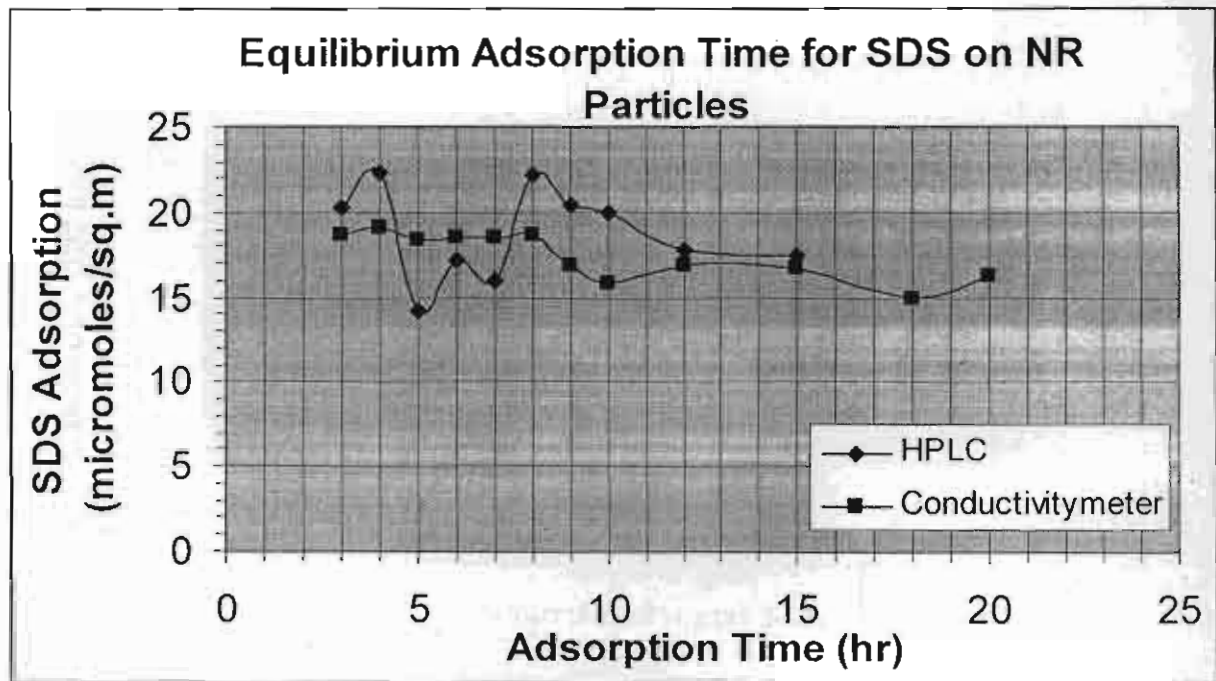


รูป 4.2 ผลการดูดเกาะของ SDS ความเข้มข้น 4-50 mM บนผิวอนุภาคน้ำยางจาก บ. Ansell Thai จก. มีพื้นที่ผิว $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$

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

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

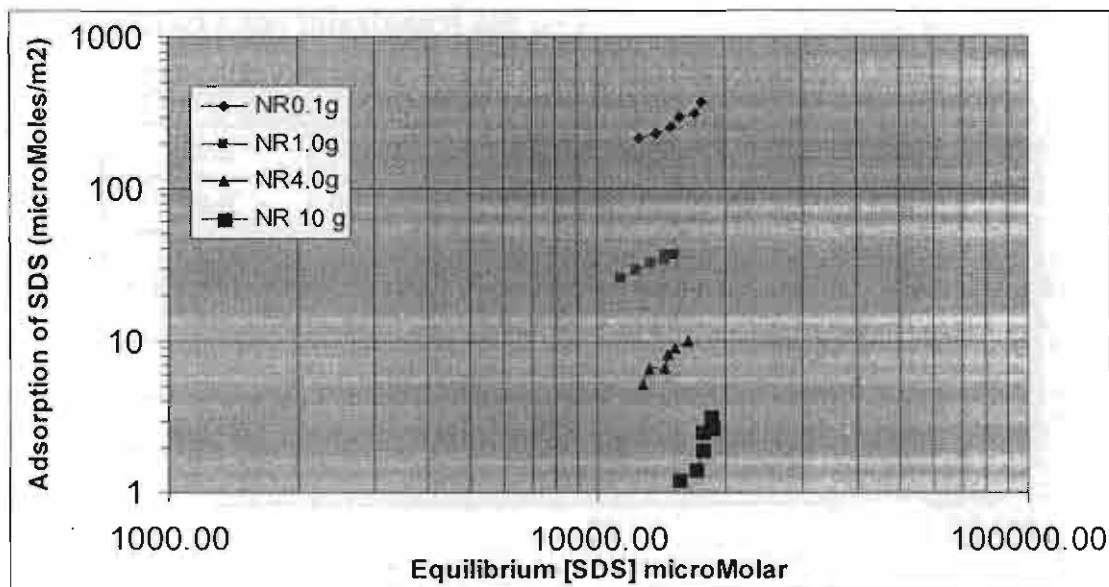
เมื่อทำการทดลองกับ SDS แต่เพิ่มปริมาณเนื้อยางเริ่มต้นเป็น 1 g ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูป 4.3 มีการแกว่งของผลการดูดเกาะกับระยะเวลาแต่ก็แสดงค่าการดูดเกาะที่สูงสุดเริ่มต้นอยู่ที่ 4 ชม. อีกทั้งการทิ้งเวลาไว้นานอาจก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพต่ออนุภาคยางจึงสรุปว่าเวลาที่เหมาะสมต่อการดูดเกาะของสารลดแรงตึงผิว SDS 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)¹ 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) ดังนั้นในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิสดิเร็นจึงควรใช้ปริมาณ [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

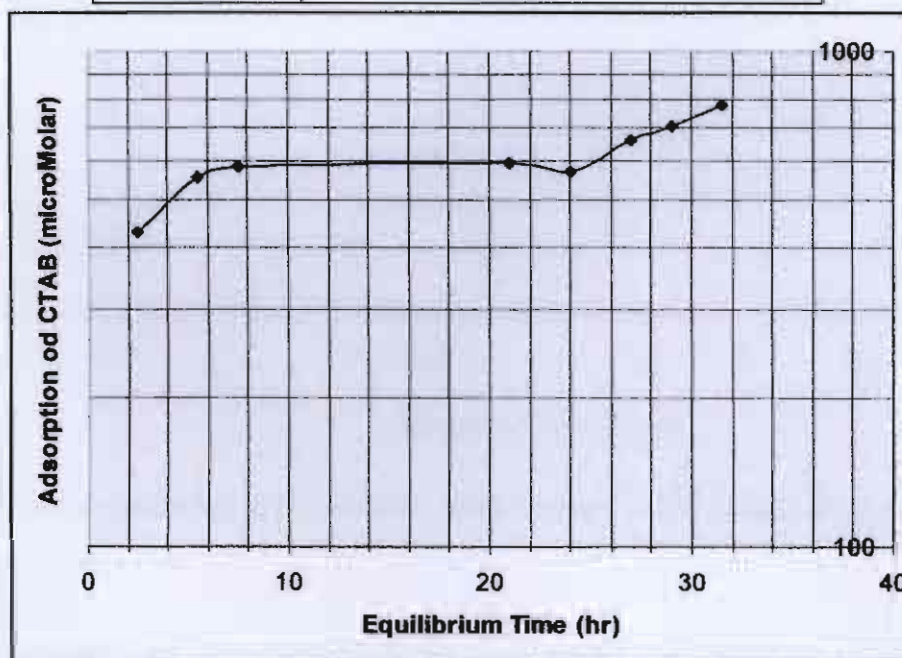
จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาสำหรับการดูดเกาะที่ pH สูง (pH=8) ด้วย CTAB โดยใช้เนื้อยาง 0.01 g ดังในตาราง 4.2 และ รูป 4.5 ซึ่งจะเห็นว่าเวลาที่เหมาะสมของการดูดเกาะคือเวลาที่ไม่มีเปลี่ยนแปลงค่าการดูดเกาะแล้ว แต่จากการศึกษาเวลาการดูดเกาะ CTAB ตั้งแต่ 2.5 จนถึง 32 ชม. จะเห็นว่าการดูดเกาะเริ่มคงที่ ประมาณ 5 ชม.ของการดูดเกาะจนถึงราว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

¹ 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 ครั้ง² 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



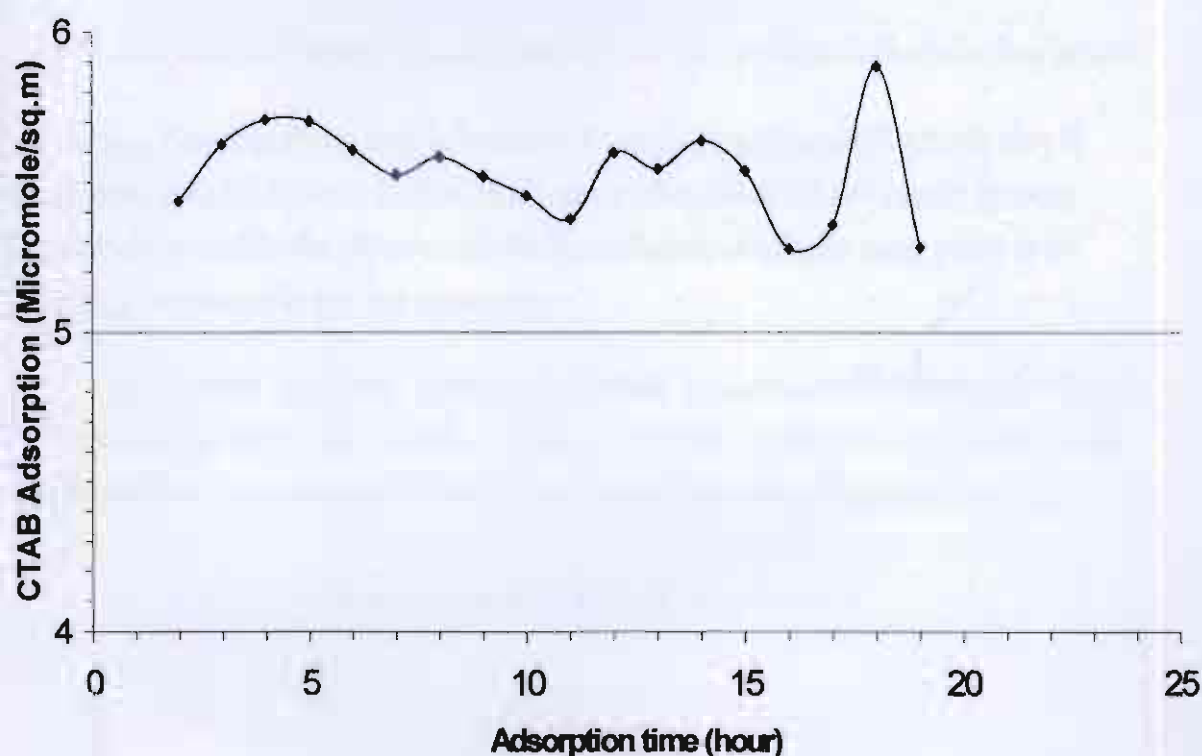
รูป 4.5 เวลาการดูดเกาะของ CTAB สู่สมดุลย์ เมื่อใช้ [CTAB] = 4500 ไมโครโมลลาร์ บนอนุภาคน้ำยางจำนวน 0.01 g (1 ml จาก 1 wt% aq. NR dispersion) ปริมาตรรวม 20 ml และ pH = 8

² การทำการทดลองนี้ ต้องทำใหม่หลายครั้ง ภายหลังจึงเปลี่ยนมาใช้การกรองผ่านหลอดขีดยา 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.

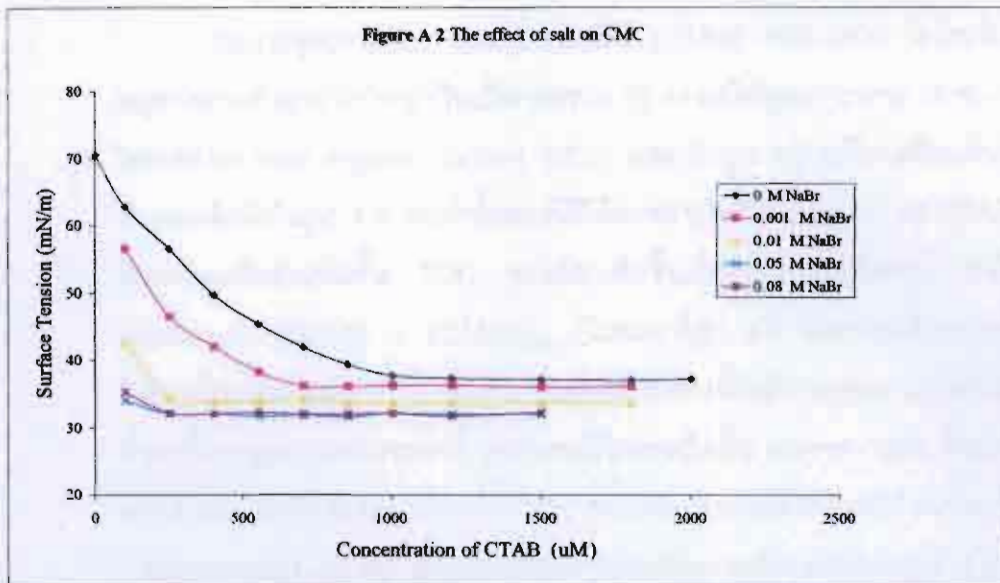
ก่อนจะศึกษาอิทธิพลของปริมาณ CTAB ต่อการดูดเกาะเพื่อสร้าง adsorption isotherm จะวิเคราะห์ความเข้มข้นของ CTAB และ CMC ของ CTAB ด้วยวิธีวัดแรงตึงผิวแทนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TOC รูป 4.7 แสดงการแปรผกผันของแรงตึงผิวกับความเข้มข้นของ

Equilibrium Time for CTAB Absorption on 1 g NR



รูป 4.6 เวลาการดูดเกาะของ CTAB ที่เวลาการดูดเกาะต่างๆ โดยใช้ [CTAB] 2100 μM ปริมาณยาง 1 g pH = 8

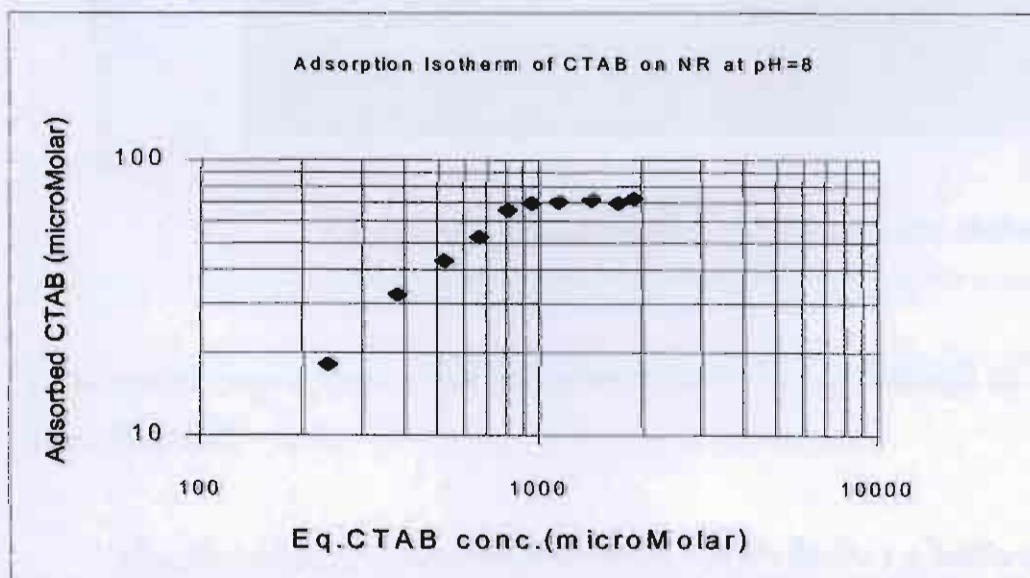
CTAB ก่อนคงที่ ณ CMC (แรงตึงผิวลดลงต่ำสุดและคงที่เมื่อเกิดไมเซลล์) และ $[\text{CTAB}]_{\text{CMC}} = 1,000$ ไมโครโมลลาร์ (เทียบกับค่าที่พบในเอกสารอ้างอิงทั่วไปคือ 920-950 ไมโครโมลลาร์) ในรูป 4.7 ยังแสดงอิทธิพลของเกลือ NaBr ที่ความเข้มข้น 0.001-0.08 M พบว่ายิ่ง $[\text{NaBr}]$ เพิ่มขึ้น



รูป 4.7 แผนภูมิของแรงตึงผิวกับความเข้มข้นของ CTAB ในภาวะที่มีและไม่มีเกลือโซเดียมโบรไมด์

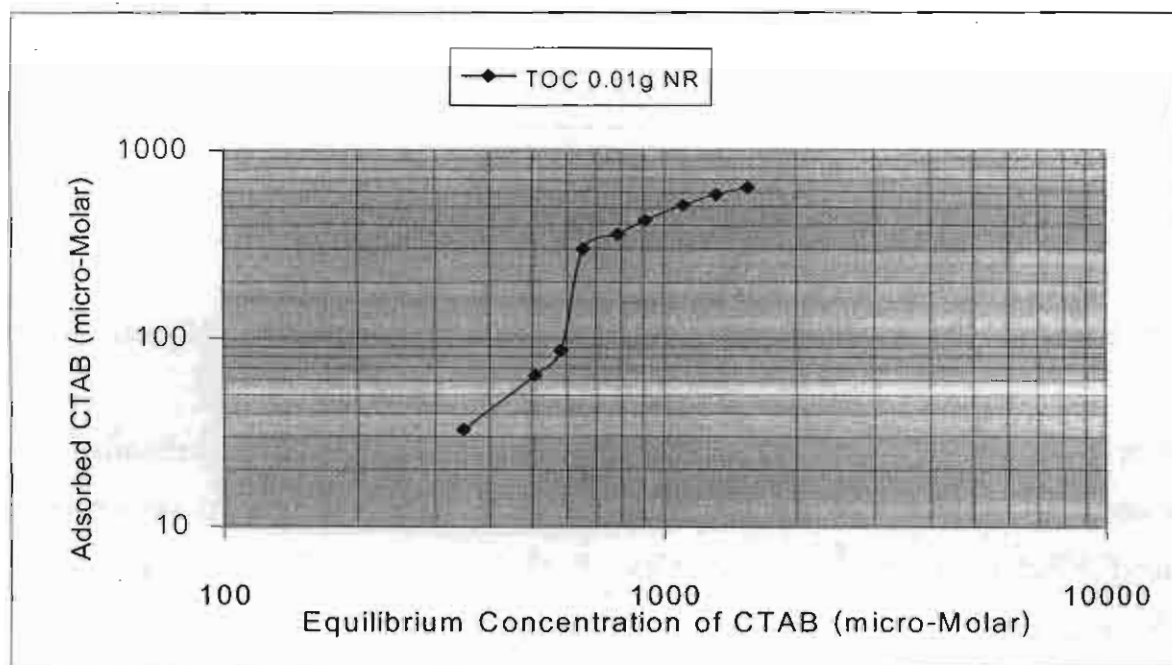
$[CTAB]_{CMC}$ ก็ลดลงจนต่ำกว่า 300 ไมโครโมลลาร์ และช่วงการแปรผกผันที่ $[CTAB]$ ต่ำๆ ที่สามารถวัดแรงตึงผิวได้ก็ลดลง จึงเป็นข้อจำกัดของการวัดแรงตึงผิวเพื่อคำนวณหา $[CTAB]$ โดยเฉพาะในภาวะที่มีเกลือ (ด้วยความสัมพันธ์แบบเส้นตรง) เมื่อมีเกลือ NaBr 0.001 M ค่า $[CTAB]_{CMC}$ จะลดลงเหลือราว 700 micromolar

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

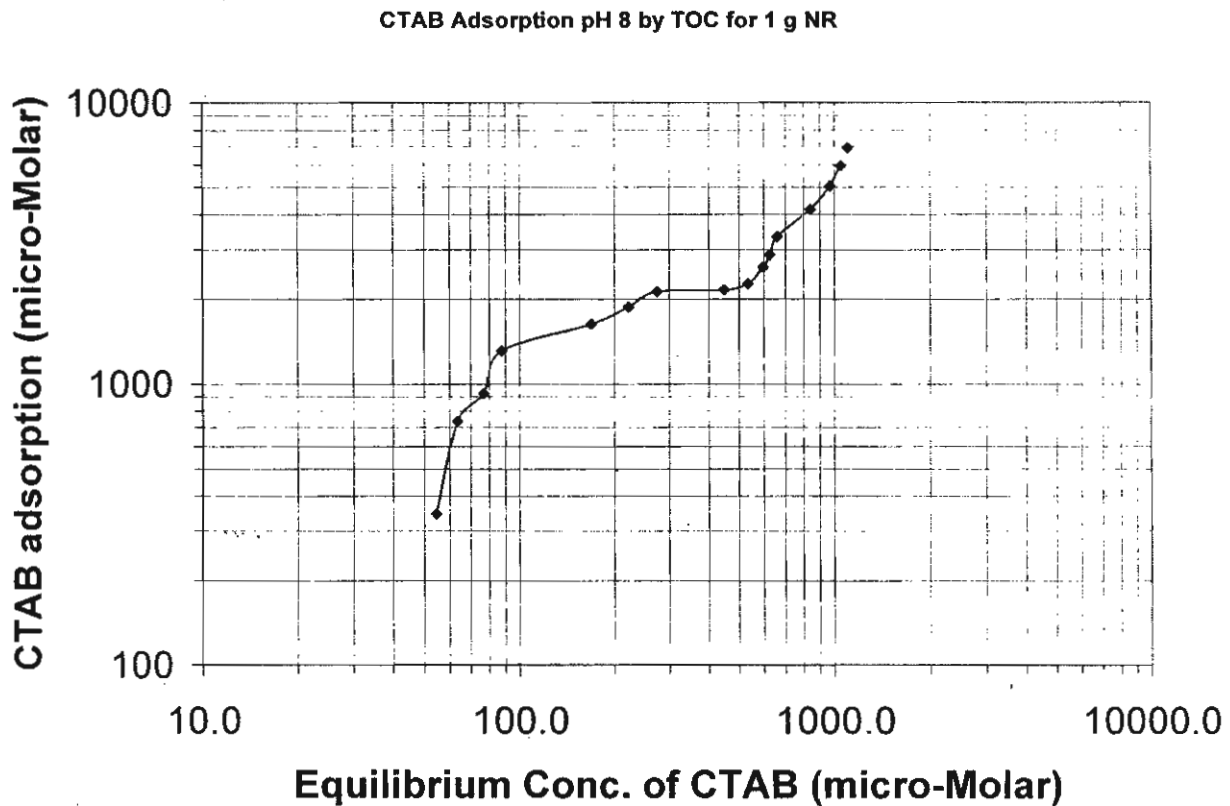
ผลการดูดเกาะของ CTAB (โดยใช้ [CTAB] 400-2300 ไมโครโมลลาร์) บนอนุภาคยางจำนวน 0.01 g (ในปริมาตรรวม 21 ml แช่ให้ดูดเกาะนาน 15 ชม.) ที่วิเคราะห์โดยเทคนิค total organic content (TOC) แสดงในรูป 4.9 เปรียบเทียบกับผลวิเคราะห์ด้วยแรงดึงผิวในรูป 4.8 พบว่าทั้งสองวิธีให้ค่าพอๆกันที่ eq. conc. of CTAB น้อยๆ แต่เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น TOC จะให้ค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆในอัตราที่ลดลง ยังไม่คงที่แม้ว่า equilibrium $[CTAB] > [CTAB]_{CMC}$ (ในขณะที่ยังรูป 4.8 วิเคราะห์ด้วยการวัดแรงดึงผิว ในช่วงนี้จะได้รับการดูดเกาะคงที่แล้ว) 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]

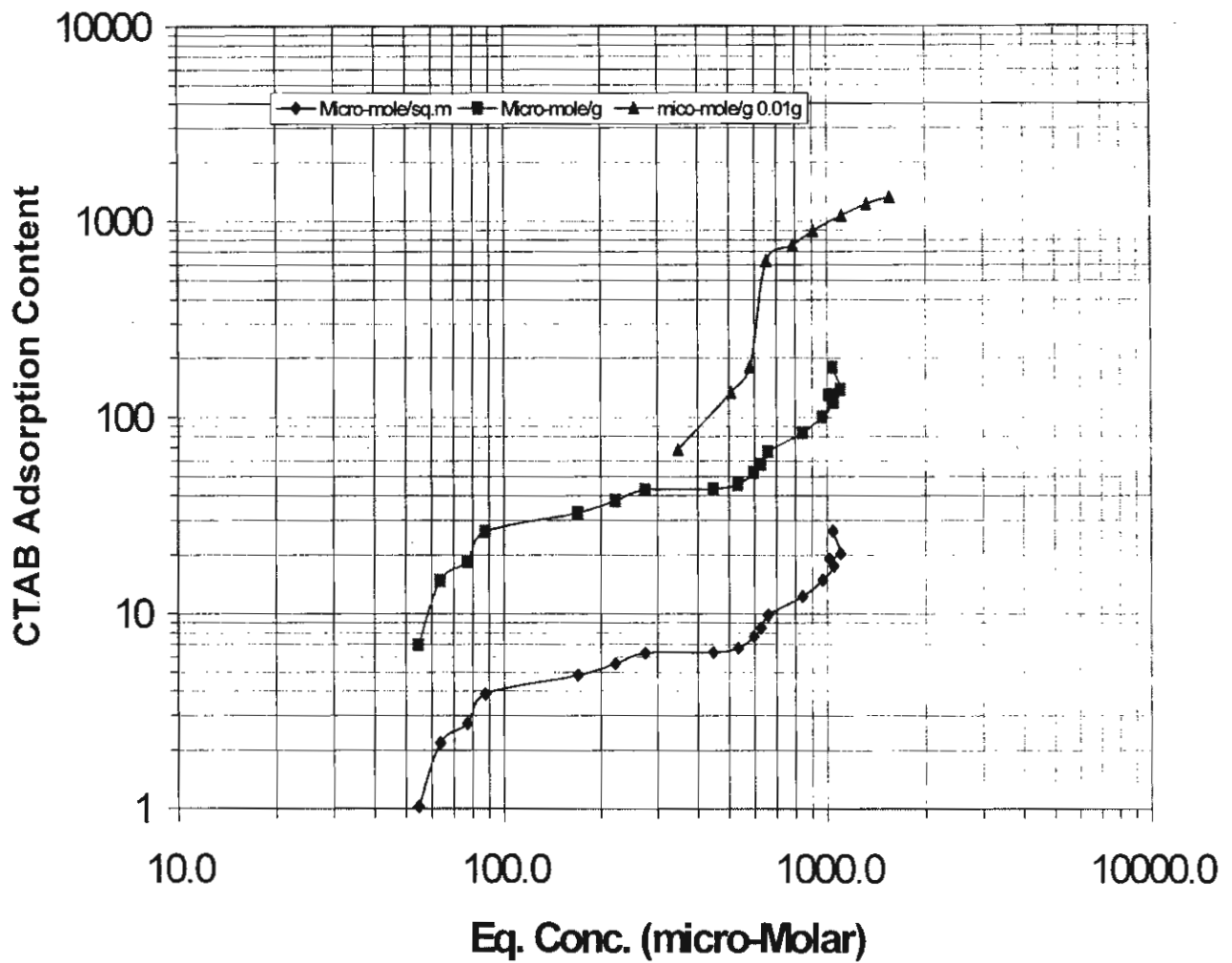
และไม่เข้าสู่ค่าคงที่ ซึ่งก็น่าจะเป็นเพราะสารอินทรีย์ปนเปื้อน ดังนั้นสำหรับปริมาณยาง 1 g ควรใช้ [CTAB] 5,000-7,000 ไมโครโมลลาร์



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

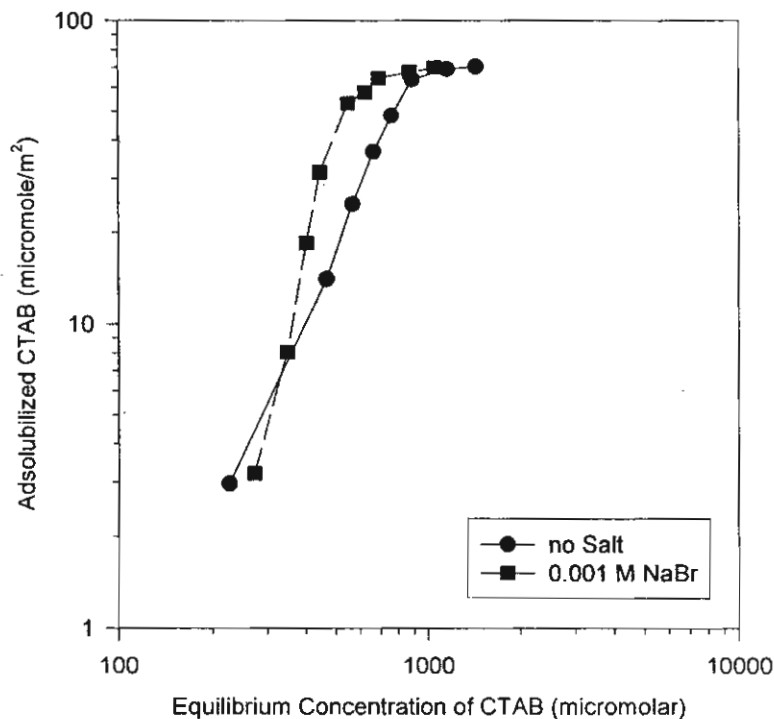


รูป 4.11 แผนภูมิการดูดเกาะของ CTAB บนต่ออนุภาคยางปริมาณ 1 g ที่อุณหภูมิ 30 °C pH 8
(พื้นที่ผิวของอนุภาคยาง 6.7862 ตารางเมตรต่อกรัม)

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 (micro-Molar)	CTAB Adsorption ที่อนุภาคยาง 0.01 g		Eq.Conc. of CTAB (micro-Molar)	CTAB Adsorption ที่อนุภาคยาง 1 g	
	(micromole/g NR)	(micromole/m ²)		(micromole/g NR)	(micromole/m ²)
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

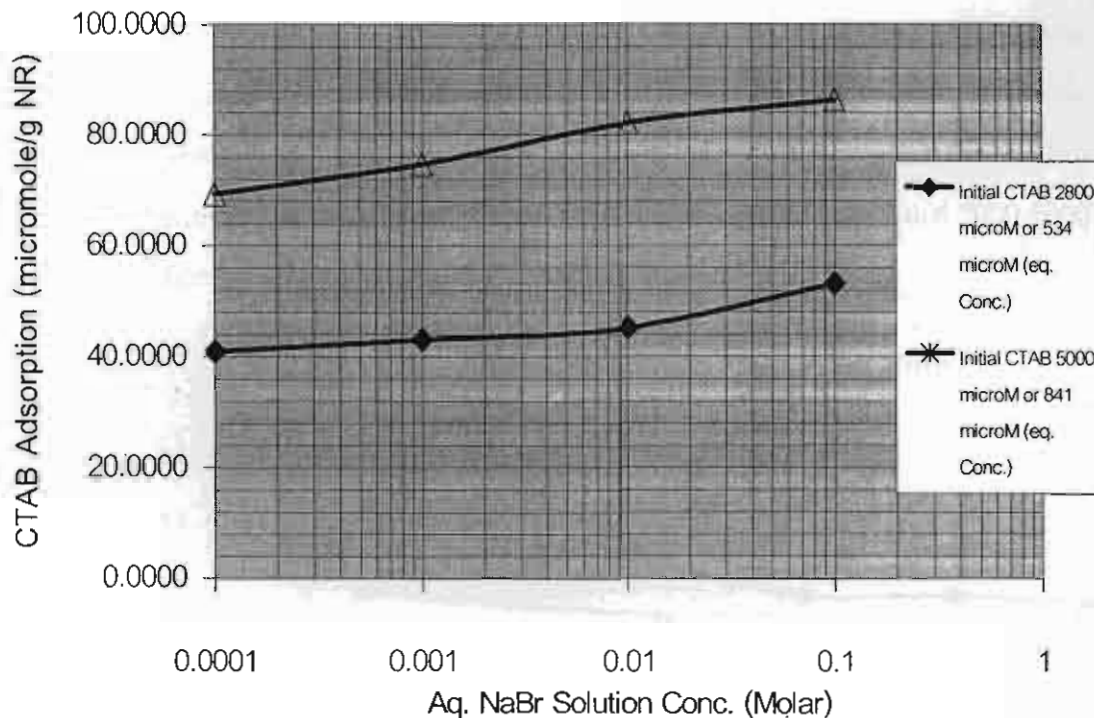


รูป 4.12 การดูดซับสารลดแรงตึงผิว CTAB ที่ pH 8 โดยเทคนิคการวัดแรงตึงผิว มีปริมาณยาง 0.01 g (เวลาดูดเกาะ 15 ชม.) เมื่อมีและไม่มีเกลือ NaBr 0.001 M

รูป 4.12 Adsorption Isotherm ของ CTAB บนอนุภาคยางที่ได้จากสถาบันวิจัยยางที่ ปริมาณเนื้อยาง 0.01 g ในภาวะไม่มีเกลือและมีเกลือ NaBr 0.001 M แสดงให้เห็นว่าการเติม เกลือโซเดียมโบรไมด์ในปริมาณ 0.001 M (หรือ 1 mM) จะช่วยให้เส้นโค้งแสดงความสัมพันธ์นี้ เคลื่อนไปทางซ้ายมือ และมีความชันสูงขึ้น หมายความว่า การดูดซับของ 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

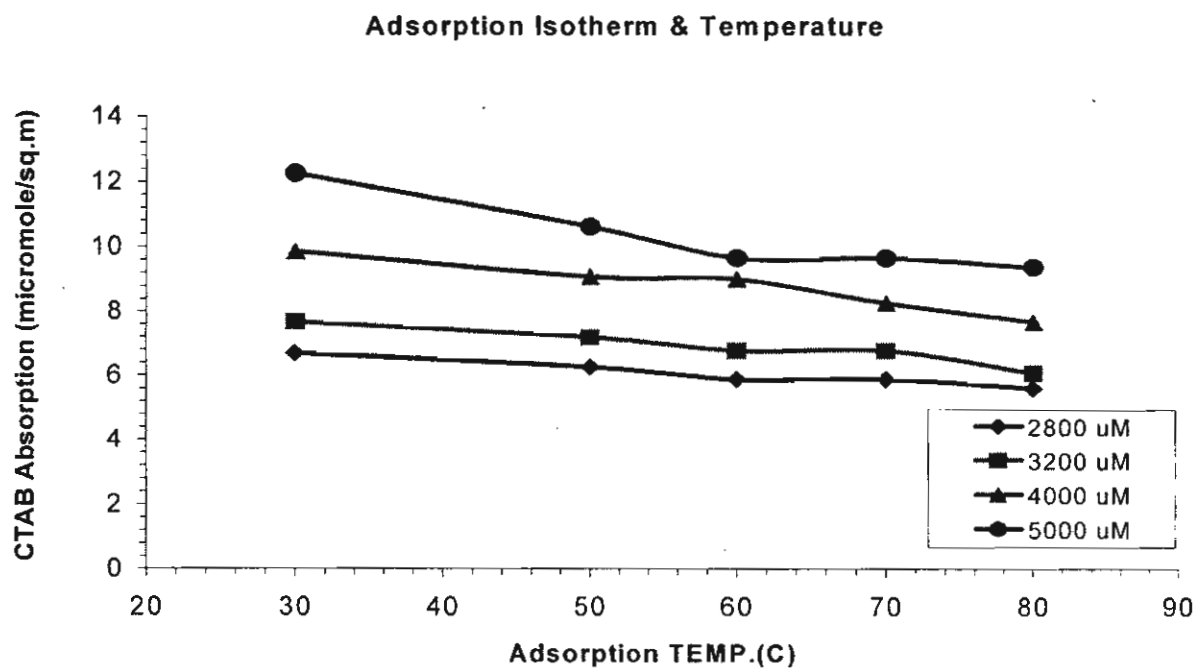
Effect of NaBr Salt Concentration on Adsorption of CTAB on 1 g NR



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 μM 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 พอกับภาวะที่ไม่มีเกลือ 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

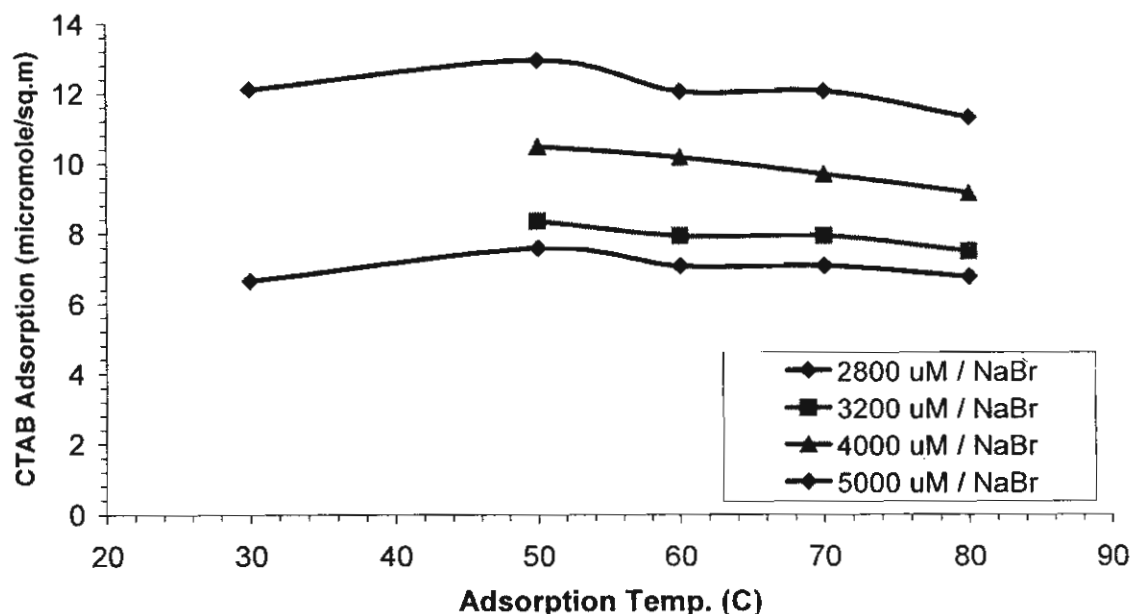
การดูดเกาะ CTAB นี้ทำที่อุณหภูมิห้อง (30°C) ในขณะที่การสังเคราะห์พอลิเมอร์จะทำที่อุณหภูมิสูงกว่าตามชนิดของสารก่อปฏิกิริยา (initiator) ซึ่งโดยมากสำหรับ AIBN หรือ V50 สามารถก่อปฏิกิริยาได้ตั้งแต่ $40-80^{\circ}\text{C}$ แต่มักจะใช้อุณหภูมิ $70-80^{\circ}\text{C}$ เพราะมีประสิทธิภาพสูงสุด เนื่องจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์เกิดในกรอบสองชั้น 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 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°C (อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา) การดูดเกาะก็ยังปรากฏอยู่มาก ที่น่าสนใจคือในภาวะที่มีเกลือ 0.01 M NaBr เมื่อเพิ่มอุณหภูมิปริมาณการดูดเกาะก็เพิ่มขึ้นกว่าเดิมโดยเฉพาะที่ 50°C และค่อยๆลดลงเล็กน้อยที่ [CTAB] ต่ำ แต่ลดลงรวดเร็วกว่าเมื่อ [CTAB] สูง โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง แม้ค่าปริมาณการดูดเกาะจะลดลง แต่ก็ไม่น้อยไปกว่าหรือมากกว่าที่อุณหภูมิห้องขึ้นกับความเข้มข้น CTAB ที่ใช้

Adsorption Isotherm & Temperature with Aq. NaBr Solution 0.01 M

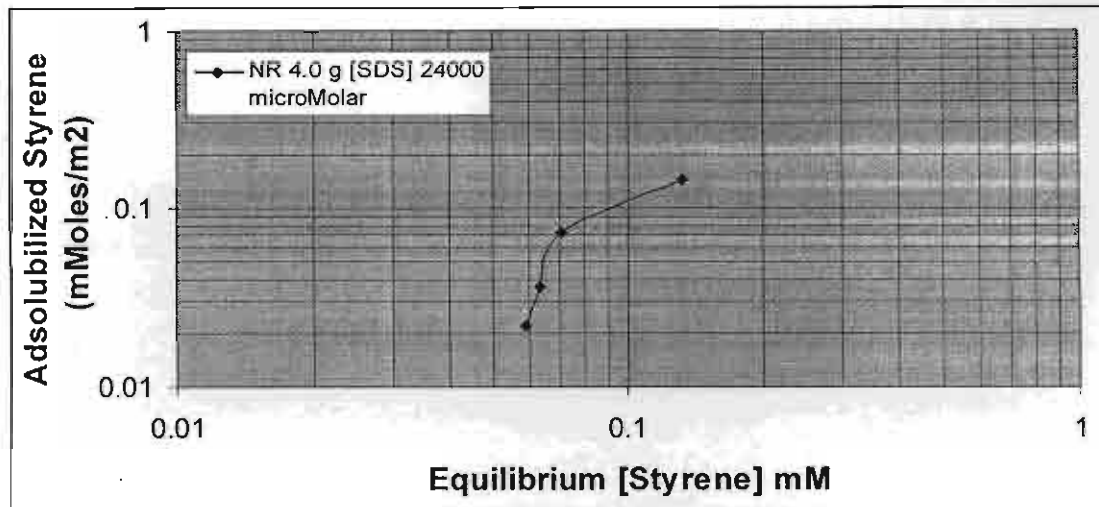


รูป 4.15 ปริมาณการดูดเกาะของ CTAB ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ [CTAB] ต่างๆ (มี 0.01 M aq. NaBr)

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

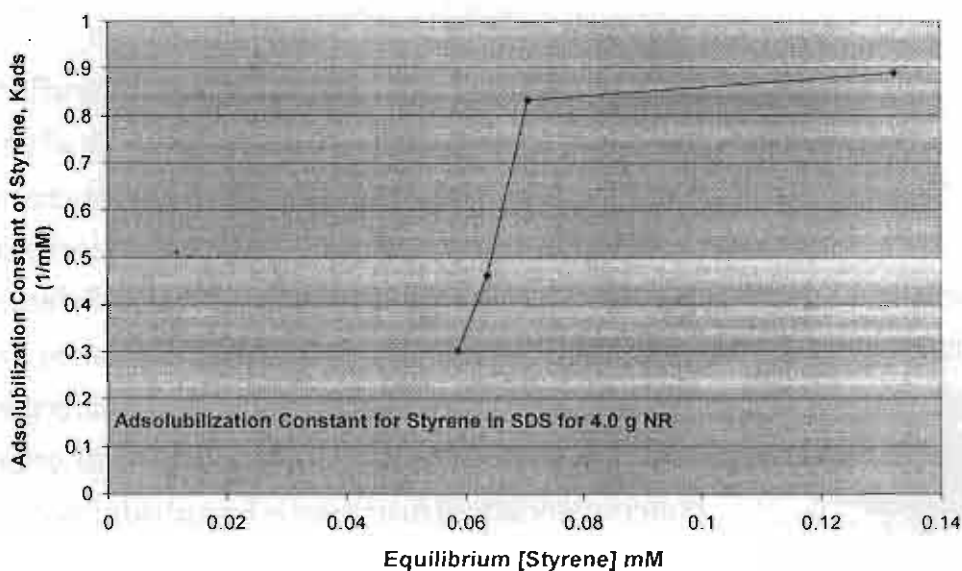


รูป 4.16 Styrene adsolubilization บนผิวอนุภาคยางปริมาณ 4 กรัม ปริมาตรรวม 20 ml ที่มี [SDS] 24,000 micromolar

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

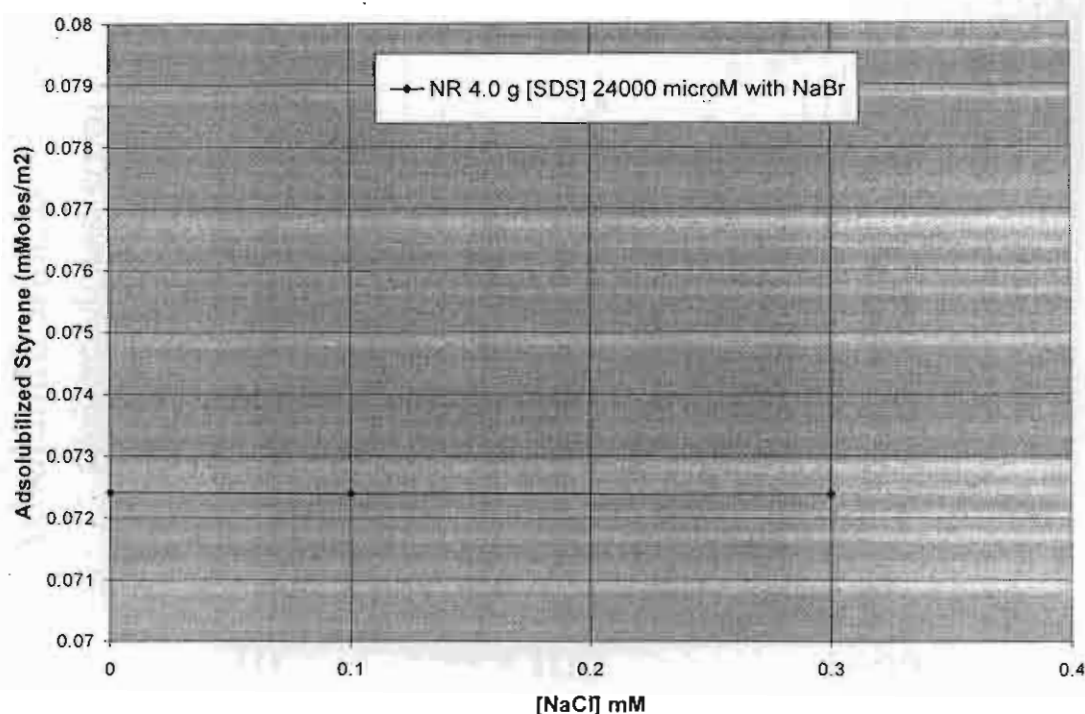
$$K_{ads} = \frac{\text{(moles adsolubilized monomer per moles adsorbed SDS)}}{\text{(concentration of monomer in the supernatant)}}$$

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

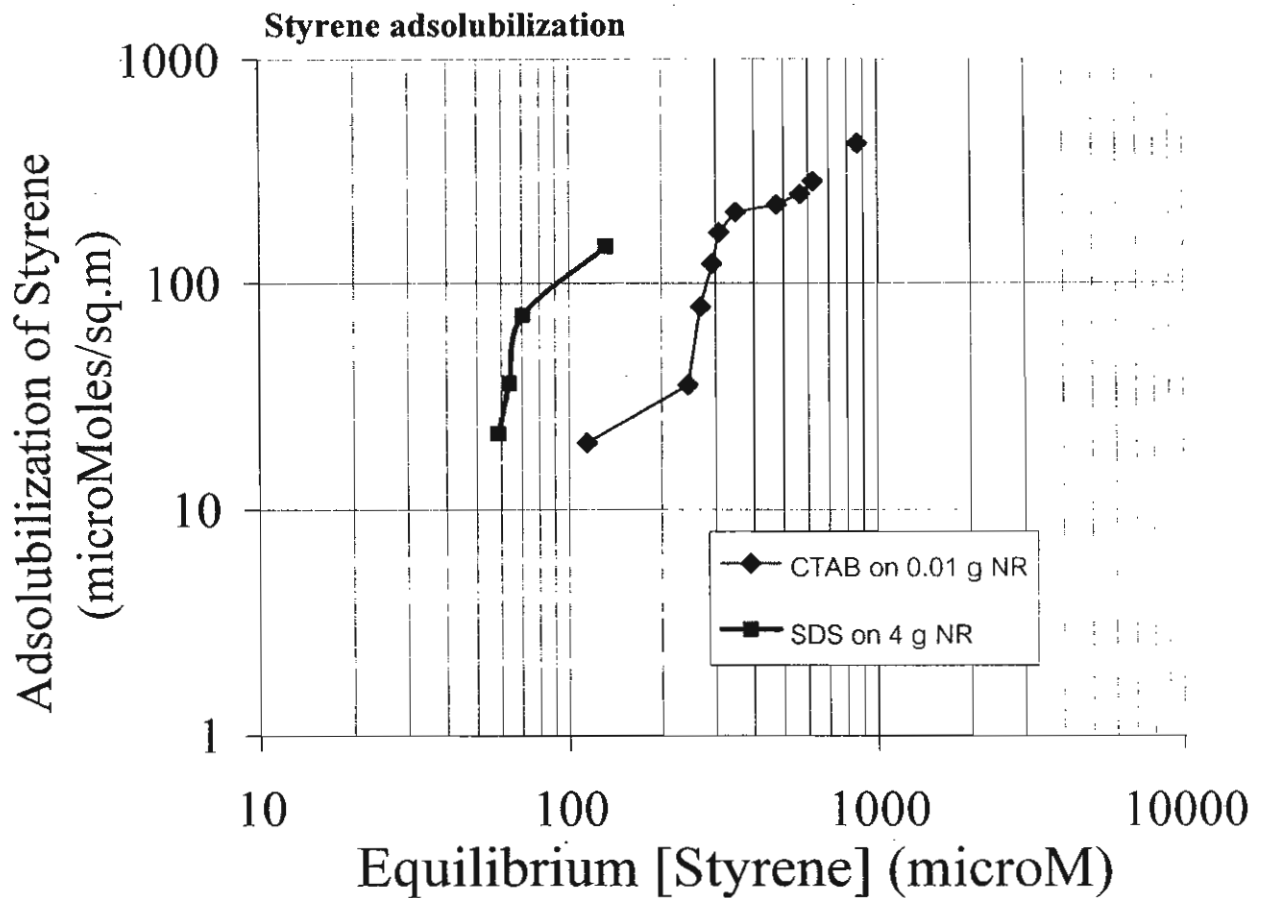
เมื่อศึกษาอิทธิพลของเกลือ NaCl ที่ความเข้มข้น 0.1 และ 0.3 mM ในรูป 4.18 พบว่า ปริมาณเกลือช่วงนี้ไม่มีผลกระทบต่อการละลายของสไตรีนในกรอบสองชั้น เนื่องจากความหนาแน่นของอนุภาคยาง



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



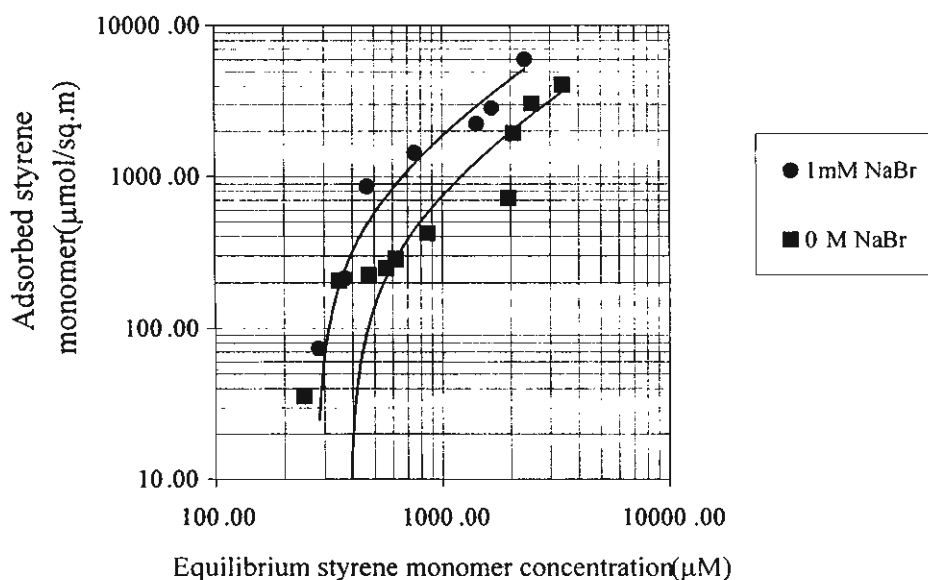
รูป 4.19 แผนภูมิการละลายของสไตรีนใน CTAB bilayer และ SDS bilayer

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] ~ 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