

รหัสโครงการ [SUT7-710-53-24-18]



รายงานการวิจัย

ผลของการปรับเปลี่ยนพื้นผิวเคลย์ต่อสมบัติทางกายภาพ
ของนาโนคอมโพสิตจากยางธรรมชาติ
(Effect of clay surface modification on physical properties
of natural rubber nanocomposites)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

ผลของการปรับเปลี่ยนพื้นผิวเคลือบต่อสมบัติทางกายภาพ
ของนาโนคอมโพสิตจากยางธรรมชาติ
(Effect of clay surface modification on physical properties
of natural rubber nanocomposites)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิธินาถ ศุภกาญจน์

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กษมา จารุกำจร

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2553-2554

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2555

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2553-2554 และได้รับการอำนวยความสะดวกด้านการใช้สถานที่ทำการทดลอง เครื่องมือ รวมทั้ง อุปกรณ์บางส่วนที่ใช้ในการทดลองจากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยมีผู้ช่วยวิจัย คือ นายเฉลิมพันธ์ เกียวคำอ้าย



บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้มอโนท์โมริลโลไนท์ถูกใช้ป็นสารตัวเติมสำหรับยางธรรมชาติ ผิวหน้าของมอโนท์โมริลโลไนท์ได้ถูกปรับเปลี่ยนโดยใช้สารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน 3 ชนิดได้แก่ ออกตะเดซิลเอมีน ออกตะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และเตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน ได้แก่ 0.5 1 และ 2 เท่าของความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวก สเปกตรัมจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สเปกตรัมจากอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี และเทอร์โมแกรมจากเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก แสดงให้เห็นว่าสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าได้แทรกตัวเข้าไปในชั้นของมอโนท์โมริลโลไนท์

นาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติที่มีออร์กาโนเคลย์ในปริมาณ 5 ส่วนต่อหนึ่งร้อยละของยางธรรมชาติถูกเตรียมขึ้นโดยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ในนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ทั้งหมด พบว่า นาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติกับมอโนท์โมริลโลไนท์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยเตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ในปริมาณ 2 เท่าของความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวกมีค่าการทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุด มีเวลาสกอรัชและเวลาการคงรูปที่เหมาะสมที่สุด

มอโนท์โมริลโลไนท์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยเตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ในปริมาณ 2 เท่าของความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวกถูกเลือกเพื่อนำไปเตรียม นาโนคอมโพสิตระหว่างยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ที่มีปริมาณของออร์กาโนเคลย์แตกต่างกัน ได้แก่ 1 3 5 และ 10 ส่วนต่อหนึ่งร้อยละของยางธรรมชาติ เมื่อเพิ่มปริมาณของมอโนท์โมริลโลไนท์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยเตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ในปริมาณ 2 เท่าของความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวกในนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติขึ้นไปถึง 5 ส่วนต่อหนึ่งร้อยละของยางธรรมชาติ เวลาสกอรัชและเวลาการคงรูปลดลง ในขณะที่ค่าการทนทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น

ABSTRACT

In this work, MMT was use as a filler for natural rubber (NR). MMT surface was modified using three different types of surfactant, *i.e.* octadecylamine (ODA), tetradecyltrimethyl ammonium bromide (TDMA-Br) and octadecyltrimethyl ammonium bromide (ODTMA-Br) at various contents of surfactants, *i.e.* 0.5, 1 and 2 times clay CEC. XRD spectra, FTIR spectra and TGA thermograms of the organoclays revealed that the surfactant intercalated into MMT layers.

NR nanocomposites containing 5 phr of the organoclays were prepared by a two-roll mill. Among all the NR/organoclay nanocomposites, NR nanocomposites with MMT-TDMA2 had the highest tensile strength and optimum scorch time and cure time.

MMT-TDMA2 was selected for preparing NR nanocomposites at various contents of the organoclay, *i.e.* 1, 3, 5 and 10 phr. With increasing MMT-TDMA2 content in the NR nanocomposites, scorch time and cure time decreased while tensile strength increased up to 5 phr of MMT-TDMA2.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
คำอธิบายสัญลักษณ์	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบข่ายในการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
2.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	4
2.2 การเตรียมออร์กาโนเคลย์	4
2.3 การเตรียมนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ	5
2.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของเคลย์และออร์กาโนเคลย์.....	6
2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของนาโนคอมโพสิต	7
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	8
3.1 เอกลักษณ์เฉพาะของเคลย์และออร์กาโนเคลย์	8
3.1.1 โครงสร้างของเคลย์และออร์กาโนเคลย์.....	8
3.1.2 หมู่ฟังก์ชันและการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิล ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า.....	11
3.1.3 อุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า	15
3.2 ผลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าต่อสมบัติของนาโนคอมโพสิต ของยางธรรมชาติ	19

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1 การกระจายตัวและโครงสร้างของเคลย์และออร์กาโนเคลย์.....	19
3.2.2 ลักษณะของการคงรูป	24
3.2.3 สมบัติทางกล.....	30
3.3 ผลของปริมาณของออร์กาโนเคลย์ต่อสมบัติของนาโนคอมพอสิต	
ของยางธรรมชาติ	37
3.3.1 การกระจายตัวและโครงสร้างของเคลย์และออร์กาโนเคลย์.....	37
3.3.2 ลักษณะของการคงรูป	38
3.3.3 สมบัติทางกล.....	41
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	46
บรรณานุกรม	47
ประวัติผู้วิจัย	50
ผลงานเผยแพร่ของโครงการวิจัย	51

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ส่วนผสมของการทำนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ	6
3.1 2θ และค่าความกว้างของชั้นเซลล์และออร์กาโนเซลล์.....	10
3.2 ค่า wavenumber ของการสั่นแบบ asymmetric CH_2 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) และ symmetric CH_2 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) stretching ของออร์กาโนเซลล์ที่ทดสอบโดยเครื่อง FTIR	14
3.3 อุณหภูมิการสลายตัวของเซลล์และออร์กาโนเซลล์	18
3.4 ลักษณะของการคงรูปของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเซลล์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	25
3.5 สมบัติทางกลของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเซลล์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	35
3.6 ลักษณะของการคงรูปของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเซลล์ที่แตกต่างกัน	39
3.7 สมบัติทางกล และ crosslink density ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเซลล์ที่แตกต่างกัน	44

สารบัญรูปลูกภาพ

รูปภาพ	หน้า
2.1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ (1) ออกตะเคซิลเอมีน (2) เตตระเคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และ (3) ออกตะเคซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์	4
3.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA (b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC.....	9
3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA (b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC.....	12
3.3 TGA thermograms ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA (b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC.....	16
3.4 DTGA thermograms ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA (b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC.....	17
3.5 XRD spectra ของ NR nanocomposite ที่เติมออร์กาโนเคลย์ (a) MMT-ODA (b) MMT-ODTMA และ (c) MMT-TDMA ที่ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ 5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ.....	20
3.6 TEM micrographs ของ NR nanocomposite ที่เติม (a) MMT (b) MMT-ODA0.5 (c) MMT-ODA1 และ (d) MMT-ODA2 ในปริมาณของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ 5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ	21
3.7 TEM micrographs ของ NR nanocomposite ที่เติม (a) MMT-ODTMA0.5 (b) MMT-ODTMA1 (c) MMT-ODTMA2 (d) MMT-TDMA0.5 (e) MMT-TDMA1 และ (f) MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ 5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ	22
3.8 scorch time ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	26

สารบัญรูปลูกภาพ (ต่อ)

รูปภาพ	หน้า
3.9 cure time ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย สารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	26
3.10 maximum torque ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	27
3.11 torque difference ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	28
3.12 minimum torque ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	28
3.13 tensile strength ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	31
3.14 elongation at break ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	31
3.15 modulus at 100% elongation ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยน ผิวหน้าที่แตกต่างกัน	32
3.16 modulus at 300% elongation ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยน ผิวหน้าที่แตกต่างกัน	32
3.17 ค่าความแข็งของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย สารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	33
3.18 crosslink density ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย สารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน	34
3.19 XRD spectra ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณที่ต่างกัน (a) 1 phr (b) 3 phr (c) 5 phr (d) 10 phr และ (e) MMT-TDMA2	38

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปภาพ	หน้า
3.20 scorch time และ cure time ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน.....	39
3.21 minimum torque maximum torque และ torque difference ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน.....	40
3.22 tensile strength และ elongation at break ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน.....	42
3.23 modulus at 100% elongation และ modulus at 300% elongation ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน.....	42
3.24 crosslink density และ hardness ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน.....	43

คำอธิบายสัญลักษณ์

%	=	Percent
°	=	Degree
°C	=	Degree Celsius
μm	=	Micrometer
NR	=	Natural rubber
ENR	=	Epoxidized natural rubber
CEC	=	Cation exchange capacity
XRD	=	X-Ray diffractometer
TGA	=	Thermogravimetric analyzer
IRHD	=	International rubber hardness degrees tester
FTIR	=	Fourier transform infrared spectrometer
TEM	=	Transmission electron microscope
MDR	=	Moving die rheometer
ODA	=	Octadecylamine
ODTMA-Br	=	Octadecyltrimethyl ammonium bromide
TDMA-Br	=	Tetradecyltrimethyl ammonium bromide
MPa	=	Mega Pascal
MMT	=	Montmorillonite
kV	=	Kilo volt
m ²	=	Square meter
m ³	=	Cubic meter
μS	=	Microsiemens
Å	=	Angstrom
g	=	Gram
min	=	Minute
mm	=	Millimeter
nm	=	Nanometer

คำอธิบายสัญลักษณ์ (ต่อ)

cm^3	=	Cubic centimeter
cm^{-1}	=	Reciprocal centimeter
ml	=	Milliliter
meq	=	Milliequivalent
mol	=	Mole
wt%	=	Percent by weight
mol%	=	Percent by mole
phr	=	Part per hundred of rubber
dNm	=	Deci newton meter
conc	=	Concentrated
CBS	=	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide
V_0	=	Molar volume of the solvent
Φ_r	=	Volume fraction of polymer
χ	=	Flory-Huggins polymer-solvent interaction
ca	=	Circa

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาในงานวิจัย

ประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) เป็นอันดับต้นๆ ของโลก กว่า 90 เปอร์เซ็นต์ของยางที่ผลิตได้ภายในประเทศถูกส่งออกและส่วนที่เหลือถูกนำมาใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ สำหรับส่งออกและใช้ภายในประเทศ ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ ยางธรรมชาติมีสมบัติที่น่าสนใจอย่างมากซึ่งได้แก่ ต้นทุนต่ำ ฮิสเทอรีซิสต่ำ (low hysteresis) การกระดอนสูง (high resilience) สมบัติเชิงพลวัตที่ดี (excellent dynamic properties) ฯลฯ (Teh, Mohd Ishak, Hashim, Karger-Kocsis, and Ishiaku, 2004) ในการที่จะเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติควรจะปรับปรุงประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ

โดยทั่วไปประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติขึ้นอยู่กับ ยาง (rubber) สารเคมียาง (rubber chemical) และสารตัวเติม (filler) โดยการใช้สารตัวเติมชนิดเสริมแรงในยางคอมพาวด์ จะช่วยในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ยาง

สารตัวเติมเสริมแรงโดยทั่วไปสำหรับยางคอมพาวด์ คือ คาร์บอนแบล็ค แต่คาร์บอนแบล็คเป็นเหตุทำให้เกิดมลพิษและยังทำให้ยางคอมพาวด์มีสีดํา สำหรับสารตัวเติมที่ทำให้ยางคอมพาวด์มีสีอ่อนโดยทั่วไปจะใช้ซิลิกา ยิ่งไปกว่านั้น เกล็ดซึ่งเป็นสารตัวเติมอีกชนิดหนึ่งสำหรับยางที่ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ยาง

เกล็ดประกอบไปด้วยชั้นที่เกิดจากซิลิกอนเตตระไฮดรอล (silicon tetrahedral) 2 ชั้นที่รวมเข้าด้วยกันอะลูมิเนียมหรือแมกนีเซียมออกเตดราไฮดรอล (aluminium or magnesium octahedral) มีความหนาของชั้นประมาณ 1 นาโนเมตรและมีขนาดของชั้นตั้งแต่ 30 นาโนเมตรถึงในระดับไมโครเมตรหรือมากกว่านั้น มีพื้นที่ผิวประมาณ 700-800 ตารางเมตรต่อกรัม ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของชั้นเกล็ด (Alexandre and Dubois, 2000; Zeng, Yu, Lu, and Paul, 2005)

โดยทั่วไป การกระจายตัวของอนุภาคเกล็ดในคอมโพสิตของพลาสติกหรือยาง สามารถที่จะเกิดขึ้นได้ 3 ลักษณะ ได้แก่ คอนเวนชันนอลคอมโพสิต (conventional composite) อินเตอร์คาเลเทตนาโนคอมโพสิต (intercalated nanocomposite) และเอกโฟลิเอเทตนาโนคอมโพสิต (exfoliated nanocomposite) ขึ้นอยู่กับชนิดของเกล็ดและการเตรียมออร์กาโนเคลย์ ทั้ง intercalated และ exfoliated nanocomposites จะมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลที่ดี ถึงแม้จะใช้เกล็ดในปริมาณที่ต่ำเมื่อเทียบกับ conventional composite ทั้งนี้ เนื่องจากเกล็ดมีพื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) มาก

และมีอัตราส่วนระหว่างแนวตั้งและแนวนอน (aspect ratio) ของเคลย์ที่มาก (Alexandre and Dubois, 2000)

หนึ่งในข้อเสียของการใช้เคลย์เป็นสารตัวเติมสำหรับยางคือความไม่เข้ากันระหว่างเคลย์กับยางซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเคลย์ในยาง ดังนั้นการปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลย์จึงมีความสำคัญต่อการทำนาโนคอมโพสิตเพราะจะทำให้เคลย์กระจายตัวได้ดีในยาง เคลย์ที่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้าแล้ว เรียกว่า ออร์กาโนเคลย์ (Zeng *et al.*, 2005)

โดยปกติการปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลย์สามารถทำได้โดยการแลกเปลี่ยนประจุของประจุบวกในชั้นเคลย์กับประจุบวกของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า (surfactant) ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและค่าความจุของการแลกเปลี่ยนประจุบวกของเคลย์ (Cation exchange capacity (CEC)) ค่า CEC ของเคลย์มีความสำคัญมากสำหรับการทำนาโนคอมโพสิตเพราะใช้เป็นตัวกำหนดปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ซึ่งสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าสามารถที่จะแทรกเข้าไปในชั้นของเคลย์ได้ (Ray and Okamoto, 2003) โดยทั่วไป สารที่ใช้ปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลย์ ได้แก่ อัลคิลเอมีน (alkyl amine) โดยความยาวของหมู่อัลคิลและจำนวนของหมู่อัลคิลในสารปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีผลโดยตรงต่อปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาผลของชนิดของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ส่งผลต่อสมบัติทางกลและลักษณะของการคงรูปของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ
- 2) เพื่อศึกษาผลของปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ส่งผลต่อสมบัติทางกลและลักษณะของการคงรูปของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ

1.3 ขอบข่ายในการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการปรับเปลี่ยนผิวหน้ามอนท์โมริลโลไนท์เคลย์ (montmorillonite (MMT)) โดยใช้สารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน 3 ชนิดได้แก่ ออกตะเดซิลเอมีน (Octadecylamine (ODA)) ออกตะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Octadecyltrimethyl ammonium bromide (ODTMA-Br)) และ เตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Tetradecyltrimethyl ammonium bromide (TDMA-Br)) และใช้ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกันได้แก่ 0.5 1 และ 2 เท่าของความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC)

นาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติที่มีออร์กาโนเคลย์ถูกเตรียมขึ้นโดยเครื่องรีดแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) และเตรียมตัวอย่างโดยเครื่องกดอัดแบบใช้แรงดัน (compression molding) ใช้การคงรูปของยางด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันแบบดั้งเดิม (conventional vulcanization system)

จากนั้น ศึกษาโครงสร้างของเคลย์ ออร์กาโนเคลย์ และเคลย์หรือออร์กาโนเคลย์ในนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติโดยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ศึกษาการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (SEM) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าในชั้นของเคลย์และบนผิวของเคลย์เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) ศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักจากการให้ความร้อน (TGA) ศึกษาการคงรูปของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติโดยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคื่อนท์ (MDR) ทดสอบสมบัติทางกลโดยเครื่องทดสอบแบบแรงดึง (Universal testing machine) ทดสอบความแข็งของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติด้วยเครื่องวัดความแข็ง (IRHD) และศึกษาความหนาแน่นในการเชื่อมโยงพันธะของยางธรรมชาติโดยการบวมตัวในโทลูอีน

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

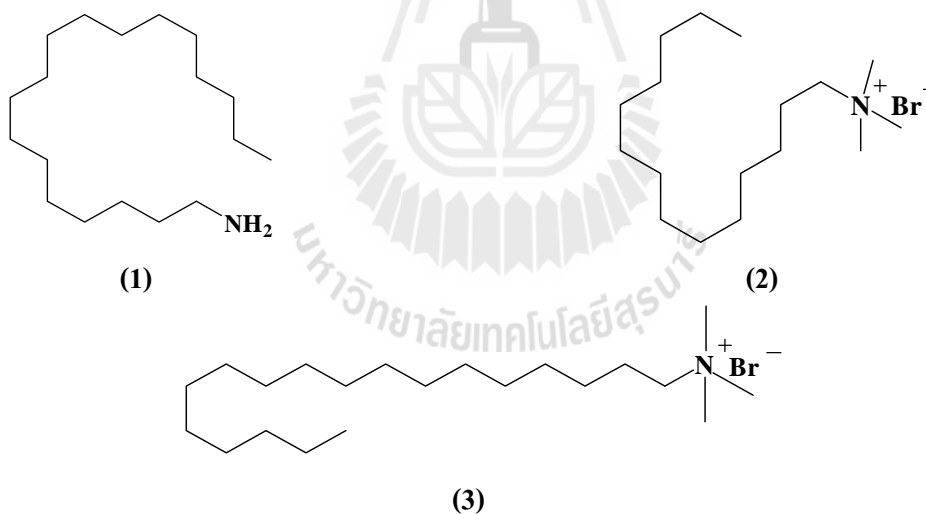
เนื่องจากประเทศไทยเป็นหนึ่งในประเทศที่ส่งออกยางธรรมชาติดิบเป็นอันดับต้น ๆ ของโลก ดังนั้น ในปัจจุบันรัฐบาลจึงมีนโยบายกระตุ้นให้ภาคเอกชนนำยางธรรมชาติดิบไปแปรรูปให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มสูงขึ้นก่อนที่จะนำไปจำหน่ายยังต่างประเทศ ในการเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์จะต้องปรับปรุงกระบวนการผลิตพร้อม ๆ กับการพัฒนาและนำเทคโนโลยีใหม่ ๆ มาประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงเป็นที่ยอมรับของสากลและให้มีต้นทุนต่ำที่สุด โดยในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะนำเอาแร่ดินหรือเคลย์มาปรับเปลี่ยนผิวหน้าเป็นออร์กาโนเคลย์เพื่อใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงกับยางธรรมชาติและเพื่อผลิตเป็นนาโนคอมโพสิตจากยางธรรมชาติ (NR nanocomposite) และปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ใช้เพียงเล็กน้อยสามารถปรับปรุงสมบัติทางกลของนาโนคอมโพสิตจากยางธรรมชาติได้

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ยางธรรมชาติที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเกรด STR5L ซึ่งจากบริษัท ไทฮั่วยางพารา จำกัด (มหาชน) มอนท์โมริลโลไนท์เคลย์ (Na^+ -MMT) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวกเท่ากับ 80 meq/100g ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท ไทยนิปปอน จำกัด ออกตะเดซิลเอมีน (ODA: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$) ซึ่งมาจาก บริษัท แอครอด จำกัด เตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TDMA-Br: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}(\text{CH}_2)_3\text{NBr}]$) และ ออกตะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (ODTMA-Br: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}(\text{CH}_2)_3\text{NBr}]$) ซึ่งจากบริษัท ฟลูก้า จำกัด และบริษัท ออลดิช จำกัด ซึ่งโครงสร้างทางเคมีของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าทั้งสามชนิดได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ (1) ออกตะเดซิลเอมีน (2) เตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และ (3) ออกตะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

2.2 การเตรียมออร์กาโนเคลย์

ในการศึกษานี้เตรียมออร์กาโนเคลย์โดยใช้สารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 3 ชนิด ได้แก่ ออกตะเดซิลเอมีน ออกตะเดซิล ไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ และ เตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ มาปรับเปลี่ยนพื้นผิวหน้าของมอนท์โมริลโลไนท์ โดยใช้ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนพื้นผิวหน้าได้แก่ 0.5 1 และ 2 เท่าของความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวก

เคลย์ที่ทำการปรับเปลี่ยนผิวหน้าแล้วเรียกว่า ออร์กาโนเคลย์ ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่เติมลงไปมีค่าเป็น 0.5 1 และ 2 เท่าของการแลกเปลี่ยนประจุบวกของเคลย์ ดังนั้นเคลย์ที่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยออกตะเดซิลเอมีนเรียกว่า MMT-ODA0.5 MMT-ODA1 และ MMT-ODA2 ตามลำดับ ส่วนเคลย์ที่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยเตตระเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์แล้ว เรียกว่า MMT-TDMA0.5 MMT-TDMA1 และ MMT-TDMA2 ตามลำดับ และเคลย์ที่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยออกตะเดซิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์แล้ว เรียกว่า MMT-ODTMA0.5 MMT-ODTMA1 และ MMT-ODTMA2 ตามลำดับ

2.3 การเตรียมนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ

การเตรียมนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ทำได้โดยการผสมในเครื่องรีดแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้เวลาผสม 15 นาที โดยใส่ยางไปก่อนเพื่อบดให้อ่อนแล้วตามด้วยเคลย์หรือออร์แกโนเคลย์ในปริมาณ 5 ส่วนในร้อยส่วนของยางธรรมชาติ (phr) หลังจากนั้นใส่สารกระตุ้น (activator) สารเร่งปฏิกิริยาการคงตัว (accelerator) ตามด้วยกำมะถัน (sulfur) ลงไป ส่วนผสมของการทำนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

หลังจากนั้น เลือกออร์กาโนเคลย์ที่ทำให้นาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติมีสมบัติทางกลดีที่สุดมาเตรียมนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ที่มีปริมาณของออร์กาโนเคลย์ดังต่อไปนี้ 1 3 5 และ 10 phr เพื่อที่จะดูว่าออร์กาโนเคลย์ในปริมาณเท่าไรที่ทำให้นาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงทางกลดีที่สุด

ตารางที่ 2.1 ส่วนผสมของการทำนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr)				
NR	100	100	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2
CBS ^a	1	1	1	1	1
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MMT	-	5	-	-	-
MMT-ODA ^b	-	-	5	-	-
MMT-TDMA ^c	-	-	-	5	-
MMT-ODTMA ^d	-	-	-	-	5

^a N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide

^b MMT-ODA 0.5CEC, 1CEC, 2CEC

^c MMT-TDMA 0.5CEC, 1CEC, 2CEC

^d MMT-TDMA 0.5CEC, 1CEC, 2CEC

2.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของเคลย์และออร์กาโนเคลย์

เคลย์และออร์กาโนเคลย์ถูกพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (OXFORD/D5005) โดยใช้แหล่งแสงเป็น Cu-K α ความถี่ของการวัดเป็น 0.02° อัตราเร็วของการวัดอยู่ที่ 1.0°/min และค่าพลังงานของเครื่องถูกตั้งไว้ที่ 35 กิโลวัตต์

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันเคลย์และออร์กาโนเคลย์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) (BIO-RAD/ FTS175C, KBr pellet technique) โดยใช้เทคนิคแสงส่องผ่าน ทำการวัดในช่วงจำนวนคลื่น 4000-400 cm⁻¹ ที่ค่าความละเอียด 2 cm⁻¹

นอกจากนี้ สมบัติทางความร้อนของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ถูกตรวจสอบโดยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analyzer (TGA)) (TA Instrument/SDT2960) โดยให้ความร้อนกับตัวอย่างจากอุณหภูมิห้องถึง 500°C ด้วยอัตราเร็วของการให้ความร้อนเท่ากับ 20°C/min ในสถานะที่เป็นก๊าซไนโตรเจน

2.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของนาโนคอมโพสิต

โครงสร้างและการกระจายตัวของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ในนาโนคอมโพสิตถูกพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) (OXFORD/D5005) โดยใช้แหล่งแสงเป็น Cu-K α ความถี่ของการวัดเป็น 0.02° อัตราเร็วของการวัดอยู่ที่ 0.4°/min และค่าพลังงานของเครื่องถูกตั้งไว้ที่ 35 กิโลวัตต์

สัณฐานวิทยาของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์สามารถตรวจสอบได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (OXFORD/JOEL JEM-2010) โดยใช้งานที่ค่าพลังงานเท่ากับ 120 กิโลวัตต์ และตัวอย่างถูกตัดด้วยมีดเพชรที่อุณหภูมิ -120 องศาเซลเซียส

ลักษณะของการคงรูปของนาโนคอมโพสิตถูกตรวจสอบโดยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคลื่อนที่ (moving die rheometer) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ซึ่งจะให้ค่า ระยะเวลาสกอร์ช (scorch time) เวลาคงรูป (cure time) แรงบิดสูงสุด (maximum torque) และแรงบิดต่ำสุด (minimum torque)

สมบัติทางกลที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ คือสมบัติทางด้านความแข็งแรงของการดึง (tensile properties) โดยสมบัติทางด้านแรงดึงของคอมโพสิตได้ทำตามวิธีมาตรฐานของ American Society for Testing and Materials (ASTM D412-98a) โดยใช้เครื่องทดสอบการดึง (universal testing machine) (INSTRON/ 5569)

ความแข็งของนาโนคอมโพสิตได้ทำตามวิธีมาตรฐานของ American Society for Testing and Materials (ASTM D2240) โดยใช้เครื่องทดสอบความแข็ง international rubber hardness degrees tester (IRHD) (BAI EISS/digi test)

ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงพันธะ (crosslink density) ของนาโนคอมโพสิตถูกทดสอบโดยการบวมพองในโทลูอีน ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง แล้วนำมาคำนวณโดยสมการของ Flory-Rhener (Avalos, Ortiz, Zitzumbo, Lopez-Manchado, Verdejo, and Arroyo, 2008)

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 เอกลักษณะเฉพาะของเคลย์และออร์กาโนเคลย์

3.1.1 โครงสร้างของเคลย์และออร์กาโนเคลย์

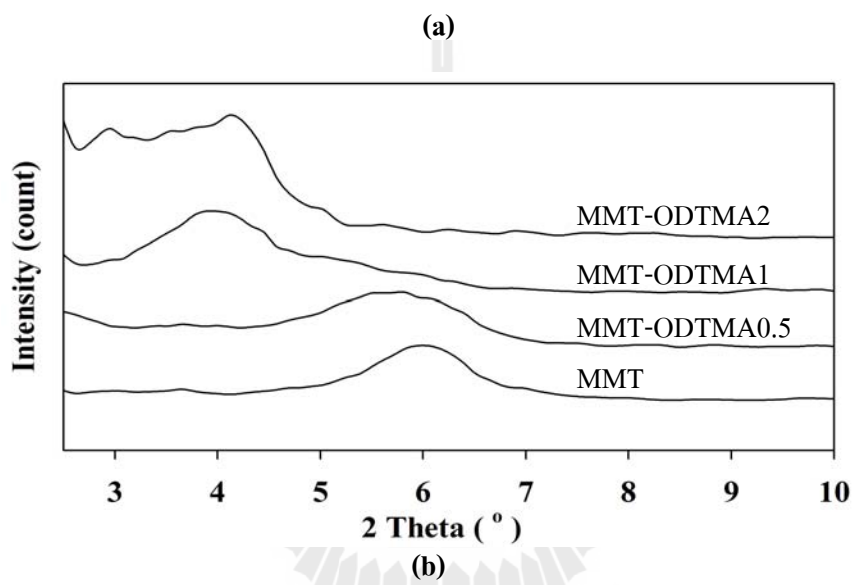
เทคนิคของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เป็นเทคนิคทั่วไปที่ใช้ในการวิเคราะห์การขยายตัวในชั้นของเคลย์เมื่อมีสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าเข้าไปแทรกในชั้นของเคลย์ และความกว้างของชั้นเคลย์สามารถคำนวณได้โดยกฎของ Bragg (Bragg's law)

$$d = \lambda / (2 \sin\theta) \quad (3.1)$$

เมื่อ d คือความกว้างของชั้นเคลย์ λ ความยาวคลื่นของ X-ray เท่ากับ 1.5418 \AA และ θ คือ มุมของ X-ray

รูปที่ 3.1 แสดงกราฟ XRD ของ MMT และ MMT ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 3 ชนิด ได้แก่ ODA ODTMA-Br และ TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ที่แตกต่างกันคือ 0.5 1 และ 2 CEC จากรูป MMT เกิดพีกที่ $2\theta = 6.4^\circ$ ซึ่งมีค่าความกว้างของชั้นเคลย์เท่ากับ 1.38 nm หลังจากปรับเปลี่ยนผิวหน้า MMT ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ 3 ชนิดพบว่า เกิดพีกขึ้นที่ 2θ ต่ำกว่า MMT ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชั้นของเคลย์ขยายขึ้นเนื่องจากการแทรกของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าเข้าไปในชั้นของเคลย์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 (a)–3.1 (c) ความกว้างของชั้นเคลย์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 2 CEC ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้ารวมกันเป็นจำนวนมากอยู่ในชั้นของ MMT จากรูปที่ 3.1 สามารถสรุปได้ว่าสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ 3 ชนิดนี้ทำให้ชั้นของเคลย์ขยายเพิ่มมากขึ้น

ค่าความกว้างของชั้นเคลย์และออร์กาโนเคลย์แสดงในตารางที่ 3.1 ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ทั้งหมด คือ 0.5 1 และ 2 CEC ความกว้างของชั้นเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย ODA และ ODTMA-Br เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 2 CEC แต่เมื่อปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย TDMA-Br ความกว้างของชั้นเคลย์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 1 CEC แล้วเมื่อเพิ่มขึ้นไป 2 CEC ค่าความกว้างของชั้นเคลย์ยังคงเท่าเดิม จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ใช้ส่งผลต่อการขยายของชั้นเคลย์ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ใช้ด้วย



(c)

รูปที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA (b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC

ในการเปรียบเทียบระหว่าง primary amine (ODA) กับ quaternary amine (ODTMA-Br) ซึ่งมีอะตอมของคาร์บอนจำนวน 18 อะตอมในสายโซ่อัลคิลพบว่า MMT-ODTMA1 มีค่าความกว้างของชั้นเคลย์มากกว่า MMT-ODA1 ซึ่งอาจเนื่องมาจาก ODTMA-Br เป็น quaternary amine ซึ่งมีขนาดของหมู่ amine ใหญ่กว่าหมู่ amine ของ ODA ยิ่งไปกว่านั้น ทั้ง MMT-ODTMA2 และ MMT-ODA2 เกิดพีคขึ้น 2 พีค พีคแรกเกิดขึ้นที่ 2 θ ต่ำๆ ซึ่งเป็นพีคที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าในชั้นของเคลย์ และพีคที่ 2 เกิดขึ้นที่ 2 θ สูงซึ่งเป็นพีคที่เกิดจากการจัดเรียงตัวที่ไม่สมบูรณ์ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าในชั้นของเคลย์ เนื่องจากสารปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีสายโซ่อัลคิลที่ยาวในขณะที่ทำการปรับเปลี่ยนผิวหน้านั้นอาจจะยังจัดเรียงตัวที่ไม่สมบูรณ์

ตารางที่ 3.1 2 θ และค่าความกว้างของชั้นเคลย์และออร์กาโนเคลย์

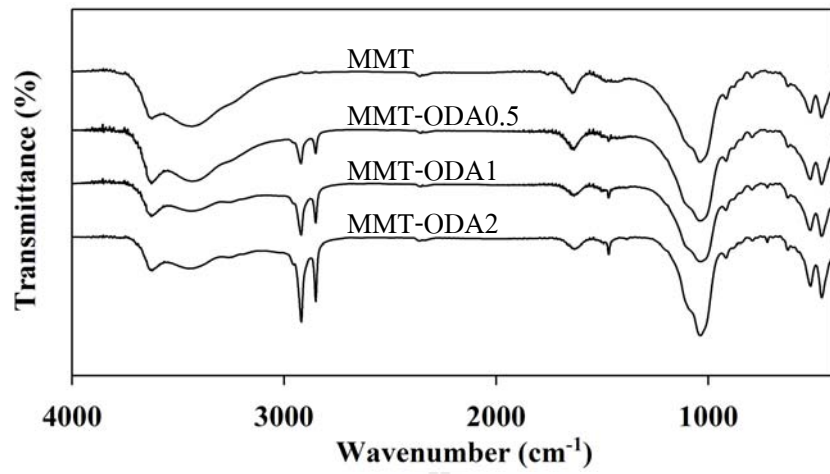
เคลย์/ออร์กาโนเคลย์	2 θ ($^{\circ}$)	ค่าความกว้างของชั้นเคลย์ (nm)
MMT	6.40	1.38
MMT-ODA0.5	5.94	1.48
MMT-ODA1	5.44	1.62
MMT-ODA2	2.92, 5.68	3.02, 1.55
MMT-ODTMA0.5	5.52	1.60
MMT-ODTMA1	3.98	2.22
MMT-ODTMA2	2.90, 4.14	3.04, 2.13
MMT-TDMA0.5	6.02	1.47
MMT-TDMA1	4.68	1.89
MMT-TDMA2	4.66	1.90

ในการเปรียบเทียบระหว่าง quaternary amine 2 ชนิดที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลที่ต่างกันคือ TDMA-Br มีอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลจำนวน 14 อะตอม และ ODTMA-Br มีอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลจำนวน 18 อะตอม พบว่าที่ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่เท่ากัน MMT-ODTMA มีค่าความกว้างของชั้นเคลือบมากกว่า MMT-TDMA ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความยาวของสายโซ่อัลคิลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีประโยชน์ต่อการขยายของชั้นเคลือบ จากผลการศึกษาที่ให้ผลเช่นเดียวกับ Lagaly *et al.* (1976) ซึ่งได้ศึกษาการเพิ่มขึ้นของความกว้างของชั้นเคลือบที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าอัลคิลเอมีนที่มีจำนวนของอะตอมของคาร์บอนแตกต่างกัน คือ 6 7 8...16 17 18 อะตอม

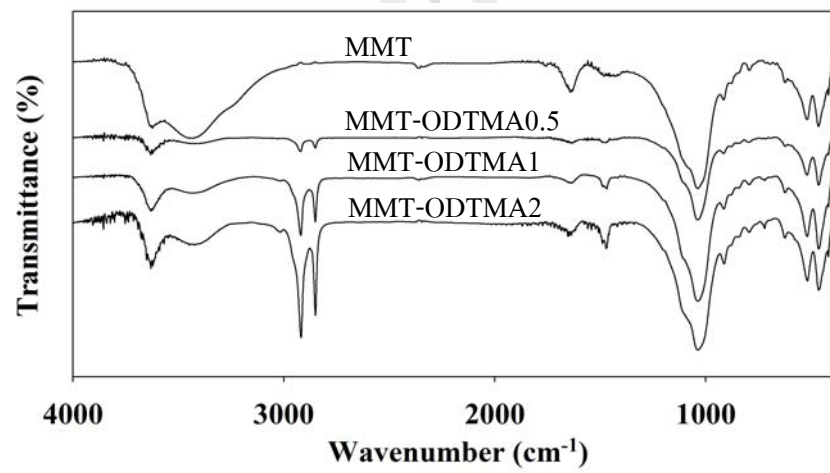
จากผลการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า เคลือบที่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีค่าความกว้างของชั้นเคลือบมากกว่าเคลือบที่ยังไม่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้าซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปทำเป็นนาโนคอมโพสิตจากยางธรรมชาติ

3.1.2 หมู่ฟังก์ชันและการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า

อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) ถูกใช้เป็นตัวบ่งชี้หมู่ฟังก์ชันของเคลือบและออร์กาโนเคลย์ รูปที่ 3.2 (a)-3.2 (c) แสดงพีกของ FTIR ของเคลือบและออร์กาโนเคลย์โดยพีกของเคลือบจะเกิดขึ้นระหว่าง $3644-3324\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงการสั่นของ OH stretching ของน้ำ และพีกที่เกิดขึ้นที่ 1638 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของ OH bending ของน้ำที่อยู่ในชั้นของเคลือบ ยิ่งไปกว่านั้น พีกที่เกิดขึ้นที่ 1038 cm^{-1} บอกรถึงการสั่นของ Si-O stretching พีกที่เกิดขึ้นที่ $600-400\text{ cm}^{-1}$ บอกรถึงการสั่นของ Si-O and Al-O bending ของเคลือบ หลังจากปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลือบด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ทั้ง 3 ชนิด คือ ODA, TDMA-Br and ODTMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า คือ 0.5 1 และ 2 CEC แล้วพบว่าเกิดพีกใหม่ขึ้น 4 พีกเมื่อเปรียบเทียบกับเคลือบที่ยังไม่ถูกปรับเปลี่ยนผิวหน้า พีกที่เกิดขึ้นที่บริเวณ 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของ C-H asymmetric, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ stretching และ C-H symmetric, $\nu_s(\text{CH}_2)$ stretching ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าตามลำดับ และพีกที่เกิดขึ้นที่บริเวณ 1470 cm^{-1} and 1380 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของ C-H asymmetric bending และ C-H symmetric bending ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าตามลำดับ ดังนั้น จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าสามารถที่จะแทรกเข้าไปในชั้นของเคลือบหรือไม่ก็ซึมซับอยู่บนผิวของเคลือบ



(a)



(b)

รูปที่ 3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA (b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC

ยิ่งไปกว่านั้น FTIR ถูกใช้เป็นตัวตรวจติดตามการจัดเรียงตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าซึ่งเป็นฟังก์ชันของ ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ชนิดของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า และความยาวของสายโซ่อัลคิล Vaia *et al.* (1994) พบว่าการเคลื่อนย้ายของความยาวคลื่น (ความถี่) ของพีคของ CH_2 stretching เป็นการบอถึงการเปลี่ยนการจัดเรียงตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่อยู่ในชั้นของเคลือบ ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าหรือความยาวของสายโซ่อัลคิลขึ้น โมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่อยู่ในชั้นของเคลือบจะเปลี่ยนเป็นการจัดเรียงตัวแบบเป็นระเบียบ (solidlike structures, *i.e.* *trans* conformations) และพีคของ CH_2 stretching ก็จะเคลื่อนย้ายไปที่ความถี่ต่ำ การเพิ่มขึ้นของการเกิด *trans* conformations นำไปสู่การเพิ่มการสัมผัสกันระหว่างสายโซ่ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของสายโซ่อัลคิลที่ต่ำลง ในทางกลับกัน การเพิ่มขึ้นของการเกิด *gauche* conformations (liquidlike character) นำไปสู่การจัดเรียงตัวของสายโซ่อย่างหลวมๆ ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของสายโซ่อัลคิลที่ถี่ขึ้น (Vaia *et al.*, 1994)

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า wavenumber ของ CH_2 stretching ของเคลือบที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ทั้ง 3 ชนิด คือ ODA, TDMA-Br and ODTMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า คือ 0.5 1 และ 2 CEC เมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 0.5 ไปถึง 2 CEC ค่า wavenumber ของ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ของ MMT-ODA และ MMT-ODTMA เคลื่อนย้ายจาก 2921 cm^{-1} ไปยัง 2919 cm^{-1} และค่า wavenumber ของ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ เคลื่อนย้ายจาก 2851 cm^{-1} ไปยัง 2850 cm^{-1} ในขณะที่ ค่า wavenumber ของ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ของ MMT-TDMA เคลื่อนย้ายจาก 2927 cm^{-1} ไปยัง 2925 cm^{-1} และค่า wavenumber ของ $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ เคลื่อนย้ายจาก 2853 cm^{-1} ไปยัง 2851 cm^{-1} จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ความเป็น liquidlike state ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าสามารถที่จะเปลี่ยนไปเป็น solidlike state ได้ (Vaia *et al.*, 1994; Zhu *et al.*, 2005)

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ทั้ง 3 ปริมาณ คือ 0.5 1 และ 2 CEC ของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ทั้ง 3 ชนิดที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าของ MMT คือ MMT-ODA MMT-ODTMA และ MMT-TDMA แล้วพบว่า $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ และ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ stretching เคลื่อนไปยัง wavenumber ที่ต่ำกว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 0.5 ไปถึง 2 CEC ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการรวมกันของโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มีปริมาณสูงอยู่ในชั้นของเคลือบซึ่งอาจจะลดการเคลื่อนที่ของสายโซ่อัลคิล

ตารางที่ 3.2 ค่า wavenumber ของการสั่นแบบ asymmetric CH_2 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$) และ symmetric CH_2 ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$) stretching ของออร์กาโนเคลย์ที่ทดสอบโดยเครื่อง FTIR

ออร์กาโนเคลย์	Wavenumber (cm^{-1})	
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
MMT-ODA0.5	2921	2851
MMT-ODA1	2919	2850
MMT-ODA2	2919	2850
MMT-ODTMA0.5	2921	2851
MMT-ODTMA1	2919	2850
MMT-ODTMA2	2919	2850
MMT-TDMA0.5	2927	2853
MMT-TDMA1	2925	2951
MMT-TDMA2	2923	2851
pure ODA	2918	2849
pure TDMA-Br	2918	2849
pure ODTMA-Br	2918	2849

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง primary amine (ODA) และ quaternary amine (ODTMA-Br) ที่มีความยาวของอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลเท่ากัน พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก จาก 0.5 ไปถึง 2 CEC ค่าของ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ stretching ของ MMT-ODA เท่ากับ MMT-ODTMA ที่ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าเท่ากัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ความแตกต่างของหมู่ amine ไม่มีผลต่อการเลื่อนของ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ stretching

ในการเปรียบเทียบ quaternary amine 2 ชนิด ที่มีความยาวของอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลที่แตกต่างกันคือ TDMA-Br มีอะตอมของคาร์บอน 14 อะตอม ส่วน ODTMA-Br มีอะตอมของคาร์บอน 18 อะตอม พบว่า ค่าของ $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ stretching ของ MMT-TDMA สูงกว่า MMT-ODTMA ที่ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าเท่ากัน มีผลเนื่องมาจาก TDMA-Br มีสายโซ่อัลคิลที่สั้นกว่า ODTMA-Br จึงทำให้มีพื้นที่ว่างในชั้นของเคลย์มากกว่า ดังนั้น โมเลกุลของ TDMA-Br จึง

อยู่กับแบบหลวมๆ ทำให้มีการเคลื่อนตัวในชั้นได้ดีกว่า ODTMA-Br จากผลที่ได้นี้ใกล้เคียงกับผลการทดลองของ Vaia et al. (1994) ซึ่งพบว่าความถี่ของ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ stretching เลื่อนต่ำลงเมื่อเพิ่มความยาวของสายโซ่อัลคิลตั้งแต่ 6 ไปถึง 18 อะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิล

จากผลของ FTIR พบว่า TDMA-Br ซึ่งมีสายโซ่อัลคิลที่สั้นแสดงความเป็น liquidlike state และมีสายโซ่ของอัลคิลที่สามารถเคลื่อนตัวในชั้นได้ดี เมื่อเทียบกับสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าอีก 2 ชนิดที่ใช้ปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลย์ ดังนั้น MMT-TDMA น่าจะมีประโยชน์ต่อการนำไปทำเป็นนาโนคอมโพสิตกับยางธรรมชาติได้ดีกว่า MMT-ODA และ MMT-ODTMA

3.1.3 อุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า

การวิเคราะห์แบบโทเมอร์กราฟิเมตริก (TGA) ถูกนำมาใช้ศึกษาความเสถียรทางความร้อนของออร์กาโนเคลย์และโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แทรกเข้าไปในชั้นของเคลย์

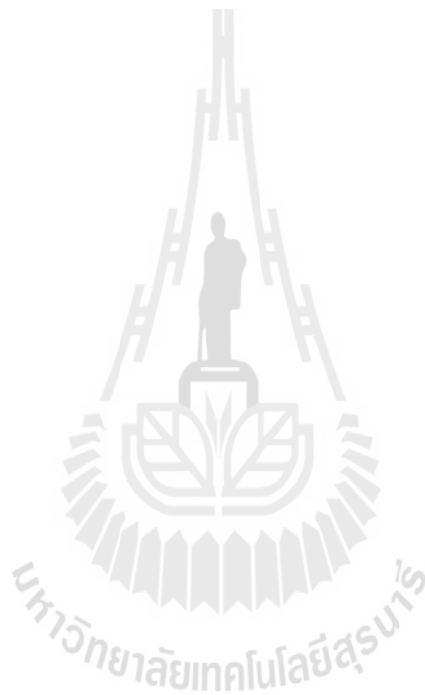
รูปที่ 3.3-3.4 แสดง TGA และ DTG thermograms ของ MMT และ MMT ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย ODA ODTMA-Br หรือ TDMA-Br ในปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าได้แก่ 0.5 1 และ 2 CEC อุณหภูมิที่เริ่มเกิดการสลายตัวและน้ำหนักที่หายไปของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3

เคลย์และออร์กาโนเคลย์แสดงน้ำหนักที่ลดลงที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส แสดงว่าเป็นการสลายตัวของน้ำ อย่างไรก็ตามเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีปริมาณการของสลายตัวของน้ำน้อยกว่าเคลย์ที่ยังไม่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ดังที่แสดงในรูปที่ 3.3 และ 3.4 พบว่าอุณหภูมิของการสลายตัวของออร์กาโนเคลย์มีหลายแบบซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า

ที่ปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 CEC ออร์กาโนเคลย์ทุกชนิดแสดงอุณหภูมิการสลายตัวหนึ่งขั้นตอนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ซึ่งแสดงว่าสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าแทรกเข้าไปอยู่ในชั้นของเคลย์และเกิด interaction ได้ดีกับชั้นของเคลย์เมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นจาก 1 ถึง 2 CEC พบว่า อุณหภูมิการสลายตัวของออร์กาโนเคลย์เปลี่ยนไปจากเดิมโดยมีขั้นตอนการสลายตัวเพิ่มขึ้นมาอีกหนึ่งขั้นตอน ขั้นตอนการสลายตัวที่เกิดขึ้นใหม่นี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ 0.5 CEC การสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำนี้ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มากเกินไปทำให้ interaction ระหว่างผิวหน้าของเคลย์กับสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าต่ำและสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แทรกเข้าไปในชั้นของเคลย์



รูปที่ 3.3 TGA thermograms ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA
(b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2
CEC



รูปที่ 3.4 DTGA thermograms ของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย (a) ODA
(b) ODTMA-Br และ (c) TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2
CEC

ตารางที่ 3.3 อุณหภูมิการสลายตัวของเคลย์และออร์กาโนเคลย์

เคลย์/ออร์กาโนเคลย์	การสลายตัวของน้ำ		ขั้นที่ 1		ขั้นที่ 2	
	Wt. loss (%)	T _d (°C)	Wt. loss (%)	T _d (°C)	Wt. loss (%)	T _d (°C)
MMT	6.0	75.3	-	-	-	-
pure ODA	6.0	80.0	94.0	230.0	-	-
MMT-ODA0.5	5.0	64.0	-	-	8.0	300.0
MMT-ODA1	3.0	78.4	-	-	18.0	330.0
MMT-ODA2	1.0	66.6	10.0	230.3	19.0	358.5
pure ODTMA-Br	-	-	83.0	260.8	17.0	320.8
MMT-ODTMA0.5	4.0	58.6	-	-	10.5	323.3
MMT-ODTMA1	2.5	56.0	8.0	262.5	7.5	359.2
MMT-ODTMA2	2.0	78.3	19.5	262.7	12.0	365.4
pure TDMA-Br	-	-	100.0	250.0	-	-
MMT-TDMA0.5	3.0	80.7	-	-	8.5	335.2
MMT-TDMA1	3.0	72.7	8.5	252.2	10.0	365.0
MMT-TDMA2	3.0	77.8	8.5	252.5	10.0	365.1

ในสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าทั้ง 3 ชนิดคือ ODA ODTMA และ TDMA-Br เมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 1 ถึง 2 CEC แล้วพบว่าน้ำหนักที่ลดลงและอุณหภูมิการสลายตัวในทั้งสองขั้นตอนของ MMT-TDMA ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าในชั้นของเคลย์ใน MMT-TDMA1 ให้ผลเช่นเดียวกับ MMT-TDMA2 ซึ่งผลของ TGA ที่ได้นี้ให้ผลเช่นเดียวกับการทดสอบด้วย XRD คือการขยายตัวของชั้นเคลย์ของ MMT-TDMA1 ใกล้เคียงกับการขยายตัวของ MMT-TDMA2 ในทางกลับกัน น้ำหนักที่ลดลงของ MMT-ODTMA เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 1 ถึง 2 CEC ในขณะที่อุณหภูมิการสลายตัวลดลง ซึ่งอาจเกิดจากปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มากเกินไปของ ODTMA-

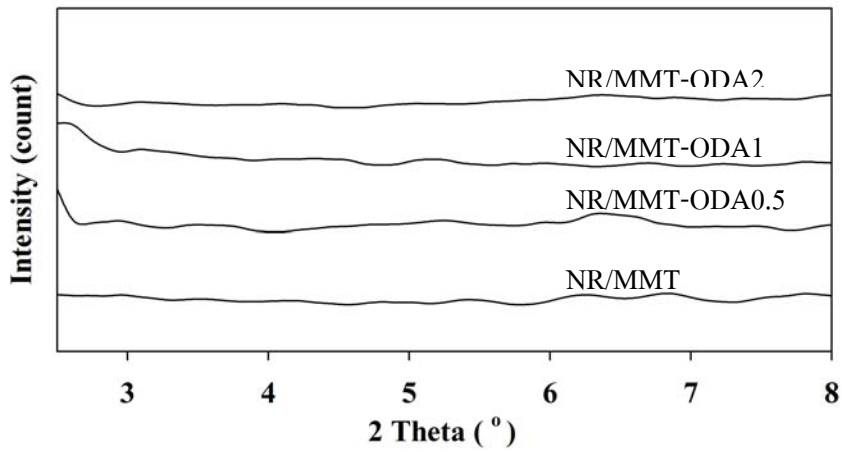
Br มีผลทำให้ interaction ระหว่างผิวหน้าของเคลือบกับสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าต่ำลง ยิ่งไปกว่านั้น ผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่า MMT-ODTMA1 มีโมเลกุลที่มากเกินพอของ ODTMA-Br น้อยกว่า MMT-ODTMA2 เนื่องจากน้ำหนักที่ลดลงที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า MMT-ODTMA2 ในกรณีของ MMT ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย ODA พบว่า MMT-ODA2 เท่านั้นที่แสดงลักษณะการสลายตัวสองขั้นตอน ในขณะที่ MMT-ODA0.5 และ MMT-ODA1 แสดงลักษณะการสลายตัวหนึ่งขั้นตอน ซึ่งแสดงว่าโมเลกุลที่มากเกินพอของ ODA เกิดขึ้นที่ผิวหน้าของ MMT-ODA2 เท่านั้น ในการเปรียบเทียบสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ทั้ง 3 ชนิดนี้ พบว่า MMT-ODA มีน้ำหนักที่ลดลงมากที่สุดที่อุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่สอง ที่เกิดขึ้นนี้เนื่องจาก ODA มีโมเลกุลขนาดเล็กที่สุดจึงง่ายต่อการแทรกเข้าไปในชั้นของเคลือบ

ผลการทดสอบด้วย TGA แสดงให้เห็นว่าออร์กาโนเคลย์มีการดึงดูของโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าบนผิวหน้าของออร์กาโนเคลย์อยู่สองแบบ แบบแรกสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าเกิด interaction ที่ดีกับผิวหน้าของเคลือบจึงทำให้เกิดการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ในทางกลับกันการดึงดูแบบที่สองเกิดจากโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มากเกินพอจึงทำให้ interaction ระหว่างโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและผิวหน้าของเคลือบต่ำจึงมีผลทำให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิที่ต่ำใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า

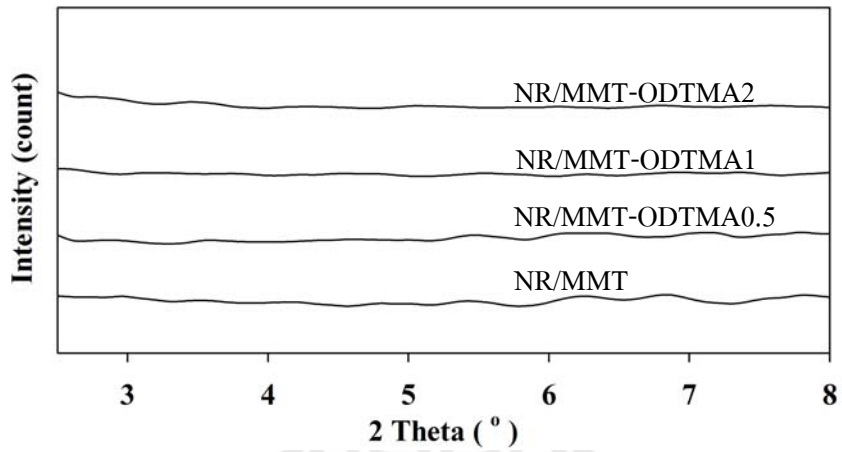
3.2 ผลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าต่อสมบัติของนาโนคอมโพสิตจากยางธรรมชาติ

3.2.1 การกระจายตัวและโครงสร้างของเคลือบและออร์กาโนเคลือบ

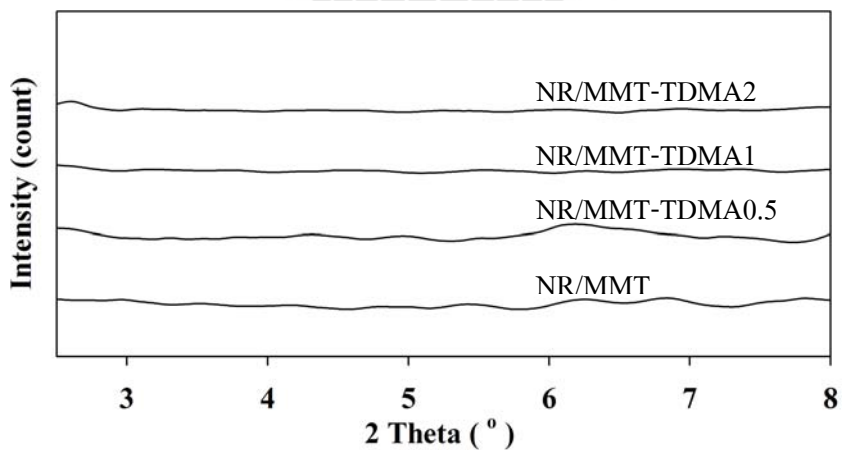
การใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เป็นเทคนิคในการตรวจสอบโครงสร้างและสัญญาณวิทยาของนาโนคอมโพสิตจากพอลิเมอร์ได้อย่างสมบูรณ์ (Alexandre and Dubois, 2000) รูปที่ 3.5 แสดงผลการทดสอบ XRD ของตัวอย่างนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติที่ผสมกับออร์กาโนเคลือบ (NR/organoclay nanocomposite) ได้แก่ MMT-ODA MMT-ODTMA และ MMT-TDMA ในปริมาณของออร์กาโนเคลือบ 5 ส่วนต่อหนึ่งร้อยละของยางธรรมชาติ (phr) จากพีคของ XRD พบว่า คอมโพสิตของ NR/MMT เกิดพีคขึ้นที่ $2\theta = 6.0^\circ$ ซึ่งเป็นตำแหน่งของ MMT และ ยิ่งไปกว่านั้น ผลของ XRD สอดคล้องกับผลที่ทดสอบด้วย TEM ในรูปที่ 3.6 (a) จากรูปจะเห็นได้ว่าการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเคลือบ (agglomerated structure) จากผลที่ได้นี้แสดงว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติไม่สามารถที่จะแทรกเข้าไปในชั้นของเคลือบได้ เนื่องจากยางธรรมชาติและเคลือบมีขั้วที่แตกต่างกัน ดังนั้นการเติมเคลือบที่ยังไม่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าลงในยางธรรมชาติจึงมีผลทำให้เกิดเป็นคอมโพสิตมากกว่าที่จะเป็นนาโนคอมโพสิต



(a)



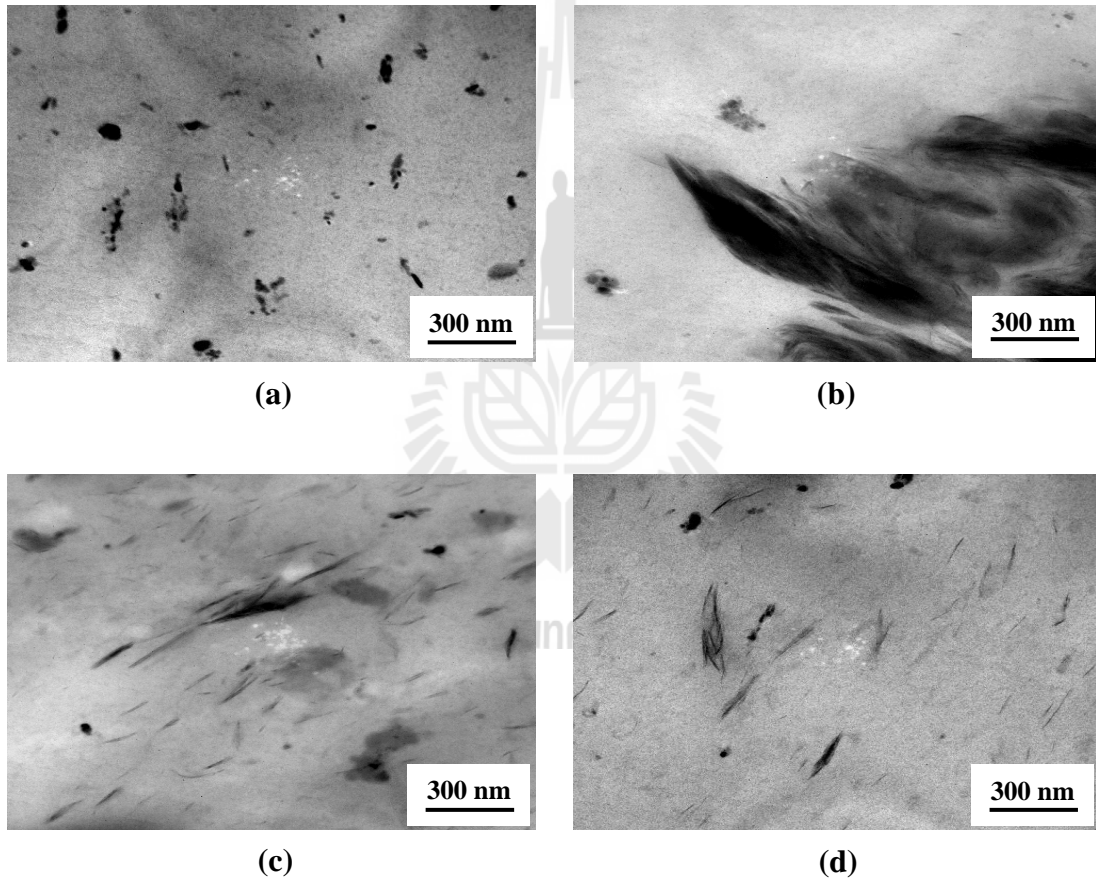
(b)



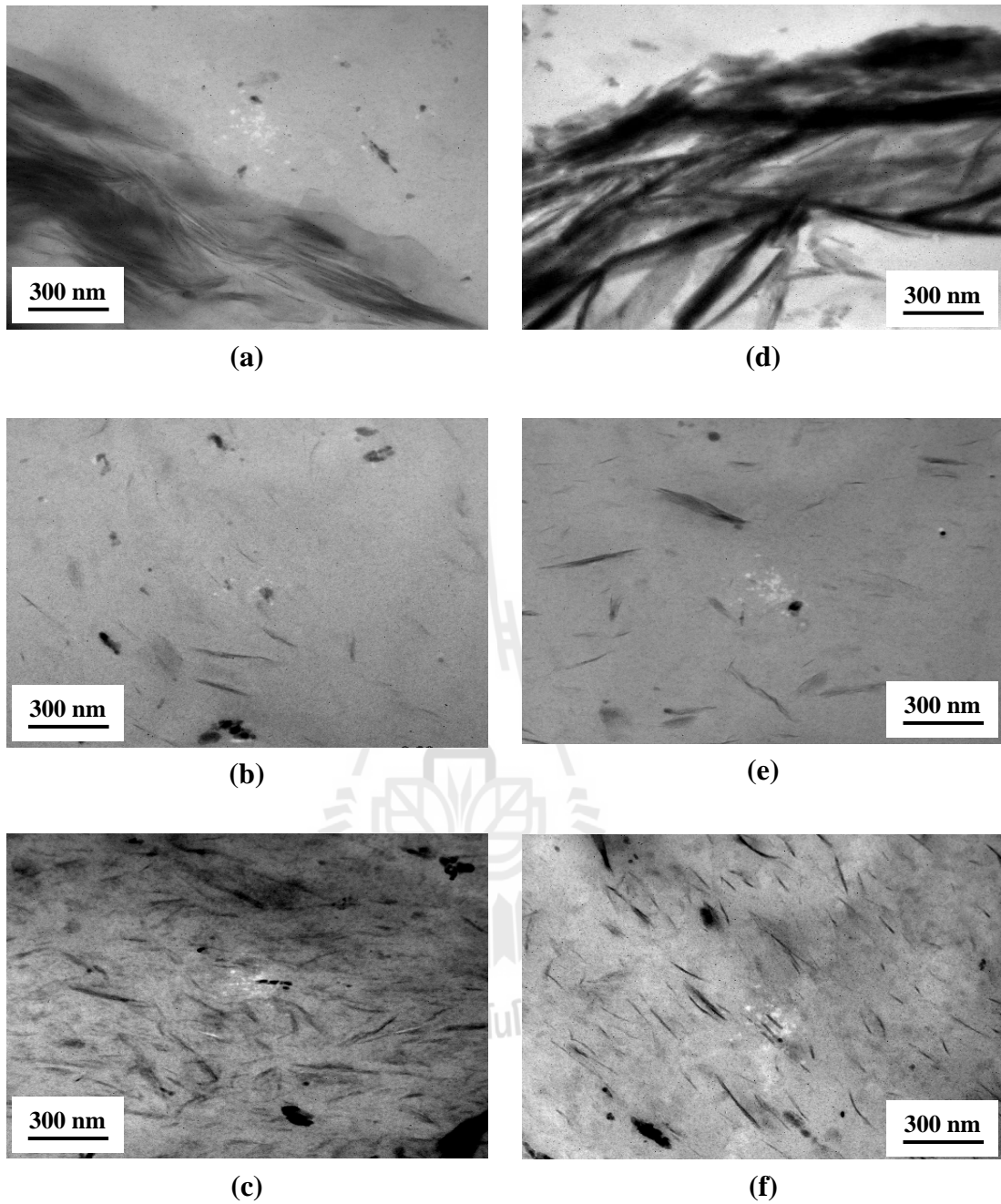
(c)

รูปที่ 3.5 XRD spectra ของ NR nanocomposite ที่เติมออร์กาโนเคลย์ (a) MMT-ODA (b) MMT-ODTMA และ (c) MMT-TDMA ที่ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 1 และ 2 CEC ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ 5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ

เมื่อปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลือบด้วย ODA ODTMA-Br หรือ TDMA-Br ในปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 CEC พบว่า XRD ของนาโนคอมโพสิตมีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 6.0^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับพีคของเคลือบที่ยังไม่ได้ปรับเปลี่ยนผิวหน้า จากผลการทดสอบด้วย XRD แล้วสอดคล้องกับการทดสอบด้วย TEM ที่แสดงในรูปที่ 3.6 (b), 3.7 (a) และ 3.7 (d) ซึ่งรูปจากการทดสอบด้วย TEM แสดงให้เห็นว่าเกิด agglomerated structure ของอนุภาคออร์กาโนเคลย์ NR nanocomposite ซึ่งผลที่ได้นี้เกิดขึ้นกับสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ 3 ชนิดที่ใช้ในการปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลือบ จากผลการทดสอบด้วย XRD และ TEM แสดงว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติยังไม่สามารถที่จะแทรกเข้าไปในชั้นของเคลือบในปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ใช้ปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลือบที่ 0.5 CEC ได้



รูปที่ 3.6 TEM micrographs ของ NR nanocomposite ที่เติม (a) MMT (b) MMT-ODA0.5 (c) MMT-ODA1 และ (d) MMT-ODA2 ในปริมาณของเคลือบและออร์กาโนเคลย์ 5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ



รูปที่ 3.7 TEM micrographs ของ NR nanocomposite ที่เติม (a) MMT-ODTMA0.5 (b) MMT-ODTMA1 (c) MMT-ODTMA2 (d) MMT-TDMA0.5 (e) MMT-TDMA1 และ (f) MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ 5 ส่วนต่อ 100 ส่วนของยางธรรมชาติ

เมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 1 CEC พบว่า พีก XRD ของ NR/MMT-ODA1 nanocomposite เกิดขึ้นที่ $2\theta = 5.0^\circ$ ในขณะที่ NR/MMT-ODTMA1 nanocomposite และ NR/MMT-TDMA1 nanocomposite ไม่มีพีกเกิดขึ้น ซึ่งแสดงว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติได้แทรกเข้าไปในชั้นของเคลย์ ยิ่งไปกว่านั้น ผลการทดสอบ TEM ในรูป 3.6 (c) แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของ MMT-ODA1 ใน NR nanocomposite นั้นเป็นแบบการแทรกตัวของยางธรรมชาติเข้าไปในชั้นของเคลย์ (intercalated structure) และโครงสร้างของ MMT-ODTMA1 และ MMT-TDMA1 ใน NR nanocomposite ในรูปที่ 3.7 (b) และ 3.7 (e) เป็นแบบการแตกตัวของชั้นเคลย์ (exfoliated structure)

เมื่อเพิ่มปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่ 2 CEC พบว่า ไม่มีพีกเกิดขึ้นในพีก XRD ของออร์กาโนเคลย์ทั้งหมดที่อยู่ใน NR nanocomposite ซึ่งแสดงว่าออร์กาโนเคลย์เหล่านี้เกิด exfoliated structure ยิ่งไปกว่านั้น exfoliated structure ของ MMT-ODA2, MMT-ODTMA2 และ MMT-TDMA2 ก็สามารรถเห็นได้ชัดเจนจากการทดสอบด้วย TEM ในรูปที่ 3.6 (d), 3.7 (c) และ 3.7 (f) ตามลำดับ

ในการเปรียบเทียบระหว่างสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า primary amine (ODA) และ quaternary amine (ODTMA-Br) ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิล 18 อะตอมเท่ากัน พบว่า โครงสร้างของออร์กาโนเคลย์ใน NR nanocomposite มีหลายโครงสร้างที่แตกต่างกันเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ที่ปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 CEC พบว่า NR nanocomposite กับ MMT-ODA0.5 และ MMT-ODTMA0.5 แสดงโครงสร้างแบบ agglomerated structure อนุภาคออร์กาโนเคลย์ เมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นเป็น 1 CEC พบว่า นาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติกับ MMT-ODA1 แสดงโครงสร้างแบบ intercalated structure ในขณะที่ MMT-ODTMA1 แสดงโครงสร้างแบบ exfoliated structure จากผลที่เกิดขึ้นนี้เนื่องมาจาก ODTMA-Br มีหมู่เอมีนที่ใหญ่กว่า ODA จึงสามารถที่จะขยายชั้นของออร์กาโนเคลย์ได้กว้างกว่า มีผลให้ MMT-ODTMA1 ใน NR nanocomposite เกิดการแตกของชั้นได้ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นเป็น 2 CEC พบว่า ทั้ง MMT-ODA2 และ MMT-ODTMA2 ใน NR nanocomposite แสดงโครงสร้างแบบ exfoliated structure ซึ่งแสดงว่าปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มากเกินไปของทั้ง primary amine และ quaternary amine ขยายชั้นของออร์กาโนเคลย์แล้ว ทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติแทรกตัวเข้าไปในชั้นของเคลย์ได้ง่ายขึ้นมีผลทำให้ชั้นของออร์กาโนเคลย์แตกได้

ในการเปรียบเทียบสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า quaternary amine ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่างกัน คือ TDMA-Br ที่มีอะตอมของคาร์บอนจำนวน 14 อะตอม และ ODTMA-Br ที่มีอะตอมของคาร์บอนจำนวน 18 อะตอม พบว่า ปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 0.5 CEC ของออร์กา

โนเคลย์ใน NR nanocomposite แสดงโครงสร้างแบบ agglomerated structure ในทางตรงกันข้าม ออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า TDMA-Br หรือ ODTMA-Br ในปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 1 CEC และ 2 CEC พบว่า ออร์กาโนเคลย์ใน NR nanocomposite แสดงโครงสร้างแบบ exfoliated structure ถึงแม้ว่าความกว้างของชั้นเคลย์ของ MMT-TDMA จะน้อยกว่า MMT-ODTMA ซึ่งจากผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการทดสอบจาก FTIR ที่แสดงในตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.2 จากผลการทดสอบด้วย FTIR พบว่า ความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่อัลคิลใน MMT-TDMA ง่ายกว่าใน MMT-ODTMA ดังนั้นการแทรกเข้าไปของโมเลกุลของยางธรรมชาติในชั้นของ MMT-TDMA จึงง่ายกว่าการแทรกเข้าไปในชั้นของ MMT-ODTMA ถึงแม้ว่า สายโซ่อัลคิลใน MMT-ODTMA มีการเคลื่อนที่ที่ต่ำและอาจจะไปขัดขวางการแทรกเข้าไปในชั้นเคลย์ของโมเลกุลยางธรรมชาติ แต่ MMT-ODTMA ใน NR nanocomposite ก็ยังแสดงโครงสร้างแบบ exfoliated structure จากผลที่ได้นี้อาจเนื่องมาจากการแทรกตัวเข้าไปในชั้นเคลย์ของโมเลกุลยางธรรมชาติและอาจเกิดจากแรงเฉือนที่เกิดขึ้นขณะทำการผสมคอมพาวนด์

3.2.2 ลักษณะของการคงรูป

ลักษณะการคงรูปของ NR nanocomposite ซึ่งแสดงอยู่ในรูปของ ระยะเวลาสกอร์ช (scorch time) ระยะเวลาของการคงรูป (cure time) แรงบิดสูงสุด (maximum torque (S_{max})) แรงบิดต่ำสุด (minimum torque (S_{min})) และ ผลต่างระหว่างค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุด (torque difference ($S_{max}-S_{min}$)) ดังแสดงในรูปที่ 3.8-3.12 และแสดงในตารางที่ 3.3

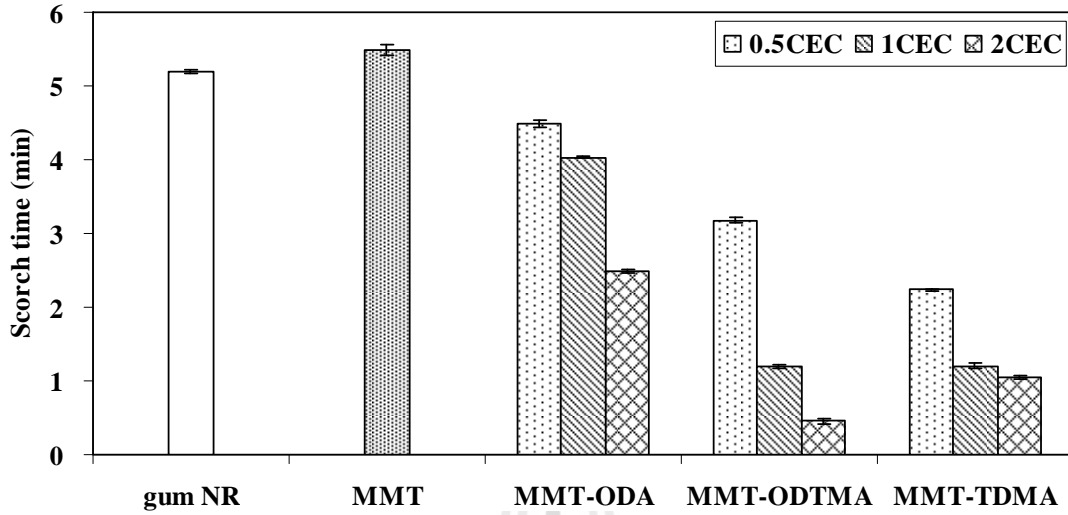
ดังที่แสดงในรูปที่ 3.8 และ 3.9 scorch time และ cure time ของนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ (NR/organoclay nanocomposite) สั้นกว่า scorch time และ cure time ของคอมพอสิตของยางธรรมชาติ (NR/MMT composite) กับเคลย์ที่ไม่ได้ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ซึ่งแสดงว่าสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าเอมีนอาจจะทำปฏิกิริยากับ ซิงค์คอมพาวนด์ (Zn compound) และ กำมะถัน (sulfur) ที่อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน ซิงค์-กำมะถัน-แอมโมเนียม (Zn-sulfur-ammonium complexes) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการคงรูปของยางธรรมชาติ (Kim *et al.*, 2006) ยิ่งไปกว่านั้น scorch time และ cure time ของนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 0.5 ถึง 2 CEC จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีผลต่อลักษณะของการคงรูปในกระบวนการคงรูปของยางธรรมชาติ การเพิ่มขึ้นของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าบนพื้นผิวของออร์กาโนเคลย์นำไปสู่การเพิ่มปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนของซิงค์ซึ่งจะส่งผลในการเร่งกระบวนการคงรูปของยางธรรมชาติ

ตารางที่ 3.4 ลักษณะของการคงรูปของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

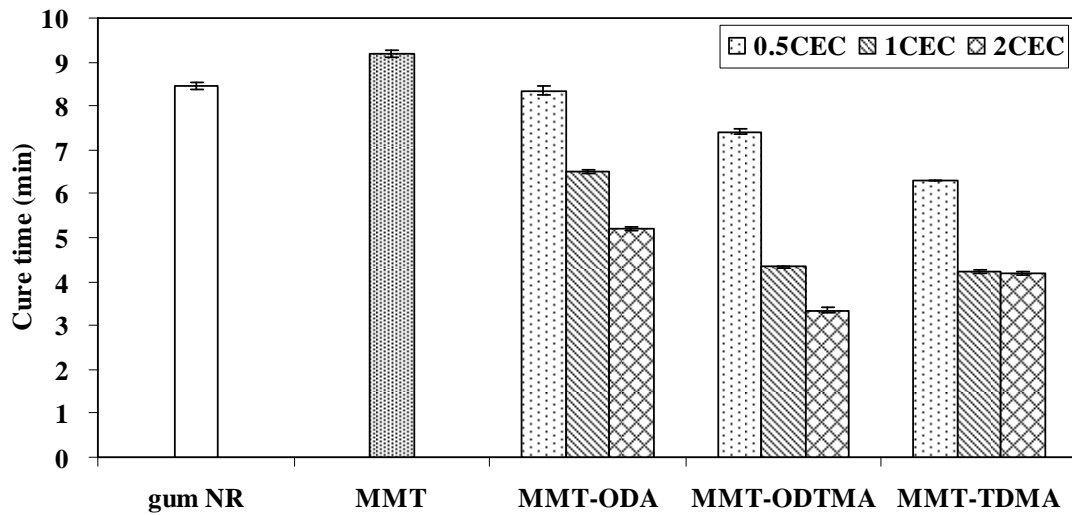
Designation	Scorch time (min)	Cure time (min)	S_{max} (dNm)	S_{min} (dNm)	$S_{max}-S_{min}$ (dNm)
gum NR	5.19	8.44	20.74	3.70	17.04
NR-MMT	5.49	9.19	21.13	3.62	17.51
NR/MMT-ODA0.5	4.48	8.35	29.32	5.70	23.62
NR/MMT-ODA1	4.04	6.49	32.49	5.55	26.94
NR/MMT-ODA2	2.49	5.20	35.34	4.85	30.50
NR/MMT-TDMA0.5	2.24	6.30	32.31	4.30	28.01
NR/MMT-TDMA1	1.20	4.23	35.29	4.95	30.34
NR/MMT-TDMA2	1.06	4.19	36.09	5.20	30.89
NR/MMT-ODTMA0.5	3.18	7.41	30.26	4.96	25.30
NR/MMT-ODTMA1	1.20	4.33	36.29	6.07	30.21
NR/MMT-ODTMA2	0.46	3.35	44.21	5.04	39.16

maximum torque (S_{max}) ของ NR nanocomposite แสดงในรูปที่ 3.10 maximum torque พิจารณาจากการวัดของโมดูลัสสะสม (storage modulus) ซึ่งเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิด interaction ของยางธรรมชาติกับเคลย์และรวมไปถึงการแทรกตัวเข้าไปในชั้นเคลย์และการแตกของชั้นเคลย์ในเมทริกซ์ (Teh *et al.*, 2004) จากการทดสอบพบว่า maximum torque ของ NR/organoclay nanocomposite สูงกว่า maximum torque ของ NR/MMT composite จากผลที่ได้เนื่องมาจากยางธรรมชาติกับเคลย์มีความเข้ากันต่ำจึงทำให้มี interaction ที่ต่ำส่งผลให้มี maximum torque ต่ำ NR/organoclay nanocomposite มี maximum torque สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 2 CEC ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าทำให้ออร์กาโนเคลย์มีลักษณะที่ขอบน้ำลดลงมีผลทำให้เกิดการเข้ากันที่ดีระหว่างยางธรรมชาติและออร์กาโนเคลย์ แต่อย่างไรก็ตาม

NR/MMT-ODTMA2 นาโนคอมโพสิต มีค่าแรงบิดสูงสุด สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ NR/MMT-TDMA2 และ NR/MMT-ODA2 นาโนคอมโพสิต

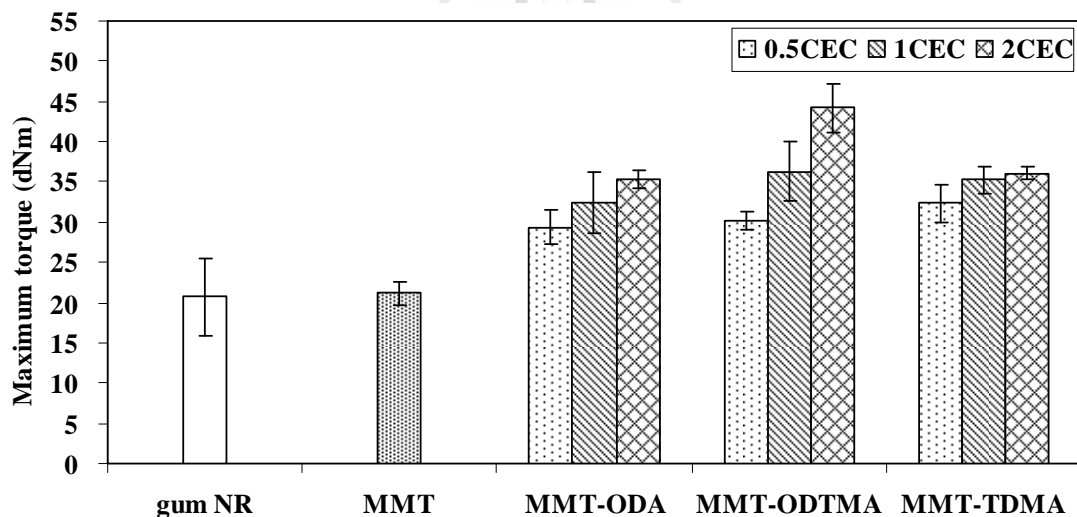


รูปที่ 3.8 scorch time ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน



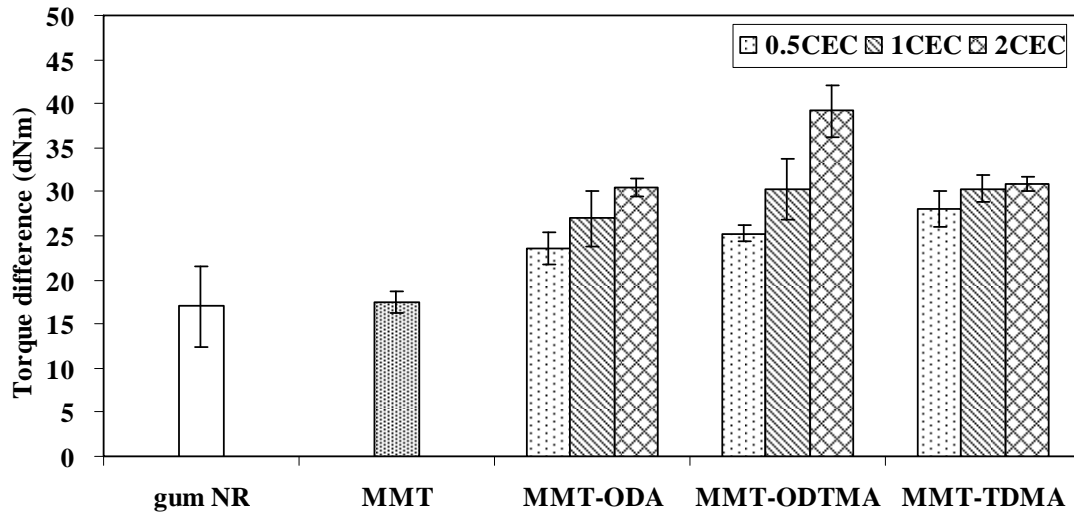
รูปที่ 3.9 cure time ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

torque difference ($S_{max}-S_{min}$) ซึ่งสัมพันธ์กับความหนาแน่นในการเชื่อมโยงพันธะ (crosslink density) ของยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว (Teh *et al.*, 2004) ดังที่แสดงในรูปที่ 3.11 torque difference ของ NR/organoclay nanocomposite สูงกว่า NR/MMT composite ยิ่งไปกว่านั้น NR/MMT-ODTMA2 มีค่า torque difference สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับ NR/organoclay nanocomposite ทั้งหมด Arroyo *et al.* (2003); Teh *et al.* (2004); and Arroyo *et al.* (2007) ได้รายงานว่าการเพิ่มขึ้นของค่า torque difference ของยางคอมพาวด์กับออร์กาโนเคลย์เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของ crosslink density ของยางที่คงรูปแล้ว ในทางตรงกันข้าม จากผลการศึกษา crosslink density ของนาโนคอมโพสิตทั้งหมดแล้ว พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าการเพิ่มขึ้นของค่า torque difference ของ NR/organoclay nanocomposite เมื่อเปรียบเทียบกับ NR/MMT composite อาจเนื่องมาจาก interaction ระหว่างยางธรรมชาติและออร์กาโนเคลย์ นอกจากนี้ torque difference ของ NR/organoclay nanocomposite เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ซึ่งแสดงว่าปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มากช่วยปรับปรุง interaction ระหว่างยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ ซึ่งผลที่ได้นี้สามารถยืนยันได้จากการทดสอบด้วย TEM ในรูปที่ 3.6 และ 3.7

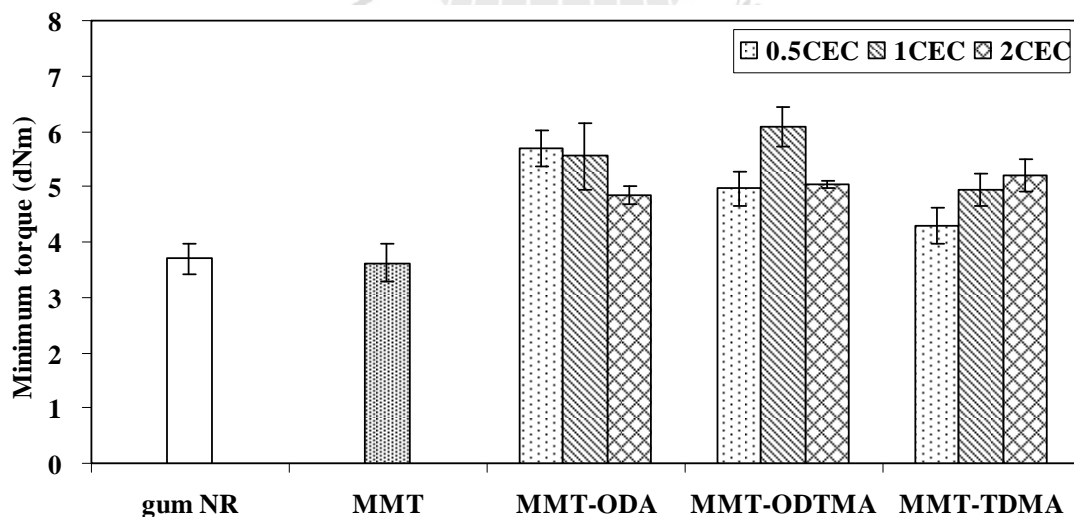


รูปที่ 3.10 maximum torque ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

minimum torque (S_{min}) ของ NR nanocomposite แสดงในรูปที่ 3.12 แรงบิดต่ำสุดสัมพันธ์กับความหนืดของ NR nanocomposite ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการคงรูป (Teh *et al.*, 2004) จากรูปที่ 3.12 พบว่า minimum torque ของ NR/organoclay nanocomposite สูงกว่า NR/MMT composite และ gum NR ซึ่งแสดงว่าทางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์มีความเข้ากันที่ดีจึงทำให้มีค่า minimum torque ที่สูงกว่า



รูปที่ 3.11 torque difference ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน



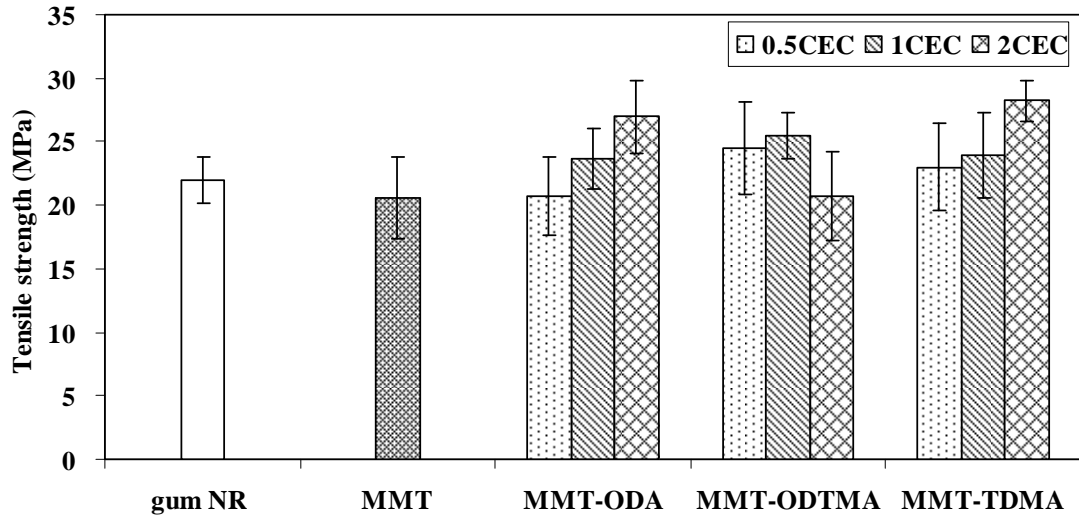
รูปที่ 3.12 minimum torque ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

เมื่อปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลย์ด้วย ODA ($R-NH_3^+$) หรือ ODTMA ($R-NMe_3^+$) ซึ่งมีอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลอยู่ 18 อะตอมเท่ากัน ส่งผลต่อลักษณะของการคงรูปของ NR/organoclay nanocomposite จากการศึกษพบว่า NR/MMT-ODTMA nanocomposite มีค่า scorch time ต่ำกว่า NR/MMT-ODA nanocomposite จากผลที่ได้เนื่องมาจากโมเลกุลที่มากเกินพอของ ODTMA-Br ส่งผลให้มี interaction ที่ต่ำบนผิวของเคลย์ ดังนั้น โมเลกุลที่มากเกินพอของ ODTMA-Br จึงสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยากับซิงก์และกำมะถันที่อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนได้มากกว่า โมเลกุลของ ODA จากผลการทดสอบที่ได้นี้ถูกสนับสนุนโดยการทดสอบด้วย TGA ที่แสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งจากการทดสอบแล้วพบว่าน้ำหนักที่ลดลงของ ODTMA-Br ใน MMT-ODTMA มากกว่าน้ำหนักที่ลดลงของ ODA ใน MMT-ODA ยิ่งไปกว่านั้น การที่ NR/MMT-ODTMA nanocomposite มี scorch time และ cure time ที่สั้นกว่า NR/MMT-ODA nanocomposite อาจเนื่องมาจากหมู่เมทิลลิ้นของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า quaternary amine เร่งปฏิกิริยาการคงรูปของยางธรรมชาติได้ดีกว่า อะตอมของไฮโดรเจนของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า primary amine ยิ่งกว่านั้น NR/organoclay nanocomposite ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า quaternary amine มี torque difference สูงกว่า NR/organoclay nanocomposite ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า primary amine จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า NR/MMT-ODTMA nanocomposite มี interaction ที่แข็งแรงระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติสูงกว่า NR/MMT-ODA nanocomposite

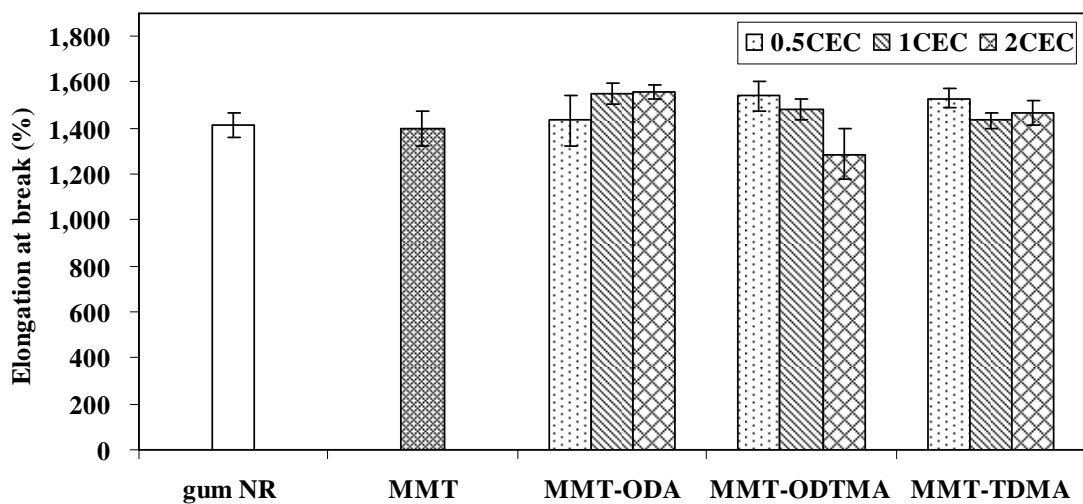
ในการเปรียบเทียบระหว่างสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า quaternary amine ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนต่างกัน คือ TDMA-Br ที่มีอะตอมของคาร์บอนจำนวน 14 อะตอม และ ODTMA-Br ที่มีอะตอมของคาร์บอนจำนวน 18 อะตอม พบว่า NR/MMT-ODTMA nanocomposite มี scorch time และ cure time ที่สั้นกว่า NR/MMT-TDMA nanocomposite ผลที่ได้เนื่องมาจากปริมาณที่มากเกินพอของโมเลกุลของ ODTMA-Br ทำให้เกิด interaction ที่ต่ำกับผิวหน้าของเคลย์ ดังนั้น โมเลกุลที่มากเกินพอของ ODTMA-Br จึงสามารถเกิดปฏิกิริยากับซิงก์และกำมะถันที่อยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนได้มากกว่าโมเลกุลของ TDMA-Br จากผลการทดสอบที่ได้นี้ถูกยืนยันโดยการทดสอบด้วย TGA ที่แสดงในรูปที่ 3.3 ซึ่งจากการทดสอบแล้วพบว่าน้ำหนักที่ลดลงของ ODTMA-Br ใน MMT-ODTMA มากกว่าน้ำหนักที่ลดลงของ TDMA-Br ใน MMT-TDMA ยิ่งกว่านั้น NR/MMT-ODTMA nanocomposite มี torque difference สูงกว่า NR/MMT-TDMA nanocomposite จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า interaction ที่แข็งแรงระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติเกิดขึ้นในสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มีสายโซ่อัลคิลยาว

3.2.3 สมบัติทางกล

ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) โมดูลัสที่หนึ่งร้อยเปอร์เซ็นต์ของการยืด (Modulus at 100% elongation (M100)) โมดูลัสที่สามร้อยเปอร์เซ็นต์ของการยืด (Modulus at 300% elongation (M300)) การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) ความแข็ง (Hardness) และความหนาแน่นของการเชื่อมโยงพันธะ (Crosslink density) ของ NR nanocomposite ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกันได้แสดงในรูปที่ 3.13-3.18 ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ค่า tensile strength ของ NR/organoclay nanocomposite สูงกว่า gum NR ซึ่งแสดงว่าออร์กาโนเคลย์ทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในยางธรรมชาติ ในการเปรียบเทียบ ที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่เท่ากัน พบว่า tensile strength ของ NR/organoclay nanocomposite สูงกว่า NR/MMT composite จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าออร์กาโนเคลย์สามารถที่จะเข้ากันกับยางธรรมชาติได้มากกว่าเคลย์ที่ยังไม่ได้ปรับเปลี่ยนผิวหน้า ซึ่งความเข้ากันนี้ช่วยให้การกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในยางธรรมชาติได้ดีกว่าและทำให้มี interaction ที่ดีระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ ยิ่งไปกว่านั้น tensile strength ของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ซึ่งอาจเนื่องมาจากปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่มากเกินไปจนพยายายชั้นของออร์กาโนเคลย์ให้กว้างขึ้นช่วยให้โมเลกุลของยางธรรมชาติแทรกเข้าไปในชั้นของออร์กาโนเคลย์ได้ง่ายขึ้นส่งผลให้ชั้นของเคลย์เกิดการแยกชั้นและแตกออกจากกันได้ ซึ่งทำให้ออร์กาโนเคลย์เกิดโครงสร้างแบบ intercalated structure และ exfoliated structure สิ่งที่เกิดขึ้นนี้ถูกสนับสนุนโดยการทดสอบด้วย XRD ที่แสดงในรูปที่ 3.5 และ TEM ในรูปที่ 3.6-3.7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าออร์กาโนเคลย์ในนาโนคอมโพสิตเกิดโครงสร้างแบบ intercalated structure และ exfoliated structure จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าสามารถที่จะปรับปรุง tensile strength ของ NR nanocomposite ได้ NR/organoclay nanocomposite มีค่า elongation at break สูงกว่า gum NR และ NR/MMT composite เพียงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 3.14 ผลที่ได้เนื่องมาจากจำนวนโมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่อยู่ในชั้นออร์กาโนเคลย์ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ใน NR nanocomposite และทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น (Kim, Kang, Cho, Ha, and Bae, 2007) จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเติมออร์กาโนเคลย์ลงใน NR nanocomposite ช่วยเพิ่มความยืดหยุ่น (elasticity) ของสายโซ่ยางธรรมชาติ



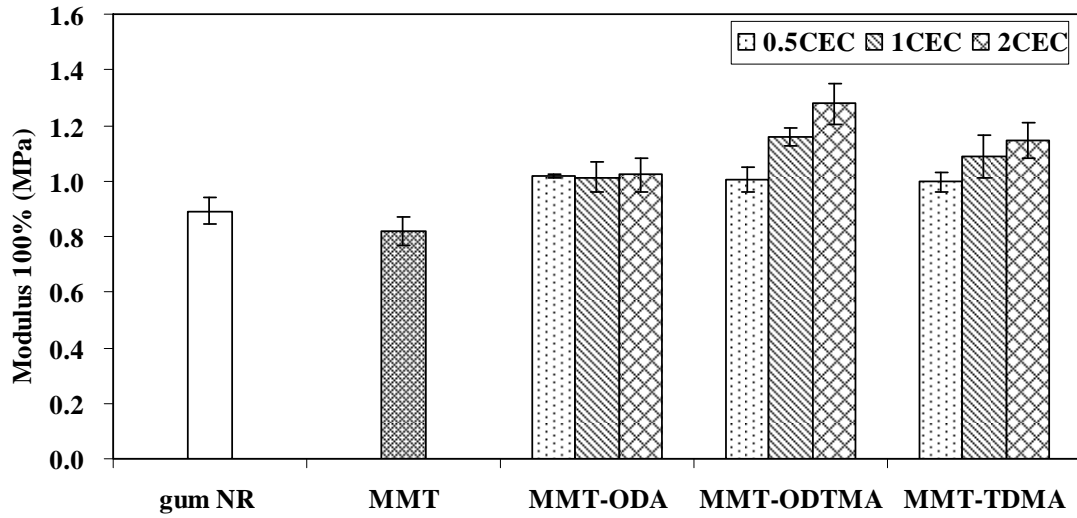
รูปที่ 3.13 tensile strength ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน



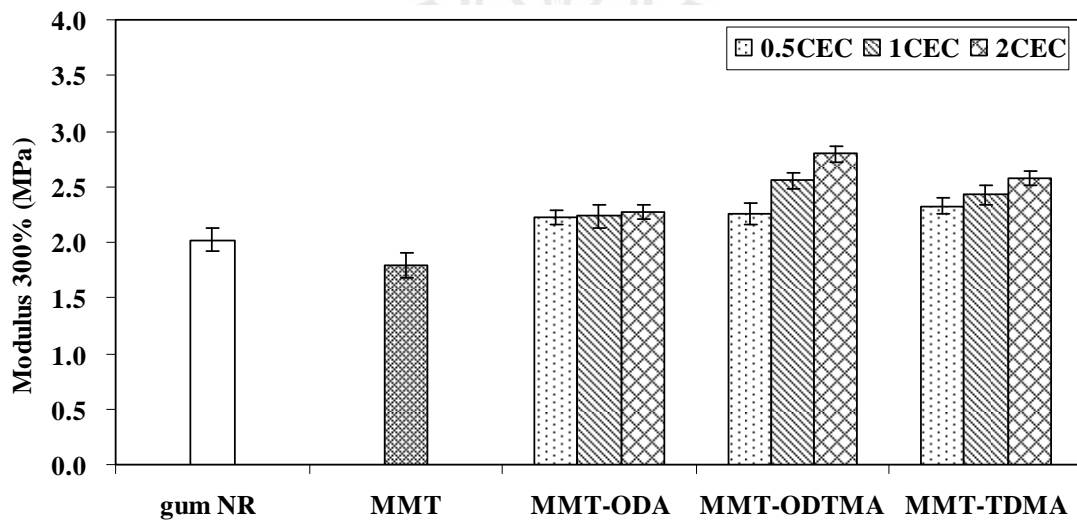
รูปที่ 3.14 elongation at break ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

ดังแสดงในรูปที่ 3.15-3.16 NR/MMT composite มีค่า M100 และ M300 ต่ำกว่า gum NR ผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากเคลย์ที่ยังไม่ได้ปรับเปลี่ยนผิวหน้ามีความเป็นขั้วสูงจึงทำให้มีความเข้ากันได้ต่ำกับยางธรรมชาติซึ่งมีขั้วต่ำมีผลทำให้เคลย์กระจายตัวไม่ดีในยางธรรมชาติ ในทางตรงกันข้าม นาโนคอมโพสิตของ NR/organoclay มีค่า M100 และ M300 สูงกว่า gum NR และ คอมโพสิตของ NR/MMT จากผลที่ได้เนื่องมาจากออร์กาโนเคลย์มีอัตราส่วนระหว่างความยาวและความกว้าง (aspect ratio) ของอนุภาคสูง และมีพื้นที่ผิวมาก ซึ่งนำไปสู่การปรับปรุง interfacial interaction

ระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ ยิ่งไปกว่านั้น ค่า modulus ที่สูงขึ้นเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ดีและความเข้ากันได้ระหว่างออร์กาโนเคลย์และยางธรรมชาติ (Zhang and Loo, 2008)

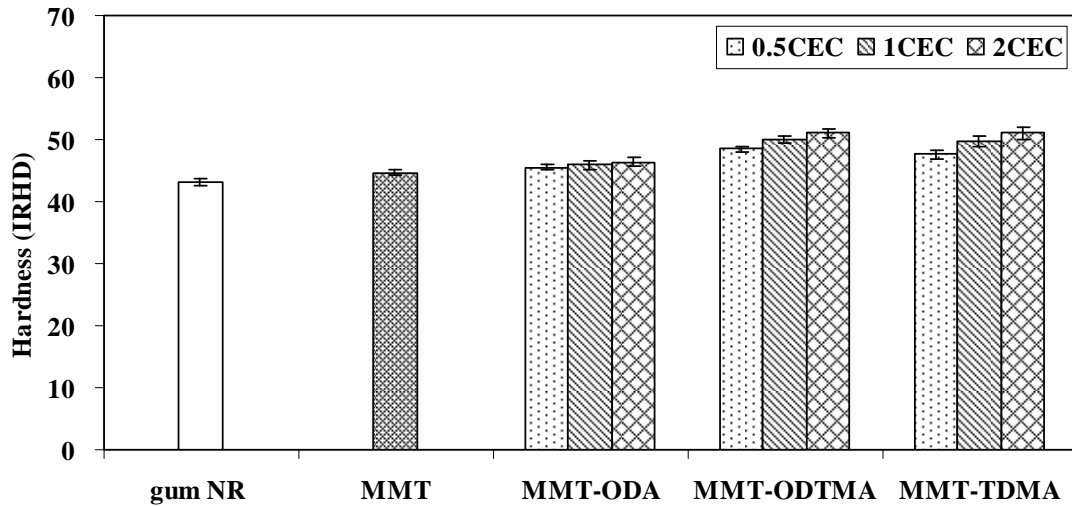


รูปที่ 3.15 modulus at 100% elongation ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน



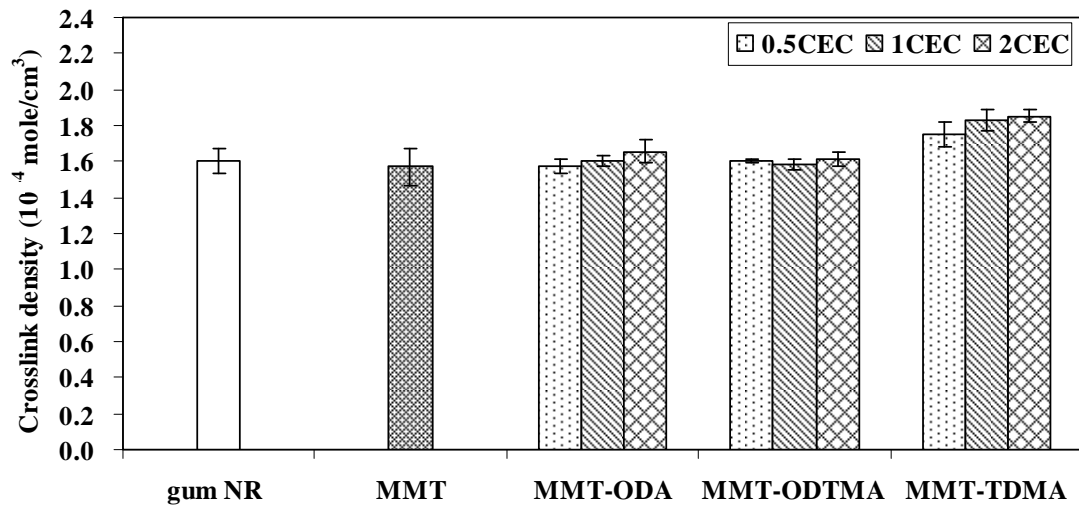
รูปที่ 3.16 modulus at 300% elongation ของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

นาโนคอมโพสิตของ NR/organoclay มีค่าความแข็งสูงกว่า gum NR และ คอมโพสิตของ NR/MMT ดังแสดงในรูปที่ 3.17 ผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากออร์กาโนเคลย์ทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในยางธรรมชาติ การเพิ่มขึ้นของความแข็งสัมพันธ์กับค่า modulus ที่สูงขึ้นของยางธรรมชาติ (Brown and Soulagnet, 2001) ยิ่งไปกว่านั้น ค่าความแข็งของนาโนคอมโพสิตสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า



รูปที่ 3.17 ค่าความแข็งของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

ค่า crosslink density ของนาโนคอมโพสิตของ NR/organoclay ได้คำนวณโดยพื้นฐานของการบวมตัวในทูลออื่น จากการทดลองพบว่าค่า crosslink density ของนาโนคอมโพสิตของ NR/organoclay gum NR และ คอมโพสิตของ NR/MMT ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 3.18 จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการเชื่อมโยงพันธะของยางธรรมชาติไม่มีผลต่อสมบัติของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ ดังนั้น การเพิ่มขึ้นของผลต่างระหว่างค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุดและสมบัติทางกลของนาโนคอมโพสิตอาจเนื่องมาจาก interaction ที่ดีระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ



รูปที่ 3.18 crosslink density ของNR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน



ตารางที่ 3.5 สมบัติทางกลของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าและปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าที่แตกต่างกัน

Designation	Tensile strength (MPa)	Modulus 100% (MPa)	Modulus 300% (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (IRHD)	Crosslink density (10^4 mole/cm ³)
gum NR	22.01	0.89	2.02	1384.58	43.16	1.6045
NR/MMT	20.55	0.82	1.79	1418.72	44.70	1.5703
NR/MMT-ODA0.5	20.66	1.04	2.28	1357.14	45.50	1.5742
NR/MMT-ODA1	23.63	0.98	2.16	1550.57	45.94	1.6027
NR/MMT-ODA2	26.95	0.98	2.18	1559.91	46.42	1.6571
NR/MMT-TDMA0.5	23.46	1.00	2.33	1502.02	47.64	1.7500
NR/MMT-TDMA1	23.99	1.09	2.48	1433.01	49.76	1.8295
NR/MMT-TDMA2	28.22	1.14	2.58	1466.42	51.08	1.8526
NR/MMT-ODTMA0.5	24.55	0.93	2.07	1541.62	48.46	1.6029
NR/MMT-ODTMA1	25.47	1.16	2.55	1483.42	49.88	1.5842
NR/MMT-ODTMA2	23.10	1.28	2.79	1285.73	51.12	1.6159

ในการเปรียบเทียบระหว่าง ODA และ ODTMA-Br ที่มีอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลเท่ากัน พบว่า NR/MMT-ODA0.5 nanocomposite มีค่า tensile strength ต่ำกว่า NR/MMT-ODTMA0.5 nanocomposite ยิ่งไปกว่านั้น ค่า tensile strength ของ NR/MMT-ODA1 nanocomposite ต่ำกว่า NR/MMT-ODTMA1 nanocomposite ด้วยเช่นกัน ผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า ODA ซึ่งเป็น primary amine ($R-NH_3^+$) สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน กับผิวหน้าเคลย์ได้ ดังนั้นจึงทำให้พื้นที่ว่างของผิวหน้าเคลย์ที่จะเกิดปฏิกิริยากับยางธรรมชาติลดลง (Zhang and Loo, 2008) มีผลทำให้ interaction ระหว่างยางธรรมชาติกับ MMT-ODA เกิดขึ้นน้อยกว่า ยางธรรมชาติกับ MMT-ODTMA ในทางกลับกัน NR/MMT-ODA2 nanocomposite ค่า tensile strength สูงกว่า R/MMT-ODTMA2 nanocomposite เนื่องมาจากโมเลกุลที่มากเกินพอของ ODTMA-Br ($R-N(Me)_3^+$) มีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบในชั้นของเคลย์จึงทำให้โมเลกุลของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าบนผิวหน้าของเคลย์ ซึ่งนำไปสู่จุดที่จะทำให้เกิดการขาดได้ง่าย ส่งผลทำให้ tensile strength ของนาโนคอมโพสิตลดลง เมื่อเพิ่มสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 0.5 ไปถึง 2 CEC ที่แสดงในรูปที่ 3.15-3.16 พบว่า NR/MMT-ODTMA nanocomposite มีค่า M100 และ M300 สูงกว่า NR/MMT-ODA nanocomposite ผลที่เกิดขึ้นเนื่องจากการกระจายตัวที่ดีของอนุภาค MMT-ODTMA ในยางธรรมชาติ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการทดสอบด้วย TEM ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ในทางกลับกัน เมื่อเพิ่มสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าจาก 0.5 ไปถึง 2 CEC พบว่าค่า elongation at break ของ NR/MMT-ODA nanocomposite เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ค่า elongation at break ของ NR/MMT-ODTMA nanocomposite ลดลงเล็กน้อย

ในการเปรียบเทียบระหว่างสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าแบบ quaternary amine ที่มีจำนวนของอะตอมของคาร์บอนแตกต่างกันคือ TDMA-Br มีอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลจำนวน 14 อะตอม และ ODTMA-Br มีอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่อัลคิลจำนวน 18 อะตอม ผลที่ได้พบว่า ค่า tensile strength ของ NR/MMT-ODTMA nanocomposite เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 1 CEC แล้วเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 2 CEC พบว่า ค่า tensile strength ลดลงจากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าการปรับเปลี่ยนผิวหน้าเคลย์ด้วย ODTMA-Br ที่ปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า 1 CEC ก็เพียงพอที่จะทำให้ค่า tensile strength เพิ่มสูงขึ้น ในทางกลับกัน ค่า tensile strength ของ NR/MMT-TDMA nanocomposite เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าขึ้นไปถึง 2 CEC ที่ปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวหน้าตั้งแต่ 0.5 ถึง 1 CEC NR/MMT-ODTMA nanocomposite มีค่า tensile strength สูงกว่า NR/MMT-TDMA nanocomposite เพียงเล็กน้อย ผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากสายโซ่อัลคิลที่ยาวของ ODTMA-Br จึงทำให้ MMT-ODTMA เกิดโครงสร้างแบบ exfoliated structure ใน NR nanocomposite ซึ่งนำไปสู่ interaction ที่ดีระหว่างอนุภาคของออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม NR/MMT-ODTMA2 nanocomposite มีค่า

tensile strength ต่ำกว่า NR/MMT-TDMA2 nanocomposite ผลที่ได้อาจเนื่องมาจากโมเลกุลของ ODTMA-Br ที่มากเกินไปเป็นจุดที่จะทำให้เกิดการแตกเสียหายได้ง่าย ดังนั้น จึงทำให้ค่า tensile strength ของนาโนคอมโพสิตลดลง นอกจากนี้ NR/MMT-ODTMA nanocomposite และ NR/MMT-TDMA nanocomposite มีค่า M100 และ M300 ไม่แตกต่างกัน

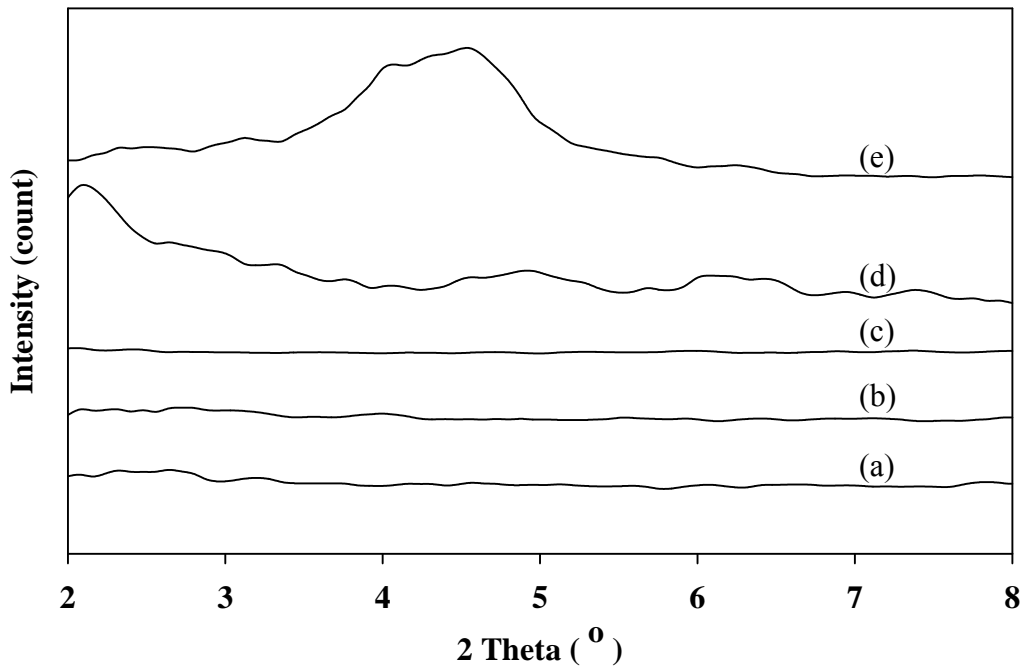
จากการเปรียบเทียบสมบัติทางกลขอ NR nanocomposite ที่ผสมกับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวหน้าด้วย ODA ODTMA-Br และ TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า คือ 0.5 1 และ 2 CEC พบว่า NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 มีค่า tensile strength สูงที่สุด ยิ่งไปกว่านั้น NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 มี scorch time และ cure time ที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งจะช่วยลดเวลาในการผสมและขึ้นรูปของนาโนคอมโพสิตได้ ดังนั้น ในการที่จะเลือก NR nanocomposite ที่มีสมบัติทางกลและลักษณะของการคงรูปที่ดีนั้น จึงเลือก MMT-TDMA2 เป็นออร์กาโนเคลย์ที่จะนำมาผสมกับยางธรรมชาติ ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้ NR/organoclay nanocomposite ที่มีสมบัติทางกลที่ดีที่สุด

3.3 ผลของปริมาณของออร์กาโนเคลย์ต่อสมบัติของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ

3.3.1 การกระจายตัวและโครงสร้างของออร์กาโนเคลย์

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ผ่านมา พบว่า NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ให้สมบัติทางกลที่ดีและมีระยะเวลาในการขึ้นรูปที่เหมาะสม ดังนั้น MMT-TDMA2 จึงถูกเลือกมาเพื่อศึกษาผลของปริมาณของออร์กาโนเคลย์ต่อสมบัติของ NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์

รูปที่ 3.19 แสดงผลการทดสอบด้วย XRD ของ MMT-TDMA2 และ NR nanocomposite ที่ปริมาณของ MMT-TDMA2 ที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 3.19 MMT-TDMA2 มีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 4.66^\circ$ มีค่าความกว้างของชั้นเคลย์เท่ากับ 1.90 นาโนเมตร จากการทดสอบ NR nanocomposite ที่ผสม MMT-TDMA2 ในปริมาณของที่น้อย (1 3 และ 5 phr) พบว่าไม่มีพีคเกิดขึ้นในตำแหน่งของ MMT-TDMA2 จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า MMT-TDMA2 เกิดโครงสร้างแบบ exfoliated structure ใน NR nanocomposite ในทางกลับกัน NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ปริมาณ 10 phr พบว่า มีพีคเกิดขึ้นที่ $2\theta = 2.20^\circ$ ซึ่งต่ำกว่าตำแหน่งพีคของ MMT-TDMA2 ซึ่งแสดงว่า MMT-TDMA2 ใน NR nanocomposite เกิดโครงสร้างแบบ intercalated structure



รูปที่ 3.19 XRD spectra ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณที่แตกต่างกัน (a) 1 phr (b) 3 phr (c) 5 phr (d) 10 phr และ (e) MMT-TDMA2

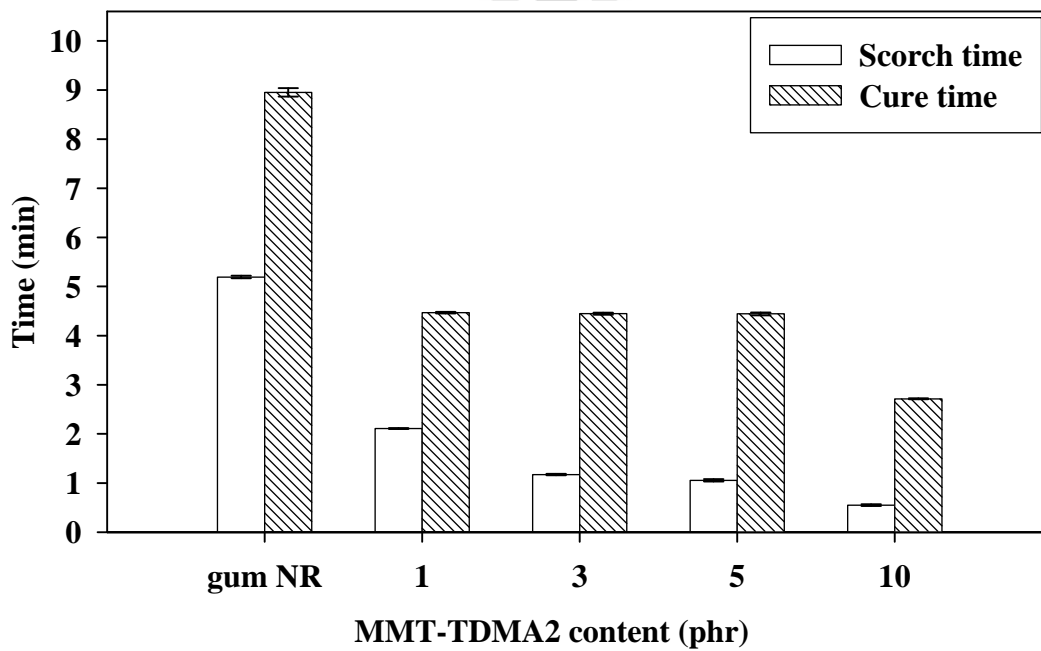
3.3.2 ลักษณะของการคงรูป

ระยะเวลาสกอรัช (scorch time) ระยะเวลาของการคงรูป (cure time) แรงบิดสูงสุด (maximum torque (S_{max})) แรงบิดต่ำสุด (minimum torque (S_{min})) และ ผลต่างระหว่างค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุด (torque difference ($S_{max}-S_{min}$)) ของ gum NR และ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของ MMT-TDMA2 ที่แตกต่างกัน ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.20-3.22 และตารางที่ 3.6

scorch time ของ NR nanocomposite ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ดังแสดงในรูปที่ 3.20 ในขณะที่ cure time ก็ลดลงด้วยเช่นกันเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ในนาโนคอมโพสิต จากผลที่ได้นี้เนื่องมาจากการเร่งปฏิกิริยาการคงรูปในทางธรรมชาติที่เกิดจากหมู่เอมีนที่อยู่ในสารปรับเปลี่ยนผิวหน้า TDMA-Br (Arroyo *et al.*, 2003)

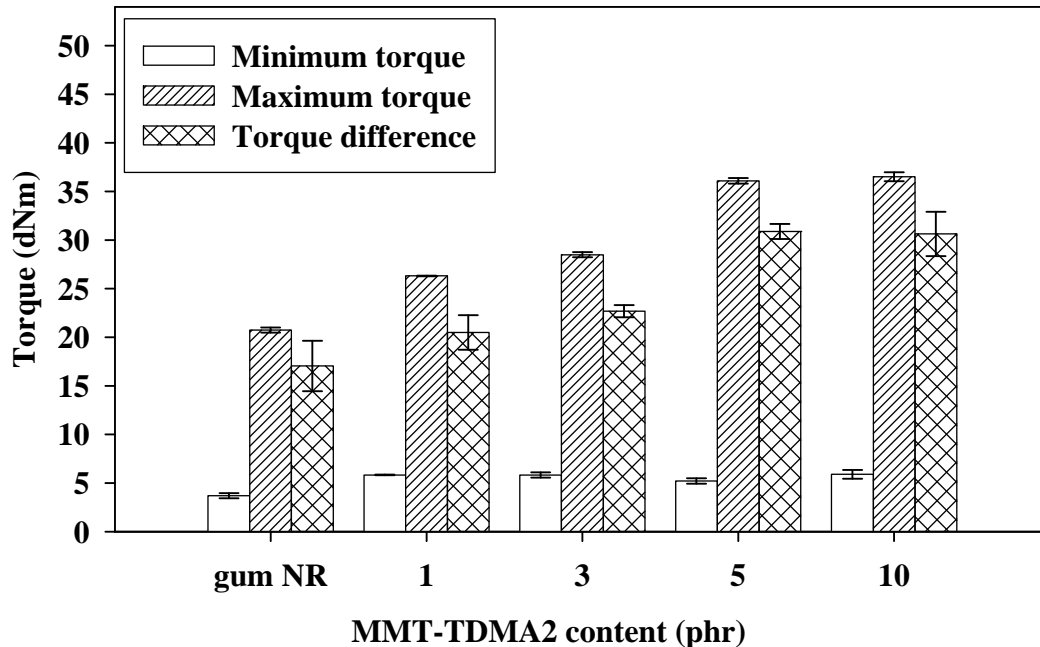
ตารางที่ 3.6 ลักษณะของการคงรูปของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของ ออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน

Designation	Scorch time (min)	Cure time (min)	S_{max} (dNm)	S_{min} (dNm)	$S_{max}-S_{min}$ (dNm)
gum NR	5.19	8.44	20.74	3.70	17.04
NR/MMT-TDMA2-1phr	2.11	4.22	26.31	20.49	
NR/MMT-TDMA2-3phr	1.17	4.20	28.49	5.82	22.68
NR/MMT-TDMA2-5phr	1.06	4.19	36.09	5.20	30.89
NR/MMT-TDMA2-10phr	0.55	2.56	36.52	5.89	30.63



รูปที่ 3.20 scorch time and cure time ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน

รูปที่ 3.21 แสดง maximum torque ของ gum NR และ NR/MMT-TDMA2 nanocomposite ที่ปริมาณของ MMT-TDMA2 ที่แตกต่างกัน พบว่า maximum torque เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 5 phr ซึ่งแสดงให้เห็นว่าออร์กาโนเคลย์เกิดการกระจายตัวที่ดีในยางธรรมชาติและมีความเข้ากันที่ดีระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม maximum torque ของ NR nanocomposite กับ MMT-TDMA2 ในปริมาณ 10 phr พบว่าคงที่เมื่อเทียบกับ NR nanocomposite กับ MMT-TDMA2 ในปริมาณ 5 phr อาจเกิดจากที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ในนาโนคอมโพสิตสูงกว่า 5 phr โครงสร้างของออร์กาโนเคลย์เปลี่ยนจาก exfoliated structure เป็น intercalated structure (รูปที่ 3.19) ซึ่งส่งผลทำให้มี interfacial interaction ที่ต่ำระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ ซึ่งผลที่เกิดในลักษณะเดียวกันสามารถพบได้จากผลของ torque difference (รูปที่ 3.21) ซึ่งค่าของ torque difference เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 5 phr จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณ 5 phr มีความเข้ากันที่ดีระหว่างออร์กาโนเคลย์และยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของออร์กาโนเคลย์ไม่มีผลต่อ minimum torque ของ NR nanocomposite ดังแสดงในรูปที่ 3.21



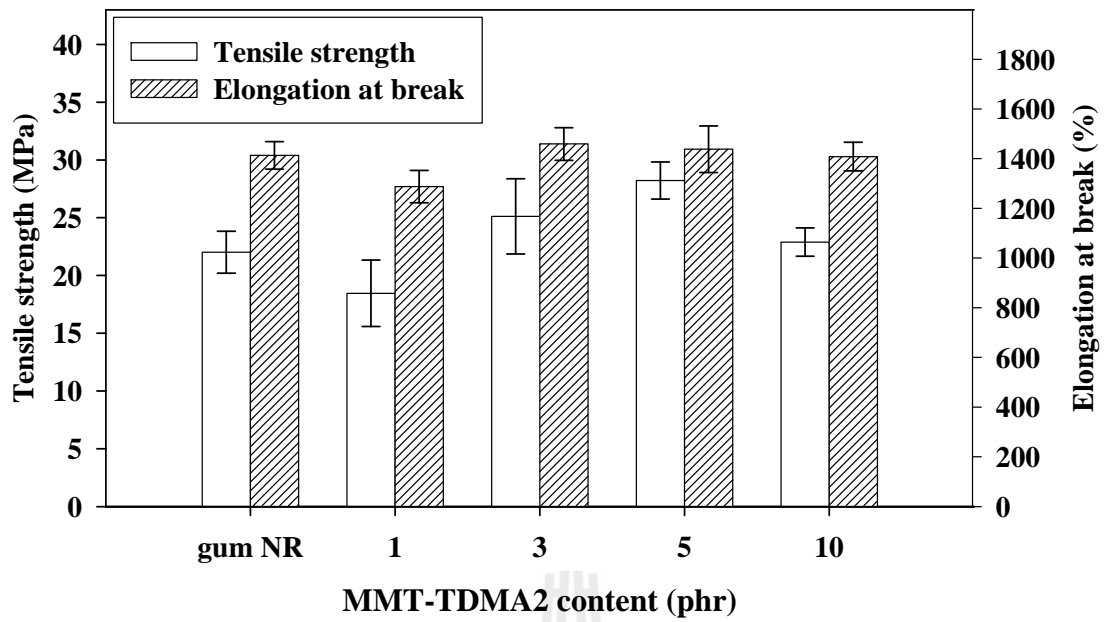
รูปที่ 3.21 minimum torque maximum torque และ torque difference ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน

3.3.3 สมบัติทางกล

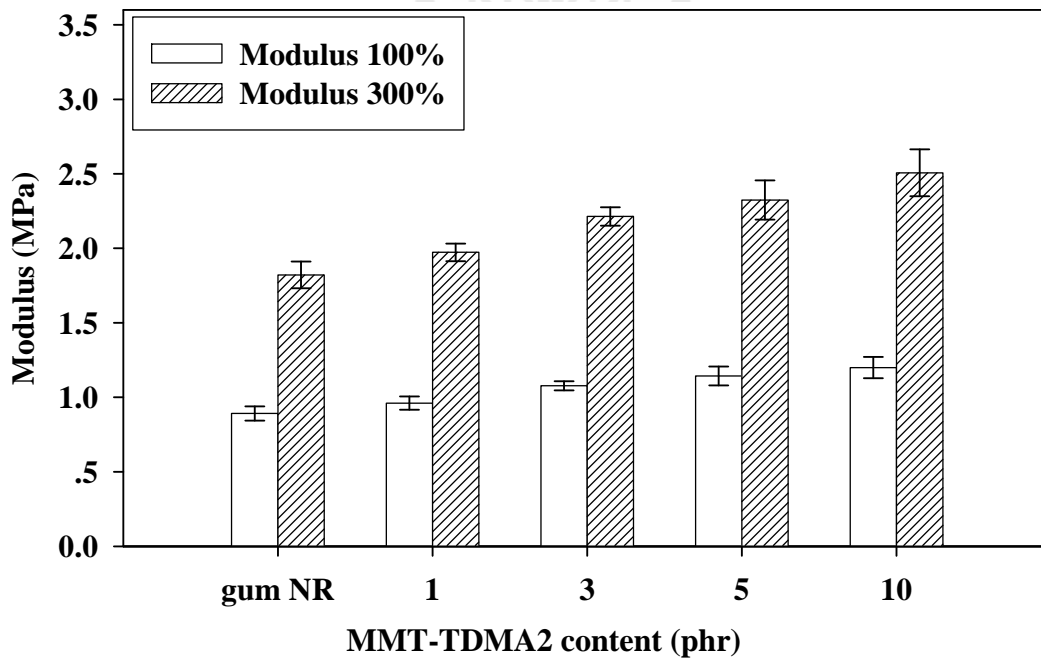
ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) โมดูลัสที่หนึ่งร้อยเปอร์เซ็นต์ของการยืด (Modulus at 100% elongation (M100)) โมดูลัสที่สามร้อยเปอร์เซ็นต์ของการยืด (Modulus at 300% elongation (M300)) การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) ความแข็ง (Hardness) และความหนาแน่นของการเชื่อมโยงพันธะ (Crosslink density) ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของ MMT-TDMA2 ที่แตกต่างกัน ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.22-3.24 และตารางที่ 3.7 จากรูปที่ 3.23 พบว่า NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของ MMT-TDMA2 1 phr มีค่า tensile strength ต่ำกว่า gum NR ผลที่ได้เนื่องมาจากที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ต่ำ ออร์กาโนเคลย์จะเป็นเหมือนสิ่งแปลกปลอมที่จะไปขัดขวางการจัดเรียงตัวของโมเลกุลยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม การเติม MMT-TDMA2 ในปริมาณ 3 ถึง 5 phr จะทำให้ค่า tensile strength สูงขึ้น เนื่องมาจากการเกิด interaction ที่ดีระหว่างยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์และการเกิดโครงสร้าง exfoliated structure ของออร์กาโนเคลย์สามารถที่จะปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมออร์กาโนเคลย์จำนวน 10 phr ลงไปในยางธรรมชาติ พบว่า ค่า tensile strength ของนาโนคอมโพสิตลดลง อาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนโครงสร้างของออร์กาโนเคลย์จาก exfoliated structure เป็น intercalated structure ที่สามารถเห็นได้จากการทดสอบด้วย XRD ของนาโนคอมโพสิต ดังแสดงในรูปที่ 3.19 และพบอีกว่าออร์กาโนเคลย์เกิดการรวมกลุ่มกันเป็นก้อน จากผลที่ได้ก็นำไปสู่ interfacial interaction ของออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติที่ต่ำ ส่งผลให้ค่า tensile strength ของ NR nanocomposite ที่เติม 10 phr ของ MMT-TDMA2 ลดต่ำลง

elongation at break ของ NR/MMT-TDMA2 nanocomposite เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณ MMT-TDMA2 ไปถึง 3 phr ดังแสดงในรูปที่ 3.22 และเมื่อเพิ่มปริมาณออร์กาโนเคลย์ขึ้นไป 10 phr พบว่า ค่า elongation at break เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย จากผลที่เกิดขึ้นแสดงว่าการเพิ่มปริมาณ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 10 phr ความยืดหยุ่น (elasticity) ของนาโนคอมโพสิตไม่มีการเปลี่ยนแปลง

การเพิ่มขึ้นของค่า M100 และ M300 ของ NR/MMT-TDMA2 nanocomposite ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณของ MMT-TDMA2 ที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.23 ผลที่เกิดขึ้นเนื่องมาจากความแข็งของออร์กาโนเคลย์ที่เพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ค่าความแข็ง (hardness) ของนาโนคอมโพสิต (รูปที่ 3.24) เพิ่มขึ้นซึ่งให้ผลที่คล้ายกันกับค่า modulus ของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ

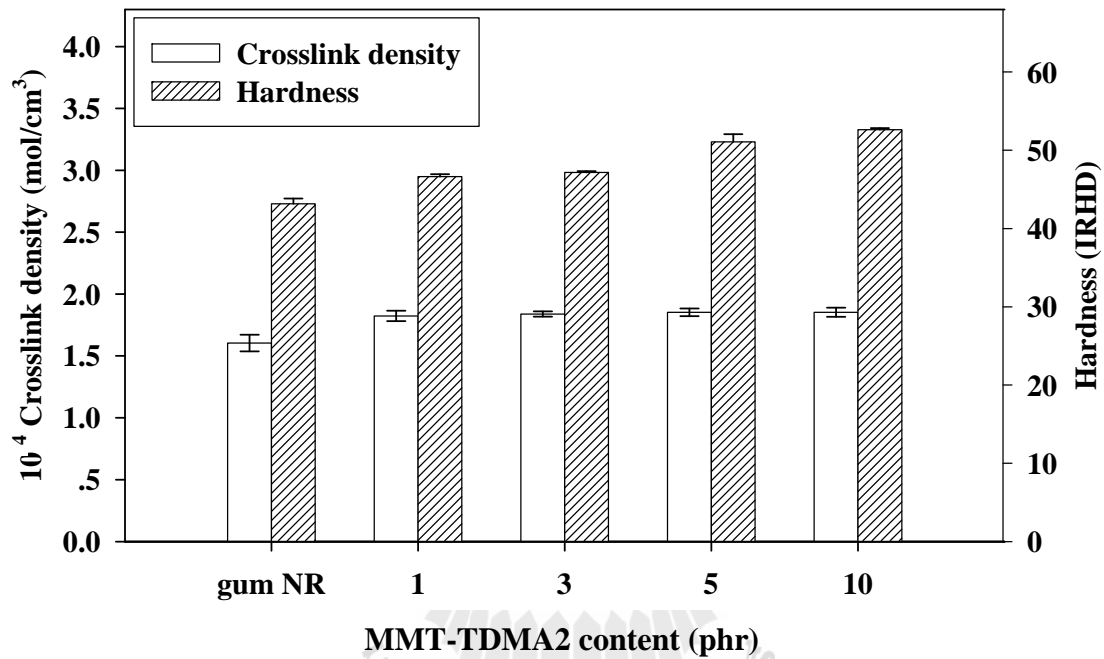


รูปที่ 3.22 tensile strength และ elongation at break ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 3.23 modulus at 100% elongation และ modulus at 300% elongation ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน

รูปที่ 3.24 แสดงค่า crosslink density ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของ MMT-TDMA2 ที่แตกต่างกัน จากรูปพบว่าค่า crosslink density ของ NR/MMT-TDMA2 nanocomposite ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งแสดงว่าการเชื่อมโยงพันธะของยางธรรมชาติไม่มีผลต่อสมบัติของนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติ ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปของนาโนคอมโพสิตน่าจะเกิดจากปริมาณของออร์กาโนเคลย์และ interaction ระหว่างออร์กาโนเคลย์และยางธรรมชาติ



รูปที่ 3.24 crosslink density และ hardness ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ต่างกัน

ตารางที่ 3.7 สมบัติทางกล และ crosslink density ของ NR nanocomposite ที่ผสมกับ MMT-TDMA2 ในปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่แตกต่างกัน

Designation	Tensile strength (MPa)	Modulus 100% (MPa)	Modulus 300% (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (IRHD)	Crosslink density (10^4 mole/cm³)
gum NR	22.01	0.89	2.02	1384.58	43.16	1.6045
NR/MMT-TDMA2-1phr	18.46	0.96	2.19	1287.39	46.63	1.8229
NR/MMT-TDMA2-3phr	25.13	1.08	2.46	1459.08	47.17	1.8390
NR/MMT-TDMA2-5phr	28.22	1.14	2.58	1437.79	51.08	1.8526
NR/MMT-TDMA2-10phr	22.89	1.13	2.79	1408.00	52.63	1.8530



จากผลการศึกษาที่ได้ พบว่า ปริมาณของออร์กาโนเคลย์มีผลต่อสมบัติทางกลของ NR nanocomposite เมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ในยางธรรมชาติจะทำให้ scorch time และ cure time ลดลง ในขณะที่ tensile strength เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 5 phr ดังนั้น การเติม MMT-TDMA2 จำนวน 5 phr ในยางธรรมชาตินั้นเพียงพอต่อการปรับปรุงสมบัติทางกลของ NR nanocomposite จากการทดสอบ XRD ของนาโนคอมโพสิต พบว่า NR nanocomposite ที่เติม MMT-TDMA2 จำนวน 5 phr ทำให้ MMT-TDMA2 เกิดโครงสร้างแบบ exfoliated structure ในนาโนคอมโพสิต นอกจากนี้ torque difference เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 5 phr จากการศึกษาสมบัติทางกลและลักษณะของการคงรูปของ NR nanocomposite นี้ สามารถสรุปได้ว่า ปริมาณของ MT-TDMA2 ที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้สมบัติทางกลสูงที่สุด คือ 5 phr



บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ ผิวน้ำของเคลย์ (MMT) ถูกปรับเปลี่ยนด้วยสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ ODA ODTMA-Br และ TDMA-Br ในปริมาณสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำที่แตกต่างกัน คือ 0.5 1 และ 2 CEC จากการทดสอบด้วย XRD พบว่า มีการแทรกของสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำเข้าไปในชั้นของออร์กาโนเคลย์เพราะชั้นออร์กาโนเคลย์ขยายขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเคลย์ที่ยังไม่ได้ปรับเปลี่ยนผิวน้ำ นอกจากนี้ การทดสอบด้วย FTIR สามารถยืนยันได้ว่ามีสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำอยู่ในชั้นของออร์กาโนเคลย์และอยู่บนผิวของออร์กาโนเคลย์ ซึ่งดูได้จากการปรากฏพีกของ C-H stretching ของสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำที่มีหมู่เอมีน ยิ่งไปกว่านั้น การทดสอบด้วย TGA แสดงให้เห็นว่า เกิดการสลายตัวของสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำที่แทรกเข้าไปในชั้นของออร์กาโนเคลย์ที่อุณหภูมิสูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำธรรมดา

ผลของสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำต่อสมบัติทางกายภาพ NR nanocomposite ศึกษาโดยผสมยางธรรมชาติกับออร์กาโนเคลย์ในปริมาณ 5 phr โดยใช้ออร์กาโนเคลย์ที่เตรียมจากสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำต่างชนิดและต่างปริมาณกัน จากการศึกษาพบว่า NR nanocomposite กับออร์กาโนเคลย์ที่ปรับเปลี่ยนผิวน้ำด้วย TDMA-Br ในปริมาณของสารปรับเปลี่ยนผิวน้ำ 2 CEC มีค่า tensile strength สูงที่สุด และมี scorch time และ cure time ที่เหมาะสมที่สุด ยิ่งไปกว่านั้น XRD และ TEM ยังแสดงให้เห็นว่า MMT-TDMA2 เกิดโครงสร้างแบบ exfoliated structure ซึ่งนำไปสู่การกระจายตัวที่ดีของอนุภาคออร์กาโนเคลย์ในยางธรรมชาติและทำให้เกิด interaction ที่ดีระหว่าง MMT-TDMA2 กับยางธรรมชาติ

ผลของปริมาณของออร์กาโนเคลย์ต่อสมบัติทางกายภาพ NR nanocomposite ศึกษาโดยผสมยางธรรมชาติกับ MMT-TDMA2 ที่ปริมาณของ MMT-TDMA2 แตกต่างกันได้แก่ 1 3 5 และ 10 phr จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 5 phr scorch time และ cure time ของนาโนคอมโพสิตลดลง ในขณะที่ค่า tensile strength ของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้น XRD แสดงให้เห็นว่า MMT-TDMA2 เกิดโครงสร้างแบบ exfoliated structure ในนาโนคอมโพสิตที่มีปริมาณออร์กาโนเคลย์ 1-5 phr และเมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 10 phr พบว่า MMT-TDMA2 เกิดโครงสร้างแบบ intercalated structure ในนาโนคอมโพสิต ดังนั้น การเพิ่มขึ้นของค่า tensile strength ของ NR nanocomposite เมื่อเพิ่มปริมาณของ MMT-TDMA2 ขึ้นไปถึง 5 phr อาจเนื่องมาจากการเกิด interfacial interaction ที่ดีระหว่าง MMT-TDMA2 กับยางธรรมชาติ

บรรณานุกรม

- Alexandre, M., and Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of material. **Mater. Sci. Eng.** 28: 1-63.
- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., and Herrero, B. (2003). Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. **Polymer.** 44: 2447–2453.
- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Valentin, J. L., and Carretero, J. (2007). Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. **Compos. Sci. Tech.** 67: 1330–1339.
- Avalos, F., Ortiz, J. C., Zitzumbo, R., Lopez-Manchado, M. A., Verdejo, R., Arroyo M. (2008). Effect of montmorillonite intercalant structure on the cure parameters of natural rubber. **Eur. Polym. J.** 44: 3108–3115.
- Brown, R. P., Soulagnet, G. (2001). Microhardness profiles on aged rubber compounds. **Polym. Test.** 20: 295-303.
- Flory., P. J. (1953). **Principles of polymer chemistry.** Ithaca, New York: Cornell University Pres p. 576.
- Gatos, K. G., and Karger-Kocsis, J. (2005). Effects of primary and quaternary amine intercalants on the organoclay dispersion in a sulfur-cured EPDM rubber. **Polymer.** 46: 3069–3076.
- Heinz, H., Vaia, R. A., Krishnamoorti, R., Farmer, B. L. (2007). Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: Effect of chain length, head group structure, and cation exchange capacity. **Chem. Mater.** 19: 59-68.
- Kim, M-S., Kim, D-W., Chowdhury, S. R., and Kim, G-H. (2006). Melt-compounded butadiene rubber nanocomposites with improved mechanical properties and abrasion resistance. **J. Appl. Polym. Sci.** 102: 2062–2066.
- Kim, W., Kang, B-S, Cho, S-G., Ha, C-S., Bae, J-W. (2007). Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: morphology and mechanical properties. **Compos. Interface.** 14: 409–425.
- Lagaly, G. (1981). Characterization of clays by organic compounds. **Clay. Minerals.** 16: 1-21.
- Lagaly, G., Gonzalez, M. F., Weiss A. (1976). Problems in layer-charge determination of montmorillonites. **Clay. Minerals.** 11: 173-187.

- Liang, Y., Wang, Y., Wu, Y., Lu, Y., Zhang, H., and Zhang, L. (2005). Preparation and properties of isobutylene–isoprene rubber (IIR)/clay nanocomposites. **Polym. Test.** 24: 12–17.
- Magaraphan, R., Thajjaroen, W., and Lim-ochakun, R. (2003). Structure and properties of natural rubber and modified montmorillonite nanocomposites. **Rubber. Chem. Tech.** 76: 406–418.
- Marras, S. I., Tsimpliaraki, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2007). Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration. **J. Colloid. Interface. Sci.** 315: 520–527.
- Marras, S. I., Tsimpliaraki, A., Zuburtikudis, I., Panayiotou, C. (2009). Morphological, thermal, and mechanical characteristics of polymer/layered silicate nanocomposites: The role of filler modification level. **Polym. Eng. Sci.** 49: 1206–1217.
- Rajasekar, R., Pal, K., Heinrich, G., Das, A., Das, C.K. (2009). Development of NBR-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer. **Mater. Design.** 30: 3839–3845.
- Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci.** 28: 1539–1641.
- Sadhu, S., and Bhowmick, A. K. (2003). Effect of chain length of amine and nature and loading of clay on styrene-butadiene rubber-clay nanocomposites. **Rubber. Chem. Tech.** 76: 860–875.
- Teh, P.L., Mohd-Ishak, Z. A., Hashim, A.S., Karger-Kocsis, J., and Ishiaku, U. S. (2004). Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber–organoclay nanocomposites. **Eur. Polym. J.** 40: 2513–2521.
- Tjong, S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Mater. Sci. Eng.** 53: 73–197.
- Umpush, J., and Wibulsawat, R. (2006). Kinetic of commercial dyes removal from dyeing process wastewater of household-scale industries by montmorillonite clay in mixing tank system. **Research & Development Journal of the Engineering Institute of Thailand.** 17: 40–47.
- Vansant, E. F., and Peeters, G. (1978). The exchange of alkylammonium ions on Na-laponite. **Clays. Clay. Miner.** 26: 279–284.

- Varghese, S., and Karger-Kocsis, J. (2004). Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin. **J. Appl. Polym. Sci.** 91: 813–819.
- Varghese, S., Karger-Kocsis, J., and Gatos, K. G. (2003). Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships. **Polymer.** 44: 3977–3983.
- Vaia, R., Teukolsky, R. K., and Giannelis, E. P. (1994). Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. **Chem. Mater.** 6: 1017-1022.
- Wan, C., Dong, W., Zhang, Y., and Zhang, Y. (2008). Intercalation process and rubber–filler interactions of polybutadiene rubber/organoclay nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.** 107: 650–657.
- Wang, S., Zhang, Y., Peng, Z., and Zhang, Y. (2005). New method for preparing polybutadiene rubber/clay composites. **J. Appl. Polym. Sci.** 98: 227–237.
- Wang, Y., Zhang, L., Tang, C., and Yu, D. (2000). Preparation and characterization of rubber–clay nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.** 78: 1879–1883.
- Wibulswas, R. (2004). Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. **Separ. Purif. Tech.** 39: 3–12.
- Xi, Y., Ding, Z., He, H., and Frost, R. L. (2004). Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. **J. Colloid. Interface. Sci.** 277: 116–120.
- Zhang, X., Loo, L. S. (2008). Morphology and mechanical properties of a novel amorphous polyamide/nanoclay nanocomposite. **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 46: 2605–2617.
- Zeng, Q. H., Yu, A. B., Lu, G. Q. (Max), and Paul, D. R. (2005). Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. **J. Nanosci. Nanotech.** 5: 1574–1592.
- Zhank, L., Wang, Y., Wang, Y., Sui, Y., and Yu, D. (2000). Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.** 78: 1873–1878.
- Zhu, J., He, H., Zhu L., Wen, X., Deng, F. (2005). Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR. **J. Colloid. Interface. Sci.** 286: 239–244.

ประวัติคณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

นางสาวนิธินาถ ศุภกาญจน์ ดำรงตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2536 จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Macromolecular Science จาก Case Western Reserve University มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2543 สาขาวิชาที่มีความสนใจ Polymer Characterization และ Polymer Composites มีผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารระดับนานาชาติ ผลงานทางวิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการ 38 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 5 ฉบับ

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวกษมา จารุกำจร ดำรงตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษา วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมี) เกียรตินิยมอันดับหนึ่ง มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2534 และ จบการศึกษาระดับปริญญาเอกสาขา Polymer Engineering จาก University of Akron มลรัฐโอไฮโอ ประเทศสหรัฐอเมริกา พ.ศ. 2543 สาขาวิชาที่มีความสนใจ กระบวนการขึ้นรูปและตรวจสอบพอลิเมอร์ (polymer processing and characterization) และพอลิเมอร์ผสมและคอมโพสิต (polymer blends and composites) ผลงานทางวิชาการ ประกอบด้วย บทความทางวิชาการ 20 บทความ และรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ 8 ฉบับ

ผลงานเผยแพร่ของโครงการวิจัย

- C. Keawkumay, K. Jarukumjorn, J. Wittayakun, and N. Suppakarn, “*Influences of surfactant content and type on physical properties of natural rubber/organoclay nanocomposites*” **J Polym Res**, **19**(7), art. no. 9917, 2012.
- C. Keawkumay, K. Jarukumjorn, and N. Suppakarn, *Effects of Surfactant Content and Clay Content on Properties of NR Nanocomposites*, **Advanced Materials Research**, Vols. **123-125**, 55-58, 2010.
- C. Keawkumay, K. Jarukumjorn, and N. Suppakarn, *Cure Characteristics and Tensile Properties of NR/MMT Nanocomposites*, **The 11th Pacific Polymer Conference (PPC 11)**, 6-11 December, 2009 Cairns, Australia.
- C. Keawkumay, K. Jarukumjorn, and N. Suppakarn, “*Effect of Surfactants on Cure Characteristics of NR/Organoclay Nanocomposites*”, **Pure and Applied Chemistry International Conference**, Phitsanulok, Thailand, p. 283, 2009.

