

การประยุกต์ใช้กระบวนการแอดไดเมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันในการปรับปรุงผิว ของชิลิกาเพื่อใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ

The Application of Admicellar Polymerization on Silica Surface Modification in Natural Rubber Reinforcement

ภารณี ศรีเมรุ่น

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ
ถนนรังสิต-นครนายก องครักษ์ นครนายก 2612

E-mail: paranee@g.swu.ac.th

บทคัดย่อ

บทความวิชาการนี้ได้รวบรวมข้อมูลของกระบวนการแอดไดเมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่ใช้ในการปรับปรุงผิวของชิลิกาเพื่อใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ ในเบื้องต้นจะต้องทราบว่าลักษณะของยางที่ดีนั้นคือจะต้องมีความยืดหยุ่นสามารถต้านทานแรงได้สูง เป็นจนวนหนนต่อการขัดถูและทนนาน แต่เนื่องจากยางธรรมชาติจะอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน จึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพก่อนนำมาใช้งาน โดยการใช้สารเติมแต่ง เช่น เบิม่าดำเนิลิกาและอื่นๆ ซึ่งความแตกต่างของสารเติมแต่งทั้งสองชนิดนี้คือชิลิกาจะมีราคาแพงกว่าแต่จะให้สมบัติที่ดีกว่าและให้สีที่หลากหลาย แต่จะต้องมีการปรับสภาพผิวของชิลิกาเสียก่อน วิธีการหนึ่งที่ใช้ในการปรับสภาพผิวชิลิกาคือกระบวนการแอดไดเมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (admicellar polymerization) สำหรับชิลิกาที่ผ่านการปรับสภาพแล้ว เมื่อผสมกับยางธรรมชาติจะสามารถทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติขึ้น และกระบวนการแอดไดเมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันนี้สามารถทำในระบบถังปฏิกรณ์แบบกดได้ แต่เนื่องจากผลที่ได้จะให้คุณภาพของอนุภาคไม่สม่ำเสมอและไม่สามารถใช้ในอุตสาหกรรมจริงได้ จึงมีการพัฒนาระบบถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องขึ้นเพื่อมาใช้กับกระบวนการนี้ และพบว่าเครื่องดังกล่าวสามารถปรับสภาพผิวของชิลิกาได้ดี โดยสามารถสร้างฟิล์มของพอลิเมอร์บนผิวชิลิกาได้เป็นอย่างดี สำหรับโมโนเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการนี้อาจใช้หนึ่งชนิดหรือมากกว่าก็ได้ และพบว่าพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของชิลิกาทำให้ชิลิกาเกิดการประสานเข้ากับยางธรรมชาติได้ดีขึ้น นอกจากนั้นกระบวนการแอดไดเมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจากความร้อนได้แล้วนั้นยังสามารถใช้รังสีแกมมาในการทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ สารเติมแต่ง ชิลิกา สารลดแรงตึงผิว แอดไดเมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน

ABSTRACT

This article gathers the information of using admicellar polymerization to improve silica surface in natural rubber reinforcement. In general, high performance rubber shows excellent elasticity, high strength, good tear resistance, electrical insulation, high abrasion, and water resistance, etc. However, the natural rubber material can be easily deformed by heat. In order to improve dimension stability of the natural rubber material, the reinforced fillers, i.e. silica and carbon black were incorporated into the natural rubber. The silica fillers are significantly attractive because the silica fillers produce highly reinforced compound with neutral color although it is more expensive than carbon black fillers. However,



the pre-surface treating of the silica fillers is required before mixing with the rubber. Improvement of the silica filler's properties can be achieved by admicellar polymerization by heat and gamma radiation to modify its surface characteristics. Recently, this process has been successfully performed only in a batch reactor, which is not feasible for industrial applications. Then, a continuous reactor for the admicellar polymerization is successfully developed. In processing of the continuous reactor can improve the silica surface properties by creating polymer film on the silica surface that can help enhance the adhesion between the silica and the natural rubber.

Keywords: Natural Rubber, Filler, Silica, Surfactant, Admicellar Polymerization

1. บทนำ

ปัจจุบันมีการใช้ยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก ซึ่งมีสัดส่วนมากกว่า 40% ของการใช้ยางทั้งหมดในโลก แต่ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ถูกปรับปรุงสมบัตินั้น จะมี สมบัติเชิงกลที่ไม่ดีนัก เช่น ไม่ทนต่อการขัดถู ไม่แข็งแรง ไม่ทนต่อการถูกขยี้ ไม่ทนต่อสารเคมี จึงทำให้ ต้องทำการปรับปรุงสมบัติต่างๆ เหล่านี้เสียก่อน โดย การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติส่วนมากใน อุตสาหกรรมจะนิยมใช้สารเติมแต่งเข้ามาเป็นตัวช่วย ซึ่ง สารเติมแต่งในอุตสาหกรรมยางจะมีมากมายหลายชนิด เช่นมา逮 (carbon black) เป็นตัวหนึ่งที่ใช้กันอย่าง แพร่หลายในการเสริมแรงยาง นอกจากจะเพิ่มความ แข็งแรงให้กับยางแล้วยังมีราคากู้ดด้วย แต่ก็มีข้อเสียคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีเดียว สีเดียว ทำให้สารเติมแต่ง ชนิดอื่น เช่น ชิลิกา จึงเข้ามาเมื่อบาท ชิลิกาช่วยเสริม ความแข็งแรงให้กับยางและยังทำให้ผลิตภัณฑ์มีสีลันได้ ด้วย และยางธรรมชาติที่ถูกปรับปรุงด้วยชิลิกายัง นับเป็นผลิตภัณฑ์พัฒนาอย่างยืนอีกด้วย เนื่องจากดัน ยางได้ด้วย CO_2 ในอากาศนำไปใช้ในการผลิตน้ำยาง และ เมื่อดันยางไม่สามารถให้น้ำยางได้แล้ว ยังสามารถน้ำลำ ดันไปทำเป็นเฟอร์นิเจอร์ได้อีก แต่จากลักษณะ โครงสร้างที่ผิวน้ำของชิลิกาเป็นแบบชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งโครงสร้างผิวน้ำของยางธรรมชาติเป็น แบบไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ทำให้การกระจายตัวและ การซึมประสานกันระหว่างยางกับชิลิกาไม่ดีเท่าที่ควร เพื่อช่วยให้การผสมติดยึดขึ้นจึงต้องปรับสภาพผิวน้ำ ของชิลิกาเสียก่อน โดยมีด้วยกันหลายวิธี แต่พบว่า

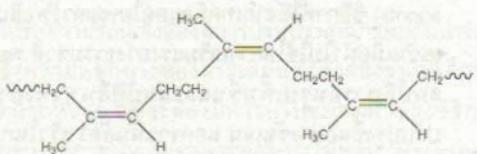
กระบวนการแอดไนเซลลาร์โพลิเมอไรเซชันเป็นวิธีที่มี ประสิทธิภาพดีกว่าเทคนิคอื่น ทั้งสมบัติต่างๆ ของ อนุภาคและยางธรรมชาติ เช่น เมื่อเทียบกับการใช้ เทคนิคดัวเชื่อมประisanane (silane coupling agents) ชิลิกาที่ได้จากเทคนิคแอดไนเซลลาร์โพลิเมอไร เซชันเมื่อนำไปใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ พบว่ามี สมบัติการคืนรูปเพิ่มขึ้นและสมบัติอื่นๆ ของยางถูก ปรับปรุงขึ้นอย่างชัดเจน นอกจากนี้อัตราเร็วในการคง รูปของยางเพิ่มขึ้น ทำให้ประหยัดพลังงานมากขึ้นและยัง สามารถลดค่าใช้จ่ายในการกระบวนการได้อีก [1-3] จาก งานวิจัยที่ผ่านมากระบวนการแอดไนเซลลาร์โพลิเมอไร เซชันได้มีการใช้กับระบบถังปฏิกรณ์ทั้งแบบงา (batch) และแบบต่อเนื่อง (continuous) [4-5] และได้มีการ ประยุกต์ใช้เทคนิคการให้ความร้อนแบบอินฟาร์ [6] และ การใช้รังสีแกมมา [7-9] กับกระบวนการแอดไนเซลลาร์ โพลิเมอไรเซชัน นอกจากนี้ยังมีการนำกระบวนการ แอดไนเซลลาร์โพลิเมอไรเซชันไปใช้กับอนุภาคชนิดอื่น ที่นอกเหนือจากชิลิกาด้วย [10-13]

2. เนื้อหา

2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber)

ยางเป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ หรือที่ทางเคมีเรียกว่าเป็นสารประกอบพากโพลิเมอร์ ยางมีสมบัติพิเศษประการหนึ่งที่เป็นเอกลักษณ์ คือมี ความยืดหยุ่นได้ ยางที่มีลักษณะคล้ายน้ำนมเป็น ของเหลวสีขาวหรือสีครีม ในทางเคมีจัดเป็นสาร แขวนลวดซึ่งเรียกว่า "น้ำยางหรือเลทิกซ์" (latex) ซึ่ง

เป็นผลิตภัณฑ์จากด้านยางพารา แผ่นยางธรรมชาติจะได้จากการทำเล็กซ์ให้แข็งเป็นก้อนโดยใช้กรดบាឧนิด ยางธรรมชาติทึบประกอบด้วย cis-1,4-polyisoprene 93-95% โปรตีน 2-3% acetone-soluble resin (รวมกรดไขมัน) อีกประมาณ 2% น้ำหน้าดาลและแร่ธาตุอีกเล็กน้อย ซึ่งองค์ประกอบในไฮโดรคาร์บอนในยางธรรมชาติ ประกอบด้วยโซ่อิงของ cis-1,4-polyisoprene ที่มีอยู่มากกว่า 99.99% โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 1 ซึ่งส่วนประกอบของสารต่างๆไม่แน่นอนทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุดันยาง การกรีด และอุณหภูมิ เป็นดัน ยางธรรมชาติจะมีลักษณะนุ่มและสามารถหลอมได้เมื่อได้รับความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำยางจะเปราะและไม่ยืดหยุ่น [1], [14-15]



รูปที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (cis-1,4-polyisoprene)

ยางมีความยืดหยุ่นได้ เนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่ของยางแต่ละโมเลกุลเป็นขนาดของสายโมเลกุลที่เกิดจากหน่วยย่อยไฮโพเรนต่อเนื่องกัน ยางชิ้นหนึ่งๆ จะประกอบด้วยขดของสายโมเลกุลที่พันกันอย่างยุ่งเหยิงสายโมเลกุลเหล่านี้มีสมบัติทักษะของห้องหรือยืดได้ (flexible) การดึงหรือยืดชิ้นยางก็เท่ากับยืดสายโมเลกุลของยางให้คลายออก แต่เมื่อปล่อยคืนให้ความเป็นอิสระต่อชิ้นยางสายโมเลกุลยางก็จะพยายามหดตัวกลับมาด้วยในสภาพเดิม

ยางธรรมชาติโดยทั่วไปจะมีความแข็งแรงต่ำ จึงทำให้ต้องนำไปปรับปรุงสมบัติก่อนนำไปใช้งานจริง สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติสามารถปรับปรุงได้ด้วยกระบวนการวัลคาไนซ์เชื้อนกับซัลเฟอร์ ถึงแม้ว่ายางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์เชื้อนแล้วจะมีข้อดีคือการทนต่อแรงกระแทกสูง มีอุณหภูมิสถานะล้ำยักษ์

(glass transition temperature, T_g) ต่ำ และความยืดหยุ่นต่ำลง แต่ก็จะมีสมบัติบางอย่างที่ด้อยลงไปคือความแข็ง (hardness) ความแข็งกระด้าง (stiffness) และความด้านในการนิ่งขาด ดังนั้นสารเติมแต่งที่จะนำมาใช้จึงควรที่จะสามารถปรับปรุงสมบัติเหล่านี้ได้

2.2 สารเติมแต่ง (filler)

สารเติมแต่งที่ใช้สมบัติยางธรรมชาติอาจแยกตามความสามารถของสารได้ 2 ชนิด คือ ชนิดหนึ่งช่วยเสริมหรือเพิ่มความแข็งแรง (reinforcing) ส่วนอีกชนิดหนึ่งไม่ช่วยเสริมความแข็งแรง (non-reinforcing) ให้กับยาง โดยอาจแบ่งตามลักษณะของสารเป็นสารเติมแต่งชนิดมีสีดำ กับชนิดไม่เป็นสีดำ [16] สารเติมแต่งพลาสติคดำเนินความสามารถในการปรับปรุงสมบัติให้ยางด้วยการเพิ่มสีดำ เช่น แม่ด้าหรือ carbonyl แบบลอก ส่วนสารเติมแต่งพลาสติคไม่เป็นสีดำ ได้แก่ พลาซิชนาเคลร์ แบงก์การค์ ไวร์ดิง เป็นดัน สารเหล่านี้ไม่เพียงแต่ช่วยลดต้นทุนการผลิตเท่านั้น แต่ยังช่วยทำให้ยางที่ผสมสารต่างๆนี้แล้วมีความเรียบลื่นต่อการผลิต โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้องผ่านกระบวนการรีดเรียง (calendering) การเพิ่มสมบัติการเสริมแรงของยางธรรมชาติส่วนมากจะนิยมใช้สารเจ้าพากค์าร์บอนแบล็ค เช่น ในยางล้อรถยนต์ แต่สีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสีดำเท่านั้น จึงทำให้ชิลิกาเข้ามานำบทบาทสำคัญสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสีสนันอื่น และยังช่วยให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติทางกายภาพดีขึ้นด้วย

2.3 ชิลิกา (silica)

ชิลิกาสามารถแยกได้ 2 ประเภทคือชนิดเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและชนิดสังเคราะห์ขึ้น ซึ่งชิลิกาที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจะมีโครงสร้างเป็นผลึก (crystalline) ส่วนชิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นจะมีโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) สำหรับชิลิกาสังเคราะห์ที่ผลิตนั้นจะมีหลากหลายขนาดและพื้นที่ผิวจำเพาะ ทั้งนี้ก็เพื่อการใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ สมบัติพื้นฐานของชิลิกาที่ส่งผลในการนำมาใช้ประโยชน์ในการเสริมแรงยางธรรมชาติคือขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค (OH) ในโครงสร้าง [17] ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะของชิลิกาจะเป็นตัวบอกประสิทธิภาพที่ดีในการทำงานของชิลิกาเพื่อใช้เป็นสารเติมแต่ง สิ่งเหล่านี้เป็น



ลักษณะที่สำคัญซึ่งเกี่ยวกับกระบวนการผลิตชิลิก้า และการกำจัดเชื้อราห่วงการติดตะกอนเพื่อป้องกันการเกิดชิลิก้าที่มีอนุภาคใหญ่

สมบัติที่สำคัญประการแรกของชิลิก้าที่ส่งผลต่อการเสริมแรงของยางคือขนาดอนุภาค ชิลิก้าที่มีขนาดเล็กจะทำให้ยางสามารถทนต่อการยืดดึงสูง ทนต่อการฉีกขาดและการขัดข่วน แต่ในความเป็นจริงชิลิก้าจะมีการรวมกลุ่มกันระหว่างอนุภาค อนุภาคขนาดเล็กรวมกลุ่มได้ขนาดใหญ่ ถึงแม้วางขนาดอนุภาคจะเป็นสมบัติที่สำคัญของชิลิก้า แต่ในการแยกประเภทนั้นเราจะใช้พื้นที่ผิวจำเพาะในการแยกประเภท ซึ่งมีหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกิรัม (m^2/g) [18] และโดยส่วนมากขนาดของอนุภาคจะเป็นส่วนกลับกันกับพื้นที่ผิวจำเพาะ สมบัติที่สองที่ส่งผลต่อลักษณะของโครงสร้างของชิลิก้าคือ น้ำ อาจจะเป็นได้ทั้ง หมุนซิลินอล (-Si-OH) หรือน้ำอิสระ (free water) สำหรับน้ำอิสระมีประมาณ 5-7% ขึ้นกับค่าความชื้น ส่วนพันธะของน้ำในเทอมของหมุนซิลินอลคือแหล่งของพฤติกรรมที่อาจทำให้การผสมชิลิก้าเข้ากับยางได้ไม่ดี

โดยการปรับปรุงผิวน้ำของชิลิก้าเพื่อให้ชิลิก้าเข้ากับประสานกันได้ดีกับพอลิเมอร์นั้น มีหลักหลายวิธี เช่น การใช้ตัวเชื่อมประสานไชเลน (silane coupling agents) เทคนิคการกราฟต์ (grafting) หรือกระบวนการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซน (admicellar polymerization) [2-3], [19-23] ยางธรรมชาติที่ผสมกับชิลิก้าที่ผ่านการปรับปรุงผิวน้ำด้วยกระบวนการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซน จะส่งผลให้ยางมีสมบัติคืนรูปเพิ่มขึ้นและสมบัติอื่นๆ ที่มีปรับปรุงขึ้นอย่างดีเจน เมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ผสมกับชิลิก้าที่ยังไม่ได้ผ่านการปรับปรุงผิวน้ำของชิลิก้า หรือเมื่อเทียบกับยางที่ผสมกับชิลิก้าที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเทคโนโลยีด้วยตัวเชื่อมประสานไชเลน [3], [23] การใช้เทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซนนอกจากสามารถปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้นแล้วนั้น ยังเป็นวิธีที่ประหยัดกว่าเทคนิคตัวเชื่อมประสานไชเลนอีกด้วย

[1] จึงได้มีงานวิจัยที่นำเทคโนโลยีแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซนมาใช้ในการปรับปรุงผิวชิลิก้ากันมากขึ้น [2-9]

2.4 แอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซน (admicellar polymerization)

สำหรับกระบวนการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซน ได้พัฒนาขึ้นเพื่อปรับปรุงพื้นที่ผิวน้ำของสารอนินทรีย์ในระดับโมเลกุล โดยใช้ความร้อนร่องกระบวนการพอลิเมอร์ไซเซนน้ำไปประยุกต์ใช้กับสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งกระบวนการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซน เป็นการปรับปรุงผิวน้ำของสารอนินทรีย์หรือสารเติมแต่ง โดยเมื่อมีการเคลือบด้วยชั้นบางๆ ของพอลิเมอร์ก่อนที่จะนำไปผสมกับพอลิเมอร์อีกที โดยใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวเชื่อมระหว่างอนุภาคสารอนินทรีย์กับยางพอลิเมอร์ การประยุกต์ใช้กระบวนการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไซเซนเพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างยางพอลิเมอร์กับสารเติมแต่งนั้น ยังช่วยทำให้สมบัติเชิงกลของยางพอลิเมอร์ดีขึ้นด้วย [2-3]

2.5 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

Surfactant คือคำย่อของ "surface active agent" เป็นสารที่ทำการลดแรงตึงผิวของของเหลว และแรงตึงระหว่างผิวน้ำของของเหลว 2 ชั้น โดยปกติแล้วสารลดแรงตึงผิวทำงานได้ดีช่วง pH 6-8 สารลดแรงตึงผิวสามารถแยกประเภทได้จากประจุในส่วนหัว ซึ่งสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุบริเวณส่วนหัวเรียกว่า nonionic surfactant และสารที่มีประจุบริเวณส่วนหัวเรียกว่า ionic surfactant โดยจะมีกิ่งสุ่มไอออนอยู่บริเวณนั้น ถ้ามีกิ่งสุ่มไอออนที่มีประจุลบ (negative) บรรจุอยู่จะเรียกว่า anionic surfactant ถ้ามีกิ่งสุ่มไอออนที่มีประจุบวก (positive) บรรจุอยู่จะเรียกว่า cationic surfactant ถ้าสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยหัวที่มีประจุทั้ง 2 กิ่งสุ่มจะเรียกว่า zwitterionic surfactant [20]

สารลดแรงตึงผิวมีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำของตัวกลาง โครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบแอมฟิฟาติก (amphiphatic structure) คือ ประกอบด้วยส่วนที่มีข้าวหรือส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic portion) และส่วนที่ไม่

มีข้าวหรือส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic portion) ประสมกับภาพของสารลดแรงตึงผิวขึ้นกับการรวมตัวของโมเลกุลเป็นไมเซลล์ (micelle) ในสารละลาย ซึ่งรูปร่างจะเป็นทรงกลมเหมือนลูกบอล โดยโมเลกุลจะรวมตัวกันเป็นกลุ่มโดยหันส่วนที่มีข้าวออกมายังนอก และต้านในเป็นส่วนที่ไม่มีข้าว ซึ่งความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จะทำให้โครงสร้างรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ได้นั้นจะต้องมีความเข้มข้นต่ำสุดที่จุดวิกฤตของ การเกิดไมเซลล์ (Critical Micelle Concentration, CMC) สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ดัง

1. สารลดแรงตึงผิวประเภทมีประจุ (ionic surfactant) แบ่งได้ 2 ประเภท

1.1) สารลดความตึงผิวประเภทแอนิโอน (anionic surfactants) สารลดความตึงผิวประเภทนี้มีประจุไฟฟ้าลบ (-) จะทำงานได้ดีในน้ำที่มีอุณหภูมิสูง แต่จะทำงานได้ไม่ดีในน้ำกระด้าง เช่น

- สูญ หรือ เกลือของการดูดไขมัน
- โซเดียมไดเดกติลซัลเฟต (SDS) และเกลือ อัลกิลซัลเฟต

1.2) สารลดความตึงผิวประเภทแคตไอกอน (cationic surfactants) สารลดความตึงผิวประเภทนี้มีประจุไฟฟ้าบวก (+) เช่น

- เชกทิวไตรเมทิลแอมโมเนียมไบโรไมด์ (CTAB)
- เชกทิวพิริดีเนียมคลอไรด์
- พอลิเออกซิเลเทดเทลโลเอเม็น (POEA)

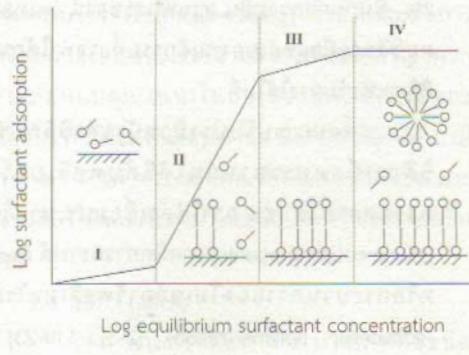
2. สารลดความตึงผิวประเภทอนิโอน (nonionic surfactants) สารลดความตึงผิวนี้ไม่มีประจุไฟฟ้า มีฟองน้อย ทำงานได้ดีในทุกสภาพน้ำ ไม่จำเป็นต้องเติมสารที่ทำให้น้ำหายกระด้าง ดังเช่น ประเภทอนิโอน เช่น

- อัลกิลพอลิเอทิลีโนอกไซด์
- อัลกิลพอลิกลูโคไซด์

3. สารลดแรงตึงผิวประเภทอนด้ายหัวที่มีทั้ง 2 กลุ่มจะเรียกว่า zwitterionic surfactant เช่น

- โดเดกากิลเบตาอีน
- โดเดกากิลไดเมทิลเอเม็นออกไซด์

สำหรับการทำงานของสารลดแรงตึงผิวนั้น สามารถอธิบายได้ดังนี้ การคุณภาพของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุ (ionic surfactant) นั้น จะมีลักษณะตรงกันข้ามกับประจุบนผิวของอนุภาคที่จะถูกดูดซับ ซึ่งขึ้นอยู่กับหมู่พังก์ชันบนผิวอนุภาค โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวและสิ่งแวดล้อมทั่วไปของสารละลาย เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ซึ่งข้อมูลจากการทดลองการคุณภาพนั้นจะแสดงในรูปของไอโซเทอมของการคุณภาพ (adsorption isotherm) โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนการคุณภาพของสารลดแรงตึงผิว (surfactant adsorption) และความเข้มข้น ณ จุดสมดุลของสารลดแรงตึงผิวในสารละลาย (equilibrium surfactant concentration) ไอโซเทอมของการคุณภาพ (adsorption isotherm) ของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบนอนุภาคที่มีประจุตรงข้ามกัน โดยทั่วไปจะมีลักษณะการคุณภาพเป็นรูปแบบตัว S (S-shaped) โดยสามารถแบ่งได้เป็น 4 ช่วง [20] ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ไอโซเทอมของการคุณภาพของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบนอนุภาคที่มีประจุตรงข้าม

ช่วงที่ 1 ความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวมีปริมาณน้อยมากจึงมีการคุณภาพต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับ Henry's law และเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวไม่เกิดขึ้น การคุณภาพในลักษณะนี้จะอยู่ได้เดียวและไม่รวมตัวกัน

ช่วงที่ 2 ส่วนนี้จะเป็นส่วนที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก การทำซันขึ้นอย่างชัดเจน มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนบนผิวอนุภาค โดยการคุณภาพ

ของสารลดแรงตึงผิวที่ผิวน้ำของอนุภาคเหล่านี้ เรียกว่า admicelle หรือ hemimicelle ซึ่งขึ้นอยู่กับการรวมตัวว่าจะเกิดเป็นแบบ 2 ชั้น (bilayer) หรือ 1 ชั้น (monolayer) [24-25]

Admicelle จะมีลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวเป็นสองชั้น โดยส่วนหัวของชั้นล่างจะดูดซับอนุภาคและส่วนหัวของชั้นบนจะหันไปในด้านของสารละลาย

Hemimicelle จะมีลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวเป็นชั้นเดียว โดยส่วนหัวของชั้นล่างจะดูดซับอนุภาคและส่วนหัวของชั้นบนจะหันไปในด้านของสารละลาย

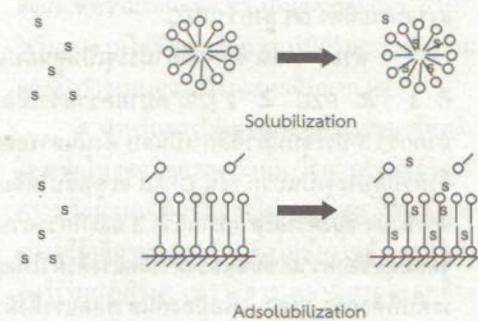
จุดส่งผ่านช่วงที่ 1 ถึงช่วงที่ 2 แสดงถึงความเข้มข้นสมดุล จุดแรกที่สารลดแรงตึงผิวเริ่มรวมตัวกัน จะเรียกว่า Critical Admicelle Concentration (CAC) หรือ Hemimicelle Concentration (HMC) ระหว่างการรวมตัวกันของสารลดแรงตึงผิวในช่วงนี้ ประจุเดิมของแข็งจะถูกทำให้เป็นกลางและทায়สูดจะเกิดการเปลี่ยนไปตามประจุของสารลดแรงตึงผิว

ช่วงที่ 3 เป็นจุดที่ค่าความชันของกราฟนั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด ความชันลดลง เพราะมีแรงผลักกันระหว่างประจุในส่วนหัวอนุภาคกับประจุของสารลดแรงตึงผิวตัวใหม่ที่จะเข้าไปดูดซับอนุภาค ซึ่งพื้นที่ผิวนั้นเริ่มน้อยลง

ช่วงที่ 4 เป็นส่วนที่มีการดูดซับแบบ Plateau adsorption คือความชันของกราฟเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งบริเวณส่วนนี้ คือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวย่างต่อเนื่อง แต่ค่าการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวนั้นเกือบจะคงที่เลยที่เดียว โดยจากช่วงที่ 3 เปลี่ยนเป็นช่วงที่ 4 จะแสดงถึงความเข้มข้นนิจสมดุลที่ micelle เกิดขึ้นครั้งแรก เรียกว่า Critical Micelle Concentration (CMC)

การรวมตัวของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายสามารถอธิบายได้ 2 รูปแบบ คือ solubilization และ adsolubilization ส่าหรับ solubilization คือสารลดแรงตึงผิวรวมตัวอยู่ในรูปของ micelle ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 3 มองอเมอร์หรือสารตัวถูกละลาย

(solute molecule) ที่เป็นสารอินทรีย์จะเข้าไปอยู่ในส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวหรือส่วนในของ micelle [20] แต่ adsolubilization จะหมายถึงสารลดแรงตึงผิวอยู่ในรูปของ admicelle หรือ bilayer บนพื้นผิวของอนุภาค [26] โดยมองอเมอร์ตัวถูกละลายจะไม่ได้ดูดซับบนผิวอนุภาคโดยตรง



"S" คือ มองอเมอร์หรือสารตัวถูกละลาย

รูปที่ 3 ปรากฏการณ์ของ solubilization และ adsolubilization

2.6 ขบวนการแอดไนเซ็ลแลร์โพลีเมอร์ไซซ์ชัน (admicellar polymerization)

สำหรับขบวนการสร้างฟิล์มบางๆ ของโพลีเมอร์บนผิวอนุภาคซิลิกาในน้ำ สามารถอธิบายได้ 4 ขั้นตอน [19-21], [27-28] แสดงดังในรูปที่ 4

ขั้นที่ 1 เกิดจากการห่อรูปร่าง admicelle ของสารลดแรงตึงผิวที่อนุภาคซิลิกาในน้ำ สามารถห่อรูปเป็นรูปทรงกลมขนาดเล็กๆ ที่เรียกว่า micelle ที่มีขนาดใหญ่กว่า 3 มิลลิเมตร

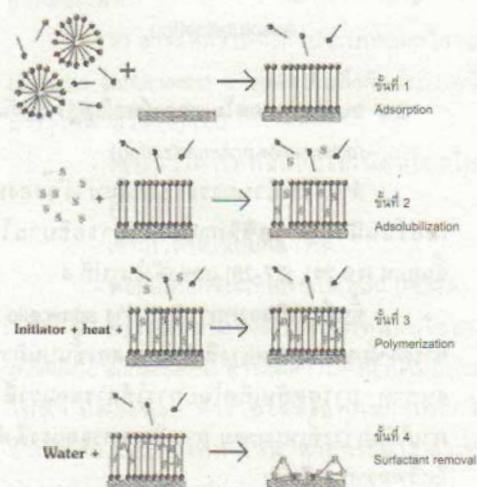
- จุดที่ผิวของอนุภาคมีสภาวะของประจุเป็นศูนย์ (หรือไม่มีประจุ) (point of zero charge, PZC)

- สมบัติธรรมชาติทางเคมีของของโพลีเมอร์ที่จะรวมตัว

- การเลือกสารริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ของกระบวนการโพลีเมอร์ไซซ์ชัน

การศึกษาเกี่ยวกับ PZC ของสาร เกี่ยวข้อง กับช่วง pH ของสารละลายและประจุของสารลดแรงดึงดัว ที่ค่า pH ต่ำกว่า PZC ผิวน้ำจะมีประจุบวก และที่ค่า pH สูงกว่า PZC ผิวน้ำจะมีประจุลบ จากการทดสอบ สารลดแรงดึงดัวที่มีประจุลบ (anionic surfactant) คุดชับได้ ณ สภาพที่สารละลายมีค่า pH ต่ำกว่าค่า PZC ขณะที่สารลดแรงดึงดัวที่มีประจุบวก (Cationic Surfactant) คุดชับได้ ณ สภาพที่สารละลายมีค่า pH สูงกว่า PZC

ตัวอย่างเช่น ซิลิกามีค่าประจุเป็นศูนย์บันผิวที่ $3 \geq \text{PZC} \geq 2$ [29] หมายความว่าเมื่อ pH มากกว่า 3 ประจุบนผิวซิลิกาเป็นลบ ดังนั้นสารลดแรงดึงดัวที่มีประจุบวก เช่น CTAB จะคุดชับได้บนซิลิกาที่ pH ของสารละลายมากกว่า 3 และถ้าความควบคุมดุลยสมดุลของความเข้มข้นของสารลดแรงดึงดัวให้อยู่ในระดับที่ต่ำกว่า CMC เพื่อป้องกันสารลดแรงดึงดัวจะรวมตัวเป็น micelle แทนที่จะเป็น bilayer อายุที่ต้องการ เพราะในงานนี้ต้องการให้เกิดเป็น adsolubilization



"S" คือ มอนโนเมอร์หรือสารตัวถูกละลาย
"P" คือ พอลิเมอร์

รูปที่ 4 กระบวนการแอดไซต์ไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไหรเซชัน ของฟิล์มพอลิเมอร์ [19]

ขั้นที่ 2 คือการ solubilization ของมอนโนเมอร์เข้าไปใน admicelle ซึ่งจะเรียกช่วงการนี้ว่า "adsolubilization" มอนโนเมอร์ส่วนมากเป็นสารอินทรีย์และจะไม่ละลายน้ำ ดังนั้นมีมอนโนเมอร์อยู่ในสารละลายน้ำที่มีสารลดแรงดึงดัวรวมตัวอยู่ในรูป admicelle มอนโนเมอร์เหล่านี้จะพยายามเข้าไปอยู่ในบริเวณส่วนทางของสารลดแรงดึงดัว เพราะเป็นส่วนของสารอินทรีย์ มอนโนเมอร์และสารลดแรงดึงดัวอาจจะรวมตัวเกิดขึ้นพร้อมกันหรืออาจเกิดตามลำดับกันก็ได้ เช่น จากการวิจัยที่ผ่านมาการใช้ CTAB เป็นสารลดแรงดึงดัวรวมกับไอโซพาร์นและสไตรีนเป็นโคลมอนโนเมอร์ ในอัตราส่วนของสารลดแรงดึงดัว 200 กรัม/ซิลิกา 1000 กรัม/มอนโนเมอร์ 5 20 หรือ 30 กรัม โดยใช้การปรับปรุงผิวซิลิกาเพื่อใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ พบว่าที่สัดส่วนของมอนโนเมอร์น้อยๆ จะสามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้ดีกว่า [4]

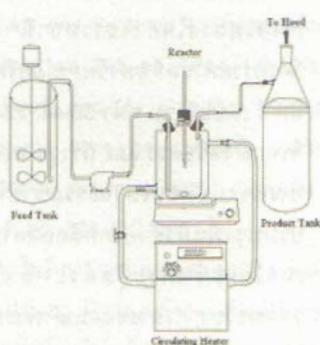
ขั้นที่ 3 เป็นขั้นการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (in situ polymerization) ของมอนโนเมอร์ โดยเกิดจากสารริเริมปฏิกิริยาที่ให้เกิด free radicals ทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเริ่มต้นขึ้น และการเข้ากันได้ของสารริเริมปฏิกิริยา กับสารลดแรงดึงดัวก็มีผลกระแทบทเข่นกัน จึงต้องเลือกให้เหมาะสม เมื่อมอนโนเมอร์เข้าไปใน admicelle และทำปฏิกิริยาต่อไปเรื่อยๆ ด้วยระยะเวลาที่เพียงพอ มอนโนเมอร์ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ เช่น การใช้ 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 1.65 กรัม ในโคลมอนโนเมอร์ไอโซพาร์นและสไตรีน 5 กรัม [4]

ขั้นที่ 4 เป็นขั้นตอนการล้างอนุภาคน้ำ เพื่อกำจัดซั่นของสารลดแรงดึงดัวขั้นออกอก เพื่อให้ผิวของอนุภาคมีลักษณะเป็นฟิล์มของพอลิเมอร์ จากนั้นนำอนุภาคน้ำอบให้แห้งเพื่อกำจัดมอนโนเมอร์ที่ทำปฏิกิริยาไม่หมดออกไป ซึ่งจะไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติของพอลิเมอร์

หากที่ผ่านมามากประสบการณ์แอดไซต์ไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไหรเซชันนี้สามารถทำได้ในระบบถังปฏิกิริยแบบกะ(batch) แต่เนื่องจากผลที่ได้จะให้คุณภาพของอนุภาคน้ำไม่สม่ำเสมอและไม่สามารถใช้ได้ในอุตสาหกรรมจริง จึงได้มีการพัฒนาระบบถังปฏิกิริย์



แบบต่อเนื่อง (continuous) ขึ้นมาเพื่อใช้กับกระบวนการนี้ แสดงดังรูปที่ 5 โดยยางธรรมชาติที่ใช้ชิลิกาที่ถูกปรับปรุงผิวน้ำหน้าด้วยระบบแบบต่อเนื่องจะมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น เช่น ค่าความยืดหยุ่นของวัสดุ ค่าความแข็งแรงและความแข็ง [4-5]



รูปที่ 5 ถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องของกระบวนการแอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน [4-5]

โดยถังป้อน (feed tank) จะทำการแยกแแตกและสตีล มีฝาปิด ในการ และชุดควบคุมความเร็วในกรุ ถังปฏิกรณ์เป็นชุดแก้ว 2 ชั้น ชั้นนอกน้ำผ่านเข้าออก เพื่อควบคุมอุณหภูมิ ชั้นในใส่สารที่ใช้ทำปฏิกรณ์ ถังผลิตภัณฑ์ที่จากกรุและสตีล การผสมในถังปฏิกรณ์ ใช้แท่งแม่เหล็ก gwanaสาร (magnetic bar) การควบคุมอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ด้วยอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบน้ำวน (circulating heater) และอัตราการไหลของสารละลายควบคุมด้วยปั๊มดูดจ่ายสารละลาย (peristaltic pump) พบว่าขั้นตอนการพอลิเมอไรเซชันแบบต่อเนื่องนั้น ส่งผลให้สมบัติของยางธรรมชาติที่ปรับปรุงแล้วดีกว่าระบบแบบกะ เนื่องจากชิลิกาที่สมบัติที่สม่ำเสมอทั้งระบบต่อเนื่องทุกช่วงเวลา และผลจาก FTIR ยืนยันได้ว่ามีการเกิดพอลิเมอร์ขึ้นจริงที่ผิวชิลิกา [4]

นอกจากนั้นยังได้มีการประยุกต์ใช้เทคนิค แอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชันกับอนุภาคอื่นๆ ที่ไม่ใช่ชิลิกาอีก เช่น เส้นใยฟ้าย [10] แคลเซียมคาร์บอนेट [11] เซลลูโลส [12] เอ็กลอย [13] และได้มีการนำ

พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟมาใช้ในระบบการเกิดแอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชันของชิลิกาแทนการใช้การให้ความร้อนแบบปกติอีกด้วย พบว่าสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการปรับปรุงด้วยระบบความร้อนแบบปกติ เนื่องจากการใช้คลื่นไมโครเวฟมีผลทำให้เกิดฟิล์มได้ดีขึ้น โดยระบบไมโครเวฟให้ความร้อนในระดับไม่เลกุงของสารส่งผลให้ความร้อนแพร่เข้าไปในสารได้อาย่างทั่วถึง ด้วยเริ่มทำงานได้ดีและเร็วกว่า ปฏิกรณ์เริ่วเกิดขึ้นเร็ว และดีกว่าระบบความร้อนแบบเดิมมาก [6]

สำหรับการใช้เทคนิคแอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชันในอุตสาหกรรมจึงนั้น วิธีการทำปฏิกรณ์ที่ใช้ความร้อนแบบเดิมนั้นอาจไม่เหมาะสม จึงได้มีการนำการใช้รังสี gamma ประยุกต์ใช้ ซึ่งไม่ต้องใช้ด้วยเร็วปฎิกรณ์ ด้วยเริ่มปฎิกรณ์ เพราะสารเหล่านี้อาจจะตกค้างในผลิตภัณฑ์ได้ [7-9] ในปัจจุบันได้มีการพัฒนา_rang s แกมมาสามารถทำให้เกิดฟิล์มนางของพอลิไอโซพรีนบนผิวชิลิกา [8] และเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเกิดพอลิเมอร์ด้วยการให้ความร้อนแบบเดิมนั้น พบว่าการใช้รังสีแกมมาทำให้การใช้บริมาณของอนโนเมอร์เพื่อที่จะเกิดฟิล์มที่ดีบนผิวอนุภาคเหมาะสมมากยิ่งขึ้น [9] นอกจากนั้นเมื่อนำอนุภาคชิลิกาที่ใช้เทคนิค แอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชันจากรังสีแกมมาใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วย [7] พบว่าสมบัติทางเชิงกลของยางธรรมชาติดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้เสริมแรงด้วยชิลิกาอย่างเห็นได้ชัด และให้สมบัติทางเชิงกลของยางธรรมชาติที่ดีกว่าการเสริมแรงด้วยชิลิกาที่ปรับปรุงผิวน้ำโดยใช้เทคนิคการให้ความร้อนแบบเดิม ไม่ว่าจะเป็น เวลาในการคงรูป ค่าการขัดสี ค่าความแข็งแรง ค่ามอดูลัส ค่าการยืดดึง และค่าการฉีกขาด และในงานวิจัยนี้พบว่าสารลดแรงดึงผิวชนิด CTAB ให้สมบัติของยางที่ดีกว่าสารลดแรงดึงผิวชนิดอื่นๆ โดยไม่ว่าจะใช้เทคนิคแอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชันกับรังสีแกมมาหรือเทคนิคแอดไม้เซลลาร์พอลิเมอไรเซชันกับความร้อน

3. สูตร

จากการวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบว่าการเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติด้วยสารเติมแต่ง จะต้องปรับปรุงผิวน้ำของสารเติมแต่งให้มีลักษณะคล้ายกับลักษณะผิวน้ำของยางธรรมชาติก่อนที่จะนำไปผสม ซึ่งจะทำให้การเชื่อมประสานของยางธรรมชาติและสารเติมแต่งเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น และพบว่าวิธีการปรับสภาพผิวน้ำของอนุภาคด้วยกระบวนการแอดไมเซลลาร์โพลิเมอร์ไรเซชันเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพและประหยัดกว่า วิธีอื่น นอกจากนั้นถังปฏิกรณ์ระบบแบบต่อเนื่องให้ความเหมาะสมในการใช้งานในอุตสาหกรรม และทำให้เพิ่มความสม่ำเสมอของประสิทธิภาพของผิวน้ำของสารเติมแต่งอีกด้วย

4. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัย สัญญาเลขที่ 247/2556 จากเงินรายได้คณะวิชาการมาสเตอร์ 2556 ประจำปีงบประมาณ 2556

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Barlow, F.W., "Rubber Compounding: Principles, Material and Techniques," *Marcel Dekker*, New York, 2nd Ed., 1993.
- [2] W.H. Waddell, J.H. O'Haver, A.R. Evans, and J.H. Harwell, "Organic polymer - surface modified precipitated silica," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 55, issue. 12, pp. 1627-1641, 1995.
- [3] V. Thammathadanukul, J.H. O'Haver, S. Osuwan, N. Na-Ranong, and W.H. Waddell, "Comparison of rubber reinforcement using various surface-modified precipitated silicas," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, issue. 11, pp. 1741-1750, 1996.
- [4] P. Nontasorn, S. Chavadej, P. Rangsuvigit, J.H. O'Haver, S. Chaisirimahamorakot, and N. Na-Ranong, "Admicellar polymerization modified silica via a continuous stirred-tank reactor system: Comparative properties of rubber compounding," *Chemical Engineering Journal*, vol. 108, issue 3, pp. 213-218, 2005.
- [5] ฤทธิกา เดชะนุญ, โชคิกา ชาโลธร และ ภรณี ศรีรัตน์, "การปรับปรุงผิวน้ำซิลิกาโดยกระบวนการแอดไมเซลลาร์โพลิเมอร์ไรเซชันเพื่อใช้เสริมแรงในยางธรรมชาติ". วารสาร วิชาการมาสเตอร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, ปีที่ 1 (ฉบับที่ 1): หน้า 38-44, 2549.
- [6] ธีรศักดิ์ ใจชื่อตรง และ ถิราวดี พงศ์ประยูร, "การพัฒนาสมบัติของยางธรรมชาติโดยใช้ซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์โพลิเมอร์ไรเซชันกระตันด้วยคลื่นไมโครเวฟ", วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 18 (ฉบับที่ 2): 24-32, 2551, พ.ศ.-ส.ค. 2551.
- [7] T. Pongprayoon, N. Yooprasert, P. Suwanmala, and K. Hemvichian, "Rubber products prepared from silica modified by radiation-induced admicellar polymerization," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, pp. 541-546, 2012.
- [8] S. Nummeechai, P. Suwanmala, K. Hemvichian, and T. Pongprayoon, "Ultrathin film formation by gamma-ray induced polymerization in surfactant template on solid surface," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 54, pp. 270-280, 2008.
- [9] N. Yooprasert, T. Pongprayoon, P. Suwanmala, K. Hemvichian, G. Tumcharern, "Radiation-induced admicellar polymerization of isoprene on silica: effects of surfactant's chain length," *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, pp. 193-199, 2010.
- [10] T. Pongprayoon, N. Yanumet, and E.A. O'Rear, "Admicellar polymerization of styrene



- on cotton," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 249, pp. 227-234, 2002.
- [11] P. Rungruang, B. Grady and P. Supaphol, "Surface-modified calcium carbonate particles by admicellar polymerization to be used as filter for isotactic polypropylene," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 275, pp. 1P14–125, 2006.
- [12] S. Boufi and A. Gandini, "Formation of polymeric films on cellulose surfaces by admicellar polymerization," *Cellulose*, vol. 8, No. 4, pp. 303-312, 2001.
- [13] นพวัชร์ ธรรมสนอง และ ถิราวดุษ พงศ์ประยูร, "การปรับปรุงผิวของເຕັກໂລຍະດ້ວຍວິທີເທິນິກແອດໄມເຊເລັກພອລິເມ່ໄຣເຊັ້ນ", การປະຊຸມວິຊາການ نانາຊາດວິສະວົງຄະນະເຄມືແລະເຄມືປະຍຸກຸດແຫ່ງປະເທດໄທຍ ຄັ້ງທີ 21. 10 - 11 ພຸດສີກາຍນ 2554. ອໍາເກອຫາດໃຫຍ່ ຈັງຫວັດສົງຄາ, (2554).
- [14] ພົງໝໍຮ່າ ແຊ່ອຸຍ. ຍາງ: ຜົນ ສມບັດ ແລະ ກາງໄຊ່ງວານ. ທຸນຍິເຕັກໂນໂລຢີໂລທະແລະວັດດູແໜ່ງໝາດ (ເວັ້ມເທັກ), ກຽງເທັກ, (2547).
- [15] Blow, C.W. and Hepburn, C., "Rubber Technology and Manufacture", Butterworths, London, 2nd Ed., pp. 77-80, 1982.
- [16] ອຣຸ່ອຸ່າ ສຣວາຣີ. ສາරເດີມແຕ່ງພອລິເມ່ວົງ ເລີ່ມ 1, ໂຮງພິມພົບແໜ່ງຈຸພາລົງກຣົນໝາຍີທາວິທາລັບ. ກຽງເທັກ, (2546).
- [17] Mark, J.E., Eramn, B. and Erich, F.R., "Science and Technology of Rubber," Academic Press, New York, 2nd Ed., 1994.
- [18] Katz, H.S. and Milewski, J.V., "Synthetic Silica," Handbook of Fillers for Plastics, Van Notrand Reinhold, New York, pp. 165 - 201, 1987.
- [19] J.H. O'Haver, J.H. Harwell, E.A. O'Rear, L.J. Snodgrass, and W.H. Waddell, "In-situ formation of polystyrene in adsorbed surfactant bilayers on silica," *Langmuir*, vol. 10, pp. 2588-2593, 1994.
- [20] Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena," John Wiley and Sons, New York, 2nd Ed., 1989.
- [21] B. Kitiyanan, J.H. O'Haver, J.H. Harwell, and S. Osuwan, "Adsolubilization of styrene and isoprene in cetyltrimethylammonium bromide admicelle on precipitated silica," *Langmuir*, vol. 12, no. 9, pp. 2162-2168, 1996.
- [22] J.H. O'Haver, J.H. Harwell, L.R. Evans, and W.H. Waddell, "Polar copolymer-surface-modified precipitated silica," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, no. 9, pp. 1427-1435, 1996.
- [23] H. Ismail, U.S. Ishiaku, Z.A.M. Ishak, and P.K. Freakley, "The effects of a cationic surfactant (fatty diamine) and a commercial silane coupling agent on the properties of a silica filled natural rubber compound," *European Polymer Journal*, vol. 33, no. 1, pp. 1-6, 1997.
- [24] M.A. Yeskie and J.H. Harwell, "On the structure of aggregates of adsorbed surfactants: the surface charge density at the hemimicelle/admicelle transition," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 8, pp. 2346-2352, 1988.
- [25] S. Paria and K.C. Khilar, "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, Iss. 3, pp. 75-95, 2004.
- [26] J.F. Scamehorn and Harwell, J.H., "Surfactant-based treatment of process streams," In *Surfactant in Chemical/Process Engineering*. Wason, D.T., Ginn, M.E., and

- Shah, D.O., (Editors), Marcel Dekker, New York, 1988.
- [27] E.A. O'Rear, J. Wu, and J.H. Harwell, "Two-dimensional reaction solvent: surfactant bilayers in the formation of ultrathin films," *Langmuir*, vol. 3, no. 4, pp. 531-537, 1987.
- [28] J. Wu, J.H. Harwell, and E.A. O'Rear, "Two-dimensional solvents: kinetics of styrene polymerization in admicelles at or near saturation," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 3, pp. 623-634, 1987.
- [29] Iler, R.K., "The Chemistry of Silica," John Wiley & Son, New York, 1979.