

## การประยุกต์ใช้กระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันในการปรับปรุงผิว ของซิลิกาเพื่อใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ

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

ภรณ์ ศรีมรินทร์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ถนนรังสิต-นครนายก องค์กรักษ์ นครนายก 2612

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

#### บทคัดย่อ

บทความวิชาการนี้ได้รวบรวมข้อมูลของกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันที่ใช้ในการปรับปรุงผิวของซิลิกาเพื่อใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ ในเบื้องต้นจะต้องทราบว่าลักษณะของยางที่ดีนั้นคือจะต้องมีความยืดหยุ่นสามารถต้านทานแรงได้สูง เป็นฉนวนทนต่อการขูดและทนน้ำ แต่เนื่องจากยางธรรมชาติจะอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน จึงต้องมีการปรับปรุงคุณภาพก่อนนำมาใช้งาน โดยการใช้สารเติมแต่ง เช่น เขม่าดำ ซิลิกาและอื่นๆ ซึ่งความแตกต่างของสารเติมแต่งทั้งสองชนิดนี้คือซิลิกาจะมีราคาแพงกว่าแต่จะให้สมบัติที่ดีกว่าและให้สีที่หลากหลาย แต่จะต้องมีการปรับสภาพผิวของซิลิกาเสียก่อน วิธีการหนึ่งที่ใช้ในการปรับสภาพผิวซิลิกาคือกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน (admicellar polymerization) สำหรับซิลิกาที่ผ่านการปรับสภาพผิวแล้วเมื่อผสมกับยางธรรมชาติจะสามารถทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติดีขึ้น และกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันนี้สามารถทำในระบบถึงปฏิกรณ์แบบกะได้ แต่เนื่องจากผลที่ได้จะให้คุณภาพของอนุภาคไม่สม่ำเสมอและไม่สามารถใช้ในอุตสาหกรรมจริงได้ จึงมีการพัฒนาระบบถึงปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องขึ้นเพื่อมาใช้กับกระบวนการนี้ และพบว่าเครื่องดังกล่าวสามารถปรับสภาพผิวของซิลิกาได้ดี โดยสามารถสร้างฟิล์มของพอลิเมอร์บนผิวซิลิกาได้เป็นอย่างดี สำหรับโมโนเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการนี้อาจใช้หนึ่งชนิดหรือมากกว่าก็ได้ และพบว่าพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของซิลิกาทำให้ซิลิกาเกิดการประสานเข้ากับยางธรรมชาติได้ดีขึ้น นอกจากนี้กระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจากความร้อนได้แล้วนั้นยังสามารถใช้รังสีแกมมาในการทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย

**คำสำคัญ:** ยางธรรมชาติ สารเติมแต่ง ซิลิกา สารลดแรงตึงผิว แอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

#### 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 จะมีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดีนัก เช่น ไม่ทนต่อการขัดถู ไม่แข็งแรง ไม่ทนต่อการฉีกขาด ไม่ทนต่อสารเคมี จึงจำเป็นต้องทำการปรับปรุงสมบัติต่างๆ เหล่านี้เสียก่อน โดยการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติส่วนมากในอุตสาหกรรมจะนิยมใช้สารเติมแต่งเข้ามาเป็นตัวช่วย ซึ่งสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมยางจะมีมากมายหลายชนิด เขม่าดำ (carbon black) เป็นตัวหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการเสริมแรงยาง นอกจากจะเพิ่มความแข็งแรงให้กับยางแล้วยังมีราคาถูกด้วย แต่ก็มีข้อเสียคือผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีดำเพียงสีเดียว ทำให้สารเติมแต่งชนิดอื่น เช่น ซิลิกา จึงเข้ามามีบทบาท ซิลิกาช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยางและยังทำให้ผลิตภัณฑ์มีสีสนับได้ ด้วย และยางธรรมชาติที่ถูกปรับปรุงด้วยซิลิกายังนับเป็นผลิตภัณฑ์พลังงานที่ยั่งยืนอีกด้วย เนื่องจากต้นยางได้นำ CO<sub>2</sub> ในอากาศไปใช้ในการผลิตน้ำยาง และเมื่อต้นยางไม่สามารถให้น้ำยางได้แล้ว ยังสามารถนำลำต้นไปทำเป็นเฟอร์นิเจอร์ได้อีก แต่จากลักษณะโครงสร้างที่ผิวหน้าของซิลิกาเป็นแบบชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งโครงสร้างผิวหน้าของยางธรรมชาติเป็นแบบไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ทำให้การกระจายตัวและการเชื่อมประสานกันระหว่างยางกับซิลิกาไม่ดีเท่าที่ควร เพื่อช่วยให้การผสมดียิ่งขึ้นจึงต้องปรับสภาพผิวหน้าของซิลิกาเสียก่อน โดยมีด้วยกันหลายวิธี แต่พบว่า

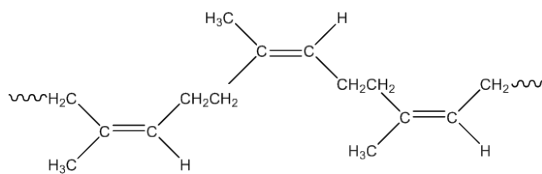
กระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพดีกว่าเทคนิคอื่น ทั้งสมบัติต่างๆ ของอนุภาคและยางธรรมชาติ เช่น เมื่อเทียบกับการใช้เทคนิคตัวเชื่อมประสานซิลิโคน (silane coupling agents) ซิลิกาที่ได้จากเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันเมื่อนำไปใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ พบว่ามีสมบัติการคืนรูปเพิ่มขึ้นและสมบัติอื่นๆ ของยางถูกปรับปรุงขึ้นอย่างชัดเจน นอกจากนั้นอัตราเร็วในการคงรูปของยางเพิ่มขึ้น ทำให้ประหยัดพลังงานมากขึ้นและยังสามารถลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการได้อีก [1-3] จากงานวิจัยที่ผ่านมากระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันได้มีการใช้กับระบบถึงปฏิบัติการทั้งแบบกะ (batch) และแบบต่อเนื่อง (continuous) [4-5] และได้มีการประยุกต์ใช้เทคนิคการให้ความร้อนแบบอื่นๆ [6] และการใช้รังสีแกมมา [7-9] กับกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน นอกจากนี้ยังมีการนำกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันไปใช้กับอนุภาคชนิดอื่นที่นอกเหนือจากซิลิกาด้วย [10-13]

## 2. เนื้อหา

### 2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber)

ยางเป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่หรือที่ทางเคมีเรียกว่าเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ ยางมีสมบัติพิเศษประการหนึ่งที่เป็นเอกลักษณ์ คือมีความยืดหยุ่นได้ ยางที่มีลักษณะคล้ายน้ำมันเป็นของเหลวสีขาวหรือสีครีม ในทางเคมีจัดเป็นสารแขวนลอยจะเรียกกันว่าน้ำยางหรือเลเท็กซ์ (latex) ซึ่ง

เป็นผลิตภัณฑ์จากต้นยางพารา แผ่นยางธรรมชาติจะ  
ได้จากการทำเลเท็กซ์ให้แข็งเป็นก้อนโดยใช้กรดบาง  
ชนิด ยางธรรมชาติดิบประกอบด้วย cis-1,4-  
polyisoprene 93-95% โพรตีน 2-3% acetone-  
soluble resin (รวมกรดไขมัน) อีกประมาณ 2% น้ำ  
น้ำตาลและแร่ธาตุอีกเล็กน้อย ซึ่งองค์ประกอบ  
ไฮโดรคาร์บอนในยางธรรมชาติ ประกอบด้วยโซ่ตรง  
ของ cis-1,4-polyisoprene ที่มีอยู่มากกว่า 99.99%  
โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 1 ซึ่งส่วนประกอบของสาร  
ต่างๆไม่แน่นอนทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น พันธุ์  
ยาง อายุต้นยาง การกรีต และฤดูกาล เป็นต้น ยาง  
ธรรมชาติจะมีลักษณะนุ่มและสามารถหลอมได้เมื่อ  
ได้รับความร้อน ที่อุณหภูมิต่ำจะเปราะและไม่  
ยืดหยุ่น [1], [14-15]



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

ยางมีความยืดหยุ่นได้ เนื่องจากโมเลกุลขนาด  
ใหญ่ของยางแต่ละโมเลกุลเป็นขดของสายโมเลกุลที่เกิด  
จากหน่วยย่อยไอโซพรีนต่อเนื่องกัน ยางชิ้นหนึ่งๆ จะ  
ประกอบด้วยขดของสายโมเลกุลที่พันกันอย่างยุ่งเหยิง  
สายโมเลกุลเหล่านี้มีสมบัติหักงอหรือยืดได้ (flexible)  
การดึงหรือยืดชิ้นยางก็เท่ากับยืดสายโมเลกุลของยางให้  
คลายออก แต่เมื่อปล่อยคืนให้ความเป็นอิสระต่อชิ้นยาง  
สายโมเลกุลยางก็จะพยายามหดตัวกลับมาขดอยู่ใน  
สภาพเดิม

ยางธรรมชาติโดยทั่วไปจะมีความแข็งแรงต่ำ  
จึงทำให้ต้องนำไปปรับปรุงสมบัติก่อนนำไปใช้งานจริง  
สมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติสามารถปรับปรุง  
ได้ด้วยขบวนการวัลคาไนซ์เซชันกับซัลเฟอร์ ถึงแม้ว่า  
ยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์เซชันแล้วจะมีข้อดีคือ  
การทนต่อแรงกระทำสูง มีอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว

(glass transition temperature,  $T_g$ ) ต่ำ และความ  
ยืดหยุ่นต่ำลง แต่ก็จะมีสมบัติบางอย่างที่ด้อยลงไปคือ  
ความแข็ง (hardness) ความแข็งกระด้าง (stiffness)  
และความต้านทานการฉีกขาด ดังนั้นสารเติมแต่งที่จะ  
นำมาใช้จึงควรที่จะสามารถปรับปรุงสมบัติเหล่านี้ได้

## 2.2 สารเติมแต่ง (filler)

สารเติมแต่งที่ใช้ผสมกับยางธรรมชาติอาจแยก  
ตามความสามารถของสารได้ 2 ชนิด คือ ชนิดหนึ่งช่วย  
เสริมหรือเพิ่มความแข็งแรง (reinforcing) ส่วนอีกชนิด  
หนึ่งไม่ช่วยเสริมความแข็งแรง (non-reinforcing) ให้กับ  
ยาง โดยอาจแบ่งตามลักษณะของสารเป็นสารเติมแต่ง  
ชนิดมีสีดำ กับชนิดไม่มีสีดำ [16] สารเติมแต่งพวกสี  
ดำมีความสามารถในการปรับปรุงสมบัติให้ยาง  
ตัวอย่างเช่น เขม่าดำหรือคาร์บอนแบล็ก ส่วนสารเติม  
แต่งพวกไม่มีสีดำ ได้แก่ พวกซิลิกาเคลย์ แป้งทาร์ค  
ไวต์ติ้ง เป็นต้น สารเหล่านี้ไม่เพียงแต่ช่วยลดต้นทุนการ  
ผลิตเท่านั้น แต่ยังช่วยให้ยางที่ผสมสารต่างๆนี้แล้วมี  
ความเรียบลื่นต่อการผลิต โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อต้อง  
ผ่านกรรมวิธีรีดเรียบ (calendering) การเพิ่มสมบัติการ  
เสริมแรงของยางธรรมชาติส่วนมากจะนิยมใช้สารจำพวก  
คาร์บอนแบล็ก เช่น ในยางล้อรถยนต์ แต่สีของ  
ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสีดำเท่านั้น จึงทำให้ซิลิกาเข้ามา  
มีบทบาทสำคัญสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสีอื่น และ  
ยังช่วยให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น  
ด้วย

## 2.3 ซิลิกา (silica)

ซิลิกาสามารถแยกได้ 2 ประเภทคือชนิด  
เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและชนิดสังเคราะห์ขึ้น ซึ่งซิลิกา  
ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจะมีโครงสร้างเป็นผลึก  
(crystalline) ส่วนซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นจะมี  
โครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) สำหรับซิลิกา  
สังเคราะห์ที่ผลิตนั้นจะมีหลากหลายขนาดและพื้นที่ผิว  
จำเพาะ ทั้งนี้ก็เพื่อการใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ สมบัติ  
พื้นฐานของซิลิกาที่ส่งผลในการนำมาใช้ประโยชน์ใน  
การเสริมแรงยางธรรมชาติคือขนาดอนุภาคและการ  
กระจายตัวของหมู่ (OH) ในโครงสร้าง [17] ซึ่งพื้นที่ผิว  
จำเพาะของซิลิกาจะเป็นตัวบ่งชี้ประสิทธิภาพที่ดีในการ  
ทำงานของซิลิกาเพื่อใช้เป็นสารเติมแต่ง สิ่งเหล่านี้เป็น

ลักษณะที่สำคัญซึ่งเกี่ยวกับกระบวนการผลิตซิลิกา และการกำจัดเจลระหว่างการผลิตตะกอนเพื่อป้องกันการเกิดซิลิกาที่มีอนุภาคใหญ่

สมบัติที่สำคัญประการแรกของซิลิกาที่ส่งผลต่อการเสริมแรงของยางคือขนาดอนุภาค ซิลิกาที่มีขนาดเล็กจะทำให้ยางสามารถทนต่อการยืดดึงสูง ทนต่อการฉีกขาดและการขีดข่วน แต่ในความเป็นจริงซิลิกาจะมีการรวมกลุ่มกันระหว่างอนุภาค อนุภาคขนาดเล็กรวมกลุ่มได้ขนาดเล็กลงและอนุภาคขนาดใหญ่จะรวมกลุ่มได้ขนาดใหญ่ ถึงแม้ว่าขนาดอนุภาคจะเป็นสมบัติที่สำคัญของซิลิกา แต่ในการแยกประเภทนั้นเราจะใช้พื้นที่ผิวจำเพาะในการแยกประเภท ซึ่งมีหน่วยเป็นตารางเมตรต่อกรัม ( $m^2/g$ ) [18] และโดยส่วนมากขนาดของอนุภาคจะเป็นส่วนกลับกันกับพื้นที่ผิวจำเพาะ สมบัติที่สองที่ส่งผลต่อลักษณะของโครงสร้างของซิลิกาคือ น้ำ อาจจะเป็นได้ทั้ง หมู่ซิลินอล (-Si-OH) หรือน้ำอิสระ (free water) สำหรับน้ำอิสระมีประมาณ 5-7% ขึ้นกับค่าความชื้น ส่วนพันธะของน้ำในเทอมของหมู่ซิลินอลคือแหล่งของพฤติกรรมที่อาจทำให้การผสมซิลิกาเข้ากับยางได้ไม่ดี

โดยการปรับปรุงผิวหน้าของซิลิกาเพื่อให้ซิลิกาเชื่อมประสานกันได้ดีกับพอลิเมอร์นั้นมีหลากหลายวิธี เช่น การใช้ตัวเชื่อมประสานซิลิโคน (silane coupling agents) เทคนิคการกราฟต์ (grafting) หรือกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (admicellar polymerization) [2-3], [19-23] ยางธรรมชาติที่ผสมกับซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวหน้าด้วยกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน จะส่งผลให้ยางมีสมบัติคืนรูปเพิ่มขึ้นและสมบัติอื่นๆถูกปรับปรุงขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ผสมกับซิลิกาที่ยังไม่ได้ผ่านการปรับปรุงผิวหน้าของซิลิกาหรือเมื่อเทียบกับยางที่ผสมกับซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงด้วยเทคนิคโดยใช้ตัวเชื่อมประสานซิลิโคน [3], [23] การใช้เทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันนอกจากจะสามารถปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้นแล้วนั้น ยังเป็นวิธีที่ประหยัดกว่าเทคนิคตัวเชื่อมประสานซิลิโคนอีกด้วย

[1] จึงได้มีงานวิจัยที่นำเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันมาใช้ในการปรับปรุงผิวซิลิกากันมากขึ้น [2-9]

#### 2.4 แอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (admicellar polymerization)

สำหรับกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน ได้พัฒนาขึ้นเพื่อปรับปรุงพื้นที่ผิวหน้าของสารอินทรีย์ในระดับโมเลกุลโดยใช้ความรู้เรื่องกระบวนการพอลิเมอไรเซชันนำไปประยุกต์ใช้กับสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งกระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันเป็นการปรับปรุงผิวหน้าของสารอินทรีย์หรือสารเติมแต่ง โดยเสมือนการเคลือบด้วยชั้นบาง ๆ ของพอลิเมอร์ก่อนที่จะนำไปผสมกับพอลิเมอร์อีกที โดยใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นตัวเชื่อมระหว่างอนุภาคสารอินทรีย์กับยางพอลิเมอร์ การประยุกต์ใช้กระบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันเพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างยางพอลิเมอร์กับสารเติมแต่งนั้น ยังช่วยให้สมบัติเชิงกลของยางพอลิเมอร์ดีขึ้นด้วย [2-3]

#### 2.5 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

Surfactant คือคำย่อของ "surface active agent" เป็นสารที่ทำการลดแรงตึงผิวของของเหลว และแรงตึงระหว่างผิวหน้าของของเหลว 2 ชั้น โดยปกติแล้วสารลดแรงตึงผิวทำงานได้ดีในช่วง pH 6-8 สารลดแรงตึงผิวสามารถแยกประเภทได้จากประจุในส่วนหัว ซึ่งสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุบริเวณส่วนหัวเรียกว่า nonionic surfactant และสารที่มีประจุบริเวณส่วนหัวเรียกว่า ionic surfactant โดยจะมีกลุ่มไอออนอยู่บริเวณนั้น ถ้ามีกลุ่มไอออนที่มีประจุลบ (negative) บรรจุอยู่จะเรียกว่า anionic surfactant ถ้ามีกลุ่มไอออนที่มีประจุบวก (positive) บรรจุอยู่จะเรียกว่า cationic surfactant ถ้าสารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยหัวที่มีประจุทั้ง 2 กลุ่มจะเรียกว่า zwitterionic surfactant [20]

สารลดแรงตึงผิวมีคุณสมบัติในการดูดซับบนผิวของตัวกลาง โครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบแอมฟิพาติก (amphiphatic structure) คือ ประกอบด้วยส่วนที่มีขั้วหรือส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic portion) และส่วนที่ไม่

มีขั้วหรือส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic portion) ประสิทธิภาพของสารลดแรงตึงผิวขึ้นกับการรวมตัวของโมเลกุลเป็นไมเซลล์ (micelle) ในสารละลาย ซึ่งรูปร่างจะเป็นทรงกลมเหมือนลูกบอล โดยโมเลกุลจะรวมตัวกันเป็นกลุ่มโดยหันส่วนที่มีขั้วออกมาด้านนอกและด้านในเป็นส่วนที่ไม่มีขั้ว ซึ่งความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่จะทำให้โครงสร้างรวมตัวกันเป็นไมเซลล์ได้นั้นจะต้องมีความเข้มข้นต่ำสุดที่จุดวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (Critical Micelle Concentration, CMC) สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ คือ

1. สารลดแรงตึงผิวประเภทมีประจุ (ionic surfactant) แบ่งได้ 2 ประเภท

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

- สบู่ หรือ เกลือของกรดไขมัน
- โซเดียมโดเดคิลซัลเฟต (SDS) และเกลืออัลคิลซัลเฟต

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

- เซททิวไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB)
- เซททิวพิริดีเนียมคลอไรด์
- พอลิเอทอกซิลเอทเทิลเอมีน (POEA)

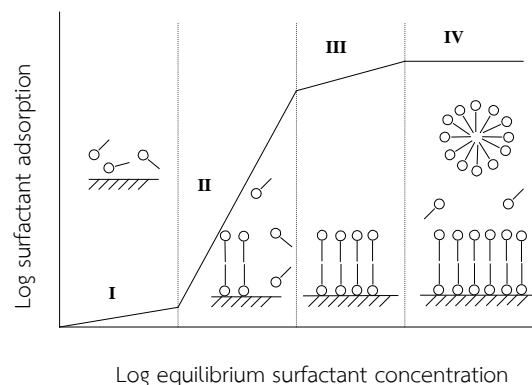
2. สารลดความตึงผิวประเภทนอนไอออน (nonionic surfactants) สารลดความตึงผิวที่ไม่มีประจุไฟฟ้า มีฟองน้อย ทำงานได้ดีในทุกสภาพน้ำ ไม่จำเป็นต้องเติมสารที่ทำให้ให้น้ำหายกระด้าง ดังเช่นประเภทแอนไอออน เช่น

- อัลคิลพอลิเอทิลีนออกไซด์
- อัลคิลพอลิกลูโคไซด์

3. สารลดแรงตึงผิวประกอบด้วยหัวที่มีทั้ง 2 กลุ่มจะเรียกว่า zwitterionic surfactant เช่น

- โดเดคิลเบตาอีน
- โดเดคิลไโดเมทิลเอมีนออกไซด์

สำหรับการทำงานของสารลดแรงตึงผิวนั้นสามารถอธิบายได้ดังนี้ การดูดซับของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุ (ionic surfactant) นั้น จะมีลักษณะตรงกันข้ามกับประจุบนผิวของอนุภาคที่ถูกดูดซับ ซึ่งขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันบนผิวอนุภาค โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวและสิ่งแวดล้อมทั่วไปของสารละลาย เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ซึ่งข้อมูลจากการทดลองการดูดซับนั้นจะแสดงในรูปของไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm) โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนการดูดซับของสารลดแรงตึงผิว (surfactant adsorption) และความเข้มข้น ณ จุดสมดุลของสารลดแรงตึงผิวในสารละลาย (equilibrium surfactant concentration) ไอโซเทอมของการดูดซับ (adsorption isotherm) ของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุตรงข้ามกัน โดยทั่วไปจะมีลักษณะการดูดซับเป็นรูปแบบตัว S (S-shaped) โดยสามารถแบ่งได้เป็น 4 ช่วง [20] ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ไอโซเทอมของการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุตรงข้ามที่มีประจุตรงข้าม

ช่วงที่ 1 ความเข้มข้นสารลดแรงตึงผิวมีปริมาณน้อยมากจึงมีการดูดซับต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับ Henry's law และเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวไม่เกิดขึ้น การดูดซับในลักษณะนี้จะอยู่โดดเดี่ยวและไม่รวมตัวกัน

ช่วงที่ 2 ส่วนนี้จะเป็นส่วนที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมาก กราฟจะชันขึ้นอย่างชัดเจน มีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก่อนบนผิวอนุภาค โดยการดูดซับ

ของสารลดแรงตึงผิวที่ผิวหน้าของอนุภาคเหล่านี้ เรียกว่า admicelle หรือ hemimicell ซึ่งขึ้นอยู่กับ การรวมตัวว่าจะเกิดเป็นแบบ 2 ชั้น (bilayer) หรือ 1 ชั้น (monolayer) [24-25]

Admicelle จะมีลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวเป็นสองชั้น โดยส่วนหัวของชั้นล่างจะดูดซับอยู่บนผิวของอนุภาคและส่วนหัวของชั้นบนจะหันไป ในด้านของสารละลาย

Hemimicelle จะมีลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวเป็นชั้นเดียว โดยส่วนหัวของชั้นล่างจะดูดซับอยู่บนผิวของอนุภาคและส่วนหางจะหันไป ในด้านของสารละลาย

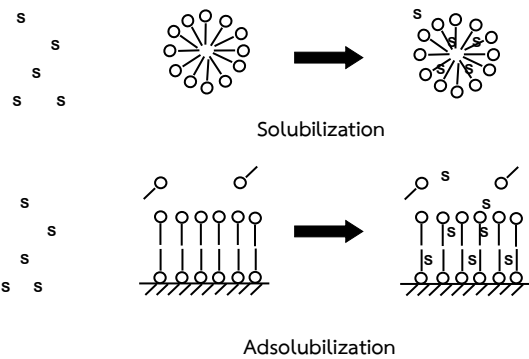
จุดส่งผ่านช่วงที่ 1 ถึงช่วงที่ 2 แสดงจุดความเข้มข้นสมดุล จุดแรกที่สารลดแรงตึงผิวเริ่มรวมตัวกัน จะเรียกว่า Critical Admicelle Concentration (CAC) หรือ Hemimicelle Concentration (HMC) ระหว่างการรวมตัวกันของสารลดแรงตึงผิวในช่วงนี้ ประจุเดิมของของแข็งจะถูกทำให้เป็นกลางและท้ายสุดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปตามประจุของสารลดแรงตึงผิว

ช่วงที่ 3 เป็นจุดที่ค่าความชันของกราฟนั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด ความชันลดลงเพราะมีแรงผลักดันระหว่างประจุในส่วนหัวบนผิวอนุภาคกับประจุของสารลดแรงตึงผิวตัวใหม่ที่จะเข้าไปดูดซับบนผิวอนุภาคซึ่งพื้นที่ผิวนั้นเริ่มน้อยลง

ช่วงที่ 4 เป็นส่วนที่มีการดูดซับแบบ Plateau adsorption คือความชันของกราฟเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งบริเวณส่วนนี้ คือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวอย่างต่อเนื่อง แต่ค่าการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวนั้นเกือบจะคงที่เลยทีเดียว โดยจากช่วงที่ 3 เปลี่ยนเป็นช่วงที่ 4 จะแสดงถึงความเข้มข้นจุดสมดุลที่ micelle เกิดขึ้นครั้งแรก เรียกว่า Critical Micelle Concentration (CMC)

การรวมตัวของสารลดแรงตึงผิวในสารละลายสามารถอธิบายได้ 2 รูปแบบ คือ solubilization และ adsolubilization สำหรับ solubilization คือสารลดแรงตึงผิวรวมตัวอยู่ในรูปของ micelle ในสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 3 มอนอเมอร์หรือสารตัวถูกละลาย

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



“S” คือ มอนอเมอร์หรือสารตัวถูกละลาย

รูปที่ 3 ปรากฏการณ์ของ solubilization และ adsolubilization

## 2.6 ขบวนการแอตไมเซลลารีโพลิเมไรเซชัน (admicellar polymerization)

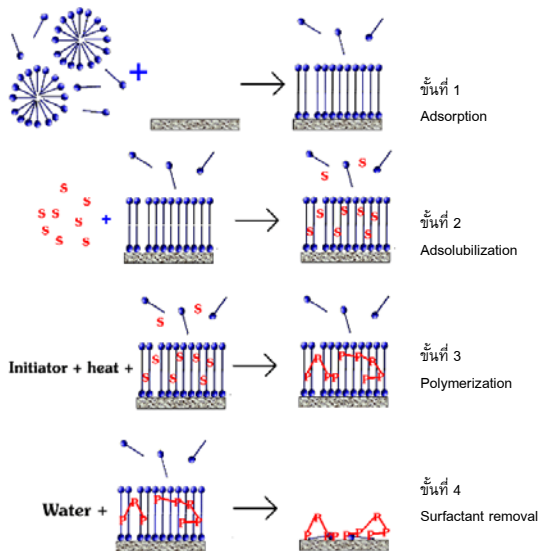
สำหรับขบวนการสร้างฟิล์มบาง ๆ ของพอลิเมอร์บนผิวอนุภาคซิลิกา นั้น สามารถอธิบายได้ 4 ขั้นตอน [19-21], [27-28] แสดงดังในรูปที่ 4

ขั้นที่ 1 เกิดจากการก่อรูปร่าง admicelle ของการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวแบบสองชั้นบนผิวของอนุภาค การดูดซับเกิดโดยการใช้สารลดแรงตึงผิวภายใต้สภาวะที่เหมาะสม การเลือกสารลดแรงตึงผิวมีอิทธิพลจาก 3 ปัจจัย

1. จุดที่ผิวของอนุภาคมีสภาวะของประจุเป็นศูนย์ (หรือไม่มีประจุ) (point of zero charge, PZC)
2. สมบัติธรรมชาติทางเคมีของของพอลิเมอร์ที่จะรวมตัว
3. การเลือกสารริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ของกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน

การศึกษาเกี่ยวกับ PZC ของสาร เกี่ยวข้องกับช่วง pH ของสารละลายและประจุของสารลดแรงตึงผิว ที่ค่า pH ต่ำกว่า PZC ผิวอนุภาคจะมีประจุบวก และที่ค่า pH สูงกว่าค่า PZC ผิวอนุภาคจะมีประจุลบ จากการทดสอบ สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ (anionic surfactant) ดูดซับได้ดี ณ สภาวะที่สารละลายมีค่า pH ต่ำกว่าค่า PZC ขณะที่สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวก (Cationic Surfactant) ดูดซับได้ดี ณ สภาวะที่สารละลายมีค่า pH สูงกว่า PZC

ตัวอย่างเช่น ซิลิกาที่มีค่าประจุเป็นศูนย์บนผิวที่  $3 \leq \text{pH} \leq 2$  [29] หมายความว่าเมื่อ pH มากกว่า 3 ประจุบนผิวซิลิกาเป็นลบ ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุเป็นบวก เช่น CTAB จะดูดซับได้ดีบนซิลิกาที่ pH ของสารละลายมากกว่า 3 และก็ควรควบคุมจุดสมดุลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวให้อยู่ในระดับที่ต่ำกว่า CMC เพื่อป้องกันสารลดแรงตึงผิวจะรวมตัวเป็น micelle แทนที่จะเป็น bilayer อย่างที่ต้องการ เพราะในงานนี้ต้องการให้เกิดเป็น adsolubilization



“S” คือ มอนอเมอร์หรือสารตัวถูกละลาย  
“P” คือ พอลิเมอร์

รูปที่ 4 กระบวนการแอตไมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไรเซชันของฟิล์มพอลิเมอร์ [19]

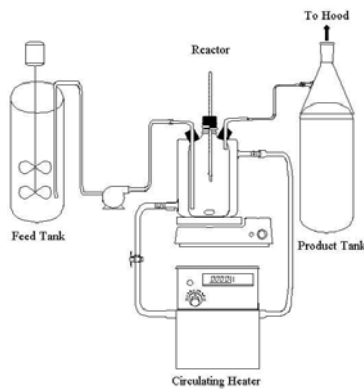
ขั้นที่ 2 คือการ solubilization ของมอนอเมอร์เข้าไปใน admicelle ซึ่งจะเรียกขบวนการนี้ว่า "adsolubilization" มอนอเมอร์ส่วนมากเป็นสารอินทรีย์ และจะไม่ละลายน้ำ ดังนั้นเมื่อมอนอเมอร์อยู่ในสารละลายน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิวรวมตัวอยู่ในรูป admicelle มอนอเมอร์เหล่านั้นจะพยายามเข้าไปอยู่ในบริเวณส่วนหางของสารลดแรงตึงผิว เพราะเป็นส่วนของสารอินทรีย์ มอนอเมอร์และสารลดแรงตึงผิวอาจจะรวมตัวเกิดขึ้นพร้อมกันหรืออาจเกิดตามลำดับกันก็ได้ เช่น จากงานวิจัยที่ผ่านมามีการใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวร่วมกับไอโซพรีนและสไตรีนเป็นโคมอนอเมอร์ ในอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิว 200 กรัม/ซิลิกา 1000 กรัม/มอนอเมอร์ 5 20 หรือ 30 กรัม โดยการใช้การปรับปรุงผิวซิลิกาเพื่อใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาติ พบว่าที่สัดส่วนของมอนอเมอร์น้อยๆ จะสามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้ดีกว่า [4]

ขั้นที่ 3 เป็นขั้นการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (in situ polymerization) ของมอนอเมอร์ โดยเกิดจากสารริเริ่มปฏิกิริยาทำให้เกิด free radicals ทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเริ่มต้นขึ้น และการเข้ากันได้ของสารริเริ่มปฏิกิริยากับสารลดแรงตึงผิวก็มีผลกระทบเช่นกัน จึงต้องเลือกให้เหมาะสม เมื่อมอนอเมอร์เข้าไปใน admicelle และทำปฏิกิริยาต่อไปเรื่อยๆ ด้วยระยะเวลาที่เพียงพอ มอนอเมอร์ทั้งหมดจะเปลี่ยนเป็น พอลิเมอร์ เช่น การใช้ 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) 1.65 กรัม ในโคมอนอเมอร์ไอโซพรีนและสไตรีน 5 กรัม [4]

ขั้นที่ 4 เป็นขั้นตอนการล้างอนุภาคด้วยน้ำเพื่อกำจัดชั้นของสารลดแรงตึงผิวชั้นนอกออก เพื่อให้ผิวของอนุภาคมีลักษณะเป็นฟิล์มของพอลิเมอร์ จากนั้นนำอนุภาคไปอบให้แห้งเพื่อกำจัดมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยาไม่หมดออกไป ซึ่งจะไม่ส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์

จากที่ผ่านมากกระบวนการแอตไมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไรเซชันนี้สามารถทำได้ในระบบถังปฏิกรณ์แบบกะ(batch) แต่เนื่องจากผลที่ได้จะให้คุณภาพของอนุภาคไม่สม่ำเสมอและไม่สามารถใช้ได้ ในอุตสาหกรรมจริง จึงได้มีการพัฒนาระบบถังปฏิกรณ์

แบบต่อเนื่อง (continuous) ขึ้นมาเพื่อใช้กับกระบวนการนี้ แสดงดังรูปที่ 5 โดยยวกรรมชาติที่ใช้ซิลิกาที่ถูกปรับปรุงผิวหน้าด้วยระบบแบบต่อเนื่องจะมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น เช่น ค่าความยืดหยุ่นของวัสดุ ค่าความแข็งแรงและค่าความแข็ง [4-5]



รูปที่ 5 ดังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องของขบวนการแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน [4-5]

โดยถังป้อน (feed tank) จะทำจากสแตนเลสสตีล มีฝาปิด ไบวอน และชุดควบคุมความเร็วไบวอน ดังปฏิกรณ์เป็นขวดแก้ว 2 ชั้น ชั้นนอกน้ำผ่านเข้าออกเพื่อควบคุมอุณหภูมิ ชั้นในใส่สารที่ใช้ทำปฏิกรณ์ ดังผลิตภัณฑ์ทำจากสแตนเลสสตีล การผสมในถังปฏิกรณ์ใช้แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar) การควบคุมอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ด้วยอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิแบบน้ำวน (circulating heater) และอัตราการไหลของสารละลายควบคุมด้วยปั๊มดูดจ่ายสารละลาย (peristaltic pump) พบว่าขบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบต่อเนื่องนั้น ส่งผลให้สมบัติของยางธรรมชาติที่ปรับปรุงแล้วดีกว่าระบบแบบกะ เนื่องจากซิลิกามีสมบัติที่สม่ำเสมอทั้งระบบต่อเนื่องทุกช่วงเวลา และผลจาก FTIR ยืนยันได้ว่าการเกิดพอลิเมอร์ขึ้นจริงที่ผิวซิลิกา [4]

นอกจากนั้นยังได้มีการประยุกต์ใช้เทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันกับอนุภาคอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ซิลิกาอีก เช่น เส้นใยฝ้าย [10] แคลเซียมคาร์บอเนต [11] เซลลูโลส [12] ถั่วลอถอย [13] และได้มีการนำ

พลังงานจากคลื่นไมโครเวฟมาใช้ในระบบการเกิดแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันของซิลิกาแทนการใช้การให้ความร้อนแบบปกติอีกด้วย พบว่าสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ การปรับปรุงด้วยระบบความร้อนแบบปกติ เนื่องจากการใช้คลื่นไมโครเวฟมีผลทำให้เกิดฟิล์มได้ดีขึ้น โดยระบบไมโครเวฟให้ความร้อนในระดับโมเลกุลของสาร ส่งผลให้ความร้อนแพร่เข้าไปในสารได้อย่างทั่วถึง ตัวริเริ่มทำงานได้ดีและเร็วกว่า ปฏิกริยาเร็วเกิดขึ้นเร็ว และดีกว่าระบบความร้อนแบบเดิมมาก [6]

สำหรับการใช้เทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันในอุตสาหกรรมจริงนั้น วิธีการทำปฏิกรณ์ที่ใช้ความร้อนแบบเดิมนั้นอาจไม่เหมาะสม จึงได้มีการนำการใช้รังสีมาประยุกต์ใช้ ซึ่งไม่ต้องใช้ตัวริเริ่มปฏิกริยาตัวริเริ่มปฏิกริยา เพราะสารเหล่านี้จะตกค้างในผลิตภัณฑ์ได้ [7-9] ในปัจจุบันได้มีการพัฒนานำรังสีแกมมามาใช้ในการทำให้อนอเมอร์ไอโซพรีนเกิดปฏิกริยาที่ผิวหน้าของอนุภาคซิลิกา พบว่ารังสีแกมมาสามารถทำให้เกิดฟิล์มบางของพอลิไอโซพรีนบนผิวซิลิกา [8] และเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเกิดพอลิเมอร์ด้วยการให้ความร้อนแบบเดิมนั้น พบว่าการใช้รังสีแกมมาทำให้การใช้ปริมาณของมอนอเมอร์เพื่อที่จะเกิดฟิล์มที่เทียบผิวอนุภาคเหมาะสมมากยิ่งขึ้น [9] นอกจากนี้เมื่อนำอนุภาคซิลิกาที่ใช้เทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันจากรังสีแกมมาใช้ในการเสริมแรงยางธรรมชาตินั้น [7] พบว่าสมบัติทางเชิงกลของยางธรรมชาติดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้เสริมแรงด้วยซิลิกาอย่างเห็นได้ชัด และให้สมบัติทางเชิงกลของยางธรรมชาติดีกว่าการเสริมแรงด้วยซิลิกาที่ปรับปรุงผิวหน้าโดยใช้เทคนิคการให้ความร้อนแบบเดิม ไม่ว่าจะเป็น เวลาในการคงรูป ค่าการขาดสี่ค่าความแข็งแรง ค่ามอดูลัส ค่าการยืดดึง และค่าการฉีกขาด และในงานวิจัยนี้พบว่าสารลดแรงตึงผิวชนิด CTAB ให้สมบัติของยางที่ดีกว่าสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่น ๆ โดยไม่ว่าจะใช้เทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันกับรังสีแกมมาหรือเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันกับความร้อน



### 3. สรุป

จากงานวิจัยที่ผ่านมาทำให้ทราบว่า การเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติด้วยสารเติมแต่ง จะต้องปรับปรุงผิวหน้าของสารเติมแต่งให้มีลักษณะคล้ายกับลักษณะผิวหน้าของยางธรรมชาติก่อนที่จะนำไปผสม ซึ่งจะทำให้การเชื่อมประสานของยางธรรมชาติและสารเติมแต่งเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น และพบว่าวิธีการปรับสภาพผิวหน้าของอนุภาคด้วยกระบวนการแอตไมเซลล์าร์พอลิเมอไรเซชันเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพและประหยัดกว่าวิธีอื่น นอกจากนี้ถึงปฏิกรณ์ระบบแบบต่อเนื่องให้เหมาะสมในการใช้งานในอุตสาหกรรม และทำให้เพิ่มความสม่ำเสมอของประสิทธิภาพของผิวหน้าของสารเติมแต่งอีกด้วย

### 4. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัย สัญญาเลขที่ 247/2556 จากเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ 2556 ประจำปีงบประมาณ 2556

### 5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Barlow, F.W., "Rubber Compounding: Principles, Material and Techniques," *Marcel Dekker*, New York, 2<sup>nd</sup> 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. Thammathanukul, 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. Rangsunvigit, 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] กฤติกา เตชะบุญ, โชติกา ชะโลธร และ ภรณ์ ศรีธรรมรัตน์, "การปรับปรุงผิวหน้าซิลิกาโดยกระบวนการแอตไมเซลล์าร์พอลิเมอไรเซชันเพื่อใช้เสริมแรงในยางธรรมชาติ". *วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ*, ปีที่ 1 (ฉบับที่ 1): หน้า 38-44, 2549.
- [6] ชีรศักดิ์ ใจซื่อตรง และ ธีรารุช พงศ์ประยูร, "การพัฒนาสมบัติของยางธรรมชาติโดยใช้ซิลิกาที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิคแอตไมเซลล์าร์พอลิเมอไรเซชันกระตุ้นด้วยคลื่นไมโครเวฟ", *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, ปีที่ 18 (ฉบับที่ 2): 24-32, 2551, พ.ศ.-ส.ศ. 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, "Ulthra thin 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. Tumchareon, "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 filler 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] นพวัชร ธรรมสนอง และ ธีราวุธ พงศ์ประยูร. "การปรับปรุงผิวของเถ้าลอยด้วยวิธีเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน", *การประชุมวิชาการนานาชาติวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 21*. 10 - 11 พฤศจิกายน 2554. อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา, (2554).
- [14] พงษ์ธร แซ่ฮ้อย. *ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน*. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), กรุงเทพฯ, (2547).
- [15] Blow, C.W. and Hepburn, C., "Rubber Technology and Manufacture", *Butterworths*, London, 2<sup>nd</sup> Ed., pp. 77-80, 1982.
- [16] อรุษา สรวารี. *สารเติมแต่งพอลิเมอไรส์ 1*, โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ, (2546).
- [17] Mark, J.E., Eramn, B. and Erich, F.R., "Science and Technology of Rubber," *Academic Press*, New York, 2<sup>nd</sup> Ed., 1994.
- [18] Katz, H.S. and Milewski, J.V., "Synthetic Silica," *Handbook of Fillers for Plastics*, *Van Nostrand 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 Willy and Sons*, New York, 2<sup>nd</sup> 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.