

สมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน

Mechanical Properties of Natural Rubber Reinforced with Modified Silica by Admicellar Polymerization

ธัมม์โชโต ประจักษ์สุตรี^{1*} คมกฤษ ปิติฤกษ์¹ และธิรวุธ พงศ์ประยูร²

Thamchoto Prajaksood^{1*} Komkrit Pitiruek¹ and Thirawudh Pongprayoon²

Received: March 19, 2019; Revised: May 14, 2019; Accepted: May 15, 2019

บทคัดย่อ

ผงเขม่าดำ (Carbon Black) ซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว (Unmodified Silica) และซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน (Modified Silica) จะถูกใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเสริมแรงของยาง หลังจากนั้นจะทำการทดสอบสมบัติทางกลในแต่ละสูตรการผสม ผลการทดสอบพบว่าค่าสมบัติทางกลของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันดีกว่าในทุกลำ เมื่อเทียบกับผงเขม่าดำหรือซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว สำหรับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันที่อัตราส่วนผสม 40 phr (Parts Per Hundred of Rubber) โดยผ่านการอัดขึ้นรูปที่ 160 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 นาที จะให้ประสิทธิภาพทางกลที่ดีและเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำไปใช้เป็นสูตรเคมีสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ล้อยางใน

คำสำคัญ: ยาง; ซิลิกา; แอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไรเซชัน; ยางใน

¹ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ขอนแก่น

² คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ กรุงเทพมหานคร

¹ Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen

² Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Bangkok

* Corresponding Author E - mail Address: thamchoto.p@gmail.com

Abstract

Carbon Black (CB), Unmodified Silica (Si) and silica modified by admicellar polymerization (MS) were applied as rubber reinforcement. Mechanical properties of these different rubber formulae were subsequently tested. The results revealed that the mechanical properties of rubber reinforced with silica modified by admicellar polymerization were superior to those reinforced with carbon black or unmodified silica. As for the rubber reinforcement with silica modified by admicellar polymerization at the 40 phr (Parts Per Hundred of Rubber) mixture ratio with a compression mold at 160 kg/cm² at a 145 °C cure temperature for 4 minutes proved to be the best mechanical properties effective and the most optimal conditions to be used as a rubber chemical formulae for production of inner rubber tube products.

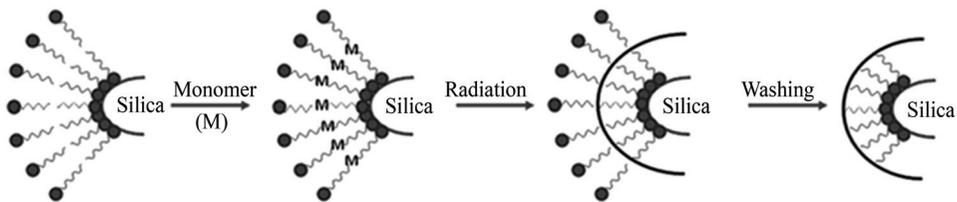
Keywords: Rubber; Silica; Admicellar Polymerization; Inner Rubber Tube

บทนำ

ในปัจจุบันความต้องการใช้ผลิตภัณฑ์ประเภทยางมีปริมาณมากขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยเฉพาะอุตสาหกรรม การผลิตยางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ ในปี พ.ศ. 2557 พบว่ายางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ มีปริมาณการใช้สูงที่สุด คือ 352,862 ตัน คิดเป็นอัตราส่วนประมาณ 65 เปอร์เซ็นต์ ของปริมาณการใช้ยางธรรมชาติของประเทศไทย [1] ส่งผลให้มีการพัฒนากันอย่างกว้างขวางเพื่อตอบสนององวัตถุประสงค์ การใช้งานที่หลากหลายตามความต้องการ โดยนอกเหนือจากการพัฒนาให้มีสมบัติเป็นไปตามมาตรฐาน ได้แก่ ความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength) ความต้านทานการฉีกขาด (Tear Strength) ความยืดหยุ่น (Elongation) ความต้านทานต่อการขัดสี (Abrasion Resistance) ค่าการซึมผ่านของก๊าซ (Gas Permeability) และค่าความทนทานต่อรังสีโอโซน (Ozone Aging Resistance) ของยางที่ดีที่สุดแล้วยังมีเป้าประสงค์ที่ต้องการพัฒนาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีขึ้น โดยการเติมสารเติมแต่ง (Fillers) ในยางเพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติของยางให้เหมาะสมต่อการนำไปใช้ประโยชน์ ซึ่งในอุตสาหกรรมยางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ส่วนใหญ่นิยมใช้สารเติมแต่งผงเขม่าดำ (Carbon Black) เพื่อช่วยเพิ่มคุณสมบัติในการเสริมแรง แต่ผงเขม่าดำยังไม่สามารถทำให้ได้สมบัติบางประการตามที่ต้องการ เช่น ความยืดหยุ่น และยังถูกจำกัดอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องเป็นสีดำเท่านั้น ไม่สามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่มีสีอื่น ๆ ได้ การใช้สารตัวเติมอื่น ๆ ที่ไม่มีสีหรือมีสีอ่อน จึงมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ประเภทนี้

ซิลิกา (Silica) ถือเป็นสารเติมแต่งอีกชนิดหนึ่งที่นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมยาง เพราะนอกจากจะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นแล้ว ยังมีข้อดีด้านการเพิ่มความยืดหยุ่นและยังสามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่มีสีได้อีกด้วย แต่ซิลิกามีข้อด้อยคือความเป็นรูพรุนสูงทำให้เกิดการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และที่พื้นผิวของซิลิกายังประกอบไปด้วยหมู่ของไฮลันอล (Silanol) ซึ่งส่งผลให้ซิลิกาจัดเป็นกลุ่มที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ทำให้มีการสะสมรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ (Agglomerate) ในขณะที่พื้นผิวของยางเป็นแบบไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ด้วยเหตุนี้ทำให้การยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของซิลิกาและยางค่อนข้างไม่ดี การยึดเกาะ

ที่ไม่ดีนี้ส่งผลให้อนุภาคของซิลิกาและยางแยกออกจากกัน ที่ผ่านมามีงานวิจัยจำนวนหนึ่งได้ปรับปรุงผิวของซิลิกาโดยใช้เทคนิคที่เรียกว่าแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน ทำให้เกิดฟิล์มบางบนผิวของซิลิกาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะระหว่างผิวของซิลิกาและยาง [2] - [5] เทคนิคที่เรียกว่าแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันนี้ถูกแนะนำครั้งแรกโดย Wu, J. H. et al. [2] ในปี ค.ศ. 1987 เทคนิคนี้ประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนการดูดซับของแอดไมเซลล์บนผิวซิลิกา ขั้นตอนการละลายของไอโซพรีนมอนอเมอร์ในแอดไมเซลล์ ขั้นตอนการเกิดฟิล์มพอลิไอโซพรีนภายในชั้นแอดไมเซลล์ และการล้างเพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวชั้นนอกของแอดไมเซลล์ออก ทำให้ชั้นฟิล์มพอลิเมอร์ปรากฏขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 1

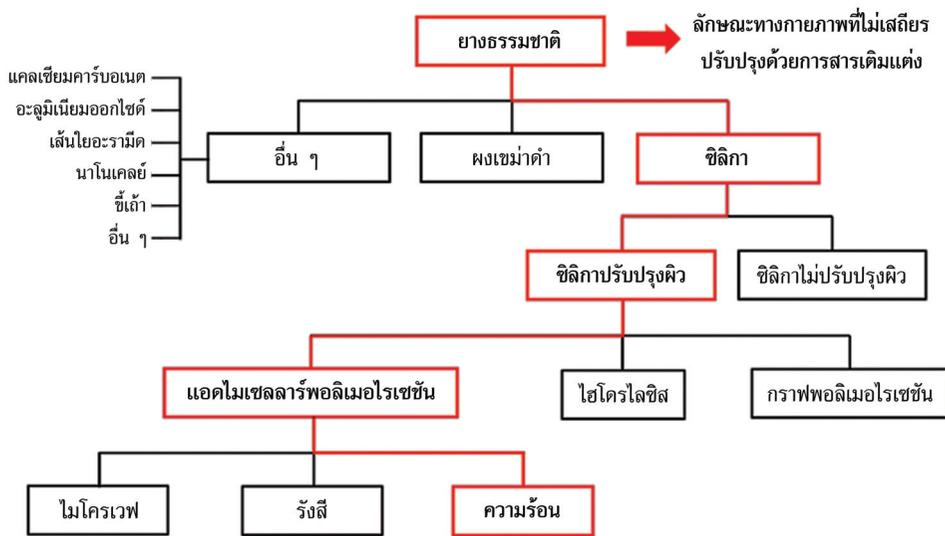


รูปที่ 1 การปรับเปลี่ยนผิวของซิลิกาด้วยกระบวนการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน

ในปี ค.ศ. 1996 Thammathanukul, V. et al. [3] ได้ใช้เทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันเพื่อปรับปรุงผิวซิลิกาพร้อมกับวิเคราะห์สมบัติทางกลของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวโดยการเปรียบเทียบยางเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่ใช้ Organosilane Coupling Agent ต่างชนิดกัน คือ Styrene-Butadiene และ Styrene-Isoprene Copolymers ผลการศึกษาพบว่ากระบวนการปรับปรุงผิวของซิลิกาทั้ง 2 ชนิด ให้อัตราการคงรูปของยาง สมบัติการทนต่อแรงดึง ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด ค่าความต้านทานการสึกกร่อน และการกอดอัดที่ดีขึ้น ต่อมาในปี ค.ศ. 2005 Nontasorn, P. et al. [4] ได้พัฒนาถึงทำปฏิกิริยาแบบกวนต่อเนื่อง Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) สำหรับการปรับปรุง Amorphous Silica ด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันสำหรับการใช้กับยาง ซึ่งจากการเปรียบเทียบระบบกวนแบบต่อเนื่องนี้ สามารถผลิตซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวและทำให้ยางมีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับกระบวนการแบบแบทช์ (Batch) เนื่องจากซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวจากกระบวนการ CSTR มีคุณสมบัติที่เสถียรมากกว่า ในภายหลังได้มีกลุ่มนักวิจัยทำการศึกษาการใช้รังสีเป็นตัวเหนี่ยวนำกระบวนการได้เป็นผลสำเร็จ ซึ่งเป็นทางเลือกที่เพิ่มขึ้นจากการใช้ความร้อนแบบเดิม โดยการเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ตั้งแต่ Poly (Diethyl Fumarate) to Poly (Methyl Methacrylate) [6] - [11] ในปี ค.ศ. 2010 Yooprasert, N. et al. [12] ทำการเปรียบเทียบการยึดเกาะไอโซพรีนบนผิวของซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่เหนี่ยวนำด้วยรังสีกับระบบความร้อน จากผลการศึกษาพบว่าเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่เหนี่ยวนำด้วยรังสีที่สัดส่วนค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมจะทำให้เกิดชั้นฟิล์มบนผิวซิลิกาที่ดีกว่า เมื่อเทียบกับระบบความร้อน ในปี ค.ศ. 2012 Pongprayoon, T. et al. [11] ทำการศึกษาการใช้ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่เหนี่ยวนำด้วยรังสีเป็นสารเติมแต่งสำหรับยางธรรมชาติ และเปรียบเทียบผลของสมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงกับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิวและซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 จากผลการศึกษาพบว่าค่าสมบัติทางกลของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา

ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิกดีกว่าในทุกค่า เมื่อเทียบกับซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว หรือซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 สำหรับซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิกที่ใช้สารลดแรงตึงผิว Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) จะให้ประสิทธิภาพดีที่สุด เมื่อเทียบกับ Dodecyltrimethyl Ammonium Bromide (DTAB) และ Tetradecyltrimethyl Ammonium Bromide (TTAB) ต่อมาในปี ค.ศ. 2016 Faglek, A. [13] ทำการศึกษาและปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิก เพื่อใช้ผสมเป็นตัวเติมเสริมแรงในสูตรการผลิตผลิตภัณฑ์ล้อยางในรถจักรยานและรถจักรยานยนต์ จากผลการทดสอบพบว่า ยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิกที่อัตราส่วน 30 phr ให้ค่าสมบัติเชิงกลของยางดีกว่าเมื่อเทียบกับยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว และผงเขม่าดำ

เทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิกถูกใช้เพื่อปรับปรุงผิวซิลิกาสำหรับใช้เป็นสารเสริมแรงในยางกันอย่างกว้างขวาง ซึ่งนับว่าเป็นเทคนิคการปรับปรุงผิวซิลิกาที่มีประสิทธิภาพ โดยพบว่า ค่าสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิกดีขึ้นในทุกค่า หากพิจารณาวิวัฒนาการของการปรับปรุงคุณภาพยางธรรมชาติและประเด็นที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ สามารถแสดงการจัดแบ่งประเภทปัญหา (Classification Problem Diagram) ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงการจัดแบ่งประเภทปัญหา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาเพื่อขยายผลจากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น โดยการใช้ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิกโดยใช้ความร้อนเป็นสารเติมแต่งสำหรับยางธรรมชาติ และทำการศึกษาสมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรง โดยผลของสมบัติทางกลในยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอออนิก จะถูกเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยผงเขม่าดำและซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำไปใช้เป็นสูตรเคมีสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ล้อยางใน

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมีและอุปกรณ์

ยางธรรมชาติ (STR10-CV50) จาก Bangkok Rubber Co., Ltd. ประเทศไทย ผงเขม่าดำ (Carbon Black; N660) จาก Behn Meyer Specialty Chemical ประเทศมาเลเซีย ซิลิกา (Hi-Sil®255) จาก Tokuyama Siam Silica Co., Ltd. ประเทศไทย สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl Ammonium Bromide) [CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br หรือ CTAB (98 %) จาก Fluka สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี

2. แอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซน

นำสารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl Ammonium Bromide; CTAB) ปริมาณ 72.91 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 8 ลิตร และปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 8 กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเติมซิลิกอนไดออกไซด์ลงในสารละลาย 400 กรัม กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมเอทานอล 500.99 มิลลิลิตร โพลีเอทิลีนเพอร์ซัลเฟต 10.80 กรัม และไอโซพรีน 40 มิลลิลิตร โดยปริมาณของสารที่ใช้นี้เป็นค่าที่เหมาะสม จากงานวิจัยการศึกษาผลของสัดส่วนในการเหนี่ยวนำให้เกิดฟิล์มด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซนโดยใช้ความร้อน รายละเอียดของการศึกษาการเกิดฟิล์มอยู่ในงานวิจัยของคณะผู้วิจัย Yooprasert, N. et al. [12] ดังนั้นจะไม่ขออธิบายซ้ำ กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไอโซไซน เมื่อครบกำหนดเวลานำตัวอย่างซิลิกาไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง เพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวที่เหลือและไอโซพรีนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกจนหมด หลังจากนั้นนำตัวอย่างซิลิกาที่ได้ไปอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 วัน ก่อนทำการศึกษาคูณลักษณะ

3. การเตรียมยาง การผสมและการทำให้ยางคงรูป

เตรียมยางธรรมชาติ (Natural Rubber; STR10-CV50) 300 กรัม ทำการนวดโดยใส่เข้าเครื่องผสมยางแบบ 2 ลูกกลิ้ง (Two-Roll Mill) จากบริษัท Yi Tzung Co., Ltd., ประเทศไต้หวัน เป็นเวลา 10 นาที นวดยางจนนุ่มแล้วใส่ส่วนผสมที่จะผสมตามสูตรยางที่กำหนดตามตารางที่ 1 อย่างช้า ๆ โดยเริ่มจากกรดสเตียริก (Stearic Acid) Bemox-L และสารตัวเติมเสริมแรง (Reinforcing Filler) ตามปริมาณที่กำหนดตามการออกแบบการทดลอง ตามลำดับ นวดยางต่อประมาณ 24 นาที จากนั้นเติม PEG4000 Okerrin CaCO₃ และ PVI ตามปริมาณที่กำหนด จากนั้นเติมตัวกระตุ้นการทำปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์ ZnO₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา Mercapto Benzothiazyl Disulfide (MBTS) ตามลำดับ นวดยางต่อประมาณ 7 นาที จากนั้นเติม Sulfur ซึ่งเป็นสารช่วยเร่งเวลาในการคงรูปของยางแล้วทำการนวดยางต่อให้ส่วนผสมเข้ากันประมาณ 2 นาที จึงนำไปทดสอบการคงรูปของยางโดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบจานแกว่ง Moving Die Rheometer; MDR รุ่น M-3000A จากบริษัท Gotech Testing Machines inc. ประเทศไต้หวัน เพื่อหาระยะเวลาในการขึ้นรูปจากนั้นนำยางไปอัดขึ้นรูปด้วย Compression Molding รุ่น Wabach Genesis Press, Model G30H15GX ประเทศสหรัฐอเมริกาที่ 160 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส (ผงเขม่าดำ) และที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส (ซิลิกาและซิลิกาปรับปรุงผิว) ทั้งยังให้พักตัวเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนทำการทดสอบสมบัติทางกล

ตารางที่ 1 สูตรปริมาณสารในการเตรียมผลิตภัณฑ์ยาง

ส่วนประกอบ (phr)	Natural Rubber	Stearic Acid	Bemox-L	Carbon black	Silica	Modified silica	Okerrin	CaCO ₃	PVI	PEG4000	ZnO ₂	MBTS	Sulphur
Carbon Black	100	2	1	20-50	-	-	1	25	0.25	1.5	5	0.75	1.8
Silica	100	2	1	-	20-50	-	1	25	0.25	1.5	5	0.75	1.8
Modified silica	100	2	1	-	-	20-50	1	25	0.25	1.5	5	0.75	1.8

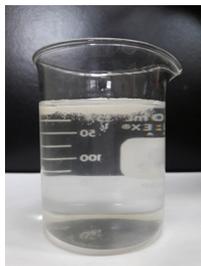
4. ทดสอบสมบัติยาง

ความหนาของตัวอย่างจะถูกวัดโดยใช้เวอร์เนียร์คาลิเปอร์ยี่ห้อ Mitutoyo รุ่น HFW960 ประเทศญี่ปุ่น การเตรียมตัวอย่างจะใช้ Cutting Board และ Machine ยี่ห้อ PVI รุ่น PS-01 Flexo Meter ประเทศสหรัฐอเมริกา ทดสอบค่าความหนืดมูนี่ยางใช้ Mooney Viscometer; MV รุ่น MV-3000 จากบริษัท Gotech Testing Machines inc. ประเทศไต้หวัน การทดสอบสมบัติทางกลของยางจะใช้เครื่อง Universal Testing Machine รุ่น AI-7000S จากบริษัท Gotech Testing Machines inc. ประเทศไต้หวัน ที่ความเร็วทดสอบ 500 มิลลิเมตรต่อนาที การทดสอบความแข็งของยางจะใช้เครื่อง Durometer แบบ Shore A จากบริษัท Taclock ประเทศญี่ปุ่น และการศึกษาการยึดเกาะระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติ จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบบ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) และระบบ Focus Ion Beam (Focus Ion Beam: FIB) จาก FEI (Model Helios Nanolab G3 CX)

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

1. ผลการทดสอบความไม่ชอบน้ำของซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิว

ซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน จะแสดงคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) จะทำการทดสอบโดยการนำผงซิลิกาและผงซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิว อย่างละ 1 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ (Beaker) ที่บรรจุน้ำสะอาด 200 มิลลิลิตร เป็นเวลา 5 นาที ผลการทดสอบพบว่า ผงซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวจะลอยอยู่บนผิวน้ำตลอดระยะเวลา 5 นาที ส่วนซิลิกาที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิวจะจมลงสู่ก้นบีกเกอร์ทั้งหมดทันทีดังแสดงในรูปที่ 3



(ก) ซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิว ด้วยเทคนิค

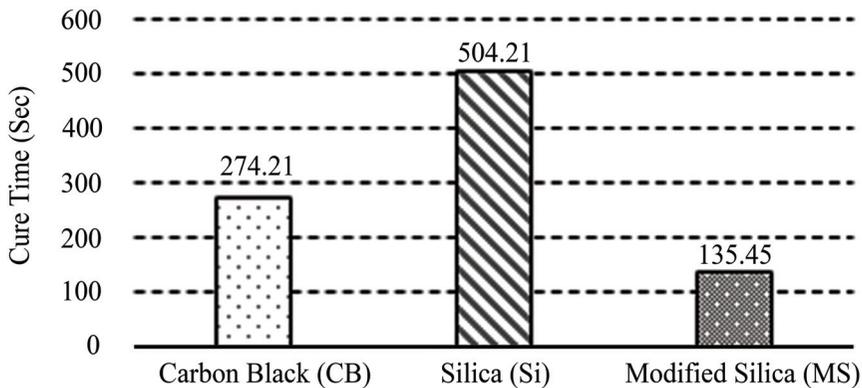


(ข) ซิลิกาที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว แอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน

รูปที่ 3 ผลการทดสอบความไม่ชอบน้ำของซิลิกา

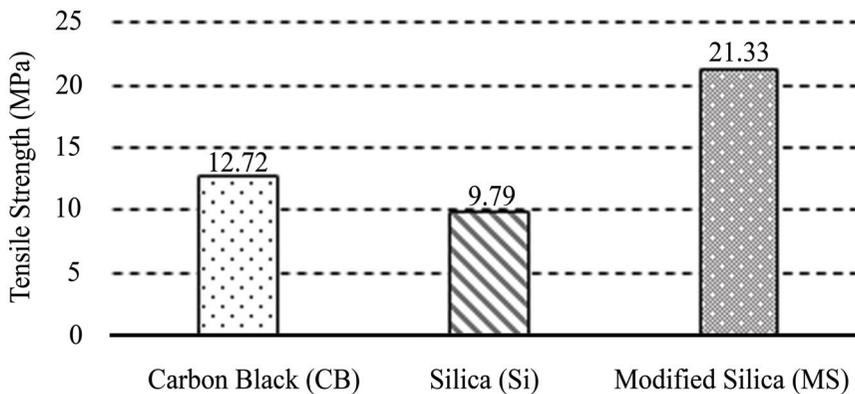
2. ผลทดสอบสมบัติทางกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ

ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยผงเขม่าดำ ซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว และซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซนที่อัตราส่วนผสมสารเสริมแรง 30 phr จะถูกทดสอบสมบัติทางกลจากงานวิจัยที่ทำการศึกษาที่ผ่านมาของ Finkle, A. [13] ในปี ค.ศ. 2016 ที่ทำการศึกษาและปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซน เพื่อใช้ผสมเป็นตัวเติมเสริมแรงในสูตรการผลิตผลิตภัณฑ์ล้อยางในรถจักรยานและรถจักรยานยนต์ จากผลการทดสอบพบว่ายางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซนที่อัตราส่วน 30 phr ให้ค่าสมบัติเชิงกลของยางดีกว่าผลการทดสอบสมบัติทางกลดังแสดงในรูปที่ 4 - 8



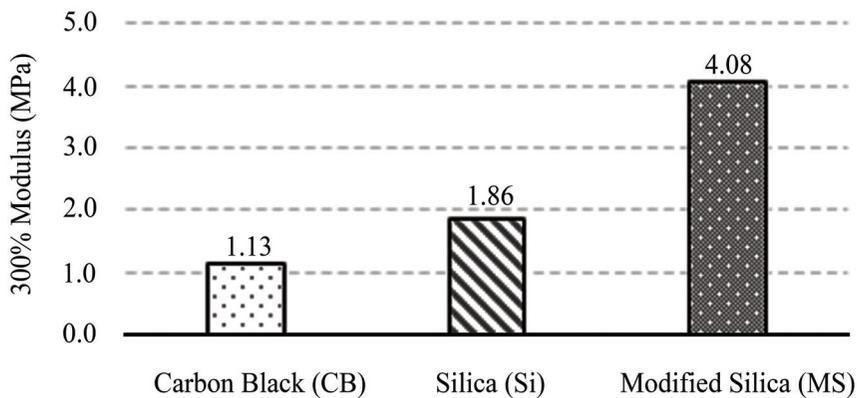
รูปที่ 4 ผลของเวลาการคงรูปของยางธรรมชาติผสมสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ

ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซน ผลที่ได้คือ ระยะเวลาการคงรูปของยางที่สั้นกว่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยผงเขม่าดำ และซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว แสดงดังรูปที่ 4 จากผลนี้แสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติบางส่วนของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอร์ไอโซไซนดีขึ้น เนื่องจากการปรับปรุงผิวซิลิกาโดยการเคลือบด้วยฟิล์มพอลิไอโซไซนซึ่งไปลดความเป็นกรดบนผิวซิลิกาได้ ทำให้เกิดการยับยั้งการวัลคาไนซ์และทำให้ใช้เวลาการคงรูปน้อยลงเช่นกัน จากงานวิจัยที่ทำการศึกษาที่ผ่านมาของ Yooprasert, N. et al. [12] ในปี ค.ศ. 2010 ผลการวิจัยพบว่า ซิลิกาปรับปรุงผิวมีพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) มากกว่าซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว ซึ่งพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำนี้จะทำให้เพิ่มความสามารถในการยึดเกาะระหว่างผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาปรับปรุงผิวได้ดีกว่าซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว นอกจากนี้การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาาก็ให้ผลที่สอดคล้องกัน กล่าวคือ จากภาพ SEM จะเห็นได้ชัดว่าซิลิกาไม่ปรับปรุงผิวมีการกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติที่ไม่ดี แต่ทว่าซิลิกาปรับปรุงผิวจะมีการกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติได้ดีกว่า



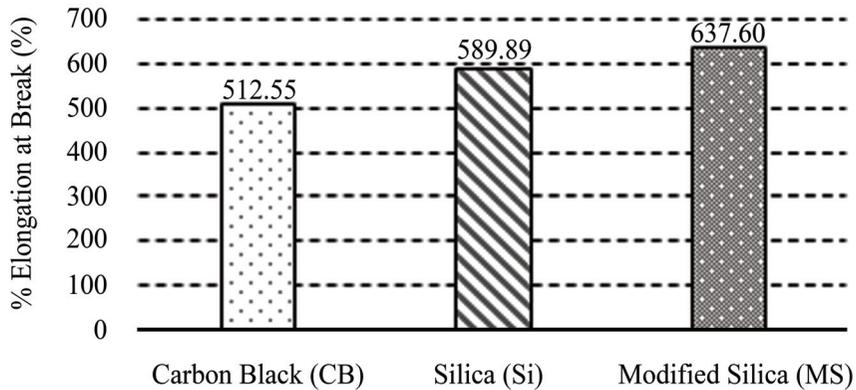
รูปที่ 5 ผลของค่าความต้านทานต่อการดึงของยางธรรมชาติผสมสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ

จากรูปที่ 5 จะเห็นได้ชัดเจนว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิค แอคไมเซลลาร์พอลิเมอร์ไฮบริดมีค่าความต้านทานต่อการดึงที่สูงกว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยผงเขม่าดำ และซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว เนื่องจากซิลิกาที่ปรับปรุงผิวจะถูกเคลือบผิวด้วยฟิล์มพอลิไอโซพรีนส่งผลให้การยึดเกาะกับเนื้อยางธรรมชาติที่ดีกว่า ดังนั้นการเสริมแรงด้วยซิลิกาที่ปรับปรุงผิวจึงสามารถทำให้ค่าความต้านทานต่อการดึงของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นได้



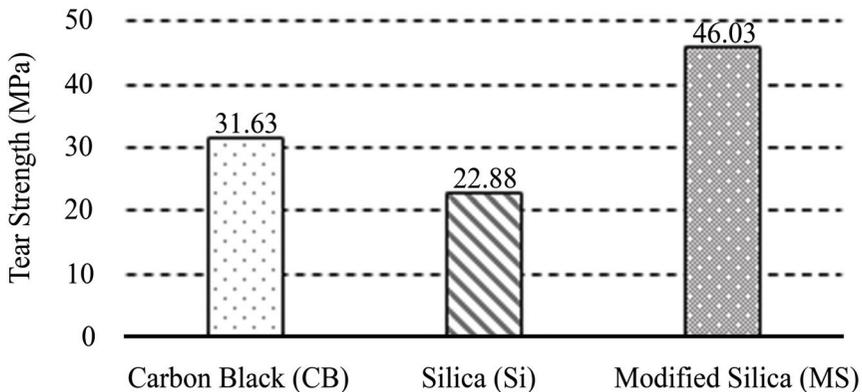
รูปที่ 6 ผลของค่า 300 % Modulus ของยางธรรมชาติผสมสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ

จากรูปที่ 6 บ่งชี้ว่าจะต้องใช้แรงดึงยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยผงเขม่าดำและซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว ซึ่งจะต้องใช้แรงที่สูงกว่าเพื่อดึงตัวอย่างให้ยืดมากขึ้นที่ 300 % จากความยาวเดิม ซึ่งเป็นการยืนยันอีกครั้งถึงการปรับปรุงสมบัติทางกลของยางธรรมชาติให้มีความแข็งแรงขึ้นด้วยซิลิกาปรับปรุงพื้นผิว



รูปที่ 7 ผลของค่าระยะยืดจนกระทั่งขาดของยางธรรมชาติผสมสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ

ผลของการทดสอบระยะยืดจนกระทั่งขาดแสดงดังรูปที่ 7 พบว่าระยะยืดจนกระทั่งขาดของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิว ยังมีค่าที่สูงกว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว ซึ่งมีสาเหตุมาจากการยึดเกาะพื้นผิวระหว่างซิลิกาที่ปรับปรุงผิวและยางธรรมชาติที่ดีกว่า และความสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับยางธรรมชาติค่อนข้างต่ำของซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิวนี้นี้ ทำให้มีโอกาสที่จะแยกตัวจากเนื้อยางได้ การเกิดช่องว่างระหว่างพื้นผิวของการยึดเกาะนี้เป็นผลให้ระยะยืดจนกระทั่งขาดของยางไม่ดี



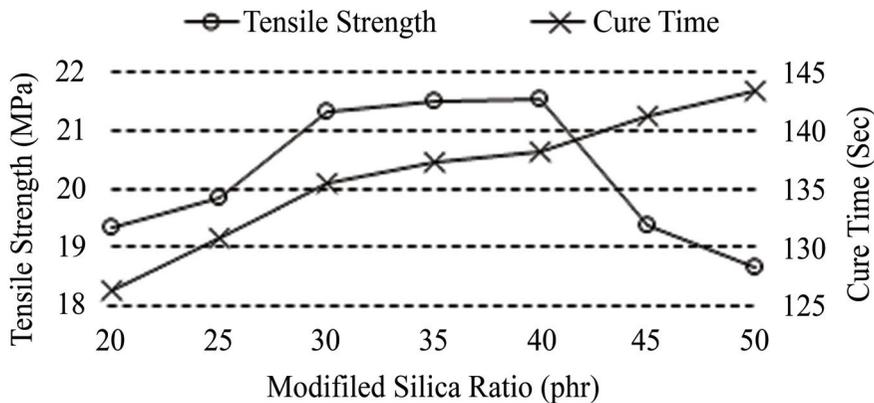
รูปที่ 8 ผลของค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติผสมสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ

ผลของการทดสอบค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด แสดงดังรูปที่ 8 พบว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวมีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดที่สูงกว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยผงเขม่าดำและซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว จากผลการทดสอบค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเป็นการยืนยันถึงการปรับปรุงสมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่ดีขึ้น

3. ผลทดสอบสมบัติทางกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนต่าง ๆ

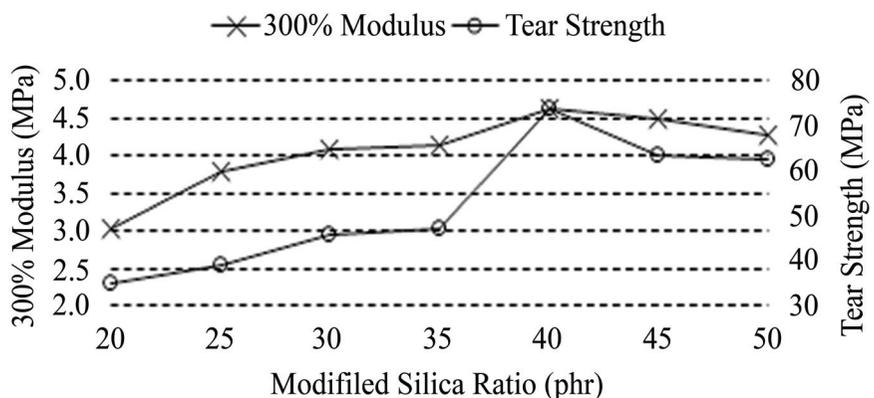
การวิเคราะห์สมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนต่าง ๆ (20 - 50 phr) ดังผลที่ได้ในรูปที่ 9 - 11 จากรูปที่ 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการคงรูป

ของยางที่เพิ่มขึ้นกับปริมาณซิลิกา ค่าจากกราฟนี้มาจากความจริงที่ว่าผิวของซิลิกาประกอบไปด้วย กลุ่มของซิลานอล (Silanol) ซึ่งสามารถดูดซับสารตั้งต้นทำปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้ทำให้การคงรูปของยางธรรมชาติใช้เวลานานขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 9



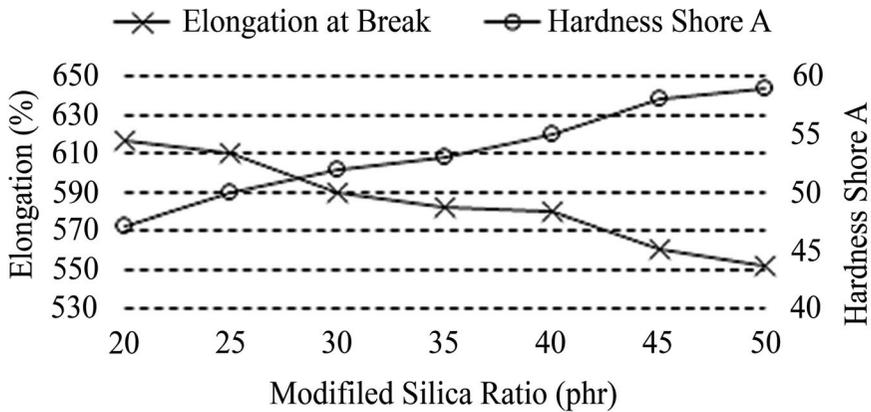
รูปที่ 9 ผลของเวลาการคงรูปของยางและค่าความต้านทานต่อการดึงของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนซิลิกาต่าง ๆ

ในช่วงแรกสมบัติการทนต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณซิลิกา เนื่องจากซิลิกาที่ปรับปรุงผิวจะถูกเคลือบผิวด้วยฟิล์มพอลิไอโซพรีนส่งผลให้การยึดเกาะกับเนื้อยางธรรมชาติที่ดีขึ้น แต่หลังจากที่ 40 phr ของสัดส่วนซิลิกาค่าจะค่อย ๆ ลดลง สามารถอธิบายได้ว่าการยึดเกาะระหว่างซิลิกาปรับปรุงผิวกับพื้นผิวของยางไม่ดีเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่ซิลิกาปรับปรุงผิวจะแยกออกจากพื้นผิวของยางได้โดยง่าย



รูปที่ 10 ผลของค่า 300 % Modulus และความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนซิลิกาต่าง ๆ

จากรูปที่ 10 แสดงผลของค่า 300 % Modulus และความต้านทานต่อการฉีกขาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นด้วยเหมือนกัน แต่หลังจากที่ 40 phr ของสัดส่วนซิลิกา ค่าจะค่อย ๆ ลดลง ซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับค่าความต้านทานต่อการดึง

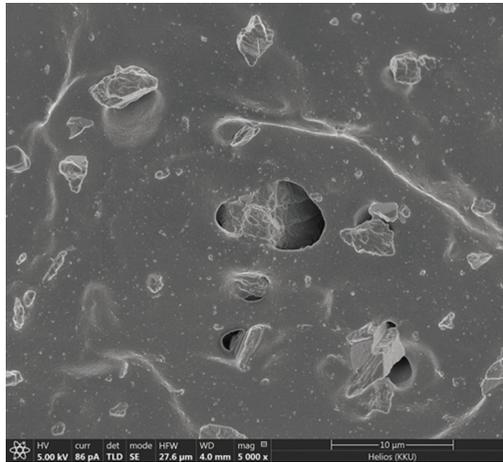


รูปที่ 11 ผลของระยะยึดจนกระทั่งขาดและค่าความแข็ง (Hardness Shore A) ของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่สัดส่วนซิลิกาต่าง ๆ

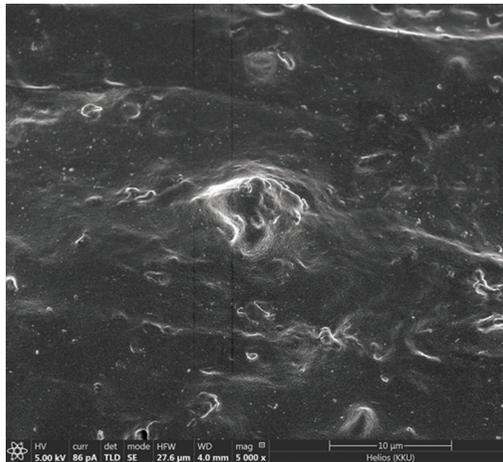
ในทางตรงกันข้ามรูปที่ 11 แสดงให้เห็นผลของระยะยึดจนกระทั่งขาด (Elongation at Break) ที่ลดลงตามอัตราส่วนซิลิกาที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการยึดเกาะระหว่างซิลิกาปรับปรุงผิวกับพื้นผิวของยางไม่ดี เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นและค่าความแข็ง (Hardness Shore A) ที่เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับซิลิกาที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน ผลการศึกษานี้ยังมีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Pongprayoon, T. et al. [11] ในปี ค.ศ. 2012 ที่ทำการศึกษากการใช้ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอโรเซชันที่เห็นเยียวว่าด้วยรังสีเป็นสารเติมแต่งสำหรับยางธรรมชาติพบว่า ค่าสมบัติทางกลของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาไม่ปรับปรุงผิวที่อัตราส่วน 40 phr ดีกว่าในทุกค่า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะกำหนดสัดส่วนซิลิกาที่ 40 phr ซึ่งถือว่าเป็นสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว

ดังนั้นจากงานวิจัยนี้อัตราส่วนซิลิกาปรับปรุงผิวที่ 40 phr จึงถือว่าเป็นอัตราส่วนผสมที่ดีที่สุดสำหรับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวสำหรับนำไปใช้เป็นสูตรเคมีสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ล้อยางใน

4. การศึกษาการเกาะติดระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การวิเคราะห์การยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอโรเซชัน จะวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งจะแสดงภาพระดับจุลภาคของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว และซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคโมเซลลาร์พอลิเมอโรเซชัน ก่อนและหลังทดสอบสมบัติทางกลที่อัตราส่วนซิลิกา 40 phr และที่กำลังขยาย 5,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 12 และ 13

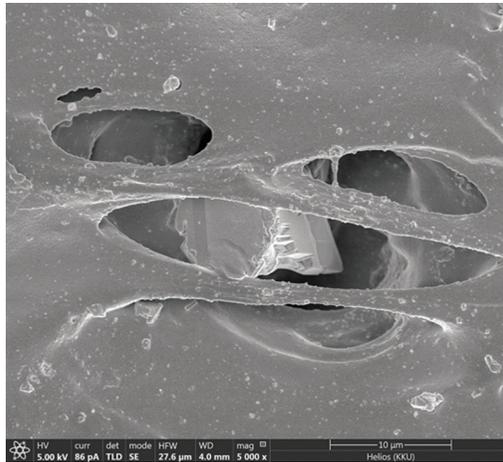


(ก) ซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว

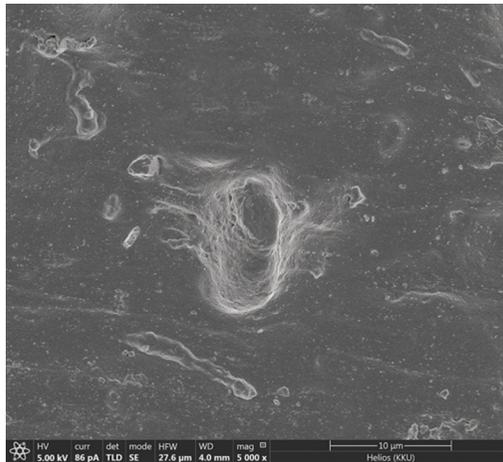


(ข) ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลล์ลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันรูปที่ 12 ภาพระดับจุลภาคของยางธรรมชาติ (ก่อนทดสอบสมบัติทางกล) เสริมแรงด้วย

จากรูปที่ 12(ก) แสดงให้เห็นถึงช่องว่างที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว สามารถอธิบายได้จากพื้นผิวของซิลิกาไม่ปรับปรุงผิวมีความเป็นขั้ว หรือเป็นแบบชอบน้ำ ขณะที่พื้นผิวของยางธรรมชาติไม่มีความเป็นขั้วหรือเป็นแบบไม่ชอบน้ำ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้การยึดเกาะระหว่างกันไม่ดี ในทางตรงกันข้ามยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลล์ลาร์พอลิเมอร์ไรเซชันรูปที่ 12(ข) ไม่ปรากฏช่องว่างระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาปรับปรุงผิว อันเนื่องมาจากซิลิกาจะถูกเคลือบผิวด้วยฟิล์มพอลิไอโซพรีน ดังนั้นการยึดเกาะของซิลิกาปรับปรุงผิวกับยางธรรมชาติจึงเกาะกันได้ดีกว่าซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว



(ก) ซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว



(ข) ซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอคไมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไอออน

รูปที่ 13 ภาพระดับจุลภาคของยางธรรมชาติ (หลังทดสอบสมบัติทางกล) เสริมแรงด้วย

หลังการทดสอบสมบัติทางกลจะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งจะแสดงภาพระดับจุลภาคของตัวอย่างทดสอบเพื่อวิเคราะห์ที่พื้นผิวหลังถูกแรงกระทำแสดงดังรูปที่ 13 รูปที่ 13(ก) เห็นได้ชัดเจนว่าเกิดการแยกออกจากกันของซิลิกากับเนื้อยาง แต่ที่รูปที่ 13(ข) ยังคงยึดเกาะกันระหว่างอนุภาคซิลิกากับเนื้อยางภายหลังการทดสอบสมบัติทางกล จากภาพนี้จึงเป็นการยืนยันผลที่ชัดเจนว่าการยึดเกาะระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาปรับปรุงผิวถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นได้จากการปรับปรุงผิวของซิลิกาด้วยเทคนิคแอคไมเซลล์าร์พอลิเมอร์ไอออน

สรุปผล

ซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันถูกใช้เป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติ ซึ่งจะถูกวิเคราะห์สมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันและเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยผงเขม่าดำและซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว จากผลการทดสอบพบว่าค่าสมบัติทางกลของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันดีกว่าในทุกค่า เมื่อเทียบกับผงเขม่าดำหรือซิลิกาที่ไม่ปรับปรุงผิว สำหรับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่อัตราส่วนผสม 40 phr (Parts Per Hundred of Rubber) โดยผ่านการอัดขึ้นรูปที่ 160 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 นาที จะให้ประสิทธิภาพทางกลที่ดีและเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำไปใช้เป็นสูตรเคมีสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ล้อยางใน

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณการสนับสนุนทางการเงินจากกลุ่มวิจัยระบบโซ่อุปทานและโลจิสติกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประเทศไทย และได้รับความอนุเคราะห์สารเคมี และอุปกรณ์รวมถึงเครื่องทดสอบยางจากบริษัท บางกอกพัฒนามอเตอร์ จำกัด

References

- [1] Rubber Research Institute Department of Agriculture. (2016). **Statistical of the Thai Rubber Association Database**. Access (2 February 2017). Available (<http://www.thainr.com/uploadfile/20160215163746.pdf>)
- [2] Wu, J. H., Harwell, J. H., and O'Rear, E. A. (1987). Two-Dimensional Solvents: Kinetics of Styrene Polymerization in Admicelles at or Near Saturation. **The Journal of Physical Chemical**. Vol. 91, No. 3, pp. 623-634. DOI: 10.1021/j100287a027
- [3] Thammathanukul, V., O'Haver, J. H., Harwell, J. H., Osuwan, S., Na-Ranong, N., and Waddell, W. H. (1996). Comparison of Rubber Reinforcement Using Various Surface Modified Silica. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 59, No. 11, pp. 1741-1750
- [4] Nontasorn, P., Chavadej, S., Rangsunvigit, P., O'Haver, J. H., Chaisirimahamorakot, S., and Na-Ranong, N. (2005). Admicellar Polymerization Modified Silica Via a Continuous Stirred Tank Reactor System: Comparative Properties of Rubber Compounding. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 108, pp. 213-218. DOI: 10.1016/j.cej.2005.02.016
- [5] Kitiyanan, B., O'Haver, J. H., Harwell, J. H., and Osuwan, S. (1996). Adsolubilization of Styrene and Isoprene Into Cetyltrimethyl Ammonium Bromide Admicelle on Precipitated Silica. **Langmuir**. Vol. 12, pp. 2162-2168

- [6] Alkassiri, H. (2005). Radiation Polymerization of Diethyl Fumarate. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 73, Issue 1, pp. 61-63
- [7] Cataldo, F., Ursini, O., and Lilla, E. J. (2008a). Radiation Induced Polymerization of Isoprene: A Spectroscopic Study. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. Vol. 275, Issue 1, pp. 9-16. DOI: 10.1007/s10967-006-6981-2
- [8] Cataldo, F., Ursini, O., Lillb, E., and Angelinib, G. (2008b). Radiation Induced Polymerization and Grafting of β (-)-pinene on Silica Surface. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 77, Issue 5, pp. 561-570. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2007.09.003
- [9] Hayakawa, K., Kawase, K., and Matsuda, T. (1965). Gamma-Ray-Induced Polymerization of Some Vinyltin Compounds. **Nature**. Vol. 206, pp. 1038-1039. DOI: 10.1038/2061038b0
- [10] Yaodong, L., Guozhong, W., Dewu, L., Mingying, Q., and Zhiyong, Z. (2005). ^{60}Co γ -Irradiation Initiated Polymerization in Ionic Liquids the Effect of Carbon Chain Length of Monomer. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**. Vol. 236, Issue 1-4, pp. 443-448. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.04.017
- [11] Pongprayoon, T., Yooprasert, N., Suwanmala, P., and Hemvichian, K. (2012). Rubber Products Prepared from Silica Modified by Radiation Induced Admicellar Polymerization. **Radiation Physics and Chemistry Journal**. Vol. 81, pp. 541-546. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.01.034
- [12] Yooprasert, N., Pongprayoon, T., Suwanmala, P., Hemvichian, K., and Tumcharem, G. (2010). Radiation Induced Admicellar Polymerization of Isoprene on Silica: Effects of Surfactant's Chain Length. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 156, Issue 1, pp. 193-199. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.022
- [13] Faklek, A. (2016). **Development of Commercial Bicycle and Motorcycle Inner Tube Using Surface-Modified Silica**. Thesis Master Degree of Engineering. Chemical Engineering. Faculty of Engineering. King Mongkut's University of Technology North Bangkok.