

ยางนาโนคอมพอสิต

บทนำ

ยางนาโนคอมพอสิตได้เริ่มมีการศึกษาในช่วงระหว่างปี ค.ศ. 2002-2003 ยางนาโนคอมพอสิตประเภทแรกที่ได้มีการศึกษาคือ ยาง/เคลย์นาโนคอมพอสิต ยางที่ใช้ศึกษา ได้แก่ ยางธรรมชาติ (NR) ยางเอสบีอาร์ (SBR) ยางอีพดีเอ็ม (EPDM) ยางไนไตรล์ (NBR) และยางซิลิโคน (Q) หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2006 ได้มีการศึกษายางนาโนคอมพอสิตของคาร์บอนนาโนทิวป์ (rubber/CNT) ต่อมาในปี ค.ศ. 2009 มีการศึกษานาโนเซลลูโลส (cellulose nanocrystal) และนาโนคอมพอสิตอื่นๆ เช่น นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (nano-CaCO₃) นาโนซิงก์ออกไซด์ (nano-ZnO)

ชนิดของสารนาโน (nanomaterials)

สาร/วัสดุนาโน คือ สาร/วัสดุที่มีมิติภายนอก (external dimensions) อย่างน้อย 1 มิติ ที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร สามารถแบ่งตามลักษณะมิติ ดังนี้

1. นาโนเพลต (nanoplate) หมายถึง วัสดุนาโนที่มีมิติภายนอก 1 มิติ ที่ระดับนาโนสเกล (nanoscale)

2. นาโนไฟเบอร์ (nanofiber) หมายถึง วัสดุนาโนที่มีมิติภายนอก จำนวน 2 มิติ ที่ระดับนาโนสเกล พร้อมกับมีท่อนาโน (nanotube) ที่จำกัดความถึง นาโนไฟเบอร์ที่เป็นโพรง (hollow nanofiber) และแท่งนาโน (nanorod) ที่จำกัดความถึง นาโนไฟเบอร์ที่เป็นของแข็ง (solid nanofiber)

3. อนุภาคนาโน (nanoparticle) หมายถึง วัสดุนาโนที่มีมิติภายนอกทั้ง 3 มิติ ที่ระดับนาโนสเกล โดยอนุภาคนาโนมักจะแสดงลักษณะเฉพาะในด้านสมบัติทางกายภาพและทางเคมี

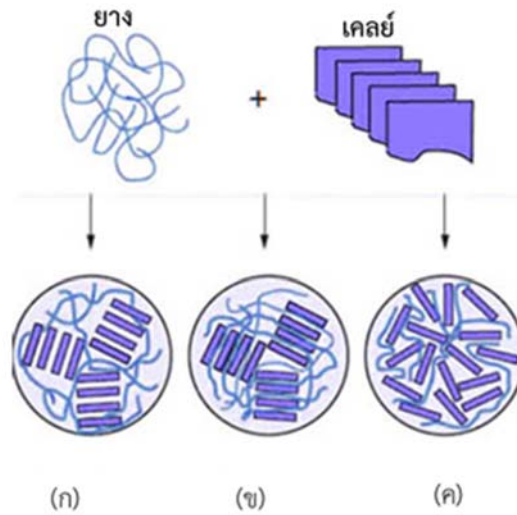
ตัวอย่างสารตัวเติมนาโน เช่น

- **นาโนออกไซด์ (nanooxide)** เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) โดยปกติแล้วในอุตสาหกรรมยางการใช้ ZnO ในยางในปริมาณเล็กน้อย (1-5 phr) จะทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ แต่ถ้าเติมซิงก์ออกไซด์ในปริมาณที่สูงขึ้นซิงก์ออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมแรง ดังนั้นหากใช้นาโนซิงก์ออกไซด์จึงสามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงและความทนต่อแรงดึงของยางได้ดีขึ้น

- **นาโนเคลย์ (nanoclay)** เตรียมได้จาก มอนท์โมริลโลไนต์ (montmorillonite; MMT) โดยทั่วไปแล้วเคลย์ประกอบด้วยประจุจำนวนมากอยู่ในโครงสร้าง มีความเป็นขั้วสูง มีความเข้ากันได้กับยางหรือพอลิเมอร์ต่ำ ดังนั้นจึงต้องมีการดัดแปรพื้นผิวของเคลย์ก่อน โดยการแลกเปลี่ยนประจุที่เคยมีอยู่เดิมในเคลย์ด้วยแอมโมเนียมไอออน ซึ่งการดัดแปรพื้นผิวของเคลย์จะทำให้ชั้นเคลย์ขยายขึ้น ลดความมีขั้วของพื้นผิวลง ทำให้การกระจายตัวของเคลย์/นาโนเคลย์ดีขึ้น

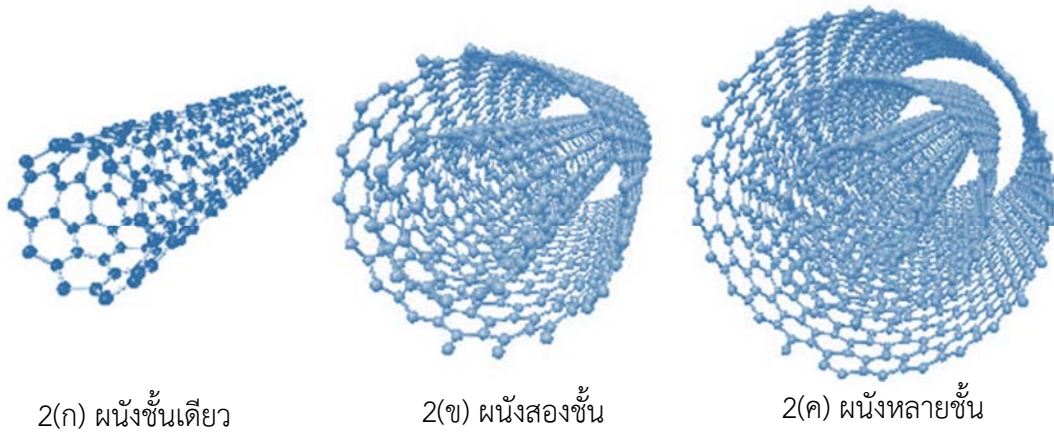
ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างของยาง/เคลย์คอมพอสิต แสดงในรูปที่ 1 (ก-ค) จากรูปที่ 1(ก) โครงสร้างแบบดั้งเดิม (conventional morphology) มีลักษณะโครงสร้างที่แผ่นเคลย์อยู่รวมกันเป็นชั้นๆ มีขนาดในระดับไมโครเมตร ซึ่งโมเลกุลยางจะโอบล้อมอยู่ภายนอกชั้นเคลย์ พื้นที่ที่จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางและเคลย์ค่อนข้างน้อย ลักษณะโครงสร้างนี้ไม่ก่อให้เกิดการเสริมแรงแก่ยาง ส่วนรูปที่ 1 (ข) โครงสร้างแบบอินเทอร์คาเลต (intercalated morphology) มีลักษณะโครงสร้างที่โมเลกุลของยางแทรกเข้าไปอยู่ในช่องว่าง

ระหว่างแผ่นชั้นเคลย์ (หรือเรียกว่าแกลเลอรี) ทำให้โครงสร้างระหว่างชั้นเคลย์แยกออก ทำให้โมเลกุลของยางแทรกตัวในแกลเลอรี การเกิดอินเตอร์คาเลชันทำให้พื้นที่ที่จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับเคลย์เพิ่มขึ้น สำหรับรูปที่ 1 (ค) โครงสร้างแบบเอ็กซ์โฟลิเอต (exfoliated morphology) เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการมีระดับอินเตอร์คาเลชันที่ค่อนข้างสูง ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์มากทำให้แต่ละแผ่นของเคลย์กระจายอยู่ในเนื้อยาง โครงสร้างลักษณะนี้จะทำให้เคลย์สามารถเสริมแรงแก่ยางได้ดีมาก

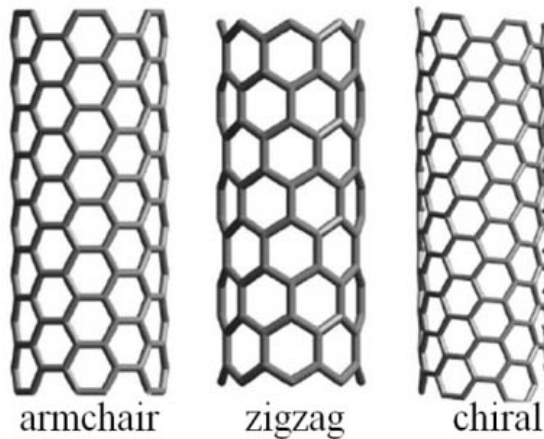


รูปที่ 1 (ก) แบบดั้งเดิม (ข) แบบอินเตอร์คาเลต (intercalated morphology)
(ค) แบบเอ็กซ์โฟลิเอต (exfoliated morphology)

- คาร์บอนนาโนทิวป์ (carbon nanotube) การแบ่งชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์ ได้ 3 แบบ คือ
1. แบบผนังชั้นเดียว (single-wall carbon nanotube; SWNT) 2. แบบผนังสองชั้น (double-wall carbon nanotube; DWNT) 3. แบบผนังหลายชั้น (multi-wall carbon nanotube; MWNT) (ดังรูปที่ 2) และถ้าแบ่งคาร์บอนนาโนทิวป์ตามลักษณะโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอน จะแบ่งได้เป็น 3 แบบ คือ 1.แบบซิกแซก (zigzag) 2.แบบอาร์มแชร์ (armchair) 3.แบบไครัล (chiral) ดังรูปที่ 3



รูปที่ 2 ชนิดของคาร์บอนนาโนทิวป์



รูปที่ 3 โครงสร้างของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดผนังชั้นเดียวที่การจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอน

สมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์มีสมบัติเชิงกลที่ดีในด้านความแข็งแรง ความแข็งแกร่ง มีความทนต่อแรงดึงสูง นอกจากนั้นสมบัติในการนำไฟฟ้าและความร้อนที่สูงมาก เช่น คาร์บอนนาโนทิวป์แบบอาร์มแชร์ จะมีสมบัติทางไฟฟ้าคล้ายกับโลหะ คือ นำไฟฟ้า ส่วนคาร์บอนนาโนทิวป์แบบซิกแซกและแบบไครล์จะมีสมบัติทางไฟฟ้าคล้ายซิลิกอนที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (semiconductor) ในอุตสาหกรรมทางการนำคาร์บอนนาโนทิวป์มาใช้เป็นสารเสริมแรง ซึ่งการเติมคาร์บอนนาโนทิวป์เพียงเล็กน้อยส่งผลให้มีความแข็งแรงและแข็งแกร่งกว่าการใช้เขม่าดำเกรดทั่วไป

- นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (nanocalcium carbonate) แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นของแข็งสีขาวไม่ละลายน้ำ มีราคาถูก โดยทั่วไปแล้วการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมยาง (ขนาดอนุภาค 700-5,000 นาโนเมตร) นิยมใช้เป็นสารตัวเติมเพื่อลดต้นทุน ซึ่งหากจะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้นจึงต้องมีการลดขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตให้มีขนาดเล็กลง

ปี ค.ศ 2009 Deng และคณะ ทำการศึกษาการใช้งานโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีการดัดแปรผิวมาใช้เป็นสารตัวเติมในน้ำยางธรรมชาติ พบว่านาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ดัดแปรพื้นผิวสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติในด้านความทนต่อความร้อนและออกซิเจนได้ดี

ปี ค.ศ. 2013 กฤษณา ศิริเลิศมุกุล นักวิจัยจากสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้ศึกษาวิจัยเรื่องแนวทางการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต เพื่อนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งงานวิจัยนี้ได้พัฒนาเทคนิคการผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นรูปทรงและขนาดต่างๆ ในระดับนาโนเมตร (ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40-70 นาโนเมตร) โดยวิธีการตกตะกอน นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์ 99.9% และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคและรูปร่างอย่างสม่ำเสมอ เช่น รูปทรงสี่เหลี่ยมลูกบาศก์ หรือรูปทรงเข็ม เหมาะสำหรับนำไปใช้การเสริมแรงให้กับยางและพลาสติก เป็นต้น

วิธีการเตรียมยางนาโนคอมพอสิต

1. การเตรียมในสถานะสารละลาย (solution blending) วิธีการเตรียมโดยการนำยางไปละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำไปผสมกับสารตัวเติมนาโน แล้วทำให้แห้ง การกระจายของสารตัวเติมขึ้นกับชนิดของสารตัวเติม ตัวทำละลายที่ใช้ ซึ่งในสถานะสารละลาย โมเลกุลของยางจะอยู่ห่างกันทำให้ยางสามารถแทรกเข้าไปอยู่ในช่องว่างของสารตัวเติม หลังจากที่ยื่นสารตัวเติมเกิดการแยกตัวแล้วกำจัดตัวทำละลายออกด้วยวิธีการระเหย

2. การเตรียมในวิธีพอลิเมอไรเซชันอิน-สตู (in-situ polymerization) เป็นการเตรียมยางและสารตัวเติมนาโนคอมพอสิต โดยการนำมอนอเมอร์ไปผสมกับสารตัวเติมในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้ว ทำพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่เหมาะสม

3. การเตรียมด้วยการผสมในสถานะของไหล (melt blending /mixing) เป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย การเตรียมโดยการนำยางมาผสมกับสารตัวเติมนาโนในเครื่องผสมที่อุณหภูมิและแรงเฉือนสูง (เครื่องเอกซ์ทрудหรือเครื่องผสมแบบปิด) เมื่ออุณหภูมิสูงโมเลกุลยางจะแทรกไปอยู่ในช่องว่างของชั้นสารตัวเติมนาโนทำให้โครงสร้างของสารตัวเติมเกิดการแตกตัวหรือแยกชั้น

สมบัติของยางนาโนคอมพอสิต

ปี ค.ศ. 2009 Liqun Zhang [6] ได้ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) ยางธรรมชาติ (NR) และยางไนไตรล์ (NBR) ที่ใช้สารตัวเติมชนิดเคลย์ทั่วไปและนาโนเคลย์ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติเชิงกลของยางนาโนคอมพอสิต [6]

สมบัติ	SBR-clay		NR-clay		NBR-clay	
	MC	NC	MC	NC	MC	NC
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	2.4	14.5	11.6	26.8	9.0	18.0
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	400	548	568	644	444	228
ความแข็ง (shore A)	52	60	41	54	60	82
ความทนต่อการฉีกขาด (KNm ⁻¹)	16.5	45.3	22.8	44.1	24.4	46.5

หมายเหตุ: MC (conventional clay) คือ เคลย์ทั่วไป

NC (nanoclay) คือ นาโนเคลย์

จากตารางที่ 3 จะเห็นว่าสมบัติของยางคอมพอสิตที่ใช้นาโนเคลย์เป็นสารตัวเติม มีค่าความทนต่อแรงดึง ความแข็ง ความทนต่อการฉีกขาดสูงกว่ายางที่ใช้เคลย์ทั่วไป (MC) เพราะว่ามีระยะห่างของชั้นของเคลย์สูง จึงทำให้นาโนเคลย์สามารถเสริมแรงแก่ยางได้ดี

นอกจากสมบัติเชิงกลแล้ว มีการศึกษาการใช้นาโนเคลย์ในการช่วยปรับปรุงสมบัติของยางด้านการลดการซึมผ่านของก๊าซ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 การซึมผ่านของก๊าซของยางนาโนคอมพอสิต [1]

ยาง	ปริมาณสารตัวเติม	การเตรียม	การซึมผ่านก๊าซ	ร้อยละการลดลง (Relative reduction)
ยางบิวไทล์	8 (vol%)	solution	ออกซิเจน	20
ยางอีพ็อกซีเรซินไฮดริน	40%	melt	ไนโตรเจน	70
	1.31 (vol%)		ไนโตรเจน	49
ยาง EPDM	40%	melt	ไนโตรเจน	30
ยาง SBR	40%	melt	ไนโตรเจน	50

ปี ค.ศ. 2013 วุฒิชัย ไทยเจริญ ได้ทำการวิจัยเรื่องการขยายขนาดการเตรียมและการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติ/เคลย์นาโนคอมพอสิต โดยการเตรียมยางธรรมชาติ/เคลย์นาโนคอมพอสิตโดยวิธีการระเหยน้ำออก พบว่า ยางธรรมชาติ/เคลย์นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มีสมบัติทางกายภาพและทางพลวัตที่ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ เช่น มีความแข็งเพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น โมดูลัสเพิ่มขึ้น ความทนทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น การบวมตัวในน้ำมันลดลง ความต้านทานต่อการซึมผ่านของก๊าซลดลง และความทนต่อการเสื่อมสภาพดีขึ้น ทั้งนี้ยางธรรมชาติ/เคลย์นาโนคอมพอสิตยังคงรักษาสมบัติเฉพาะตัวของยางธรรมชาติไว้ได้ นั่นคือยังมีการกระด้างตัวสูง และมีความร้อนสะสมต่ำ จากสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้นของยางธรรมชาติ/เคลย์นาโนคอมพอสิต การศึกษาของงานวิจัยนี้ในเบื้องต้นจะมุ่งเน้นไปที่ผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องอาศัยสมบัติการกักเก็บลมเป็นหลัก เช่น ผลิตภัณฑ์ทางการกีฬา ลูกบอล ลูกบาสเก็ตบอล และลูกวอลเลย์บอล เป็นต้น

นอกจากนี้ สำหรับการศึกษาสมบัติของยางนาโนคอมพอสิตที่ใช้นาโนเกาลิน ซึ่งเมื่อปี ค.ศ. 2008 Liu และคณะ [3] ได้ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของยางนาโนคอมพอสิตที่ใช้นาโนเกาลิน (nanokaolin; NK) และซิลิกา (precipitated silica) ยางที่ใช้ศึกษา ได้แก่ ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) ยางธรรมชาติ (NR) ยางบิวทาไดอีน (BR) ยางอีพดีเอ็ม (EPDM) สารตัวเติมนาโนเกาลินที่ใช้มีขนาด 20-50 นาโนเมตร สมบัติเชิงกลของยางนาโนคอมพอสิตที่ได้แสดงใน ตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สมบัติเชิงกลของยางนาโนคอมพอสิต [3]

สมบัติ	ยาง SBR		ยาง NR		ยาง BR		ยาง EPDM	
	ซิลิกา	นาโนเกาลิน	ซิลิกา	นาโนเกาลิน	ซิลิกา	นาโนเกาลิน	ซิลิกา	นาโนเกาลิน
ความแข็ง (Shore A)	76	54	78	56	77	42	86	64
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	17.62	16.35	16.78	26.85	5.75	7.48	13.34	17.19
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	740.00	767.20	560.80	622.40	260.80	796.00	445.60	566.40
300% โมดูลัส (MPa)	4.23	2.63	6.31	7.07	-	1.45	8.80	4.87
ความทนต่อการฉีกขาด (kN/m)	46.87	29.82	35.00	42.85	36.14	19.31	58.95	34.61
การกระด้างตัว (Rebound elasticity) (%)	41	49	46	57	48	58	52	49

จากตาราง 3 จะเห็นว่า สมบัติเชิงกลของยางสไตรีนคอมพอสิตที่ใช้นาโนเกาลินมีค่าที่ใกล้เคียงกับยางสไตรีนคอมพอสิตที่ใช้ซิลิกา แต่สำหรับสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ ยางบิวทาไดอีน ยางอีพดีเอ็มที่ใช้นาโนเกาลินสมบัติต่างๆ ที่ดีกว่าการใช้ซิลิกา โดยเฉพาะยางธรรมชาติจะให้สมบัติในด้านการทนต่อแรงดึง ค่าความทนต่อการฉีกขาด และค่าการกระด้างตัวที่ดีกว่ายางชนิดอื่น นอกจากนี้ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติความต้านทานต่อความร้อน (heat resistance) พบว่า ยางคอมพอสิตที่ใช้นาโนเกาลินจะมีความต้านทานความร้อนสูงกว่ายางคอมพอสิตที่ใช้ซิลิกา ซึ่งยางบิวทาไดอีนและยางสไตรีนบิวทาไดอีนมีความทนต่อความร้อนสูงกว่ายางชนิดอื่น ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบความแตกต่างของอุณหภูมิการสลายตัว (heat resistance temperature) ของยางคอมพอสิตที่ใช้นาโนเกาลินกับซิลิกาศึกษาด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) [3]

ยาง	อุณหภูมิ (°C)			
	ΔT_0	ΔT_5	ΔT_{10}	ΔT_{50}
SBR	+126.7	+9.71	+2.82	+0.93
NR	+11.74	+4.19	+2.88	+3.91
BR	+85.46	+17.82	+20.54	+3.20
EPDM	+3.51	+6.78	+1.29	+0.29

หมายเหตุ: ΔT_0 คือ อุณหภูมิเริ่มต้น (onset weight loss temperature)

$\Delta T_5, \Delta T_{10}, \Delta T_{10}, \Delta T_{50}$ คือ อุณหภูมิที่น้ำหนักลดลงร้อยละ 5, 10, 50

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาขงนาโนคอมพอสิตที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์อย่างต่อเนื่อง เช่น ปี ค.ศ. 2008 Lu และคณะ [4] ได้ศึกษาการใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในยางคาร์บอกซีเลตไนไตรล์ไฮโดรจินิต (HXNBR) ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ร้อยละ 33 กรดคาร์บอกซิลิกร้อยละ 5 งานวิจัยนี้ทางผู้วิจัยได้ศึกษาการใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณ 0-4 phr และใช้สารวัลคาไนซ์ คือ ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ พบว่า การเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณ 4 phr ทำให้ความทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น จาก 13.3 MPa เป็น 21.6 MPa และค่า 100% โมดูลัส มีค่าสูงขึ้นจาก 0.90 MPa เป็น 2.41 MPa นอกจากนี้การศึกษการใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในยางธรรมชาติได้มีการศึกษาการดัดแปรพื้นผิวคาร์บอนนาโนทิวบ์ เพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันเคมี เช่น หมู่ไฮดรอกซี หมู่คาร์บอกซิลิก เพื่อช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางกับคาร์บอนนาโนทิวบ์ ซึ่งเมื่อปี ค.ศ. 2007 Shanmugharaj และคณะ ได้ศึกษาเปรียบเทียบคาร์บอนนาโนทิวบ์ 2 เกรด คือ เกรดที่ไม่มีการดัดแปรผิว และเกรดที่มีการดัดแปรพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน พบว่ายางธรรมชาตินาโนคอมพอสิตที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลนจะส่งผลให้ยางธรรมชาตินาโนคอมพอสิตมีค่าความทนต่อแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดที่สูงขึ้น

สรุป

ยางนาโนคอมพอสิตที่ใช้สารนาโนแต่ละชนิดจะต้องคำนึงถึงขั้นตอนการนำสารนาโนมาผสมในเนื้อยาง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของสารนาโนในเนื้อยางได้มาก จะได้ช่วยปรับปรุงสมบัติในด้านการเสริมแรงให้แกยาง นอกจากนี้สมบัติของยางนาโนคอมพอสิตจะมีความทนต่อการฉีกขาดสูงขึ้น นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น ลดการซึมผ่านของก๊าซลง เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง

1. Visakh, P.M., et. al., Advance in Elastomer II. Springer Berlin Heidelberg, Germany. 2013
2. Sabu Thomas, Ranimol Stephen, Rubber nanocomposite: Preparation, Properties and Application. John Wiley&Sons (Asia), Singapore. 2010
3. Liu, et. al., Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica. *Apply clay science* 42 (2008) 232-237.
4. Lu, L., Zhai, Y., Zhang, Y., et al., Reinforcement of hydrogenation carboxylated nitrile-butadiene rubber multiwall carbon nanotubes, *Appl. Surf. Sci.*, (2008), 255, 2162.
5. Shanmugaraj, A.M., et al., Physical and Chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalization with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites”, *Compis. Sci. Technol.*, (2007), **67**, 1813.
6. Li-Qun Zhang, et al., Preparation, structure, performance, industrialization and application of advanced rubber/clay nanocomposites. *Proceeding ICCM 17*. Edinburgh
7. http://www.sinomnc.com/en/pro.asp?nsort_id=265
8. http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info_index.php?cat_id=2
9. https://www.ttu.ee/public/m/Mehaanikateaduskond/Instituudid/Materjalitehnika_instituut/MTX9100/Lecture14_Nanocomposites.pdf
10. <https://web.hs-merseburg.de/~amk/files/Altstaedt2005.pdf>
11. <http://www.p2s.psu.ac.th/index.php/psu-research/2014-09-09-02-01-15/55-2015-07-20-04-50-34>
12. <https://pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1360711857.pdf>
13. พงษ์ธร แซ่อู๋. นาโนเคลย์. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีฯ ปีที่ 3 ฉบับที่ 2 เมษายน-มิถุนายน 2552