



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาผลของสารตัวเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อ
สมบัติทางความร้อนในยางธรรมชาติ

(Effect of Nano-CaCO₃ on Thermal Properties of Natural Rubber)

โดย ผศ.ดร.ฉัตรชัย กันยารุณ และคณะ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาผลของสารตัวเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อ
สมบัติทางความร้อนในยางธรรมชาติ

(Effect of Nano-CaCO₃ on Thermal Properties of Natural Rubber)

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|---------------------------|------------------------------------|
| 1. ผศ.ดร.จักรชัย กันยารุณ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| 2. นางสาววรรธน์ นนทคำวงศ์ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| 3. นางสาวสายฝน คำยศ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |

ชุดโครงการ โครงการวิจัยยางพาราขนาดเล็ก (Small Project Rubber)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาผลของสารตัวเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อสมบัติทางความร้อนในยางธรรมชาติ

(อังกฤษ) Effect of Nano-CaCO₃ on Thermal Properties of Natural Rubber

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัดและที่อยู่
ชื่อ-สกุล ผศ.ดร.ฉัตรชัย กันยารุท
หน่วยงาน ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ที่อยู่ 39 หมู่ 1 ต.คลองหก อ.ธัญบุรี จ.ปทุมธานี 12110
โทรศัพท์/โทรสาร 025493402/025775026
E-mail address chatchai.k@en.rmutt.ac.th

นักศึกษา / ผู้ร่วมวิจัย

1. นางสาววรรัตน์ นนท์คำวงศ์
2. นางสาวสายฝน คำยศ

ระยะเวลาดำเนินการ 12 เดือน ตั้งแต่วันที่ 15 กรกฎาคม 2551 ถึงวันที่ 14 กรกฎาคม 2552

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ความต้องการในการพัฒนาการใช้วัสดุนาโนคอมโพสิตเข้ามามีบทบาทในการแก้ปัญหาผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิวหน้าสัมผัสต่อหน่วยปริมาตรได้มากกว่าจึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติเด่นมากขึ้นเทียบกับวัสดุคอมโพสิตแบบเก่า คณะผู้วิจัยต้องการศึกษาการเตรียมวัสดุคอมโพสิตจากยางธรรมชาติโดยใช้สารตัวเติมเพื่อเพิ่มความแข็งแรง คือ แคลเซียมคาร์บอเนต โดยงานวิจัยนี้ จะนำเอาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดระดับนาโนเติมในยางธรรมชาติเพื่อเตรียมเป็นวัสดุยางนาโนคอมโพสิต และศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางความร้อน ทางกล และทางกายภาพ และเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

วัตถุประสงค์

เพื่อเตรียมวัสดุยางนาโนคอมโพสิตโดยจะศึกษาผลของสารตัวเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อสมบัติทางความร้อนในยางธรรมชาติ

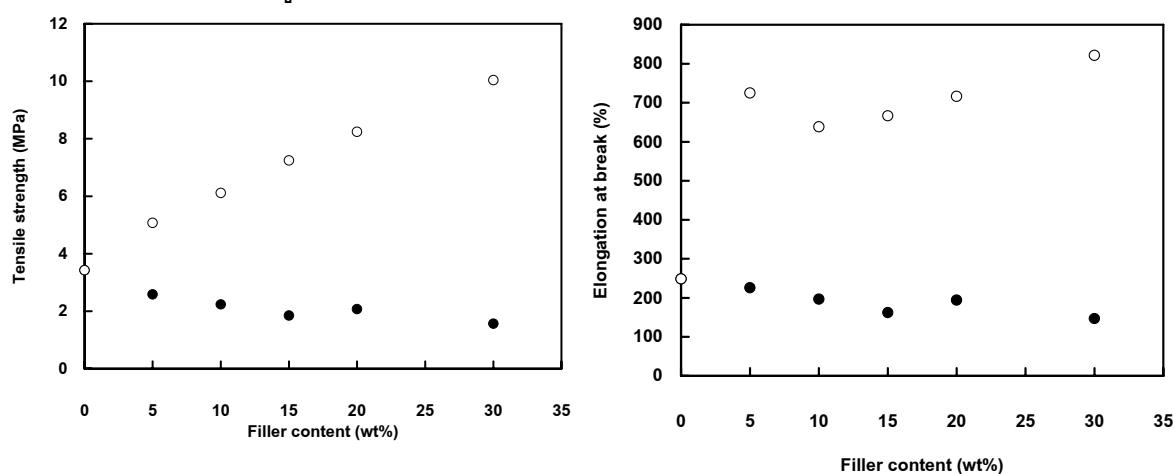
ผลการดำเนินการ

การเตรียมยางธรรมชาติคอมโพสิตด้วยการผสมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคเล็กลงระดับไมโครหรือนาโน โดยในการวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยการทำปฏิกิริยาของ CaCl_2 และ PEG ในน้ำ หลังจากนั้นก็เติมด้วยสารละลายของ K_2CO_3 จะได้ตะกอนของ CaCO_3 ล้างด้วยน้ำและอบให้แห้ง จากนั้นนำมาผสมกับยางธรรมชาติโดยใช้สารเติมแต่งและเปลี่ยนปริมาณของ Prepared CaCO_3 0-30 wt% ผสมในเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งและนำมาอัดเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัดร้อนและนำไปทดสอบสมบัติทางกลก่อนและหลังการบ่มแรง การติดไฟ การบวมตัว การทนต่อการสลายตัวด้วยความร้อนและการส่องด้วยกล้องส่องกวาด ขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการวิจัยแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนต

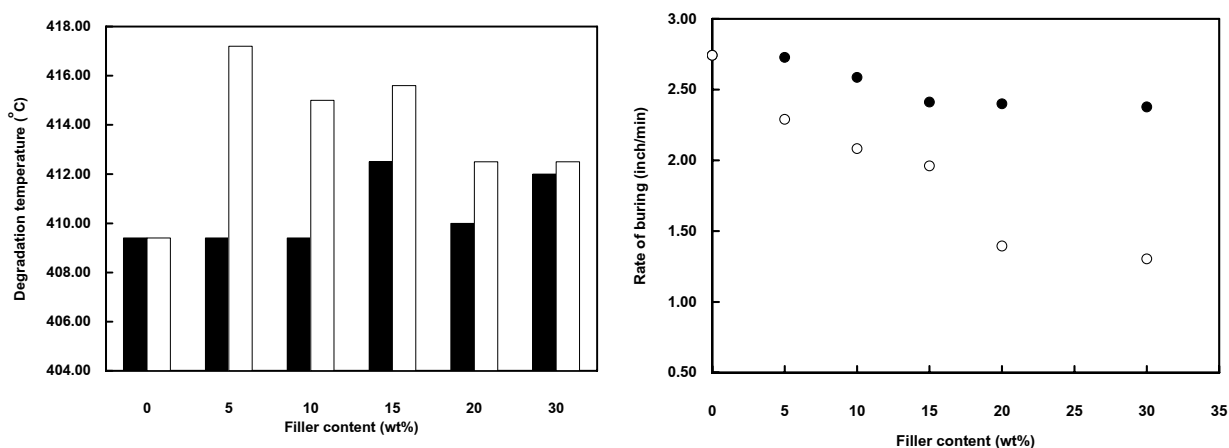
ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค
แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้น (prepared CaCO_3)	1.4 micron
แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า (commercial CaCO_3)	20 micron

ผลการทดลองพบว่าหลังจากเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคเล็กลงส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติอย่างมาก ได้แก่ สมบัติทางกลคือค่าการทนต่อแรงดึง (Tensile strength) เพิ่มขึ้นจากเดิม 2 เท่า และให้ค่าสูงสุดคือ 22.82 MPa และการยืดตัว (Elongation at break) เพิ่มสูงถึง 840% เมื่อเติม prepared CaCO_3 20 wt% ยิ่งไปกว่านั้นสมบัติทางกลที่พบความแตกต่างอย่างมากเมื่อนำชิ้นงานไปผ่านการบ่มแรงด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C นาน 22 ชม. พบว่าเมื่อขนาดอนุภาคของสารตัวเติมเล็กลงทำให้สมบัติการทนต่อแรงดึงกลับเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณของสารตัวเติมและสามารถรักษาสภาพในการยืดตัวได้ดีใกล้เคียงกับก่อนการบ่มแรง สามารถแสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile strength และ Elongation at break กับปริมาณของสารตัวเติม (○) คือ Prepared CaCO_3 และ (●) คือ com. CaCO_3

นอกจากนี้ในการทดลอง ยังพบว่าสมบัติทางความร้อนและการติดไฟเพิ่มขึ้นด้วย คือ เมื่อเติมด้วย prepared CaCO_3 5 wt% ลงในยางส่งผลทำให้ค่าการทนต่อการสลายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้นเป็น 366.9°C เทียบกับยางธรรมชาติเติมด้วย CaCO_3 ทางการค้าที่ทนอุณหภูมิได้ 359.2°C และสามารถหน่วงการติดไฟโดยมีอัตราการเผาไหม้ลดลง 2 เท่าคือ 1.4 inch/min หลังเติมด้วย prepared CaCO_3 20 wt% ตามมาตรฐาน UL94 HB แสดงดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 (ซ้ายมือ) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสลายตัวทางความร้อน และ (ขวามือ) อัตราการเผาไหม้กับปริมาณของสารตัวเติม (○) คือ Prepared CaCO_3 และ (●) คือ com. CaCO_3

สรุปผลการวิจัย

จากผลที่ได้จากการวิจัยสามารถสรุปได้ว่า เมื่อขนาดอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตลดลง ทำให้ความคงตัวทางความร้อนสูงขึ้นและสมบัติทางกล คือ การทนต่อแรงดึงและการยืดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคเล็กลงเป็นสารตัวเติมในผลิตภัณฑ์ยางในโรงงานอุตสาหกรรม

1. เราสามารถเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโคร คือ 1.4 ไมครอน และพบว่าปริมาณการใช้สูงสุดคือ 20 wt% นั้นจะให้ค่าการทนต่อความร้อนและความแข็งแรงทางกลที่ดี
2. ยางธรรมชาติที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าจะมีค่าการทนต่อการสลายตัวทางความร้อนได้มากกว่าเดิม 8°C และอัตราการเผาไหม้ลดลงเกือบ 2 เท่า เนื่องมาจากอนุภาคที่เล็กกว่าสามารถป้องกันการกระจายตัวของสารระเหยในผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่า
3. การเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าส่งผลทำให้สมบัติทางกล ได้แก่ ค่าการทนต่อแรงดึงและการยืดตัวสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลังจากหลังจากการบ่มแรงแล้ว สามารถรักษาสภาพการยืดตัวได้ดีใกล้เคียงกับก่อนการบ่มแรง
4. สมบัติทางกายภาพได้แก่ค่าความถ่วงจำเพาะ และดัชนีการบวมตัวนั้นดีขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

5. การกระจายตัวที่ดีกว่าของการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าสามารถยืนยันได้จากผลการทดสอบทางสัณฐานวิทยา

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะวิจัยเพิ่มเติมและวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

จากการวิจัยเสนอแนะว่าควรวิจัยเพิ่มเติมถึงการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนขนาดอนุภาคของ CaCO_3 ในกระบวนการเทคนิคแบบ Deposition technique โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้นผสม คือ PEG และ CaCl_2 เพื่อให้ได้อนุภาคขนาดเล็กลงถึงระดับนาโน และเพิ่มปริมาณในการสังเคราะห์ในแบบที่ใหญ่มากขึ้น เพื่อการพัฒนาเข้าสู่การใช้ในระดับอุตสาหกรรม รวมถึงการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อทำชุดจำลองที่มีขนาดใหญ่กว่าในห้องปฏิบัติการ และตรวจสอบคุณภาพดูว่า ผลการสังเคราะห์นั้นสามารถนำมาใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งของโรงงานอุตสาหกรรมในการเลือกใช้สารเติมแต่งที่มีปริมาณน้อยลงแต่ยังคงมีสมบัติที่ดี ควรวิจัยเพิ่มเติมเกี่ยวกับการเติมสารช่วยการกระจาย เช่น น้ำมัน ลงในยางและดูประสิทธิภาพและสมบัติของยางคอมปาวด์ต่อไป ข้อมูลจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อไปอนาคตของผู้ประกอบการและผู้ต้องการเพิ่มสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางด้วยการเติมสารเติมแต่งในปริมาณน้อยลง

ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

การตีพิมพ์เผยแพร่ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้แก่นักวิชาการยางและอุตสาหกรรมการผลิตที่สนใจ

บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติคอมโพสิต เตรียมได้จากการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตอนุภาคระดับไมโคร สารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถสังเคราะห์ได้จากเทคนิคการเกาะติด ยางธรรมชาติคอมพาวด์จะเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตปริมาณต่างๆ กัน คือ 2-30 wt% และผสมโดยใช้เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง จากนั้นนำยางคอมพาวด์ดังกล่าวมาทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัด ผลการอัตราส่วนของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เติมลงไปต่อสมบัติทางกล ค่าการบวมตัว การติดไฟ สมบัติการบ่มเร่ง TGA และ SEM นั้นจะทำการทดสอบเปรียบเทียบกับสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า จากการทดลองพบว่า เนื่องจากขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตลดลงส่งผลให้สมบัติทางกลหลังการบ่มเร่งดีขึ้น ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้นและพบว่าการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ลงไป 20 wt% ให้ค่าความแข็งแรงสูงสุดคือ 22.82 MPa เทียบกับการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าซึ่งให้ค่าความแข็งแรงเท่ากับ 12.49 MPa นอกจากนี้พบว่าค่าการยืดตัวของยางธรรมชาติหลังการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคเล็กลงเพียง 5 wt% นั้นสูงขึ้นถึง 904% สมบัติทางกลของยางธรรมชาติคอมโพสิตหลังจากการบ่มเร่งสภาวะที่ 100°C 22 ชม. พบว่ามีความน่าสนใจมากคือ ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงและการยืดตัวหลังเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคเล็กลง 20 wt% คือ 8.24 MPa และ 716% ตามลำดับ ขณะที่ยางธรรมชาติที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้านั้นมีค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงและการยืดตัวเพียง 2.07 MPa และ 194 % เท่านั้น ดังนั้นการลดขนาดของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยให้การกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น ส่งผลให้สมบัติทางกลดีขึ้นตามไปด้วย จากผลของ TGA และการติดไฟ พบว่าเมื่อขนาดอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตลดลงทำให้ความคงตัวทางความร้อนสูงขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ดังนั้นเสนอแนะว่า มีความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคเล็กลงเป็นสารตัวเติมในผลิตภัณฑ์ยางเพื่อเพิ่มสมบัติทางกลโดยเฉพาะอย่างยิ่งหลังการบ่มเร่ง

Abstract

Natural rubber composite was prepared by reinforcing natural rubber with smaller particle size of CaCO_3 . A micro-size of CaCO_3 filler was synthesized by in situ deposition technique. Natural rubber (NR) was filled with 2-30 wt% prepared CaCO_3 and compounded on a two roll mill. The rubber compounds were then molded on a compression molding machine. The effect of loading prepared CaCO_3 in NR on mechanical properties, swelling index, flame retardancy, thermal aging properties, TGA and SEM were investigated in comparison with commercial CaCO_3 filler. Due to a reduction in the size of CaCO_3 , dramatic improvements in the mechanical properties after aging were observed. The tensile strength increase with addition of prepared CaCO_3 and it was found that the highest tensile strength (22.82 MPa) in comparison with commercial CaCO_3 (12.49 MPa) when loading prepared CaCO_3 up to 20 wt% in NR. The elongation at break also increased up to 904% when prepared CaCO_3 was added only 5wt%. After thermal aging the rubber compounding at 100^oC for 22 hrs, it is interesting that the mechanical properties of NR filled with smaller particle size of CaCO_3 were improved compared to commercial CaCO_3 . The tensile strength and elongation at break of NR reinforced with 20wt% prepared CaCO_3 were 8.24 MPa and 716 %, respectively while that of NR filled with commercial CaCO_3 were 2.07 MPa and 194%, respectively. The reduction in size of CaCO_3 may helped the uniform dispersion in the rubber matrix and contribute towards the improvement of mechanical properties. From TGA and flammability results, it was also observed that as the size of CaCO_3 reduces the thermal stability increase as compared to pristine NR. This may suggested that it is possible to use a smaller particle size CaCO_3 in rubber industrial in order to improve the mechanical properties of rubber products after thermal aging.

เนื้อหา

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เนื่องจากการขยายตัวทางอุตสาหกรรมยางและความต้องการในการพัฒนาสมบัติผลิตภัณฑ์ยางให้ตรงกับความต้องการของตลาด เช่น เพิ่มค่าความแข็งแรง เพิ่มค่ามอดูลัส มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายทางความร้อนต่ำ ราคาถูก เป็นต้น ความต้องการดังกล่าวทำให้มีการพัฒนาการใช้วัสดุคอมโพสิตเข้ามาแก้ปัญหา โดยในปัจจุบันวัสดุนาโนเข้ามามีบทบาทและเป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิวหน้าสัมผัสต่อหน่วยปริมาตรได้มากกว่า จึงส่งผลให้โพลิเมอร์นาโนคอมโพสิตมีสมบัติเด่นมากขึ้นเทียบกับวัสดุคอมโพสิตแบบเก่า ได้แก่ สมบัติทางกล การทนต่อความร้อน สมบัติการกันขวาง และการทนต่อการติดไฟ เป็นต้น [1-3]

คณะผู้วิจัยต้องการศึกษาการเตรียมวัสดุคอมโพสิตจากยางธรรมชาติโดยใช้ตัวเติมเสริมเพื่อเพิ่มความแข็งแรง (reinforcing agent) คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งสารดังกล่าวจัดเป็นสารอินทรีย์ที่สำคัญและใช้กันอย่างแพร่หลายเป็นสารตัวเติมในสีพลาสติกและในอุตสาหกรรมยาง โดยงานวิจัยนี้จะเป็นการนำเอาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดระดับนาโน เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติในขนาดอนุภาคต่างๆ กัน เพื่อเตรียมเป็นวัสดุยางนาโนคอมโพสิต และศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางความร้อน ทางกล และทางกายภาพ และเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่เติมในยาง

2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อเตรียมวัสดุยางนาโนคอมโพสิตโดยจะศึกษาผลของสารตัวเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีต่อสมบัติทางความร้อนในยางธรรมชาติ

3. ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

เป็นที่ทราบกันว่าการเตรียมผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติคอมโพสิตเป็นสิ่งที่ต้องการในตลาดอุตสาหกรรมมาก และตัวแปรที่สำคัญในการบอกถึงความสามารถของการยึดจับกันระหว่างยางและสารตัวเติมได้แก่ ขนาดอนุภาคของสารตัวเติม โครงสร้างและลักษณะของพื้นที่ผิวสัมผัส (surface activity) โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าขนาดอนุภาคเล็กลง พื้นที่ผิวสัมผัสจะมีมากขึ้น โดยที่ผ่านการใช้เคลย์ (Clay) และเขม่าดำ (carbon black) เป็นที่นิยมอย่างกว้างขวางในการเตรียมเป็นยางคอมโพสิต แต่เนื่องจากขนาดอนุภาคของสารดังกล่าวมีขนาดใหญ่ ส่งผลทำให้ความสามารถในการยึดจับกันไม่ดีและมีค่าของพื้นที่ผิวสัมผัสต่ำและอีกอย่างคือการใช้เขม่าดำนั้นไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีการวิจัยเพื่อเลือกใช้สารตัวเติมเสริมแรงที่เป็น

สารอินทรีย์ชนิดอื่นๆ เช่น ทัลค์, นาโนซิงค์ออกไซด์, นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต, นาโนแคลเซียมซัลเฟต และนาโนอลูมิเนียมออกไซด์ เพื่อแทนเขม่าดำ เป็นต้น และสืบเนื่องมาจากการเติบโตอย่างรวดเร็วทางด้านนาโนคอมโพสิตเพราะว่ามันสามารถเพิ่มสมบัติของวัสดุต่างๆ ได้มากขึ้น สาเหตุเพราะสารระดับนาโนจะมีพื้นที่ผิวต่อปริมาณมากขึ้นนั่นเอง

งานวิจัยที่ผ่านมา Manchado และคณะ [4] ศึกษาทางธรรมชาติคอมปาว์ที่เสริมแรงด้วยออกตะดีซิลลาไมด์ ที่ปรับปรุงโครงสร้างแล้วของเบนโตไนต์ (Octadecylamine-modified bentonite) โดยใช้กระบวนการวัลคาไนเซชัน การวิเคราะห์ด้วยมอนซานโดพบว่าออร์กาโนเคลย์เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เพิ่มมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นค่า torque ก็เพิ่มสูงขึ้นด้วย แสดงให้เห็นว่าอีลาสโตเมอร์นั้นมีการเชื่อมโยงพันธะเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง และค่า T_g ของยางก็เพิ่มสูงขึ้นเมื่อใช้ออร์กาโนเคลย์เนื่องมาจากความละเอียด

Mishra S. และคณะ [5] ศึกษาการสังเคราะห์นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วย X-ray diffraction และใช้ DSC ในการบ่งชี้ถึงปริมาณของ enthalpy ในงานวิจัยนี้จะนำนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมาผสมลงในพลาสติกประเภทโพลีโพรพิลีนโดยเติมลงไป 2 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและขนาดของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่แตกต่างกันไป ตั้งแต่ 21-39 นาโนเมตร พบว่า enthalpy และระดับความเป็นผลึก รวมถึงอุณหภูมิของการหลอมเหลวลดลงเมื่อขนาดของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตลดลงจาก 39 เป็น 21 นาโนเมตร ส่งผลทำให้สมบัติเชิงกล ด้านการทนต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้น

และต่อมา Mishra S. และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างการใช้ถั่วลอยและนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่เติมลงไปในยางบิวทิล ในปริมาณ 0, 4, 8 และ 12 เปอร์เซ็นต์ และขึ้นรูปเป็นแผ่นยาง โดยนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตได้สังเคราะห์ขึ้น จากการวิจัยพบว่าการใช้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถทำให้ค่าการทนต่อแรงดึงมีค่ามากขึ้นกว่า 50 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับถั่วลอย รวมไปถึงค่าความแข็งและค่าความเหนียวด้วย โดยสามารถเพิ่มค่าของการติดไฟได้ 75 เปอร์เซ็นต์และค่าการทนต่อการฉีกขาดเพิ่มเป็น 100 เปอร์เซ็นต์เมื่อใช้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต

แม้ว่างานวิจัยที่ผ่านมาหลายวิธีการในการเตรียมนาโนคอมโพสิตจากยาง แต่ในงานวิจัยเป็นงานวิจัยเริ่มพัฒนาการใช้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต มาเป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติ โดยจะศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติทางความร้อน ทางกล และทางกายภาพ และเปรียบเทียบกับกรณีเติมแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่ใช้ในยาง

4. วิธีการ

4.1 สารเคมี

- 4.1.1 ยางแท่งไทย (Standard Thai Rubber, STR20)
- 4.1.2 แคลเซียมคาร์บอเนตการค้า (com- CaCO_3)
- 4.1.3 นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (nano- CaCO_3)
- 4.1.4 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)
- 4.1.5 กรดสเตียริก (Steric acid)
- 4.1.6 Dibenzothiazole disulphide (MBTS)
- 4.1.7 Diphenyl guanidine (DPG)
- 4.1.8 กำมะถัน (Sulfur)

4.2 การดำเนินงาน

4.2.1 การสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต [5,6]

1. นำ CaCl_2 110 กรัมละลายน้ำ 100 มล. และ PEG 248 กรัมละลายน้ำ 100 มล. นำสารทั้งสองมาผสมกันในอัตราส่วน 1:4 และให้ความร้อนอ่อนๆ และทำการย่อย (digestion) 12 ชม.
2. หลังจากนั้นก็เตรียมสารละลายของ K_2CO_3 ในน้ำและค่อยเติมลงไป ในสารละลายข้อ 1 และทำการย่อยต่ออีก 12 ชม.
3. ทำการกรองตะกอน ล้างด้วยน้ำ และทำให้แห้งด้วยตู้อบ

การทดสอบ

หลังจากการสังเคราะห์นำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้ไปทดสอบด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JSM 5410LV (JEOL, Japan) และวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยพบว่าอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้ ในรายงานนี้จะใช้คำว่า prepared CaCO_3 อยู่ที่ประมาณ 1.4 ไมครอน หรือ 1400 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 20 ไมครอน หรือ 20,000 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคต่างกันประมาณ 15 เท่า

4.2.2 การเตรียมยางคอมพอสิต

ตารางที่ 2 อัตราส่วนของยางธรรมชาติคอมปาวด์

ส่วนประกอบ	ปริมาณการใช้ (phr)
STR 20	100
Steric acid	3
ZnO	3
MBTS	0.5
DPG	0.5
Sulfur	2.0
Prepared-CaCO ₃	ในอัตราส่วน 5, 10, 15, 20, 30
Commercial grade CaCO ₃	ในอัตราส่วน 5, 10, 15, 20, 30

ขั้นตอนการเตรียมยางคอมปาวด์ ทำการบดผสมยางให้เข้ากับสารเคมีด้วย เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง

1. ตั้งอุณหภูมิเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งที่ 70 องศาเซลเซียส [7-8]



2. นำยางที่ชั่งไว้ บดเป็นเวลา 5 นาที



3. ใส่ ZnO ลงไป บดผสม ใช้เวลาประมาณ 3 นาที



4. ใส่ Stearic acid ลงไป บดผสม ใช้เวลาประมาณ 3 นาที



5. ใส่ MBTS ลงไป บดผสม ใช้เวลาประมาณ 3 นาที



6. ใส่ DPG ลงไป บดผสม ใช้เวลาประมาณ 3 นาที



7. ใส่ Sulfur บดผสม ใช้เวลาประมาณ 3 นาที



8. ใส่ Nano CaCO_3 และ CaCO_3 ที่มีขายตามท้องตลาดในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน

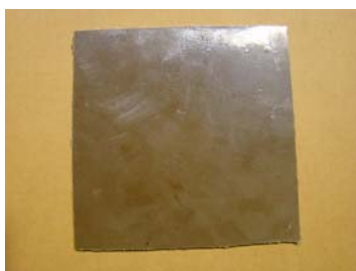


จากนั้นนำยางคอมปาวด์ที่ได้มาอัดด้วยเครื่อง Compression Molding

1. ตั้งอุณหภูมิเครื่องที่ 160 องศาเซลเซียส ที่เวลา 20 นาทีภายใต้แรงดันคงที่
2. อัดยางด้วยแม่พิมพ์ขนาด $15 \times 15 \times 0.3$ cm
3. ทำการหล่อเย็นเป็นเวลา 4 นาที ถอดออกจากแม่พิมพ์



นำยางที่วัลคาร์ไนแล้วเตรียมเป็นชิ้นงานทดสอบ



4.2.3 การวิเคราะห์ผล

4.2.3.1 ทดสอบค่า specific gravity

4.2.3.2 ทดสอบค่า swelling index ในสารละลายโทลูอีน

4.2.3.3 ทดสอบค่า flame retardancy

4.2.3.4 ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis

(TGA)

4.2.3.5 ทดสอบสมบัติทางกล ได้แก่ tensile strength, elongation at break และ modulus ด้วยเครื่อง Universal testing machine

4.2.3.6 ทดสอบสมบัติการบ่มเร่ง (aging)

4.2.3.7 ทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope

(SEM)

4.2.3.8 วิเคราะห์ผลและคำนวณต้นทุนในการผลิตจากวัสดุที่เตรียมได้เทียบระหว่างสมบัติและราคาเมื่อใช้แคลเซียมปกติ

4.3 การทดสอบ [11]

4.3.1 วิธีการหาค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity)

การหาค่าความหนาแน่นทำได้โดยวิธีการชั่งน้ำ ชั่งอากาศ (Mettler Toledo, USA) ใช้มาตรฐานอ้างอิง ASTM D 792 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างมวลและปริมาตร พอลิเมอร์ที่ทราบความหนาแน่น และทำการชั่งน้ำหนักในอากาศและจุ่มในของเหลว คือ น้ำหรือในไอโซโพรพานอล (Isopropanol) จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์ ไปแทนที่น้ำหนักของของเหลว โดยที่ไอโซโพรพานอลมีความหนาแน่น 0.8 g/cm^3



รูปที่ 3 เครื่องทดสอบหาค่าความถ่วงจำเพาะ

วิธีการทดสอบ

1. ทำการเตรียมตัวอย่างและสารตัวกลาง
2. ทำการติดตั้งอุปกรณ์โดยติดตั้ง wave basket ในบีกเกอร์ซึ่งมีของเหลวบรรจุอยู่เหนือบีกเกอร์จะเป็น gem holder
3. ติดตั้ง gem holder และกด tare เครื่องชั่งให้เป็นศูนย์

4. คีบตัวอย่างมาวางบน gem holder ทำการอ่านค่าจากเครื่องชั่งในหน่วยกรัม บันทึกผลการชั่งน้ำหนักนี้เป็นน้ำหนักของของแข็งเมื่อชั่งในอากาศ
5. เมื่ออ่านค่าแล้วคีบตัวอย่างออกมาวางบนภาชนะที่เตรียมไว้
6. คีบตัวอย่างจากขั้นตอนที่ 5 ที่อยู่ในภาชนะที่เตรียมไว้ในขั้นตอนที่ 6 ไปวาง wave basket ซึ่งอยู่ใน ไอโซโพนพานอลทำการอ่านค่าจากเครื่องชั่งในหน่วยกรัมบันทึกผลการชั่งน้ำหนัก
7. ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง และนำค่าที่ได้มาคำนวณหาความถ่วงจำเพาะดังนี้

$$\text{Specific gravity} = \frac{a}{(a + w) - b} \cdot \text{density of liquid}$$

โดยที่ a คือน้ำหนักของตัวอย่างในอากาศ

b คือน้ำหนักของตัวอย่าง (พร้อมตัว sinker)และลวดจุ่มในของเหลว

w คือน้ำหนักของตัวsinker และลวดจุ่มในของเหลว

4.3.2 วิธีการหาค่า swelling index

ค่าการดัชนีการบวมตัว เป็นการวัดค่า crosslink density ทางอ้อม ซึ่งเป็นค่าที่มีความสัมพันธ์กับสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์ โดยจะทำการทดสอบโดยตัดชิ้นตัวอย่างและนำไปแช่ในตัวทำละลายโทลูอีนเป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ทำการทดลอง 5 ครั้งและนำมาหาค่าเฉลี่ย และสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Swelling index} = \frac{X - Y}{Y}$$

โดยที่ X คือน้ำหนักของตัวอย่างหลังจากแช่ในโทลูอีน

Y คือน้ำหนักของตัวอย่างก่อนแช่

4.3.3 วิธีการทดสอบ flame retardancy

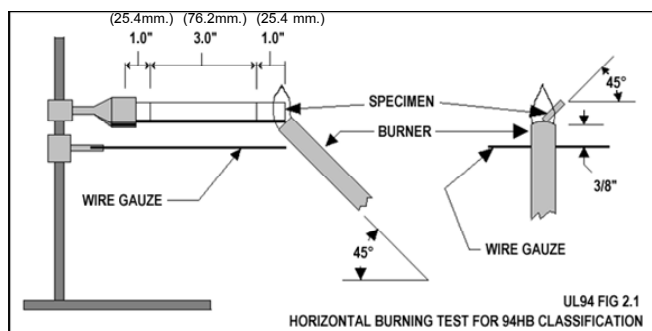
การทดสอบการหน่วงไฟ (flame retardance) สามารถทำได้โดยใช้เครื่องทดสอบเปลวไฟ (Flammability Tester, CEAST, Italy) ตามมาตรฐาน ASTM D 4804 ตัวอย่างขนาด 127x12x3 มม. และขีดเส้นจากปลายชิ้นงานทั้งสองด้านเข้ามา 25.4 มม.หนีบชิ้นงานตัวอย่างแนวนอนขนานและสูงจากพื้นประมาณ 85 มม. วางตำแหน่งเปลวไฟให้เอียงมุม 45° เผาตัวอย่างชิ้นงานด้วยเปลวไฟจนจากด้านปลายจนกระทั่งเปลวไฟลุกลุ่ไปยังขีดที่ 25.4 มม. เอาเปลวไฟออก จับเวลาการลุกไหม้และคำนวณหาอัตราการเผาไหม้ โดยทุกตัวอย่างจะทำซ้ำ 5 ครั้งและนำมาหาค่าเฉลี่ย

ความสามารถในการติดไฟจะวัดออกมาในรูปของอัตราการเผาไหม้ โดย

$$\text{อัตราการเผาไหม้ (V)} = L / t$$

โดยที่ L คือระยะของการเผาไหม้ (นิ้ว) วัดจากระยะที่ 1 นิ้ว และ 4 นิ้ว ที่ขีดไว้.

t คือเวลาที่ติดไฟจากระยะที่ 1 นิ้ว (นาทิจ)



รูปที่ 4 การทดสอบ Horizontal Burning Test for UL 94HB

4.3.4 วิธีการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

การทดสอบสมบัติการทนต่อความร้อน ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (PerkinElmer Model Pyris 1, USA) ใช้ตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 1.0-3.0 mg ในสภาวะที่มีก๊าซไนโตรเจน 20 m³/min โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 20o/min จากอุณหภูมิ 50°C ถึง 850°C เพื่อวัดน้ำหนักที่สูญเสียไปของชิ้นงานตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และนำข้อมูลมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่าง ปริมาณตัวอย่าง ปริมาณสารระเหย และสารที่หลงเหลือ

4.3.5 วิธีการทดสอบสมบัติทางกล

ตัดชิ้นงานทดสอบเป็นรูป dumbbell เพื่อทดสอบความทนต่อแรงดึงตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D 412 โดยให้แรงขนาด 2.5 kN ใช้ความเร็วในการดึง 500 mm/min จนชิ้นงานทดสอบขาด ทดสอบชิ้นงานจำนวน 5 ชิ้นและนำมาหาค่าเฉลี่ย จะได้ค่า tensile strength, elongation at break และ tensile stress ดังสมการ

$$\text{Tensile strength} = \frac{\text{force at break (N)}}{\text{Original area (mm}^2\text{)}}$$

$$\text{Elongation} = \frac{(\text{length at break} - \text{original length})}{\text{Original length}} \times 100$$

4.3.6 วิธีทดสอบสมบัติการบ่มเร่ง (Thermal Aging)

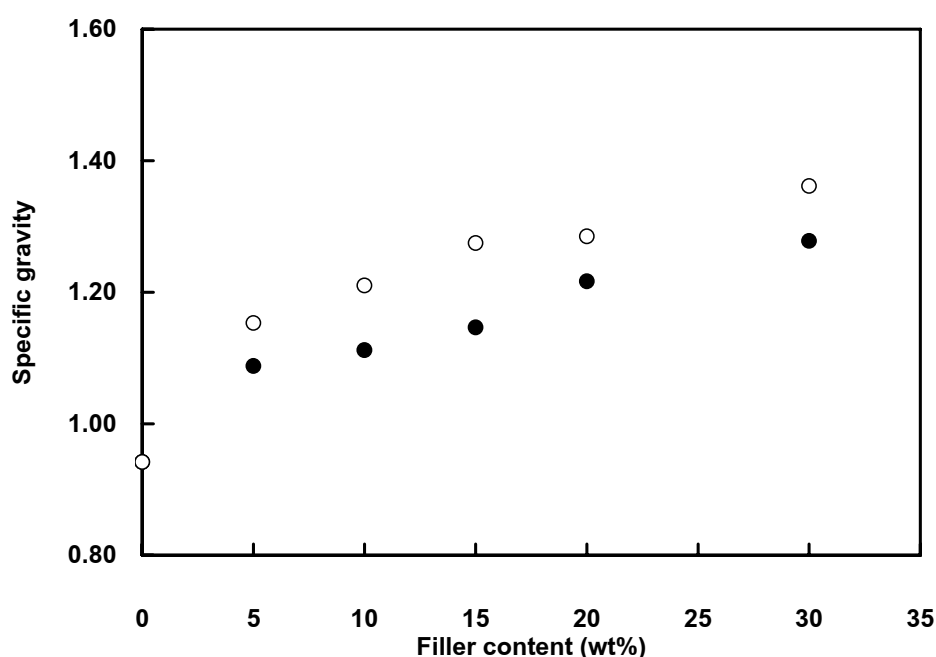
ใช้วิธีการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 573-99 ด้วยตู้อบ (Binder Model FD115 Oven) นำชิ้นงานทดสอบที่เป็นรูป dumbbell เพื่อทดสอบการทนต่อแรงดึงทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบสมบัติก่อนและหลังอบด้วยความร้อน โดยนำชิ้นงานแขวนกับตะแกรง จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นในโถดูดความชื้น นาน 24 ชม. แล้วนำไปทดสอบสมบัติการทนต่อแรงดึง

4.3.7 การทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาทำได้โดยใช้ตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบการทนทานต่อแรงดึงและขาดออกจากกัน โดยนำตัวอย่างไปเคลือบด้วยทองคำก่อนการทดสอบ และทดสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM รุ่น JSM 5410LV (JEOL, Japan) โดยใช้ความเข้ม 20kV กำลังขยาย 500, 1000 และ 2000 เท่า

5. ผลการวิจัย

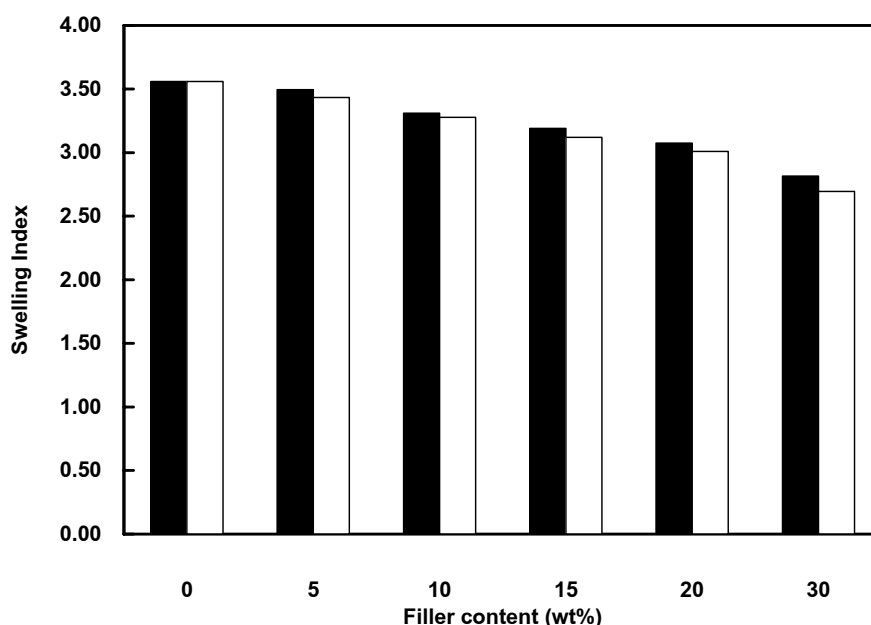
5.1 ผลทดสอบค่า specific gravity



รูปที่ 5 แสดงค่าความถ่วงจำเพาะของยางธรรมชาติคอมเปาวด์เติมด้วยสารตัวเติมปริมาณต่างๆ กัน คือ prepared CaCO_3 (○) และ commercial CaCO_3 (●)

รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความถ่วงจำเพาะและปริมาณสารตัวเติมที่ใส่ลงในยางธรรมชาติคอมปาวด์ พบว่าค่าความถ่วงจำเพาะของสารตัวเติม 2 ชนิด คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้านั้นให้ค่าความถ่วงจำเพาะที่แตกต่างกัน ค่าความถ่วงจำเพาะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ใส่สารตัวเติม โดยยางที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นนั้นจะมีค่าความถ่วงจำเพาะสูงกว่า คือ ที่ปริมาณสารตัวเติม 20 wt% ค่าความถ่วงจำเพาะมีค่า 1.28 และ 1.21 สำหรับการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นและแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าตามลำดับ เทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ใส่สารตัวเติมมีค่าความถ่วงจำเพาะที่ 0.94 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า ส่งผลให้มีการกระจายดีและสม่ำเสมอกว่าในยางธรรมชาติซึ่งสามารถรักษาสภาพสายโซ่อย่างที่มีผลกับจุดเชื่อมโยงได้สม่ำเสมอ ทำให้ free volume ในสายโซ่อย่างลดลง [5-6]

5.2 ผลทดสอบค่า swelling index ในสารละลายโทลูอีน

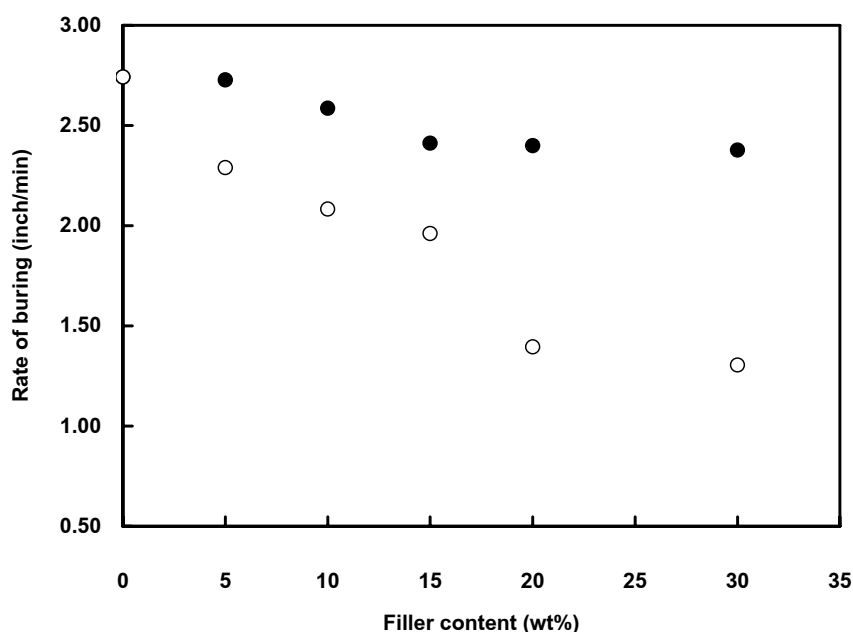


รูปที่ 6 แสดงค่าความดัชนีการบวมตัวของยางธรรมชาติคอมปาวด์เติมด้วยสารตัวเติมปริมาณต่างๆ กัน (□) คือ Prepared CaCO₃ และ (■) คือ commercial CaCO₃

ผลของการนำยางคอมปาวด์ไปจุ่มในสารละลายโทลูอีน ค่าดัชนีสามารถแสดงในรูปที่ 6 พบว่าค่าดัชนีการบวมตัวของยางที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นนั้นมีค่าน้อยกว่า (3.01) การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า (3.07) ที่ปริมาณสารตัวเติม 20 wt% โดยที่ปริมาณสารตัวเติมเท่าๆ กันพบว่าดัชนีการบวมตัวของยางด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาด

เล็กกว่าจะน้อยกว่าเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากการเชื่อมโยงพันธะได้ดีกว่าทำให้สายโซ่อยู่ติดกันได้มากขึ้นนั่นเองเมื่อเราใส่สารตัวเติมที่มีอนุภาคเล็กกว่า

5.3 ผลทดสอบค่า flammability



รูปที่ 7 แสดงค่าอัตราการเผาไหม้ของยางธรรมชาติคอมเปาวด์เติมด้วยสารตัวเติมปริมาณต่างๆ กัน (○) คือ Prepared CaCO₃ และ (●) คือ commercial CaCO₃

การทดสอบสมบัติการต้านทานการติดไฟใช้ตามมาตรฐาน UL 94 HB โดยตามมาตรฐานชิ้นงานขนาด 3 มม.จะต้องมีอัตราการเผาไหม้ไม่เกิน 3 นิ้ว/นาทึ โดยชิ้นงานที่มีอัตราการเผาไหม้ต่ำๆ จะมีความสามารถในการต้านทานการติดไฟสูง ในการทดลองนี้พบว่าเวลาในการเผาไหม้ของชิ้นงานลดลงเมื่อเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ และจากผลการทดลองเราสามารถนำมาคำนวณเป็นอัตราการเผาไหม้ดังแสดงในรูปที่ 7 จากรูปเมื่อเทียบระหว่างอัตราการเผาไหม้ชิ้นงานระหว่างการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นนั้นมีค่าน้อยกว่าการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า เช่นในกรณีที่เติมสารลงไปปริมาณที่เท่ากัน 20 wt% อัตราการเผาไหม้ของ NR/prepared CaCO₃ อยู่ที่ 1.40 นิ้ว/นาทึ ขณะที่ NR/com. CaCO₃ อยู่ที่ 2.40 นิ้ว/นาทึ จากผลการทดลองนี้เห็นได้ชัดว่าการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถยับยั้งการเผาไหม้ได้ประมาณ 2 เท่าโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อขนาดอนุภาคเล็กลง เนื่องจากเมื่ออนุภาคสารตัวเติมเล็กลงทำให้การกระจายตัวดีขึ้น ส่งผลให้มีการดูดซับพลังงานความร้อนได้มากกว่านั่นเอง

5.4 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

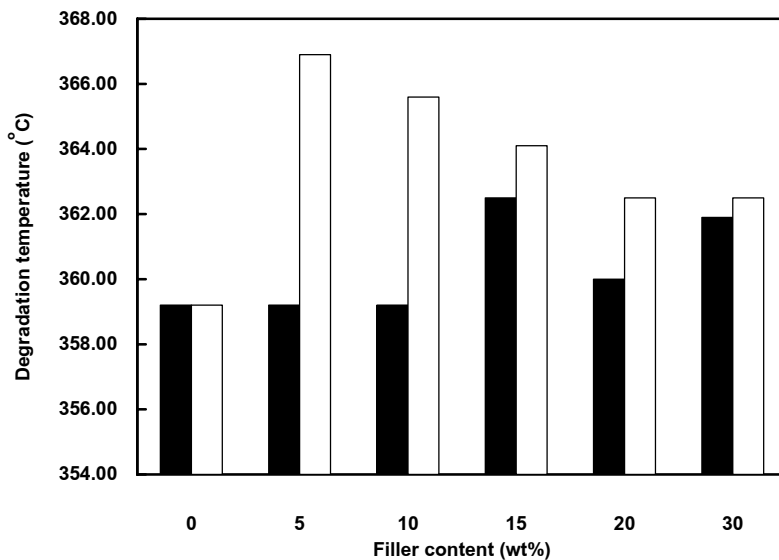
ตารางที่ 3 แสดงส่วนประกอบ (% โดยน้ำหนัก) ของยางธรรมชาติผสมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กลงเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

Sample Name	Rubber Content (wt%)	Volatile content* (wt%)	Other content **(wt%)
NR/CaCO ₃ 0%	89.89	5.50	4.61
NR/CaCO ₃ 5%	87.21	5.36	7.43
NR/CaCO ₃ 10%	82.66	5.53	11.81
NR/CaCO ₃ 15%	79.07	6.12	14.81
NR/CaCO ₃ 20%	77.67	5.40	16.93
NR/CaCO ₃ 30%	71.78	5.28	22.94
NR/prepared CaCO ₃ 5%	88.85	3.32	7.83
NR/prepared CaCO ₃ 10%	85.10	3.71	11.19
NR/prepared CaCO ₃ 15%	81.19	3.11	15.70
NR/prepared CaCO ₃ 20%	77.21	4.91	18.60
NR/prepared CaCO ₃ 30%	72.25	4.71	23.04

หมายเหตุ

*Volatile content ได้แก่ สารเร่งปฏิกิริยา, กำมะถัน, สารป้องกันการเสื่อม สารเสริมการเร่งปฏิกิริยา (fatty acid) และน้ำมัน

**Other content ได้แก่ สารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และซิงออกไซด์



รูปที่ 8 แสดงค่าอุณหภูมิของการสลายตัวทางความร้อนของยางธรรมชาติคอมเปาต์เติมด้วยสารตัวเติมปริมาณต่างๆ กัน คือ prepared CaCO₃ (□) และ commercial CaCO₃ (■)

เราสามารถยืนยันผลจากการทนต่อความร้อนได้ด้วยการนำตัวอย่างไปทดสอบสมบัติทางความร้อนและการสลายตัวด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis การทดสอบเราสามารถหาปริมาณของเนื้อยาง สารระเหยและสารอื่นๆ ในยางธรรมชาติคอมเปาต์ได้และแสดงดังตารางที่ 3 จากตารางพบว่าอัตราส่วนในองค์ประกอบของระหว่างในแต่ละสูตรมีค่าใกล้เคียงกันทั้งการใช้สารตัวเติมทั้งสองชนิด แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าปริมาณของสารระเหยที่พบในยางสูตรที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคเล็กกลั่นนั้นจะมีปริมาณสารระเหยต่ำกว่าการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าในทุกๆ อัตราส่วนนั้นหมายความว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคสารตัวเติมได้ดีกว่าส่งผลให้เกิดความทนทานต่อความร้อนดังผลที่ได้จากการค่า flammability

โดยเราสามารถยืนยันผลได้จากการวิเคราะห์ผลจากอุณหภูมิการสลายตัวของยางในแต่ละสูตรโดยใช้เครื่อง TGA ซึ่งผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 8 จากรูปพบว่าการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกลั่นจะทำให้อุณหภูมิการสลายตัวสูงขึ้น โดยค่าสูงสุดคือ 366.9 °C เมื่อเติมด้วย prepared CaCO₃ เพียง 5wt% เทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ใส่สารตัวเติม (359.2 °C) [9] เพิ่มขึ้นประมาณ 8 °C การเติมสารเติมแต่งลงไปปริมาณที่มากขึ้นอาจมีบางส่วนเกิดการจับตัวกันทำให้การกระจายตัวน้อยลง จึงทำให้อุณหภูมิในการทนต่อความร้อนลดลงเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามการที่อนุภาคของสารตัวเติมเล็กกลั่นก็ยังส่งผลต่อการทนต่อการสลายตัวทางความร้อนให้สูงขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวของสารตัวเติมและส่งผลไปช่วยให้การเกิดการดูดซับพลังงานได้เพิ่มขึ้น ในกรณีที่เติมด้วย com. CaCO₃ นั้นการสลายตัวของอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไม่เป็นแนวโน้มเดียวกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ การกระจายตัวในเนื้อยางไม่สม่ำเสมอ ทำให้ผลการทดสอบการสลายตัวด้วยอุณหภูมิในยางนั้นมีการเปลี่ยนแปลงขึ้นและลง

5.5 ผลทดสอบสมบัติทางกล ได้แก่ *tensile strength* และ *elongation at break* ด้วยเครื่อง *Universal testing machine*

ตารางที่ 4 แสดงค่า *tensile strength* และ *elongation at break* ของยางธรรมชาติผสมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กลงเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

Sample Name	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
NR/CaCO ₃ 0%	8.08	640
NR/CaCO ₃ 5%	8.66	708
NR/CaCO ₃ 10%	6.90	655
NR/CaCO ₃ 15%	7.88	725
NR/CaCO ₃ 20%	12.50	793
NR/CaCO ₃ 30%	12.87	733
NR/prepared CaCO ₃ 5%	12.22	904
NR/ prepared CaCO ₃ 10%	10.02	783
NR/ prepared CaCO ₃ 15%	20.21	806
NR/ prepared CaCO ₃ 20%	22.82	841
NR/ prepared CaCO ₃ 30%	21.42	826

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการทนต่อแรงดึงและการยืดตัวกับปริมาณสารตัวเติมแสดงดังตารางที่ 4 จากตารางพบว่าค่าการทนต่อแรงดึงของยางเมื่อเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นซึ่งมีอนุภาคเล็กกว่าทางการค้านั้นให้ผลที่เพิ่มสูงขึ้น ค่าสูงสุดคือใช้ปริมาณสารตัวเติมที่ 20 wt% มีค่าเท่ากับ 22.82 MPa เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้ามีค่า 12.49 MPa และเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่มีการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตมีค่า 8.08 MPa [7, 10] ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากอนุภาคของสารตัวเติมที่ลดลงทำให้การกระจายตัวดีขึ้นและส่งผลให้เกิด *intercalation phenomenon* [11] แต่เมื่อปริมาณสารตัวเติมมากเกินไปจะทำให้เกิดการกระจุกตัวและจับตัวกัน (*agglomeration*) หรือเรียกว่า *filler-filler phenomenon* [11] เราสามารถยืนยันผลได้โดยใช้การส่องกล้อง SEM ดังแสดงในตารางที่ 6 และ 7

และจากตารางที่ 4 จะพบว่าค่าการยืดตัวของยางหลังจากเติมด้วยสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นซึ่งมีอนุภาคเล็กนั้นมีการยืดตัวได้สูงกว่าแบบเติมในทุกๆ อัตราส่วนโดยการยืดตัวสูงสุดคือ 904% เมื่อใช้ปริมาณสารตัวเติมที่ 5 wt% เท่านั้น และมีค่าสูงกว่าการยืดตัวของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ใส่สารตัวเติมอย่างมาก (640 %)

5.6 ผลทดสอบสมบัติการบ่มเร่ง (Thermal Aging)

ตารางที่ 5 แสดงค่า tensile strength และ elongation at break หลังบ่มเร่ง ของยางธรรมชาติ ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กลงเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

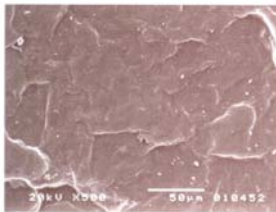
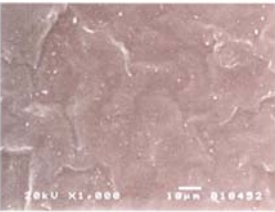
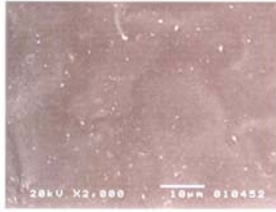
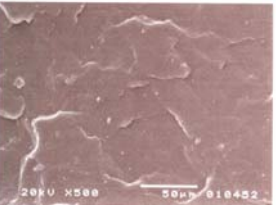
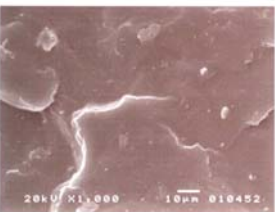
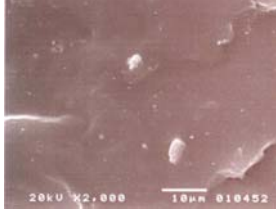
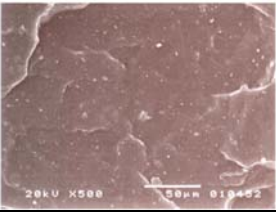
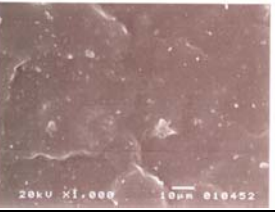
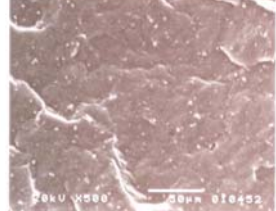
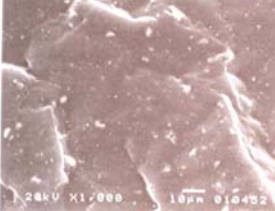
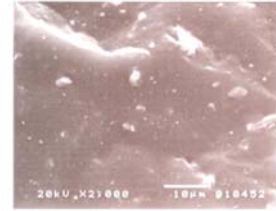
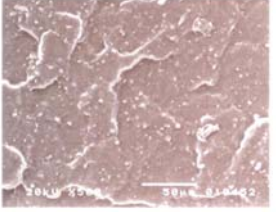
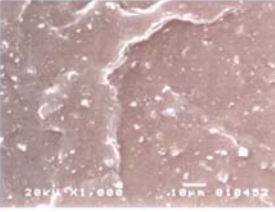
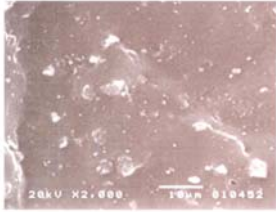
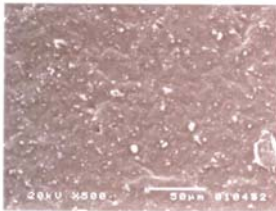
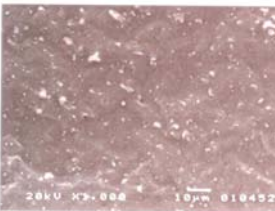
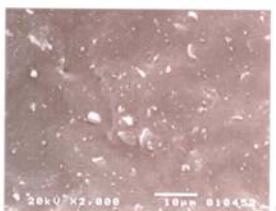
Sample Name	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
NR/CaCO ₃ 0%	3.42	248
NR/CaCO ₃ 5%	2.58	225
NR/CaCO ₃ 10%	2.23	196
NR/CaCO ₃ 15%	1.85	162
NR/CaCO ₃ 20%	2.07	194
NR/CaCO ₃ 30%	1.57	147
NR/prepared CaCO ₃ 5%	5.08	725
NR/ prepared CaCO ₃ 10%	6.11	638
NR/ prepared CaCO ₃ 15%	7.24	666
NR/ prepared CaCO ₃ 20%	8.24	716
NR/ prepared CaCO ₃ 30%	10.04	821

นอกจากนี้เรานำชิ้นงานไปบ่มเร่งสภาวะที่อุณหภูมิสูง 100°C, 22 ชม.และนำมาทดสอบค่าการทนต่อแรงดึงและการยืดตัว ดังแสดงในตารางที่ 5 จากตารางพบว่าค่าการทนต่อแรงดึงของยางลดลงเมื่อเรานำยางไปบ่มเร่งสภาวะ ขณะเดียวกันค่าความแข็งแรงของยางที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นซึ่งมีอนุภาคเล็กกว่า ก็มีค่าการทนต่อแรงดึงลดลงแต่ถ้าเปรียบเทียบระหว่างสารตัวเติม 2 ชนิด พบว่าการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นนั้นยังคงให้ค่าสูงกว่าทางการค้าในทุกๆ อัตราส่วน ค่าสูงสุดคือใช้ปริมาณสารตัวเติมที่ 30 wt% มีค่าเท่ากับ 10.04 MPa เทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้ามีค่า 1.56 MPa ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากอนุภาคของสารตัวเติมที่ลดลงทำให้การกระจายตัวดีขึ้น

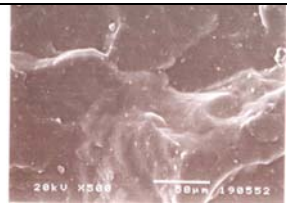
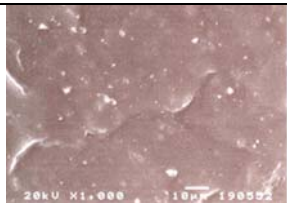
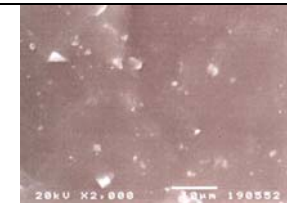
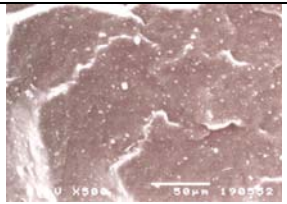
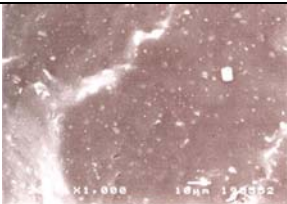
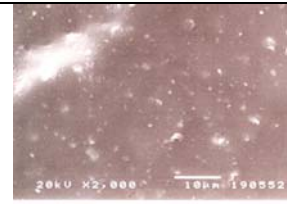
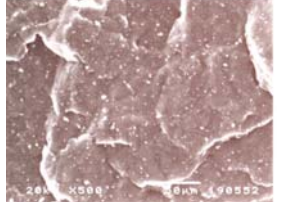
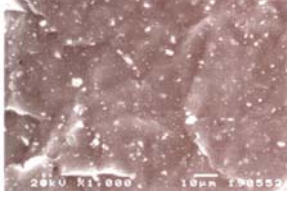
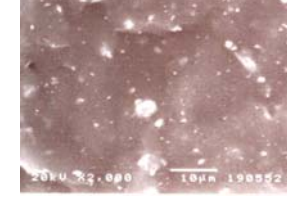
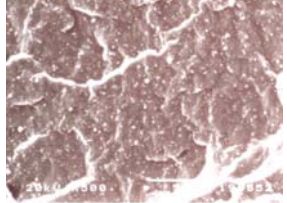
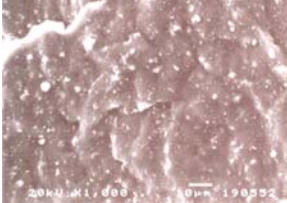
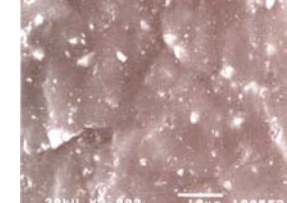
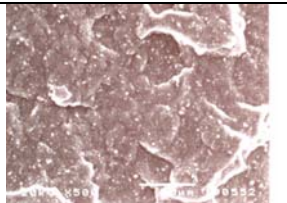
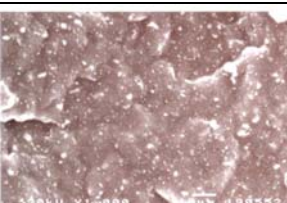
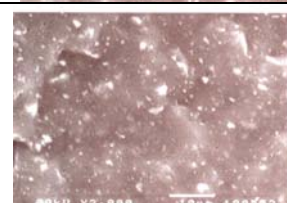
ในกรณีค่าการยืดตัวนั้น มีความน่าสนใจอย่างมากคือ พบว่าค่าการยืดตัวของยางหลังจากเติมด้วยสารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นซึ่งมีอนุภาคเล็กนั้นมีการยืดตัวได้สูงใกล้เคียงกับค่าการยืดตัวก่อนบ่มเร่งสภาวะ โดยการยืดตัวสูงสุดคือ 821% เมื่อใช้ปริมาณสารตัวเติมที่ 30wt% ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากผลของอนุภาคสารตัวเติมที่เล็กลงทำให้แรงระหว่างการยึดติดผิวของยางและสารตัวเติมสูงขึ้นนั่นเอง

5.7 ผลทดสอบพื้นฐานวิทยาศาสตร์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

ตารางที่ 6 แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาศาสตร์ของยางธรรมชาติผสมแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่อัตราส่วน 0, 5, 10, 15, 20 และ 30 wt% โดยมีกำลังขยาย 500, 1000 และ 2000 เท่า

กำลังขยาย (เท่า)	500x	1000x	2000x
NR			
NR/CaCO ₃ 5wt%			
NR/CaCO ₃ 10wt%			
NR/CaCO ₃ 15wt%			
NR/CaCO ₃ 20wt%			
NR/CaCO ₃ 30wt%			

ตารางที่ 7 แสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติผสมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กลง ที่อัตราส่วน 0, 5, 10, 15, 20 และ 30 wt% โดยมีกำลังขยาย 500, 1000 และ 2000 เท่า

กำลังขยาย (เท่า)	500x	1000x	2000x
NR/prepared CaCO ₃ 5 wt%			
NR/prepared CaCO ₃ 10 wt%			
NR/prepared CaCO ₃ 15 wt%			
NR/prepared CaCO ₃ 20 wt%			
NR/prepared CaCO ₃ 30 wt%			

ตารางที่ 6 และ 7 แสดงผลการทดสอบทางสัณฐานวิทยาของยางหลังจากเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าซึ่งขนาดอนุภาคแตกต่างกัน 15 เท่านั้น โดยใช้กำลังขยาย 500, 1000 และ 2000 เท่าตามลำดับ จากรูปในตารางทั้งสองพบว่ายางที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้นนั้นมีการกระจายตัวในยางได้ดีกว่าและผิวยางนั้นมีความสม่ำเสมอมากกว่า ส่งผลทำให้สมบัติต่างๆ เพิ่มขึ้นดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

6. วิจารณ์ผล

6.1 การสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต

ผลการสังเคราะห์นำแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้สามารถทดสอบด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope รุ่น JSM 5410LV (JEOL, Japan) และใช้การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยพบว่าอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้สามารถแสดงดังตารางที่ ในรายงานนี้จะใช้คำว่า prepared CaCO_3 อยู่ที่ประมาณ 1.4 ไมครอน หรือ 1400 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 20 ไมครอน หรือ 20,000 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคต่างกันประมาณ 15 เท่า

ตารางที่ 8 ขนาดของแคลเซียมคาร์บอเนต

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาค
แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมขึ้น (prepared CaCO_3)	1.4 micron
แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า (commercial CaCO_3)	20 micron

6.2 ผลวิเคราะห์ผลและคำนวณต้นทุนในการผลิตจากวัสดุที่เตรียมได้เทียบระหว่างสมบัติและราคาเมื่อใช้แคลเซียมปกติ

ตารางที่ 9 แสดงการเปรียบเทียบราคาคำนวณต้นทุนการผลิตและสมบัติของยางคอมปาวด์ที่ได้

ผลิตภัณฑ์	สมบัติที่เพิ่มขึ้น	ต้นทุนการผลิต	ปริมาณการใช้
การใช้ Com. CaCO_3	เป็นสารเพิ่มเนื้อ	ราคาประมาณ 3.5 บาทต่อกิโล	5-30 phr (คิดที่ 20 phr คำนวณ)
การใช้ Prepared CaCO_3	-สมบัติการทนต่อการสลายตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้น 8 °C -สมบัติทางกลคือ ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงและการยืดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเติม prepared CaCO_3 20wt% เป็น 22.82 MPa และ 841% ตามลำดับจากเดิมที่เติมด้วย com. CaCO_3 คือ 12.49 MPa และ 793% - หลังการบ่มแรง (thermal aging) เมื่อเติม prepared CaCO_3 20wt% ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงและการยืดตัวเพิ่มขึ้นเป็น 8.24 MPa และ 716% เทียบกับการใช้ com. CaCO_3 คือ 2.07 MPa และ 194 % ตามลำดับ - สมบัติต้านทานการติดไฟเพิ่มขึ้น (Insulator) คืออัตรา การเผาไหม้ช้าลงประมาณ 2 เท่าเมื่อเติมด้วย prepared CaCO_3 20 wt%	ราคาประมาณ 20 บาทต่อกิโล	5-30 phr (คิดที่ 20 phr คำนวณ)

ทำการคำนวณต้นทุนการผลิตโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ CaCO_3 ทางการค้า และ CaCO_3 ที่เตรียมขึ้น โดยกำหนดให้มีการเติมลงไปเป็นปริมาณที่เท่ากันคือ 20 phr ถ้าในการเตรียมยาง 1 แผ่นใช้ยางประมาณ 800 กรัม ดังนั้นจะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเท่ากับ 160 กรัม

$$\begin{aligned}\text{การคำนวณต้นทุนการผลิต Com. CaCO}_3 &= (3.5 \text{ B/1000 g}) \times 160 \text{ g} \\ &= 0.56 \text{ บาท}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{การคำนวณต้นทุนการผลิต Prepared CaCO}_3 &= (20 \text{ B/1000 g}) \times 160 \text{ g} \\ &= 3.2 \text{ บาท}\end{aligned}$$

จากการคำนวณพบว่าต้นทุนการผลิตไม่ได้ลดลง แต่สมบัติของชิ้นงานที่ได้ดีกว่า ก็ น่าจะคุ้มทุนก็ได้ ในการที่นำไปผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องมีข้อกำหนดสูงกว่า ซึ่งจะขายได้ในราคาที่สูงกว่า

7. สรุปผล

จากผลที่ได้จากการวิจัยสามารถสรุปได้ว่า เมื่อขนาดอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตลดลง ทำให้ความคงตัวทางความร้อนสูงขึ้นและสมบัติทางกล คือ การทนต่อแรงดึงและการยืดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคเล็กลงเป็นสารตัวเติมในผลิตภัณฑ์ยางในโรงงานอุตสาหกรรม

7.1 เราสามารถเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคระดับไมโคร คือ 1.4 ไมครอน และพบว่าปริมาณการใช้สูงสุดคือ 20 wt% นั้นจะให้ค่าการทนต่อความร้อนและความแข็งแรงทางกลที่ดี

7.2 ยางธรรมชาติที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าจะมีค่าการทนต่อการสลายตัวทางความร้อนได้มากกว่าเดิม 8°C และอัตราการเผาไหม้ลดลงเกือบ 2 เท่า เนื่องมาจากอนุภาคที่เล็กกว่าสามารถป้องกันการกระจายตัวของสารระเหยในผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่า

7.3 การเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าส่งผลทำให้สมบัติทางกล ได้แก่ ค่าการทนต่อแรงดึงและการยืดตัวสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งหลังจากหลังจากการบ่มแรงแล้ว สามารถรักษาสภาพการยืดตัวได้ดีใกล้เคียงกับก่อนการบ่มแรง

7.4 สมบัติทางกายภาพได้แก่ค่าความถ่วงจำเพาะ และดัชนีการบวมตัวนั้นดีขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า

7.5 การกระจายตัวที่ดีกว่าของการเติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กกว่าสามารถยืนยันได้จากผลการทดสอบทางสัณฐานวิทยา

8. ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยเสนอแนะว่าควรวิจัยเพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตในกระบวนการเทคนิคแบบ Deposition technique นั้นจะต้องศึกษาเพิ่มเติมโดยการเปลี่ยนอัตราส่วนของสารตั้งต้นผสม คือ PEG และ CaCl_2 เพื่อให้ได้อนุภาคนาโนเล็กลงถึงระดับนาโน เพื่อดูถึงขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้น ซึ่งจะต้องระมัดระวังอย่างมาก และเพิ่มปริมาณในการสังเคราะห์ในแบบที่ใหญ่มากขึ้น เพื่อการพัฒนาเข้าสู่การใช้ในระดับอุตสาหกรรม รวมถึงการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อทำชุดจำลองที่มีขนาดใหญ่กว่าในห้องปฏิบัติการ และตรวจสอบคุณภาพพบว่า ผลการสังเคราะห์นั้นสามารถนำมาใช้ได้จริงในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งของโรงงานอุตสาหกรรมในการเลือกใช้สารเติมแต่งที่มีปริมาณน้อยลงแต่ยังคงมีสมบัติที่ดี

ควรวิจัยเพิ่มเติมเกี่ยวกับการเติมสารช่วยการกระจาย เช่น น้ำมัน ลงในยางและดูประสิทธิภาพและสมบัติของยางคอมปาวด์ต่อไป ข้อมูลจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อไปอนาคตของผู้ประกอบการและผู้ต้องการเพิ่มสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางด้วยการเติมสารเติมแต่งในปริมาณน้อยลง

9. เอกสารอ้างอิง

- [1] วราภรณ์ ขจรไชยกุล, คู่มือเทคโนโลยียาง, สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร, 2545.
- [2] พงษ์ธร แซ่ฮุย, ยาง ชนิด สมบัติ และการใช้งาน, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, กรุงเทพมหานคร, 2547.
- [3] พงษ์ธร แซ่ฮุย และชาคริต สิริสิงห์, ยาง กระบวนการผลิตและการทดสอบ, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, กรุงเทพมหานคร, 2550.
- [4] Manchado ML, Herrero B and Arroyo M. Polymer International 52: 1070-1077; 2003.
- [5] Mishra S, Sonawane SH, Singh RP. Journal of Applied Polymer Science 43: 107-113; 2005.
- [6] Mishra S, Sonawane SH, Badgujar N, Gurav K and Patil D. Journal of Applied Polymer Science 96: 6-9; 2005.
- [7] สุภิญญา โคตรมา, อิทธิพล แฉ่งชัด และนุชนาฏ ณ ระนอง. การประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติที่คงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมยาง. การประชุมวิชาการยางพาราแห่งชาติ ครั้งที่ 2, โรงแรมรามาร์กเด้นส์, กรุงเทพฯ, 6-7 พฤษภาคม 2553, หน้า 120-127.

- [8] อาชีชัน แกสมาน, พนิดา สุภัทรพงศ์ และณัฐณี โลพัฒนานนท์. อิทธิพลของผงหนังต่อสมบัติของยางธรรมชาติผสมเอทิลีนไวนิลอะซิเตท. การประชุมวิชาการยางพาราแห่งชาติ ครั้งที่ 2, โรงแรมรามารการ์เด็นส์, กรุงเทพฯ, 6-7 พฤษภาคม 2553, หน้า 64-73.
- [9] แออาแซ แวหามะ, สิทธิพร สัมเขียวหวาน, ณัฐณี โลพัฒนานนท์ และไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์. สารต้านทานออกซิเดชันแบบจับกับยางธรรมชาติดัดแปร. การประชุมวิชาการยางพาราแห่งชาติ ครั้งที่ 2, โรงแรมรามารการ์เด็นส์, กรุงเทพฯ, 6-7 พฤษภาคม 2553, หน้า 164-169.
- [10] รัชภูมิ เจริญไทยพานิช, ชาญณรงค์ ตรีสุวรรณวุฒิ และนพิตา หิญาธิระนันท์. ยางผสมระหว่างยางพลาออโรคาร์บอนและยางธรรมชาติกราฟต์สำหรับเครื่องยนต์แกโซฮอล. การประชุมวิชาการยางพาราแห่งชาติ ครั้งที่ 2, โรงแรมรามารการ์เด็นส์, กรุงเทพฯ, 6-7 พฤษภาคม 2553, หน้า 142-151.
- [11] Chang, YW., Yang, Y, Ryu, S, Nah, C. Polymer International 51 : 319-323 ; 2002.