



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

## โครงการ “การใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ”

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช และคณะ

ธันวาคม ๒๕๕๔

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ”

โดย รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช และคณะ

ชุดโครงการวิจัยแห่งชาติ: ยางพารา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ

(ภาษาอังกฤษ) Use of Gypsum as a Filler in Natural Rubber

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ชื่อ-สกุล รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช

หน่วยงาน คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ที่อยู่ ถนนพญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

โทรศัพท์/โทรสาร 022185544/022185561 E-mail address

pranut.p@chula.ac.th

ผู้ร่วมวิจัย

- |                                       |                |
|---------------------------------------|----------------|
| 1. รองศาสตราจารย์เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร | ผู้ร่วมวิจัย   |
| 2. อาจารย์ ดร.อุไรวรรณ สีสาดิธร       | ผู้ร่วมวิจัย   |
| 3. อาจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด        | ผู้ร่วมวิจัย   |
| 4. นายสิทธิพร งามสุรัตน์              | นิสิตร่วมวิจัย |

ระยะเวลาดำเนินการ 18 เดือน

ตั้งแต่วันที่ 1 กันยายน 2552 ถึงวันที่ 28 กุมภาพันธ์ 2554

### ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ทั้งในเชิงการเกษตรและอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดรายได้เข้าประเทศเป็นจำนวนมาก ในการผลิตผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติจำเป็นต้องมีการใช้ตัวเติมเพื่อปรับปรุงสมบัติให้เหมาะกับการใช้งานรวมทั้งลดต้นทุนประกอบการแนวโน้มปริมาณการใช้งานยางธรรมชาติที่เพิ่มมากขึ้น จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาตัวเติมชนิดใหม่ๆ มาใช้กับยางธรรมชาติ และเนื่องจากยิปซัมเป็นแร่ชนิดหนึ่งซึ่งสามารถผลิตได้จำนวนมากในประเทศ งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการนำยิปซัมมาใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มมูลค่าของทรัพยากรธรรมชาติทั้งสองให้มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีแนวคิดในการนำยิปซัมจากแม่แบบพลาสติกที่เสื่อมสภาพและเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเซรามิกมาทดลองใช้อีกด้วย

### วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำยิปซัมมาใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ ทั้งยิปซัมใหม่และยิปซัมที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้ง
2. เพื่อเปรียบเทียบผลของการใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต\*

## ผลการดำเนินงาน

ยางธรรมชาติในลักษณะของยางแท่งถูกนำมาผสมกับสารเคมีที่จำเป็นสำหรับการวัลคาไนซ์รวมทั้งตัวเติมด้วยเครื่องผสมระบบปิดและเครื่องบดสองลูกกลิ้งตามลำดับ นำยางคอมปาวด์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติการคงรูป จากนั้นทำให้คงรูปเป็นชั้นทดสอบด้วยเครื่องอัดแบบนำยางคงรูปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ความแข็ง สมบัติด้านแรงดึง ความต้านแรงฉีกขาด ความหนาแน่นการเชื่อมขวาง สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลพลวัต รวมทั้งศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา การตรวจสอบเบื้องต้นพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ตามมาด้วยยิปซัมการค้ำ และยิปซัมเหลือทิ้งตามลำดับ การใช้ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกอร์และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติส่งผลให้เวลาคงรูปของยางคอมปาวด์ลดลงตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่เข้าไป แต่การใช้ยิปซัมทางการค้ำไม่ส่งผลเท่าใดนัก โดยยางคอมปาวด์ที่ใช้ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกอร์เป็นตัวเติมมีดัชนีอัตราคงรูปสูงกว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตหรือยิปซัมการค้ำเป็นตัวเติม และการใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมคงรูปของยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเหลือทิ้ง ยิปซัมทางการค้ำ และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมมากนัก การใช้ยิปซัมเหลือทิ้งและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติส่งผลให้ความต้านแรงดึงและมอดุลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่เข้าไป โดยยิปซัมการค้ำสามารถเพิ่มความต้านแรงดึงและมอดุลัสได้มากที่สุด รองลงมาคือยิปซัมเหลือทิ้งและแคลเซียมคาร์บอเนตตามลำดับ ในขณะที่การใส่ตัวเติมนี้นำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลง และเมื่อปริมาณของตัวเติมสูงกว่า 40 phr สมบัติด้านแรงดึงจะต่ำลง เนื่องจากตัวเติมเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน การใส่ตัวเติมทำให้ความต้านแรงฉีกขาดสูงขึ้นเมื่อใช้ปริมาณของตัวเติมไม่เกิน 10 phr จากการวิเคราะห์หน้าหักภายใต้ความร้อนพบว่าการใช้ตัวเติมและยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการสลายตัวของชั้นทดสอบยางธรรมชาติ จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต เมื่อมีการใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบแม้ว่าจะไม่มีส่วนช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลเท่าใดนัก แต่สามารถชี้ให้เห็นว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมได้

## สรุปผลการวิจัย

ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกอร์ที่หมดอายุการใช้งานแล้วสามารถนำมาใช้เป็นตัวเติมประเภทไม่เสริมแรงในยางธรรมชาติได้ โดยให้ผลใกล้เคียงกับยิปซัมการค้ำ และแคลเซียมคาร์บอเนตและซึ่งเป็นตัวเติมประเภทไม่เสริมแรงที่ใช้กันทั่วไปในยางธรรมชาติ การใช้ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกอร์และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติส่งผลให้เวลาการคงรูปของยางคอมปาวด์ลดลงตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่เข้าไป แต่การใช้ยิปซัมทางการค้ำไม่ส่งผลเท่าใดนัก และการใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมคงรูปของยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเหลือทิ้ง ยิปซัมทางการค้ำ และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมมากนัก ยิปซัมที่ได้จากแม่แบบปูนพลาสติกอร์ใช้แล้วนี้สามารถนำมาใช้

เป็นตัวเติมไม่เสริมแรงในยางธรรมชาติได้ โดยทำให้ยางคงรูปมีสมบัติดีกว่าหรือใกล้เคียงกับการใช้ยิปซัมทางการค้าและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของตัวเติมเพิ่มขึ้นเกินกว่า 40 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง ความต้านแรงดึงของยางจะลดลง เนื่องจากตัวเติมเกิดการรวมตัวเป็นก้อน ส่วนความต้านแรงฉีกขาดลดลงเมื่อปริมาณของตัวเติมเพิ่มขึ้นเกินกว่า 10 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง สำหรับผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบนั้น แม้ว่าผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตจะชี้ให้เห็นถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมเมื่อมีการใช้สารคู่ควบก็ตาม แต่เนื่องจากยิปซัมนี้มีลักษณะเป็นตัวเติมไม่เสริมแรง ผลของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จึงไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้ใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบ

### ข้อเสนอแนะที่คาดว่าควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

1. ศึกษาการใช้สารคู่ควบ (coupling agent) เพื่อเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้ง รวมทั้งเพิ่มการกระจายตัว เพื่อให้สามารถใช้ตัวเติมในปริมาณมากขึ้นได้
2. ศึกษาการใช้ยิปซัมจากเศษแม่แบบพลาสติกในการเสริมแรงกับยางประเภทอื่นๆ

### ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

1. Ngamsurat S., Boonkerd K., Leela-adisorn U., Potiyaraj P. 'Curing Characteristics of Natural Rubber Filled with Gypsum' *Energy Procedia* 2011, 9: 452-458.
2. Ngamsurat S., Boonkerd K., Potiyaraj P. 'Mechanical Properties of Natural Rubber Filled with Waste Gypsum from Ceramic Industry' *The 12<sup>th</sup> International Symposium on Eco-Materials Processing & Design* 2011, 8 – 11 January 2011, Chiang Mai, Thailand.
3. Ngamsurat S., Boonkerd K., Potiyaraj P. 'Curing Behavior of Natural Rubber Filled with Waste Gypsum' *The 6<sup>th</sup> Mathematics and Physical Science Graduate Congress*, 13 – 15 December 2010, Kuala Lumpur, Malaysia.

\*วัตถุประสงค์ที่ปรับใหม่ให้สอดคล้องกับกิจกรรมที่ได้รับอนุมัติจาก สกว. ให้เปลี่ยนแปลง กล่าวคือ เปลี่ยนจากการเตรียมผิวเป็นการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบ เนื่องจากเป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากโครงการ SPR ของผู้วิจัยที่พบว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีสามารถใช้เป็นสารคู่ควบทำหน้าที่เพิ่มความเข้ากันได้เช่นเดียวกับการเตรียมผิว และเลือกเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว เนื่องจากในการทดลองขั้นต้นได้ทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาเป็นตัวเติมพบว่าสมบัติต่างๆ ดีกว่ายางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมมาก จึงเลือกเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว เนื่องจากการตรวจสอบเบื้องต้นพบว่ายิปซัมทำหน้าที่เป็นตัวเติมไม่เสริมแรงเช่นเดียวกับแคลเซียมคาร์บอเนต

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำยิปซัมมาใช้ประโยชน์เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ โดยเปรียบเทียบยิปซัมทางการค้า ยิปซัมจากแม่แบบปูนปลาสเตอร์ที่หมดอายุการใช้งาน และแคลเซียมคาร์บอเนต รวมทั้งศึกษาการใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบเพื่อเพิ่มสภาพความเข้ากันได้ระหว่างตัวเติมและยางธรรมชาติ การทดลองเริ่มจากการนำยางธรรมชาติในลักษณะของยางแท่งและสารเคมีที่จำเป็นสำหรับการวัลคาไนซ์รวมทั้งตัวเติมมาบดผสมกันด้วยเครื่องผสมระบบปิดและเครื่องบดสองลูกกลิ้งตามลำดับ นำยางคอมปาวด์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติการคงรูป จากนั้นทำให้คงรูปเป็นชั้นทดสอบด้วยเครื่องอัดแบบ นำยางคงรูปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ความแข็ง สมบัติต้านแรงดึง ความต้านแรงฉีกขาด ความหนาแน่น การเชื่อมขวาง สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลพลวัต รวมทั้งศึกษาลักษณะสัญญาณวิทยของยางคงรูปด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด จากผลการทดลองพบว่ายิปซัมที่ได้จากแม่แบบปูนปลาสเตอร์ใช้แล้วนี้สามารถนำมาใช้เป็นตัวเติมไม่เสริมแรงในยางธรรมชาติได้ โดยทำให้ยางคงรูปมีสมบัติดีกว่าหรือใกล้เคียงกับการใช้ยิปซัมทางการค้าและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของตัวเติมเพิ่มขึ้นเกินกว่า 40 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง ความต้านแรงดึงของยางจะลดลง เนื่องจากตัวเติมเกิดการรวมตัวเป็นก้อน ส่วนความต้านแรงฉีกขาดลดลงเมื่อปริมาณของตัวเติมเพิ่มขึ้นเกินกว่า 10 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง สำหรับผลของการใช้ธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบนั้น แม้ว่าผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตจะชี้ให้เห็นถึงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมเมื่อมีการใช้สารคู่ควบก็ตาม แต่เนื่องจากยิปซัมนี้มีลักษณะเป็นตัวเติมไม่เสริมแรง ผลของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์จึงไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลมากนักเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้ใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบ

## **Abstract**

In this research, gypsum from waste plaster molds were reutilized as filler in natural rubber in comparison with a commercial gypsum as well as calcium carbonate, a general filler used in natural rubber. The effects of epoxidized natural rubber as a coupling agent were also studied so as to improve compatibility between rubber and filler. Natural rubber was mixed with vulcanizing chemicals and fillers in an internal mixer and a two-roll mill. Rubber compounds were examined for their curing characteristics using a moving die rheometer and were then cured in a compression molding machine. The vulcanizates were tested for their hardness, tensile properties, tear strength, thermal property, dynamic mechanical properties and morphology. The results indicated that gypsum from waste plaster molds can effectively be used as an inert filler in natural rubber. Mechanical properties of waste gypsum filled rubbers were comparable to those filled with the commercial gypsum and calcium carbonate. However, when the amount of filler was higher than 40 parts per hundred rubbers (phr), the tensile strength decreased significantly. The tear strength also dropped when the amount of filler was higher than 10 phr. The decrease in these mechanical properties was due to filler agglomeration. When epoxidized natural rubber was used as a coupling agent, the dynamic mechanical properties clearly illustrated the enhancement of interaction between rubber and filler. However, as gypsum acted as an inert filler, the mechanical properties were almost similar to those without epoxidized natural rubber.

## สารบัญ

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary) | (1) |
| บทคัดย่อ                                           | ก   |
| Abstract                                           | ข   |
| สารบัญ                                             | ค   |
| บทที่ 1 บทนำ                                       | 1   |
| 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา                      | 1   |
| 1.2 ขอบเขตของงานวิจัย                              | 2   |
| 1.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับ                            | 3   |
| บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์                            | 4   |
| 2.1 ยางธรรมชาติ                                    | 4   |
| 2.2 ยิปซัม                                         | 8   |
| 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง                          | 11  |
| บทที่ 3 วิธีการทดลอง                               | 15  |
| 3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี                         | 15  |
| 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์                           | 15  |
| 3.3 ขั้นตอนการทดลอง                                | 16  |
| 3.3.1 การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของตัวเติม        | 16  |
| 3.3.2 การเตรียมยางคอมปาวด์                         | 17  |
| 3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติการคงรูป                   | 18  |
| 3.3.4 การขึ้นรูปขึ้นทดสอบ                          | 18  |
| 3.3.5 การทดสอบสมบัติของยางคงรูป                    | 19  |
| บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง             | 22  |
| 4.1 องค์ประกอบของตัวเติม                           | 22  |
| 4.2 ขนาดอนุภาคของตัวเติม                           | 23  |
| 4.3 สมบัติการคงรูป                                 | 25  |
| 4.3.1 กรณีที่ไม่ได้เติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์      | 25  |
| 4.3.2 กรณีที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์       | 30  |
| 4.4 สมบัติเชิงกล                                   | 34  |
| 4.4.1 ความแข็ง                                     | 34  |
| 4.4.2 สมบัติต้านแรงดึง                             | 39  |
| 4.4.3 ความต้านแรงฉีกขาด                            | 45  |

|               |                                                                                                       |    |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5           | ความหนาแน่นการเชื่อมขวาง                                                                              | 48 |
| 4.6           | สมบัติทางความร้อน                                                                                     | 51 |
| 4.7           | สมบัติเชิงกลพลวัต                                                                                     | 54 |
| 4.8           | สัณฐานวิทยา                                                                                           | 57 |
| บทที่ 5       | สรุปผลการทดลอง                                                                                        | 60 |
| 5.1           | สรุปผลการทดลอง                                                                                        | 60 |
| 5.2           | ข้อเสนอแนะ                                                                                            | 61 |
| เอกสารอ้างอิง |                                                                                                       | 62 |
| ภาคผนวก ก     | ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้<br>และกิจกรรมที่ดำเนินการมาและผลที่ได้รับตลอดโครงการ | 64 |
| ภาคผนวก ข     | รายการแก้ไข/คำชี้แจงต่อความเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิ                                                       | 66 |
| ภาคผนวก ค     | บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่                                                               | 68 |

## 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ซึ่งนอกจากจะมีความสำคัญในเชิงการเกษตรแล้ว ยังมีอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องต่อเนื่องอีกหลายอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดรายได้เข้าประเทศเป็นจำนวนมาก แม้ว่าในปัจจุบันจะสามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์ยางสังเคราะห์ที่มีสมบัติสม่ำเสมอและเหมาะสมกับการใช้งานแล้วก็ตาม แต่ปริมาณการใช้ยางธรรมชาติจากยางพารายังคงมีสัดส่วนสูง เนื่องจากแนวโน้มในการเลือกใช้วัสดุจากแหล่งทรัพยากรที่สามารถเกิดทดแทนใหม่ได้ (renewable resource) นั้นเอง

ในการใช้งานยางธรรมชาติ จำเป็นต้องนำมาผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ (vulcanization) เพื่อให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งาน นอกจากสารเคมีที่จำเป็นสำหรับกระบวนการวัลคาไนซ์แล้ว ยังอาจมีการใช้สารเติมแต่งอื่นเพื่อปรับปรุงสมบัติของยาง เช่น สารป้องกันการเสื่อมสภาพของยาง รวมทั้งตัวเติม (filler) ชนิดต่างๆ หน้าที่สำคัญประการหนึ่งของตัวเติมที่เป็นอนุภาคของแข็งไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ คือการเพิ่มความแข็งตึง (stiffness) ให้กับชิ้นงาน ตัวเติมสามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ ตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) เช่น ผงเขม่าดำ ซิลิกา มอนต์มอริลโลไนต์ ซึ่งช่วยทำให้สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติดีขึ้น และตัวเติมไม่เสริมแรง (non-reinforcing filler, inert filler) เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งไม่ได้ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติให้เพิ่มขึ้นมากนัก แต่ด้วยราคาที่ถูกลงของตัวเติมประเภทนี้ จึงทำให้ถูกนำมาใช้เพิ่มเนื้อเพื่อลดต้นทุนของวัตถุดิบยางธรรมชาติ โดยทั่วไปปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการเสริมแรงยางธรรมชาติ ได้แก่ ชนิดและโครงสร้างของตัวเติม ขนาดอนุภาค ลักษณะเฉพาะของพื้นผิว อัตราส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง รวมทั้งการกระจายตัวในเนื้อยาง

ยิปซัมหรือแร่เกลือจิต เป็นแร่โลหะที่มีความแข็งไม่มากนัก คือประมาณระดับ 2 ตามมาตราความแข็งของโมห์ (Mohs' scale of hardness) มีองค์ประกอบหลักคือแคลเซียมซัลเฟตซึ่งมีน้ำรวมอยู่ด้วย (calcium sulphate dihydrate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) เกิดขึ้นโดยธรรมชาติ จัดอยู่ในกลุ่มของแร่อีแวพอไรต์ (evaporite) ซึ่งเป็นกลุ่มแร่ที่ตกผลึกจากน้ำทะเล ยิปซัมถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างแพร่หลาย เช่น ใช้ทำแม่แบบพลาสติกในอุตสาหกรรมเซรามิก ใช้ทำปูนซีเมนต์พอร์ตแลนด์ แผ่นยิปซัมอัด และแผ่นยิปซัมบอร์ดในงานก่อสร้าง นำมาทำซอลล์เขียนกระดาน รวมทั้งนำมาผลิตปุ๋ย ในประเทศไทยแร่ยิปซัมที่ผลิตได้ประมาณร้อยละ 70 มาจากแหล่งแร่ในภาคใต้ ปริมาณการใช้ยิปซัมภายในประเทศมีสัดส่วนประมาณร้อยละ 30 ของปริมาณการผลิต แต่เนื่องจากผลกระทบทางเศรษฐกิจทำให้การส่งออกแร่ยิปซัมเริ่มมีปัญหาคือมีราคาส่งออกค่อนข้างต่ำ รัฐบาลจึงส่งเสริมให้มีการใช้แร่ยิปซัมภายในประเทศมากขึ้น โดยให้มีการเพิ่มมูลค่าแร่ในอุตสาหกรรมต่อเนื่องอื่นที่อาจทำได้ เช่น อุตสาหกรรมผลิตปูนปลาสเตอร์

การแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ แทนที่จะขายในรูปแร่ดิบ นอกจากนี้ยังพบว่ายิปซัมถูกนำมาใช้ในการทำแม่แบบพลาสติกสำหรับอุตสาหกรรมเซรามิก โดยมีอายุการใช้งานค่อนข้างจำกัด กล่าวคือเมื่อผ่านการใช้งานมาระยะหนึ่งจะไม่สามารถใช้หล่อผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีได้ เมื่อหมดอายุการใช้งานแล้วแม่แบบเหล่านี้จะถูกนำไปกำจัดต่อไป ยิปซัมเหลือทิ้งเหล่านี้อาจก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น เกิดเป็นผงฝุ่นในอากาศ หรืออาจจะละลายสู่แหล่งน้ำ ในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการนำยิปซัมมาใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มมูลค่าของทรัพยากรธรรมชาติทั้งสองคือยิปซัมและยางธรรมชาติให้มากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังมีแนวคิดในการนำยิปซัมจากแม่แบบพลาสติกที่เสื่อมสภาพและเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมเซรามิกมาทดลองใช้อีกด้วย

สำหรับการนำยิปซัมมาใช้เป็นตัวเติมในพอลิเมอร์นั้น มีงานวิจัยพบว่ายิปซัมสามารถนำมาใช้เป็นตัวเติมในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พอลิโพรพิลีน พอลิเอไมด์ 6 และพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ดี และมีสมบัติทางด้านวิทยาการเหมาะสมกับการผลิตชิ้นส่วนที่มีรูปร่างซับซ้อนด้วยกระบวนการฉีดแบบ ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ที่จะนำยิปซัมเหลือทิ้งมาใช้เป็นตัวเติมสำหรับยางธรรมชาติ โดยทดลองเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเหลือทิ้งที่ได้มาจากแม่แบบพลาสติกหมดอายุแล้วเป็นตัวเติม กับยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมทางการค้า รวมทั้งแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นตัวเติมนอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการใช้สารคู่ควบ (coupling agent) ได้แก่ ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและยิปซัมอีกด้วย โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการใช้ยิปซัมจากแม่แบบพลาสติกหมดอายุแล้ว เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ เปรียบเทียบกับสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมทางการค้าและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม รวมทั้งศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบในยางธรรมชาติที่ใช้ตัวเติมชนิดต่างๆ ได้แก่ ยิปซัมทางการค้า แคลเซียมคาร์บอเนต และยิปซัมจากแม่แบบพลาสติกหมดอายุแล้ว

## 1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการนำแม่แบบพลาสติกเหลือทิ้งเนื่องจากหมดอายุการใช้งาน มาบดให้เป็นผงละเอียดแล้วนำไปอบให้แห้ง จากนั้นวิเคราะห์องค์ประกอบของยิปซัมที่ได้ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน นำยิปซัมที่ได้ไปบดผสมกับยางธรรมชาติและสารเคมีที่จำเป็นสำหรับการวัลคาไนซ์ รวมทั้งยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ซึ่งใช้เป็นสารคู่ควบ ทดสอบสมบัติการคงรูปของยาง แล้วนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยเครื่องอัดแบบ เพื่อนำยางคงรูปไปทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ ความแข็ง สมบัติต้านแรงดึง ความต้านแรงฉีกขาด ความหนาแน่นการเชื่อมขวาง สมบัติเชิงกลพลวัต รวมทั้งศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของยางคงรูป

### 1.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

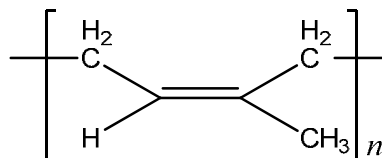
1. ทราบถึงผลของการใช้ยิปซัมทั้งที่เตรียมจากวัสดุเหลือใช้และยิปซัมทางการค้าเป็นตัวเติมต่อสมบัติของยาง เมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต
2. ทราบถึงผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบต่อสมบัติของยางที่ใช้ยิปซัมเป็นตัวเติม
3. ได้แนวทางในการใช้ประโยชน์จากแร่ยิปซัมซึ่งผลิตได้เองในประเทศและยิปซัมจากวัสดุเหลือใช้เพื่อเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติซึ่งเป็นอุตสาหกรรมหลักของประเทศ

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติ (natural rubber) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มวัสดุยืดหยุ่นหรืออีลาสโตเมอร์ (elastomer) ในภาวะที่ไม่ได้ถูกดึงยืดอีลาสโตเมอร์มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) และมีความยืดหยุ่นเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature) ยางธรรมชาติส่วนใหญ่ได้มาจากการกรีดยางจากลำต้นยางพารา (*Hevea brasiliensis*) ได้เป็นน้ำยางซึ่งมีโครงสร้างทางเคมี คือ *cis*-1,4 polyisoprene ดังแสดงในรูปที่ 2.1 น้ำยางธรรมชาติอาจถูกนำมาผ่านกระบวนการแปรรูปให้อยู่ในลักษณะของยางแข็ง (solid rubber หรือ dry rubber) เพื่อประโยชน์ในการเก็บรักษาและขนส่งต่อไป



รูปที่ 2.1 *cis*-1,4 polyisoprene

ยางธรรมชาติแม้ว่าจะอยู่ในรูปยางแข็งซึ่งเป็นของแข็ง แต่ก็ยังมีสมบัติไม่ครอบคลุมสำหรับการใช้งาน จึงจำเป็นต้องนำไปผ่านการคงรูป (curing) หรือการวัลคาไนซ์ (vulcanization) ซึ่งเป็นการทำให้เกิดพันธะเชื่อมขวาง (crosslink) ขึ้นระหว่างโครงสร้างของยางนั้นเอง ระบบการวัลคาไนซ์ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ซัลเฟอร์เป็นสารทำให้ยางคงรูป (vulcanizing agent) ปฏิบัติการคงรูปด้วยซัลเฟอร์ภายใต้ความร้อนเกิดขึ้นค่อนข้างช้า จึงต้องเติมตัวเร่ง (accelerator) ลงไปด้วย ตัวเร่งที่ใช้กันโดยทั่วไป ได้แก่ สารจำพวกไทอะโซล (thiazole) ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate) และอะมีน (amine) ในบางกรณีตัวเร่งต้องทำงานร่วมกับตัวกระตุ้น (activator) เพื่อให้ตัวเร่งทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ตัวกระตุ้นมักเป็นออกไซด์ของโลหะ เช่น ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) ซึ่งจะทำงานได้ดีเมื่อมีสารจำพวกกรดไขมันที่สามารถละลายในยางร่วมอยู่ด้วย เช่น กรดสเตียริก (stearic acid)

พันธะคู่ที่ปรากฏอยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติอาจก่อให้เกิดการแตกสลาย (degradation) ในระหว่างการใช้งานได้ การแตกสลายนี้อาจเกิดจากความร้อน แสงอาทิตย์ ออกซิเจน โอโซน หรือแม้กระทั่งโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงนิยมเติมตัวต้านออกซิเดชัน (antioxidant) ลงไปในยางด้วย ตัวต้านออกซิเดชันที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมักอยู่ในกลุ่มอนุพันธ์ของอะมีน หรืออนุพันธ์ของฟีนอล

แม้ว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วจะมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางที่ยังไม่คงรูป แต่ก็อาจมีสมบัติบางประการ อาทิ ความต้านแรงดึง (tensile strength) ความแข็งตึง (stiffness)

ความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance) และความต้านแรงฉีกขาด (tear strength) ที่ไม่ดีพอ จึงต้องผสมตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) เข้ากับยางเพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าวให้เหมาะสมกับการใช้งาน ตัวเติมเสริมแรงที่นิยมใช้กันมากที่สุดในยางธรรมชาติคือผงเขม่าดำ (carbon black) ผงเขม่าดำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ดีแต่มีข้อเสียคือไม่สามารถให้สีที่หลากหลายกับผลิตภัณฑ์ได้ ในกรณีที่มีความสำคัญจึงใช้ตัวเติมเสริมแรงประเภทไม่มีสี (non-black) ได้แก่ ซิลิกา (silica) หรือในปัจจุบันมีการนำสารที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนมาใช้เป็นตัวเติมเสริมแรง เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) ซึ่งพบว่ามีประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ดีโดยไม่จำเป็นต้องใช้ในปริมาณมาก ตัวเติมอีกประเภทได้แก่ ตัวเติมไม่เสริมแรง (inert filler) ซึ่งมักใช้ในปริมาณค่อนข้างมากเพื่อลดต้นทุนและอาจมีส่วนช่วยในการเสริมแรงบ้างเล็กน้อย ตัวเติมในกลุ่มนี้ อาทิ แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) ดินขาวเคโอลิน (kaolin) หรือ ทัลคัม (talcum)

นอกจากสารต่างๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ยังอาจจำเป็นต้องผสมสารเคมีอื่น เพื่อให้มีสมบัติเหมาะสมกับกระบวนการผลิตและการใช้งาน เช่น สารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) สารช่วยขึ้นรูป (processing aid) สารให้สี (colorant) สารหน่วงไฟ (flame retardant) สารป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิต (antistatic agent) เป็นต้น

ขั้นตอนการผลิตผลิตภัณฑ์จากยางแห้งเริ่มจากการออกสูตรยาง (rubber compound design) ซึ่งเป็นขั้นตอนที่กำหนดต้นทุนการผลิต วิธีและกระบวนการผลิต รวมทั้งสมบัติของผลิตภัณฑ์ โดยกำหนดสัดส่วนของสารต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นต่อยาง 100 ส่วน (phr, part per hundred of rubber)

ก่อนที่จะผสมยางแห้งเข้ากับสารเคมีต่างๆ ต้องนำยางมาลดความยาวของสายโซ่โมเลกุลเพื่อลดความหนืดลงเสียก่อนด้วยการบดยางให้ نرم (mastication) จากนั้นจึงจะเป็นการบดผสมยางกับสารเคมี (mixing) ขั้นตอนทั้งสองนี้อาจทำในเครื่องผสมระบบปิด (internal mixer) หรือทำในระบบเปิด ได้แก่ เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ก็ได้ ในการบดยางให้นุ่มอาจเติมสารทำให้ยางอ่อน (softener) ช่วยเร่งด้วย เมื่อยางนุ่มพอเหมาะแล้วจึงเติมสารเคมีอื่นลงไปตามลำดับ โดยสารที่ทำหน้าที่เร่งให้เกิดยางคงรูปจะถูกเติมลงไปในช่วงตอนสุดท้ายเพื่อไม่ให้ยางเกิดการคงรูปก่อนเวลา (scorch) หรือที่เรียกกันว่ายางตาย ยางที่ผสมเข้ากับสารเคมีแล้วแต่ยังไม่ได้นำไปวัลคาไนซ์นี้เรียกว่า ยางคอมปาวด์ (rubber compound) ยางคอมปาวด์จะถูกเก็บบ่มไว้อย่างน้อย 16 ชั่วโมง ก่อนการนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ (วราภรณ์ ขจรไชยกุล 2549)



รูปที่ 2.2 เครื่องบดสองลูกกลิ้ง  
(ที่มา: <http://www.labtechengineering.com>)

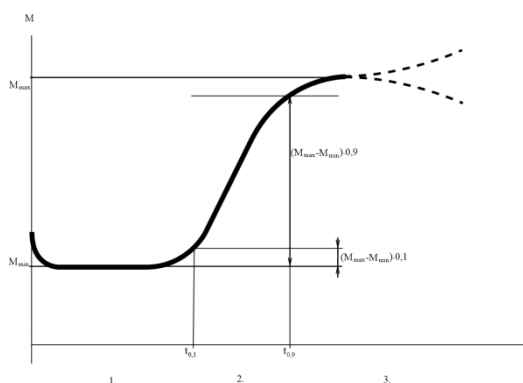
ในการขึ้นรูป (forming) ยางคอมปาวด์ ให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ออกแบบไว้ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การอัดแบบ (compression molding) การฉีดเข้าแบบ (injection molding) การอัดรีด (extrusion) หรือ การรีด (calendering) เมื่อยางคอมปาวด์ถูกทำให้เป็นรูปร่างต่างๆ แล้วก็จะทำให้ยางคงรูปต่อไป สำหรับการขึ้นรูปด้วยการอัดแบบนั้นนอกจากจะเป็นการให้ความร้อนแล้วยังสามารถให้ความร้อนในแม่แบบ (รูปที่ 2.3) ไปพร้อมกันเพื่อทำให้ยางคงรูปได้ทันที ขั้นสุดท้ายของการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง คือ การตกแต่งชิ้นงาน เช่น การใช้มีดตัดตกแต่งเพื่อกำจัดส่วนเกิน การใช้เครื่องตัด หรือการใช้เครื่องขัดผิวหน้า



รูปที่ 2.3 เครื่องอัดแบบและแม่แบบที่ใช้ในการอัดแบบ  
(ที่มา <http://www.labtechengineering.com>)

ในระหว่างการวัลคาไนซ์ มอดูลัส (modulus) ของยางคอมปาวด์จะเปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในรูปที่ 2.4 ขั้นเริ่มแรกเรียกว่าขั้นเริ่มคงรูป ซึ่งในช่วงแรก (induction period) จะยังไม่เกิดการเชื่อมขวางทำให้ยางสามารถไหลเข้าสู่ช่องว่างในแม่แบบได้ แล้วจึงเกิดสกอิร์ช (scorch) เนื่องจากสายโซ่ของยางเริ่มเกิดการเชื่อมขวางจนไม่สามารถไหลต่อไปได้ ในการผลิตจึงต้องไม่ให้ขั้นนี้เกิดเร็วเกินไปจนยางตาย สภาพยางตายนี้อาจเกิดขึ้นทั้งในระหว่างการบดผสมและ

ก่อนที่จะย่างจะไหลเต็มช่องว่างในแม่แบบ ในบางกรณีอาจจำเป็นต้องผสมสารที่ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้ยางตายซึ่งเรียกว่าตัวหน่วง (retarder) ลงไปในยางคอมปาวด์ด้วย



รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสในขั้นตอนระหว่างการคงรูป

เมื่อพื้นชั้นแรกแล้วยางจะเข้าสู่ขั้นการคงรูป (curing) ซึ่งมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางช้าหรือเร็วแตกต่างกันไปตามระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ ในขั้นนี้มอดุลัสของยางจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จนถึงจุดสูงสุดซึ่งการคงรูปเกิดขึ้นเต็มที่เมื่อระดับการเชื่อมขวางค่อนข้างสูงหรือยางสุก (optimum cure) เมื่อเลยขั้นนี้ไปแล้ว หากการวัลคาไนซ์ยังดำเนินต่อไป จะทำให้เกิดการบ่มเกิน (overcure) ซึ่งมีปฏิกิริยาสองปฏิกิริยาเกิดขึ้นแข่งขันกัน ได้แก่ ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลหรือเชื่อมขวางภายในโมเลกุลเดียวกัน (cyclizing reaction) และปฏิกิริยาการแตกสลายของพันธะเชื่อมขวาง (breakdown of crosslinking reaction) เช่น อาจทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีความแข็งเพิ่มมากขึ้น (marching modulus) หรืออาจอ่อนลง (reversion) ในกรณีของยางธรรมชาติมอดุลัสมักจะลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการแตกสลายของพันธะเชื่อมขวางได้ดีกว่าปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลหรือเชื่อมขวางภายในโมเลกุลเดียวกัน อย่างไรก็ตามยางที่บ่มเกินนี้มักมีความต้านทานการเสื่อมสภาพไม่ดีเท่าที่ควร ในทางปฏิบัติจำเป็นจะต้องทดสอบหาระยะเวลาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงตามขั้นตอนดังกล่าว เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป

แต่เดิมการทดสอบสมบัติการคงรูปของยางสามารถทดสอบได้เพียงเวลาสกอร์ช (scorch time) ด้วยเครื่องวัดความหนืดมูนนี่ (Mooney viscometer) ในปี ค.ศ. 1963 จึงเริ่มใช้เครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) ในการทดสอบสมบัติการคงรูป ซึ่งสามารถวัดเวลาคงรูป (cure time) ได้ ภายใต้เงื่อนไขการทดสอบที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิการขึ้นรูปยางธรรมชาติมากยิ่งขึ้น โดยนิยมทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2084 หรือมาตรฐาน ISO 3417 การทดสอบด้วยเครื่อง ODR นี้ ยางจะถูกนำไปวางไว้ระหว่างแม่แบบตาย (die) 2 ชั้นที่ประกบกัน ภายในแม่แบบมีตัวหมุน (rotor) ที่ต่ออยู่กับแกนหมุน (shaft) การวัดสมบัติการคงรูปของยางก็ด้วยการวัดแรงบิดหรือทอร์ก (torque) ที่เกิดบนแกนหมุนที่หมุนกลับไปมาภายใต้ความร้อน ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR) ซึ่งสามารถทดสอบสมบัติ

การคงรูปของยางได้ตามมาตรฐาน ASTM D5289 หรือ ISO 6502 การทดสอบในแบบนี้ไม่ใช่ตัวหมุน (rotorless) แต่ใช้แม่แบบตายสองชั้นที่ชั้นหนึ่งสามารถหมุนกลับไปมาได้ ส่วนแม่แบบอีกชั้นหนึ่งทำหน้าที่วัดแรงบิดที่ยางตอบสนองต่อแรงกระทำของแม่แบบชั้นแรกนั่นเอง ชั้นงานที่ได้รับการทดสอบนี้จะไม่ได้สัมผัสกับแม่แบบตายโดยตรงแต่จะมีแผ่นพลาสติกที่ช่วยป้องกันการปนเปื้อนของยางบนแม่แบบ ทำให้สามารถเปลี่ยนชั้นทดสอบได้อย่างรวดเร็ว ข้อดีอีกประการหนึ่งของการทดสอบด้วยเครื่อง MDR นี้คือการทดสอบแบบ isothermal อย่างแท้จริง

ไม่ว่าจะเป็นการทดสอบด้วยเครื่อง ODR หรือ MDR จะได้กราฟการคงรูป (cure curve) ลักษณะของกราฟการคงรูปนี้มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง และสามารถออกแบบด้วยการปรับปรุงสัดส่วนของสารเคมีในการออกสูตรยาง ตลอดจนออกแบบความหนาของชั้นงานให้แตกต่างกันด้วย ซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบก็คือความสัมพันธ์ระหว่างแรงบิดหรือทอร์ก (torque) โดยค่าสำคัญที่ได้จากการทดสอบ ได้แก่

1) แรงบิดต่ำสุดที่ได้จากการทดสอบ (minimum torque, least torque,  $M_L$ ) เป็นขั้นแรกที่ยังไม่เกิดการเชื่อมขวางของสายโซ่โมเลกุล

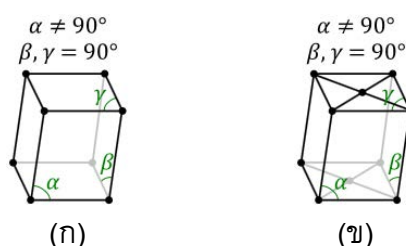
2) แรงบิดสูงสุดที่ได้จากการทดสอบ (maximum torque,  $M_H$ ) เป็นจุดที่มีความสัมพันธ์กับขั้นสุดท้ายของการเชื่อมขวาง และขึ้นกับคุณภาพของยาง ตัวเติมที่ใช้ รวมทั้งประสิทธิภาพของกระบวนการบดผสม

3) เวลาสกอร์ช (scorch time) คือเวลาที่แรงบิดสูงขึ้นจาก  $M_L$  ไป 1 หน่วย ( $t_{s1}$ ) หรือ 2 หน่วย ( $t_{s2}$ ) ซึ่งบอกถึงเวลาในช่วงเริ่มต้นก่อนยางตาย

4) เวลาคงรูป (cure time) คือเวลาที่แรงบิดสูงขึ้นจาก  $M_L$  ไปร้อยละ 10 50 หรือ 90 ( $t_{c10}, t_{c50}, t_{c90}$ ) ในทางปฏิบัติจะไม่ใช้จุดที่เกิดการเชื่อมขวางสูงที่สุดเนื่องจากความร้อนที่หลงเหลืออยู่ในกระบวนการผลิตอาจทำให้ยางไหม้ โดยทั่วไปนิยมใช้  $t_{c90}$  เป็นเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูป (optimum cure time)

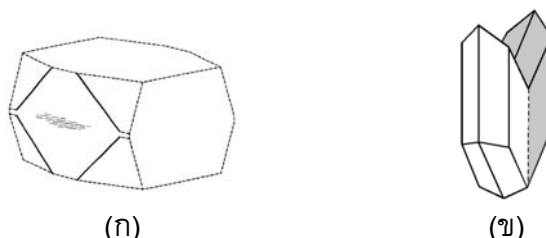
## 2.2 ยิปซัม

ยิปซัม (gypsum) เป็นแร่ตระกูลซัลเฟตจำพวกที่มีน้ำในโครงสร้าง โดยมีองค์ประกอบทางเคมีคือ  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ยิปซัมมาจากคำภาษากรีกหมายถึงแร่ที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบ ยิปซัมมีระบบผลึกแบบนอร์มอลมอนอคลินิก (normal monoclinic) หรือระบบหนึ่งแกนเอียง (2/m) ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ระบบผลึกแบบมอนอคลินิก (ก) simple monoclinic (ข) centered monoclinic

ผลึกที่เกิดขึ้นของยิปซัมมักจะเป็นรูปผลึกเดี่ยว เช่น อาจจะเป็นรูปแท่งกระดาน หรือ ปลายตัดรูปทรงเพชร (diamond-shaped) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ก) หรืออาจเกิดผลึกแฝดรูปร่าง คล้ายนกนางแอ่น (swallowtail twins) ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ข) ยิปซัมในภาษาไทยเรียกว่าเกลือ จีด



รูปที่ 2.6 ผลึกของยิปซัม (ก) diamond-shaped (ข) Swallowtail twins

นอกจากนี้ยังอาจเกิดเป็นมวลเม็ดอัดกันแน่น เรียกว่า “อะลาบาสเทอร์” (alabaster) หรือเป็นกลุ่มของผลึกที่มีลักษณะเป็นเส้นหรือเส้นใยอัดรวมกันแน่น เรียกว่า “ซาตินสปาร์” (satin spar) หรือบางครั้งอาจเกิดเป็นแผ่นตั้งแต่บางถึงหนา หากมีเนื้อใสเหมือนแก้วเรียกว่า “เซเลไนต์” (selenite) สมบัติทางกายภาพที่สำคัญของยิปซัม คือ

- 1) สี ยิปซัมไม่มีสีหรือมีสีขาวไปจนถึงเทา ในบางครั้งก็อาจมีสิ่งเจือปนที่ทำให้มีสีได้ เช่น สีเหลือง แดง น้ำตาล ปะปนได้เช่นกัน
- 2) สีมง ไม่มีสีจนถึงสีขาว
- 3) ความวาว อาจวาวแบบแก้วหรือวาวแบบมุกบนระนาบแนวแตกเรียบหรือแบบเส้นไหมในพวกซาตินสปาร์
- 4) การให้แสงผ่าน โปร่งใสหรือโปร่งแสง
- 5) ความแข็ง แบ่งตาม Moh's Hardness scale อยู่ในระดับ 2 ซึ่งแข็งกว่าทัลค์
- 6) ความถ่วงจำเพาะ 2.32
- 7) แนวแตกเรียบและรอยแตก แนวแตกเรียบ 3 แนว แนวแตกเรียบ [010] ชัดเจน มักจะสามารถแยกเป็นแผ่นบางๆ ได้ แนวแตกเรียบ [100] มักแสดงรอยแตกโค้งเว้ารูปฝ่าหอย และแนวแตกเรียบ [011] มักแสดงรอยแตกแบบเส้นไม้ (ในพวกซาตินสปาร์)
- 8) ความเหนียว เปราะร่วน ส่วนที่เป็นแผ่นบางๆ อาจโก่งงอได้เล็กน้อย

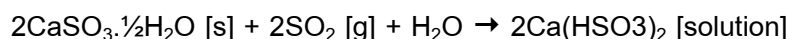
องค์ประกอบของยิปซัมนั้น มีอัตราส่วนของ  $\text{CaO}:\text{SO}_3:\text{H}_2\text{O} = 32.6 : 46.5 : 20.9$  เมื่อมีการสูญเสียน้ำ (dehydration) จะค่อยๆ มีการเปลี่ยนแปลง โดยจำนวนโมเลกุลของน้ำจะลดลง หรือเป็น  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส และจะเปลี่ยนไปเป็นแร่แอนไฮไดรต์ ( $\text{CaSO}_4$ ) ที่อุณหภูมิประมาณ 95 องศาเซลเซียส ขึ้นไป

ยิปซัมที่เกิดขึ้นโดยธรรมชาติจัดอยู่ในกลุ่มของ แร่อีแวพอไรต์ (evaporite) ซึ่งเป็นกลุ่มแร่ที่ตกผลึกจากน้ำทะเล (brine) โดยเกิดสะสมตัวในแอ่งระเหยขนาดใหญ่ (evaporite basin) บริเวณชายฝั่งทะเลในเขตภูมิอากาศแห้งแล้ง หรือในทะเลสาบชายทะเล (lagoon basin) ซึ่ง

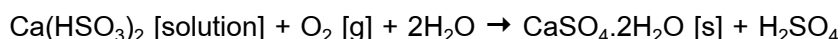
จากสภาวะแวดล้อมดังกล่าวนี้เมื่อน้ำทะเลเกิดการระเหยออกไปจากแหล่งสะสมตัวเป็นจำนวนมาก ทำให้น้ำที่เหลือมีความเข้มข้นสูงขึ้นจนถึงจุดที่แร่กลุ่มนี้สามารถตกผลึกออกมาได้

ในบางครั้งการนำยิปซัมที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาเคมีมาใช้ประโยชน์ก็สามารถทำได้เช่นเดียวกันกับยิปซัมที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติแต่อาจจะมีปัญหาและความยุ่งยากซับซ้อนบางประการ เช่น ฟลูแก๊สยิปซัม ฟอสโฟยิปซัม และฟลูออโรแอนไฮไดรต์ ดังนี้

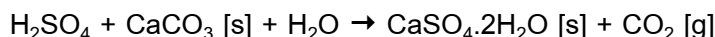
ฟลูแก๊สยิปซัม (flue-gas gypsum) เป็นวัสดุที่ได้จากกระบวนการกำจัดแก๊สกำมะถัน ( $\text{SO}_2$ ) ที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงธรรมชาติเช่นถ่านหินต่างๆ และน้ำมัน โดยเฉพาะในสถานีผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งจะผ่านหินปูน (limestone) หรือหินปูนที่แขวนลอยจากสารอื่น (lime suspension) สวนทางกับแก๊สกำมะถันที่ออกมา ให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่ pH ต่ำกว่า 5 ลงมาเพื่อให้แคลเซียมซัลไฟต์ (calcium sulfite) เปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมไบซัลไฟต์ที่ละลายน้ำได้ (Soluble calcium bisulfite) ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



แคลเซียมไบซัลไฟต์นี้ถูกออกซิไดซ์ง่ายโดยแก๊สออกซิเจนจากอากาศได้เป็นฟลูแก๊สยิปซัม  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

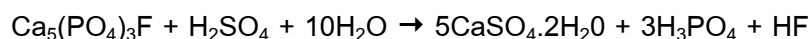


กรดซัลฟิวริกที่ได้จะทำปฏิกิริยาต่อไปกับหินปูนที่เหลือได้ยิปซัมเพิ่มขึ้น ดังปฏิกิริยา



ผลึกยิปซัมที่ได้จะมีขนาดที่โตขึ้นจัดตัวกันแน่นขึ้น มีลักษณะเป็นผงแขวนลอยในน้ำ (suspension) สามารถแยกออกจากน้ำได้โดยใช้ไฮโดรไซโคลอน (hydrocyclone) และตามด้วยแวค्यूอัมดรัมฟิลเตอร์ (vacuum drum filter) หรือ การหมุนเหวี่ยง (centrifuge) ยิปซัมที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงละเอียด มีความชื้นสูง มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง มีปริมาณน้ำ (free water content) น้อยกว่าร้อยละ 10

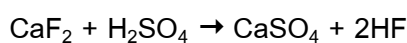
ฟอสโฟยิปซัม (phosphogypsum) เป็นผลพลอยได้จากการผลิตกรดฟอสฟอริกแบบเปียก (wet phosphoric acid) จากหินฟอสเฟต (phosphate rocks, fluorapatite) และกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) ดังสมการเคมี



ปริมาณของฟอสโฟยิปซัมที่ผลิตจึงสูงมาก ซึ่งนอกจากจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของการผลิตกรดแล้ว ยังเพิ่มขึ้นตามปริมาณของการผลิตปุ๋ยฟอสเฟตอีกด้วย ฟอสโฟยิปซัมนี้มีลักษณะเป็นผงละเอียด ชื้น มีปริมาณน้ำประมาณร้อยละ 20-30 และปริมาณมลทินก็ขึ้นอยู่กับคุณภาพของหินและกระบวนการที่ใช้ ประมาณว่ามีการผลิตฟอสโฟยิปซัม 1.7 ตัน ต่อแร่หินฟอสเฟต 1

ตัน หรือ ฟอสโฟปิซัม 5 ตัน ต่อ ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (phosphorus pentoxide,  $P_2O_5$ ) ในปัจจุบันประมาณร้อยละ 4 ของฟอสโฟปิซัมเท่านั้นที่ถูกนำมาใช้งาน ปัญหาใหญ่ก็คือ ปริมาณน้ำและมลทินที่ติดมาสูงมาก การใช้ปิซัมธรรมชาติยังถูกกว่าการที่จะแต่งแร่ให้บริสุทธิ์ก่อนนำมาใช้ในอุตสาหกรรม ปริมาณที่ผลิตต่อปีเกินความต้องการใช้ปิซัมธรรมชาติและแอนไฮไดรต์ (anhydrite) รวมกันของประชากรโลกในแต่ละปีมากนัก

ฟลูออโรแอนไฮไดรต์ (fluoroanhydrite) เป็นผลพลอยได้จากการผลิตกรดไฮโดรฟลูออริก (hydrofluoric acid) จากกรดซัลฟิวริกและฟลูออโรสปาร์ ซึ่งในแต่ละปีมีปริมาณมากโดย 1 ตันของฟลูออโรสปาร์สามารถผลิตแอนไฮไดรต์ได้ถึง 1.75 ตัน ซึ่งฟลูออโรแอนไฮไดรต์ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมปิซัมในประเทศเยอรมนีและประเทศไกล์เคียงเท่านั้น สำหรับปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นของกระบวนการนี้ คือ



เศษปิซัม (gypsum scraps, waste gypsum) จากอุตสาหกรรมเซรามิกและการหล่อโลหะยังไม่มีนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิซัมอย่างจริงจัง เนื่องจากมีปริมาณน้อย และการกำจัดมลทินให้ออกจาก slip casting ต้องเสียค่าใช้จ่ายสูง

## 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการบดผสมยางธรรมชาติเพื่อเตรียมนำไปขึ้นรูป นอกจากจะต้องใช้สารเคมีที่จำเป็นสำหรับการวัลคาไนซ์และสารเคมีเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของยางแล้ว ยังต้องใช้ตัวเติม (filler) ชนิดต่างๆ เพื่อให้สมบัติของยางคงรูปเหมาะสมกับการใช้งาน หน้าที่สำคัญประการหนึ่งของตัวเติมที่เป็นอนุภาคของแข็งไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรืออนินทรีย์ คือการเพิ่มความแข็งตึง (stiffness) ให้กับชิ้นงาน โดยประสิทธิภาพในการเสริมแรงนี้ขึ้นกับรูปร่างและขนาดของอนุภาครวมทั้งอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคกับเนื้อยาง พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ดีแม้ว่าอนุภาคกับเนื้อยางจะเข้ากันไม่ค่อยได้ก็ตาม (Hamed 2000) ในบรรดาตัวเติมที่ทำหน้าที่เสริมแรงนี้ผงเขม่าดำ (carbon black) ได้รับความนิยมมากที่สุด ผงเขม่าดำเป็นคาร์บอนอสัณฐานที่เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม อนุภาคของผงเขม่าดำมีขนาดเล็กทำให้มีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรค่อนข้างสูงทำให้มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงในยางที่ดีเยี่ยม ข้อเสียของผงเขม่าดำคือยางคงรูปที่ได้จะมีสีดำทำให้มีข้อจำกัดด้านสีของผลิตภัณฑ์ แต่เนื่องจากราคาของผงเขม่าดำต่ำกว่าตัวเติมประเภทอื่นๆ จึงยังคงเป็นตัวเติมที่นิยมใช้กันมากที่สุดสำหรับยางธรรมชาติ แม้ว่าในปัจจุบันราคาของผงเขม่าดำจะไม่สูงมากนักอย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่นับวันยิ่งหายากและมีปริมาณลดลง จึงอาจทำให้ในอนาคตราคาของผงเขม่าดำสูงขึ้น ในกรณีที่มีความสำคัญสำหรับผลิตภัณฑ์ มักใช้ซิลิกา (silica) เป็นตัวเติมเสริมแรง ซิลิกาที่ใช้เป็นตัวเติมนี้มีซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide,  $SiO_2$ ) เป็นองค์ประกอบหลัก ได้จากการนำซิลิกอนเตตระคลอไรด์หรือทราย

ควอดซ์มาแยกสลายด้วยความร้อน (pyrolysis) เรียกว่า fumed silica หรือการนำโซเดียมซิลิเกต มาตกตะกอนด้วยกรด เรียกว่า precipitated silica ซิลิกาที่มีราคาสูงอีกทั้งจะต้องใช้ร่วมกับสาร ควบคู่โซเลนซึ่งมีราคาแพงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรง แต่อุตสาหกรรมยางรถยนต์เริ่มมี การใช้ซิลิกามากยิ่งขึ้นเนื่องจากยางที่ได้จะสามารถประหยัดน้ำมันได้ดีขึ้น ปัจจุบันมีความ พยายามในการผลิตซิลิกาจากแหล่งอื่นๆ ที่เป็นของเหลือทิ้ง เช่น จากเถ้าลอย หรือจากเถ้า แกลบ ซึ่งซิลิกาเหล่านี้ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ (Chuangjulit et al. 2001, Hundiware et al. 2002, Sae-out et al. 2002, Saowapark et al. 2009) นอกจากนี้ผง เชม่าดำและซิลิกาแล้ว ยังมีตัวเติมอินทรีย์ประเภทอื่นๆ ที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ทัลค์ แบเรียมซัลเฟต เป็นต้น

นอกจากนี้ยังมีความพยายามในการใช้สารอื่นๆ มาเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ อาทิเช่น การนำผักตบชวามาใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ (Potiyaraj et al. 2001) การนำโมลิบดีนัม มาทดแทนตัวเติมประเภทผงเชม่าดำในยางธรรมชาติ องค์ประกอบหลักของโมลิบดีนัมคือ โมลิบดีนัมไทรออกไซด์ มีลักษณะเป็นสารสีขาว ไม่เป็นพิษ และสามารถควบคุมความสามารถ ในการละลายได้ ผลการวิจัยพบว่าสมบัติด้านวิทยาการเสถียร (rheological property) ของยาง ธรรมชาติดีขึ้น ในขณะที่ยางคงรูปที่ได้มีสีขาวทำให้สามารถนำไปผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีสีต่างๆ ได้ อีกทั้งยังทนต่อความร้อน และการออกซิเดชันด้วยความร้อนได้ดี ส่วนสมบัติอื่นๆ สามารถ เทียบเคียงได้กับการใช้ผงเชม่าดำเป็นตัวเติม อย่างไรก็ตามในปัจจุบันยังมีราคาสูงกว่าผงเชม่า ดำ (Ahmed & El-Sabbagh 2006)

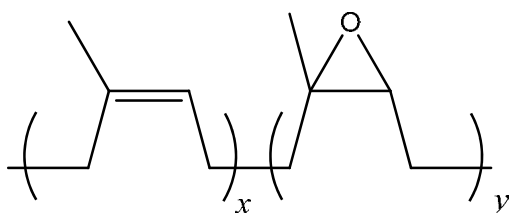
แคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (calcium hydrogen phosphate,  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ ) และ แคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟตที่ได้จากกระดูกไก่ ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้เป็นตัวเติมในยาง ธรรมชาติ โดยเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าสมบัติด้านวิทยาการเสถียรของยาง ธรรมชาติดีขึ้น และตัวเติมจากกระดูกไก่นี้มีผลในการเสริมแรงยางคงรูปแม้จะไม่มากเท่า แคลเซียมคาร์บอเนตหรือแคลเซียมฟอสเฟตก็ตาม นอกจากนี้ยังพบว่ายางธรรมชาติที่ใช้ตัวเติม จากกระดูกไก่นี้สามารถทนต่อการออกซิเดชันด้วยความร้อนได้ดี (Helaly & El-Sabbagh 2002)

ยิปซัม (gypsum) หรือแร่เกลือจืด เป็นแร่โลหะที่มีความแข็งไม่มากนัก คือประมาณ ระดับ 2 ตามมาตราความแข็งของมอร์ (Mohs' scale of hardness) มีองค์ประกอบหลักคือ แคลเซียมซัลเฟตซึ่งมีน้ำรวมอยู่ด้วย (calcium sulphate dihydrate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ในประเทศ ไทยสามารถพบแหล่งแร่ยิปซัมได้ที่จังหวัดพิจิตร นครสวรรค์ กาญจนบุรี นครศรีธรรมราช สุราษฎร์ธานี และกระบี่ ส่วนในต่างประเทศพบที่ประเทศอิหร่าน เยอรมัน อังกฤษ อิตาลี สเปน และสหรัฐอเมริกา เป็นต้น ยิปซัมถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างแพร่หลาย เช่น นำมาทำ แม่แบบพลาสติกในอุตสาหกรรมเซรามิก นำมาทำปูนซีเมนต์พอร์ตแลนด์ แผ่นยิปซัมอัดและ แผ่นยิปซัมบอร์ดสำหรับใช้ในงานก่อสร้าง นำมาทำซอล์กเขียนกระดานและปุ๋ย ยิปซัมอาจ ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น เกิดเป็นผงฝุ่นในอากาศ หรืออาจละลายลงสู่แหล่งน้ำ (Nengovhela et al. 2007)

ยิปซัมยังเป็นผลพลอยได้จากการผลิตกรดฟอสฟอริกจากแร่ฟอสเฟต ซึ่งถูกนำมาใช้เป็นตัวเติมในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ พอลิโพรพิลีน พอลิเอไมด์ 6 และพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ดี และมีสมบัติทางด้านวิทยาการเหมาะสมกับการผลิตชิ้นส่วนที่มีรูปร่างซับซ้อนด้วยกระบวนการฉีดแบบ (Kowalska & Wielgosz 2002a, Kowalska & Wielgosz 2002b) นอกจากนี้ยังมีการนำยิปซัมที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกำจัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่เกิดจากโรงผลิตไฟฟ้า มาใช้เป็นสารฟุ้ง (blowing agent) สำหรับการผลิตโฟมจากพอลิเอทิลีนรีไซเคิล โดยพบว่าประสิทธิภาพในการทำงานของยิปซัมใกล้เคียงกับสารฟุ้งที่ใช้กันโดยทั่วไปคืออะโซไดคาร์บอนาไมด์ (azodicarbonamide, AZC) (Greco et al. 2005)

เนื่องจากพบว่าแม่แบบพลาสติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกจะมีอายุการใช้งานที่จำกัด ซึ่งเมื่อหมดอายุการใช้งานแล้ว จะกลายเป็นของเหลือทิ้งซึ่งไม่เหมาะกับการนำไปใช้งาน จึงมีแนวคิดในการใช้ประโยชน์จากยิปซัมซึ่งเป็นองค์ประกอบของแม่แบบพลาสติกนี้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาความเป็นไปได้ในการนำยิปซัมทั้งที่ผลิตขึ้นใหม่และจากแม่แบบพลาสติกที่เสื่อมสภาพแล้วมาเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับตัวเติมที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน คือ แคลเซียมคาร์บอเนต

อย่างไรก็ตามความเข้ากันได้ที่น้อยลงระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมที่มากขึ้น ยังเป็นปัญหาทำให้สมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาตินั้นไม่ดีเท่าที่ควร จึงมีการศึกษาและปรับปรุงความสามารถในเรื่องของความเข้ากันได้ (compatibility) ระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมชนิดต่างๆ ซึ่งวิธีที่นิยมและศึกษากันอย่างมากในปัจจุบันคือ การเติมสารคู่ควบ (coupling agent) ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน 2 หมู่ โดยหมู่แรกจะเข้ากันได้ดีกับยางธรรมชาติและหมู่ที่เหลือจะเข้ากันได้ดีกับตัวเติม ซึ่งในปัจจุบันมีสารคู่ควบตัวหนึ่งที่ได้รับการนิยมนำมาศึกษาเรื่องการปรับปรุงความสามารถในการขึ้นรูป (processibility) นั่นคือยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.7 ซึ่งจากโครงสร้างโมเลกุลนั้นจะเห็นว่า ส่วนที่ 1 เป็นส่วนที่มีองค์ประกอบทางเคมีเหมือนกับยางธรรมชาติ จึงมีความเข้ากันได้ค่อนข้างมาก และในส่วนที่ 2 เป็นส่วนที่มีหมู่อีพอกซิ ซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้วและวงไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับตัวเติม โดยจะศึกษาจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์นี้เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้กันเป็นจำนวนมาก



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์มีความสามารถในการซึมผ่านของอากาศที่ต่ำมาก มีความทนน้ำมันสูง รวมทั้งมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันที่สูงกว่ายางธรรมชาติ จึงมีความสนใจในการนำยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ไปใช้งาน โดยเฉพาะการนำไปเตรียมยางผสมหรือคอมพอสิตเนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์มีหมู่อีพอกซีไคซ์ซึ่งมีขั้วเอื้อให้เกิดอันตรกิริยากับองค์ประกอบอื่นในระบบได้ดี (Nakason et al. 2004)

เมื่อนำยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ในอัตราส่วน 75:25 และ 50:50 มาเสริมแรงด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ 5 phr เทียบกับยางธรรมชาติ พบว่าสามารถเตรียมนาโนคอมพอสิตที่เป็นแบบเอ็กโซโฟลียเอตได้เมื่อใช้ยางผสม โดยเฉพาะบริเวณที่เป็นรอยต่อระหว่างเฟสทั้งสอง มอนต์มอริลโลไนต์ยังช่วยให้เฟสของยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์มีขนาดเล็กและกระจายตัวในเฟสของยางธรรมชาติได้ดีขึ้น ส่งผลให้สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางผสมที่เสริมแรงด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ดีขึ้น (Arroyo et al. 2007)

Teh และคณะ (2004a, 2004b) ศึกษาการนำยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์มาเป็นสารคู่ควบสำหรับยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ โดยพบว่าที่ปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์ 2 phr เมื่อปริมาณของหมู่อีพอกซีไคซ์และปริมาณของยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์เพิ่มขึ้น ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น โดยที่บางอัตราส่วนให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยผงเขม่าดำ 50 phr และซิลิกา 30 phr นอกจากนี้พบว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยมอนต์มอริลโลไนต์มีความต้านแรงดึงและความยืดสูงสุด ณ จุดขาดต่ำลงเมื่อปริมาณของมอนต์มอริลโลไนต์มากกว่า 2 phr และเมื่อปริมาณของมอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มขึ้นจาก 2 phr เป็น 4 6 8 และ 10 phr ตามลำดับ ความแข็งและมอดุลัสเพิ่มขึ้น ในขณะที่การการยุบตัวเนื่องจากแรงอัด (compression set) ลดลง

จากที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าอีพอกซีไคซ์เป็นวัสดุที่สามารถหาได้ง่ายในประเทศ ทั้งที่เป็นอีพอกซีไคซ์ที่ผลิตขึ้นใหม่และอีพอกซีไคซ์ที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากแม่แบบพลาสติก จึงน่าจะเป็นไปได้ในการนำอีพอกซีไคซ์มาใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ เมื่อเทียบกับการใช้แคลเซียมคาร์บอเนต หากประสบความสำเร็จและสามารถนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ก็น่าจะเป็นการพัฒนาผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมยางพาราของไทยให้ยั่งยืนและมั่นคงมากขึ้น

### บทที่ 3

#### วิธีการทดลอง

#### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

| วัตถุดิบและสารเคมี                                                           | บริษัท                           |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| ยางธรรมชาติเกรด STR5L                                                        | บจก.ศักดารุ่งเรืองกิจ            |
| ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่<br>อีพอกซีไดซ์ร้อยละ 25 โดยโมล (ENR25) | บจก.แซน-แทป อินเตอร์เนชั่นแนล    |
| ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่<br>อีพอกซีไดซ์ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR50) | บจก.แซน-แทป อินเตอร์เนชั่นแนล    |
| ซัลเฟอร์ ( $S_8$ )                                                           | บจก.ศักดารุ่งเรืองกิจ            |
| ซิงก์ออกไซด์ ( $ZnO$ )                                                       | บจก.ศักดารุ่งเรืองกิจ            |
| กรดสเตียริก                                                                  | บจก.ศักดารุ่งเรืองกิจ            |
| N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD)                    | บจก.ศักดารุ่งเรืองกิจ            |
| 2,2-Dibenzothiazole Disulfide (MBTS)                                         | บจก.ศักดารุ่งเรืองกิจ            |
| แคลเซียมคาร์บอเนต ( $CaCO_3$ )                                               | บจก.ซีพี เคมีคัล อินดัสทรี จำกัด |
| ยิปซัมการค้า                                                                 | บจก.ซีพี เคมีคัล อินดัสทรี จำกัด |

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเติมยิปซัมและยางคอมปาวด์แสดงไว้ในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

| เครื่องมือ                                                              | ยี่ห้อ/รุ่น      | บริษัทผู้ผลิต            |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|
| เครื่องบดหยาบ (jaw crusher)                                             | PE150x250        | Truemax                  |
| เครื่องบดละเอียด (disc plate pulverizer)                                | UA 010F-001      | Bico-Braun               |
| หม้อบด (vibration mill)                                                 | MM 400           | Retsch                   |
| เครื่องร่อนขนาดอนุภาค (sieve shaker)<br>พร้อมตะแกรงร่อนขนาด 100 mesh    | AT200            | T-Bota Testing Equipment |
| ตู้อบ (Oven)                                                            | SFCN-301         | Finetech                 |
| เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffractometer, XRD)     | D8 advance       | Bruker AXS               |
| เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (particle size analyzer)                     | Mastersizer 2000 | Malvern                  |
| เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)                                       | MX500-D75L90     | บจก.เจริญทัศน์           |
| เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill)                                    | LRM-S-110        | Labtech Engineering      |
| เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression molding machine)                      | LP-S-50          | Labtech Engineering      |
| เครื่อง moving die rheometer (MDR)                                      | rheoTech MD+     | TechPro                  |
| เครื่องทดสอบความแข็ง (Shore durometer)                                  | Shore A          | Shore Instrument         |
| เครื่องทดสอบ universal testing machine (UTM)                            | 5843             | Instron                  |
| เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analyzer, DMA)        | DMA/SDTA 861e    | Mettler Toledo           |
| เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA) | TGA/SDTA 851e    | Mettler Toledo           |
| กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) | JSM-5800LV       | Jeol                     |

### 3.3 ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมและวิเคราะห์สมบัติของตัวเติม

1) เตรียมชิปซัมจากแม่แบบปูนปลาสเตอร์ที่หมดอายุการใช้งานแล้ว โดยนำแม่แบบปูนปลาสเตอร์ที่หมดอายุการใช้งานแล้วมาล้างและตากให้แห้ง นำมาบดด้วยเครื่องบดหยาบ (jaw crusher) และเครื่องบดละเอียด (pulverizer) บดอีกครั้งด้วยหม้อบด (ball mill) จากนั้นนำมาคัดขนาดโดยใช้ตะแกรงร่อนและเครื่องร่อนขนาดอนุภาค (sieve and sieve shaker) แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- 2) นำตัวเติมได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต ยิปซัมทางการค้า และยิปซัมที่เตรียมจากแม่แบบปูนปลาสเตอร์ มาวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
- 3) ตรวจสอบขนาดอนุภาคของตัวเติมชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิคการกระเจิงของแสงเลเซอร์ (laser light scattering) ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

### 3.3.2 การเตรียมยางคอมปาวด์

1) บดยางให้ نرم (mastication) เพื่อความหนืดของยางลงด้วยเครื่องผสมระบบปิด โดยใช้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบการหมุนของโรเตอร์ 50 รอบต่อนาที (round per minute, rpm) และค่าฟิลแฟกเตอร์เท่ากับ 0.7 เพื่อให้ยางสามารถรับสารตัวเติมชนิดต่างๆ ได้ดี จากนั้นใส่สารเติมแต่งชนิดต่างๆ ลงไปยกเว้นกำมะถัน และ MBTS ลงไปตามปริมาณที่คำนวณไว้โดยน้ำหนัก ดังสัดส่วนที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 ส่วนลำดับการเติมสารเคมีแสดงไว้ในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.3 สูตรยางคอมปาวด์

| สารเคมี                           | ปริมาณ (phr)       |
|-----------------------------------|--------------------|
| ยางธรรมชาติ เกรด STR5L            | 100                |
| ซิงก์ออกไซด์ (ZnO)                | 2                  |
| กรดสเตียริก                       | 2                  |
| 6PPD                              | 2                  |
| MBTS                              | 2                  |
| S <sub>8</sub>                    | 1.8                |
| ENR25                             | 5, 10, 15          |
| ENR50                             | 5, 10, 15          |
| CaCO <sub>3</sub>                 | 10, 20, 30, 40, 50 |
| ยิปซัมทางการค้า                   | 10, 20, 30, 40, 50 |
| ยิปซัมที่เตรียมจากแม่แบบปลาสเตอร์ | 10, 20, 30, 40, 50 |

2) หลังจากครบตามเวลาที่กำหนดแล้ว นำมาผสมด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง จากนั้นเก็บในอุณหภูมิห้องจนกว่ายางคอมปาวด์จะเข้าสู่ภาวะสมดุลกับอุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 3.4 ลำดับการเติมสารเคมีและเวลาที่ใช้ในการผสม

| ลำดับ             | สารเคมี                    | เวลา (นาทีที่) |
|-------------------|----------------------------|----------------|
| 1                 | ยางธรรมชาติ + ENR          | 0 – 3          |
| 2                 | ซิงก์ออกไซด์ + กรดสเตียริก | 3 – 4          |
| 3                 | 6PPD                       | 4 – 5          |
| 4                 | ½ ของตัวเติม               | 5 – 6.5        |
| 5                 | ตัวเติมที่เหลือ            | 6.5 – 8        |
| พักยาง 24 ชั่วโมง |                            |                |
| 6                 | ยางคอมปาวด์                | 0 – 1          |
| 7                 | กำมะถัน + MBTS             | 1 – 4          |
| พักยาง 24 ชั่วโมง |                            |                |

3) เติมสารคงรูป (ซัลเฟอร์) และตัวเร่ง (MBTS) ลงไปในยางคอมปาวด์ที่ผสมไว้ในตอนต้นในเครื่องผสมระบบปิดภายใต้ภาวะเดิมจนครบระยะเวลาที่กำหนดแล้วนำออกมารีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งจำนวน 4 รอบ และเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิห้องอย่างน้อย 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์หาสมบัติการคงรูปและขึ้นรูปเป็นชั้นทดสอบต่อไป

### 3.3.3 การวิเคราะห์สมบัติการคงรูป

1) นำยางคอมปาวด์ที่ผสมและเก็บจนได้สมดุลแล้วมาวิเคราะห์สมบัติการคงรูปด้วยเครื่อง moving die rheometer (MDR) ตามมาตรฐาน ASTM D5289 โดยปริมาณยางคอมปาวด์ที่ใช้ประมาณ 5 กรัมต่อการทดสอบ 1 ครั้ง วางลงระหว่างจานหมุนที่ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ยางจะเกิดการคงรูป ค่าที่ได้จากเครื่องทดสอบนี้ได้แก่ แรงบิดต่ำสุด (minimum torque,  $M_L$ ) แรงบิดสูงสุด (maximum torque,  $M_H$ ) เวลาสกอร์ช (scorch time,  $t_{s2}$ ) เวลาที่ยางผ่านการคงรูปไปแล้วร้อยละ 90 หรือเวลาคงรูป (90% cure time,  $t_{c90}$ )

2) คำนวณดัชนีอัตราการคงรูป (cure rate index, CRI) ตามสมการที่ 3.1

$$CRI = \frac{100}{t_{c90} - t_{s2}} \quad (3.1)$$

### 3.3.4 การขึ้นรูปชั้นทดสอบ

หลังจากวิเคราะห์สมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์ด้วยเครื่อง MDR แล้ว นำยางคอมปาวด์มาขึ้นรูปเป็นชั้นทดสอบด้วยเครื่องอัดแบบ โดยใช้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บาร์

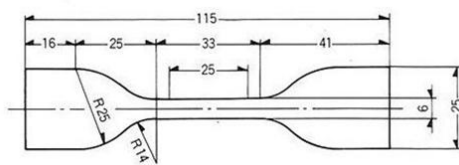
### 3.3.5 การทดสอบสมบัติของยางคงรูป

#### 1) ความแข็ง

ทดสอบความแข็ง (hardness) ของชิ้นทดสอบยางคงรูปตามมาตรฐาน ASTM D2240 ด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) ชนิดชอร์เอ (Shore A) โดยเตรียมชิ้นทดสอบให้มีความหนา มากกว่า 3 มิลลิเมตร กัดวัดความแข็งที่ระยะห่างจากขอบชิ้นงานอย่างน้อย 12 มิลลิเมตร และ วัดอย่างน้อย 6 ตำแหน่ง แต่ละตำแหน่งห่างกันไม่น้อยกว่า 6 มิลลิเมตร แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

#### 2) สมบัติด้านแรงดึง

ในการทดสอบสมบัติด้านแรงดึง (tensile property) ของชิ้นทดสอบยางคงรูปตาม มาตรฐาน ISO 37 type II ยางคงรูปจะถูกตัดให้มีรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 3.1 แล้วนำมายืดดึง โดยใช้เครื่องทดสอบ UTM ซึ่งประกอบอยู่กับ loadcell ขนาด 1 กิโลนิวตัน ใช้อัตราเร็วในการ เคลื่อนที่ของตัวจับยืดชิ้นงาน 500 มิลลิเมตรต่อนาที โดยบันทึกค่าที่ได้จากการทดสอบดังแสดง ไว้ในตารางที่ 3.4



รูปที่ 3.1 ลักษณะของชิ้นทดสอบสมบัติด้านแรงดึงตามมาตรฐาน ISO 37 type II

ตารางที่ 3.4 ค่าที่ได้จากการทดสอบสมบัติด้านแรงดึง

| สมบัติที่วิเคราะห์ได้                                           | การคำนวณ                                          | หน่วย               |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------|
| ความต้านแรงดึง<br>(tensile strength, $\sigma$ )                 | $\sigma = \frac{F}{A}$                            | เมกะปาสคาล<br>(MPa) |
| ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด<br>(elongation at break, $\varepsilon$ ) | $\% \varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100$ | ร้อยละ<br>(%)       |
| 100% มอดุลัส<br>(100% modulus, M100)                            | ความเค้นเมื่อมีระยะยืดถึง 100% ของระยะเริ่มต้น    | MPa                 |
| 200% มอดุลัส<br>(200% modulus, M200)                            | ความเค้นเมื่อมีระยะยืดถึง 200% ของระยะเริ่มต้น    | MPa                 |
| 300% มอดุลัส<br>(300% modulus, M300)                            | ความเค้นเมื่อมีระยะยืดถึง 300% ของระยะเริ่มต้น    | MPa                 |

### 3) ความต้านแรงฉีกขาด

ในการทดสอบความต้านแรงฉีกขาด (tear strength) ของชั้นทดสอบยางคงรูปตามมาตรฐาน ISO 34 ยางคงรูปจะถูกตัดให้มีรูปร่างดังแสดงในรูปที่ 3.2 แล้วนำมายืดดึงโดยใช้เครื่องทดสอบ UTM ซึ่งประกอบอยู่กับ loadcell ขนาด 1 กิโลนิวตัน ใช้อัตราเร็วในการเคลื่อนที่ของตัวจับยืดขึ้นงาน 500 มิลลิเมตรต่อนาที



รูปที่ 3.1 ลักษณะของชั้นทดสอบความต้านแรงฉีกขาดตามมาตรฐาน ISO 34

### 4) การบวมตัวในน้ำมัน

การทดสอบการบวมตัวในน้ำมัน (oil swelling) มีวัตถุประสงค์เพื่อทดสอบหาระดับการคงรูปของยางที่ผ่านการคงรูปแล้วโดยการวัดการบวมตัวในน้ำมัน การทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D471 เริ่มจากการตัดยางให้มีขนาดความกว้าง x ยาว x หนา ประมาณ 0.5 x 3 x 0.2 เซนติเมตร ชั่งน้ำหนักและจดบันทึกน้ำหนักความละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่สี่ จากนั้นใส่ในขวดสีชาแล้วเทสารละลายโทลูอีนลงไปให้เต็มขวด ปิดฝาแล้วตั้งทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ เมื่อครบกำหนดให้นำชิ้นทดสอบออกมาเช็ดด้วยกระดาษชำระเบาๆ แล้วชั่งน้ำหนักขึ้นงานจดบันทึกน้ำหนักความละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่สี่อีกครั้ง จากนั้นตั้งทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติอีก 2 วัน แล้วนำมาชั่งน้ำหนักครั้งสุดท้ายแล้วจดบันทึกน้ำหนักความละเอียดถึงทศนิยมตำแหน่งที่สี่ จากนั้นนำค่าที่จดบันทึกไว้ไปคำนวณตามสมการที่ 3.2 และ 3.3

$$-\ln(1-V_r)-V_r-\chi V_r^2 = 2V_t\eta_{\text{swell}}V_r^{\frac{1}{3}} - \frac{2V_r}{f} \quad (3.2)$$

โดยที่

$$V_r = \frac{\left[ \frac{W_d}{\rho_d} - \frac{W_f}{\rho_f} \right]}{\left[ \frac{W_d}{\rho_d} - \frac{W_f}{\rho_f} \right] + \left[ \frac{W_s - W_d}{\rho_t} \right]} \quad (3.3)$$

เมื่อ  $\rho_d$  คือ ความหนาแน่นของยาง ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_f$  คือ ความหนาแน่นของตัวเติมแต่ละชนิด

$\rho_t$  คือ ความหนาแน่นของโทลูอีน ( $0.862 \text{ g/cm}^3$ )

$W_d$  คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบหลังจากเอาออกจากโทลูอีนเป็นเวลา 2 วัน (กรัม)

$W_f$  คือ น้ำหนักของตัวเติมในชิ้นทดสอบ (กรัม)

$W_s$  คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังทำให้บวมตัวด้วยโทลูอีน (กรัม)

$V_r$  คือ สัดส่วนปริมาตรของยางในชิ้นทดสอบที่บวมตัวเป็นเจลในโทลูอีน

$V_t$  คือ ปริมาตรต่อโมล (molar volume) ของโทลูอีน ( $106.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )

$\chi$  คือ rubber-solvent interaction parameter (0.39)

$f$  คือ ฟังก์ชันของการคงรูปด้วยระบบก้ำมะถัน (4)

$\eta_{\text{swell}}$  คือ จำนวนของการคงรูปต่อหน่วยปริมาตร ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

#### 5) สมบัติทางความร้อน

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (thermal property) ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) เป็นการทดสอบหาอุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature,  $T_d$ ) ของชิ้นงานตัวอย่าง โดยชั่งน้ำหนักของชิ้นงานตัวอย่างประมาณ 3 – 10 มิลลิกรัม ใส่ในภาชนะอลูมินา (alumina crucible) แล้วทดสอบในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียส ถึง 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน เพื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของปริมาณน้ำหนักที่สูญเสียไปเป็นร้อยละ (% weight loss)

#### 6) สมบัติเชิงกลพลวัต

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตโดยใช้เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analyzer, DMA) ภายใต้ลักษณะการทดสอบแบบแรงเฉือน (shear) โดยทดสอบกับชิ้นงานที่มีขนาด  $5 \times 5 \times 1$  มิลลิเมตร ทดสอบภายใต้ความถี่ 1 เฮิรตซ์ ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -80 องศาเซลเซียส ถึง 60 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเหลวในการลดอุณหภูมิระหว่างการทดสอบ

#### 7) สันฐานวิทยา

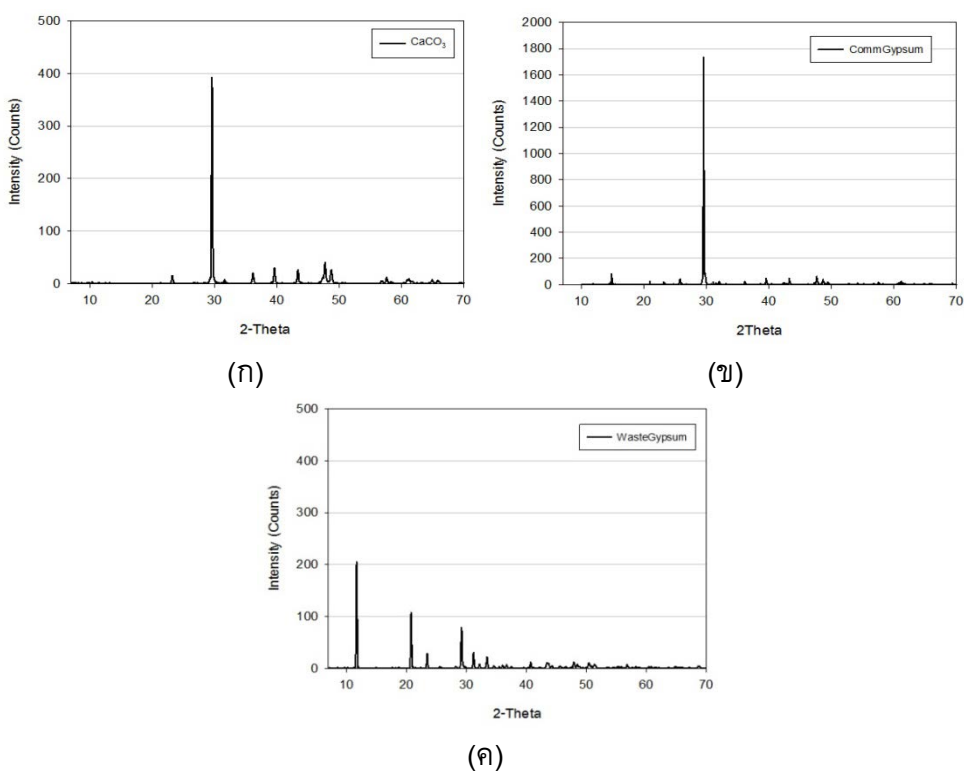
นำชิ้นทดสอบที่เกิดการขาดจากการทดสอบสมบัติด้านแรงดึงมาเคลือบผิวหน้าบริเวณที่เกิดการแตกหักด้วยทองก่อนส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ (kV) ที่กำลังขยาย 500 และ 1000 เท่า

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 องค์ประกอบของตัวเต็ม

เมื่อนำแม่แบบปูนปลาสเตอร์ที่หมดอายุการใช้งานมาเตรียมเป็นตัวเต็มยิปซัม แล้ววิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน XRD เทียบกับตัวเต็มอีก 2 ชนิดคือ แคลเซียมคาร์บอเนตและยิปซัมทางการค้า ได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นฟีกเอกลักษณ์ของตัวเต็มทั้งสาม นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในรูปที่ 4.1 (ข) และ (ค) เป็นเอกลักษณ์ของยิปซัมที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันกล่าวคือ รูปที่ 4.1 (ข) เป็นฟีกเอกลักษณ์ของแคลเซียมซัลเฟตเฮมิไฮเดรต (calcium sulfate hemihydrates,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) เนื่องจากตัวเต็มชนิดนี้ไม่ได้ผ่านการขึ้นรูปเป็นแม่แบบปลาสเตอร์มาก่อน ส่วนในรูปที่ 4.1 (ค) เป็นฟีกเอกลักษณ์ของแคลเซียมซัลเฟตไดไฮเดรต (calcium sulfate dehydrate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งผ่านการขึ้นรูปเป็นแม่แบบปลาสเตอร์มาแล้ว จึงทำให้ยิปซัมทั้งสองมีเอกลักษณ์ที่แตกต่างกัน

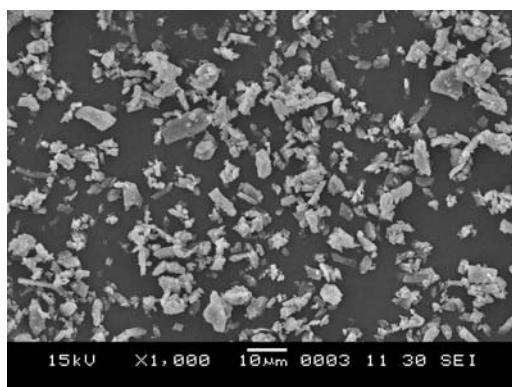


รูปที่ 4.1 เอกซเรย์ดิฟแฟรกโทแกรมของตัวเต็มแต่ละชนิด (ก) แคลเซียมคาร์บอเนต (ข) ยิปซัมทางการค้า (ค) ยิปซัมเหลือทิ้ง

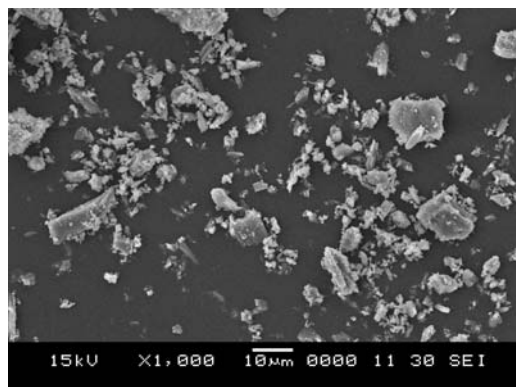
จากรูปที่ 4.1 (ข) และ (ค) พบว่ายิปซัมเหลือทิ้งมีระดับของความเป็นผลึกน้อยกว่า ยิปซัมทางการค้า ซึ่งปรากฏฟีกที่เด่นชัดที่สุดเพียงฟีกเดียว แสดงให้เห็นว่าเกิด preferred orientation ซึ่งความจริงแล้วเป็นเฮมิไฮเดรต แต่เนื่องจากเกิด preferred orientation และอาจ

เกิดการ suppress baseline หรือการรบกวนของสัญญาณทำให้พีกอื่นเห็นได้ไม่ชัดเจน แต่ในกรณีของยิปซัมเหลือทั้งนั้นมือน้ำผลึกทั้งที่เป็นเอมิไฮเดรตและไดไฮเดรตเป็นองค์ประกอบ (Sinton 2006) การที่พบน้ำผลึกทั้งสองอย่างนี้ในผงยิปซัมเกิดจากการนำผงยิปซัมเหลือทิ้งที่ทำการบดละเอียดแล้วไปอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้นและทำให้การร่อนผ่านตะแกรงเพื่อคัดขนาดทำได้ง่ายขึ้น ทำให้เกิดการสลายตัวของน้ำผลึกบางส่วนออกไป

จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่ายิปซัมจากแม่แบบเหลือทิ้งที่เตรียมได้นั้นมีปริมาณของน้ำผลึกสูงกว่ายิปซัมทางการค้า และน้ำผลึกนี้สามารถระเหยออกจากผลึกของยิปซัมได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 70 องศาเซลเซียส แต่เมื่อนำอนุภาคดังกล่าวไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่าผงยิปซัมยังคงจับตัวเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากสามารถดูดความชื้นได้ดี ทำให้การแจกแจงขนาดอยู่ในช่วงแคบ



(ก)

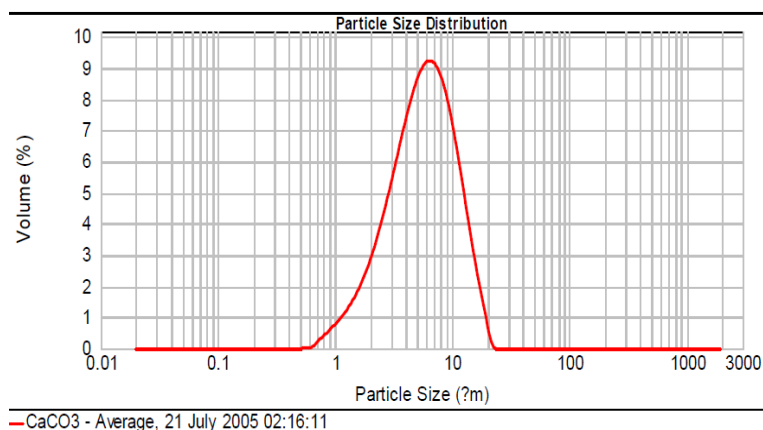


(ข)

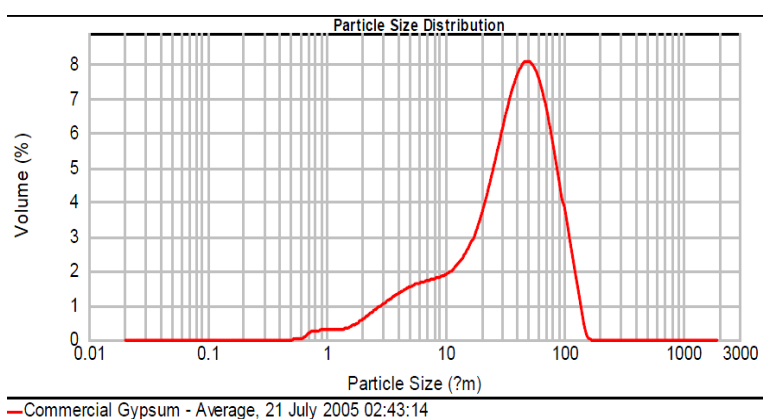
รูปที่ 4.2 อนุภาคของ (ก) ยิปซัมจากแม่แบบเหลือทิ้ง  
(ข) ยิปซัมทางการค้าที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

## 4.2 ขนาดอนุภาคของตัวเต็ม

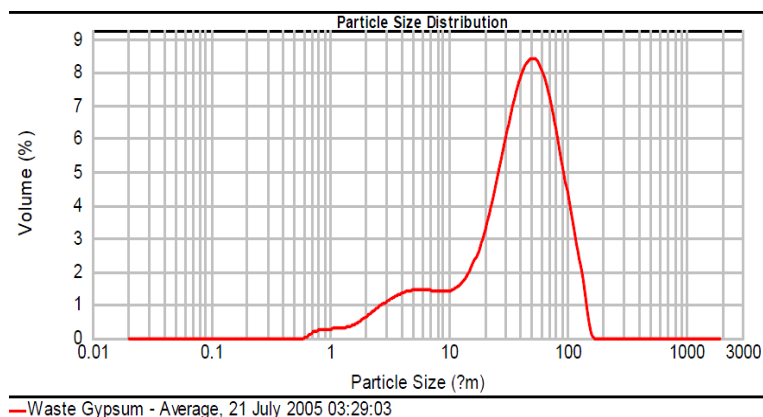
หลังจากการเตรียมตัวเต็มชนิดต่างๆ เรียบร้อยแล้ว นำไปวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคโดยได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.3 – 4.5



รูปที่ 4.3 การกระจายตัวขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 4.4 การกระจายตัวขนาดอนุภาคของยิปซัมทางการค้า



รูปที่ 4.5 การกระจายตัวขนาดอนุภาคของยิปซัมเหลือทิ้ง

จากรูปที่ 4.3 เป็นการกระจายตัวอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าส่วนมากอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ที่ประมาณ 6 – 7 ไมโครเมตร อีกทั้งยังมีการกระจายตัวของอนุภาคที่สม่ำเสมอมากกว่าเมื่อเทียบกับยิปซัมการค้าและยิปซัมเหลือทิ้งที่แสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ กล่าวคือ ยิปซัมการค้าและยิปซัมเหลือทิ้งส่วนใหญ่มีขนาดอนุภาคประมาณ 40 ไมโครเมตร อีกทั้งยังมีการกระจายของขนาดอนุภาคที่มากกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตอีกด้วย

ผลการทดสอบยังสามารถสรุปได้ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุดคือประมาณ 6.43 ไมโครเมตร ตามด้วยยิปซัมการคำและยิปซัมเหลือทิ้งคือประมาณ 41.96 และ 45.14 ไมโครเมตร ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ลักษณะเฉพาะของตัวเติม

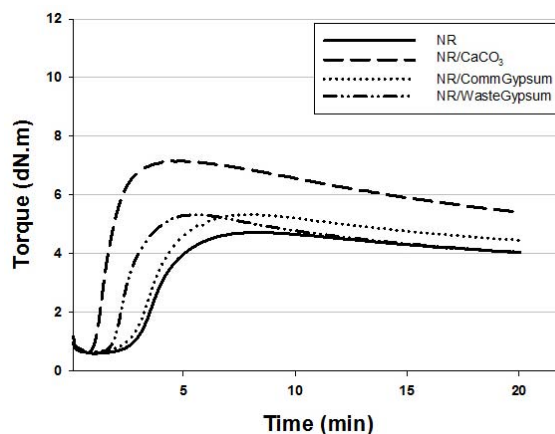
| ตัวเติม           | Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Surface-weighted mean ( $\mu\text{m}$ ) | Volume-weighted mean ( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| แคลเซียมคาร์บอเนต | 1.44                                            | 4.17                                    | 6.43                                   |
| ยิปซัมการคำ       | 0.19                                            | 13.43                                   | 41.96                                  |
| ยิปซัมเหลือทิ้ง   | 0.19                                            | 13.93                                   | 45.14                                  |

### 4.3 สมบัติการคงรูป

หลังจากผสมยางกับตัวเติมชนิดต่างๆ แล้วก่อนที่จะขึ้นรูปขึ้นทดสอบสมบัติต่างๆ ต้องนำมาวิเคราะห์สมบัติการคงรูปของยางที่จะนำไปขึ้นรูปและทำให้เกิดการคงรูปต่อไป

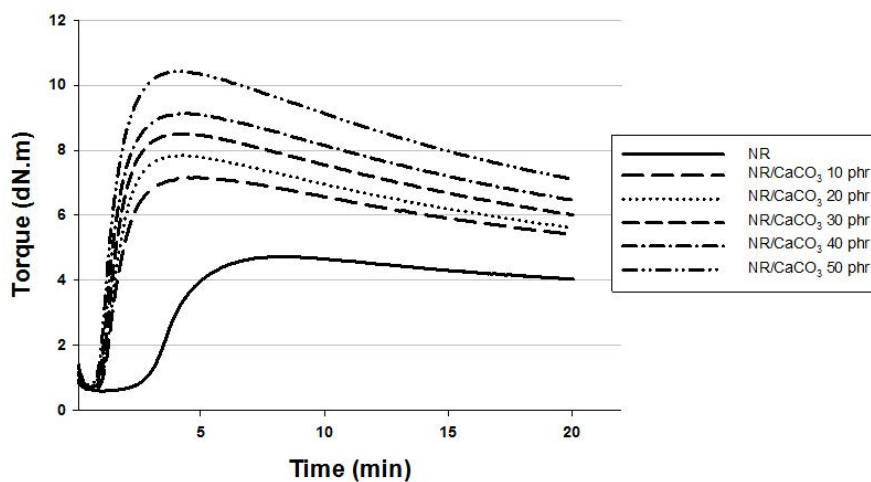
#### 4.3.1 กรณีที่ไม่ได้เติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

ผลการทดสอบสมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์สูตรที่ไม่ได้เติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์แสดงไว้ดังรูปที่ 4.6 – 4.11 รูปที่ 4.6 เป็นกราฟแสดงการคงรูปของยางที่มีการเติมตัวเติมชนิดต่างๆ ที่ปริมาณ 10 phr พบว่ายางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนตให้ค่าแรงบิดที่สูงที่สุด ส่วนในกรณีของยางธรรมชาติที่มีการเติมยิปซัมทางการคำและยิปซัมเหลือทิ้งให้ค่าแรงบิดที่ใกล้เคียงกัน และทั้งหมดให้ค่าแรงบิดที่มากกว่ายางธรรมชาติ อันเนื่องมาจากการเติมวัสดุที่มีความแข็งมากกว่าลงไปทำให้ต้องใช้แรงในการบิดมากขึ้นเพื่อให้จำนวนรอบของการบิดคงที่ ซึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่ายิปซัมการคำและยิปซัมเหลือทิ้งสามารถกระจายตัวในยางได้ดีกว่า ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าสูงกว่า ส่วนยิปซัมการคำและยิปซัมเหลือทิ้งที่ให้ค่าแรงบิดใกล้เคียงกัน เนื่องจากตัวเติมทั้งสองมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันคือ 41.96 และ 45.14 ตามลำดับ ส่งผลให้แรงบิดมีค่าใกล้เคียงกัน

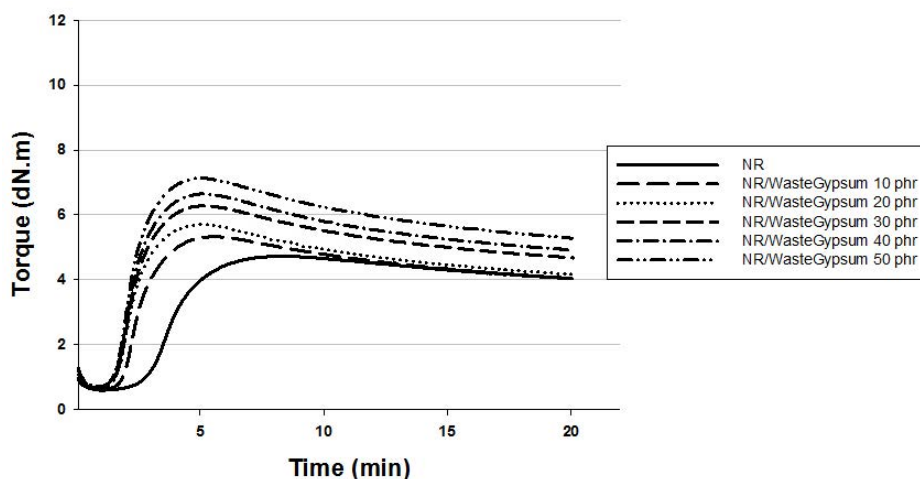


รูปที่ 4.6 ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ/ตัวเติมที่ปริมาณ 10 phr

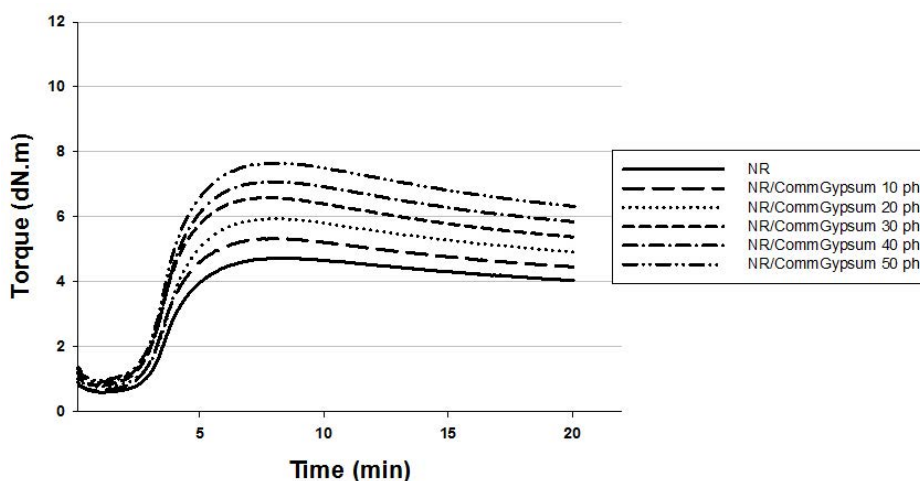
รูปที่ 4.7 – 4.9 เป็นลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ/ตัวเติมชนิดต่างๆ ที่ใส่ปริมาณตัวเติมที่แตกต่างกันตั้งแต่ 0 10 20 30 40 และ 50 phr พบว่าเมื่อปริมาณของตัวเติมที่ใส่มากขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดของยางคอมปาวด์เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการเพิ่มปริมาณของตัวเติมทำให้ไปขัดขวางการไหลของยาง ทำให้ยางเคลื่อนตัวได้ยากขึ้นจึงต้องใช้แรงบิดสูงขึ้นเพื่อให้ยางสามารถไหลได้เป็นปกตินั่นเอง



รูปที่ 4.7 ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนต

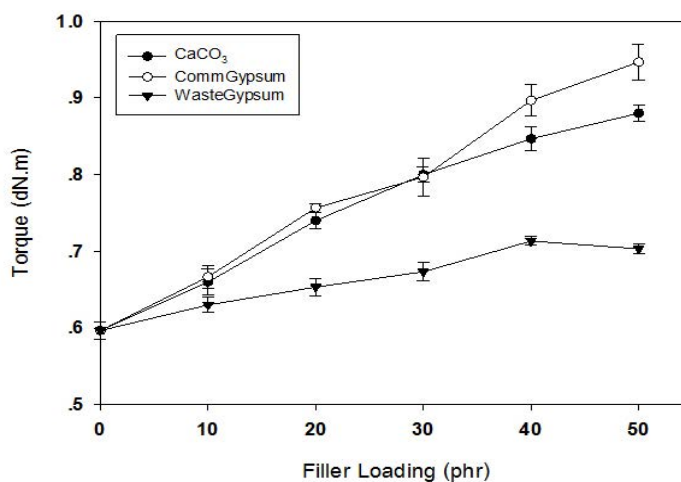


รูปที่ 4.8 ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้ำ

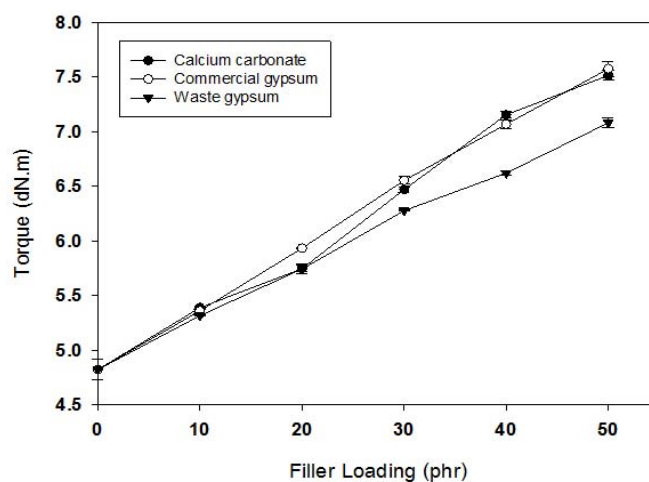


รูปที่ 4.9 ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้ง

กราฟแรงบิดเปรียบเทียบกันของปริมาณตัวเติมแต่ละชนิดที่เติมลงไปตั้งแต่ 0, 10, 20, 30, 40 และ 50 phr ตามลำดับ แสดงไว้ในรูปที่ 4.10 และ 4.11 ซึ่งเป็นกราฟแสดงค่าแรงบิดต่ำสุด ( $M_L$ ) และค่าแรงบิดสูงสุด ( $M_H$ ) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของตัวเติมที่ใส่ลงไปยางธรรมชาติเพิ่มมากขึ้นทำให้ทั้งค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุดของยางคงรูปสูงขึ้นเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการรวมตัวกันของตัวเติมเข้าไปในยาง ไปเพิ่มความหนืดและมอดุลัสของยางผสมให้สูงขึ้น

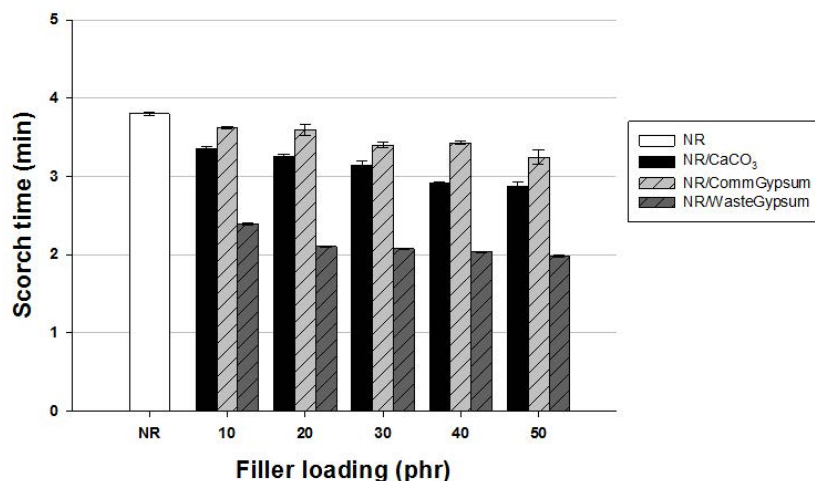


รูปที่ 4.10 แรงบิดต่ำสุดของยางธรรมชาติ/ตัวเติม



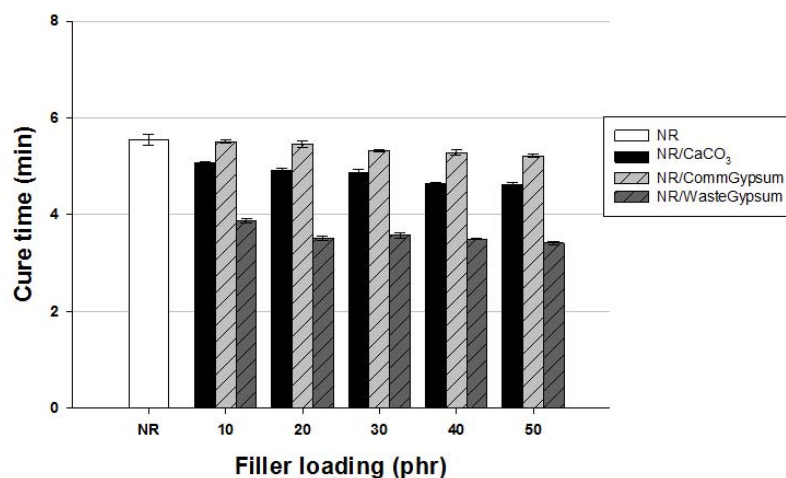
รูปที่ 4.11 แรงบิดสูงสุดของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

รูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าการเติมตัวเติมลงไปทำให้เวลาสกอร์ชลดลงอย่างมีนัยสำคัญ จนถึงปริมาณตัวเติมที่ 50 phr ยิ่งไปกว่านั้นเวลาสกอร์ชลดลงอย่างมากเมื่อมีการเติมยิปซัมเหลือทิ้งลงไปในยาง ทั้งนี้เป็นผลมาจากตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้งนั้นมีองค์ประกอบอยู่หลายชนิด จากผลเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทแกรมในรูปที่ 4.1 (ก) จะสังเกตได้ว่าตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้งมีส่วนประกอบของสารอนินทรีย์ที่เป็นสารตระกูลซิลิเกตและยังมีสิ่งเจือปนจากการหล่อแบบพิมพ์ด้วยน้ำดิน ซึ่งอาจทำหน้าที่ไปกระตุ้นให้การคงรูปเกิดได้รวดเร็วยิ่งขึ้น ทำให้การเติมยิปซัมที่เหลือทิ้งมีผลต่อการลดลงของระยะเวลาสกอร์ชมากกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตและยิปซัมทางการค้าตามลำดับ



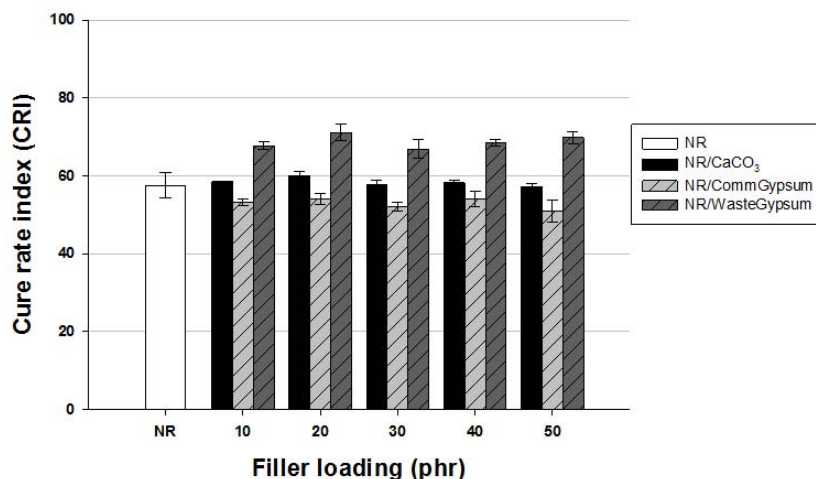
รูปที่ 4.12 เวลาสกอร์ชของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

ส่วนเวลาคงรูปยางคอมปาวด์เมื่อเติมตัวเติมชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.13 โดยการเติมยิปซัมเหลือทิ้งลงไปนั้น จะไปลดระยะเวลาคงรูปของยางได้อย่างมากเมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต แต่ในการเติมยิปซัมทางการค้าลงไปไม่ทำให้ระยะเวลาคงรูปเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้งปริมาณการเติมที่มากขึ้นไม่เป็นผลต่อการลดลงของระยะเวลาคงรูปเท่าใดนัก



รูปที่ 4.13 เวลาคงรูปของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

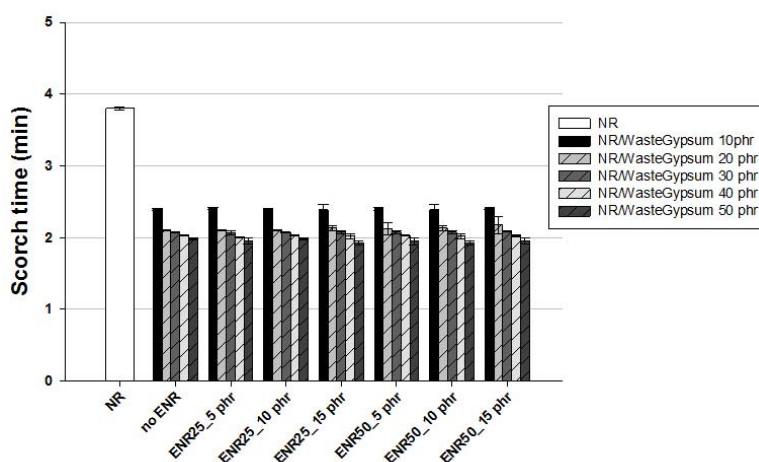
จากรูปที่ 4.14 พบว่าค่าดัชนีอัตราการคงรูปของยางที่ใช้ยิปซัมเหลือทิ้งเป็นตัวเติมมีค่ามากกว่าที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตและยิปซัมทางการค้าตามลำดับ แต่เมื่อใช้ตัวเติมแต่ละชนิดในปริมาณที่สูงขึ้น ไม่ทำให้ค่าดัชนีอัตราการคงรูปของยางเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ สรุปได้ว่าค่าดัชนีอัตราการคงรูปขึ้นกับชนิดของตัวเติม แต่ไม่ขึ้นกับปริมาณของตัวเติม



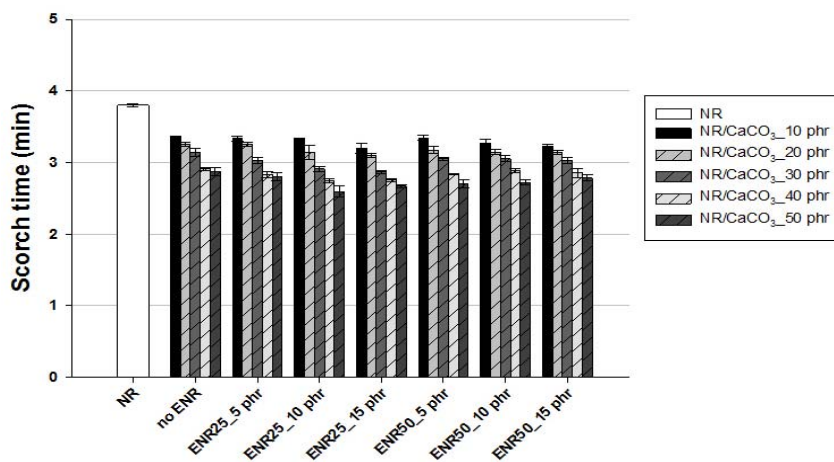
รูปที่ 4.14 ดัชนีอัตราการคงรูปของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

#### 4.3.2 กรณีที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

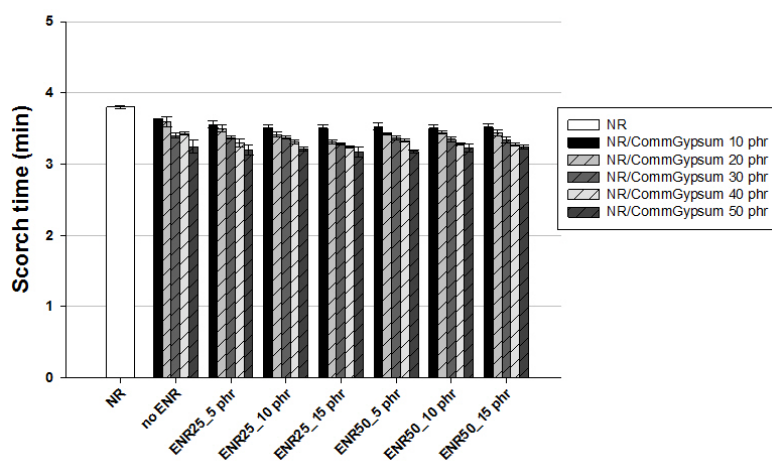
การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีต่อสมบัติการคงรูปของยางคอมปาวด์ จากรูปที่ 4.15 – 4.17 ซึ่งแสดงเวลาสกอรัชของยางผสมที่มีตัวเติมเป็นอีพ็อกซีเหลือทิ้ง แคลเซียมคาร์บอเนตและอีพ็อกซีทางการค้าตามลำดับ และการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมลในปริมาณ 5 10 และ 15 phr พบว่าการใส่ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ลงไปไม่ทำให้เวลาสกอรัชเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด แต่สาเหตุหลักเกิดจากชนิดของตัวเติม โดยเฉพาะอย่างยิ่งอีพ็อกซีเหลือทิ้ง ทั้งนี้เป็นผลมาจากตัวเติมอีพ็อกซีเหลือทิ้งนั้นมีองค์ประกอบอยู่หลายชนิดดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 4.15 เวลาสกอรัชของยางธรรมชาติ/อีพ็อกซีเหลือทิ้งในสูตรที่มีการเติม ENR

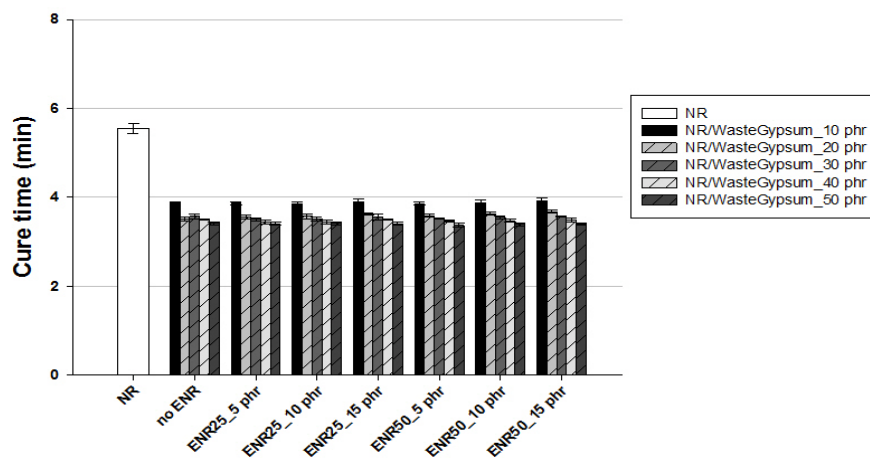


รูปที่ 4.16 เวลาสกอ์ชของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนตในสูตรที่มีการเติม ENR

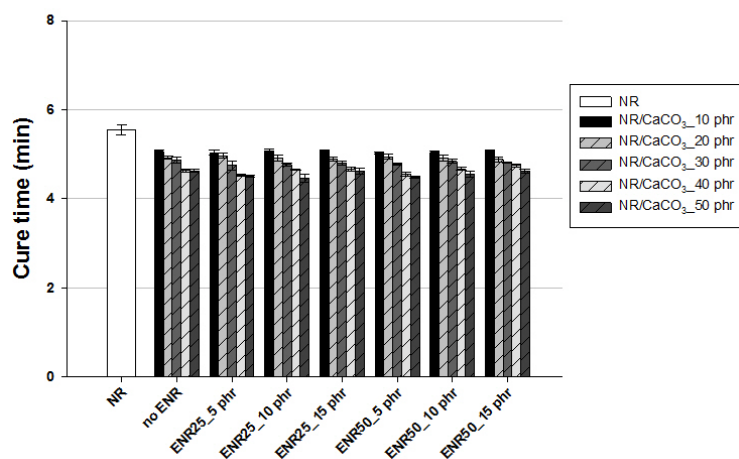


รูปที่ 4.17 เวลาสกอ์ชของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้ำในสูตรที่มีการเติม ENR

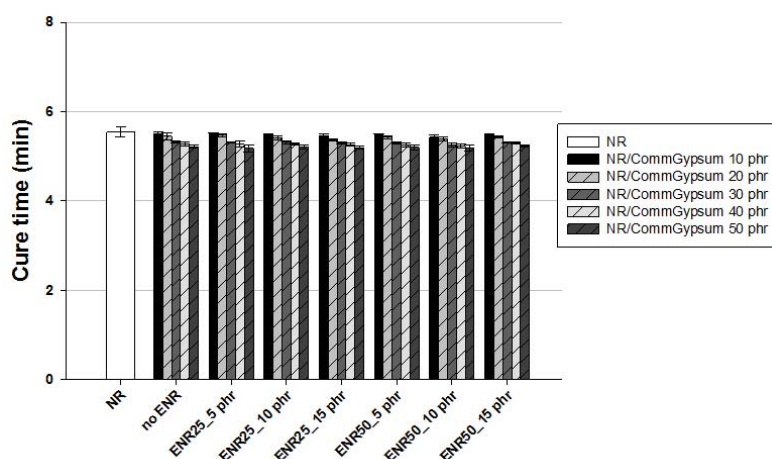
ส่วนระยะเวลาในการคงรูปยางคอมปาวด์เมื่อเติมตัวเติมและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ แสดงไว้ดังรูปที่ 4.18 – 4.20 โดยการเติมยิปซัมเหลือทิ้งลงไปในนั้น ให้ผลเช่นเดียวกับการไม่ใส่ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ลงไป โดยจะแปลระยะเวลาคงรูปของยางได้อย่างมากเมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต แต่ในการเติมยิปซัมทางการค้าลงไปไม่ทำให้ระยะเวลาคงรูปเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้งปริมาณการเติมที่มากขึ้นไม่เป็นผลต่อการลดลงของระยะเวลาคงรูปเท่าใดนัก



รูปที่ 4.18 เวลา curing ของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้งในสูตรที่มีการเติม ENR

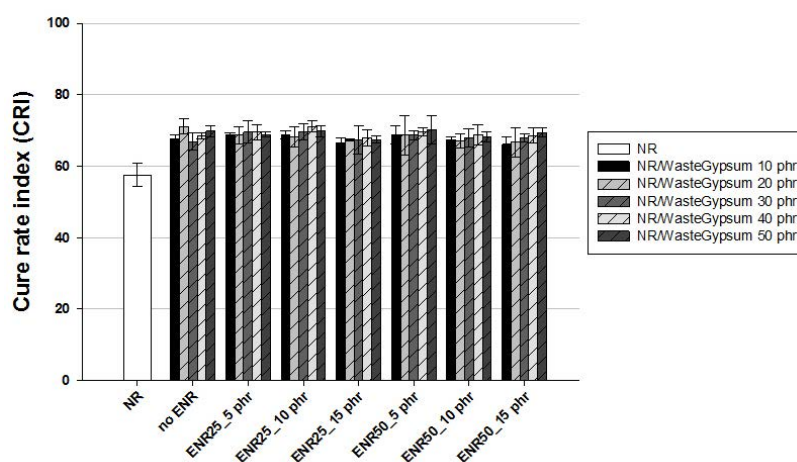


รูปที่ 4.19 เวลา curing ของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนตในสูตรที่มีการเติม ENR

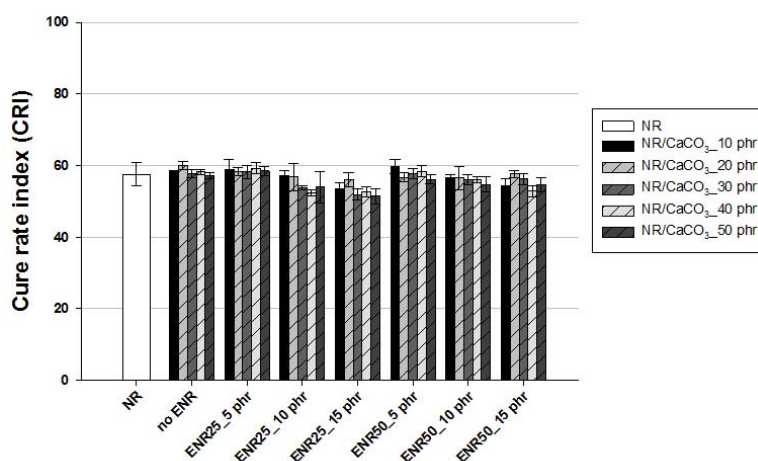


รูปที่ 4.20 เวลา curing ของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้าในสูตรที่มีการเติม ENR

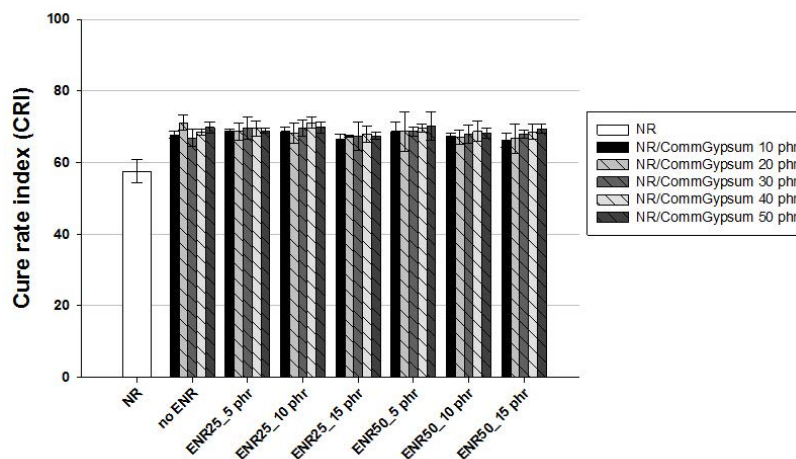
รูปที่ 4.21 – 4.23 เป็นการศึกษาผลของการใส่ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ทั้งที่มีหมู่ อีพอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ ร้อยละ 50 ในปริมาณ 5 10 และ 15 phr ที่ใส่ตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้ง แคลเซียมคาร์บอเนต และยิปซัมการค้า ตามลำดับ ต่อดัชนีอัตราการคงรูปของยางคอมปาวด์ พบว่า การใส่ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ลงไปนั้นไม่ได้ทำให้ดัชนีอัตราการคงรูปของยางคอมปาวด์เปลี่ยนแปลงในกรณีของตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้งและยิปซัมการค้า แต่ให้ค่าที่สูงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์และตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้งและยิปซัมการค้าลงไป และให้ค่าลดลงตามปริมาณของยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่เติมลงไปแต่ให้ค่าลดลงไม่มากนักในกรณีของตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และให้ค่าที่ใกล้เคียงกันกับยางธรรมชาติที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์และตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต



รูปที่ 4.21 ดัชนีอัตราการคงรูปของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้งในสูตรที่มีการเติม ENR



รูปที่ 4.22 ดัชนีอัตราการคงรูปของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนตในสูตรที่มีการเติม ENR



รูปที่ 4.23 ดัชนีอัตราการคงรูปของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้ำในสูตรที่มีการเติม ENR

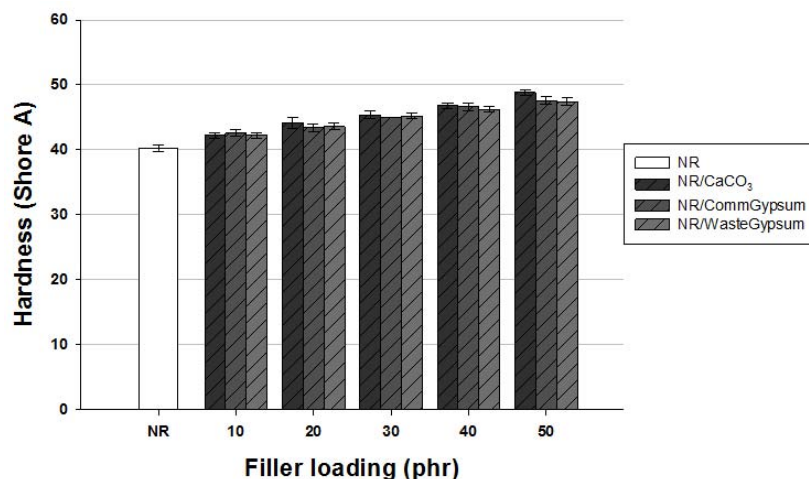
#### 4.4 สมบัติเชิงกล

##### 4.4.1 ความแข็ง

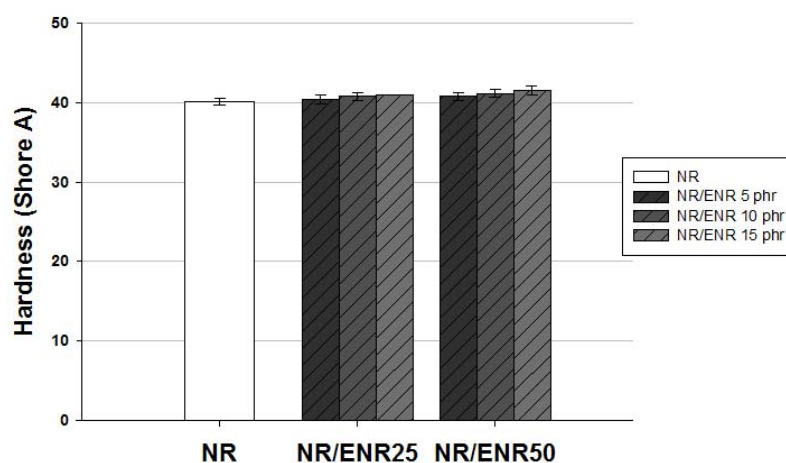
ความแข็ง (hardness) คือ ความต้านทานต่อการกดให้เป็นรอย การวัดความแข็งเป็นการวัดสมบัติที่พื้นผิวของวัสดุ ทั้งนี้วัสดุแต่ละชนิดจะมีความแข็งเป็นเช่นไร ก็ขึ้นกับโครงสร้างโมเลกุลและองค์ประกอบของวัสดุนั้น จากการทดลองพบว่าความแข็งของยางคงรูปที่มีการใช้ตัวเติมมีค่าสูงกว่ายางคงรูปที่ไม่ได้ใส่ตัวเติม เนื่องจากตัวเติมชนิดต่างๆ กล่าวคือทั้งแคลเซียมคาร์บอเนต ยิปซัมทางการค้ำและยิปซัมเหลือทิ้งล้วนแล้วแต่เป็นแร่อนินทรีย์ซึ่งแม้จะไม่แข็งมาก แต่ก็แข็งกว่ายางธรรมชาติมาก การเติมตัวเติมเหล่านี้ลงไปจึงทำให้ความแข็งของชิ้นงานสูงขึ้น

รูปที่ 4.24 แสดงให้เห็นว่าตัวเติมทั้งสามชนิดมีความแข็งใกล้เคียงกันทำให้ค่าความแข็งของยางธรรมชาติ/ตัวเติมให้ผลที่ใกล้เคียงกัน และเพิ่มขึ้นตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่ลงไปตั้งแต่ 10 phr ไปจนถึง 50 phr แต่เพิ่มขึ้นไม่มากนักเนื่องจากตัวเติมทั้งสามจัดอยู่ในกลุ่มแร่อนินทรีย์ที่มีความแข็งของโมห์ (Moh's scale hardness) อยู่ในช่วง 2 – 3 เท่านั้น

รูปที่ 4.25 เป็นกราฟแสดงค่าความแข็งของยางธรรมชาติที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ในความเข้มข้นและปริมาณต่าง สังกัดได้ว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ไม่ทำให้ความแข็งเปลี่ยนแปลงเท่าใดนักโดยแนวโน้มความแข็งมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มากขึ้นจาก 5 10 ถึง 15 phr ตามลำดับ เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นวัสดุที่อ่อนนุ่มและความยืดหยุ่นสูงเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ

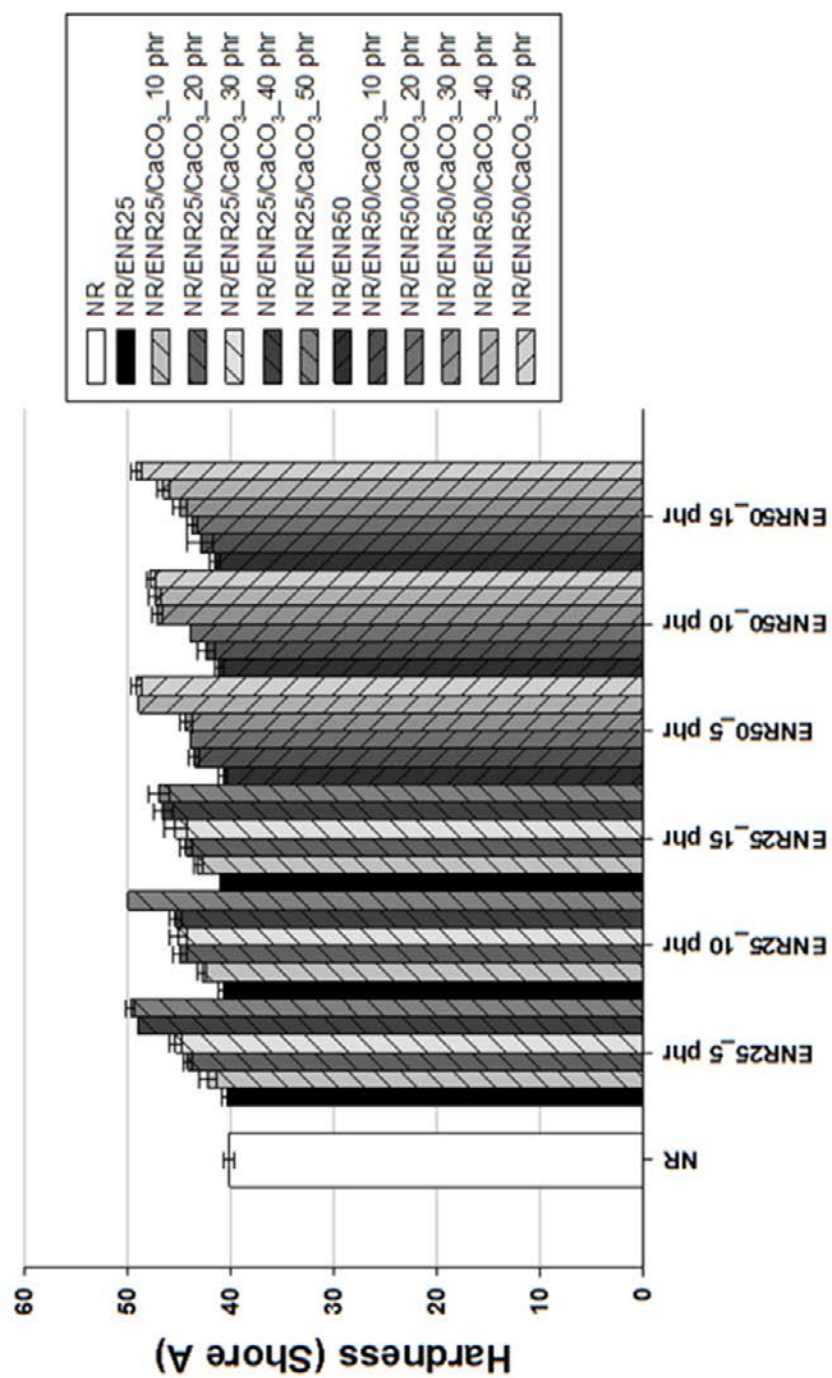


รูปที่ 4.24 ความแข็ง (Shore A hardness) ของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

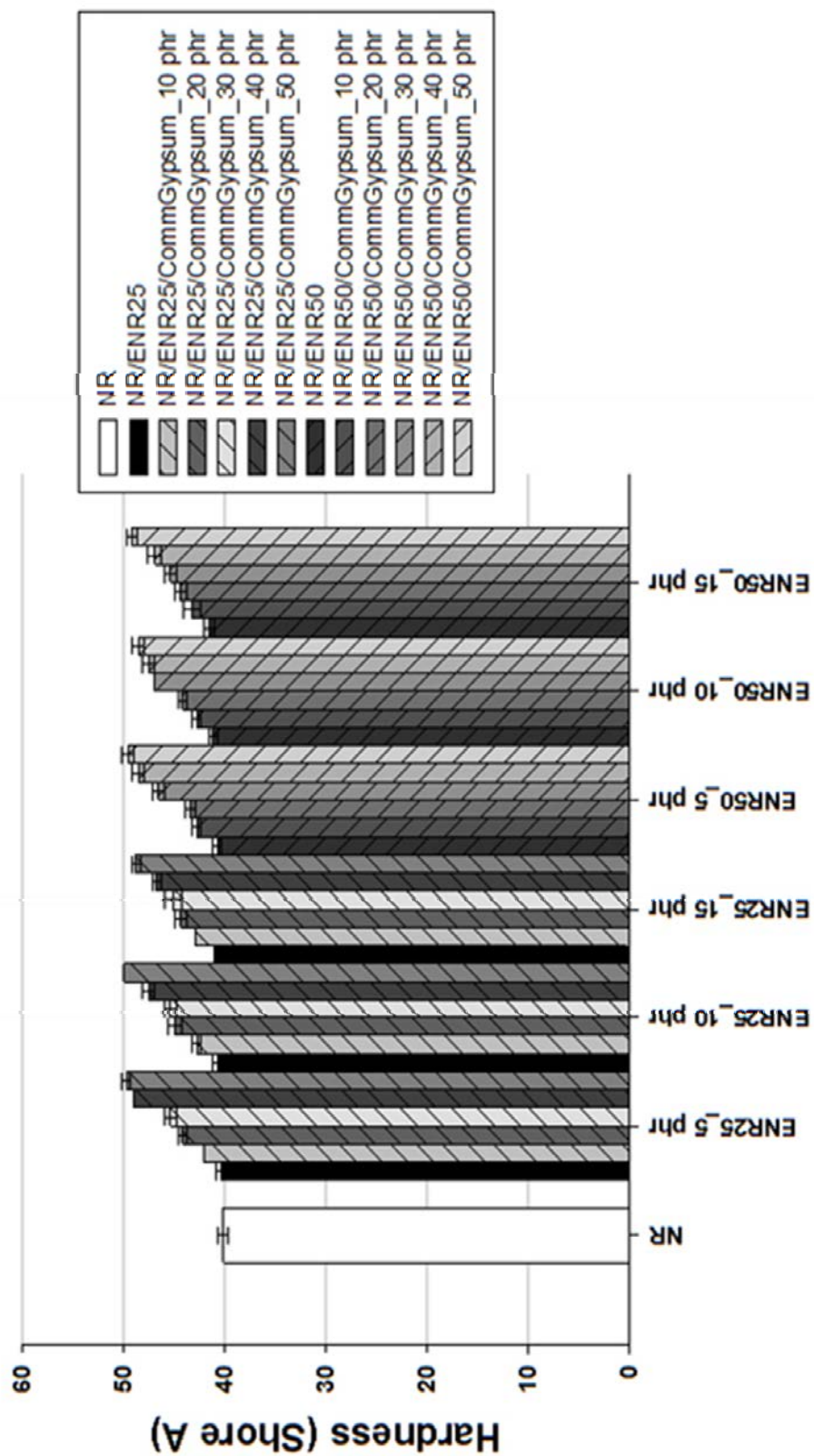


รูปที่ 4.25 ความแข็งของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

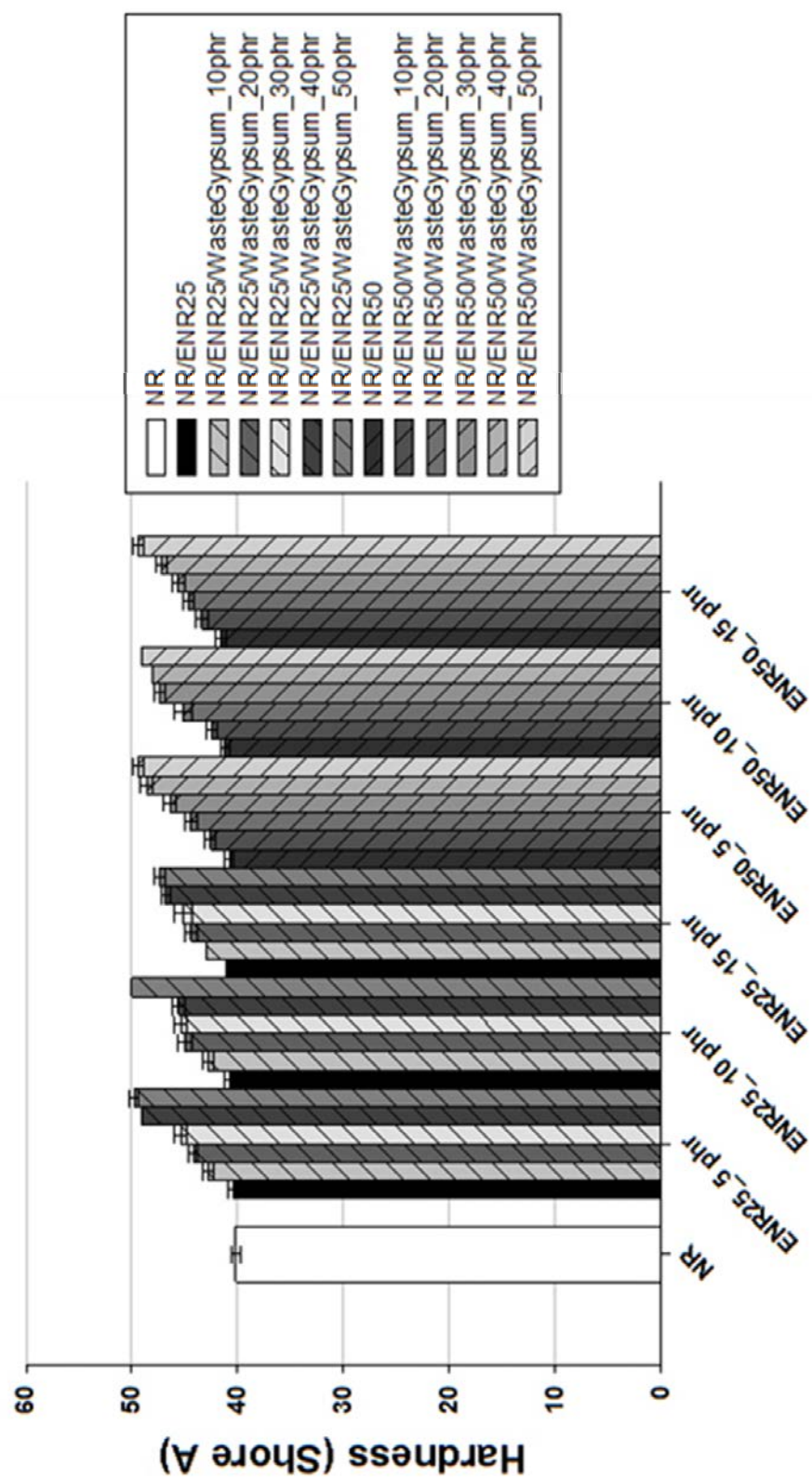
รูปที่ 4.26 – 4.28 เป็นค่าความแข็งของยางธรรมชาติ/ตัวเติมชนิดต่างๆ ที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ พบว่าแนวโน้มของค่าความแข็งมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวเติมมากขึ้น ซึ่งให้ผลที่เป็นแนวโน้มเดียวกันและให้ค่าใกล้เคียงกันกับยางธรรมชาติ/ตัวเติมที่ไม่มีการใส่ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ดังเหตุผลที่กล่าวไปแล้วว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีลักษณะอ่อนนุ่มและยืดหยุ่นคล้ายกับยางธรรมชาติ จึงไม่ส่งผลต่อความแข็งของยางคงรูปมากนัก



รูปที่ 4.26 ค่าความแข็งของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนต



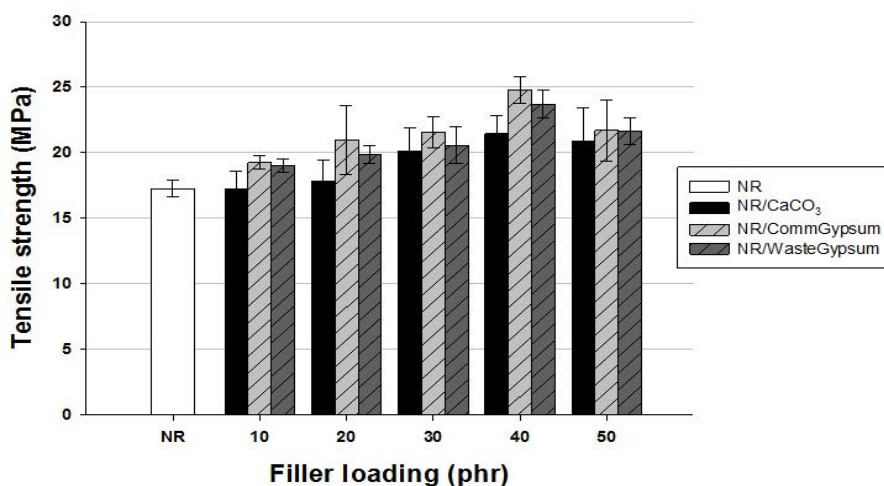
รูปที่ 4.27 ค่าความแข็งของยางธรรมชาติ/อีพ็อกซี



รูปที่ 4.28 ค่าความแข็งของยางธรรมชาติ/อีพ็อกซีเรซิน

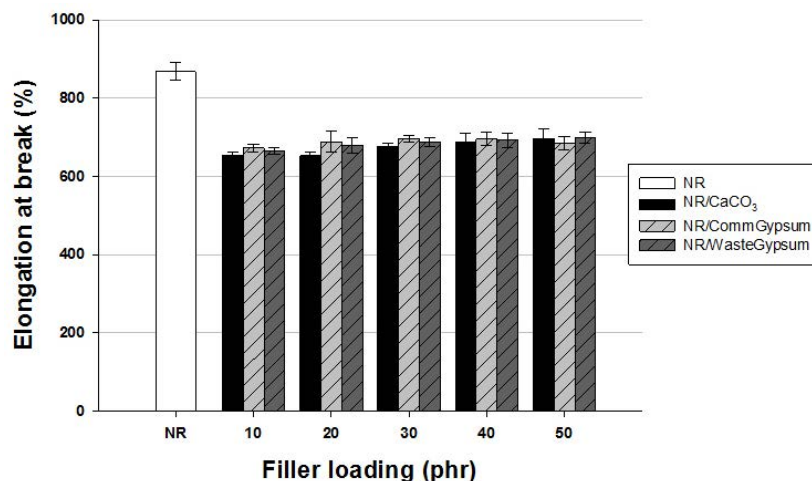
#### 4.4.2 สมบัติด้านแรงดึง

รูปที่ 4.29 เป็นกราฟแสดงความต้านแรงดึงของยางธรรมชาติ/ตัวเติมชนิดต่างๆ พบว่าเมื่อปริมาณของตัวเติมชนิดต่างๆ สูงขึ้น ทำให้ความต้านแรงดึงมีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามในยางคงรูปที่มีปริมาณตัวเติม 50 phr ความต้านแรงดึงของยางคงรูปลดลงทั้งนี้อาจเป็นเพราะการที่ตัวเติมกระจายตัวอยู่ในยางธรรมชาติมากขึ้นทำให้เมทริกซ์ของยางเกิดความไม่ต่อเนื่องมากขึ้นเมื่อดึงขึ้นงานพันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์กับตัวเติมขาดออกจากกันเกิดเป็นช่องว่างของอากาศขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการแตกหักที่จุดนี้ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ที่ปริมาณตัวเติมสูงขึ้น ยิปซัมอาจเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ได้และกระจายตัวไม่ดีของตัวเติมเหล่านั้น และเมื่อพิจารณาถึงผลของชนิดตัวเติมพบว่ายิปซัมทางการค้าทำให้ค่าความต้านแรงดึงของยางคงรูปสูงกว่าตัวเติมชนิดอื่นๆ ในปริมาณตัวเติมที่เท่ากัน ตามด้วยยิปซัมเหลือทิ้งและแคลเซียมคาร์บอเนตตามลำดับ



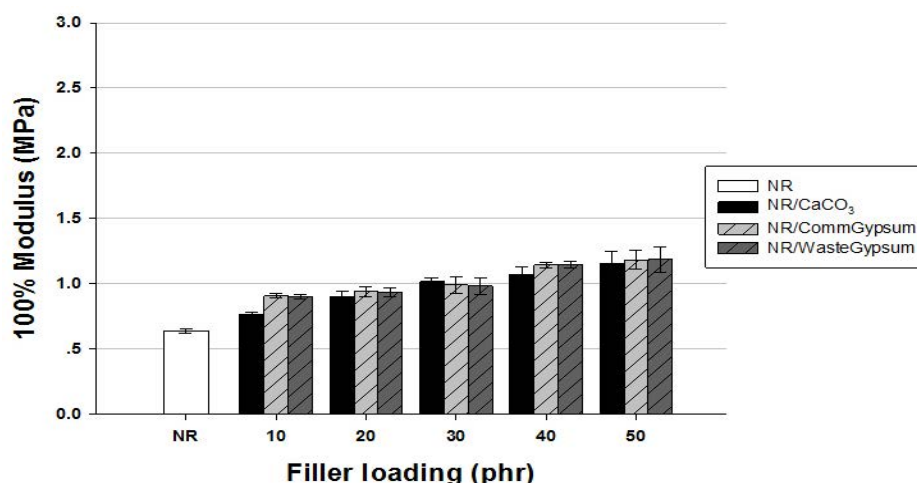
รูปที่ 4.29 ความต้านแรงดึงของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

จากรูปที่ 4.30 พบว่าการเติมตัวเติมลงในยางธรรมชาติทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่มีความเหนียวและมีความยืดหยุ่นสูง ในขณะที่ตัวเติมชนิดต่างๆ นั้นเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อย (inert) ต่อการเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับยางธรรมชาติ ความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมจึงน้อยมาก ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมีค่าต่ำลง ตั้งแต่การเติมตัวเติมลงไปปริมาณ 10 phr ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยที่สุดที่มีการเติมลงไป จึงทำให้ขึ้นทดสอบเกิดการขาดออกจากกันในระหว่างการดึงยึดที่บริเวณรอยต่อระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมก่อนที่จะเกิดการขาดออกจากกันของเนื้อยางธรรมชาติ แต่เมื่อมีการใส่ตัวเติมลงไปปริมาณสูงขึ้น ไม่ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางคงรูปที่เติม ENR ลดลงอีก แม้ว่าจะมีการใส่ตัวเติมลงไปถึง 50 phr ก็ตาม

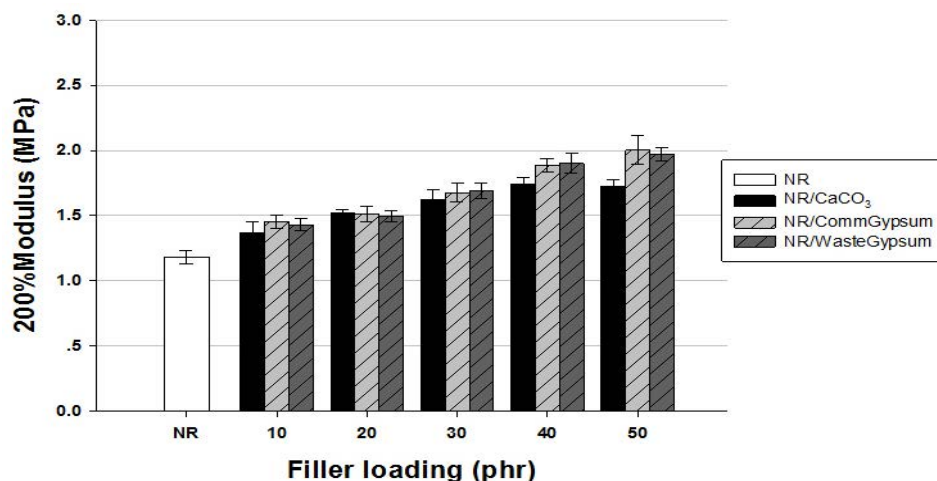


รูปที่ 4.30 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

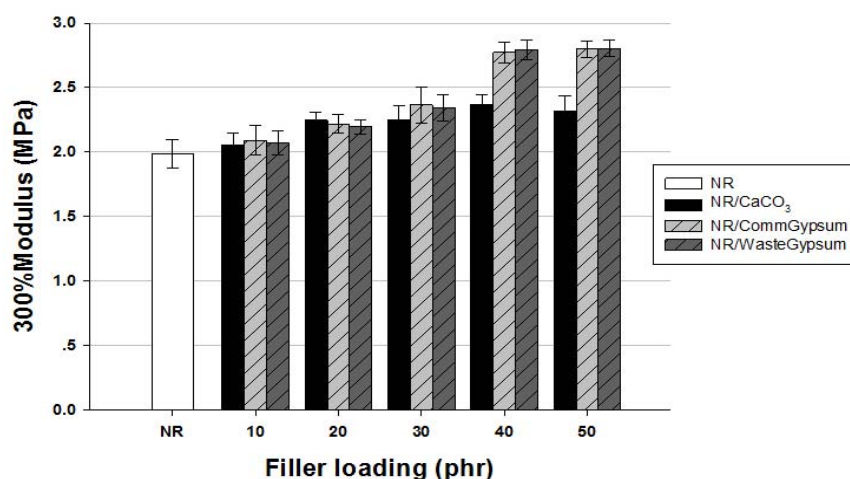
จากรูปที่ 4.31 – 4.33 แสดงกราฟ 100%, 200% และ 300% มอดุลัสของยางธรรมชาติ/ตัวเติมชนิดต่าง ๆ พบว่ามอดุลัสมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการใส่ตัวเติมลงไปปริมาณมากขึ้น เนื่องจากยางเป็นวัสดุที่มีความเหนียวและยืดหยุ่นสูง เมื่อใส่ตัวเติมที่มีความแข็งถึงแม้ว่าตัวเติมแต่ละชนิดนั้นจะมีความแข็งของโมห์ เพียง 2 เท่านั้น แต่เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติแล้วถือว่าแข็งกว่ามาก ซึ่งเมื่อเติมสิ่งที่มีความแข็งมากกว่าย่อมทำให้ยางผสมมีค่ามอดุลัสที่สูงขึ้นเนื่องจากต้องใช้แรงมากกว่าในหน่วยพื้นที่เท่ากันเพื่อให้ยางคงรูปยืดออก นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมยิปซัมทั้งแบบทางการค้าและแบบเหลือทิ้งส่งผลให้ค่ามอดุลัสของยางธรรมชาติมีค่าสูงกว่าการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณตัวเติม 40 phr เป็นต้นไป



รูปที่ 4.31 มอดุลัสที่ความยืดร้อยละ 100 ของยางธรรมชาติ/ตัวเติม



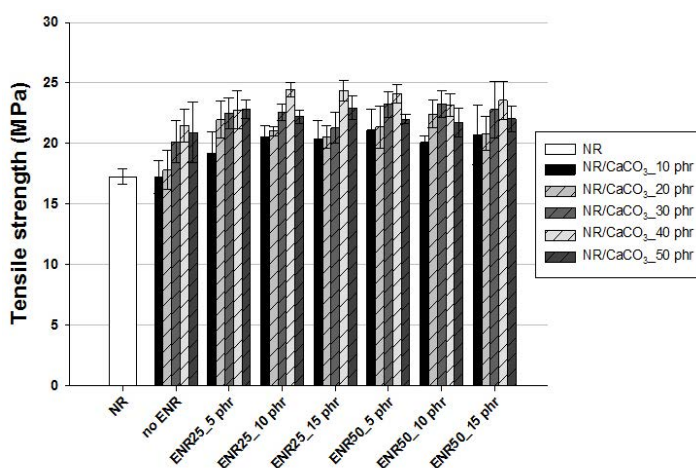
รูปที่ 4.32 มอดุลัสที่ความยืดร้อยละ 200 ของยางธรรมชาติ/ตัวเติม



รูปที่ 4.33 มอดุลัสที่ความยืดร้อยละ 300 ของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

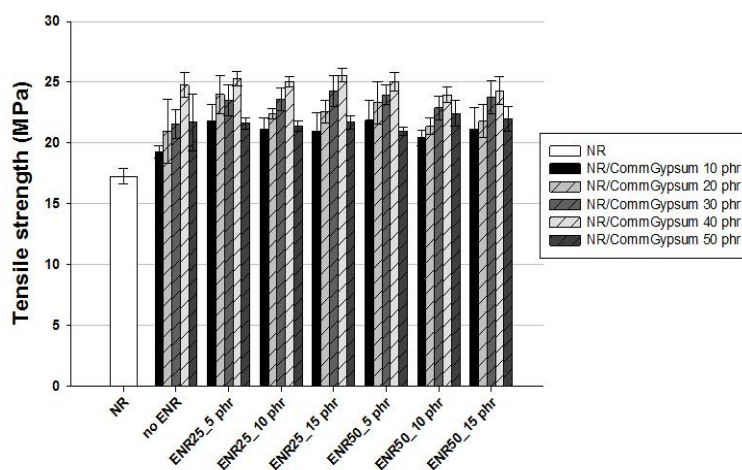
ผลของการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไดซ์ที่มีต่อความต้านแรงดึงแสดงดังรูปที่ 4.34 – 4.36 ส่วนผลต่อความยืดสูงสุด ณ จุดขาดแสดงไว้ดังรูปที่ 4.37 – 4.39 รูปที่ 4.34 เป็นกราฟความต้านแรงดึงของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติโอพอกซีไดซ์/แคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าเมื่อปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตสูงขึ้น ทำให้ความต้านแรงดึงมีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามในยางคงรูปที่มีปริมาณตัวเติม 50 phr ความต้านแรงดึงของยางคงรูปลดลงทั้งนี้อาจเป็นเพราะการที่ตัวเติมกระจายตัวอยู่ในยางธรรมชาติมากขึ้นทำให้เมทริกซ์ของยางเกิดความไม่ต่อเนื่องมากขึ้นเมื่อถึงชั้นงานพันธะหรือแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์กับตัวเติมขาดออกจากกันเกิดเป็นช่องว่างของอากาศขึ้น ซึ่งทำให้เกิดการแตกหักที่จุดนี้ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ที่ปริมาณตัวเติมสูงขึ้น แคลเซียมคาร์บอเนตอาจเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ได้และกระจายตัวไม่ดีของแคลเซียมคาร์บอเนต และเมื่อพิจารณาถึงผลของยางธรรมชาติโอพอกซีไดซ์ที่มีต่อความต้านแรงดึงพบว่า ทำให้ค่าความต้านแรงดึงสูงขึ้นเล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับแคลเซียมคาร์บอเนตมีมากขึ้น และเมื่อใส่ยางธรรมชาติโอพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณ

หมุ่ฟอกซีอยู่ร้อยละ 25 โดยโมล (ENR25) ลงไปมากขึ้น จะทำให้ความต้านแรงดึงของยาง  
 คงรูปที่เติม ENR มีค่ามากขึ้น แต่ในกรณีของยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมุ่ฟอกซี  
 อยู่ร้อยละ 50 โดยโมล (ENR50) เมื่อปริมาณที่ใส่สูงขึ้นกลับไม่ทำให้ค่าความต้านแรงดึงของยาง  
 คงรูปที่เติม ENR มีค่าสูงขึ้น ซึ่งเกิดจากปริมาณหมุ่ฟอกซี ซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้วเกิดการรวมตัว  
 กันเองแทนที่จะเกิดอันตรกิริยากับแคลเซียมคาร์บอเนต



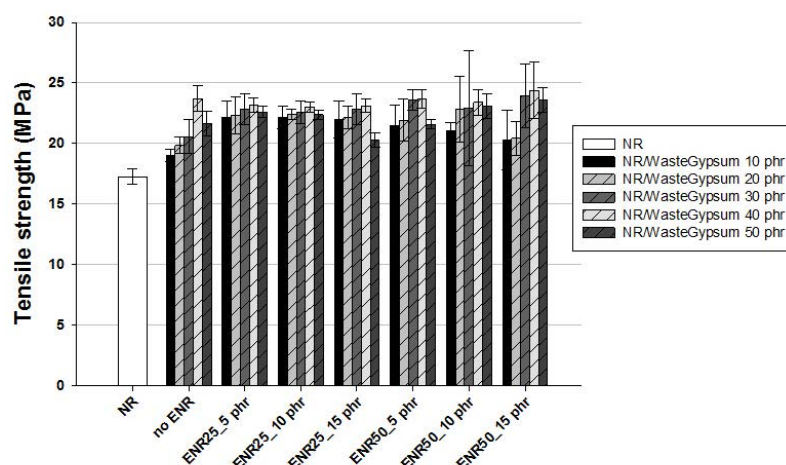
รูปที่ 4.34 ความต้านแรงดึงของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนตในสูตรที่มีการเติม ENR

ความต้านแรงดึงของยางคงรูปที่เติม ENR กรณีที่มีการใส่ยิปซัมการค้ำ แสดงดังรูปที่  
 4.35 พบว่าการใส่ยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมุ่ฟอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดย  
 โมล ไม่ทำให้สมบัตินี้สูงขึ้นแต่อย่างใด เนื่องจากการยิปซัมการค้ำมีความเข้ากันได้กับยาง  
 ธรรมชาติฟอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมุ่ฟอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมลได้ยาก อีกทั้งขนาด  
 อนุภาคของยิปซัมการค้ำมีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต ดังนั้นยางธรรมชาติ  
 ฟอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมุ่ฟอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล จึงไม่ช่วยเพิ่มความต้านแรง  
 ดึงของยางคงรูปที่เติม ENR ให้สูงขึ้นได้



รูปที่ 4.35 ความต้านแรงดึงของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้ำในสูตรที่มีการเติม ENR

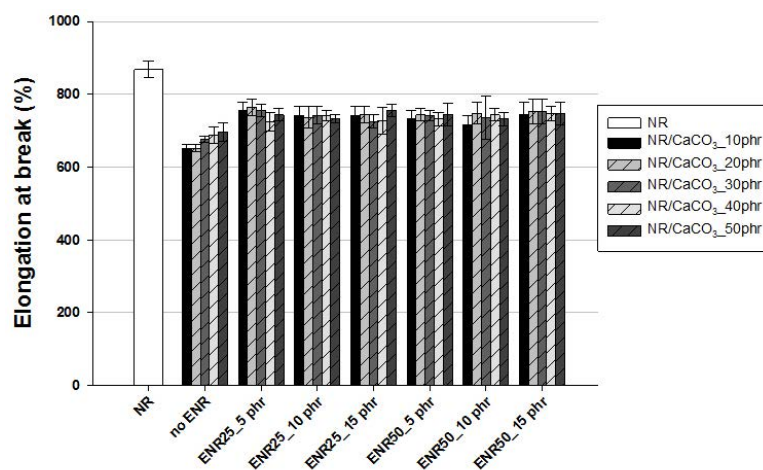
ในกรณีของยางคงรูปที่เติม ENR ที่มีการใส่ยิปซัมเหลือทิ้งดังแสดงในรูปที่ 4.36 พบว่าความต้านแรงดึงของยางคงรูปที่เติม ENR25 มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับยางคงรูปที่เติม ENR เนื่องจากหมู่ฟอกซีที่อยู่ในยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์สามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีกับประจุบวกของสารกระจายลอยตัว (deflocculant) ที่อยู่ในยิปซัมเหลือทิ้ง จึงทำให้ความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับยิปซัมเหลือทิ้งมีมากขึ้น แต่ในกรณีการเติมยาง ENR50 กลับให้ค่าความต้านแรงดึงที่ต่ำลง ซึ่งเป็นผลมาจากการจับตัวรวมกันเป็นก้อนของยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์และยิปซัมเหลือทิ้ง เนื่องจากยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่ฟอกซีอยู่ร้อยละ 50 โดยโมลมีหมู่ฟอกซีอยู่มากเกินไปนั่นเอง



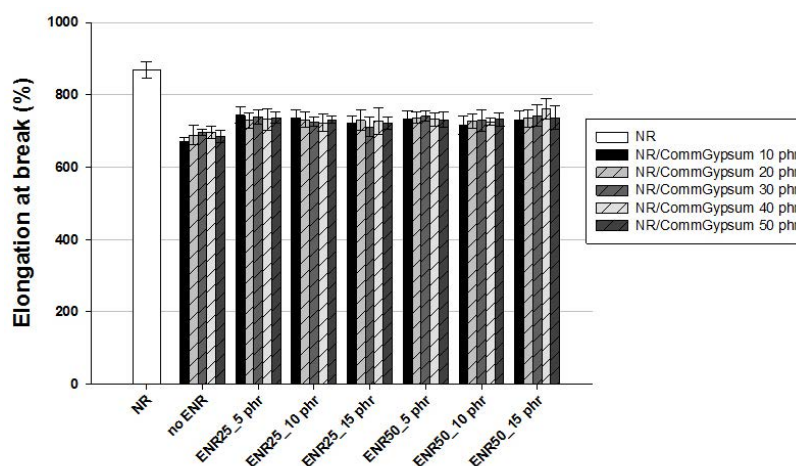
รูปที่ 4.36 ความต้านแรงดึงของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้งในสูตรที่มีการเติม ENR

รูปที่ 4.37 – 4.39 เป็นกราฟแสดงความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางคงรูปที่เติม ENR และตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนต ยิปซัมการค้ำ และยิปซัมเหลือทิ้งตามลำดับ พบว่าการเติมยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่ฟอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล ลงในยางธรรมชาติ

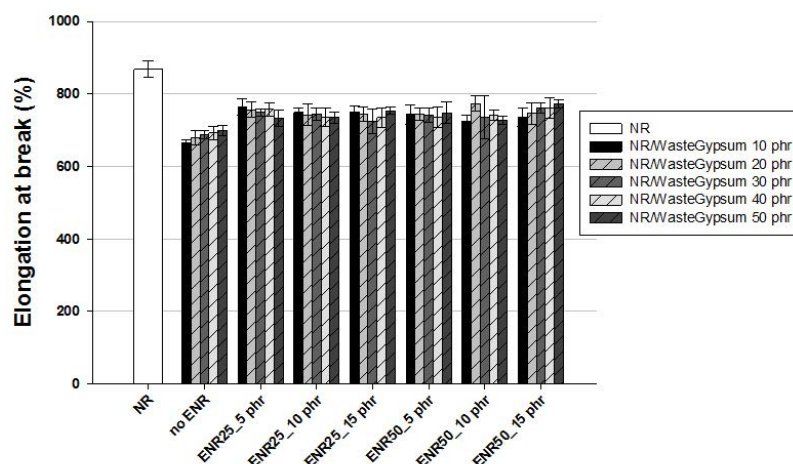
ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางคงรูปที่เติม ENR มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับการไม่ใส่ยางธรรมชาติโอพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่โอพอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล ที่ปริมาณตัวเติมเท่ากัน อีกทั้งยังมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่มีความเหนียวและมีความยืดหยุ่นสูง ในขณะที่ตัวเติมชนิดต่าง ๆ นั้นเป็นวัสดุที่มีความเฉื่อย (inert) ต่อการเกิดอันตรกิริยา (interaction) กับยางธรรมชาติสูง ความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมจึงน้อยมาก ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมีค่าต่ำลง ตั้งแต่การเติมตัวเติมลงไปปริมาณ 10 phr ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยที่สุดที่มีการเติมลงไป จึงทำให้ยางคงรูปที่เติม ENR มักเกิดการขาดออกจากกันในระหว่างการดึงยืดที่บริเวณรอยต่อระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมก่อนที่จะเกิดการขาดออกจากกันของเนื้อยางธรรมชาติ แต่เมื่อมีการใส่ตัวเติมลงไปปริมาณสูงขึ้น ไม่ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางคงรูปที่เติม ENR ลดลงอีก แม้ว่าจะมีการใส่ตัวเติมลงไปถึง 50 phr ก็ตาม



รูปที่ 4.37 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนต  
ในสูตรที่มีการเติม ENR



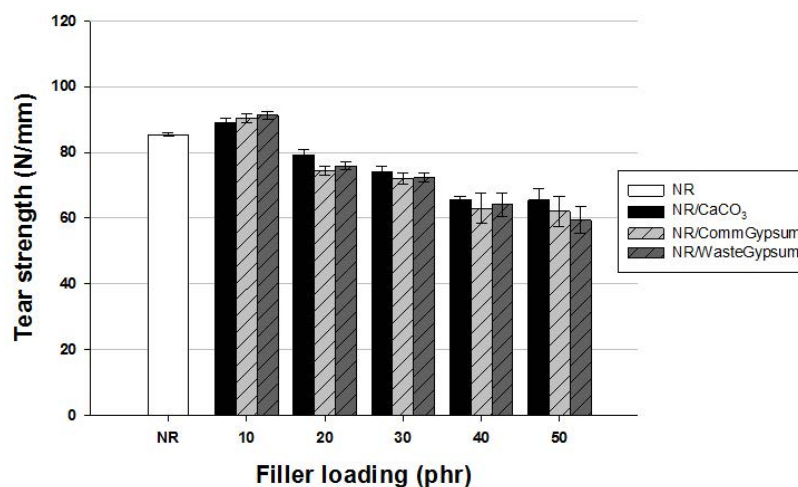
รูปที่ 4.38 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้าในสูตรที่มีการเติม ENR



รูปที่ 4.39 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้งในสูตรที่มีการเติม ENR

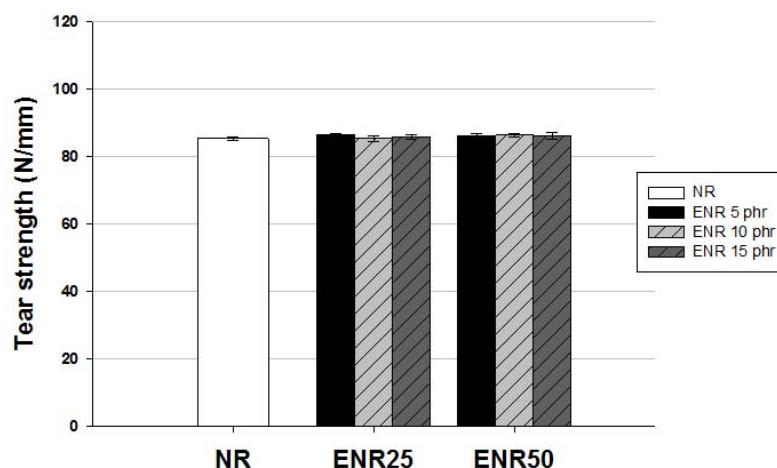
#### 4.4.3 ความต้านแรงฉีกขาด

ความต้านแรงฉีกขาด (tear strength) มีหน่วยเป็นนิวตันต่อมิลลิเมตร (N/mm) หรือกิโลนิวตันต่อเมตร (kN/m) ซึ่งทดสอบความต้านแรงฉีกขาดมีลักษณะที่ไม่สมมาตรเพื่อให้เกิดเป็นจุดรวมความเค้น ซึ่งเป็นจุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบเริ่มฉีกขาดออกจากกัน จากรูปที่ 4.40 เป็นผลของตัวเติมต่างๆ ในปริมาณตั้งแต่ 10 20 30 40 และ 50 phr ที่ใส่ลงไปในยางธรรมชาติพบว่า ที่ปริมาณ 10 phr ของตัวเติมทุกชนิดให้ค่าความต้านแรงฉีกขาดที่สูงที่สุดและมากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้มีการใส่ตัวเติมลงไป และเริ่มให้ค่าที่ลดลงและน้อยกว่ายางธรรมชาติเมื่อมีการใส่ตัวเติมลงไปปริมาณ 20 phr เนื่องมาจากความเข้ากันได้ยากระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมแต่ละชนิด ที่ปริมาณของตัวเติมที่สูงที่สุดคือ 50 phr ชิ้นทดสอบมีความต้านแรงฉีกขาดที่ต่ำที่สุดอันเนื่องมาจากตัวเติมเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อน



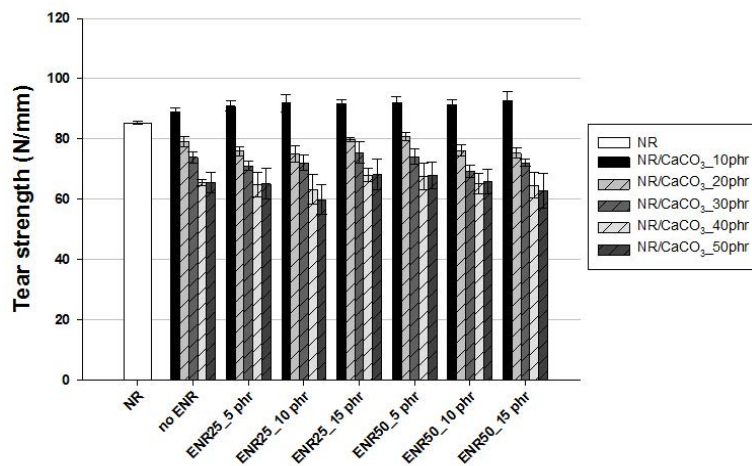
รูปที่ 4.40 ความต้านแรงฉีกขาดของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

ผลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ต่อความต้านแรงฉีกขาดแสดงไว้ในรูปที่ 4.41 โดยพบว่าทั้งชนิดและปริมาณของยางธรรมชาติไม่มีผลทำให้ค่าความต้านแรงฉีกขาดของยางคงรูปสูงขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีลักษณะที่คล้ายกับยางธรรมชาติคือมีความยืดหยุ่น แต่ไม่มีความแข็งเกร็ง (rigid) จึงไม่ได้ทำให้ความต้านแรงฉีกขาดสูงขึ้นแต่อย่างใด

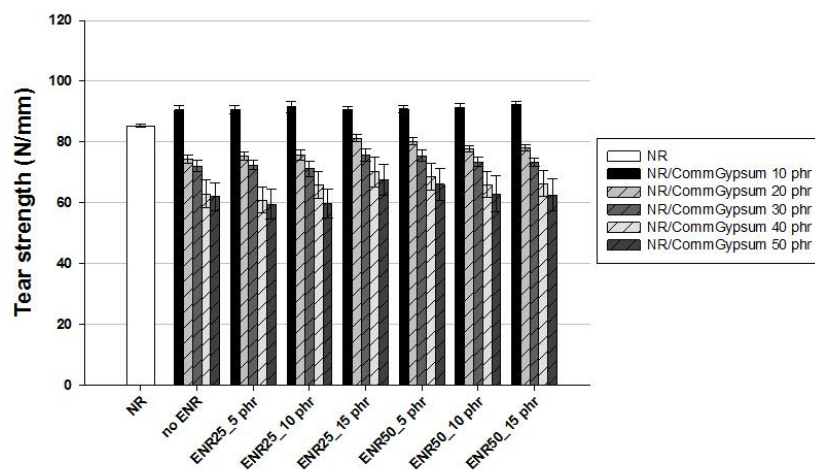


รูปที่ 4.41 ความต้านแรงฉีกขาดของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

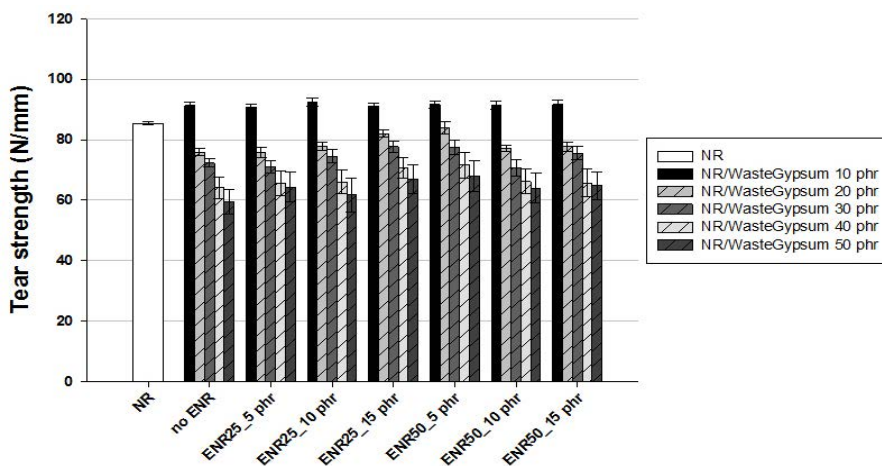
ความต้านแรงฉีกขาดของยางคงรูปที่ใช้ตัวเติมและยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์แสดงดังรูปที่ 4.42 – 4.44 โดยพบว่า การใส่ตัวเติมในปริมาณ 10 phr ทำให้ค่าความต้านแรงฉีกขาดสูงที่สุด และเริ่มลดลงเรื่อยๆ ตั้งแต่ปริมาณตัวเติมที่ 20 phr เป็นต้นไปจนถึง 50 phr ซึ่งเป็นผลของความเข้ากันไม่ได้ของยางธรรมชาติกับตัวเติมชนิดต่างๆ แม้ว่าจะมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ในปริมาณต่างๆ ก็ไม่ช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความต้านแรงฉีกขาดให้เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของตัวเติมมีมากกว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับตัวเติม



รูปที่ 4.42 ความต้านแรงฉีกขาดของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนตในสูตรที่มีการเติม ENR



รูปที่ 4.43 ความต้านแรงฉีกขาดของยางธรรมชาติ/ยิปซัมการค้าในสูตรที่มีการเติม ENR

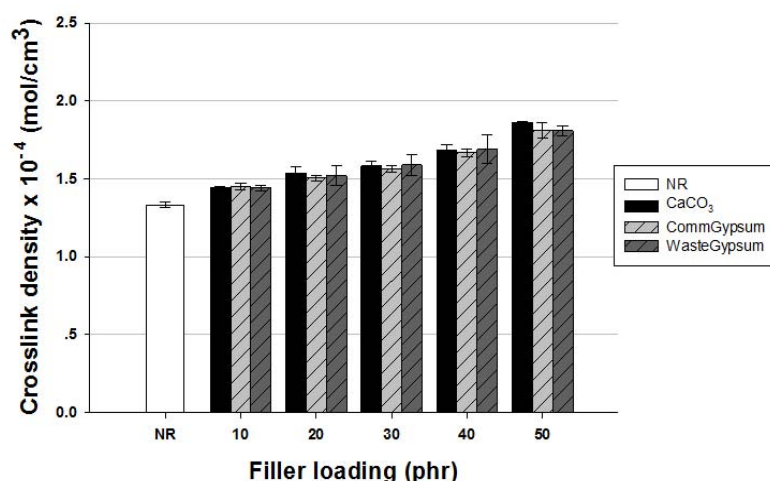


รูปที่ 4.44 ความต้านแรงฉีกขาดของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้งในสูตรที่มีการเติม ENR

#### 4.5 ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง

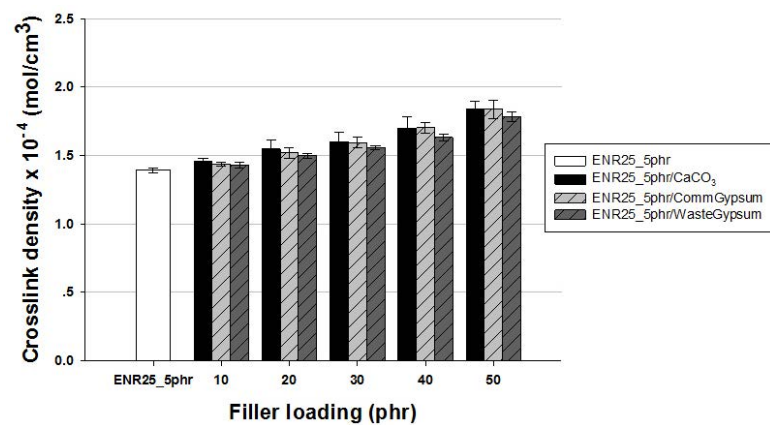
การคงรูป (vulcanization) ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางโดยก้ำมะถัน กลายเป็นยางที่มีโครงสร้างแบบเชื่อมขวาง (crosslink) หรือร่างแห (network) ทำให้ยางเปลี่ยนสมบัติจากอ่อนนุ่ม เป็นยางที่มีสมบัติแข็งและเหนียวขึ้น เหมาะแก่การที่จะนำไปใช้งาน ความหนาแน่นการเชื่อมขวาง (crosslink density,  $\eta$ ) ของยางคงรูป ศึกษาได้จากการบวมตัวของยางในน้ำมัน (ในที่นี้ใช้สารละลายโทลูอีน) หลังจากแช่ยางที่คงรูปแล้วตามภาวะที่กำหนด จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางโดยอาศัยสมการที่ (3.2) และ (3.3) การทดสอบนี้เป็นการละลายสารเคมีต่างๆ ออกยกเว้นก้ำมะถันที่คงรูปกับยางธรรมชาติ เป็นการหาความหนาแน่นหรือปริมาณพันธะเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติกับก้ำมะถัน

รูปที่ 4.45 แสดงความหนาแน่นการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ/ตัวเติม ที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ พบว่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวเติมที่ใส่มีมากขึ้นและตัวเติมทั้งสามให้ผลที่ใกล้เคียงกัน เป็นผลมาจากปริมาณตัวเติมที่มีความเฉื่อยสูง อีกทั้งยังไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของสารละลายโทลูอีนได้

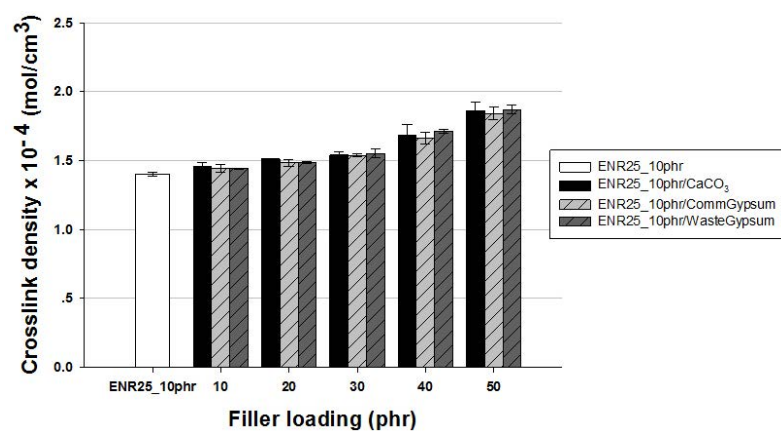


รูปที่ 4.45 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ/ตัวเติม

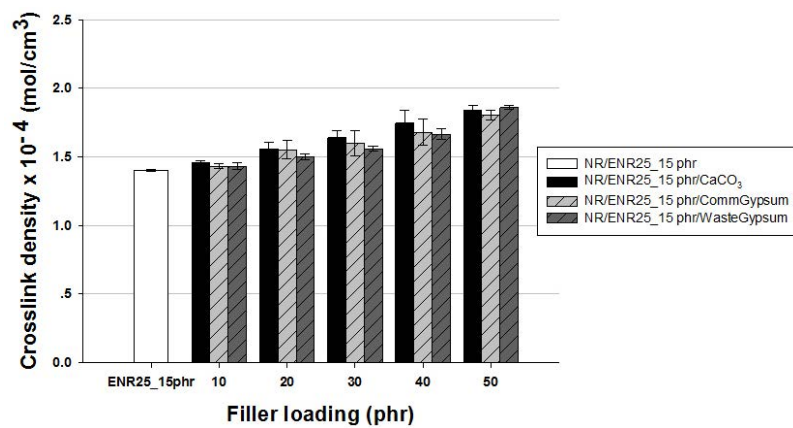
รูปที่ 4.46 และ 4.47 เป็นผลของการใส่ยาง ENR25 และ ENR50 ในปริมาณ 5 10 และ 15 phr พบว่าความหนาแน่นการเชื่อมขวางไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่ลงไป เนื่องจากตัวเติมกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันมากเท่าใดนัก



(ก)

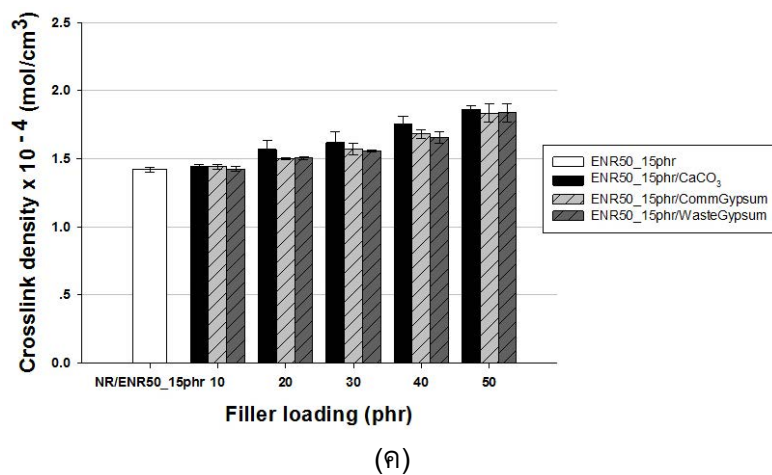
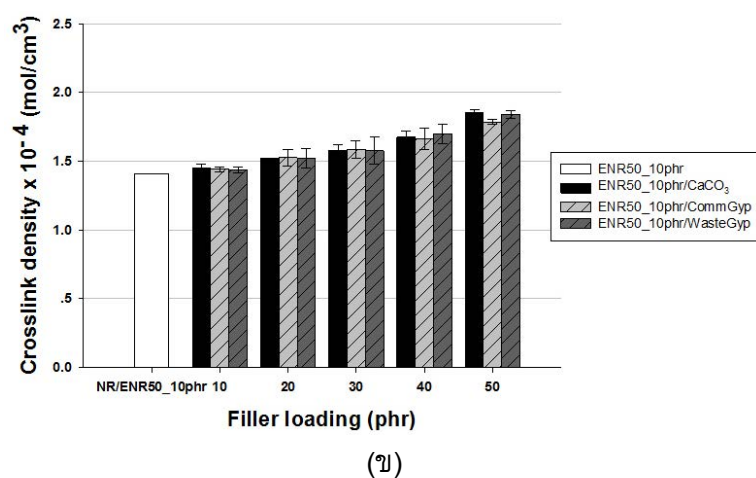
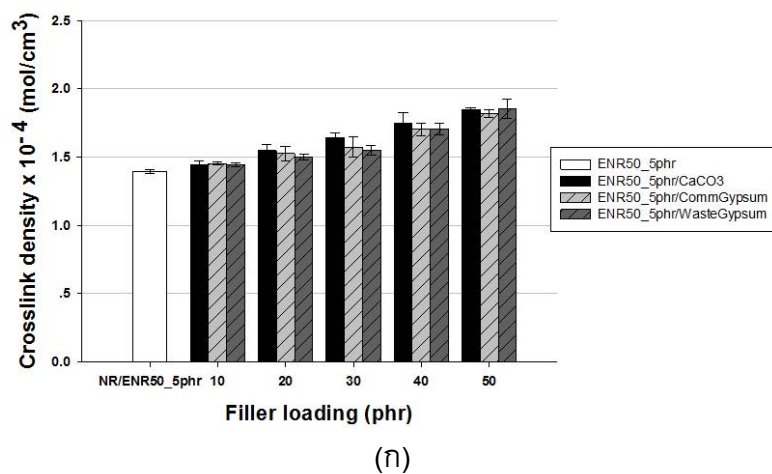


(ข)



(ค)

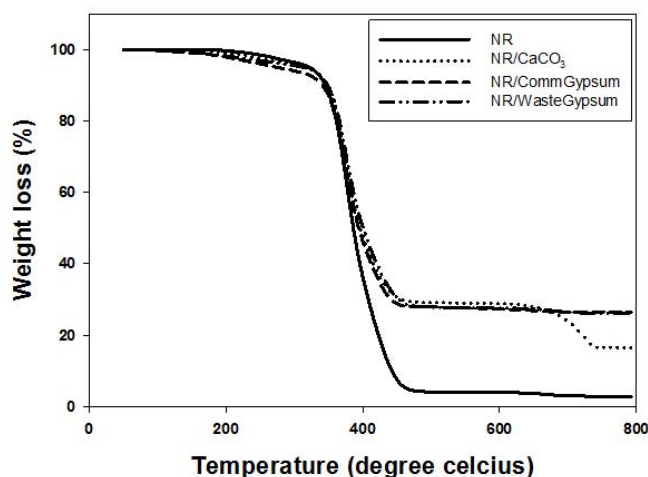
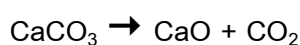
รูปที่ 4.46 ความหนาแน่นการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ/ตัวเติมที่มีปริมาณยาง ENR25 อยู่  
(ก) 5 phr (ข) 10 phr และ (ค) 15 phr



รูปที่ 4.47 ความหนาแน่นการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติ/ตัวเติม ที่มีปริมาณยาง ENR50 อยู่  
(ก) 5 phr, (ข) 10 phr และ (ค) 15 phr

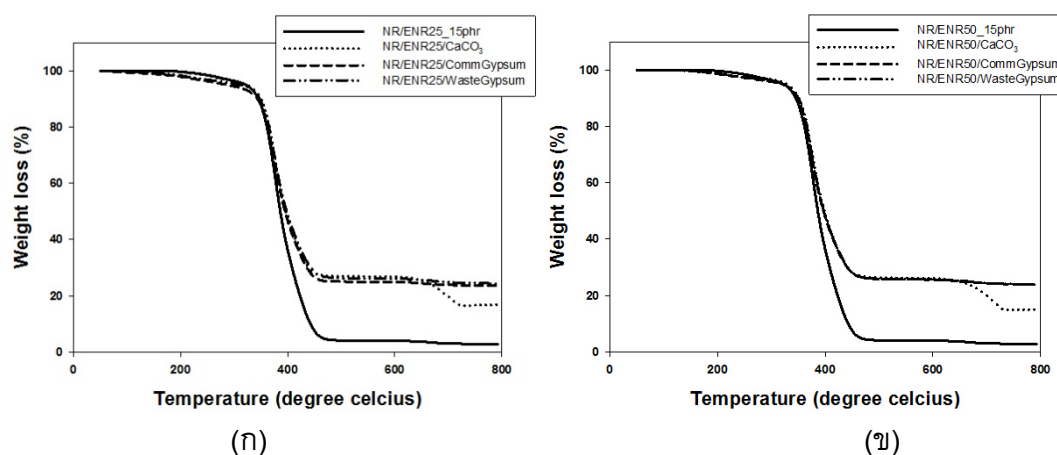
#### 4.6 สมบัติทางความร้อน

การทดสอบหาอุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature,  $T_d$ ) ของยางคงรูปสามารถทำได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) โดยรูปที่ 4.48 แสดงเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ตัวเติมชนิดต่างๆ ที่ปริมาณ 40 phr พบว่าการเติมตัวเติมต่างๆ ลงไปไม่ทำให้อุณหภูมิการสลายตัวของยางเปลี่ยนไป แต่ยังมีส่วนของสารที่หลงเหลือจากการทดสอบที่ปริมาณร้อยละ 20 – 30 ซึ่งเป็นปริมาณของตัวเติมที่สลายไปในยาง เนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเติมแต่ละชนิดมีค่าสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส แต่ในกรณีของยางธรรมชาติ/แคลเซียมคาร์บอเนต มีการสลายตัวครั้งที่สองเกิดขึ้นซึ่งเป็นอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการเคมีต่อไปนี้



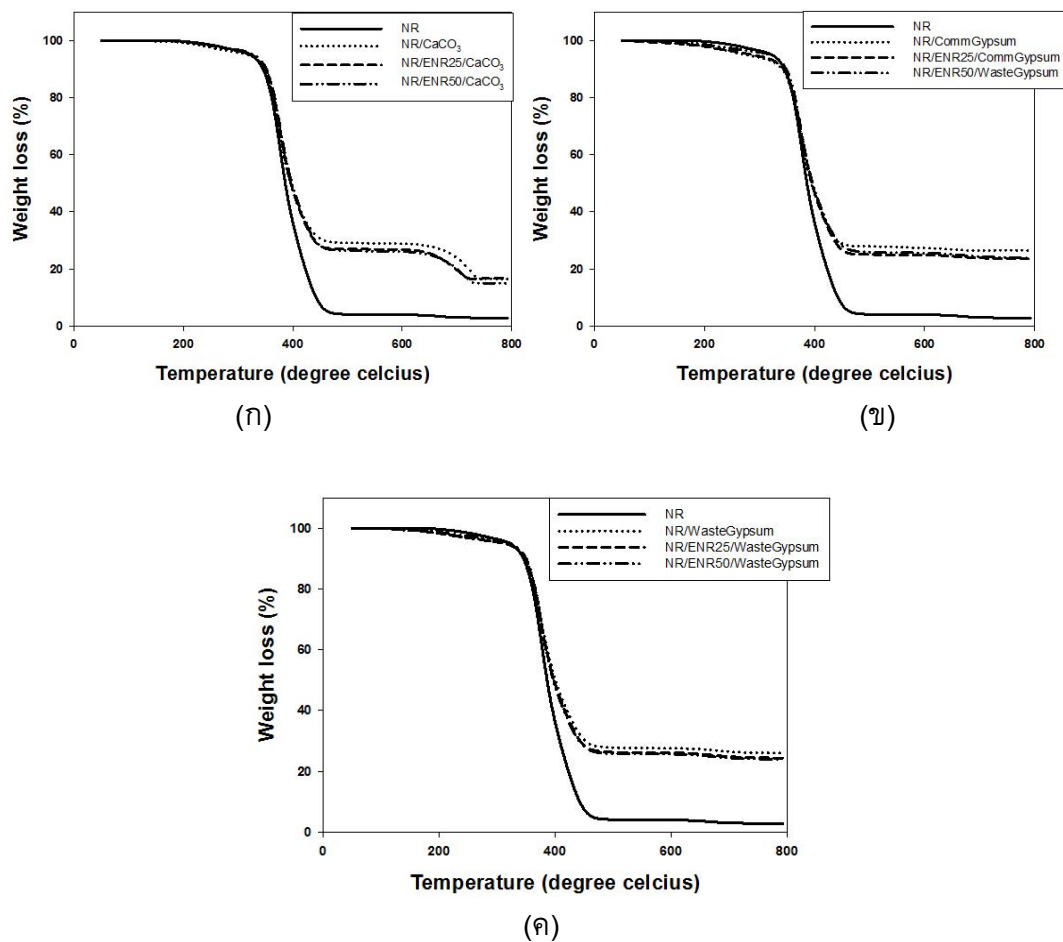
รูปที่ 4.48 ที่จีเอเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ตัวเติมชนิดต่างๆ

เทอร์โมแกรมในรูปที่ 4.49 เป็นการศึกษาการสลายตัวภายใต้ความร้อนเมื่อมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ทั้งปริมาณอีพอกซีร้อยละ 25 และ 50 โดยโมลที่ปริมาณ 40 phr พบว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงภายใต้ความร้อนแต่อย่างใด เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์สามารถเข้ากันได้กับยางธรรมชาติจึงไม่เกิดการแยกเฟส ทำให้อุณหภูมิเริ่มการสลายตัวและอุณหภูมิสิ้นสุดการสลายตัวที่ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.49 ที่จีเอเทอร์โมแกรม TGA ของยางธรรมชาติที่ใช้ตัวเติมและ (ก) ยาง ENR25 (ข) ยาง ENR50

เมื่อศึกษาผลของตัวเติมแต่ละชนิดที่ปริมาณ 40 phr ที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซี ไตซ์ลงไปพบว่า ให้ผลเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ/ตัวเติม คือมีปริมาณถ่าน (char) หลงเหลืออยู่ประมาณร้อยละ 30 ของน้ำหนักชิ้นตัวอย่างทั้งหมด ซึ่งเป็นปริมาณตัวเติมอินทรีย์ที่มีอนุภาคมีการสลายตัวที่สูงมากเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติคงรูป ส่วนในกรณีของตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตพบว่าการสลายที่ 2 ครั้งดังแสดงในรูปที่ 4.50 (ก) ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีปริมาณถ่านหลงเหลืออยู่ประมาณร้อยละ 20 ของน้ำหนักชิ้นตัวอย่างทั้งหมด



รูปที่ 4.50 ที่จีเอเทอร์โมแกรม TGA ของยางธรรมชาติ/ตัวเติมแต่ละชนิด  
(ก)แคลเซียมคาร์บอเนต(ข) ยิปซัมการค้าและ (ค) ยิปซัมเหลือทิ้ง

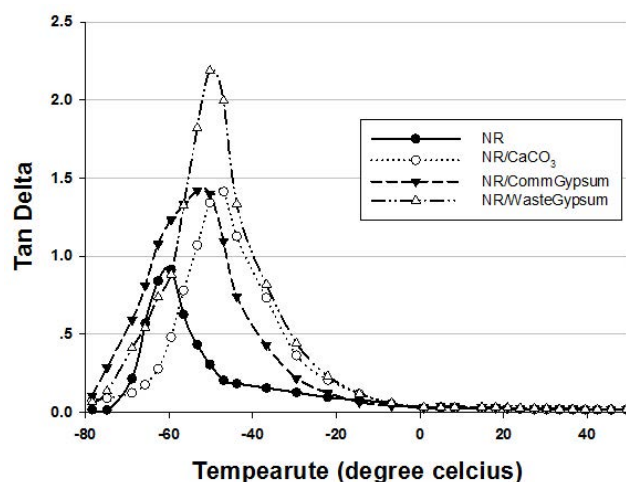
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิการสลายตัวของยางผสมที่สูตรต่างๆ

| ยางผสมที่ปริมาณตัวเติม<br>40 phr | อุณหภูมิเริ่ม<br>การสลายตัว<br>ครั้งที่ 1<br>(องศาเซลเซียส) | อุณหภูมิสิ้นสุด<br>การสลายตัว<br>ครั้งที่ 1<br>(องศาเซลเซียส) | อุณหภูมิเริ่ม<br>การสลายตัว<br>ครั้งที่ 2<br>(องศาเซลเซียส) | อุณหภูมิสิ้นสุด<br>การสลายตัว<br>ครั้งที่ 2<br>(องศาเซลเซียส) |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| NR                               | 343.61                                                      | 428.21                                                        | -                                                           | -                                                             |
| NR/CaCO <sub>3</sub>             | 343.16                                                      | 427.42                                                        | 671.17                                                      | 735.73                                                        |
| NR/Commercial<br>gypsum          | 343.02                                                      | 427.10                                                        | -                                                           | -                                                             |
| NR/Waste gypsum                  | 344.10                                                      | 428.40                                                        | -                                                           | -                                                             |
| NR/ENR25/CaCO <sub>3</sub>       | 343.56                                                      | 427.53                                                        | 655.12                                                      | 722.70                                                        |
| NR/ENR25/<br>Commercial gypsum   | 344.15                                                      | 427.35                                                        | -                                                           | -                                                             |
| NR/ENR25/<br>Waste gypsum        | 343.63                                                      | 428.32                                                        | -                                                           | -                                                             |
| NR/ENR50/CaCO <sub>3</sub>       | 342.97                                                      | 427.26                                                        | 667.52                                                      | 728.22                                                        |
| NR/ENR50/<br>Commercial gypsum   | 343.28                                                      | 432.48                                                        | -                                                           | -                                                             |
| NR/ENR50/<br>Waste gypsum        | 342.63                                                      | 427.28                                                        | -                                                           | -                                                             |

#### 4.7 สมบัติเชิงกลพลวัต

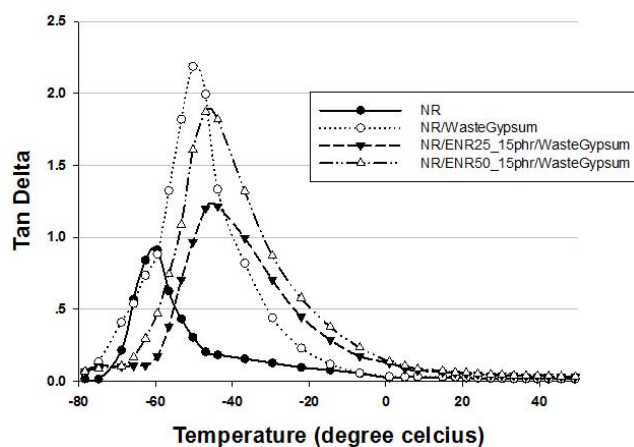
สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical properties) เป็นการวิเคราะห์พฤติกรรมเชิงกลของวัสดุเมื่อได้รับแรงกระทำภายใต้อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสมบัติเชิงกลพลวัตสามารถบอกอุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติกับตัวเติมได้ รูปที่ 4.51 เป็นเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ตัวเติมต่างๆ ที่ปริมาณ 40 phr พบว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของยางธรรมชาติ/ตัวเติม เลื่อนจาก -60 องศาเซลเซียสไปอยู่ที่ประมาณ -50 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการที่สายโซ่โมเลกุลของยางถูกขัดขวางการเคลื่อนที่จากตัวเติมที่เป็นของแข็ง ทำให้ต้องใช้พลังงานมากขึ้นเพื่อให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่ได้ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าแทนเจนต์เดลตา (tangent delta) ของยางธรรมชาติที่ใส่แคลเซียมคาร์บอเนตกับยิปซัมการค้ำมีค่าใกล้เคียงกันที่ประมาณ 1.4 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติมากกว่าตัวเติมยิปซัม แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติเกิดอันตรกิริยากับตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตกับยิปซัมการค้ำได้มากกว่ายิปซัมเหลือทิ้ง จึงมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซอลงไปเพื่อปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างเฟสทั้งสอง ซึ่งในรูปที่ 4.51 – 4.54 เป็นเทอร์โมแกรมของยาง

ธรรมชาติ/ตัวเติมที่มีการใส่ยางธรรมชาติอีพอกซีไธซ์ที่ปริมาณสูงสุดคือ 15 phr เพื่อศึกษาอันตรกิริยาที่เกิดขึ้น



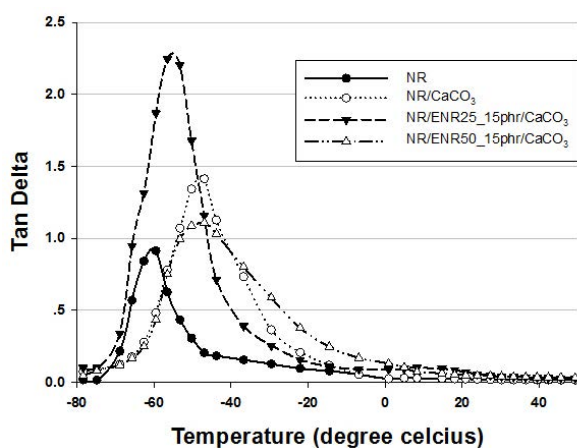
รูปที่ 4.51 ดีเอ็มเอเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ตัวเติมต่างๆ ที่ปริมาณ 40 phr

รูปที่ 4.52 เป็นเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ยิปซัมเหลือทิ้งปริมาณ 40 phr ที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไธซ์ปริมาณ 15 phr พบว่า tan delta มีค่าลดลงเนื่องจากยิปซัมเหลือทิ้งสามารถเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติอีพอกซีไธซ์ในส่วนที่เป็นหมู่ไอพอกซี เนื่องจากในยิปซัมเหลือทิ้งมีสิ่งเจือปนจากการหล่อแบบน้ำดินที่เรียกว่าสารกระจายลอยตัว (deflocculant) ซึ่งเป็นสารเติมแต่งทางเคมีที่เป็นพอลิเมอร์ประจุบวกทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้สารเคมีคอลลอยด์จับตัวกันเป็นก้อนตกตะกอนออกมา ตัวอย่างเช่น อนุพันธ์แอริล-อัลคิลของกรดซัลฟูริก (aryl-alkyl derivative of sulfuric acid) ส่งผลทำให้หมู่ไอพอกซีกับประจุบวกของสารดีฟล็อกคูแลนต์เกิดอันตรกิริยากันได้มากขึ้น ทำให้ค่า tan delta ลดลง

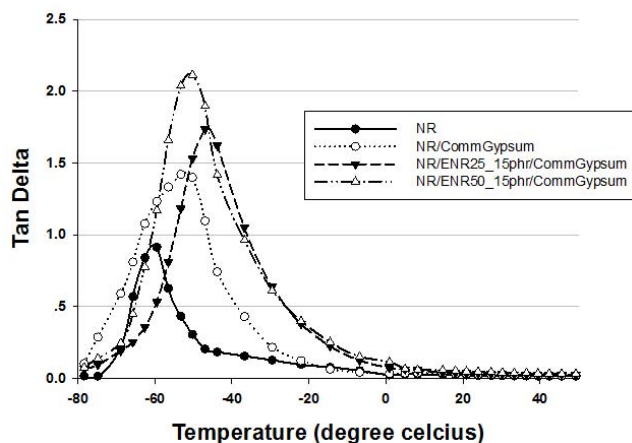


รูปที่ 4.52 ดีเอ็มเอเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไธซ์ที่มีหมู่ไอพอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล ปริมาณ 15 phr/ยิปซัมเหลือทิ้งที่ปริมาณ 40 phr

สำหรับยางคงรูปที่ใช้ตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตและยิปซัมทางการค้าร่วมกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ให้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4.53 และ 4.54 โดยพบว่าค่า  $\tan \delta$  ที่ได้กลับเพิ่มขึ้นเนื่องจากตัวเติมทั้งสองเป็นตัวเติมที่เจือต่อการเกิดอันตรกิริยา แม้ว่ายิปซัมการค้าจะมีเอกลักษณ์คล้ายกับยิปซัมเหลือทิ้ง แต่ยิปซัมการค้าไม่ได้ผ่านการนำไปขึ้นรูปและหล่อแบบมาก่อน จึงไม่มีการเจือปนของสารที่มีขั้ว ดังนั้นการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จึงไม่ได้ทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับตัวเติมเพิ่มขึ้นเท่าใดนักในกรณีของแคลเซียมคาร์บอเนต และไม่ได้ปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างยิปซัมกับยางธรรมชาติ ในทางกลับกันการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นการเติมหมู่ที่มีขั้วลงไปทำให้เพิ่มความไม่เข้ากันระหว่างระบบให้เพิ่มขึ้น



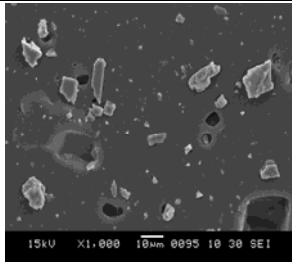
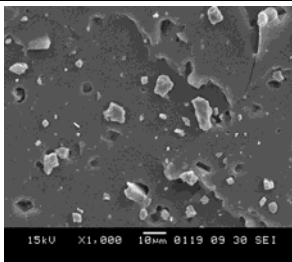
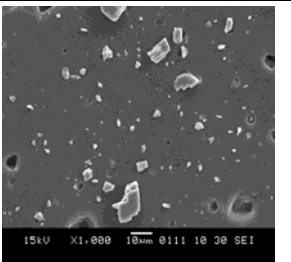
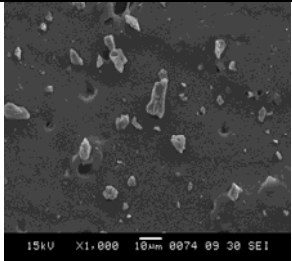
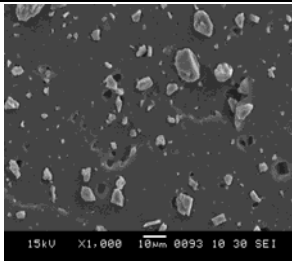
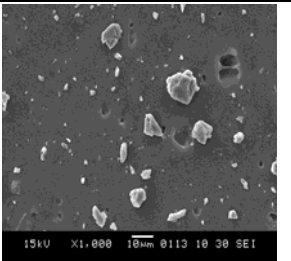
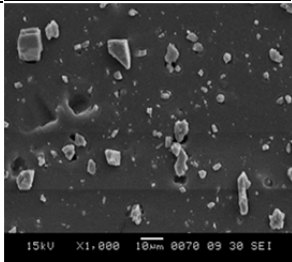
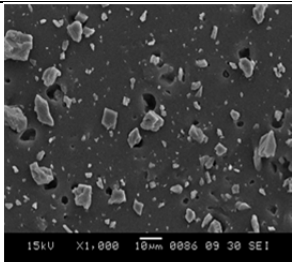
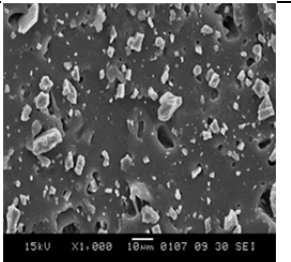
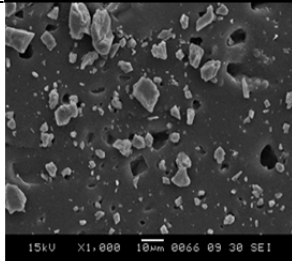
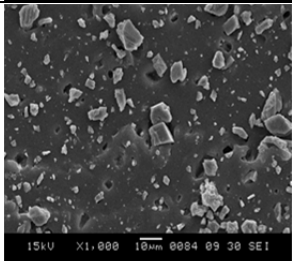
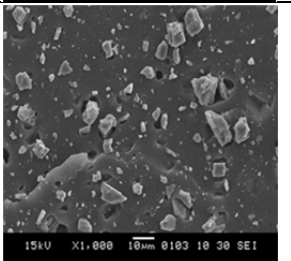
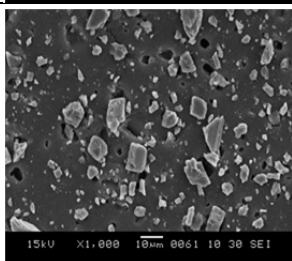
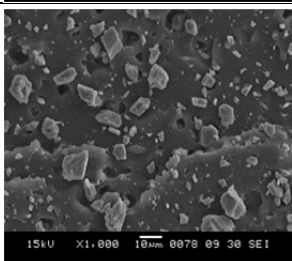
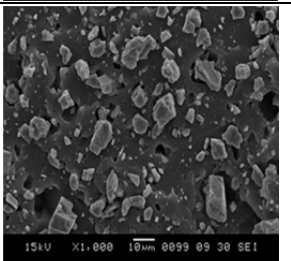
รูปที่ 4.53 ดีเอ็มเอเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล ปริมาณ 15 phr/แคลเซียมคาร์บอเนตที่ปริมาณ 40 phr



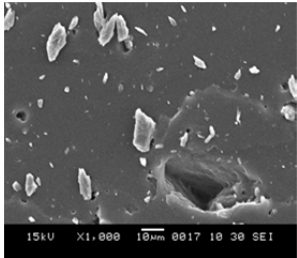
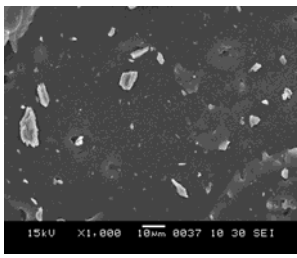
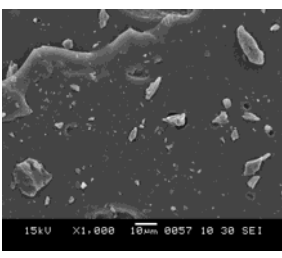
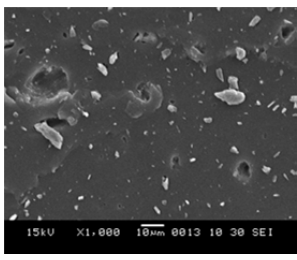
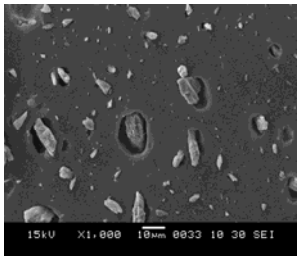
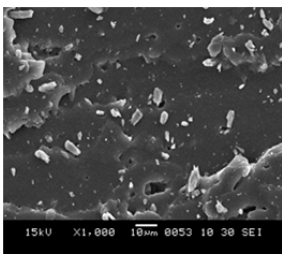
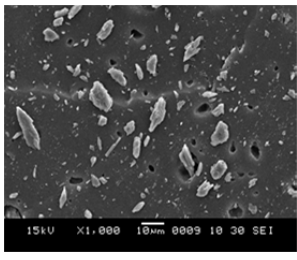
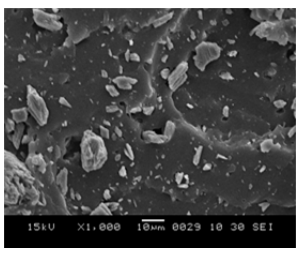
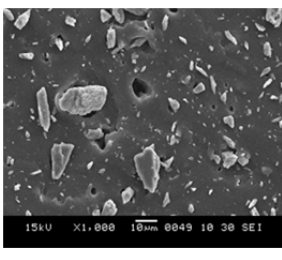
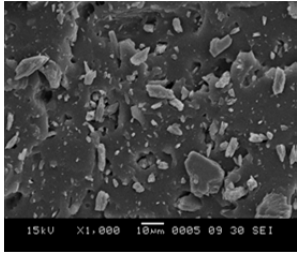
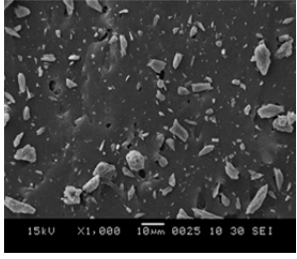
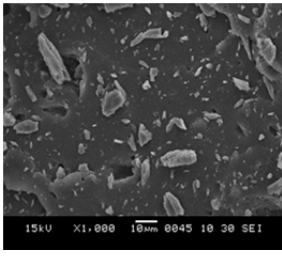
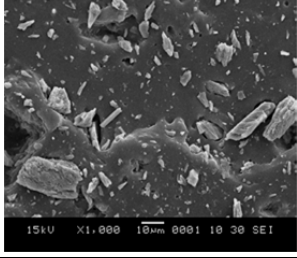
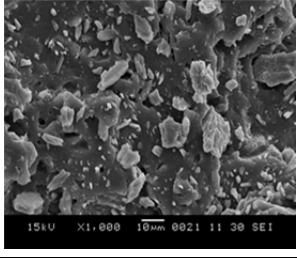
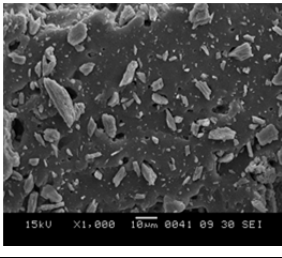
รูปที่ 4.54 ดีเอ็มเอเทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพอกซีอยู่ร้อยละ 25 และ 50 โดยโมล ปริมาณ 15 phr/ยิปซัมการค้าที่ปริมาณ 40 phr

#### 4.8 สัณฐานวิทยา

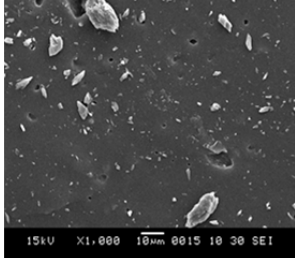
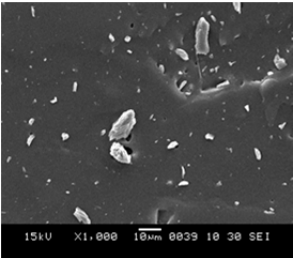
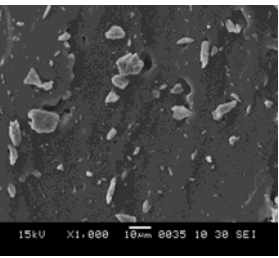
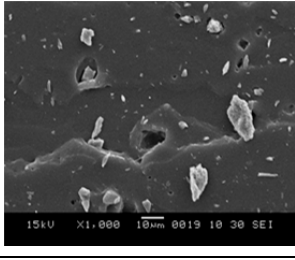
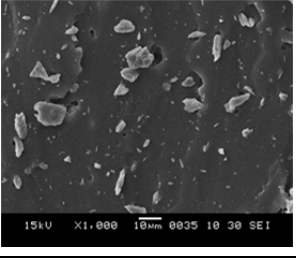
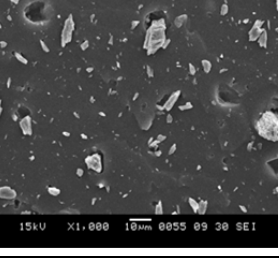
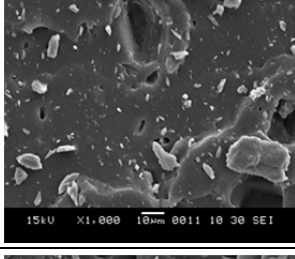
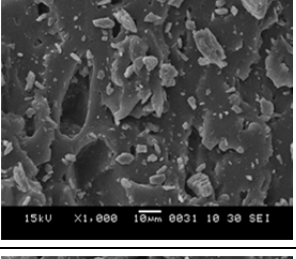
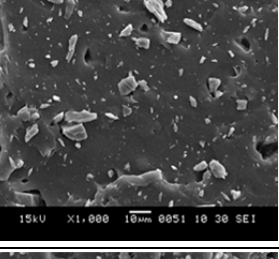
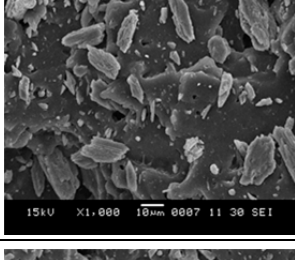
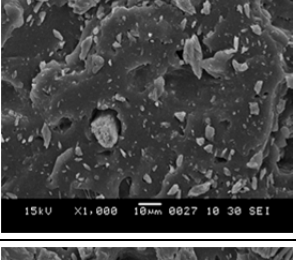
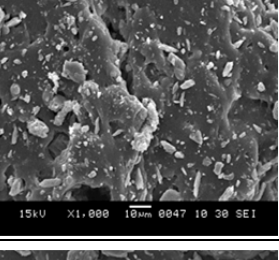
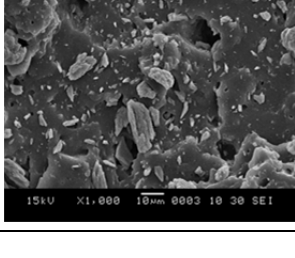
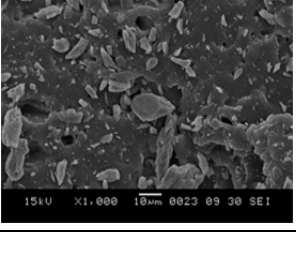
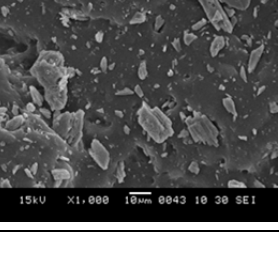
ตารางที่ 4.3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติม

| ปริมาณ<br>ตัวเติม | ยางธรรมชาติแคลเซียม/<br>คาร์บอเนต                                                   | ยางธรรมชาติ/ENR25/<br>แคลเซียมคาร์บอเนต                                              | ยางธรรมชาติ/ENR50/<br>แคลเซียมคาร์บอเนต                                               |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 phr            |    |    |    |
| 20 phr            |   |   |   |
| 30 phr            |  |  |  |
| 40 phr            |  |  |  |
| 50 phr            |  |  |  |

ตารางที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติที่ใช้ยับยั้งการค้ำเป็นตัวเต็ม

| ปริมาณ<br>ตัวเต็ม | ยางธรรมชาติยับยั้ง/<br>การค้ำ                                                       | ยางธรรมชาติ/ENR25/<br>ยับยั้งการค้ำ                                                  | ยางธรรมชาติ/ENR50/<br>ยับยั้งการค้ำ                                                   |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 phr            |    |    |    |
| 20 phr            |    |    |    |
| 30 phr            |   |   |   |
| 40 phr            |  |  |  |
| 50 phr            |  |  |  |

ตารางที่ 4.5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเหลือทิ้งเป็นตัวเติม

| ปริมาณ<br>ตัวเติม | ยางธรรมชาติยิปซัม/<br>เหลือทิ้ง                                                     | ยางธรรมชาติ/ENR25/<br>ยิปซัมเหลือทิ้ง                                                | ยางธรรมชาติ/ENR50/<br>ยิปซัมเหลือทิ้ง                                                 |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 10 phr            |    |    |    |
| 20 phr            |    |    |    |
| 30 phr            |   |   |   |
| 40 phr            |  |  |  |
| 50 phr            |  |  |  |

## สรุปผลการทดลอง

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกที่หมดอายุการใช้งานแล้วสามารถนำมาใช้เป็นตัวเติมประเภทไม่เสริมในยางธรรมชาติได้ โดยให้ผลใกล้เคียงกับแคลเซียมคาร์บอเนตและยิปซัมการค้าซึ่งเป็นตัวเติมประเภทไม่เสริมแรงที่ใช้กันทั่วไปในยางธรรมชาติ
2. จากผลการทดสอบขนาดอนุภาคของตัวเติมแต่ละชนิดพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด ตามมาด้วยยิปซัมการค้าและยิปซัมเหลือทิ้งตามลำดับ
3. การใช้ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติส่งผลให้ระยะเวลาคงรูปของยางคอมปาวด์ลดลงตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่เข้าไป แต่การใช้ยิปซัมทางการค้าไม่ส่งผลเท่าใดนัก
4. ยางคอมปาวด์ที่ใช้ยิปซัมที่ได้จากเศษแม่แบบพลาสติกเป็นตัวเติมมีดัชนีอัตราการคงรูปสูงกว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตหรือยิปซัมการค้าเป็นตัวเติม
5. การใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์เป็นสารคู่ควบไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมการคงรูปของยางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเหลือทิ้ง ยิปซัมทางการค้า และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมมากนัก
6. การใช้ยิปซัมเหลือทิ้งและแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นตัวเติมในยางธรรมชาติส่งผลให้ความต้านแรงดึงและมอดุลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณของตัวเติมที่ใส่เข้าไป โดยยิปซัมการค้าสามารถเพิ่มความต้านแรงดึงและมอดุลัสได้มากที่สุด รองลงมาคือยิปซัมเหลือทิ้งและแคลเซียมคาร์บอเนตตามลำดับ ในขณะที่การใส่ตัวเติมนี้ทำให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลง และเมื่อปริมาณของตัวเติมสูงกว่า 40 phr สมบัติต้านแรงดึงจะต่ำลง เนื่องจากตัวเติมเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน
7. การใส่ตัวเติมทำให้ความต้านแรงฉีกขาดสูงขึ้นเมื่อใช้ปริมาณของตัวเติมไม่เกิน 10 phr
8. จากการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อนพบว่าการใช้ตัวเติมและยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการสลายตัวของชั้นทดสอบยางธรรมชาติ
9. จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต เมื่อมีการใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์เป็นสารคู่ควบแม้ว่าจะไม่มีส่วนช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลเท่าใดนัก แต่สามารถชี้ให้เห็นว่ายางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมได้
10. เมื่อพิจารณาจากสมบัติต่างๆ ประกอบกัน พบว่าการใช้ยิปซัมเหลือทิ้งในปริมาณ 10 phr โดยไม่จำเป็นต้องใช้ยางธรรมชาติอิพอกซีไคซ์ จะได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติดีกว่าสูตรอื่นๆ แต่สมบัติที่ดีขึ้นนี้อาจยังไม่สูงพอสำหรับการใช้เป็นตัวเติมเสริมแรง
11. การใช้ยิปซัมเหลือทิ้งเป็นตัวเติมแม้ว่าจะส่งผลให้สมบัติของยางคงรูปดีกว่าการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเล็กน้อย แต่อาจยังไม่เหมาะกับการนำมาทดแทนแคลเซียมคาร์บอเนตใน

ลักษณะของตัวเติมไม่เสริมแรงนัก เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมอาจทำให้ต้นทุนสูงขึ้นได้ อย่างไรก็ตามหากสามารถเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยิปซัมและยางให้ดีขึ้นก็อาจทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นจนมีความคุ้มค่าในการนำไปประยุกต์ในทางอุตสาหกรรมต่อไป

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้สารคู่ควบ (coupling agent) เพื่อเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและตัวเติมยิปซัมเหลือทิ้ง รวมทั้งเพิ่มการกระจายตัว เพื่อให้สามารถใช้ตัวเติมในปริมาณมากขึ้นได้
2. ศึกษาการใช้ยิปซัมจากเศษแม่แบบพลาสติกในการเสริมแรงกับยางประเภทอื่นๆ

## เอกสารอ้างอิง

- วรารักษ์ ขจรไชยกูล *ยางธรรมชาติ: การผลิตและการใช้งาน*, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย, กรุงเทพฯ (2549)
- Ahmed, N. M., El-Sabbagh, S. H., "A new approach to improved properties of rubber vulcanizates containing white molybdates", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 275-283 (2006)
- Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Valentin, J. L., Carretero, J. "Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends", *Composite Science & Technology*, 67, 1330-1339 (2007).
- Chuayjuljit S., Eiumnoh S., Potiyaraj P., "Using silica from rice husk as a reinforcing filler in natural rubber", *Journal of Scientific Research Chulalongkorn University*, 26, 127-138 (2001)
- Greco, A., Maffezzoli, A., Manni, O., "Development of polymeric foams from recycled polyethylene and recycled gypsum", *Polymer Degradation and Stability*, 90, 256-263 (2005)
- Hamed, G. R., "Reinforcement of rubber", *Rubber Chemistry and Technology*, 73, 524-533 (2000)
- Helaly, F. M., El-Sabbagh, S. H., "Bone meal waste and  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$  as reinforcing filler for NR and CR and their blends compared with conventional white filler", *Journal of Elastomers and Plastics*, 34, 335-348 (2002)
- Hundiwale, D. G., Kapadi, U. R., Desai, M. C., Bidkar, S. H., "Mechanical properties of natural rubber filled with flyash", *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 995-1001 (2002)
- Ismail, H., Ruhaizat, T. A., "Effect of palm oil fatty acid on curing characteristics and mechanical properties of  $\text{CaCO}_3$  filled natural rubber compounds", *Iranian Polymer Journal*, 6, 97-104 (1997)
- Kim, H., Biswas, J., Choe, S., "Effects of stearic acid coating on zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE composites", *Polymer*, 47, 3981-3992 (2006)
- Kowalska, E., Wielgosz, Z., "The use of phosphogypsum as a filler for thermoplastics, part I: The use of phosphogypsum as a filler for polyolefine compositions", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21, 1013-1026 (2002)

- Kowalska, E., Kawinska, B., "The use of phosphogypsum as a filler for thermoplastics, part II: Phosphogypsum as a filler for polyamide 6 and for PVC", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21, 1043-1052 (2002)
- Nakason, C., Kaesaman, A., Sainamsai, W., Kiatkamjonwong, S. "Rheological behavior of reactive blending of epoxidized natural rubber with cassava starch and epoxidized natural rubber with natural rubber and cassava starch", *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1752-1762 (2004)
- Nengovhela, N. R., Strydom, C. A., Maree, J. P., Oosthuizen, S., Theron, D. J., "Recovery of sulphur and calcium carbonate from waste gypsum", *Water SA*, 33, 741-747 (2007)
- Potiyaraj P., Panchaipech P., Chuayjuljit S. "Using water hyacinth fiber as a filler in natural rubber", *Journal of Scientific Research Chulalongkorn University*, 26, 11-18 (2001)
- Sae-oui, P., Rakdee, C., Thanmathorn, P., "Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers", *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 2485-2493 (2002)
- Saowapark, T., Sombatsompop, N., Sirisinha, C., "Viscoelastic properties of fly ash-filled natural rubber compounds: Effect of fly ash loading", *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2552-2558 (2009)
- Sinton C.S. *Raw Materials for Glass and Ceramics: Sources, Process & Quality Control*, Wiley: New Jersey (2006)
- Teh, P. L., Ishak, Z. A. M., Hashim, A. S., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U. S. "Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites", *European Polymer Journal*, 40, 2513-2521 (2004)
- Teh, P. L., Ishak, Z. A. M., Hashim, A. S., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U. S. "On the potential of organoclay with respect to conventional fillers (carbon black, silica) for epoxidized natural rubber compatibilized natural rubber vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2438-2445 (2004)

ภาคผนวก ก

ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้  
และกิจกรรมที่ดำเนินการมาและผลที่ได้รับตลอดโครงการ

วัตถุประสงค์และผลที่ได้รับ

| วัตถุประสงค์                                                                                                                | ผลที่ได้รับ                                                                                                                                                             | หมายเหตุ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำ<br>ยิปซัมมาใช้เป็นตัวเติมในยางธรรมชาติ<br>ทั้งยิปซัมใหม่และยิปซัมที่ได้จากวัสดุ<br>เหลือทิ้ง | ยิปซัมทั้งที่เป็นยิปซัมจากแม่แบบปูน<br>ปลาสเตอร์หุ้มดอญและยิปซัมทาง<br>การค้าสามารถนำมาใช้เป็นตัวเติมไม่<br>เสริมแรงในยางธรรมชาติได้                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| เพื่อเปรียบเทียบผลของการใช้ยิปซัม<br>เป็นตัวเติมเทียบกับซิลิกาและแคลเซียม<br>คาร์บอเนต                                      | การใช้ยิปซัมทั้งยิปซัมจากแม่แบบปูน<br>ปลาสเตอร์หุ้มดอญและยิปซัมทาง<br>การค้ามาเป็นตัวเติมสามารถปรับปรุง<br>สมบัติเชิงกลได้ดีกว่าแคลเซียม<br>คาร์บอเนตแต่ไม่ดีเท่าซิลิกา | ในการทดลองขั้นต้นได้ทดสอบสมบัติ<br>ของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาเป็นตัวเติม<br>พบว่าสมบัติต่างๆ ดีกว่ายางธรรมชาติ<br>ที่ใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมมาก จึงเลือก<br>เปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต<br>เพียงอย่างเดียว เนื่องจากการตรวจสอบ<br>เบื้องต้นพบว่ายิปซัมทำหน้าที่เป็นตัว<br>เติมไม่เสริมแรงเช่นเดียวกับแคลเซียม<br>คาร์บอเนต |

### กิจกรรมที่วางแผนไว้และกิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

| กิจกรรมที่วางแผนไว้                                                                                                                                                                          | กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ                                                                                                                                                                                | หมายเหตุ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| การสืบค้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง การเตรียมสารเคมี และเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย                                                                                                         | ได้สืบค้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง การเตรียมสารเคมี และเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| บดยิปซัมที่ได้จากแม่แบบพลาสติกในอุตสาหกรรมเซรามิก ศึกษาขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคที่ได้ รวมทั้งองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีเทียบกับยิปซัมทางการค้า                                        | เตรียมยิปซัมที่ได้จากแม่แบบพลาสติกในอุตสาหกรรมเซรามิก ศึกษาขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคที่ได้ รวมทั้งองค์ประกอบและโครงสร้างทางเคมีเทียบกับยิปซัมทางการค้า                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| บดผสมยางธรรมชาติและสารเคมีที่จำเป็นกับยิปซัมที่เตรียมได้ ยิปซัมทางการค้าทั้งที่ผ่านการเตรียมผิวและไม่ผ่านการเตรียมผิว ซิลิกา และแคลเซียมคาร์บอเนต ศึกษาสมบัติการไหล แล้วขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบ | บดผสมยางธรรมชาติและสารเคมีที่จำเป็นกับยิปซัมที่เตรียมได้ ยิปซัมทางการค้า และแคลเซียมคาร์บอเนต รวมทั้งศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบ ศึกษาสมบัติการคงรูป แล้วขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบ | <ul style="list-style-type: none"> <li>- เปลี่ยนจากการเตรียมผิวเป็นการใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เป็นสารคู่ควบ เนื่องจากเป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากโครงการ SPR ของผู้วิจัยที่พบว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีความสามารถใช้เป็นสารคู่ควบทำหน้าที่เพิ่มความเข้ากันได้ เช่นเดียวกับการเตรียมผิว</li> <li>- เปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว เนื่องจากในการทดลองขั้นต้นได้ทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาเป็นตัวเติมพบว่าสมบัติต่างๆ ดีกว่ายางธรรมชาติที่ใช้ยิปซัมเป็นตัวเติมมาก จึงเลือกเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว เนื่องจากการตรวจสอบเบื้องต้นพบว่ายิปซัมทำหน้าที่เป็นตัวเติมไม่เสริมแรงเช่นเดียวกับแคลเซียมคาร์บอเนต</li> </ul> |
| ทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต สมบัติทางความร้อน รวมทั้งสัณฐานวิทยาของยางคงรูป                                                                                          | ทดสอบความแข็ง ความต้านแรงดึง ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด โมดูลัส ความต้านแรงฉีกขาด อุณหภูมิการสลายตัว สมบัติเชิงกลพลวัต สมบัติทางความร้อน รวมทั้งสัณฐานวิทยาของยางคงรูป                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| รวบรวม สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง เพื่อจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์                                                                                                                                | รวบรวม สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง เพื่อจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

ภาคผนวก ข

รายการแก้ไข/คำชี้แจงต่อความเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิ

| ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ชี้แจงโดยนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>ความเห็นด้านการพิมพ์ (editorial)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. รายงานไม่มีสารบัญ</li> <li>2. บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหารและบทคัดย่อไม่มีเลขหน้า</li> <li>3. ขอให้นักวิจัยตรวจสอบความถูกต้องของรายงานมีตำแหน่งที่พบจุดผิด เช่น <ul style="list-style-type: none"> <li>- บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร แผ่นที่ 3 บรรทัดที่ 7 น่าจะตกคำว่า ยาง</li> <li>- หน้า 12 ย่อหน้า 2 แคลเซียมฟอสเฟต <math>\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2</math></li> <li>- หน้า 15 ตารางที่ 3.1 ซัลเฟอร์ (<math>\text{S}_8</math>)</li> <li>- หน้า 28 ย่อหน้าแรกสรุปแย้งกับหน้า 25 ย่อหน้าแรก</li> <li>- หน้า 29 “ยิปซัมเหลือทิ้ง” และ “ยิปซัมที่เตรียมขึ้น” ใช้ันไหน เหมือนกันหรือไม่</li> <li>- นักวิจัยจะใช้ “รายการอ้างอิง” หรือ “เอกสารอ้างอิง” เลือกอย่างใดอย่างหนึ่ง</li> <li>- พิมพ์ผิดหลายจุด เช่น หน้า 13 20 42 เป็นต้น</li> </ul> </li> <li>4. สารดัดแปร ภาษาอังกฤษคืออะไร</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. เพิ่มเติมสารบัญไว้ในส่วนแรกหน้า ค – ง</li> <li>2. เพิ่มเติมเลขหน้าสำหรับบทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหารไว้ในหน้า (1) – (3)<br/>เพิ่มเติมเลขหน้าสำหรับบทคัดย่อไว้ในหน้า ก</li> <li>3. ตรวจสอบรายงานทั้งเล่มและแก้ไขแล้ว <ul style="list-style-type: none"> <li>- แก้ไขแล้ว</li> <li>- แก้ไขเป็นแคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต</li> <li>- ไม่ได้แก้ไข เป็นสูตรทางเคมีที่ถูกต้องแล้ว</li> <li>- ได้ปรับเนื้อความที่ขัดแย้งออกแล้ว</li> <li>- แก้ไขคำว่า “ยิปซัมที่เตรียมขึ้น” ทุกคำในรายงานเป็นคำว่า “ยิปซัมเหลือทิ้ง”</li> <li>- แก้ไขคำว่า “รายการอ้างอิง” เป็นคำว่า “เอกสารอ้างอิง”</li> <li>- ตรวจสอบรายงานทั้งเล่มและแก้ไขแล้ว</li> </ul> </li> <li>4. แก้ไขคำว่า “สารดัดแปร” เป็น “สารคู่ควบ” (coupling agent) เพื่อให้ความหมายชัดเจนขึ้น</li> </ol> |
| <p>ความเห็นด้านวิชาการ (technical)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. ในบทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหารและในภาคผนวก ก. นักวิจัยจะต้องชี้แจงรายละเอียดเหตุผลทางวิชาการของ <ol style="list-style-type: none"> <li>1.1 การปรับตัวอุปสงค์ที่ไม่มีการทดสอบเปรียบเทียบกับซิลิกา</li> <li>1.2 การปรับกิจกรรมที่ไม่ใช่ยิปซัมที่ผ่านการเตรียมผิวเป็นโซลยางธรรมชาติฟอกซีไดซ์</li> </ol> </li> <li>2. นักวิจัยควรอ้างอิงมาตรฐานต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย</li> </ol>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. ได้เพิ่มเติมเหตุผลของการปรับตัวอุปสงค์และกิจกรรมไว้เป็นเชิงอรรถในบทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร และเพิ่มเติมเหตุผลดังกล่าวไว้ในภาคผนวก ก.</li> <li>2. ได้ระบุมาตรฐานการทดสอบไว้แล้วดังปรากฏในหน้า 18 – 20</li> </ol>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

| ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ชี้แจงโดยนักวิจัย                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><u>ข้อเสนอแนะ (suggestions)</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. การเสนอผลการทดลองในรูปแบบกราฟแท่งมีจุดอ่อน คือ ไม่สามารถแสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่าง แต่ถ้าแสดงกราฟเส้นจะเห็นว่าแต่ละเส้นไม่แตกต่างกัน ซึ่งจะบอกผลการทดลองได้ดีกว่า</li> <li>2. นักวิจัยควรแสดงข้อมูลให้ชัดเจน คือ ผลการทดลองที่เป็นลบเนื่องจากการไม่กระจายตัวในยาง (งานวิจัยไม่จำเป็นต้องเป็นบวก ผลจะออกมาเป็นลบก็ได้)</li> <li>3. ถ้าเป็นไปได้ให้นักวิจัยเสนอผลการทดลองในรูปแบบกราฟเส้นหรือกราฟอื่นๆ ที่แสดงว่ายิปซัมไม่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของยาง ถ้าเติมมากๆ จะจับเป็นก้อน (ข้อนี้เป็นข้อห้ามในการลือกเป็น filler เพราะการไม่กระจายตัวในยาง ถูกความชื้นจะทำให้ชิ้นงานที่ใช้ทางวิศวกรรมเกิดตำหนิเป็นฟอง และจะทำให้ขาดง่ายหรือร้าวซึมได้)</li> <li>4. นักวิจัยควรสรุปให้ชัดเจนว่า filler ที่ศึกษา สูตรไหนให้ผลดีที่สุด ทั้งคุณภาพ/ราคา และเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมหรือไม่ อย่างไร</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. เนื่องจากในบางชุดการทดลองมีตัวอย่างจำนวนมาก จึงอาจทำให้การใช้กราฟเส้นค่อนข้างสับสน จึงเลือกใช้กราฟแท่งทั้งหมดเพื่อให้ติดตามเนื้อหาได้ง่าย</li> <li>2. ได้เพิ่มเติมสรุปผลการทดลองข้อ 10 และ 11 ในหน้า 62</li> <li>3. ได้เพิ่มเติมสรุปผลการทดลองข้อ 11. (หน้า 62) และได้อภิปรายไว้ในข้อเสนอแนะแล้ว</li> <li>4. ได้เพิ่มเติมสรุปผลการทดลองข้อ 10. (หน้า 62)</li> </ol> |

ภาคผนวก ค

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

9<sup>th</sup> Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium

## Curing Characteristics of Natural Rubber Filled with Gypsum

Sittiporn Ngamsurat<sup>a</sup>, Kanoktip Boonkerd<sup>a,b</sup>, Uraiwan Leela-adisorn<sup>a,b</sup>,  
and Pranut Potiyaraj<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>b</sup>Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

---

### Abstract

This research aims at reutilizing discarded plaster molds by using waste gypsum obtained from these molds as an inert filler in natural rubber. Its effects on curing characteristics were investigated in comparison with commercial gypsum and calcium carbonate. These fillers were characterized by an X-ray diffractometer before being mixed with natural rubber at various amounts. Several ingredients necessary for curing via sulfur system were also incorporated. The rubber compounds were then tested for their curing behaviors using a moving die rheometer to investigate the effects of the fillers. The results show that when filler loadings increased the maximum and minimum torques of the compounds increased accordingly while the scorch time and 90% cure time steadily decreased. The cure rate index of the NR-filled compounds was clearly affected by the filler especially when commercial and waste gypsums were used.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of CEO of Sustainable Energy System, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT).

**Keywords:** curing; filler; gypsum; natural rubber

---

### 1. Introduction

Although there are several new synthetic rubbers which have been developed to meet more demanding requirements, natural rubber (NR) still dominates nearly half of the total rubber consumption worldwide. The current trends and interests in chemical feedstock from renewable resources secure NR as the material of choice. NR is capable of rapid deformation and recovery along with strain crystallization [1]. It also exhibits outstanding characteristics such as good hysteretic properties, high tear strength, high

---

\* Corresponding author. Tel.: +66-2218-5544; fax: +66-2218-5561.

E-mail address: [pranut.p@chula.ac.th](mailto:pranut.p@chula.ac.th).

tensile strength, and high green strength [2]. On the contrary, NR swells significantly when immersed in organic solvents at elevated temperatures and often shows poor fatigue resistance. To process NR into products with desired features, a number of ingredients, including vulcanizing agents, activators, accelerators, antioxidants, and fillers, must be incorporated. Among the chemicals used in rubber formulation, calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), kaolin or talc, are commonly used as inert fillers to reduce raw material cost. Although these fillers do not play an important role in improving mechanical or physical properties due to its low specific surface area [3], they usually attribute to the increasing hardness and stiffness of rubber specimens [4].

Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) is one of the most common sulfate minerals, forming naturally in a variety of environments including hydrothermal vents near mid-ocean ridges, marine sediments, and evaporated deposits. It is also a by-product of the manufacturing process of phosphoric acid from phosphate mineral. Gypsum is an ionic mineral with the crystal structure consists of pairs of adjacent layers parallel to the b-axis containing the  $\text{Ca}^{2+}$  cations and the tetrahedral  $\text{SO}_4^{2-}$  anionic groups [5] – [7]. About three-fourths of the total production of crude gypsum is calcined for use as building materials in plaster, Keene's cement, board products, tiles and blocks. Gypsum, in the form of plaster of Paris, is widely used in ceramic industries as plaster molds for slip casting. Generally, gypsum molds have limited lifetime and must be discarded when they are not capable of being used to cast proper ceramic products.

This research aims at reutilizing these discarded molds by making use of waste gypsum as a filler in NR. In the present study, curing characteristics of NR filled with waste gypsum were studied in comparison with those of NR filled with commercial gypsum and calcium carbonate.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals and materials

Natural rubber of STR5L grade as well as other compounding ingredients including sulfur, zinc oxide, stearic acid, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) and 2,2-Dibenzothiazole Disulfide (MBTS) were purchased from Sakdarungrangkit (Bangkok, Thailand). Calcium carbonate and commercial gypsum were obtained from C.P. Chemical Industry (Bangkok, Thailand).

Discarded ceramic plaster molds were collected from a local factory. After washing thoroughly, they were ground and sieved. The waste gypsum powder was then dried to remove excess water.

### 2.2. Rubber compounding

Natural rubber was mixed with difference fillers at various amount, as well as other chemicals necessary for curing via sulfur system. The compounding formulas are shown in Table 1. Natural rubber and all ingredients, except the curatives (sulfur and MBTS) were added and mixed using an internal mixer (MX-500, Charoen Tut, Bangkok, Thailand) at a set temperature of 50 °C with a rotor speed of 50 rpm and a fill factor of 0.7. The mixing was further carried out by a two-roll mill (LRM-S-110, Labtech, Samut Prakan, Thailand).

### 2.3. Cure characterization

The curing characteristics of the rubber compounds were studied using a TechPro/rheo TECH MD+ moving die rheometer (MDR, Winona, MN) in accordance with ASTM 5289-95. About 5 g of rubber compound was placed between a pair of rotating disks which was set at the temperature of 160 °C. The

minimum torque ( $M_L$ ), the maximum ( $M_H$ ), scorch time ( $t_{S2}$ ) and 90% of cure time ( $t_{C90}$ ) were then observed.

Table 1. Formulation of the rubber compound [8].

| Ingredient             | Amount (phr)       |
|------------------------|--------------------|
| Natural rubber (STR5L) | 100                |
| Zinc oxide             | 2                  |
| Stearic acid           | 2                  |
| 6PPD                   | 2                  |
| Sulfur                 | 2                  |
| MBTS                   | 1.8                |
| Calcium carbonate      | 10, 20, 30, 40, 50 |
| Commercial gypsum      | 10, 20, 30, 40, 50 |
| Waste gypsum           | 10, 20, 30, 40, 50 |

The curing rate index (CRI), which is a measure of cure reaction rate, was calculated according to Equation (1).

$$CRI = \frac{100}{t_{C90} - t_{S2}} \quad (1)$$

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Compositions of the fillers

XRD analysis of waste gypsum, commercial gypsum and calcium carbonate is revealed in Fig 1. It was found that calcium carbonate and gypsum mostly contains carbonate and phosphate which normally act as inert filler in NR.

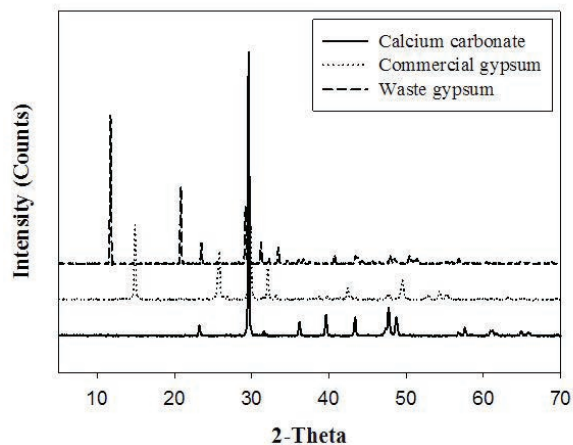


Fig. 1. XRD spectra of waste gypsum, commercial gypsum, and calcium carbonate.

### 3.2. Curing characteristics

The effects of fillers on the curing characteristics of NR can be seen in Fig 2 – Fig 6. The curing characteristics at 160 °C of calcium carbonate, commercial gypsum and waste gypsum filled NR compounds at various fillers loadings including the minimum torque ( $M_L$ ), maximum torque ( $M_H$ ), scorch time ( $t_{S2}$ ), 90% of cure time ( $t_{C90}$ ), 100% of cure time ( $t_{C100}$ ) and curing rate index (CRI) are shown.

From Fig 2 and Fig 3, it can be seen that when fillers loading increased, the values of both the minimum torque and the maximum torque of the fillers filled NR compounds increased. This indicated that incorporation of filler into the rubber matrix led to the higher viscosity and modulus to the rubber composites. When considering the type of filler on these two parameters, it can be seen that the commercial gypsum had a greater effect on the increasing of the minimum torque than, in decreasing order, calcium carbonate and waste gypsum, respectively but the increase in maximum torque of all fillers are similar.

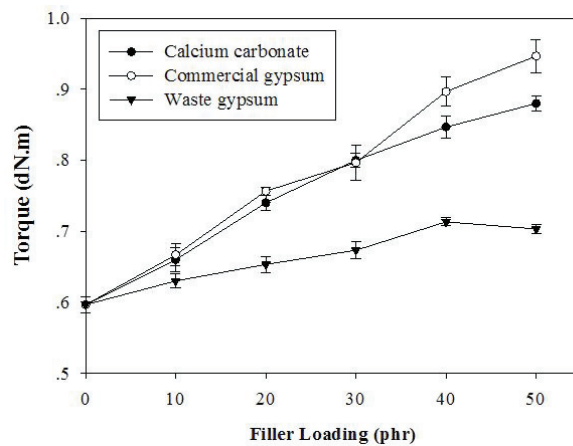


Fig. 2. Minimum torque ( $M_L$ ) of the filled NR compounds.

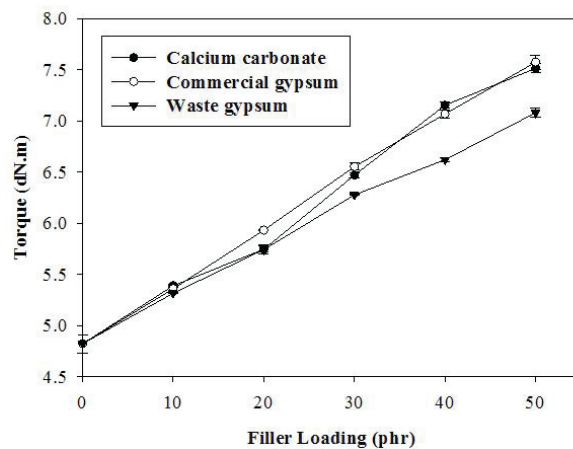


Fig. 3. Maximum torque ( $M_H$ ) of the filled NR compounds.

Scorch time indicates the period which a rubber compound can be processed at a given temperature before curing. In this experiment, time till two torque unit rise above the minimum ( $t_{S2}$ ) was measured as shown in Fig 4. It can clearly be seen that the presence of filler reduced the scorch time significantly. Moreover, the reduced scorch time of the NR compounds was further decreased with increasing filler loadings. It was found that the change in the scorch time when 50 phr of filler was incorporated into the NR compounds depended on the filler type. Waste gypsum had a greater effect on the reduction of the scorch time than calcium carbonate and commercial gypsum, respectively.

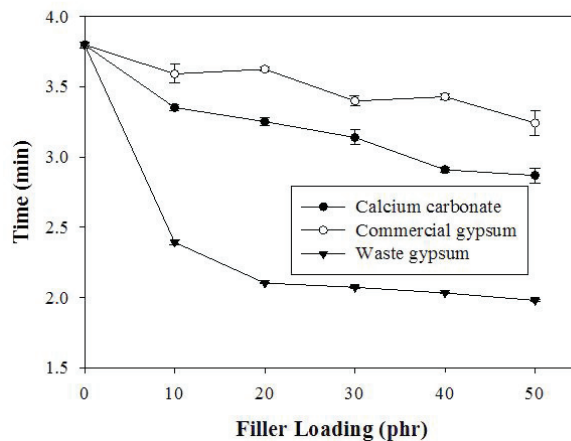


Fig. 4. Scorch time ( $t_{S2}$ ) of the filled NR compounds.

The time required for the rubber compound to reach 90% of the state of cure or  $t_{C90}$  can be varied depending on the type of rubber compound and the thickness of the product. Fig 5 shows that the effect of the filler loading on the 90% cure time ( $t_{C90}$ ) of the NR compounds. In the case of calcium carbonate and waste gypsum filled samples, it can be observed that the 90% cure time decreased comparing with unfilled rubber. However,  $t_{C90}$  was almost unchanged in the case of commercial gypsum filled NR.

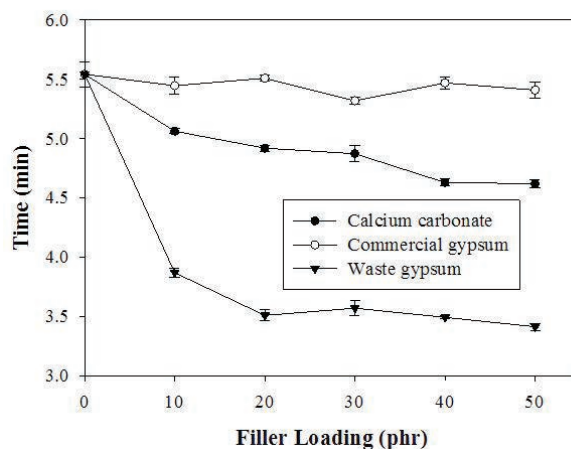


Fig. 5. 90% cure time ( $t_{C90}$ ) of the filled NR compounds.

CRI was measured of rate of vulcanization based on the difference between optimum vulcanization and incipient scorch time. It can be seen from Fig 6 that the cure rate index at 160 °C of the NR compounds was affected by the addition of these fillers. It was observed that the cure rate index of NR filled with calcium carbonate was almost unchanged while that of NR filled with commercial gypsum decreased markedly. Inversely, the cure rate index of NR filled with waste gypsum increased. These effects are possibly due to different compositions found among the fillers. It can also be stated that the filler loading did not affect the CRI.

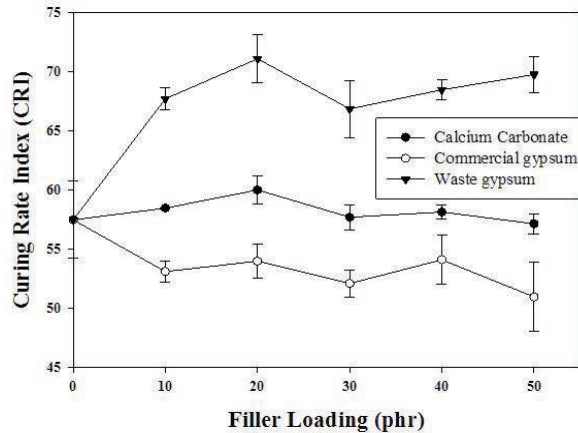


Fig. 6. Cure rate index (CRI) of the filled NR compounds.

#### 4. Conclusions

Waste gypsum obtained from discarded plaster molds was successfully used as an inert filler in natural rubber. The effects of waste gypsum as well as commercial gypsum and calcium carbonate as a filler on curing characteristics of natural rubber compounds were investigated. It was found that as the filler loading increased, the maximum and minimum torques also increased. In contrast, the scorch time and 90% cure time decreased with the increasing amount of the fillers. CRI was unaffected in the case of calcium carbonate filled NR however CRI noticeably lowered when the commercial gypsum was used as a filler. On the contrary, CRI gradually increased when the waste gypsum was used. The filler loading, however, had not effect on the CRI.

#### Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the Thailand Research Fund for their financial supports.

#### References

- [1] Rattanasom N, Prasertsri S, Ruangritnumchai T. Comparison of the mechanical properties at similar hardness level of natural rubber filled with various reinforcing-fillers. *Polymer Testing* 2009; **28** (1): 8–12.
- [2] Pal K, Rajasekar R, Kang DJ, Zhang ZX, Pal SK, Das CK, Kim JK. Effect of fillers on natural rubber/high styrene rubber blends with nano silica: Morphology and wear. *Materials and Design* 2010; **31** (1): 677–686.

- [3] Sae-oui P, Sirisinha C, Thaptong P. Utilization of limestone dust waste as filler in natural rubber. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2009; **11** (1):166–171.
- [4] Dick JS. *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*. München: Carl Hanser Verlag; 2001.
- [5] Charola AE, Pühringer J, Steiger M. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environmental Geology* 2007; **52** (1): 339–352.
- [6] Klopogge JT, Frost RL. Raman microscopy at 77 K of natural gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Materials Science Letters* 2000; **19** (1): 229–231.
- [7] Knittle E, Phillips W, William Q. An infrared and Raman spectroscopic study of gypsum at high pressures. *Physics and Chemistry of Minerals* 2001; **28** (1): 630-640.
- [8] Akinlabi AK, Okieimen FE, Egharevba F, Malomo D. Investigation of the effect of mixing schemes on rheological and physico-mechanical properties of modified natural rubber blends. *Materials and Design* 2006; **27** (1): 783–788.