

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

ยางธรรมชาติเป็นยางที่เหมาะสมสำหรับใช้ผลิตวัตถุสำเร็จรูปต่างๆไป ที่ไม่ต้องการสมบัติพิเศษ เช่น ไม่ต้องการสมบัติพิเศษในการทนต่อน้ำมัน หรือทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิสูงๆและการบดผสมสารเคมีกับยางธรรมชาติ มีขีดจำกัดไม่สามารถจะทำให้ยางเพิ่มความต้านทานต่ออุณหภูมิสูงเช่น ที่ 150 °C เป็นระยะนานๆ แต่ยางธรรมชาติมีสมบัติการต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางชนิดอื่นนอกจากนี้ราคาของธรรมชาติยังถูกกว่ายางชนิดอื่นด้วย

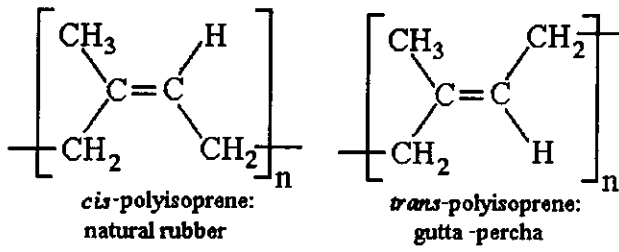
ยางแท่งที่ทำมาจากน้ำยางมีคุณภาพดี มักจะมีสีสวยและความสกปรกน้อย ส่วนยางแท่งที่มีคุณภาพรองลงมาทำมาจากยางแห้งเช่นยางแผ่นหรือเศษยางติดกันด้วยเป็นดิน เฉพาะยางแท่งเกรด 5L และ 5 เท่านั้นที่ยางเริ่มต้นจะมาจากน้ำยาง เพราะน้ำยางสามารถกรองสิ่งสกปรกออกไปได้ ทำให้ปริมาณสิ่งสกปรกในยางไม่เกินตามที่กำหนดโดยแสดงมาตรฐานของยาง STR 5L ส่วนยางแท่งเกรดอื่นจะทำมาจากยางแห้งทั้งสิ้น มาตรฐานของยางแท่งในแต่ละประเทศอาจจะแตกต่างกันไปบ้างเล็กน้อย ชื่อย่อของยางประเทศต่างๆมีดังนี้

- STR ย่อมาจาก Standard Thai Rubber
- SMR ย่อมาจาก Standard Malaysian Rubber
- SIR ย่อมาจาก Standard Indonesian Rubber
- SSR ย่อมาจาก Standard Singapore Rubber
- SLR ย่อมาจาก Standard Lanka Rubber
- NSR ย่อมาจาก Nigerian Standard Rubber

สมบัติต่างๆไปของยางธรรมชาติมีดังนี้

1. ความสามารถในการกระดอนดี
2. ค่า Compression Set ปานกลาง
3. ความต้านทานต่อการซึมผ่านของก๊าซไม่ดี
4. ความต้านทานต่อการสึกหรอดีมาก
5. ความต้านทานต่อแรงฉีกขาดดีมาก
6. ความต้านทานต่อการเกิดรอยแตกดี
7. ที่อุณหภูมิ -20 °C ยางจะแข็งตัว

ยางธรรมชาติมีชื่อเรียกทางเคมีว่า โพลีไอโซพรีน (Polyisoprene) ซึ่งไอโซพรีนมีการต่อเนื่องกันเป็น ไอโซเมอร์(Isomer) โดยมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงสูตร โครงสร้างของ โมเลกุลของ Polyisoprene

2.2 ส่วนผสมยางกับสารเคมีและการออกแบบสูตร (Mix Compound Design)

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณของยางและสารเคมีต่างๆ ในสูตรผลิตภัณฑ์ยางพื้นฐาน

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr)
ยาง (Rubber)	100
กำมะถัน (Sulphur)	2.5 - 3.5
สารกระตุ้น (Activator)	1 - 5
สารเร่งให้ยางคงรูป (Accelerator)	0.5 - 2.0
สารตัวเติม (Filler)	ตามความต้องการ
สารทำให้ยางนิ่ม (Plasticiser, Peptiser)	5 - 10
สารป้องกันยางเสื่อมสภาพ (Antidegradant)	1 - 2

(ที่มา : วราภรณ์,2530)

2.2.1 สมบัติของสารบางตัวที่อยู่ในระบบยางคงรูปโดยกำมะถัน (Sulphur Vulcanization System)

2.2.1.1 Zinc Oxide เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาเชื่อม โยง เป็นสารเคมีที่ทำหน้าที่กระตุ้นหรือเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อม โยงอีกทีหนึ่งดังนั้นอาจเรียกลักษณะนี้ว่า สารกระตุ้นสารเร่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้มากที่สุด ในอุตสาหกรรมยางในปัจจุบัน เนื่องจากราคาไม่แพงและมีประสิทธิภาพสูงในการทำงานสามารถใช้ได้กับยางทั่วไปซึ่งข้อก้อไขจะทำการปฏิกิริยากับกรดสเตียริกเกิดเป็น ซิงค์สเตียเรต ซึ่งสามารถละลายได้ในยาง และช่วยเร่งปฏิกิริยาเชื่อม โยงเนื่องจากเป็นซิงค์ไอออนที่อยู่ในรูปที่ละลายได้ในยาง

- 2.2.1.2 **Stearic Acid** เป็นสารกระตุ้นสารเร่งที่ทำให้ยางคงรูปเร็วยิ่งขึ้น เป็นกรดไขมันสำหรับยางธรรมชาติแต่ละก้อนอาจมีปริมาณกรดไขมันต่างกันได้ซึ่งเป็นผลทำให้อัตราการสุกของยางต่างกัน ดังนั้นโดยทั่วไป การผสมสารเคมีในยางธรรมชาติทุกครั้งมักใส่กรด สเตียริก ประมาณ 1-4 ส่วน เพื่อลดอัตราการสุกของยางที่แตกต่างกัน
- 2.2.1.3 **Sulphur** เป็นสารที่ทำให้เกิดการวัลคาไรเซชัน คือ เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลซึ่งเรียกว่า Crosslink ตรงจุดที่วงไวต่อปฏิกิริยาของยาง
- 2.2.1.4 **MBTS (Mercaptobenzothiazole Disulfide)** เป็นสารเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ยางคงรูปเร็วยิ่งขึ้น ตามมาตรฐาน ASTM จะอยู่ในกลุ่มที่ 2 คือ ไทเอโซล (Thiazoles) ซึ่งจะมี Scorch Time และ Cure Time
- 2.2.1.5 **TMTD (Tetramethylthiuramdisulfide)** เป็นสารเร่งเช่นเดียวกับ MBTS แต่อยู่ในกลุ่มที่ 5 ไทยูแรม โมโนและซัลไฟด์ (Thiuram mono-and Disulfides) เป็นสารที่วงไวต่อปฏิกิริยาที่สุด สารเร่งชนิดนี้มีประโยชน์มากกรณีทำการเชื่อมโยงโดยไม่ใช้กำมะถันหรือใช้ปริมาณเล็กน้อย (Low or no Sulfur Curing) เนื่องจากสารเร่งไทยูแรมซัลไฟด์จัดเป็นสารเร่งที่ให้กำมะถัน (Sulfur-donor Accelerators) กล่าวคือสามารถเกิดปฏิกิริยาแล้วให้อะตอมของกำมะถัน เกิดพันธะเชื่อมโยงกำมะถันอะตอมเดี่ยวหรือ โมโนซัลไฟด์ิก (Monosulfidic Linkage) ได้เชื่อมโยงที่มีสมบัติที่ดี

2.3 สารตัวเติม (Filler)

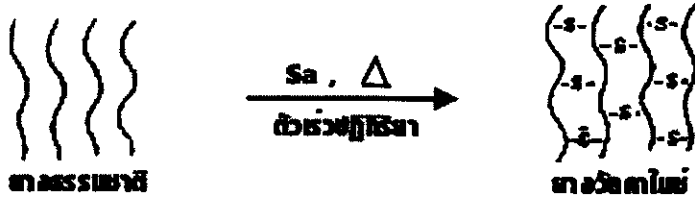
สารตัวเติมมีผลต่อการปรับสภาพของสมบัติทางกายภาพของยางเป็นอย่างมาก สารตัวเติมที่ใช้โดยมากมีสภาพเป็นผง เช่น เขม่าดำ ซิลิกา และ แคลเซียมคาร์บอเนต เป็นต้น ยิ่งสารตัวเติม ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ก็ยิ่งเสริมความแข็งแรงให้แก่ยางมากขึ้น เป็นต้น สารตัวเติมดังกล่าว เรียกว่า สารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ (Reinforcing Filler) แต่สารตัวเติมที่มีราคาถูก ใส่เพื่อที่จะลดต้นทุน มักจะมีสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ นอกจากจะช่วยลดต้นทุนแล้ว ยังทำให้ความแข็งแรงและมอดูลัสของยางเพิ่มขึ้นด้วย แต่จะให้สมบัติด้านความต้านทานต่อการดึง และความต้านทานต่อการสึกหรอ ลดลง สารตัวเติมดังกล่าวนี้ เรียกว่า สารตัวเติมไม่เสริมประสิทธิภาพ (Non-reinforcing Filler Diluent) ปริมาณของสารตัวเติมที่เสริมประสิทธิภาพ จะใช้ราว 30 – 50 phr สารตัวเติมที่ใช้ลดต้นทุน จะใช้ปริมาณ 50 – 150 phr

ตารางที่ 2.2 แสดงหน้าที่และปริมาณการใช้สารต่างๆ

สมบัติที่ต้องการ	สารเคมี	ปริมาณการใช้ (phr)
สมบัติความยืดหยุ่น (Elasticity)	สารทำให้ยางคงรูป (Valcanizing Agent or Curing Agent) สารกระตุ้น (Activator) สารเร่ง (Accelerator)	1-35 1-5 0.5-2.5
ป้องกันยางเสื่อมอันเนื่องมาจาก O ₂ , O ₃	สารป้องกันยางเสื่อม เช่น 6PPD, Flector H, Antioxidant 2246, WingstayL, Vulkanox MB	1-4
เสริมความแข็งแรงในยาง	สารตัวเติมที่มีขนาดเล็ก เช่น เขม่าดำ (Carbon Black) เขม่าขาว (Silica)	10-100
ลดความหนืดของยางดิบ	บดให้นิ่ม (Mastication) หรือเติมสารย่อยยาง (Chemical Peptizer)	0.1-1.5
เชื่อมติดผ้าโลหะ กระเบื้อง	สารพวกตัวเชื่อม (Bonding Agent) และต้องทำความสะอาด หรือมีวิธีพิเศษ Treat ผิวของสิ่งทราต้องการเชื่อม	2-10
สี	สีอินทรีย์ หรือสีอนินทรีย์	ตามความเข้มที่ต้องการ
ลดต้นทุน	สารตัวเติมชนิดราคาถูก, ยางรีเคลม, เศษยางคงรูป	10-200, 10-100, 5-50
ฟองพรุน (Cellular Structure)	สารฟู พวกอินทรีย์ หรือ อนินทรีย์สาร	05-20, 5-30
ลดอันตรายจากการติดไฟ (Self Extinguishing)	สารลดการติดไฟ เช่น พวก Phosphates, Antimony Salts, Halogenated Organics, Borates (Antimonytrioxide and Chlorinated Wax-มักใช้กับยางธรรมชาติ)	1-20
ฉนวนกันไฟฟ้า	สารพวกไม่เป็นตัวนำไฟฟ้า เช่น สารตัวเติมพวกแร่ธาตุ น้ำมันไฮโดรคาร์บอน	5-50
กันไฟฟ้าสถิตย์	สารกันไฟฟ้าสถิตย์ เช่น เอสเทอร์ที่มีขั้ว เขม่าดำ	0.1-20, 1-5
ตัวนำไฟฟ้า	สารตัวนำไฟฟ้า เช่น เขม่าดำ อนุภาคโลหะหรือเกลือโลหะ	10-50
ป้องกันแบคทีเรีย	สารป้องกันเชื้อรา เช่น สารพวก Chlorinated Phenol	0.5-5

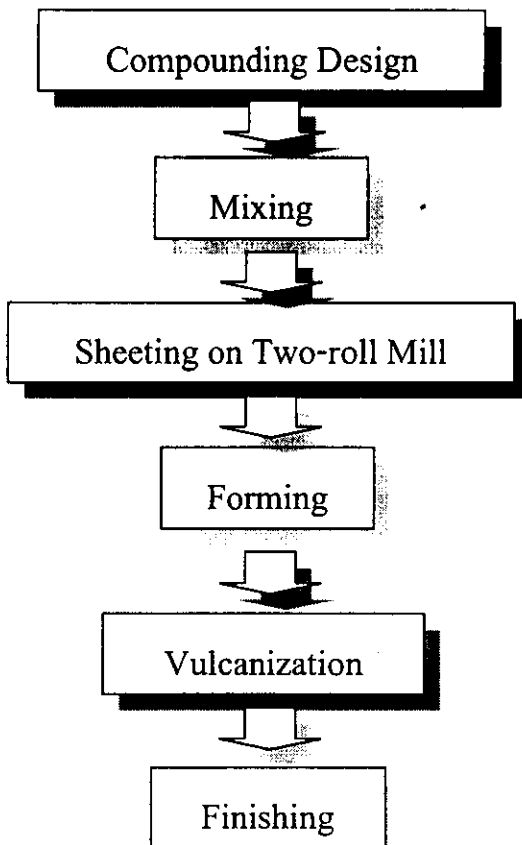
(ที่มา : พงษ์ธร, 2544)

2.4 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง



รูปที่ 2.2 แสดงการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของยาง
(ที่มา: วราภรณ์, 2530)

เนื่องจากยางดิบมีสมบัติที่ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ได้โดยตรง จำเป็นต้องมีการผสมยางดิบกับสารเคมีต่างๆ เพื่อปรับสมบัติของยางให้ได้ตามความเหมาะสมกับสภาพการใช้งานของผลิตภัณฑ์นั้นๆ และนำยางคอมปาวด์ที่ผสมได้ไปผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ทำให้ยางมีโครงสร้างโมเลกุลแบบตาข่าย 3 มิติ (3 - D Network) หรือที่ว่าการเกิดการ Crosslink ระหว่างโมเลกุลของยางทั่วไป กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางพอสรุปได้ดังนี้



รูปที่ 2.3 แสดงกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางโดยทั่วไป
(ที่มา :พงษ์ธร, 2544)

2.5 การทดสอบสมบัติของยาง

2.5.1 ความแข็งของยาง (Hardness)

ความแข็งของยางเป็นความต้านทานของยางต่อแรงกด เป็นสมบัติที่ใช้ระบุถึงคุณภาพของยางทั่วไปเสมอ การวัดความแข็งของยางสามารถทำได้อย่างรวดเร็วและแม่นยำ ความแข็งของยางเป็นสมบัติที่แสดงถึงหน้าที่ ความสามารถการใช้งานของผลิตภัณฑ์ ดังนั้น ความแข็งของยางจึงใช้เป็นสมบัติที่มักกำหนดในมาตรฐานผลิตภัณฑ์ยางทุกครั้ง นอกจากนั้นความแข็งของยางยังสามารถใช้เป็นตัวควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้อีกด้วย เช่น การซังสารเคมีหลักๆ ผิดพลาด หรือ การอบย่างไม่สุก หรือสุกมากเกินไป จะทำให้ความแข็งของยางเปลี่ยนไปอย่างเห็นได้ชัด

ความแข็งของยางมีหน่วยวัด เป็น IRHD (ย่อมาจากคำว่า International Rubber Hardness Degree) โดยสเกลสูงสุด (ยางที่แข็งมาก) มีค่าเป็น 100 ส่วนสเกลต่ำสุด (ยางที่นิ่มมากๆ) จะมีค่าเป็น 0 ค่าสเกล IRHD นี้ มีค่าใกล้เคียงกับการวัดความแข็งอีกระบบหนึ่ง คือ ระบบ Durometer ซึ่งได้ความแข็งออกมาเป็น Shore A ดังเช่น ยางแข็ง 55 IRHD จะวัดความแข็งได้ประมาณ 55 Shore A ด้วย เป็นต้น

ความแข็งของยางวัลคาไนซ์จะขึ้นกับ

- 1) ความแข็งของตัวยางเองขณะที่ไม่มีสารตัวเติม
- 2) ชนิดและปริมาณของสารตัวเติม
- 3) ชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์
- 4) ชนิดและปริมาณของความเข้มข้น
- 5) สารอื่นที่ใส่เข้าไปพิเศษ เช่น เรซิน เป็นต้น

การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของยางวัลคาไนซ์ มีผลต่อความแข็งของยางแต่สำหรับการใช้งานของยางในช่วงปกติ เช่น ความแข็งระหว่าง 40 – 80 IRHD นักเทคโนโลยียางมักไม่นำข้อนี้มาเป็นจุดที่จะพิจารณาร่วมในการปรับความแข็ง เพราะการปรับความเข้มข้นจะมีผลอย่างมากต่อสมบัติอื่นๆ อีกด้วย ยางส่วนใหญ่ (เมื่อ ไม่มีสารตัวเติมใดๆ) มักจะมีความแข็งโดยทั่วไปประมาณ 40 – 45 IRHD แต่ยางบางชนิดมีความแข็งมากกว่านี้ ตัวอย่างเช่น ยางฟลูออโรคาร์บอน มีความแข็งประมาณ 60 IRHD เป็นต้น

2.5.2 ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile Strength)

ผลิตภัณฑ์ยางน้อยชนิดนักที่จะใช้งานได้เนื่องจากความแข็งแรงในด้านดึงไม่พอ เนื่องจากผลิตภัณฑ์ยางน้อยตัวที่ใช้งานในขณะที่การดึงใกล้จุดที่ยางจะยืดขาด แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ยางมักจะมีการกำหนดค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำสุดเสมอ

ความต้านทานต่อแรงดึงเป็นค่าที่สามารถวัดหาได้ง่าย เช่นเดียวกับค่าความแข็ง มันจะมีผลเนื่องจากการใช้สารตัวเติมราคาถูกหรือการปรับสารตัวเติมในสูตรยาง ดังนั้น ความต้านทานต่อแรงดึงจึงใช้กันทั่วไปในลักษณะเป็นตัวควบคุมคุณภาพและใช้กันทั่วไปเนื่องจากความต้านทานต่อแรงดึงนี้ มีความสัมพันธ์กับพันธะเชื่อมโยงในการวัลคาไนซ์ยาง

ปัญหาอย่างหนึ่งที่มีอยู่ก็คือ การกำหนดค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงเกินไป ซึ่งสืบเนื่องมาจากการที่ใช้ยางธรรมชาติซึ่งเป็นยางที่มีความต้านทานต่อแรงดึงของยางสูงเป็นเกณฑ์กำหนด คุณสมบัติของยางเอสบิอาร์ประสบปัญหาหลายประการในปี ค.ศ. 1950 เมื่อพยายามมาใช้แทนที่ยางธรรมชาติ แต่ไม่สามารถทำให้มีความต้านทานต่อแรงดึงตามที่ต้องการได้ เมื่อใดก็ตามถ้าค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ไม่เหมาะสมถูกกำหนดขึ้นจะเป็นผลทำให้ไม่สามารถลดราคาของยางคอมปอนด์ลงมาได้ ซึ่งจะมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์มีราคาสูงโดยไม่จำเป็น

ความต้านทานต่อแรงดึงของยางจะขึ้นกับสิ่งต่างๆ เหล่านี้

- 1) โครงสร้างของยาง
- 2) ชนิดและปริมาณของสารตัวเติม
- 3) ปริมาณพลาสติกไซเซออร์
- 4) ระบบการวัลคาไนซ์
- 5) อุณหภูมิในการทดสอบ

2.5.3 ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear Strength)

หลักในการออกสูตรยางให้มีความต้านทานต่อการฉีกขาดก็อาศัยหลักเดียวกันกับความต้านทานต่อแรงดึง เช่น การใช้เขม่าดำที่มีขนาดอนุภาคเล็ก จะทำให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดดีขึ้น ซึ่งความต้านทานต่อการฉีกขาดของยาง เป็นความต้านทานของยางวัลคาไนซ์ ต่อการดึงให้ยางฉีกขาดตรงจุดอ่อนแอที่สุด (Tear Strength)

ในการนำผลิตภัณฑ์ยางไปใช้งานนั้น ความเสียหาย (Failure) ของการใช้งานของยางในบางครั้ง อาจเกิดขึ้นเนื่องจากมีการฉีกขาด เกิดขึ้นมากกว่าที่จะเสียหายเนื่องจากการสึกหรอ ดังนั้น การทดสอบการต้านทานต่อการฉีกขาดนี้นับเป็นเรื่องสำคัญอย่างหนึ่งสำหรับการทดสอบผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางอาจขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น

- 1) ขนาดและรูปร่างของชิ้นงาน
- 2) อัตราความเร็วในการดึง
- 3) ระดับของการตกผลึก
- 4) อุณหภูมิ
- 5) จุดอ่อน เช่น รอยฉีกเดิม ในยางเอง
- 6) ปริมาณและชนิดของสารตัวเติม เป็นต้น

ดังนั้นผลการทดสอบจึงใช้บอกสมบัติด้านนี้ของยางตัวอย่าง ไม่จำเป็นจะต้องมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการประเมินค่าการใช้งานของยางตัวอย่างนั้น การทดสอบความต้านทานการฉีกขาดจะทดสอบทดสอบโดยทำลักษณะเดียวกับ การทดสอบการดึงยาง แต่จะต่างกันที่ชิ้นงานทดสอบจะใช้ยางที่ทำเป็นมุมแทน และใช้การดึงที่ความเร็ว 500 มิลลิเมตรต่อนาที

2.6 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃)

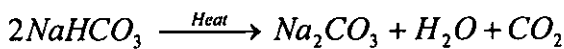
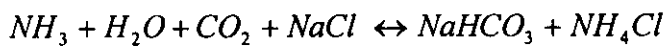
แคลเซียมคาร์บอเนตที่เกิดในธรรมชาติอยู่ในรูปของซอสต์กับหินปูน หรืออาจอยู่ในรูปของ Dolomite CaMg(CO₃)₂ , Ankerite Ca(MgFe)(CO₃)₂ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในยางอาจเป็นพวกที่มาจากรธรรมชาติหรือสังเคราะห์โดยขบวนการทำให้ตกตะกอน แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในยางแบ่งเป็น 4 จำพวกใหญ่คือ

2.6.1 Ground Limestone เป็นผงขนาดเล็ก อนุภาคต่ำกว่า 100 เมช มีสีขาวหม่น ใช้ผสมในกรณีที่ต้องการให้ยางมีราคาถูกมาก การใส่ปริมาณมากจะทำให้ความแข็งของยางเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น

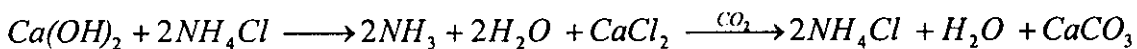
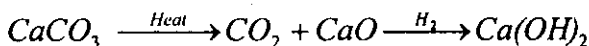
2.6.2 Ground Chalk หรือ Whiting เป็นผงสีขาว มีขนาดอนุภาคขนาดต่างๆ กัน มีขนาดเล็กกว่า Ground Limestone ดังนั้นจะให้ความแข็งสูงกว่า Ground Limestone แต่เนื่องจากขนาดอนุภาคของ Whiting ยังใหญ่อยู่ ดังนั้นทำให้ความกระด้างตัวของยางสูงแม้จะใส่ในปริมาณมาก แต่ความต้านทานต่อแรงดึงกับความต้านทานต่อการฉีกขาด การใช้ Whiting ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยให้การ Extrusion ได้ผิวเรียบขึ้น

2.6.3 Precipitated Whiting เตรียมได้หลายวิธี

2.6.3.1 เตรียมโดยขบวนการโซเดียมคาร์บอเนต ขบวนการนี้เป็นผลต่อเนื่องจากการเตรียมโซดาแอส โดยวิธีของ Solvay โดยใช้ Ammonia Process ปฏิกริยาเคมีเป็นดังนี้



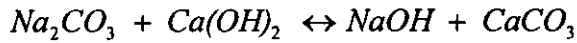
แคลเซียมคาร์บอเนตจะใช้ขบวนการดังนี้



ขบวนการนี้จะใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในธรรมชาติเป็นตัวเริ่มต้น และ Precipitated Whiting เป็นผงพลอยได้ ดังนั้นจะผลิต Precipitated Whiting มากไม่ได้ วิธีการนี้จะได้ขนาดอนุภาคตั้งแต่ 300Å - 100000Å สามารถควบคุมขนาดโดยควบคุมขบวนการตกตะกอนซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้น อัตราความเร็วในการใส่สารเคมี ลำดับในการใส่สารเคมี รวมทั้งอัตราการกวนด้วย

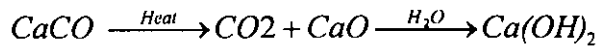
2.6.3.2 เตรียมโดยขบวนการโซเดียมไฮดรอกไซด์ ขบวนการนี้ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเผาให้แคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเมื่อทำปฏิกริยากับน้ำจะได้แคลเซียม

ไฮดรอกไซด์ แล้วจึงนำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ มาทำปฏิกิริยากับโซเดียมคาร์บอเนต



การผลิตโดยวิธีนี้ค่อย ๆ ลดลงเนื่องจากปัจจุบันนี้ วิธีการผลิตโซดาแอส ใช้วิธีอิเล็กโทรลิซิส มากขึ้น

2.6.3.3 เตรียมโดยขบวนการ Recarbonation ขบวนการนี้ทำโดยการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตให้เกิดเป็นแคลเซียมออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ นำแคลเซียมออกไซด์มาละลายน้ำ จะได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์มีได้นำมาทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ภายหลัง



ผลผลิตที่ได้มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 2000Å-50000Å การกระจายของขนาดกว้างกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผลิต โดยขบวนการโซเดียมคาร์บอเนตหรือขบวนการแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ข้อดีคือมีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดอนุภาคเล็ก แคลเซียมคาร์บอเนตที่ขายในตลาด

2.6.4 Treated whiting (calcium carbonate) เอาแคลเซียมคาร์บอเนตมาเคลือบด้วยกรดสเตียริกแคลเซียมสเตียเรท หรือ โรซิน การนำแคลเซียมคาร์บอเนตมาเคลือบด้วยสารเหล่านี้ จะทำให้เข้าไปผสมในยางได้ง่ายขึ้น และทำให้การ Extrusion และ Calender ได้ผิวเรียบขึ้น ปริมาณกรดสเตียริกที่ใช้เคลือบประมาณ 0.8-3% ผสมกันที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C

แคลเซียมคาร์บอเนตเคลือบผิวเป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ ผสมในยางได้ง่ายไม่เกิดการจับก้อน ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีราคาปานกลาง มีความกระด้างตัวสูง และความต้านทานต่อแรงดึงดี ใช้ทำผลิตภัณฑ์ เช่น ยางในรถจักรยาน กระจ่างน้ำร้อน เป็นต้น ตัวอย่างของแคลเซียมคาร์บอเนตเคลือบผิวที่ใช้ในทางการค้า ได้แก่ Winnofil 8 เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตเคลือบผิวด้วยแคลเซียมสเตียเรท มีอนุภาคขนาด 0.05 - 1.10 ไมครอน ความถ่วงจำเพาะ 2.65 ไม่เปียกน้ำ มีกรดสเตียริก 2.8%

อนึ่งแคลเซียมคาร์บอเนตเคลือบผิวอาจจะเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมดานำมาบดแล้วเคลือบก็ได้ เช่น OMVA BLR 3 , Stan-White 500,600 เป็นต้น

2.7 โครงการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.7.1 พิชญ บุญนวล, ธนพล พรหมชัย และ เล็ก สีตง. 2547. การศึกษาการใช้ผงหินปูนเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางพารา, การประชุมวิชาการด้านวิศวกรรมเหมืองแร่ วัสดุ และปิโตรเลียม ครั้งที่ 7, 1-3 ธันวาคม 2547, โรงแรมโลตัส ปางสวนแก้ว, เชียงใหม่, หน้า 7-32 ถึง 7-37.

ศึกษาการใช้ผงหินปูน เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ยางพาราด้วยการนำหินปูนบดละเอียดมาผสมในยาง STR 5L โดยหินปูนที่ใช้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.5, 2, 4 และ 10 ไมครอน และผสมที่ปริมาณผงหินปูน 10, 20, 30, 40 และ 50 phr แล้วนำไปตรวจสอบสมบัติเชิงกลของยาง ด้านค่าความแข็ง ค่าความทนทานต่อแรงดึง ค่ามอดูลัสยืดหยุ่น และค่าความต้านทานการฉีกขาดผลการศึกษาพบว่ายางผสมหินปูนมีค่าความแข็ง ความต้านทานการฉีกขาดและมอดูลัสเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าความทนทานต่อแรงดึงลดลง ยกเว้นยางที่ผสมหินปูนขนาด 0.5 ไมครอน ซึ่งละเอียดที่สุดที่ทำการศึกษา ค่าความทนทานต่อแรงดึงค่อนข้างคงเดิม และสมบัติเชิงกลข้างต้นค่อนข้างดีกว่ายางที่ผสมหินปูนที่หยาบกว่า

2.7.2 สมเจตน์ พัทธพันธ์, วีระเดช พิณเสนาะ, ศิริพงษ์ จันทร์พูนทรัพย์ และณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ 2003. “อิทธิพลของปริมาณของสารตัวเติมที่มีต่อสมบัติของยางโฟมธรรมชาติ” วารสารสงขลา-นครินทร์ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, ปีที่ 25 ฉบับที่ 1 (75-90)

ซึ่งจะศึกษา สมบัติการผสม สมบัติเชิงกล กายภาพและโครงสร้างจุลภาครวมถึงปริมาณการดูดซับไทลูอินของยาง ซึ่งพบว่า ยางที่ผสมซิลิกา 20 phr ให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการขีดขูดสูงสุด ยางที่ผสมซิลิกา 20 phr และที่อัตราส่วนผสม 0-30 phr ให้สมบัติเชิงกลโดยรวมไม่เปลี่ยนแปลง แต่เมื่อปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต มากกว่า 30 phr สมบัติโดยรวมเปลี่ยน เนื่องจากมีสารตัวเติมมากเกินไป, การบ่มเร่งด้วยความร้อน พบว่ายางโฟมที่มีซิลิกาผสม 20 phr ให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง การต้านทานการขีดขูดดีขึ้น และลดลงเมื่อซิลิกาสูงกว่า 20 phr

2.7.3 Ansarifar, A.; Lim, H.P.; Nijhawan, R.; 2003. “Assessment of the effect of a bifunctional organosilane on the bound rubber and properties of some natural rubber compounds”. International Journal of Adhesion & Adhesives 24 (2004) 9–22

ศึกษาถึงผลกระทบของ Coupling Agent ซึ่งคือ bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphane หรือ TESPT ต่อสมบัติของ Silica ซึ่งใส่ลงในยางธรรมชาติ และบ่มด้วยการใช้ Sulphur โดยมีการเติม TESPT เพื่อป้องกันซิลิกา ไม่ให้รับกวนกลไกปฏิกิริยาการบ่มด้วย Sulphur ในยาง ซึ่งผลการศึกษาพบว่าค่า hardness, cyclic fatigue life, cohesive tear strength, maximum tensile strength, elongation at break จะมีค่าเหมาะสม เมื่อเติม TESPT

7 phr และค่า Bound rubber จะมีค่าสูงสุด เมื่อเติม TESPT 5 phr แต่พบว่า Silica มีการกระจายตัวที่ไม่ดีนักในยาง

- 2.7.4 Ansarifar, A.; Azhar, A.; Ibrahim, N.; Shiah, S.F.; and Lawton, J.M.D.; 2004. "The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber". International Journal of Adhesion & Adhesives

ศึกษาถึงการใส่ bis (3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulphane หรือ TESPT ในการเคลือบผิวซิลิกาเพื่อป้องกันการเกาะตัวกันของอนุภาคซิลิกาขนาดเล็ก ที่เติมเพื่อเสริมแรงในยางธรรมชาติ และทำให้ซิลิกามีการกระจายที่ดี ไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน รวมทั้ง กระจายสม่ำเสมอ

- 2.7.5 Backfolk, K.; Lagerge, S.; and Rosenholm, J.B.; 2002. "The influence of stabilizing agents on the interaction between styrene/butadiene latex and calcium carbonate: a calorimetric and a dynamic electrokinetic study". Journal of Colloid and Interface Science. 254 (8-16)

ศึกษาถึงการเคลือบผิวอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตด้วย Sodium polyacrylate, NaPA ก่อนเติมลงใน Styrene/butadiene ลาเทกซ์ เพื่อให้อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการกระจายตัวดีขึ้น ซึ่งในการศึกษาถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต กับ Styrene/butadiene ลาเทกซ์ จะอาศัยเทคนิคในการศึกษาคือ isothermal titration calorimetry (ITC) และ electrokinetic sonic amplitude (ESA)

- 2.7.6 Bokobza, L.; and Rapoport, O.; 2002. "Reinforce of Natural Rubber." Journal of Applied Polymer Science. 85 (2301-2316)

ได้รวบรวม และวิจารณ์ในแง่ของหลักพื้นฐาน ที่จะอธิบายผลของการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยผงอนุภาค และทำการทดลองโดยใช้ซิลิกาเป็นตัวเติม โดยอธิบายว่าการที่ค่ามอดูลัสต่างๆ ของยางผสมเพิ่มขึ้นนั้นน่าจะอธิบายได้จากการที่มีอนุภาคของแข็ง (Rigid particles) ผังตัวอยู่ในเนื้อวัสดุที่อ่อน และจากปฏิภาคในระดับโมเลกุล (Molecular interactions) ของยางและผงอนุภาคที่เติมลงไป นอกจากนี้ Bokobza และ Rapoport ยังได้ทดลองในเบื้องต้นโดยใช้ซิลิกาเป็นตัวเติมในยางที่ปริมาณคงที่ (100 phr) และปริมาณกำมะถันที่ใช้คงที่ด้วย แล้วอาศัยเทคนิคการศึกษาต่างๆ ดังนี้

- 2.7.6.1 ใช้เทคนิค FTIR (Fourier transform infrared dichroism และเทคนิคการตรวจ Birefringence ด้วยกล้องโพลาไรซ์ สำหรับศึกษาในระดับโมเลกุล เช่น การเรียงตัวของโครงสร้างของยาง

2.7.6.2 การศึกษา Mullins effect (Hysteresis) หรือ Stress softening จากการทดสอบหา Stress-strain curve และการทดสอบ Equilibrium solvent swelling

2.7.7 Cai, H.H.; Li, S.D.; Tian, G.R.; Wang, H.B.; and Wang, J.H.; 2003. "Reinforcement of Natural Rubber Latex Film by Ultrafine Calcium Carbonate." *Journal of Applied Polymer Science*. 87 (982-985)

ศึกษาการเสริมแรงฟิล์มยางธรรมชาติจากน้ำยางข้น โดยใช้ผงแคลเซียมคาร์บอเนตละเอียดมาก คือขนาด 0.36-6.3 ไมครอน ($d_{50} = 1.775$ ไมครอน) โดยเติมลงไปในรูปแบบของสารแขวนลอย (Emulsion) แล้วทดสอบสมบัติต่างๆ เช่น ความตึงผิว ความหนืด การทนต่อเชิงกล และความร้อน (Mechanical and heat stability) ความต้านทานการฉีกขาด ความต้านทานต่อแรงดึง และมอดูลัส เป็นต้น และรายงานว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเมื่อเติมมากขึ้นจนถึง 15% แต่เมื่อเติมมากกว่านั้น ค่าดังกล่าวจะลดลง

2.7.8 Chen, J.; He, T.; Wu, W.; Cao, D.; Yun, J.; Tan, C.K.; 2003. "Adsorption of sodium salt of poly(acrylic) acid (PAANa) on nano-sized CaCO_3 and dispersion of nano-sized CaCO_3 in water". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 232 (2004) 163–168

ศึกษาถึงการดูดซับของ sodium salt ของ poly(acrylic) acid หรือ PAANa บน nano- CaCO_3 โดยอาศัย Potentiometric Titration และได้มีการศึกษาถึงการกระจายตัวของ nano- CaCO_3 ในน้ำ รวมถึงมีการวัดความหนืดของ nano- CaCO_3 Slurry ด้วย โดยผลการศึกษาพบว่าปริมาณการดูดซับของ PAANa บน nano- CaCO_3 ขึ้นกับ pH ของ Slurry คือเมื่อค่า pH สูงขึ้น ปริมาณการดูดซับ จะลดต่ำลง และการเติม PAANa จะทำให้การกระจายตัวของ nano- CaCO_3 ในน้ำดีขึ้น

2.7.9 Chen, N.; Wan, C.; Zhang, Yong and Zhang, Yinxi. 2004. "Effect of Nano- KCaCO_3 on Mechanical Properties of PVC and PVC/Blend Blend". *Polymer Testing*. 23 (169-174)

ศึกษาการใช้ nano- CaCO_3 ขนาด 0.03-0.045 ไมครอนเสริมแรงใน PVC และ PVC/Blend แล้วพบว่าผงแคลเซียมคาร์บอเนตกระจายอยู่ใน PVC ได้อย่างสม่ำเสมอ โดยเติมที่ปริมาณ 0-5 phr ซึ่งช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกล เช่น Impact Strength, Flexural Modulus แต่ลด Vicat Softening Temp อย่างเห็นได้ชัด

2.7.10 Choi, S.S.; 2001. "Influence of storage time and temperature and silane coupling agent on bound rubber formation in filled styrene-butadiene rubber compounds". *Polymer Testing* 21 (2002) 201–208 Bound rubber ถือเป็นตัวสะท้อน Interaction ระหว่าง Filler และ Polymer รวมถึง Physical adsorption และ Chemisorption ซึ่งสำหรับการเติม Silica ลงในยาง

Styrene-butadiene จะมีการใช้ Silane Coupling Agent เพื่อช่วยให้ Filler มีการกระจายตัวที่ดี ซึ่งการศึกษาถึงค่า Bound rubber content ที่เปลี่ยนไปตามเวลา จากผลการทดลองพบว่า Bound rubber content จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาในการทดลองมากขึ้น ปริมาณของ Silane มากขึ้น และอุณหภูมิที่ใช้มากขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของ Bound rubber content สามารถอธิบายได้จากการเปลี่ยนรูปของพันธะเคมี ระหว่าง Filler กับยาง ผ่าน Silane

2.7.11 Demjen, Z.; Pukanszky, B.; Foldes, E.; and Nagy, J.; 1997. "Interaction of silane coupling agents with CaCO_3 ". Journal of Colloid and Interface Science. 190 (427-436)

ศึกษาถึงการเติมสารในกลุ่ม Silane ที่ต่างชนิดกัน เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลของวัสดุผสม ระหว่าง PP และ CaCO_3 แล้วสังเกตผลที่ได้ โดยประโยชน์ของกลุ่ม aminofunctional ใน Silane จะช่วยเพิ่มความแข็งแรง และทำให้ยากต่อการเปลี่ยนรูป

2.7.12 Ismail, H.; Rozman, H.D.; Jaffri, R.M.; and Mohd Ishak, Z.A.; 1997. "Oil Palm Wood Flour Reinforced Epoxidized Natural Rubber Composites: The Effect of Filler Content and Size." Eur. Polym. J. 33 (1627-1632)

ใช้แป้งจากต้นปาล์มน้ำมันมาเสริมแรงยางธรรมชาติ โดยศึกษาผลของขนาด (75-500 ไมครอน) และปริมาณของสารตัวเติม ต่อ Curing Characteristics และสมบัติเชิงกลพบว่า ถ้าขนาดของสารตัวเติมมีขนาดใหญ่ Curing Time จะน้อยลง แต่ถ้าสารตัวเติมมีขนาดเล็กจะทำให้ Tensile Strength, Tensile Modulus และ Tear Strength จะมีค่าสูงขึ้น

2.7.13 Ismail, H.; and Jaffri, R.M.; 1999. "Physico-mechanical Properties of Oil Palm Wood Flour Filled Natural Rubber Composites" Polymer Testing. 18 (381-388)

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางกายภาพยางธรรมชาติที่ใช้ผงของต้นปาล์มน้ำมัน (Oil palm wood flour, OPWF) ได้ผลสรุปว่า OPWF ช่วยเพิ่มค่า Tensile Modulus และ Hardness แต่มีผลทำให้ค่า Tensile Strength, Tear Strength และ Elongation at Break ลดลงเมื่อปริมาณของ OPWF เพิ่มขึ้น

2.7.14 Ismail, H.; Edyham, M.R.; and Wirjoseptons, B.; 2002. "Bamboo Filled Natural Rubber Composites : the Effects of Filler Loading and Bonding Agent." Polymer Testing. 21 (139-144)

เสริมแรงยางด้วยเส้นใยไผ่ พบว่าการเติมสารช่วยยึด (Bonding Agent) คือ Phenol Formaldehyde จะช่วยให้สมบัติเชิงกลของยางผสมดีขึ้น และยังทำให้เวลาในการ Curing ลดลงด้วย

2.7.15 Sameni, J.K.; Ahmad, S.H.; and Zakaria, S.; 2004. "Effect of MAPE on The Mechanical Properties of Rubber Wood Fiber/Thermoplastic Natural Rubber Composites." Advances in Polymer Technology. 23 (18-23)

ทำการศึกษาโดยนำยางผสมซึ่งผสมโดยขี้เลื่อยไม้ยางพาราตั้งแต่ 0-30% และใช้ Maleic Anhydride Polyethylene (MAPE) เป็น Coupling Agent พบว่า MAPE ช่วยทำให้ Tensile Strength และ Young Modulus เพิ่มขึ้น แต่ Maximum Strain ลดลง

2.7.16 Shui, M.; 2003. "Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers". Applied Surface Science. 220 (359–366)

Shui เชื่อว่าประสิทธิภาพของการเคลือบผิวจะขึ้นกับวิธีการเคลือบ และปริมาณของการเคลือบผิว โดยเขาได้ศึกษาถึงการเคลือบผิวอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต ด้วย 1, 2, 3 และ 4 wt.% polyacrylic acid (PAA) ซึ่งพบว่า เมื่อเคลือบด้วย 4 % PAA จะทำให้พลังงานพื้นผิวมีค่าสูงกว่าปกติมาก

2.7.17 Yang, R.; Liu, Y.; Wang, K.; Yu, J.; 2002. "Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents". J. Anal. Appl. Pyrolysis 70 (2003) 413-425

ศึกษาเกี่ยวกับ Coupling Agent ซึ่งนอกจากจะช่วยให้ Filler กระจายตัวได้ดีใน Matrix ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แล้ว ยังช่วยปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุผสม ทำให้มีความแข็งแรงมากขึ้นด้วย โดยได้มีการศึกษาเกี่ยวกับ Interaction ระหว่าง Silane Coupling Agent และ Filler ซึ่งใช้ $Mg(OH)_2$ และ $CaCO_3$ โดยจะศึกษาด้วยวิธี Pyrolysis Gas Chromatography (PGC) และ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ซึ่งพบว่า การดูดซับทางเคมีของ Silane เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาและอุณหภูมิ มากขึ้น แต่จะค่อยๆตกที่ เมื่อถึงจุดหนึ่ง โดยจากผลลัพธ์พบว่า PGC เป็นเครื่องมือที่มีประสิทธิภาพ สำหรับการวิเคราะห์ และศึกษา Interaction ระหว่าง Coupling Agent และ Filler

2.7.18 Zhang, J.; Peppas, N.A.; 2001. "Molecular Interactions in Poly(methacrylic acid)/Poly (Nisopropyl acrylamide) Interpenetrating Polymer Networks". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82, 1077–1082 (2001)

ศึกษาถึง Molecular interactions ระหว่าง Poly(methacrylic acid) หรือ PMAA กับ Poly (Nisopropyl acrylamide) หรือ PNIPAAm โดยอาศัย Attenuated total reflectance (ATR)-Fourier transform IR (FTIR) spectroscopy ซึ่งผลจาก ATR-FTIR พบว่าเกิด Hydrogen-bond ขึ้นระหว่าง หมู่ carboxyl ของ PMAA กับ หมู่ amide ของ PNIPAAm ซึ่งสังเกตได้จากการ Shifts ของหมู่ carboxylic และหมู่ amide Aximum Strain ลดลง