

อิทธิพลของเถ้าแกลบในสารตัวเติมผสมต่อความสามารถในการขึ้นรูปและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ

Influence of Rice Husk Ash in Mixed Fillers on Processability and Mechanical Properties of Natural Rubber

สุภารัตน์ รักชลธี วีระชาติ ก่อตระกูล และปานหทัย ชื่นพุดธิ

ภาคเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

พงษ์ธร แซ่อ้อย

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย

ถนนพหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ. คลองหลวง จ. ปทุมธานี 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความสามารถในการขึ้นรูปและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติ ที่มีการใช้สารตัวเติมผสมระหว่าง เถ้าแกลบกับซิลิกาและเถ้าแกลบกับเขม่าดำ โดยใช้สัดส่วนการผสมเป็น 0/100 25/75 50/50 75/25 และ 100/0 และใช้ปริมาณสารตัวเติมคงที่ที่ 40 phr ภายหลังจากการออกสูตรเคมียางได้เตรียมยางคอมพาวด์โดยใช้เครื่องผสมระบบปิดและรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ยางคอมพาวด์ที่ได้ส่วนหนึ่งถูกนำไปทดสอบสมบัติความสามารถในการขึ้นรูป ส่วนยางคอมพาวด์ส่วนที่เหลือถูกนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 150°C เพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ต่อไป

จากการทดสอบพบว่า ยางสูตรที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีค่าความเหนียวและมอดุลลัสระหว่างการผสมสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกามีขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กที่สุด และการที่มีมอดุลลัสระหว่างการผสมสูงส่งผลทำให้ยางสูตรที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเกิดการคงรูปได้เร็วกว่าการใช้สารตัวเติมชนิดอื่น ๆ ส่วนการใช้เถ้าแกลบเป็นสารตัวเติมทำให้เกิดการคงรูปได้เร็วกว่าการใช้เขม่าดำ เพราะเถ้าแกลบมีสิ่งเจือปนที่สามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาการคงรูปได้เร็วขึ้น จากการศึกษสมบัติเชิงกลของยางพบว่า ยางคงรูปได้จากการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม กล่าวคือ ยางคงรูปได้จะมีค่าความแข็งแรงและมีความต้านทานต่อการฉีกขาดที่ต่ำกว่า และยังมีสมบัติความคงรูปชนิดกดแบบถาวรที่ไม่ดีอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกามีความเป็นขั้วสูงจึงทำให้ซิลิกาแตกตัวและกระจายตัวในเนื้อยางได้ยาก ประกอบกับซิลิกาสามารถดูดซับสารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปไว้บนพื้นผิว ทำให้ยางมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำ ส่วนการเติมเถ้าแกลบลงไปมีผลทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดีเนื่องจากเถ้าแกลบมีขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่ใหญ่เกินไปและไม่มีความแข็งแรงที่เพียงพอที่จะต้านทานการเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของยางได้ ดังนั้น เถ้าแกลบจึงจัดเป็นสารตัวเติมที่ไม่เสริมแรง จากการศึกษาระบบที่มีการใช้สารตัวเติมผสม พบว่าสมบัติต่าง ๆ ที่ศึกษาส่วนใหญ่มีค่าเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนของสารตัวเติมที่นำมาผสมกัน ซึ่งเป็นไปตามกฎของการผสม

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ , เถ้าแกลบ , ซิลิกา , เขม่าดำ , การขึ้นรูป , สมบัติเชิงกล

Abstract

The research aims to study the effect of mixed filler (rice husk ash / silica and rice husk ash / carbon black) on processability and mechanical properties of natural rubber (NR). The mixing ratios were 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 and 100/0 and the filler loading was fixed at 40 phr. After the compounding design, the rubber

compounds were prepared using an internal mixer and then passed through a two-roll mill. Some portion of the compounds was then tested for processability. The remaining compounds were vulcanised using a hydraulic press at 150°C and tested for the mechanical properties.

The results reveal that the silica-filled NR has the highest mooney viscosity and mixing temperature because silica has the smallest primary particle size among the used fillers. The greatest increase in mixing temperature of silica-filled NR also shortens the cure time. Compared with carbon black-filled compound, the compound filled with rice husk ash possesses faster curing due to the presence of certain impurities that can accelerate vulcanization reaction. The results also show that the silica-filled vulcanisate possesses inferior mechanical properties; i.e., both hardness and abrasion resistance are lower while the compression set is higher, compared to carbon black-filled vulcanisate. Explanations are given to the high polarity of silica, leading to the difficulties in dispersion and distribution, and the ability to adsorb curatives on silica surface, giving rise to the reduced crosslink density. The addition of rice husk ash gives rubber vulcanisate with poor mechanical properties due to its large primary particle size as well as the lack of chemical groups capable of interacting with rubber molecules. Rice husk ash is therefore classified as a non-reinforcing filler. For the mixed filler systems, it is found that most of the examined properties vary with the mixing ratio of each filler and the variation obeys the mixture rule.

Keywords : Natural rubber, Rice Husk Ash, Silica, Carbon Black, Processability, Mechanical properties

1. บทนำ

จากการที่ข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย เนื่องจากคนไทยรับประทานข้าวเป็นอาหารหลัก ทำให้ประเทศไทยมีการผลิตข้าวในปริมาณสูง ซึ่งทำให้มีแกลบในปริมาณสูงเช่นกัน เพราะแกลบเป็นผลพลอยได้จากการกระบวนการสีข้าว ปัจจุบัน ได้มีการนำแกลบไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้า ซึ่งเป็นการใช้ประโยชน์จากแกลบอย่างคุ้มค่า นอกจากนี้ยังได้แกลบเป็นของเหลือจากการกระบวนการผลิตไฟฟ้า ซึ่งแกลบที่ได้จากโรงไฟฟ้าสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดหลัก คือแกลบที่มีปริมาณคาร์บอนต่ำกว่า 5% ซึ่งประเทศไทยสามารถส่งออกไปขายยังต่างประเทศในลักษณะของวัตถุดิบที่มีมูลค่าต่ำ และแกลบที่มีปริมาณคาร์บอนสูงกว่า 5% นั้น ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการในต่างประเทศ จึงต้องมีการกำจัดทิ้ง เช่น นำไปใช้ถมที่

เนื่องจากองค์ประกอบหลักของแกลบที่เหลือจากการเผาไหม้คือ ซิลิกาและคาร์บอน [1] และจากการที่อุตสาหกรรมยางซึ่งเป็นอีกอุตสาหกรรมหนึ่งที่สำคัญของประเทศไทย มีการใช้สารตัวเติมในปริมาณสูง โดยสารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่นิยมใช้

ก็คือ ซิลิกาและเขม่าดำ (คาร์บอน) ดังนั้น การศึกษาเพื่อที่จะนำแกลบไปใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมยาง จึงเป็นโอกาสอันดีที่จะช่วยเพิ่มมูลค่าของแกลบ จากงานวิจัยเบื้องต้น [2] พบว่าผงแกลบที่ได้จากการควบคุมสภาวะการเผาไหม้สามารถนำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรง ที่มีประสิทธิภาพปานกลางในยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์บางชนิดได้ เช่น ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (SBR) และการเติมซิลิกา อลัสนฐานที่ได้จากแกลบ (ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 2 ไมครอน) ก็สามารถปรับปรุงสมบัติบางประการของยางได้ [3] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยอื่นที่ใช้แกลบเป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ อีพอกซีไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR) [4-5] อย่างไรก็ตาม Sae-oui, et. al. [1] พบว่าการใช้แกลบที่ได้จากการเผาไหม้โรงไฟฟ้าในปริมาณเพียงเล็กน้อย จะไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของยางคงรูปมากนัก แต่การเติมในปริมาณที่สูงเกินกว่า 30 phr (parts per hundred of rubber) จะส่งผลทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของแกลบนั่นเอง

งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์หลัก เพื่อทำการศึกษาลักษณะของยางธรรมชาติ ทั้งในเรื่องความสามารถในการขึ้นรูปและสมบัติเชิงกล เมื่อมีการใช้สารตัวเติมผสมของเถ้าแกลบ (Rice Husk Ash, RHA) กับซิลิกา (Silica, SiO₂) และสาร ตัวเติมผสมของเถ้าแกลบกับเขม่าดำ (Carbon Black, CB) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการแทนที่ซิลิกาหรือเขม่าดำบางส่วนด้วยเถ้าแกลบ อันจะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้เถ้าแกลบ ลดของเสียให้กับสภาพแวดล้อม และลดต้นทุนในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางในระดับอุตสาหกรรมอีกด้วย

2. วิธีการวิจัย

2.1 วัสดุ

ในงานวิจัยใช้ยางธรรมชาติเกรด STR 5L สารตัวเติมที่มีเขม่าดำเกรด N330 (พื้นที่ผิวจำเพาะ 84 m²/g) ซิลิกาเกรด HiSil 233 (พื้นที่ผิวจำเพาะ 140 m²/g) และ เถ้าแกลบชนิดที่มีปริมาณคาร์บอนสูงซึ่งได้จากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 7 นาที ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงสีข้าวชัยภูมิ นครปฐม จำกัด โดยก่อนนำเถ้าแกลบมาใช้ต้องนำไปบดละเอียดใน Ball mill เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 200 เมช นำไปอบแห้งในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 120°C นาน 3 ชั่วโมง มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 22 m²/g สารเคมีอื่นๆ ที่เป็นองค์ประกอบของยางคอมพาวด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก สารเร่งปฏิกิริยา (N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, CBS) และใช้กำมะถันเป็นสารทำให้ยางคงรูป

2.2 การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคอมพาวด์

ตารางที่ 1 แสดงสูตรการผสมเคมีของยางคอมพาวด์และตารางที่ 2 แสดงข้อแตกต่าง ๆ ของสูตรยางคอมพาวด์ที่ใช้ในงานวิจัย การผสมเคมียางเกิดขึ้นโดยใช้เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer รุ่น Haake Rheomix 3000p) ตั้งอุณหภูมิของห้องผสมที่ 40°C ความเร็วของโรเตอร์ที่ 40 รอบต่อนาที โดยเริ่มด้วยการผสมยางธรรมชาติ ซิงค์ออกไซด์ และกรดสเตียริกในเครื่องผสม เมื่อเวลาผ่านไป 2 นาทีจึงใส่สารตัวเติมและเมื่อเวลาในการผสมผ่านไปเท่ากับ 10 นาที จึงใส่กำมะถันและสารเร่ง CBS แล้วผสมต่ออีก 2 นาที ก่อนที่จะนำยาง คอมพาวด์ที่ได้ไปรีดให้

เป็นแผ่นด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) จากนั้นจึงแบ่งยางคอมพาวด์ออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกนำไปวัดค่าความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D1646-87 ด้วยเครื่องมือ Mooney viscometer ที่อุณหภูมิ 100°C ส่วนที่ 2 นำไปหาเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป (Scorch time, ts₉₀) และเวลาที่เหมาะสมในการคงรูป (Optimum cure time, tc₉₀) ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR TechPRO MD+) ที่อุณหภูมิ 150°C และส่วนที่ 3 นำไปขึ้นรูปสำหรับทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของยางคงรูปต่อไป

2.3 การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคงรูป

นำยางคอมพาวด์ไปทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ 150°C ตามเวลาในการคงรูปของยาง (tc₉₀) จากนั้นจึงนำยางคงรูปที่ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติความแข็งกด (Hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D2240 ความต้านทานต่อการขีดถู (Abrasion resistance) ตามมาตรฐาน DIN 53516 ความคงรูปชนิดกดแบบถาวร (Compression set) ตามมาตรฐาน ASTM D395-2 ที่ 70°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง และทำการวัดความหนาแน่นของการเชื่อมโยง (Crosslink density) ในยางโดยใช้วิธีวัดการบวมตัวของยางคงรูปในตัวทำละลายที่เหมาะสม (Swelling test method) โดยนำชิ้นทดสอบขนาดกว้าง*ยาว*หนา ประมาณ 5*10*0.2 เซนติเมตร³ ไปแช่ในตัวทำละลายเฮกเซนในภาชนะปิดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 72 ชั่วโมง แล้วศึกษาน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเพื่อนำไปคำนวณหาร้อยละการบวมตัวของยางในแต่ละตัวอย่าง ดังแสดงในสมการ

$$S = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ S คือร้อยละการบวมตัวของยางคงรูป (%) W₀ และ W₁ คือน้ำหนักของยางคงรูปก่อนและหลังแช่ในตัวทำละลายเฮกเซน (กรัม) ตามลำดับ

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ความหนืดมูนี (Mooney viscosity) และอุณหภูมิการผสม (Mixing temperature)

เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนืดมูนีและอุณหภูมิการผสมที่แสดงไว้ในตารางที่ 3 พบว่ายางที่ไม่มีการใส่สารตัวเติม (GUM)

มีค่าทั้งสองต่ำกว่ายางที่ใช้สารตัวเติม เพราะการเติมสารตัวเติมที่เป็นของแข็งขนาดอนุภาคเล็กลงไปในปริมาณมาก จะทำให้ยางมีความหนืด (Viscosity) สูงขึ้นและทำให้แรงเฉือน (Shearing force) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสมมีค่าสูงขึ้นด้วย ดังนั้น ค่าความร้อนที่เกิดจากแรงเสียดทาน (Frictional heat) ระหว่างโรเตอร์ ยาง และผนังของเครื่องผสมจึงมีค่าสูง ทำให้อุณหภูมิของยางสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความหนืดของยางและอุณหภูมิระหว่างผสมของยางสูตรที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม มีค่าเพิ่มขึ้นมากที่สุด โดยเมื่อเติมค่า และถ้าเกลบรองลงมา ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกามีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กที่สุด (พื้นที่ผิวจำเพาะสูงสุด) เมื่อเติมลงไปในปริมาณที่เท่ากัน ซิลิกาจึงมีพื้นที่สำหรับทำปฏิกิริยากับยางสูงกว่าสารตัวเติมชนิดอื่น ๆ (สูงกว่าเขม่าดำและถ้าเกลบ ตามลำดับ) ในส่วนของสูตรที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างถ้าเกลบกับซิลิกาหรือเขม่าดำ พบว่า ความหนืดของยางและอุณหภูมิในการผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อมีส่วนของสารตัวเติมเสริมแรง (ซิลิกาหรือเขม่าดำ) เพิ่มขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 1 และ 2 ตามลำดับ)

นอกจากปัจจัยเรื่องขนาดของอนุภาคปฐมภูมิแล้ว ลักษณะทางเคมีบนพื้นผิวของสารตัวเติมก็มีผลต่อสมบัติของยางเช่นกัน เช่น ซิลิกาซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol group) อยู่บนพื้นผิวในปริมาณมาก ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลสามารถเกิดอันตรกิริยา (Interaction) หรือแรงกระทำกับสายโซ่โมเลกุลของยางได้ ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันดีว่าโมเลกุลของยางที่ถูกจับอยู่บนผิวซิลิกาและส่วนของยางที่แทรกเข้าไปในโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซิลิกาถือว่าเป็นยางส่วนที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ (Immobilised rubber) หรือเป็นยางส่วนที่ถูกบดบังจากการเปลี่ยนรูปร่าง (Shielded from deformation) ซึ่งยางส่วนนี้ถูกพิจารณาว่าเป็นส่วนหนึ่งของซิลิกา ดังนั้น ยางส่วนที่เหลือหรือเปลี่ยนรูปร่างได้ (Mobilised rubber) ของระบบจึงมีปริมาณลดลง ส่งผลให้ความหนืดและอุณหภูมิของยางคอมพาวด์ขณะผสมมีค่าสูงมาก นอกจากนี้ จากการที่ซิลิกามีความเป็นขั้วสูง (เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่มากในปริมาณมาก) ซิลิกาจึงชอบที่จะอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ด้วยพันธะทางเคมีที่แข็งแรงคือ พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonds) ด้วยเหตุนี้ ซิลิกาจึงมีอันตรกิริยากับยางกัน (Filler-filler interaction) สูง [6] ซิลิกาจึงแตกตัวและการกระจายตัวในยางได้ยากกว่าสารตัวเติมชนิดอื่น ๆ ซึ่งระดับ

ของการแตกตัวที่ต่ำ (Poor dispersion) จะส่งผลทำให้ยางมีความหนืดที่สูงขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงพบว่ายางคอมพาวด์สูตรที่มีการใช้สารตัวเติมผสมจะมีค่าความหนืดและอุณหภูมิระหว่างผสมสูงขึ้นตามปริมาณสัดส่วนของซิลิกาที่มีอยู่ในระบบ

สำหรับสูตรที่ใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม พบว่า ยางคอมพาวด์มีความหนืดและอุณหภูมิขณะผสมอยู่ระหว่างสูตรที่ใช้ซิลิกาและถ้าเกลบ เนื่องจากเขม่าดำมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่ใหญ่กว่าซิลิกาแต่เล็กกว่าถ้าเกลบ แม้ว่าสมบัติทางพื้นผิวของเขม่าดำจะมีความเป็นขั้วน้อยกว่าซิลิกา ทำให้เขม่าดำเข้ากันกับยางได้ดี (มีอันตรกิริยากับโมเลกุลยางได้ดีกว่า) จึงน่าจะทำให้ยางคอมพาวด์มีปริมาณของยางที่ไหลได้น้อยกว่าซิลิกา แต่เนื่องจากเขม่าดำแตกตัวในยางได้ดีกว่าและมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่ใหญ่กว่าซิลิกามาก จึงทำให้ยางคอมพาวด์ที่ได้มีความหนืดของยางที่ต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับถ้าเกลบแล้ว เขม่าดำมีความหนืดของยางที่สูงกว่ามาก ทั้งนี้ เนื่องจากถ้าเกลบมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำและไม่มีหมู่ฟังก์ชันเคมี (เช่น หมู่ไฮดรอกซิล) อยู่บนผิว [7] แรงกระทำระหว่างยางกับถ้าเกลบจึงน้อยมาก ปริมาณยางส่วนที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้จึงมีน้อย ทำให้ยางสูตรที่ใช้ถ้าเกลบเป็นสารตัวเติมมีค่าความหนืดของยางและอุณหภูมิขณะผสมต่ำที่สุดด้วยเหตุนี้ ค่าความหนืดของยางและอุณหภูมิขณะผสมของยางคอมพาวด์สูตรที่มีการใช้สารตัวเติมผสมจึงมีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนของปริมาณถ้าเกลบสูงขึ้น (ดูรูปที่ 1 และ 2)

3.2 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์

จากการศึกษาเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป (ts_2) และเวลาที่เหมาะสมในการคงรูป (tc_{90}) พบว่ายางคอมพาวด์สูตรที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีค่า ts_2 และ tc_{90} ต่ำที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 4 จากการผสมซิลิกาซึ่งมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กมาก ๆ ลงไปในยาง ทำให้ยางมีความหนืดและอุณหภูมิระหว่างผสมเพิ่มขึ้นมาก (ตารางที่ 3) ส่งผลให้สารตัวเร่งปฏิกิริยาของยางเริ่มแตกตัวในระหว่างการผสม ทำให้ยางมีค่า ts_2 และ tc_{90} ต่ำกว่ายางสูตรอื่น ๆ สำหรับการใช้ถ้าเกลบเป็นสารตัวเติมแม้ว่าอุณหภูมิขณะผสมจะมีค่าต่ำ แต่พบว่ายางมีอัตราเร็วของการคงรูปสูงกว่ายางที่ไม่ใส่สารตัวเติม ทั้งนี้เนื่องจากในถ้าเกลบมีสิ่งเจือปนที่สามารถกระตุ้นปฏิกิริยาของยางได้โดยเฉพาะออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ต่าง ๆ [8] และแม้ว่าเขม่าดำจะทำให้ความหนืด

และอุณหภูมิขณะผสมของยางสูงขึ้นมาก แต่เนื่องจากในเขม่าดำไม่มีสารกระตุ้นปฏิกิริยาของรูป ดังนั้น ยางสูตรที่ใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติมจึงมีอัตราเร็วในการคงรูปช้ากว่าสูตรที่ใช้ถั่วแกลบเล็กน้อย แต่สำหรับสูตรที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างถั่วแกลบกับเขม่าดำนั้น กลับพบว่าการใช้ปริมาณถั่วแกลบในสัดส่วนที่สูงขึ้นไม่มีผลมากนักต่อเวลาในการคงรูปของยางคอมพาวด์ (ทั้ง ts_2 และ tc_{90}) ทั้งนี้แม้ว่าการเติมถั่วแกลบลงไปจะเป็นการเพิ่มปริมาณของออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ซึ่งเป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาของรูปก็ตาม แต่ในเวลาเดียวกันการเพิ่มสัดส่วนของปริมาณถั่วแกลบก็ส่งผลทำให้อุณหภูมิในระหว่างการผสมลดลง ซึ่งผลทั้งสองนี้จะหักล้างกัน ทำให้สัดส่วนของปริมาณถั่วแกลบไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อลักษณะการคงรูปของยาง

อย่างไรก็ตาม ในสูตรที่มีการผสมถั่วแกลบกับซิลิกา กลับพบว่าสัดส่วนการผสมมีผลต่อลักษณะการคงรูปของยางดังแสดงในตารางที่ 4 กล่าวคือสัดส่วนของถั่วแกลบที่เพิ่มขึ้นกลับทำให้ยางคงรูปได้ช้าลง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่ลดลงในระหว่างการผสมซึ่งมีอิทธิพลมากกว่าผลของการเพิ่มขึ้นของออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์

3.3 การบวมตัว (Swelling)

คำอธิบายการบวมตัวเป็นค่าที่บ่งชี้ถึงความหนาแน่นของการเชื่อมโยงของยางคงรูปวิธีหนึ่ง นั่นคือ หากคำอธิบายการบวมตัวมีค่าสูงก็แสดงว่ายางคงรูปนั้นมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงต่ำ จากตารางที่ 3 พบว่าการเติมสารตัวเติมลงไปใยยางจะทำให้ยางมีการบวมตัวในตัวอย่างลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเฉพาะส่วนของยางเท่านั้นที่จะเกิดการบวมตัว (สารตัวเติมที่เป็นของแข็งจะไม่เกิดการบวมตัว) ดังนั้น การเติมสารตัวเติมลงไปจึงเป็นการเจือจางปริมาณเนื้อยางในระบบ จึงทำให้ยางคงรูปที่ได้มีการบวมตัวลดลง

เมื่อเปรียบเทียบยางคงรูปที่มีปริมาณของสารตัวเติมเท่ากัน พบว่าซิลิกาจะทำให้ยางเกิดการบวมตัวได้มากกว่าถั่วแกลบและเขม่าดำ ตามลำดับ การที่ซิลิกาทำให้ยางคงรูปเกิดการบวมตัวมากกว่าสารตัวเติมชนิดอื่น ๆ ก็เนื่องจากว่าบนพื้นผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่เป็นจำนวนมาก [7] ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้จัดเป็นหมู่ฟังก์ชันเคมีที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูง จึงทำให้พื้นผิวซิลิกาสามารถทำปฏิกิริยากับสารเคมีต่าง ๆ ได้ง่าย โดย

เฉพาะสารตัวเร่งปฏิกิริยาของรูปที่มีฤทธิ์เป็นด่างและสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี (Zinc complex) ซึ่งเป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาของรูป ด้วยเหตุนี้ ซิลิกาจึงมีฤทธิ์หน่วงปฏิกิริยาของรูปเพราะสารเคมีดังกล่าวข้างต้นสามารถถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาได้ง่าย [9] ส่งผลให้สารตัวเร่งหรือสารกระตุ้นปฏิกิริยาของรูปในเนื้อยางมีปริมาณลดลง ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงของยางในระบบนี้ จึงมีค่าต่ำกว่ายางที่ผสมกับถั่วแกลบและเขม่าดำ ตามลำดับ

3.4 ความแข็งกต (Hardness)

ค่าความแข็งกต (ตารางที่ 4) ของยางเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเติมสารตัวเติมซึ่งคล้ายกับผลของค่าความหนืดมูนนี้ ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวเติมชนิดต่างๆ จัดเป็นอนุภาคของแข็งที่มีค่าความแข็งสูงกว่ายางมาก ดังนั้นการเติมสารตัวเติมเหล่านี้ลงไปใยยางจึงทำให้ยางมีความแข็งกตเพิ่มขึ้น จากผลการทดสอบยังพบว่ายางที่ผสมกับถั่วแกลบมีค่าความแข็งกตใกล้เคียงกับยางที่ผสมกับซิลิกาทั้ง ๆ ที่ซิลิกามีขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กกว่าถั่วแกลบมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากยางที่ผสมกับถั่วแกลบมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงกว่ายางที่ผสมกับซิลิกา เพราะในถั่วแกลบมีสารกระตุ้นปฏิกิริยาของรูปผสมอยู่และตัว ซิลิกาเองก็มีฤทธิ์หน่วงปฏิกิริยาของรูปดังที่ได้กล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้ เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างถั่วแกลบและเขม่าดำ พบว่าเขม่าดำทำให้ยางมีความแข็งกตสูงกว่าถั่วแกลบมาก เนื่องจากเขม่าดำมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กกว่า (มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่า) อีกทั้งยังมีหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อปฏิกิริยาอยู่ที่ผิว (เช่น Lactone, Quinone และ Carboxylic) จึงทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับเขม่าดำมีค่าสูง ปริมาณยางส่วนที่ไม่สามารถไหลได้ในระบบจึงมีมาก ส่งผลใยยางมีความแข็งสูง แต่หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้มีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับหมู่ไฮดรอกซิลที่มีอยู่ที่ผิวของซิลิกา นอกจากนี้ การเติมเขม่าดำลงไปใยยางปริมาณมาก จะทำให้ระยะห่างระหว่างแต่ละกลุ่มก้อนของเขม่าดำ (Interaggregate distance) ในยางมีค่าน้อยลงจนทำให้เกิดแรงกระทำระหว่างกลุ่มก้อนเขม่าดำ เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายของเขม่าดำ (Carbon black network) แทรกอยู่ในโครงสร้างตาข่ายของยาง การเกิดโครงสร้างตาข่ายของเขม่าดำนี้จะทำให้ยางมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสูงขึ้นหรือมีค่าความแข็งกตสูงขึ้น แม้ว่าการเกิดโครงสร้างตาข่ายของสาร ตัวเติมนี้

สามารถเกิดขึ้นได้ในซิลิกาเช่นเดียวกับเขม่าดำ และโครงสร้างตาข่ายของซิลิกานั้นจะเสถียร และแข็งแรงกว่าโครงสร้างตาข่ายของเขม่าดำ เพราะแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกานั้น เป็นแรงที่เกิดจากพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bridge)[10] อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้กลับพบว่ายางที่ผสมกับซิลิกามีค่าความแข็งกดไม่สูงตามที่ควรจะเป็น ทั้งนี้อาจเป็นผลจากความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำ

สำหรับสูตรที่มีการใช้สารตัวเติมผสม พบว่าสูตรที่มีการใช้เถ้าแกลบผสมกับเขม่าดำ ได้ค่าความแข็งกดเป็นไปตามกฎของการผสม (Mixture rule) ส่วนสูตรที่ใช้เถ้าแกลบผสมกับซิลิกามีค่าไม่เปลี่ยนแปลง เพราะยางที่ใช้เฉพาะเถ้าแกลบหรือซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีค่าความแข็งกดที่ใกล้เคียงกัน

3.5 ความต้านทานต่อการขัดถู (Abrasion resistance)

ตารางที่ 3 แสดงความต้านทานต่อการขัดถูในรูปของปริมาตรที่สูญหาย (Volume loss) ของยางที่มีสารตัวเติมชนิดต่าง ๆ จากตารางพบว่า การเติมเขม่าดำทำให้สมบัติความต้านทานต่อการขัดถูของยางดีขึ้น (มีค่าปริมาตรที่สูญหายต่ำ) เนื่องจากเขม่าดำมีความเป็นขี้ผึ้งแข็งเข้ากับยางธรรมชาติได้ดี (มีอันตรกิริยากับโมเลกุลของยางสูง) และเขม่าดำยังสามารถแตกตัวและกระจายตัวในเนื้อยางได้ง่าย ส่วนการเติมซิลิกาจะทำให้ค่าความต้านทานต่อการขัดถูของยางลดลง ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจากความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำและการแตกตัวที่ไม่ดีของซิลิกาในยาง (Poor filler dispersion) เพราะซิลิกามีความเป็นขี้ผึ้งสูงในขณะที่ยางธรรมชาติเป็นยางที่ไม่มีขี้ผึ้ง ดังนั้นซิลิกาจึงผสมเข้ากับยางได้ยาก โดยเฉพาะในกรณีที่มีการเติมซิลิกาลงไปในปริมาณมาก เพราะซิลิกาชอบที่จะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่มากกว่าที่จะแตกตัวและกระจายตัวเข้าไปในยาง ส่วนการเติมผงเถ้าแกลบลงไปในยางจะส่งผลให้สมบัติความต้านทานต่อการขัดถูของยางลดลง เนื่องจากผงเถ้าแกลบมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่ใหญ่มากและไม่มีหมู่ฟังก์ชันเคมีอยู่บนพื้นผิว จึงทำให้มีอันตรกิริยากับโมเลกุลยางต่ำ (Poor rubber-filler interaction) จากรูปที่ 3 พบว่าความต้านทานต่อการขัดถูของยางที่ใช้สารตัวเติมผสม จะมีค่าลดลงตามสัดส่วนของปริมาณเถ้าแกลบที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของการผสม

3.6 ความคงรูปชนิดกดแบบถาวร (Compression set)

ค่าความคงรูปชนิดกดแบบถาวร (Compression set) แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการกลับคืนสู่รูปร่างเดิมหลังจากปล่อยแรง ยางที่มีค่าความคงรูปชนิดกดแบบถาวรสูงแสดงว่ามีความสามารถในการกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้ไม่ดี จากผลการทดลองในตารางที่ 3 พบว่ายางสูตรที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีสมบัติความคงรูปชนิดกดแบบถาวรที่ไม่ดี (มีค่าสูง) ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำ ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการทดสอบการบวมตัวของยางและค่าความแข็งกด ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว สำหรับสูตรที่มีเขม่าดำเป็นสารตัวเติมนั้น พบว่ายางคงรูปมีสมบัติความคงรูปชนิดกดแบบถาวรที่ดีที่สุด เนื่องจากอันตรกิริยาที่ดีระหว่างยางกับเขม่าดำ รวมถึงความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงในยางสูตรนี้อีกด้วย และจากรูปที่ 4 พบว่าสมบัติความคงรูปชนิดกดแบบถาวรของยางที่ใช้สารตัวเติมผสม จะมีค่าอยู่ระหว่างยางที่ใช้สารตัวเติมบริสุทธิ์ทั้งสองชนิดที่ผสมกัน โดยที่ค่าความคงรูปชนิดกดแบบถาวรจะเปลี่ยนแปลงไปตามสัดส่วนของการผสมสารตัวเติมทั้งสองชนิด ซึ่งเป็นไปตามกฎของการผสม

4. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติที่มีการใช้สารตัวเติมชนิดต่างๆ รวมถึงสารตัวเติมผสมที่ 40 phr พบว่าค่าความหนืดมูนีและอุณหภูมิระหว่างผสมของยางคอมพาวด์ในสูตรที่ใช้ซิลิกามีค่าสูงสุด เนื่องจากซิลิกามีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กที่สุด และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในระหว่างกระบวนการผสมก็ส่งผลทำให้ยางสูตรที่ใช้ซิลิกาเกิดการคงรูปได้เร็วที่สุดอีกด้วย ส่วนการใช้เถ้าแกลบจะทำให้ยางเกิดการคงรูปได้เร็วกว่าการใช้เขม่าดำ เพราะในผงเถ้าแกลบมีสิ่งเจือปนที่สามารถกระตุ้นให้ปฏิกิริยาการคงรูปเกิดได้เร็วขึ้น

ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่ายางคงรูปที่ได้จากการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม กล่าวคือ ยางคงรูปที่ได้จะมีค่าความแข็งแรงและมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูที่ต่ำกว่า และยังมีสมบัติความคงรูปชนิดกดแบบถาวรที่ไม่ดีอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกามีความเป็นขี้ผึ้ง (มีอันตรกิริยากับโมเลกุลของยางต่ำแต่มีอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับตัวเองสูง) จึงทำให้ซิลิกาแตกตัวและกระจายตัวในเนื้อยางได้

ยาก ประกอบกับซิลิกาสามารถดูดซับสารกระตุ้นปฏิกิริยาของรูปไว้บนพื้นผิว ทำให้ยางมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำ จึงส่งผลให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี ส่วนการเติมเถ้าแกลบลงไปนยาง จะส่งผลทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี เนื่องจากเถ้าแกลบมีขนาดของอนุภาคปฐมภูมิที่ใหญ่มาก และไม่มีหมู่ฟังก์ชันเคมีที่สามารถก่อให้เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของยางได้ ดังนั้นเถ้าแกลบจึงจัดเป็นสารตัวเติมที่ไม่เสริมแรง จากการศึกษาระบบที่มีการใช้สารตัวเติมผสม พบว่าสมบัติต่าง ๆ ที่ศึกษาส่วนใหญ่มีค่าเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนของสารตัวเติมที่นำมาผสมกัน ซึ่งเป็นไปตามกฎของการผสม

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาคีวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล และศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัยบางส่วน

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Sae-oui, P., Rakdee, C., and Thanmathorn, P., Use of rice husk ash as filler in natural rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol.83; pp.2485-2493, 2002.
- [2] Haxo, H.E., and Mehta, P.K., Ground rice-hull ash as a filler for rubber, **Rub. Chem. Tech.**, Vol.48; pp.271-288, 1975.
- [3] Mehta, P.K., Elastomer and plastomeric materials containing amorphous carbonaceous silica, US Patent no. 3951907, 1976.
- [4] Ishak, Z.A.M., and Baker, A.A., An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR), **Euro. Polym. J.**, Vol.31(3); pp. 259-269, 1995.
- [5] Ishak, Z.A.M., Baker, A.A., Ishiaku, U.S., Hashim, A.S., and Azahari, B., An investigation of the potential of rice husk ash as a filler for epoxidized natural rubber - II. Fatigue behaviour, **Euro. Polym. J.**, Vol. 33(1); pp. 73-79, 1997.
- [6] Wolff, S., and Wang, M.J., Filler-elastomer interaction. Part IV. The effect of the surface energies of fillers on elastomer reinforcement, **Rub. Chem. Tech.**, Vol.65; pp.329-342, 1992.
- [7] Costa, H.M.D., Visconte, L.L.Y., Nunes, R.C.R, Furtado, C.R.G., The effect of coupling agent and chemical treatment on rice husk ash-filled natural rubber composites, **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol.76; pp.1019-1027, 2000.
- [8] Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol.4; pp.1039-1047, 1997.
- [9] Byers, J.T., Silane coupling agents for enhanced silica performance, **Rub. World**, Vol.218(6); pp.38-47, 1998.
- [10] Wolff, S., Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers, **Rub. Chem. Tech.**, Vol.69; pp.325-346, 1996.

ตารางที่ 1 สูตรการผสมเคมีของยางคอมพาวด์

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr)
ยางธรรมชาติ (STR 5L)	100
สารตัวเติม (fillers)	0.40
ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)	5
กรดสเตียริก	1
สารเร่งปฏิกิริยาเชิงรูป (CBS)	1
กำมะถัน (S)	2

ตารางที่ 2 ชื่อย่อต่าง ๆ ของสูตรยางคอมพาวด์

ชื่อย่อ	ปริมาณสารตัวเติมที่ใช้ (phr)	อัตราส่วนของปริมาณสารตัวเติมที่ใช้		
		เถ้าแกลบ	เขม่าดำ	ซิลิกา
GUM	0	-	-	-
RHA	40	100	-	-
CB	40	-	100	-
SiO ₂	40	-	-	100
RC25	40	25	75	-
RC50	40	50	50	-
RC75	40	75	25	-
RS25	40	25	-	75
RS50	40	50	-	50
RS75	40	75	-	25

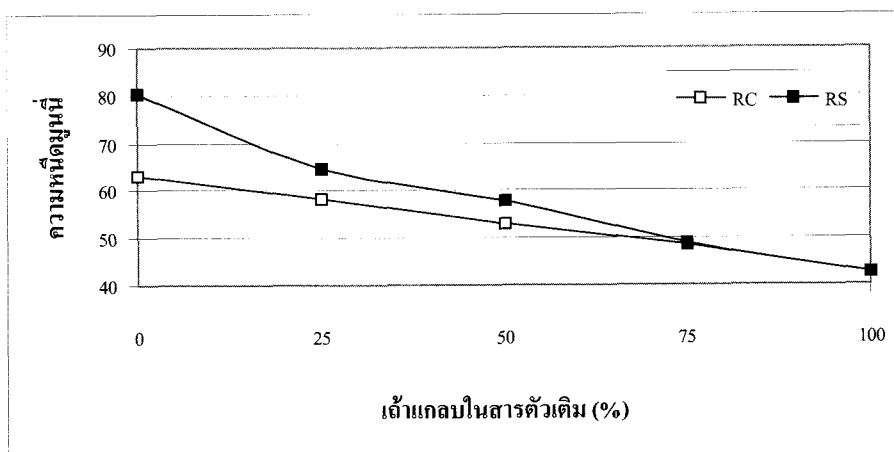
หมายเหตุ RC แทนสูตรที่ใช้เถ้าแกลบผสมเขม่าดำ และ RS แทนสูตรที่ใช้เถ้าแกลบผสมซิลิกา

ตารางที่ 3 สมบัติต่าง ๆ ของยางคอมพาวด์และยางคงรูปที่ใช้สารตัวเติมเพียง 1 ชนิด

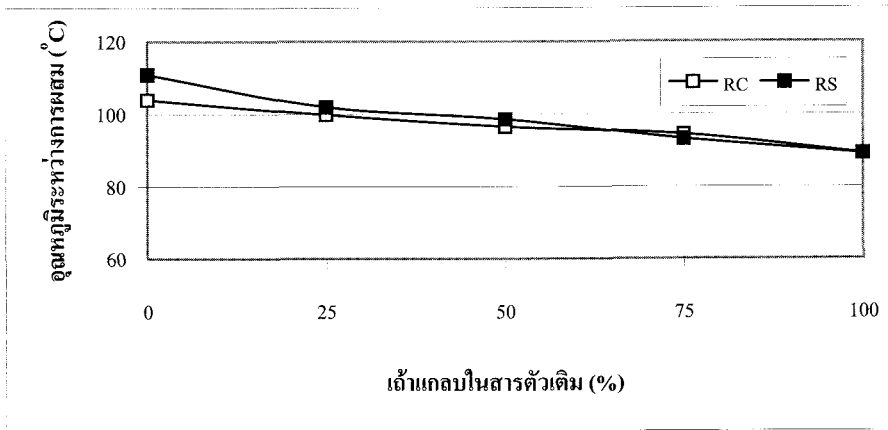
สูตร	ความหนืดมูนี้	อุณหภูมิระหว่างการผสม (°C)	การบวมตัว (%)	ปริมาตรที่สูญหาย (%)	ความคงรูปชนิดกดแบบถาวร (%)
GUM	40.1	84.0	120.7	6.00	65.1
RHA	42.7	89.1	92.1	9.11	67.5
CB	63.2	104.0	79.1	3.49	64.1
SiO ₂	80.4	111.0	113.8	7.64	75.6

ตารางที่ 4 สมบัติต่าง ๆ ของยางคอมพาวด์และยางคงรูปที่ใช้สารตัวเติมชนิดเดียวกันและชนิดผสม

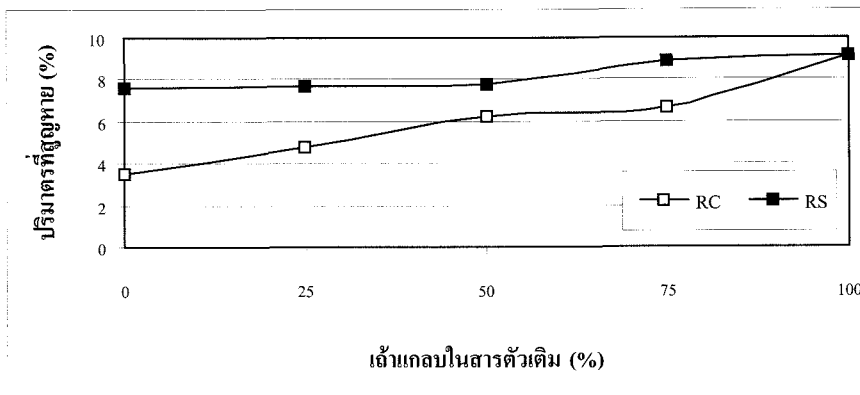
สูตร	เวลาที่ยางเริ่มคงรูป (ts_2 , นาที)	เวลาในการคงรูป (tc_{90} , นาที)	ความแข็งกด (shore A)
GUM	7.00	8.50	54.6
RHA	2.80	4.50	60.0
CB	2.80	4.75	72.4
SiO ₂	1.90	3.95	59.3
RC25	2.67	4.37	65.0
RC50	2.50	4.25	64.0
RC75	3.25	4.75	62.4
RS25	2.75	4.75	59.3
RS50	3.25	5.00	58.0
RS75	3.73	5.30	61.6



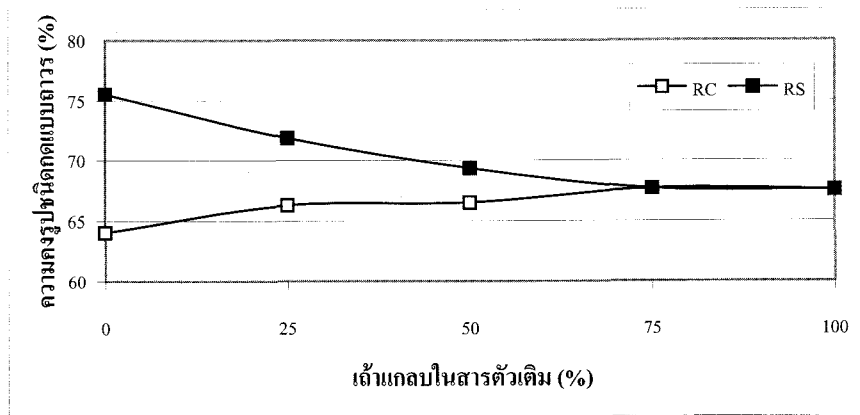
รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับปริมาณอัตราส่วนในสารตัวเติมผสม



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิระหว่างการผสมกับปริมาณเนื้อแห้งในสารตัวเติมผสม



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่สูญหายกับปริมาณเนื้อแห้งในสารตัวเติมผสม



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความคงรูปชนิดกึ่งแบบถาวรกับปริมาณเนื้อแห้งในสารตัวเติมผสม