

ผลของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติของยางธรรมชาติ

ชานาญวิทย์ เป็งวงศ์¹ วัชร ธีวงษ์¹ สิงห์โต สกุลเขมฤทัย² และ
ฉันททิพ สกุลเขมฤทัย^{1*}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของการเติมสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนได้แก่ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติ ทั้งสมบัติการไหล พฤติกรรมการคงรูปและสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตผสมลงในยางธรรมชาติในปริมาณ 10-50 phr โดยใช้เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง และถูกนำไปวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C โดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูป จากผลการทดลองพบว่า นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการดำเนินโครงการวิจัยนี้มีโครงสร้างที่มีการเกาะกันเป็นแอกกรีเกตและแอกกรีเกตต่างๆ มาจับตัวกันเป็นแอกโกลมอเวต นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีการแตกตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ เนื่องจากแรงเฉือนในระหว่างการผสมยาง ทำให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลงและมีการกระจายตัวดีในยาง เมื่อมีการเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ลงในยางธรรมชาติมีผลทำให้ค่าความหนืดมูนิของยางสูงขึ้นเล็กน้อย การเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการคงรูปของยาง จากการศึกษาสมบัติของยางวัลคาไนซ์ พบว่า การเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตลงในยางธรรมชาตินั้น นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมกึ่งเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติที่เติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีสมบัติเชิงกลอันได้แก่ โมดูลัสและความทนต่อแรงดึงที่ดีขึ้นและดีกว่ายางธรรมชาติ

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ, นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต, นาโนคอมพอสิต, สมบัติเชิงกล, ยางวัลคาไนซ์

¹ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, e-mail: chuntip.s@en.rmutt.ac.th

Effects of Nano Calcium Carbonate on Natural Rubber Properties

Chunnanwit Pengwong¹, Watchara Teewong¹, Singto Sakulkaemaruehai²
and Chuntip Sakulkaemaruehai^{1*}

ABSTRACT

The objective of this research is to study the effects of nano-sized additive, nano calcium carbonate, on the natural rubber properties; viscosity, cure characteristics, and the vulcanisate mechanical properties. Nano calcium carbonate was compounded with natural rubber in various content, 10-50 phr by the two-roll mill. The rubber compounds were vulcanized at 150°C by the compression molding machine. The results showed the occurrence of nano calcium carbonate aggregates and agglomerates structure. Nano calcium carbonate shows the primary size smaller than calcium carbonate. The smaller size aggregates of nano calcium carbonates were obtained due to the shear stress during the rubber compounding process. It was found that the Mooney viscosity of rubber compound had slightly increased with increasing amounts of nano calcium carbonate. There was no detrimental effect of nano calcium carbonate to the cure characteristics of rubber compound. Nano calcium carbonate worked as semi-reinforcing filler, the tensile properties of rubber vulcanizate were improved with nano calcium carbonate incorporation.

Keywords: natural rubber, nano calcium carbonate, nanocomposite, mechanical properties, vulcanizate

¹Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

²Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Thanyaburi

*Corresponding author, email: chuntip.s@en.rmutt.ac.th

บทนำ

นาโนคอมโพสิต (nanocomposite) เป็นวัสดุคอมโพสิตชนิดใหม่ที่มีการใช้สารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน (nanometer range) สารตัวเติมนาโน (nanofiller) นั้นจะต้องมีขนาดในมิติ (dimension) มิติหนึ่งไม่เกิน 100 นาโนเมตร (nm) [1] ในการแบ่งชนิดของนาโนคอมโพสิตจะแบ่งตามชนิดของสารตัวเติม ออกเป็น 3 ชนิด ขึ้นอยู่กับมิติที่มีขนาดระดับนาโนของสารตัวเติม โดยแบ่งออกเป็น Three-dimensional filler สารตัวเติมชนิดนี้จะมีขนาดของอนุภาคในระดับนาโนทั้ง 3 มิติ ตัวอย่างเช่น นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (nano calcium carbonate) นาโนซิลิกา (silica nanoparticle) ชนิดที่สองได้แก่ Fiber filler เป็นสารตัวเติมที่มีมิติใน 2 มิติ มีขนาดอยู่ในระดับนาโน และมิติที่ 3 จะมีขนาดใหญ่กว่าระดับนาโน ซึ่งสารตัวเติมในกลุ่มนี้จะมีรูปร่างอนุภาคในรูปคล้ายเส้นใย (fiber filler) ตัวอย่างเช่น คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotube) ชนิดสุดท้ายได้แก่ Plate-like filler เป็นสารตัวเติมที่มีเพียง 1 มิติที่มีขนาดในระดับนาโน สารตัวเติมกลุ่มนี้จะมีรูปร่างเป็นแผ่น (plate, flake) โดยจะมีความหนาอยู่ในระดับนาโน ตัวอย่างเช่น สารตัวเติมในกลุ่มของดินเหนียว (clay) [1, 2] จากการศึกษาของนักวิทยาศาสตร์หลายๆ ท่านพบว่าการใช้สารตัวเติมนาโนเติมลงในวัสดุประเภทเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) และ อีลาสโตเมอร์ (elastomer) เพื่อทำเป็นวัสดุนาโนคอมโพสิตนั้นจะช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดีขึ้น เช่น วัสดุจะมีความใส เพราะอนุภาคขนาดนาโนเมตรจะเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงมาก จึงไม่ทำให้แสงแตกกระเจิง ไม่เกิดความขุ่น แต่จะโปร่งแสง วัสดุจะมีความทนแรงดึง (tensile strength) และมีโมดูลัส (modulus) สูงขึ้น วัสดุจะมีความทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น และมีการทนต่อการตีไฟได้ดีขึ้น [3]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเลือกสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน ได้แก่ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต มาทำการเติมลงในยางธรรมชาติเพื่อศึกษาผลของสารตัวเติมดังกล่าวที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติ แคลเซียมคาร์บอเนต โดยปกติจะทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมซึ่งจะช่วยทำหน้าที่ในการเพิ่มเนื้อให้แก่ผลิตภัณฑ์ยางและช่วยในการลดต้นทุนการผลิต แต่ไม่ช่วยในการปรับปรุงสมบัติเชิงกล มีงานวิจัยหลายชิ้นได้พบว่าขนาดของอนุภาคในระดับนาโนของสารตัวเติม ตลอดจนลักษณะการกระจายตัวของสารตัวเติม เช่น การเติมอนุภาคนาโนแคลเซียมลงในวัสดุพอลิเมอร์ [4-6] การเติมคาร์บอนนาโนทิวบ์ลงในวัสดุพอลิเมอร์ [7-8] มีผลในการช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมโพสิต Postsche และคณะ [9] ใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์เป็นสารตัวเติมในพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate; PC) คาร์บอนนาโนทิวบ์ที่ใช้เป็นชนิด multiwalled carbon nanotubes (MWNT) มีเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 10-15 nm และมีความยาว 1-10 μm ในการทดลองนี้ใช้เทคนิค melt mixing ในการเตรียมนาโนคอมโพสิต โดยใช้ Barbender extruder จากการทดลองพบว่าคาร์บอนนาโนทิวบ์สามารถกระจายตัวได้ดีใน PC และช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์คอมโพสิต แม้จะใช้คาร์บอนนาโนทิวบ์ในปริมาณเพียงเล็กน้อย Bandyopadhyay และคณะ [10] ได้ทำการศึกษสมบัติของนาโนคอมโพสิตระหว่าง ยางธรรมชาติอีพอกซีไดออกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR) กับนาโนซิลิกา โดยมีการใช้ เตตระเมทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane) เป็นสารคู่ควบ ในการทดลองเตรียมพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตโดยใช้เทคนิค Sol-gel โดยทำการเตรียมที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้สารละลาย เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran; THF) เป็นตัวทำละลายยาง ENR และใช้ กรดไฮโดรคลอริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิกาที่ใช้มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 15-100 นาโนเมตร จากการศึกษาสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ไม่พบการจัดเรียงตัวของซิลิกาเป็นร่างแห (network)

ภายในเนื้อของคอมโพลิต และคอมโพลิตที่ได้มีโมดูลัสและความทนแรงดึงที่สูงขึ้น Hung และคณะ [11] ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของ นาโนคอมโพลิตระหว่าง พอลิพรอพิลีน (polypropylene; PP) กับนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคระหว่าง 15 และ 30 นาโนเมตร และมีการใช้ acrylic acid เป็นโมโนเมอร์ และ dicumyl peroxide เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยากาฟพอลิเมอไรเซชัน อัตราส่วนของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้อยู่ระหว่าง 1-10% โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่า การเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและความเหนียวให้กับคอมโพลิตที่ได้ จากการทดลองแสดงให้เห็นว่านาโนแคลเซียมคาร์บอเนตแสดงบทบาทในการเป็นสารเสริมแรงได้ดีกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้น้ำหนักโดยทั่วไป

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาผลของความเป็นอนุภาคนาโนของสารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรง อันได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติ ทั้งพฤติกรรมการคงรูป และสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ แคลเซียมคาร์บอเนต ยังเป็นสารตัวเติมที่สามารถผลิตได้ในประเทศไทยและมีราคาไม่สูงนัก ถ้าสามารถปรับปรุงให้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนและยังสามารถปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติได้ก็จะมีส่วนในการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติที่มีคุณภาพสูง อันเนื่องมาจากความเป็นวัสดุนาโนคอมโพลิตดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

อุปกรณ์และวิธีทดลอง

วัสดุ

งานวิจัยนี้ใช้ยางธรรมชาติในรูปของ ยางแท่ง STR 20 (Standard Thai Rubber 20) จากบริษัท ศรีตรัง จำกัด ประเทศไทย ทำการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติโดยใช้กำมะถัน (sulphur) จาก บริษัท สหไพศาลอินดัสตรี จำกัด เป็นสารทำให้ยางคงรูป (vulcanizing agent) ใช้สารกระตุ้นปฏิกิริยา (activators) ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) จาก บริษัท อุกิเคเอ็นเตอร์ไพรส์ จำกัด และ กรดสเตียริก (stearic acid) จาก บริษัทไทยโพลีเคมีคอล จำกัด ใช้สารเร่งปฏิกิริยา (accelerators) ได้แก่ 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) และ Diphenylguanidine (DPG) จากบริษัท ซีออน แอดวานส์ พอลิมิกส์ จำกัด ตัวแปรที่ใช้ในการวิจัยนี้ได้แก่ สารตัวเติม (filler) โดยทำการศึกษเปรียบเทียบผลของการเติม สารตัวเติมนาโน (nano filler) ได้แก่ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (nano calcium carbonate) เกรด FCC200 ของบริษัท แชนด์ แอนด์ ซอยล์ อุตสาหกรรม จำกัด และสารตัวเติม แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate; CaCO_3) จาก บริษัท ควอลิตี้ มิเนอรัล จำกัด (มหาชน)

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต และแคลเซียมคาร์บอเนต

นำนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต และแคลเซียมคาร์บอเนต มาหาขนาดอนุภาคโดยใช้เครื่องทดสอบขนาดอนุภาค (Particle size analyzer) รุ่น Mastersizer 3000 ของบริษัท Malvern Instruments Ltd. ประเทศอังกฤษ

การผสมยางธรรมชาติกับสารเคมี

ในขั้นตอนนี้ยางธรรมชาติจะผ่านการบดยางให้หั่น (mastication) ด้วยเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) รุ่น YFTR 8" (YFH-8" × 18"L) ของ บริษัท ยง ฟง แมชชีนเนอรี จำกัด ประเทศไทย เป็นเวลา 5 นาที ในกระบวนการผสมยางกับสารเคมี (compounding) ยางธรรมชาติจะถูกบดผสมกับสารที่ทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต หรือแคลเซียมคาร์บอเนต โดยใช้เครื่องผสมสองลูกกลิ้งเป็นเวลา 25 นาที อัตราส่วนของสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการผสมแสดงในตารางที่ 1 ชิ้นงานยางตัวอย่างขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูป (compression molding machine) ของ บริษัท ยง ฟง แมชชีนเนอรี จำกัด ประเทศไทย ที่ความดัน 150 kgf/cm² อุณหภูมิ 150°C ตามระยะเวลาการคงรูปที่วัดได้จากเครื่อง moving die rheometer (MDR)

การทดสอบสมบัติของยาง

ความหนืดมูนี่ (Mooney viscosity) ของยางคอมพาวด์ วัดโดย Mooney viscometer รุ่น MV-3 ของ Beijing RADE Instrument Corporation Limited ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน ตามมาตรฐาน ASTM D 1646-00 พฤติกรรมการคงรูปของยางวัดโดยใช้ moving die rheometer รุ่น GT-M 2000 ของ Gotech testing Machines, Inc. ประเทศไต้หวัน ตามมาตรฐาน ASTM D 5289-00 ที่อุณหภูมิ 150°C สมบัติของยางคงรูปที่ทดสอบได้แก่ ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ทดสอบโดยใช้ electronic densimeter รุ่น MD-300S ของ Alfa Mirage Co., Ltd. ประเทศญี่ปุ่น ความแข็ง (hardness) ของยางตามมาตรฐาน ASTM D2240-00 โดยใช้ Shore durometer รุ่น 473 ของ Pacific Transducer Crop. ประเทศสหรัฐอเมริกา สมบัติความทนแรงดึง (tensile properties) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412-00 โดยใช้ universal testing machine รุ่น type EZ20 ของ Lloyd Instruments Ltd ประเทศอังกฤษ สัณฐานวิทยาทดสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopes; SEM) ของ JEOL USA, Inc. รุ่น JSM 6210 ประเทศสหรัฐอเมริกา

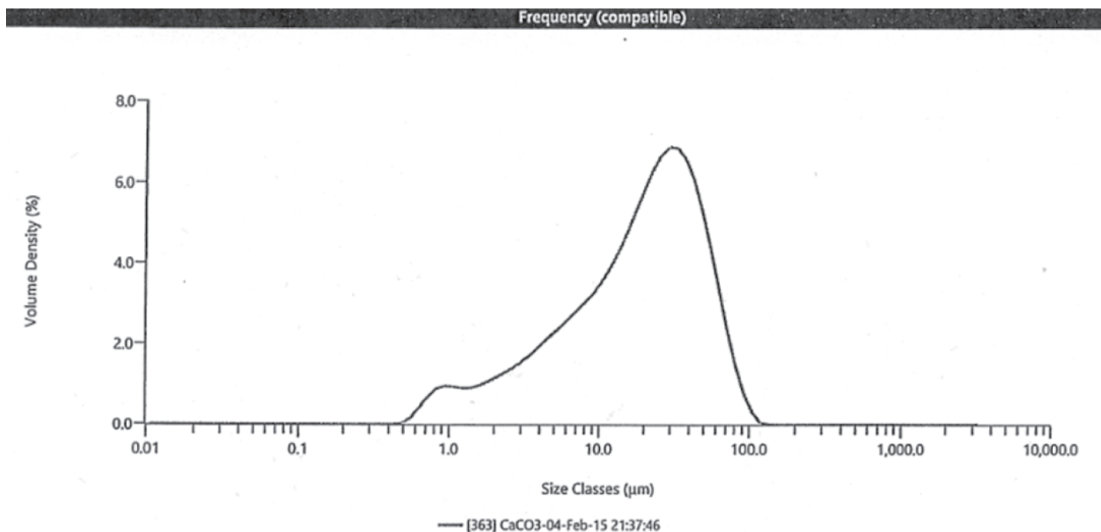
ตารางที่ 1 อัตราส่วนของสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการผสมยาง

สารเคมี	ปริมาณของสารเคมีที่ใช้ (phr)
ยางธรรมชาติ (STR20)	100
ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide)	3
กรดสเตียริก (stearic acid)	1
2-Mercaptobenzothiazole (MBT)	0.5
Diphenylguanidine (DPG)	0.2
กำมะถัน (sulphur)	2.5
นาโนแคลเซียมคาร์บอเนต หรือ แคลเซียมคาร์บอเนต	0, 10, 20, 30, 40 และ 50

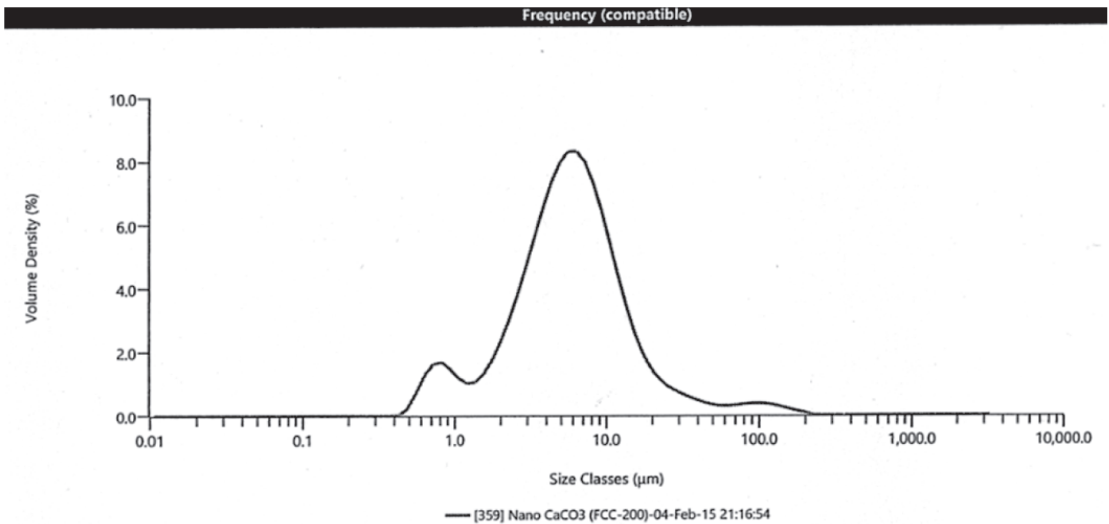
ผลการทดลองและวิจารณ์

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต และแคลเซียมคาร์บอเนต

รูปที่ 1 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต จากการศึกษาขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตพบว่า ขนาดอนุภาคเล็กที่สุดคือ 0.523 ไมโครเมตร ใหญ่ที่สุดคือ 98.1 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคที่มีปริมาณมากที่สุดมีขนาด 27.4 ไมโครเมตร Volume Density มีค่าสูงสุดเท่ากับ 5.73% รูปที่ 2 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (FCC200) จากการศึกษาขนาดอนุภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่า ขนาดอนุภาคเล็กที่สุดคือ 0.460 ไมโครเมตร ใหญ่ที่สุดคือ 186 ไมโครเมตร ขนาดอนุภาคที่มีปริมาณมากที่สุดมีขนาด 5.92 ไมโครเมตร Volume Density มีค่าสูงสุดเท่ากับ 6.96% จากผลการทดลองพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 27.4 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดที่ใหญ่กว่า 5.92 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นอนุภาคเฉลี่ยของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งขนาดอนุภาคที่วัดได้ของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตนั้น น่าจะเป็นขนาดของกลุ่มก้อน (aggregate) และกลุ่มก้อนต่างๆ มาจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดใหญ่ (agglomerate) มากกว่าจะเป็นขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) ดังแสดงในรูปที่ 3 สารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคเล็กจะให้การเสริมแรงดี เพราะสารตัวเติมที่มีอนุภาคเล็กจะมีพื้นที่ผิวต่อหนึ่งหน่วยของน้ำหนัก (หรือที่เรียกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะ) สูง ทำให้มีพื้นที่ที่จะเกิดแรงกระทำระหว่างยางกับสารตัวเติมสูงขึ้น สมบัติเชิงกลต่างๆ ของยาง เช่น ความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขีดถูจึงสูงขึ้นตามพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวเติม

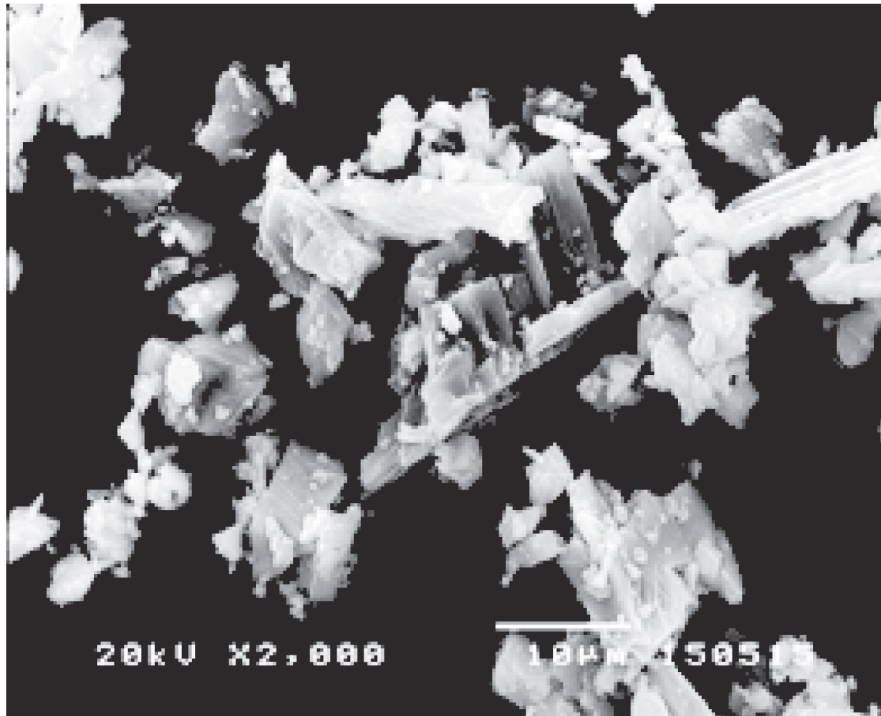
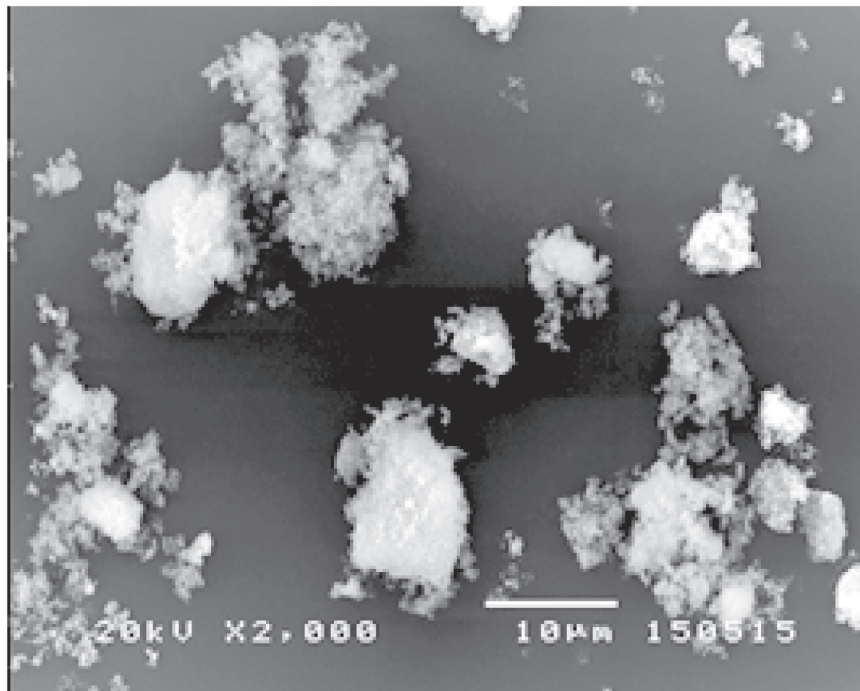


รูปที่ 1 การกระจายขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃)



รูปที่ 2 การกระจายขนาดอนุภาคของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต เกรด FCC200

รูปที่ 3[a] แสดงลักษณะอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต จะสังเกตเห็นได้ว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีอนุภาคขนาดใหญ่ เมื่อเทียบกับนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่กำลังขยายเท่ากัน จากรูปที่ 3[b] แสดงลักษณะของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต เกรด FCC200 สังเกตได้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็ก และอนุภาคปฐมภูมิเหล่านั้นจะไม่อยู่กันอย่างเดี่ยวๆ แต่จะอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อน เรียกว่า “แอกกรีเกต (aggregate)” เนื่องจากแอกกรีเกตแต่ละกลุ่มมีแรงดึงดูดซึ่งกันและกัน ดังนั้นแอกกรีเกตจึงจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเรียกว่า “แอกโกลเมอเรต (agglomerate)” สิ่งที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนคือขนาดอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) มีขนาดเล็กกว่าแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อส่องที่กำลังขยายเท่ากัน

[a] CaCO₃[b] Nano CaCO₃ เกรด FCC200

รูปที่ 3 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแคลเซียมคาร์บอเนต และ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่กำลังขยาย 2000 เท่า : [a] CaCO₃ และ [b] Nano CaCO₃ เกรด FCC200

สมบัติของยางธรรมชาติที่มีการเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์บอเนต

ตารางที่ 2 แสดงค่าความหนืดมูนิของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ลงไปในยางธรรมชาติในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้ความหนืดของยางคอมพาวด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเจือจางของปริมาตรเนื้อยาง (hydrodynamic effects) กล่าวคือแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นสารตัวเติมที่มีอนุภาคเป็นของแข็ง ในขณะที่ยางธรรมชาติเมื่อได้รับแรงจากการบดผสมจะเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง และสามารถไหลได้ เมื่อเติมสารตัวเติมที่เป็นอนุภาคของแข็งลงในยางที่นี้มีความหนืดและสามารถไหลได้ ยางคอมพาวด์จึงมีความหนืดเพิ่มขึ้น [12] เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตพบว่า นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลในการเพิ่มขึ้นของความหนืดมูนิต่ำกว่า เนื่องจากเมื่อนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตได้รับแรงเฉือนขณะผสมยางกับสารเคมีส่งผลให้กลุ่มก้อนขนาดใหญ่แตกออก เป็นอนุภาคเล็กกระจายตัวในเนื้อยาง และนอกจากนี้นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีการเคลือบผิวด้วยกรดไขมัน (fatty acid) ซึ่งช่วยทำให้เกิดการหล่อลื่น และทำให้ยางไหลได้ง่ายขึ้น [13] ดังนั้นนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลในการเพิ่มขึ้นของความหนืดมูนิต่ำกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต

ตารางที่ 2 ความหนืดมูนิของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (FCC200)

ปริมาณสาร (phr)	ความหนืดมูนิ (ML(1+4)100°C)	
	CaCO_3	FCC200
0	5.07	5.07
10	10.06	7.10
20	11.04	7.29
30	12.02	9.05
40	13.03	11.29
50	14.21	12.34

ตารางที่ 3 แสดงพฤติกรรมการคงรูปของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต จากผลการทดลองพบว่า การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตและนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตลงในยางธรรมชาติ ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเวลาเริ่มคงรูป (scorch time; t_{s1}) และเวลาที่ใช้ในการคงรูป (cure time; t_{c90}) ของยางธรรมชาติ

ตารางที่ 3 พฤติกรรมการคงรูปของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (FCC200)

ปริมาณสาร (phr)	CaCO_3		FCC200	
	t_{s1} (min.sec)	t_{c90} (min.sec)	t_{s1} (min.sec)	t_{c90} (min.sec)
0	1.14	4.13	1.14	4.13
10	1.17	4.05	1.19	4.12
20	1.16	4.46	1.18	4.34
30	1.17	4.56	1.16	4.44
40	1.15	4.42	1.14	4.25
50	1.13	4.36	1.12	4.81

ตารางที่ 4 แสดงค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ของยางธรรมชาติที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ยางธรรมชาติที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณต่างๆ ก็มีความถ่วงจำเพาะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีความหนาแน่นมากกว่ายางธรรมชาติ ในงานวิจัยนี้ยางธรรมชาติที่ใช้มีความหนาแน่น 0.95 g/cm^3 ในขณะที่แคลเซียมคาร์บอเนตมีความหนาแน่น 2.53 g/cm^3 และ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีความหนาแน่น 2.54 g/cm^3 เมื่อเติมเข้าไปทำให้ค่าความถ่วงจำเพาะของยางวัลคาไนซ์ (vulcanizate) เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4 ความถ่วงจำเพาะของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (FCC200)

ปริมาณสาร (phr)	ความถ่วงจำเพาะ	
	CaCO_3	FCC200
0	0.95	0.95
10	1.01	1.02
20	1.06	1.07
30	1.10	1.10
40	1.15	1.15
50	1.17	1.17

ตารางที่ 5 แสดงค่าความแข็งของยางธรรมชาติที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต จะสังเกตได้ว่ายางธรรมชาติที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีความแข็งเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารตัวเติม เกิดจากแคลเซียมคาร์บอเนตมีอนุภาคเป็นของแข็ง ซึ่งมีความแข็งมากกว่ายางธรรมชาติ เมื่อเติมในยางธรรมชาติจะทำให้ยางธรรมชาติมีแนวโน้มความแข็งเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณการเติมสารตัวเติม ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างยางธรรมชาติที่เติมนาโนเติมแคลเซียมคาร์บอเนต จะสังเกตได้ว่ายางธรรมชาติที่เติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีความแข็งเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมสารตัวเติม เกิดจากนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีอนุภาคเป็นของแข็งซึ่งมีความแข็งมากกว่ายางธรรมชาติเช่นเดียวกัน เมื่อเติมในยางธรรมชาติจะทำให้ยางธรรมชาติมีแนวโน้มความแข็งเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณการเติมนาโนเติมแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตและนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลในการเพิ่มความแข็งกับยางได้มากกว่านาโนแคลเซียมคาร์บอเนต

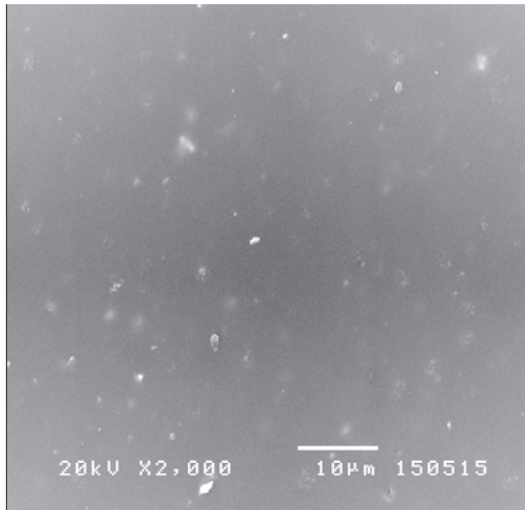
ตารางที่ 5 ความแข็ง (hardness) ของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (FCC200)

ปริมาณสาร (phr)	ความแข็ง (Shore A)	
	CaCO_3	FCC200
0	33	33
10	40	36
20	43	38
30	45	40
40	48	42
50	50	44

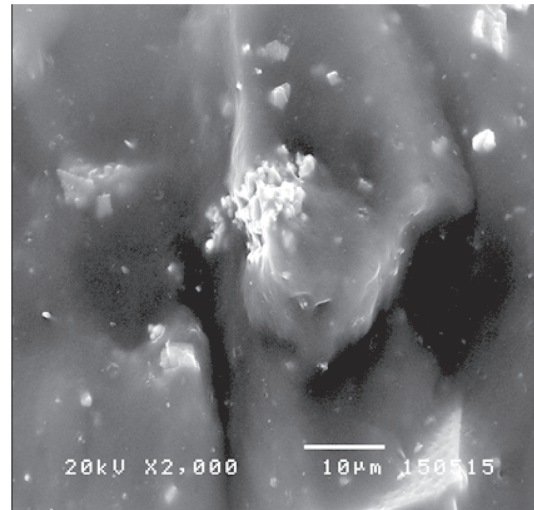
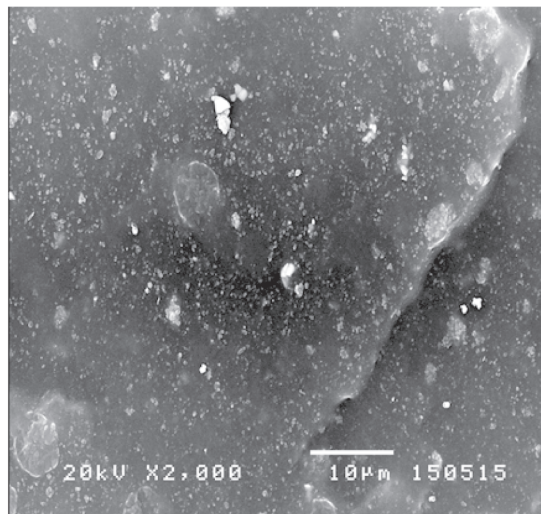
ตารางที่ 6 สมบัติความทนต่อแรงดึง (tensile properties) ของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต (FCC200)

ปริมาณสาร (phr)	CaCO_3			FCC200		
	100% Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	100% Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)
0	0.9	18.9	629	0.9	18.9	629
10	1.1	22.6	624	1.1	20.9	627
20	1.1	23.7	629	1.1	21.2	653
30	1.1	20.4	675	1.3	24.6	662
40	1.2	18.8	648	1.4	23.8	628
50	1.2	18.5	650	1.5	23.3	620

ตารางที่ 6 แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต จากผลการทดลองพบว่าค่า 100% มอดูลัส เพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมสารตัวเติมทั้งแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งเป็นสารตัวเติมที่มีอนุภาคเป็นของแข็งได้เข้าไปแทรกตัวระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ และขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของยางทำให้ยางมีการต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้มากขึ้น [12] เมื่อเปรียบเทียบระหว่างผลของแคลเซียมคาร์บอเนต และนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่านาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลในการเพิ่มค่ามอดูลัสของยางธรรมชาติมากกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต ทั้งนี้เนื่องจากแอกโกลมอเรต ของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีการแตกตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ เนื่องจากแรงเฉือนในระหว่างการผสมยาง ทำให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลงและมีการกระจายตัวดีในยาง เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างยางธรรมชาติกับนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต ช่วยในการเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติส่งผลให้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้มากขึ้น [10, 11] รูปที่ 4 เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 2,000 เท่าของยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ ประกอบไปด้วยยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจำนวน 30 phr ยางธรรมชาติที่มีการเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจำนวน 30 phr พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตมีการเกาะกลุ่มและแสดงการกระจายตัวที่ไม่ดีในยางธรรมชาติ ในขณะที่แอกโกลมอเรต ของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีการแตกตัวออกจนมีขนาดอนุภาคที่เล็กลงและกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต



[a] ยางธรรมชาติ

[b] ยางธรรมชาติเติม CaCO₃ 30 phr

[c] ยางธรรมชาติเติม FCC200 30 phr

รูปที่ 4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนกำลังขยาย 2,000 เท่า :

[a] ยางธรรมชาติ [b] ยางธรรมชาติเติม CaCO₃ 30 phr และ [c] ยางธรรมชาติเติม FCC200 30 phr

เมื่อพิจารณาสมบัติค่าความทนแรงดึง (tensile strength) ในตารางที่ 6 พบว่าเมื่อมีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณไม่เกิน 20 phr จะช่วยปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่สูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตมีพฤติกรรมเป็นสารตัวเติมกึ่งเสริมแรง (semi-reinforce filler) เมื่อเติมมากกว่า 30 phr ขึ้นไป สมบัติความทนต่อแรงดึงจะลดลง และลดลงมากขึ้นเมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณที่มากขึ้นเนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตที่เติมลงไปยางธรรมชาติ ในงานวิจัยนี้มีอนุภาคขนาดใหญ่จึงเกิดการกระจายตัวที่ไม่ดี จึงทำให้ไม่เสริมแรงในยางและทำให้ค่าความทนต่อแรงดึงมีค่าลดลง ในส่วนของนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตเมื่อเติมลงในยางธรรมชาติมีแนวโน้มการต้านแรงดึงเพิ่มสูงขึ้น

เนื่องจากนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอนุภาคขนาดเล็ก จึงช่วยในการเสริมแรงให้กับยาง นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) $16 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งอยู่ในช่วงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวเติมกึ่งเสริมแรง นอกจากนี้ นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีการเคลือบผิวด้วยกรดไขมัน ซึ่งช่วยทำให้เกิดการแตกตัวเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก และกระจายตัวได้ดีเมื่อนำมาผสมในยาง ส่งผลทำให้เกิดการเสริมแรงในยางได้ดี [13, 14] มีผลทำให้ค่าความทนต่อแรงดึงของยางธรรมชาติสูงขึ้น เมื่อมีการเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตในปริมาณที่มากขึ้น

สรุปผลการทดลอง

นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการดำเนินโครงการวิจัยนี้นั้นมีโครงสร้างที่มีการเกาะกันเป็นแอกกรีเกต และแอกกรีเกตต่างๆ มาจับตัวกันเป็นแอกโกลมอเรียต นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิที่เล็กกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตมีการแตกตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ เนื่องจากแรงเฉือนในระหว่างการผสมยาง ทำให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลง และมีการกระจายตัวดีในยาง การเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตลงในยางธรรมชาตินั้น นาโนแคลเซียมคาร์บอเนตทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมกึ่งเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติโดยทำให้ความหนืดมูนี้ของยางเพิ่มมากขึ้น ยางธรรมชาติที่เติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีสมบัติเชิงกล ได้แก่ มอดูลัส และความทนต่อแรงดึงที่ดีขึ้น และดีกว่ายางธรรมชาติที่มีการเติมนาโนแคลเซียมคาร์บอเนต

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนในการดำเนินการวิจัยจาก งบประมาณรายจ่ายประจำปี 2557 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ เครื่องจักรที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

1. Alexandre, M., and Dubois, P. 2000. Polymer-layered Silicate Nanocomposite: Preparation, Properties and Use of a New Class of Materials. *Materials Science and Engineering* 28: 1-63.
2. Ajayan, P.M, Schadler, L.S., and Braun, P.V. 2003. Nanocomposite Science and Technology. Germany. Wiley-VCH.
3. รัตน์วรรณ มกรพันธุ์. 2547. นาโนเคลย์/นาโนคอมพอสิต (Nanoclay/Nanocomposites). *LAB.TODAY* 3(18):19-23.
4. Sheng, N., Boyce, M.C., Parks, M.D., Rutledge, G.C., Abes, J.I., and Cohen, R.E. 2004. Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer/Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle. *Polymer* 45(2):487-506.

5. Balakrishnan, S., Start, P.R., Raghavan, D., and Hudson, S.D. 2005. The Influence of Clay and Elastomer Concentration on the Morphology and Fracture Energy of Preformed Acrylic Rubber Dispersed Clay Filled Epoxy Nanocomposites. *Polymer* 46(25):11255-11262.
6. Paul, D.R., Zeng, Q.H., Yu, A.B., and Lu, G.Q. 2005. The Interlayer Swelling and Molecular Packing in Organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science* 292(2):462-468.
7. Lin, T.S., Cheng, L.Y., Hsiao, C.-C., Arnold, C., and Yang, M. 2005. Percolated Network of Entangled Multi-walled Carbon Nanotubes Dispersed in Polystyrene Thin Films Through Surface Grafting Polymerization. *Materials Chemistry and Physics* 94(2-3):438-443.
8. Hadjiev, V.G., Lagoudas, D.C., Oh, E-S., Thakre, P., Davis, D., Files, B.S., Yowell, L., Arepalli, S., Bahr, J.L., and Tour, J.M. 2006. Buckling Instabilities of Octadecylamine Functionalized Carbon Nanotubes Embedded in Epoxy. *Composites Science and Technology* 66(1):128-136.
9. Potsche, P., Leibniz, A.J., Bhattacharyya, A.A., Goering, H. 2005. Composites Made from Thermoplastic Polymer with Carbon Nanotubes. *International Polymer Science and Technology* 32(6):1-9.
10. Bandyopadhyay, A., Sarkar, M.D., Bhowmick, A.K. 2004. Epoxidized Natural Rubber/Silica Nanoscale Organic-Inorganic Hybrid Composites Prepared by Sol-gel Technique. *Polymer chemistry and Technology* 77(5):830-846.
11. Hung, Z., Lin, Z., Cai, Z., Mai, K. 2004. Physical and Mechanical Properties of Nano-CaCO₃/PP Composites Modified with acrylic Acid. *Plastic, Rubber and Composite* 33(8):343-351
12. Sombatsompop, N., and Kumnuantip, C. 2003. Rheology, Cure Characteristics, Physical and Mechanical Properties of Tire-Tread Reclaimed Rubber/NR Compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 87(10):1723-1731.
13. Jin, F.L., and Park, S.J. 2008. Thermo-Mechanical Behaviors of Butadiene Rubber Reinforced with Nano-Size Calcium Carbonate. *Materials Science and Engineering A* 487: 406-408
14. Ghari, H.S., and Jalali-Arani, A. 2016. Nanocomposite Base on Natural Rubber, Organoclay and Nano-Calcium Carbonate: Study on the Structure, Cure Behavior, Static and Dynamic Mechanical Properties. *Applied Clay Science* 119: 348-357.

ได้รับบทความวันที่ 30 มิถุนายน 2559

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 19 ตุลาคม 2559

