



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ ผลกระทบของเขม่าดำต่อเสถียรภาพในการผลิตยางคอมพาวด์
Effect of carbon black on production stability of rubber
compound

ชื่อนิสิต นางสาววิรัชฐา ศักดิ์สิทธิ์พรชัย เลขประจำตัว 5933091823

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ ผลกระทบของเขม่าดำต่อเสถียรภาพในการผลิตยางคอมพาวด์
Effect of carbon black on production stability of rubber compound

ชื่อนิสิต นางสาววิษฐา ศักดิ์สิทธิ์พรชัย

ภาควิชา เคมี

ปีการศึกษา 2562

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลกระทบของเขม่าดำต่อเสถียรภาพในการผลิตยางคอมพาวด์

Effect of carbon black on production stability of rubber compound

โดย

นางสาววิษฐา ศักดิ์สิทธิ์พรชัย

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

โครงการ ผลกระทบของเขม่าดำต่อเสถียรภาพในการผลิตยางคอมพาวด์


โดย นางสาววิรัชญา ศักดิ์สิทธิ์พรชัย


ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


คณะกรรมการสอบโครงการ

- | | |
|--|-----------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร.วรวิทย์ โฮเว่น | ประธานกรรมการ |
| 2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นำพล อินสิน | กรรมการ |
| 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ | อาจารย์ที่ปรึกษา |
| 4. นางสาวจุไรรัตน์ คงทัน | ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ |

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี


.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์)
อาจารย์ที่ปรึกษา


.....
(นางสาวจุไรรัตน์ คงทัน)
ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ


.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)
หัวหน้าภาควิชาเคมี
วันที่ 13 เดือนธันวาคม พ.ศ. 2562

ชื่อโครงการ ผลกระทบของเขม่าดำต่อเสถียรภาพในการผลิตยางคอมพาวด์
ชื่อนิติโครงการ นางสาววิรัชญา ศักดิ์สิทธิ์พรชัย เลขประจำตัว 5933091823
ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562

บทคัดย่อ

การศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำที่มีผลต่อสมบัติของยางคอมพาวด์จากการผลิต เช่น มอดูลัส การสูญเสียพลังงาน เวลาในการเกิดวัลคาไนซ์ของยาง เขม่าดำแบ่งได้หลายเกรด ในงานวิจัยนี้จะศึกษาเขม่าดำเกรด N234 และ N550 ซึ่งมีโครงสร้าง ขนาด และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างกัน โดยจะใช้เทคนิคการวัดค่าการดูดซับของน้ำมันบนพื้นที่ผิวเขม่าดำเป็นวิธีหลักในการติดตามและบ่งบอกถึงโครงสร้าง และพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา โดยพบว่าเขม่าดำไม่มีผลอย่างชัดเจนต่อการผลิตยางคอมพาวด์ในช่วงเวลาที่ศึกษา การสอบทวนกลับข้อมูลเขม่าดำในสายการผลิตทำให้ได้ค่าขอบเขตเตื่อนของการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำเกรด N550 ที่ 115 และ 123 มิลลิลิตรต่อเขม่าดำ 100 กรัม และการผลิตยางคอมพาวด์ที่มีการควบคุมเขม่าดำ พบว่าเขม่าดำเกรด N234 มีค่าการดูดซับน้ำมันที่แปรผันตรงกับมอดูลัสของยางคอมพาวด์ แต่ผกผันกับการสูญเสียพลังงานและเวลาในการเกิดวัลคาไนซ์ ในขณะที่เขม่าดำเกรด N550 แสดงให้เห็นว่าค่าการดูดซับน้ำมันจะแปรผันตรงกับทั้งมอดูลัสและการสูญเสียพลังงานของยางคอมพาวด์

คำสำคัญ: เขม่าดำ, ยางคอมพาวด์, การดูดซับน้ำมัน

Project Title Effect of carbon black on production stability of rubber compound

Student Name Miss Warittha Saksitpornchai Student ID 5933091823

Advisor Name Assistant Professor Yongsak Sritana-anant, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2019

Abstract

This study attempted to correlate the effect of carbon black properties on rubber compound properties from production (e.g. modulus, hysteresis, curing time). Carbon black can be divided into various grades. This project focused on carbon black grades N234 and N550 which have different structures, sizes and reactive surfaces. The technique of measuring oil absorption number on carbon black surface was the main method to access its and reactive surface. Under the time period of this study, no obvious trend of effect of carbon black on rubber compound properties production was found. The traceability study of carbon black used in production could yield the alert specification of oil absorption number of grade N550 carbon black at 115 and 123 mL/100g. When the carbon black was specifically controlled in the production, the oil absorption numbers of N234 carbon black were found to correlate directly to modulus of the rubber compound, while reversely to hysteresis and curing time. However, N550 carbon black showed direct correlations of oil absorption number with modulus and hysteresis of rubber compound.

Keywords: carbon black, rubber compound, oil absorption number

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีเนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสยามมิชลิน จำกัด ที่ได้เปิดโอกาสให้เข้ามาศึกษาและเก็บเกี่ยวประสบการณ์ในการทำงานในบริษัทเอกชนขนาดใหญ่ อีกทั้งยังสนับสนุนงานวิจัยฉบับนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณการสนับสนุนที่ดีจาก คุณชุติมา สุวรรณ คุณนฤมล นิลรัตน์สุวรรณ และคุณจุไรรัตน์ คงทัน รวมถึงคำแนะนำ คำปรึกษา และสละเวลาในการให้ความช่วยเหลือในด้านต่าง ๆ ตลอดจนความร่วมมือของพนักงานฝ่ายประกันคุณภาพวัตถุดิบ ฝ่ายการจัดการคุณภาพ และพนักงานผู้ดำเนินงานทุกท่าน

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ยงศักดิ์ ศรีธนาอนันต์ ที่คอยให้คำปรึกษา แก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ และคอยให้คำช่วยเหลือจนกระทั่งการวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และโครงการการเรียนการสอน เพื่อเสริมประสบการณ์คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย	2
1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	24
บทที่ 2 การทดลอง	26
2.1 ตัวแปร	26
2.2 รายการสารเคมี	26
2.3 วิธีการทดลอง	26
บทที่ 3 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	29
ตอนที่ 1 การหาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์	29
ตอนที่ 2 การสอบทวนกลับ (traceability) ของการผลิตยางในสายการผลิตย้อนหลัง	32
ตอนที่ 3 การทดสอบผสมยางคอมพาวด์โดยควบคุมเขม่าดำที่เติม	35
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	40
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	40
เอกสารอ้างอิง	42
ประวัติผู้วิจัย	44

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำเกรด N234 และยางคอมพาวด์ ในปี 2014-2015 และ 2017-2019	30
ตารางที่ 3.2 แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำเกรด N550 และยางคอมพาวด์ ในปี 2015-2017 และ 2019	31
ตารางที่ 3.3 สมบัติของเขม่าดำที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยางคอมพาวด์	36
ตารางที่ 3.4 ค่าความหนืด (ML(1+4)) ของยางที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยางคอมพาวด์	36

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 โครงสร้างของยางบิวไทล์ (Butyl rubber, IIR)	4
รูปที่ 1.2 ยางบิวตาไดอิน (Butadiene Rubber, BR)	5
รูปที่ 1.3 ยางสไตรีนบิวตาไดอิน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)	5
รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาป้องกันโอโซนของ Alkyl-Aryl PPDs	7
รูปที่ 1.5 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง	8
รูปที่ 1.6 กลไกปฏิกิริยาเชื่อมโยงยางด้วยกำมะถัน	10
รูปที่ 1.7 TEM Micrograph กำลังขยายต่ำแสดงรูปร่างของเขม่าดำ (ขนาด 100 nm)	12
รูปที่ 1.8 TEM Micrograph กำลังขยายสูงแสดงรูปร่างของเขม่าดำ (ขนาด 10 nm)	12
รูปที่ 1.9 เขม่าดำที่โครงสร้างน้อย	14
รูปที่ 1.10 เขม่าดำที่โครงสร้างมาก	14
รูปที่ 1.11 ภาพวาดแสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของเขม่าดำจากโครงสร้างทุติยภูมิแอ็กโกเมอเรต (Agglomerates) เมื่อเริ่มผสม หลังจากได้รับแรงเฉือนสูงขณะผสม กลายเป็นโครงสร้างปฐมภูมิแอ็กกรีเกต (Aggregates) ต่อเนื่องคล้ายร่างแห	17
รูปที่ 1.12 ภาพวาดแสดงโครงสร้างของเขม่าดำ, Bound rubber และ Occluded rubber รวมเป็นส่วนเสริมแรง (Reinforcing entity)	18
รูปที่ 1.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างของเขม่าดำ แสดงในรูปปริมาณ DBP ที่ดูดซับ (DBP absorption) กับความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) ของยาง และสมบัติความยืดหยุ่นของยาง แสดงในรูปเปอร์เซ็นต์หดตัวของผลิตภัณฑ์ยางอัดรีด (%Extrusion shrinkage)	19
รูปที่ 1.14 ภาพวาดเปรียบเทียบ (a) ยางผสมเขม่าดำ (b) แบบจำลองยางผสมเขม่าดำ และ (c) ยางไม่ผสมเขม่าดำ แสดงปรากฏการณ์การขยายความเครียด (Strain amplification)	21

สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 1.15 กราฟความเค้น-ความเครียด แสดงปรากฏการณ์การนํ้าตัวของยางเมื่อได้รับแรงดึงครั้งแรก (เส้นที่ 1) ปลอ่ยแรง (เส้นที่ 2) และให้แรงดึงใหม่ (เส้นที่ 3) สังเกตว่าความชัน (มอดูลัส) ของเส้นที่ 3 น้อยกว่าเส้นที่ 1	22
รูปที่ 1.16 ภาพวาดแสดงสาเหตุของการนํ้าตัวของยางเมื่อได้รับแรง (a) ก่อนดึง (b) ขณะดึงยึด (c) หลังปลอ่ยแรงดึง สังเกตสายโซ่โมเลกุลยางเลื่อนเปลี่ยนตำแหน่งยึดเกาะ ได้สายโซ่ที่ย่อนไม่รับแรง และบางโมเลกุลหลุดออกจากการยึดเกาะบนพื้นผิวเขม่าดำ	23
รูปที่ 1.17 กราฟความเค้น-ความเครียดเปรียบเทียบฮิสเตอร์ิซิส (พื้นที่ใต้กราฟดึง-ปลอ่ยแรงบริเวณแรงงา) ของผสมเขม่าดำโครงสร้างมาก (High structure) และโครงสร้างน้อย (Low structure) เมื่อให้แรงดึงหรือสั่นแบบ (a) ความเค้นคงที่ (b) ความเครียดคงที่	24
รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ของสมบัติค่าการดูดซับนํ้ามัน (OAN) ของเขม่าดำและค่ามอดูลัสที่ 100% (MA100)	29
รูปที่ 3.2 แนวโน้มของค่าการดูดซับนํ้ามันของเขม่าดำผู้ผลิต A ผู้ผลิต B และผู้ผลิต C ในแต่ละล็อตที่รับเข้ามา	33
รูปที่ 3.3 ค่ามอดูลัสที่ 10% (MA10) ของยางคอมพาวด์	33
รูปที่ 3.4 ฮิสเตอร์ิซิส (hysteresis) ของยางคอมพาวด์	34
รูปที่ 3.5 เวลาในการทำให้ยางเริ่มสุก (MCCS-C Ti) ของยางคอมพาวด์	34
รูปที่ 3.6 ค่าการดูดซับนํ้ามันของเขม่าดำเกรด N550 ก่อนและหลังปรับขอบเขตเตือน (Alert specification)	35
รูปที่ 3.7 มอดูลัสของยางไฟนอนลมิทซ์ที่ 10%, 100%, 300% จากการผลิตยาง set A ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่าOAN ต่ำ และ set B ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่าOAN สูง	37
รูปที่ 3.8 ฮิสเตอร์ิซิส (Hysteresis) ของยางไฟนอนลมิทซ์ จากการผลิตยาง set A ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่า OAN ต่ำ และ set B ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่า OAN สูง	37

สารบัญรูป(ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.9 เวลา (a.) เริ่มทำให้ยางสุก (MCCS-C Ti) (b.) ยางสุกร้อยละ 90 (MCCS-C T90) จากการผลิตยาง set A ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่า OAN ต่ำ และ set B ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่า OAN สูง	38
รูปที่ 3.10 ค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำเกรด N234 (a.) ก่อนและ (b.) หลังปรับขอบเขตเตือน (Alert specification)	39

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เขม่าดำ (carbon black) เป็นผลิตผลที่ได้จากกระบวนการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันเชื้อเพลิง ก๊าซธรรมชาติ ฯลฯ[1] เขม่าดำจัดเป็นสารตัวเติม (filler) ที่สำคัญมากที่สุดชนิดหนึ่งในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากเขม่าดำจะช่วยในการเสริมแรงโดยทำให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์สูงขึ้นและเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูปของยาง[2] เขม่าดำมีหลายเกรดที่มีสมบัติที่แตกต่างกันเช่น ขนาดอนุภาค โครงสร้าง พื้นผิว ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะส่งผลต่อการช่วยเสริมแรงของยาง โดยเขม่าดำอนุภาคเล็ก, โครงสร้างขนาดใหญ่ซับซ้อนและพื้นผิวมาก จะช่วยเสริมแรงได้ดีกว่าเขม่าดำที่มีอนุภาคใหญ่, โครงสร้างขนาดเล็ก และพื้นผิวผิวน้อย[3-5]

ในอุตสาหกรรมยางจะคำนึงถึงสมบัติของยางคอมพาวด์เป็นหลัก โดยการเตรียมยางคอมพาวด์แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนคือ ยางมาสเตอร์แมทท์ที่เกิดขึ้นจากการผสมวัตถุดิบ เช่น ยางธรรมชาติ สารตัวเติม น้ำมัน สารเคมีต่าง ๆ ในเครื่องผสมยางที่เรียกว่าแบนบูรี (Banbury) เกิดเป็นยางคอมพาวด์ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์เนื่องจากยังไม่ใส่ซัลเฟอร์ (sulfur) จากนั้นจะนำยางมาสเตอร์แมทท์มาผสมกับซัลเฟอร์ และตัวเร่งต่าง ๆ (accelerator) เกิดเป็นยางไฟนอลมิกซ์ (final mix) ก่อนที่จะนำมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ สมบัติของยางคอมพาวด์มีความแปรผันได้อย่างมากขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ โดยเฉพาะจากส่วนประกอบหลักของการผลิตยางคอมพาวด์คือ ยางธรรมชาติ และสารตัวเติมต่าง ๆ (ซิลิกา, เขม่าดำ) การควบคุมสมบัติของยางคอมพาวด์ที่ผลิตได้ให้เหมาะสมแน่นอน อยู่ในมาตรฐานที่เชื่อถือได้ จึงนับเป็นหัวใจสำคัญของการผลิต งานวิจัยนี้จะมุ่งศึกษาสมบัติของเขม่าดำเกรด N234 และ N550 ที่ใช้เป็นสารตัวเติมหลัก และน่าจะมีผลโดยตรงต่อสมบัติของยางคอมพาวด์ โดยจะเริ่มจากหาขอบเขตเตือน (alert specification) ของสมบัติของเขม่าดำที่ควรจะเป็น เพื่อควบคุมและตระหนักถึงปัญหาและวิธีการแก้ไขปัญหาเมื่อสมบัติของเขม่าดำไม่อยู่ภายใต้ขอบเขตที่กำหนด โดยการวิจัยจะแบ่งวิธีการศึกษาออกเป็น 3 ตอนหลักคือ ศึกษาทิศทางความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำที่อาจปรากฏควบคู่กับการเปลี่ยนแปลงสมบัติของยางคอมพาวด์ การสอบสวนกลับข้อมูลในสายการผลิตย้อนหลัง ตั้งแต่เดือนมกราคมถึงเดือนกันยายน 2562 และทดสอบผลิตยางโดยควบคุมสมบัติของเขม่าดำ โดยเขม่าดำที่จะนำไปผสม ทั้งนี้การวิจัยยังคงค่อนข้างมีข้อจำกัดหลายประการที่อยู่นอกเหนือการควบคุม ทั้งทางด้านวัตถุดิบและกระบวนการทำงาน บางปัจจัยที่น่าจะส่งผลต่อสมบัติของยางคอมพาวด์ก็ไม่สามารถเก็บข้อมูลได้ครบ ซึ่งจะอธิบายต่อไปในรายละเอียด

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำเกรด N234 และ N550 ต่าง ๆ ได้แก่ การดูดซับน้ำมัน, การดูดซับไอโอดีน, BET, Fineness และร้อยละของซัลเฟอร์ กับสมบัติของยางคอมพาวด์ที่ผลิตได้ อันได้แก่ มอดูลัส การสูญเสียพลังงาน และเวลาในการเกิดวัลคาไนซ์ เพื่อหาแนวโน้มของโอกาสที่จะเกิดยางคอมพาวด์ที่ไม่ได้มาตรฐาน อันเนื่องมาจากสมบัติที่ไม่เหมาะสมของเขม่าดำ

2. เสนอวิธีการลดหรือแก้ไขผลอันไม่พึงประสงค์ที่เกิดจากสมบัติของเขม่าดำที่ไม่เหมาะสม เพื่อควบคุมเสถียรภาพในการผลิตยางคอมพาวด์ในสายการผลิต

โดยการวิจัยนี้จะดำเนินการศึกษา 3 ตอนคือ การหาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์ การสอบทวนกลับของการผลิตยางในสายการผลิต และการทดสอบผสมยางคอมพาวด์ที่มีการควบคุมเขม่าดำที่เดิม

1.3 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

พอลิเมอร์ (polymer) หมายถึงโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ประกอบไปด้วยการซ้ำกันของหน่วยย่อย ๆ ซึ่งเรียกว่า มอนอเมอร์ (monomer) จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงในช่วง 10,000-10,000,000 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ในธรรมชาติได้แก่ เซลลูโลส (cellulose) ยาง (rubber) เป็นต้น นอกจากนี้ในปัจจุบันยังมีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ขึ้น ตัวอย่างเช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (poly(vinyl chloride)) พอลิเอทิลีน (polyethylene)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบรวมมวลและแบบก่อก้อนตัว

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบรวมมวล (Addition Polymerization)

ปฏิกิริยาที่ได้พอลิเมอร์จากการรวมมวลของโมเลกุลของมอนอเมอร์ล้วน ๆ โดยไม่มีผลิตภัณฑ์อื่น ๆ เกิดขึ้น ขั้นตอนของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบรวมมวล แบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนหลัก ดังนี้

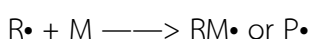
1. ขั้นเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiation)

เป็นขั้นตอนแรกในการสร้างตัวกลางที่ว่องไว (active center) ซึ่งเป็นสารที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเป็นสารที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นกลาง แต่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (Un-shared Electron) อยู่ เช่น อนุมูลอิสระ (Free Radical)

อนุมูลอิสระที่ใช้ในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยานั้น ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนของพวกสารประกอบอินทรีย์ (organic compound) หรือพวกสารประกอบเอโซ (azo compound)



การสลายตัวด้วยความร้อน



การก่อตัวของอนุมูลอิสระ

2. ขั้นแพร่ขยาย (Propagation)

เป็นขั้นตอนการเพิ่มปริมาณมอนอเมอร์ เข้ากับโซ่พอลิเมอร์ที่สามารถจะโตได้ เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สุดท้ายตามต้องการ



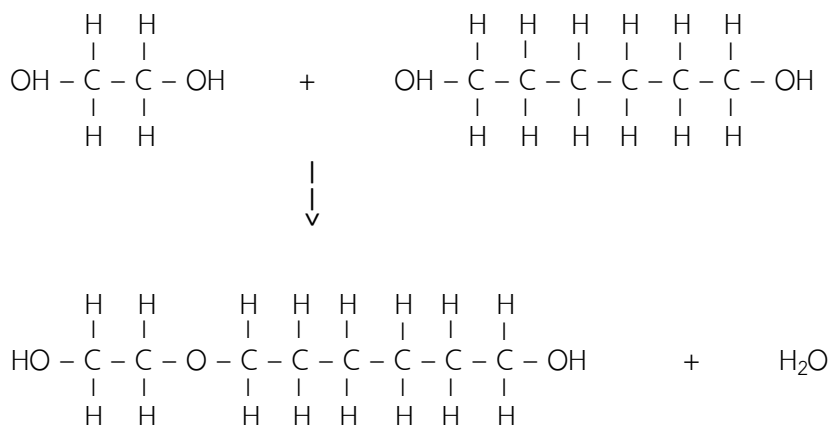
3. ขั้นสิ้นสุด (Termination)

เป็นปฏิกิริยาที่ทำให้อนุมูลอิสระหมดความว่องไว หรือหมดความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่อไป การสิ้นสุดของอนุมูลอิสระอาจเกิดได้ 2 วิธีคือ



ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบกลับตัว

ปฏิกิริยาแบบกลับตัวมีข้อแตกต่างจากแบบรวมมวลอยู่ที่ มีการกำจัดพวกสารโมเลกุลเล็ก ๆ เช่น น้ำ หรือ แอลกอฮอล์ ออกมาจากปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น พอลิเอสเทอร์ จากปฏิกิริยาระหว่าง เอทิลีนไกลคอลกับกรด อะดิปิก[6,7]



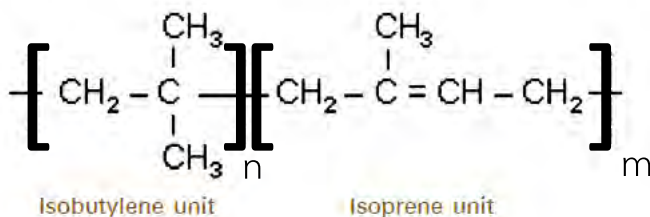
ปัจจุบันได้มีการพัฒนาการผลิตยางสังเคราะห์เพื่อให้ได้ยางที่มีสมบัติตามต้องการในการใช้งานที่สภาวะต่าง ๆ เช่น ที่สภาวะทนต่อน้ำมัน ทนความร้อน ทนความเย็น เป็นต้น การใช้งานยางสังเคราะห์จะแบ่งตามการใช้งานออกเป็น 2 ประเภท คือ

1. ยางสำหรับงานทั่วไป (Commodity rubbers) เช่น IR (Isoprene Rubber) BR (Butadiene Rubber)

2. ยางสำหรับงานสภาวะพิเศษ (Specialty rubbers) เช่น การใช้งานในสภาวะอากาศร้อนจัด หนาวจัด หรือ สภาวะที่มีการสัมผัสกับน้ำมัน ได้แก่ Silicone, Acrylate rubber เป็นต้น

ชนิดของยางสังเคราะห์ที่ในอุตสาหกรรมยาง

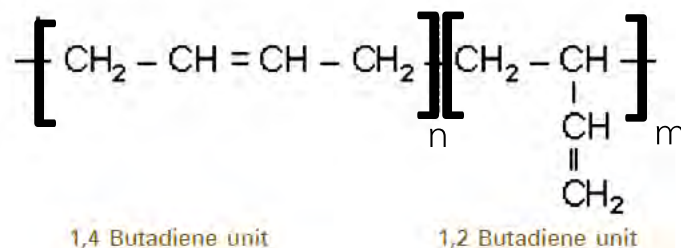
ยางบิวไทล์ (Butyl Rubber, IIR) : ยางบิวไทล์เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างมอนอเมอร์ของไอโซพรีน และ ไอโซบิวทาลีน เพื่อที่จะรักษาสมบัติเด่นของไอโซบิวทาลีนไว้ ยางบิวไทล์จะมีปริมาณไอโซพรีนเพียงเล็กน้อย (ประมาณ 0.5-3 โมลเปอร์เซ็นต์) เพียงเพื่อให้สามารถวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันได้เท่านั้น เนื่องจากพอลิไอโซบิวทาลีนไม่มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการที่มีปริมาณไอโซพรีนเพียงเล็กน้อยนี้ทำให้การวัลคาไนซ์ยางบิวไทล์เป็นไปอย่างช้ามาก ทำให้เกิดปัญหาในการสุกร่วมกับยางไม่อิ่มตัวอื่น ๆ ยางบิวไทล์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 300,000 ถึง 500,000 มีค่าความหนืดมูนี่ (ML1+4 100°C) อยู่ในช่วง 40 ถึง 70 การกระจายขนาดโมเลกุลค่อนข้างกว้าง ทำให้การแปรรูปยางบิวไทล์ทำได้ง่าย ยางบิวไทล์มีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ ทนต่อการออกซิเดชัน ทนต่อโอโซน ทนต่อความดันไอน้ำได้สูง และมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี อย่างไรก็ตาม เนื่องจากยางบิวไทล์ปล่อยให้ก๊าซซึมผ่านได้ต่ำมาก ทำให้ตลาดส่วนใหญ่ของยางบิวไทล์ คือ ยางในรถยนต์ทุกขนาด[6]



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของยางบิวไทล์ (Butyl rubber, IIR)

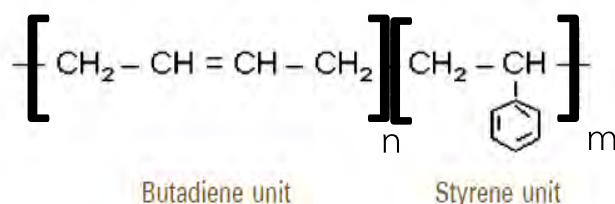
ยางบิวตาไดอีน (Butadiene Rubber, BR) หรือ ยางบิวนา (Buna Rubber) ผลิตจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวได้ทั้งแบบ cis-1,4 แบบ trans-1,4 และแบบ vinyl-1,2 โดยยางชนิดนี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 250,000-300,000 มีสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่น ความต้านทานต่อการขีดถู ความสามารถในการหึ่งงอที่อุณหภูมิต่ำ ความร้อนสะสมในยางต่ำ และเป็นยางที่ไม่มีขั้วจึงทนต่อน้ำมันหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ยางบิวตาไดอีนส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

ลื้อ เพราะเป็นยางที่มีความต้านทานต่อการขีดถูสูง และมักถูกนำไปทำใส่ในลูกกอล์ฟและลูกฟุตบอลเนื่องจากมีสมบัติด้านการกระเด็งตัวที่ดี[6]



รูปที่ 1.2 ยางบิวตาไดอีน (Butadiene Rubber, BR)

ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) : ยางสไตรีนบิวตาไดอีน หรือยาง SBR เป็นยางสังเคราะห์ที่เตรียมขึ้นโดยการนำสไตรีนมาโคพอลิเมอไรซ์กับบิวตาไดอีน โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) โดยเรียกยางที่ได้ว่า E-SBR และอาจใช้วิธีพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) เรียกว่า L-SBR โดยทั่วไปสัดส่วนของสไตรีนต่อบิวตาไดอีนอยู่ในช่วง 23-40% [6]



รูปที่ 1.3 ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)

การผสมและการเชื่อมโยงยาง

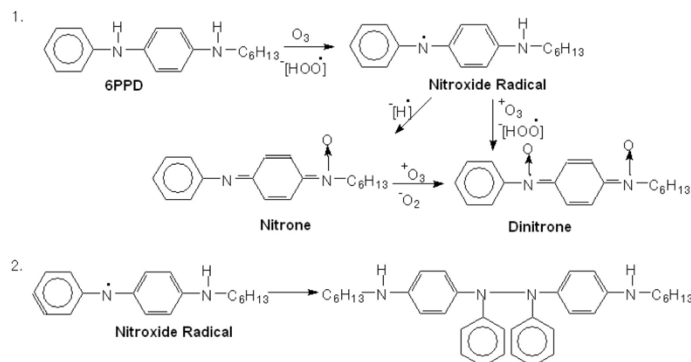
การผสมยาง (Rubber compounding)

การผสมยางหรือการคอมพาวด์ (Rubber compounding) คือขั้นตอนการผสมยางดิบ ที่ยังไม่ผ่านกระบวนการเชื่อมโยง (Vulcanization) กับสารเติมแต่ง (Additives) ต่าง ๆ ของยาง องค์ประกอบของยางผสมสูตรหรือยางคอมพาวด์ (Rubber compound) ได้แก่

1. ยาง (Elastomer) เป็นองค์ประกอบหลัก สามารถเลือกใช้ได้หลายรูป เช่นยางดิบ, ยางมาสเตอร์แบทช์ (Masterbatches) หรือยางผสมสูตรสำเร็จ, ยางผสมน้ำมัน (Rubber-oil), ยางผสมเขม่าดำ

(Rubber-carbon black), ยางรีเคลม (Reclaimed rubber) หรือยางเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic elastomer, TPEs) เป็นต้น

2. **สารเชื่อมโยง (Vulcanizing agent หรือ Curing agent)** อาจเรียกว่าสารเชื่อมขวาง มีหลายชนิด เช่น กำมะถัน (Sulfur, S) เปอร์ออกไซด์ (Peroxide) ออกไซด์ของโลหะ (Metal oxides) ฯลฯ สารเชื่อมโยงทำหน้าที่เปลี่ยนโครงสร้างของยางจากสายโซ่ตรงเป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติ (3-D Network) โดยทำให้เกิดพันธะเคมีเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยาง การเลือกชนิดและปริมาณสารเชื่อมโยงจะขึ้นกับชนิดของยาง และสมบัติของยางเชื่อมโยงที่ต้องการ
3. **สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Accelerators)** หรือสารเร่ง ทำหน้าที่ช่วยสารเชื่อมโยงให้ทำงานอย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้มีอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Rate of vulcanization) เร็วขึ้น ลดเวลาเชื่อมโยง (Cure time หรือ Vulcanization time) ทำให้เกิดการเชื่อมโยงอย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้นและใช้สารเชื่อมโยงน้อยลง นอกจากนี้ยังทำให้สมบัติของยางที่ผ่านการเชื่อมโยงดีขึ้นด้วย การเลือกชนิดและปริมาณสารเชื่อมโยงจะขึ้นกับเวลาเชื่อมโยง (Scorch time) ที่ต้องการและสมบัติของยางเชื่อมโยงที่ต้องการ
4. **สารกระตุ้นปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Activators)** หรือสารกระตุ้น สารกระตุ้นที่นิยมที่สุดคือ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ผสมกับกรดสเตียริก (Stearic acid) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยงโดยการเกิดเป็นซิงค์สเตียเรต หรือเกลือของซิงค์ (Zn^{2+} ions) ที่ละลายได้ในยาง เกิดเป็นสารเชิงซ้อน (Complexes) กับสารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Accelerators) ทำให้สารเร่งมีประสิทธิภาพในการทำงานมากขึ้น มีอัตราเร็วการเชื่อมโยงยางสูงขึ้น เวลาเชื่อมโยงลดลง และยังช่วยให้สมบัติยางที่ผ่านการเชื่อมโยงดีขึ้น
5. **สารตัวเติมหรือสารเพิ่มเนื้อ (Fillers)** เป็นสารราคาถูก ทำหน้าที่เพิ่มเนื้อและลดต้นทุนให้กับการผลิตยาง สารตัวเติมบางชนิดนอกจากใช้ลดต้นทุนแล้วยังเพิ่มความแข็งแรงหรือเสริมแรง (Reinforcement) ให้กับยาง และทำให้ขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น เช่น เขม่าดำ (Carbon black) ซิลิกา (Silica) ฯลฯ แต่บางชนิดก็ใช้เพื่อเพิ่มเนื้อลดต้นทุนเพียงอย่างเดียว เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) เกลย์ (Clay) ฯลฯ
6. **สารช่วยกระบวนการผลิต (Processing aids)** คือสารเคมีที่ใช้เพื่อปรับปรุงให้สามารถผสมหรือขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยางได้ง่ายขึ้น เช่น น้ำมัน
7. **สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Antidegradants หรือ Age-resistors)** ได้แก่สารป้องกันออกซิเดชันหรือแอนติออกซิแดนท์ (Antioxidant), สารป้องกันโอโซนหรือแอนติโอโซนแนนท์ (Antiozonant) รวมทั้งสารอื่น ๆ ที่ช่วยลดการเสื่อมสภาพของยางจากสิ่งแวดล้อม เช่น ออกซิเจน โอโซน แสงแดด ความร้อน รังสียูวี (UV radiation) ฯลฯ

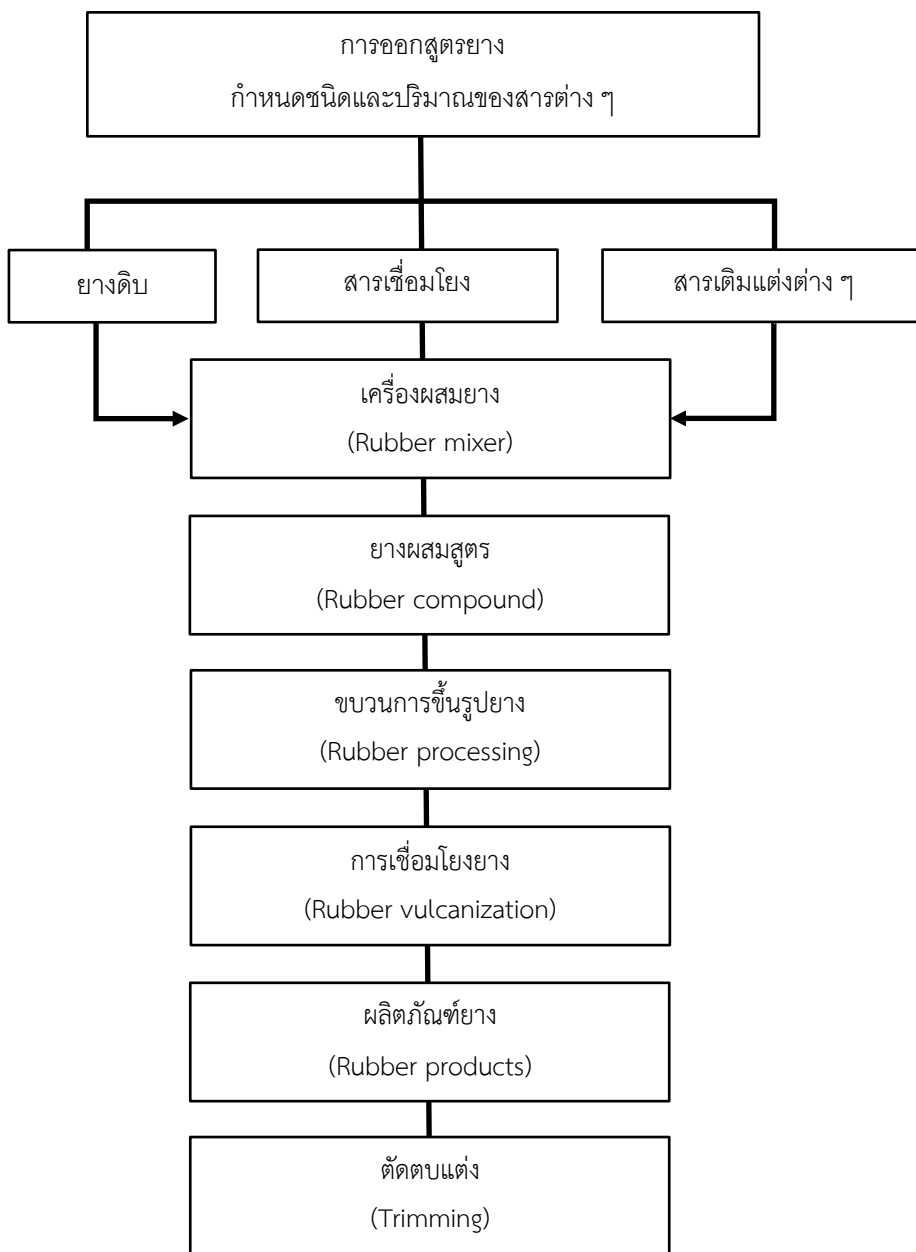


รูปที่ 1.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาป้องกันโอโซนของ Alkyl-Aryl PPDs

8. **พลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers)** หรือสารเพิ่มความนิ่ม(Softeners) คือสารที่ใส่เพื่อเพิ่มความนิ่มหรือความยืดหยุ่นของยางบางชนิดที่มีความแข็งสูงเกินไป
9. **สารหล่อลื่น (Lubricants)** ช่วยหล่อลื่นหรือลดแรงเสียดทานระหว่างวัสดุ หรือหล่อลื่นระหว่างเครื่องผสมกับวัสดุ ช่วยขบวนการผลิตทำให้ขึ้นรูปผลิตภัณฑ์อย่างได้ง่ายขึ้น
10. **สารเติมแต่งอื่น ๆ (Miscellaneous ingredients)** เติมเพื่อเพิ่มสมบัติบางประการ เช่น
 - สารหน่วง (Retarders) ทำให้เกิดการเชื่อมโยงช้าลง มีเวลานานเพียงพอในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยาง ทำให้สามารถเก็บยางคอมพาวด์ได้นานขึ้นโดยไม่เกิดการเชื่อมโยงก่อนเวลา หรือยางตายไหลไม่ได้ หรือขึ้นรูปไม่ได้
 - สารให้สี (Colorants) เปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์ยางให้มีสีสันสวยงามตามต้องการ
 - สารให้ฟอง (Blowing agents) ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีรูพรุน มีโครงสร้างแบบเซลลูลาร์ (Cellular structure) เช่นฟองน้ำยาง โฟม
 - สารให้กลิ่น (Odorants) ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีกลิ่นหอม หรือระงับกลิ่นของยางที่ไม่พึงปรารถนา
 - สารเพิ่มการยึดติด (Tackifiers) ช่วยเพิ่มสมบัติการยึดติด (Tackiness) ที่ผิวหน้ายาง ให้เหนียวและยึดติดกับวัสดุอื่นหรืออย่างด้วยตัวเองได้ดีขึ้น

จะเห็นได้ว่าการผลิตผลิตภัณฑ์ยางชนิดหนึ่ง ต้องใช้สารเติมแต่งหลายชนิดและมีจำนวนมาก ที่สำคัญคือจำเป็นต้องมีการผสมสารเชื่อมโยงและสารตัวเติม การผสมยางจึงเป็นขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญยิ่งต่อกระบวนการผลิตและมีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากการผสมยางไม่ดีหรือไม่มีประสิทธิภาพอาจทำให้สารเติมแต่งไม่กระจายตัว เกิดการเชื่อมโยงก่อนเวลา ทำให้ไม่ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติตามต้องการ[8]

ขั้นตอนในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่สามารถแสดงได้ดังแผนผังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 แผนผังแสดงขั้นตอนกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง

การเชื่อมโยงยาง (Vulcanization)

วัลคาไนเซชัน (Vulcanization) หรือการเชื่อมโยง (Cross-linking) เป็นสิ่งที่จำเป็นที่สุดอย่างหนึ่งของกระบวนการผลิตขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ขึ้นรูปต่าง ๆ ของยางจะไม่สามารถใช้

ประโยชน์ได้ ถ้ายังไม่ผ่านกระบวนการทำให้ยางสุกหรือวัลคาไนเซชัน เพราะยางจะไม่แข็งตัว ไม่คงรูปไหลได้ เสียดสภาพ เหนียวติด (Sticky) ไม่สามารถรับแรงหรือทำให้เปลี่ยนรูปร่างอย่างมากได้

ในการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ ต้องนำยางมาทำการเชื่อมโยง (Crosslinking) หรือวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) บางครั้งอาจเรียกว่าทำให้ยางสุก (Curing) หรือทำให้ยางคงรูป ซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมีที่เปลี่ยนโครงสร้างของยางจากสายโซ่ตรง (Linear chain) เป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติ (3-Dimensional network) หรือเทอร์โมเซต (Thermosets) ยางจะมีสมบัติที่ดีขึ้น กล่าวคือจะเปลี่ยนจากวัสดุที่อ่อน นิ่ม ยืดหยุ่นต่ำ ไม่แข็งแรง เหนียวติด และไม่เสถียรของรูปร่าง ไหลได้เมื่อทิ้งไว้นาน กลายเป็นวัสดุที่แข็งแรง ยืดหยุ่นสูง มีเสถียรภาพของรูปร่าง ไม่เหนียวติด และทนอุณหภูมิสูง การเชื่อมโยงสามารถทำได้โดยการผสมสารเคมีคือ สารเชื่อมโยง (Vulcanization agents) ได้แก่ กำมะถัน (Sulfur) เปอร์ออกไซด์ (Peroxides) หรือสารประกอบออกไซด์ของโลหะบางชนิด นิยมใช้สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Accelerators) และสารกระตุ้นปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Activators) ผสมเข้ากับยาง แล้วทำการให้อุณหภูมิสูงภายหลังการขึ้นรูป เป็นรูปร่างผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ อุณหภูมิสูงจะทำให้สารเชื่อมโยงต่าง ๆ เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเชื่อมโยงโครงสร้างโมเลกุลยาง เปลี่ยนโครงสร้างจากสายโซ่ตรง ให้เป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติ มีเสถียรภาพของรูปร่างและมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น การเชื่อมโยงทำให้ยางมีสมบัติเปลี่ยนไปคือ

- มีค่าความแข็งแรง (Strength) เพิ่มขึ้น
- มีมอดูลัส (Modulus) เพิ่มขึ้น
- มีความยืดหยุ่น (Elasticity) ดีขึ้น
- มีฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) ลดลง
- มีเซต (Set) หรือการเปลี่ยนแปลงขนาดถาวรเมื่อได้รับแรงลดลง หรือ เสถียรภาพของรูปร่างเพิ่มขึ้น
- เหนียวติด (Sticky) น้อยลง
- เปลี่ยนเป็นเทอร์โมเซต ไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ ทนต่อความร้อน แสงและการใช้งานนานขึ้น[8]

กลไกปฏิกิริยาเชื่อมโยงยางด้วยกำมะถัน

กลไกปฏิกิริยาเชื่อมโยงยางด้วยกำมะถัน สามารถแสดงได้ดังรูป 1.6

เขม่าดำ (Carbon black)

เขม่าดำหรือคาร์บอนแบล็ค (Carbon black) ได้จากกระบวนการการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ (Incomplete combustion) หรือการแตกตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันเชื้อเพลิง ก๊าซธรรมชาติ ฯลฯ เขม่าดำจัดเป็นสารตัวเติมที่สำคัญและมีปริมาณการใช้ที่มากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากเขม่าดำสามารถเสริมแรงให้กับยางอย่างมาก อาจทำให้ความแข็งแรงของยางเพิ่มขึ้นมากกว่า 10 เท่า นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูป (Processability) ของยางให้ง่ายขึ้นด้วย เช่น ลดความยืดหยุ่นของของไหล (Melt elasticity) ลดการหดตัว (Shrinkage) และการบิดเบี้ยว (Distortion) ของผลิตภัณฑ์ยางหลังขึ้นรูป เป็นต้น[8]

ชนิดของเขม่าดำ

1. เฟอร์นาซแบล็ค (furnace black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่เกิดในเตาเผาบน้ำมัน (oil furnace หรือ refractory chamber) หรือไฮโดรคาร์บอนในสถานะที่เป็นไอ มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 10-400 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 50-400 นาโนเมตร

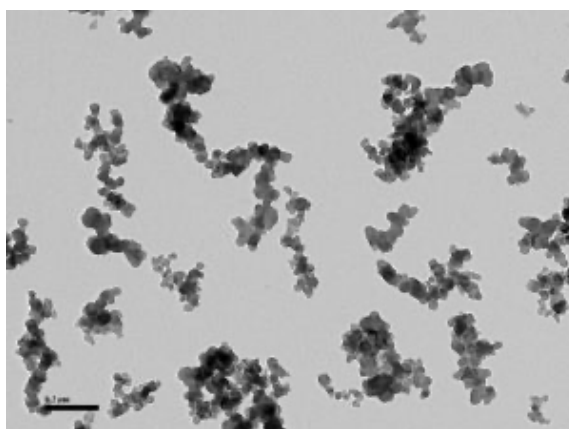
2. เทอร์มัลแบล็ค (thermal black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่ได้จากการเผาย่อยสลายก๊าซธรรมชาติ (natural gas) ในสถานะไร้อากาศ โดยผ่านเชื้อเพลิงดังกล่าวลงบนผิวของเตาที่ร้อน (heated refractory) มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 120-500 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 400-600 นาโนเมตร

3. แชนแนลแบล็ค (channel black) มีลักษณะเป็นอนุภาคสีดำที่ได้จากการขุดตะแกรงเหล็ก (iron channel) ซึ่งเป็นตัวรองรับคราบเขม่า ที่เกิดจากการพ่นเปลวไฟและควันทอง ออกจากหัวฉีดเชื้อเพลิง แชนแนลแบล็คมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิประมาณ 10-30 นาโนเมตร และมีขนาดของกลุ่มมวลประมาณ 50-200 นาโนเมตร[8]

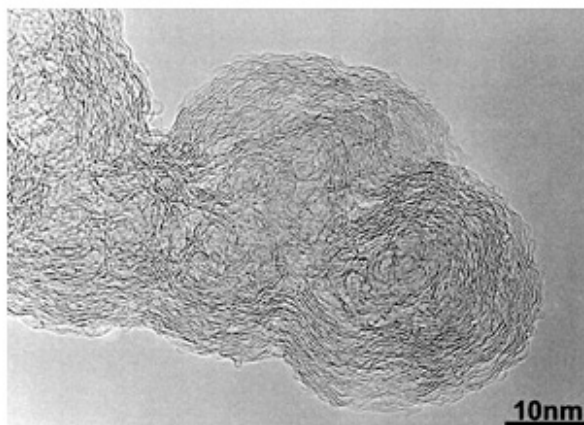
รูปร่างและโครงสร้างของเขม่าดำ

รูปที่ 1.7 และ 1.8 แสดงสัณฐานวิทยาของเขม่าดำที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ที่กำลังขยายต่ำและกำลังขยายสูงตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเขม่าดำมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนกลมติดกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีรูปร่างคล้ายพวงองุ่น กลุ่มก้อนอนุภาคที่ติดกันนี้อาจเรียกว่า “แอ็กกรีเกต” (Aggregates) เกิดจากการหลอมติด (Fuse) ของอนุภาคเล็ก ๆ ที่เรียกว่า “โนดูล” (Nodules) ซึ่งเป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของเขม่าดำ แต่ละโนดูลเกิดจากการเรียงตัวหลาย ๆ ชั้นของแผ่นแกรไฟต์ (Graphitic layer planes) เป็นผลึกเรียงเป็นวงขยายออกตามแนวรัศมี โครงสร้างผลึกของเขม่าดำ

จะไม่เป็นระเบียบเหมือนแกรไฟต์ (Graphite) เช่น มีระยะห่างระหว่างชั้นมากกว่า มีอะตอมที่หายไป และอาจมีหมู่ฟังก์ชันหรืออะตอมของธาตุอื่นด้วย เช่น ออกซิเจน[8]



รูปที่ 1.7 TEM Micrograph กำลังขยายต่ำแสดงรูปร่างของเขม่าดำ (ขนาด 100 nm)



รูปที่ 1.8 TEM Micrograph กำลังขยายสูงแสดงรูปร่างของเขม่าดำ (ขนาด 10 nm)

ปัจจัยของเขม่าดำที่มีผลต่อสมบัติการเสริมแรง

ในการเติมสารตัวเติม เช่น เขม่าดำ เพื่อเพิ่มเนื้อและเสริมแรงให้กับยาง มีหลายปัจจัยที่ต้องพิจารณา เนื่องจากมีผลอย่างมากต่อสมบัติของยาง ปัจจัยที่สำคัญ ได้แก่

1. ขนาด (Size) หรือพื้นที่ผิว (Surface area)
2. โครงสร้าง (Structure)
3. เคมีของพื้นผิว (Surface chemistry) เช่น หมู่ฟังก์ชัน (Functional group) บนพื้นผิว ความเป็นกรด-ด่าง (pH) ฯลฯ[8]

ขนาดของอนุภาคเขม่าดำ

ขนาดอนุภาค (Particle size) ของเขม่าดำจะแปรผกผันกับ พื้นที่ผิว (Surface area) กล่าวคือสารตัวเติมของแข็งที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก สารตัวเติมขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อย เป็นที่ทราบกันดีว่า สารตัวเติมที่ทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมชนิดเสริมแรง (Reinforcing fillers) จะต้องมีความอนุภาคเล็ก ประมาณเล็กกว่า 1 ไมครอน (um) สารตัวเติมยิ่งมีขนาดเล็กประสิทธิภาพการเสริมแรงยิ่งสูงขึ้น จะทำให้ยางมีความแข็งแรงสูงขึ้น ความทนทานต่อการสึกหรอสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเขม่าดำขนาดยิ่งเล็ก การผสมเขม่าดำให้เข้ากับยางจะยิ่งทำได้ยากขึ้น ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญในกระบวนการผลิตยางผสมสูตรและผลิตภัณฑ์จากยางแห้ง[8]

เทคนิคการหาขนาดอนุภาคหรือพื้นที่ผิวของเขม่าดำ

1. การศึกษาสัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ของเขม่าดำแล้วทำการวัดโดยตรงจากภาพถ่ายหรือใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์วิเคราะห์ภาพ สามารถวัดขนาดอนุภาคเขม่าดำได้โดยตรง เช่นกล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope, OM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ฯลฯ

2. การดูดซับก๊าซไนโตรเจน (BET N₂ Absorption)

เป็นเทคนิคการหาพื้นที่ผิว ทำได้โดยการวัดปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิคงที่ ที่ดูดซับที่ผิวของอนุภาคเขม่าดำ ซึ่งจะดูดซับเพียงหนึ่งชั้น (Monolayer) บนพื้นผิว วิธีนี้พัฒนาโดย Brunauer, Emmett และ Teller จึงเรียกเทคนิคนี้ว่า BET หรือ Nitrogen absorption ค่า BET surface are รายงานเป็น พื้นที่ผิวน้ำหนักเขม่าดำ (เช่น m²/g)

3. การดูดซับไอโอดีน (Iodine Absorption)

ทำได้โดยนำไอโอดีนที่ละลายในโปแตสเซียมไอโอไดด์ (KI) ผสมเพื่อให้ดูดซับกับเขม่าดำที่ทราบน้ำหนักแน่นอน จากนั้นทำการกรองแล้วไตเตรตหาปริมาณไอโอดีนที่เหลือ ปริมาณไอโอดีนที่ดูดซับจะสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของเขม่าดำ เขม่าดำขนาดเล็ก พื้นที่ผิวมากจะดูดซับไอโอดีนได้มาก

4. การหา Tinting strength

เทคนิคนี้เป็นการวัดสมบัติทางแสงคือ Tinting strength ซึ่งความสามารถของวัตถุในการ "บดบังแสง" เตรียมตัวอย่างโดยผสมเขม่าดำ 0.1 กรัม เข้ากับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) 3.75 กรัม โดยใช้ไขมัน เช่นน้ำมันถั่วเหลือง ทำให้ได้ของหนืดข้น (Paste) สีเทา เพื่อทำการวัดการดูดกลืนแสง (Optic absorbance) เขม่าดำที่มีขนาดเล็กจะจัดเรียงตัวอนุภาคกันแน่น มีความสามารถในการบดบังแสง หรือ Tinting strength สูง ทำให้เห็นตัวอย่างมีสีดำมากกว่าเขม่าดำที่มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้เขม่าดำที่มีโครงสร้างน้อย (กลม หรือมีกิ่งก้าน

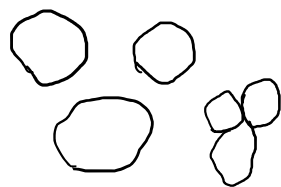
น้อย) จะจัดเรียงอนุภาคใกล้ชิดกันมากกว่า ทำให้มี Tinting strength สูงกว่าหรือบดบังแสงได้มากกว่า มีสีดำนกว่า[8]

โครงสร้างของเขม่าดำ

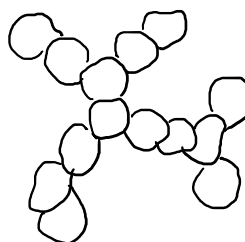
โครงสร้าง (Structure) ของเขม่า คือความไม่เป็นระเบียบ (Irregularity) หรือความเกะกะ (Bulkiness) ของแอ็กกรีเกต (Aggregates) หรือกลุ่มก้อนที่ติดกันของโนดูล (Nodules)

เขม่าดำที่มีโครงสร้างน้อย (Low structure) หมายถึงเขม่าดำที่โนดูลเกาะกันอย่างเป็นระเบียบ รูปร่างค่อนข้างกลม ไม่มีกิ่งก้านมาก (รูปที่ 1.9)

เขม่าดำที่มีโครงสร้างมาก (High structure) หมายถึงเขม่าดำที่มีจำนวนโนดูลต่อหนึ่งแอ็กกรีเกตมาก เกาะติดกันเป็นรูปร่างไม่เป็นระเบียบ เป็นกิ่งก้านสาขามากเกะกะมาก จะมีความหนาแน่นต่ำ สามารถดูดซับสารเติมแต่งจำพวกน้ำมันได้มาก เช่นสารหล่อลื่น (รูปที่ 1.10)



รูปที่ 1.9 เขม่าดำที่โครงสร้างน้อย



รูปที่ 1.10 เขม่าดำที่โครงสร้างมาก

โครงสร้างของเขม่าดำอาจแบ่งได้เป็น 2 ระดับคือ

1. โครงสร้างปฐมภูมิ (Primary structure) เป็นโครงสร้างพื้นฐานมีขนาดเล็ก เกิดจากโนดูลเกาะติดกันเป็น "แอ็กกรีเกต" (Aggregates)

2. โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary structure) เป็นโครงสร้างขนาดใหญ่เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิ เกิดเนื่องจากในกระบวนการผลิตเขม่าดำหรือในระหว่างการเก็บก่อนใช้งาน แอ็กกรีเกตเขม่าดำมักจับตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ด้วยแรงทุติยภูมิ เช่น แรงวัลเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) เรียกว่า "แอ็กโกลเมอเรต" (Agglomerates) เป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร ในการผสมที่ดีเมื่อทำการผสมเขม่าดำกับยางโดยใช้แรงเฉือนจากเครื่องผสมจะทำให้แอ็กโกลเมอเรตแตกออกเป็นแอ็กกรีเกตขนาดเล็กจำนวนมากกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง[8]

เทคนิคการหาโครงสร้างของเขม่าดำ

โครงสร้างของเขม่าดำสามารถหาได้โดยเทคนิคการดูดซับด้วยของเหลว หรือ "เวฮีเคิลดีมานด์" (Vehicle demand) หรือเทคนิคการดูดซับ DBP (DBP absorption test) ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D2414 ทำได้โดยการเติมของเหลวชนิดปานกลางเช่น "ไดบิวทิลพทาเลต" (Dibutyl phthalate, DBP) ให้เป็นพาหะ (Vehicle) ในการผสมกับเขม่าดำด้วยเครื่องผสมระบบปิด เช่น Internal mixer จากการวัดแรงบิดหรือทอร์ก (Torque) ของใบพัดปั่นกวนในการผสมเขม่าดำแห้งที่ทราบน้ำหนักแน่นอนเข้ากับของเหลวชนิดไดบิวทิลพทาเลต (DBP) เมื่อใส่ DBP ในผงเขม่าดำ ของเหลวชนิด DBP นี้จะเข้าแทรกตัวในช่องว่าง (Void volume) หรือช่องระหว่างโครงสร้างเกาะเกาะของอนุภาคเขม่าดำ เมื่อเพิ่มปริมาณ DBP จนถึงจุดหนึ่งที่ของเหลวเติมเต็มโครงสร้างของเขม่าดำ และมี DBP ออกมาบริเวณนอกอนุภาคเขม่าดำ เป็นผลให้ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใด คล้ายจุดยุติ (End point) ของการไตเตรต (Titration) ค่าโครงสร้างของเขม่าดำสามารถรายงานในรูปแบบ "ปริมาตร DBP ต่อน้ำหนักเขม่าดำ" เช่น ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ 100 กรัมของเขม่าดำ ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$) เป็นต้น[8]

อันตรกิริยาระหว่างเขม่าดำและยาง (Black-Rubber Interactions)

อันตรกิริยา (interactions) ระหว่างเขม่าดำและยางมีความสำคัญ เนื่องจากจะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการเสริมแรง (Reinforcement) ของเขม่าดำในยาง กล่าวคือถ้าเขม่าดำมีอันตรกิริยากับยางมาก จะทำให้ยางผสมเขม่าดำมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นมากกว่ายางผสมเขม่าดำที่มีอันตรกิริยาระหว่างกันน้อย อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเขม่าดำและยางเกิดในหลายลักษณะ ได้แก่

1. การยึดเกาะทางกายภาพ (Physical adsorption) เนื่องจากเขม่าดำโดยเฉพาะชนิดที่มีโครงสร้างมาก (High structure) จะมีความซับซ้อนเป็นกิ่งก้าน และมีช่องว่างระหว่างอนุภาคเขม่าดำ (ดูรูปที่ 1.9 และ 1.10) ทำให้สายโซ่โมเลกุลยางสามารถแทรกตัวระหว่างโครงสร้างและเกิดการยึดติดที่ดีกับเขม่าดำ เช่นเกิดการล็อกติดเชิงกล (Mechanical interlocking)

2. การยึดเกาะด้วยพันธะเคมี (Chemical bonding) ที่บริเวณพื้นผิวของเขม่าดำมีหมู่ฟังก์ชัน เช่นที่บริเวณริมแผ่นแกรไฟต์ (Graphite basal planes) โดยเฉพาะในเขม่าดำบางชนิด เช่น เขม่าดำชนิดเฟอร์เนส (Furnace blacks) และชันแนล (Channel blacks) มีหมู่ฟังก์ชันที่มีอะตอมของออกซิเจน เช่นหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl) ฟีนอล (Phenol) ควิโนน (Quinone) และแลคโตน (Lactone) หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ อาจเกิดปฏิกิริยาต่อกิ่ง (Grafting) ทำให้เกิดพันธะเคมีเชื่อมต่อระหว่างเขม่าดำกับสายโซ่โมเลกุลของยาง อาจเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการผสม (Compounding) การขึ้นรูป (Processing) หรือระหว่างการเชื่อมโยง (Vulcanization) เนื่องจากในการผสมที่เกิดแรงเฉือนสูง (High shear stress) อาจเกิดการขาดของสายโซ่

โมเลกุลของยางเกิดอนุมูลอิสระเกิดปฏิกิริยาต่อกัน ทำให้เกิดพันธะเคมีเชื่อมต่อกันระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวเขม่าดำ[8]

ยางบาวด์ (Bound Rubber)

ยางบาวด์ (Bound rubber) คือยางส่วนที่ “ติด” อยู่กับโครงสร้างของเขม่าดำ ยางบาวด์จะยึดติดกับโครงสร้างเขม่าดำอย่างแข็งแรงมาก จะไม่หลุดออกแม้ว่าทำการสกัดยางผสมเขม่าดำด้วยตัวทำละลายที่ดี (Good solvent)

การเกิดยางบาวด์ (Bound rubber) เป็นหลักฐานที่เด่นชัดว่า ยางเกิดอันตรกิริยา (Interaction) กับเขม่าดำ เช่น เกิดการยึดเกาะทางกายภาพ (Physical adsorption) เกิดพันธะเคมี (Chemical bonding) เกิดการยึดเกาะทางเคมีหรือเคมีซอร์พชัน (Chemisorption) ฯลฯ ทำให้ยางเกิดการยึดเกาะที่ติดบนพื้นผิวหรือภายในช่องว่างของโครงสร้างเขม่าดำ ไม่ถูกตัวทำละลายที่ดีสกัดออก[8]

การเปลี่ยนแปลงของเขม่าดำเมื่อผสมกับยาง

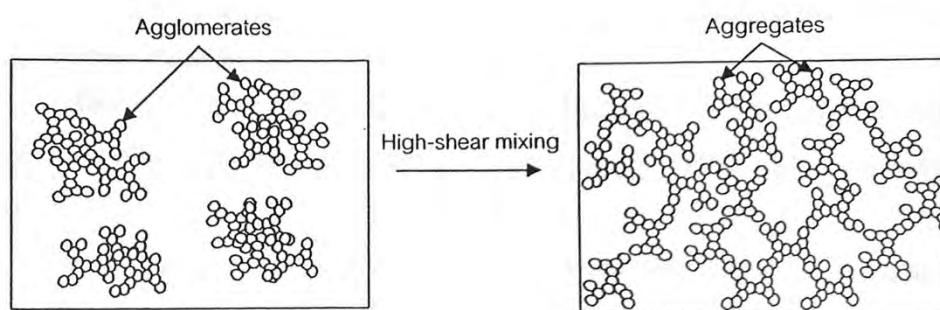
เมื่อผสมเขม่าดำกับยางด้วยเครื่องผสมใด ๆ ก็ตาม เริ่มแรกของการผสมจะเกิดการแทรก (Penetration) ของสายโซ่โมเลกุลยางในช่องว่าง (Void space) ระหว่างอนุภาค โครงสร้างกลุ่มก้อนขนาดใหญ่หรือแอ็กโกลเมอเรต (Agglomerates) ของเขม่าดำ ในขั้นนี้ถ้ายางมีอันตรกิริยามากกับเขม่าดำ หรือเกิดเป็นยางบาวด์ (Bound rubber) ปริมาณมาก จะทำให้เขม่าดำเกิดการกระจายตัว (Dispersion) ในยางได้ยาก เนื่องจากยางบาวด์จะยึดแอ็กกรีเกต (Aggregates) ของเขม่าดำเข้าไว้ด้วยกัน ด้วยเหตุผลนี้จึงเป็นสาเหตุให้เขม่าดำที่มีโครงสร้างน้อย (Low structure) อัดตัวกันแน่น (Dense packing) หรือเขม่าดำขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวมาก เกิดการผสมยาก กระจายตัวในยางได้ยาก

การผสมที่ดีจะทำให้เกิดการแตกออกของกลุ่มก้อนเขม่าดำในขณะที่ทำการผสมยางกับเขม่าดำด้วยแรงเฉือนสูง กลายเป็นเขม่าดำแอ็กกรีเกตที่เป็นโครงสร้างแบบปฐมภูมิ (Primary aggregates) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง ความยากง่ายหรือปริมาณในการทำให้กลุ่มก้อนเขม่าดำแตกออกจากกันและกระจายในยางจะขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น

- ยางมีความหนืด (Viscosity) สูง มากพอที่จะทำให้เกิดแรงเฉือนสูง
- แรงยึดเหนี่ยวในกลุ่มก้อนแอ็กโกลเมอเรตต่ำ
- เครื่องผสมทำให้เกิดแรงเฉือนขณะผสมสูง

การผสมที่ดีทำให้เขม่าดำกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของเขม่าดำมีแนวโน้มที่จะเกิดการต่อกันของอนุภาคเขม่าดำ เกิดเป็นโครงสร้างคล้ายร่างแห (Network) ภายในยาง

ดังรูปที่ 1.11 หลักฐานของการเกิดโครงสร้างคล้ายร่างแหของอนุภาคเขม่าดำ ได้แก่ ความสามารถในการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) ของยางผสมเขม่าดำสูงขึ้นเมื่อเขม่าดำกระจายตัวได้ดีในยาง เมื่อทำการดึงยืดเพียงเล็กน้อย พบว่าทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของยางผสมเขม่าดำลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากการดึงยืดจะทำลายความต่อเนื่องของโครงสร้างร่างแหของเขม่าดำ นอกจากนี้ยังพบว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของยางผสมเขม่าดำมีค่าเพิ่มขึ้น 2-3 °C ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ลดลงโดยเฉพาะยางบริเวณใกล้อนุภาคเขม่าดำ[8]

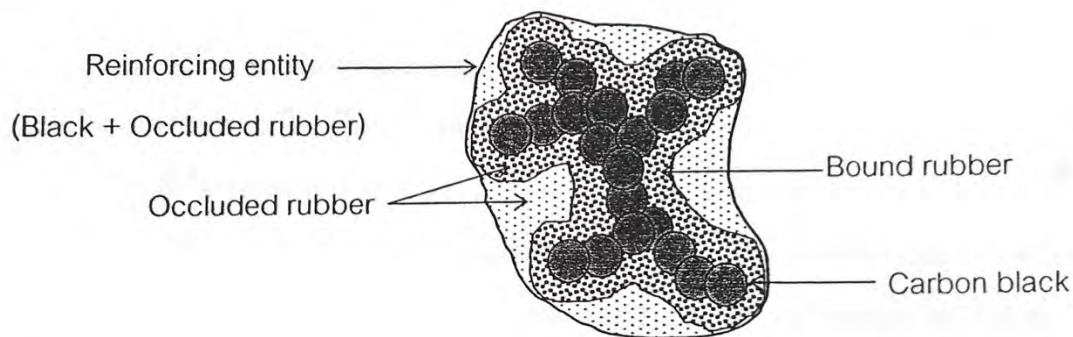


รูปที่ 1.11 ภาพวาดแสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของเขม่าดำจากโครงสร้างทุติยภูมิแอ็กโกเมอเรต (Agglomerates) เมื่อเริ่มผสม หลังจากได้รับแรงเฉือนสูงขณะผสมกลายเป็นโครงสร้างปฐมภูมิแอ็กกรีเกต (Aggregates) ต่อเนื่องคล้ายร่างแห

ยางออกคลู๊ด (Occluded Rubber)

ยางออกคลู๊ด (Occluded rubber) คือยางส่วนที่แทรกตัวอยู่ในช่องว่าง (Voids) ในโครงสร้างแอ็กกรีเกตของเขม่าดำดังรูปที่ 1.12 จะเห็นได้ว่ายางออกคลู๊ดมีความหมายกว้างและครอบคลุมส่วนของยางบาวด์ (Bound rubber) กล่าวคือยางออกคลู๊ดมีความหมายรวมยางที่อยู่ภายในช่องว่างของเขม่าดำที่ไม่เกิดอันตรกิริยาใด ๆ รวมกับยางที่เกิดอันตรกิริยา เช่นพันธะเคมีการยึดเกาะเชิงกล ฯลฯ (ยางบาวด์) ข้อดีของยางออกคลู๊ดคือยางออกคลู๊ดที่แทรกอยู่ในช่องว่างของเขม่าดำจะทำให้ปริมาตรของส่วนเสริมแรง (Reinforcing entity) เพิ่มขึ้น คล้ายกับทำการเติมเขม่าดำในยางมากขึ้นหรือเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของเขม่าดำในยาง (Effective volume fraction of carbon black) ทำให้ยางผสมเขม่าดำมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

ปริมาณยางออกคลู๊ดจะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาตรช่องว่างในเขม่าดำ ดังนั้นเขม่าดำที่มีโครงสร้างมาก (High structure) จะเกิดยางออกคลู๊ดมาก[8]



รูปที่ 1.12 ภาพวาดแสดงโครงสร้างของเขม่าดำ, Bound rubber และ Occluded rubber รวมเป็นส่วนเสริมแรง (Reinforcing entity)

สมบัติของยางผสมเขม่าดำที่ยังไม่ผ่านการเชื่อมโยง (Properties of Unvulcanized Rubber-Black Mixes)

เมื่อทำการผสมเขม่าดำกับยางที่ยังไม่ผ่านการเชื่อมโยง จะทำให้สมบัติต่าง ๆ ของยางเปลี่ยนไป สมบัติที่เป็นที่สนใจได้แก่ความหนืด (Viscosity) และสมบัติความยืดหยุ่น (Elasticity) ของยาง ยางผสมเขม่าดำจะมีความหนืดเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณเขม่าดำในยางเพิ่มขึ้น ความหนืดของยางผสมเขม่าดำสามารถประมาณได้จาก “สมการของกัธ-โกลด์” (Guth-Gold equation) ซึ่งเป็นสมการที่ในการคำนวณความหนืดของพอลิเมอร์ที่เติมสารตัวเติม (Fillers) ใด ๆ แสดงได้ ดังนี้

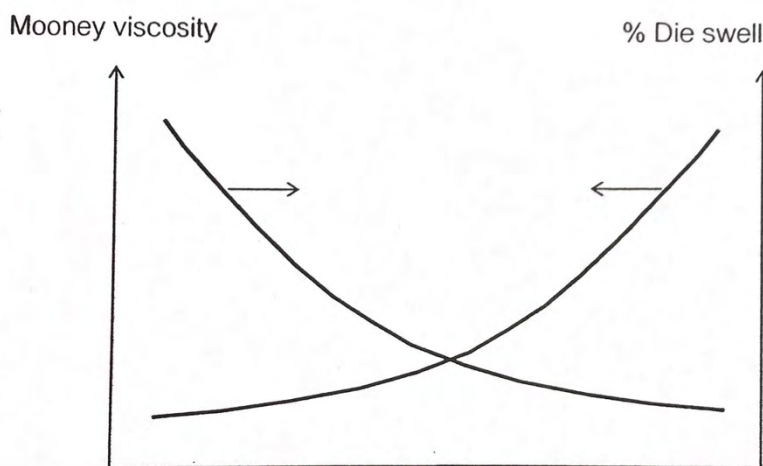
$$\eta_f = \eta_u(1+2.5\phi+14.1\phi^2)$$

เมื่อ	η_f	คือความหนืดของยางผสมเขม่าดำ (Filled rubbers)
	η_u	คือความหนืดของยางดิบ (Unfilled rubbers) ไม่ผสมสารตัวเติม
	ϕ	คือสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ของเขม่าดำในยาง มีค่าอยู่ในช่วง 0 ถึง 1 (ไม่มีหน่วย)

สมการนี้อันุมานว่า อนุภาคสารตัวเติมไม่มีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค และขนาดของสารตัวเติมไม่มีผลต่อความหนืดของยาง จากสมการจะเห็นได้ว่าไม่มีตัวแปรใดที่เกี่ยวข้องกับขนาดของอนุภาคในสมการ อย่างไรก็ตามจากการทดลองพบว่าสมการของกัธโกลด์ใช้ได้ดีเฉพาะสารตัวเติมขนาดใหญ่ มีรูปร่างค่อนข้างกลม โครงสร้างน้อยหรือไม่มีโครงสร้าง (Structureless blacks) และไม่มีอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม เช่น เขม่าดำแบบเทอร์มอล (Thermal black) พบว่าสมการนี้ จะประมาณค่าต่ำกว่าความเป็นจริง

(Underestimate) สำหรับเขม่าดำที่มีโครงสร้างมาก และเขม่าดำขนาดเล็ก ทั้งนี้เนื่องจากเขม่าดำโครงสร้างมากและเขม่าดำขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับยางมาก ทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างเขม่าดำกับยางมาก

สมการนี้สามารถคำนวณความหนืดได้แม่นยำกว่าถ้าใช้อัตราเร็วแรงเฉือนต่ำ (Low shear rate) ในการหาความหนืด เนื่องจากของผสมมีการไหลแบบนิวโตเนียน (Newtonian) โดยทั่วไปยางผสมเขม่าดำที่มีโครงสร้างมาก จะทำให้ความหนืดของยางเพิ่มสูงขึ้น และมีสมบัติยืดหยุ่นขณะไหล (Melt elasticity) ลดลงดังรูปที่ 1.13 ที่เป็นเช่นนี้อธิบายได้จากการเกิดยางออกคลู๊ด (Occluded rubber) เมื่อผสมยางกับเขม่าดำที่มีโครงสร้างมากจะทำให้มียางปริมาณมากแทรกตัวอยู่ภายในช่องว่างระหว่างโครงสร้างของเขม่าดำ หรือเกิดยางออกคลู๊ดปริมาณมาก ดังที่ได้กล่าวไปแล้วว่ายางออกคลู๊ดที่อยู่ภายในโครงสร้างเขม่าดำจะทำให้ปริมาตรของส่วนเสริมแรง (Reinforcing entity) เพิ่มขึ้นดังรูป 1.13 เป็นผลให้ความหนืดของยางเพิ่มขึ้นตามสมการของกซ์-โกลด์ (η_f เพิ่มขึ้นเมื่อ ϕ เพิ่มขึ้น) นอกจากนี้การเกิดยางออกคลู๊ดทำให้เกิดการยึดเกาะที่ตีระหว่างเขม่าดำกับสายโซ่โมเลกุลของยาง เป็นการลดความสามารถในการไหลหรือเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลยาง ทำให้ยางผสมเขม่าดำมีความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อโครงสร้างของเขม่าดำเพิ่มขึ้น



ปริมาณ DBP absorption (เพิ่มโครงสร้าง) หรือเพิ่มปริมาณเขม่าดำ

รูปที่ 1.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างของเขม่าดำ แสดงในรูปปริมาณ DBP ที่ดูดซับ (DBP absorption) กับความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) ของยาง และสมบัติความยืดหยุ่นของยาง แสดงในรูปเปอร์เซ็นต์หดตัวของผลิตภัณฑ์ยางอัดรีด (%Extrusion shrinkage)

เมื่อผสมเขม่าดำในยางนอกจากจะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นแล้ว ยังทำให้สมบัติความยืดหยุ่น (Elasticity) และการคืนตัวเนื่องจากความยืดหยุ่น (Elastic recovery) ของยางลดลงสามารถขึ้นรูปยางได้ง่าย

ขึ้น เกิดการบวมตัวที่หัวตาย (Die swell) ลดลง หดตัวจากการอัดรีด (Extrusion shrinkage) ลดลง และผลึกกัณฑ์ยางบิดเบี้ยว (Distortion) น้อยลง พบว่าสมบัติความยืดหยุ่นของยางลดลงมากขึ้นเมื่อผสมเขม่าดำที่มีโครงสร้างมากดังรูปที่ 1.13 ทั้งนี้สามารถอธิบายได้โดยการเกิดยางออกคลู๊ดเช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของความหนืด กล่าวคือเกิดการเกิดยางออกคลู๊ดทำให้ยางปริมาณหนึ่งเข้าไปอยู่ภายในช่องว่างหรือโครงสร้างของเขม่าดำ เขม่าดำซึ่งแข็งกว่า (มีมอดูลัสสูงกว่ายาง) จะทำหน้าที่ปกป้อง (Shield) หรือเป็นกำแพงป้องกันยางส่วนที่อยู่ภายในช่องว่างแรงจากภายนอก ทำให้ปริมาณยางโดยรวมที่แสดงสมบัติยืดหยุ่นลดลง เป็นผลให้สมบัติการคืนตัวเนื่องจากความยืดหยุ่นของยางน้อยลงเมื่อใช้เขม่าดำที่มีโครงสร้างมากขึ้น หรือเพิ่มปริมาณการเติมเขม่าดำในยาง

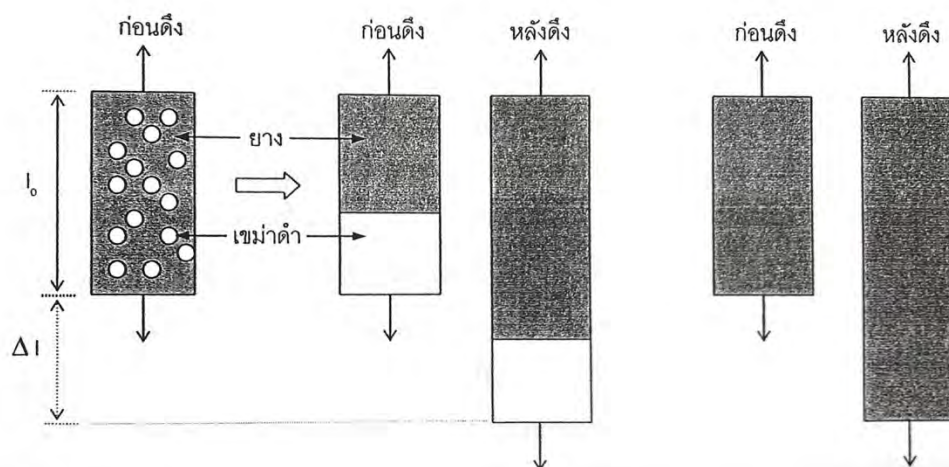
เมื่อผสมเขม่าดำในยาง นอกจากจะทำให้ความหนืดของยางสูงขึ้นแล้ว ยังทำให้ความแข็งหรือค่ามอดูลัสของยางเพิ่มสูงขึ้น ค่ามอดูลัสเฉือน (Shear modulus, G) ของยางผสมเขม่าดำสามารถประมาณได้จาก “สมการของกัท-สมิธวูด” (Guth-Smithwood equation) ดังนี้

$$G_f = G_u(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)$$

เมื่อ	G_f	คือค่ามอดูลัสเฉือนของยางผสมเขม่าดำ (Filled rubbers)
	G_u	คือค่ามอดูลัสเฉือนของยางที่ไม่ได้ผสมสารตัวเติม (Unfilled rubbers)
	ϕ	คือสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ของเขม่าดำในยาง (ไม่มีหน่วย)[8]

ปรากฏการณ์การขยายความเครียด (Strain Amplification Effect)

การผสมเขม่าดำในยางทำให้เกิดปรากฏการณ์อย่างหนึ่งที่เรียกว่า “การขยายความเครียด” (Strain amplification) คือปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อใส่สารตัวเติม (Filler) ในยางแล้วทำให้ความเครียด (Strain) และอัตราการเปลี่ยนความเครียด (Strain rate) ของเมตริกซ์หรือยางที่อยู่ระหว่างก้อนอนุภาคของแข็ง (เขม่าดำ) มีค่าสูงกว่าความเครียดของวัสดุโดยรวม (Macroscopic strain) ที่วัดได้จากเครื่องทดสอบการดึง



a. ยางผสมเขม่าดำ b. ยางผสมเขม่าดำแบบจำลอง c. ยางไม่ผสมเขม่าดำ

รูปที่ 1.14 ภาพวาดเปรียบเทียบ (a) ยางผสมเขม่าดำ (b) แบบจำลองยางผสมเขม่าดำ และ (c) ยางไม่ผสมเขม่าดำ แสดงปรากฏการณ์การขยายความเครียด (Strain amplification)

พิจารณารูปที่ 1.14 เมื่อใส่เขม่าดำปริมาณหนึ่งผสมให้เข้ากับยาง (รูป 1.14a) เพื่อให้ง่ายต่อการเข้าใจสามารถพิจารณาในรูปแบบจำลอง (Model) โดยการนำเขม่าดำมารวมเข้าไว้ด้วยกันที่ปลายข้างหนึ่งของตัวอย่าง (รูป 1.14b) เมื่อให้แรงดึงตัวอย่างให้ยืดออกที่ความยาวหนึ่ง จะเห็นได้ว่า ส่วนของยาง (สีเข้ม) ถูกดึงให้ยืดออกมากกว่า เมื่อเทียบกับกรณียางที่ไม่ผสมเขม่าดำ (รูป 1.14c) โดยที่เขม่าดำไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับแรงดึง ทั้งนี้เนื่องจาก เขม่าดำเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงมาก มีค่ามอดูลัสสูงมากเมื่อเทียบกับยาง (มากกว่า 10,000 เท่า) ดังนั้นเมื่อให้แรงกับยางผสมเขม่าดำ ส่วนของยางจะเป็นส่วนที่เปลี่ยนแปลงหรือได้รับความเครียดเพิ่มขึ้น ในขณะที่เขม่าดำจะไม่มีการเปลี่ยนรูปร่าง (Undeformable) มีขนาดเท่าเดิม ยิ่งผสมเขม่าดำในยางปริมาณมากขึ้นหรือทำการดึงยึดให้ยางขยายมากขึ้น (ความเครียดสูง) ก็จะทำให้ปรากฏการณ์ขยายความเครียดของยางเพิ่มมากขึ้น อัตราส่วนการขยายความเครียด (Strain amplification factor) หรืออัตราส่วนการยืดที่แท้จริง (Actual elongation ratio, Λ) ของยาง สามารถคำนวณได้จากสมการ

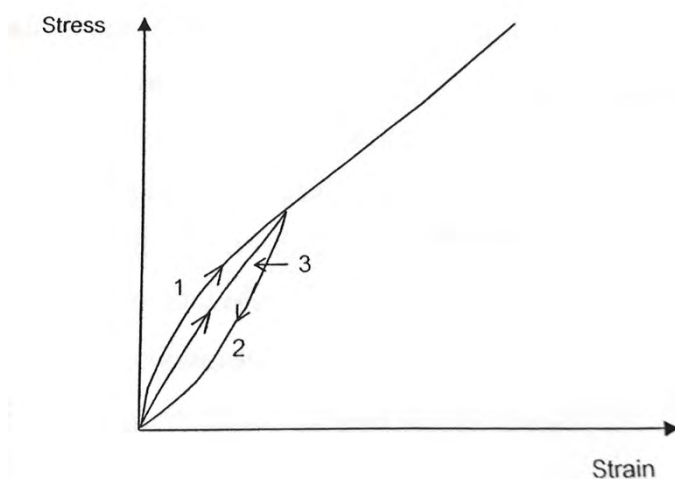
$$\Lambda = 1 + (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \epsilon$$

- เมื่อ Λ คืออัตราส่วนการยืดที่แท้จริงของยาง (ไม่มีหน่วย)
 ϕ คือสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ของเขม่าดำในยาง (ไม่มีหน่วย)
 ϵ คือค่าความเครียด (Strain) (ไม่มีหน่วย)[8]

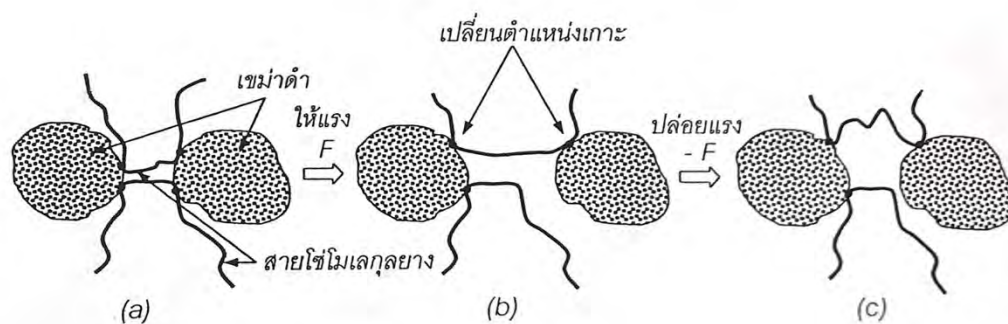
ปรากฏการณ์การนึ่มตัวของยางเมื่อได้รับแรง (Stress Softening Effect)

การนึ่มตัวของยางเมื่อได้รับแรง (Stress softening) หรือ “ปรากฏการณ์มัลลินส์” (Mullins effect) คือการที่ยางผสมเคมีดำได้รับแรงซ้ำ ๆ กัน แล้วทำให้ยางนึ่มขึ้นหรือมีมอดูลัสลดลงพิจารณารูปที่ 1.15 เมื่อให้แรงดึงยางผสมเคมีดำครั้งแรก (เส้นที่ 1) ที่เปอร์เซ็นต์การดึงยึดไม่สูงมากจนขาด แล้วปล่อยแรง (เส้นที่ 2) จากนั้นจึงให้แรงดึงใหม่ (เส้นที่ 3) พบว่าความชันของการดึงครั้งที่สอง (เส้นที่ 3) หรือค่ามอดูลัสของวัสดุมีค่าน้อยกว่าการดึงครั้งแรก (เส้นที่ 1) หรืออาจกล่าวได้ว่าวัสดุนี้แข็งขึ้นเมื่อให้แรงดึงซ้ำ ๆ ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากสาเหตุหลายประการเช่น

- เมื่อให้แรงดึงครั้งแรกอาจทำให้เกิดการขาด(Break up) หรือการเลื่อนหลุด (Slippage) เปลี่ยนตำแหน่งยึดติดของสายโซ่โมเลกุลของยางบนพื้นผิวของอนุภาคเคมีดำ แสดงดังรูปที่ 1.16 ทำให้ความสามารถในการรับแรงของสายโซ่หรือความแข็งของวัสดุโดยรวมลดลงเมื่อทำการดึงครั้งต่อมา
- อาจเกิดการแตกออกของแอ็กโกลเมอเรต (Agglomerates) หรือกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของเคมีดำ กลายเป็นแอ็กกรีเกต (Aggregate) ขนาดเล็กเมื่อได้รับแรง
- เกิดการคืนตัวไม่สมบูรณ์ของการยืดหยุ่น (Incomplete elastic recovery) ของสายโซ่โมเลกุลยางเมื่อปล่อยแรง ซึ่งเป็นสมบัติปกติของวัสดุพอลิเมอร์ซึ่งมีสมบัติไหลยืดหยุ่นหรือสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic properties)



รูปที่ 1.15 กราฟความเค้น-ความเครียด แสดงปรากฏการณ์การนึ่มตัวของยางเมื่อได้รับแรงดึงครั้งแรก (เส้นที่ 1) ปล่อยแรง (เส้นที่ 2) และให้แรงดึงใหม่ (เส้นที่ 3) สังเกตว่าความชัน (มอดูลัส) ของเส้นที่ 3 น้อยกว่าเส้นที่ 1



รูปที่ 1.16 ภาพวาดแสดงสาเหตุของการนึ่มตัวของยางเมื่อได้รับแรง (a) ก่อนดึง (b) ขณะดึงยึด (c) หลังปล่อยแรงดึง สังเกตสายโซ่โมเลกุลยางเลื่อนเปลี่ยนตำแหน่งยึดเกาะ ได้สายโซ่ที่ย่อนไม่รับแรง และบางโมเลกุลหลุดออกจากการยึดเกาะบนพื้นผิวเขม่าดำ[8]

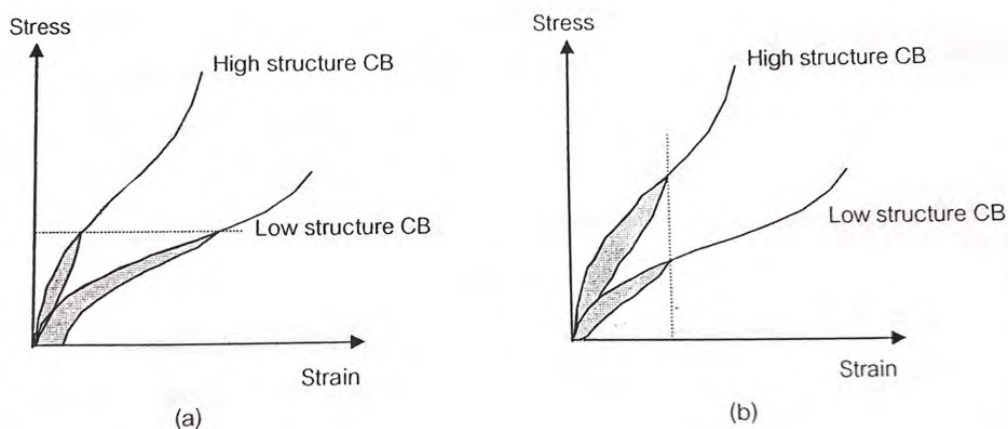
ฮิสเทอรีซิสของยางผสมเขม่าดำ (Hysteresis of Black-Filled Rubbers)

ฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) คือเปอร์เซ็นต์ของพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อวัสดุได้รับแรง แล้วถ่ายเทแรงที่ได้รับเป็นพลังงานในรูปอื่นเช่น พลังงานความร้อน พลังงานเสียง ฯลฯ ค่าฮิสเทอรีซิสจะสัมพันธ์กับค่ามอดูลัสสูญเสีย (Loss modulus, E_2 หรือ E'') และความร้อนสะสม (Heat build-up) ที่เพิ่มขึ้นของยาง แต่จะแปรผกผันกับค่าเรสซิเลียน (Resilience) หรือความยืดหยุ่นแบบดั้งตัวของวัสดุ กล่าวคือถ้ายางมีค่าฮิสเทอรีซิสสูง ยางนั้นถ่ายเทแรงที่ได้รับออกไปมากในรูปพลังงานอื่น ๆ เช่น ความร้อน (ทำให้ยางร้อนขึ้น) ยางจะเก็บ (Store) พลังงานที่ได้รับและเหลือส่งคืนน้อย ทำให้ยางนั้นมีค่าเรสซิเลียนหรือยืดหยุ่นดั้งตัวต่ำ

ค่าฮิสเทอรีซิสสามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟความเค้น-ความเครียด (Stress-strain curve) จากการให้แรงแล้วปล่อยแรง หรือให้แรงสั้นวัสดุ พบว่ายางผสมเขม่าดำที่มีโครงสร้างต่างกัน จะให้ผลต่อค่าฮิสเทอรีซิสต่างกันดังนี้

1. การให้แรงสั้นแบบความเค้นคงที่ (Constant stress) พบว่ายางที่ผสมเขม่าดำโครงสร้างน้อย (Low structure) จะเกิดพื้นที่ใต้กราฟหรือฮิสเทอรีซิสสูงกว่ายางที่ผสมเขม่าดำโครงสร้างมาก (High structure) ดังรูปที่ 1.17a

2. การให้แรงสั้นแบบความเครียดคงที่ (Constant strain) พบว่ายางที่ผสมเขม่าดำโครงสร้างน้อยจะเกิดฮิสเทอรีซิสต่ำกว่ายางที่ผสมเขม่าดำโครงสร้างมาก ดังรูปที่ 1.17b



รูปที่ 1.17 กราฟความเค้น-ความเครียดเปรียบเทียบฮิสเตอร์ีซิส (พื้นที่ใต้กราฟดึง-ปล่อยแรงบริเวณแรงงา) ยางผสมเขม่าดำโครงสร้างมาก (High structure) และโครงสร้างน้อย (Low structure) เมื่อให้แรงดึงหรือสั่นแบบ (a) ความเค้นคงที่ (b) ความเครียดคงที่[8]

1.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hoshikawa และคณะ (2016) ได้ทำการวิจัยหาแรงกระทำระหว่างยางบาวด์ (Bound rubber) กับพื้นผิวของเขม่าดำ โดยทดสอบโดยการสกัดยางบาวด์ด้วยวิธี autoclave treatment และ soxhlet extraction autoclave treatment สามารถสกัดยางบาวด์ที่มีแรงกระทำอ่อน ๆ (ยางออกคลู๊ด) แต่ยังคงเหลือยางบาวด์ที่เกิดแรงกระทำที่แข็งแรงอยู่ เมื่อพยายามเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างยางบาวด์ที่มีแรงกระทำที่แข็งแรงกับเขม่าดำ กับพื้นที่ผิวของเขม่าดำ พบว่ายางบาวด์ (Bound rubber) มีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณไฮโดรเจน (Hydrogen content) ของเขม่าดำ ซึ่งยางบาวด์และเขม่าดำยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี (Chemical interaction) และ ฟิสิกส์ (Physical interaction)[9]

Li และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาผลกระทบพื้นฐานของสมบัติของเขม่าดำ เช่น โครงสร้าง ขนาด และพื้นที่การเกิดปฏิกิริยา ต่อปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) และสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ของยางคอมพาวด์ธรรมชาติ ผลที่ได้คือ

1. ยางบาวด์ (Bound rubber) และมอดูลัสที่ 300% (MA300) เพิ่มขึ้นเมื่อเขม่าดำมีโครงสร้างมาก (High structure)
2. เขม่าดำขนาดเล็ก (Small particle size) ส่งผลให้ปริมาณของยางบาวด์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะช่วยให้เสริมแรง
3. พื้นที่ผิวการเกิดปฏิกิริยาของเขม่าดำเป็นปัจจัยที่สำคัญในการช่วยเสริมแรงของเขม่าดำ โดยพื้นที่เกิดปฏิกิริยามากขึ้นจะเพิ่มการเสริมแรงและมอดูลัสที่ 300% (MA300)[3]

H. A. Yasir และคณะ (2015) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับเวลาในการทำให้ยางสุก โดยการวัดการเปลี่ยนแปลงของทอร์กของยาง โดย Oscillating disk rheometer จะบ่งบอกถึงเวลาในการทำให้ยางสุก

(Curing time), เวลาในการเริ่มทำให้ยางสุก (scorch time) และอัตราเร็วการทำให้ยางสุก พบว่าเมื่อพื้นที่ผิวของอนุภาค (Particle size) เพิ่มขึ้นจะทำให้เวลาในการทำให้ยางสุกลดลง[10]

Mostafa และคณะ (2010) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับแรงกระทำระหว่างยาง (Elastomer) และสารตัวเติม (Filler), ชนิดของการช่วยเสริมแรง, ผลกระทบของขนาดอนุภาคและโครงสร้าง และแนวคิดและสมบัติเชิงกลของยางที่ใส่สารตัวเติม กล่าวว่า

1. แรงกระทำระหว่างยางกับสารตัวเติมเกิดจากกระบวนการดูดซับและคายซับของพื้นที่ผิวบนอนุภาคสารเสริมแรงและยาง โดยยางบาวด์(Bound rubber) เป็นส่วนสำคัญที่ช่วยในการเสริมแรงของสารตัวเติมที่ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีของยาง, ขนาดและโครงสร้างของอนุภาคสารตัวเติม, เงื่อนไขการผสม เวลาในการเก็บ และอุณหภูมิ
2. ยางมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำ เช่น สมบัติแรงดึงการฉีกขาดและการเสียดสีในกรณีที่ไม่มีสารตัวเติม
3. การใส่สารตัวเติมในยางทำให้มอดูลัสที่ 100, 200 และ 300% เพิ่มขึ้น กล่าวคือการใส่สารตัวเติมเพิ่มขึ้นก็จะทำให้มอดูลัสเพิ่มขึ้นด้วย
4. ยางที่ใส่สารตัวเติมจะช่วยลดการบวมของยางในตัวทำละลาย (Swelling in solvent) ซึ่งการบวมนี้จะบ่งบอกถึงความหนาแน่นในการเชื่อมโยง (Crosslink density)
5. ยางที่ใส่สารตัวเติมจะมีความต้านทานแรงดึง (tensile strength) เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว การปรับปรุงสมบัติด้านความแข็งแรงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวเติม และการยึดเกาะของยาง
6. เขม่าดำ (Carbon black) สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลดีกว่าซิลิกา (Silica) โดยเขม่าดำสามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับยางได้ดี ขณะที่ซิลิกาเกิดการกระจายตัวในยางได้แยกว่า
7. แรงกระทำระหว่างยางและสารตัวเติมสามารถทำนายความแข็ง (Hardness) ของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ ถ้าใส่เขม่าดำเพิ่มขึ้นจะทำให้ความแข็งของยางเพิ่มขึ้นโดยมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง
8. การเติมเขม่าดำจะช่วยยืดอายุการใช้งานของยาง[11]

Savetlana และคณะ (2016) ได้ทำการวิจัยผลกระทบของปริมาณเขม่าดำและโครงสร้างต่อสมบัติของยางธรรมชาติ โดยยางธรรมชาติที่ใส่เขม่าดำความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) และมอดูลัส (Modulus) มากกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ใส่เขม่าดำ จากการสังเกตลักษณะของเขม่าดำโดย scanning electron microscope, SEM พบว่าการรวมตัวของอนุภาคเขม่าดำแบบแอกกรีเกต (Aggregate) เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ซึ่งนำไปสู่การลดลงของความต้านทานแรงดึงของยางที่ใส่เขม่าดำเพิ่มขึ้น เขม่าดำที่โครงสร้างมาก (High structure) จะส่งผลให้เกิดแรงดึง (tensile strength) สูงสุด[12]

บทที่ 2

การทดลอง

2.1 ตัวแปร

ตัวแปรต้น คือ เขม่าดำเกรดต่าง ๆ ที่รับมาจากผู้ผลิต 2 ราย ที่มีค่าการดูดซับน้ำมัน (Oil absorption number) ต่างกัน

ตัวแปรตาม คือ สมบัติของยางคอมพาวด์ ได้แก่ โมดูลัส (Modulus), ฮีสเทอริซิส (Hysteresis), เวลาในการทำให้ยางสุก (Curing time)

ตัวแปรอื่น ๆ ที่อยู่และไม่อยู่ในการควบคุม คือ สมบัติของเขม่าดำ เช่น การดูดซับไอโอดีน (Iodine absorption number), การดูดซับไนโตรเจน (BET), Fineness, ร้อยละของซัลเฟอร์ในเขม่าดำ (Sulfur content) ชนิดและสมบัติของยาง ได้แก่ ยางสไตรีนบิวตาไดอีน, ยางบิวตาไดอีน และสารเคมีต่าง ๆ ที่เป็นส่วนผสมในการผลิต

2.2 รายการสารเคมี

1. ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)
2. ยางบิวตาไดอีน (Butadiene Rubber, BR)
3. เขม่าดำ (Carbon black) เกรด N234 และ N550
4. Antiozonant agent (N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine: 6PPD, wax ozone)
5. Antioxidant agent (Trimethyl-dihydroquinolines, TMQs)
6. Resin ther 8644
7. ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide: ZnO)
8. กรดสเตียริก (Stearic acid)

2.3 วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การหาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์ที่ผลิต (Control Periodic Noir, CPN)

1. รับข้อมูลสมบัติของเขม่าดำและสมบัติของยางคอมพาวด์ที่ผลิตของโครงการ Control periodic noir ของเขม่าดำเกรด N234 ของโรงงานมิชลินที่หนองแค ที่ทำการทดสอบในปี 2014-2015 และ 2017-

2019 และเขม่าดำเกรด 550 ของโรงงานมิซลินที่พระประแดง ที่ทำการทดสอบในปี 2015-2017 และ 2019

2. เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติต่าง ๆ ของเขม่าดำ และของยางคอมพาวด์ และหาค่าความแปรผันของตัวแปร (R-squared, R^2)
3. วิเคราะห์ทิศทางโดยรวมของความสัมพันธ์ของสมบัติต่าง ๆ ของเขม่าดำ และยางคอมพาวด์ภายใต้เงื่อนไขและข้อจำกัดของข้อมูล
4. สรุปผลการทดลอง

ตอนที่ 2 การสอบทวนกลับ (traceability) ของการผลิตยางในสายการผลิตย้อนหลัง

1. สร้างกราฟแนวโน้มค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำเกรด N234 และ N550 ในแต่ละล็อตที่รับเข้ามา
2. รับข้อมูลสมบัติของยางคอมพาวด์ในสายการผลิตจากฝ่ายการจัดการคุณภาพ (Quality organization section, QO)
3. นำข้อมูลสมบัติของยางคอมพาวด์ไปจับคู่กับล็อตของเขม่าดำที่ใช้ผลิตยางคอมพาวด์นั้น ๆ
4. นำข้อมูลล็อตของเขม่าดำที่ใช้ไปเทียบค่าสมบัติของเขม่าดำนั้น ๆ จากกราฟแนวโน้มของสมบัติของเขม่าดำในแต่ละล็อตที่รับเข้ามา
5. หาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของเขม่าดำและยางคอมพาวด์ โดยเปรียบเทียบแนวโน้มของค่าการดูดซับน้ำมันกับสมบัติต่าง ๆ ของยางคอมพาวด์แต่ละข้อมูล
6. สรุปผลการทดลอง

ตอนที่ 3 การทดสอบผสมยางคอมพาวด์โดยควบคุมเขม่าดำที่เติม

นิยาม มาสเตอร์แบท (Masterbatch) คือ ยางคอมพาวด์ก่อนผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์
ไฟนอลมิกซ์ (Final mix) คือ ยางมาสเตอร์แบทหลังผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์

1. เก็บข้อมูลตรวจสอบสมบัติของเขม่าดำ เช่น การดูดซับน้ำมัน, การดูดซับไอโอดีน ที่รับเข้ามาในแต่ละรอบการผลิตจากฝ่ายการันตีคุณภาพวัตถุดิบ (Raw material guarantee, RMG)
2. เมื่อพบสมบัติของเขม่าดำที่เบี่ยงเบนไปจากแนวโน้มปกติของเขม่าดำที่ใช้ แจ้งฝ่ายการจัดการคุณภาพ (Quality organization section, QO) เพื่อให้เก็บเขม่าดำล็อตนั้นไว้ทำการทดสอบ
3. คำนวณปริมาณยางคอมพาวด์ที่จะผลิตได้ ต่อเขม่าดำ 2 ถุง จากล็อตที่เก็บไว้เพื่อวางแผนการผลิตเพื่อทดสอบ

วิธีการคำนวณ

เขม่าดำ 1 ถุง หนัก 500 กิโลกรัม ใช้ในการผสมยาง 2 ถุง คิดเป็น 1,000 กิโลกรัม

ยางมาสเตอร์แบท (Masterbatch) 1 แบท ใช้เขม่าดำ 67 กิโลกรัม
 จะได้ว่าเขม่าดำ 1,000 กิโลกรัม ผลิตยางมาสเตอร์แบทได้ประมาณ $\frac{1,000}{67} = 14$ แบท

4. แจกจ่ายการจัดการคุณภาพเพื่อดำเนินการทดสอบดังนี้
 - ผลิตยางมาสเตอร์แบท 14 แบท โดยใช้เขม่าดำที่มีค่าการดูดซับน้ำมันเท่ากับ 124.341 mL/100g และ 123.000 mL/100g กำหนดให้เป็นชุด A
 - ผลิตยางมาสเตอร์แบท 14 แบท โดยใช้เขม่าดำที่มีค่าการดูดซับน้ำมันเท่ากับ 126.021 mL/100g และ 125.461 mL/100g กำหนดให้เป็นชุด B
 - ผลิตยางไฟนอลมิกซ์ (Final mix) จากยางสามเตอร์แบทชุด A จำนวน 5 แบท และชุด B จำนวน 5 แบท
5. กำหนดเวลาที่จะแจ้งพนักงานในสายการผลิตให้นำเขม่าดำชุด A เต็มในเครื่องบรรจุเขม่าดำ (Carbon silo) ก่อนการผสมยางเพื่อผลิตยางมาสเตอร์แบทชุด A แล้วตามด้วยกำหนดการที่จะแจ้งพนักงานในสายการผลิตให้นำเขม่าดำชุด B เต็มในเครื่องบรรจุเขม่าดำ (Carbon silo) ก่อนการผสมยางชุด B ตามลำดับ
6. กำหนดวันเวลาและแจ้งพนักงานเพื่อผสมยางไฟนอลมิกซ์ (Final mix) ชุด A และชุด B
7. แจ้งพนักงานเก็บตัวอย่างยางไฟนอลมิกซ์ (Final mix) ทั้งชุด A และชุด B ทุกแบทที่ได้ นำไปวัดสมบัติ มอดูลัส (Modulus), ฮีสเทอรีซิส (Hysteresis) และเวลาในการทำให้ยางสุก (Curing time)
8. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

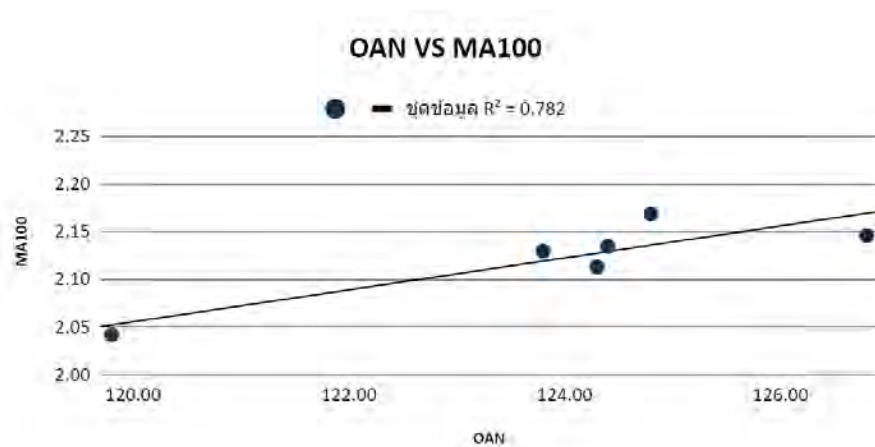
บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การหาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์

การหาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์ จากข้อมูลของโครงการวิเคราะห์เขม่าดำของแต่ละผู้ผลิต (Supplier) เพื่อดูความเที่ยงและแนวโน้มของสมบัติของเขม่าดำที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางคอมพาวด์ จุดประสงค์ดั้งเดิมคือเพื่อนำมาหาหลักการผสมของเขม่าดำ จากแต่ละผู้ผลิต เพื่อลดความเสี่ยงของเขม่าดำในการผลิตยางคอมพาวด์ในสายการผลิต เนื่องจากในสายการผลิตตามปกติของบริษัทเขม่าดำที่ใช้ต้องผสมกันจาก 2 ผู้ผลิต ผู้ผลิตละ 50% แต่ในโครงการที่ได้รับข้อมูลมานี้เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาหลักการผสม จะใช้เขม่าดำ 100% จาก 1 ผู้ผลิต จึงเป็นการเปรียบเทียบผลของเขม่าดำของแต่ละผู้ผลิต (supplier) โดยตรง การศึกษานี้เป็นการติดตามเพื่อดูแนวโน้มคร่าว ๆ ว่าในเขม่าดำแต่ละผู้ผลิตที่อาจมีสมบัติบางประการที่โดดเด่นหรือแตกต่างออกไปเป็นพิเศษ จะส่งผลถึงสมบัติของยางคอมพาวด์ได้อย่างชัดเจนเป็นความสัมพันธ์ที่ช่วยในการคาดเดาผลล่วงหน้าได้หรือไม่

การหาแนวโน้มความสัมพันธ์ของสมบัติต่าง ๆ ของเขม่าดำกับสมบัติต่าง ๆ ของยางคอมพาวด์ ทำได้โดยการเขียนกราฟความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำ เช่น ค่าการดูดซับน้ำมัน และสมบัติของยางคอมพาวด์ เช่น โมดูลัสที่ 100% เพื่อหาค่าความแปรผันของตัวแปร(R-square, R^2) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ของสมบัติค่าการดูดซับน้ำมัน(OAN) ของเขม่าดำและค่าโมดูลัสที่ 100% (MA100)

จากนั้นจึงเก็บรวบรวมข้อมูลของความสัมพันธ์ของสมบัติต่าง ๆ ของเขม่าดำกับสมบัติต่าง ๆ ของยางคอมพาวด์ ดังตารางที่ 3.1 และ 3.2

ตารางที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำเกรด N234 และยางคอมพาวด์ ในปี 2014-2015 และ 2017-2019

Year	Compound properties	Carbon black properties					
		BET	COAN	OAN	IAN	Fines	%S
2014	MA10	-	-	-	A	-	-
	MA100	-	-	A	-	-	-
	MA300	-	-	-	-	-	-
	P60 (hysteresis)	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	-
2015	MA10	-	-	-	-	A	-
	MA100	-	-	-	-	-	-
	MA300	-	-	-	-	-	-
	P60 (hysteresis)	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	B
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	B
2017	MA10	-	-	-	-	-	-
	MA100	-	-	-	-	-	-
	MA300	-	-	-	-	-	-
	P60 (hysteresis)	-	-	-	-	A	-
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	-
2018	MA10	-	-	B	-	-	-
	MA100	-	-	B	-	-	-
	MA300	-	-	B	-	-	-
	P60 (hysteresis)	-	-	-	-	-	A
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	-
2019	MA10	-	-	-	-	-	-
	MA100	-	-	-	-	-	B
	MA300	-	-	-	-	-	B
	P60 (hysteresis)	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	-

คำอธิบายตาราง A คือ ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั้งสองเป็นแบบแปรผันตรง มีค่า $R^2 > 0.700$

B คือ ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั้งสองเป็นแบบแปรผกผัน มีค่า $R^2 > 0.700$

- คือ ไม่พบความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั้งสอง

OAN คือ ค่าการดูดซับน้ำมัน (Oil absorption number)

IAN คือ ค่าการดูดซับไอโอดีน (Iodine absorption number)

BET คือ ค่าการดูดซับไนโตรเจน

Fineness คือ ค่าการกระจายตัวของเขม่าดำ

%S คือ ร้อยละของซัลเฟอร์ในเขม่าดำ

MA10, MA100, MA300 คือ มอดูลัสที่ 10%, 100% และ 300% ตามลำดับ

P60 (Hysteresis) คือ พลังงานที่สูญเสียไปเมื่อได้รับแรง

MCCS-C Ti, MCCS-C T90 คือ เวลาในการทำให้ยางสุกที่ 0% และ 90%

ตารางที่ 3.2 แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำเกรด N550 และยางคอมพาวด์ ในปี 2015-2017 และ 2019

Year	Compound properties	Carbon black properties					
		BET	COAN	OAN	IAN	Fines	%S
2015	MA10	B	-	-	-	-	-
	MA100	-	A	A	-	B	-
	P60	-	-	-	A	-	-
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	-
2016	MA10	-	A	-	-	-	-
	MA100	-	A	-	-	-	-
	P60	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C Ti	-	A	A	A	-	-
	MCCS-C T90	-	-	A	A	-	-
2017	MA10	B	-	-	-	-	-
	MA100	B	-	-	-	-	-
	P60	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C Ti	-	A	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	A	A	A	-	-
2019	MA10	-	-	-	-	-	-
	MA100	-	-	-	-	-	-
	P60	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C Ti	-	-	-	-	-	-
	MCCS-C T90	-	-	-	-	-	-

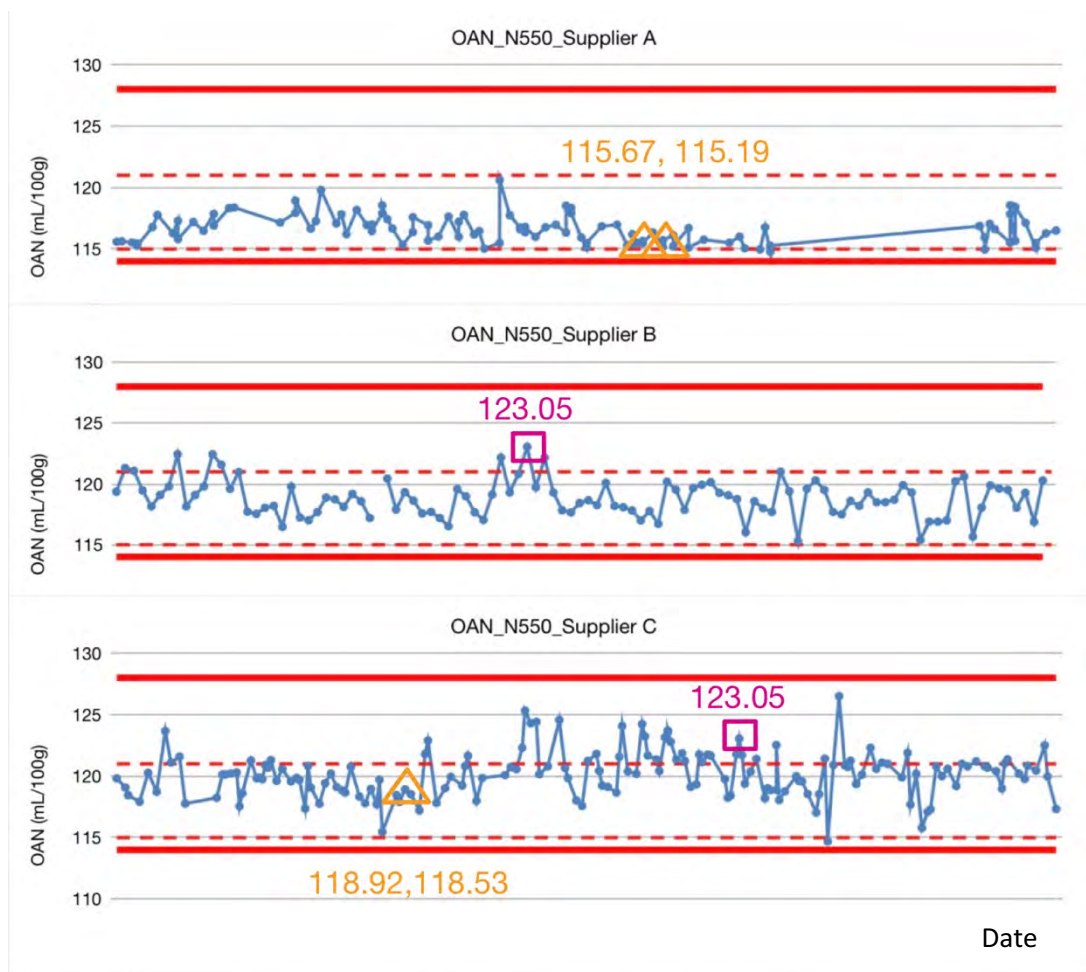
จากผลการศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำ N234 และ N550 ที่ส่งผลต่อยางคอมพาวด์ ในช่วงปี 2014-2019 พบแนวโน้มความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย และเมื่อเทียบกับในแต่ละปีพบว่า แนวโน้มที่เกิดขึ้นบ้างนี้ไม่มีทิศทางที่แน่นอน หรือไม่พบความสัมพันธ์ไปในทางเดียวกันที่ทำให้ระบุเป็นข้อสรุปได้ แม้ว่าองค์ประกอบของเขม่าดำในแต่ละผู้ผลิตและกระบวนการผลิตเขม่าดำจะต่างกัน อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบข้อมูลในแต่ละปี จะมีตัวแปรแวดล้อมอื่นอีกหลายอย่าง เช่น เรื่องของช่วงเวลาในการผลิต สมบัติของยางที่เป็นวัตถุดิบที่ไม่สามารถควบคุมให้คงที่ได้ตลอด จึงเป็นอุปสรรคต่อการศึกษา ทำให้การศึกษานี้ไม่พบความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำและยางคอมพาวด์ที่ชัดเจนเพียงพอที่จะสรุปเป็นแนวโน้มขึ้นมาได้

ตอนที่ 2 การสอบทวนกลับ (Traceability) ของการผลิตยางในสายการผลิตย้อนหลัง

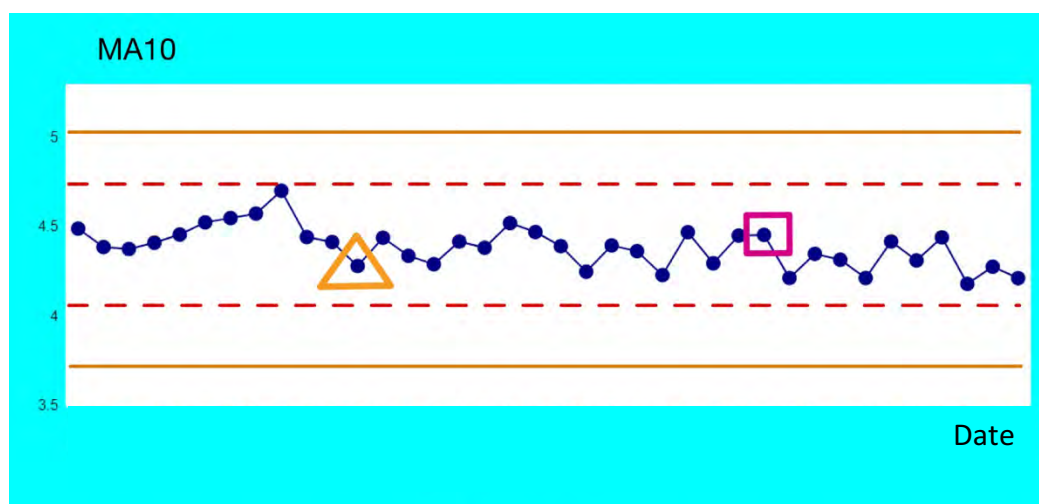
การสอบทวนกลับของการผลิตยางในสายการผลิตย้อนหลังตั้งแต่เดือนมกราคมถึงเดือนกันยายน 2562 โดยศึกษาจากการจับคู่ของลีดไฟนอนลมิทซ์ กับลีดของมาสเตอร์แบท ที่ถูกนำมาผสม เพื่อติดตามหาลีดของเขม่าดำตั้งต้นที่นำมาผลิต แล้วนำมาจับคู่กับสมบัติของเขม่าดำนั้น ๆ ที่บันทึกไว้จากการตรวจสอบในแต่ละครั้งที่รับเข้ามา กับสมบัติของไฟนอนลมิทซ์ที่ใช้เป็นจุดเริ่มต้น

ในการสอบทวนกลับของยางในสายการผลิตนี้ทำได้โดยการรับข้อมูลสมบัติต่างๆของยางคอมพาวด์ย้อนหลังจากฝ่ายการจัดการคุณภาพ ตัวอย่างดังรูป 3.3-3.5 จากนั้นนำข้อมูลวันที่ผลิตยางคอมพาวด์ไปจับคู่กับลีดของเขม่าดำ โดยนำไปเทียบค่าในกราฟแสดงแนวโน้มของค่าการดูดซึมน้ำมันในแต่ละลีดที่รับเข้ามา ดังรูป 3.2

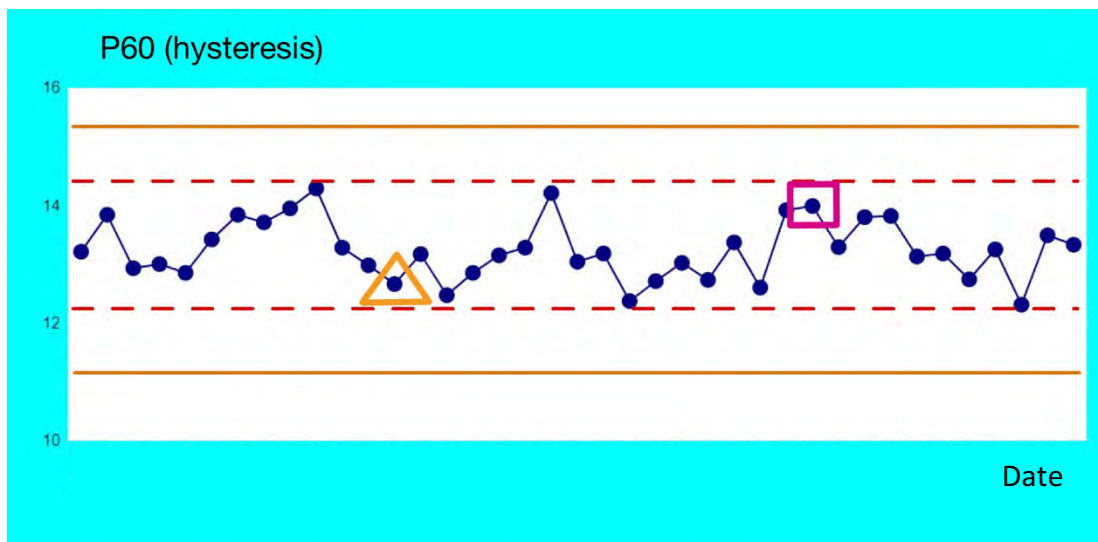
จากการสอบทวนกลับข้อมูลเขม่าดำในสายการผลิตปรากฏ ดังนี้



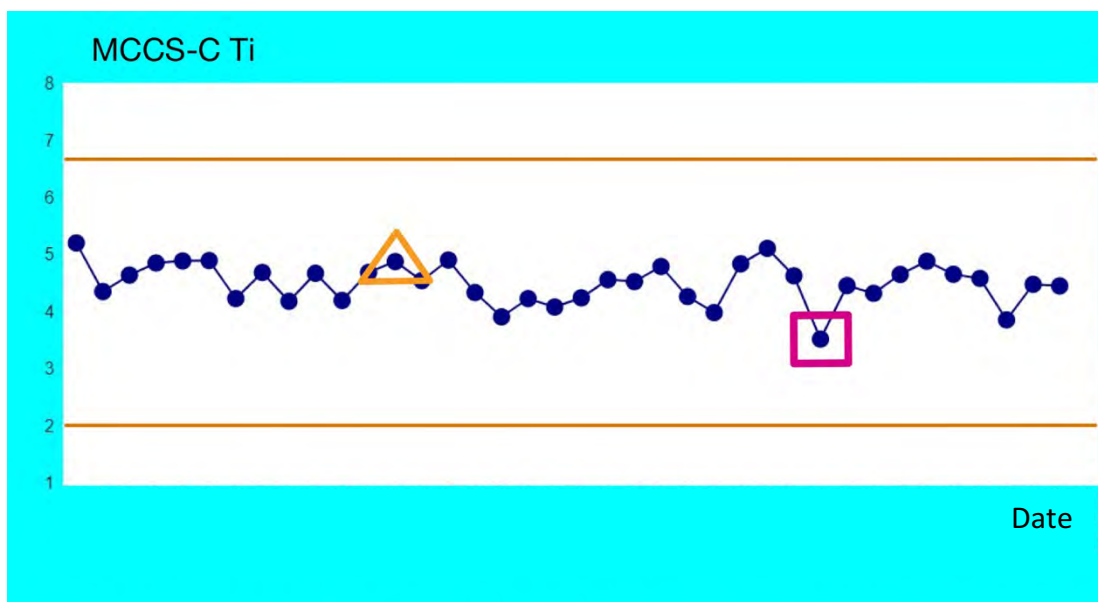
รูปที่ 3.2 แนวโน้มของค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำผู้ผลิต A ผู้ผลิต B และผู้ผลิต C ในแต่ละล็อตที่รับเข้ามา



รูปที่ 3.3 ค่ามอดูลัสที่ 10% (MA10) ของยางคอมพาวด์



รูปที่ 3.4 ฮีสเทอรีซิส (hysteresis) ของยางคอมพาวด์



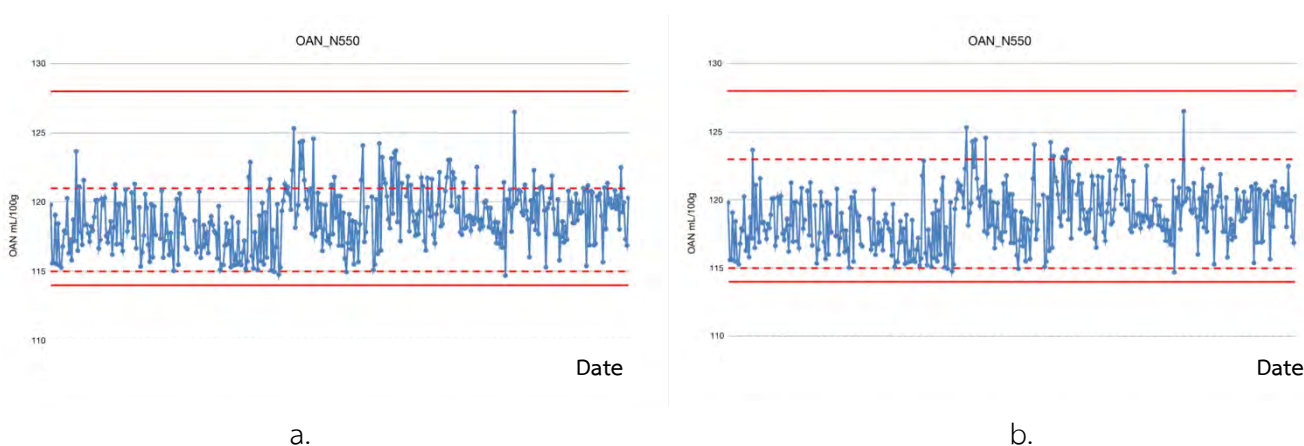
รูปที่ 3.5 เวลาในการทำให้อย่างเริ่มสุก (MCCS-C Ti) ของยางคอมพาวด์

จากการสอบทวนกลับคุณสมบัติของเขม่าดำเกรด N550 พบว่าเมื่อสังเกตจุดสีชมพู (\square) ในรูปที่ 3.2 พบว่าค่าการดูดซับน้ำมันอยู่ในแนวโน้มสูงต่างจากจุดอื่น ๆ ส่งผลให้มอดูลัสที่ 10% (MA10) ของยางไฟนอลมิกซ์รูปที่ 3.3 ฮีสเทอรีซิส (hysteresis) ของยางไฟนอลมิกซ์รูปที่ 3.4 สูงขึ้นด้วย แต่เวลาในการทำให้อย่างสุก (MCCS-C Ti) รูปที่ 3.5 ต่ำลง และเมื่อสังเกตจุดสีเหลือง (\triangle) ในรูป 3.2 ค่าการดูดซับน้ำมันอยู่ในแนวโน้ม

ต่ำจากจุดอื่น ๆ ส่งผลให้มอดูลัสที่ 10% ของยางพอลิเมอริกซ์ รูปที่ 3.3 ฮีสเตอร์ซิสของยางพอลิเมอริกซ์ รูปที่ 3.4 ต่ำลง แต่เวลาในการทำให้ยางเริ่มสุก รูปที่ 3.5 สูงขึ้น นั่นคือค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำเกรด N550 แปรผันตรงต่อค่ามอดูลัสและฮีสเตอร์ซิส แต่แปรผกผันกับเวลาในการเริ่มทำให้ยางสุก

ในการศึกษาพบว่าการผลิตยางพอลิเมอริกซ์แต่ละครั้ง จะมีการนำยางมาสเตอร์แบบมาผสมกันเพื่อลดความเสี่ยงที่จะเกิดยางที่ไม่ผ่านมาตรฐาน จึงทำให้เขม่าดำที่ใช้เป็นส่วนประกอบของแต่ละชุดมีการผสมไปด้วย แนวโน้มความสัมพันธ์จึงไม่สามารถเทียบได้อย่างชัดเจนทุกจุด และถือเป็นอุปสรรคสำคัญต่อการศึกษา

เนื่องจากเขม่าดำ N550 มีการกำหนดเส้นขอบเขตเตือน (Alert specification) ค่าการดูดซับน้ำมัน เดิมไว้ที่ 115 และ 121 mL/100g (รูปที่ 3.6(a.)) จึงปรับเปลี่ยนเป็น 115 และ 123 mL/100g (รูปที่ 3.6(b.)) เนื่องจากผลของการสอบทวนกลับดังรูปที่ 3.2-3.5 แสดงให้เห็นว่า ค่าการดูดซับน้ำมันที่ 123 mL/100g ส่งผลให้สมบัติของยางคอมพาวด์ยังอยู่ภายใต้เกณฑ์ที่กำหนด



รูปที่ 3.6 ค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำ เกรด N550 (a.) ก่อนและ (b.) หลังปรับขอบเขตเตือน (Alert specification)

ตอนที่ 3 การทดสอบผสมยางคอมพาวด์โดยควบคุมเขม่าดำที่เติม

การทดสอบผสมยางคอมพาวด์โดยควบคุมเขม่าดำทำได้โดยการใช้เขม่าดำที่ทราบค่าการดูดซับน้ำมัน ที่ชัดเจนและแตกต่างกันในแต่ละชุด เพื่อติดตามหาแนวโน้มของสมบัติของยางพอลิเมอริกซ์ต่อค่าการดูดซับน้ำมัน

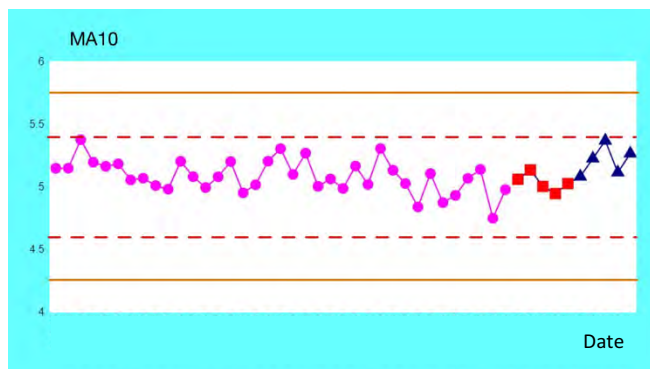
ตารางที่ 3.3 สมบัติของเขม่าดำที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยางคอมพาวด์

Compound production set	Carbon black properties									
	Supplier C					Supplier D				
	OAN	IAN	BET	Fineness	%S	OAN	IAN	BET	Fineness	%S
A	124.3	119.9	118.22	1.23	0.56	123	120.2	116.47	1.55	1.21
B	126	120	118.44	1.62	0.55	125.5	119.4	114.48	1.19	1.21

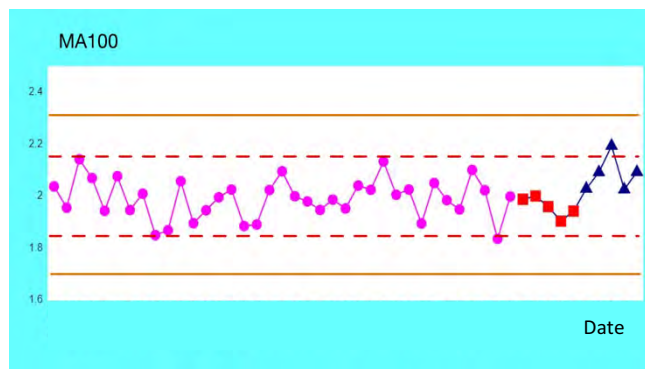
- เมื่อ OAN คือ ค่าการดูดซับน้ำมัน (Oil absorption number)
 IAN คือ ค่าการดูดซับไอโอดีน (Iodine absorption number)
 BET คือ ค่าการดูดซับไนโตรเจน
 Fineness คือ ค่าการกระจายตัวของเขม่าดำ
 %S คือ ร้อยละของซิลิเฟอริในเขม่าดำ

ตารางที่ 3.4 ค่าความหนืด (ML(1+4)) ของยางที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยางคอมพาวด์

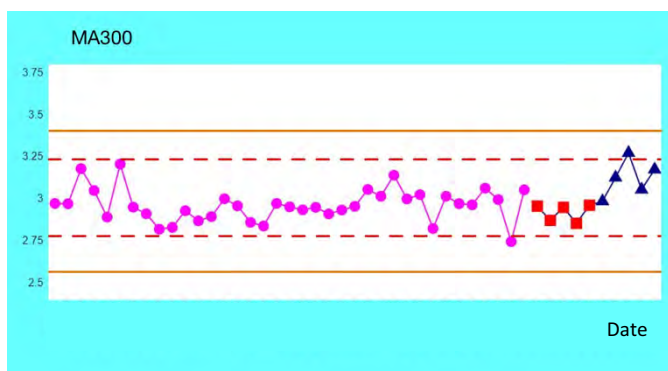
Compound production set	Butadiene Rubber		Styrene Butadiene Rubber			
	Supplier E		Supplier F		Supplier G	
	Receiving no.	ML(1+4)	Receiving no.	ML(1+4)	Receiving no.	ML(1+4)
A	19PPD12055102	44	19PPD11542500	48	19PPD09446200	46
B	19PPD12817900	44	19PPD11542500	48	19PPD09446200	46



a.

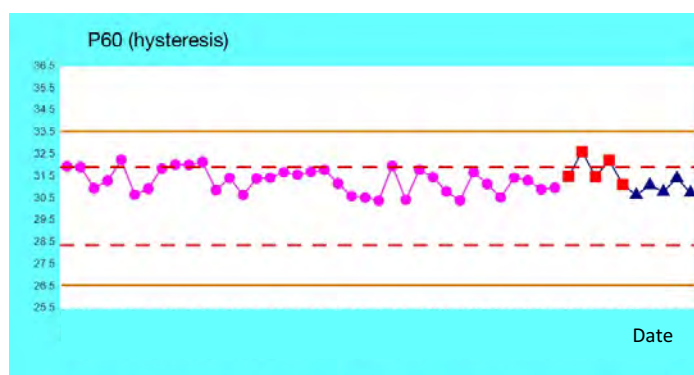


b.

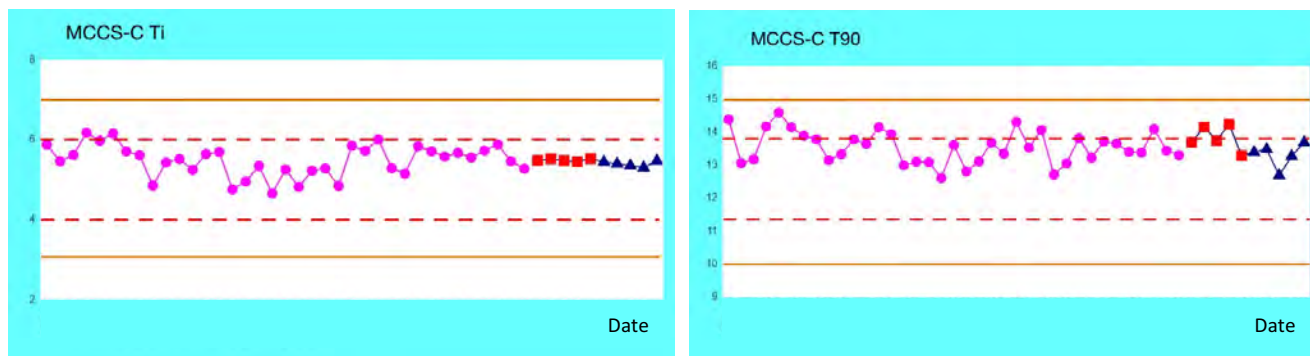


c.

รูปที่ 3.7 มอดูลัสของยางโฟนอนิมิกซ์ที่ (a.) 10% (MA10) (b.) 100% (MA100) และ (c.) 300% (MA300) จากการผลิตยาง set A ที่ใช้เข็มดำที่มีค่า OAN ต่ำ (■) และ set B ที่ใช้เข็มดำที่มีค่า OAN สูง (▲)



รูปที่ 3.8 ฮีสเทอรีซิส (Hysteresis) ของยางโฟนอนิมิกซ์ จากการผลิตยาง set A ที่ใช้เข็มดำที่มีค่า OAN ต่ำ (■) และ set B ที่ใช้เข็มดำที่มีค่า OAN สูง (▲)



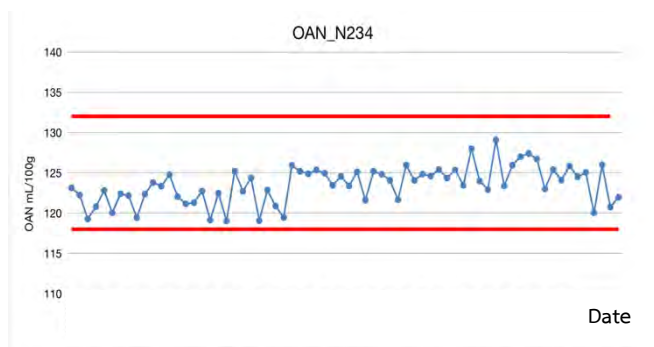
a.

b.

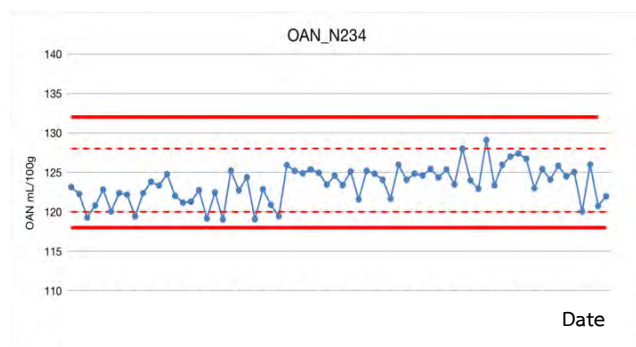
รูปที่ 3.9 เวลา (a.) เริ่มทำให้ยางสุก (MCCS-C Ti) (b.) ยางสุกร้อยละ 90 (MCCS-C T90) จากการผลิตยาง set A ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่า OAN ต่ำ (■) และ set B ที่ใช้เขม่าดำที่มีค่า OAN สูง (▲)

จากการทดลองผสมยางคอมพาวด์โดยใช้เขม่าดำเกรด N234 พบว่าเมื่อใช้เขม่าดำที่ค่าการดูดซับน้ำมันสูงขึ้น ค่ามอดูลัสจะสูงขึ้นด้วย ดังรูปที่ 3.7(a, b, c) แต่ค่าฮิสเทอรีซิส (Hysteresis รูปที่ 3.8) และเวลาในการทำให้ยางสุก (รูปที่ 3.9) ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเขม่าดำที่มีขนาดเล็กและมีความซับซ้อนของโครงสร้างมากจึงสามารถช่วยเสริมแรงได้มาก มอดูลัสสูงขึ้นเนื่องจากมีพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยากับยางมาก ทำให้เกิดยางบาวด์มาก ฮิสเทอรีซิสจึงต่ำลง เวลาในการทำให้ยางสุกควรจะสูงขึ้นเนื่องจากเกิดยางบาวด์มากขึ้น แต่เนื่องจากการไหลของยางเข้าไปในเขม่าดำที่เล็กและโครงสร้างซับซ้อนจะทำให้ยากกว่าเขม่าดำที่มีโครงสร้างซับซ้อนน้อยกว่า จึงอาจจะทำให้เกิดความผิดพลาดได้

ทั้งนี้จึงกำหนดขอบเขตเตือน (Alert specification) ขอบค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำ N234 ไว้ที่ 120 และ 128 mL/100 g เนื่องจากในการทดสอบที่ใช้ค่าการดูดซับน้ำมัน 126 mL/100g ทำให้ค่ามอดูลัสสูงขึ้น แต่ค่าเฉลี่ยยังคงอยู่ในเกณฑ์ปกติ (รูปที่ 3.7) และการกำหนดขอบเขตเตือนล่างของค่าการดูดซับน้ำมันที่ 120 mL/100 g เนื่องจากในช่วงต้นปีค่าการดูดซับน้ำมันของ N234 อยู่ในช่วง 119-120 mL/100g แต่สมบัติของยางยังอยู่ในมาตรฐาน



a.



b.

รูปที่ 3.10 ค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำ เกรด N234 (a.) ก่อนและ (b.) หลังสร้างขอบเขตเตือน (Alert specification)

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ตอนที่ 1 การหาความสัมพันธ์ของสมบัติของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์

จากการหาความสัมพันธ์ของสมบัติต่าง ๆ ของเขม่าดำกับสมบัติของยางคอมพาวด์ที่ผลิต ผู้วิจัยไม่พบความสัมพันธ์ดังกล่าวจากการศึกษาครั้งนี้ ทั้งนี้บนเงื่อนไขของปัจจัยแวดล้อมหลายประการ เช่น สมบัติของยางที่เป็นวัตถุดิบไม่ตรงกัน ช่วงเวลาที่จำกัด ความชื้นของเขม่าดำในแต่ละฤดูกาล

ตอนที่ 2 การสอบทวนกลับ (Traceability) ของการผลิตยางในสายการผลิตย้อนหลัง

จากการสอบทวนกลับ (Traceability) ของยางคอมพาวด์ในสายการผลิตพบว่า เขม่าดำ N550 แปรผันตรงกับมอดุลัส (Modulus) และฮิสเตอร์ซิส (Hysteresis) แต่แปรผกผันกับเวลาในการทำให้ยางสุก (Curing time) และจากการสอบทวนกลับได้กำหนดขอบเขตเดือนใหม่ของค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำที่ 115 และ 123 mL/100g

ตอนที่ 3 การทดสอบผลสมยางคอมพาวด์โดยควบคุมเขม่าดำที่เติม

จากการทดสอบผลผลิตยางคอมพาวด์โดยการควบคุมเขม่าดำ N234 พบว่า เมื่อเขม่าดำมีการดูดซับน้ำมันมากจะทำให้มีค่ามอดุลัสที่มากขึ้น แต่จะทำให้ค่าฮิสเตอร์ซิสและเวลาในการทำให้ยางสุกน้อยลง จึงกำหนดขอบเขตของค่าการดูดซับน้ำมันไว้ที่ 120 และ 128 mL/100g

ปัญหาสำคัญประการหนึ่งของงานวิจัยคือการที่สมบัติของเขม่าดำไม่สามารถกำหนดได้ ขึ้นอยู่กับความแปรผันของเขม่าดำที่รับเข้ามาในขณะนั้น ๆ มีสมบัติบางประการที่ไม่สามารถปรับเปลี่ยนได้ คือ การดูดซับไอโอดีน (Iodine absorption number) และร้อยละของซิลเฟอร์ในเขม่าดำ ที่มีความแปรผันน้อยหรือไม่เลย จึงไม่สามารถทดสอบเพื่อหาความสัมพันธ์กับสมบัติของเขม่าดำเหล่านี้ ดังนั้น หากช่วงเวลาอื่นที่เขม่าดำล็อตใหม่วิเคราะห์พบความแปรผันของสมบัติเหล่านั้น ควรทำการทดสอบเพื่อหาความสัมพันธ์และกำหนดขอบเขตของสมบัติดังกล่าว ที่จะทำให้ภาพรวมของโครงการนี้สมบูรณ์ขึ้น

เนื่องจากข้อจำกัดในการวัดสมบัติของเขม่าดำที่สยามมิชลิน พระประแดง วัดได้เพียงค่าการดูดซับน้ำมันและการดูดซับไอโอดีนเท่านั้น ทางผู้วิจัยและทีมงานได้ส่งตัวอย่างไปวัดสมบัติ BET, Fineness และ

ร้อยละของซัลเฟอร์ในเขม่าดำ ที่บริษัทมิชลิน ประเทศจีน แต่ข้อมูลที่ได้มาก็ยังไม่เพียงพอที่จะนำมาวิเคราะห์ เนื่องจากเป็นการสุ่มตัวอย่างเป็นล็อต ผู้ทำการวิจัยต่อในเรื่องนี้ควรจะเพิ่มการสุ่มตัวอย่างให้ดีขึ้นประมาณ 2 ครั้งต่อสัปดาห์ เพื่อเพิ่มข้อมูลของเขม่าดำในการวิจัย

อีกทั้งเกิดข้อจำกัดที่ไม่สามารถควบคุมได้ คือทางโรงงานสยามมิชลิน พระประแดง มีการปรับปรุงเครื่องผสมยางใหม่ในช่วงเวลาที่ทำการวิจัย จึงทำให้ไม่สามารถทดสอบเขม่าดำกับยางไฟนอลมิกซ์สูตรอื่น ๆ ได้ สูตรยางที่ทดสอบสูตรนี้ จึงเป็นเพียงตัวแทนหนึ่งในการกำหนดขอบเขตเดือนของค่าการดูดซับน้ำมันของเขม่าดำ เพื่อให้งานวิจัยนี้ครอบคลุม และใช้ได้กับสูตรยางทั้งหมดของทางบริษัท จึงควรทำการศึกษาต่อในลักษณะดังกล่าวกับทุก ๆ สูตรยางไฟนอลมิกซ์

เอกสารอ้างอิง

1. E. B. Sebok, R. L. Taylor, Carbon Black, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001, 902-906.
2. I. M. Ulfah, R. Fidyansih, S. Rahayu, D. A. Fitriani, D. A. Saputra, D. A. Winarto, L. A. Wisojodharmo, Influence of Carbon Black and Silica Filler on the Rheological and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound, Procedia Chemistry, 2015, 16, 258-264.
3. Q. Li, Y. Ma, C. Wu, S. Qian, Effect of Carbon Black Nature on Vulcanization and Mechanical Properties of Rubber, Journal of Macromolecular Science, 2008, 27(5), 837-846.
4. Z. H. Li, J. Zhang, S. J. Chen, Effect of Carbon Blacks with Various Structures on Vulcanization and Reinforcement of Filled Ethylene-propylene-diene Rubber, Express Polymer, 2008, 2(10), 695-704.
5. J. Fröhlich, W. Niedermeier, H. D. Luginsland, The Effect of Filler-filler and Filler-elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(4), 449-460.
6. ประมวล เรื่องสิน, ผลกระทบของการใช้น้ำร้อนในกระบวนการผลิตพีวีซีเรซินต่อคุณภาพของพีวีซีเรซินที่ผลิตได้, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพมหานคร, 2539, 4-7.
7. S. Hensley, Synthetic rubbers, in: Rubber chemistry matador rubber s.r.o., 2007, 15.
8. อธิพล แจ่มชัด, สารเติมแต่งของยางและการเสริมแรง, ใน: อุตสาหกรรมยาง, 110-130.
9. Y. Hoshikawa, B. An, S. Kashihara, T. Ishii, M. Ando, S. Fujisawa, K. Hayakawa, S. Hanatani, H. Yamada, T. Kyotani, Analysis of the interaction between rubber polymer and carbon black surfaces by efficient removal of physisorbed polymer from carbon rubber composites, Carbon, 2016, 99, 148-156.
10. H. A. Yasir, M. H. A. Maamori, H. M. Ali, Effect of carbon black types on curing behavior of natural rubber, European Journal of Advances in Engineering and Technology, 2015, 2(5), 77-80.

เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

11. A. Aostafa, A. Abouel-Kasen, M. R. Bayoumi, M. G. El-Sebaie, Rubber-filler interaction and its effect in rheological and mechanical properties of filled compounds, *Journal of Testing and Evaluation*, 2010, 38(3), 1-13.
12. S. Savetlana, Zulhendri, I. Sukmana, F. A. Saputra, The effect of carbon black loading and structure on tensile property of natural rubber composite, *Innovation in Polymer Science and Technology*, 2016, 223, 1-9.

ประวัติผู้วิจัย

นางสาววริษฐา ศักดิ์สิทธิ์พรชัย เกิดเมื่อวานที่ 29 เดือนกรกฎาคม พ.ศ. 2540 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนพระโขนงพิทยาลัย จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อปี การศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2559 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 1260/4 ถนนสุขุมวิท ตำบล/แขวง พระโขนง อำเภอ/เขต คลองเตย จังหวัดกรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10110 อีเมล Warittha.s@student.chula.ac.th