

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในการทำยาง ได้จากต้นยางพารา ซึ่งมีชื่อทางพฤกษศาสตร์ว่า *Hevea Brasiliensis* ซึ่งแต่เดิมมีอยู่เฉพาะในทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น แต่หลังจากนั้นได้มีผู้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา พืชชนิดนี้นิยมปลูกกันมากในประเทศที่มีอากาศร้อนชื้น เช่น ภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ซึ่งมีอากาศที่เหมาะสมสำหรับการเจริญเติบโตของต้นยางพารา มากกว่า 90% ของยางธรรมชาติที่ได้มาจากภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ที่เหลือได้มาจากทวีปแอฟริกากลาง สำหรับประเทศไทยสามารถปลูกยางพาราได้งอกงามดีทางภาคใต้และภาคตะวันออก

เมื่อต้นยางโตเต็มที่แล้วชาวสวนจะเก็บน้ำยางโดยการกรีดลำต้น ให้น้ำยางไหลซึมออกมา น้ำยางที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นข้นคล้ายน้ำมัน มีกลิ่นหอมเล็กน้อย ประกอบด้วยอนุภาคยางเล็กๆ แขนงลอยอยู่ในน้ำ ในลักษณะของอิมัลชัน (Emulsion) มีเนื้อของแข็ง 30-40 % ขึ้นกับพันธุ์ของต้นยาง อายุของต้นยาง และฤดูกาล น้ำยางที่ได้มีความหนาแน่นประมาณ 0.98 กรัมต่อลูกบาศก์มิลลิเมตร มี pH ประมาณ 6.8 [13]

น้ำยางเมื่อวางทิ้งไว้จะเกิดการบวมตัว จึงทำการแปรรูปให้เป็นยางดิบในลักษณะต่างๆกัน คือ อยู่ในรูปของน้ำยางข้น หรือยางดิบชนิดแห้งต่างๆ ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน (Ribbed Smoked Sheet, RSS) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (Air-dried Sheet, ADS) ยางเครพขาว (Crepes) หรือยางแท่ง (Block Rubber) เป็นต้น เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบป้อนโรงงานผลิตผลิตภัณฑ์ยางประเภทต่างๆ เช่น ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน ยางรัดของ ท่อยาง ที่นอนฟองน้ำ และรองเท้ายาง เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากยางมีสมบัติพิเศษแตกต่างจากวัสดุอื่นๆ คือ มีความยืดหยุ่นดี นอกจากนี้ยังมีเนื้อที่บวมตัวได้มาก และสามารถกันน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นยางจึงเป็นวัสดุที่มีประโยชน์และคุณค่ามาก

ยางธรรมชาติเป็นยางที่เหมาะสมสำหรับใช้ผลิตวัสดุสำเร็จรูปทั่วไปที่ไม่ต้องการสมบัติพิเศษ เช่น การทนต่อน้ำมัน หรือทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิสูงๆ ถึงแม้ว่าในปัจจุบันจะมีการผลิตยางสังเคราะห์ขึ้นหลายชนิด แต่ปริมาณการใช้ยางธรรมชาติเพื่อผลิตวัสดุสำเร็จรูปยางก็ยังสูงอยู่ เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ มีความสามารถในการกระดอน (Resilience) สูง มีสมบัติเหนียวติดกันเอง (Tackiness) ดีมาก มีความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion Resistance) ดีมาก แต่ด้อยกว่ายาง SBR เล็กน้อย การเกิดความร้อนสะสมต่ำ และมีความต้านทานต่อการซึมผ่านของก๊าซไม่ดี

2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของยางธรรมชาติ

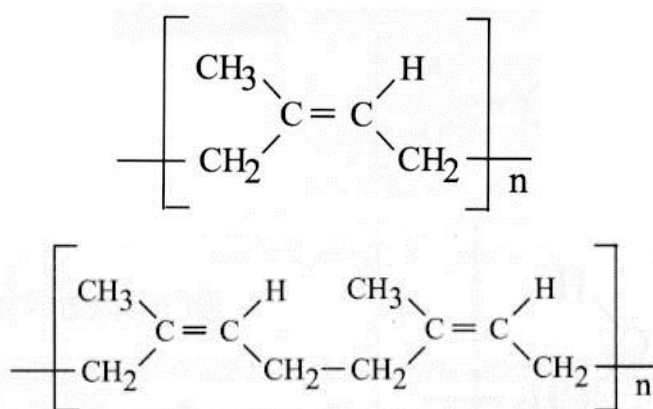
ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene, $-(C_5H_8)_n-$) ซึ่งได้จากหน่วยของ ไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail)

ยางเฮเวีย (Hevea Rubber) มีโครงสร้างเป็น cis 1,4 Polyisoprene ส่วนยางกัตตาเปอร์ชา (gutta-percha) และยางบาลาตา (balata) มีโครงสร้างเป็น trans 1,4 Polyisoprene ซึ่งต้นกัตตามีอยู่ในประเทศมาเลเซีย ส่วนบาลาตามีอยู่บริเวณชายฝั่งตะวันออกเฉียงเหนือของทวีปอเมริกาใต้ และในประเทศอินโดนีเซีย ซึ่งไม่ค่อยมีความสำคัญทางการค้ามากนัก มีการใช้งานน้อย แต่เดิมใช้ทำจนวน หุ้มสายเคเบิลใต้น้ำ ปัจจุบันใช้ทำที่หุ้มลูกกอล์ฟและกาวพิเศษบางชนิดเท่านั้น ทั้งนี้ เพราะน้ำยางเกิดการแข็งตัวได้เร็วมากในอากาศ

2.1.2 น้ำยางธรรมชาติ (Natural Rubber Latex) [13]

น้ำยางที่ได้จากต้นยางมีสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนม มีกลิ่นหอมเล็กน้อย ความหนาแน่นประมาณ 0.975 - 0.980 กรัมต่อลูกบาศก์มิลลิเมตร มีค่า pH 6.5 - 7 น้ำยางจะมีอนุภาคนาขนาดต่างๆ กัน แขนงลอยหรือกระจาย (Disperse) อยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว โดยอนุภาคเหล่านี้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 ไมครอน และมีประจุเป็นลบ ซึ่งผลักกันตลอดเวลา สูตรโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติแสดงในรูปที่ 2.1

น้ำยางมีลักษณะพิเศษที่เรียกว่า “คอลลอยด์” (Colloid) ชนิดที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Hydrosol) แต่มีลักษณะพิเศษ คือ น้ำยางมีลักษณะระหว่างสารที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และสารที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) แต่ลักษณะที่ไม่ชอบน้ำจะเด่นชัดกว่า นอกจากนี้ น้ำยางยังประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่ใช่ยาง ได้แก่ สารพวกโปรตีนและกรดอะมิโน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และอนุผลของโลหะ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 รูปโครงสร้างโมเลกุล ยางธรรมชาติ

2.1.3 การนำยางธรรมชาติไปใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ยาง

- ข้อดี
1. เนื้อยางจะให้สมบัติเชิงกลสูง เนื่องจากเมื่อยืดออก โมเลกุลจะเรียงตัวเป็นระเบียบ
 2. มีความต้านทานแรงดึงสูง (มากกว่า 20 MPa)
 3. สามารถยืดตัวก่อนขาดได้มาก (500 -1000%)
 4. ทนทานต่อการกัดกร่อนและสึกหรอได้ดี แต่น้อยกว่ายางสังเคราะห์
 5. การคืนตัวและการกระดอนดี
 6. สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดี
 7. สามารถยึดติดกับเส้นใยและโลหะได้ดี

- ข้อเสีย
1. ความต้านทานการบ่มและความร้อนไม่ดี
 2. ไม่ทนทานต่อพวกน้ำมันปิโตรเลียม เช่น น้ำมันเครื่อง น้ำมันเบนซิน เป็นต้น
 3. มีอุณหภูมิการใช้งานระหว่าง - 40 ถึง 70 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางที่ทำจากยางธรรมชาติ ได้แก่ ยางล้อรถยนต์ ยางเครื่องบิน ยางรองคอสะพาน ยางรองรับแรงสะเทือน หรือแผ่นดินไหว ยางชิ้นส่วนรถยนต์ และเฟอร์นิเจอร์ พื้นรองเท้า กาวยาง ยางเส้นรัดของ เป็นต้น

2.1.4 สมบัติของยางธรรมชาติ

คุณสมบัติของยาง

ความยืดหยุ่น (Elasticity)

สมบัติความยืดหยุ่นเป็นลักษณะเด่นอีกประการหนึ่งของยางธรรมชาติกล่าวคือยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) ได้อย่างรวดเร็ว

ความเหนียวติดกัน (Tack)

ยางธรรมชาติ(ในสภาพที่ยังไม่คงรูป) มีสมบัติดีในด้านความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์ เป็นต้น

ความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength)

เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้ง่ายเมื่อถูกยืดซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีค่าความต้านทานแรงดึง โดยที่ไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย (~ 20 MPa หรือสูงกว่านั้น) การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความต้านทานแรงดึงสูงขึ้น ซึ่งสมบัตินี้จะแตกต่างจากยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่มักมีค่าความต้านทานแรงดึงต่ำ จึงไม่สามารถนำไปใช้งานในทางวิศวกรรมได้นอกจากจะมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วยเท่านั้น

ความต้านทานแรงฉีก (Tear Strength)

เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้เมื่อถูกยืด ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความต้านทานแรงฉีกสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูง การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางสูงขึ้นด้วย

สมบัติเชิงพลวัต (Dynamic Properties)

ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้าตัว ที่สูงมากอีกด้วย

ความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion Resistance)

ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูง แต่ยังคงน้อยกว่ายาง SBR เล็กน้อย อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ พบว่า ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมาก

ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulation)

ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ (Specific Resistivity) สูงถึง 10^{15} หรือ $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี (Liquid and Chemical Resistance)

เนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาติเป็นสารไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่มีขั้ว ดังนั้น ยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน และโทลูอีน เป็นต้น ความสามารถในการละลายนี้จะลดลงถ้าเกิดการคงรูปเนื่องจากการเชื่อมโยงทางเคมีของโมเลกุลนั้นเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ กระบวนการละลายของยางจึงเกิดขึ้นยาก ยางคงรูปจึงเพียงแต่เกิดการบวมตัวในตัวทำละลายเหล่านี้เท่านั้น อย่างไรก็ตาม การบวมตัวของยางดังกล่าวจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ด้วยเหตุนี้ ยางธรรมชาติจึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่างๆ ยางจะทนทานต่อของเหลวที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน หรือ อัลกอฮอล์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังทนต่อการด่างและด่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อการดกรดในกรดและกรดกำมะถันเข้มข้น

สมบัติการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด (Aging Properties)

เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน (ปฏิกิริยาออกซิเดชัน) โดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกยืดและได้รับโอโซนนานๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมาก ที่บริเวณพื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศทางการยืดตัวของยาง ด้วยเหตุนี้ ในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด ได้แก่ สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Anti – Degradants) และ ไข (wax) ลงไป เพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (Low Temperature Flexibility)

ยางธรรมชาติยังคงรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ในอุณหภูมิต่ำมาก ๆ ซึ่งยางที่มีคุณสมบัติที่ดีกว่ายางธรรมชาติมีเพียง 2 ชนิด คือ ยางบิวตาไดอิน (BR) และยางซิลิโคน (Silicone)

ค่าการคืนตัว (Compression Set)

ยางธรรมชาติมีค่าการคืนตัวค่อนข้างต่ำทั้งในอุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามค่าการคืนตัวที่อุณหภูมิต่ำของยางธรรมชาติจะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากยางอาจเกิดการตกผลึกทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไป ในขณะที่ค่าการคืนตัวที่อุณหภูมิสูงของยางธรรมชาติจะมีค่าต่ำลงเนื่องจากยางธรรมชาติไม่ทนความร้อน ยางจึงเกิดการเสื่อมสภาพ ซึ่งจะส่งผลทำให้สมบัติค่าการคืนตัวด้อยลง

การกระดุ้งกระดอน (Rebound Resilience)

ยางธรรมชาติมีสมบัติการกระดุ้งกระดอนสูง (สูงกว่ายางชนิดอื่นๆ ทั้งหมด ยกเว้น BR) และในระหว่างการเปลี่ยนแปลงของรูปร่าง ยางจะสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนน้อย อีกทั้งยางธรรมชาติมีความร้อนสะสมต่ำเมื่อถูกใช้งานในเชิงพลวัต ยางชนิดนี้จึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่มีขนาดใหญ่ เช่น ยางรถบรรทุกหรือยางล้อเครื่องบิน เพราะหากใช้ยางที่มีความร้อนสะสมสูง ก็อาจทำให้ยางเกิดการระเบิดได้ง่าย

อุณหภูมิของการใช้งาน (Service Temperature)

ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -55°C จนถึง 70°C อย่างไรก็ตาม หากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนานๆ ยางอาจเกิดการตกผลึกซึ่งจะทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่างๆ ก็จะด้อยลงเนื่องจากความร้อนจะทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ ในบางกรณีที่มีการออกสูตรผสมเคมียางได้อย่างเหมาะสม (มีการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลง) ยางธรรมชาติอาจสามารถนำไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงถึง 90°C หรืออาจสูงถึง 100°C (ในกรณีที่ยางได้รับอุณหภูมิสูงเป็นช่วงๆ เท่านั้น)

2.2 สารเคมีที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

สารเติมแต่งสำหรับยางพาราเป็นสารเคมีที่ผสมลงไปในยาง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติตามต้องการ ยางที่ผสมสารเคมีแล้วนี้ ยังไม่สามารถนำไปใช้งานได้เลย จนกว่าสารเคมีจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับยาง ซึ่งอาจเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้นได้ด้วยความร้อน ยางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากับสารเคมีเรียกว่า ยางไม่คงรูป (Green Compound หรือ Uncured Compound) ส่วนยางที่สารเคมีเข้าทำปฏิกิริยากับยางแล้วเรียกว่า ยางคงรูป (Vulcanized Rubber หรือ Cured Rubber)

2.2.1 สารทำให้ยางคงรูป หรือสารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing Agent)

สารทำให้ยางคงรูปหรือสารวัลคาไนซ์ เป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยาง (Crosslink) เพื่อปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางให้ดีขึ้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น เรียกว่าการคงรูปหรือการวัลคาไนซ์ (Vulcanization หรือ Cure)

การทำให้ยางคงรูปเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของยางที่อยู่ในสภาพที่ไม่คงตัวให้เป็นยางที่รักษารูปทรงได้ในลักษณะยืดหยุ่น หรือแข็งกระด้าง โดยใช้สารที่ทำให้ยางคงรูป (Vulcanizing agent) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล บริเวณตำแหน่งพันธะคู่หรือตำแหน่งอื่นที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

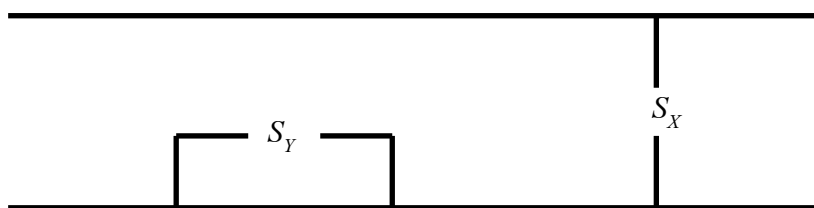
สารที่ทำให้ยางคงรูปมี 3 ประเภท คือ กำมะถันและธาตุที่คล้ายกำมะถัน สารที่ให้กำมะถัน และสารอื่นๆที่ไม่ใช่กำมะถัน แต่สารที่ทำให้ยางคงรูปที่สำคัญสำหรับยางธรรมชาติ คือ กำมะถัน ส่วนยางสังเคราะห์อื่นๆ จะใช้สารที่ทำให้ยางคงรูปแตกต่างกันไป ขึ้นกับชนิดของยาง การทำให้ยางคงรูปจะทำให้ยางมีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป คือ

1. ยางเปลี่ยนโครงสร้างจากเส้นตรงเป็นร่างแหหรือเป็นแบบ 3 มิติ โดยการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ทำให้ยางเปลี่ยนจากวัสดุพลาสติกไปเป็นวัสดุอีลาสติกสูงขึ้น
2. สมบัติทางกายภาพ เช่น ความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความต้านทานต่อการฉีกขาดจะเพิ่มขึ้น
3. เปลี่ยนสภาพของยางจากการละลายในสารละลาย เป็นยางที่ไม่ละลายในสารละลาย และไม่พองตัว
4. มีความทนทานต่อความร้อน แสง เพิ่มขึ้น ทำให้สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากขึ้น

กำมะถันเป็นสารที่ทำให้ยางคงรูปที่นิยมใช้มากที่สุด ประมาณ 90 % และนิยมใช้กับยางที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ได้แก่ ยางธรรมชาติ, ยาง SBR และยาง NBR เป็นต้น

เมื่อใส่กำมะถันเข้าไปในยางแล้วให้ความร้อน จะเกิดการคงรูปขึ้น โดยกำมะถันเป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลของยาง ทำให้ยางมีสมบัติดีขึ้น คือ เมื่อร้อนไม่เยิ้มเหนียว เมื่อเย็นไม่แข็ง ไม่มีกลิ่น ไม่ละลายในตัวทำละลาย เป็นต้น โดยกำมะถันจะเชื่อมต่อกับ โมเลกุลของยางดังรูปที่ 2.2

โดยทั่วไปถ้าการคงรูปเกิดในระบบที่มีสารตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพดี จำนวนอนุภาคกำมะถันควรมีค่าประมาณ 1 หรือ 2 และไม่มีโครงสร้างที่เป็นวง (Cyclic) หรือมีน้อยมาก แต่ถ้าเป็นระบบที่ไม่มีประสิทธิภาพจำนวนอนุภาคกำมะถันอาจมีค่า สูงถึง 8 และมีโครงสร้างที่เป็นวงเกิดขึ้นมาก ปริมาณกำมะถันที่รวมอยู่ในโครงสร้างร่างแหนี้ เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการคงรูป (Coefficient of Vulcanization) ซึ่งเป็นส่วนของกำมะถันที่เข้าร่วมตัวกับยาง 100 ส่วน



รูปที่ 2.2 การเชื่อมโยงโมเลกุลของยางด้วยกำมะถัน

S_X เป็นการเชื่อมโยงระหว่างสองโมเลกุล

S_Y เป็นการเชื่อมโยงภายในโมเลกุลเดียวกัน [13]

ปริมาณของกำมะถันที่ใช้ทั่วไปอยู่ในช่วง 1-3 phr โดยปริมาณกำมะถัน 2.5 phr จะทำให้ยางมีค่าความต้านทานแรงดึงสูงที่สุด นอกจากถ้าต้องการยางที่มี มอดูลัสต่ำ เช่น ลูกโป่งจะใช้กำมะถันน้อยลง หรือถ้าต้องการยางที่มีมอดูลัสสูง จะใช้กำมะถันมากขึ้น

ถ้าต้องการให้ยางคงสภาพความยืดหยุ่นได้ดี ปริมาณกำมะถันในยางไม่ควรเกิน 5 phr (ตารางที่ 2.2)

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของยางเมื่อปริมาณการเชื่อมโยงมากขึ้น [13]

สมบัติ	การเปลี่ยนแปลง เมื่อเพิ่มปริมาณการเชื่อมโยง
สมบัติที่ขึ้นกับปริมาณการเชื่อมโยงเท่านั้น ความเหนียว(มอดูลัส) ความแข็งแรง	เพิ่มขึ้น เพิ่มขึ้น
สมบัติที่บางส่วนขึ้นกับปริมาณการเชื่อมโยง การยืดออกจนขาด การกระดอน การบวมเนื่องจากสารละลาย ความต้านทานต่อการสึกหรอ ความต้านทานแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาด	ลดลง เพิ่มขึ้น ลดลง เพิ่มขึ้น เพิ่มขึ้น,แล้วลดลง

ตารางที่ 2.2 ลักษณะของยางเมื่อใส่กำมะถันในปริมาณที่ไม่เท่ากัน [13]

ปริมาณกำมะถัน(phr)	ลักษณะของยาง
0-5	ยางมีสภาพยืดหยุ่น
5-15	ยางมีลักษณะยึดได้เล็กน้อย คล้ายหนัง
>15	ทำให้ยางมีความแข็งมากเรียกว่า Ebonite

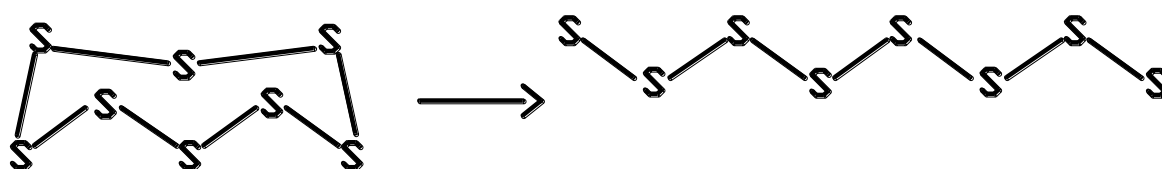
กำมะถันโดยทั่วไปมี 3 อันตรูป คือ

ก. α -sulfur หรือ rhombic sulfur

ข. β -sulfur หรือ monoclinic sulfur : ที่ 96 องศาเซลเซียส α -Sulfur จะเปลี่ยนรูปไปเป็น β -sulfur

ค. γ -sulfur หรือ Plastic sulfur : เป็นกำมะถันอสัณฐานซึ่งไม่ละลายในยาง ทำได้โดยการนำกำมะถันมาทำให้ร้อนจนเหลว แล้วเทลงในน้ำเย็นทันที

แต่กำมะถันที่ใช้ในการคงรูปยาง จะใช้กำมะถันชนิด Rhombic ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.3 คือมีโครงสร้างเป็นวง ประกอบด้วยกำมะถัน 8 อะตอม S_8 มีลักษณะเป็นวงสี่เหลี่ยม และหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 112 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่ 444 องศาเซลเซียส ถ้าให้ความร้อนแก่กำมะถัน โครงสร้างที่เป็นวงจะแตกออกเป็นสาย นั่นคือ กำมะถันกำลังหลอมเหลว



รูปที่ 2.3 โครงสร้างกำมะถัน Rhombic [13]

กำมะถันที่ใช้ในยางต้องเป็นกำมะถันที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ซึ่งขนาดอนุภาคยิ่งเล็กจะยิ่งทำให้กำมะถันกระจายในยางได้อย่างทั่วถึง สำหรับการละลายของกำมะถันในยางจะขึ้นกับชนิดของยาง ซึ่งกำมะถันจะละลายในยางได้ประมาณ 0.8 ส่วนต่อยาง 100 ส่วน และ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นกำมะถันจะละลายได้มากขึ้น แต่มีข้อเสียคือ เมื่อตั้งทิ้งไว้กำมะถันที่เป็นส่วนเกิน จะตกผลึกออกมาที่ผิวยาง เรียกว่า เกิดการบลูม (Blooming) การที่กำมะถันเกิดการแยกตัวมาอยู่ที่ผิวยางที่ยังไม่คงรูป ทางแก้ไขคือ

1) ผสมกำมะถันเข้าไปในยางที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเท่าที่จะทำได้

2) อาจใช้กำมะถันชนิดที่ไม่ละลายแทนกำมะถันธรรมดา ซึ่งเป็นแบบชนิดละลาย แต่กำมะถันไม่ละลายจะไม่คงตัว คือ เมื่อตั้งทิ้งไว้นานๆ จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นกำมะถันชนิดละลายอย่างช้าๆ ที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิสูงจะเปลี่ยนเป็นกำมะถันที่ละลายได้ภายในเวลา 10-20 นาที ซึ่งการเก็บรักษากำมะถันชนิดไม่ละลายต้องเก็บไว้ในที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อป้องกันไม่ให้กำมะถันไม่ละลายเปลี่ยนรูป

3) อาจใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายปนกับชนิดละลาย เช่น การใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายประมาณ 70 % ของปริมาณทั้งหมด จะลดการตกผลึกของกำมะถันที่ผิวยางได้

การใส่กำมะถันลงในยางจะใส่หลังสุดในจำนวนสารเคมีทั้งหมด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการคงรูปก่อนกำหนด (Scorch) ส่วนยางบางชนิดเช่น ยางไนไตรล์ (ยาง NBR) กำมะถันจะกระจายในยางได้ไม่ดี จำเป็นต้องใส่กำมะถันเข้าไปตั้งแต่เริ่มต้น เพื่อช่วยเพิ่มเวลาในการกระจายตัว หรืออาจใช้กำมะถันพิเศษ คือ MC-sulfur แทนกำมะถันธรรมดา

ข้อดีของกำมะถัน

1. กำมะถันมีราคาค่อนข้างถูก ทำให้ต้นทุนต่ำ
2. กระจายตัวในยางได้ง่าย
3. ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ
4. มีผลโดยตรงต่อสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป จึงเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดการคงรูป

ข้อเสียของกำมะถัน

1. มีแนวโน้มทำให้เกิดการแยกตัวของกำมะถันมาอยู่ที่ผิวยาง
2. มีการติดสีของซัลไฟต์
3. เมื่อนำยางที่ผสมกำมะถันไปอบ จะมีความต้านทานต่อความร้อนไม่ดี
4. มีข้อจำกัดในการใช้ คือ ใช้ได้เฉพาะกับยางที่ไม่อิมตัว

นอกจากกำมะถันแล้วยังมีธาตุอื่นๆที่คล้ายกำมะถัน ทำหน้าที่เป็นสารทำให้ยางคงรูป ได้แก่ ซีลีเนียม (Selenium) และเทลลูเรียม (Tellurium) มักใช้แทนกำมะถันเมื่อต้องการสมบัติในด้านความต้านทานความร้อน แต่ปฏิกิริยาที่สารทั้งสองทำกับยางไม่ดีเท่ากับกำมะถัน และยังเป็นพิษอีกด้วย โดยทั่วไปนิยมใช้สารสองตัวนี้เป็นสารทำให้ยางคงรูปเสริมร่วมกับกำมะถัน ซึ่งทำให้ปริมาณกำมะถันที่ใช้ลดลง ผลัดกันที่ได้อาจมีความต้านทานต่อความร้อนและไอน้ำ อีกทั้งยังมีมอดูลัสสูงขึ้นด้วย

2.2.2 สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป (Accelerator)

ก่อนที่จะมีการค้นพบสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปของยางนั้น ชาลส์ กู๊ดเยียร์ ได้ค้นพบวิธีการคงรูปยางธรรมชาติ โดยใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียว ซึ่งต้องใช้กำมะถันในปริมาณมาก และการคงรูปต้องใช้เวลาานานที่อุณหภูมิสูง ผลัดกันที่ได้อาจมีความต้านทานต่อความร้อนและไอน้ำ อีกทั้งยังมีการซึมของกำมะถัน

ออกมาที่ผิวต่อมาได้มีการค้นพบสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป และนำมาใช้ร่วมกับกำมะถันในการคงรูปยาง ซึ่งสารเร่งนี้จะช่วยลดเวลา ลดอุณหภูมิ และลดปริมาณกำมะถันที่ใช้ในการคงรูปลง นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์อีกด้วย

สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปสามารถแบ่งได้เป็น 3 ระบบ คือ

- 1) ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปเพียงชนิดเดียว (Primary Accelerator) ให้พอเพียงที่จะคงรูปยางได้ตามเวลาที่ต้องการ
- 2) ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ประกอบด้วย
 - สารชนิดที่ใช้ในปริมาณมาก เรียกว่า ตัวเร่งปฐมภูมิ (Primary Accelerator)
 - สารชนิดที่ใช้ในปริมาณน้อย เรียกว่า ตัวเร่งทุติยภูมิ (Secondary Accelerator)
- 3) ระบบการใช้สารเร่งที่มีปฏิกิริยาช้า (Delayed Action Accelerator) จะไม่เกิดปฏิกิริยาก่อนการคงรูป ซึ่งเป็นการป้องกันปัญหาการเกิดการคงรูปก่อนกำหนด

สมบัติของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป

1. สามารถทำให้ยางคงรูปได้เร็ว
2. มีความว่องไวในการเร่งให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางสูง
3. ละลายได้ดีในยาง
4. มีความปลอดภัยในกระบวนการผลิต
5. สามารถเก็บรักษาได้นานโดยไม่เสื่อมสภาพ
6. ใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง
7. เข้ากันได้ดีกับสารเคมีอื่นๆที่ใส่เข้าไปในยาง
8. ไม่เป็นอันตรายต่อผู้ใช้
9. สมบัติต่างๆของยางไม่ลดลงเมื่อใช้เวลาในการคงรูปนาน
10. ไม่ทำให้เกิดผลเสียต่อสมบัติอื่น

ประเภทของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป

สามารถจัดตามความเร็วในการเร่งให้ยางเกิดการคงรูป แบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ

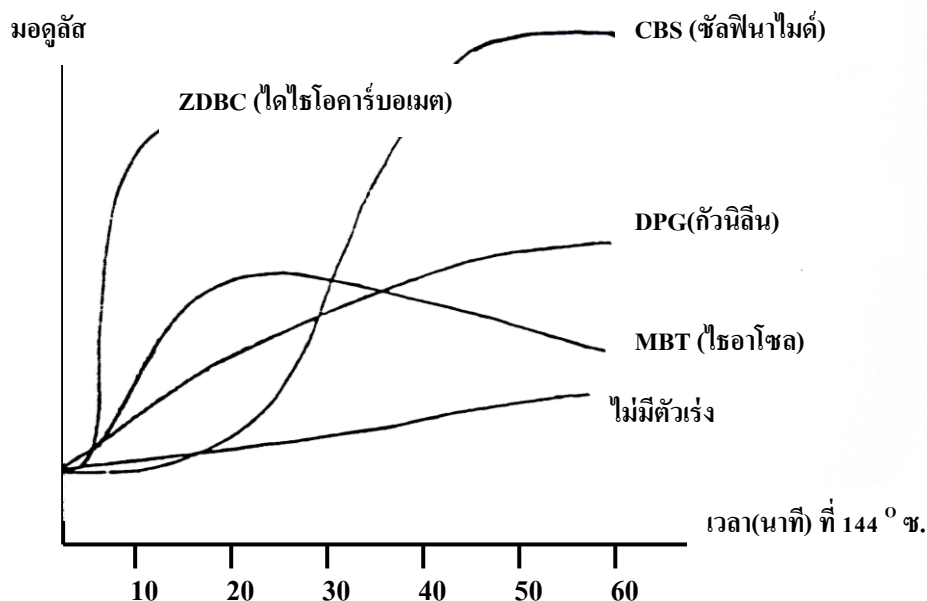
1. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาช้า (Slow Accelerators) ได้แก่ Aniline เมื่อทำการคงรูปยางธรรมชาติ ใช้เวลา 90-120 นาที
2. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาเร็วปานกลาง (Moderately Fast Accelerators) ได้แก่ Diphenyl Guanidine, Hexamethylene Tetramene ใช้เวลาในการคงรูป 60 นาที
3. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาเร็ว (Fast Accelerators) ได้แก่ Mercaptobentothiazole, Benzothiazyl Disulfide ใช้เวลาในการคงรูปประมาณ 30 นาที
4. สารเร่งที่มีความเร็วมาก (Ultra Accelerators) ได้แก่ Thiurams, Dithiocarbamates, Xanthates ใช้เวลาในการคงรูปน้อยกว่า 30 นาที

เมื่อมีการใช้ยางสังเคราะห์มากขึ้น สารเร่งที่มีการคงรูปที่จัดว่าเร็วหรือเร็วมากในยางธรรมชาติ อาจกลายเป็นสารเร่งที่ช้าสำหรับยางสังเคราะห์ จึงมีการจัดประเภทของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป โดยพิจารณาตามลักษณะโครงสร้างทางเคมีของสารเร่งนั้นๆ สามารถแบ่งได้เป็น 7 ประเภท คือ

1. กัวนิดีน (Guanidines)
2. อัลดีไฮด์-อะมีน (Aldehyde-Amine)
3. ซัลฟิनाไมด์ (Sulphenamide)
4. ไทอาโซล (Thiazole)
5. ไทยูเรม (Thiurams)
6. ไดไทโอคาร์บอเมต (Dithiocarbamates)
7. แซนเทต (Xanthates)

สามารถเรียงลำดับตามความว่องไวจากเร็วไปช้าได้ดังนี้

$$1 > 2 > 3 > 4 > 5 > 6 > 7$$



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของสารเร่งต่างๆที่ใช้ในการคงรูปยาง [13]

จากรูปที่ 2.4 จะเห็นได้ว่า

กลุ่มไดไทโอคาร์บอเมต เป็นสารเร่งที่เกิดการคงรูปก่อนกำหนด และเกิดการคงรูปได้เร็วที่สุด

กลุ่มกัวนิดีน เกิดการคงรูปก่อนกำหนดเร็วมาก แต่เกิดการคงรูปช้า

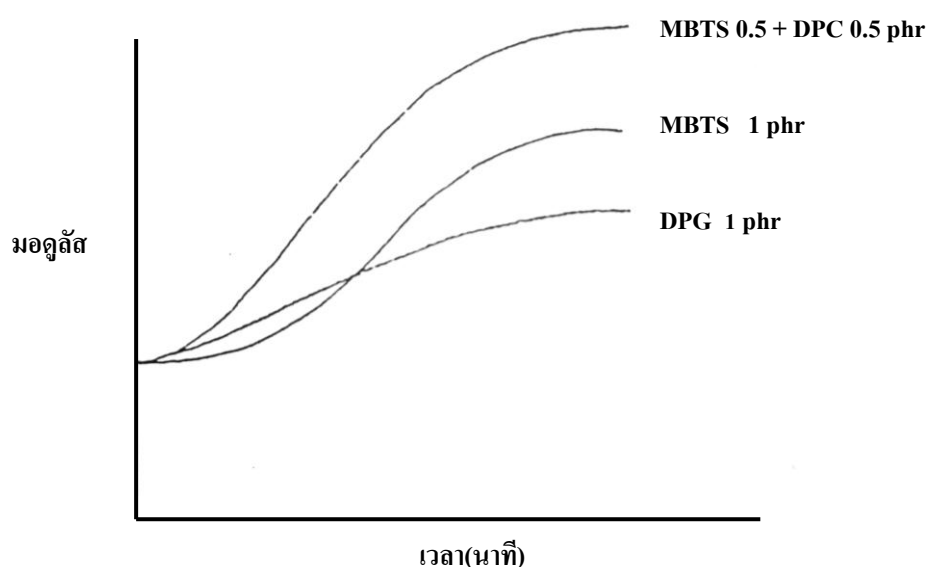
กลุ่มไทอาโซล เกิดการคงรูปก่อนกำหนดช้ากว่ากลุ่มกัวนิดีน แต่เกิดการคงรูปได้เร็วกว่า

กลุ่มซัลฟิनाไมด์ เกิดการคงรูปก่อนกำหนดช้าที่สุด และเมื่อถึงเวลาคงรูป มอดูลัสจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมยางรถยนต์

การกระตุ้นการทำงานของสารเร่งด้วยสารเร่งมี 2 ประเภท คือ

1. การกระตุ้นสารเร่งที่คงรูปช้า โดยการใส่สารเร่งที่คงรูปได้เร็วกว่า เช่น การกระตุ้นสารพวกไทอาโซล และซัลฟิनाไมด์ ด้วยไซยูแรม และไดโซโอคาร์บาเมต การกระตุ้นเช่นนี้การคงรูปจะเร็วที่สุดอย่างมากก็เท่ากับไซยูแรม หรือไดโซโอคาร์บาเมตเท่านั้น

2. การกระตุ้นโดยใช้สารเร่งที่คงรูปช้ากว่า เช่น ไซยูแรมหรือไดโซโอคาร์บาเมต กระตุ้นโดยใช้กัวนิติน ซึ่งสารเร่งรวมนี้จะเร็วสารเร่งเดิมทั้งสอง การกระตุ้นแบบนี้ เรียกว่า Synergism ซึ่งเป็นการเสริมซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น กลุ่มไทอาโซลกับกัวนิติน MBTS กับ DPG และ TMTD กับ MBT (ซึ่งจะทำให้มอดูลัสสูงกว่าการใช้สารเร่งเดี่ยวๆ) จากรูปที่ 2.5 จะเห็นว่า การใช้ DPG ผสมกับ MBTS จะทำให้มอดูลัสของยาง และอัตราการคงรูปดีกว่า MBTS หรือ DPG เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 2.5 การกระตุ้นการทำงานของสารเร่งด้วยสารเร่งที่คงรูปช้ากว่า [13]

2.2.3 สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูป (Activator)

เป็นสารที่เสริมตัวเร่ง โดยจะช่วยเร่งอัตราการคงรูปของยางให้เร็วขึ้น โดยทำให้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา เพื่อจะได้เกิดประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งสารกระตุ้นนี้จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปเกิดเป็นสารเชิงซ้อนที่มีประสิทธิภาพในการเร่งให้กำมะถันเกิดความว่องไวต่อปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุล สารกระตุ้นมีสมบัติที่สำคัญ คือ เมื่อใส่เข้าไปในยางในปริมาณที่เล็กน้อย จะทำให้ยางมีมอดูลัสสูงขึ้น ช่วยไม่ให้สารประกอบยางติดกับลูกกลิ้งที่ใช้ใน

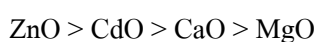
การบดผสมยาง ช่วยกระจายตัวของสารเคมีในเนื้อยาง และในบางครั้งอาจไม่มีปฏิกิริยาการคงรูปเกิดขึ้นถ้าไม่มีสารกระตุ้น

ชนิดของสารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูป

2.2.3.1 พวกอนินทรีย์ ส่วนใหญ่เป็นพวกโลหะออกไซด์ ได้แก่

- ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide, ZnO)
- แคดเมียมออกไซด์ (Cadmium Oxide, CdO)
- แคลเซียมออกไซด์ (Calcium Oxide, CaO)
- แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium Oxide, MgO)

ลำดับความว่องไวในการช่วยให้เกิดปฏิกิริยา



ซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป แต่เป็นสารที่มีราคาค่อนข้างแพง โดยมากมักใช้ซิงค์ออกไซด์ประมาณ 3 - 5 phr ถ้าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็ก สามารถลดปริมาณการใช้เหลือเพียง 1 phr ได้ ซึ่งจะทำให้ยางที่มีมอดูลัสสูง และยางมีลักษณะโปร่งใส

ซิงค์ออกไซด์สามารถจัดเกรดได้ตามความบริสุทธิ์ เนื่องจากปกติซิงค์ออกไซด์จะมีตะกั่วเจือปนอยู่ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ยางมีสีคล้ำ จึงแบ่งซิงค์ออกไซด์ได้เป็น 2 ชนิด คือ White Seal และ Red Seal โดย White Seal มีตะกั่วอยู่ในปริมาณน้อย มักใช้ยางสีขาว หรือสีสดใส ส่วน Red Seal จะมีตะกั่วอยู่ในปริมาณมากและนิยมใช้ในยางสีดำ

นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์บางชนิดที่มีอนุภาคเล็ก และอยู่ปนกับออกไซด์ของโลหะอื่น เรียกว่า Active Zinc Oxide สามารถใช้ในยางได้ โดยใส่ในปริมาณน้อย จะทำให้ยางใส มีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น ได้แก่ มอดูลัส ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอ เป็นต้น

2.2.3.2 พวกอินทรีย์ ที่สำคัญ คือกรดไขมัน ได้แก่ กรดสเตียริก (Stearic Acid) กรดลอริก (Lauric Acid) กรดปาล์มมิก (Palmitic Acid) เป็นต้น กรดไขมันเป็นสารที่จำเป็นในการใช้เป็นสารเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัว โดยเฉพาะพวกไทอาโซล

โดยทั่วไปกรดไขมันที่มีความเป็นกรดสูง มีโมเลกุลยาวจะเป็นกรดไขมันที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับพวกที่มีจุดหลอมเหลวตัวต่ำ จะทำให้ยางอ่อนตัว และพวกที่มีความอิ่มตัวต่ำ จะทำให้สมบัติของยางหลังการบ่มแรงดีขึ้น เช่น สมบัติการต้านทานต่อรอยแตกเนื่องจากการหักงอ เป็นต้น

กรดไขมันที่นิยมใช้เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปมากที่สุด คือ กรดสเตียริก ปริมาณที่ใช้ในยางขึ้นกับชนิดของยาง โดยทั่วไปการผสมสารเคมีกับยางธรรมชาติจะใส่กรดสเตียริก 1 - 3 phr

2.2.4 สารตัวเติม

สารตัวเติม หมายถึง สารอื่นๆที่ไม่ใช่ยางที่ใส่ลงไปในยาง เพื่อลดต้นทุนในการผลิต หรือปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้น เช่น คาร์บอนแบล็ก แคลเซียมคาร์บอเนต และซิลิกา เป็นต้น

สารตัวเติมที่ใส่ลงไปในช่วง เพื่อวัตถุประสงค์ต่างๆดังนี้

- เพื่อลดต้นทุน
- เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติของยาง
- เพื่อช่วยในขบวนการผลิต
- ลดการพองตัวของยางในน้ำมัน
- เพื่ออายุการใช้งานของยาง

การแบ่งชนิดของสารตัวเติม

สามารถแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามการผลิตและลักษณะคือ

การแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามการผลิต แบ่งได้เป็น 5 ชนิด

1. สารตัวเติมที่มีตามธรรมชาติ หรือจากผลพลอยได้จากธรรมชาติ แล้วนำมาบดให้ละเอียด

- แคลเซียมคาร์บอเนตจากหินปูน เปลือกหอย และชอล์ก
- แคลเซียมและแมกนีเซียมซิลิเกตจากแป้งทัลคัม
- ซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica)

2. สารตัวเติมตามธรรมชาติที่ร่อนแยกความละเอียด เช่น คาโอลิน

3. สารตัวเติมที่ได้จากวิธีการตกตะกอน เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ไฮดรอลิกซิลิกา โซเดียม
อลูมิเนียมซิลิเกต อลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และไฮดรอลูมิเนียมออกไซด์

4. สารตัวเติมในรูปของเขม่า หรือผงฝุ่น เช่นคาร์บอนแบล็ก ซิงค์ออกไซด์ และแมกนีเซียม
ออกไซด์

5. สารตัวเติมประเภทที่มีการทำปฏิกิริยาที่ผิว (Surface Modified Products) เป็นผลิตภัณฑ์ที่นำสารตัวเติมมาทำการปรับปรุงสภาพผิว เพื่อให้สารตัวเติมนั้นเกาะติดแน่นกับยาง ซึ่งทำให้ยางมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัม และซิลิกาที่ทำปฏิกิริยาที่ผิวหรือฉาบผิว

การแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามลักษณะ แบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเม็ด (Particulated Filler) ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนตคาร์บอน-
แบล็ก

2. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (Fibrous Filler) ได้แก่ เอสเบสทอส พงเยื่อไม้

3. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเรซิน (Resinous Filler) ได้แก่ ฟีนอลิกเรซิน เป็นต้น

สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเม็ด

ก. สารตัวเติมพวกเสริมความแข็งแรง (Reinforcing Filler) เป็นสารตัวเติมที่ช่วยให้ยางมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น คือ มีความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง เป็นต้น แต่ถ้าเพิ่มปริมาณของสารตัวเติมมากขึ้นจะทำให้ยางมีความ

ต้านทานต่อการกระดอนลดลง สารตัวเติมประเภทนี้ส่วนใหญ่จะมีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 180 - 600 Å เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเขม่า เช่น คาร์บอนแบล็ก และ ซิลิกา เป็นต้น

ข. สารตัวเติมพวกกึ่งความแข็งแรง (Semi-Reinforcing Filler) เป็นสารตัวเติมที่ช่วยเสริมความแข็งแรงของยางได้บ้าง สารตัวเติมเหล่านี้มีขนาดอนุภาคปานกลาง เช่น อลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และกาโอลิน เป็นต้น

ค. สารตัวเติมพวกช่วยลดต้นทุนการผลิต (Diluent Filler) สารตัวเติมประเภทนี้ไม่เสริมประสิทธิภาพความแข็งแรงให้กับยาง มีราคาถูก มีอนุภาคขนาดใหญ่ตั้งแต่ 10,000 Å ขึ้นไป เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัม แบเรียมซัลเฟต เป็นต้น สารตัวเติมประเภทนี้จะทำให้สมบัติทางกายภาพบางอย่างลดลง เช่น ความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการสึกหรอ แต่ปรับปรุงสมบัติบางอย่างให้ดีขึ้น เช่น ทำให้ความแข็งแรงของมอดูลัสดีขึ้น ทำให้กระบวนการแปรรูปง่าย ลดการบวมของยาง และช่วยลดต้นทุนการผลิตเพราะมีราคาถูก

2.2.5 สารช่วยในการแปรรูป (Plasticizer)

เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น และเพิ่มความสามารถในการใช้งาน ซึ่งสารช่วยในการแปรรูปจะทำให้ความแข็งแรงของยางลดลง และช่วยให้แปรรูปได้ง่ายขึ้น

ในบางครั้งสารช่วยในการแปรรูปจะมีชื่อเรียกต่างๆ กัน ขึ้นกับหน้าที่และปริมาณการใช้ คือ

1. Processing acid คือ สารพลาสติกไซเซอร์ ที่ใช้ในปริมาณไม่เกิน 5 phr เพื่อช่วยในการแปรรูปยาง และช่วยให้การผสมสารเคมีเข้าไปในยางได้ง่ายขึ้น
2. Softener คือ สารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ในปริมาณ 5 – 15 phr ใส่เพื่อทำให้ยางนิ่มลงทั้งในขณะที่ยังไม่คงรูปและคงรูปแล้ว
3. Extender คือ สารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ในปริมาณมากกว่า 15 phr ใส่เพื่อลดต้นทุนหน้าที่ของพลาสติกไซเซอร์

1. ช่วยในการแปรรูปยางคือ ช่วยใหยางทั้งที่คงรูปแล้วและยางที่ยังไม่คงรูปนิ่มลง ทำให้แปรรูปยางได้ง่ายขึ้น
 2. เพื่อปรับปรุงสมบัติของยาง คือ มีความแข็งแรงลดลง มอดูลัสลดลง แรงยึดออกจกขนาดของยางสูงขึ้น มีความยืดหยุ่นสูงขึ้น
 3. ลดต้นทุน คือ การเติมพลาสติกไซเซอร์เข้าไปจะช่วยให้สามารถใส่สารตัวเติมได้มากขึ้น
 4. เพื่อการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ คือ ทำใหยางยังคงมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ
 5. เพื่อลดพลังงานในการแปรรูปยาง เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์ทำใหยางนิ่มลง
- พลาสติกไซเซอร์ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

ก. สารช่วยทำใหยางนิ่มโดยทางเคมี (Chemical Plasticizer) เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่เมื่อใส่เข้าไปในปริมาณเล็กน้อย จะทำใหยางนิ่มและลดเวลาของการบดยางลง มักใช้กับยางธรรมชาติและยาง

สังเคราะห์ที่มีความหนืดสูง ซึ่งมีโมเลกุลใหญ่และแปรรูปได้ยาก โดยใช้ประมาณ 2 phr ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาเคมีกับยาง

ข. สารช่วยทำให้ยางนิ่มโดยทางกายภาพ (Physical Plasticizer) เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ใส่เข้าไปแล้ว ทำหน้าที่เป็นตัวหล่อลื่นระหว่างโมเลกุลของยาง ทำให้โมเลกุลยางเคลื่อนไหวได้ง่าย ยางจะนิ่มลง แปรรูปได้ง่ายขึ้น เป็นสารที่ไม่ทำปฏิกิริยากับยางและสามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกับยางและสารอื่นๆ ได้ ตัวอย่างเช่น น้ำมันปิโตรเลียม เป็นต้น

2.2.6 การต้านทานยางเสื่อมสภาพ (Protective Agent)

เนื่องจาก โมเลกุลของยางธรรมชาติจะมีพันธะคู่อยู่ด้วย จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางธรรมชาติเกิดการเสื่อมสภาพได้ โดยสาเหตุของการเสื่อมสภาพนี้เนื่องจากปฏิกิริยาของออกซิเจนและโอโซน ซึ่งการเสื่อมสภาพของยางจะเกิดช้ามากถ้าไม่มีสารเร่ง แต่ในธรรมชาติ เช่น แสง ความร้อน ความไม่บริสุทธิ์ของโลหะ ล้วนเป็นตัวเร่งตามธรรมชาติที่ทำให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

นอกจากนี้การอบยาง (Aging) จะทำให้ผิวหน้าของผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนแปลง หรืออาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในทุกส่วนของผลิตภัณฑ์ เช่น เกิดรอยแตกที่ผิว ผิวแข็ง และสูญเสียความแข็งแรงซึ่งการเสื่อมสภาพของยางสามารถแบ่งออกได้เป็น 6 แบบ คือ

1. การเสื่อมสภาพเนื่องจากตั้งทิ้งไว้นาน (Self Aging)
2. การเสื่อมสภาพเนื่องจากการกระตุ้นของโลหะที่เป็นตัวเร่ง (Metallic Poisoning)
3. การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (Heat Aging)
4. การเสื่อมสภาพเนื่องจากแสง (Light Aging)
5. การเสื่อมสภาพเนื่องจากการหักงอไปมา (Flex Cracking)
6. เกิดรอยแตกเนื่องจากบรรยากาศ (Atmospheric Cracking)

ดังนั้นเพื่อเป็นการป้องกันยางเสื่อมสภาพและเพิ่มความทนทานของยางให้ดีขึ้น ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางจึงจำเป็นต้องมีการป้องกันยางเสื่อมสภาพ โดยใช้สารแอนติออกซิแดนท์ (Antioxidant) หรือสารแอนตี้โอโซนเนนท์ (Antiozonent) ซึ่งจะช่วยยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ให้นานขึ้น

2.2.6.1 แอนติออกซิแดนท์ เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพของยางที่เนื่องมาจากการที่ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับยาง โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า “ปฏิกิริยาออกซิเดชัน” โดยสารแอนติออกซิแดนท์สามารถแบ่งได้เป็น 2 พวกใหญ่ๆ คือ

ก. สารแอนติออกซิแดนท์ชนิดตกสี (Staining Antioxidant) เป็นสารป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่เป็นสารประกอบอะมีน (Amine) หรืออนุพันธ์ของอะมีน ใช้กับยางที่มีสีดำ เป็นสารที่มีประสิทธิภาพสูงแต่เมื่อใช้จะทำให้ผลิตภัณฑ์ตกสี ได้แก่ Para-phenylene diamine (PPD) เป็นต้น

ข. สารแอนติออกซิแดนท์ชนิดไม่ตกสี (Non-Staining Antioxidant) เป็นสารแอนติออกซิแดนท์ที่เป็นสารประกอบฟีนอล (Phenol) หรืออนุพันธ์ของฟีนอล ใช้ง่ายที่มีสีทั่วไป ซึ่งจะไม่เกิดการตกสี หรือตกสีเล็กน้อย ได้แก่ Phenolic sulfide เป็นต้น

2.2.6.2 แอนติโอโซนแนนท์ โดยปกติโอโซนมีอยู่ในปริมาณน้อยประมาณ 1-10 ส่วนต่อร้อยล้านส่วน (pphm) ในบรรยากาศ แต่มีผลต่อยาง โดยทำให้ยางเกิดรอยแตก สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

ก. Para-Phenylene Diamine (PPD) ซึ่งเป็นทั้งแอนติออกซิแดนท์และแอนติโอโซนแนนท์ แต่มีข้อเสีย คือเกิดการตกสี เหมาะสำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีสีคล้ำ

ข. จีฟี่พาราฟิน (Paraffin Wax) เป็นสารจีฟี่ที่เติมลงไปในการจะเกิดการซึมออกมาที่ผิวยาง กลายเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้โอโซนกระทบกับผิวของยาง ทำให้ยางมีความทนทานต่อโอโซน จีฟี่พาราฟินที่ใช้ในการป้องกันไม่ให้โอโซนทำปฏิกิริยากับยาง ควรจะมีสมบัติดังนี้ ต้องซึมออกมาที่ผิวของยางได้เร็ว ต้องเกาะยึดแน่นกับผิวยาง และต้องมีปริมาณมากพอที่จะทำให้ผิวของยางมีจีฟี่อยู่ตลอดเวลา

2.2.7 ประโยชน์ในการผสมยางกับสารเคมี

1. เพื่อแก้ข้อเสียของยาง

ก. ยางมีสมบัติเป็นทั้งพลาสติกและอีลาสติก สมบัติเป็นพลาสติก คือ สมบัติของสารที่เมื่อใช้น้ำหนักกดลงไป จะแบนและไหลได้ ส่วนสมบัติเป็นอีลาสติก คือ สมบัติของสารที่เมื่อมีแรงกระทำต่อมัน เช่น ยืดออก เมื่อเอาแรงออกจะกลับคืนรูปเดิม ยางเมื่อกดก็จะแบนลง แต่เมื่อคลายแรงจะกลับคืนรูปแต่ไม่เท่าของเดิม หรือเมื่อดึงออกจะยืด แต่เมื่อปล่อยกลับจะคืนกลับแต่ไม่เท่าเดิม การที่ยางมีสมบัติเป็นพลาสติกนี้ทำให้ไม่สามารถนำงานไปใช้ได้โดยตรง

ข. ยางเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) คือ ที่อุณหภูมิต่ำ ยางจะแข็งกระด้าง แตกหักได้ง่าย แต่ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นยางจะอ่อนนุ่มไหลแปรรูปไป การมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก ทำให้นำยางไปใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่จำกัด

ค. ยางมีความแข็งแรงต่ำ ความต้านทานแรงดึงต่ำ และความต้านทานต่อการสึกหรอต่ำ

ง. ยางสามารถละลายได้ง่ายในตัวทำละลายหลายชนิด ยางมีสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 30,000 - 300,000 โมเลกุลเหล่านี้เมื่ออยู่รวมกันจะยึดกันด้วยแรงอ่อนๆ ได้แก่ แรงแวนเดอร์วาลส์ หรือพันธะไฮโดรเจน โมเลกุลจึงแยกจากกันได้ง่าย โดยใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วหรือมีประสิทธิภาพของการละลายใกล้เคียงกับยาง ดังนั้นยางจึงสามารถละลายได้ง่ายในตัวทำละลายต่างๆ

2. เพื่อเป็นตัวช่วยในกระบวนการแปรรูปยาง

ปกติในยางดิบที่ยังไม่ได้ผสมกับสารเคมีอื่น จะมีสมบัติเหนียว ซึ่งเกี่ยวกับความยืดหยุ่นของส่วนประกอบที่อยู่ในยางดิบ และทำให้ลำบากในการนำไปเข้ากระบวนการต่างๆ เช่น การรีดยาง

ให้เป็นแผ่นเรียบจากเครื่องรีดเรียบ หรือการทำท่อยางหรือเส้นยางจากเครื่องอัดผ่านหัวไต เป็นต้น กระบวนการเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงความผิดปกติ หรือความสม่ำเสมอของยาง เมื่อผ่านเครื่องรีดเรียบ และความผิดปกติในการพองตัวของยางเมื่อผ่านเครื่องอัดผ่านหัวไต แต่หลังจากที่ได้เติมสารเคมีบางชนิด เช่น สารตัวเติม สารทำให้ยางอ่อนตัว จะทำให้ผลผลิตที่ได้จากเครื่องรีดเรียบมีผิวเรียบ และสามารถลดปัญหาเกี่ยวกับความไม่สม่ำเสมอของแผ่นยางหรือการพองตัวของท่อยางได้

3. ทำให้ยางมีขอบเขตการใช้งานมากขึ้น

จากความเหมาะสมในการเลือกสารเคมีผสมในยาง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางอย่างมาก และผลิตภัณฑ์ที่ได้เหล่านี้จะเปลี่ยนจากอ่อน ไปจนถึงผลิตภัณฑ์ที่มีความสามารถในการทนความร้อน เช่น ขวดใส่น้ำร้อน และผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งมากที่สุด เช่น เปลือกหม้อเบตเตอร์ ต้องการสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางอย่างไร ก็สามารถเลือกชนิดและปริมาณของสารเคมีได้ตามวัตถุประสงค์

4. เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิต

การนำยางมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ ถ้าใช้แต่เนื้อยางล้วนๆ จะทำให้ต้นทุนการผลิตสูง ถ้าสามารถผสมสารอื่นที่มีราคาถูกลงไป จะทำให้ลดต้นทุนการผลิตลง

2.3 คาร์บอนแบล็ก

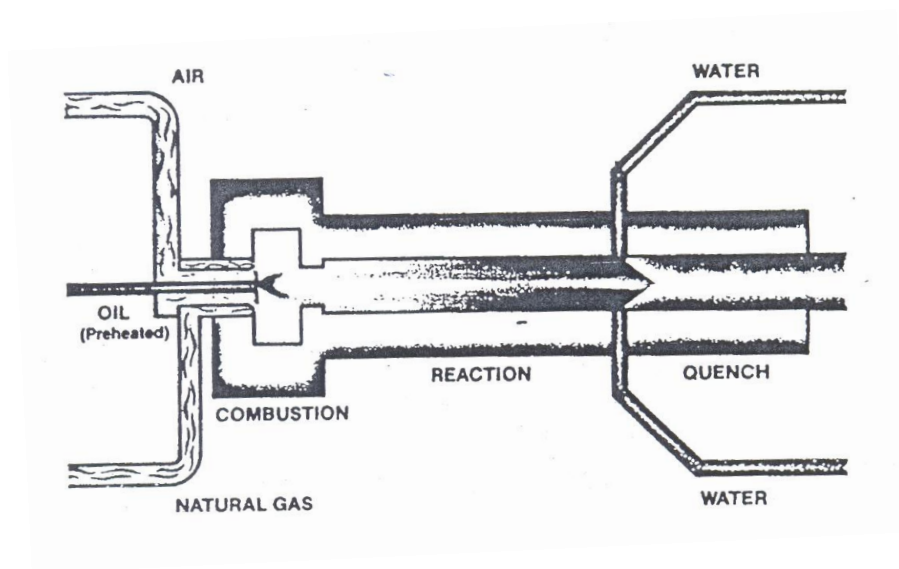
คาร์บอนแบล็ก ได้จากขบวนการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ หรือการแตกตัวเนื่องจากความร้อน (Thermal Cracking) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น น้ำมันเชื้อเพลิง ก๊าซธรรมชาติ ฯลฯ คาร์บอนแบล็กจัดเป็นสารตัวเติมที่สำคัญที่สุด และมีปริมาณการใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากคาร์บอนแบล็กมีราคาถูก สามารถใส่คาร์บอนแบล็กในยางได้ในปริมาณมาก (มากกว่า 50 phr) และที่สำคัญที่สุด คือ คาร์บอนแบล็กสามารถช่วยเสริมแรงให้กับยางอย่างมาก อาจทำให้ความแข็งแรง ของยางเพิ่มมากกว่า 10 เท่า นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูป (Processability) ของยางให้ง่ายขึ้นด้วย เช่น ลดความยืดหยุ่นของของไหล ลดการหดตัว และการบิดเบี้ยว ของผลิตภัณฑ์ยางหลังจากขึ้นรูป เป็นต้น การใช้คาร์บอนแบล็กมีข้อเสีย คือ ผลิตภัณฑ์ยางที่ใส่สารตัวเติมคาร์บอนแบล็กมีสีดำ เช่น ยางรถยนต์ สายพาน ฯลฯ

2.3.1 คาร์บอนแบล็กแบ่งตามชนิด คือ

1. คาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนส (Furnace Blacks)

คาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนส เป็นชนิดที่นิยมใช้แพร่หลายทั่วไป และมีปริมาณการใช้งานมากที่สุด คาร์บอนแบล็กชนิดนี้ผลิตได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของสารไฮโดรคาร์บอน ขบวนการผลิตคาร์บอนแบล็กสามารถแสดงได้ดังรูป เชื้อเพลิงคือก๊าซหรือน้ำมัน

เชื้อเพลิง เเผาไหม้ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนที่มากเกินไป (Excess Air) เกิดเป็นอากาศร้อน หมุนวนภายในเตาเผาบริเวณเผาไหม้ น้ำมันวัตถุดิบ นิยมใช้เป็นน้ำมันหนักที่เหลือจากขบวนการกลั่นน้ำมัน (Refinery Heavy Oil) ที่มีสารอะโรมาติก (Aromatic) ปริมาณมาก จะถูกฉีดเข้าไปเกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ กลายเป็นกากคาร์บอน ลักษณะเป็นก้อนคาร์บอนแบล็กปริมาณมาก ซึ่งจะถูกทำให้เย็นอย่างรวดเร็ว (Quench) ด้วยน้ำ คาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนสจะมีโครงสร้างเป็นก้อนกลมติดกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ที่เรียกว่า “แอ็กกรีเกต” (Aggregates) มีโครงสร้างสูง ขนาดเล็ก (ประมาณ 10 – 100 nm) มีปริมาณออกซิเจนต่ำ (มักจะน้อยกว่า 1%) เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวเกิดเป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันอะตอมออกซิเจนบางประเภท หรือออกซิไฮโดรคาร์บอน (Oxyhydrocarbons) ปริมาณเล็กน้อย พื้นผิวของคาร์บอนแบล็กเป็นกลางหรือเป็นด่างเล็กน้อย (pH ประมาณ 8)



รูปที่ 2.6 แผนภาพแสดงการผลิตคาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนส [14]

2. คาร์บอนแบล็กชนิดเทอร์มอล (Thermal Blacks)

คาร์บอนแบล็กชนิดนี้เกิดจากขบวนการแตกตัว (Cracking) ของน้ำมันหรือก๊าซธรรมชาติ ภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนที่บริเวณผิวร้อนภายในเตาเผาอุณหภูมิสูง ได้เป็นคาร์บอนแบล็กที่ไม่ถูกออกซิไดซ์ คาร์บอนแบล็กชนิดนี้จะมีขนาดใหญ่ (ประมาณ 100 – 500 nm) ลักษณะเป็นก้อนกลม โครงสร้างน้อย และมีพื้นที่ผิวน้อย

3. คาร์บอนแบล็กชนิดชันแนล

ขบวนการผลิตคาร์บอนแบล็กชนิดนี้ค่อนข้างเก่า ล้าสมัย จึงไม่เป็นที่นิยมใช้ เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ของก๊าซธรรมชาติ ที่เตาเผา (Burner) ทำให้เกิดเขม่าเกาะสะสมที่ผิวภายในท่อเหล็ก (Channel Iron) เย็นที่ต่อยาวไปมาเป็นอนุกรม ทำให้ได้คาร์บอนแบล็กชนิดชันแนล มีพื้นที่ผิวที่

ถูกออกซิไดซ์ มีความเป็นกรด (pH ต่ำ) ขนาดเล็กมาก (ประมาณ 1 – 3 nm) การใช้คาร์บอนแบล็กชนิดนี้จะมีผล “หน่วง” ปฏิริยาการเชื่อมโยงของยางเนื่องจากมีความเป็นกรด

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบลักษณะของคาร์บอนแบล็กชนิดต่างๆ [13]

ลักษณะ	Furnace	Thermal	Channel
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (Average Particle Size) (nm)	10 – 100	100 – 500	1 – 3
พื้นที่ผิว (Surface area (N ₂)) (m ² /g)	27 – 145	7 – 11	100 – 1125
การดูดซับน้ำมัน (Oil absorption) (ml/g)	0.67 – 1.55	0.32 – 0.47	1.0 – 6.0
ปริมาณสารระเหยได้ (Volatile matter) (%)	0.3 – 2.8	0.1 – 1.0	3.5 – 16.0
ปริมาณเถ้า (Ash) (%)	0.1 – 1.0	0.2 – 0.5	0 – 0.1
ปริมาณกำมะถัน (Sulfur) (%)	0.5 – 1.5	10 ppm	0 – 0.1
ความเป็นกรด – ด่าง (pH)	5.0 – 9.5	7 - 9	3 - 6

2.3.2 การแบ่งเกรดและการเรียกชื่อคาร์บอนแบล็ก

ในอดีตได้มีการแบ่งเกรดและเรียกชื่อคาร์บอนแบล็กต่างๆ มากมาย โดยมากจะเรียกตามชนิดและความสามารถในการปรับปรุงสมบัติของยาง เช่น

Furnace black แบ่งตามขนาดอนุภาค ได้ดังนี้

- SAF (Super Abrasion Furnace Black) มีขนาดอนุภาค 200 A°
- ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace Black) มีขนาดอนุภาค 240A°
- HAF (High Abrasion Furnace) มีขนาดอนุภาค 300 A°
- FEF (Fast Extension Furnace Black) มีขนาดอนุภาค 400 A°
- GPF (General Purpose Furnace black) มีขนาดอนุภาค 600 A°
- SRF (Semi-Reinforcing Furnace Black) มีขนาดอนุภาค 700 A°
- SCF (Super Conductive Furnace Black) มีขนาดอนุภาค 200 A°
- CF (Conductive Furnace Black) มีขนาดอนุภาค 240 A°

ปัจจุบันมาตรฐาน ASTM D1765 ได้แบ่งเกรดคาร์บอนแบล็กตามขนาดอนุภาคเฉลี่ย (Average Particle Size) และระดับการออกซิเดชันบนพื้นผิว (Degree of Surface Oxidation) ซึ่งจะมีผลโดยตรงต่อความรวดเร็วในการเชื่อมโยงยาง โดยใช้อักษร “N” หรือ “S” แล้วตามด้วยตัวเลขสามหลัก (เช่น N110 N660 S330 เป็นต้น) หลักการเรียกชื่อมีดังนี้

- อักษรนำ “N” มาจาก “Normal – Curing” เกิดการเชื่อมโยงปกติ ใช้คาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนส (Furnace Blacks) และคาร์บอนแบล็กชนิดเทอร์มอล (Thermal Blacks)

- อักษรนำ “S” มาจาก “Slow – Curing” เกิดการเชื่อมโยงซ้ำ ใช้เรียกคาร์บอนแบล็กชนิดชั้นแนล (Channel Blacks) และคาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนสที่ถูกออกซิไดซ์ (Oxidized Furnace Blacks)

- ตัวเลขหลักแรก แสดงถึง “ขนาดอนุภาคเฉลี่ย” ตัวเลขน้อยใช้แทนอนุภาคนาขนาดเล็ก ตัวเลขมากใช้แทนอนุภาคนาขนาดใหญ่ แสดงรายละเอียดดังตาราง

- ตัวเลขหลักที่ 2 และ 3 แสดงถึง “โครงสร้าง” ตัวเลขน้อยใช้แทนคาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างต่ำ ตัวเลขมากใช้แทนคาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างสูง การใช้ตัวเลขไม่มีหลักการที่แน่นอน

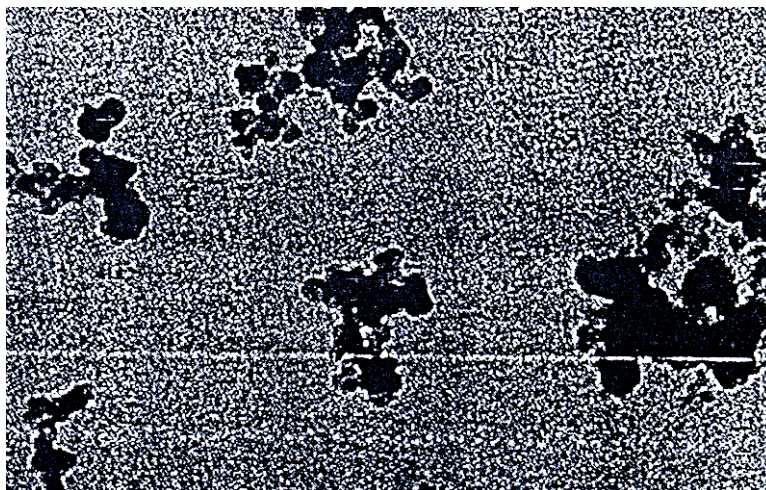
ตารางที่ 2.4 การจำแนกเกรดคาร์บอนแบล็กตามมาตรฐาน ASTM (D1765)

Range of ASTM Numbers	Average Particle Diameter (nm)	Old Classification
900 – 999	201 – 500	MT
800 – 899	101 – 200	FT
700 – 799	61 – 100	SRF
600 – 699	49 – 60	FPF , HMF
500 – 599	40 – 48	FEF
400 – 499	31 – 39	FF
300 – 399	26 – 30	HAF , EPC
200 – 299	20 – 25	ISAF
100 – 199	11 – 19	SAF
000 - 099	1 - 10	-

2.3.3 รูปร่างและโครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก

รูปที่ 2.7 และ 2.8 แสดงหลักฐานวิทยาของคาร์บอนแบล็กที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) ที่กำลังขยายต่ำและกำลังขยายสูงตามลำดับ จะเห็นได้ว่าคาร์บอนแบล็กมีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนกลมติดกันอย่างไม่เป็นระเบียบ มีรูปร่างคล้ายพวงอุ้งน กลุ่มก้อนของอนุภาคที่ติดกันนี้เรียกว่า “แอ็กกรีเกต” (Aggregate) เกิดจากการหลอมติด ของอนุภาคเล็กๆที่เรียกว่า “โนดูล” ซึ่งเป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของคาร์บอนแบล็ก แต่ละโนดูลเกิดจากการเรียงตัวหลายๆชั้นของแผ่นแกรไฟต์ (Graphitic Layer Planes) เป็นผลึกเรียงเป็นวงขยายออกตามแนวรัศมี โครงสร้างผลึกของคาร์บอนแบล็ก จะไม่เป็นระเบียบเหมือน

แกรไฟต์ เช่นมีระยะห่างระหว่างชั้นมากกว่า (ประมาณ $3.5\text{\AA}$) มีอะตอมที่หายไป อาจมีหมู่ฟังก์ชันหรืออะตอมของธาตุอื่นด้วยเช่น ออกซิเจน รูปวาดแสดงโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กแสดงได้ดังรูปที่ 2.9

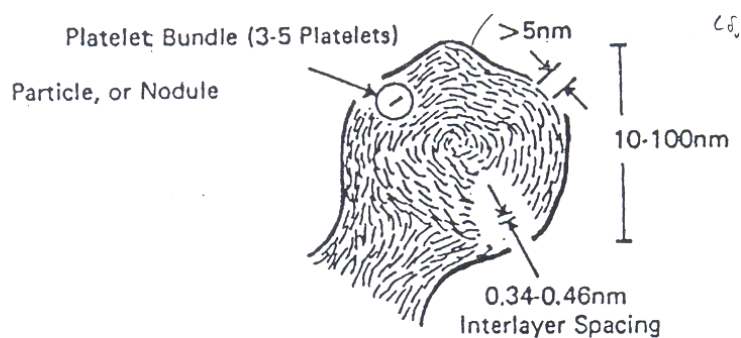


รูปที่ 2.7 TEM Micrograph กำลังขยายต่ำแสดงรูปร่าง [14]

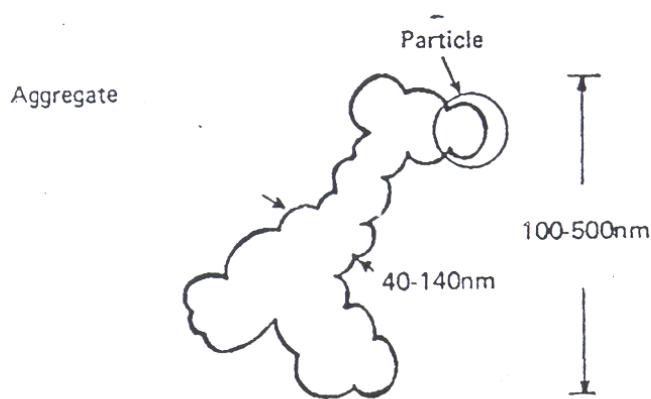


รูปที่ 2.8 TEM Micrograph กำลังขยายสูงแสดงรูปร่างของคาร์บอนแบล็ก

(แท่งแสดงขนาด = 10 nm) [14]



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.9 (ก) ภาพวาดแสดงลักษณะของอนุภาคหรือโนดูลของคาร์บอนแบล็ก และ (ข) แอ็กกรีเกต ที่เกิดจากโนดูล หลอมติดกัน(Fused Nodules) [14]

2.3.4 ปัจจัยของคาร์บอนแบล็กที่มีผลต่อสมบัติการเสริมแรง

ในการเติมสารตัวเติมเช่นเขม่าเพื่อเพิ่มเนื้อและเสริมแรงให้กับยาง มีหลายปัจจัยที่ต้องพิจารณาเนื่องจากจะมีผลอย่างมากต่อสมบัติของยาง ปัจจัยที่สำคัญได้แก่

1. ขนาด หรือ พื้นที่ผิว
2. โครงสร้าง
3. เคมิของพื้นผิว เช่นหมู่ฟังก์ชัน บนพื้นผิว ความเป็นกรดต่าง (pH) ฯลฯ

2.3.4.1 ขนาดของอนุภาคคาร์บอนแบล็ก

ขนาดอนุภาค ของคาร์บอนแบล็กจะแปรผกผันกับ พื้นที่ผิว กล่าวคือสารตัวเติมของแข็งที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวมาก สารตัวเติมขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อย เป็นที่ทราบกันดีว่า สารตัวเติมที่ทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมชนิดเสริมแรง จะต้องมีความอดุนภาคเล็ก ประมาณเล็กกว่า 1 ไมครอน

(μm) สารตัวเติมยังมีขนาดเล็กประสิทธิภาพการเสริมแรงยิ่งสูงขึ้น จะทำให้ยางมีความแข็งแรงสูงขึ้น ความทนทานต่อการสึกหรอสูงขึ้น อย่างไรก็ดี คาร์บอนแบล็กขนาดเล็ก การผสมคาร์บอนแบล็กให้เข้ากับยางจะสามารถทำได้ดียิ่งขึ้น

เทคนิคการหาขนาดอนุภาคหรือพื้นที่ผิวของคาร์บอนแบล็ก

1. การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology)

การศึกษาสัณฐานวิทยา ของคาร์บอนแบล็กแล้วทำการวัดโดยตรงจากภาพถ่าย หรือใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์วิเคราะห์ภาพ สามารถวัดขนาดอนุภาคคาร์บอนแบล็กได้โดยตรงเช่น กล้องจุลทรรศน์ (Optical Microscope, OM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron Microscope, SEM) ฯลฯ

2. การดูดซับก๊าซไนโตรเจน (BET N_2 Absorption)

เป็นเทคนิคการหาพื้นที่ผิว ทำได้โดยการวัดปริมาณของก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิคงที่ ที่ดูดซับที่ผิวของอนุภาคคาร์บอนแบล็ก ซึ่งจะดูดซับเพียงหนึ่งชั้น (Monolayer) บนพื้นผิวเรียกเทคนิคนี้ว่าการดูดซับก๊าซไนโตรเจน หรือ BET ค่ารายงานเป็นพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักคาร์บอนแบล็ก (เช่น m^2/g)

3. การดูดซับไอโอดีน (Iodine Absorption)

ทำได้โดยนำไอโอดีนที่ละลายในโปแตสเซียมไอโอดีน (KI) ผสมเพื่อให้ดูดซับกับคาร์บอนแบล็กที่ทราบน้ำหนักแน่นอน จากนั้นทำการกรองแล้วไตเตรตหาปริมาณไอโอดีนที่เหลือ ปริมาณไอโอดีนที่ดูดซับจะสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวของคาร์บอนแบล็ก คาร์บอนแบล็กขนาดเล็ก พื้นที่ผิวมากจะดูดซับไอโอดีนได้มาก

4. การหาค่าบดบังแสง (Tinting Strength)

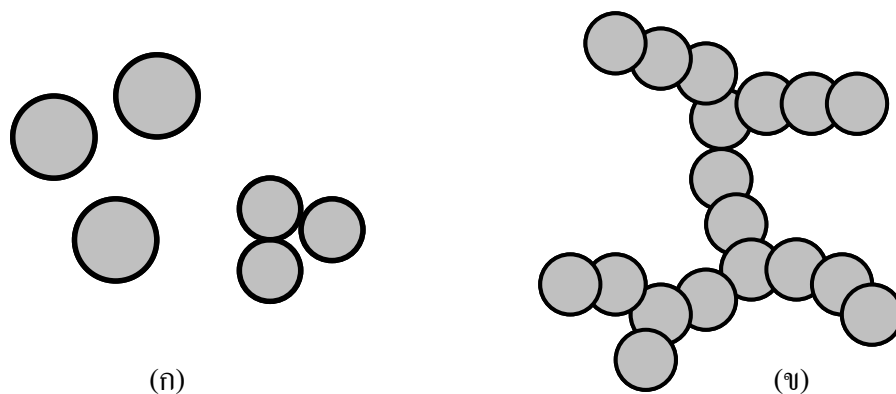
เทคนิคนี้เป็นการวัดสมบัติทางแสงคือ Tinting Strength ซึ่งความสามารถของวัตถุในการบดบังแสง เตรียมตัวอย่างโดยผสมคาร์บอนแบล็ก 0.1 กรัม เข้ากับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) 3.75 กรัม โดยใช้ น้ำมัน เช่นน้ำมันถั่วเหลือง ทำให้ได้ของหนืดข้น (Paste) สีเทา เพื่อทำการวัดการดูดกลืนแสง (Optic absorbance) คาร์บอนแบล็กที่มีขนาดเล็กจะจัดเรียงตัวอนุภาคกันแน่น มีความสามารถในการบดบังแสง หรือ Tinting strength สูง ทำให้เห็นตัวอย่างมีสีดำนอกกว่าคาร์บอนแบล็กที่มีขนาดใหญ่ นอกจากนี้คาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างน้อย (กลม หรือกึ่งก้านน้อย) จะจัดเรียงอนุภาคใกล้ชิดกันมากกว่าทำให้มี Tinting strength สูงกว่าหรือบดบังแสงได้มากกว่า มีสีดำกว่า

2.3.4.2 โครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก

โครงสร้าง ของคาร์บอนแบล็ก คือความไม่เป็นระเบียบ หรือความเกะกะ (Bulkiness) ของแอ็กกรีเกต (Aggregates) หรือกลุ่มก้อนที่ติดกันของโนดูล ดังรูปที่ 2.10 อาจกล่าวได้ว่า

- คาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างต่ำ หมายถึง คาร์บอนแบล็กที่โนดูลเกาะกันอย่างเป็นระเบียบรูปร่างค่อนข้างกลม ไม่มีกึ่งก้านมาก (รูปที่ 2.10 (ก))

- คาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างสูง หมายถึง คาร์บอนแบล็กที่มีจำนวนโนดต่อหนึ่งแอ็กกรีเกตมาก เกาะติดกันเป็นรูปร่างไม่เป็นระเบียบ เป็นกิ่งก้านสาขามาก เกาะมาก จะมีความหนาแน่นต่ำ สามารถดูดซับสารเติมแต่งจำพวกน้ำมันได้มาก เช่น สารหล่อลื่น (รูปที่ 2.10 (ข))



รูปที่ 2.10 (ก) คาร์บอนแบล็กโครงสร้างต่ำ (Low Structure) (ข) คาร์บอนแบล็กโครงสร้างมาก (High Structure)

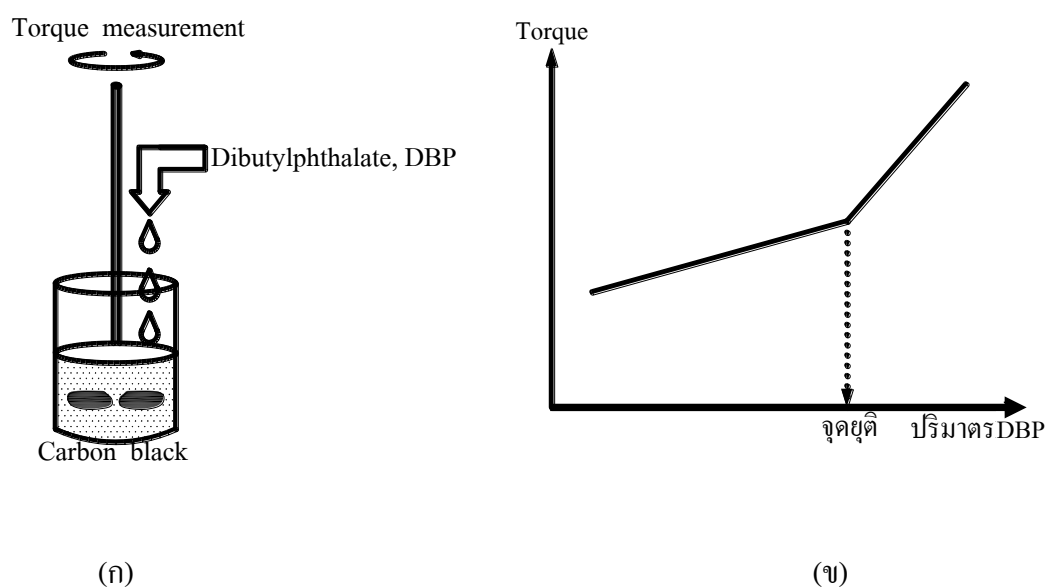
โครงสร้างของคาร์บอนแบล็กอาจแบ่งได้เป็น 2 ระดับ คือ

1. โครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Structure) เป็นโครงสร้างพื้นฐานมีขนาดเล็ก เกิดจากโนดเกาะติดกันเป็น “แอ็กกรีเกต” (Aggregates)
2. โครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Structure) เป็นโครงสร้างขนาดใหญ่เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิ เกิดเนื่องจากการผลิตคาร์บอนแบล็กหรือในระหว่างการเก็บกักใช้งาน แอ็กกรีเกตคาร์บอนแบล็กมักจับตัวเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ด้วยแรงทุติยภูมิ เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waals forces) เรียกว่า “แอ็กโกลเมอเรต” (Agglomerates) เป็นโครงสร้างที่ไม่เสถียร ในการผสมที่ดีเมื่อทำการผสมคาร์บอนแบล็กกับยางโดยใช้แรงเฉือนจากเครื่องผสมจะทำให้แอ็กโกลเมอเรตแตกออกเป็นแอ็กกรีเกตขนาดเล็กจำนวนมากกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง

เทคนิคการหาโครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก

โครงสร้างของคาร์บอนแบล็กสามารถหาได้โดยเทคนิค “เวฮิเคิลดีมานด์” (Vehicle Demand) หรือเทคนิคการดูดซับ DBP (DBP absorption test) ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D2414 ทำได้โดยการเติมของเหลวหนืดปานกลางเช่น “ไดบิวทิลฟทาเลต” (Dibutylththalate, DBP) ให้เป็นพาหะ (Vehicle) ในการผสมกับคาร์บอนแบล็กด้วยเครื่องผสมระบบปิดเช่น เครื่องผสมภายใน จากการวัดแรงบิดหรือทอร์ก (Torque) ของใบพัดปั่นกวนในการผสมคาร์บอนแบล็กแห้งที่ทราบน้ำหนักแน่นอนเข้ากับของเหลวหนืดไดบิวทิลฟทาเลต (DBP) เมื่อใส่ DBP ในผงคาร์บอนแบล็ก ของเหลว

หนืด DBP นี้จะเข้าแทรกตัวในช่องว่าง (Void Volume) หรือช่องระหว่างโครงสร้างเกาะของอนุภาคคาร์บอนแบล็กเมื่อเพิ่มปริมาณ DBP จนถึงจุดหนึ่งที่ของเหลวเติมเต็มโครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก และมี DBP ออกมาบริเวณนอกอนุภาคคาร์บอนแบล็ก เป็นผลให้ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใด คล้ายจุดยุติ (End point) ของการไทเทรต (Titration) ดังรูปที่ 2.11 ค่าโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กสามารถรายงานในรูปแบบ “ปริมาตร DBP ต่อน้ำหนักคาร์บอนแบล็ก” เช่น ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ 100 กรัมของคาร์บอนแบล็ก ($\text{cm}^3 / 100 \text{ g}$) เป็นต้น



รูปที่ 2.11 (ก) ภาพวาดแสดงการหาโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กด้วยวิธี Vehicle demand
(ข) ตัวอย่างกราฟแสดงจุดยุติการหาโครงสร้าง [14]

2.3.4.3 อันตรกิริยาระหว่างคาร์บอนแบล็กและยาง (Black – Rubber Interactions)

อันตรกิริยา (Interactions) ระหว่างคาร์บอนแบล็กและยางมีความสำคัญ เนื่องจากจะมีผลโดยตรงต่อความสามารถในการเสริมแรง (Reinforcement) ของคาร์บอนแบล็กในยาง กล่าวคือ ถ้าคาร์บอนแบล็กมีอันตรกิริยากับยางมากจะทำให้ยางผสมคาร์บอนแบล็กมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นกว่ายางผสมคาร์บอนแบล็กที่มีอันตรกิริยาระหว่างกันน้อย อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนแบล็กและยางเกิดในหลายลักษณะ ได้แก่

1. การยึดเกาะทางกายภาพ (Physical Adsorption) เนื่องจากคาร์บอนแบล็กโดยเฉพาะชนิดที่มีโครงสร้างสูง จะมีความซับซ้อนเป็นกึ่งก้อนและมีช่องว่างระหว่างอนุภาคคาร์บอนแบล็ก ทำให้สาย

โซ่โมเลกุลยังสามารถแทรกตัวระหว่างโครงสร้างและเกิดการยึดติดที่ดีกับคาร์บอนแบล็ก เช่น เกิดการล็อกติดเชิงกล (Mechanical Interlocking)

2. การยึดเกาะด้วยพันธะเคมี (Chemical Bonding) ที่บริเวณพื้นผิวของคาร์บอนแบล็กมีหมู่ฟังก์ชัน เช่น ที่บริเวณริมแผ่นแกรไฟต์ (Graphite Basal Planes) โดยเฉพาะในคาร์บอนแบล็กบางชนิด เช่น คาร์บอนแบล็กชนิดเฟอร์เนส (Furnace Blacks) และชันแนล (Channel blacks) มีหมู่ฟังก์ชันที่มีอะตอมของออกซิเจน เช่น หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl) ฟีนอล (Phenol) ควิโนน (Quinone) และ แลคโตน (Lactone) หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้อาจเกิดปฏิกิริยาต่อกิ่ง (Grafting) ทำให้เกิดพันธะเคมีเชื่อมต่อกันระหว่างคาร์บอนแบล็กกับสายโซ่โมเลกุลของยาง อาจเกิดปฏิกิริยาในระหว่างการผสม (Compounding) การขึ้นรูป (Processing) หรือระหว่างการเชื่อมโยง (Vulcanization) เนื่องจากในการผสมที่เกิดแรงเฉือนสูง (High Shear Stress) อาจเกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุลของยางเกิดอนุมูลอิสระเกิดปฏิกิริยาต่อกิ่ง ทำให้เกิดพันธะเคมีเชื่อมต่อกันระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอนแบล็ก

2.3.4.4 ยางบาวด์ (Bound Rubber)

ยางบาวด์ คือยางส่วนที่ติดอยู่กับโครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก เมื่อทำการสกัดยางผสมคาร์บอนแบล็กด้วยตัวทำละลายที่ดี

การเกิดยางบาวด์ เป็นหลักฐานที่เด่นชัดว่า ยางเกิดอันตรกิริยากับคาร์บอนแบล็ก เช่น เกิดการยึดเกาะทางกายภาพ (Physical adsorption) เกิดพันธะเคมี (Chemical Bonding) เกิดการยึดเกาะทางเคมีหรือเคมีซอร์พชัน (Chemisorption) ฯลฯ ทำให้ยางเกิดการยึดเกาะที่ดีบนพื้นผิวหรือภายในช่องว่างของโครงสร้างคาร์บอนแบล็ก ไม่ถูกทำละลายที่สกัดออก

ปริมาณยางบาวด์ในยางผสมคาร์บอนแบล็กจะสัมพันธ์กับลักษณะของคาร์บอนแบล็ก กล่าวคือ คาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างสูง และมีขนาดเล็กหรือพื้นที่ผิวสูง (Large Surface Area) จะเกิดยางบาวด์ปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดการเสริมแรง ของคาร์บอนแบล็กมากขึ้น

การทดลองที่สามารถใช้พิสูจน์สมบัติของยางบาวด์คือ การทำคาร์บอนแบล็กให้เป็น “คาร์บอนแบล็กชนิดแกรไฟต์” (Graphitized Carbon Blacks) โดยการทำให้เป็นแกรไฟต์หรือแกรไฟไทเซชัน (Graphitization) เป็นการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 2,700 °C ในสภาวะก๊าซเฉื่อย (Inert atmosphere) ความร้อนสูงจะทำให้โครงสร้างผลึกของเขม่าเกิดการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบคล้ายโครงสร้างผลึกแกรไฟต์ นอกจากนี้ยังทำให้หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอนแบล็กกลายเป็นก๊าซ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) หลุดออกไป การทำเช่นนี้จะทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางและคาร์บอนแบล็กลดลง เมื่อผสมยางกับคาร์บอนแบล็กชนิดแกรไฟต์จะทำให้เกิดยางบาวด์ปริมาณน้อย จะเห็นได้ว่าเมื่อทำคาร์บอนแบล็กให้เป็นแกรไฟต์มากขึ้น มีปริมาณยางบาวด์ติดบนผิวคาร์บอนแบล็กน้อยลง จะทำให้สมบัติการเสริมแรงของคาร์บอนแบล็กลดลง ยางมีความต้านทานแรงดึง (Tensile Strength) และมอดูลัส ลดลง ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์การยึด ณ จุดขาด

(% Elongation at break) เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ายางผสมคาร์บอนแบล็กชนิดแกรไฟต์มีสมบัติความต้านทานการขัดถูเสียดสี (Abrasion Resistance) ลดลง เทียบกับยางผสมคาร์บอนแบล็กธรรมดา ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่า ยางบาวด์หรืออันตรกิริยาระหว่างยางกับคาร์บอนแบล็กที่ดีจะช่วยเพิ่มสมบัติเสริมแรงของคาร์บอนแบล็กให้กับยาง

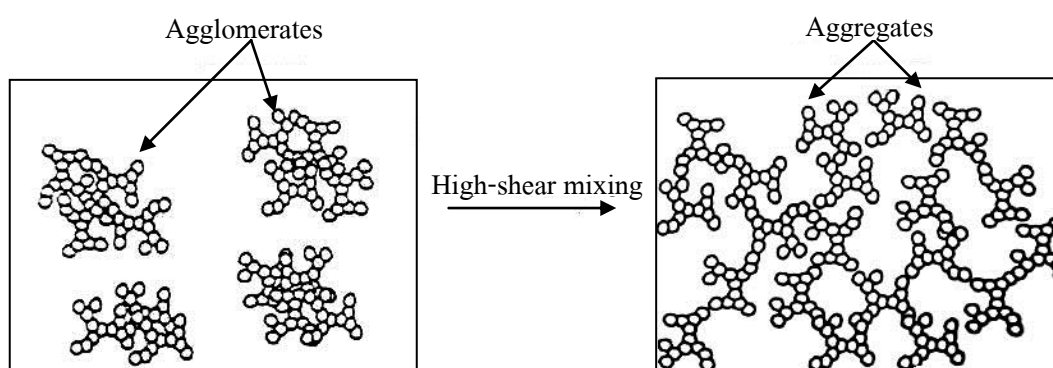
2.3.4.5 การเปลี่ยนแปลงของคาร์บอนแบล็กเมื่อผสมกับยาง

เมื่อผสมคาร์บอนแบล็กกับยางด้วยเครื่องผสมใดๆ ก็ตาม เริ่มแรกของการผสมจะเกิดการแทรก (Penetration) ของสายโซ่โพลิเมอร์ลงในช่องว่าง ระหว่างอนุภาค โครงสร้างกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ หรือแอ็กโกลเมอเรต (Agglomerates) ของคาร์บอนแบล็ก ในขั้นนี้ถ้ายางมีอันตรกิริยามากกับคาร์บอนแบล็ก หรือเกิดเป็นยางบาวด์ (Bound Rubber) ปริมาณมาก จะทำให้คาร์บอนแบล็กเกิดการกระจายตัว (Dispersion) ในยางได้ยาก เนื่องจากยางบาวด์จะยึดแอ็กกรีเกต ของคาร์บอนแบล็กเข้าไว้ด้วยกัน ด้วยเหตุผลนี้จึงเป็นสาเหตุให้คาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างต่ำ อัดตัวกันแน่น หรือคาร์บอนแบล็กขนาดเล็กที่มีพื้นที่ผิวมาก เกิดการผสมยาก กระจายตัวในยางได้ยาก

การผสมที่ดีจะทำให้เกิดการแตกออกของกลุ่มก้อนคาร์บอนแบล็กในขณะที่ทำการผสมยางกับคาร์บอนแบล็กด้วยแรงเฉือนสูง กลายเป็นคาร์บอนแบล็กแอ็กกรีเกตที่เป็นโครงสร้างแบบปฐมภูมิ (Primary Aggregates) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง ความยากง่ายหรือปริมาณในการทำให้กลุ่มก้อนคาร์บอนแบล็กแตกออกจากกันและกระจายในยาง จะขึ้นหลายปัจจัยเช่น

- ยางมีความหนืด (Viscosity) สูง มากพอที่จะทำให้เกิดแรงเฉือนสูง
- แรงยึดเหนี่ยวในกลุ่มก้อนแอ็กโกลเมอเรตต่ำ
- เครื่องผสมทำให้เกิดแรงเฉือนขณะผสมสูง

การผสมที่ดีทำให้คาร์บอนแบล็กกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากการศึกษาพบว่าโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กมีแนวโน้มที่จะเกิดการต่อกันของอนุภาคคาร์บอนแบล็ก เกิดเป็นโครงสร้างคล้ายร่างแห (Network) ภายในยางดังรูปที่ 2.12 หลักฐานของการเกิดโครงสร้างคล้ายร่างแหอนุภาคคาร์บอนแบล็กได้แก่ ความสามารถในการนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity) ของยางผสมคาร์บอนแบล็กสูงขึ้นเมื่อคาร์บอนแบล็กกระจายตัวได้ดีในยาง เมื่อทำการดึงยืดเพียงเล็กน้อย พบว่าทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของยางผสมคาร์บอนแบล็กลดลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้คาดว่าเนื่องมาจากการดึงยืดจะทำลายความต่อเนื่องของโครงสร้างร่างแหของคาร์บอนแบล็ก นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, T_g) ของยางผสมคาร์บอนแบล็กมีค่าเพิ่มขึ้น 2-3 °C ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ลดลง โดยเฉพาะยางบริเวณใกล้อนุภาคคาร์บอนแบล็ก

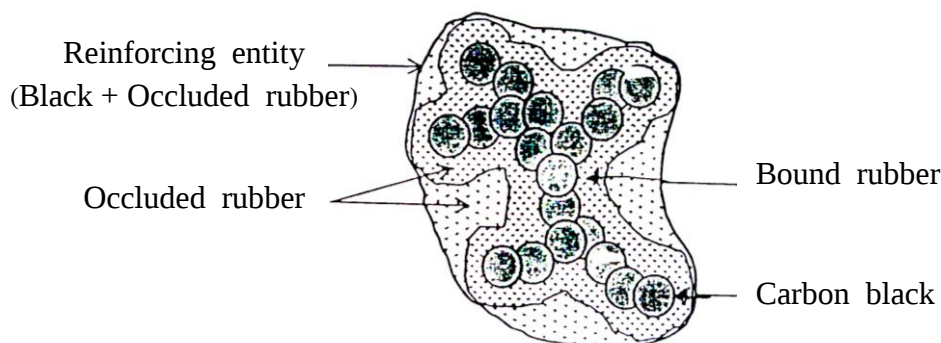


รูปที่ 2.12 ภาพวาดแสดงการเปลี่ยนโครงสร้างของคาร์บอนแบล็กจากโครงสร้างทุติยภูมิแอ็กโกเมอเรต (Agglomerates) เมื่อเริ่มผสม หลังจากได้รับแรงเฉือนสูงขณะผสมกลายเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ แอ็กกรีเกต (Aggregates) ต่อเนื่องคล้ายร่างแห [14]

2.3.4.6 ยางออกคลู้ด (Occluded Rubber)

ยางออกคลู้ด คือยางส่วนที่แทรกตัวอยู่ในช่องว่าง (Voids) ในโครงสร้างแอ็กกรีเกตของคาร์บอนแบล็กดังรูปที่ 2.13 จะเห็นได้ว่ายางออกคลู้ดมีความหมายกว้างและครอบคลุมส่วนของยางบาวด์ (Bound Rubber) กล่าวคือยางออกคลู้ดมีความหมายรวมยางที่อยู่ภายในช่องว่างของคาร์บอนแบล็กที่ไม่เกิดอันตรกิริยาใดๆ รวมกับยางที่เกิดอันตรกิริยาเช่นพันธะเคมี การยึดเกาะเชิงกล ฯลฯ (ยางบาวด์) ข้อดีของยางออกคลู้ดคือยางออกคลู้ดที่แทรกอยู่ในช่องว่างของเขม่าทำให้ปริมาณของส่วนเสริมแรง (Reinforcing entity) เพิ่มขึ้น คล้ายกับทำการเติมคาร์บอนแบล็กในยางมากขึ้น หรือเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของคาร์บอนแบล็กในยาง (Effective Volume Fraction of Carbon Black) ทำให้ยางผสมคาร์บอนแบล็กมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

ปริมาณยางออกคลู้ดจะสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาตรช่องว่างในคาร์บอนแบล็ก ดังนั้นคาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างสูง จะเกิดยางออกคลู้ดมาก



รูปที่ 2.13 ภาพวาดแสดงโครงสร้างของคาร์บอนแบล็ก Bound Rubber และ Occluded Rubber รวมเป็น ส่วนเสริมแรง (Reinforcing Entity) [14]

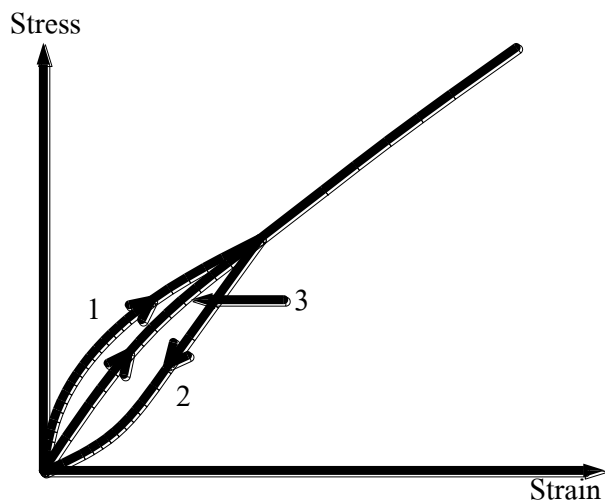
2.3.5 ปรากฏการณ์การนํ้าตัวของยางเมื่อได้รับแรง (Stress Softening Effect)

การนํ้าตัวของยางเมื่อได้รับแรง (Stress Softening) หรือ “ปรากฏการณ์มัลลิน” (Mullins effect) คือการที่ยางผสมคาร์บอนแบล็กได้รับแรงซ้ำๆ กัน แล้วทำให้ยางนํ้าขึ้นหรือมีมอดุลัสลดลง พิจารณารูปที่ 2.14 เมื่อให้แรงดึงยางผสมคาร์บอนแบล็กครั้งแรก (เส้นที่ 1) ที่เปอร์เซ็นต์การดึงยึดไม่สูงมากจนขาด แล้วปล่อยแรง (เส้นที่ 2) จากนั้นจึงให้แรงดึงใหม่ (เส้นที่ 2) พบว่าความชันของการดึงครั้งที่สอง (เส้นที่ 2) หรือค่ามอดุลัสของวัสดุมีค่าน้อยกว่าการดึงครั้งแรก (เส้นที่ 1) หรืออาจกล่าวได้ว่าวัสดุนํ้าขึ้นเมื่อให้แรงดึงซ้ำๆ ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากสาเหตุหลายประการเช่น

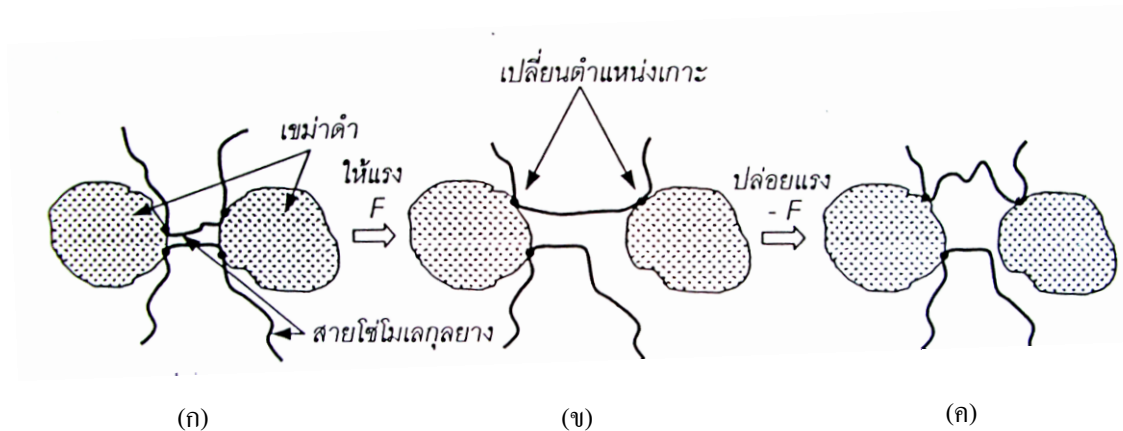
- เมื่อให้แรงดึงครั้งแรก อาจทำให้เกิดการขาด (Break up) หรือการเลื่อนหลุด (Slippage) เปลี่ยนตำแหน่งยึดติดของสายโซ่โมเลกุลของยางบนพื้นผิวของอนุภาคคาร์บอนแบล็ก แสดงดังรูปที่ 2.15 ทำให้ความสามารถในการรับแรงของสายโซ่หรือความแข็งแรงของวัสดุโดยรวมลดลงเมื่อทำการดึงครั้งต่อมา

- อาจเกิดการแตกออกของแอ็กโกlomerates) หรือกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ของคาร์บอนแบล็กกลายเป็นแอ็กกรีเกต (Aggregates) ขนาดเล็กเมื่อได้รับแรง

- เกิดการคืนตัวไม่สมบูรณ์ของยืดหยุ่น (Incomplete Elastic Recovery) ของสายโซ่โมเลกุลยางเมื่อปล่อยแรง ซึ่งเป็นสมบัติปกติของวัสดุพอลิเมอร์ซึ่งสมบัติไหลยืดหยุ่นหรือสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic Properties)



รูปที่ 2.14 กราฟความเค้น-ความเครียด แสดงปรากฏการณ์การนํ้าตัวของยางเมื่อได้รับแรงดึงครั้งแรก (เส้นที่ 1) ปลดปล่อยแรง (เส้นที่ 2) และให้แรงดึงใหม่ (เส้นที่ 3) สังเกตว่าความชัน (มอดูลัส) ของเส้นที่ 3 น้อยกว่าเส้นที่ 1 [14]



รูปที่ 2.15 ภาพวาดแสดงสาเหตุของการนํ้าตัวของยางเมื่อได้รับแรง (ก) ก่อนดึง (ข) ขณะดึงยืด (ค) หลังปลดปล่อยแรงดึง สังเกตสายโซ่ ที่หย่อนไม่รับแรงดึง สังเกตสายโซ่โมเลกุลยาว เลื่อนเปลี่ยนตำแหน่งยึดเกาะ ได้สายโซ่ที่หย่อนไม่รับแรง และบางโมเลกุลหลุดออกจากการยึดเกาะบนพื้นผิวคาร์บอนแบล็ก [14]

2.4 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการนำไฟฟ้า

วัสดุฉนวนไฟฟ้าซึ่งจะทำหน้าที่ป้องกันกระแสไฟฟ้า ไม่ให้ไหลผ่านจากตัวนำหนึ่งไปยังอีกตัวนำหนึ่ง ฉนวนไฟฟ้าที่ใช้กันอยู่ทั่วไปในปัจจุบันส่วนใหญ่จะผลิตมาจาก วัสดุพอลิเมอร์ เนื่องจากวัสดุพอลิเมอร์มีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี และนอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติอื่นอีกที่เหมาะสม เช่น การขึ้นรูปง่าย ทนต่อการกัดกร่อนสูง และมีน้ำหนักเบา ฉนวนพอลิเมอร์ทั่วไปมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าต่ำและมีความยืดหยุ่นสูงเหมาะสำหรับทำวัสดุหุ้มสายไฟ อย่างไรก็ตาม ไม่ใช่พอลิเมอร์ทุกชนิดที่จะใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้อย่างสมบูรณ์ สำหรับอุปกรณ์จ่ายกระแสไฟฟ้าทั่วไป การไหลของกระแสไฟฟ้าผ่านฉนวนเพียงเล็กน้อย สามารถยอมรับได้ แต่ในเครื่องมือวัดทางอิเล็กทรอนิกส์บางอย่าง ที่ต้องการความเที่ยงตรงมากๆ การไหลของกระแสไฟฟ้าเพียงน้อยนิด ผ่านฉนวนที่มีคุณภาพต่ำ ก็อาจจะทำให้เครื่องวัดนั้นเสีย หรือลดความแม่นยำลงได้ ดังนั้นการทดสอบเพื่อให้ทราบว่า วัสดุพอลิเมอร์ตัวไหนมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistivity) หรือ มีคุณสมบัติเป็นฉนวนที่ดี มาก/น้อย แตกต่างกันอย่างไร จึงมีความจำเป็น เพื่อที่เราจะได้เลือกใช้วัสดุให้เหมาะสมกับงาน

สภาพการนำไฟฟ้าเชิงปริมาตร

สภาพการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน เป็นไปตามสมการ

$$\sigma = \frac{L I}{AV} \quad (2.1)$$

σ หมายถึง สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, V หมายถึง ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์, V),

I หมายถึง กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์, A), L หมายถึง ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (ซม.) และ

A หมายถึง พื้นที่หน้าตัดขั้วไฟฟ้า (ซม.²)

สภาพการนำไฟฟ้าเชิงพื้นผิว

สภาพการนำไฟฟ้าของชิ้นงาน เป็นไปตามสมการ

$$\sigma = \frac{L I}{DV} \quad (2.2)$$

σ หมายถึง สภาพการนำไฟฟ้า (Ω)⁻¹, V หมายถึง ความต่างศักย์ไฟฟ้า (โวลต์, V),

I หมายถึง กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์, A), L หมายถึง ระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า (ซม.) และ

D หมายถึง ความยาวขั้วไฟฟ้า (ซม.)

โดยสมการการนำไฟฟ้า (σ) มีความสัมพันธ์กับความต้านทาน R

$$\sigma = \frac{1}{R} \quad (2.3)$$

โดยทั่วไปสภาพความต้านทานไฟฟ้าแบ่งเป็น 4 ประเภท คือ

1. ความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร (Volume Resistance) คือ อัตราส่วนระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ระหว่าง 2 ขั้วไฟฟ้า ที่อยู่บนพื้นผิวตรงกันข้ามกัน ของชิ้นทดสอบกับกระแสไฟฟ้า (Current) ที่วัดได้ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสอง ในเวลาที่จำเพาะค่าหนึ่งโดยไม่รวมค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าบนผิวของชิ้นทดสอบ และไม่นำค่าของผลอันเนื่องมาจาก Polarization Effect ที่อาจเกิดขึ้นได้ที่ขั้วไฟฟ้ามาคิดคำนวณ

2. สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร (Volume Resistivity) คือ ค่าที่คำนวณจากอัตราส่วนของ ค่าการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเกรเดียน (Voltage Gradient) (ซึ่งคำนวณจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วัดหารด้วยค่าความหนาของชิ้นทดสอบ) กับ ค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Current Density) ที่ใช้อย่างไรก็ตามค่าการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าเกรเดียนจริง (True Voltage Gradient) นั้นต่างจากค่าที่ใช้วัด เนื่องจากมีผลของการสัมผัสกัน ระหว่างขั้วไฟฟ้า กับชิ้นทดสอบมาเกี่ยวข้องด้วย

3. ความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (Surface Resistance) คือ อัตราส่วนโดยตรงระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ในการวัด ของขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว บนผิวของชิ้นทดสอบ กับค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้ระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้ง 2 นั้น หลังจากเวลาที่ใช้วัดค่าหนึ่ง โดยไม่สนใจผลของการเกิด Polarisation ที่ขั้วไฟฟ้า

4. สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (Surface Resistivity) คือ ค่า Surface Resistance ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ หรือ เป็นอัตราส่วนระหว่างค่า Voltage Gradient และค่ากระแส ต่อหนึ่งหน่วยความกว้างของทางกระแส (Current Path)

ทั้งค่า สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร (Volume Resistivity) และสภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (Surface Resistivity) อาจจะขึ้นอย่างมากกับ ปัจจัยของระยะเวลาของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วัดอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ของอากาศและที่สำคัญความชื้นที่อยู่ในชิ้นทดสอบ นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับรูปทรงทางเรขาคณิตของขั้วไฟฟ้าที่ใช้ และ ระดับความแรงของศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วัดด้วย

หน่วยการวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า

ในระบบหน่วยพื้นฐานของ SI ค่า สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร จะมีค่าเป็น Ohm-Meter ($\Omega \cdot m$) ซึ่งเป็นการถอดหน่วยสมการมาจาก $\Omega m^2/m$ โดยทั่วไปมักจะใช้หน่วยเป็น $\Omega \cdot cm$ มากกว่า โดยที่วัสดุฉนวนโดยทั่วไปจะมีค่า สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร โดยประมาณเป็น $10^{18} \Omega \cdot cm$ ซึ่งจะจัดอยู่ในกลุ่มพลาสติกประเภทไม่มีขั้ว (Non-polar Plastic) ตัวอย่างเช่น PTFE, PE, PS และอื่นๆ ซึ่งในการวัดทดสอบค่า สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร ในตัวอย่างพลาสติกพวกนี้ค่อนข้างยาก เนื่องจากมีค่า สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรที่สูงมากๆ

สำหรับหน่วย SI ของ สภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว จะมีหน่วยเป็น Ω เนื่องจากเป็นการถอดแก้สมการหน่วยมาจาก $\Omega m/m$ ซึ่งในบางครั้งอาจจะหมายถึงค่า “ Ω per square”

เนื่องจากมีความแตกต่างกันของค่าความต้านทานที่วัดในแต่ละครั้ง ในสภาวะการทดสอบที่แตกต่างกัน ความไม่สม่ำเสมอของรูปทรงของชิ้นทดสอบ ถึงแม้ว่าจะตัดมาจากแผ่นตัวอย่างเดียวกันก็ตาม ดังนั้นค่าที่วัดได้จากชิ้นทดสอบแต่ละชิ้นยากที่จะทำให้ค่าใกล้เคียงกันในระดับน้อยกว่า 10% โดยส่วนมาก จะได้ค่าที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก ทำให้มีผู้ทดสอบบางรายมักจะอ้างอิงค่า สภาพความต้านทาน ในรูปของค่า Logarithm ซึ่งเหมาะสำหรับการนำเสนอผลการทดสอบ ในรูปของ ตาราง หรือ รูปกราฟ อย่างไรก็ตามในอุตสาหกรรม ในการพิจารณาว่าวัสดุสองชนิดจะมีค่า สภาพความต้านทานต่างกัน (ในการใช้เป็นฉนวนไฟฟ้า) หรือไม่ อย่างไร ก็ต่อเมื่อมีค่า สภาพความต้านทาน ที่วัดได้ต่างกันอย่างน้อยครึ่งหนึ่ง (50%)

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อค่าความต้านทานของฉนวนไฟฟ้า

2.4.1.1 ความแตกต่างของวัสดุ (Inherent Variation in Materials)

ในการวัดค่าความต้านทานของวัสดุนั้นๆซ้ำ กันที่สภาวะเดียวกัน มักจะพบว่า มีค่าความแปรผันของค่าที่วัดได้มากกว่า 10 % อันเนื่องมาจาก ความไม่สม่ำเสมอของชิ้นทดสอบเอง วิธีการที่จะทำให้ค่าการผันแปรของค่าที่วัดได้ลดลงอาจจะกระทำได้โดยพยายามเตรียมชิ้นทดสอบให้มีความสม่ำเสมอกันมากที่สุด ไม่ว่าจะเป็นขนาด ความหนา วิธีการปรับสภาพชิ้นทดสอบ เป็นต้น

2.4.1.2 อุณหภูมิ

ค่าความต้านทานของฉนวนไฟฟ้า จะเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าอุณหภูมิกับ ค่าความต้านทาน เป็นไปตามสมการที่ 2.4 ซึ่งได้มาจากสมการของ Arrhenius [15]

$$R(t) = Be^{m/T} \quad (2.4)$$

เมื่อ R คือ ค่าความต้านทานของวัสดุฉนวนไฟฟ้า หรือของระบบ, B คือ ค่าคงที่ Proportion Constant, m คือ ค่า Activation Constant และ T คือ ค่าอุณหภูมิ (K)

ค่าของ m เป็นค่าเฉพาะ สำหรับวัสดุแต่ละชนิด หาได้ความชันของกราฟเส้นตรง ที่ได้จากพล็อตระหว่าง ค่า Natural Logarithm ของค่าความต้านทานกับ ส่วนกลับของค่าอุณหภูมิสมบูรณ์ ดังสมการ 2.5 [15]

$$\ln R = \ln B = m \frac{1}{T} \quad (2.5)$$

การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกับค่าอุณหภูมิจาก T_1 ถึง T_2 สามารถคำนวณได้โดยอาศัยผลต่างของสมการที่ 2.6 ได้ดังนี้ [15]

$$\ln \left[\frac{R_2}{R_1} \right] = m \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = m \left[\frac{\Delta T}{T_1 T_2} \right] \quad (2.6)$$

ซึ่งสมการ 2.6 จะใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่วัสดุตัวอย่าง ยังไม่เกิดการเปลี่ยนสถานะ (Transition)

2.4.1.3 อุณหภูมิ และความชื้น (Temperature and Humidity)

สำหรับวัสดุฉนวนที่เป็นของแข็งไดอิเล็กตริก (Dielectric Materials) ค่าความต้านทานจะลดลง เมื่ออุณหภูมิ และความชื้นสัมพัทธ์ (Relative Humidity) เพิ่มขึ้น 5 - 7 โดยเฉพาะค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร จะไวต่อการเปลี่ยนแปลง ของอุณหภูมิมาก ส่วนค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว จะไวต่อการเปลี่ยนแปลง ค่าความชื้นสัมพัทธ์ โดยการเปลี่ยนแปลง ทั้ง 2 กรณีจะเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบ Exponential สำหรับวัสดุบางประเภท ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 25 องศาเซลเซียส ไปเป็น 100 องศาเซลเซียส (ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว มีการเปลี่ยนแปลงค่าความชื้นสัมพัทธ์ด้วย) ค่าความต้านทานอาจเปลี่ยนแปลงไปโดยแฟกเตอร์ 100,000 เท่า โดยปกติถ้ามีการเปลี่ยนแปลงเฉพาะอุณหภูมิ จะทำค่าตัวเลขแฟกเตอร์น้อยกว่านี้ แต่ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงค่าความชื้นสัมพัทธ์เปลี่ยนจาก 25 % ไปเป็น 90 % ค่าความต้านทานจะเพิ่มขึ้นด้วยแฟกเตอร์ของ 1,000,000 หรือมากกว่า โดยทั่วไปการเปลี่ยนแปลงค่าความชื้นสัมพัทธ์ จะมีผลเฉพาะที่ผิวของฉนวนทดสอบเท่านั้น (ผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว) เนื่องจาก

กระบวนการที่ความชื้นจะถูกดูดซึมเข้าไปในเนื้อในของชิ้นทดสอบนั้น เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นได้ช้ามาก จึงทำให้มีผลต่อค่า ความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรค่อนข้างน้อย

2.4.1.4 เวลาในการให้กระแส (Time of Electrification)

การวัดค่าความต้านทานของวัสดุที่เป็น Dielectric มีพื้นฐานไม่ต่างไปจาก การวัดค่าความต้านทานตัวนำไฟฟ้า(Conductor) ยกเว้น จะต้องมีการเพิ่มตัวแปรเสริม (Parameter) บางตัวลงไป เช่น ระยะเวลาที่ให้กระแสไหลลงชิ้นทดสอบ (Time of Electrification) หรือค่าความต่างศักย์เกรเดียน (Voltage Gradient) เป็นต้น สำหรับการวัดค่าความต้านทานของวัสดุตัวอย่างที่เป็น Dielectric จะต้องมีการต่อชิ้นทดสอบ (หรือ Unknown Resistance) เข้ากับตัวต้านทานมาตรฐานเป็นลักษณะอนุกรม โดยที่ตัวต้านทานมาตรฐานที่ต่อเข้าควรมีค่าความต้านทานต่ำเพื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมชิ้นทดสอบ มีค่ามากพอ เมื่อใช้ค่าศักย์ไฟฟ้าที่แตกต่างกัน สำหรับการวัดชิ้นทดสอบ จะพบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ผ่านชิ้นทดสอบอาจจะมีค่าน้อยกว่า ค่าที่สังเกตได้ในนาทีแรกไป 0.01% เหตุผลการลดลงของค่ากระแสไฟฟ้าสำหรับวัสดุที่เป็น Dielectric เนื่องมาจาก การดูดซับประจุของวัสดุ(เกิด Polarization ระหว่างระนาบ การเปลี่ยนแปลงปริมาตร และอื่นๆ) และการเคลื่อนที่แบบกวาดวาคของไอออน (Sweep of Mobile Ions) เข้าหาขั้วไฟฟ้า โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่ากระแสที่ไหลบนชิ้นทดสอบ กับเวลา เป็นดังนี้ [15]

$$I(t) = At^{-m} \quad (2.7)$$

เมื่อ A คือ ค่าคงที่ของกระแสที่ 1 หน่วยเวลา และ m คือ ค่าคงที่ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1

เวลาที่ทำให้ค่ากระแสลดลงไป 1% อาจจะใช้เวลาเพียงไม่กี่วินาที จนถึงเป็นชั่วโมง ขึ้นอยู่กับคุณลักษณะของวัสดุทดสอบ ดังนั้น เพื่อให้ผลการทดสอบ สามารถเปรียบเทียบกันได้ จึงต้องมีการระบุระยะเวลาสำหรับการให้กระแสไฟฟ้า (Time of Electrification) สำหรับการวัดค่าความต้านทาน โดยปกติจะใช้ระยะเวลาในการวัดเท่ากับ 1 นาที

2.4.1.5 ขนาดความต่างศักย์ (Magnitude of Voltage)

ทั้งค่า ความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร และ ความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว ของชิ้นทดสอบ อาจ会有ความว่องไวต่อค่าต่างศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วัด Voltage Gradient มีค่าเท่ากันตลอด สำหรับการวัดค่าความต้านทาน ที่ต้องการผลการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบ ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ควรอยู่ในช่วงไม่เกิน 5% ของค่าที่กำหนด โดยปกติศักย์ไฟฟ้าที่ใช้วัดจะเป็น 100, 250, 500, 1,000, 2,500, 5,000, 10,000 และ 15,000 V แต่ที่นิยมใช้มากที่สุดจะเป็น 100 และ 500 V สำหรับค่าศักย์ไฟฟ้าที่สูงกว่านี้จะใช้ศึกษาคุณค่าลักษณะ Voltage-Resistance หรือ Voltage-Conductance ของวัสดุ หรือ ใช้ในกรณีที่ต้องการเพิ่มค่าความว่องไวในการวัด สำหรับชิ้นทดสอบที่มีความชื้นอยู่สูง การ

ใช้ศักย์ไฟฟ้าที่สูงในการวัด จะทำให้เกิดการสลายตัวของโครงสร้างของตัวอย่างทดสอบด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) ได้ หรือการเคลื่อนย้ายของหมู่ไอออน (Ions Migration) ซึ่งจะทำให้ค่าความต้านทานที่วัดได้ต่ำกว่าที่เป็นจริง

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M.H. Ali และ A. Abo-Hashem [11] ศึกษาผลการเข้ากันของวัสดุเชิงประกอบได้แก่คาร์บอนแบล็กชนิด HAF ที่มีต่อสมบัตินำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คือ พอลีคลอโรพรีน ค่าปริมาณของคาร์บอนแบล็ก และอุณหภูมิจะส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์นำไฟฟ้า โดยเป็นไปตามสมการ $\sigma = \sigma_0(P-P_c)^\beta$ ซึ่งค่า P_c จะบอกการเข้ากันได้ของสารกับพอลิเมอร์ P คือปริมาณคาร์บอนแบล็ก β คือค่า EXPONENT โดยจากการคำนวณได้ค่า filling factor ที่หาได้คือ 0.70 โดย $\beta \approx Z+1$ ค่า occupation number 8.2

M.H. Ali และ A. Abo-Hashem [12] ศึกษาผลการเข้ากันของวัสดุเชิงประกอบได้แก่คาร์บอนแบล็กชนิด FEF ที่มีต่อสมบัตินำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คือ พอลีคลอโรพรีน โดยวัสดุเชิงประกอบที่ใส่ อันได้แก่คาร์บอนแบล็ก และอุณหภูมิจะมีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ นำไฟฟ้า การเพิ่มปริมาณคาร์บอนแบล็กจะสามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ที่ปริมาณใกล้เคียงละ 20 โดยน้ำหนักยาง (PHR) ค่า filling factor ที่หาได้คือ 0.82 ที่ ค่า occupation number 8.2 และค่า β มีค่าคือ 6.8 นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์ในการนำไฟฟ้ายังขึ้นอยู่กับ ความสามารถในการเข้ากันได้ของวัสดุเชิงประกอบกับพอลิเมอร์

K.P. SAU และคณะ [10] ศึกษาผลจากปัจจัยที่ต่างกัน ได้แก่ความเค้น และความเครียด ที่มี ความสัมพันธ์ต่อสมบัติในการนำไฟฟ้าของยาง NBR และ EPDM วัสดุเชิงประกอบที่ผสมได้แก่ Acetylene black พบว่าค่าการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับอัตราส่วนการผสมกันระหว่าง NBR และ EPDM นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับค่าระยะในยึดตัวของ การวัดระยะการยืดตัวสูงสุดที่จุดขาด (Elongation at break) ของวัสดุเชิงประกอบค่าการนำไฟฟ้านี้มีค่าในทำนองเดียวกันกับทุกสถานะปริมาณคาร์บอนแบล็ก

J.N. Aneli และคณะ [3] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างภายในของวัสดุเชิงประกอบอันเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงแรงเชิงกล (การดึงยืด , การกด เป็นต้น) ซึ่งส่งผลต่อ สภาพการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ โดยในการศึกษาใช้ ยาง Polydimethylvinil methylsiloxan (SCTV) จากการศึกษาพบว่า ความเค้น จะทำให้วัสดุเชิงประกอบ เปลี่ยนรูปร่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงแรงเชิงกล ซึ่งเป็นผลมาจากการเข้ากันของวัสดุเชิงประกอบและตัวพอลิเมอร์เมตริก จึงทำให้มีสภาพการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลง

L. Flandin และคณะ [4] ได้ศึกษาผลของความเครียดที่มีต่อการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ Ethylene-Octene Elastomer ที่ผสมวัสดุเชิงประกอบคาร์บอนได้แก่ เส้นใยคาร์บอน คาร์บอนแบล็ก โครงสร้างต่ำ และคาร์บอนแบล็ก โครงสร้างสูงพบว่าสมบัติในการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์เป็นตาม

ปริมาณของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ เมื่อให้แรงกระทำกับชั้นทดสอบในที่นี้คือการต้านทานการดึง พบว่าที่การยืดตัวไม่เกิน ร้อยละ 30 ของความยาวเดิมของชิ้นงานวิจัย พอลิเมอร์ที่ผสมวัสดุเชิงประกอบ เส้นใยคาร์บอน จะมีค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุด และคาร์บอนแบล็กที่มีโครงสร้างต่ำจะมีค่าการนำไฟฟ้าน้อยที่สุดและเมื่อมีการยืดตัวมากกว่าร้อยละ 30 การนำไฟฟ้ายังให้แนวโน้มในทางเดิมคือ วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์จากเส้นใยคาร์บอนมีค่าการนำไฟฟ้าดีที่สุดและคาร์บอนแบล็ก โครงสร้างต่ำนำไฟฟ้าน้อยที่สุดแต่นอกจากนี้พบว่าวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์จากเส้นใยคาร์บอน จะเริ่มมีการแตกร้าวไม่สามารถหดตัวกลับได้เหมือนเดิม ในกรณีของพอลิเมอร์ที่ผสมคาร์บอนแบล็ก โครงสร้างสูงการหดตัวกลับทำได้ช้ากว่าพอลิเมอร์ที่ผสมคาร์บอนแบล็ก โครงสร้างต่ำ ทั้งนี้ เนื่องมาจากการกระจายตัวของวัสดุเชิงประกอบในพอลิเมอร์ไม่เหมือนกัน

V.I. Roldughin และ V.V. Vysotskii [7] ศึกษาสมบัติในการเข้ากันระหว่างพอลิเมอร์กับผง โลหะโดยมุ่งศึกษาผลจากโครงสร้างและกลไกที่ทำให้นำไฟฟ้า ในการวิจัยแสดงให้เห็นถึงสมบัติ ในการนำไฟฟ้านั้นขึ้นกับการเข้ากันระหว่างผงโลหะและเนื้อพอลิเมอร์ อีกทั้งยังขึ้นกับการจับตัว กันระหว่างอนุภาคโลหะเองโดยในกรณีที่ผงโลหะที่จับรวมตัวกันในเนื้อพอลิเมอร์ซึ่งจะส่งผลต่อ การส่งผ่านพลังงานในระหว่างชั้นผิวของโลหะทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นแต่ทำให้ การเข้ากันของผงโลหะกับพอลิเมอร์ลดลง

Xiang-Wu Zhang และคณะ [8] ศึกษาผลจากเวลาที่มีต่อสมบัติในการนำไฟฟ้าที่มีการ เปลี่ยนแปลงความเค้นโดยใช้วัสดุเชิงประกอบจากผงโลหะ คือ คีโนก-พลวง ทองแดง และผง อลูมิเนียมโดยศึกษาเปรียบเทียบทั้งชนิดและปริมาณของวัสดุเชิงประกอบที่ใช้กับพอลิเมอร์พอลิ สไตรีน และพอลิเอทิลีน พบว่าค่าความต้านทานขึ้นอยู่กับปริมาณของวัสดุเชิงประกอบ ชนิด และ ค่าความเค้นที่กระทำกับชิ้นงานวิจัย และขนาดอนุภาคของวัสดุประกอบอันได้แก่ ผงโลหะเมื่อ ให้แรงกระทำกับชิ้นงานวิจัยพบว่าค่าพลังงานภายในจะเปลี่ยนแปลง ส่งผลต่อสมบัติในการนำ ไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงด้วย

L. Flandin และคณะ [5] ได้ศึกษาต่อในงานวิจัยเกี่ยวกับการประยุกต์สมบัติในการนำไฟฟ้า โดยได้ศึกษาสมบัติในการนำไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบที่มีขนาดอนุภาคระดับ นาโนในการ ประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์โดยใช้โปรแกรมในการวิเคราะห์พบว่าค่าความต้านทานและค่าความจุไฟฟ้า จะเป็นอนุพันธ์โดยตรงกับค่าตำแหน่งของอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบโดยจะขึ้นกับค่าการกระจาย ตัวของอนุภาคในการคำนวณให้ทราบค่าการนำไฟฟ้าเป็นไปตามการเข้ากันและปริมาณของเนื้อ วัสดุเชิงประกอบกับพอลิเมอร์

Maris Knite และคณะ [6] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของสมบัติในการนำไฟฟ้าและสมบัติในการ ประพฤติตัวคล้ายยางที่ใช้วัสดุเชิงประกอบคือคาร์บอนแบล็ก ขนาดอนุภาคระดับ นาโน โดยศึกษา ลักษณะพื้นผิวของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์พบว่าคาร์บอนแบล็กที่ใช้ในการวิจัยเป็นชนิดที่มี ความสามารถในการนำไฟฟ้าได้สูงและมีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 30 nm จากภาพถ่าย AFM พบว่าที่ความเข้มข้น

ของคาร์บอนสูงขึ้น จะพบตำแหน่งที่บอกถึงปริมาณสารคาร์บอนแบล็กในเนื้อพอลิไอโซพรีนมากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติในการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นตามปริมาณอนุภาคคาร์บอนแบล็ก

M. Knite และคณะ [2] ได้ทำการศึกษาสมบัติการนำไฟฟ้าของ พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene) ที่ใส่คาร์บอนแบล็ก เพื่อประโยชน์ในการประยุกต์ใช้กับชิ้นส่วนรถยนต์ ในการศึกษาสมบัติในการนำไฟฟ้า ของยางจะขึ้นกับการดึงยืดและแรงกดที่กระทำกับยาง โดยสภาพความต้านทานจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการดึงยืดมากกว่าร้อยละ 40 และการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมาก แต่จะขึ้นกับการดึงยืดและการกดที่สภาวะอุณหภูมิในช่วง $20 - 70^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสามารถอธิบายโดยสมการได้ดี ในส่วนของการดึงยืดและการกดซึ่งทำให้เกิดแรงกระทำระหว่างอะตอม ต่อผสานกันระหว่างคาร์บอนแบล็กและพอลิเมอร์เมตริกจะ ส่งผลต่อสภาพการนำไฟฟ้าที่วัดแตกต่างกัน ทั้งนี้ เนื่องมาจากการยึดติดกันของ คาร์บอน อะตอม ในระดับนาโน กับ พอลิเมอร์เมตริก จะให้ผลไม่แตกต่างกันกับ การยึดติดกันของโมเลกุลพอลิเมอร์เมตริกเองกระแสไฟฟ้าจึงส่งผ่านวัสดุเชิงประกอบได้ดี

A.E. Job และคณะ [9] ศึกษาสมบัติในการนำไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ระหว่างคาร์บอนแบล็ก กับยางธรรมชาติโดยศึกษาปริมาณคาร์บอนแบล็กและผลของความดันที่มีต่อสมบัติในการนำไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบ ในการศึกษาของ Job บอกถึงความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลกับค่าการนำไฟฟ้าของยางธรรมชาติที่ผสมกับคาร์บอนแบล็ก โดยมีแนวทางในการประยุกต์ เป็น pressure sensors ได้ ค่าที่วัดได้จากการวิจัย อยู่ในช่วง 10^{-11} ถึง $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ แปรผันตามปริมาณคาร์บอนแบล็กที่ใส่มาขึ้นจาก 5 ถึง 20 phr

M. Knite และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาผลของการใส่ พลาติไซเซอร์ เพื่อลดความเครียดที่มีต่อสมบัติความต้านทานไฟฟ้าโดยใช้คาร์บอนแบล็กขนาดอนุภาคระดับนาโน กับพอลิไอโซพรีน พบว่าที่ปริมาณ คาร์บอนแบล็ก ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักยาง (phr) ทดสอบการนำไฟฟ้าโดยการดึงยืดขึ้นทดสอบร้อยละ 40 ของความยาวเดิมจะทำให้ค่าการต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป 4 อันดับโดยมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อผสมพลาติไซเซอร์ในงานจะส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปโดยมีค่าลดลงอันเกิดจากการทำให้มีการเข้ากันของคาร์บอนแบล็กกับเนื้อยางได้ดีขึ้น โมเลกุลของคาร์บอนแบล็กมีการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าที่ส่งผ่านได้มากขึ้น

Tzong-Ming Wu และคณะ [14] ศึกษาพฤติกรรมในการนำไฟฟ้าของ Poly(ϵ -caprolactone)/poly(vinyl butyral)/montmorillonite ที่ผสมกับคาร์บอนแบล็กขนาดอนุภาคระดับ นาโนและสมบัติในการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ พบว่าค่าปริมาณของ PVB และมวลโมเลกุลของ PVB จะมีผลต่อสมบัติความเป็นผลึกและสมบัติ Thermoelectric น้อย การเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิ (PTC) จะแสดงถึงค่าสัณฐานของวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ที่เปลี่ยนแปลงไป ค่า G และ Avrami exponent n สามารถหาได้จาก POM และ DSC ที่ isothermal crystallized ที่อุณหภูมิ 41°C

Tzong-Ming Wu และ Jen-Chih Cheng [15] ศึกษาสมบัติพื้นฐานและสมบัติในการนำไฟฟ้าของ Poly(ϵ -caprolactone) / poly(vinyl butyral) / montmorillonite ที่ผสมวัสดุเชิงประกอบคาร์บอนแบล็กขนาดอนุภาคระดับนาโนพบว่าปริมาณ คาร์บอนแบล็กที่ผสมในวัสดุเชิงประกอบจะมีผลต่อสมบัตินำไฟฟ้าโดยแปรผันตรงกับค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิซึ่งหาได้จากค่าสูงสุดของความต้านทานจากกราฟความต้านทานไฟฟ้ากับอุณหภูมิ ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์อุณหภูมิจะเปลี่ยนแปลงตามพอลิเมอร์ที่ค่าฐานวิทยาที่แตกต่างกัน