



อิทธิพลของเขม่าดำที่มีต่อสมบัติทางไดนามิกส์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

รพ.  
๑๑๕๕๑  
๒๕๓๖

นายเจษฎา เจนรักมาตภูมิ  
นางสาวสุภาวดี รักจิตต์

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....  
วันเดือนปี.....

๖ 1๗๕๒๗๕๔๓

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. ๒๕๓๖

**EFFECT OF CARBON BLACK ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTY OF  
NATURAL RUBBER VALCANISATES**

**Mr. JESSADA CHENRUKMATUPOOM**

**Miss. SUPAWADEE RAKCHITT**

**A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the  
Requirement for the Degree of Bachelor of Science  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang  
1994**



หัวข้อโครงการพิเศษ	อิทธิพลของเขม่าดำที่มีต่อคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์
นักศึกษา	นายเจษฎา เจนรักมาตุภูมิ นางสาวสุภาวดี รักจิตต์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ประเสริฐ คุณคำชู
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2536

### บทคัดย่อ

เมื่อเติมเขม่าดำลงไป ใน Polymer matrix จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ ทั้งด้านฟิสิกส์และเชิงกล เช่น ทำให้มีความหนืด สมบัติความแข็งแรงดึง และสมบัติไดนามิกส์เชิงกลสูงขึ้น เป็นต้น ในโครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของเขม่าดำ ได้แก่ N234 N330 และ N550 ที่มีขนาดของอนุภาค การกระจายตัว และปริมาณต่างๆ ในยางธรรมชาติเกรด TTR 5L จากการประยุกต์ใช้ 2 Level Factorial Experimental Design ทำให้เกิดความเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของขนาดของกลุ่มเขม่าดำ ที่ระดับความเข้มข้นต่างๆ ในลักษณะที่แตกต่างกัน ซึ่งตัวแปรเหล่านี้จะเรียกว่า ตัวแปรอิสระ (Independent Variables) อิทธิพลของตัวแปรอิสระต่อสมบัติทางไดนามิกส์ ได้แก่ โมดูลัสแรงเฉือน (Shear modulus) และ Loss Tangent ( $\tan \delta$ ) ซึ่งเรียกว่า response properties (สมบัติตอบสนอง) ของชิ้นตัวอย่างที่ทำการวัลคาไนซ์แล้ว ศึกษาได้จากเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyser (DMTA MarkIII) ที่แอมพลิจูดต่ำและสูง จากนั้นประยุกต์ใช้หลักการทางสถิติและคณิตศาสตร์ เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติตอบสนองและตัวแปรอิสระ โดยจะบอกให้ทราบถึงปริมาณและลำดับความสำคัญของแต่ละตัวแปรในรูปสมการ จากการศึกษามultiple regression analysis โดย computer package ที่เรียกว่า STATGRAPHICS จากความสัมพันธ์ในรูปสมการ โมเดลที่ปรากฏสามารถนำมาสร้างภาพของความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระต่างๆกับสมบัติตอบสนองในรูป 3 มิติ ที่เรียกว่า Contour plots ซึ่งระบุให้ทราบถึงอิทธิพลของการแปรเปลี่ยนคู่ตัวแปรต่อสมบัติตอบสนองที่สนใจนั้นๆ ได้

ในการศึกษาครั้งนี้พบว่า สมบัติไดนามิกส์ของยางผสมเขม่าดำในการทดลองนี้จะถูกควบคุมโดยตัวแปรของการกระจายตัวของเขม่าดำซึ่งจะปรากฏในโมเดลต่างๆ อย่างสม่ำเสมอ และยังพบว่าผลการทดลองสอดคล้องและสนับสนุนผลงานของ Payne, Coran และ Donnet ซึ่งเสนอต่อไปโดยลำดับ



variables.

In this investigation, it is found that the dynamic properties of filled rubber vulcanisates is controlled by carbon black dispersion of which it appears in each modelling. Furthermore, the results obtained are founded to be in good agreement and support the work by Payne, Coran and Donnet. The significant variables are presented according to successive important and discussed in relation to molecular structure and behaviour of carbon black.

## กิติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ที่มีส่วนสำคัญการทำโครงการพิเศษ ดังนี้

- ดร.ประเสริฐ คุณคำชู : กรุณาให้คำแนะนำและที่ปรึกษาโครงการพิเศษ
- ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครรัตน์ : กรุณาเอื้อเพื่อความสะดวก อุปกรณ์การทำงาน รวมทั้ง  
คำแนะนำต่างๆ
- ดร.ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์ : กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษและ  
ตรวจทานเนื้อหาของโครงการพิเศษนี้
- ผศ.ดร.สุนิตย์ สุขสำราญ : กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษและ  
ตรวจทานเนื้อหาของโครงการพิเศษนี้
- ภาควิชาฟิสิกส์เคมี และ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
: เอื้อเพื่อสถานที่และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ขอขอบคุณพี่ๆเพื่อนๆและผู้ที่มีได้กล่าวนามทุกคนซึ่งมีส่วนช่วยในการทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นายเจษฎา เจนร์กมาตุภูมิ

นางสาวสุภาวดี รักจิตต์

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ฉ
กิตติกรรมประกาศ	ช
สารบัญตาราง	ฎ
สารบัญรูป	ฐ
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	<b>1</b>
วัตถุประสงค์	2
<b>บทที่ 2 หลักการและทฤษฎี</b>	<b>8</b>
1. ยางธรรมชาติและคุณสมบัติของยางธรรมชาติ	3
1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ	3
1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ	4
2. ขบวนการในการผสมยางธรรมชาติ	4
2.1 การบดยาง	4
2.2 เครื่องมือสำหรับผสมยาง	5
3. กลไกในการผสมยาง	6
4. วิธีการดำเนินการผสม	8
5. ขบวนการวัลคาไนซ์เซชันด้วยกำมะถัน	8
5.1 สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันและการแบ่งระบบของ การวัลคาไนซ์	9
5.2 โครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์โดยกำมะถัน	10
6. เขม่าดำ (Carbon Black)	11
6.1 ชนิดของเขม่าดำ	11
6.2 การแบ่งประเภทของเขม่าดำ	12

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
6.3 ลักษณะของเขม่าดำ	13
6.4 สมบัติของเขม่าดำ	13
7. สมบัติทางไดนามิกส์ของยาง	15
7.1 สมบัติทางไดนามิกส์	15
7.2 การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์	17
7.3 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์	19
7.4 อิทธิพลของเขม่าดำที่มีต่อสมบัติทางไดนามิกส์ของยางวัลคาไนซ์	20
8. การวางแผนการทดลอง	26
8.1 Factorial Experimental Design	26
8.2 2 <sup>n</sup> Factorial Design	27
8.3 Linear Regression Analysis	27
8.4 แผนภาพทางสถิติ	28
<b>บทที่ 3 การทดลอง</b>	<b>29</b>
1. เครื่องมือที่ใช้	29
2. สารเคมี	29
3. ขั้นตอนการทดลอง	30
3.1 การวางแผนการทดลอง	30
3.2 การผสมยาง	31
3.3 การขึ้นรูปและการวัลคาไนซ์	32
3.4 การทดสอบยาง	33
1) การทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำ	33
2) การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ของยางวัลคาไนซ์	35
3.5 การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS	36
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล</b>	<b>37</b>
1. การผสมยาง	37
2. การขึ้นรูปและการวัลคาไนซ์	39

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3. การทดสอบยาง	40
4. การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS	42
4.1 ค่ามอดูลัสที่ Low Strain Amplitude	43
4.2 ค่ามอดูลัสที่ High Strain Amplitude	46
4.3 ค่า Loss Tangent ที่ Low Strain Amplitude	49
4.4 ค่า Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude	52
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง</b>	<b>58</b>
ข้อเสนอแนะ	58
<b>ภาคผนวก</b>	<b>59</b>
1. สมบัติของเขม่าดำและการเรียกชื่อ	60
1-ก ตารางแสดงการเรียกชื่อเขม่าดำตามสมบัติ	60
1-ข ตารางแสดงการใช้สัญลักษณ์ตัวที่ 2 ตามระบบ ASTM	61
1-ค ตารางแสดงคุณสมบัติของเขม่าดำที่ใช้ในการทดลอง	61
2. แสดงค่าการกระจายตัวของเขม่าดำในยาง	62
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	<b>67</b>

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3-1 การวางแผนการทดลองแบบ 2 <sup>n</sup> Factorial Experimental Design	30
ตารางที่ 3-2 ค่าจริงเทียบกับ Code Value ของตัวแปรอิสระ	31
ตารางที่ 4-1 เวลาสุกตัวของยางผสมเขม่าดำ	39
ตารางที่ 4-2 ผลที่วัดได้จากเครื่อง PL-DMTA MkIII และค่า Dispersion Rating (DR)	41
ตารางที่ 4-3 ค่า Code Value เมื่อเทียบกับค่าจริง	42
ตารางที่ 4-4 ค่าต่างๆที่ได้จากการทำ iteration ของค่ามอดูลัสที่ Low Strain Amplitude	43
ตารางที่ 4-5 ค่าต่างๆที่ได้จากการทำ iteration ของค่ามอดูลัสที่ High Strain Amplitude	46
ตารางที่ 4-6 ค่าต่างๆที่ได้จากการทำ iteration ของค่า Loss Tangent ที่ Low Strain Amplitude	49
ตารางที่ 4-7 ค่าต่างๆที่ได้จากการทำ iteration ของค่า Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude	52

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2-1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ	1
รูปที่ 2-2 อิทธิพลของอุณหภูมิในการนวดยาง	5
รูปที่ 2-3 ส่วนประกอบของเครื่องผสมแบบปิด	5
รูปที่ 2-4 ก. แผนภาพแสดงขั้นตอนต่างๆ ในการผสมยาง	7
ข. แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของเขม่าดำในการผสมยาง	7
รูปที่ 2-5 โครงสร้างของยางที่ผ่านขบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน	10
รูปที่ 2-6 ความสัมพันธ์ของโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์กับระบบในการวัลคาไนซ์	10
รูปที่ 2-7 โครงสร้างของเขม่าดำโดยวิธี Electron Micrograph	14
รูปที่ 2-8 ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของความเค้นหรือความเครียดต่อเวลา	17
รูปที่ 2-9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดนามิกส์	18
รูปที่ 2-10 ความสัมพันธ์ของค่ามอดูลัสกับค่าความเครียดที่ปริมาณเขม่าดำต่างๆกัน	21
รูปที่ 2-11 ความสัมพันธ์ของ out-of-phase modulus กับ double strain amplitude	21
รูปที่ 2-12 ความสัมพันธ์ระหว่าง phase angle และ double strain amplitude เมื่อมีปริมาณเขม่าดำต่างกัน	22
รูปที่ 2-13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสกับ phase angle	23
รูปที่ 2-14 อิทธิพลต่างๆที่มีผลต่อค่ามอดูลัสที่ความเครียดต่างๆ	23
รูปที่ 2-15 กราฟ contour แสดงความสัมพันธ์ของค่าตอบสนองกับตัวแปรต่างๆ	28
รูปที่ 3-1 แม่แบบในการขึ้นรูปยางหนา 2 mm.	33
รูปที่ 3-2 เครื่องตัดชิ้นงานเพื่อส่งดูการกระจายตัวของเขม่าดำ	34
รูปที่ 3-3 การทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำโดยวิธี Optical Dark Field Microscopy	34
รูปที่ 3-4 แผนภาพของเทคนิค Dark Field Microscopy	35
รูปที่ 3-5 การวางชิ้นทดสอบแบบ Bending ในเครื่อง PL-DMTA MkIII	35
รูปที่ 4-1 ค่า Torque การผสมของยางที่มีปริมาณของ N234 30% และ เวลาในการผสม 6 นาที	37
รูปที่ 4-2 ค่า Torque การผสมของยางที่มีปริมาณของ N234 30% และ เวลาในการผสม 8 นาที	38

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4-3 ค่า Torque การผสมของยางที่มีปริมาณของ N234 60% และ เวลาในการผสม 6 นาที	38
รูปที่ 4-4 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับการกระจายตัวของเขม่าดำที่มี ผลต่อค่ามอดูลัสที่ Low Strain Amplitude	45
รูปที่ 4-5 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับปริมาณของเขม่าดำที่มีผลต่อ ค่ามอดูลัสที่ High Strain Amplitude	48
รูปที่ 4-6 contour ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวกับปริมาณของเขม่าดำที่มี ผลต่อค่า Loss Tangent ที่ Low Strain Amplitude	51
รูปที่ 4-7 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับปริมาณของเขม่าดำที่มีผลต่อ ค่า Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude	55
รูปที่ 4-8 contour ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวกับปริมาณของเขม่าดำที่มี ผลต่อค่า Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude	56
รูปที่ 4-9 contour ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวกับขนาดของเขม่าดำที่มี ผลต่อค่า Loss Tangent ที่ high Strain Amplitude	57

## บทที่ 1

### บทนำ

ปัจจุบันยางเป็นวัสดุที่นำมาประยุกต์ใช้งานได้มากมายหลายประเภท เช่นเป็น ยางรถยนต์หรือสายพาน แต่ในการใช้งานบางประเภท ยางจะได้รับแรงอย่างรวดเร็วจึงและ ซ้ำๆกันตลอดเวลา ดังนั้นการแสดงความคุณภาพมาตรฐานของยางจึงจำเป็นต้องแสดงถึงค่าการรับ แรงสูงสุดและค่าจาก Fatigue tests แต่ในเชิงปฏิบัติแล้วค่าที่ได้เหล่านี้จะสามารถนำมาใช้ใน ทางวิศวกรรม หรือ การทำนายการรับแรงของผลิตภัณฑ์ได้น้อยมาก ด้วยเหตุนี้การทดสอบ คุณสมบัติทางไดนามิกส์จึงถูกพัฒนาขึ้นเพื่อจะได้สอดคล้องกับการใช้งานต่างๆได้มากขึ้น การนำยางไปใช้งานต่างๆนั้นมักจะต้องเติมสารช่วยเสริมแรง เช่น เขม่าดำ ผสมลงไปด้วย เพราะงานทางด้านวิศวกรรมส่วนใหญ่ จะต้องใช้วัสดุที่สามารถรับแรงในรูปแบบต่างๆ ได้ เป็นอย่างดีโดยไม่เกิดการเสีรูปร่างหรือเปลี่ยนสภาพ ดังนั้นผลของเขม่าดำที่มีต่อคุณสมบัติทาง กลศาสตร์ของยางจึงเป็นสิ่งที่ศึกษากันอย่างแพร่หลายโดยเฉพาะการศึกษาผลของเขม่าดำที่มี ต่อค่ามอดูลัส ความทนต่อแรงดึงขาดโดย A.I.Medalia (1)

อย่างไรก็ดีการใช้งานด้านต่างๆในเชิงวิศวกรรม จะพบว่า ค่ามอดูลัสจากแรง เหนือน (Shear Modulus) และค่า Loss Tangent จะมีประโยชน์มาก เนื่องจากค่ามอดูลัสแสดง ถึงความสามารถในการคงรูปอยู่ได้ของวัสดุถ้าค่ามอดูลัสสูงแสดงว่าวัสดุสามารถคงรูปได้ดี เมื่อได้รับแรงที่มีการเปลี่ยนทิศทาง สำหรับค่า Loss Tangent คือความสามารถในการส่งผ่าน แรง ถ้าค่านี้ต่ำแสดงว่าการสนองต่อแรงที่กระทำลงมาเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นค่า มอดูลัสแรงเหนือนและค่า Loss Tangent จึงสามารถใช้เป็นสิ่งที่บ่งบอกให้ทราบว่าวัสดุนั้นๆ สามารถนำมาใช้งานตามที่ต้องการได้หรือไม่ เช่น ยางรองคอสะพาน ยางรถยนต์

การศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของยาง โดยมีเขม่าดำผสมอยู่ด้วยนั้น มีผู้ทำการศึกษามาแล้วเป็นจำนวนมาก เช่น การศึกษาผลของความเครียดที่มีต่อสมบัติทาง ไดนามิกส์ของยางผสมเขม่าดำโดย A.R.Payne (2) หรือ การศึกษาการกระจายตัวของ เขม่าดำในยางโดย A.Y.Corant and J.B.Donnet (3) จึงทำให้การใช้ยางผสมเขม่าดำ สามารถประยุกต์ใช้ในงานได้หลายประเภทและมีประสิทธิภาพเป็นอย่างดี แต่ในการศึกษาที่ ผ่านมา จะพิจารณาอิทธิพลของเขม่าดำต่อสมบัติต่างๆทางไดนามิกส์ในลักษณะ classical คือ จะพิจารณาอิทธิพลของตัวแปรเพียงอย่างเดียวในการศึกษาแต่ละครั้ง

## วัตถุประสงค์

เนื่องจาก สมบัติทางไดนามิกส์ จะแสดงและมีความสัมพันธ์อย่างใกล้ชิดกับ สมบัติพื้นฐาน (Fundamental Properties) ของวัสดุได้อย่างดี แต่เนื่องจากในทางธรรมชาติ มักจะเติมสารปรุงแต่งในที่นี้คือเขม่าดำ ซึ่งจะทำให้เกิดความเปลี่ยนแปลงต่อสมบัติไดนามิกส์ และสมบัติอื่นๆมากมายดังกล่าว อย่างไรก็ตามการศึกษาก็กระทำสืบเนื่องมาโดยส่วนใหญ่มักจะ พิจารณาอิทธิพลของตัวแปรเพียง 1 ตัวต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติของยางซึ่งในบางกรณี จะทำให้ไม่สามารถศึกษาอิทธิพลของ 2 ตัวแปรที่เกิด interaction กันและส่งผลให้กับสมบัติ สุดท้ายของผลิตภัณฑ์ ในการศึกษาดังนี้ จะเป็นการนำหลักการทางสถิติมาใช้ประโยชน์ ในการวางแผนการทดลอง (Experimental Design) โดยพิจารณาตัวแปรอิสระ 3 ตัว ได้แก่ ชนิดของเขม่าดำ ปริมาณ และการกระจายตัวของเขม่าดำ ซึ่งส่งผลให้กับสมบัติทางไดนามิกส์ ของยางธรรมชาติ อันได้แก่ ไดนามิกสโมดูลัส ( $G'$ ) และ Loss Tangent ( $\tan \delta$ ) จากนั้นจะใช้ หลักการทางคณิตศาสตร์และสถิติมาประยุกต์ เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไดนา มิกส์กับตัวแปรอิสระต่าง ๆ ดังกล่าว เพื่อสร้างสมการ (modelling) ที่สามารถอธิบายความ สัมพันธ์นั้นๆ จากความรู้ที่ได้จากการศึกษานี้ จะสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการพิจารณา และ ออกสูตรยางและการผสมในลำดับต่อไป

## บทที่ 2

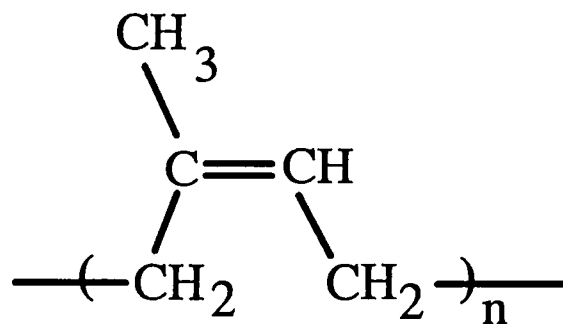
### หลักการและทฤษฎี

#### 1. ยางธรรมชาติและสมบัติของยางธรรมชาติ

##### 1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติ (Hevea Brasilesis) มีส่วนประกอบที่ต่างกันไป แต่มีส่วนประกอบที่สำคัญดังนี้ คือ มีปริมาณของแข็งทั้งหมด (TSC) 36% สารประกอบโปรตีน 1-1.5% สารพวกรезิน 1-1.5% น้ำตาล 1% น้ำ 60% โดยส่วนประกอบอื่นๆที่ไม่ใช่ยางสามารถแยกออกไปได้ ด้วยวิธีทางเคมีและทางกายภาพ

โมเลกุลของยางประกอบด้วย ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ดังแสดงในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 แสดงโครงสร้างของยางธรรมชาติ

## 1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ

น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาตินั้นจะมีปริมาณสูงมาก แต่สามารถหาได้โดยใช้วิธี Gas Permeation Chromatography โดยยางธรรมชาติจะมีค่า Molecular Weight Distribution ที่สูงมาก และมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่  $3 \times 10^4$  ไปจนถึง  $10^7$

เนื่องจากยางธรรมชาติมีโครงสร้างเป็น อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว ดังนั้นจึงสามารถทำปฏิกิริยากับสารเคมีต่างๆ ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับพันธะคู่ในยางได้ และจากพันธะคู่ในยาง จะมีผลทำให้ยางมีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเมื่อเป็นยางบริสุทธิ์ และสามารถเผาไหม้ในบรรยากาศได้ และเนื่องจากยางธรรมชาติมีค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ที่ต่ำมาก คือ ที่อุณหภูมิ  $-73$  องศาเซลเซียส ดังนั้นสายโซ่หลักของยางจะนุ่มและยืดหยุ่นดีที่อุณหภูมิห้อง (4)

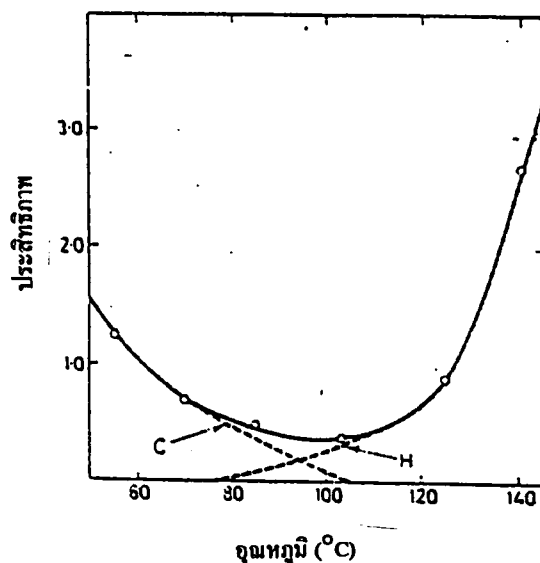
## 2. ขบวนการในการผสมยางธรรมชาติ

### 2.1 การบดยาง (Mastication)

การบดยาง คือ การทำให้ยางดิบอ่อนตัวลงและมีความหนืดลดลง โดยวิธีทางเชิงกล หรือด้วยวิธีการย่อยด้วยเคมีเชิงกล

เมื่อเริ่มต้นบดยาง ยางจะมีความหนืดลดลง เพราะเกิดการแตกของสายโซ่ของยาง เนื่องจากได้รับแรงเฉือนในการผสมอย่างต่อเนื่อง ยิ่งกว่านั้นถ้าทำการบดยางที่อุณหภูมิสูงและมีออกซิเจนอยู่ด้วย จะทำให้เกิดการแตกตัวของสายโซ่ของยาง เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันได้อีกด้วย

ดังนั้นการแตกของสายโซ่โมเลกุลขณะทำการบดยาง จะขึ้นกับปัจจัย 2 อย่าง คือ ค่าความเค้นที่เกิดขึ้นในขณะบดยาง และอิทธิพลของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในรูปที่ 2-2



รูปที่ 2-2 แสดงถึง อิทธิพลของอุณหภูมิในการบดขย (5)

C คือการลดลงของ MW เมื่อทำการบดขยโดยมีออกซิเจนอยู่ด้วย

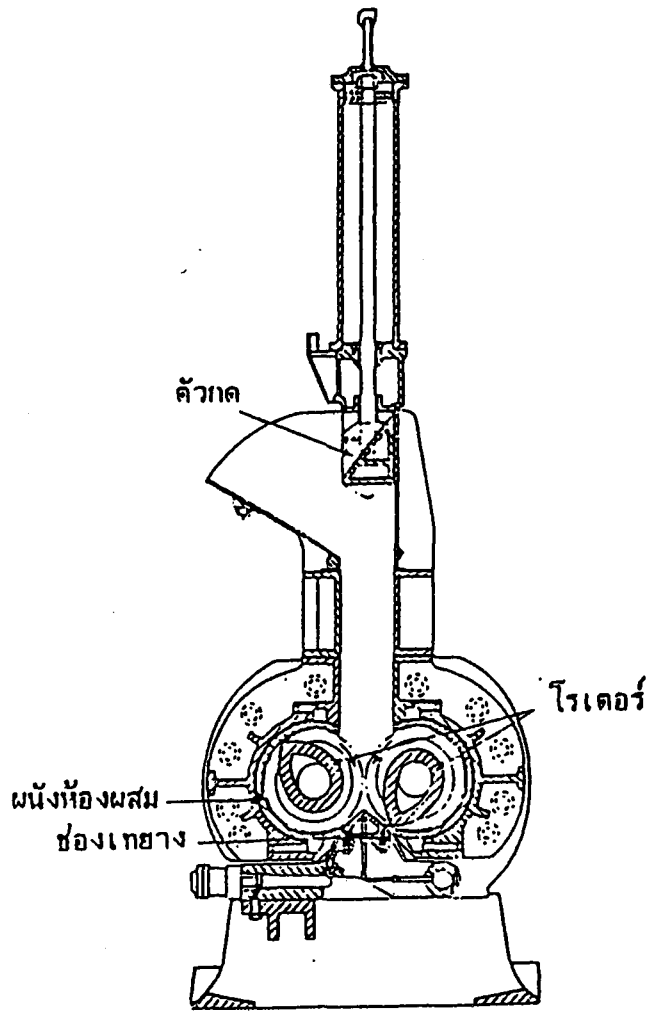
H คือการเพิ่มขึ้นของ MW เมื่อเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคอิสระ  
ที่เกิดจากการบดขย

## 2.2 เครื่องมือสำหรับผสมขย

เครื่องมือในการผสมขยที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่

1. เครื่องผสมขยแบบสองลูกกลิ้ง (2-roll mill) เป็นเครื่องผสมขยอย่างง่าย ประกอบด้วยลูกกลิ้ง 2 ลูก วางขนานกันในแนวนอน ระยะระหว่างลูกกลิ้งทั้งสองสามารถปรับได้ตามต้องการ เมื่อทำการผสมขย ลูกกลิ้งทั้งสองจะหมุนสวนทางกันด้วยความเร็วที่แตกต่างกัน การผสมขยด้วยเครื่องมือประเภทนี้ อาจมีการฟุ้งกระจายของสารเคมีได้ และการผสมกันจะเป็นไปได้เล็กน้อย เนื่องจากมีแรงเฉือนต่ำ

2. เครื่องผสมขยแบบปิด (Internal mixer) (รูปที่ 2-3) ประกอบด้วยกรวยเติมสาร (feed hopper) อยู่เหนือห้องผสม ซึ่งภายในมีโรเตอร์ 2 ตัวหมุนสวนทางกันด้วยความเร็วที่ต่างกัน และมีตัวกด (ram piston) กดขยด้วยแรงจากลม การนำขยผสมออกจากเครื่องทำได้โดยการเลื่อนแผ่นเปิดด้านล่าง เครื่องผสมชนิดนี้ให้การผสมที่ดีกว่าแบบแรก เนื่องจากมีการปรับปรุงและออกแบบให้โรเตอร์มีลักษณะพิเศษที่ให้แรงเฉือนสูงๆ ได้ และลดการฟุ้งกระจายและสูญเสียสารเคมีขย สามารถผสมขยได้ในปริมาณมากกว่าทำให้ได้ผลผลิตมากขึ้น นอกจากนี้ยังสะดวกกว่า การผสมแบบสองลูกกลิ้ง เนื่องจากการผสมไม่ต้องใช้แรงคน



รูปที่ 2-3 ส่วนประกอบของเครื่องผสมแบบปิด

### 3. กลไกในการผสมยาง (Mechanism of Mixing)

ในการผสมยาง เพื่อให้สารเคมีต่างๆกระจายตัวเข้าไปในเนื้อยางนั้น จะมีกระบวนการที่เกี่ยวข้องเกิดขึ้น 3 กระบวนการ ได้แก่

การทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวแบบสุ่ม โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด และรูปร่างของอนุภาค (simple mixing) ถ้าแรงเฉือนมากพอ อนุภาคนี้จะเกิดการแตกออก (dispersive mixing) และอาจเกิดการไหลในทิศทางของแรงเฉือนนั้น (laminar mixing) ในสองกระบวนการหลังขนาดของอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลง เนื่องมาจากกระบวนการผสม

การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของสารตัวเติม (ingredient) และของส่วนประกอบทั้งหมดในระหว่างการผสมยาง ดังแสดงในรูปที่ 2-4ก และ 2-4ข เกิดขึ้นดังนี้

1. การแบ่งย่อย (subdivision) เป็นการย่อยกลุ่มก้อนของอนุภาคให้เล็กลง ยางจะถูกอัดและดึงเข้าไปอยู่ระหว่างโรเตอร์ และระหว่างโรเตอร์กับผนังของห้องผสม

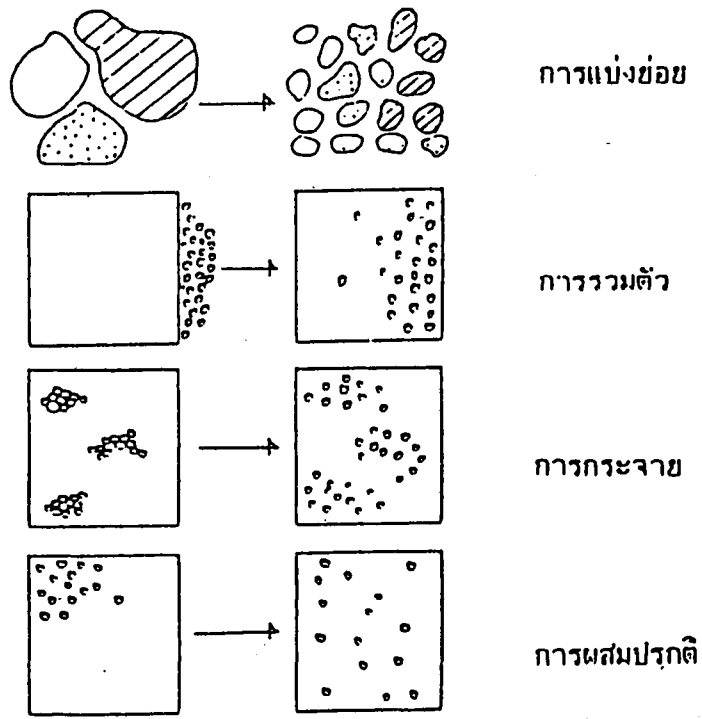
2. การรวมตัว (incorporation) หลังจากการแบ่งย่อย ส่วนประกอบของสารผสมจะสัมผัสกับยาง โดยที่ยางจะเข้าไปหุ้มล้อมรอบอนุภาคของสารผสม (wetting) เกิดเป็นก้อนอนุภาค ถ้าการรวมตัวไม่เกิดขึ้น ส่วนประกอบจะกลิ้งไปมาในห้องผสม และ การผสมจะไม่เกิดขึ้น

3. การกระจาย (dispersion) ก้อนอนุภาคยางกับสารเคมียางที่เกิดขึ้นในขั้นการรวมตัวจะเกิดการแตกย่อยลงจนมีขนาดที่เหมาะสมและค่อยๆ กระจายเข้าไปในยาง ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญเมื่อเติมเขม่าดำ (carbon black) ขั้นตอนนี้เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า intensive mixing

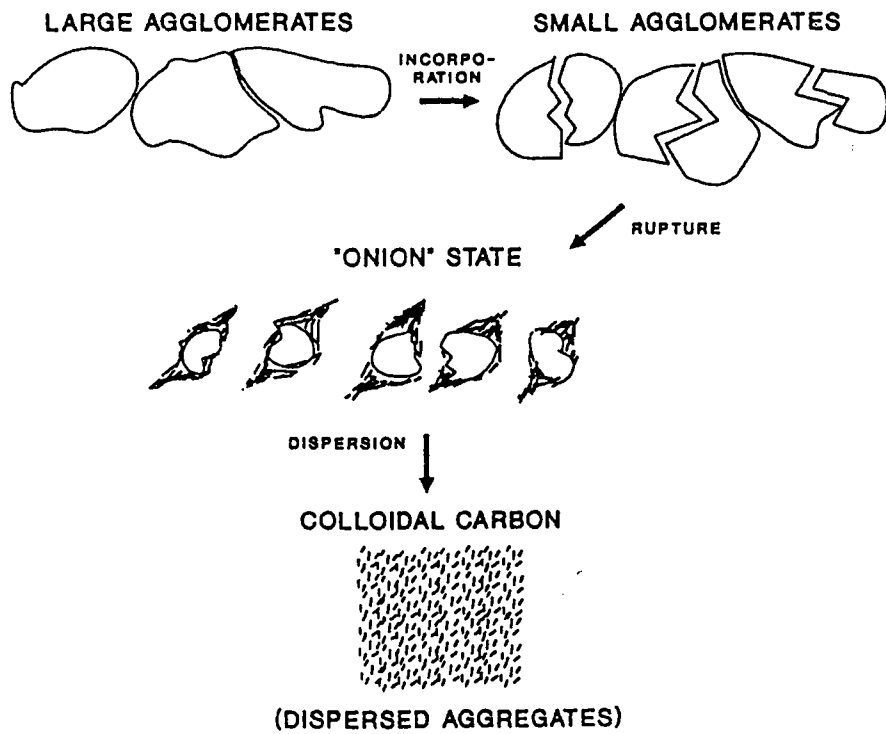
4. การผสมปรกติ (simple mixing) เป็นการเคลื่อนตัวของอนุภาคจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาด หรือ รูปร่าง เพื่อเพิ่มการสุ่ม หรือเอนโทรปี เหมือนกับการผสมสารปรกติ เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า extensive mixing

5. การลดความหนืด (plastization or viscosity reduction) หลังจากทีสารเคมีต่างๆ กระจายตัวเข้าไปในเนื้อยางอย่างทั่วถึงแล้ว หากยังดำเนินการผสมต่อไป ความหนืดและสภาพยืดหยุ่นของยางผสมส่วนจะลดลงเนื่องจากเกิดการแตกตัวของโมเลกุลของยาง

การเปลี่ยนแปลงแต่ละขั้นตอน อาจเกิดคาบเกี่ยวกัน ในขั้นตอนแรกที่เกิดการแบ่งย่อยนั้น อนุภาคบางส่วนที่เกิดการแบ่งย่อยแล้ว อาจเข้าสู่ขั้นการรวมตัวได้ โดยที่การแบ่งย่อยยังเกิดไม่สมบูรณ์ ในขั้นตอนอื่นๆ ก็เป็นเช่นเดียวกัน



(ก)



(ข)

รูปที่ 2-4 ก.แผนภาพแสดงขั้นตอนต่างๆในการผสมยาง  
 ข.แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของเขม่าดำในการผสมยาง

#### 4. วิธีการดำเนินการผสม (mixing procedure)

ในการผสมยางมีการเติมสารเคมีต่างๆซึ่งมีสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพต่างกัน ลำดับการใส่สารในการผสมจึงมีความสำคัญในการที่จะได้อย่างผสมที่มีคุณภาพดี โดยสารเคมีแต่ละชนิดไม่เสียสมบัติไป และใช้เวลาและพลังงานน้อยที่สุด กระบวนการในการผสมยาง โดยทั่วไปมี 3 วิธี คือ

1. Conventional Mixing เป็นกระบวนการผสมยางที่ใส่สารเคมีต่างๆ ในห้องผสมพร้อมกับยาง ขณะเริ่มทำการผสม
2. Upside-down Mixing เป็นกระบวนการผสมยางที่เติมสารเคมีต่างๆ ลงในห้องผสมก่อน เมื่อถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมจึงใส่ยางลงในห้องผสม
3. Regular Mixing เป็นกระบวนการผสมยางที่ใส่ยางในห้องผสม เพื่อทำการบดยางก่อน แล้วจึงใส่สารเคมีผสมลงไป

#### 5. ขบวนการวัลคาไนซ์เซชันด้วยกำมะถัน (Sulphur Vulcanisation)

ขบวนการวัลคาไนซ์เซชัน โดยกำมะถัน คือการเติมกำมะถันเข้าไปเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลขึ้น ซึ่งมีผลต่อค่าความแข็งแรงดึง และความสามารถในการยืดหยุ่นของยางมาก นอกจากนั้นขบวนการวัลคาไนซ์เซชันนั้นยังเป็นสิ่งที่มีผลต่อความทนทานต่อความร้อนมากที่สุด

คุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์ไม่ได้ขึ้นกับปริมาณของการเชื่อมโยงเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับลักษณะของการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นด้วย (8)

ในการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน จะนิยมใช้ตัวเร่ง (accelerator) เข้าช่วยในการเกิดวัลคาไนซ์เซชัน โดยอัตราของการเกิดการเชื่อมโยง (rate of crosslinking) และคุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่ได้ จะเปลี่ยนไปตาม ชนิดและสัดส่วนของตัวเร่งที่ใช้

## 5.1 สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันและการแบ่งระบบของการวัลคาไนซ์

สัดส่วนของตัวเร่งต่อกำมะถัน จะเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพของกำมะถันในการเปลี่ยนไปเป็นสายเชื่อมโยง และนอกจากนั้นยังเป็นตัวกำหนดลักษณะของ การเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นอีกด้วย

ระบบในการวัลคาไนเซชันสามารถแบ่งออกตามสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถัน ได้เป็น 3 ระบบ คือ

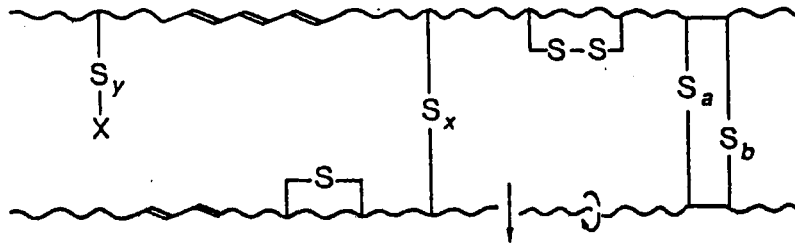
1. Conventional Vulcanisation (CV) คือระบบที่ใช้กำมะถันเป็นปริมาณมาก โดยใช้กำมะถันในช่วง 2.0-3.5 phr และใช้ตัวเร่งในช่วง 1.0-0.4 phr สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันจะไม่เกิน 0.5 ซึ่งจะให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณการเชื่อมโยงเป็นแบบ polysulphidic มากกว่า 60% ของการเชื่อมโยงทั้งหมด

2. Efficiency Vulcanisation (EV) เป็นระบบที่สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันจะตรงกันข้ามกับ CV ดังนั้นในระบบนี้จะมีปริมาณกำมะถัน 0.3-0.8 phr และมีสารตัวเร่ง 6.0-2.5 phr ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวเร่งที่ใช้โดยสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันจะอยู่ระหว่าง 3.0-15.0 และการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเป็นแบบ monosulphidic ซึ่งมีปริมาณมากกว่า 80% ของการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นทั้งหมด

3. Semi-EV เป็นระบบที่อยู่ระหว่าง CV และ EV โดยปริมาณของกำมะถันที่ใช้อยู่ระหว่าง 1-1.8phr และปริมาณสารตัวเร่งจะใช้ประมาณ 2.5-1.0 phr และสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถัน จะอยู่ในช่วง 0.6-2.5

5.2 โครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์โดยกำมะถัน

กลุ่มของกำมะถันที่อยู่ในยางวัลคาไนซ์ แสดงดังรูปที่ 2-5



รูปที่ 2-5 แสดงโครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

โดย X = ส่วนของสารตัวเร่ง

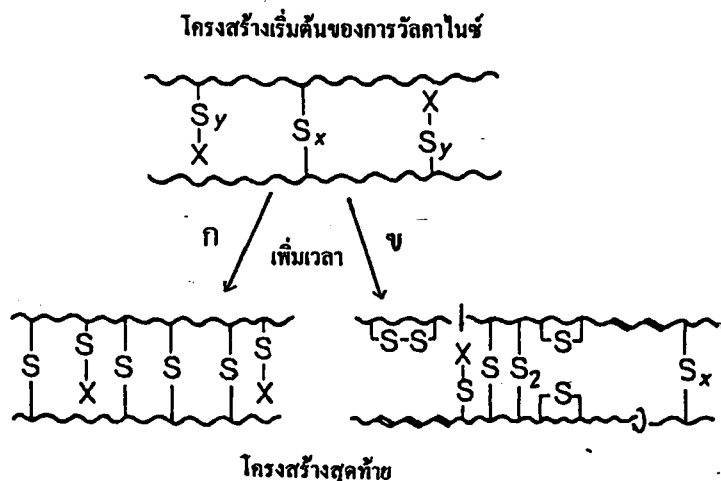
a,b,x และ y = จำนวนอะตอมของกำมะถัน ประมาณ 1-9 อะตอม

∩ = cis, trans isomerised double bond

↓ = การแตกออกของสายโซ่หลัก

สารกลุ่มต่างๆที่แสดงอยู่บนสายโซ่ของยางจะขึ้นอยู่กับ ปริมาณของกำมะถัน และสารตัวเร่งที่ใส่ลงไป ความเข้มข้นของสารตัวเร่ง รวมทั้งเวลากับอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์

ในขั้นเริ่มต้นของการวัลคาไนซ์ จะได้ยางที่มีโครงสร้างเหมือนกัน คือ มีการเชื่อมโยงเกิดขึ้นเล็กน้อย และมีกลุ่มของ acceleratorterminated pendent ซึ่งเป็น di- หรือ polysulphidic ดังแสดงในรูปที่ 2-6



รูปที่ 2-6 แสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์กับระบบในการวัลคาไนซ์

ความแตกต่างของโครงสร้างสุดท้ายจะเกิดขึ้นเมื่อเวลานานขึ้น โดยใน

- ก คือ ระบบ EV โครงสร้างสุดท้ายจะได้ การเชื่อมโยงเป็น monosulphidic และมีกลุ่มของ monosulphide pendent เป็นส่วนใหญ่
- ข คือ ระบบ CV และ Semi-EV โครงสร้างสุดท้ายเป็น โครงสร้างที่มีการเชื่อมโยงเกิดขึ้นหลายแบบ คือมีทั้งการเชื่อมโยงแบบ mono- , di- และ polysulphide และโครงสร้างของยางจะเปลี่ยนไปด้วย โดยมีกลุ่มของ olifin และมีการเชื่อมโยงภายในโมเลกุล นอกจากนั้นยังเกิดการแตกของสายโซ่และเกิดไอโซเมอร์ไรเซชัน

## 6. เขม่าดำ (CARBON BLACK)

Carbon black หรือ เขม่าดำ สามารถเตรียมได้จากการเผาไหม้แบบไม่สมบูรณ์ของสารอินทรีย์ ซึ่งอาจใช้สารอินทรีย์ ที่อยู่ในรูปของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ แต่ในปัจจุบันเขม่าดำส่วนใหญ่สามารถเตรียมได้จาก น้ำมันปิโตรเลียมและก๊าซธรรมชาติ โดย 95% ของการผลิตจะใช้ในอุตสาหกรรมยาง (โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมการผลิตยางรถยนต์) ในการผสมโดยทั่วไปจะใช้ carbon black ประมาณ 30-40 pphr (part per hundred rubber) (9)

### 6.1 ชนิดของเขม่าดำ

เขม่าดำมีหลายชนิดตามแต่วิธีการผลิต แต่มีชนิดที่สำคัญดังนี้ คือ

1. Furnace Black เขม่าดำชนิดนี้จะใช้ประมาณ 95% ของตลาดเขม่าดำ โดยขบวนการผลิตแบ่งออกเป็น 2 ขบวนการ คือ Gas-furnace process จะให้เขม่าดำที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคใหญ่กว่า 50 nm และ Oil-furnace process จะให้เขม่าดำที่มีคุณภาพดีกว่าขบวนการแรก
2. Thermal Black ขบวนการนี้จะได้เขม่าดำที่หยาบกว่าแบบ Furnace black ซึ่งประมาณ 4% ของตลาดจะผลิตโดยวิธี Cyclic process
3. Channel Black ในขบวนการผลิตชนิดนี้ จะทำให้ได้เขม่าดำขนาดที่มีความละเอียดสูงแต่จะให้ผลผลิตที่ต่ำ (ประมาณ 5% yield) และเขม่าดำที่ผลิตจากวิธีนี้จะเป็นเขม่าดำที่มีค่า pH เป็นกรด

4. Acetylene Black คือ Thermal Black ชนิดที่ใช้ Acetylene เป็นวัตถุดิบ โดยจะใช้ความร้อนในการเริ่มขบวนการ แต่เมื่อ Acetylene เกิดการแตกตัว จะคายความร้อนออกมาประมาณ 800-1000 องศาเซลเซียส

5. Lamp Black เป็นเขม่าดำที่ใช้เป็นรงควัตถุ ซึ่งผลิตโดยการเผาไหม้ Aromatic oil

## 6.2 การแบ่งประเภทของเขม่าดำ

ชนิดของเขม่าดำ จะแบ่งย่อยออกไปอีกเป็นจำนวนมากตามขนาดของอนุภาค และมีชื่อที่ไม่มีการกำหนดวิธีที่แน่นอน เช่น ISAF คือ Intermediate Super Abrasion Furnace Black ที่มีอนุภาคขนาดเล็ก มีคุณสมบัติทำให้ยางมีค่าความแข็งแรงดึง โลหะความทนทานต่อการสึกกร่อนสูง (ตัวอย่างการเรียกรหัสเรียกชนิดของเขม่าดำแสดงอยู่ในภาคผนวกที่ 1-ก)

ดังนั้น จึงมีการจำแนกชนิดของเขม่าดำให้มีหลักการที่แน่นอน แต่ก็ยังคงเป็นระบบที่ไม่สมบูรณ์โดยใช้ระบบของ ASTM ซึ่งเป็นที่นิยมมากกว่าหลักการเก่า

ในระบบของ ASTM จะกำหนดชนิดของเขม่าดำด้วยสัญลักษณ์ 4 ตัว คือ มีตัวอักษรและตามด้วยตัวเลข 3 ตัว โดยอักษรจะเป็นตัวบอกถึงอัตราการสุกตัว (cure rate) ของยางที่ผสมด้วยเขม่าดำชนิดนั้น โดย

สัญลักษณ์ตัวแรก คือ

S จะใช้กับพวกสุกตัวช้า (slow-curing) คือพวก acidic channel black

N จะใช้กับพวกสุกตัวปกติ (normal-curing) คือพวกเขม่าดำที่เป็นกลาง หรือเป็นเบส

สัญลักษณ์ตัวที่ 2 คือ ตัวบอกขนาดอนุภาค เช่น 2 คือขนาดอนุภาค 20-25 nm

สัญลักษณ์ตัวที่ 3 และ 4 คือ ตัวที่บอกถึงระดับโครงสร้างมาตรฐาน

ตัวอย่างของการใช้สัญลักษณ์ตัวที่ 2 แสดงดังตารางในภาคผนวกที่ 1-ข

### 6.3 ลักษณะของเขม่าดำ

เขม่าดำมีองค์ประกอบที่สำคัญ คือ Carbon ในลักษณะที่เป็นกราฟต์ซึ่งสามารถเกิดพันธะกับออกซิเจน ไฮโดรเจนและ กำมะถันได้ ในแต่ละอนุภาคของเขม่าดำจะมีลักษณะเป็นทรงรี ซึ่งขนาดของอนุภาคสามารถวัดได้ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron Microscopy) Nitrogen Adsorption หรือ Iodine Adsorption

อนุภาคของเขม่าดำจะมารวมกันเป็นสายโซ่ หรืออาจจะมาจับกลุ่มกันอย่างหลวม ๆ ซึ่งเรียกว่า การจัดตัวเป็น โครงสร้าง (Structure) การรวมตัวกันลักษณะนี้เป็นที่รู้จักกันดีว่าเป็น Secondary Structure ซึ่งสามารถแตกตัวออกได้ง่าย เมื่อได้รับแรง

ใน Thermal Black จะมี Structure ที่ต่ำ ส่วน Furnace Black จะมี Structure ที่สูง ซึ่ง structure นี้จะมีผลต่อคุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์และมีผลอย่างมากในการผสมยาง

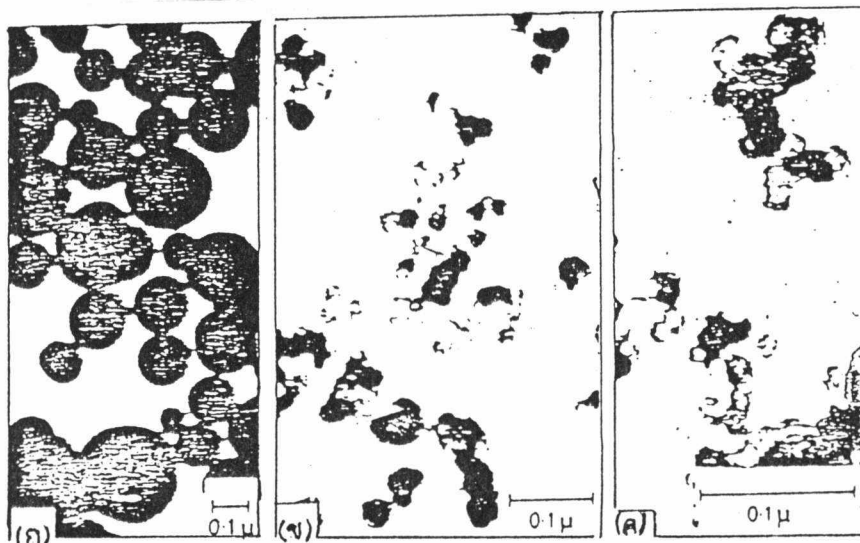
นอกจากนั้นระดับของ Structure ยังสามารถหาได้โดยการวัดปริมาตรของช่องว่างระหว่างอนุภาคโดยการเติม inert liquid เช่น ไดบิวทิลพทาเลต (DBP) ลงไปในเขม่าดำ แล้ววัดปริมาตรของเหลวที่เติมลงไปแล้วทำให้ค่า torque สูงสุด

### 6.4 สมบัติของเขม่าดำ

1) ขนาดของอนุภาค (Partical Size) เป็นสมบัติที่สำคัญของเขม่าดำซึ่งสามารถวัดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron microscope) ซึ่งจะแสดงลักษณะของอนุภาคของเขม่าดำ และการศึกษาการดูดซับไนโตรเจนก็สามารถวัดได้ (ใช้หลักการของ Brunauer-Emmet-Teller Nitrogen adsorption technique ; BET)

ในการวัดโดยใช้อิเล็กตรอนไมโครสโคปีจะใช้ตัวอย่างขนาดเล็กและสามารถทำให้เข้าใจผลผลิตไปได้ ถ้าการกระจายตัว (dispersion) ของเขม่าดำในชิ้นงานตัวอย่างไม่ดีพอ และไม่สามารถใช้หลักการทางสถิตินับจำนวนอนุภาคเขม่าดำได้

2) โครงสร้างของเขม่าดำ (Structure) จากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron micrograph) ในรูปที่ 2-7 จะเห็นได้ว่า เขม่าดำนั้นไม่ได้อยู่เป็นอนุภาคเดี่ยวแต่จะอยู่เป็นลักษณะจัดตัวรวมเป็นกลุ่ม ซึ่งลักษณะเช่นนี้เป็นที่รู้จักกันดีก็คือ โครงสร้างของเขม่าดำ (Structure) และสามารถวัดได้โดยใช้น้ำมันเติมลงไปผสมกับเขม่าดำในสภาวะมาตรฐาน ซึ่งผลการทดสอบนี้จะสามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงของเขม่าดำอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2-7 แสดงโครงสร้างของเขม่าดำโดยวิธี Electron micrograph  
โดย (ก) คือ thermal black (ข) คือ channel black (ค) คือ furnace black

### 3) ลักษณะของผิวหน้าอนุภาค (Physic-Chemical Nature Of Particle Surface)

ผิวหน้าของเขม่าดำจะเรียงตัวเป็นชั้น แสดงได้โดยการหักเหของลำอิเล็กตรอนจากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน โดยในพวกที่เป็นสารเสริมแรงที่ดี ผิวหน้าของอนุภาคจะเรียงกันอย่างเป็นระเบียบและมีผิวหน้าที่เรียงขนานกัน มีช่องว่างที่แน่นอนและมีความบกพร่องในโครงสร้างน้อยมาก แต่ถ้าเป็นเขม่าดำพวกที่เป็นสารเสริมแรงที่ด้อยจะมีผิวหน้าที่ไม่เป็นระเบียบ อนุภาคจะมีรูปร่างไม่แน่นอนและถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กจะแสดงว่าชั้นของผิวโครงสร้างจะน้อย และมีความบกพร่องในโครงสร้างสูง

ผิวหน้าของเขม่าดำจะไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยา เมื่อรวมกันเป็นกลุ่ม แต่จะว่องไวขึ้นถ้าไปจับกับอะตอมของไฮโดรเจน และจะว่องไวมากถ้าอยู่ในรูปอนุโมลิสระ และถ้าผิวหน้าว่องไวขึ้นจะเพิ่มการเกิด Bounded Rubber ขึ้นด้วย

### 4) ลักษณะทางด้านเคมีของผิวหน้าของอนุภาค (Chemical Nature Of Particle Surface)

เขม่าดำจะมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ 90-99% นอกจากนั้นยังมีไฮโดรเจนและออกซิเจนอยู่ที่ผิวหน้าด้วย และในเขม่าดำอาจมีหมู่ ฟีนอลิก ทีโตน และคาร์บอกซิลิก หรือมีกำมะถันอยู่ที่ผิวของเขม่าดำได้เช่นกัน

### 5) ความพรุนของอนุภาคเขม่าดำ (Particle Porosity)

ที่ผิวหน้าของเขม่าดำจะไม่เรียบ เนื่องจากเกิดการปะทะกับก๊าซที่อุณหภูมิสูงทันทีที่เกิดเป็นเขม่าดำขึ้น

การวัดความเป็นรูพรุน สามารถใช้ผิวหน้าของอนุภาคมาเป็นตัวเปรียบเทียบโดย

- 5.1) การคำนวณโดยใช้เส้นผ่าศูนย์กลางอะตอมโดยใช้วิธี electromicroscope และสันนิษฐานว่า อนุภาคของเขม่าดำเป็นทรงกลม
- 5.2) ใช้วิธีการดูดซับไนโตรเจน
- 5.3) เติมนิโตรเจนที่ความดันต่ำลงไป แล้วใช้มาตรฐาน BET ต่อเสร็จแล้ววัดปริมาณไนโตรเจนที่ใช้ไป วิธีนี้เรียกว่า t-method ซึ่งเป็นวิธีที่ได้ผลถูกต้องมาก (10)

## 7. สมบัติทางไดนามิกส์ของยาง (Dynamic properties of rubber)

### 7.1 สมบัติทางไดนามิกส์

สมบัติทางด้านไดนามิกส์ของยาง เป็นการแสดงผลได้ดีที่สุดของคุณภาพของยางผสมโดยการทดสอบจะให้ชิ้นงานได้รับแรงในลักษณะเป็นคลื่นรูปไซน์ (sinusoidal wave) ดังรูปที่ 8 จะแสดงความเค้น (stress) และ ความเครียด (strain) เทียบกับเวลา โดยความเค้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ elastic stress ซึ่งเป็น in-phase กับความเครียด และ viscous stress ซึ่งเป็น out of phase กับความเครียด โดยค่าแอมพลิจูดของความเครียด (strain amplitude) จะแสดงการเสียรูปของชิ้นตัวอย่าง ดังนั้นค่ามอดูลัสสามารถหาได้ดังนี้ คือ

Elastic Modulus หรือ Storage Modulus คำนวณได้จาก

$$G'(\text{หรือ } E') = \frac{\text{Elastic Stress Amplitude}}{\text{Strain Amplitude}} \quad (2.1)$$

และ Loss Modulus หรือ Viscous Modulus หาได้จากความสัมพันธ์

$$G''(\text{หรือ } E'') = \frac{\text{Viscous Stress Amplitude}}{\text{Strain Amplitude}} \quad (2.2)$$

เนื่องจากการเคลื่อนที่แบบ sinusoidal จึงสามารถแสดงได้ในรูปของส่วนจริง และส่วน imaginery ซึ่งอยู่ในรูปของ complex modulus คือ

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{หรือ} \quad E^* = E' + iE'' \quad (2.3)$$

ถ้าไม่มีส่วนของ imaginery จะได้ค่าสัมบูรณ์ของ complex modulus คือ

$$[G^*] = G'^2 + G''^2 \quad \text{หรือ} \quad [E^*] = E'^2 + E''^2 \quad (2.4)$$

ซึ่งค่า  $[G^*]$  จะเรียกว่า dynamic modulus โดยมี Loss Tangent คือ

$$\tan \delta = G''/G' \quad \text{หรือ} \quad \tan \delta = E''/E' \quad (2.5)$$

การวัดค่าสมบัติทางไดนามิกส์ โดยทั่วไปสามารถวัดออกมาได้ในรูปของ Elastic Modulus หรือ Loss Tangent และในบางครั้งสมบัติทางไดนามิกส์ จะสามารถแสดงในรูปของ compliance โดย

$$\text{Complex compliance : } J^* = 1/G^* \quad (2.6)$$

$$\text{Elastic compliance : } J' = G'/(G'^2 + G''^2) \quad (2.7)$$

$$\text{Loss compliance : } J'' = G''/(G'^2 + G''^2) \quad (2.8)$$

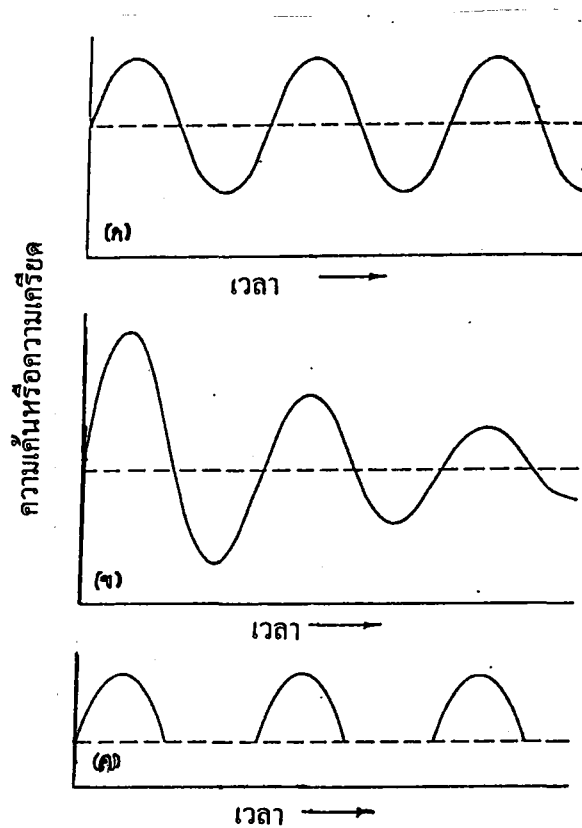
แต่ถ้าทำการทดสอบแบบ compression หรือ bending ค่า compliance จะแทนด้วย  $D$  (1)

## 7.2 การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์

การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ เป็นการประยุกต์เพื่อทดสอบสมบัติของยางเมื่อยางได้รับความเค้นหรือความเครียดอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอ ซึ่งความเค้นหรือความเครียดที่ชิ้นงานตัวอย่างได้รับ จะแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

- 1) เป็นคลื่นซายน์ ที่มีค่าแอมพลิจูดคงที่ (Symetrical Wave)
- 2) เป็นคลื่นที่มีแอมพลิจูดลดลงตลอดเวลา (Decaying Wave Train)
- 3) เป็นครึ่งคลื่นที่มีแอมพลิจูดคงที่ (Succession Of Half-Wave)

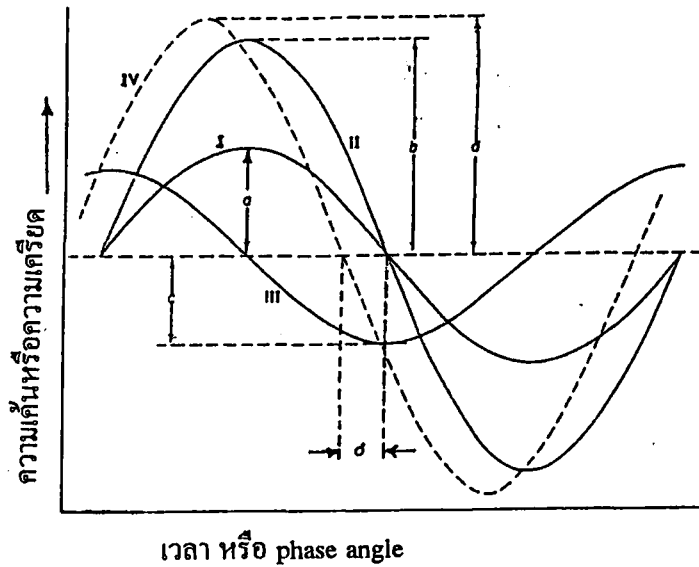
ดังแสดงดังรูปที่ 2-8



รูปที่ 2-8 แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงของความเค้นหรือความเครียดต่อเวลา  
 เมื่อ (ก) แสดง Symetrical wave (ข) แสดง Decaying Wave Train  
 (ค) แสดง Succession Of Half-Wave

การทดสอบทางไดนามิกส์เป็นการวัดลักษณะ 2 ชนิดของสมบัติ viscoelastic คือ in-phase และ out-of-phase มอดูลัส

ในการทดสอบการอัด หรือ การยืดขาด จะให้ค่ามอดุลัส คือ Young's modulus  
 แต่ในการทดสอบ แรงเฉือน หรือแรงบิด จะให้มอดุลัส คือ Shear modulus  
 ความสัมพันธ์ของปริมาณต่างๆในการทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ แสดงดังรูปที่ 2-9



รูปที่ 2-9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไดนามิกส์ (11)

โดยสามารถคำนวณค่าต่างๆ จากค่าที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงได้ดังนี้

		สัญลักษณ์	
		Young's	Shear
In-Phase Modulus	= $b/a$	$E'$	$G'$
Out-of-phase	= $c/a$	$E''$	$G''$
Complex Modulus	= $E'^2 + E''^2$ หรือ $G'^2 + G''^2$	$E^*$	$G^*$
	= $d/a = \frac{b^2 + c^2}{a}$	⏟	
Loss Tangent	= $E''/E'$ หรือ $G''/G'$	$\tan \delta$	
	= $c/b$		

### 7.3 เครื่องมือที่ใช้ทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ (Dynamic Test Machine)

เครื่องมือที่ใช้ทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ แบ่งออกได้ เป็น 3 ประเภท คือ

#### 1) Free-vibration machine

เครื่องมือชนิดนี้ จะทำให้ชิ้นงานสั่นหรือเคลื่อนที่อย่างอิสระ การสั่นสามารถวัดออกมาเป็นความถี่และการเคลื่อนที่ของชิ้นงานนี้อาจกระทำที่อุณหภูมิต่ำหรือสูงก็ได้ และผลที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเคลื่อนที่นี้ จะใช้ในการคำนวณ Storage และ Loss Modulus ตัวอย่างของเครื่องชนิดนี้ ได้แก่ Torsional Pendulum และ Torsional Braid Analyzer (TBA)

TBA เป็น Torsional pendulum ที่ใช้ชิ้นงานเป็นแผ่นฟิล์ม ชิ้นงานสามารถเตรียมได้โดย นำ multifilament glass braid อาบด้วยสารละลายพอลิเมอร์ เมื่อติดชิ้นงานในเครื่องมือแล้ว ทำการไล่สารละลายออกจากชิ้นงานด้วยความร้อน ค่าที่วัดได้ จะออกมาในรูปของ  $G'$  และ  $\tan \delta$

#### 2) Resonance-force vibration

ชิ้นงานตัวอย่างที่จะทดสอบเครื่องประเภทนี้จะสั่นที่ความถี่ที่จะทำให้เกิดเรโซแนนซ์ ซึ่งค่าความถี่นี้สามารถวัดได้จากค่าแอมพลิจูด คือ เมื่อมีเรโซแนนซ์เกิดขึ้นค่าแอมพลิจูดจะสูงสุด หรือเครื่องมือนี้จะออกแบบมาให้สามารถวัดหาความถี่ในการเกิดเรโซแนนซ์ได้ และให้ชิ้นงานสั่นด้วยความถี่นั้น ตัวอย่างของวิธีนี้ คือ Vibrating reed ชิ้นงานจะเป็นชิ้นบางๆ และติดปลายด้านหนึ่งกับเครื่อง แต่ปลายอีกข้างจะปล่อยเป็นอิสระข้างที่ถูกจับไว้จะรับแรง ทำให้เกิดการสั่น และจะวัดแอมพลิจูดของการสั่นของปลายอีกด้านหนึ่งที่ปล่อยให้สั่นอย่างอิสระ ค่า Young's modulus สามารถคำนวณได้จากกำลังสองของความถี่ และขนาดของชิ้นงาน ส่วนค่า Loss Tangent สามารถหาได้จากความกว้างของ resonance peak

เครื่องมือวัดชนิดนี้ จะให้ค่าที่ถูกต้องมากที่สุด เนื่องจากสามารถตัดปัญหาจากการเกิดเรโซแนนซ์ได้

### 3) Nonresonance-forced Vibration

เครื่องนี้จะวัดชิ้นงานที่ความถี่เฉพาะเจาะจงค่าหนึ่ง และวัดผลสนองตอบออกมา กราฟของมอดูลัสกับอุณหภูมิจะมีค่าต่างๆ กันเมื่อวัดที่ความถี่ต่างๆ กันตัวอย่างของเครื่องชนิดนี้ได้แก่ Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Analyser (DMTA) , Rheometrics Solids Analyser RSA และ RDA-700 (Dynamic Analyser)

เครื่อง DMTA สามารถใช้วัดคุณสมบัติของพอลิเมอร์ได้หลายอย่าง สำหรับการวัดคุณสมบัติทางไดนามิกส์ สามารถวัดได้ 3 ชนิด คือ วัดความโค้งงอ (Bending ; Young's modulus) , วัดการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับแรงเฉือน (Shear modulus) , และวัดความแข็งแรงดึง (Tensile ; Young's modulus) โดยมีความถี่ให้เลือก จาก 0.01-200.0 Hz และสามารถทำได้ที่อุณหภูมิ -150 ถึง 500 องศาเซลเซียส

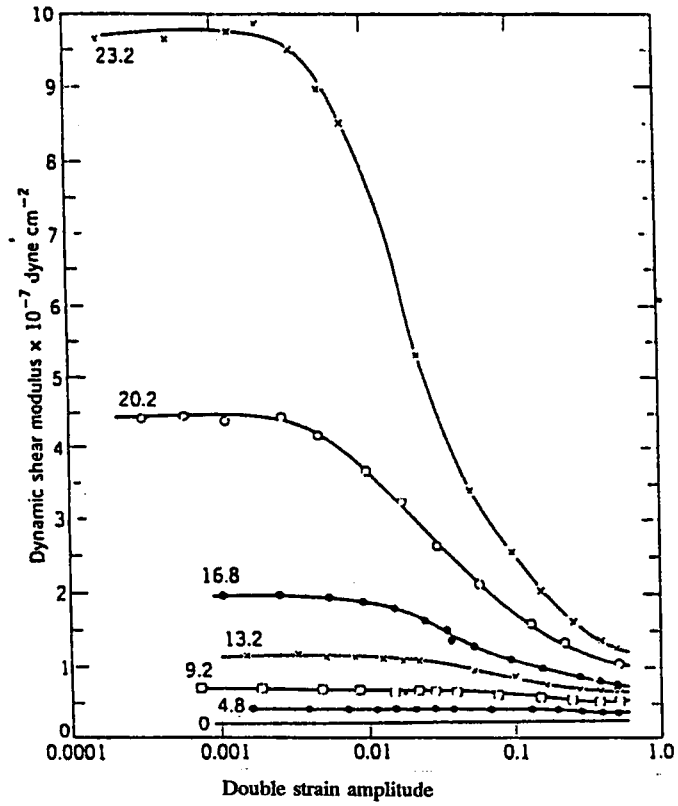
#### 7.4 อิทธิพลของเขม่าดำที่มีต่อสมบัติทางไดนามิกส์ของยางวัลคาไนซ์

สมบัติทางไดนามิกส์ของยางผสมเขม่าดำในส่วนที่เป็น Rubbery Elastic Region มีปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติดังนี้ คือ โครงสร้างของเขม่าดำ ผลที่เกิดจากการต้านทานการเคลื่อนที่ของของโมเลกุลอันเนื่องมาจากอนุภาคของเขม่าดำซึ่งรู้จักในนามของผลของไฮโดรไดนามิกส์ (Hydrodynamic Effect) และผลของพันธะยึดเหนี่ยวระหว่างยางกับอนุภาคเขม่าดำ (Bounded Rubber) (2)

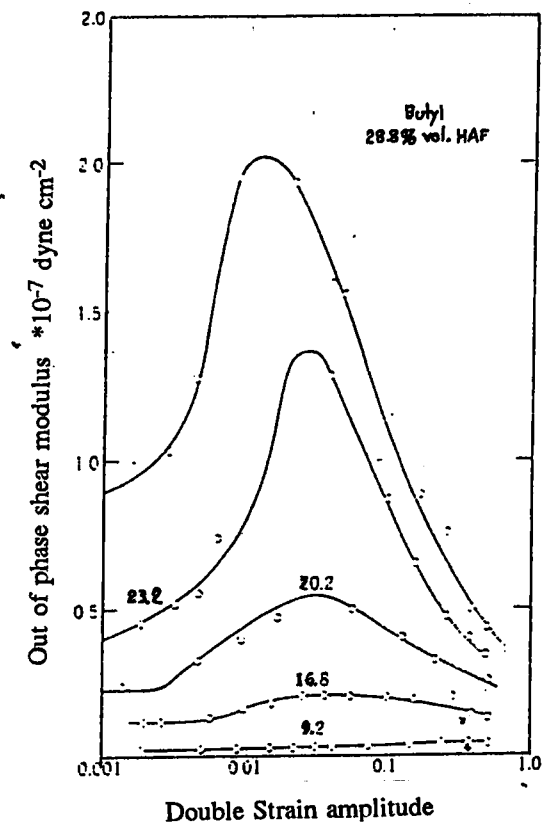
#### การเปลี่ยนแปลงของ In-Phase และ Out-of-phase Modulus เมื่อความเครียดเปลี่ยนไป

เมื่อความเครียดสูงขึ้น กราฟระหว่าง In-phase modulus กับ ความเครียด (Double Strain Amplitude) จะแสดงได้ดังรูปที่ 2-10 คือ ค่ามอดูลัสจะมีค่าสูงที่ความเครียดต่อส่วนที่ความเครียดสูง ค่ามอดูลัสจะลดลงมากเมื่อเทียบกับที่ความเครียดต่ำๆ ดังนั้น ค่า In-phase modulus สามารถแบ่งได้เป็น 2 คุณลักษณะจากค่าที่มอดูลัสที่ได้ คือ  $G'_0$  ที่ความเครียดเท่ากับศูนย์ และ  $G'_\infty$  ที่ความเครียดอนันต์ (infinite strain)

ค่าของ  $G'_0$  ขึ้นอยู่กับชนิดของเขม่าดำ โดยจะมีค่าสูง เมื่อเขม่าดำที่ใช้เป็นชนิดละเอียด และปริมาณของเขม่าดำที่ผสมกับยางมีค่าสูงขึ้น ค่า  $G'_\infty$  ก็เช่นเดียวกับค่า  $G'_0$  แต่ค่าที่ได้จะไม่ให้ผลแตกต่างมากเท่ากับค่า  $G'_0$



รูปที่ 2-10 แสดงถึงความสัมพันธ์ของค่ามอดูลัสกับค่าความเครียดที่ปริมาณเขม่าดำต่างๆ กัน



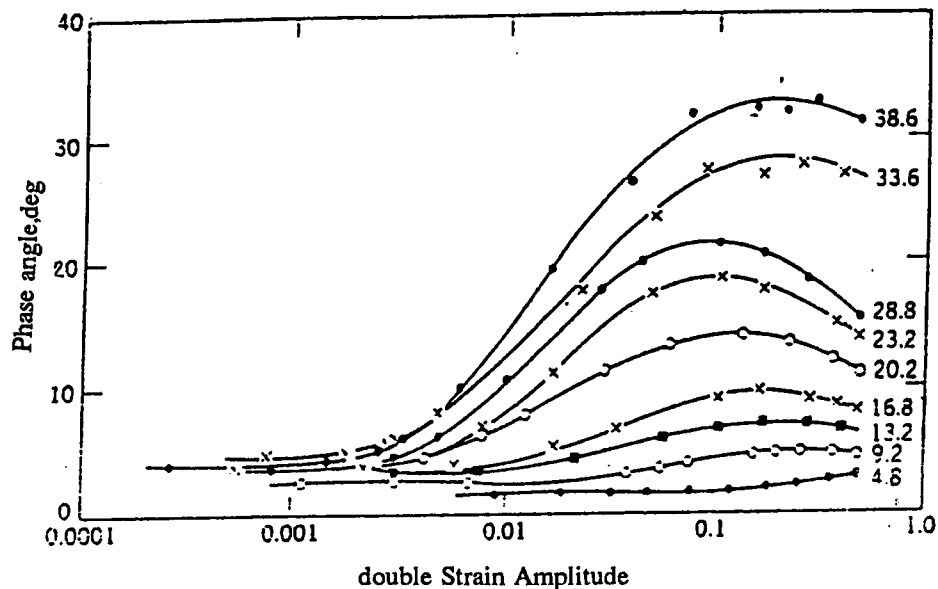
รูปที่ 2-11 แสดง out-of-phase modulus กับ double strain amplitude

ค่า Out-of-phase modulus หรือ  $G''$  แสดงดังรูปที่ 2-11 โดย  $G'$  จะเพิ่มขึ้นสูงสุดที่บริเวณกลางของช่วงความเครียดที่ให้กับยาง ซึ่งก็คือที่เดียวกับที่ In-phase modulus ( $G'$ ) เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว

ค่าของ phase angle หรือ  $\delta$  (phase angle ระหว่างความเค้นและความเครียด) แสดงดังรูปที่ 2-12 ซึ่งพบว่า

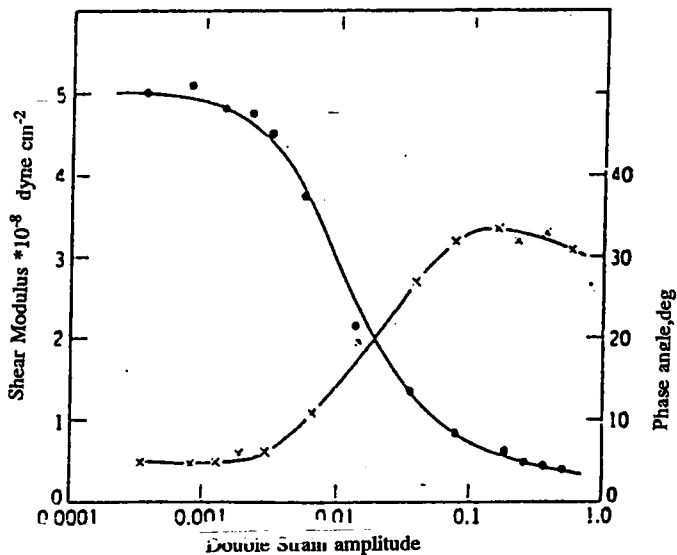
1) ที่ความเครียดต่ำ ค่า phase angle ของยางวัลคาไนซ์จะต่ำและคงที่ โดยค่า phase angle จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเขม่าดำเพิ่มขึ้น และที่ความเครียดต่ำจะเห็นความแตกต่างได้น้อยกว่าที่ความเครียดสูง

2) ที่ความเครียดที่ยังไม่ถึงจุดสูงสุดของ phase angle ค่า phase angle จะเพิ่มขึ้นไปจนถึงจุดที่ค่า phase angle สูงสุด ส่วนที่ความเครียดเดียวกัน ค่า phase angle จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2-12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง phase angle และ double strain amplitude เมื่อมีปริมาณเขม่าดำต่างกัน

ความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงของ โมดูลัส กับ phase angle สามารถนำมาแสดงได้ดังรูปที่ 2-13 ซึ่งเป็นการแสดงค่า  $G'$  และ Phase angle ( $\delta$ ) สำหรับปริมาณเขม่าดำชนิด HAF (ภาคผนวกที่ 1-ก) 38.6% ในยาง



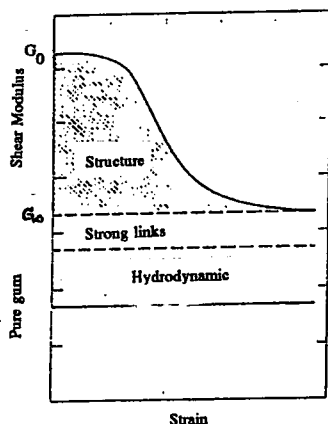
รูปที่ 2-13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสและ phase angle

เมื่อยางผสมเขม่าดำทำการทดสอบค่ามอดูลัส ค่าที่วัดได้จะมีค่าสูงกว่ายางที่ไม่ใส่สารตัวเติมที่เป็นสารเสริมแรง และเมื่อค่ามอดูลัสมีค่าสูงกว่า  $G'$  โครงสร้างต่างๆ ของสารตัวเติมจะแตกออก

ความแตกต่างระหว่างค่า  $G'_{\infty}$  ของยางผสมและยางบริสุทธิ์ (pure gum) เกิดเนื่องมาจากสาเหตุ 2 ประการ คือ

- 1) ผลมาจากเกิดไฮโดรไดนามิกซ์ของอนุภาคในยาง (Hydrodynamic Effect)
- 2) เนื่องจากเกิดพันธะยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของยางกับสารตัวเติมที่ใส่ลงไป หรือการเกิด Bounded Rubber ขึ้นในยาง และการเกิดพันธะระหว่างอนุภาคของสารตัวเติม

โดยผลของสาเหตุต่างๆ ที่มีต่อค่ามอดูลัสที่ความเค้นสูงๆ แสดงได้ดังรูปที่ 2-14



รูปที่ 2-14 แสดงถึงอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อค่ามอดูลัสที่ความเค้นสูงๆ

ความแตกต่างระหว่างค่า  $G_{\text{pure gum}}$  และ  $G'_{\infty}$  แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้ คือ

$$G'_{\infty} = G_{\text{pure gum}} f(f,c) F(A) \quad (2.9)$$

เมื่อ  $f(f,c)$  = ผลจากการเกิดไฮโดรไดนามิกส์ ซึ่งขึ้นกับ  
volume concentration (c) และ shape factor (f)  
ของอนุภาค ของสารตัวเติม  
 $F(A)$  = ผลจากพันธะระหว่างสารตัวเติม

สาเหตุที่ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างค่า  $G'_{\infty}$  กับค่า  $G_{\text{pure gum}}$

1) ผลของการเกิดไฮโดรไดนามิกส์ (Hydrodynamic Effect) หรือ Strain Amplification effect เมื่อเกิดขึ้นจะมีผลทำให้ค่ามอดูลัสสูงขึ้น ดังนั้นใน pure gum ไม่มีสารตัวเติมผสมอยู่ จึงไม่เกิดไฮโดรไดนามิกส์ระหว่างสารตัวเติมกับยาง แต่ในขณะที่ยางผสมสารตัวเติมจะมีปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้น จึงทำให้ยางผสมมีค่ามอดูลัสที่สูงกว่า

ได้มีการศึกษาค้นคว้าเพื่อหาค่ามอดูลัสเนื่องจาก การกระจายตัวของอนุภาคของสารตัวเติมในยาง ซึ่ง Smallwood ได้ใช้ Einstein's viscosity equation สร้างสมการมาใช้อธิบายความสัมพันธ์ของค่ามอดูลัสของ pure gum กับของยางผสม ที่ความเครียดสูง ๆ ได้ดังสมการต่อไปนี้

$$G' = G_{\text{pure gum}} (1+2.5c) \quad (2.10)$$

เมื่อ  $G'$  = ค่ามอดูลัสของยางผสมสารตัวเติม

แต่เนื่องจากสมการที่เสนอมานี้ สามารถใช้ได้ดีในสถานะที่มีสารตัวเติมในปริมาณน้อย ดังนั้น Guth และ Gold จึงได้ปรับปรุงสมการใหม่ โดยเพิ่มชุดของ กำลังสองของความเข้มข้นของสารตัวเติมลงไปในสมการของ Smallwood จึงได้สมการดังต่อไปนี้

$$G' = G_{\text{pure gum}} (1+2.5c+14.1c^2) \quad (2.11)$$

สำหรับอนุภาคที่ไม่มีรูปร่างเป็นทรงกลม Guth ได้เพิ่ม Shape factor ;  $f$  ( สัดส่วนของเส้นผ่าศูนย์กลางต่อความกว้างของอนุภาค ) ดังนั้นจึงได้สมการคือ

$$G' = G_{\text{pure gum}} (1+0.67fc+1.62f^2c^2+\dots) \quad (2.12)$$

ต่อมา Eilers และ Dijck ได้ทำการปรับปรุงสมการอีก ได้สมการดังต่อไปนี้

$$G' = G_{\text{pure gum}} \left( 1 + \frac{1.25c}{1-1.28c} \right) \quad (2.13)$$

ค่าที่ได้จากสมการ 2.12 จะมีค่าเท่ากับสมการของ Brinkman (สมการที่ 2.14) ถ้ามีความเข้มข้นของสารตัวเติมน้อยกว่า 0.3

$$G' = G_{\text{pure gum}} (1-c)^{-5/2} \quad (2.14)$$

## 2) พันธะระหว่างอนุภาคของสารตัวเติม และการเกิด Bounded Rubber

พันธะที่เกิดขึ้น จะเกิดในขณะที่ทำการผสมยาง โดยสายโซ่ของยางจะเข้าจับกับสารตัวเติมที่เป็นพวกเสริมแรง เช่น เชม่าดำ เป็นผลทำให้การละลายของตัวทำละลายยางเกิด ได้น้อยลง โดยพันธะที่เกิดขึ้นจะเพิ่มการเชื่อมโยงในยางด้วย และสามารถวัดได้โดยใช้การศึกษา Equilibrium swelling ยางที่ผสมเชม่าดำโดยค่า swelling ratio ( $V_r$ ) สามารถคำนวณจากปริมาตรของพอลิเมอร์ ( $V_{\text{polymer}}$ ) และปริมาตรของตัวทำละลาย ( $V_{\text{solvent}}$ ) ได้ดังนี้

$$V_r = \frac{V_{\text{polymer}}}{V_{\text{polymer}} + V_{\text{solvent}}} \quad (2.15)$$

ถ้าจำนวนโครงร่างตาข่ายต่อปริมาตรของยางคือ  $\gamma$  ซึ่งสัมพันธ์กับ  $V_r$  โดยใช้สมการของ Flory-Rehner ดังนี้

$$\gamma = \frac{-1}{V_s} \frac{[\ln(1-V_r) + V_r + \mu V_r^2]}{V_r^{1/3}} \quad (2.16)$$

เมื่อ  $V_s$  = molar volume ของตัวทำละลาย

$\mu$  = ตัวแปรแสดงถึง rubber-solvent interaction

ต่อมาได้มีการพัฒนาสมการโดย Treloxy คือ

$$G = 2(C_1 + C_2) \quad (2.17)$$

เมื่อ  $C_1 = \gamma RT/2$  และ  $C_2 \sim C_1$

โดยค่า  $C_1$  เป็นตัวที่แสดงถึง crosslink density และ  
 $C_2$  แสดงถึง entanglement ในยาง

## 8. การวางแผนการทดลอง

### 8.1 Factorial Experimental Design

การทดลองทางวิทยาศาสตร์ส่วนใหญ่มักจะขึ้นกับตัวแปรหลาย ๆ ตัวแปร ซึ่งในวิธีการแบบเก่า การทดลองมักกระทำโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรใดตัวแปรหนึ่ง ในขณะที่ให้ค่าตัวแปรอื่นๆคงที่ อย่างไรก็ตามการทดลองเหล่านั้นจะให้ผลการทดลองที่ไม่ถูกต้องนัก หากว่าตัวแปรแต่ละตัวมีความสัมพันธ์กัน

Sir Ronald A. Fisher (12) ได้ปรับปรุงการวางแผนการทดลองโดยใช้หลักการทางสถิติเข้าช่วย ทำให้สามารถแก้ไขวิธีทดลองซึ่งให้ผลคลาดเคลื่อน เนื่องจากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆได้เป็นอย่างดี วิธีการนี้เรียกว่า Factorial Experiments

ข้อได้เปรียบของ Factorial Experiment (5)

1. ทำให้จำนวนครั้งของการทดลองต่อตัวแปร มีเพียงเท่าที่จำเป็น
2. ให้ตัวแบบทางคณิตศาสตร์หรือสมการความสัมพันธ์ระหว่าง คุณสมบัติ หรือ ผลตอบสนองต่อตัวแปรที่ศึกษา
3. ให้ผลการทดลองซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่างๆ
4. เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากในการทำนายผลหลักๆของการทดลอง ถ้าไม่มีความเกี่ยวพันกันของตัวแปร
5. เป็นพื้นฐานที่ดีของการขยายขนาดการทดลอง

## 8.2 2<sup>n</sup> Factorial Design

2<sup>n</sup> Factorial Design เป็นการพิจารณาถึงการทดลองที่มี  $n$  ตัวแปร แต่มีเพียง 2 ระดับคือสูงและต่ำ เช่น การทดลองที่มี 3 ตัวแปร จำนวนการทดลองในกรณีนี้จะเป็น 8 การทดลอง

2<sup>n</sup> Factorial Design จะให้ผลของตัวแปรเดี่ยวและผลที่เกิดจากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ โดยการสร้างรูปแบบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าที่วัดได้จากการทดลองกับ ตัวแปร ซึ่งตัวแปรที่เป็นอิสระแก่กันจะให้ผลหลักของตัวแปรแต่ละตัว และถ้าค่าที่ได้จากการทดลองของตัวแปรใดๆเปลี่ยนแปลง เมื่อเปลี่ยนระดับของตัวแปรอื่น ตัวแปรนั้นจะสัมพันธ์กัน

## 8.3 Linear Regression Analysis

สำหรับความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ระหว่างผลที่เกิด กับตัวแปรอิสระสามารถเขียนเป็นสมการ Polynomial ดังเช่น

$$y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n + e \quad (2.18)$$

เมื่อ  $y$  คือค่าที่ได้จากการทดลองหรือตัวแปรที่ไม่เป็นอิสระ

$X_1, \dots, X_n$  คือตัวแปรอิสระ

$e$  คือค่าความผิดพลาดของการทดลอง

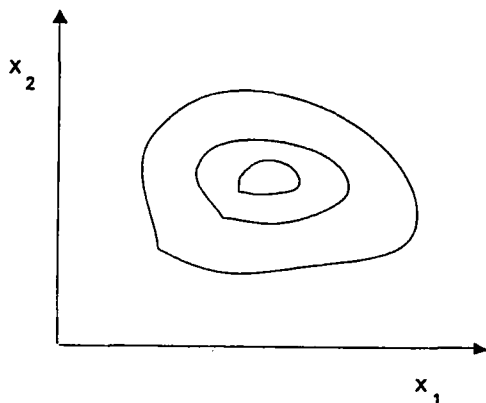
สมการ 2.18 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ในรูปสมการเส้นตรง อย่างไรก็ตาม ในบางครั้งความสัมพันธ์นี้จะไม่เป็นเส้นตรง ดังนั้นสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งชี้ให้เห็นถึงความสัมพันธ์อันดับ 2 และความเกี่ยวพันของตัวแปร จะสามารถแสดงได้ด้วยสมการ 2.19

$$\begin{aligned} y = & B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n \\ & + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 + \dots + B_{nn}X_n^2 \\ & + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + \dots + B_{(n-1)n}X_{n-1}X_n + e \end{aligned} \quad (2.19)$$

#### 8.4 แผนภาพทางสถิติ

จากสมการทางคณิตศาสตร์ดังกล่าวมาแล้ว จะสามารถนำไปสร้างเป็นแผนภาพ (รูปที่ 2-15) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของค่าตอบสนอง (ผลจากการวัดในการทดลอง)  $y$  กับค่าตัวแปร (13) ตามสมการ

$$y = f(x_1, \dots, x_n) \quad (2.20)$$



รูปที่ 2-15 กราฟ contour แสดงความสัมพันธ์ของค่าตอบสนองกับตัวแปรต่างๆ

แผนภาพดังกล่าวจะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์จากค่าที่ได้จากการทดลอง ( $y$ ) และตัวแปร 2 ตัว คือ  $x_1, x_2$  ซึ่งตัวแปรทั้ง 2 นี้มีความเกี่ยวพันกัน โดยความสูงของแต่ละตัวแปรแสดงความสัมพันธ์กับค่า  $y$

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 1. เครื่องมือที่ใช้

- Torque Rheometer	: Haake Rheocord90 FISIONS
- เครื่องผสมระบบปิดขนาดเล็ก	: Rheomix 600
- เครื่องผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง	: Polymer Laboratories
- เครื่องอัดรีด	: Polymer Laboratories
- เครื่องวัดเวลาการสุกตัวของยาง	: Shimadzu
- เครื่องวัดคุณสมบัติทางไดนามิกส์	: Polymer Laboratories DMTA MkIII
- กล้องจุลทรรศน์	: Nikon Polarize microscope 104

#### 2. สารเคมี

- NR	: TTR 5L
- เขม่าดำ	: ISAF N234
	: HAF N330
	: FEF N550
- กรดสเตียริก	: เกรดการทดลอง
- ซิงค์ออกไซด์	: เกรดการค้า
- PVI 50 retarder	: เกรดการค้า
- CBS	: BAYER 343/92 Vulkacit CZ/EGC
- กำมะถัน	: เกรดการค้า
- Flexitol H antioxidant	: เกรดการค้า

### 8. ขั้นตอนการทดลอง

ในการทดลองทำการศึกษาดัวแปร 3 ประเภทที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของยางวัลคาไนซ์ ได้แก่ ปริมาณเขม่าดำ การกระจายตัวของเขม่าดำ และเวลาที่ใช้ในการผสม จากนั้นเสนอสมการที่จะใช้เป็นเกณฑ์ในการผสมยาง โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

#### 8.1 การวางแผนการทดลอง

โดยอาศัยหลักการของ 2-Level Factorial Experimental Design โดย

V1 = ปริมาณของเขม่าดำ

V2 = การกระจายตัว

V3 = ขนาดของเขม่าดำ

ตารางที่ 3-1 แสดงการวางแผนการทดลองแบบ  $2^n$  Factorial Experimental Design

การทดลอง	V1	V2	V3
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

ตารางที่ 3-2 แสดงค่าจริงเทียบกับ Code Value ของตัวแปรอิสระ

ตัวแปรอิสระ	—	0	+
V1	30 %	45 %	60 %
V2	6 นาที	7 นาที	8 นาที
V3	N234	N330	N550

### 3.2 การผสมยาง

การผสมยางทำได้โดยใช้เครื่อง Torque Rheometer ที่ติดตั้งเครื่องผสมระบบปิดขนาดเล็ก โดยใช้ส่วนผสมดังนี้

สารเคมี	สัดส่วน (pphr)
ยาง	100
ซิงค์ออกไซด์	2
กรดสเตียริก	1
PVI 50	1
Flectol H	1
CBS	1
กำมะถัน	1
เขม่าดำ	ตามตารางที่ 1

สภาวะของการผสมยางเป็นดังนี้ (4) คือ

Fill factor	=	0.6
อุณหภูมิห้องผสม	=	40 องศาเซลเซียส
ความเร็วโรเตอร์	=	50 รอบต่อนาที
อุณหภูมิโรเตอร์	=	40 องศาเซลเซียส

วิธีการผสมที่เลือกใช้เป็นแบบ Regular Mixing โดยมีลำดับการเตรียมดังนี้

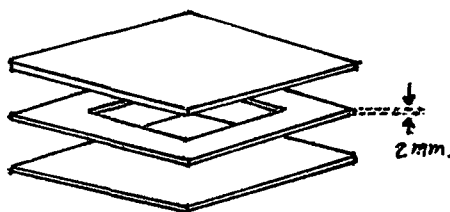
นาที่ที่	ลำดับการผสมยาง	ปริมาณที่เติม (ร้อยละของปริมาณสารนั้น)
0	ยางธรรมชาติ	100
	ปล่อยตัวกคลง	
1	ยกตัวกคขึ้น	
	ซิงค์ออกไซด์	100
	กรดสเตียริก	100
	Flectol H	100
	PVI 50	100
	CBS	100
	เขม่าดำ	50
	ปล่อยตัวกคลง	
3	ยกตัวกคขึ้น	
	เขม่าดำ	50
	กำมะถัน	100
	ปล่อยตัวกคลง	

เมื่อใส่สารเคมีที่ใช้ผสมยางจนหมด ทำการผสมต่อจนครบเวลาตามที่ได้วางแผนไว้

### 3.3 การขึ้นรูปและการวัลคาไนซ์

นำยางผสมตามสูตรที่กำหนดขึ้น ไปวัดเวลาการสุกตัวของยางด้วยเครื่องวัดการสุกตัวของยาง (Curelastomer)

ยางผสมที่ออกจากเครื่องผสมระบบปิด นำมารีดเป็นแผ่น โดยใช้เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ส่วนการขึ้นรูปและการวัลคาไนซ์ ทำโดยใช้เครื่องอัดร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 100 กิโลกรัมแรง/ตารางเซนติเมตร โดยกำหนดเวลาตามที่วัดได้จากเครื่องวัดการสุกตัวของยาง โดยใช้แม่แบบมีลักษณะดังนี้



รูปที่ 3-1 แม่แบบในการขึ้นรูปยางหนา 2 mm.

### 3.4 การทดสอบยาง

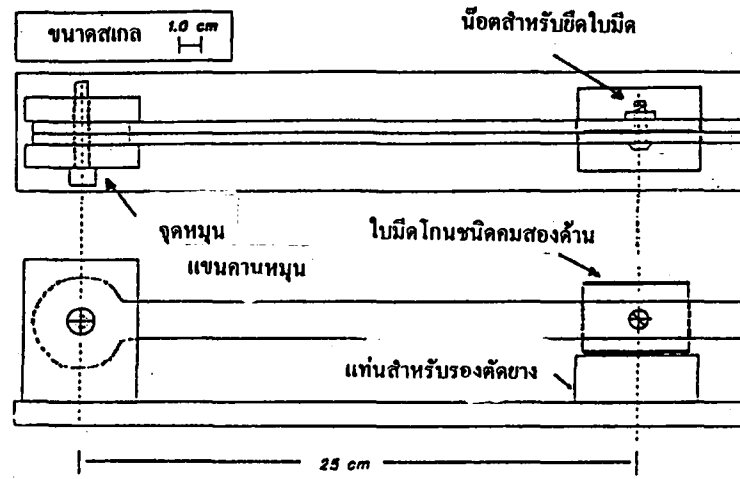
#### 1) การทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำ

นำยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ แล้วนำมาทดสอบดูการกระจายตัวของเขม่าดำ โดยใช้เครื่องตัดชิ้นงาน แล้วนำชิ้นงานด้านที่ตัดมาส่องดูการกระจายตัว โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ชนิด dark field กำลังขยาย 40 เท่า

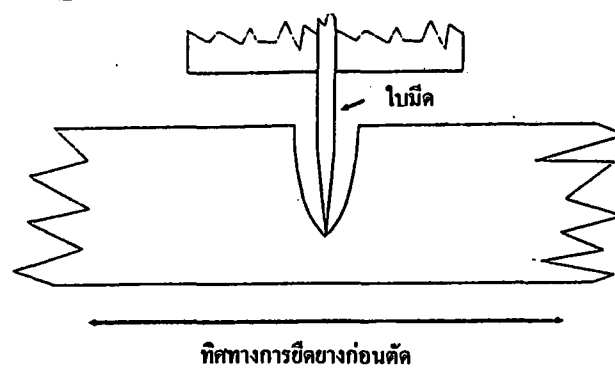
##### 1.1) เครื่องตัดชิ้นงานตัวอย่างสำหรับการวัดค่าการกระจายตัวของเขม่าดำ

วัตถุประสงค์ของการใช้เครื่องตัดชิ้นตัวอย่าง คือ เพื่อให้ผิวหน้าของชิ้นตัวอย่างเรียบ และไม่มีรอยเหินเกิดขึ้น ลักษณะของเครื่องตัดชิ้นงานเป็นดังรูปที่ 3-2 สิ่งสำคัญของเครื่องตัดชิ้นตัวอย่างคือ ส่วนที่ตัดจะต้องขนานกับชิ้นงาน เพื่อไม่ให้เกิดรอยตัด ใบมีดที่ใช้ต้องบางและคม ดังนั้นเมื่อใช้ใบมีดตัดชิ้นงานแล้ว ควรจะเปลี่ยนใบมีดใหม่ก่อนการตัดชิ้นตัวอย่างต่อไป และควรทำการ degrease ก่อนนำไปใช้

การตัดชิ้นงานควรจะมีการดึงชิ้นตัวอย่างเล็กน้อย (~10%) เพื่อป้องกันการบิดยู่ของยาง ซึ่งจะทำให้ผิวของชิ้นงานด้านที่ถูกตัดไม่เรียบ ดังรูปที่ 3-3



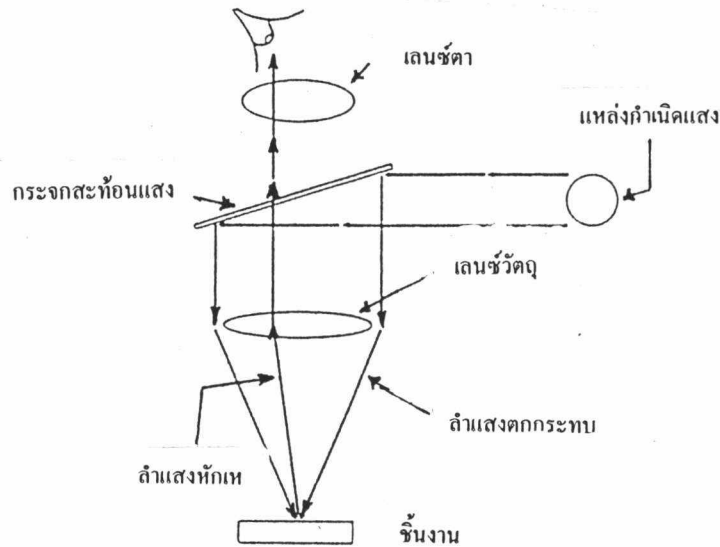
รูปที่ 3-2 เครื่องตัดชิ้นงานเพื่อส่องดูการกระจายตัวของเขม่าดำ



รูปที่ 3-3 แสดงการให้แรงดึงขึ้นข้างเพื่อให้ตัดชิ้นงานได้เรียบ (3)

## 1.2) การทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำโดยวิธี Optical Dark Field Microscopy

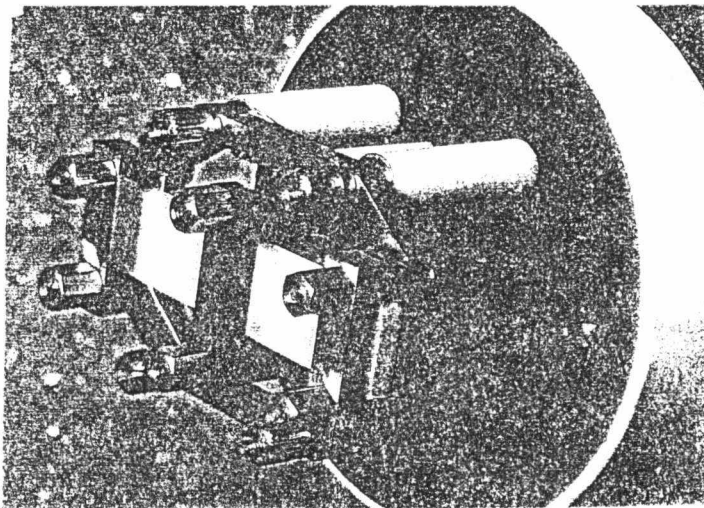
หลักการของกล้องจุลทรรศน์โดยทั่วไป คือการให้แหล่งกำเนิดแสงอยู่ด้านล่างชิ้นงาน เมื่อฉายแสงกระทบผิวของชิ้นงาน บริเวณที่ขรุขระจะเกิดการกระเจิงของแสงจึงทำให้เกิดเป็นสีดำนั่นจะนำมาใช้ศึกษาการกระจายตัวของเขม่าดำในยางธรรมชาติไม่ได้ เพราะไม่สามารถแยกความแตกต่างเนื่องจากจะเห็นเป็นสีดำทั้งหมดเทคนิค Dark Field Microscopy จะมีหลักการเหมือนกับกล้องจุลทรรศน์ทั่วไป แต่แหล่งกำเนิดแสงจะอยู่ด้านบน (รูปที่ 3-4) เมื่อฉายแสงกระทบผิวชิ้นงาน บริเวณที่ขรุขระจะเกิดการสะท้อนแสงทำให้เห็นเป็นสีขาว ในขณะที่ Polymer matrix ยังคงเป็นสีดำเช่นเดิม จึงสามารถทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำได้ โดยดูลักษณะการกระจายตัวของจุดขาวบนผิวชิ้นงานสีดำ (3)



รูปที่ 3-4 แผนภาพของเทคนิค Dark Field Microscopy

## 2) การทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของยางวัลคาไนซ์

นำยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์มาตัดให้ได้ขนาด  $2.4 \times 25.4 \times 0.7 \text{ mm}^3$  แล้วนำมาวัดคุณสมบัติทางไดนามิกส์ด้วยเครื่อง Polymer Laboratories DMTA MkIII ที่ความถี่ 5 เฮิรต์ส และค่า strain ที่ 1 และ 8 (0.01% และ 0.08% หรือที่แอมพลิจูด 8 และ 64 ไมครอน) โดยมีลักษณะการวางชิ้นงานที่ทดสอบเป็นแบบ Bending ดังรูปที่ 3-5



รูปที่ 3-5 การวางชิ้นงานตัวอย่างทดสอบแบบ Bending ในเครื่อง DMTA

### 3.5 การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS เพื่อสร้างรูปแบบ ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร

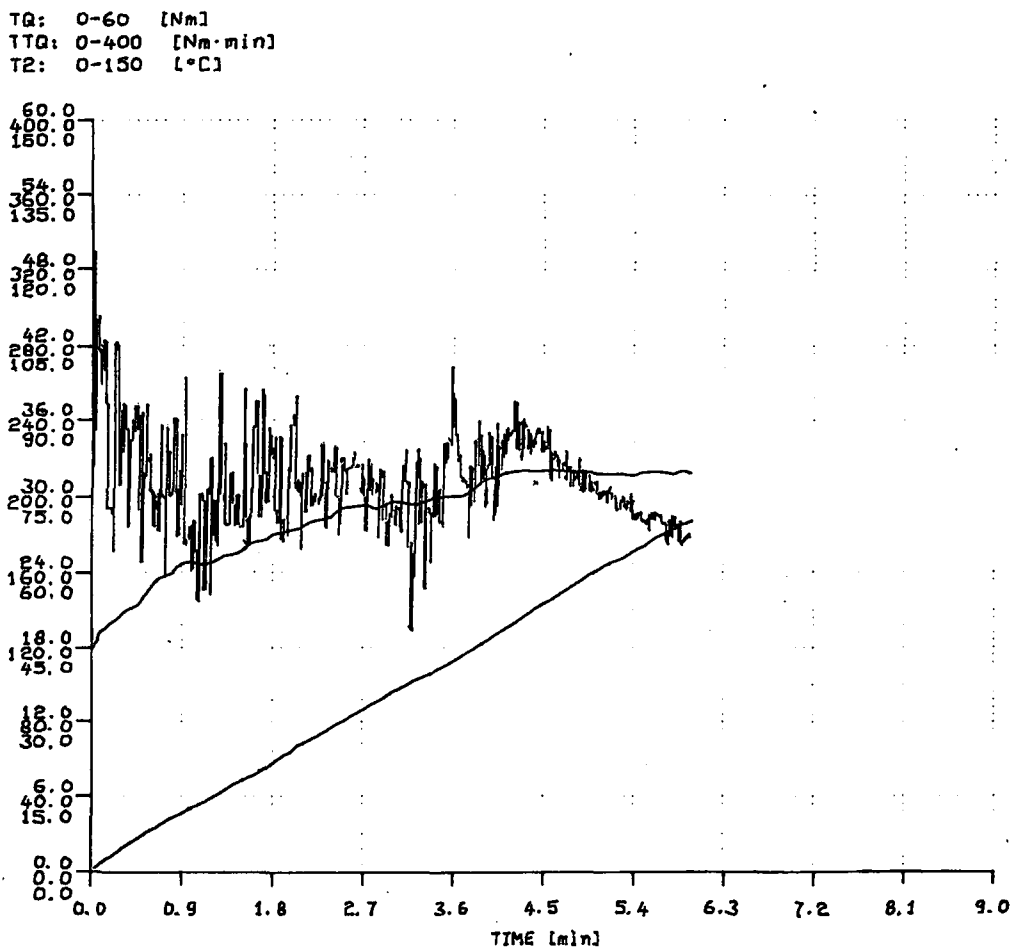
แสดงให้เห็นในบทต่อไป

## บทที่ 4

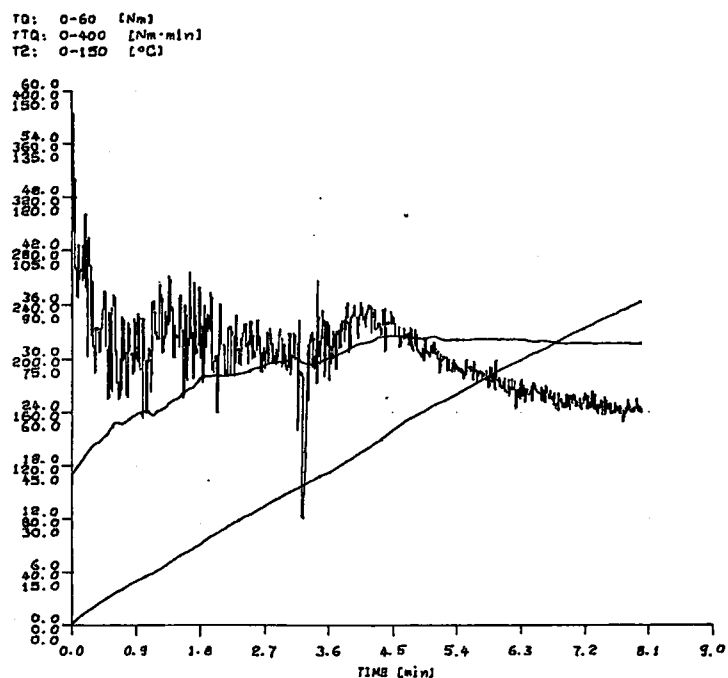
### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

#### 1. การผสมยาง

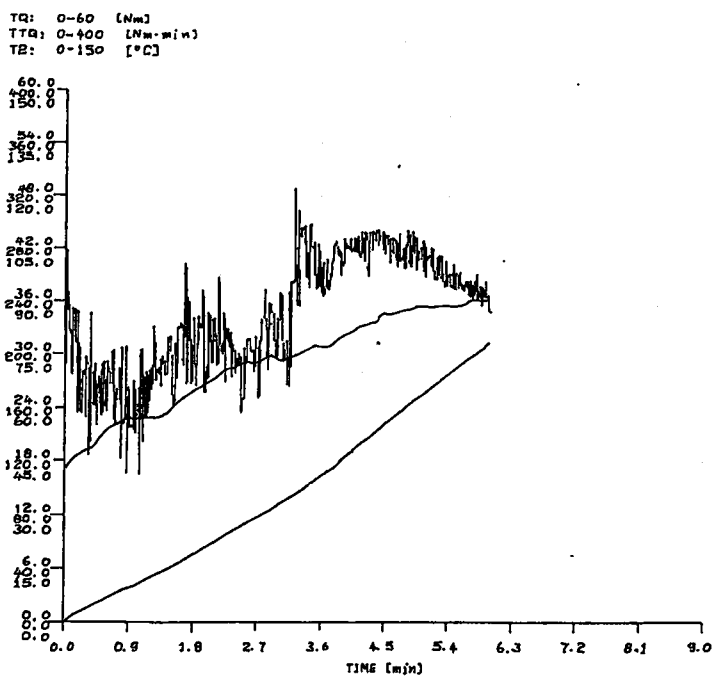
การผสมยางโดยเครื่องผสมระบบปิด HAAKE Rheocord90 จะให้ยางผสมสูตร ซึ่งสามารถสังเกตเห็นด้วยตาเปล่าว่า เขม่าดำ ถูก incorporate เข้าไปในเนื้อยางดี โดยพบว่า กราฟของการผสมที่เวลา 6 และ 8 นาที มีลักษณะ ดังรูปที่ 4-1 และ 4-2 ตามลำดับ



รูปที่ 4-1 แสดงค่า Torque การผสมของยางที่มีปริมาณของ N234 30% และทำการผสมเป็นเวลา 6 นาที



รูปที่ 4-2 แสดงค่า Torque การผสมของยางที่มีปริมาณของ N234 30% และทำการผสมเป็นเวลา 8 นาที



รูปที่ 4-3 แสดงค่า Torque การผสมของยางที่มีปริมาณของ N234 60% และทำการผสมเป็นเวลา 6 นาที

พบว่าถ้าใช้เวลาในการผสมนานขึ้น เขม่าดำและสารเคมียางจะถูก incorporated โดยสังเกตได้จากค่า Torque ยิ่งเวลานานขึ้น ค่า Torque จะลดต่ำลง เนื่องจากยางถูก masticated และมีสายโซ่สั้นลง นั่นคือ ความหนืดจะลดลง และคงที่เมื่อเวลานานขึ้น แสดงว่า ถ้าใช้เวลาในการผสมนานขึ้น ค่าแรงที่ใช้ในการผสมจะลดลง

ปริมาณเขม่าดำมีผลต่อค่าแรงที่ใช้ในการผสมเป็นอย่างมาก เห็นได้ชัดจาก กราฟเปรียบเทียบการผสมเขม่าดำ 30% และ 60% ดังรูปที่ 4-1 และ 4-3 ตามลำดับ พบว่าค่า torque จะสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณเขม่าดำมาก ความหนืดของยางผสมจะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณของ เขม่าดำเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Guth-Gold (สมการที่ 2.11 ในหัวข้อ 2.7.4 ) (2) นั่นคือเมื่อความหนืดเพิ่มขึ้น แรงที่ใช้ในการผสมก็เพิ่มขึ้นด้วย

## 2. การขึ้นรูปและการวัลคาไนซ์

ทดสอบเวลาสุกตัวของยางผสมเขม่าดำโดยใช้เครื่อง Curelaster

ตารางที่ 4-1 แสดง  $t_{90}$  และ  $t_5$  ของยางผสมเขม่าดำที่ทำการวัดด้วยเครื่อง Curelaster

ชนิดของยางผสม	$t_5$ (นาที)				$t_{90}$ (นาที)			
	1	2	3	เฉลี่ย	1	2	3	เฉลี่ย
N234/30%/6 นาที	9.50	9.25	9.35	9.37±0.10	11.00	10.60	10.35	10.65±0.27
N234/30%/8 นาที	9.55	9.83	9.60	9.66±0.12	10.60	10.85	10.68	10.71±0.10
N234/60%/6 นาที	7.24	7.40	7.20	7.28±0.09	9.85	10.00	9.80	9.88±0.08
N234/60%/8 นาที	7.05	7.10	7.10	7.08±0.02	9.60	9.45	9.50	9.52±0.06
N550/30%/6 นาที	9.47	9.52	9.20	9.40±0.14	10.53	10.25	10.05	10.28±0.20
N550/30%/8 นาที	9.20	9.40	9.40	9.33±0.09	10.45	10.45	10.50	10.47±0.02
N550/60%/6 นาที	7.40	7.30	7.45	7.38±0.06	8.78	8.88	8.85	8.83±0.04
N550/60%/8 นาที	7.45	7.35	7.26	7.35±0.08	8.95	8.88	8.80	8.87±0.06
N330/45%/7 นาที	7.50	7.85	7.90	7.75±0.18	8.68	9.05	9.20	8.98±0.22
N330/45%/7 นาที	7.65	7.50	7.85	7.67±0.14	8.80	9.00	9.10	8.97±0.12
N330/45%/7 นาที	7.40	7.80	7.60	7.60±0.16	9.10	9.00	8.95	9.02±0.06
N330/45%/7 นาที	7.55	7.70	7.80	7.68±0.10	8.85	8.90	9.20	8.98±0.15

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ค่า cure time จะสั้นลง เนื่องจากลักษณะเฉพาะบนผิวของเขม่าดำ โดยพบว่า เขม่าดำจะมีหมู่ฟังก์ชันความเป็นกรดต่าง ซึ่งความเป็นด่างของเขม่าดำ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดวัลคาไนเซชัน (10) ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของเขม่าดำจะเสมือนกับการเพิ่มความเป็นด่างในระบบ จึงทำให้ค่า cure time สั้นลง

### 3. การทดสอบยาง

#### 1. การทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำ (Independent Variable) โดยกล้องจุลทรรศน์

การทดสอบการกระจายตัวของเขม่าดำ โดยใช้กล้อง Nikon 104 polarized microscope กำลังขยาย 80 เท่า สามารถสังเกตการกระจายตัวของเขม่าดำได้ โดยการ Rating องศาการกระจายตัวของเขม่าดำเปรียบเทียบกับ Rating ที่เสนอไว้ในการทดลองของ Coran and Donnet (3) พบว่าค่า D.R.(Dispersion Rating) จะขึ้นกับ wetting time ซึ่งขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการผสม สำหรับยางผสมที่มีเขม่าดำเล็กน้อย การ incorporation ของเขม่าดำ โดยสถานะในการผสมเหมือนกัน คือ ผสมเป็นเวลา 8 นาที จะดีขึ้น (สังเกตจากผิวของยางจะเรียบขึ้น) และการกระจายของ aggregate ของเขม่าดำดีขึ้น ซึ่งจะให้ค่า D.R. สูงขึ้น (ภาพถ่ายการกระจายตัวของเขม่าดำสามารถดูได้จากภาคผนวกที่ 2)

#### 2. การทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ (Response Properties)

โดยการทดสอบกับเครื่อง PL-DMTA MkIII ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-2 แสดงผลที่วัดได้จากเครื่อง DMTA และ ค่า Dispersion Rating (D.R.)

ชนิด/ปริมาณ/เวลาผสม	D.R.	Modulus (MPa)		Loss Tangent	
		Low Strain	High Strain	Low Strain	High Strain
N550/60/8	4.0	222.587	7.987	0.042	0.038
N550/60/6	0.5	54.088	14.093	0.055	0.346
N550/30/8	5.0	91.643	29.573	0.060	0.256
N550/30/6	2.2	64.625	11.532	0.060	0.326
N234/60/8	4.5	75.683	96.272	0.046	0.069
N234/60/6	1.5	121.983	133.660	0.045	0.080
N234/30/8	3.5	194.760	64.629	0.050	0.063
N234/30/6	1.0	38.133	73.630	0.150	0.075
N330/45/7	3.2	394.784	24.049	0.045	0.230
N330/45/7	3.2	228.718	23.399	0.040	0.205

จากตารางที่ 4-2 พบว่า ค่ามอดูลัสที่ High Strain จะมีค่าน้อยกว่าที่ Low Strain เนื่องจากว่าที่ High Strain จะทำให้เกิดการแตกของพันธะ C-C (C-C linkage) ระหว่างโครงร่างตาข่ายของเขม่าดำ ทำให้โมเลกุลของยางเป็นอิสระจึงถูก deformed ได้ง่ายขึ้น ดังนั้นจะสังเกตเห็นการลดลงของค่ามอดูลัสด้วย (สำหรับ  $\tan \delta$  จะมีทิศทางกลับกัน)

ในกรณีของ N234 ค่าที่ได้จากการทดลองไม่แตกต่างกันมากนัก (ยกเว้นเมื่อผสมมีปริมาณเขม่าดำไม่มากและเวลาในการผสมนาน N234/30/8) เนื่องจาก N234 มีลักษณะเฉพาะตัว คือ High Structure aggregates จากการตรวจสอบการกระจายตัวด้วยกล้องจุลทรรศน์ พบว่ายางผสมที่เวลา 6 นาที เขม่าดำยังถูก incorporated เข้าไปในเนื้ออย่างไม่ดีนัก เวลาในการผสมเพิ่มขึ้นเป็น 8 นาที เขม่าดำจะถูก incorporated เข้าไปได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้นกรณีของ High Structure เขม่าดำจะต้องใช้เวลาในการผสมนานขึ้น โดยเฉพาะกับเครื่องผสมขนาดเล็ก (Haake Rheocord 90) และ rotor ที่มีค่าแรงเฉือนไม่สูงมากนัก

#### 4. การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS

นำข้อมูลต่างๆที่ได้จากการทดลองมาเปลี่ยนเป็น Code Value เพื่อให้อยู่ในหน่วยเดียวกันได้ดังตารางที่ 4-3

ตารางที่ 4-3 แสดงค่า Code Value เมื่อเทียบกับค่าจริง

ชนิด/ปริมาณ/เวลาผสม	ปริมาณ ( $V_1$ )		การกระจายตัว ( $V_2$ )		ขนาด ( $V_3$ )	
	ค่าจริง	ค่าที่ใช้	ค่าจริง	ค่าที่ใช้	ค่าจริง	ค่าที่ใช้
N550/60/8	59.37	0.958	4.0	0.44	40	1
N550/60/6	59.40	0.960	0.5	-1	40	1
N550/30/8	29.22	-1.052	5.0	1	40	1
N550/30/6	29.60	-1.027	2.2	-0.37	40	1
N234/60/8	59.09	0.939	4.5	0.72	20	-1
N234/60/6	59.21	0.947	2.5	-0.63	20	-1
N234/30/8	29.40	-1.040	3.5	0.16	20	-1
N234/30/6	29.40	-1.040	1.0	-0.70	20	-1
N330/45/7	44.57	-0.029	3.2	0	0	0
N330/45/7	44.42	-0.039	3.2	0	0	0

เมื่อทำการป้อน Code Value ทั้งหมดลงในโปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป STATGRAPHICS คอมพิวเตอร์จะทำการ iteration เพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระต่อค่าทางไดนามิกส์ตามสมการที่ 2.19 (เพื่อให้สอดคล้องกับการทดลองนี้จึงแทนตัวแปรอิสระ  $X_1, X_2, X_3$  ด้วย  $V_1, V_2, V_3$  ตามลำดับ) ผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณ (iteration) จะแสดงค่าคงที่ ( $B_0$ ) ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวแปรอิสระแบบกำลัง 1,2 และเทอมแสดงความเกี่ยวพัน ( $B_1, B_2, \dots, B_{11}, B_{22}, \dots, B_{12}, B_{13}, \dots$ ) นอกจากนี้ผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณจะระบุค่า t-value ด้วย (ดูตัวอย่างจากตารางที่ 4-4 และสมการที่ 4.1) ซึ่งค่า t-value นี้จะเป็นตัวหลักสำคัญในการพิจารณานัยสำคัญของแต่ละเทอมตัวแปร โดยพบว่า t-value  $> 2.00$  จะถือว่าเป็น 95% significant (13) จากการพิจารณานัยสำคัญนี้จะทำให้สามารถระบุเป็น model สำหรับอธิบายสมบัติอื่นๆต่อไป โดยจะสร้างความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระต่างๆ กับสมบัติทางไดนามิกส์ในรูปของ contour plot

#### 4.1 ค่ามอดูลัสที่ Low Strain

จากการทำ iteration โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป STATGRAPHIC จะให้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4-4

ตารางที่ 4-4 แสดงค่าต่างๆที่ได้จากการทำ iteration ของมอดูลัสที่ Low Strain

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	Std.error	t-value
ค่าคงที่	289.251	36.515	7.922
$V_2^2$	-138.429	58.488	-2.367
$V_3^2$	-114.550	49.305	-2.323

โดยค่า t-value คำนวณได้จาก

$$t\text{-value} = \frac{\text{Coefficient}}{\text{Std.error}} \quad (4.1)$$

จากตารางที่ 4-4 สามารถเขียนเป็นสมการสำหรับอธิบาย พฤติกรรมของมอดูลัสที่ Low Strain Amplitude ได้ดังนี้

$$G'_{\text{low}} = 289.251 - 138.429V_2^2 - 114.550V_3^2 \quad (4.2)$$

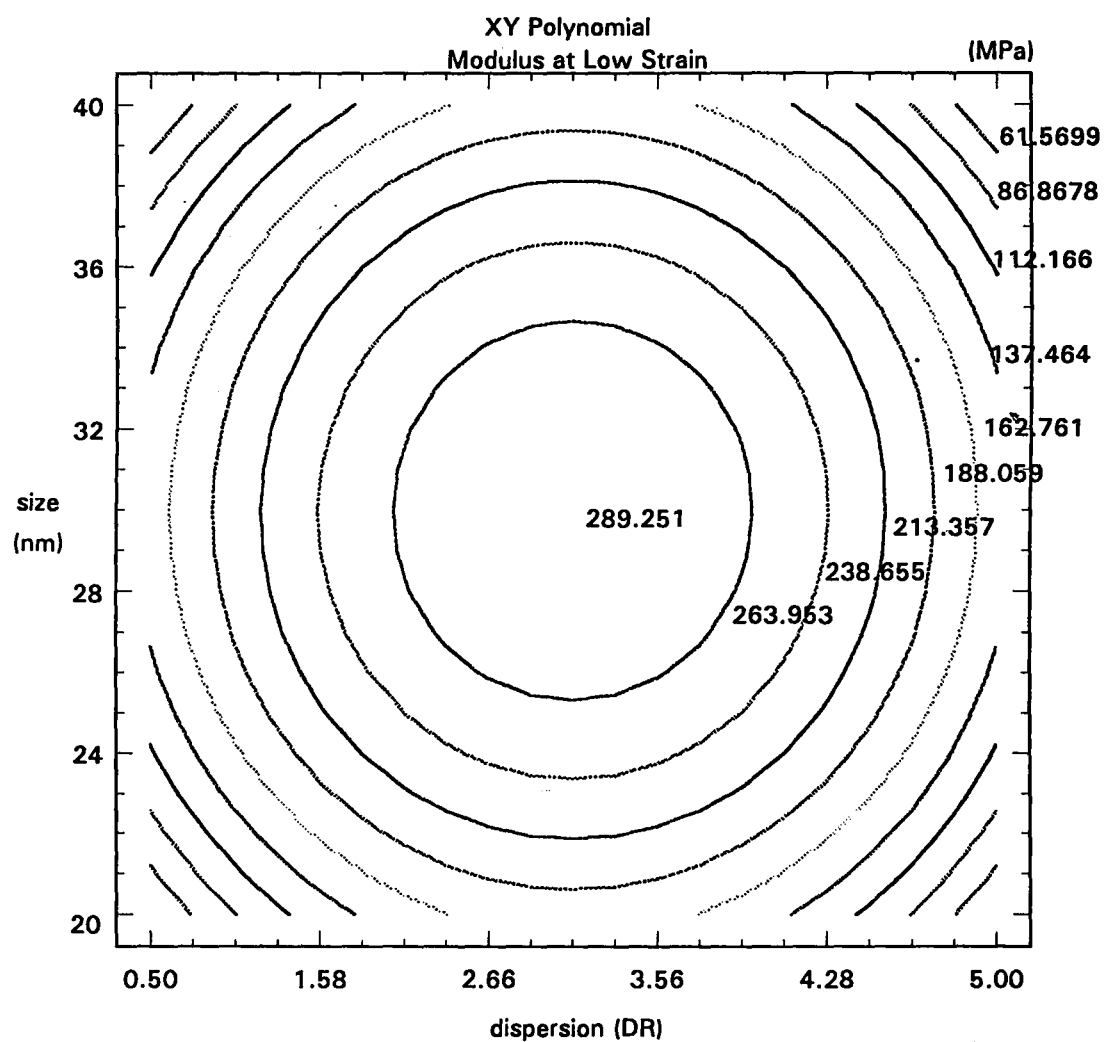
จากสมการที่ 4.2 จะเห็นว่า เทอมที่ 2 หมายถึงความสัมพันธ์กับค่าการกระจายตัว ( $V_2$ ) และเทอมที่ 3 หมายถึง ความสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค ( $V_3$ ) ซึ่งสามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆตามสมการได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4-4

จากรูปที่ 4-4 เป็นกราฟ contour ที่แสดงอิทธิพลของการกระจายตัวของเขม่าดำ และขนาดของอนุภาคต่อค่ามอดูลัสที่ Low Strain Amplitude ในการอธิบายกราฟสามารถสังเกตจากเมื่อกำหนดขนาดอนุภาคให้คงที่ ถ้าการกระจายตัวของเขม่าดำต่ำ ค่ามอดูลัสจะต่ำด้วย เนื่องจากที่ตำแหน่งนี้มีการกระจายตัวของเขม่าดำเข้าไปผสมในเนื้อยางได้น้อยมาก ดังนั้นยางกับเขม่าดำยังคงแยก phase กันเพราะฉะนั้นค่ามอดูลัสที่วัดได้เสมือนค่ามอดูลัสของยาง

ที่ไม่ได้ผสมสารตัวเติม แต่เมื่อค่าการกระจายตัวของเขม่าเพิ่มขึ้น หรือเมื่อเขม่าดำถูก incorporated เข้าไปในเนื้อยาง เขม่าดำที่กระจายตัวอยู่ในขณะนี้ จะสร้าง linkages ระหว่างกลุ่มของอนุภาคขึ้นได้ จึงส่งผลให้ยางมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ค่ามอดูลัสที่วัดได้จึงมีค่าสูงขึ้น ต่อมาถ้ามีการกระจายตัวของเขม่าดำเพิ่มขึ้นต่อไป นั่นคือ กลุ่มของเขม่าดำจะมีการแตกออกเป็นกลุ่มเล็กลง ความสามารถในการเกิด linkages จะลดลง เพราะฉะนั้นยางจะเป็นอิสระต่อการทำให้เสียรูปร่าง (deform) ดังนั้นค่ามอดูลัสที่วัดได้ในขณะนี้จะลดลงอีก ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะสอดคล้องกับผลงานของ Payne (2) ที่พบว่าค่ามอดูลัสของยางที่มีโครงสร้างของเขม่าดำต่างๆ จะแสดงค่ามอดูลัสที่สูงเมื่อมีโครงสร้างของเขม่าดำที่สามารถสร้าง linkages ได้แต่จะลดลงเมื่อโครงสร้างของเขม่าดำถูกทำลายให้เล็กลง (attrited) โดยลำดับ

เมื่อพิจารณาที่การกระจายตัวคงที่เมื่อขนาดอนุภาคเล็ก ค่ามอดูลัสจะต่ำ และเมื่ออนุภาคใหญ่ขึ้น ค่ามอดูลัสจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงขนาดระดับหนึ่งซึ่งค่ามอดูลัสจะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากจะเกี่ยวข้องกับลักษณะของโครงสร้างของเขม่าดำด้วย คือ ถ้าอนุภาคเขม่าดำมีขนาดเล็กโครงสร้างจะเป็น High Structure และถ้ามีอนุภาคใหญ่จะเป็น Low Structure เนื่องจกเวลาในการผสมเท่ากัน พวกเขม่าดำที่มีขนาดอนุภาคเล็กซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ High Structure จะมี wetting time สูงกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Low Structure เพราะโครงสร้างเป็นกลุ่มใหญ่กว่า ดังนั้นการเข้าไปผสมของเขม่าดำพวก High Structure จะเข้าไปได้ช้ากว่าพวก Low Structure นั่นก็คือ พวกที่มีอนุภาคขนาดเล็กแต่มี High Structure เมื่อเวลาในการผสมเท่ากับพวกที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ พวกที่มีอนุภาคเล็กจะต้องใช้เวลาในการผสมนานขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์ (ภาคผนวกที่ 2) ดังนั้นกรณีของเขม่าดำที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะแสดงสมบัติของยางที่แยก phase อยู่กับเขม่าดำ จึงทำให้สังเกตเห็นค่ามอดูลัสต่ำกว่าเขม่าดำที่มีอนุภาคโตขึ้น แต่เมื่ออนุภาคใหญ่ขึ้น wetting time ลดลง เขม่าดำถูก incorporated ได้ดีขึ้น ทำให้ค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นอีกค่ามอดูลัสจะลดลงเพราะแม้ว่าเขม่าดำจะเข้าไปในเนื้อยางได้มาก แต่ก็จะอยู่ในรูปของ colloid เนื่องจากพวก Low Structure จะไม่มีการสร้าง linkage ขึ้นมา ทำให้ค่ามอดูลัสที่ได้ต่ำกว่าค่ามอดูลัสของพวกขนาดอนุภาคเล็ก แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าค่ามอดูลัสนั้นยังคงสูงกว่าค่ามอดูลัสที่อนุภาคขนาดเล็กที่สุดเนื่องจากว่าเขม่าดำเข้าไปผสมกับเนื้อยางได้ดีกว่าอนุภาคขนาดเล็ก (4)

จากกราฟ contour รูปที่ 4-4 จะเห็นได้ว่ามีบริเวณหนึ่งซึ่งทั้งค่าการกระจายตัว และขนาดอนุภาค จะไม่มีผลกระทบต่อค่ามอดูลัสเลย นั่นคือค่ากลางที่ขนาดอนุภาคมีค่าเท่ากับ 30 nm. และมีค่าการกระจายตัว (DR) เท่ากับ 3.10



รูปที่ 4-4 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับการกระจายตัวของเขม่าดำที่มีผลต่อค่ามอดูลัสที่ Low Strain Amplitude

## 2. ค่ามอดูลัสที่ High Strain

จากการทำ iteration โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป STATGRAPHIC จะให้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4-5

ตารางที่ 4-5 แสดงค่าที่ได้จากการทำ iteration ของมอดูลัสที่ High Strain

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	Std.error	t-value
ค่าคงที่	23.461	7.967	2.945
$V_3$	-41.172	4.139	-9.946
$V_3^2$	30.098	8.934	3.369
$V_1V_3$	-12.149	4.082	-2.976

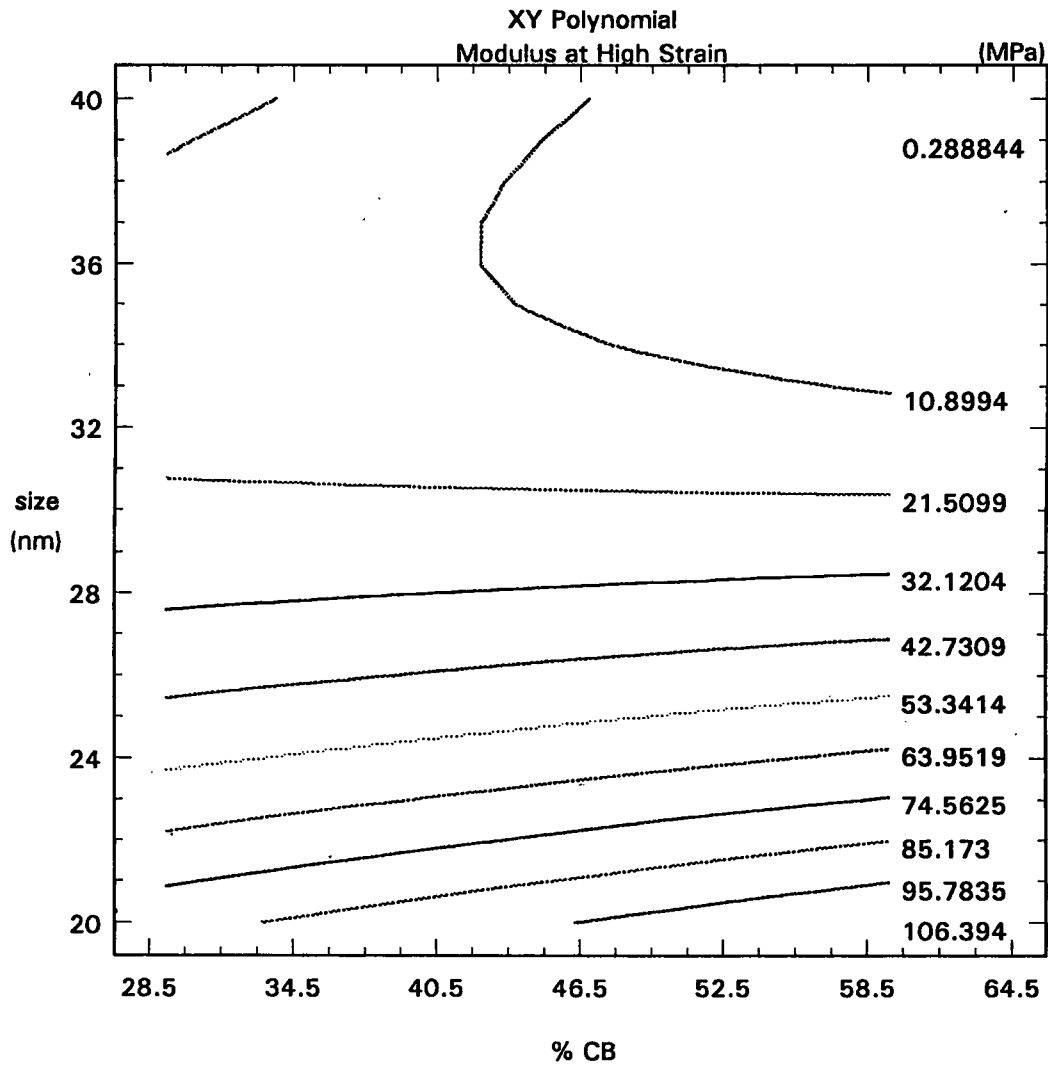
จากตารางที่ 4-5 สามารถเขียนเป็นสมการสำหรับอธิบายพฤติกรรมของมอดูลัสที่ Low Strain Amplitude ได้ดังนี้

$$G'_{\text{high}} = 23.461 - 41.172V_3 + 30.098V_3^2 - 12.149V_1V_3 \quad (4.3)$$

จากสมการที่ 4.3 จะเห็นว่าเทอมที่ 2 และ 3 แสดงถึงความสัมพันธ์กับขนาดของเขม่าดำ สำหรับเทอมที่ 4 จะแสดงให้เห็นว่ามีผลเนื่องจากการเกิด interaction ระหว่างปริมาณและขนาดของเขม่าดำ ซึ่งสามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ตามสมการได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4-5

จากรูปที่ 4-5 แสดงให้เห็นว่าที่ขนาดของอนุภาคเขม่าดำคงที่ เมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ค่ามอดูลัสจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเขม่าดำเป็นสารเสริมแรงถ้ามีปริมาณมาก ความสามารถในการรับแรงของเขม่าดำจะเพิ่มขึ้นด้วย (2) และถ้าขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณเขม่าดำคงที่ ค่ามอดูลัสจะลดลง เพราะถ้าขนาดอนุภาคเล็กจะมีโครงสร้างเป็นแบบ high structure ผสมเข้าไปในยางจะทำให้เกิดการสร้าง linkage ระหว่างกลุ่มของเขม่าดำ ดังนั้นจึงเปรียบเสมือนการเพิ่ม crosslink ในยางขึ้นอีก ค่ามอดูลัสจะสูงขึ้น และเมื่ออนุภาคใหญ่ขึ้นแต่ยังคงมีโครงสร้างเป็นแบบ High Structure (N330) เมื่อ incorporate เข้าไปในยางแล้วจะเกิด linkages ในระหว่างกลุ่มเช่นเดียวกับพวกอนุภาคขนาดเล็ก แต่จะเกิดได้น้อยกว่าเนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า ดังนั้นค่ามอดูลัสจะต่ำกว่าพวกอนุภาคขนาดเล็ก และเมื่อขนาด

อนุภาคใหญ่ขึ้น จะมีโครงสร้างเป็นแบบ Low Structure ดังนั้นการ incorporate เข้าไปในเนื้อยางจะอยู่ในรูปของ colloid กระจายอยู่ในยางไม่มี linkage เกิดขึ้น โมเลกุลของยางเป็นอิสระต่อการทำให้เสียรูปร่าง (deform) จึงเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่ายางที่เติมเขม่าดำพวกที่มีโครงสร้างแบบ High Structure ซึ่งมี linkage เกิดขึ้นมาขวางกั้นการเคลื่อนตัวของโมเลกุล ดังนั้นค่ามอดูลัสจึงลดต่ำลง เช่นเดียวกันจะมีบริเวณที่อิสระซึ่งไม่มีผลกระทบมาจากปริมาณและขนาดของเขม่าดำ โดยพบว่าจะมีปริมาณของเขม่าดำประมาณ 59% และมีขนาดประมาณ 38 nm. อย่างไรก็ตามก็ตีบริเวณนี้จะอยู่ในช่วงที่แคบมาก (ดังรูปที่ 4-5)



รูปที่ 4-5 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับปริมาณของเขม่าดำที่มีผลต่อค่ามอดูลัสที่ High Strain Amplitude

### 4.3 ค่า Loss Tangent ที่ Low Strain

จากการทำ iteration โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป STATGRAPHIC จะให้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4-6

ตารางที่ 4-6 แสดงค่าที่ได้จากการทำ iteration ของ  $\tan \delta$  ที่ Low Strain

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	Std.error	t-value
ค่าคงที่	0.041	0.012	3.574
$V_2^2$	0.050	0.023	2.186
$V_1V_2$	0.031	0.013	2.432

จากตารางที่ 4-6 สามารถเขียนเป็นสมการสำหรับอธิบาย พฤติกรรมของ  $\tan \delta$  ที่ Low Strain Amplitude ได้ดังนี้

$$\tan \delta_{\text{low}} = 0.041 + 0.050V_2^2 + 0.031V_1V_2 \quad (4.4)$$

จากสมการที่ 4.4 จะเห็นว่าเทอมที่ 2 แสดงถึงความสัมพันธ์กับการกระจายตัวของเขม่าดำ ( $V_2$ ) สำหรับเทอมที่ 3 จะแสดงให้เห็นว่ามีผลเนื่องจากการเกิด interaction ระหว่างปริมาณและการกระจายตัวของเขม่าดำ ( $V_1V_2$ ) ซึ่งสามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ตามสมการได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4-6

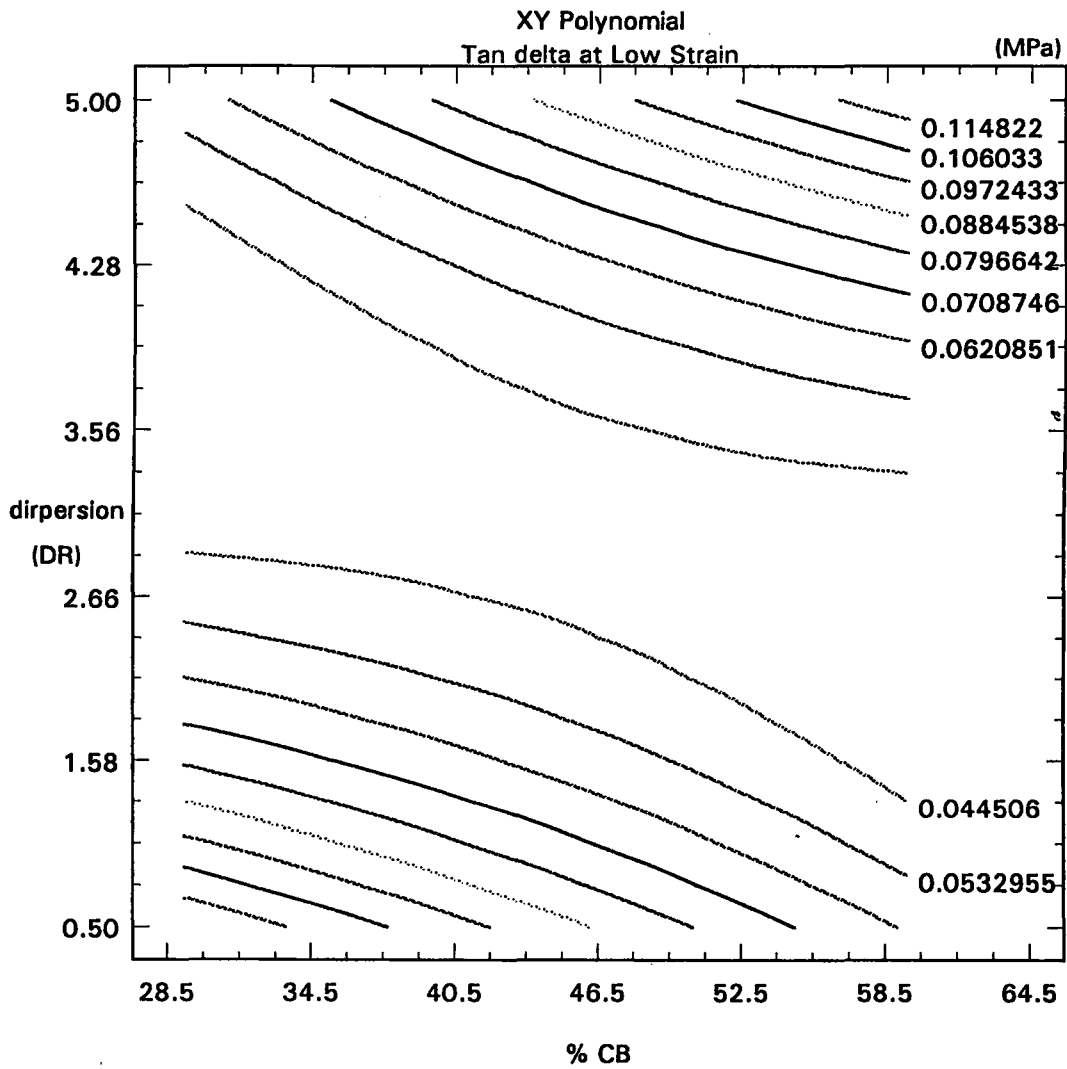
จากสมการที่ 4.4 พบว่า ตัวแปรที่เป็น linear term ที่แสดงปริมาณของเขม่าดำ ( $V_1$ ) ซึ่งสามารถอธิบายอิทธิพลของปริมาณของเขม่าดำต่อ  $\tan \delta$  ที่ถือเป็น main effect ไม่ได้ปรากฏอยู่ในสมการ อย่างไรก็ตาม interaction term ที่ปรากฏอยู่ในโมเดลระหว่างปริมาณเขม่าดำกับค่าการกระจายตัว จะทำให้เกิดการลู่ออก (divergence) ของกราฟ contour ดังรูปที่ 4-6

ในการอธิบายกราฟ contour ในกรณีนี้ สามารถกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณค่าการกระจายตัวต่ำ เมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น  $\tan \delta$  จะลดลง เนื่องจากการเข้าไปผสมของเขม่าดำที่มีปริมาณมากในเนื้อยางนั้นจะผสมกันได้ไม่ดีเท่ากับการผสมเขม่าดำในปริมาณน้อย การกระจายแรงโดยวิธีนี้จึงควบคุมโดยทั้งขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคดังปรากฏในสมการที่ 4.4 โดยเมื่อปริมาณการกระจายตัวสูงขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ

เขม่าดำเพิ่มขึ้น เนื่องจากเขม่าดำสามารถเข้าไปกระจายตัวในเนื้อยางได้มากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถส่งผ่านแรงได้เพิ่มขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จึงเพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่า ผลการทดลองสอดคล้องกับผลงานของ Payne (2) ที่แสดงให้เห็นว่า  $\tan \delta$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของเขม่าดำ

เช่นเดียวกับในกรณีแรกซึ่งพบว่า ที่ค่าปริมาณเขม่าดำคงที่ และปริมาณการกระจายตัวต่างๆ ยางและเขม่าดำยังไม่เกิดการผสมกันจึงเปรียบเสมือนยางที่ไม่มีสารตัวเติมผสมอยู่ ดังนั้นค่า  $\tan \delta$  จึงมีค่าสูง แต่เมื่อมีค่าการกระจายตัวสูงขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จะลดลง เนื่องจากเมื่อเขม่าดำผสมเข้าไปในยางแล้วยังไม่เกิดการ incorporate ของเขม่าดำเข้ากับเนื้อของยาง เขม่าดำยังคงจับตัวอยู่เป็นกลุ่มก้อนอยู่ในยาง ทำให้ยางมีลักษณะแข็ง ดังนั้นค่า  $\tan \delta$  จึงลดลง แต่เมื่อค่าการกระจายตัวเพิ่มขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จะสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อเขม่าดำมีค่าการกระจายตัวที่ดีขึ้นจะเกิดการ incorporate เข้าไปในยางเพิ่มขึ้น ค่า  $\tan \delta$  ของยางจึงมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้เขม่าดำพวกที่มีโครงสร้างเป็นแบบ High Structure เมื่อ incorporate เข้าไปในยางแล้วจะเกิดการสร้าง linkage ระหว่างกลุ่มขึ้นเปรียบเสมือนการเพิ่มปริมาณ crosslink ในยาง ดังนั้นการส่งผ่านแรงของเขม่าดำในยางจึงเพิ่มขึ้น ค่า  $\tan \delta$  ของยางผสมเขม่าดำจึงเพิ่มสูงขึ้น

จากกราฟ contour จะเห็นได้ว่ามีจุดหนึ่งที่เป็นช่วงที่การกระจายตัวและปริมาณเขม่าดำไม่มีผลต่อค่า  $\tan \delta$  ของยางวัลคาไนซ์เลย บริเวณนั้นคือ ที่ปริมาณเขม่าดำ 45 % และมีค่าการกระจายตัว (DR) เท่ากับ 3.11 ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายในกรณีของ  $G'$  ที่ Low Amplitude



รูปที่ 4-6 contour ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวกับปริมาณของเขม่าดำที่มีผลต่อค่า Loss Tangent ที่ Low Strain Amplitude

#### 4.4 ค่า Loss Tangent ที่ High Strain

จากการทำ iteration โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป STATGRAPHIC จะให้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4-7

ตารางที่ 4-7 แสดงค่าที่ได้จากการทำ iteration ของ  $\tan \delta$  ที่ High Strain

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	Std.error	t-value
ค่าคงที่	0.220	0.009	25.575
$V_1$	0.021	0.007	3.215
$V_3$	0.132	0.007	19.902
$V_2^2$	-0.041	0.016	-2.567
$V_1V_3$	0.016	0.007	2.420

จากตารางที่ 4-7 สามารถเขียนเป็นสมการสำหรับอธิบาย พฤติกรรมของ  $\tan \delta$  ที่ High Strain Amplitude ได้ดังนี้

$$\tan \delta_{\text{high}} = 0.220 + 0.021V_1 + 0.132V_3 - 0.041V_2^2 + 0.016V_1V_3 \quad (4.5)$$

เนื่องจากโปรแกรม STATGRAPHICS ไม่สามารถวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรที่มีมากกว่า 2 ตัวได้ ดังนั้นจึงแยกพิจารณาความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระได้เป็นคู่ๆ เพื่อแสดงพฤติกรรมของ  $\tan \delta$  ที่ High strain amplitude ได้ดังนี้

##### 1) ความสัมพันธ์ของปริมาณกับขนาดของเขม่าดำต่อสมบัติทางไดนามิกส์

จากสมการที่ 4.5 สามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ในสมการได้ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4-7

จากรูปที่ 4-7 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ในขณะที่ขนาดอนุภาคคงที่ค่า  $\tan \delta$  จะเพิ่มขึ้นด้วยเพราะเหตุว่าถ้าปริมาณเขม่าดำในยางเพิ่มขึ้นการส่งผ่านแรงของเขม่าดำในยางจะกระทำได้มากขึ้น ดังนั้นค่า  $\tan \delta$  ซึ่งเป็นตัวบอกระดับความสามารถในการตอบสนองต่อแรงที่กระทำ จะเพิ่มขึ้นเช่นกัน (2)

ที่ปริมาณเขม่าดำคงที่และขนาดของอนุภาคเพิ่มขึ้น โดยในการทดลองนี้พบว่าช่วงเวลาในการผสมที่ใช้ในการทดลองนี้ยังไม่สามารถทำให้พวกที่มีอนุภาคขนาดเล็ก แต่เป็น High Structure เกิด wetting time ได้ แต่ถ้าเป็นพวกอนุภาคขนาดใหญ่ซึ่งเป็น Low Structure จะสามารถเกิด wetting ได้เร็วกว่า ดังนั้นในการเข้าไปผสมในเนื้อของเขม่าดำที่เวลาในการผสมเท่ากัน เมื่อมีขนาดอนุภาคต่างกันจะมีความสามารถในการผสมเข้าเนื้อต่างกัน พวกอนุภาคขนาดใหญ่จะสามารถเข้าไปในยางได้มากกว่า ดังนั้นการส่งผ่านแรงของเขม่าดำพวกที่มีอนุภาคใหญ่จะทำได้มากกว่า ค่า  $\tan \delta$  จึงสูงขึ้น

### 2) ความสัมพันธ์ของปริมาณกับการกระจายตัวของเขม่าดำต่อสมบัติไดนามิกส์

จากสมการที่ 4.5 สามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ในสมการได้ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4-8

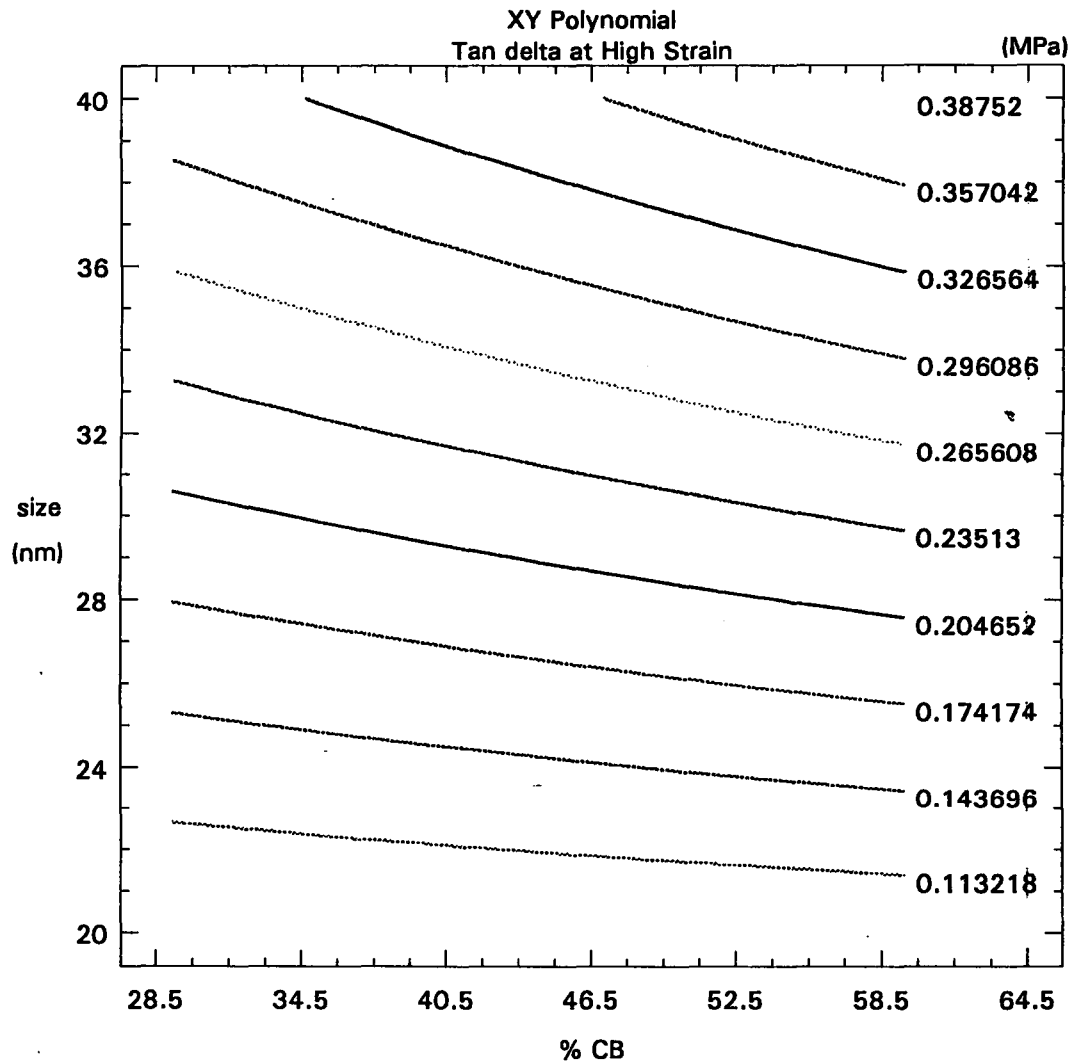
จากรูปที่ 4-8 แสดงกราฟ contour ระหว่างเขม่าดำกับค่าการกระจายตัว พบว่าเมื่อค่าการกระจายตัวเพิ่มขึ้นและปริมาณเขม่าดำคงที่ ค่า  $\tan \delta$  จะสูงขึ้นจนถึงจุดสูงสุดแล้วลดลง เนื่องจากว่า ถ้าการกระจายตัวของเขม่าดำเข้าไปในยางไม่มาก ค่า  $\tan \delta$  จะต่ำ และเมื่อค่าการกระจายตัวเพิ่มขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการผสมระหว่างยางกับเขม่าดำดีขึ้น การส่งผ่านแรงจึงทำได้ดียิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตามค่า  $\tan \delta$  จะลดลงอีก เมื่อค่าการกระจายตัวเพิ่มขึ้น เนื่องจากกลุ่มของเขม่าดำแตกตัวออกไปอีกซึ่งการผสมระหว่างยางกับเขม่าดำจะดีขึ้น แต่อนุภาคของเขม่าดำที่กระจายอยู่ในยางนั้นจะขวางการไหลของยาง ทำให้ค่า  $\tan \delta$  จึงลดต่ำลงแต่ยังคงสูงกว่าค่าที่การกระจายตัวต่ำ

ที่การกระจายตัวคงที่ เมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จะสูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณเขม่าดำในยางเพิ่มขึ้น การส่งผ่านแรงในยางสามารถทำได้ดีขึ้น ค่า  $\tan \delta$  จึงมีค่าสูงขึ้น ซึ่งผลการทดลองที่เกิดขึ้นนี้สอดคล้องกับผลการทดลองของ Payne

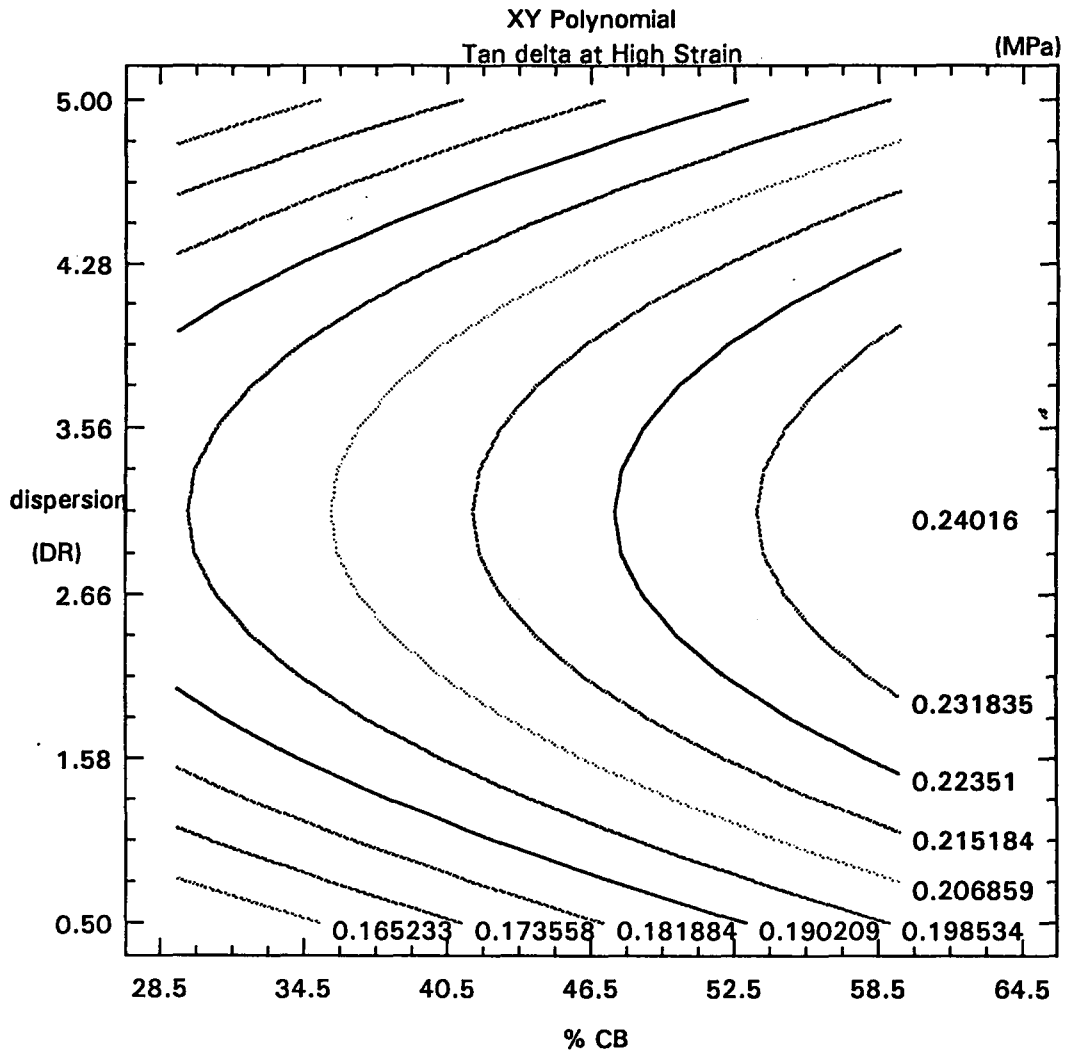
### 3) ความสัมพันธ์ของการกระจายตัวกับขนาดของเขม่าดำต่อสมบัติไดนามิกส์

จากสมการที่ 4.5 สามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ในสมการได้ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4-9

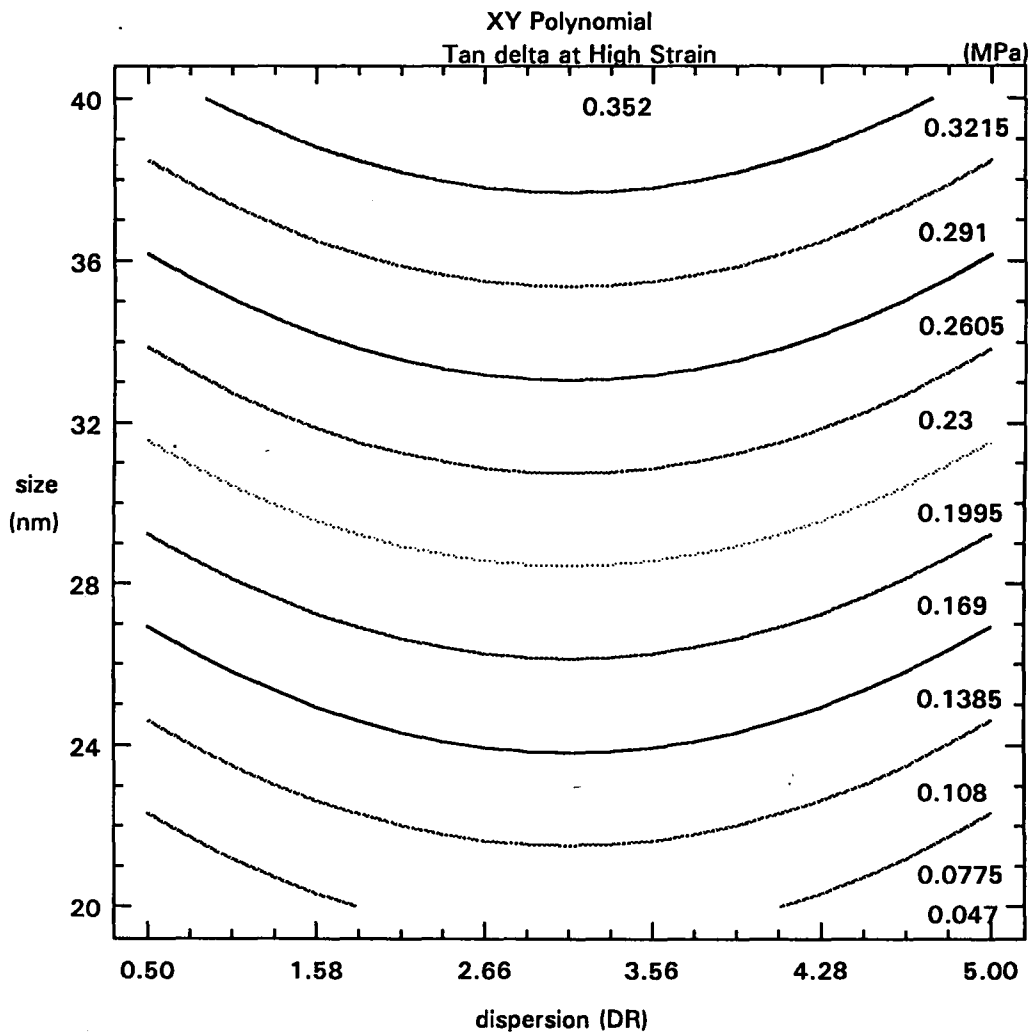
จากรูปที่ 4-9 แสดงให้เห็นว่า  $\tan \delta$  มีลักษณะการเปลี่ยนแปลงคล้ายคลึงกับกราฟ contour ในรูปที่ 4-8 โดยพบว่า  $\tan \delta$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดของ particle ของเขม่าดำเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ในลักษณะเดียวกับรูปที่ 4-7 ในทำนองเดียวกัน ค่า  $\tan \delta$  จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดๆหนึ่ง เมื่อเพิ่มการกระจายตัวของเขม่าดำ แต่จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มการกระจายตัวต่อไป ทั้งนี้จะอธิบายพฤติกรรมได้ในลักษณะเดียวกับที่ได้กล่าวถึงแล้วในรูปที่ 4-8



รูปที่ 4-7 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับปริมาณของเขม่าดำที่มีผลต่อค่า  
Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude



รูปที่ 4-8 contour ความสัมพันธ์ระหว่างการกระจายตัวกับปริมาณของเขม่าดำที่มีผลต่อค่า Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude



รูปที่ 4-9 contour ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดกับการกระจายตัวของเขม่าดำที่มีผลต่อค่า Loss Tangent ที่ High Strain Amplitude

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

1. พบว่าตัวแปรที่สำคัญสำหรับสมบัติทางไดนามิกส์ของยางผสมเขม่าดำ คือ การกระจายตัว (dispersion) ซึ่งสอดคล้องและสนับสนุนผลงานของ Coran และ Donnet
2. ตัวแปรร่วมที่ควบคุม Shear Modulus ที่ Low และ High Strain Amplitude คือ ขนาดของอนุภาค อย่างไรก็ตามที่ Low Amplitude จะมีตัวแปรที่สำคัญอีกตัวคือ การกระจายตัวของอนุภาค ในขณะที่ High Amplitude จะควบคุมโดยปริมาณและขนาดของอนุภาคทั้งนี้สิ่งที่ไม่ควรละเว้นในการร่วมพิจารณาคือ crosslink density แต่เนื่องจากการศึกษานี้มุ่งความสนใจที่อิทธิพลเขม่าดำเท่านั้น จึงต้องละตัวแปรซึ่งมีความสำคัญต่อค่ามอดูลัสนี้
3. ตัวแปรร่วมที่ควบคุม  $\tan \delta$  ที่ Low และ High Strain Amplitude คือ ปริมาณและการกระจายตัวของอนุภาคเขม่าดำ
4. Wetting time มีความสำคัญการผสมเขม่าดำที่มี High Structure เพื่อให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกับยาง
5. วิธีการที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้มีประโยชน์และสามารถประยุกต์ใช้ได้เป็นผลดี และให้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ จากความรู้นี้สามารถนำไปขยายเพื่อใช้ประโยชน์ในการควบคุมคุณภาพและการออกสูตรยางผสมเขม่าดำและเพื่อให้ได้สมบัติทางไดนามิกส์ที่ต้องการได้อย่างถูกต้องซึ่งสามารถทำได้โดยอาจจะต้องพิจารณาตัวแปรอื่นๆ เพิ่มขึ้น

#### ข้อเสนอแนะ

1. สำหรับการผสมยางในเครื่องผสมขนาดเล็กเพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้องใกล้เคียงกับเครื่องผสมขนาดใหญ่ยิ่งขึ้น อาจกระทำได้ดังนี้
  - 1) ใช้เวลาผสมให้นานขึ้น
  - 2) เพิ่มอุณหภูมิห้องผสมให้สูงขึ้น
  - 3) ใช้ rotor ที่ทำให้เกิดแรงเฉือนสูงขึ้น
2. ในการทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ของยางด้วยเครื่อง PL-DMTA MkIII จะต้องเตรียมชิ้นงานให้มีความหนาน้อยกว่า 1 mm. เพื่อป้องกันมิให้เกิด resonance ขึ้นภายในชิ้นงาน

## ภาคผนวก

## ภาคผนวกที่ 1 คุณสมบัติของเขม่าดำและการเรียกชื่อ

### ภาคผนวกที่ 1-ก ตารางแสดงการเรียกชื่อเขม่าดำตามคุณสมบัติ

ประเภทของเขม่าดำ	คุณสมบัติ
SAF (Super Abrasion Furnace Black)	เป็นเขม่าดำที่มีขนาดเล็่มาก จะให้ยางผสมมีค่าความแข็งแรงดึง (Tensile Strength) และความทนทานต่อการสึกกร่อน (Abrasion resistance) สูงที่สุด
ISAF (Intermediate Super Abrasion Furnace Black)	เป็นเขม่าดำที่มีอนุภาคขนาดเล็กละทำให้ยางผสมมีค่า Tensile Strength และ Abrasion resistance สูง
HAF (High Abrasion Furnace Black)	มีอนุภาคขนาดเล็กละทำให้ยางผสมมีค่า Abrasion resistance และ Tensile Strength ที่ดี (มักใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์เป็นส่วนใหญ่)
FEF (Fast Extruding Furnace Black)	มีขนาดอนุภาคขนาดกลางให้ค่า Abrasion resistance พอประมาณและจะช่วยให้การ processing ทำให้การ calender และ extrusion ได้ดี และ calenderates ที่ได้จะเรียบ
GPF (General Purpose Furnace Black)	มีขนาดอนุภาคขนาดกลางจะสามารถเสริมแรงได้พอประมาณและจะลดต้นทุนในการผลิตได้
SRF (Semi-Reinforcing Furnace Black)	มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่สามารถเสริมแรงได้พอสมควร ช่วยลดต้นทุนได้มาก
FT (Fine Thermal Black)	มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่สามารถเป็นสารเสริมแรงได้ สามารถใส่ไปในยางได้ในปริมาณสูง
MT (Medium Thermal Black)	มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด ให้การเสริมแรงได้ต่ำที่สุด ใช้ได้ปริมาณมาก
EPC (Easy Processing Channel Black)	มีขนาดอนุภาคเล็กโตะ channel black จะให้ค่า Tensile Strength ที่สูงมาก และจะเพิ่มค่า Tear resistance เล็กน้อยแก่ยางธรรมชาติ
MPC (Medium Processing Channel Black)	มีอนุภาคขนาดเล็กละมีคุณสมบัติเหมือน EPC

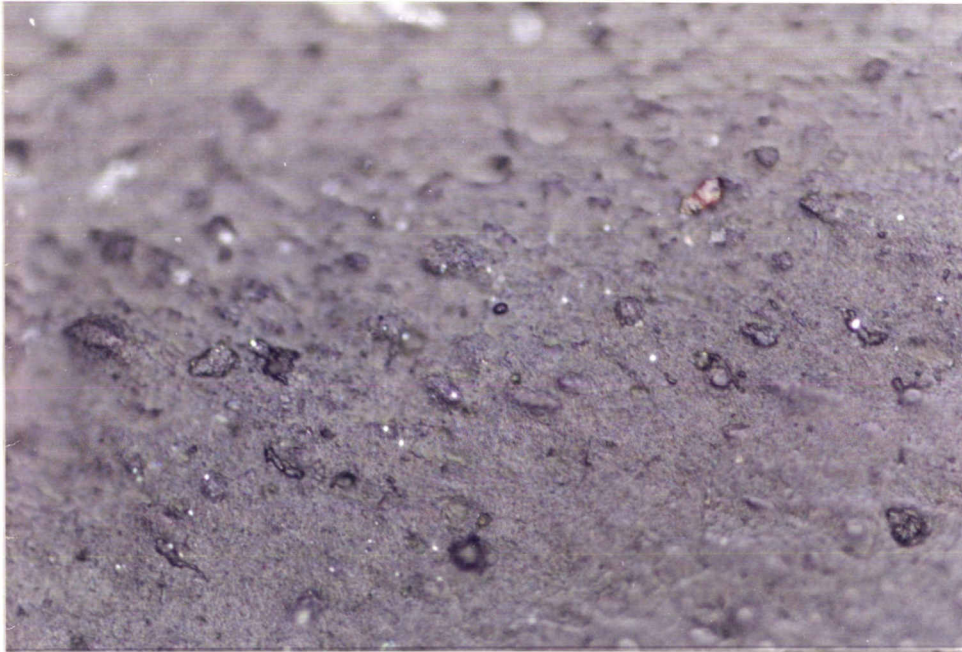
ภาคผนวกที่ 1-ข ตารางแสดงการใช้สัญลักษณ์ตัวที่ 2 ตามระบบ ASTM

สัญลักษณ์ตัวที่ 2	ขนาดของอนุภาค (nm)	รหัสเรียกประเภทเขม่าดำแบบเก่า
0	1-10	-
1	11-19	SAF
2	20-25	ISAF
3	26-30	HAF,EPC,MPC
4	31-39	FF (Fine Furnace)
5	40-48	FEF
6	49-60	GPF HMF (High Modulus Furnace)
7	61-100	SRF
8	101-200	FT
9	201-500	MT

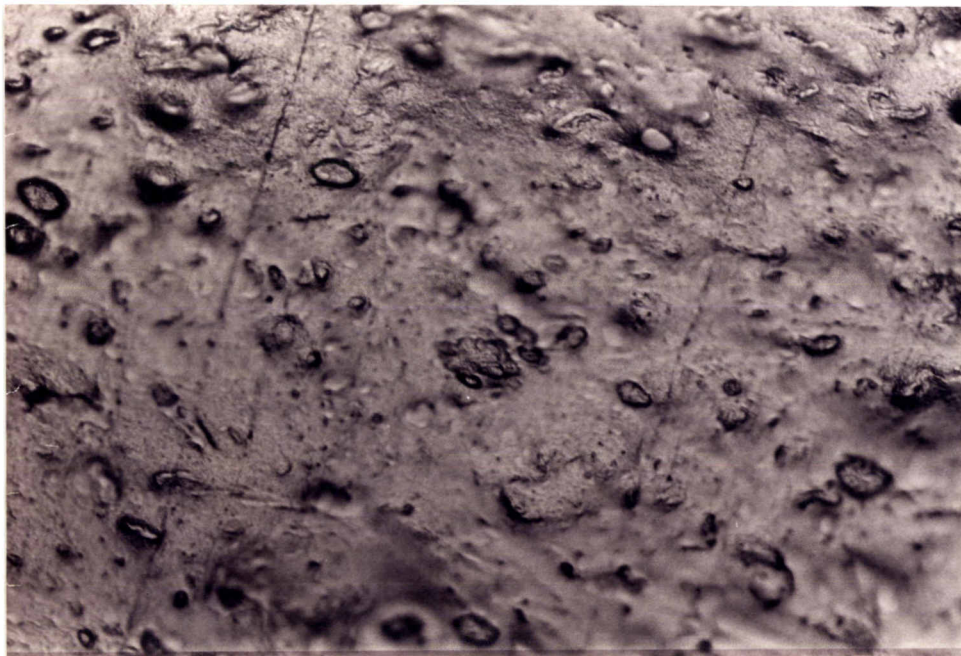
ภาคผนวกที่ 1-ค ตารางแสดงคุณสมบัติของเขม่าดำที่ใช้ในการทดลอง

คุณลักษณะ	ชนิดเขม่าดำ		
	ISAF N234	HAF N330	FEF N550
CTAB m/g	119	83	43
N <sub>2</sub> Absorption m/g	128	82	43
ความหนาแน่น kg/m	320	375	360
DBP cc/100g	125	102	120
Heat Loss % สูงสุด	2.5	2.5	1.5
pH (ต่ำสุด-สูงสุด)	7-10	7-9	8-10

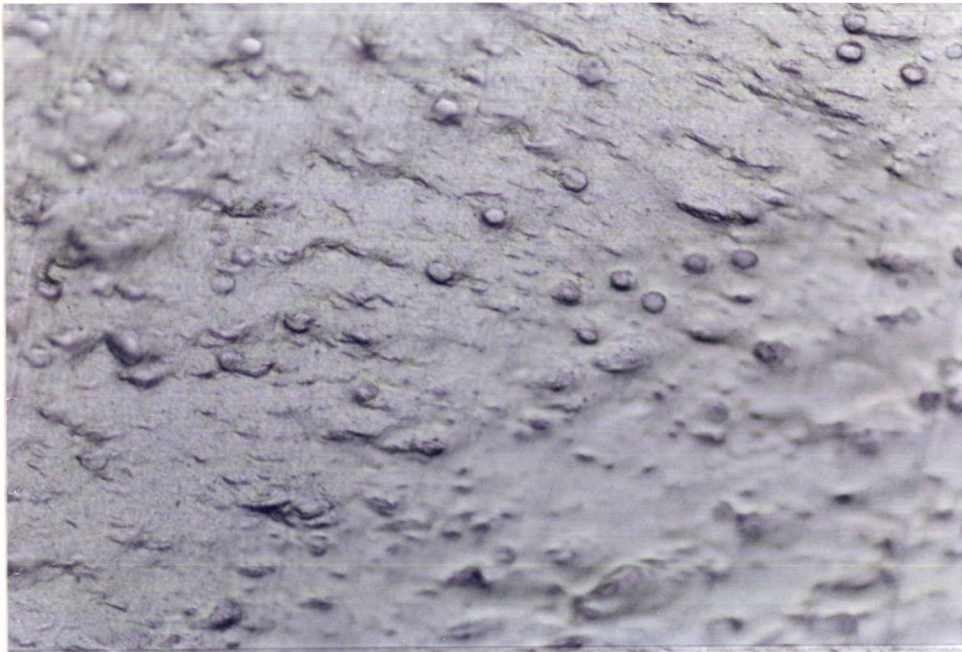
ภาคผนวกที่ 2 แสดงค่าการกระจายตัว(DR)ของเขม่าดำในยาง



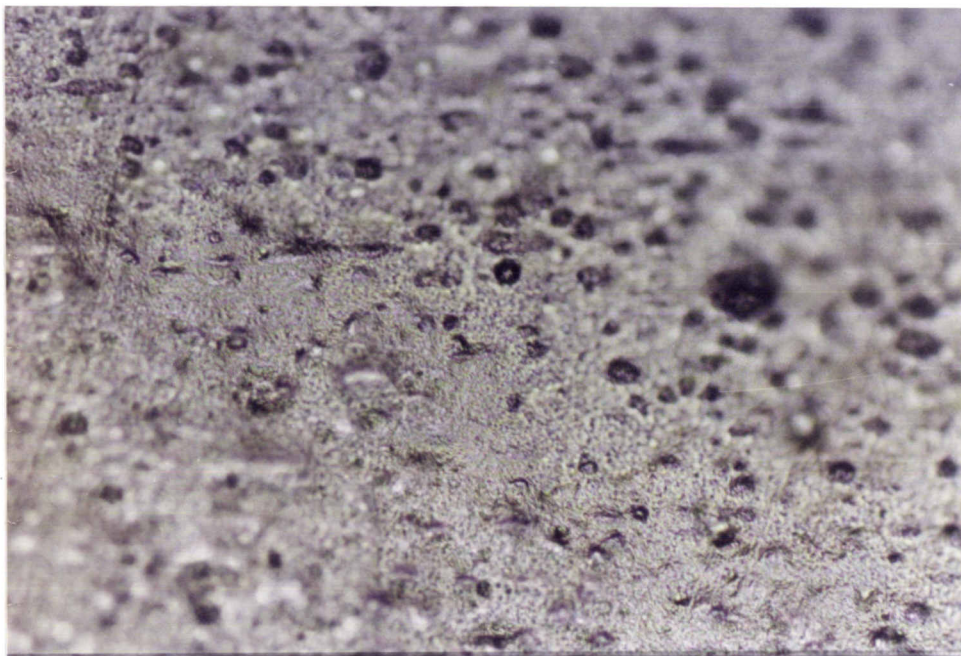
1) DR = 0.5 N550 ปริมาณ 60% เวลาในการผสมเขม่าดำ 6 นาที



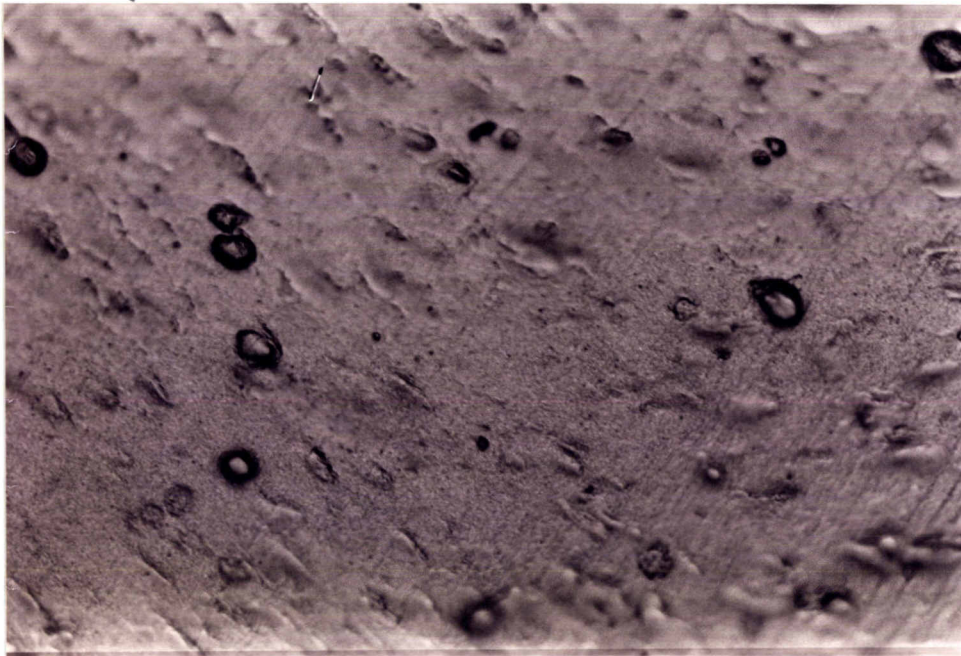
2) DR = 1.0 N234 ปริมาณ 30% เวลาในการผสมเขม่าดำ 6 นาที



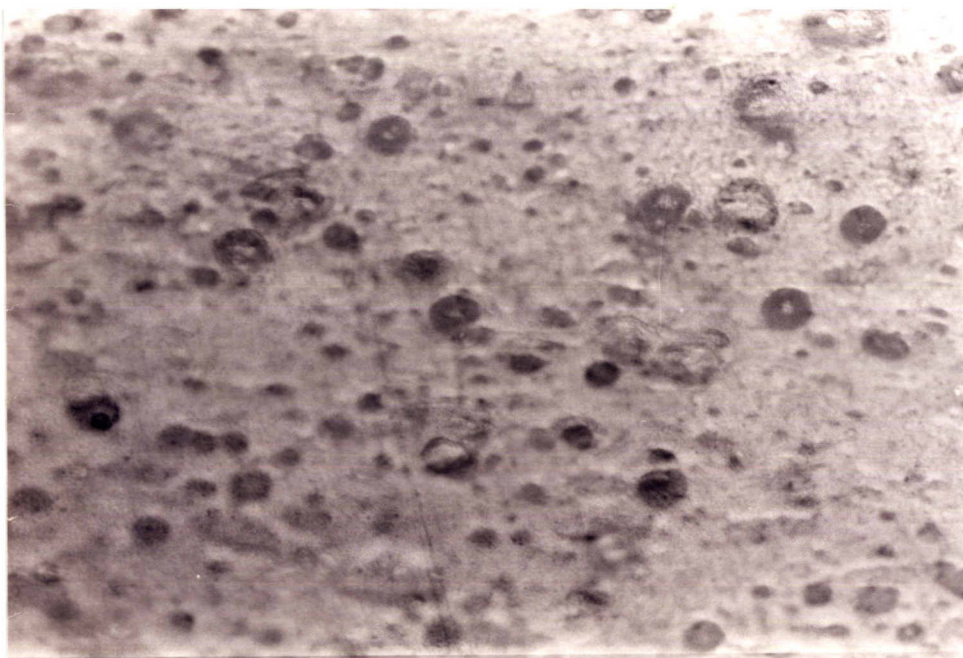
3) DR = 1.5 N234 ปริมาณ 60% เวลาในการผสมเขม่าดำ 6 นาที



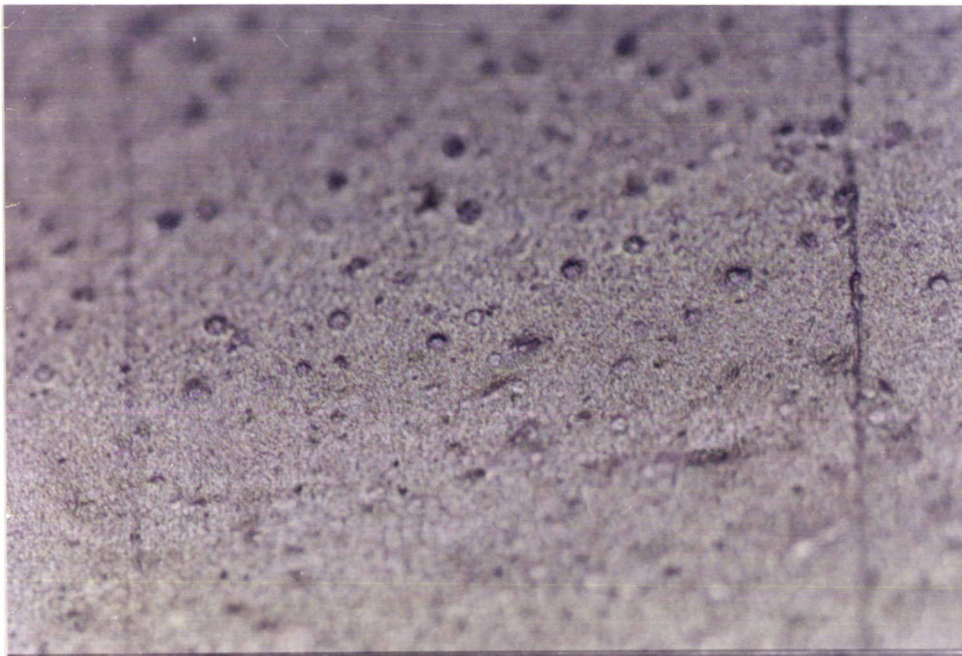
4) DR = 2.2 N550 ปริมาณ 30% เวลาในการผสมเขม่าดำ 6 นาที



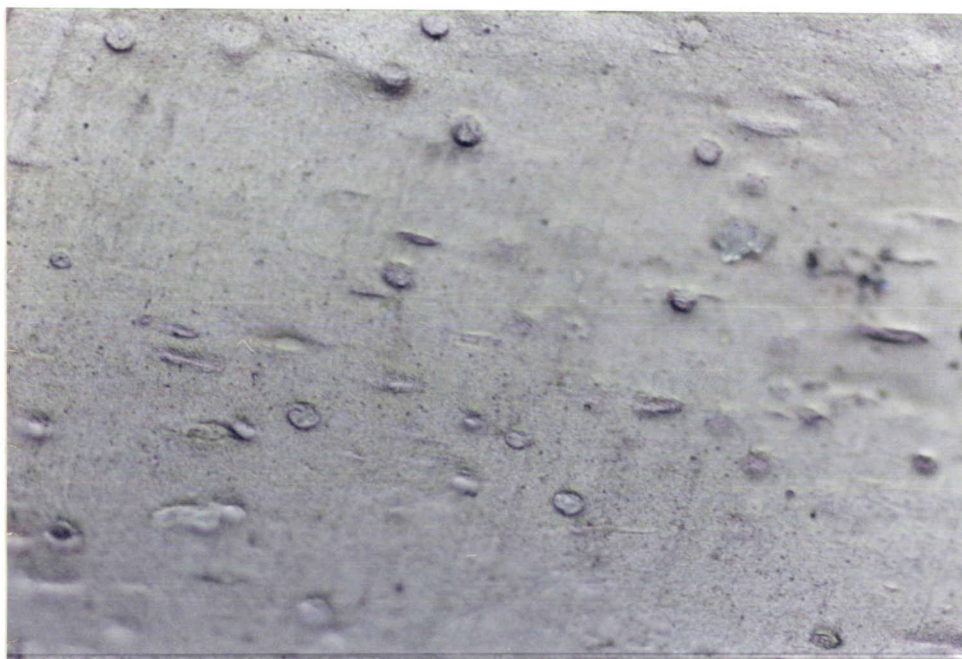
5) DR = 3.2 N330 ปริมาณ 45% เวลาในการผสมเขม่าดำ 7 นาที



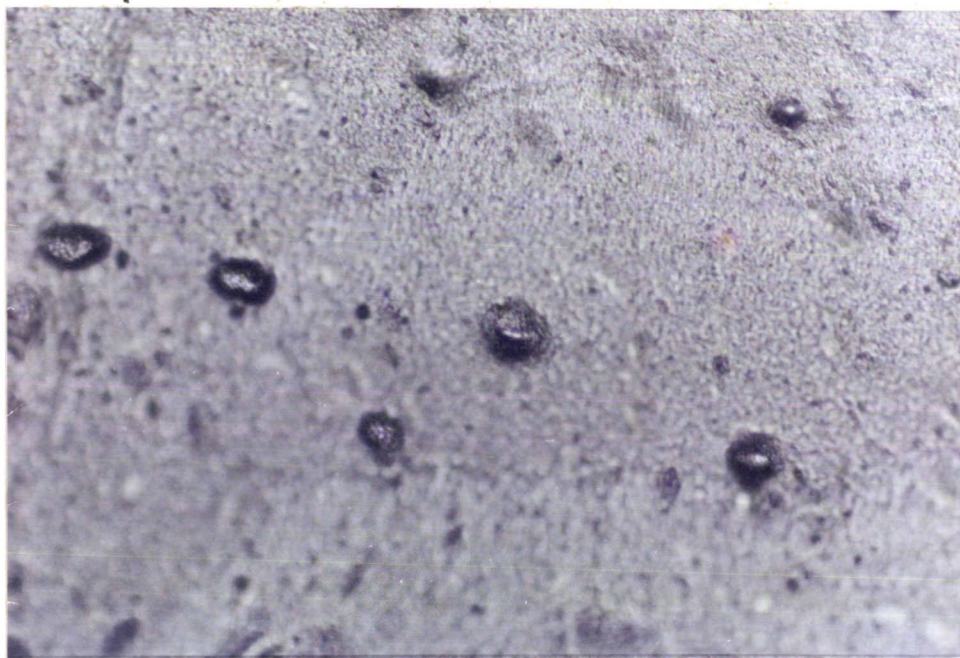
6) DR = 3.5 N234 ปริมาณ 30% เวลาในการผสมเขม่าดำ 8 นาที



7) DR = 4.0 N550 ปริมาณ 60% เวลาในการผสมเขม่าดำ 8 นาที



8) DR = 4.5 N234 ปริมาณ 60% เวลาในการผสมเขม่าดำ 8 นาที



9) DR = 5.0 N550 ปริมาณ 30% เวลาในการผสมเขม่าดำ 8 นาที

## บรรณานุกรม

1. Medalia,A.I. "Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates" Rubber Chem. Technol. Vol.51, pp.438-441 , 1978.
2. Payne,A.R. in Reinforcement of Elastomer pp.70-94, John Wiley & Sons Ltd., New York , 1965.
3. Coran,A.Y. and Donnet,J.B. " The Effect of Dispersion Quality on The Dynamic Mechanical Properties of Filled Natural Rubber" Rubber Chem. Technol. Vol.65, pp.1017-1041 , 1992.
4. Khunkamchoo,P. " Inter-Property Relationships for natural Rubber Compounds" Ph.D. Thesis , Loughborough University of Technology , 1993.
5. Brydson,J.A. in Rubbery Material and their Compounds pp.83-85, New York , 1988.
6. ทวีชัย ธรรมชาติกุล และ วนิตา ชัยชโลธร " การผสมยางอย่างมีประสิทธิภาพ" โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง 2532.
7. Coran,A.Y. and Donnet,J.B. " The Kinetics of Dispersion in Natural Rubber" Rubber Chem. Technol. Vol.65 , pp.999 , 1992.
8. Robert,A.D. in Natural Rubber Science and Technology pp. 178-517 , Oxford University Press , Oxford , 1988.
9. Davidson,H.W., Wiggs,P.K.C., Churchouse,A.H., Maggs,F.A.P. and Bradley,R.S. in Manufacture Carbon pp. 43-55 , Pergamon Press,Oxford , 1968.

10. Blow,C.M. and Hepburn,C. in Rubber Technology and Manufacture 2nd ed. , pp,202-211 , Page bros Ltd., London , 1982.
11. Scott,J.R. in Physic Testin of Rubber pp. 165-180 , Maclaren & Sons Ltd., London , 1972.
12. Gunter,B.H. " How Statistical Design Comcepts can Improve Experimentation in The Physical Science" Computers in Physics Vol.7 , No. 3 , pp.262-272 , 1993.
13. Chistophen,C. in Statistics For Technology 3rd. ed., pp.281, Chapman and Hall , 1985.