



การเตรียมหินธรรมชาติขนาดไมโครเพื่อเสริมแรงในยางคอมปาวด์

The Preparation of Micro-Natural Rock for Reinforcement in Rubber Compound

พงศกร เรียงนาม กิตติยา วงษ์จันทร์ สราวุธ ประเสริฐศรี และรักเกียรติ จิตคดี*

Pongsakorn Rieagnam, Kittiya Wongkhan, Sarawut Prasertsri and Rukkiat Jitchati*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University

*E-mail: rukkiat_j@hotmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมเสริมแรงด้วยหินธรรมชาติขนาดไมโคร โดยเตรียมจากกระบวนการลดขนาดอนุภาค โดยใช้เครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน (Planetary Ball Mill) ที่ใช้ลูกบอลชนิด สแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร อัตราส่วนน้ำหนักของหินต่อลูกบอลเท่ากับ 1:5 โดยน้ำหนัก ความเร็ว ในการหมุนเท่ากับ 600 รอบต่อนาที จากการตรวจสอบขนาดและการกระจายตัว พบว่าอนุภาคของหินมีขนาดเฉลี่ยลดลง เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมหินขนาดไมโคร คือการบด 3 ครั้ง และร่อน 2 ครั้ง ใช้เวลารวมเท่ากับ 24 นาที ซึ่งได้หินมีขนาดเฉลี่ย 8 ไมโครเมตร และมีการกระจายตัวตั้งแต่ 5-29 ไมโครเมตร สามารถนำไปใช้เป็นสาร ตัวเติมเสริมแรงในยางธรรมชาติที่ได้ความแข็งที่ใกล้เคียงกับสารตัวเติมเสริมแรงทางการค้า โดยเมื่อใช้หินขนาดไมโครร่วมกับ ซิลิกาส่งผลให้ยางคอมปาวด์มีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : หินธรรมชาติ สารตัวเติมเสริมแรง เครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน ยางคอมปาวด์

Abstract

This research aimed to prepare a rubber compound using a micro-natural rock reinforcement filler. The planetary ball mill with stainless steel ball with a 10 mm diameter was used to refine the particle size of micro-rock. The weight ratio of the rock to the milling ball was 1:5 by weight, and the rotation speed used at 600 rpm. We found that the size of rock depended on the milling time and the sieving process. The optimized condition was milled at a total time of 24 minutes, 2 sieved, and 3 millings. As a result, the average particle size of the result obtained less than 8 micrometers with a particle size distribution ranging from 5 to 29 micrometers. It can be used as a reinforcing filler in natural rubber that gave a hardness similar to that of a commercial reinforcing filler. The micro-rock combined with silica increased a hardness value of the rubber compound.

Keywords : Natural Rock, Reinforcement Filler, Planetary Ball Mill, Rubber Compound



บทนำ

ยางพารา สามารถนำมาแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างกว้างขวาง เช่น ยางล้อรถมือ สายยาง รองเท้าและแผ่นยางปูพื้น (Mehran et al., 2019) โดยในการแปรรูปยางพาราต้องผสมสารเคมี ได้แก่ สารวัลคาไนซ์ สารตัวเร่งปฏิกิริยา สารตัวกระตุ้น สารป้องกันยางเสื่อมสภาพและสารตัวเติม ซึ่งเรียกว่า ยางคอมปาวด์ (Rubber compounding) โดยสารตัวเติมเป็นสารที่ช่วยปรับปรุงคุณสมบัติต่าง ๆ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางกายภาพ และยังช่วยให้กระบวนการผลิตง่ายขึ้น (Lertloypanyachai and Thongsang, 2018; Hasan et al., 2020) โดยสารตัวเติมแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มตามขนาด คือ สารตัวเติมเล็ก (0.01-0.60 ไมโครเมตร) หรือสารเสริมแรง เช่น เขม่าดำและซิลิกา, สารตัวเติมอนุภาคขนาดปานกลาง (0.60-10 ไมโครเมตร) หรือสารกึ่งเสริมแรง เช่น อลูมิเนียมซิลิเกตและแคลเซียมซิลิเกต และสารตัวเติมขนาดใหญ่ (มากกว่า 10 ไมโครเมตร) หรือสารไม่เสริมแรง เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตและเคลย์ (พงษ์ธร, 2549)

หิน เป็นของแข็งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติที่ประกอบไปด้วยแร่ชนิดเดียวหรือหลายชนิดรวมตัวกัน สามารถแบ่งตามองค์ประกอบทางเคมีออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มแร่ซิลิเกตและกลุ่มแร่คาร์บอเนต (เสรีวัฒน์, 2538) โดยแร่ซิลิเกตนั้นจะมีองค์ประกอบของซิลิกา (Martin, 2004) ซึ่งซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่ช่วยปรับปรุงคุณสมบัติต่าง ๆ ของยางให้ดีขึ้น (Zafarmehrabian, Taghvaei and Ghoreishy, 2012; Sarkawi, Dierkes and Noordermeer, 2014) ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำหินมาใช้เป็นสารตัวเติมแทนสารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้ในปัจจุบัน โดยในกระบวนการลดขนาดอนุภาคของหินให้มีขนาดเล็ก มีหลายวิธีด้วยกัน ซึ่งการลดขนาดด้วยเครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน (Planetary Ball Mill) สามารถใช้งานได้ง่าย มีขนาดเล็กและเป็นที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการ (Balaz et al., 2013) โดยในงานวิจัยของ Ezequiel et al. (2004) ศึกษาผลของการลดขนาดแร่เฟลด์สปาร์ (Feldspar) ด้วยเครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน พบว่าระยะเวลาที่มีผลต่อขนาดของแร่เฟลด์สปาร์ โดยการใช้ระยะเวลาการบดที่น้อยส่งผลให้อนุภาคของแร่เฟลด์สปาร์มีขนาดเล็กกว่า การใช้เวลาในการบดนานเนื่องจากอนุภาคของแร่เฟลด์สปาร์เกิดการรวมตัวกัน ต่อมาในงานวิจัยของ Pedro et al. (2014) ได้ศึกษาผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลูกบอล (Ball diameter) และความเร็วในการหมุนของจานหมุนของหินปูนจากธรรมชาติ (Limestone) ด้วยเครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน พบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของลูกบอลและความเร็วในการหมุนมีผลต่อขนาดอนุภาคหินปูน และในกลุ่มงานวิจัยของ Nadras and Siti (2016) ศึกษาพารามิเตอร์ของการบดด้วยลูกบอลของแร่แอตตาปุลไกต์ (Attapulgit) เพื่อนำไปคอมโพสิตกับยางธรรมชาติ ซึ่งพบว่าขนาดและอัตราส่วนของลูกบอลมีผลต่อคุณสมบัติแรงดึงและสัญญาณวิทยาของยางคอมโพสิต โดยอัตราส่วนของน้ำหนักลูกบอลต่อแร่แอตตาปุลไกต์ที่ 5:1 และลูกบอลขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 35 มิลลิเมตร จะส่งผลให้คุณสมบัติเชิงกลดีขึ้นมากที่สุด

งานวิจัยนี้ต้องการเตรียมยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมเสริมแรงด้วยหินธรรมชาติขนาดไมโคร โดยศึกษากระบวนการลดขนาดของอนุภาคของหิน ด้วยเครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน และศึกษาสมบัติเชิงกลและความเสถียรทางความร้อนของยางคอมปาวด์ที่เตรียมขึ้น

วิธีการวิจัย

เครื่องมือและสารเคมีในการทดลอง

เครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน (Planetary Ball Mill) รุ่น QM-3SP4 ยี่ห้อ T-BOTA เครื่องผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) รุ่น XK360 FORCE กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) รุ่น JSM-7610F ยี่ห้อ JEOL เครื่องวัดความแข็ง (Shore Durometer Test Stand) รุ่น SLX-A ยี่ห้อ Sundoo เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer, TGA) รุ่น TG801 ยี่ห้อ PerkinElmer และตะแกรง (Sieve) ขนาด 325 เมช ยี่ห้อ Humboldt หินธรรมชาติจากพื้นที่อนุรักษ์



ปาดันน้ำรังก่อ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ยางพาราแท่งเกรด STR 5L (Standard Thai Rubber 5L) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซิลิกา (SiO_2) พาราฟินแว็กซ์ (Paraffin Wax) ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dycumyl Peroxide, DCP) และ บิวทิลไฮดรอกซีโทลูอีน (Butylated Hydroxytoluene, BHT) จากบริษัทเคมีคอลแอนด์ แมททีเรียล (ไทยแลนด์) จำกัด

การศึกษาการลดขนาดของหินโดยใช้เครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน

นำหินธรรมชาติมาล้างให้สะอาด อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วบดหยาบโดยใช้ครกหินแกรนิตและนำไปร่อนผ่านตะแกรงขนาด 14 เมช และ 25 เมช ตามลำดับ เพื่อให้ได้หินที่มีขนาด 700-1700 ไมโครเมตร แล้วนำไปศึกษาการลดขนาดด้วยเครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน โดยนำลูกบดชนิดสแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 10 มิลลิเมตร อัตราของหินต่อลูกบดเท่ากับ 1: 5 โดยน้ำหนัก (ปริมาตรรวมของหินและลูกบดไม่เกิน 66% ของโถบด) และความเร็วในการหมุนเท่ากับ 600 รอบต่อนาที โดยมีการทดลองทั้งหมด 7 การทดลองที่ศึกษาเวลาในการบดและจำนวนครั้งในการบด แสดงดังในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 การศึกษาเวลาในการบดและจำนวนครั้งในการเตรียมหินขนาดไมโคร

การทดลองที่	เวลาในการบด (นาที)					ร่อน (ครั้ง)	บด (ครั้ง)
	เวลารวมในการบด	บดครั้งที่ 1	บดครั้งที่ 2	บดครั้งที่ 3	บดครั้งที่ 4		
1	12	12	-	-	-	-	1
2	24	24	-	-	-	-	1
3	30	30	-	-	-	-	1
4	12	6	6	-	-	1	2
5	24	18	6	-	-	1	2
6	30	24	6	-	-	1	2
7	24	6	6	6	-	2	3

จากนั้นนำหินที่ได้ไปศึกษาขนาดและการกระจายตัวของหิน โดยถ่ายภาพโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน และนำไปวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวด้วยโปรแกรม ImageJ

การเตรียมยางคอมปาวด์ (Rubber Compound)

นำยางพาราแท่ง เกรด STR 5L บดผสมกับสารเคมีด้วยเครื่องบดผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ตามที่แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สูตรการเตรียมยางคอมปาวด์

สูตรยางคอมปาวด์	ปริมาณสารเคมีที่ใช้ (phr)						
	STR 5L	Wax	CaCO_3	SiO_2	Rock (จากการทดลองที่ 6)	BHT	DCP
RC1	100	1	60	-	-	1	2
RC2	100	1	60	10	-	1	2
RC3	100	1	60	-	10	1	2
RC4	100	1	60	5	5	1	2

การทดสอบสมบัติเชิงกลและความเสถียรทางความร้อน

นำยางคอมปาวด์ขึ้นรูปในเข้าพิมพ์ขนาด 20x20x0.2 เซนติเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแบบเข้าพิมพ์ที่อุณหภูมิ 160 °C การทดสอบสมบัติเชิงกลจะทดสอบความแข็งตามมาตรฐาน ASTM D2240-81 โดยใช้เครื่อง Durometer (Shore A)

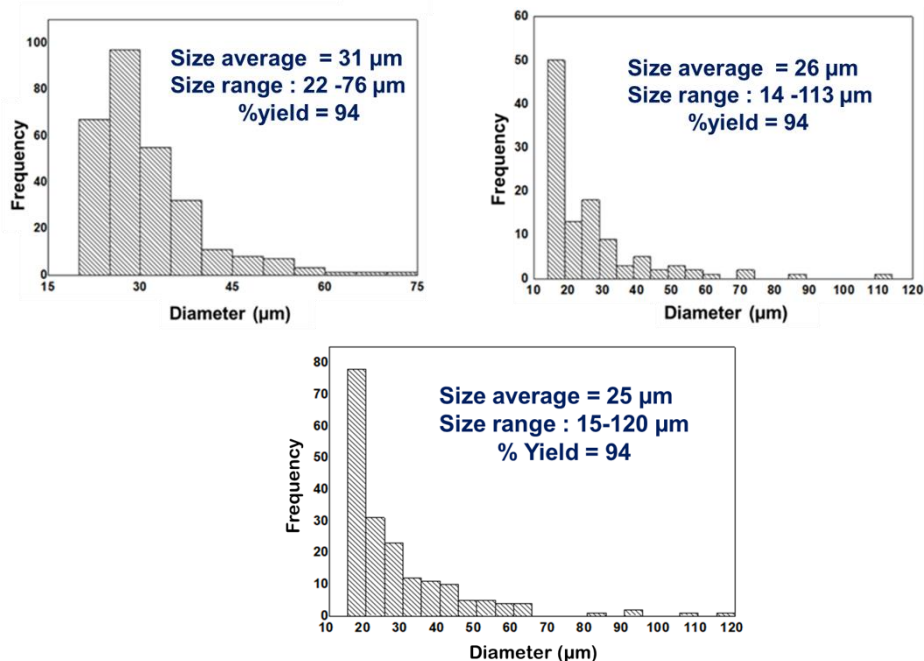


ใช้ขั้นตอนทดสอบที่มีลักษณะเป็นดัมเบลล์ ความหนา 6 มิลลิเมตร ทำการวัดความแข็งของชิ้นทดสอบที่ตำแหน่งต่าง ๆ จำนวน 5 จุด และการทดสอบความเสถียรทางความร้อน จะตัดตัวอย่างน้ำหนัก 5-10 มิลลิกรัม ใส่ลงในภาตอลูมิเนียม แล้ววัดด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA) โดยทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 30–850 °C ด้วยอัตราเร็ว 20 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

ผลการวิจัย

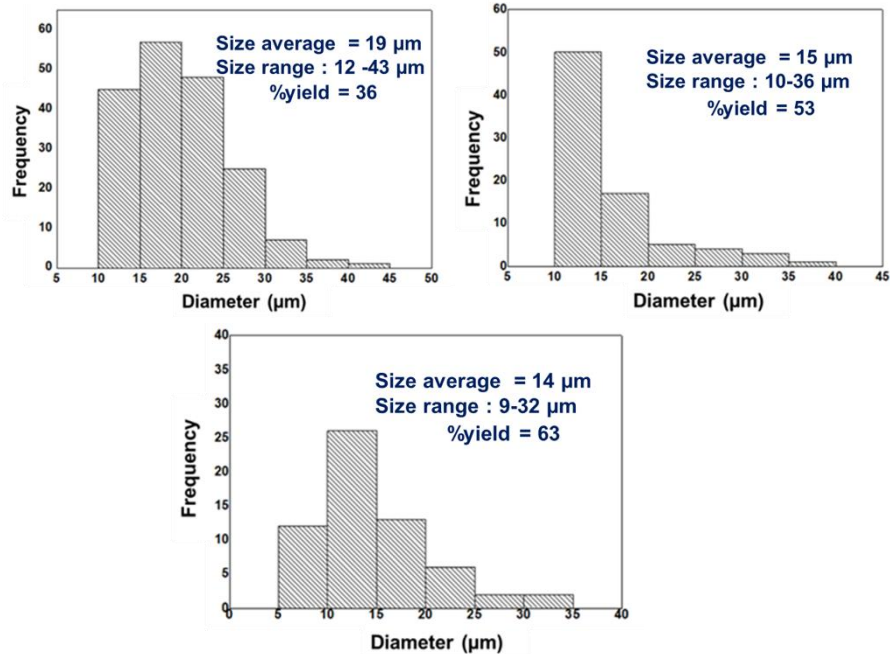
การศึกษาการลดขนาดของหินโดยการบดด้วยเครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน

การทดลองเริ่มจากการบด 1 ครั้ง โดยใช้ระยะเวลาเป็น 12, 24 และ 30 นาที (การทดลองที่ 1-3) พบว่าอนุภาคของหินมีขนาดเฉลี่ยลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น โดยมีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 31, 26 และ 25 ไมโครเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 1 ซึ่งสอดคล้องกับกลุ่มงานวิจัยของ Ezequiel et al. (2004) และในภาพที่ 1 แสดงการกระจายตัวของขนาดหิน พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการบดจะทำให้การกระจายตัวของขนาดหินไม่สม่ำเสมอ



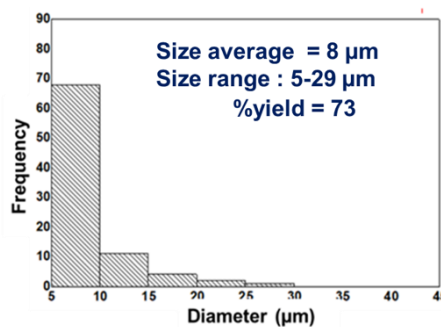
ภาพที่ 1 กราฟ Histogram ของอนุภาคหินที่ได้จากการบด 1 ครั้ง
ที่ใช้เวลาในการบด 12 นาที (บน-ซ้าย) 24 นาที (บน-ขวา) และ 30 นาที (ล่าง)

จากการกระจายตัวของหินที่ไม่สม่ำเสมอที่สูงของขนาดหินจากการทดลองข้างต้น ผู้วิจัยจึงเพิ่มขั้นตอนการร่อนด้วยตะแกรงขนาด 325 เมช และใช้ระยะเวลาในการบดรวมเป็น 12, 24 และ 30 นาที (การทดลองที่ 4-6) การทดลองพบว่าการบด 12 นาที การร่อนสามารถทำให้อนุภาคของหินมีขนาดเฉลี่ยเล็กลงจาก 31 ไมโครเมตร เป็น 19 ไมโครเมตร และการกระจายตัวก็ดีขึ้นอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามพบว่า ร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%Yield) ลดลงเหลือเพียง 36 แสดงดังภาพที่ 2 (บน-ซ้าย) ซึ่งเกิดจากยังมีอนุภาคของหินที่มีขนาดใหญ่ติดตะแกรง จากนั้นผู้วิจัยจึงเพิ่มเวลาในการบดครั้งที่ 1 เป็น 18 และ 24 นาที (การทดลองที่ 5 และ 6) จะพบว่า ร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%Yield) เพิ่มขึ้น เป็น 63 แต่อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคหินยังมีขนาดใหญ่ เป็น 15 และ 14 ไมโครเมตร แสดงดังภาพที่ 2 (บน-ขวา) และ (ล่าง) ตามลำดับ



ภาพที่ 2 กราฟ Histogram ของอนุภาคหินที่ได้จากการบด 2 ครั้ง
ที่ใช้เวลาในการบดรวม 12 นาที (บน-ซ้าย) 24 นาที (บน-ขวา) และ 30 นาที (ล่าง)

ต่อมาเพิ่มจำนวนครั้งในการบดเป็น 3 ครั้ง ที่มีการร่อนเป็น 2 ครั้ง โดยใช้เวลาในการบดรวมทั้งหมดเท่ากับ 24 นาที (การทดลองที่ 7) พบว่าอนุภาคของหินมีขนาดเฉลี่ยลดลงเป็น 8 ไมโครเมตร มีการกระจายตัว 5-29 ไมโครเมตร และมีร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%Yield) เท่ากับ 73 ซึ่งเป็นขนาดที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงใกล้เคียงกับอนุภาคของยาง (ศิริชัย, 2551)



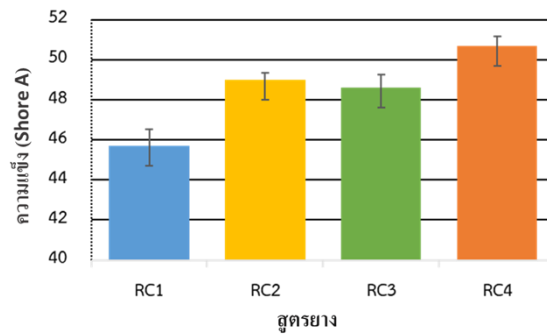
ภาพที่ 3 กราฟ Histogram ของอนุภาคหินที่ การบด 3 ครั้ง ระยะเวลารวม 24 นาที

การศึกษาสมบัติเชิงกลของยางคอมปาวด์

การทดลองเตรียมยางคอมปาวด์ เตรียมจากบดผสมยางพาราแห้งเกรด STR 5L กับสารเคมีต่าง ๆ 4 สูตร ในตารางที่ 2 ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง สารช่วยในการผสมโดยใช้พาราฟินแว็กซ์ (Wax) สารลดต้นทุนใช้ CaCO_3 สารตัวเติมเสริมแรงโดยใช้ SiO_2 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20-25 นาโนเมตร (สารเสริมแรงทางการค้า) สารป้องกันการเสื่อมสภาพโดยใช้ BHT และสารที่ทำให้ยางเกิดการคงรูปโดยใช้ DCP ตามลำดับ แล้วขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกแบบเข้าพิมพ์และทำการทดสอบความแข็งด้วยเครื่อง Durometer ตามมาตรฐาน ASTM D2240-81 ค่าความแข็งของยางคอมปาวด์แสดงดังภาพที่ 4 พบว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ไม่มีสารตัวเติมเสริมแรง (RC1) จะมีค่าความแข็งเท่ากับ 45.7 Shore A เมื่อใช้หินขนาดไมโคร ที่เตรียมได้เป็นสารเสริมแรงแสดงค่าความแข็งเป็น 48.6 Shore A (RC3) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการใช้สารตัวเติมเสริมแรงทางการค้า (RC2) ที่ความแข็งเท่ากับ 49 Shore A และเมื่อใช้หินขนาดไมโครร่วมกับซิลิกา (RC4) จะส่งผลให้ยางคอมปาวด์



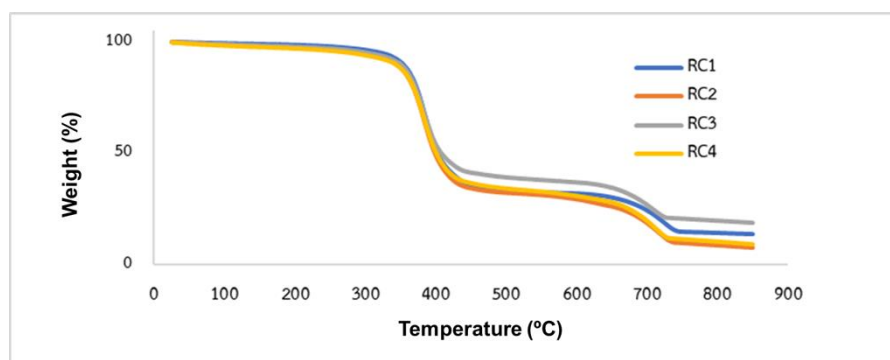
มีค่าความแข็งเพิ่มขึ้น เป็น 51 Shore A เนื่องจากการใช้ปริมาณของซิลิกาน้อยลง โดยบริเวณพื้นผิวของซิลิกาประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ทำให้ซิลิกามีความเป็นขั้วสูง ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้ทำให้อนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกันสูง (Filler-Filler interaction) ดังนั้นเมื่อปริมาณของซิลิกามากเกินไปทำให้ซิลิกาจึงรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ (วริศรา, 2562) ซึ่งค่าความแข็งดังกล่าวจะผ่านเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์ของอุตสาหกรรมแผ่นยางปูพื้น มอก. 2377-2559 ชนิดเกรดความแข็ง 50 Shore A แต่อย่างไรก็ตาม ควรมีการทดสอบคุณสมบัติอื่น ๆ เพิ่มเติม เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง ความยืดเมื่อขาด เป็นต้น



ภาพที่ 4 ค่าความแข็งของยางคอมปาวด์: ไม่มีสารเสริมแรง (RC1), ซิลิกา (RC2), หินขนาดไมโคร (RC3) และหินขนาดไมโครและซิลิกา (RC4)

การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของยางคอมปาวด์

จากการทดสอบความเสถียรทางความร้อน พบว่า ยางคอมปาวด์ทั้ง 4 สูตร เกิดการสลายตัวของ 3 ช่วง คือ ช่วงแรก 30-300 °C เป็นการสลายตัวของความชื้นและสารเคมีที่ช่วยในการบดผสม ช่วงที่สอง 350-450 °C เป็นการสลายตัวของสายโซ่หลักของยางธรรมชาติ และในช่วงสุดท้ายที่ 650-700 °C เป็นการสลายตัวขององค์ประกอบในสารลดต้นทุนแคลเซียมคาร์บอเนต (Kim et al., 2008) แสดงดังภาพที่ 5



ภาพที่ 5 เทอร์โมแกรมของยางคอมปาวด์ : ไม่มีสารเสริมแรง (RC1), ซิลิกา (RC2), หินขนาดไมโคร (RC3) และหินขนาดไมโครและซิลิกา (RC4)

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เตรียมหินขนาดไมโคร โดยศึกษากระบวนการลดขนาดของหินธรรมชาติ เพื่อใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในการเตรียมยางคอมปาวด์ โดยใช้เครื่องบดลูกบอลแบบจานหมุน พบว่าการร่อนและจำนวนครั้งในการบดมีผลต่อขนาดและการกระจายตัวของหินขนาดไมโคร โดยการร่อนเป็น 2 ครั้ง และการบดทั้งหมด 3 ครั้ง ซึ่งใช้เวลาในการบดทั้งหมดเท่ากับ 24 นาที ซึ่งจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 8 ไมโครเมตร และมีการกระจายตัวที่ดี สามารถนำไปใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรง



ในยางธรรมชาติที่ความแข็งแรงที่ใกล้เคียงกับสารตัวเติมเสริมแรงทางการค้า โดยเมื่อใช้หินขนาดไม่โครร่วมกับซิลิกาส่งผลให้ยางคอมปาวด์มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้ทุนสนับสนุนจาก สถาบันวิจัยยาง การยางแห่งประเทศไทย (กยท. 006/2561) และขอขอบคุณงบประมาณสนับสนุนการนำเสนอวิชาการจากคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

เอกสารอ้างอิง

- พงษ์ธร แซ่ฮุย. (2549). การพัฒนาผลิตภัณฑ์ยางคอมปาวด์เพื่อส่งเสริมอุตสาหกรรมยานยนต์และเครื่องมือแพทย์. กรุงเทพฯ: ศูนย์วิจัยเทคโนโลยียางคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.
- วิศรา บรภาค, ณรงค์ เชื้องขะพันธ์, สกฤตน์ พิชัยยุทธ์ และวรรณรัตน์ เชื้องขะพันธ์. (2562). ผลของปริมาณซิลิกาต่อสมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาที่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความสามารถในการเข้ากัน. *การประชุมวิชาการระดับชาติ “วลัยลักษณ์วิจัย”*, 11(3), 43.
- ศิริชัย พัฒนาวณิชชัย. (2551). การพัฒนาการไวต่อแรงกด (Pressure-sensitive adhesive) จากน้ำยางธรรมชาติ. *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง*, 2(1), 1-5.
- เสรีวัฒน์ สมินทร์ปัญญา. (2538). *โลกและหิน*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์สุวีริยาสาส์น.
- Hasan A., Martha, A., Indah, P., Maykel, M., and Chandra, L. (2020). Curing Characteristics and Physical Properties of Natural Rubber Composites Using Modified Clay Filler. *International Journal of Technology*, 11(4), 830-840.
- Balaz, P., Marcela, A., Matej, B., Francesco, D., Billik P., Cherkezova-Zheleva Z., Criado M. J., Dutková E., Gaffet E., Gotor J. F., Kumar R., Mitov I., Rojac T., Senna M., Streletskii A. and Wieczorek-Ciurowa K. (2013) Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews*, 42, 1-102.
- Ezequiel, C. S., Enrique, T. M., Cesar, D., and Fumio, S. (2004). Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary ball mill. *Journal of Materials Processing Technology*, 152(3), 284-296.
- Kim, H. S., Byung, H. P., Jae, H. C., and Jin, S. Y. (2008). Mechanical properties and thermal stability of poly (L-lactide)/ calcium carbonate composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(5), 3087-3092.
- Martin, M. M. (2004). *Material Safety Data Sheet of Shale Rock*. Martinmarietta. <https://mcdn.martinmarietta.com/assets/safety-data-sheets/shale-rock-sds-june-2018.pdf>
- Mehran, S., Erfan, D., Sara, Z., and Pooneh, A. (2019). Preparation and properties evaluation of nitrile rubber nanocomposites reinforced with organo-clay, CaCO₃, and SiO₂ nano fillers. *Polymer journal*, 76, 3819-3839.
- Nadras, O., and Siti, N. A. M. (2016). Effect of Ball Milling Parameters on Properties of Attapulgitite Filled Natural Rubber Composite. *Procedia Chemistry*, 19, 381-387.
- Pedro L. G., Juliano, B. S., and Renato, C. D. (2014). Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball mill. *International Journal of Mineral Processing*, 126, 41-48.



- Lertloypanyachai, P., and Thongsang, S., (2018). Improving the mechanical properties of rubber floor tiles by rock powder particle as filler in natural rubber. *Materials Today*, 5(7), 14907-14911.
- Sarkawi, S., Dierkes, W. K., and Noordermeer, J. W. M. (2014). Elucidation of filler-to-filler and filler-to-rubber interactions in silica-reinforced natural rubber by TEM Network Visualization. *European Polymer Journal*, 54, 118–127.
- Zafarmehrabian, R., Taghvaei, R., and Ghoreishy, H. R. (2012). The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread compounds in Truck Tires. *European Journal of Chemistry*, 9, 1102–1112.