

ประสิทธิภาพการลดพลังงานการผสมและสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบทช์

Efficiency of Reducing Mixing Energy and Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates from Natural Rubber with Silica Masterbatch

จุฑาทิพย์ อาจขมภู^{1*} เตียว สายจันทร์² และ ขวัญฤทัย บุญส่ง³

^{1,2,3}อาจารย์ สาขาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย
จังหวัดนครศรีธรรมราช 80110

บทคัดย่อ

การใช้ยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบทช์ในสูตรดอกยางรถยนต์ที่ดัดแปลงจากสูตรมาตรฐาน ASTM E-1136 เพื่อศึกษาการลดพลังงานการผสมคอมพาวด์ และสมบัติของยางวัลคาไนซ์ ผลการศึกษาพลังงานการผสมเมื่อเทียบกับคอมพาวด์ของยาง STR 5L พบว่าคอมพาวด์ของยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบทช์จากน้ำยางสด (FNRmSi) น้ำยางสดที่ผ่านการลดน้ำหนักรีดด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.0 phr (LNR₁mSi) และน้ำยางสดที่ผ่านการลดน้ำหนักรีดด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.34 phr ร่วมกับโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต 2.7 phr (LNR₂mSi) สามารถลดพลังงานการผสมได้สูงสุดเท่ากับ 30.48%, 33.37% และ 37.20% ตามลำดับ การศึกษาสมบัติของยางวัลคาไนซ์ พบว่า ยางซิลิกามาสเตอร์แบทช์ใช้เวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นเมื่อซิลิกาเพิ่มขึ้น คอมพาวด์ของยาง LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้สมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับคอมพาวด์ของยางแห่ง STR 5L ในขณะที่สมบัติเชิงกลของยาง FNRmSi ทั้งหมดอยู่ที่ 300% ความทนทานต่อการฉีกขาด การทนต่อการสึกหรอ ความสามารถในการยืดขาด และความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่าคอมพาวด์ของยางแห่ง STR 5L การศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่า การใช้ซิลิกามาสเตอร์แบทช์ช่วยให้ซิลิกามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและเกิดอันตรกิริยากับเมทริกซ์ยางได้ดีขึ้น การใช้ยางซิลิกามาสเตอร์แบทช์สามารถลดพลังงานในการผสมคอมพาวด์และเพิ่มสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

Abstract

The natural rubber with silica masterbatch was produced and used as based material in rubber compound, modified from standard tread formulation given in ASTM E 1136. The reduction of mixing energy and rubber vulcanizate properties were investigated. Results indicate that in comparison with STR 5L compound, the rubber with silica masterbatch, i.e. fresh latex (FNRmSi), low viscosity natural rubber used 1.0 phr of hydrogen peroxide (LNR₁mSi) and low viscosity natural rubber used 0.34 phr of hydrogen peroxide and 2.7 phr of potassium persulphate mixture (LNR₂mSi), provides maximum mixing energy saving of 30.48%, 33.37% and 37.20%, respectively. The scorch time and cure time rise with increasing filler loading. The mechanical properties of LNR₁mSi and LNR₂mSi are similar to those STR5L compound, whereas FNRmSi vulcanizate shows superior mechanical properties such as 300% modulus, tear resistance, abrasion resistance, elongation at break and tensile strength. The homogenous distribution and interfacial interaction of silica filler and natural rubber matrix were enhanced by the self-assembled silica masterbatch, as shown by the fracture surfaces morphology of the vulcanizate using a Scanning Electron Microscope (SEM). The silica masterbatch form has reduced the mixing power consumption and enhanced the mechanical properties.

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ ซิลิกา มาสเตอร์แบท พลังงาน

Keywords : Natural rubber, Silica, Masterbatch, Energy

*ผู้นิพนธ์ประสานงานไปรษณีย์อิเล็กทรอนิกส์ artchomphoo3@yahoo.com โทร. 0 7577 3335

1. บทนำ

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยาง เช่น อุตสาหกรรมยางล้อ สายพานยาง และพื้นรองเท้า เป็นต้น เนื่องจากเป็นสารตัวเติมที่ให้สมบัติเชิงกลที่ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมยางรถยนต์ เพราะนอกจากจะช่วยลดแรงต้านทานการหมุนพร้อมๆ กับให้ประสิทธิภาพยางล้อที่ดีแล้ว ซิลิกายังผลิตจากวัสดุธรรมชาติที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ในปี ค.ศ. 1998 ดอกยางล้อรถยนต์นั่งส่วนบุคคลในทวีปยุโรปร้อยละ 67 ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม และในปี 2006 มีรายงานว่าการใช้ซิลิกา (precipitated silica) จะเพิ่มขึ้นเฉลี่ยร้อยละ 4.7 ต่อปี อย่างไรก็ตามการใช้ซิลิกาในคอมปาวด์ผลิตภัณฑ์ยาง มีข้อจำกัดหลายประการ เช่น ความเป็นกรดทำให้ซิลิกาต้องใช้สารลดประสิทธิภาพผิวด้วยเสมอ ความเป็นสารอนินทรีย์ทำให้มักมีปัญหาการยึดติดกับยางธรรมชาติ และซิลิกามักจะเกิดการเกาะกลุ่มเป็นก้อนขนาดใหญ่ระหว่างการเก็บ (agglomerate) หากสภาวะการผสมไม่เหมาะสม ก็อาจจะไม่สามารถทำให้ก้อนกลุ่มซิลิกาขนาดใหญ่เหล่านั้นเกิดการกระจายตัว (dispersion) ในยางได้ดี (Frohlich, *et al.*, 2005; Luginsland, *et al.* 2002) นอกจากนี้ซิลิกากระจายตัวและเกิดอันตรกิริยากับยางได้ยากกว่าเขม่าดำ (Rattanasom, *et al.* 2007) จำเป็นต้องใช้สารคู่ควบ (coupling agent) เพื่อปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างผิวของซิลิกากับยาง

การเตรียมซิลิกามาสเตอร์แบทในสภาวะน้ำยาง ทำให้ได้จุดเด่นทั้งช่วยลดพลังงานในกระบวนการบดผสมยาง ช่วยแก้ปัญหาการยึดติดที่ไม่ดีระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติ เนื่องจากสามารถเกิดอันตรกิริยาได้โดยตรงในสภาวะน้ำยาง อนุภาคนาโนซิลิกาที่ได้จะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ แม้จะเกิดการเกาะกลุ่มก็จะเป็นก้อนเล็กๆ (primary aggregate) ซึ่งจะเกิดเมื่อปริมาณของซิลิกาในน้ำยางมีปริมาณมากขึ้น การกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของอนุภาคส่งผลให้เกิดการเสริมแรงที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นให้ยางมีสมบัติต้านทานต่อความร้อน และสมบัติเชิงกลสูงขึ้นกว่าการใช้งานในรูปยางแห้งอย่างมีนัยสำคัญ (Peng, *et al.*, 2007; Yanakisawa, *et al.*, 2005) และช่วยลดปัญหาในการผสมซิลิกาในคอมปาวด์ของผลิตภัณฑ์ยาง ทั้งจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคซิลิกา ที่ทำให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดสูงแปรรูปได้ยาก การกระจายตัวยากของการผสมซิลิกาผงในยางแห้ง และการฟุ้งกระจายของซิลิกาในระหว่างขั้นตอนการผสม (LeBlanc, 2002; Tan, *et al.*, 1993)

นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมซิลิกามาสเตอร์แบทได้ในน้ำยางสังเคราะห์ เช่นน้ำยาง SBR น้ำยาง NBR โดยสามารถเตรียมได้ทั้งในรูปซิลิกามาสเตอร์แบท และซิลิกา-เขม่าดำมาสเตอร์แบท พบว่าซิลิกามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั้งในน้ำยางธรรมชาติและน้ำยางสังเคราะห์ (Lightsey, *et al.*, 1998)

ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาวิธีการเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบทจากน้ำยางสด และน้ำยางสดความหนืดต่ำที่ผ่านการลดขนาดโมเลกุลโดยเทคนิคทางเคมี เพื่อเป็นแนวทางการลดพลังงานการบดผสมยางคอมปาวด์ แก้ปัญหาการยึดติดและการกระจายตัวที่ไม่ดีระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในผลิตภัณฑ์ยาง

2. วิธีการทดลอง

นำน้ำยางสดจากสวนยางมาทดสอบหาเปอร์เซ็นต์ของแข็งทั้งหมด (%TSC) เจือจางให้ได้ 30%TSC เติมน้ำมันเพื่อรักษาสภาพน้ำยาง เตรียมน้ำยางสดซิลิกามาสเตอร์แบท (FNRmSi) โดยผสมซิลิกาดิสเพอร์ชัน (20% โดยน้ำหนัก) ในปริมาณ 30 40 และ 50 phr ส่วนน้ำยางความหนืดต่ำซิลิกามาสเตอร์แบทเตรียมจากน้ำยางสดที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล โดยบ่มด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 1.0 phr เป็นเวลา 12 ชั่วโมง (LNR₁mSi) และบ่มด้วย

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.34 phr ร่วมกับโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต 2.7 phr เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (LNR₂mSi) ตามวิธีการของอรสา และคณะ (2546) เติมไฮดรอกซิลอะมีนไฮโดรคลอไรด์ ปริมาณ 0.4 phr เป็นสารควบคุมความหนืดตามด้วยซิลิกาดีสเพอร์ชัน กวนด้วยความเร็ว 200 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที จับตัวด้วยกรดอะซิติก (5% โดยน้ำหนัก) ริดแผ่นและอบแห้งที่อุณหภูมิ 50°C ศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาและลักษณะสัณฐานวิทยาของยางดิบด้วยเครื่อง JEOL JSM-5200 (SEM5200)

เตรียมคอมปาวด์ของยางซิลิกามาสเตอร์แบทตามสูตรในตารางที่ 1 ด้วยเครื่องผสมแบบปิด ขนาด 0.5 ลิตร ที่อุณหภูมิ 80 °C ความเร็วรอบโรเตอร์ 50 rpm บันทึกเวลาในการผสม พลังงานในการผสม และอุณหภูมิของยางคอมปาวด์

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมปาวด์ที่ใช้ในการศึกษา

Materials	Part per hundred rubber (phr)
STR 5L/silica powder or NRmSi*	100/30, 100/40, 100/50
Zinc oxide	5.0
Stearic acid	1.5
Sulfur	3.0
TBBS	0.8
DPG	0.25
6PPD	1.5
TMQ	2.0
Wax	0.5
Phenolic resin	2.0
Naphthenic Oil	6.0, 8.0, 10.0
DEG	6% by wt of Silica
Silane	9% by wt of Silica

หมายเหตุ NRmSi หมายถึง FNRM₁Si, LNR₁mSi และ LNR₂mSi

ทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบทเทียบกับคอมปาวด์ของยาง STR 5L ที่ใช้ซิลิกาผงเป็นสารตัวเติม โดยทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ด้วยเครื่อง ODR rheo TECH OD⁺ ตามมาตรฐาน ASTM D 2084-07 ขึ้นรูปชิ้นงานโดยการอัดเบ้าที่อุณหภูมิ 150 °C ตามเวลาการวัลคาไนซ์ (cure time, t₉₀) เพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล ด้านความแข็งแรงตามมาตรฐาน ASTM D 2240 มอดูลัสที่ระยะยืด 300% ความทนทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดขาด และความทนทานต่อการฉีกขาด ด้วยเครื่อง Testometric Tensometer AX M350 ตามมาตรฐาน ASTM D 412 และ ASTM D 624 ตามลำดับ ทดสอบการทนต่อการสึกหรอด้วยเครื่อง Cometech Abrader (QC 615A) ศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาและลักษณะสัณฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง JEOL JSM-5800 LV (SEM5800)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

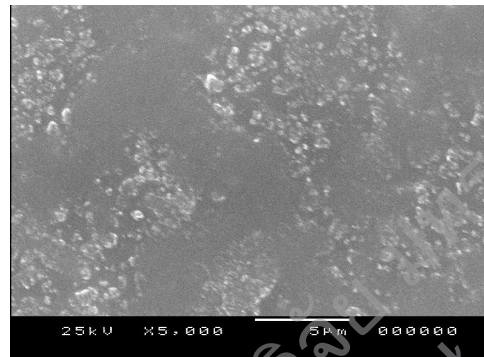
3.1 สมบัติของยางดิบ

แผ่นยางดิบของยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบท จากน้ำยางความหนืดต่ำทั้ง LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้สมบัติทางกายภาพในทำนองเดียวกับของยางซิลิกามาสเตอร์แบทจากน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการลดขนาดโมเลกุล FNRM₁Si และน้ำยางปกติ โดยให้เปอร์เซ็นต์ของแข็งทั้งหมดในน้ำซีรัมที่เหลือจากการจับตัวอยู่ในช่วง 1.5-3.5% ซึ่งไม่แตกต่างจากการจับตัวน้ำยางปกติ การกระจายตัวของซิลิกาและลักษณะสัณฐานวิทยาของยางแผ่นดิบซิลิกามาสเตอร์

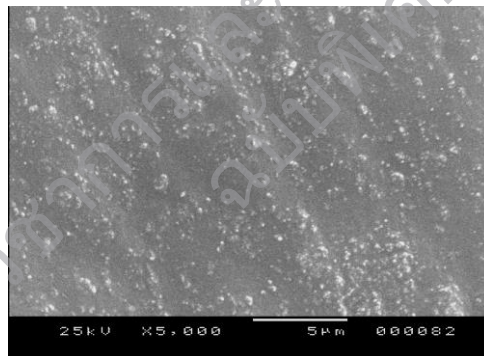
แบบดังรูปที่ 1 พบว่าซิลิกามีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเนื้อยาง เกิดการเกาะกลุ่มบ้างเล็กน้อยเนื่องจากปริมาณของซิลิกาในน้ำยางมีปริมาณมาก โดยเกาะกลุ่มเป็นก้อนเล็กๆ ขนาดไม่เกิน 700 นาโนเมตร นอกจากนี้ในยางความหนืดต่ำซิลิกามาสเตอร์แบท อนุภาคซิลิกามีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอและมีก้อนเล็กๆ น้อยกว่าในยางที่ไม่ผ่านการลดขนาดโมเลกุล ทั้งนี้เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงของน้ำยางความหนืดต่ำมีผลให้การขัดขวางการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาลดลง ซิลิกาจึงเกิดการกระจายตัวได้ดี

3.2 สมบัติของยางคอมปาวด์และการวัลคาไนซ์

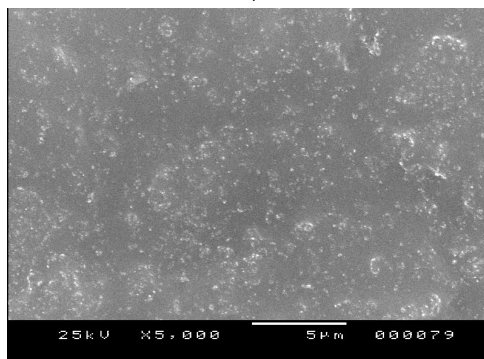
พลังงานการผสมยางคอมปาวด์ดังรูปที่ 2 พบว่าพลังงานในการผสมเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิลิกาในคอมปาวด์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มซิลิกาทำให้สัดส่วนของสารตัวเติมที่เป็นของแข็งในยางเพิ่มขึ้นเกิดการขัดขวางการไหลของยางทำให้ความหนืดและพลังงานการผสมเพิ่มขึ้น (Sae-oui, *et al.*, 2007)



FNRmSi

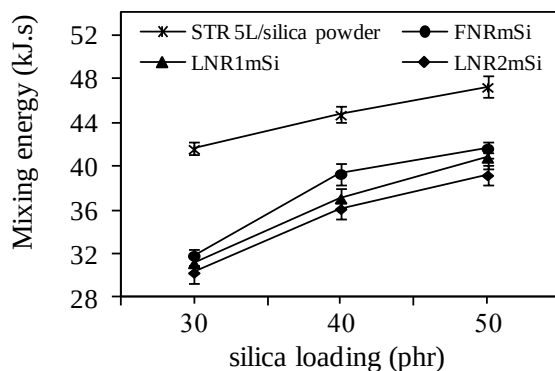


LNR₁mSi



LNR₂mSi

รูปที่ 1 สัณฐานวิทยาของยางแผ่นดิบที่ใช้ซิลิกามาสเตอร์แบทปริมาณ 30 phr (กำลังขยาย 5000 เท่า)



รูปที่ 2 พลังงานการผสมของยางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกาผงและซิลิกามาสเตอร์แบท

การเตรียมยางในรูปซิลิกามาสเตอร์แบททั้งจากน้ำยางสด (FNRmSi) และน้ำยางสดที่ผ่านการลดขนาดโมเลกุล (LNR₁mSi และ LNR₂mSi) ใช้พลังงานในการผสมต่ำกว่ายางคอมปาวด์จากยางแท่ง STR 5L ปกติ โดยสามารถลดพลังงานในการผสมได้สูงสุดเท่ากับ 30.48 33.37 และ 37.20% ตามลำดับ และให้อุณหภูมิเนื้อยางที่ได้จากคอมปาวด์ทุกชนิดมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 90-100°C ความสามารถในการลดพลังงานการผสมเกิดจากซิลิกามีการกระจายตัวได้ดีกว่าตั้งแต่ขั้นตอนการกระจายตัวของซิลิกาดีสเปอร์ชันในน้ำยาง ทำให้การผสมคอมปาวด์ใช้เวลาในการผสมน้อยและใช้พลังงานน้อยลง (Ansarifar, *et al.*, 2005) นอกจากนี้ยางซิลิกามาสเตอร์แบทที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล ทั้ง LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้พลังงานการผสมต่ำกว่ายางซิลิกามาสเตอร์แบทที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล FNRmSi เนื่องจากเมื่อน้ำหนักโมเลกุลลดลงจะมีความหนืดต่ำลงพลังงานที่ต้องใช้ในการบดผสมจึงลดลง

สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ ในตารางที่ 2 พบว่าค่า scorch time และ cure time เพิ่มขึ้น ทำให้อัตราการวัลคาไนซ์ (CRI) ลดลงตามปริมาณ ซิลิกาในคอมปาวด์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากซิลิกามีฤทธิ์เป็นกรด และหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกาสามารถจับกับสารตัวเร่งในกระบวนการวัลคาไนซ์ทำให้ยางคอมปาวด์เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงและวัลคาไนซ์ได้ช้าลง (Goerl, *et al.*, 1997) และที่ปริมาณซิลิการะดับเดียวกันยางซิลิกามาสเตอร์แบททั้ง FNRmSi LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้ scorch time มากกว่ายางคอมปาวด์ซิลิกาผงปกติ อาจเนื่องมาจากซิลิกามีการกระจายตัวและเกิดอันตรกิริยาได้ระหว่างอนุภาคซิลิกากับยาง ทำนองเดียวกับการศึกษาสารตัวเติมชนิดอื่นในคอมโพสิตของยางในงานวิจัยของ Jacob และคณะ (2004) อย่างไรก็ตามคอมปาวด์ของยางซิลิกามาสเตอร์แบทให้ cure time ใกล้เคียงกับคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกาผงปกติ จึงให้อัตราการวัลคาไนซ์ยางเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การเพิ่มปริมาณซิลิกาในทุกชนิดของคอมปาวด์ที่ศึกษาให้ค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นอย่างมากเนื่องจากซิลิกาขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยางค่าแรงบิดจึงเพิ่มขึ้น และยาง LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้ค่าแรงบิดสูงสุดต่ำกว่ายาง FNRmSi และยาง STR 5L ที่ใช้ซิลิกาผง เนื่องจากเป็นยางมีผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลทำให้ขนาดโมเลกุลและความหนืดลดลงค่าแรงบิดสูงสุดจึงลดลง

ตารางที่ 2 ค่า scorch time (ts1) cure time (t90) maximum torque (MH) และ cure rate index (CRI) ของยางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกา เป็นสารตัวเติม

Silica loading (phr)	STR 5L/silica powder			FNRmSi			LNR ₁ mSi			LNR ₂ mSi		
	30	40	50	30	40	50	30	40	50	30	40	50
ts1 (min)	2.24±0.01	2.30±0.02	2.56±0.02	2.85±0.03	2.98±0.04	3.15±0.03	3.01±0.04	3.10±0.03	3.27±0.02	2.81±0.04	2.85±0.03	2.91±0.01
t90 (min)	11.72±0.04	12.81±0.03	13.89±0.05	11.93±0.03	12.96±0.06	13.97±0.04	12.46±0.03	13.35±0.07	14.23±0.06	11.77±0.03	12.98±0.05	13.99±0.04
MH (lb.in)	30.63±1.33	35.67±0.74	40.83±1.86	32.57±0.96	38.93±1.32	43.78±1.80	28.03±0.30	33.27±0.70	35.24±1.18	26.78±1.33	31.27±0.72	34.44±0.67
CRI (s ⁻¹)	10.55±0.22	9.51±0.24	8.83±0.11	11.01±0.38	10.02±0.17	9.24±0.13	10.58±0.12	9.76±0.19	9.12±0.04	11.16±0.08	9.87±0.05	9.03±0.01

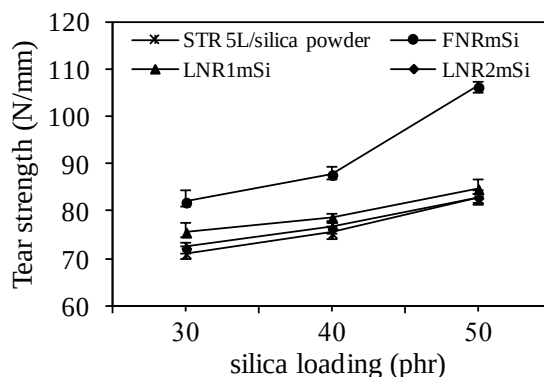
ตารางที่ 3 สมบัติการดึงและความแข็งของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม

Silica loading (phr)	STR 5L/silica powder			FNRmSi			LNR ₁ mSi			LNR ₂ mSi		
	30	40	50	30	40	50	30	40	50	30	40	50
100% mod. (MPa)	1.26±0.05	1.35±0.02	1.40±0.03	1.24±0.02	1.42±0.01	1.64±0.03	1.29±0.03	1.34±0.02	1.54±0.04	1.25±0.03	1.38±0.03	1.48±0.04
300% mod. (MPa)	3.25±0.04	4.27±0.08	4.78±0.05	3.55±0.06	5.04±0.07	5.78±0.10	3.24±0.03	4.22±0.11	5.32±0.04	3.13±0.03	4.21±0.04	5.22±0.07
TS. (MPa)	24.32±0.27	23.92±0.29	21.75±0.36	25.68±0.31	26.34±0.23	25.09±0.49	22.57±0.38	23.76±0.50	20.59±0.30	22.42±0.39	23.38±0.40	20.77±0.51
EB. (%)	788±15.87	730±13.23	680±17.32	805±18.03	750±15.62	718±15.87	770±12.12	720±9.17	680±22.91	778±17.09	735±13.75	700±11.14
Hardness (Shore A)	54.7±0.75	62.2±1.06	65.9±1.21	53.2±1.15	59.8±0.82	67.2±0.72	50.3±0.95	59.2±1.08	69.6±1.22	51.8±0.53	60.7±0.79	66.9±1.06

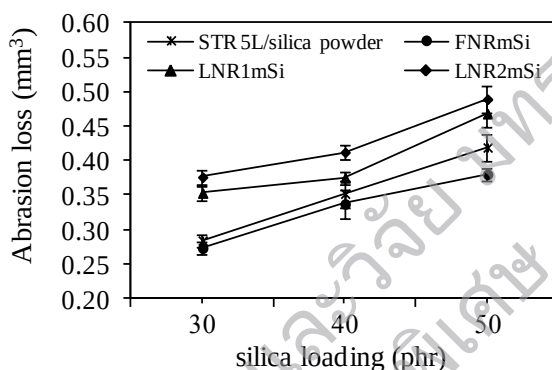
3.3 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

สมบัติมอดูลัสที่ 100% 300% และความแข็งของคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกาผงและซิลิกามาสเตอร์แบทให้ผลในการทำงานคือ มอดูลัสและความแข็งเพิ่มขึ้นตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรง การเพิ่มซิลิกาช่วยให้ยางมีความแข็งตึง (stiffness) มากขึ้นและมีโอกาสเกิดโครงข่ายระหว่างอนุภาคของซิลิกายางวัลคาไนซ์จึงมีมอดูลัสและความแข็งเพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงดึงให้ผลในทางตรงกันข้าม ยางคอมปาวด์มีความทนทานต่อแรงดึงลดลงตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากสัดส่วนของซิลิกาในคอมปาวด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้เนื้อยางไม่เพียงพอที่จะหุ้มรอบอนุภาคซิลิกา ซิลิกาจึงมีแนวโน้มเกิดพันธะระหว่างอนุภาค ทำให้เกิดการจับตัวเป็นก้อนแอกกรีเกตที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เกิดเป็นจุดอ่อนแอในเนื้อยางทำให้ความทนทานต่อแรงดึงลดลง ให้ผลในการทำงานเกี่ยวกับการศึกษาของ Sae-oui และคณะ (2007) ซึ่งพบว่าความทนทานต่อแรงดึงมีค่าสูงสุดที่ปริมาณซิลิกาประมาณ 30 phr ส่วนการเสริมแรงด้วยซิลิกาในรูปแบบมาสเตอร์แบทให้การกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาที่ดีกว่าตั้งแต่ขณะอยู่ในสภาวะน้ำยาง ทำให้ประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาเพิ่มขึ้น ให้ความทนทานต่อแรงดึงมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณซิลิกา 40 phr และคอมปาวด์ของ FNRmSi ให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่าคอมปาวด์ของ LNR₁mSi และ LNR₂mSi เนื่องจาก FNRmSi เตรียมจากน้ำยางสดที่ไม่ได้ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล ความแข็งแรงเริ่มต้น ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของยางจึงมีค่าสูงกว่าในยางที่ผ่านการลดขนาดโมเลกุล ทั้ง LNR₁mSi และ LNR₂mSi อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มซิลิกาเป็น 50 phr ยางคอมปาวด์ทุกชนิดให้ความทนทานต่อแรงดึงลดลง เนื่องจากสัดส่วนที่มากขึ้นทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดการจับตัวเป็นก้อนมากขึ้น (Rattanasom, et al., 2007)

ความสามารถในการยืดขาดของยางวัลคาไนซ์มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น การเพิ่มซิลิกาทำให้ยางวัลคาไนซ์มีการยืดหยุ่นน้อยลงเนื่องจากซิลิกาไปขัดขวางการเคลื่อนไหวสายโซ่โมเลกุลของยาง นอกจากนี้เมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น เกิดการจับตัวเป็นก้อนของซิลิกาและการเกิดอันตรกิริยาของซิลิกากับยางลดลง ยางจึงมีความแข็งแรงต่ำและความสามารถในการยืดขาดลดลง



รูปที่ 3 ความทนทานต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ซิลิกาผงและซิลิกามาสเตอร์แบท



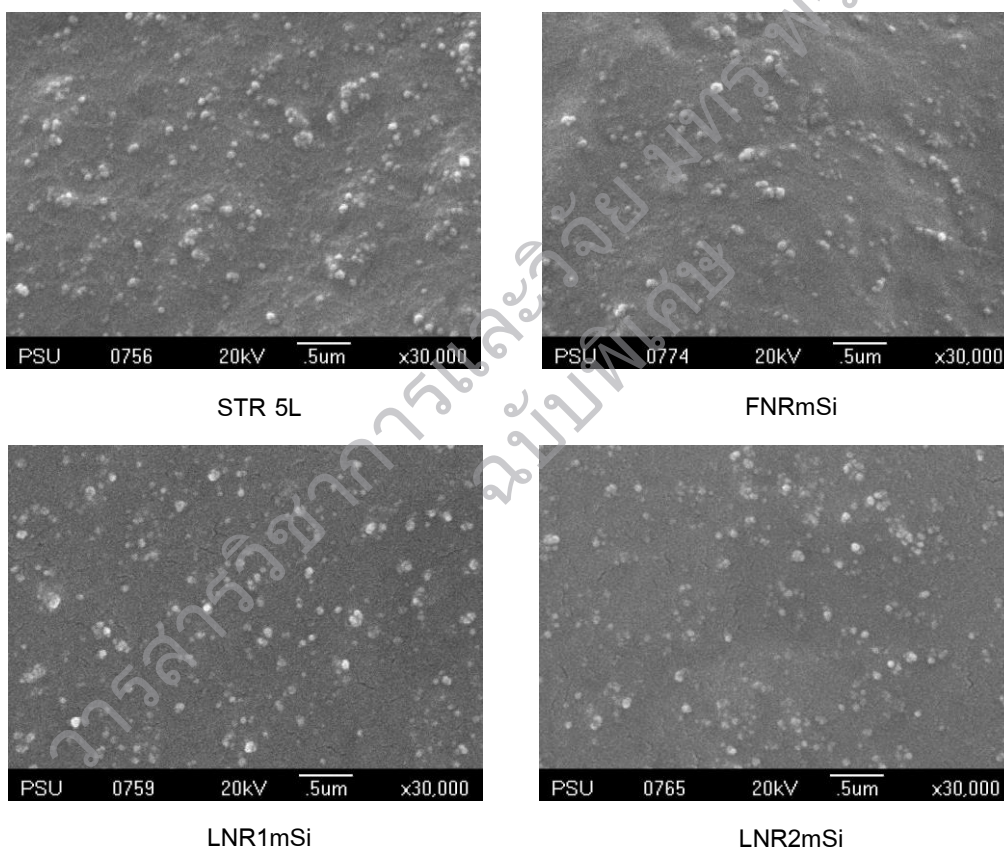
รูปที่ 4 การสึกหรอของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ซิลิกาผงและซิลิกามาสเตอร์แบท

สมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ดังรูปที่ 3 พบว่าการใช้ซิลิกาให้ยางวัลคาไนซ์ทนทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นทั้งการใช้งานในรูปซิลิกาผงและ ซิลิกามาสเตอร์แบท เนื่องจากอนุภาคทรงกลมของซิลิกาสามารถยึดเกาะกับสายโซ่โมเลกุลของยางในลักษณะสามมิติได้ในระดับนาโนเมตร (Liu, *et al.*, 2008) ทำให้ยางมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูงขึ้น โดยการใช้ในรูปมาสเตอร์แบทของ FNRmSi ให้ความทนทานต่อการฉีกขาดสูงที่สุด ส่วนยาง STR 5L ที่ใช้ซิลิกาผงและยางซิลิกามาสเตอร์แบทของ LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้ความทนทานต่อการฉีกขาดใกล้เคียงกัน เนื่องจากในยาง LNR₁mSi และ LNR₂mSi จะมีความแข็งแรงของยางเริ่มต้นต่ำกว่ายาง STR 5L แต่ซิลิกามีการกระจายตัวที่ดีกว่าจากการเตรียมในรูปมาสเตอร์แบทจึงให้ความทนทานต่อการฉีกขาดไม่แตกต่างกับยาง STR 5L

การทนต่อการสึกหรอดังรูปที่ 4 พบว่ายาง วัลคาไนซ์ทนต่อการสึกหรอลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นทั้งซิลิกาผงและซิลิกามาสเตอร์แบท เนื่องจากการเพิ่มซิลิกาทำให้ยางวัลคาไนซ์มีการยึดหยุ่นน้อยลง และเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นการเกิดพันธะระหว่างอนุภาคซิลิกา ทำให้เกิดการจับตัวเป็นก้อนแอกรีเกตที่มีขนาดใหญ่ ยางจึงมีความแข็งแรงต่ำและทนต่อการสึกหรอได้น้อยลง (Rattanasom, *et al.*, 2007)นอกจากนี้ที่ปริมาณซิลิกาเท่ากันสมบัติการสึกหรอยังขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพการกระจายตัวของซิลิกาและขนาดโมเลกุลของยางเริ่มต้น ยาง FNRmSi เตรียมจากน้ำยางสดที่ไม่ผ่านการลดขนาดโมเลกุลและซิลิกามีการกระจายตัวที่ดีกว่าจึงให้สมบัติการทนต่อการสึกหรอสูงที่สุด ในขณะที่คอมปาวด์ของยาง LNR₁mSi และยาง LNR₂mSi แม้ซิลิกามีการกระจายตัวที่ดีแต่การลดขนาดโมเลกุลทำให้ความแข็งแรงของยางเริ่มต้นลดลง จึงทนต่อการสึกหรอต่ำกว่ายาง STR 5L ที่ใช้ซิลิกาผง

3.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของซิลิกา

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของซิลิกาตามรูปที่ 5 พบว่าการใช้ซิลิกาในรูปมาสเตอร์แบทในน้ำยาง ทั้ง FNRmSi LNR₁mSi และ LNR₂mSi ให้ซิลิกามีการกระจายตัวในยางวัลคาไนซ์อย่างสม่ำเสมอ การใช้ซิลิกาแบบผงตามปกติ ลักษณะเนื้อยางสามารถห่อหุ้มอนุภาคซิลิกาและเกิดอันตรกิริยาระหว่างผิวซิลิกากับยางได้ดีกว่า ซึ่งจะสังเกตได้จากลักษณะอนุภาคซิลิกาฝังอยู่ในเนื้อยาง มีส่วนที่เกิดการรวมตัวเป็นก้อนแอกกรีเกตปริมาณน้อยและขนาดเล็กไม่เกิน 150 นาโนเมตร ในขณะที่การใช้ซิลิกาผงตามปกติ ให้ก้อนแอกกรีเกตขนาดใหญ่ขึ้นและมีปริมาณมากกว่า จากการศึกษาของ Ansarifar (2006) พบว่าที่เวลาในการผสม 4 นาที การใช้ซิลิกาผงที่ปริมาณ 10 phr ให้อนุภาคซิลิกาเกาะกลุ่มเป็นก้อนแอกโกลเมอเรตขนาดใหญ่ ประมาณ 40 ไมโครเมตร และเนื่องจากสมบัติของยางวัลคาไนซ์ขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในยาง (Li, *et al.*, 2006) ดังนั้นจากการกระจายตัวที่สม่ำเสมอของการใช้ซิลิกาในรูปมาสเตอร์แบทให้ผลสอดคล้องกับการศึกษาสมบัติเชิงกล ซึ่งพบว่าการใช้ซิลิกาในรูปมาสเตอร์แบทให้ซิลิกาเกิดการเสริมแรงได้ดีกว่า ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่สูงขึ้น



รูปที่ 5 สัณฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ซิลิกาผงและซิลิกามาสเตอร์แบทปริมาณ 30 phr (กำลังขยาย 30000 เท่า)

4. สรุป

คอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์ที่ดัดแปลงจากสูตรมาตรฐาน ASTM E-1136 ที่ใช้ยางธรรมชาติซิลิกามาสเตอร์แบท สามารถลดพลังงานการผสมได้มากกว่า 30% เมื่อเทียบกับคอมปาวด์ยาง STR 5L ที่ใช้ซิลิกาผงและจากการกระจายตัวที่ดีกว่าตั้งแต่ในสภาวะน้ำยาง ทำให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคซิลิกากับยาง ช่วยให้เกิดการ

เสริมแรงที่มีประสิทธิภาพ จึงให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่า ทั้งมอดูลัสที่ 300% ความทนทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดขาด ความทนทานต่อการฉีกขาด และการทนต่อการสึกหรอ สูงกว่าคอมพาวด์ของยางแท่ง STR 5L การใช้ยางซิลิกาเมาสเตอร์แบทจึงสามารถลดพลังงานในการผสมคอมพาวด์และช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- อรสา ภัทรไพบลุ้ยชัย ชลดา เลวิส โสภา อิศระ ธีรัฐการณ์ ชูใหม่ อัจฉริย์ ศรีประพันธ์ สมคิด ศรีสุวรรณ. 2546. การปรับปรุงยางธรรมชาติเพื่อลดพลังงานที่ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ยาง. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย. 163 น.
- ASTM E1136-93. 2007. **Standard specification for a radial standard reference test tire.** ASTM Standard, Section 9, Vol 09.02.
- Ansarifar, A., Azhar, A., Ibrahim, N., Shiah, S.F. and Lawton, J.M.D. 2005. **The use of a silanised silica filler to reinforce and crosslink natural rubber.** Int J Adhes Adhes. 25: 77–86.
- Ansarifar, A., Shiah, S. F., Bennett, M. 2006. **Optimising the chemical bonding between silanised silica nanofiller and natural rubber and assessing its effects on the properties of the rubber.** Int J Adhes Adhes. 26: 454-463.
- Frohlich, J., Niedermeier, W. and Luginsland, H. D. 2005. **The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement.** Compos Appl Sci Manuf. 36: 449-460.
- Goerl, U., Hunsche, A. Mueller, A. and Koban H.G. 1997. **Investigations into the Silica/Silane Reaction System.** Rubber Chem Technol. 70(4): 608-623.
- Jacob, M., Thomas, S. and Varughese, K.T. 2004. **Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites.** Compos Sci Technol. 64: 955-965.
- Li, S.D., Peng, Z., Kong, L.X. and Zhong, J.P. 2006. **Thermal degradation kinetics and morphology of natural rubber/silica nanocomposites.** J Nanosci Nanotechnol. 6(2): 541-546.
- Lightsey, J. W., Kneiling, D. J., Long, J. M. 1998. **Process for producing improved silica reinforced masterbatch of polymers prepared in latex form.** U.S. Patent No. 5,763,388.
- LeBlanc, J. L. 2002. **Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds.** Prog Polym Sci. 27: 627-687.
- Liu, Q., Zhang, Y. and Xu, H. 2008. **Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica.** Appl Clay Sci. 42: 232–237.
- Luginsland, H. D., Frohlich, J. and Wehmeier, A. 2002. **Influence of different silanes on the reinforcement of silica filled rubber compounds.** Rubber Chem Technol. 75: 563-579.
- Peng, Z., Kong, L.X., Li, S.D., Chen, Y. and Huang, M.F. 2007. **Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization.** Compos Sci Technol. 67: 3130–3139.
- Rattanasom, N., Saowapark, T. and Deeprasertkul, C. 2007. **Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler.** Polym Test. 26: 369–377.

- Sae-oui, P., Sirisinha, C. Wantana, T. and Hatthapanit, K. 2007. **Influence of Silica Loading on the Mechanical Properties and Resistance to Oil and Thermal Aging of CR/NR Blends.** J Appl Polym Sci. 104: 3478–3483.
- Tan, E.H., Wolff, S., Haddeman, M., Grewatta, H.P. and Wang, M.J. 1993. **Filler-elastomer interaction. part IX. Performance of silicas in polar elastomers.** Rubber Chem Technol. 66: 594–604.
- Yanakisawa, K., Someno, K., Mukai, U. 2005. **Natural rubber masterbatch, production method thereof and natural rubber composition.** U.S. Patent No. 6,841,606 B2.

วารสารวิชาการและวิจัย มทร.พระนคร
ฉบับพิเศษ