ปีที่ 2 ฉบับที่ 4 ตุลาคม-ธันวาคม 2551

สมบัติเชิงกลและพลวัตของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิการ่วมกับเขม่าดำ

ดร. นิตยา รัตนโสม และ ธนัญญา เสาวภาคย์

1. บทนำ

ซิลิกาและเขม่าดำเป็นส่วนผสมที่สำคัญของพลิตภัณฑ์ยางที่ใช้งานในเชิงวิศวกรรมเนื่องจากซิลิกาและเขม่าดำสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลหลายอย่างให้แก่พลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้ การเติมเขม่าดำและซิลิกาจะทำให้พลิตภัณฑ์ยางมีความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) และความต้านทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูงขึ้น [1] โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ยางที่มีเขม่าดำเป็นสารตัวเติมจะมีค่าโมดุลัส (modulus) สูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติมเมื่อใช้ในปริมาณเท่ากัน [2] อย่างไรก็ตาม ได้มีการรายงานว่าการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมในการผลิตดอกยางล้อรถ (tire tread) จะทำให้ดอกยางล้อมีความต้านทานต่อการหมุน (rolling resistance) ต่ำกว่าการใช้เขม่าดำเมื่อเปรียบเทียบที่ความต้านทานต่อการขัดสีที่เท่ากัน นอกจากนี้ ซิลิกายังทำให้ยางล้อมีสมบัติการเกาะถนนดีกว่าการใช้เขม่าดำอีกด้วย [3] อย่างไรก็ดี การนำซิลิกาไปใช้เป็นสารตัวเติมในยางก็ก่อให้เกิดปัญหาในทางปฏิบัติหลายประการ ทั้งนี้เพราะซิลิกานอกจากจะมีความเป็นขั้วสูงแล้ว ยังมีอันตรกิริยาต่อกันสูงมากอีกด้วย ทำให้เมื่อนำซิลิกาไปใช้เป็นสารตัวเติมจึงมักจะประสบปัญหาเกี่ยวกับการแตกตัวและกระจายตัวของซิลิกาในยาง อีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางก็มีค่าค่อนข้างต่ำ จึงอาจทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเสริมแรงด้วยซิลิกามีสมบัติเชิงกลไม่ดีเท่าที่ควร

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าทั้งซิลิกาและเขม่าดำต่างก็มีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันไป ดังนั้นจึงมีการคาดหวังว่าการใช้ทั้งซิลิกาและเขม่าดำผสมกันในยาง จะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลโดยรวมดีขึ้นเพราะเป็นการรวมสมบัติที่ดีของสารตัวเติมแต่ละชนิดเข้าด้วยกัน ที่ผ่านมาจึงมีผู้สนใจศึกษาสมบัติของยางที่มีทั้งซิลิกาและเขม่าดำผสมอยู่ โดยงานวิจัยในอดีตได้รายงานว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำจะส่งผลทำให้ยางธรรมชาติมีความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) สูงขึ้น [4] และหากใช้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิว (surface area) มากขึ้นจะทำให้ยางมีระยะเวลาสกอร์ช (scorch time) และระยะเวลาการวัลคาไนซ์ (cure time) สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่ายางมีความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาดและการพับงอสูงขึ้น รวมทั้งมีความร้อนสะสมสูงขึ้น ในขณะที่ความต้านทานต่อการขัดสีลดลง [5] ปัจจุบัน บริษัท Cabot Corporation ได้ผลิตสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำโดยใช้เทคนิคพิเศษ เรียกสารตัวเติมผสมดังกล่าวว่า Carbon Silica Dual Phase Filler (CSDPF) และพบว่า CSDPF ทำให้ยางธรรมชาติมีความทนต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการขัดสีสูงกว่ายางที่ใช้ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียว [6-8] ทั้งนี้ บริษัท Cabot Corporation ไม่ได้เปิดเผยสัดส่วนของซิลิกาและเขม่าดำที่มีอยู่ใน CSDPF

บทความนี้เป็นการรายงานผลการวิจัยของผู้เขียนที่ศึกษาการใช้ซิลิการ่วมกับเขม่าดำในยางธรรมชาติโดยแปรสัดส่วนของซิลิกาและเขม่าดำที่ใช้ ซึ่งอาจเป็นประโยชน์ในการนำไปใช้เป็นแนวทางในการออกสูตรเคมียางเพื่อปรับสมบัติของยางให้ได้ตรงตามความต้องการ

2. การทดลอง

2.1 การเตรียมยางคอมพาวด์

ซิลิกาและเขม่าดำที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นเกรดที่ใช้กันโดยทั่วไป คือ HiSil®233 และ N330 ตามลำดับ ส่วนการผสมซิลิกาและเขม่าดำให้เข้ากับยางธรรมชาติก็ทำตามขั้นตอนปกติในเครื่องผสมแบบปิด (Brabender Plasticorder) ตารางที่ 1 แสดงสูตรยางคอมพาวด์ต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมพาวด์ที่ใช้ซิลิกาและเขม่าดำเป็นสารตัวเติมในสัดส่วนต่างๆ

ยางและสารเคมี	ปริมาณที่ใช้ (phr)					
	S0	S10	S20	S30	S40	S50
NR (STR 5L)	100	100	100	100	100	100
Silica	0	10	20	30	40	50
Carbon black	50	40	30	20	10	0
Stearic acid	2	2	2	2	2	2
ZnO	4	4	4	4	4	4
6-PPD[1]	2	2	2	2	2	2
Si-69[2]	3	3	3	3	3	3
PEG[3]	2	2	2	2	2	2
Wax	2	2	2	2	2	2
TBBS[4]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Sulfur	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

[1] n-(1,3-dimethyl)-n-phenyl-p-phenylenediamine

[2] bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide

[3] poly (ethylene glycol)

[4] n-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenamide

2.2 วิธีทดสอบ

2.2.1 การวัดลักษณะการวัลคาไนซ์ (cure characteristics) ของยางคอมพาวด์ ทดสอบโดยใช้เครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) ตามมาตรฐาน ASTM D2084 ที่ 140°C และใช้มุมแกว่งเท่ากับ 1°

2.2.2 การหาอัตราส่วนการบวมตัว (swelling ratio) ของยางวัลคาไนซ์ ทำโดยแช่ชิ้นทดสอบที่มีความหนาประมาณ 1.2 มิลลิเมตร และหนัก 0.8 กรัม ในโทลูอีน 80 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้องและในที่มืดเป็นเวลา 1 สัปดาห์ และคำนวณอัตราส่วนการบวมตัวดังนี้

$$\text{อัตราส่วนการบวมตัวของยาง} = \frac{100 \times (W_s - W_u)}{W_u}$$

โดย W_s = น้ำหนักของตัวอย่างหลังจากแช่ในโทลูอีน

W_u = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนแช่ในโทลูอีน

โดยค่าอัตราส่วนการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์แต่ละสูตร เป็นค่าเฉลี่ยจากตัวอย่าง 3 ชิ้น

2.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลและพลวัต (Determination of mechanical and dynamic properties)

เตรียมชิ้นทดสอบสำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆ โดยใช้วิธีการขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบกดอัด (compression molding) ที่อุณหภูมิ 140°C และใช้ระยะเวลาในการวัลคาไนซ์เท่ากับระยะเวลาที่ทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ไปร้อยละ 90 (t_{90})

ก. สมบัติแรงดึง (tensile properties) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 ด้วยเครื่อง Instron Universal Tester (Model 4301) โดยใช้ชิ้นทดสอบที่มีความหนาประมาณ 1.2 มิลลิเมตร และใช้อัตราเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที ส่วนชิ้นทดสอบที่จะนำไปใช้ในการศึกษาสมบัติความทนต่อความร้อนจะนำไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง แล้วทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องอย่างน้อย 16 ชั่วโมงก่อนที่จะนำไปทดสอบสมบัติแรงดึงต่อไป

ข. ความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D624 ด้วยเครื่อง Instron Universal Tester (Model 4301) โดยเตรียมชิ้นทดสอบที่มีความหนา 1.2 มิลลิเมตร และใช้อัตราเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที

ค. ความต้านทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) ทดสอบตามมาตรฐาน DIN 53516 ด้วยเครื่อง Zwick Abrasion Tester 6102

ง. ความต้านทานต่อการพับงอ (flex-cracking resistance) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D813 ด้วยเครื่อง Wallace De Mattia Flexing Machine

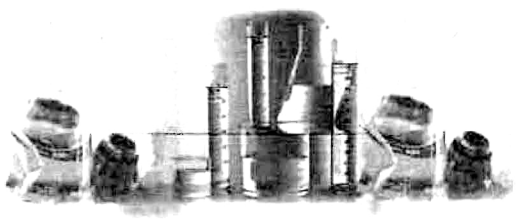
จ. ความร้อนสะสม (heat build-up) และการยุบตัวถาวรหลังกด (compression set) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D623 และ ASTM D395 โดยใช้เครื่อง Goodrich Flexometer

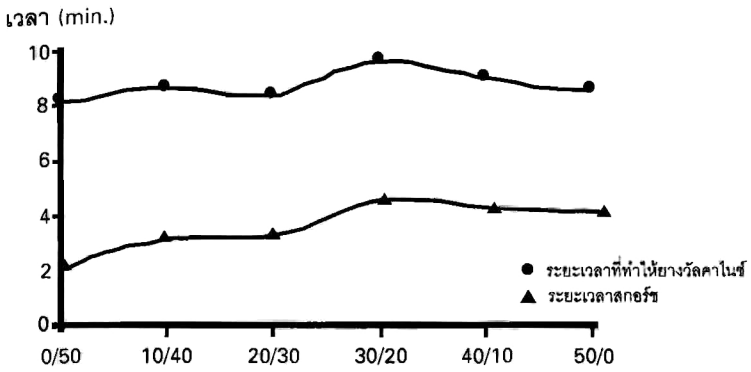
ฉ. วิเคราะห์หาค่า tanδ และโมดุลัสสะสม (storage modulus) ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น Explexor® 25N (Gabo) โดยทดสอบภายใต้แรงดึงที่ความถี่ 5 เฮิรตซ์ ความเครียดสถิต (static strain) เท่ากับ 3% ความเครียดพลวัต (dynamic strain) เท่ากับ 0.5% ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 30-90°C โดยใช้อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 2°C/นาที

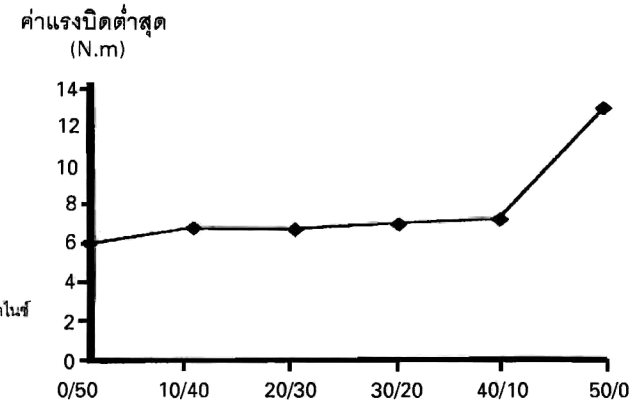
ช. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโมดุลัสสะสมและความเครียดเฉือน (shear strain) โดยใช้เครื่อง Rubber Process Analyzer (RPA 2000) ทดสอบที่ความถี่ 10 เรเดียนต่อวินาที อุณหภูมิ 100°C และปรับเปลี่ยนความเครียดในช่วง 0.28-200%

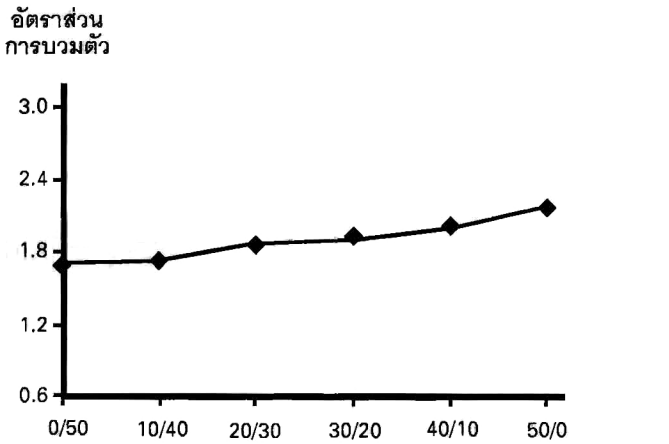
3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

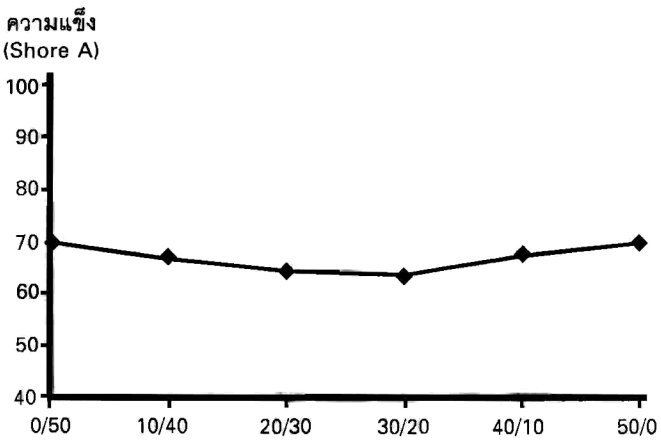
รูปที่ 1 แสดงระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์ที่มีสารตัวเติมผสมของซิลิกาและเขม่าดำในสัดส่วนต่างๆ กัน จากรูปจะเห็นว่าระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณซิลิกาจนถึง 30 phr ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่หมู่ไซลานอลที่อยู่บนพื้นผิวซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยากับทั้งสารกระตุ้นปฏิกิริยาและสารตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีสารเคมีที่จะไปมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ลดลง [9] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาสูงกว่า 30 phr กลับพบว่าทั้งระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์ต่างก็มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากประวัติการได้รับความร้อน (thermal history) ของยางในระหว่างการผสม เพราะยางที่มีซิลิกาในปริมาณที่สูงจะมีความหนืดที่สูงมากขึ้นตามไปด้วยซึ่งสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิดต่ำสุดที่แสดงในรูปที่ 2 การเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดดังกล่าวส่งผลทำให้อุณหภูมิของยางในขณะที่ผสมมีค่าสูง (สูงกว่ายางคอมพาวด์สูตรที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำต่ำ) สารตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำงานได้เร็วขึ้นส่งผลทำให้ทั้งระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาในการวัลคาไนซ์มีแนวโน้มลดลง




เวลา (min.)
10
8
6
4
2
0
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
ระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์
ระยะเวลาสกอร์ช
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

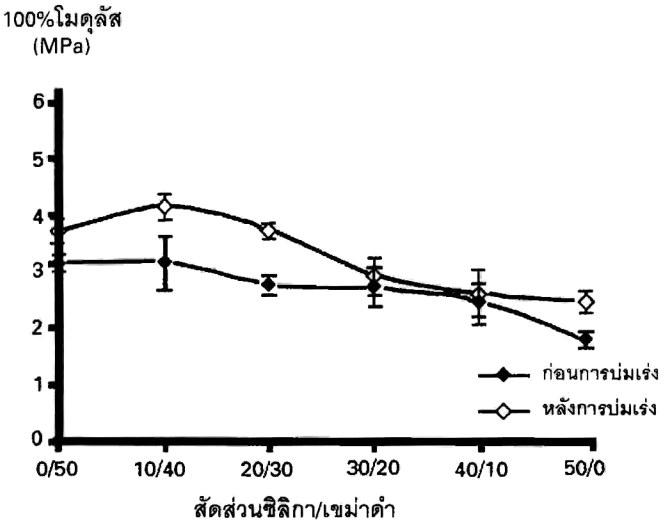

ค่าแรงบิดต่ำสุด
(N.m)
14
12
10
8
6
4
2
0
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ


อัตราส่วน
การบวมตัว
3.0
2.4
1.8
1.2
0.6
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

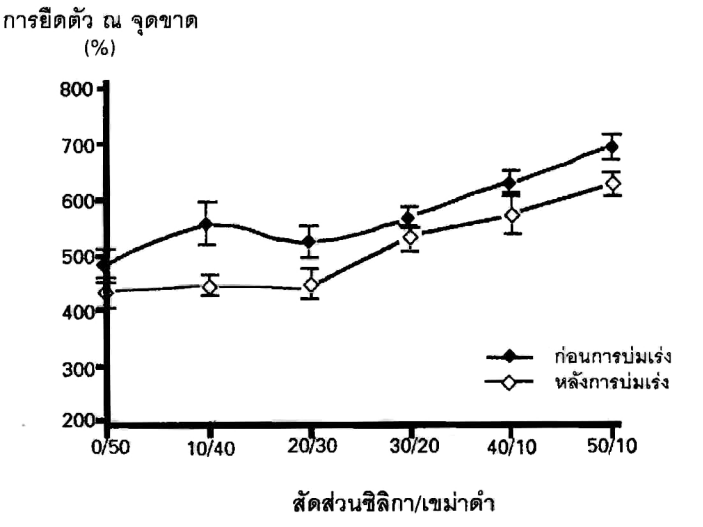

ความแข็ง
(Shore A)
100
90
80
70
60
50
40
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

รูปที่ 3 แสดงอัตราส่วนการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ จากรูปจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนการบวมตัวมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสม ผลการทดลองบ่งชี้ว่ายางมีความต้านทานต่อการบวมตัวลดลงเมื่อปริมาณของซิลิกาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการลดลงของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงภายในโมเลกุล ซึ่งผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับรายงานในอดีตที่กล่าวว่าอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและซิลิกาจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นและส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและยางลดลงและความต้านทานการบวมตัวก็ลดลงด้วย [10]

ค่าความแข็ง 100%โมดุลัส และค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณสารตัวเติมผสมในสัดส่วนต่างๆ กันได้แสดงในรูปที่ 4-6 ตามลำดับ จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่ายางที่เติมสารตัวเติมผสมมีความแข็งต่ำกว่ายางที่เติมซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียว การลดลงของความแข็งในช่วงต้นนั้นคาดว่าน่าจะเป็นผลจากการลดลงของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ส่วนการเพิ่มขึ้นของความแข็งเมื่อเติมซิลิกาลงไปในสัดส่วนที่สูงกว่า 30 phr น่าจะเป็นผลมาจากการรวมตัวของซิลิกาเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย (network structure) ของสารตัวเติม ส่วนการลดลงของค่า 100%โมดุลัสตามสัดส่วนของซิลิกาทั้งในกรณีก่อนและหลังการบ่มเร่ง (รูปที่ 5) นั้นน่าจะมีสาเหตุมาจากการลดลงของปริมาณการเชื่อมโยงของโมเลกุล ซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการบวมตัวและการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยาง จึงส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางยืดตัวได้มากขึ้นเมื่อปริมาณของซิลิกาในสารตัวเติมผสมสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 6 การเพิ่มขึ้นของค่าโมดุลัสและการลดลงของค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของยางหลังบ่มเร่งบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงอันเกิดจากความร้อนในระหว่างการบ่มเร่ง ทำให้สายโซ่โมเลกุลยางเกิดการเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น

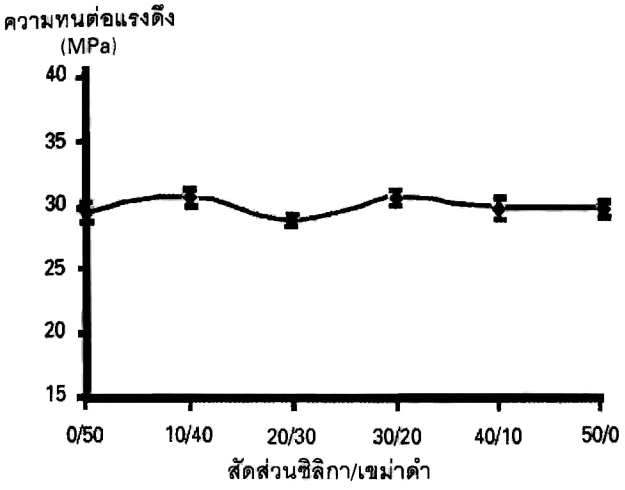


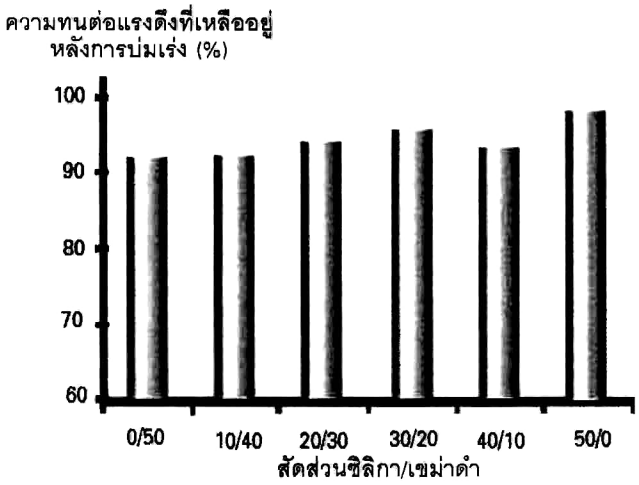
รูปที่ 5 100%โมดุลัสของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

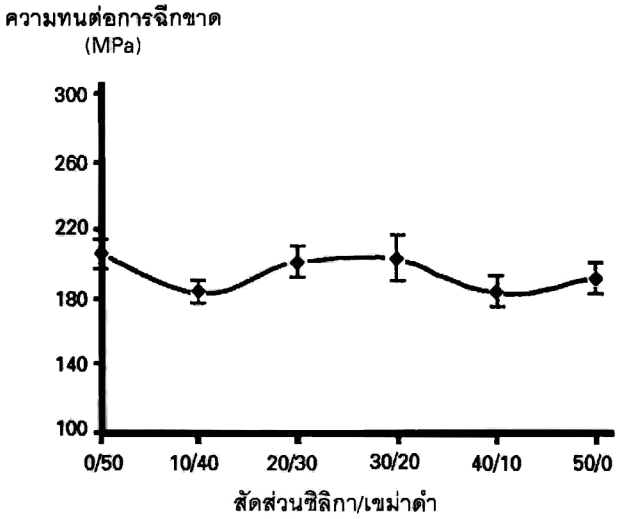


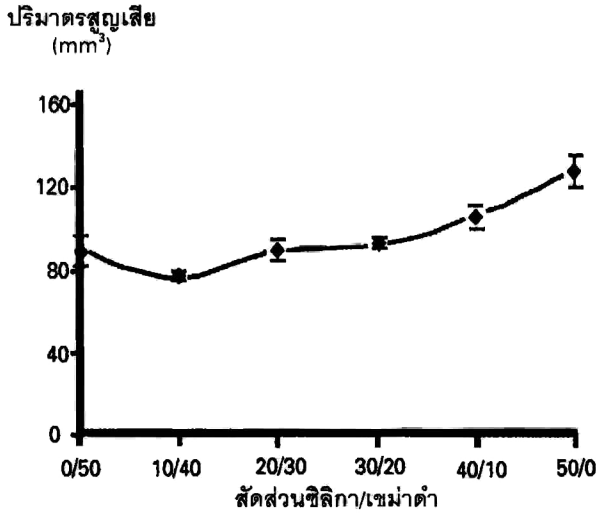
รูปที่ 6 การยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 7-8 แสดงผลของการแปรสัดส่วนของสารตัวเติมต่อค่าความทนต่อแรงดึงและค่าความทนต่อแรงดึงที่เหลืออยู่หลังการบ่มเร่ง (tensile retention) ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าความทนต่อแรงดึงของยางไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญตามการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกา (มีค่าอยู่ระหว่าง 29-31 MPa) และความทนต่อแรงดึงของยางที่ใส่ซิลิกาและเขม่าดำเพียงอย่างเดียวก็มีค่าใกล้เคียงกันถึงแม้ว่าซิลิกาจะมีอันตรกิริยากับยางต่ำกว่าเขม่าดำ ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะซิลิกาเกรดที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าเขม่าดำ ส่วนค่าความทนต่อแรงดึงที่หลงเหลือหลังการบ่มเร่งที่แสดงในรูปของร้อยละ (รูปที่ 8) กลับมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกา (ยกเว้น S40) ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการที่ซิลิกานำความร้อนได้ต่ำกว่าเขม่าดำในขณะบ่มเร่งส่งผลให้ยางที่มีสัดส่วนของซิลิกาสูงได้รับความร้อนต่ำกว่ายางที่มีสัดส่วนของเขม่าดำสูง

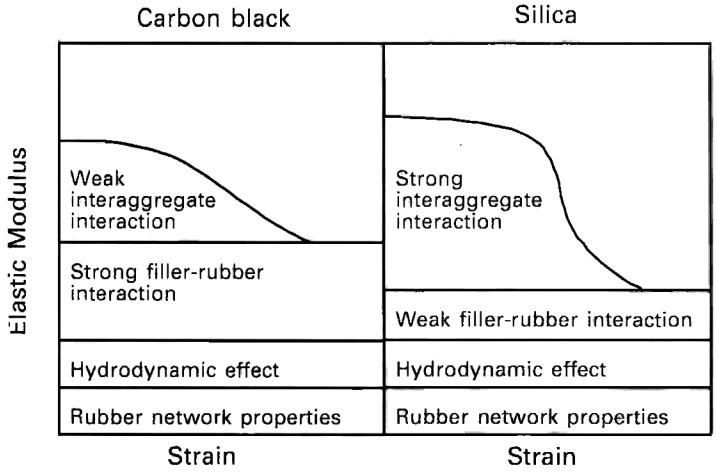

ความทนต่อแรงดึง
(MPa)
40
35
30
25
20
15
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

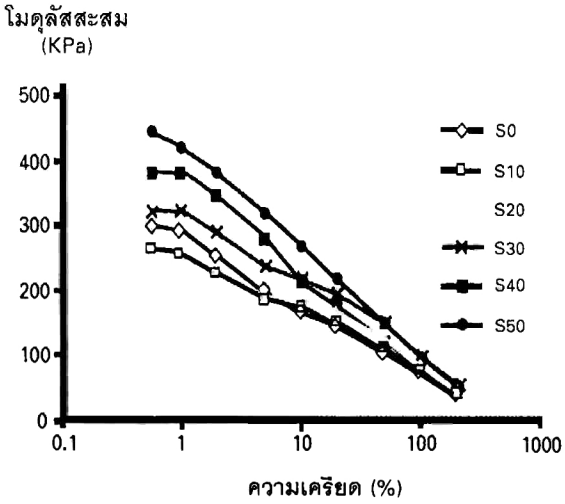

ความทนต่อแรงดึงที่เหลืออยู่
หลังการบ่มเร่ง (%)
100
90
80
70
60
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ


ความทนต่อการฉีกขาด
(MPa)
300
260
220
180
140
100
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ


ปริมาตรสูญเสีย
(mm³)
160
120
80
40
0
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

รูปที่ 9 แสดงค่าความทนต่อการฉีกขาดของยางแต่ละสูตร ซึ่งจะเห็นว่าการแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมไม่ส่งผลทำให้ค่าความทนต่อการฉีกขาดของยางแต่ละสูตรแตกต่างกันมากนัก ส่วนค่าการสูญเสียที่เกิดจากการขัดสี (abrasion loss) ซึ่งแปรผกผันกับความต้านทานต่อการขัดสีนั้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 10 จากรูปจะพบว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาส่งผลทำให้ยางมีความต้านทานต่อการขัดสีด้อยลง โดยงานวิจัยในอดีตได้รายงานไว้ว่าวัสดุจะมีความต้านทานต่อการขัดสีสูงหากวัสดุมีโมดุลัสสูงและมีค่าสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ [11] ถึงแม้ว่าในงานวิจัยนี้ไม่ได้วัดค่าสัมประสิทธิ์การเสียดทาน แต่ผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับค่าโมดุลัสที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนของซิลิกาเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าหากสารตัวเติมในยางมีการแตกตัวดีก็จะทำให้ยางมีความต้านทานต่อการขัดสีสูงกว่าในกรณีที่สารตัวเติมแตกตัวไม่ดี [12] ซึ่งการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดุลัสสะสมและความเครียดเฉือนก็เป็นวิธีหนึ่งที่จะทำให้ทราบได้ว่าสารตัวเติมในยางสูตรใดมีระดับการแตกตัวได้มากกว่ากัน โดยรูปที่ 11 แสดงผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดุลัสสะสมและความเครียดเฉือนของยาง จากรูปจะเห็นได้ว่ายางมีค่าโมดุลัสสะสมสูงที่ระดับความเครียดต่ำๆ ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติม (ซิลิกา-ซิลิกา หรือเขม่าดำ-เขม่าดำ) เป็นปัจจัยสำคัญ [13-14] เพราะที่ระดับความเครียดต่ำๆ สารตัวเติมส่วนใหญ่ยังคงอยู่ใกล้กันและเกาะกลุ่มกันเป็นโครงสร้างตาข่าย (network) แต่เมื่อเพิ่มระดับความเครียดให้สูงขึ้น โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติมนี้ก็จะถูกทำลาย ทำให้ยางมีค่าโมดุลัสสะสมลดลง (ซึ่งเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า Payne effect) ในการทดลองนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโมดุลัสสะสมและความเครียดเฉือนของยางที่แปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมด้วยและได้แสดงผลการทดลองไว้ในรูปที่ 12 จากรูปจะเห็นว่ายางที่มีปริมาณของซิลิกาสูงกว่า 30 phr (S40 และ S50) มีค่าโมดุลัสสะสมที่ระดับความเครียดต่ำๆ สูงกว่ายางสูตรอื่นๆ อย่างชัดเจน ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมส่งผลทำให้ระดับของโครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติมสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้ด้วยว่าการที่ S40 และ S50 มีค่าโมดุลัสสะสมที่ระดับความเครียดต่ำๆ ค่อนข้างสูงนั้นอาจเกิดจากการแตกตัวที่ไม่ดีของสารตัวเติมในยางสูตรดังกล่าว จึงส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางสูตร S40 และ S50 มีความต้านทานต่อการขัดสีต่ำกว่ายางสูตรอื่นๆ



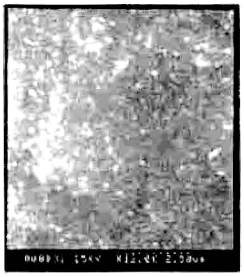


รูปที่ 13 แสดงการแตกตัวและกระจายตัวของสารตัวเติมในยางธรรมชาติซึ่งมีสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำแตกต่างกัน แม้ว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) จะไม่สามารถบ่งชี้ได้ว่าส่วนใดเป็นเขม่าดำหรือส่วนใดเป็นซิลิกา แต่ภาพถ่ายจาก SEM ก็สามารถให้ข้อมูลการแตกตัวและกระจายตัวของสารตัวเติมได้ จากรูปจะเห็นได้ว่ายางสูตร S20 และ S30 มีระดับการแตกตัวและกระจายตัวของสารตัวเติมผสมค่อนข้างดี กล่าวคือไม่ค่อยมีสารตัวเติมเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มใหญ่ ดังที่สังเกตได้ในยางสูตร S50 ส่วนยางสูตร S0 S10 และ S40 แม้ว่าจะยังคงสามารถสังเกตเห็นการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนใหญ่ของสารตัวเติมบ้างแต่ก็ไม่มากเท่ากับในยางสูตร S50 ซึ่งผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับผลของ Payne effect ที่พบว่าความแตกต่างของค่าโมดุลัสสะสมที่ความเครียดต่ำและสูงของยางสูตร S50 มีค่าสูงที่สุด ในขณะที่ความแตกต่างของค่าโมดุลัสสะสมที่ความเครียดต่ำและสูงของยางสูตร S20 มีค่าต่ำกว่าของยางสูตรที่เติมเขม่าดำหรือซิลิกาเพียงอย่างเดียว

รูปที่ 14 แสดงขนาดรอยแตกของยางเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัตซ้ำๆ กันเป็นจำนวน 25,000 รอบ โดยค่าดังกล่าวมีความสัมพันธ์ผกผันกับค่าความต้านทานต่อการพับงอ ซึ่งพบว่ายางมีความต้านทานต่อการพับงอสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของซิลิกาจนถึง 30 phr หลังจากนั้นยางก็จะมีความต้านทานต่อการพับงอลดลง การปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อการพับงอที่พบในช่วงแรกนั้นน่าจะเป็นผลมาจากการลดลงของค่าโมดุลัส เพราะยางที่มีค่าโมดุลัสต่ำก็จะส่งผลทำให้เกิดแรงเค้นที่ปลายรอยแตกต่ำตามไปด้วย จึงทำให้รอยแตกขยายขนาดได้ช้าเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัตแบบซ้ำๆ ส่วนการลดลงของความต้านทานต่อการพับงอของยางเมื่อมีปริมาณซิลิกาสูงกว่า 30 phr ทั้งๆ ที่ยางมีค่าโมดุลัสต่ำนั้นคาดว่าน่าจะมีผลมาจากการการแตกตัวที่ไม่ดีของซิลิกาทำให้เกิดเป็นจุดอ่อนที่แตกออกง่ายเมื่อได้รับแรงพับงอแบบต่อเนื่อง ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการแตกตัวของสารตัวเติมมีอิทธิพลต่อสมบัติความต้านทานต่อการพับงอของยางมากกว่าผลของโมดุลัส

S0

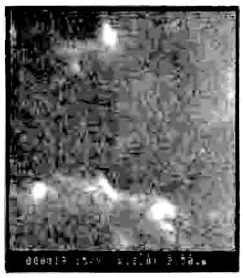
S10



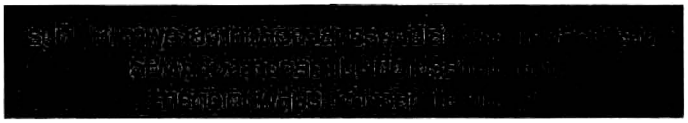
S20

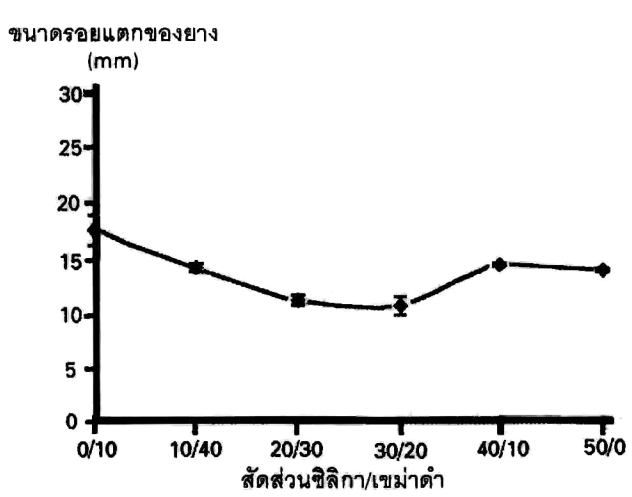
S30

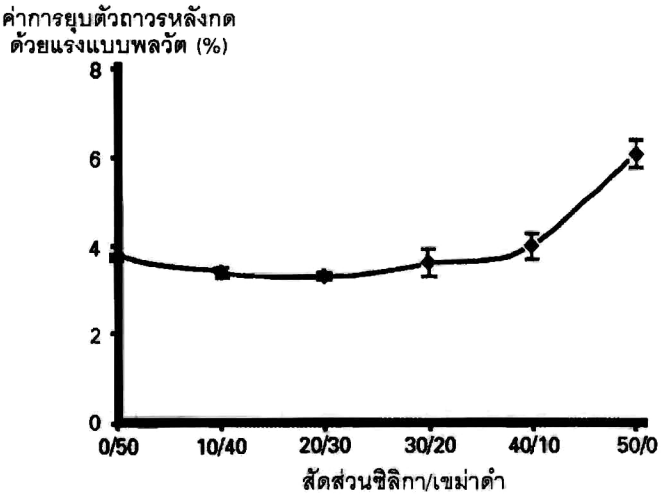
S40

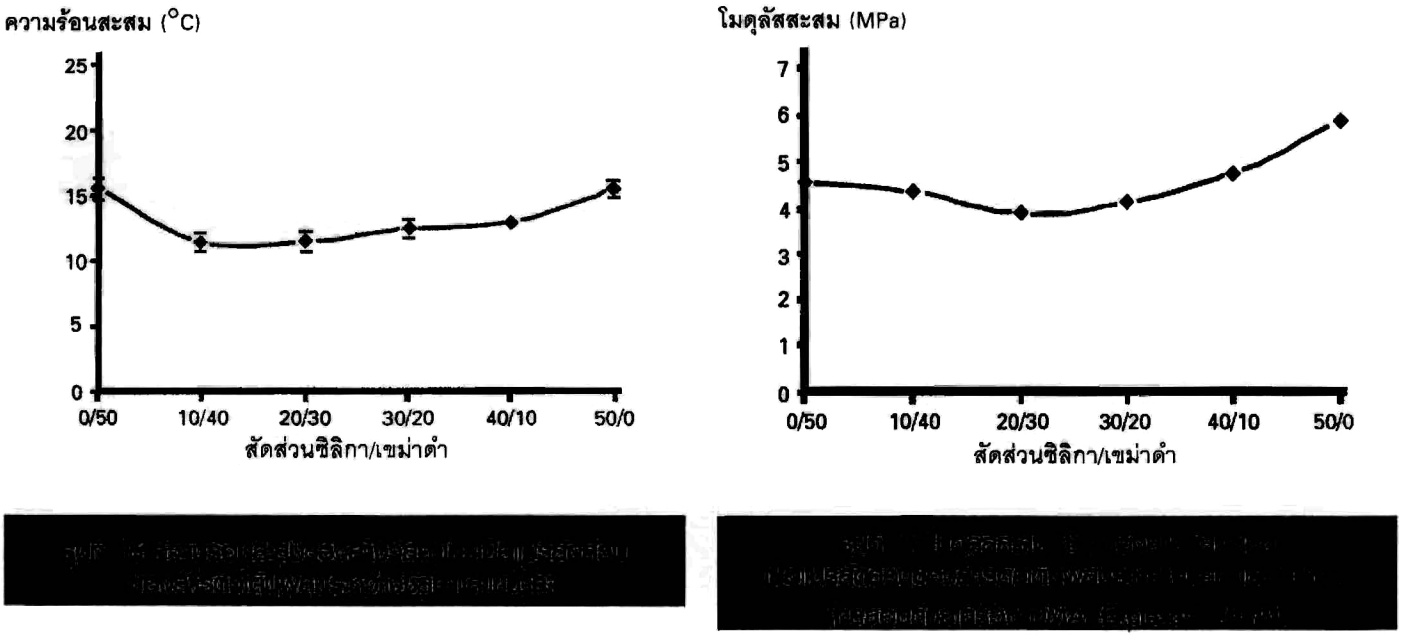


S50




ขนาดรอยแตกของยาง
(mm)
30
25
20
15
10
5
0
0/10
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

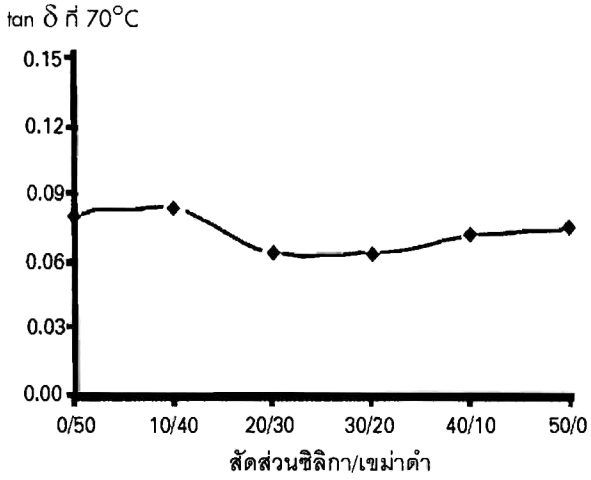

ค่าการยุบตัวถาวรหลังกด
ด้วยแรงแบบพลวัต (%)
8
6
4
2
0
0/50
10/40
20/30
30/20
40/10
50/0
สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ



รูปที่ 15 และ 16 แสดงค่าการยุบตัวถาวรหลังกดด้วยแรงแบบพลวัต (dynamic compression set) และความร้อนสะสมของยางตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่าการยุบตัวถาวรหลังกดของยางมีค่าต่ำและมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อใช้สัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำต่ำ แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาจนมีปริมาณซิลิกาสูงกว่า 20 phr จะพบว่าค่าการยุบตัวถาวรหลังกดของยางมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างช้าๆ ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการลดลงของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางและการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างยางและสารตัวเติม ผลที่แสดงในรูปที่ 16 แสดงให้เห็นว่ายางที่ใส่ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียวมีความร้อนสะสมสูงกว่ายางที่ใช้สารตัวเติมผสม ในทางทฤษฎีค่าความร้อนสะสมเป็นการวัดพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อยางได้รับแรงแบบซ้ำๆ (โดยวัดค่าโมดุลัสสูญเสียหรือ E'') ซึ่งจะเปลี่ยนไปเป็นความร้อน ค่าโมดุลัสสูญเสียสัมพันธ์กับค่าโมดุลัสสะสมหรือ E' [10] ดังสมการต่อไปนี้

$$\tan \delta = E''/E'$$

ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ค่าความร้อนสะสมของยางขึ้นอยู่กับค่าโมดุลัสสะสมและค่า tan δ เนื่องจากค่า E' และ tan δ (ดูรูปที่ 17 และ 18 ตามลำดับ) ของยางที่ใส่ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียวสูงกว่ายางที่ใส่สารตัวเติมผสม ดังนั้นจึงทำให้ยางที่ใส่ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียวมีค่าความร้อนสะสมสูงกว่ายางในระบบที่ใส่สารตัวเติมผสม นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าความต้านทานต่อการหมุนของล้อยางมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า tan δ ที่อุณหภูมิ 50-80°C [15] ทั้งนี้หากยางมีค่าความต้านทานต่อการหมุนต่ำก็จะทำให้สามารถประหยัดพลังงานได้ ในการทดลองนี้ได้เปรียบเทียบค่า tan δ ของยางที่อุณหภูมิ 70°C ซึ่งพบว่าค่า tan δ มีค่าต่ำสุดเมื่อใช้ซิลิกาผสมอยู่ในช่วง 20-30 phr (ดูรูปที่ 18)



รูปที่ 18 tan δ ที่ 70°C ของยางอัลคีไนไตรล์ที่ใช้สารตัวเติมผสมและสารตัวเติมผสมร่วมกับซิลิกาในปริมาณต่างๆ (ทดสอบด้วยเครื่อง DMA Explexor 25 MV)

5. สรุปผลการศึกษา

ผลการศึกษาข้างต้นแสดงให้เห็นว่ายางที่ใช้สารตัวเติมผสมเป็นยางที่มีสมบัติเชิงกลและพลวัตโดยรวมดีกว่ายางที่ใช้ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียว ในการศึกษานี้พบว่าเมื่อใช้สารตัวเติมผสมในปริมาณรวมทั้งหมด 50 phr ยางที่มีปริมาณซิลิกาอยู่ 20 หรือ 30 phr (S20 และ S30) เป็นยางที่มีสมบัติเชิงกลและพลวัตโดยรวมดีกว่ายางสูตรอื่นๆ

เอกสารอ้างอิง

1. Choi, S. S., Nah, C., and Jo, B.W., Properties of natural rubber composites reinforced with silica or carbonblack: Influence of cure accelerator content and filler dispersion, *Polym. Int.*, **52**, 1382-1389 (2003)

2. Hashim, A.S., Azahari, B., Ikelda, Y., and Kohjiya, S., The effect of bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289-299 (1998)

3. Brinke, J.W.T., Debnath, S.C., Reuvekamp, L.A.E.M. and Noorermeer, J.W.M., Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites, *Compos. Sci. Tech.*, **63**, 1165-1174 (2003)

4. Choi, S.S., Nah, C., Lee, S.G. and Joo, C.W., Effect of filler-filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica, *Polym. Int.*, **52**, 23-28 (2002)

5. Okel, T.A. and Waddell, W.H., Silica properties/rubber performance correlation. Carbon black-filled rubber compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 217-236 (1994)

6. Murphy, L.T., Wang, M.J. and Mahmud, K., Carbon–silica dual phase filler: Part III ESCA and IR characterization, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 998-1013 (1998)

7. Zhang, P., Wang, M.J., Kutsovsky, Y. and Mahmud, K., Carbon silica dual phase filler application to passenger tread compound, *Rubber World*, **226**, 43-55 (2002)

8. Wang, M.J., Zhang, P. and Mahmud, K., Carbon–silica dual phase filler a new generation reinforcing agent for rubber: Part IX application to truck tire tread compound, *Rubber Chem. Technol.*, 4, 124-137 (2001)

9. Choi, S.S., Chung, K.H. and Nah, C., Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber (SBR) compounds using acrylonitrile-styrene-butadiene rubber (NSBR), *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 557-564 (2003)

10. Askea, D.W., Dynamic mechanical properties from the BF Goodrich Flexometer Model IITM. Presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society Cleveland, Ohio, Paper no.100, October 17-20 (1995)

11. Sa-Nguanthammarong P., A Study of abrasion resistance of silica-filled natural rubber and its improvement. M. Sc. Thesis in Polymer Science Faculty of Graduate Studies, Mahidol University (1999)

12. Choi, S.S., Improvement of properties of silica-filled natural rubber using polychloroprene compound, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2609-2616 (2002)

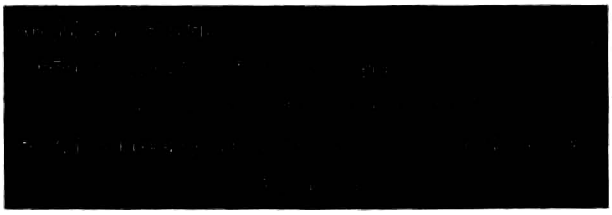
13. Donnet J.B., Black and white filler and tire compound. *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 323-339 (1998)

14. Pattanawanidchai S., A Study of relationship of phase morphology, oli resistance, aging properties and mechanical properties in sulfur vulcanized chlorinated polyethylene and natural rubber blends. M. Sc. Thesis in Polymer Science Faculty of Graduate Studies, Mahidol University (2004)

15. Wang M.J., Effect of polymer-filler and filler-filler interaction on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 521-589 (1998)

16. Sae-oui, P., Thepsuwan, U. and Hattapanit, K., Effect of curing system on reinforcing effeciency of silane coupling agent, *Polym. Testing*, **23**, 397-403 (2004)

17. Cataldo, F., Preparation of silica–based rubber compounds without the use of a silane coupling agent through the use of epoxidised natural rubber, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 348-352 (2002)



ธนัญญา เสาวภาคย์

การศึกษา:

สถานที่ทำงาน:

21 พ.ค. 2552