

สมบัติเชิงกลและพลวัตของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำ

ดร. นิตยา รัตนโสม และ ธนัญญา เสาวภาคย์

1. บทนำ

ซิลิกาและเขม่าดำเป็นส่วนผสมที่สำคัญของผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในงานในเชิงวิศวกรรมเนื่องจากซิลิกาและเขม่าดำสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลหลายอย่างให้แก่ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้ การเติมเขม่าดำและซิลิกาทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีความทนต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) และความต้านทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูงขึ้น [1] โดยทั่วไปผลิตภัณฑ์ยางที่มีเขม่าดำเป็นสารตัวเติมจะมีค่าโมดูลัส (modulus) สูงกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติมเมื่อใช้ในปริมาณเท่ากัน [2] อย่างไรก็ตาม ได้มีการรายงานว่าการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมในการผลิตดอกยางล้อรถ (tire tread) จะทำให้ออกยางล้อมีความต้านทานต่อการหมุน (rolling resistance) ต่ำกว่าการใช้เขม่าดำเมื่อเปรียบเทียบที่ความต้านทานต่อการขัดสีที่เท่ากัน นอกจากนี้ ซิลิกายังทำให้ยางล้อมีสมบัติการเกาะถนนดีกว่าการใช้เขม่าดำอีกด้วย [3] อย่างไรก็ตาม การนำซิลิกาไปใช้เป็นสารตัวเติมในยางก็ก่อให้เกิดปัญหาในทางปฏิบัติหลายประการ ทั้งนี้เพราะซิลิกานอกจากจะมีความเป็นขี้ผึ้งสูงแล้ว ยังมีอันตรกิริยาต่อกันสูงมากอีกด้วย ทำให้เมื่อนำซิลิกาไปใช้เป็นสารตัวเติมจึงมักจะประสบปัญหาเกี่ยวกับการแตกตัวและกระจายตัวของซิลิกาในยาง อีกทั้งอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางก็มีค่าค่อนข้างต่ำ จึงอาจทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเสริมแรงด้วยซิลิกามีสมบัติเชิงกลไม่ดีเท่าที่ควร

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าทั้งซิลิกาและเขม่าดำต่างก็มีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันไป ดังนั้นจึงมีการคาดหวังว่าการใช้ทั้งซิลิกาและเขม่าดำผสมกันในยาง จะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลโดยรวมดีขึ้นเพราะเป็นการรวมสมบัติที่ดีของสารตัวเติมแต่ละชนิดเข้าด้วยกัน ที่ผ่านมามีผู้สนใจศึกษาสมบัติของยางที่มีทั้งซิลิกาและเขม่าดำผสมอยู่ โดยงานวิจัยในอดีตได้รายงานว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำจะส่งผลทำให้ยางธรรมชาติมีความหนืดมูนนี้ (Mooney viscosity) สูงขึ้น [4] และหากใช้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิว (surface area) มากขึ้นจะทำให้ยางมีระยะเวลาสกอ์ช (scorch time) และระยะเวลาการวัลคาไนซ์ (cure time) สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่า

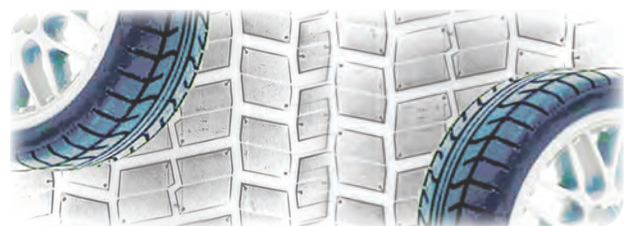
ยางมีความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาดและการพียงอสูงขึ้น รวมทั้งมีความร้อนสะสมสูงขึ้น ในขณะที่ความต้านทานต่อการขัดสีลดลง [5] ปัจจุบัน บริษัท Cabot Corporation ได้ผลิตสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำโดยใช้เทคนิคพิเศษ เรียกว่าสารตัวเติมผสมดังกล่าวว่า Carbon Silica Dual Phase Filler (CSDPF) และพบว่า CSDPF ทำให้ยางธรรมชาติมีความทนต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการขัดสีสูงกว่ายางที่ใช้ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียว [6-8] ทั้งนี้ บริษัท Cabot Corporation ไม่ได้เปิดเผยสัดส่วนของซิลิกาและเขม่าดำที่มีอยู่ใน CSDPF

บทความนี้เป็นการรายงานผลการวิจัยของผู้เขียนที่ศึกษาการใช้ซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำในยางธรรมชาติโดยแปรสัดส่วนของซิลิกาและเขม่าดำที่ใช้ ซึ่งอาจเป็นประโยชน์ในการนำไปใช้เป็นแนวทางในการออกสูตรเคมียางเพื่อปรับสมบัติของยางให้ได้ตรงตามความต้องการ

2. วัสดุทดลอง

2.1 การเตรียมยางคอมพาวด์

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



ตารางที่ 1 สูตรยางคอมพาวด์ที่ใช้ซิลิกาและขบดำเป็นสารตัวเติมในสัดส่วนต่างๆ

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 ที่อุณหภูมิห้องและในที่มีดเป็นเวลา 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 (t₉₀)

ก. สมบัติแรงดึง (tensile properties) ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 ด้วยเครื่อง Instron Universal Tester (Model 4301) โดยใช้ชิ้นทดสอบที่มีความหนาประมาณ 1.2 มิลลิเมตร และใช้อัตราเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่ออนาที 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 มิลลิเมตรต่ออนาที

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 และโมดูลัสสะสม (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

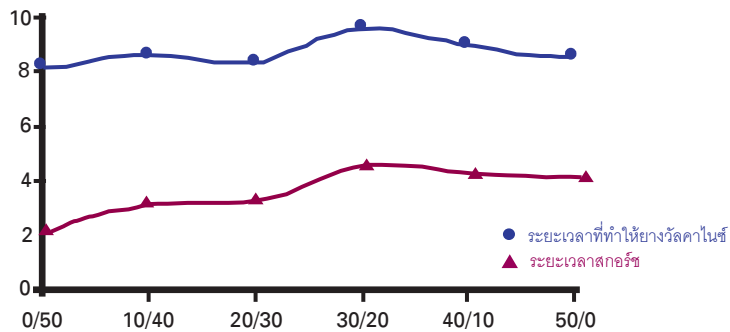
ช. ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโมดูลัสสะสมและความเครียดเฉือน (shear strain) โดยใช้เครื่อง Rubber Process Analyzer (RPA 2000) ทดสอบที่ความถี่ 10 เเรเดียนต่อวินาที อุณหภูมิ 100°C และปรับเปลี่ยนความเครียดในช่วง 0.28-200%

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

รูปที่ 1 แสดงระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์ที่มีสารตัวเติมผสมของซิลิกาและเขม่าดำในสัดส่วนต่างๆ กัน จากรูปจะเห็นว่าระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณซิลิกาจนถึง 30 phr ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวซิลิกาสามารถเกิดอันตรกิริยากับทั้งสารกระตุ้นปฏิกิริยาและสารตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีสารเคมีที่จะไปมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ลดลง [9] แต่เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาสูงกว่า 30 phr กลับพบว่าทั้งระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์ต่างก็มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากประวัติการได้รับความร้อน (thermal history) ของยางในระหว่างการผสม เพราะยางที่มีซิลิกาในปริมาณที่สูงจะมีความหนืดที่สูงมากขึ้นตามไปด้วยซึ่งสังเกตได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิดต่ำสุดที่แสดงในรูปที่ 2 การเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดดังกล่าวส่งผลทำให้อุณหภูมิของยางในขณะที่ผสมมีค่าสูง (สูงกว่ายางคอมพาวด์สูตรที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำต่ำ) สารตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำงานได้เร็วขึ้นส่งผลทำให้ทั้งระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาในการวัลคาไนซ์มีแนวโน้มลดลง

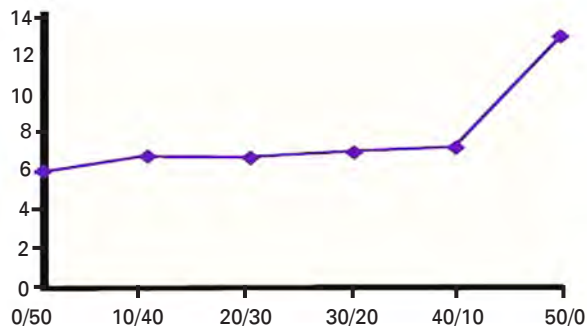


เวลา (min.)



สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

ค่าแรงบิดต่ำสุด (N.m)

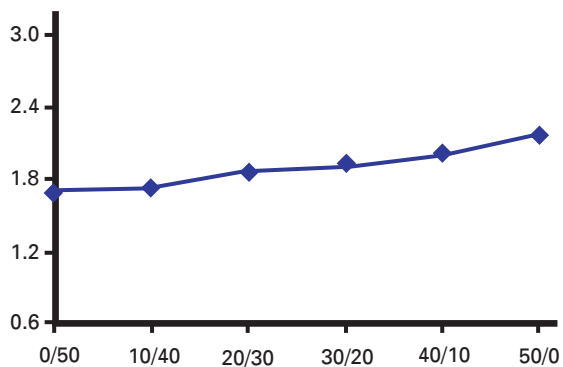


สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

รูปที่ 1 ระยะเวลาสกอรีซและระยะเวลาที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมพสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

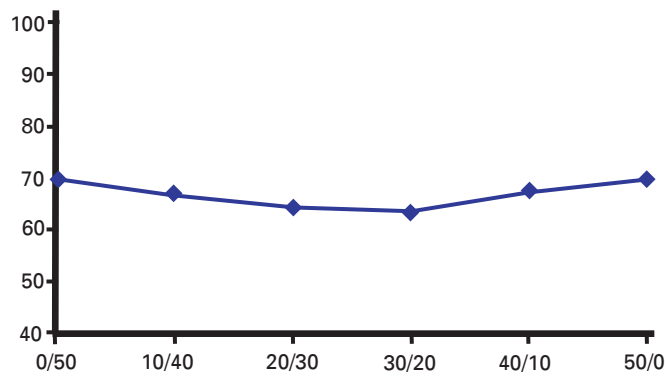
รูปที่ 2 ค่าแรงบิดต่ำสุดของยางคอมพาวด์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมพสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

อัตราส่วนการบวมตัว



สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

ความแข็ง (Shore A)



สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ

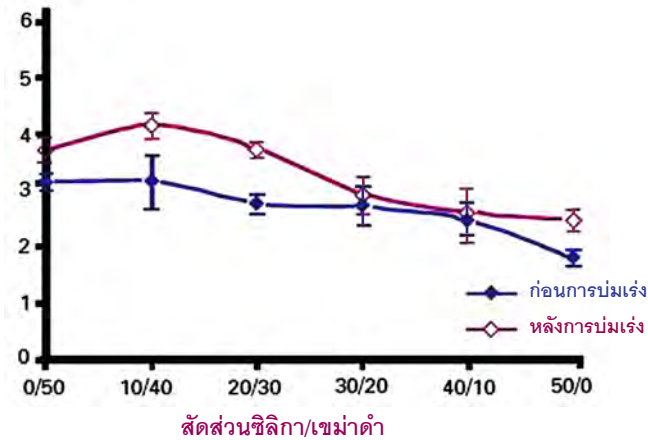
รูปที่ 3 อัตราส่วนการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมพสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 4 ความแข็งของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมพสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 3 แสดงอัตราส่วนการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ จากรูปจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนการบวมตัวมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสม ผลการทดลองบ่งชี้ว่ายางมีความต้านทานต่อการบวมตัวลดลงเมื่อปริมาณของซิลิกาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการลดลงของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงภายในโมเลกุล ซึ่งผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับรายงานในอดีตที่กล่าวว่าอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและซิลิกาจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นและส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและยางลดลงและความต้านทานการบวมตัวก็ลดลงด้วย [10]

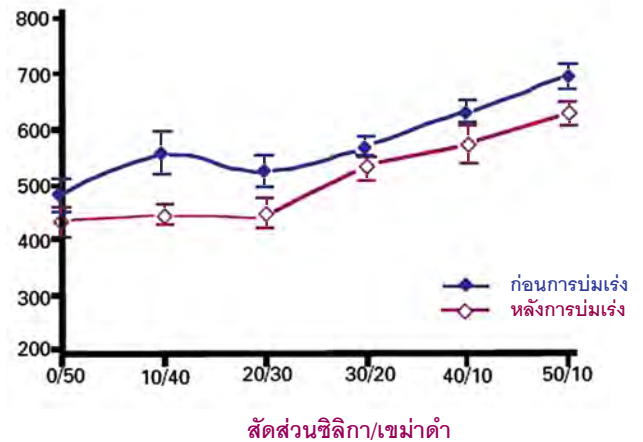
ค่าความแข็ง 100%โมดูลัส และค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณสารตัวเติมผสมในสัดส่วนต่างๆ กันได้แสดงในรูปที่ 4-6 ตามลำดับ จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่ายางที่เติมสารตัวเติมผสมมีความแข็งต่ำกว่ายางที่เติมซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียว การลดลงของความแข็งในช่วงต้นนั้นคาดว่าน่าจะเป็นผลจากการลดลงของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ส่วนการเพิ่มขึ้นของความแข็งเมื่อเติมซิลิกาลงไปในสัดส่วนที่สูงกว่า 30 phr น่าจะเป็นผลมาจากการรวมตัวของซิลิกาเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย (network structure) ของสารตัวเติม ส่วนการลดลงของค่า 100%โมดูลัสตามสัดส่วนของซิลิกาทั้งในกรณีก่อนและหลังการบ่มแรง (รูปที่ 5) นั้นน่าจะมีสาเหตุมาจากการลดลงของปริมาณการเชื่อมโยงของโมเลกุล ซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการบวมตัวและการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยาง จึงส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางยืดตัวได้มากขึ้นเมื่อปริมาณของซิลิกาในสารตัวเติมผสมสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 6 การเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัสและการลดลงของค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของยางหลังบ่มแรงบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงอันเกิดจากความร้อนในระหว่างการบ่มแรง ทำให้สายโซ่โมเลกุลยางเกิดการเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น

100%โมดูลัส (MPa)



รูปที่ 5 100%โมดูลัสของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

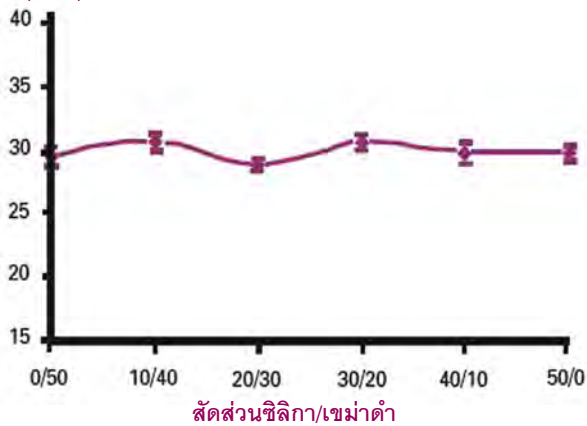
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)



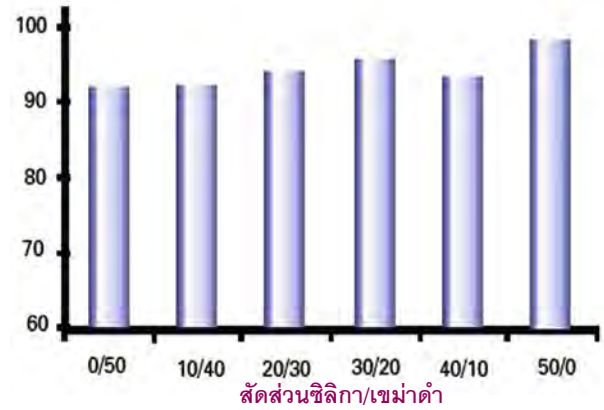
รูปที่ 6 การยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 7-8 แสดงผลของการแปรสัดส่วนของสารตัวเติมต่อค่าความทนต่อแรงดึงและค่าความทนต่อแรงดึงที่เหลืออยู่หลังการบ่มแรง (tensile retention) ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าความทนต่อแรงดึงของยางไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญตามการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกา (มีค่าอยู่ระหว่าง 29-31 MPa) และความทนต่อแรงดึงของยางที่ใส่ซิลิกาและเขม่าดำเพียงอย่างเดียวก็มีค่าใกล้เคียงกันถึงแม้ว่าซิลิกาจะมีอันตรกิริยากับยางต่ำกว่าเขม่าดำ ที่เป็นเช่นนี้อาจเป็นเพราะซิลิกาเกรดที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าเขม่าดำ ส่วนค่าความทนต่อแรงดึงที่เหลืออยู่หลังการบ่มแรงที่แสดงในรูปของร้อยละ (รูปที่ 8) กลับมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกา (ยกเว้น S40) ทั้งนี้อาจจะเป็นเนื่องมาจากการที่ซิลิกานำความร้อนได้ดีต่ำกว่าเขม่าดำในขณะที่บ่มแรงส่งผลให้ยางที่มีสัดส่วนของซิลิกาสูงได้รับความร้อนต่ำกว่ายางที่มีสัดส่วนของเขม่าดำสูง

ความทนต่อแรงดึง (MPa)



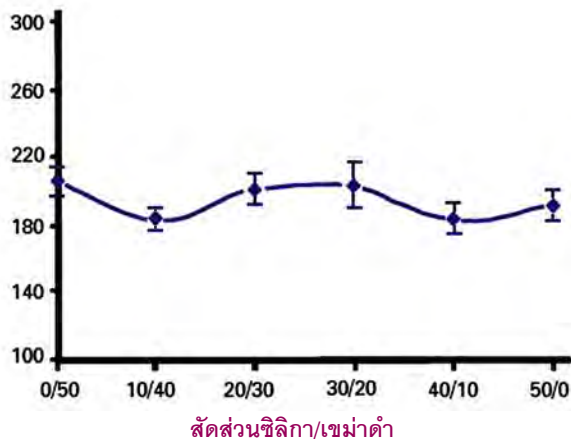
ความทนต่อแรงดึงที่เหลืออยู่ หลังการบ่มแรง (%)



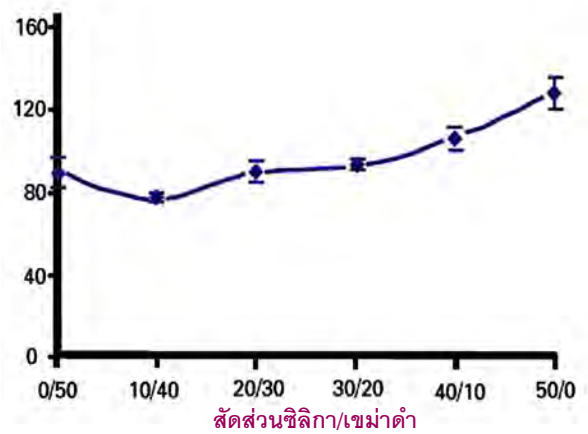
รูปที่ 7 ความทนต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 8 ร้อยละความทนต่อแรงดึงที่เหลืออยู่ของยางวัลคาไนซ์ เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

ความทนต่อการฉีกขาด (MPa)



ปริมาตรสูญเสียน้ำ (mm³)

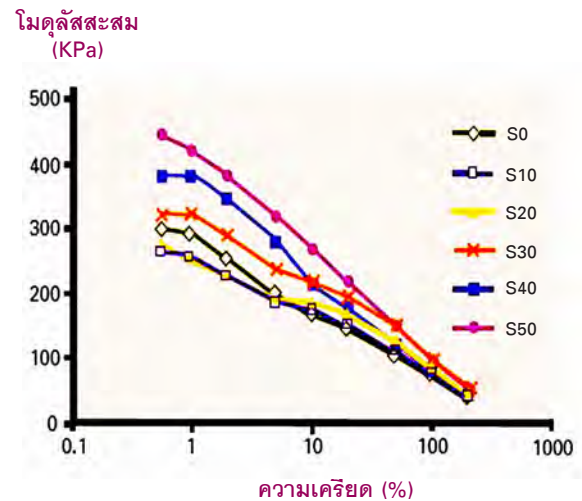
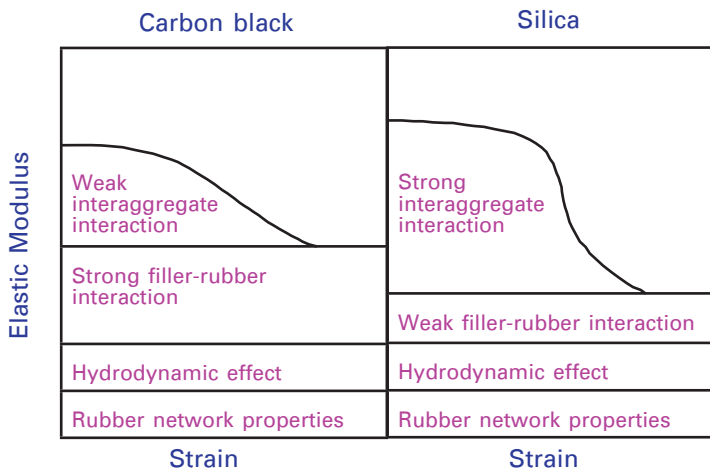


รูปที่ 9 ความทนต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 10 ความต้านทานต่อการบวมของยางวัลคาไนซ์ เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 9 แสดงค่าความทนต่อการฉีกขาดของยางแต่ละสูตร ซึ่งจะเห็นว่าค่าความทนต่อการฉีกขาดของยางแต่ละสูตรแตกต่างกันมากนัก ส่วนค่าการสูญเสียที่เกิดจากการขัดสี (abrasion loss) ซึ่งแปรผกผันกับความต้านทานต่อการขัดสีนั้นได้แสดงไว้ในรูปที่ 10 จากรูปจะพบว่าค่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาส่งผลทำให้ยางมีความต้านทานต่อการขัดสีต่ำลง โดยงานวิจัยในอดีตได้รายงานไว้ว่าวัสดุจะมีความต้านทานต่อการขัดสีสูงหากวัสดุมีโมดูลัสสูงและมีค่าสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ [11] ถึงแม้ว่าในงานวิจัยนี้ไม่ได้วัดค่าสัมประสิทธิ์การเสียดทาน แต่ผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับค่าโมดูลัสที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนของซิลิกาเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังมีรายงานว่าหากสารตัวเติมในยางมีการแตกตัวดีก็จะทำให้ยางมีความต้านทานต่อการขัดสีสูงกว่าในกรณีที่สารตัวเติมแตกตัวไม่ดี [12] ซึ่งการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสและค่าความเครียดเฉือนก็เป็นวิธีหนึ่งที่จะทำให้ทราบได้ว่าสารตัวเติมในยางสูตรใดมีระดับการแตกตัวได้มากกว่ากัน โดยรูปที่ 11 แสดงผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมดูลัสและค่าความเครียดเฉือนของยาง จากรูปจะเห็นว่ายางที่มีค่าโมดูลัสสูงที่ระดับความเครียดต่ำๆ

ทั้งนี้ เป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติม (ซิลิกา-ซิลิกา หรือเขม่าดำ-เขม่าดำ) เป็นปัจจัยสำคัญ [13-14] เพราะที่ระดับความเครียดต่ำๆ สารตัวเติมส่วนใหญ่ยังคงอยู่ใกล้กันและเกาะกลุ่มกันเป็นโครงสร้างตาข่าย (network) แต่เมื่อเพิ่มระดับความเครียดให้สูงขึ้น โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติมก็จะถูกทำลาย ทำให้ยางมีค่าโมดูลัสลดลง (ซึ่งเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า Payne effect) ในการทดลองนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโมดูลัสและความเครียดเฉือนของยางที่แปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมด้วยและได้แสดงผลการทดลองไว้ในรูปที่ 12 จากรูปจะเห็นว่ายางที่มีปริมาณของซิลิกาสูงกว่า 30 phr (S40 และ S50) มีค่าโมดูลัสที่ระดับความเครียดต่ำๆ สูงกว่ายางสูตรอื่นๆ อย่างชัดเจน ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมส่งผลทำให้ระดับของโครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติมสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีความเป็นไปได้ด้วยว่าการที่ S40 และ S50 มีค่าโมดูลัสที่ระดับความเครียดต่ำๆ ค่อนข้างสูงนั้นอาจเกิดจากการแตกตัวที่ไม่ดีของสารตัวเติมในยางสูตรดังกล่าว จึงส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางสูตร S40 และ S50 มีความต้านทานต่อการขัดสีต่ำกว่ายางสูตรอื่นๆ

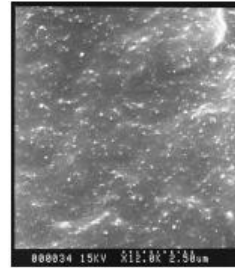


รูปที่ 11 Payne effect ของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาและเขม่าดำ [14]

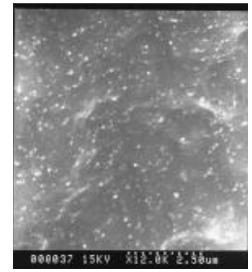
รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่างโมดูลัสและความเครียดของยางเมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 13 แสดงการแตกตัวและกระจายตัวของสารตัวเติมในยางธรรมชาติซึ่งมีส่วนส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำแตกต่างกัน แม้ว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) จะไม่สามารถบ่งชี้ได้ว่าส่วนใดเป็นเขม่าดำหรือส่วนใดเป็นซิลิกา แต่ภาพถ่ายจาก SEM ก็สามารถให้ข้อมูลการแตกตัวและกระจายตัวของสารตัวเติมได้ จากรูปจะเห็นได้ว่าในยางสูตร S20 และ S30 มีระดับการแตกตัวและกระจายตัวของสารตัวเติมผสมค่อนข้างดี กล่าวคือไม่ค่อยมีสารตัวเติมเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มใหญ่ ดังที่สังเกตเห็นในยางสูตร S50 ส่วนยางสูตร S0 S10 และ S40 แม้ว่าจะยังคงสามารถสังเกตเห็นการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนใหญ่ของสารตัวเติมบ้างแต่ก็ไม่มากเท่ากับในยางสูตร S50 ซึ่งผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับผลของ Payne effect ที่พบว่าความแตกต่างของค่าโมดูลัสสะสมที่ความเครียดต่ำและสูงของยางสูตร S50 มีค่าสูงที่สุด ในขณะที่ความแตกต่างของค่าโมดูลัสสะสมที่ความเครียดต่ำและสูงของยางสูตร S20 มีค่าต่ำกว่าของยางสูตรที่เติมเขม่าดำหรือซิลิกาเพียงอย่างเดียว

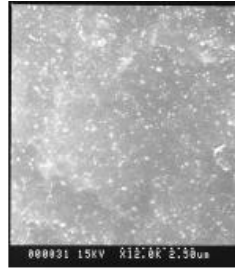
รูปที่ 14 แสดงขนาดรอยแตกของยางเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัตซ้ำๆ กันเป็นจำนวน 25,000 รอบ โดยค่าดังกล่าวมีความสัมพันธ์ผกผันกับค่าความต้านทานต่อการพังอ ซึ่งพบว่ายางที่มีความต้านทานต่อการพังอสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของซิลิกาจนถึง 30 phr หลังจากนั้นยางก็จะมี ความต้านทานต่อการพังอลดลง การปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อการพังอที่พบในช่วงแรกนั้นน่าจะเป็นผลมาจากการลดลงของค่าโมดูลัส เพราะยางที่มีค่าโมดูลัสต่ำก็จะส่งผลทำให้เกิดแรงเค้นที่ปลายรอยแตกต่ำตามไปด้วย จึงทำให้รอยแตกขยายขนาดได้ช้าเมื่อได้รับแรงเชิงพลวัตแบบซ้ำๆ ส่วนการลดลงของความต้านทานต่อการพังอของยางเมื่อมีปริมาณซิลิกาสูงกว่า 30 phr ใดๆ ที่ยางมีค่าโมดูลัสต่ำนั้นคาดว่าน่าจะมีผลมาจากการการแตกตัวที่ไม่ดีของซิลิกาทำให้เกิดเป็นจุดอ่อนที่แตกออกง่ายเมื่อได้รับแรงพังอแบบต่อเนื่อง ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการแตกตัวของสารตัวเติมมีอิทธิพลต่อสมบัติความต้านทานต่อการพังอของยางมากกว่าผลของโมดูลัส



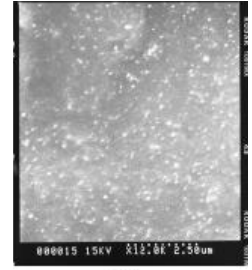
S0



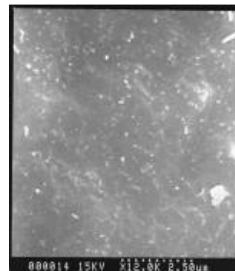
S10



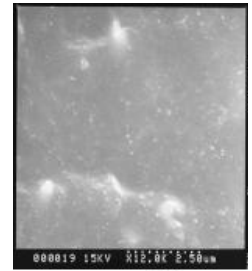
S20



S30



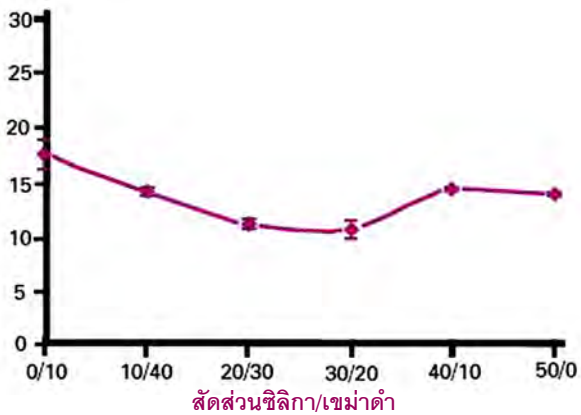
S40



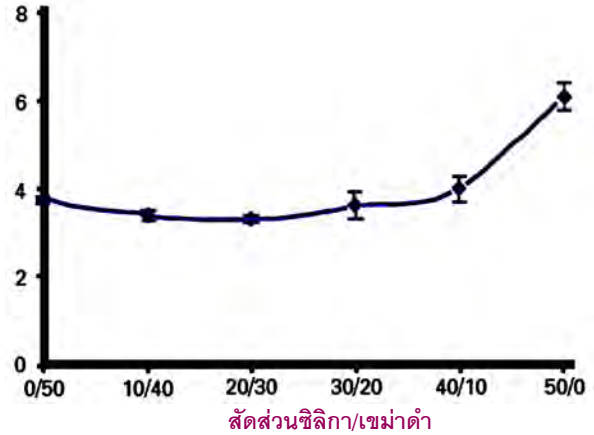
S50

รูปที่ 13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของยางวัลคาไนซ์เมื่อปราศมีส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

ขนาดรอยแตกของยาง (mm)



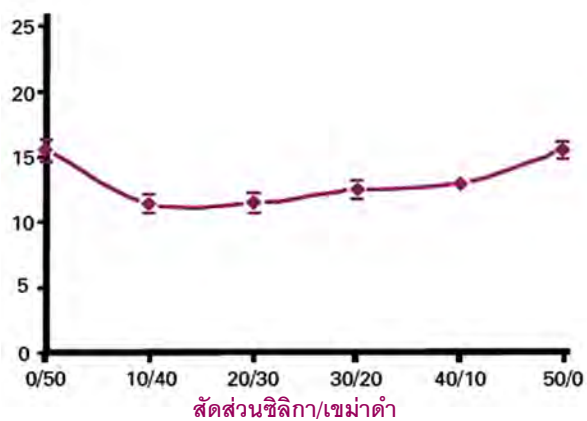
ค่าการยุบตัวถาวรหลังกดด้วยแรงแบบพลวัต (%)



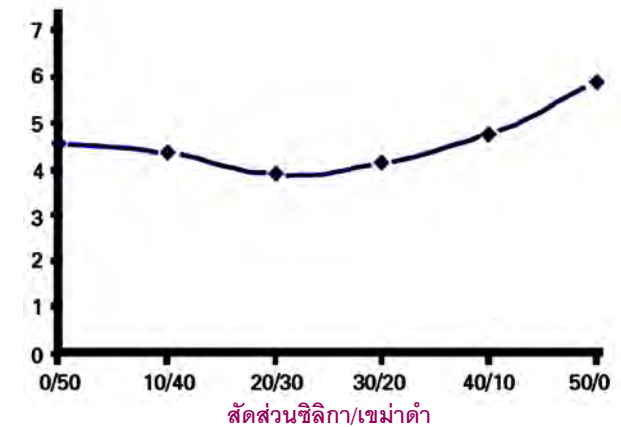
รูปที่ 14 ความต้านทานต่อการพองที่ 25,000 รอบของยางวัลคาไนซ์ เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 15 ค่าการยุบตัวถาวรหลังกดด้วยแรงแบบพลวัตของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

ความร้อนสะสม (°C)



โมดูลัสสะสม (MPa)



รูปที่ 16 ความร้อนสะสมของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ

รูปที่ 17 โมดูลัสสะสม (E') ของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ (ทดสอบด้วยเครื่อง DMA (Explexor® 25 M))

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

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

ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ค่าความร้อนสะสมของยางขึ้นอยู่กับค่าโมดูลัสสะสมและค่า $\tan \delta$ เนื่องจากค่า E' และ $\tan \delta$ (ดูรูปที่ 17 และ 18 ตามลำดับ) ของยางที่ใช้ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียวสูงกว่ายางที่ใช้สารตัวเติมผสม ดังนั้นจึงทำให้ยางที่ใช้ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียวมีความร้อนสะสมสูงกว่ายางในระบบที่ใช้สารตัวเติมผสม นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าความต้านทานต่อการหมุนของล้อยางมีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 50-80°C [15] ทั้งนี้หากยางมีค่าความต้านทานต่อการหมุนต่ำก็จะทำให้สามารถประหยัดพลังงานได้ ในการทดลองนี้ได้เปรียบเทียบค่า $\tan \delta$ ของยางที่อุณหภูมิ 70°C ซึ่งพบว่าค่า $\tan \delta$ มีค่าต่ำสุดเมื่อใช้ซิลิกาผสมอยู่ในช่วง 20-30 phr (ดูรูปที่ 18)

tan δ ที่ 70°C



รูปที่ 18 tan δ ที่ 70°C ของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรสัดส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกาและเขม่าดำ (ทดสอบด้วยเครื่อง DMA (Explexor® 25 M))

5. สรุปผลการศึกษา

ผลการศึกษาข้างต้นแสดงให้เห็นว่ายางที่ใช้สารตัวเติมผสมเป็นยางที่มีสมบัติเชิงกลและพลวัตโดยรวมดีกว่ายางที่ใช้ซิลิกาหรือเขม่าดำเพียงอย่างเดียว ในการศึกษาพบว่าการใช้สารตัวเติมผสมในปริมาณรวมทั้งหมด 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.*, **74**, 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-Nguanhammarong 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 efficiency 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)

พ.ด.ศ. นิตยา รัตนโสม

การศึกษา: ปริญญาเอก (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

The University of Akron ประเทศสหรัฐอเมริกา

สถานที่ทำงานปัจจุบัน: สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหิดล

รณินญา เสาวภาคย์

การศึกษา: ปริญญาโท (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

มหาวิทยาลัยมหิดล

สถานที่ทำงาน: กำลังศึกษาต่อปริญญาเอก (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์) มหาวิทยาลัยมหิดล