

การเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างสารคู่ควบไซเลน Si-69 กับ Si-264

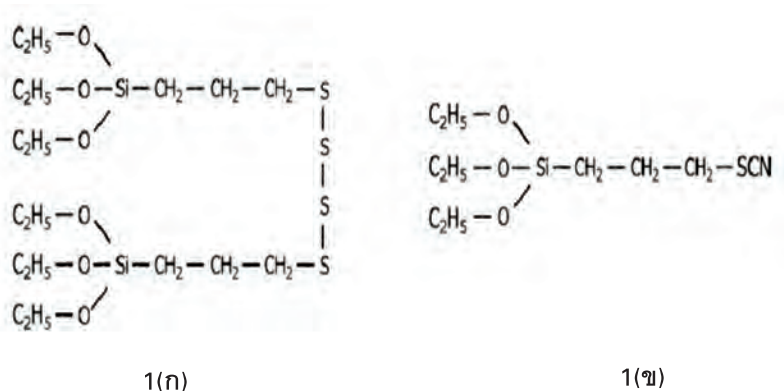
ชนากา นันสุวรรณ

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่นิยมใช้เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและสมบัติเชิงกลอื่นๆ ของพอลิเมอร์ยางนานาหลายทศวรรษ โดยจัดเป็นสารตัวเติมที่มีความเป็นขั้วสูงเพราะมีหมู่ซิลานอลจำนวนมากอยู่ที่ผิวอนุภาคซึ่งหมู่ซิลานอลเหล่านี้จะมีอิทธิพลอย่างมากต่อพลังงานพื้นผิวของอนุภาคของซิลิกา และทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของซิลิกา ส่งผลให้มีแนวโน้มที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันของสารตัวเติมในเนื้อยาง ด้วยเหตุนี้ซิลิกาจึงกระจายตัวในยางได้ยากและทำให้เกิดปัญหาในระบบการผลิตมากกว่าสารตัวเติมอื่น เช่น เชมดำ ยิ่งไปกว่านั้นความมีขั้วของซิลิกายังทำให้ซิลิกาไม่ค่อยเข้ากับยางส่วนใหญ่ ซึ่งจะนำไปสู่การเกิดอันตรกิริยาที่ไม่ดีระหว่างยางกับสารตัวเติม ดังนั้นซิลิกาจะให้ระดับการเสริมแรงที่ดีกว่าการใช้เชมดำ (เปรียบเทียบที่พื้นที่ผิวเท่ากัน) อย่างไรก็ตามแม้ว่าซิลิกาจะมีปัญหาในการใช้งานดังกล่าว แต่ซิลิกาก็ยังคงเป็นสารตัวเติมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมยางล้อ ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกายังมีข้อดีบางประการที่เหนือกว่าเชมดำ เช่น ให้ค่าความต้านทานการหมุน (rolling resistance) ความต้านทานต่อการสึกกร่อน (wear resistance) และการยึดเกาะบนพื้นเปียก (wet traction) ที่ดีกว่า ทั้งนี้ต้องเป็นการใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent)



สารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) เป็นสารเคมีที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ คือ หมู่แอลคอกซี (alkoxy) และหมู่ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ (organo-functional group) เช่น หมู่เมอร์แคปโต หมู่แอลคอกซีจะเข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับหมู่ซิลานอลที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาเกิดเป็นพันธะซิลอกเซน (siloxane linkage) ที่เสถียรและมีการปลดปล่อยแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยาออกมา ปฏิกิริยาดังกล่าวจะทำให้พื้นผิวของซิลิกามีปริมาณหมู่ซิลานอลลดลง จึงทำให้อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของซิลิกาลดลง ซิลิกาจึงแตกตัวและกระจายตัวในยางได้ง่ายขึ้น ส่วนหมู่ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งส่วนใหญ่จะมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบจะเข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาคัลคาไนซ์ (เฉพาะในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันเท่านั้น) ทำให้เกิดการเชื่อมโยงกับยางด้วยพันธะเคมี สารคู่ควบไซเลนจึงสามารถช่วยให้ยางยึดติดกับซิลิกาได้ดีขึ้น

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารคู่ควบไซเลนในเชิงการค้าขึ้นมามากมายหลายชนิด ฉะนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจว่าสารคู่ควบไซเลนแต่ละชนิดจะมีผลต่อสมบัติของยางที่ผสมซิลิกาแตกต่างกันอย่างไร ดร.พงษ์ธร และคณะ [1, 2, 3] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของสารคู่ควบไซเลนที่รู้จักกันดี 2 ชนิด ได้แก่ bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) และ 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264) (รูปที่ 1) พบว่าประสิทธิภาพของสารคู่ควบไซเลนดังกล่าวขึ้นกับระบบการวัลคาไนซ์ เช่น Si-264 จะเสริมแรงได้ดีกว่า Si-69 ในระบบการวัลคาไนซ์แบบดั้งเดิม (conventional vulcanization; CV) และในระบบการวัลคาไนซ์แบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient vulcanization system; semi-EV) แต่ให้ผลในทางตรงกันข้ามในระบบการวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (efficient vulcanization; EV)



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลน (ก) Si-69 (ข) Si-264

บทความนี้เป็นารายงานผลการศึกษาดังกล่าวของดร.พงษ์ธรและคณะ [1, 2, 3] ยางคอมพาวด์ที่ใช้ในการศึกษานี้เตรียมจากสูตรผสมเคมีดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2 สำหรับระบบการวัลคาไนซ์แบบดั้งเดิม (CV system) และระบบการวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (EV system)

ตารางที่ 1 สูตรผสมเคมีระบบการวัลคาไนซ์แบบดั้งเดิม (CV system)

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ยางธรรมชาติ	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5	5	5	5	5	5
กรดสเตียริก	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Hisil 233s	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Si-69	0	1.5	3.0	4.5	6.0	0	0	0	0
Si-264	0	0	0	0	0	1.5	3.0	4.5	6.0
CBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTM	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
กำมะถัน	2	2	2	2	2	2	2	2	2

ตารางที่ 2 สูตรผสมเคมีระบบการวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (EV system)

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ยางธรรมชาติ	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5	5	5	5	5	5
กรดสเตียริก	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Hisil 233s	30	30	30	30	30	30	30	30	30
PEG	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Si-69	0	1.5	3.0	4.5	6.0	0	0	0	0
Si-264	0	0	0	0	0	1.5	3.0	4.5	6.0
TBBS	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	4	4	4	4	4	4	4	4	4
กำมะถัน	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

หมายเหตุ: Hisil 233s= ซิลิกาเกรดทางการค้า

PEG = polyethylene glycol

Si-69 = bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane

Si-264 = 3-triisocyanatopropyl triethoxy silane

CBS = N-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamide

TMTM = tetramethylthiuram monosulfide

TBBS = N-t.butyl-2-benzothiazole sulfenamide

TMTD = tetramethyl thiuramdisulfide

ผลการทดลอง

1. ผลของสารคู่ควบไซเลนที่มีต่อสมบัติการผสมและสมบัติของยางคอมพาวด์

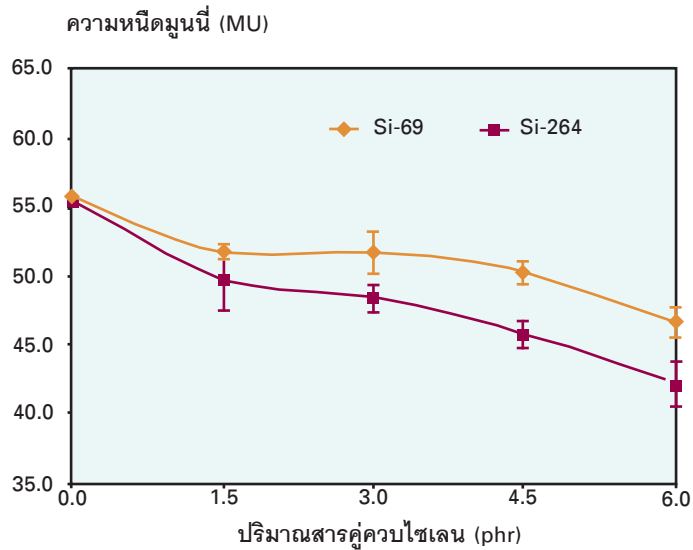
ผลของสารคู่ควบไซเลนที่มีต่อพลังงานการผสม (mixing energy) และอุณหภูมิของยางคอมพาวด์ (dump temperature) และความหนืดมูนีแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งพลังงานการผสม อุณหภูมิของยางคอมพาวด์ และความหนืดมูนีจะค่อยๆ ลดลงเมื่อปริมาณการใช้สารคู่ควบไซเลนเพิ่มขึ้น (ทั้งระบบ CV และ EV ของ Si-69 และ Si-264) ทั้งนี้เนื่องมาจากหมู่แอลคอกซีของสารคู่ควบไซเลนทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาเกิดเป็นพันธะไฮดรอกเซนระหว่างการผสม ทำให้พลังงานพื้นผิวของซิลิกา (ที่มีขั้ว) ลดลง ซึ่งพลังงานพื้นผิวดังกล่าวสัมพันธ์โดยตรงกับอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค (หรือกลุ่มของอนุภาค) จึงทำให้ช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเดิมกับสารตัวเดิมลงได้ ส่งผลให้ซิลิกากระจายตัวได้ดีขึ้น นอกจากซิลิกาจะกระจายตัวเพิ่มขึ้นแล้ว ปลายอีกด้านหนึ่งของสารคู่ควบไซเลน (ที่มีหมู่สารประกอบอินทรีย์) จะเข้ากับยางได้ดีมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากพลังงานพื้นผิวซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเดิม ดังนั้นการเติมสารคู่ควบไซเลนลงในระบบไม่เพียงแต่จะช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับซิลิกาด้วยตนเองเท่านั้น แต่ยังช่วยเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาด้วย กรณีที่มีการใช้สารคู่ควบไซเลนในปริมาณสูง สารคู่ควบไซเลนที่มากเกินไปอาจทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ช่วยลดความหนืดของยางคอมพาวด์

ตารางที่ 3 ผลของสารคู่ควบไซเลนที่มีต่อสมบัติการผสม

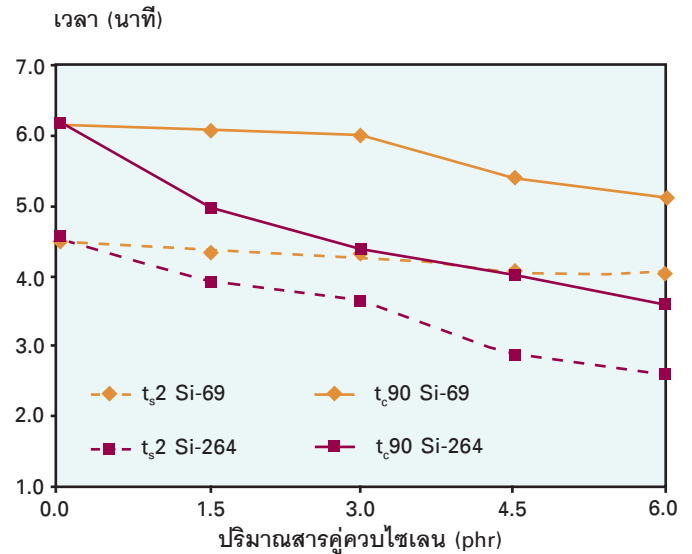
สารคู่ควบไซเลน	ปริมาณ (phr)	ระบบ CV		ระบบ EV	
		พลังงานการผสม ($\times 10^5$ J)	อุณหภูมิของยางคอมพาวด์ ($^{\circ}\text{C}$)	พลังงานการผสม ($\times 10^5$ J)	ความหนืดมูนี (MU)
Si-69	0	3.13	134.5	3.05	63.7
	1.5	2.92	133.5	2.88	60.1
	3.0	2.87	130.8	2.86	59.2
	4.5	2.79	129.0	2.75	55.7
	6.0	2.73	127.8	2.58	51.4
Si-264	0	3.13	134.5	3.05	63.7
	1.5	2.86	130.8	2.73	56.5
	3.0	2.81	128.0	2.61	55.8
	4.5	2.68	127.7	2.60	51.9
	6.0	2.52	126.1	2.51	49.7

รูปที่ 3 แสดงผลของสารคู่ควบไซเลนที่มีต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์ในระบบ CV เมื่อปริมาณสารคู่ควบไซเลนเพิ่มขึ้นจะทำให้เวลาสกอร์ช (t_{s2}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{c90}) ลดลง ในกรณีที่ไม่ได้เติมสารคู่ควบไซเลนลงไปในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบเอมีนบางชนิดและสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี (ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยา) ถูกจับด้วยหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา ทำให้ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เกิดได้ช้าลง อีกส่วนหนึ่งของสารคู่ควบไซเลน คือ หมู่แอลคอกซีจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา ทำให้พื้นผิวของซิลิกามีความว่องไวลดลง ปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบเชิงซ้อนสังกะสีที่ถูกจับด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจึงลดลง ทำให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วขึ้น สิ่งที่น่าสนใจก็คือ การลดลงของเวลาสกอร์ชและเวลาการวัลคาไนซ์ของคอมพาวด์ที่ใส่ Si-264 ลดลงมากกว่าคอมพาวด์ที่ใส่ Si-69 ทั้งๆ ที่ Si-264 มีความเป็นกรดมากกว่า ($\text{pH}_{\text{Si-264}} = 6.9$ และ $\text{pH}_{\text{Si-69}} = 9.6$) ความแตกต่างของสมบัติการวัลคาไนซ์อาจจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากธรรมชาติของสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งได้มีการอธิบายไว้ 2 เหตุผลด้วยกัน ดังนี้

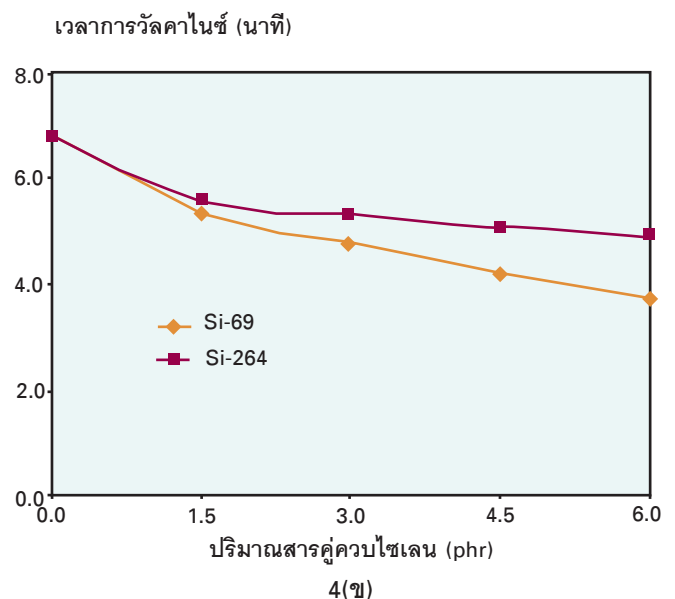
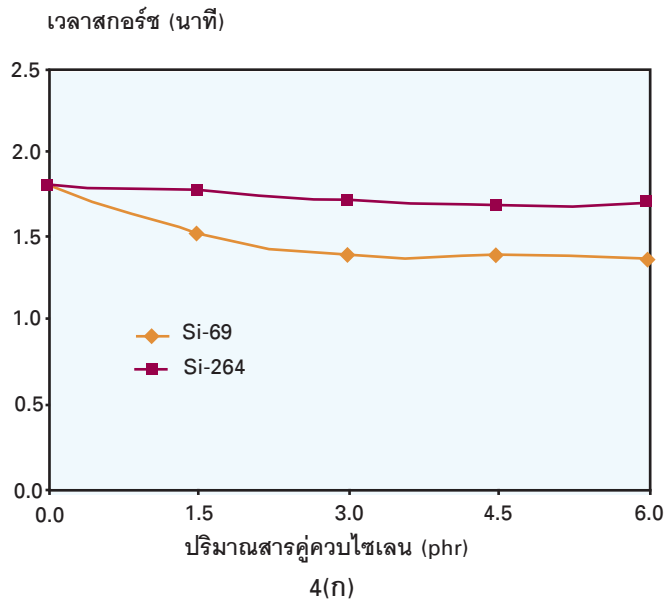
1. หมูไทโชนาโตของสาร Si-264 สามารถจะทำปฏิกิริยากับยางไปได้พร้อมๆ กับการวัลคาไนซ์ ในขณะที่หมูเทระซัลไฟด์ของสาร Si-69 จะต้องแตกตัวก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับยาง
2. Si-264 สามารถที่จะทำปฏิกิริยากับหมูไซลานอลได้มากกว่า Si-69 เนื่องจาก Si-264 มีโครงสร้างทางเคมีที่เกาะกันน้อยกว่า ปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยาและสารประกอบเชิงซ้อนสังกะสีที่ถูกจับไว้นั้นมีน้อยกว่า ทำให้ Si-264 มีอัตราการวัลคาไนซ์ที่เร็วกว่า Si-69



รูปที่ 2 ผลของปริมาณสารกำมะถันที่มีต่อความหนืดมูนีในระบบ CV



รูปที่ 3 ผลของปริมาณสารกำมะถันที่มีต่อเวลาสุกอร์บและเวลาการวัลคาไนซ์ในระบบ CV



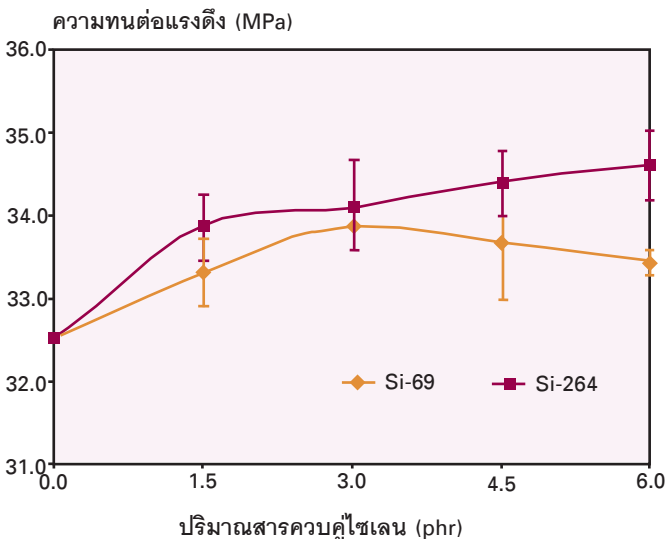
รูปที่ 4 ผลของปริมาณสารกำมะถันที่มีต่อ (ก) เวลาสุกอร์บ (ข) เวลาการวัลคาไนซ์ ในระบบ EV

ผลของสารควบไซเลนที่มีต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์ในระบบ EV (รูปที่ 4) จะมีแนวโน้มคล้ายกับในระบบ CV คือเมื่อปริมาณสารควบไซเลนเพิ่มขึ้นจะทำให้เวลาสกอรัซ (t_{s2}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{90}) ลดลง แต่สิ่งที่แตกต่างกันก็คือการลดลงของเวลาสกอรัซและเวลาการวัลคาไนซ์ของคอมพาวด์ที่ใส่ Si-69 ลดลงมากกว่าคอมพาวด์ที่ใส่ Si-264 (ให้ผลตรงข้ามกับในระบบ CV) ทั้งนี้เป็นเพราะในระบบ EV เป็นระบบที่มีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาค่ำ (สารตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณสูงในขณะที่กำมะถันอิสระมีปริมาณน้อยมาก) Si-69 ซึ่งมีอะตอมของกำมะถัน 4 อะตอมในโมเลกุล จะสามารถให้กำมะถันออกมาระหว่างการวัลคาไนซ์ได้มากกว่า Si-264 ที่มีอะตอมของกำมะถันเพียงอะตอมเดียว ดังนั้น Si-69 จึงให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์เร็วกว่าใน Si-264

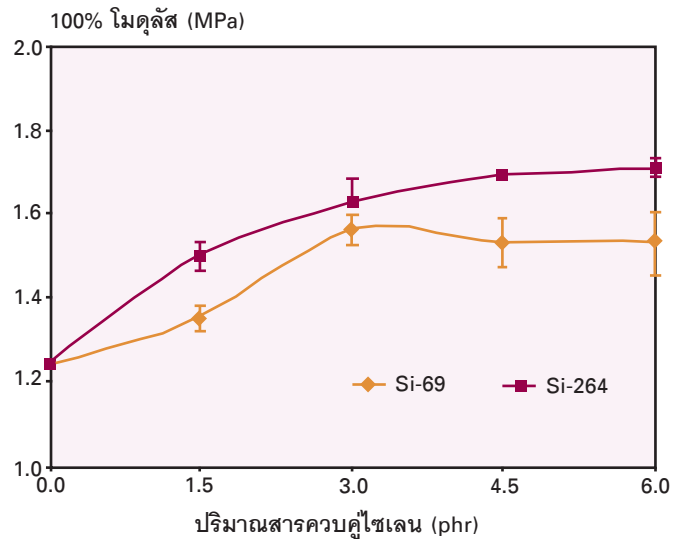
2. ผลของสารควบไซเลนที่มีต่อสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

ผลของสารควบไซเลนที่มีต่อความทนต่อแรงดึงและ 100% โมดูลัสในระบบ CV แสดงในรูปที่ 5 และ 6 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าทั้งความทนต่อแรงดึงและ 100% โมดูลัสที่มีการเติมสารควบไซเลนจะมีค่าสูงขึ้น เนื่องมาจากการกระจายตัวที่ดีขึ้นของซิลิกาและเกิดการยึดติดระหว่างยางกับซิลิกาได้ดีขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบสารควบไซเลน Si-69 กับ Si-264 พบว่า Si-264 จะให้ระดับการเสริมแรงดีกว่า เนื่องจากสามารถทำให้เกิดปริมาณพันธะเชื่อมโยงในยางได้ดีกว่า ดังจะเห็นได้จากค่าอัตราส่วนการบวมตัว (swelling ratio) ในรูปที่ 8 จะเห็นว่ายางที่ใช้ Si-264 จะมีค่าการบวมตัวน้อยกว่ายางที่ใช้ Si-69 แสดงว่าการใช้ Si-264 จะให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงกว่าการใช้ Si-69 ซึ่งอธิบายได้ว่า Si-264 มีปริมาณกลุ่มไทโอไซยานาโตที่มีความว่องไวมากกว่าและมีปริมาณของสารประกอบเชิงซ้อนสังกะสีและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกจับไว้ต่ำกว่า Si-69 การเกิดพันธะเชื่อมโยงในยางที่มากขึ้นในกรณีการใช้ Si-264 มีผลให้ค่าการยึดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ Si-264 มีค่าต่ำกว่าของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ Si-69 ด้วย (รูปที่ 7) นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณการใช้สารควบไซเลนทั้ง 2 ชนิดยังมีผลให้ค่าการยึดตัว ณ จุดขาดลดลงและค่าความแข็งแรงสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องด้วยเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงนั่นเอง

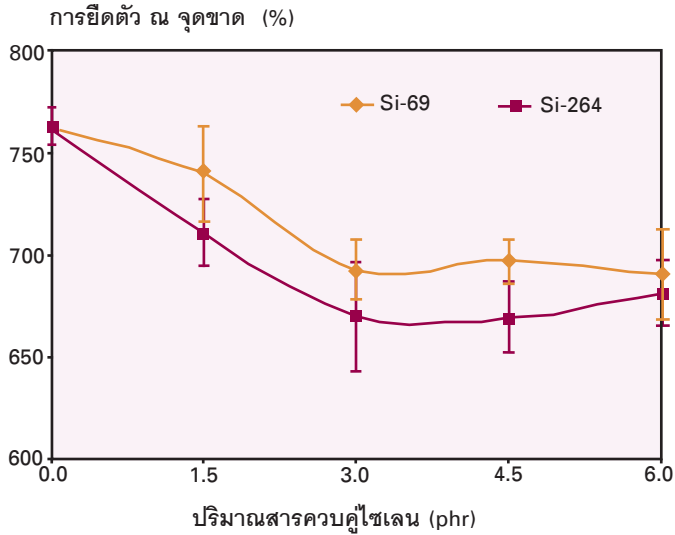


รูปที่ 5 ผลของปริมาณสารควบไซเลนที่มีต่อความทนต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV

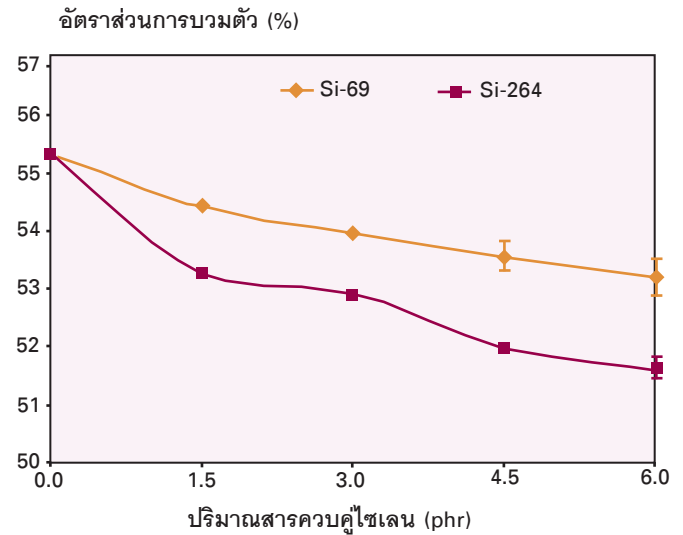


รูปที่ 6 ผลของปริมาณสารควบไซเลนที่มีต่อ 100% โมดูลัสของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV

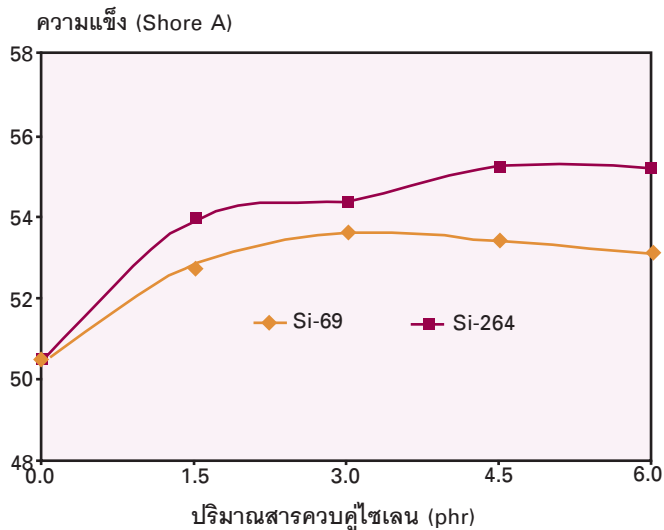




รูปที่ 7 ผลของปริมาณสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อการยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV



รูปที่ 8 ผลของปริมาณสารควบคู่ไซเลนที่มีต่ออัตราส่วนการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV



รูปที่ 9 ผลของปริมาณสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อความแข็งของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV

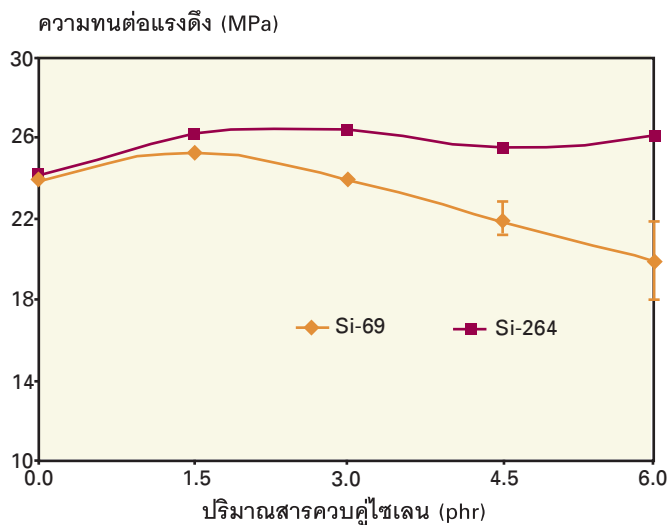
สำหรับสมบัติอื่นๆ เช่น การเสียรูปถาวรหลังกด (compression set) ความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) ความต้านทานต่อการสึกกร่อน (abrasion resistance) จะดีขึ้นเมื่อเติมสารควบคู่ไซเลนลงไป ดังแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งการเสียรูปถาวรหลังกดดีขึ้นเพราะความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่มากขึ้นและการกระจายตัวของซิลิกาที่ดีขึ้น โดย Si-264 จะให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่สูงกว่าและทำให้เกิดการกระจายตัวของซิลิกาที่ดีกว่า

ผลของสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อความทนต่อแรงดึงในระบบ EV แสดงในรูปที่ 10 ซึ่งจะเห็นว่าความทนต่อแรงดึงของยางจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น เมื่อเติมสารควบคู่ไซเลน Si-264 ไปจนถึง 3.0 phr แล้วจึงลดลงเล็กน้อย ในขณะที่ Si-69 จะให้ยางที่มีความทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นในช่วงแรกจนถึง 1.5 phr แล้วลดลงอย่างชัดเจนเมื่อใช้ในปริมาณที่มากขึ้น ความทนต่อแรงดึงที่สูงขึ้นเมื่อเติมสารควบคู่ไซเลนในปริมาณต่ำๆ เป็นผลมาจากอันตรกิริยาของยางกับซิลิกาที่ดีขึ้นบวกกับการกระจายตัวของซิลิกาที่ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารควบคู่ไซเลน Si-264 กับ Si-69 พบว่า Si-69 จะให้ยางที่มีค่าความทนต่อแรงดึงต่ำกว่า โดยเฉพาะที่ปริมาณสารควบคู่ไซเลนสูงๆ ซึ่งอาจเป็นเพราะ Si-69 ทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ได้มากกว่า ดังจะเห็นได้จากค่าอัตราส่วนการบวมตัวที่แสดงในรูปที่ 11 ซึ่งจะเห็นว่าอัตราส่วนการบวมตัวของยางที่ใช้ Si-69 มีค่าต่ำกว่าของยางที่ใช้ Si-264 อย่างชัดเจน

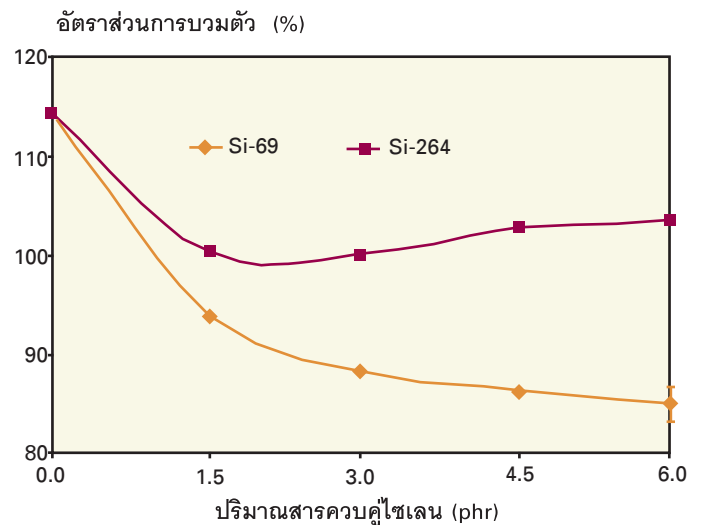
ตารางที่ 4 ผลของสารควบไซเลนที่มีต่อการเสียรูปถาวรหลังกด ความทนต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการสึกกร่อนของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV

สารควบไซเลน	ปริมาณ (phr)	การเสียรูปถาวรหลังกด* (%)	ความทนต่อการฉีกขาด* (N/mm)	ปริมาตรสูญเสียเฉลี่ย ($\times 10^{-2} \text{ cm}^3$)
Si-69	0	41.5	67.52	12.07 ± 0.42
	1.5	39.4	70.16	11.56 ± 0.46
	3.0	36.9	71.72	11.37 ± 0.23
	4.5	36.7	73.60	11.56 ± 0.77
	6.0	35.4	74.15	10.95 ± 0.13
Si-264	0	41.5	67.52	12.07 ± 0.42
	1.5	26.5	76.25	9.70 ± 0.27
	3.0	27.2	79.91	9.24 ± 0.14
	4.5	26.3	82.36	9.23 ± 0.17
	6.0	24.2	91.96	8.74 ± 0.13

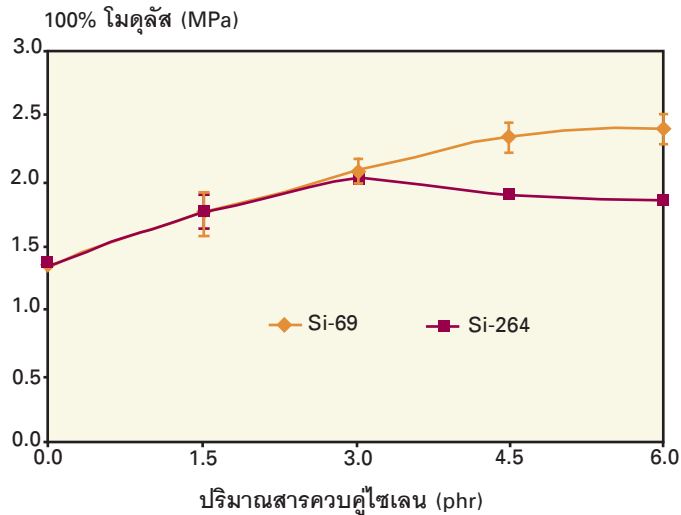
* ค่ากลาง



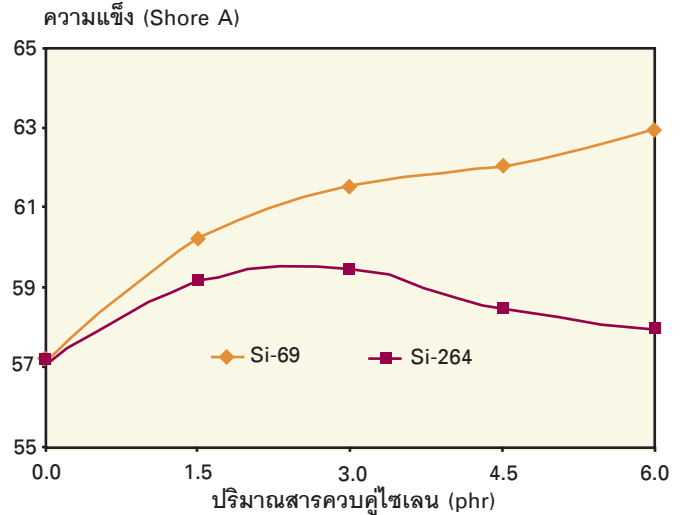
รูปที่ 10 ผลของปริมาณสารควบไซเลนที่มีต่อความทนต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV



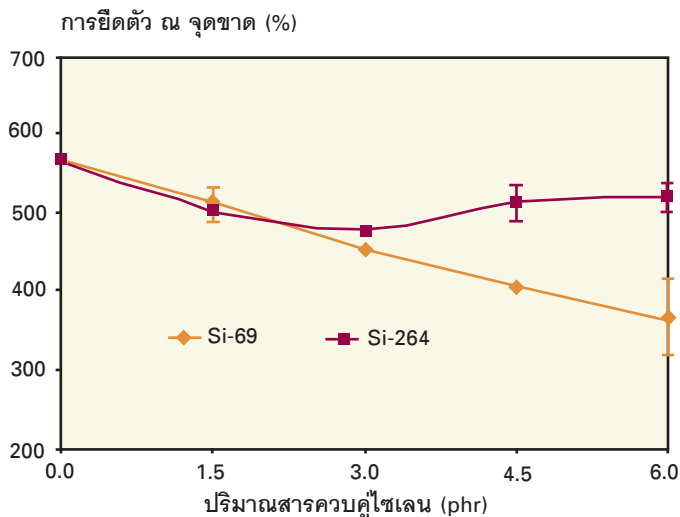
รูปที่ 11 ผลของปริมาณสารควบไซเลนที่มีต่ออัตราส่วนการบวมตัวของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV



รูปที่ 12 ผลของปริมาณสารคาร์บอนนาโนที่มีต่อ 100% โมดูลัสของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV



รูปที่ 13 ผลของปริมาณสารคาร์บอนนาโนที่มีต่อความแข็งของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV



รูปที่ 14 ผลของปริมาณสารคาร์บอนนาโนที่มีต่อการยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV

สำหรับผลของ 100% โมดูลัสและความแข็งก็ให้ผลเช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 12 และ 13 ตามลำดับ คือ สมบัติทั้งสองจะมีค่าสูงขึ้นในตอนแรกเมื่อเพิ่มปริมาณสารคาร์บอนนาโน จนกระทั่งมีค่าสูงสุดเมื่อเพิ่มสารคาร์บอนนาโนจนถึง 3.0 phr แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-264 ขึ้นไปอีกพบว่าสมบัติทั้งสองมีแนวโน้มที่ค่อยๆ ลดลง เนื่องมาจากการทำหน้าที่เป็นพลาสทิไซเซอร์ของสารคาร์บอนนาโนที่มากเกินไป นอกจากนั้นยังพบว่า Si-69 จะให้ยางวัลคาไนซ์ที่แข็งกว่า Si-264 ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่มากกว่านั่นเอง สำหรับผลของการยืดตัว ณ จุดขาด (รูปที่ 14) ก็ให้ผลในลักษณะเดียวกัน คือ เมื่อพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้น การยืดตัว ณ จุดขาดจะลดต่ำลง

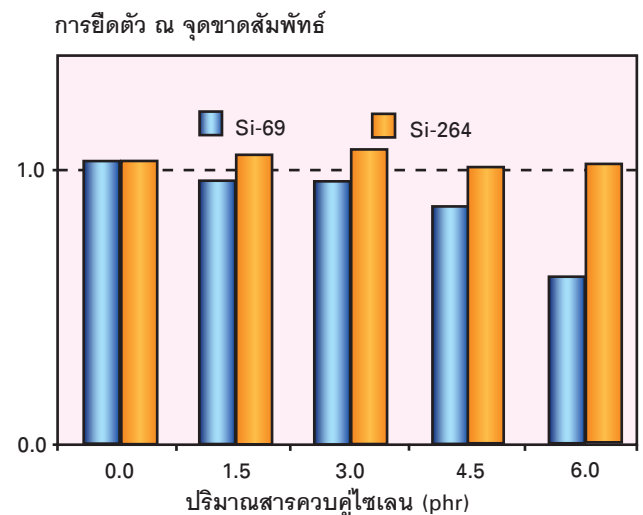
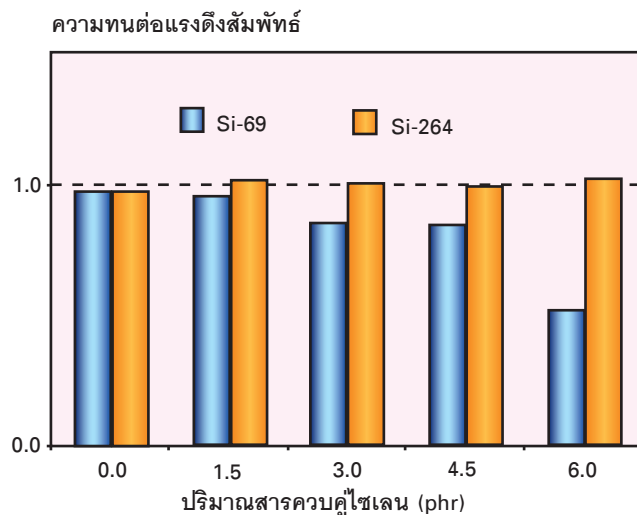
ตารางที่ 5 แสดงผลของสารคาร์บอนนาโนที่มีต่อการเสียรูปถาวรหลังกด ความทนต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการสึกกร่อนของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV จะเห็นได้ว่าความทนต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสารคาร์บอนนาโน Si-264 ขึ้นไปจนถึง 3.0 phr และหลังจากนั้นจะค่อยๆ ลดลง ในขณะที่สารคาร์บอนนาโน Si-69 จะให้ความทนต่อการฉีกขาดสูงสุดที่ 1.5 phr หลังจากนั้นจะลดลงอย่างมาก ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่มากเกินไปดังได้กล่าวไปแล้ว เป็นที่ทราบกันดีว่าความต้านทานต่อการสึกกร่อนแปรผันโดยตรงกับความแข็งและการยึดติดระหว่างยางกับสารตัวเติม ดังนั้นการเติมสารคาร์บอนนาโนจะทำให้ความต้านทานต่อการสึกกร่อนดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะ Si-69 ที่มีปริมาตรสูญเสียลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณสารคาร์บอนนาโน ในขณะที่ Si-264 จะมีปริมาตรสูญเสียลดลงจนถึงต่ำสุดที่ปริมาณ 3.0 phr ก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับการเสียรูปถาวรหลังกดก็ให้ผลในทำนองเดียวกัน คือ เมื่อเติมสารคาร์บอนนาโนลงไปในระบบจะทำให้การเสียรูปถาวรหลังกดดีขึ้น (ตัวเลขต่ำลง) เนื่องมาจากปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่สูงขึ้น โดย Si-69 และ Si-264 จะให้การเสียรูปถาวรหลังกดดีที่สุดที่ปริมาณ 1.5 phr และ 3.0 phr ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Si-264 กับ Si-69 พบว่า Si-264 จะให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีการเสียรูปถาวรหลังกดที่ต่ำกว่า Si-69 ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ Si-69 สามารถให้กัมมะถันในระหว่างการผลิตวัลคาไนซ์ได้เพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงแบบฟิสิกส์ได้มากกว่า ซึ่งพันธะดังกล่าวไม่แข็งแรงเท่ากับพันธะเชื่อมโยงแบบโมโนซัลไฟด์หรือไดซัลไฟด์ใน Si-264 ทั้งนี้อาจยืนยันได้ด้วยสมบัติหลังการบ่มเร่ง ดังแสดงในรูปที่ 15-17 จะเห็นได้ว่า Si-264 ไม่มีผลต่อสมบัติหลังการบ่มเร่ง

ตารางที่ 5 ผลของสารควบไชลเลนที่มีต่อการเสียรูปถาวรหลังกด ความทนต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการสึกกร่อนของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV

สารควบไชลเลน	ปริมาณ (phr)	การเสียรูปถาวรหลังกด (%)	ความทนต่อการฉีกขาด* (N/mm)	ปริมาตรสูญเสียเฉลี่ย ($\times 10^{-2} \text{ cm}^3$)
Si-69	0	28.0 ± 0.5	43.9	17.2 ± 0.3
	1.5	19.7 ± 0.4	51.0	14.4 ± 0.3
	3.0	20.3 ± 1.3	43.3	13.8 ± 0.1
	4.5	23.1 ± 1.2	35.1	13.2 ± 0.2
	6.0	25.0 ± 0.4	35.3	12.9 ± 0.3
Si-264	0	28.0 ± 0.5	43.9	17.2 ± 0.3
	1.5	17.3 ± 0.4	48.8	14.5 ± 0.2
	3.0	15.6 ± 0.4	55.3	14.4 ± 0.4
	4.5	16.8 ± 0.4	53.6	15.5 ± 0.6
	6.0	17.4 ± 0.4	53.0	15.9 ± 0.7

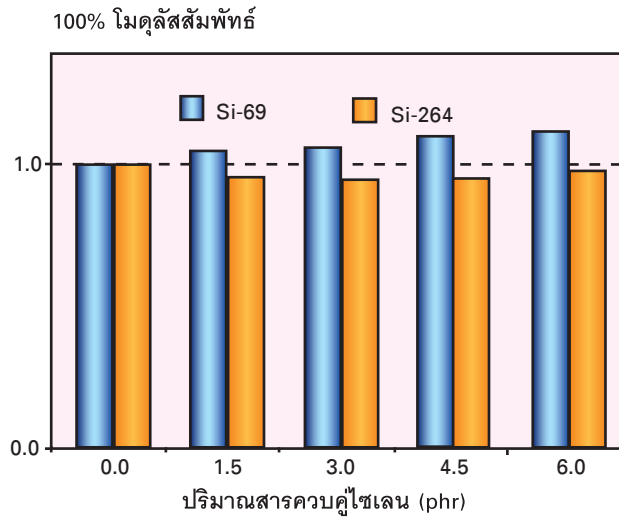
* ค่ากลาง

แต่ Si-69 จะให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีความทนต่อแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลเลน แต่สำหรับ 100% โมดูลัสจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลเลน ซึ่งอธิบายได้ว่าเป็นผลมาจาก “การเกิดพันธะเชื่อมโยงหลังการวัลคาไนซ์ (post curing)” ระหว่างการบ่มแรงเพราะ Si-69 จะให้กำมะถันออกมาในระบบ จึงทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ต่อไปได้ ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อได้รับความร้อน พันธะโพลีซัลฟิดิกที่ได้จาก Si-69 จะเกิดการแตกออกเป็นพันธะโมโนซัลฟิดิกหรือไดซัลฟิดิก ซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น ดังนั้น 100% โมดูลัสของยางที่มี Si-69 จึงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลเลน



รูปที่ 15 ผลของปริมาณสารควบไชลเลนที่มีต่อความทนต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV หลังบ่มแรง

รูปที่ 16 ผลของปริมาณสารควบไชลเลนที่มีต่อการยืดตัว ณ จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV หลังบ่มแรง



รูปที่ 17 ผลของปริมาณสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อ 100% โมดูลัสของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV หลังบ่มเร่ง

3. ผลของสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์

ตารางที่ 6 แสดงสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV พบว่า โมดูลัสสะสม (E') เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบคู่ไซเลน ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาของยางกับซิลิกาที่ดีขึ้น และการมีระดับการวัลคาไนซ์ที่สูงขึ้น แต่จะตรงกันข้ามกับสมบัติการสูญเสียพลังงาน ($\tan \delta$) จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบคู่ไซเลน ทั้งนี้เป็นเพราะการเพิ่มขึ้นของระดับการวัลคาไนซ์ในยางและการยึดติดที่ดีขึ้นระหว่างยางกับซิลิกา มีผลให้การสูญเสียพลังงานลดลง

ผลของสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อความร้อนสะสม (heat build-up) ได้ศึกษาโดยการวัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นบนชิ้นงานตัวอย่างที่ถูกความเครียดกดเชิงพลวัต ดังแสดงผลในตารางที่ 6 ซึ่งจะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิมีลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเติมสารควบคู่ไซเลนลงไป 1.5 phr ที่ปริมาณสารควบคู่ไซเลนมากขึ้นจะยิ่งมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิน้อยลง ความร้อนสะสมของยางที่มี Si-69 มีค่าต่ำกว่ายางที่มี Si-264 เล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากพันธะก้ำมะถันที่เกิดขึ้นใน Si-69 มีความยืดหยุ่นมากกว่าและยาวกว่า

ตารางที่ 6 ผลของสารควบคู่ไซเลนที่มีต่อสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์ในระบบ CV

สารควบคู่ไซเลน	ปริมาณ (phr)	โมดูลัสสะสม E' (MPa)*	$\tan \delta^*$	การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)**
Si-69	0	4.94 ± 0.21	0.034 ± 0.003	13.5 ± 0.7
	1.5	5.06 ± 0.05	0.028 ± 0.001	9.0 ± 1.0
	3.0	5.21 ± 0.06	0.028 ± 0.001	8.7 ± 0.6
	4.5	5.22 ± 0.16	0.026 ± 0.002	9.3 ± 0.6
	6.0	5.17 ± 0.20	0.025 ± 0.001	9.0 ± 0.0
Si-264	0	4.94 ± 0.21	0.034 ± 0.003	13.5 ± 0.7
	1.5	5.18 ± 0.31	0.026 ± 0.002	10.3 ± 0.6
	3.0	5.29 ± 0.08	0.029 ± 0.001	10.3 ± 0.6
	4.5	5.44 ± 0.16	0.029 ± 0.001	10.3 ± 0.6
	6.0	5.46 ± 0.22	0.032 ± 0.001	10.3 ± 0.0

* ทดสอบที่ 5% ความเครียดกด, 10 Hz ที่ 60°C

** ทดสอบที่ 17.5% ความเครียดกด, 30 Hz ที่ 100°C

ตารางที่ 7 ผลของสารควบไชลีนที่มีต่อสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV

สารควบไชลีน	ปริมาณ (phr)	โมดูลัสสะสม E' (MPa)*	tan δ*	การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (°C)**
Si-69	0	5.62 ± 0.02	0.029 ± 0.001	9.7 ± 0.6
	1.5	6.46 ± 0.03	0.026 ± 0.001	9.0 ± 1.0
	3.0	7.49 ± 0.01	0.020 ± 0.001	8.7 ± 0.6
	4.5	7.90 ± 0.07	0.018 ± 0.001	9.3 ± 0.6
	6.0	8.85 ± 0.20	0.016 ± 0.002	9.0 ± 0.0
Si-264	0	5.62 ± 0.02	0.029 ± 0.001	9.7 ± 0.6
	1.5	5.52 ± 0.06	0.027 ± 0.001	7.0 ± 0.0
	3.0	5.61 ± 0.01	0.027 ± 0.001	7.0 ± 0.0
	4.5	5.41 ± 0.05	0.031 ± 0.000	7.7 ± 0.6
	6.0	5.34 ± 0.04	0.033 ± 0.001	8.3 ± 0.6

* ทดสอบที่ 5% ความเครียดกด, 10 Hz ที่ 100°C

** ทดสอบที่ 17.5% ความเครียดกด, 30 Hz ที่ 100°C

ตารางที่ 7 แสดงผลของสารควบไชลีนที่มีต่อสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์ในระบบ EV พบว่า Si-264 มีผลต่อโมดูลัสสะสม (E') น้อย แต่ในทางกลับกัน Si-69 มีผลต่อโมดูลัสสะสม (E') ค่อนข้างมาก นั่นคือ เมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลีน โมดูลัสสะสม (E') จะเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลมาจากการมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงมากกว่าของ Si-69 จึงทำให้ยางมีโมดูลัสสะสม (E') สูงกว่า Si-264 นอกจากนี้ Si-69 ยังให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีค่า tan δ ต่ำกว่า Si-264 โดยค่า tan δ จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลีน ทั้งนี้เนื่องจากผลของปริมาณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่เพิ่มสูงขึ้นบวกกับการเกิดพันธะก้ำะกันแบบโพลีซัลฟิดิกที่มีความยาวมากขึ้นและยืดหยุ่นได้ดีขึ้น ส่วนในกรณีของ Si-264 จะให้ยางมีค่า tan δ ค่อนข้างต่ำ ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลีนจนถึงต่ำสุดที่ 3.0 phr แล้วจึงเพิ่มขึ้นอีกครั้งซึ่งเป็นผลมาจากการมีสารควบไชลีนที่มากเกินไปจะทำให้พลาสติกไซส์ (plasticize) ยางทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลได้มากขึ้นทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานมากขึ้นด้วย ส่วนผลของสารควบไชลีนที่มีต่อค่าความร้อนสะสม (heat build-up) ก็ให้ผลในทางตรงกัน คือ การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในยางที่ใช้ Si-69 จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลีน ส่วน Si-264 จะทำให้ยางมีอุณหภูมิลดลงในช่วงแรกเมื่อเพิ่มปริมาณสารควบไชลีนหลังจากนั้นจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

สรุป

การใช้สารควบไชลีนในยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาจะมีผลต่อสมบัติการแปรรูปของยางคอมพาวด์ คือ ทำให้ค่าความหนืดของยางคอมพาวด์ลดลง อันเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ดีขึ้นของซิลิกา มีผลต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางวัลคาไนซ์ด้วยระบบก้ำะกัน คือ ทำให้ค่าเวลาสกอร์ช (t_{s2}) และเวลาการวัลคาไนซ์ (t_{90}) ลดลง และยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์อีกด้วย โดยความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกกร่อน ความแข็ง และการเสียรูปถาวรหลังกดจะดีขึ้นเมื่อเติมสารควบไชลีนลงไปในระบบ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่าง Si-69 กับ Si-264 พบว่า สารทั้งสองชนิดนี้จะมีประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่แตกต่างกันขึ้นกับระบบการวัลคาไนซ์ กล่าวคือ ในระบบ CV นั้น Si-264 จะช่วยให้การเสริมแรงดีกว่า Si-69 จึงทำให้สมบัติเชิงกลดีกว่า ทั้งนี้เนื่องจาก Si-264 สามารถทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาได้ดีกว่า ทำให้ซิลิกาเกิดการกระจายตัวไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนได้ดีกว่า ยึดติดกับยางได้ดีกว่าและให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงมากกว่า Si-69 แต่ในระบบ EV นั้น Si-69 จะให้การเสริมแรงดีกว่า เพราะ Si-69 สามารถจะให้ก้ำะกันในการวัลคาไนซ์ยางได้ จึงอาจทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงแบบโพลีซัลฟิดิก มีผลให้สมบัติเชิงกลดีกว่า แต่อย่างไรก็ตาม Si-69 จะให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีความร้อนสะสมต่ำกว่าทั้งในระบบ CV และ EV ดังนั้นจึงเหมาะกับการใช้งานที่ต้องการสมบัติเชิงพลวัตสูงๆ

เอกสารอ้างอิง

1. Sae-Oui, P., Thepsuwan, U. and Hatthapanit, K., *Polymer Testing*, **23**, 397, (2004)
2. Sae-Oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U. and Hatthapanit, K., *Polymer Testing*, **23**, 871, (2004)
3. Sae-Oui, P., Sirisinha, C., Hatthapanit, K. and Thepsuwan, U., *Polymer Testing*, **24**, 439, (2005)
4. Medalia, A.I., *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 437, (1978)

ชญาภา นิ่มสุวรรณ

การศึกษา : ปริญญาโท (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) มหาวิทยาลัยมหิดล

สถานที่ทำงานปัจจุบัน : บริษัทมหาชน ห้างหุ้นส่วนจำกัด

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

สิทธิบัตร

ชญาภา นิ่มสุวรรณ

เลขที่สิทธิบัตร: US Patent 8,129,458 B2

วันที่จดสิทธิบัตร: 6 มีนาคม 2555

ชื่อสิทธิบัตร: Functional Reinforcing Filler and Method of Preparing the Same

ผู้ประดิษฐ์: Bok Ryul Yoo, Joon Soo Han, Dong Euy Jung and Janghyun Yoo

ผู้รับโอนสิทธิ์: Korea Institute of Science and Technology

สรุปสาระสำคัญ

การประดิษฐ์นี้เป็นการอธิบายวิธีการเตรียมการดัดแปรพื้นผิวของสารตัวเติมเสริมแรง (เช่น ซิลิกา) ให้มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) และมีความว่องไว (reactivity) สูงขึ้น โดยใช้โซลอสันติภาพอินทรีย์ที่ได้จากการไฮโดรไลซิสสารประกอบแอลกอฮอล์อินทรีย์ สารตัวเติมที่ได้นี้จะสามารถนำมาผสมในยางได้โดยไม่ต้องใช้สารคู่ควบโซลอสันติภาพ (coupling agent) อีก และยางคอมพาวด์ที่ได้จะไม่ปล่อยสารอินทรีย์ที่ระเหยได้ (volatile organic compounds; VOCs) ออกมา สำหรับการนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยางล้ออาจช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีความต้านทานการหมุน (rolling resistance) ต่ำลง และมีการยึดเกาะบนพื้นเปียก (wet traction) ดีขึ้น