



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การใช้สารตัวเติมซิลิกาการร่วมกับเขม่าดำในสูตรดอกยางรถยนต์
(Utilization of Silica – Carbon Black Filler Blend in Tire Tread Compounds)

โดย ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหกะโร และคณะ

30 มิถุนายน พ.ศ. 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การใช้สารตัวเติมซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำในสูตรดอกยางรถยนต์
(Utilization of Silica – Carbon Black Filler Blend in Tire Tread Compounds)

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหะโร
2. นางสาวนิตา สุพรรณชนะบุรี

สังกัด

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)	การใช้สารตัวเติมซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำในสูตรดอกยางรถยนต์	
(ภาษาอังกฤษ)	Utilization of Silica – Carbon Black Filler Blend in Tire Tread Compounds	
ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่		
ชื่อ-สกุล	ผศ.ดร. กรรณิการ์ สหกะโร	
หน่วยงาน	ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี	
ที่อยู่	181 ถนนเจริญประดิษฐ์ อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000	
โทรศัพท์/โทรสาร	073-312213/073-331099	E-mail skannika@bunga.pn.psu.ac.th
นักศึกษาวิจัย	นางสาวนิตา สุพรรณชนะบุรี	
ระยะเวลาดำเนินการ	9 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 กรกฎาคม 2550 ถึงวันที่ 30 มีนาคม 2551	

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ในยางคอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์โดยทั่วไปใช้สารตัวเติมเขม่าดำเกรดที่มีขนาดอนุภาคเล็กเป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพเพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ แต่ในปัจจุบันบางบริษัทผู้ผลิตมีการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมหลักทดแทนเขม่าดำ โดยมีจุดขายคือยางรถยนต์ที่ได้สามารถลดปริมาณน้ำมันหรือพลังงานที่ใช้ อย่างไรก็ตามการใช้ซิลิกาเพื่อให้ได้ยางที่มีประสิทธิภาพตามที่ต้องการคือลด rolling resistance โดยที่ยังคงรักษาสมบัติการเกาะถนนและการต้านการสึกหรอที่ดีอยู่ทำได้ยาก การใช้ซิลิกานั้นจำเป็นต้องใช้สารคู่ควบและต้องปรับขั้นตอนการคอมปาวด์เพื่อปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างผิวของซิลิกากับยางทำให้เพิ่มต้นทุนในการผลิต แต่จากการที่เขม่าดำและซิลิกามีสมบัติเด่นเฉพาะตัว งานวิจัยนี้จึงศึกษาผลจากการใช้สารตัวเติมทั้งสองชนิดร่วมกันในสูตรดอกยางรถยนต์ต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติพลวัตของยางที่ได้เพื่อเป็นแนวทางในการใช้สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับซิลิกาในระดับอุตสาหกรรม

วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อศึกษาผลของการใช้สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงพลวัตของยางเบลนด์ระหว่าง NR/SBR สูตรดอกยางรถยนต์โดยสาร
- 2) เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำและซิลิกาที่ให้สมบัติของยางเบลนด์ NR/SBR ดีที่สุด
- 3) เพื่อวิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการใช้สารตัวเติมทั้งสองร่วมกันในยางคอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์

ผลการดำเนินงาน

การศึกษาผลของขั้นตอนและสภาวะการผสมต่อสมบัติก่อนและหลังวัลคาไนซ์ของยาง NR เบลนด์กับยาง SBR ที่สัดส่วนการเบลนด์ 50/50 โดยน้ำหนัก เตรียมยางคอมปาวด์ที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นดังสูตรมาตรฐานใน ASTM E-1136 โดยใช้สารตัวเติมผสมเขม่าดำ/ซิลิกาที่สัดส่วน 30phr/30phr และใช้วิธีการผสมแตกต่างกัน 3 แบบ คือ การผสมแบบขั้นตอนเดียว (All-in-one) แบบใช้มาสเตอร์แบทช์เขม่าดำร่วมกับมาสเตอร์แบทช์ซิลิกา (Y-Mixing) หรือแบบมาสเตอร์แบทช์ของยางกับซิลิกา (Silica masterbatch) พบว่าการผสมแบบ All-in-one ให้ยางที่มีค่าความหนืดสูงสุดและเวลาการวัลคาไนซ์นานที่สุด ในขณะที่การผสมแบบ Y-mixing และมาสเตอร์แบทช์ซิลิกา ให้ค่าความหนืดและเวลาวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกัน เนื่องจาก

การใช้อนุภาคยางกับสารตัวเติมมีผลให้สารตัวเติมกระจายตัวในยางได้ดีขึ้นโดยเฉพาะในกรณีของซิลิกาซึ่งการผสมซิลิกากับยางก่อน จะทำให้การเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาน้อยลงกว่าการผสมแบบขั้นตอนเดียว นอกจากนี้ยังมีผลให้หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกาเกิดปฏิกิริยากับไซเลนได้ดีขึ้น ทำให้มีสภาพขั้วลดลงหรือมีความเป็น hydrophobic มากขึ้น จึงสามารถเข้ากับยางได้ดีกว่าการเตรียมแบบขั้นตอนเดียวและลดปัญหาการดูดซับสารตัวเร่งของซิลิกาได้ ผลที่ได้สอดคล้องกับผลการทดสอบหาปริมาณ bound rubber เพื่อวิเคราะห์ระดับอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม (filler-rubber interaction) ซึ่งพบว่าการผสมแบบขั้นตอนเดียวให้ยางที่มี % bound rubber ต่ำที่สุด ในขณะที่การผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกามี % bound rubber สูงที่สุดโดยสูงกว่าการผสมแบบ Y-Mixing เล็กน้อย แสดงว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมมากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในยาง ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการผสมทั้งสามแบบมีความแข็งแรงและสมบัติการดึงคือโมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืดไกล่เคียงกัน โดยการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกามีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงเหนือกว่าการผสมแบบอื่นเล็กน้อย อย่างไรก็ตามพบว่าการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกาให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีความทนทานต่อการฉีกขาดเด่นกว่ายางที่ได้จากการผสมแบบ Y-mixing และแบบขั้นตอนเดียวอย่างชัดเจน ซึ่งแสดงว่าการผสมวิธีนี้ทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดีกว่าวิธีอื่น จึงได้เลือกวิธีการเตรียมยางคอมปาวด์แบบที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาในการศึกษาขั้นตอนต่อไป

การทดสอบผลของสัดส่วนของซิลิกาต่อเคมีด้าในยางคอมปาวด์เมื่อกำหนดให้มีปริมาณสารตัวเติมรวมในสูตรยางเท่ากับ 60 phr โดยใช้วิธีการผสมแบบที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งพบว่าให้สมบัติโดยรวมดีที่สุด ในขั้นตอนนี้ได้ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งเตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 30 °C และ 70 °C เพื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในการผสมยางกับซิลิกาด้วย จากการทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนวัลคาไนซ์ และสมบัติของยางหลังวัลคาไนซ์พบว่าการใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ผสมที่อุณหภูมิ 70 °C ให้ทั้งสมบัติการแปรรูปและสมบัติเชิงกลดีกว่าการใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ผสมที่อุณหภูมิ 30 °C ผลการแปรรูปของ Ultrasil VN3/N-330 ที่ 0/60, 10/50, 20/40, 30/30, 40/20, 50/10 และ 60/0 พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในยางทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของพื้นที่ผิวหรือขนาดอนุภาคของซิลิกาและจากสภาพขั้วของซิลิกาซึ่งทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดแรงกระทำต่อกันเองและเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนมากกว่าเมื่อเทียบกับเคมีด้า ซึ่งสอดคล้องกับค่า % bound rubber ของยางที่ใช้เคมีด้าซึ่งมีค่าสูงสุด นอกจากนี้ยางคอมปาวด์มีค่า scorch time และ cure time เพิ่มขึ้นในขณะที่ cure rate index (CRI) ลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น และการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาทำให้การเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) มีค่าลดลงแสดงให้เห็นว่ายางเบลนด์ที่ได้น่าจะมีระดับการเชื่อมโยงลดลงด้วย การใช้สารตัวเติมซิลิการ่วมกับเคมีด้ามีผลให้ค่าโมดูลัสลดลงและระยะยืดจนขาดมากขึ้นเมื่อสัดส่วนซิลิกาเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดบนเส้นกราฟการวัลคาไนซ์ โดยยางมีสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดใกล้เคียงกับการใช้สารตัวเติมเคมีด้าล้วนหรือซิลิกาล้วน พบว่าค่า tensile strength มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อใช้ซิลิกามากขึ้น แต่สมบัติที่เด่นชัดขึ้นอย่างชัดเจนจากการใช้ซิลิการ่วมกับเคมีด้าคือความทนทานต่อการฉีกขาดและการกระเด็นตัว ซึ่งค่า tear resistance และ %rebound resilience เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสสะสมตามเปอร์เซ็นต์การผิดรูปของยางคอมปาวด์เพื่อพิจารณา filler-filler interaction พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมทำให้ยางมีโมดูลัสสะสมมากขึ้น โดยเฉพาะการใช้ในปริมาณที่มากกว่า 40 phr จะเห็นว่าค่าโมดูลัสสะสมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งจะส่งผลให้การแปรรูปยางทำได้ยากขึ้น ผลการวิเคราะห์สมบัติการหน่วงของยางวัลคาไนซ์จากค่า Tan delta ซึ่งได้จากสัดส่วนของ loss modulus กับ storage modulus ด้วยเครื่อง MDPT และ DMTA ให้ผลสอดคล้องกัน และแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าค่า Tan delta ของยางสูตรที่ใช้ซิลิกาล้วนมีค่าต่ำสุด และการใช้ซิลิกาผสมกับเคมีด้าทำให้ยางมีสมบัติการหน่วงน้อยลง ซึ่งจะหมายถึงพลังงานสูญเสียที่น้อยลงและส่งผลให้ยางมีแรงต้านการหมุนของล้อน้อยลงโดยการใช้ซิลิกาที่สัดส่วน 20 phr ในสารตัวเติมผสมจะทำให้ค่า tan delta ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ยางยังมีสมบัติอื่นๆในระดับที่ดีมาก นอกจากนี้ผลการเปรียบเทียบกับสมบัติของยาง

สูตรดอกยางรถยนต์ตามมาตรฐาน ASTM E-1136 พบว่าการใช้ซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำทำให้ได้ยางที่มีสมบัติระดับเดียวกับหรือดีกว่าการใช้เขม่าดำแบบเดิมโดยสัดส่วนสารตัวเติม N-330/Ultrasil VN3 ที่เหมาะสมที่สุดคือ 40phr/20phr

สรุปผลการวิจัย

การผสมยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมซิลิกา/เขม่าดำโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาให้สมบัติโดยรวมดีกว่าการผสมแบบ Y-mixing และ All-in-one ตามลำดับ โดยการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมมีผลให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดเพิ่มขึ้นและเวลาการวัลคาไนซ์นานขึ้น ยางวัลคาไนซ์มีความแข็งและความสามารถในการยืดอยู่ในระดับใกล้เคียงกัน ความทนทานต่อแรงดึงและการสึกหรอมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย แต่มีความทนทานต่อการฉีกขาดและการกระแทกเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน การใช้ซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำมีผลให้ยางมีโมดูลัสสะสมเพิ่มขึ้น แต่มีผลให้ยางมีสมบัติการหน่วงลดลงอย่างชัดเจน โดยการใช้ซิลิกามากกว่า 20 phr (1 ใน 3 ของปริมาณสารตัวเติมรวม) ทำให้ Tan delta ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่หลังจากนั้นจะเริ่มคงที่ โดยปริมาณซิลิกาที่ใช้ไม่ควรเกิน 40 phr (2 ใน 3) เพราะจะมีผลให้สมบัติเชิงกลด้อยลง

จากผลการวิจัยที่ใช้ยางเบลนด์ NR/E-SBR สูตรดอกยางรถยนต์โดยสารนี้ สรุปได้ว่ามีความเป็นไปได้ที่จะใช้สารตัวเติมทั้งสองร่วมกันเพื่อลดสมบัติการหน่วงของล้อยางและลดพลังงานที่ใช้ในการขับเคลื่อน โดยสัดส่วนสารตัวเติม N-330/Ultrasil VN3 ที่เหมาะสมที่สุดคือ 40phr/20phr เนื่องจากเป็นสัดส่วนที่ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตที่ดีตามต้องการโดยที่ยางคอมปาวด์ก่อนวัลคาไนซ์ยังคงรักษาสมบัติความหนืดและโมดูลัสสะสมไว้ที่ระดับใกล้เคียงกับการใช้เขม่าดำแบบเดิม ซึ่งจะช่วยให้ไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติการแปรรูปมากนัก จากการคำนวณราคาต้นทุนเมื่อใช้สารตัวเติม N-330/Ultrasil VN3 ที่สัดส่วน 40phr/20phr เปรียบเทียบกับการใช้เขม่าดำ N-330 ปริมาณ 60 phr จากสูตรที่ใช้ในการวิจัยนี้ พบว่าการใช้สารตัวเติมผสมจะทำให้ยางคอมปาวด์มีราคาสูงขึ้นประมาณ 4 บาทต่อกิโลกรัม ในขณะที่หากใช้ซิลิกาล้วนจะมีผลเพิ่มต้นทุนประมาณ 11 บาทต่อกิโลกรัม ซึ่งต้นทุนที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากราคาของสารคู่ควบไซเลนที่ใช้

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

การใช้สารตัวเติมซิลิกาพร้อมกับเขม่าดำในสูตรดอกยางรถยนต์โดยสารทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติการหน่วงลดลงอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการและใช้เครื่องผสมยางสองลูกกลิ้งในการเตรียมยางคอมปาวด์ซึ่งแตกต่างจากการผสมยางในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากข้อจำกัดด้านเครื่องมือในการวิจัย รวมทั้งใช้สูตรยางที่อ้างอิงตามมาตรฐานมากกว่าสูตรที่ใช้จริงในอุตสาหกรรมยางล้อ จึงควรมีการนำแนวทางการใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำนี้ไปวิจัยเพิ่มเติมในระดับอุตสาหกรรมโดยมีการทดลองกับสูตรที่ใช้จริง ทำการขึ้นรูปและทดสอบผลิตภัณฑ์จริงเพื่อวิเคราะห์ให้แน่ชัดว่าการเปลี่ยนมาใช้สารตัวเติมผสมนี้จะสามารถลด rolling resistance และลดพลังงานที่ใช้ได้กี่เปอร์เซ็นต์ ถึงแม้ว่าในปัจจุบันผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่ของโลกและในประเทศไทยได้มีการใช้สารตัวเติมผสมนี้ในผลิตภัณฑ์บางประเภทแต่ข้อมูลต่างๆถูกปกปิดเนื่องจากเหตุผลทางธุรกิจ จึงทำให้ยากที่จะทำให้ผู้ประกอบการรายย่อยสามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์เพื่อการแข่งขันได้ การใช้ซิลิกาทดแทนเขม่าดำเป็นทิศทางการใช้สารตัวเติมอินทรีย์ทดแทนสารตัวเติมที่ได้จากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง จึงควรที่จะมีการวิจัยต่อยอดเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยางประเภทต่างๆ ทั้งที่เป็นผลิตภัณฑ์ยางล้อ (tire products) และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช่ยางล้อ (non-tire products) ที่ยังคงใช้เขม่าดำล้วนเป็นสารตัวเติม

ผลงานวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น: งานวิจัยนี้ได้นำเสนอแบบบรรยายในการสัมมนา “การพัฒนาขีดความสามารถการวิจัยเพื่ออุตสาหกรรมยางพารา” ที่จัดขึ้นในวันที่ 15 พฤษภาคม 2551 ณ โรงแรมมิราเคิล แกรนด์ คอนเวนชั่น กรุงเทพฯ

บทคัดย่อ

เขม่าดำเป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพที่ใช้ในสูตรดอกยางรถยนต์โดยทั่วไป แต่ปัจจุบันมีการใช้ซิลิกาทดแทนเขม่าดำมากขึ้นเพื่อลดแรงต้านการหมุนของล้อและลดพลังงานที่ใช้ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการใช้สารตัวเติมซิลิกา ร่วมกับเขม่าดำที่มีปริมาณรวมเท่ากับ 60 phr ต่อสมบัติของยางเบส NR/SBR สูตรดอกยางรถยนต์ที่ดัดแปลงจากสูตรมาตรฐาน ASTM E-1136 ผลการศึกษาสมบัติของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำที่สัดส่วน 30 phr/30 phr โดยใช้ขั้นตอนการผสมต่างกันสามแบบ คือ การผสมแบบขั้นตอนเดียว (All-in-one) การใช้ماسเตอร์แบทของยางกับซิลิการ่วมกับماسเตอร์แบทของยางกับเขม่าดำ (Y-mixing) และการผสมโดยใช้ماسเตอร์แบทของยางกับซิลิกา (Silica masterbatch) พบว่า ยางคอมปาวด์ที่ผสมแบบขั้นตอนเดียวมีความหนืดมูนที่สูงที่สุดและมีสมบัติเชิงกลโดยรวมด้อยที่สุด ส่วนการใช้ Silica masterbatch ให้สมบัติเชิงกลสูงกว่าการผสมแบบ Y-mixing เล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ Silica masterbatch ที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 70°C จะให้ยางที่มีสมบัติเหนือกว่าการใช้มาสเตอร์แบทที่เตรียมที่อุณหภูมิ 30°C ผลการทดสอบสมบัติของยางที่แปรสัดส่วนระหว่างซิลิกากับเขม่าดำซึ่งเตรียมโดยการผสมแบบใช้ Silica masterbatch พบว่า การเพิ่มสัดส่วนของซิลิกามีผลให้ความหนืดมูนและเวลาการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น แต่ปริมาณ bound rubber ลดลง นอกจากนี้พบว่ายางวัลคาไนซ์มีความต้านทานต่อการฉีกขาดและการกระแทกตัวมากขึ้น แต่มีความต้านทานต่อการสึกหรอ และความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเล็กน้อยโดยที่ความแข็งแรงของยางที่ได้มีระดับใกล้เคียงกัน ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่า การใช้ซิลิกามีผลให้ยางคอมปาวด์มีค่าโมดูลัสสะสมที่เปอร์เซ็นต์การผิดรูปต่ำๆ สูงกว่าการใช้เขม่าดำ ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของสารตัวเติม แต่จากการวิเคราะห์สมบัติของยางวัลคาไนซ์พบว่าการใช้ซิลิการ่วมกับเขม่าดำทำให้สมบัติการหน่วงซึ่งพิจารณาจากค่า Tan delta ลดลง เมื่อเทียบกับการใช้เขม่าดำแบบเดิม ยางมีสมบัติการหน่วงลดลงอย่างชัดเจนเมื่อใช้ซิลิกาถึง 20 phr แต่หลังจากนั้นจะเริ่มคงที่ โดยปริมาณซิลิกาที่ใช้ไม่ควรเกิน 40 phr เพราะจะมีผลให้สมบัติเชิงกลและสมบัติการแปรรูปด้อยลง

คำสำคัญ ซิลิกา; เขม่าดำ; สารตัวเติม; สมบัติเชิงกล; สมบัติเชิงพลวัต; ยางสูตรดอกยางรถยนต์

Abstract

Carbon black (CB) is generally used as a reinforcing filler in tire tread compounds. However, silica has now been used more to replace CB in order to decrease rolling resistance, and hence reduce energy and fuel consumption. In this work, the effect of silica/CB filler blend with a total amount of 60 phr on properties of NR/SBR tire tread compounds was investigated. The compound formulation employed was modified from standard formulation given in ASTM E 1136. The compounds filled with silica/CB at a ratio of 30 phr/30 phr were prepared using three different mixing methods. These include all-in-one mixing or one shot mixing, Y-mixing of silica masterbatch and CB masterbatch, and finally a mixing via a use of silica masterbatch. The compounds prepared by all-in-one mixing method showed the highest Mooney viscosity and the overall lowest mechanical properties, whereas the compounds prepared using silica masterbatch gave slightly better mechanical properties than those prepared via Y-mixing. In addition, the silica masterbatch which was prepared using initial mixing temperature at 70°C gave the vulcanizate properties better than a use of silica masterbatch prepared at 30°C. By varying the ratios of silica to CB in the compounds, it was found that an increase of silica contents resulted in an increase of Mooney viscosity and cure time but a decrease of bound rubber content. Furthermore, the blend vulcanizates showed increasing in tear strength and resilience but decreasing in abrasion resistance and tensile strength, whereas the hardness remained more or less the same. The dynamic mechanical property test results revealed that the incorporation of silica caused a higher storage modulus at low percentage of deformation in comparison with the use of CB, indicating an increase of interaction between filler particles. The use of silica/CB lowered the damping properties, i.e. lower tan delta, of the vulcanizates in comparison with that of conventional CB filled vulcanizates. Tan delta was found to decrease significantly when the silica content reached 20 phr where after the tan delta remained more or less constant. The amount of silica to be used should not exceed 40 phr in order to avoid the inferior mechanical and processing properties.

Keywords silica; carbon black; fillers; mechanical property; dynamic property; tire tread compounds

เนื้อหา

1. ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

ในยางคอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์ (tire tread compound) โดยทั่วไปนั้นใช้สารตัวเติมเขม่าดำเกรดที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เช่น N-220 หรือ N-330 เป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ ซึ่งให้สมบัติเชิงกลตามที่ต้องการ แต่ในปัจจุบันเนื่องจากความต้องการลดพลังงานที่ใช้และการคำนึงถึงสิ่งแวดล้อมมากขึ้นทำให้บางบริษัทผู้ผลิตมีการใช้สารตัวเติมซิลิกาเป็นสารตัวเติมหลักทดแทนเขม่าดำ อย่างไรก็ตามการใช้ซิลิกาเพื่อให้ได้ยางที่มีประสิทธิภาพตามที่ต้องการคือลด rolling resistance โดยที่ยางยังคงรักษาสสมบัติการเกาะถนนและการต้านการสึกหรอที่ดีอยู่ จำเป็นต้องใช้ยางโซลูชันเอสบีอาร์ (S-SBR) จากเดิมที่ใช้ยางอีมีลชันเอสบีอาร์ (E-SBR) ซึ่งมีราคาถูกกว่า นอกจากนี้การใช้ซิลิกานั้นยังจำเป็นต้องใช้ coupling agent เพื่อปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างผิวของซิลิกากับยาง และต้องปรับขั้นตอนการคอมปาวด์โดยคำนึงถึงปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างโซเลนกับยางและหมู่ไฮดรอกซิลบนซิลิกาด้วย ทำให้เพิ่มต้นทุนในการผลิต จากการที่สารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกามีสมบัติเด่นเฉพาะตัว ในงานวิจัยนี้จึงต้องการตอบใจของผลจากการใช้สารตัวเติมทั้งสองชนิดร่วมกันในสูตรดอกยางรถยนต์ โดยที่ไม่มีผลกระทบกับสูตรและกระบวนการแปรรูปเดิมมากนัก

2. วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อศึกษาผลของการใช้สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงพลวัตของยางเบลนด์ระหว่าง NR/SBR สูตรดอกยางรถยนต์โดยสาร
- 2) เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมในการใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำและซิลิกาที่ให้สมบัติของยางเบลนด์ NR/SBR ดีที่สุด
- 3) เพื่อวิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการใช้สารตัวเติมทั้งสองร่วมกันในยางคอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์

3. ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

การใส่สารตัวเติมลงไปในยางเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ผลในลักษณะของ “additive effect” ซึ่งเป็นผลรวมจากปัจจัยหลัก 4 ประการ คือ 1) polymer network หรือ พันธะเชื่อมโยงภายในยางซึ่งขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง และความสมบูรณ์ของพันธะที่เกิดขึ้น; 2) hydrodynamic effect หรือปริมาณสารตัวเติม การใส่อนุภาคของแข็งลงไปในยางทำให้ยางมีความหนืดเพิ่มขึ้น โดยปริมาณและรูปร่างของอนุภาคมีผลให้ยางมีความหนืดแตกต่างกัน; 3) In-rubber structure หรือ rubber-filler interaction ซึ่งเป็นอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับยาง เขม่าดำมีอันตรกิริยาระหว่างผิวของอนุภาคสารตัวเติมกับยางสูงกว่าซิลิกา แต่สามารถปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางสามารได้โดยใช้สาร coupling agent; และ 4) filler-filler interaction หรืออันตรกิริยาระหว่างผิวของอนุภาคสารตัวเติมเองซึ่งก่อให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของสารตัวเติมเป็น filler network มีผลให้ยางคอมปาวด์มีค่า elastic modulus สูง โดยอนุภาคซิลิกามีการเกาะกลุ่มกันสูงกว่าเขม่าดำทำให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดและโมดูลัสสูงกว่า ซึ่งส่งผลให้การแปรรูปยากกว่า การใส่สารตัวเติมทั้งเขม่าดำและซิลิกาในยางมีผลให้เพิ่มค่าโมดูลัสสะสม โมดูลัสสูญเสีย และ hysteresis หรือ Tan delta (LeBlanc, 2002; Frohlich *et al.*, 2005)

ในยางคอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์โดยทั่วไปใช้เขม่าดำเกรดที่มีขนาดอนุภาคเล็กเป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพเพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ การใช้เขม่าดำทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีความแข็งแรง ความต้านทานต่อการสึกหรอและความต้านทานต่อการล้าดินนอกจากนี้แล้วผลจากสีของเขม่าดำทำให้ยางสามารถดูดแสงและรังสียูวีได้จึงลดการเสื่อม

ของยางได้ด้วย ในสภาวะปัจจุบันที่น้ำมันเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่หายากขึ้นและมีราคาแพง ทำให้มีการพัฒนาสูตรดอกยางรถยนต์เพื่อลดความต้านทานต่อการหมุนของล้อและลดปริมาณการใช้้ำมันในการขับเคลื่อนรถยนต์ ในประเทศที่พัฒนาแล้วโดยเฉพาะประเทศในยุโรปมีการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมหลักในยางรถยนต์ทดแทนเขม่าดำ ซึ่งมีการจดสิทธิบัตรครั้งแรกโดยบริษัท Michelin ในปี 1992 (Rauline, 1992) และมียางรถยนต์ Energy™ ที่ผลิตโดยใช้สารตัวเติมซิลิกา การใช้ซิลิกาทำให้ค่า rolling resistance ลดลงและมีผลให้การใช้น้ำมันลดลงประมาณ 4.5-6% อย่างไรก็ตามการเปลี่ยนมาใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมหลักในสูตรคอมปาวด์ดอกยางรถยนต์โดยสารโดยที่ยังสามารถควบคุมสมบัติต่างๆที่สำคัญของยางล้อให้ได้ตามที่ต้องการนั้นพบว่าจำเป็นต้องใช้ยาง S-SBR (Solution SBR) ซึ่งมีราคาสูงกว่ายาง E-SBR (Emulsion SBR) ที่ใช้กันทั่วไป นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องใช้สารคู่ควบ (coupling agent) เพื่อปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างผิวของซิลิกากับยาง ทำให้เพิ่มต้นทุนในการผลิตอีก นอกจากนี้ในขั้นตอนการผสมยางกับซิลิกา/ไซเลน ยังเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างไซเลนกับหมู่ไซลานอลบนซิลิกา และระหว่างไซเลนกับยางอีก ทำให้กระบวนการผสมยุ่งยากและซับซ้อนกว่าการใช้เขม่าดำ (Goerl *et al.*, 1997; Luginsland *et al.*, 2002; Reuvekamp, 2003; Dierkes, 2005) จากผลการศึกษา Schaal and Coran (2000) พบว่าขั้นตอนและวิธีการผสมมีผลอย่างมากต่อสมบัติการไหลของยางคอมปาวด์ที่ผสมสารตัวเติม โดยการผสมแบบ Y-mixing ซึ่งทำโดยผสม silica-filled masterbatch กับ carbon black-filled masterbatch มีผลทำให้ความหนืดของยางคอมปาวด์เปลี่ยนแปลงช้ากว่ายางที่ได้จากการผสมแบบขั้นตอนเดียว

เนื่องจากซิลิกามีความเข้ากันได้กับยางน้อยกว่าเขม่าดำ การทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางให้สม่ำเสมอจะทำให้ยากกว่า รวมทั้งอาจมีผลในการลดประสิทธิภาพขององค์ประกอบอื่นๆในสูตรยางคอมปาวด์ด้วย (Byers, 2002) การใช้ sulphur functional organosilane เป็นสารคู่ควบทำให้ลักษณะทางเคมีของผิวซิลิกาเปลี่ยนแปลงไป โดยสามารถเข้ากับยางได้มากขึ้นและเสริมประสิทธิภาพได้ดีขึ้น แต่การใช้เทคโนโลยี silica/silane ทำให้ต้นทุนการผลิตยางล้อเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เขม่าดำ แนวทางอื่นๆในการสร้างดุลยภาพระหว่างสมบัติต่างๆของยาง โดยเฉพาะในด้าน rolling resistance, traction และ wear เช่น การพัฒนาเขม่าดำเกรดใหม่ๆ การใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำและซิลิกา/ไซเลน หรือการใช้ hybrid filler ซึ่งประกอบด้วยเฟสของคาร์บอนและซิลิกาเกาะกลุ่มกันอยู่โดยมีพื้นฐานวิทยาศาสตร์คล้ายคลึงกับของเขม่าดำที่เรียกว่า Carbon-silica dual phase filler (CSDPF) (Murphy *et al.*, 1998 & 2000; Wang *et al.*, 2001 & 2002) เป็นต้น

การใช้สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับซิลิกาในยางธรรมชาติได้มีการศึกษามานานแล้ว รวมถึงมีการประยุกต์ใช้แล้วในบางอุตสาหกรรม ผลการศึกษาโดย Rattanasom *et al.* (2007) ในยางธรรมชาติ เมื่อให้ปริมาณรวมของสารตัวเติมในยางเท่ากับ 50 phr พบว่าปริมาณซิลิกาที่เหมาะสมที่สุดคือการใช้ในปริมาณ 20-30 phr อย่างไรก็ตามในการศึกษานี้ไม่ได้ศึกษาผลของสภาวะการผสม และได้กำหนดปริมาณไซเลนที่ใช้คงที่โดยไม่แปรตามสัดส่วนของซิลิกา ส่วนรายละเอียดหรือผลของการใช้ในอุตสาหกรรมนั้นแน่นอนว่าเป็นความลับที่ไม่เปิดเผยต่อสาธารณชนหรือผู้ประกอบการรายอื่น

ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของการใช้สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยาง เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้สารตัวเติมทั้งสองร่วมกันในสูตรยางคอมปาวด์เพื่อปรับปรุงสมบัติ rolling resistance โดยที่ไม่ส่งผลเสียต่อการเสริมประสิทธิภาพของสารตัวเติมต่อสมบัติที่สำคัญอื่นๆ ของยางคอมปาวด์ที่ต้องการ โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของยางเมื่อใช้เขม่าดำล้วน ซิลิกาล้วน และการใช้สารตัวเติมผสมซิลิกากับเขม่าดำที่อัตราส่วนต่างๆ โดยใช้สูตรดอกยางรถยนต์โดยสารที่ดัดแปลงจากสูตรมาตรฐาน ASTM E1136-93 โดยเลือกใช้ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีมีลชันเอสบีอาร์ (E-SBR) เพื่อให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความสามารถในการยึดเกาะถนนได้ดี ทั้งนี้เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับซิลิกาในอุตสาหกรรมยางรถยนต์สำหรับบริษัทที่ยังไม่มีการใช้ หรือเพื่อเป็นแนวทางในการปรับปรุงหรือควบคุมคุณภาพของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมนี้หากเป็นบริษัทที่มีการใช้สารตัวเติมผสมอยู่แล้ว

4. วิธีการ

4.1 ศึกษาผลของขั้นตอนและสภาวะการผสมต่อสมบัติของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์

เตรียมยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมเขม่าดำ/ซิลิกาที่สัดส่วน 30phr/30phr โดยใช้สูตรดังตารางที่ 1 และใช้วิธีการผสมแตกต่างกัน 3 แบบ คือ การผสมแบบขั้นตอนเดียว (All-in-one) แบบ Y-mixing และแบบมาสเตอร์แบทของยางกับซิลิกา สูตรที่ใช้เป็นสูตรที่ดัดแปลงจากสูตรมาตรฐานใน ASTM E-1136 โดยใช้ยางธรรมชาติเบลนด์กับยาง E-SBR ที่สัดส่วนการเบลนด์ 50/50 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 1 สูตรที่ใช้ในการทดลอง

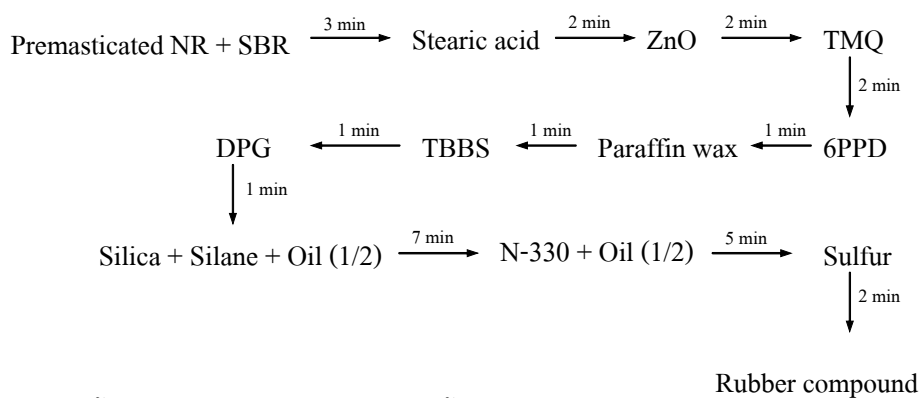
สารเคมี	ปริมาณ (phr)	สารเคมี	ปริมาณ (phr)
SBR 1502	50.00	Stearic acid	1.50
RSS 3	50.00	6PPD	1.50
N-330	30.00	TMQ	2.00
Silica (Ultrasil VN3)	30.00	Wax	0.50
Silane (Couplink 89)*	2.70	TBBS	0.80
Naphthenic oil	10.00	DPG	0.25
ZnO	5.00	Sulfur	1.90

หมายเหตุ * Couplink 89 (Behn Meyer, Germany) มีชื่อทางเคมีคือ Bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]-tetrasulfide silane ใช้ในปริมาณ 9%wt ของซิลิกา

4.1.1 การผสมแบบขั้นตอนเดียว

เนื่องจากความหนืดยางดิบเริ่มต้นของยาง NR และยาง SBR เท่ากับ 73 ML 1+4(100°C) และ 53 ML 1+4 (100°C) ตามลำดับ ก่อนที่จะเบลนด์ยาง NR กับ SBR จะต้องปรับความหนืดของยาง NR ให้ใกล้เคียงกับยาง SBR ก่อนโดยวิธีการบดยางบนเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง

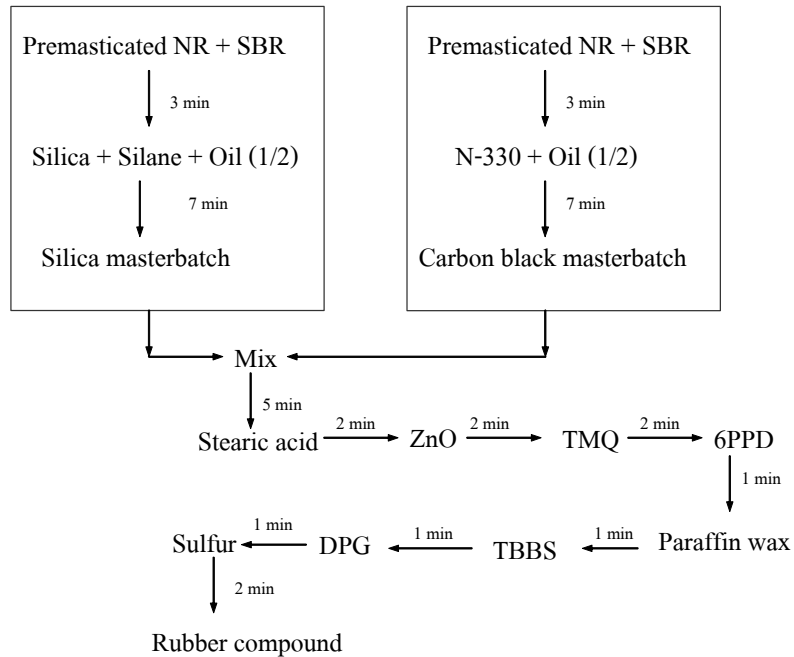
ทำการผสมโดยใช้เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งขนาด 6×15 นิ้ว อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 30°C เปิดน้ำหล่อเย็นเพื่อควบคุมอุณหภูมิระหว่างการผสม เริ่มจากการเบลนด์ NR ที่ผ่านการปรับความหนืดแล้วกับยาง SBR เป็นเวลา 3 นาที และใส่สารเคมีอื่นๆ ตามลำดับ ดังไดอะแกรมที่แสดงในรูปที่ 1 ใช้เวลาการผสมรวมทั้งหมด 27 นาที



รูปที่ 1 ลำดับขั้นตอนการผสมยางคอมปาวด์แบบขั้นตอนเดียว

4.1.2 การผสมแบบ Y-mixing

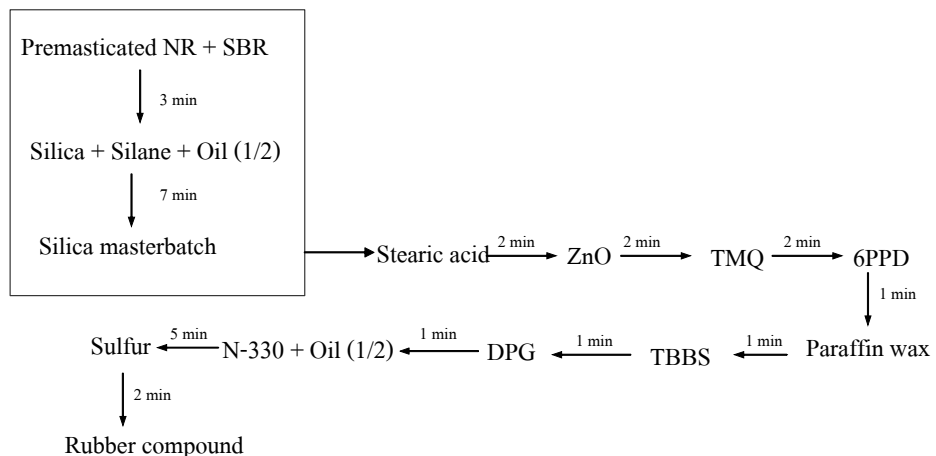
การผสมแบบ Y-mixing เป็นการผสมโดยใช้ยางมาสเตอร์แบทผสมซิลิกาและยางมาสเตอร์แบทผสมเขม่าดำ ซึ่งเตรียมแยกจากกันไว้ก่อนแล้วมาผสมกัน จากนั้นจึงใส่สารเคมีอื่นๆ ให้ได้อย่างตามสูตรในตารางที่ 1 ขั้นตอนการเตรียมมาสเตอร์แบท และ ยางคอมปาวด์สุดท้ายเป็นดังไดอะแกรมที่แสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลำดับขั้นตอนการผสมยางคอมปาวด์แบบ Y-mixing

4.1.3 การผสมแบบที่ใช้มาสเตอร์แบทของยางกับซิลิกา

การผสมทำโดยเตรียมมาสเตอร์แบทของยางกับซิลิกาก่อนที่จะนำไปผสมกับสารเคมีอื่นรวมทั้งเขม่าดำ ดังขั้นตอนแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 ลำดับขั้นตอนการผสมยางคอมปาวด์แบบมาสเตอร์แบทซิลิกา

นํายางคอมปาวด์ที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ขั้นตอนการผสมแตกต่างกันมาทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ ความหนืด มูนี และ ปริมาณ bound rubber จากนั้นทำการวัลคาไนซ์ขึ้นรูปเพื่อทดสอบสมบัติความแข็ง ความต้านทานต่อแรงดึง โมดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ความสามารถในการยืดจนขาด และ ความทนทานต่อการฉีกขาด

4.2 ศึกษาผลของสัดส่วนสารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติพลวัตของยาง

เตรียมยางคอมปาวด์ให้มีปริมาณสารตัวเติมรวมในสูตรยางคอมปาวด์เท่ากับ 60 phr โดยใช้วิธีการผสมแบบที่ใช้ มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งพบว่าให้สมบัติโดยรวมดีที่สุด โดยใช้สูตรเช่นเดียวกับสูตรที่แสดงในตารางที่ 1 แต่ใช้สัดส่วนของสาร ตัวเติม N-330 กับ Ultrasil VN3 ดังตารางที่ 2 การเตรียมมาสเตอร์แบทซิลิกาเพื่อที่จะนำไปใช้ผสมกับส่วนประกอบอื่นๆใน สูตร ได้เตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 30 °C และ 70 °C เพื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในการผสมยางกับซิลิกา ด้วย

ตารางที่ 2 สัดส่วนของเขม่าดำและซิลิกาที่ทำการศึกษา

ชนิดของสารตัวเติม และไซเลน	ปริมาณ (phr)						
	1	2	3	4	5	6	7
N-330	60.0	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0	-
Ultrasil VN3	-	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0
Couplink 89	-	0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.4

ทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ ได้แก่ ลักษณะการวัลคาไนซ์ (scorch time, cure time, cure rate index) ความหนืดมูนี ปริมาณ bound rubber และวิเคราะห์ Payne effect ในยางคอมปาวด์โดยใช้เครื่อง Moving Die Processability Tester (MDPT) ซึ่งทดสอบค่าโมดูลัสสะสมที่เปลี่ยนแปลงตามเปอร์เซ็นต์การผิดรูป

ทดสอบสมบัติของยางวัลคาไนซ์ ได้แก่ โมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด ความทนทานต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอ และการกระเด็นตัว จากนั้นจึงวิเคราะห์สมบัติพลวัต ได้แก่ โมดูลัสสะสม (storage modulus) โมดูลัสสูญเสีย (loss modulus) และ tan delta ด้วยเครื่อง MDPT และ DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer)

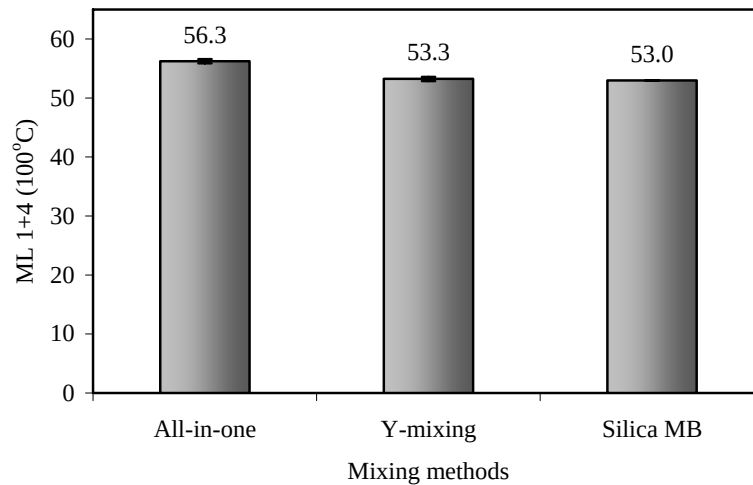
วิเคราะห์จุดเด่น-จุดด้อยของการใช้สารตัวเติมแต่ละชนิดและการใช้สารตัวเติมผสม เปรียบเทียบสมบัติของยางที่ได้กับ Specification ของสูตรดอกยางรถยนต์ตามมาตรฐาน ASTM E-1136-93 Standard specification for a radial standard reference test tire

5. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

5.1 ผลของขั้นตอนและวิธีการผสมต่อสมบัติของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์

5.1.1 สมบัติของยางคอมปาวด์

ผลการทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำกับซิลิกา (30 phr/30 phr) ที่ได้จากการเตรียมแบบขั้นตอนเดียว (All-in-one) การผสมแบบ Y (Y-mixing) และแบบมาสเตอร์แบทซิลิกา (Silica MB) เป็นดังรูปที่ 4-5



รูปที่ 4 ผลของวิธีการผสมต่อความหนืดของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเซมาดำ

การผสมแบบขั้นตอนเดียว (All-in-one) มีแนวโน้มที่จะให้ยางคอมปาวด์ที่มีค่าความหนืดสูงสุด ส่วนการผสมแบบใช้มาสเตอร์แบทเซมาดำร่วมกับมาสเตอร์แบทซิลิกา (Y-Mixing) และการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกา (Silica masterbatch) ให้ค่าความหนืดใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4 ทั้งนี้เนื่องจากการใช้มาสเตอร์แบทของยางกับสารตัวเติม จะมีผลให้สารตัวเติมกระจายตัวในยางได้ดีขึ้นโดยเฉพาะในกรณีของซิลิกา การผสมซิลิกากับยางก่อนจะทำให้การเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาน้อยลงกว่าการผสมแบบขั้นตอนเดียวจึงทำให้ยางคอมปาวด์ที่ได้มีความหนืดน้อยลง

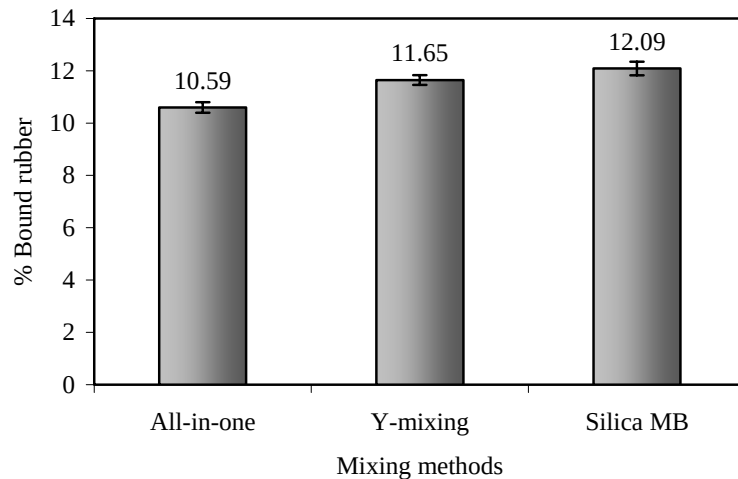
ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ที่ได้จากการผสมทั้งสามแบบ ที่อุณหภูมิ 160°C ทดสอบด้วยเครื่อง ODR สรุปได้ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ผลของวิธีการผสมต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเซมาดำกับซิลิกา

Mixing method	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{90} (min)	CRI (min ⁻¹)
All-in-one	6.26	34.60	28.34	4.0	14.0	10.0
Y-mixing (Silica MB + CB MB)	5.31	30.86	25.55	3.0	9.0	17.0
Silica MB	5.82	31.74	25.92	3.0	10.0	14.0

ยางคอมปาวด์ที่ผสมแบบขั้นตอนเดียวมีระยะเวลาการวัลคาไนซ์นานกว่ายางที่ผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกา และการผสมแบบ Y-mixing ตามลำดับ โดยการผสมแบบ Y-Mixing และการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกาจะมีระยะเวลาการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกัน การใช้มาสเตอร์แบทของยางกับซิลิกาซึ่งมีการผสมยางกับซิลิกา ไซเลน และน้ำมันเข้าด้วยกันก่อนที่จะนำมาสเตอร์แบทที่ได้ไปผสมกับสารเคมีอื่นๆ ทำให้หมู่ไซลานอลบนโครงสร้างของซิลิกาเกิดปฏิกิริยากับไซเลนได้ดีขึ้น มีผลให้ผิวซิลิกามีสภาพขั้วลดลงหรือมีความเป็น hydrophobic มากขึ้น จึงสามารถเข้ากับยางได้ดีกว่าการเตรียมแบบขั้นตอนเดียว และลดปัญหาการดูดซับสารตัวเร่งของซิลิกาส่งผลให้มีระยะเวลาการวัลคาไนซ์ที่สั้นลง และอัตราการวัลคาไนซ์เร็วขึ้น

เมื่อทำการทดสอบหาปริมาณ bound rubber เพื่อวิเคราะห์ระดับอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม (filler-rubber interaction) เมื่อใช้วิธีการผสมต่างกันในการเตรียมยาง NR/SBR ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ปริมาณ Bound rubber ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำกับซิลิกาเมื่อเตรียมโดยใช้วิธีการผสมแตกต่างกัน

การผสมแบบขั้นตอนเดียวให้ยางที่มี % bound rubber ต่ำที่สุดเนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมน้อยที่สุด ส่วนการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกา จะมี % bound rubber สูงที่สุด โดยสูงกว่าการผสมแบบ Y-Mixing เล็กน้อย ซึ่งแสดงว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมมากขึ้นหรือมีอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกันเองน้อยลง ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในยาง

5.1.2 สมบัติของยางวัลคาไนซ์

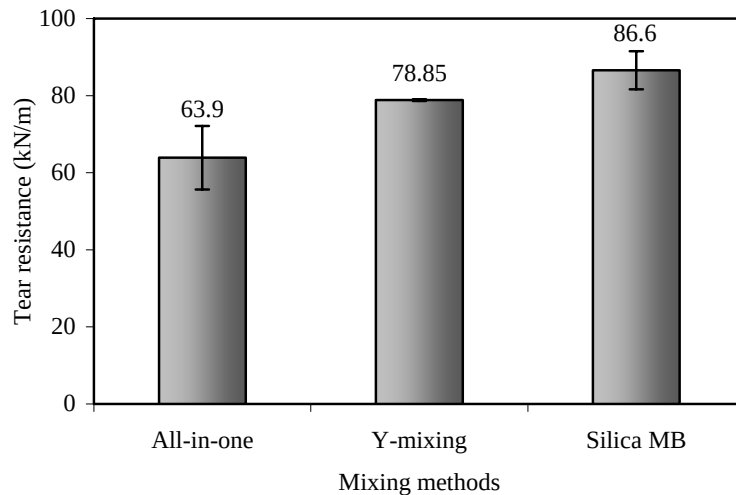
สมบัติของยางหลังการวัลคาไนซ์ที่ 90% cure time (T_{90}) ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นดังนี้

ตารางที่ 4 ผลของวิธีการผสมต่อโมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด และความแข็งของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำกับซิลิกา

Mixing method	100% modulus (MPa)	300% modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Hardness (Shore A)
All-in-one	2.19 ± 0.10	8.03 ± 0.31	20.17 ± 0.79	612 ± 8	56.0 ± 1.4
Y-mixing	2.21 ± 0.17	8.86 ± 0.37	20.69 ± 0.44	573 ± 12	55.5 ± 0.7
Silica MB	2.30 ± 0.10	8.72 ± 0.33	21.19 ± 0.66	596 ± 15	56.5 ± 0.7

ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการผสมทั้งสามแบบมีค่าความแข็งและสมบัติการดึงได้แก่โมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืดจนขาดใกล้เคียงกัน โดยการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกามีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงเหนือกว่า

การผสมแบบอื่นเล็กน้อยซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ bound rubber อย่างไรก็ตามพบว่าการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกาให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดซึ่งทดสอบโดยใช้ขั้นตอนทดสอบแบบมุมดีกว่าที่ได้จากการผสมแบบ Y-mixing และแบบขั้นตอนเดียวอย่างชัดเจน ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างเขม่าดำกับซิลิกาซึ่งเตรียมโดยใช้วิธีการผสมแตกต่างกัน

การผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกาให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดเด่นดังรูปที่ 6 แสดงว่าวิธีการผสมนี้ทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดีจนสามารถแสดงสมบัติเด่นของการใช้ซิลิกาเสริมแรงในยางได้ชัดเจน

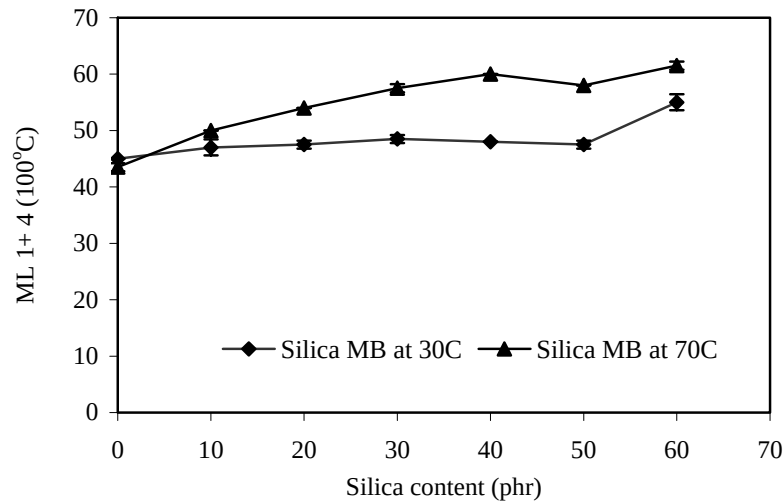
จากผลการทดสอบสมบัติต่างๆ จึงเลือกวิธีการเตรียมยางคอมปาวด์แบบที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาในการศึกษาขั้นตอนต่อไป เพราะให้สมบัติโดยรวมดีที่สุด และพบว่าสามารถเตรียมได้ค่อนข้างง่าย

5.2 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติพลวัตของยาง

สมบัติของยางคอมปาวด์และยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำที่มีปริมาณของสารตัวเติมในยางรวมเท่ากับ 60 phr เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ผสมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 °C และ 70 °C ซึ่งในรูป ได้เรียกว่า Silica MB at 30 °C และ Silica MB at 70 °C ตามลำดับ เป็นดังต่อไปนี้

5.2.1 สมบัติของยางคอมปาวด์

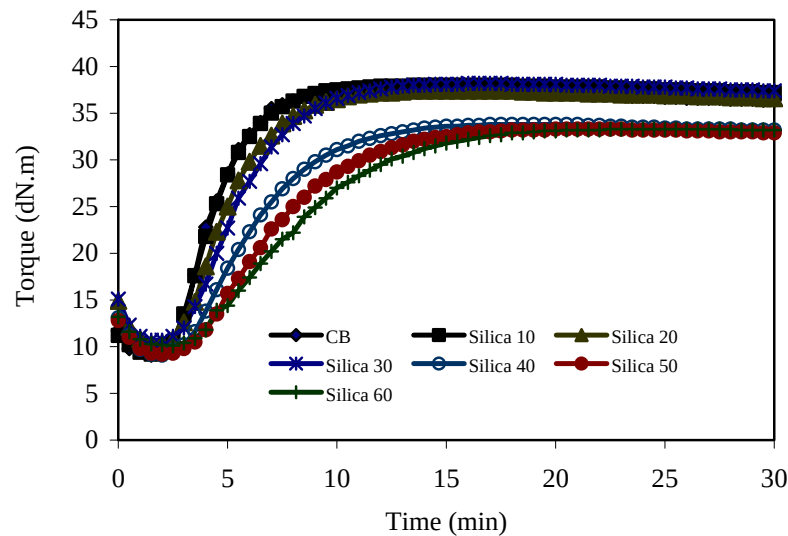
ความหนืดของยางคอมปาวด์ที่อุณหภูมิ 100 °C ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สัดส่วนซิลิกากับเขม่าดำต่างกันเมื่อกำหนดปริมาณรวมของสารตัวเติมคงที่ที่ 60 phr ใช้วิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบทซิลิกา เป็นดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ความหนืดมูเน่ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สัดส่วนซิลิกาในสารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำต่างกัน เมื่อกำหนดปริมาณรวมของสารตัวเติมคงที่ที่ 60 phr

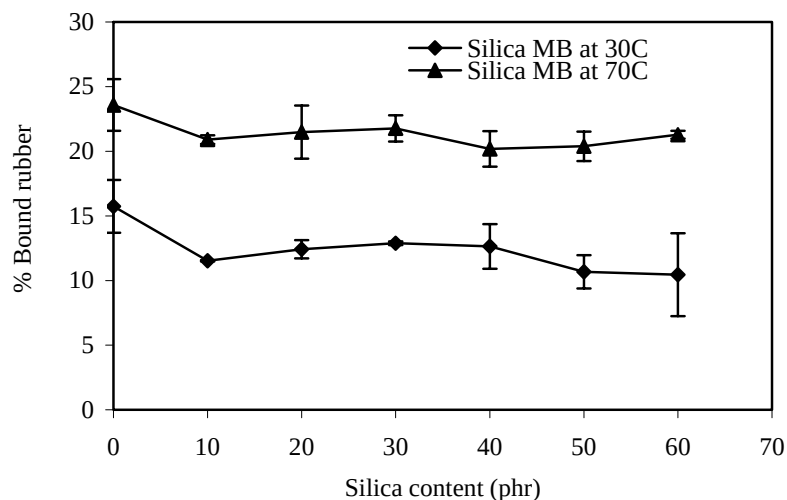
จากรูปที่ 7 พบว่าการใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งเตรียมโดยใช้อุณหภูมิหลกกถึง 30°C ให้ยางที่มีความหนืดต่ำกว่ายางที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งเตรียมที่อุณหภูมิ 70°C ทั้งนี้เนื่องจากการบดยางกับซิลิกาที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ยางมีความหนืดสูงไหลผ่านหลกกได้ง่ายกว่าและยางถูกเฉือนมากกว่าส่งผลให้ยางมีความหนืดต่ำกว่ายางที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในยางทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของพื้นที่ผิวและขนาดอนุภาคของซิลิกาซึ่งเล็กกว่าเขม่าดำมาก การเพิ่มปริมาณซิลิกาซึ่งมีความหนาแน่นต่ำกว่าเขม่าดำเป็นการเพิ่มสัดส่วนโดยปริมาตรของอนุภาคของแข็งในยางและจากสภาพผิวของซิลิกาทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดแรงกระทำต่อกันเองและเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนมากกว่าเมื่อเทียบกับเขม่าดำส่งผลให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดสูงตามไปด้วย

ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ 160°C ของยางที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำต่างๆ ซึ่งเตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นในการผสมที่ 70°C เป็นดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกา/เขม่าดำที่สัดส่วนต่างๆ

ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลมด์คอมปาวด์ที่เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งเตรียมโดยใช้ซิลิกาเริ่มการผสมที่ 30°C และที่ 70°C มีลักษณะคล้ายคลึงกัน จากตัวอย่างกราฟการวัลคาไนซ์ของยางที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่อเขม่าดำต่างๆ ที่เตรียมโดยใช้ซิลิกาเริ่มการผสมที่ 70°C ดังแสดงในรูปที่ 8 พบว่ายางเบลมด์คอมปาวด์มีค่า scorch time และ cure time เพิ่มขึ้นในขณะที่ cure rate index (CRI) ลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อซิลิกาเพิ่มขึ้นความเป็นกรดของยางคอมปาวด์และการดูดซับสารตัวเร่งก็จะมากขึ้นด้วยทำให้มีปริมาณสารตัวเร่งในยางลดลงเวลาการวัลคาไนซ์ของยางจึงเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) พบว่าการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมทำให้ M_H-M_L มีค่าลดลงแสดงให้เห็นว่ายางเบลมด์ที่ได้น่าจะมีระดับการเชื่อมโยงลดลงด้วย

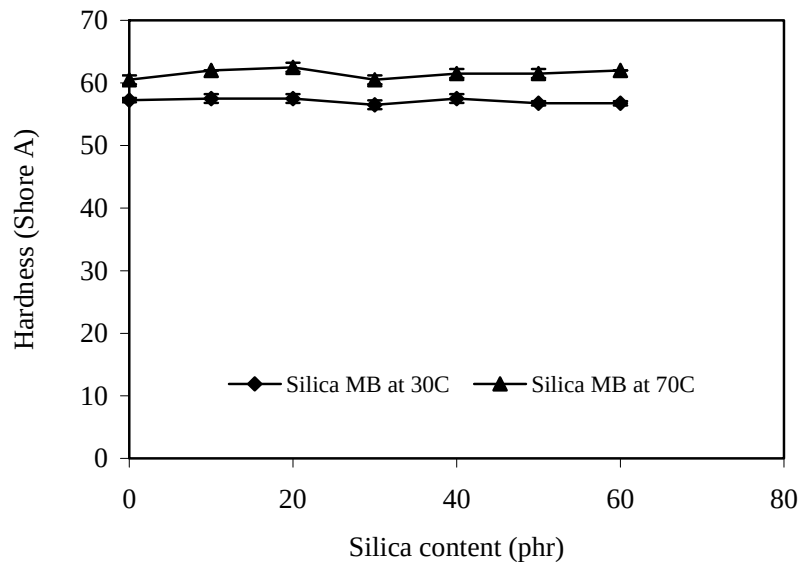


รูปที่ 9 ปริมาณ Bound rubber ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ ซึ่งได้จากการใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่เตรียมโดยใช้ซิลิกาเริ่มที่ 30°C และ 70°C

ผลการวิเคราะห์ปริมาณ bound rubber ดังรูปที่ 9 จะเห็นว่ายางคอมปาวด์ที่เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 70°C จะให้ค่า % bound rubber สูงกว่าการใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มผสมที่ 30°C ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าการผสมยางที่อุณหภูมิสูงทำให้ซิลิกากับยางเกิดอันตรกิริยากันได้มากกว่าการผสมที่อุณหภูมิลower ในขั้นตอนการผสมหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของอนุภาคซิลิกา สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่เอทอกซีของไซเลนได้ทำให้ได้พันธะไฮดรอกซิล ส่งผลให้ผิวของซิลิกาถูกปกคลุมด้วยไซเลนทำให้มีความชอบสารอินทรีย์มากขึ้นและเข้ากับยางได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบ % bound rubber ของยางที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกา/เขม่าดำต่างกัน พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน โดยค่า % bound rubber ในยางที่ใช้เขม่าดำล้วนมีค่าสูงสุด

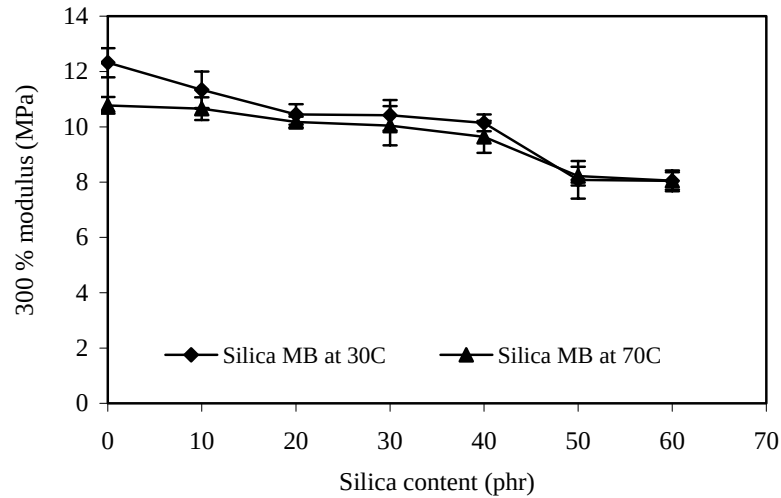
5.2.2 สมบัติของยางวัลคาไนซ์

ผลการทดสอบสมบัติความแข็ง โมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด ความทนทานต่อการฉีกขาด การกระแทกและความทนทานต่อการสึกหรอ แสดงดังรูปที่ 10 ถึง 17

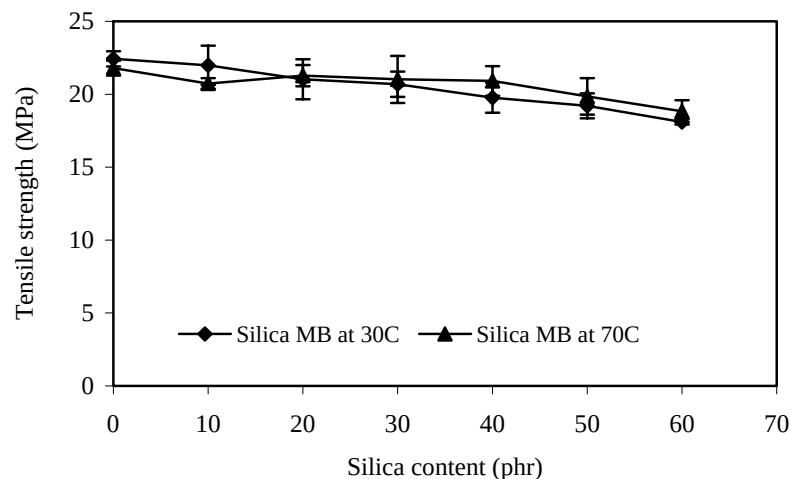


รูปที่ 10 ความแข็งของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ

ยางที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาซึ่งเตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มการผสมที่ 70°C จะให้ความแข็งของยางวัลคาไนซ์สูงกว่ายางที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ใช้อุณหภูมิเริ่มการผสมที่ 30°C สอดคล้องกับปริมาณ Bound rubber โดยความแข็งของยางที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกา/เขม่าดำต่างกันมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากทุกสูตรมีปริมาณสารตัวเติมโดยรวมเท่ากัน



รูปที่ 11 โมดูลัสที่ 300% ของยางที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ กัน

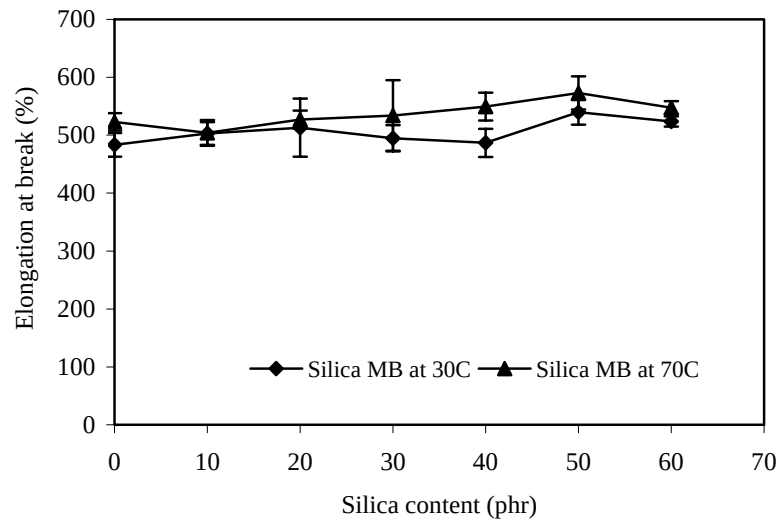


รูปที่ 12 ความทนทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ กัน

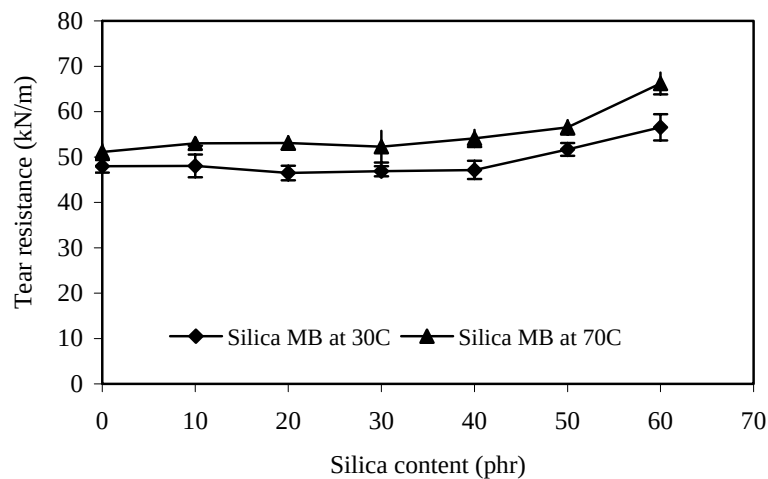
ผลการทดสอบสมบัติการดึงพบว่ายางที่เตรียมโดยใช้วัสดุแบบซิลิกาที่อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 30°C และที่ 70°C มีสมบัติการดึงใกล้เคียงกัน ค่าโมดูลัสลดลงเมื่อสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมมากขึ้นโดยโมดูลัสที่เปอร์เซ็นต์การยัด 100 และ 300 มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเหมือนกัน ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสเมื่อสัดส่วนซิลิกาเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดในเส้นกราฟการวัลคาไนซ์ ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงระดับการเชื่อมโยงในยาง การมีซิลิกาเพิ่มขึ้นทำให้มีผลต่อการวัลคาไนซ์ของยาง เนื่องจากซิลิกามีสภาพเป็นกรดและดูดซับสารตัวเร่ง ซึ่งจะส่งผลให้ยางมีพันธะเชื่อมโยงลดลงและมีโมดูลัสลดลงตามไปด้วย ส่วนค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อสัดส่วนของซิลิกาเพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองพบว่าการใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำให้สมบัติความ

ต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดใกล้เคียงกับการใช้สารตัวเติมเขม่าดำล้วนหรือซิลิกาล้วน โดยค่า tensile strength มีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้ซิลิกามากขึ้นแต่มีระยะยืดจนขาดมากขึ้นเนื่องจากค่าโมดูลัสลดลงโดยค่า tensile strength ที่ได้อยู่ในช่วง 18.8-21.8 MPa



รูปที่ 13 ความสามารถในการยืดจนขาดของยางที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ กัน

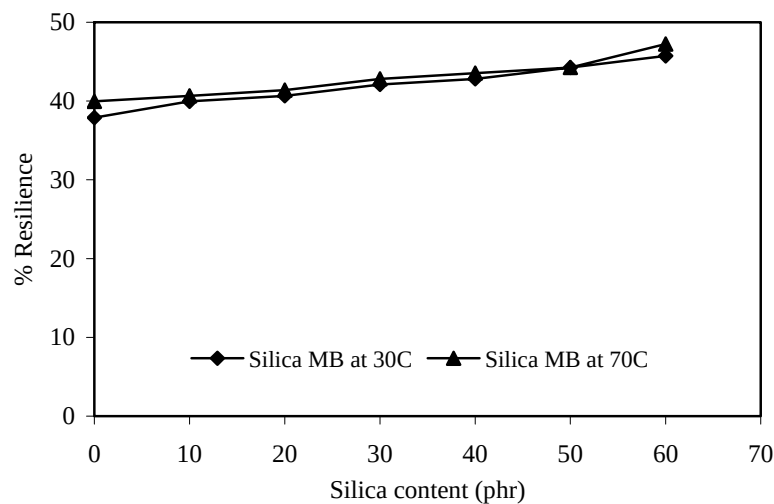


รูปที่ 14 ความทนทานต่อการฉีกขาดของยางที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ กัน

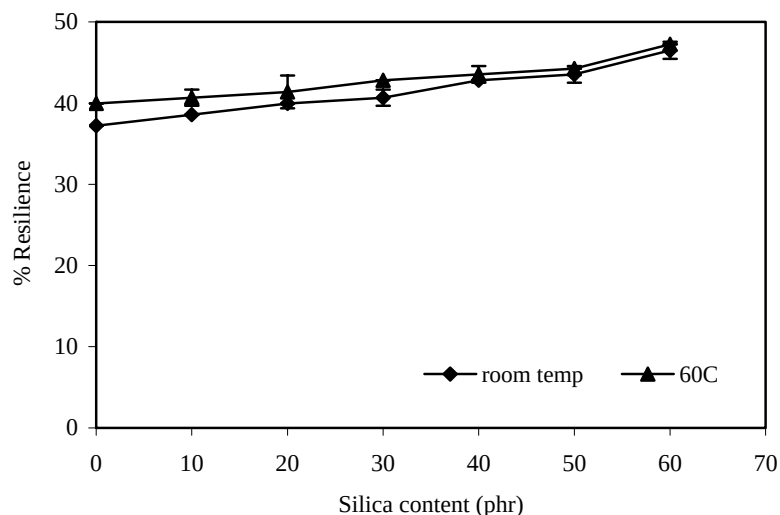
การใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ใช้อุณหภูมิเริ่มการผสมที่ 70°C จะให้ค่า tear resistance มากกว่ายางที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ใช้อุณหภูมิเริ่มการผสมที่ 30°C อาจเป็นเพราะที่อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมสูงกว่าจะทำให้ไซเลนทำปฏิกิริยากับสารตัวเติมซิลิกาได้ดีกว่า ทำให้สารตัวเติมเกิดอันตรกิริยากับยางได้มากกว่าและมีการกระจายตัวในยางดีกว่า เมื่อ

เปรียบเทียบค่า tear resistance ของยางที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกา/เขม่าดำต่างกัน พบว่ายางวัลคาไนซ์ทั้งสองชุดมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเหมือนกัน คือ tear resistance เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น

ผลการทดสอบการกระเดื่องตัวของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำที่สัดส่วนต่างๆ ซึ่งทดสอบที่อุณหภูมิห้อง และ 60°C ด้วยเครื่อง Dunlop Tripsometer พบว่ายางที่เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ใช้ อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 30°C และที่ 70°C มีค่าการกระเดื่องตัวใกล้เคียงกัน และยางวัลคาไนซ์มีสมบัติการกระเดื่องตัวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 15 และ 16 แสดงให้เห็นว่าการใช้ซิลิกาทำให้ยางวัลคาไนซ์สามารถคืนกลับพลังงานกลับได้มากกว่าหรือมีความร้อนสะสมที่เกิดขึ้นในยางน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเขม่าดำ



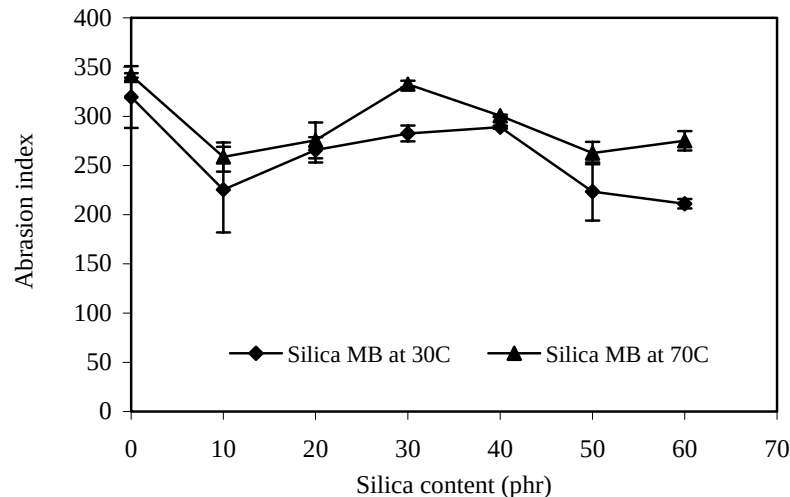
รูปที่ 15 เปอร์เซนต์การกระเดื่องตัวของยางที่อุณหภูมิ 60°C ของยางที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ



รูปที่ 16 เปอร์เซนต์การกระเดื่องตัวของยางที่อุณหภูมิห้องเปรียบเทียบกับที่ 60°C ของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเติมผสมที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ เมื่อใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่ผสมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 70°C

เมื่อเปรียบเทียบการกระเด็นตัวของยางที่อุณหภูมิห้องกับที่อุณหภูมิ 60°C พบว่า ที่อุณหภูมิห้องยางมีการกระเด็นตัวต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 60°C เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิการทดสอบเพิ่มขึ้นยางจะมีปริมาตรอิสระภายในเพิ่มขึ้น โมเลกุลของยางก็จะสามารถขยับตัวได้ง่ายขึ้นจึงส่งผลให้ยางสามารถคืนกลับพลังงานที่กระทำได้มากกว่า

ผลการทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอแบบ NBS ตามมาตรฐาน ASTM D1630-9 ซึ่งรายงานผลเป็นค่า Abrasion index ซึ่งได้จากร้อยละของอัตราส่วนของจำนวนรอบที่ยางตัวอย่างสึกไป 2.5 มิลลิเมตรเทียบกับจำนวนรอบที่ยางมาตรฐานสึกไป 2.5 มิลลิเมตร แสดงในรูปที่ 17



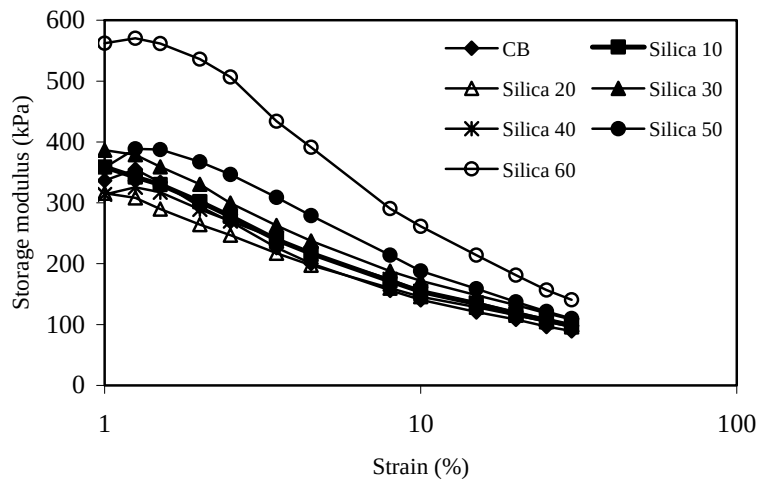
รูปที่ 17 ความทนทานต่อการสึกหรอแบบ NBS ของยางที่ใช้สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่างๆ

ยางที่ใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาที่เตรียมโดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นการผสมที่ 70°C ให้ค่าความต้านทานต่อการสึกหรอแบบ NBS สูงกว่ายางที่เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทซึ่งผสมที่ 30°C จากผลการหาปริมาณ Bound rubber พบว่าการใช้อุณหภูมิ 70°C ในการเตรียมมาสเตอร์แบทซิลิกาทำให้ซิลิกาเกิดอันตรกิริยากับยางได้ดีกว่า ทำให้ทั้งเขม่าดำและซิลิกากระจายในยางได้ดีและเกิดพันธะที่แข็งแรงกับยางมากกว่า เมื่อเปรียบเทียบสมบัติการกระเด็นตัวของยางที่สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกา/เขม่าดำต่างกัน พบว่า ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนตามการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสม โดยสูตรที่ใช้เขม่าดำล้วนจะให้ค่าความต้านทานต่อการสึกหรอแบบ NBS สูงสุด

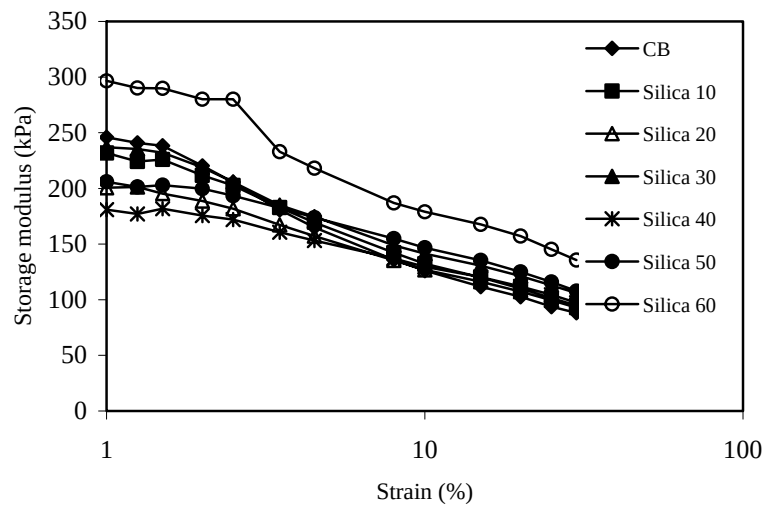
5.2.3 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางคอมปาวด์

การเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสสะสมตามเปอร์เซ็นต์การผิดรูปเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Payne effect ซึ่งการใช้สารตัวเติมต่างชนิดกันหรือปริมาณสารตัวเติมต่างกันจะทำให้ยางมีโมดูลัสสะสมและแสดง Payne effect ต่างกัน ส่วนของ strain dependent storage modulus เกิดจากส่วนของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคสารตัวเติม (filler-filler interaction) โดยอนุภาคซิลิกาซึ่งมีสภาพผิวเป็นขี้จากหมู่ไฮดรอกซิลมีแรงดึงดูดระหว่างกันทำให้เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนทำให้ยางมีโมดูลัสสะสมสูง แต่ภายใต้สภาวะการผิดรูปมากขึ้น กลุ่มก้อนของอนุภาคของซิลิกานี้จะแตกออกจากกันทำให้ส่วน filler-filler interaction หายไป Storage modulus ที่เหลืออยู่จะเป็นผลมาจาก rubber network (x-link density) ปริมาณ filler และ filler-rubber interaction

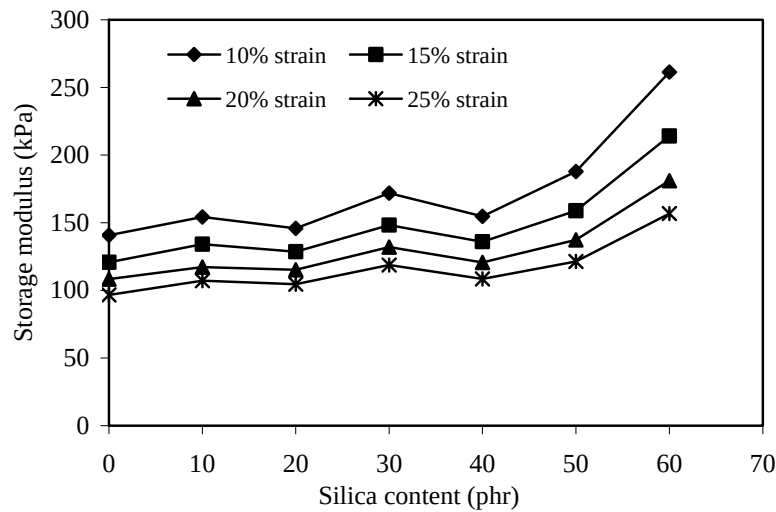
การวิเคราะห์ filler-filler interaction โดยใช้เครื่อง Moving Die Processability Tester (MDpt) แบบแปรความเครียด (Strain sweep) ที่อุณหภูมิ 100°C ใช้ความถี่ที่ 1 Hz และแปรความเครียดที่ 1, 1.25, 1.5, 2.0, 2.5, 3.5, 4.5, 8, 10, 15, 20, 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์ ทำการทดสอบซ้ำสองครั้งต่อเนื่องกันเป็น 1st Sweep และ 2nd Sweep กับชิ้นตัวอย่างชั้นเดิมที่สภาวะการทดสอบเดิม วิเคราะห์ค่า Storage Modulus (G') ที่เปลี่ยนแปลงตามค่า %Strain



รูปที่ 18 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อโมดูลัสสะสมที่เปอร์เซ็นต์การผิดรูปต่างๆของยาง (1st sweep)



รูปที่ 19 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อโมดูลัสสะสมที่เปอร์เซ็นต์การผิดรูปต่างๆของยาง (2nd sweep)



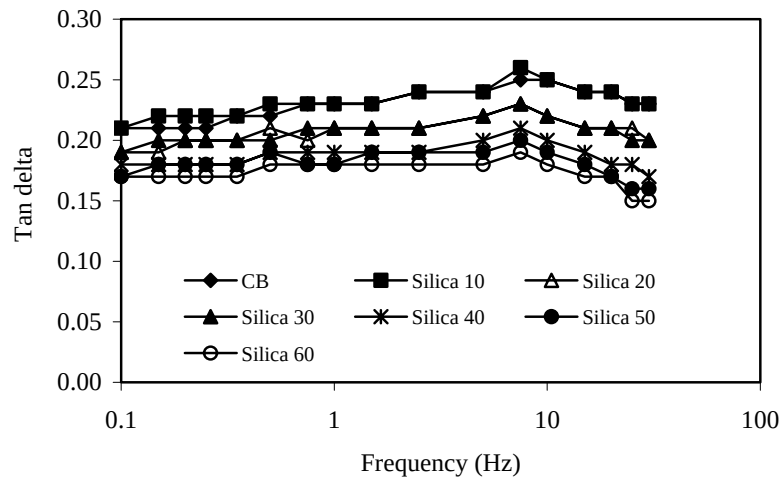
รูปที่ 20 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อโมดูลัสสะสมที่ความเครียด 10, 15, 20 และ 25% (1st sweep)

จากรูปที่ 18-20 แสดงให้เห็นว่าที่ % strain ต่างๆ ยางจะมีค่าโมดูลัสสะสมสูงซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มกันเองของอนุภาคสารตัวเติม ยางสูตรที่ใช้ซิลิกาล้วนจะมีค่าโมดูลัสสะสมสูงกว่ายางสูตรที่ใช้เขม่าดำล้วน สูตรที่มีค่าโมดูลัสสะสมต่ำที่สุด คือ สูตรที่มีสัดส่วนซิลิกาอยู่ 20 phr และที่ใกล้เคียงกันคือสูตรที่มีสัดส่วนซิลิกาอยู่ 40 phr แสดงว่าในสูตรดังกล่าวนี้มีอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมมากกว่าเมื่อเทียบกับที่สัดส่วนอื่นๆ แสดงว่าการผสมทำให้สารตัวเติมเข้ากับยางและกระจายตัวในยางได้ดี จะเห็นว่าการใช้สารตัวเติมผสมทำให้ค่าโมดูลัสสะสมลดลง เป็นไปได้ว่าเขม่าดำจะไปรบกวนหรือขัดขวางการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาทำให้เกิดปัญหาการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาลดลง

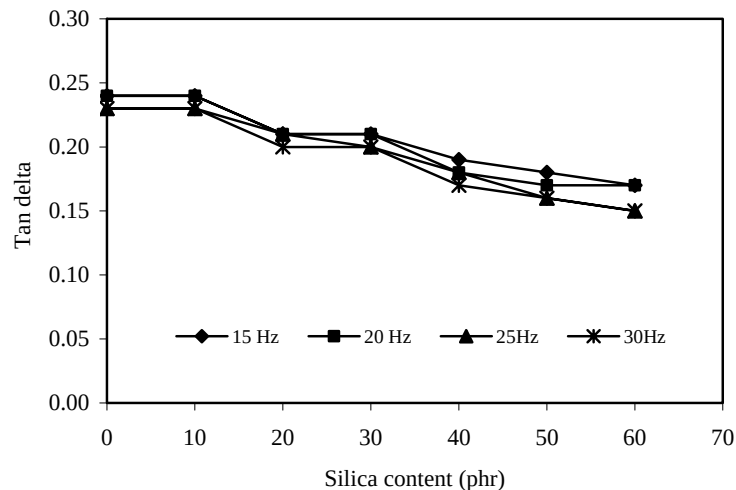
การเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมทำให้ยางมีโมดูลัสสะสมมากขึ้น โดยเฉพาะการใช้ในปริมาณที่มากกว่า 40 phr ดังรูปที่ 20 จะเห็นว่าค่าโมดูลัสสะสมเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งจะส่งผลให้การแปรรูปยางทำได้ยากขึ้น

5.2.4 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางวัลคาไนซ์

การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของยางวัลคาไนซ์ภายใต้สภาวะการทดสอบแบบแปรความถี่ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 60°C และ Strain 7 % โดยแปรความถี่ (Frequency sweep) ในช่วง 0.1 Hz ถึง 20 Hz ของยางที่มีสารตัวเติมระหว่างซิลิกา/เขม่าดำที่สัดส่วนต่างๆ ด้วยเครื่อง Moving Die Processability Tester (MDPT) เพื่อวิเคราะห์สมบัติการหน่วงจากค่า Tan delta ซึ่งเป็นสัดส่วนของ Loss Modulus (G'') ต่อ Storage Modulus (G') ได้ผลดังรูปที่ 21-22



รูปที่ 21 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อ Tan delta ที่ความถี่ต่างๆ ของยางวัลคาไนซ์

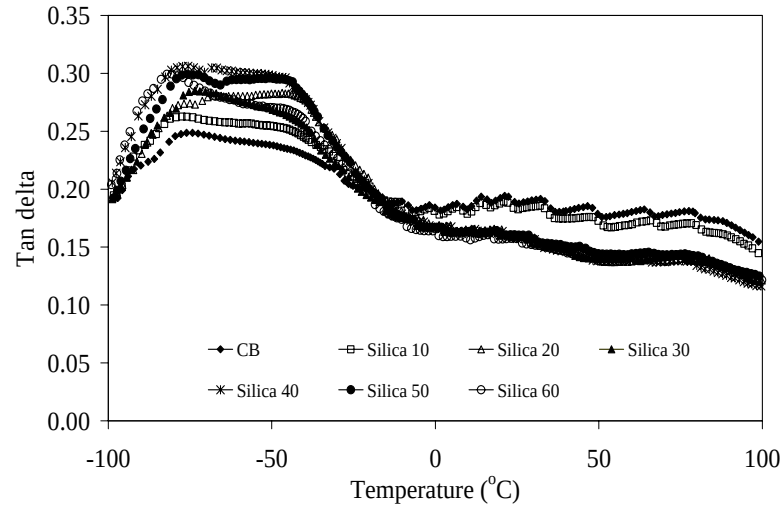


รูปที่ 22 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อ Tan delta ที่ความถี่ 15, 20, 25 และ 30 Hz ของยางวัลคาไนซ์

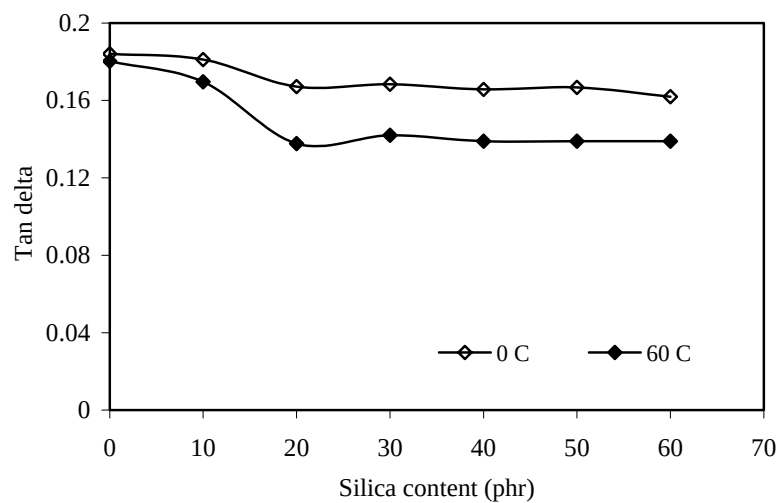
จากรูปที่ 21-22 จะเห็นได้ว่า ค่า Tan delta ของยางสูตรที่ใช้ซิลิกาล้วนมีค่าต่ำสุด และเมื่อมีสัดส่วนของเขม่าดำมากขึ้นทำให้ยางมีค่า Tan delta เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการใช้ซิลิกาทำให้ยางมีสมบัติการหน่วงน้อยลง มีพลังงานสูญเสีย น้อยลงซึ่งจะส่งผลให้ยางมีแรงต้านการหมุนของล้อน้อยลง ดังนั้นความต้านทานต่อการหมุนของล้อของสูตรยางที่ใช้ซิลิกา ล้วนจะมีค่าต่ำสุด ส่วนที่สัดส่วนอื่นๆ ความต้านทานต่อการหมุนของล้อจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณเขม่าดำที่เพิ่มขึ้น การใช้สารตัวเติมผสมซิลิกา/เขม่าดำ เมื่อใส่เขม่าดำในปริมาณ 10-20 phr จะทำให้ยางที่ได้มีสมบัติการหน่วงใกล้เคียงกับ สูตรที่ใช้ซิลิกาล้วนมากที่สุด

การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) โดยใช้ยางวัลคาไนซ์ ขนาด 10×25×2 มิลลิเมตร ทำการทดสอบโดยใช้ tension mode ภายใต้ความถี่คงที่ ที่ 1 Hz ใช้ความเครียด 0.1% แปร

อุณหภูมิ ตั้งแต่ -100°C ถึง 100°C โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ได้ผลการวิเคราะห์สมบัติการหน่วงจากค่า Tan delta ของยางที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิดังรูปที่ 23-24



รูปที่ 23 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อ Tan delta ของยางวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 24 ผลของสัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำต่อ Tan delta ที่อุณหภูมิ 0°C และ 60°C

จากรูปที่ 23 พบว่า ในช่วงอุณหภูมิ -100°C ถึง -20°C ยางวัลคาไนซ์ที่มีซิลิกา 40 phr จะมีค่า tan delta สูงสุด และยางที่ใช้เขม่าดำล้วนจะมีค่า tan delta ต่ำสุด แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 0°C ถึง 100°C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการใช้งานยางที่มีเขม่าดำล้วนกลับมามี tan delta สูงสุด รองลงมาคือยางที่มีซิลิกา 10 phr แสดงว่าในช่วงที่ยางอยู่ใน rubbery state เขม่าดำเป็นสารตัวเติมที่ทำให้ยางมีความต้านทานต่อการหมุนหรือมีสมบัติการหน่วงสูงกว่าซิลิกา โดยการใช้ซิลิกา/เขม่าดำ

10/50 ให้สมบัติ $\tan \delta$ ใกล้เคียงกับการใช้เขม่าดำล้วน ส่วนที่สัดส่วนอื่นๆ ซึ่งมีซิลิกามากกว่า 20 phr ในสารตัวเติมผสม จะมีค่า $\tan \delta$ ใกล้เคียงกัน

เนื่องจากดอกยางรถยนต์โดยสารมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจากการสะสมความร้อน อยู่ในช่วง 50-70°C และในประเทศที่อากาศหนาว ล้อยางอยู่ในสภาพอุณหภูมิต่ำ เมื่อพิจารณาค่า $\tan \delta$ ของยางที่ใช้ สัดส่วนซิลิกา/เขม่าดำ ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 0°C และ 60°C ดังรูปที่ 24 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 0°C มีการลดลงของ $\tan \delta$ เพียงเล็กน้อย แต่เห็นผลชัดเจนที่อุณหภูมิ 60°C ซึ่งให้ผลดีในแง่ของความปลอดภัยในการขับขี่ เพราะยางจะยังคงเกาะถนน ได้ดีในสภาพ icy road ที่ 0°C แต่หากถนนแห้งปกติยางจะมีความหน่วงน้อยลงทำให้ประหยัดพลังงานที่ใช้

5.3 เปรียบเทียบสมบัติของยางสูตรดอกยางรถยนต์ตามมาตรฐาน ASTM E-1136-03 กับสูตรยางที่ใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำ

ผลการทดสอบสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบกับสมบัติตามมาตรฐาน ASTM E-1136-03 ที่ใช้เขม่าดำ N-330 เป็นสารตัวเติม เป็นดังแสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบสมบัติของยางที่ได้กับสูตรตามมาตรฐาน

Properties	ASTM E 1136	CB 60	CB 40 Silica 20	CB 30 Silica 30	CB 20 Silica 40	Silica 60
Cure time at 160 °C, min	15.0	7.0	8.0	9.0	10.5	14.0
300% modulus (MPa)	11.4+/-1.0	10.8	10.2	10.0	9.6	8.0
Tensile strength (MPa) Min.	15.2	21.8	21.3	21.0	20.9	18.8
Elongation at break (%) Min.	400	523	527	534	549	548
Hardness (Shore A)	65+4/-1	60.5	62.5	60.5	61.5	62.0
Resilience (%)	39+/-2	37.2	39.9	40.7	42.8	46.5
Tear resistance (kN/m)	N/A	51.1	53.1	52.3	54.1	66.2
NBS abrasion index	N/A	342	275	333	301	275

ผลการทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ที่ใช้สัดส่วนสารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำเท่ากับ 20/40, 30/30 และ 40/20 พบว่ายางวัลคาไนซ์ที่ได้มีเวลาวัลคาไนซ์ โมดูลัสที่ 300% ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด และการกระด้างตัวเป็นไปตามมาตรฐาน โดยยางมีความแข็งต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย สูตรที่ให้สมบัติสอดคล้องกับมาตรฐานมากที่สุดและคิดว่าเป็นสูตรที่เหมาะสมที่สุดจากผลการวิจัยคือสูตรที่ใช้ซิลิกา 20 phr ร่วมกับเขม่าดำ 40 phr จากตารางที่ 5 พบว่าการใช้สัดส่วนของซิลิกาและเขม่าดำที่ 40/20, 30/30 และ 20/40 ทำให้ได้ความแข็ง 62.5, 60.5 และ 61.5 Shore A ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานในช่วง 1.5-3.5 Shore A โดยทั่วไปแล้วการผสมยางคอมปาวด์โดยใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้งจะให้ยางที่มีความหนืดและความแข็งต่ำกว่าการใช้เครื่องผสมแบบปิดเล็กน้อยเนื่องจากการบดผสมยางบนลูกกลิ้งในสภาพเปิดที่มีออกซิเจนจะมีผลให้ยางมีน้ำหนักรีดออกมามากกว่า ในทางปฏิบัติจึงหากผสมในเครื่องผสมแบบปิดก็น่าจะทำให้

ได้อย่างที่มีความแข็งแรงตามมาตรฐานได้ เมื่ออย่างมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นยางจะมีโมดูลัสเพิ่มขึ้นแต่ความสามารถในการยืดและการกระด้างตัวลดลง จากผลการวิจัยนี้หากทำให้ยางแข็งแรงเพิ่มขึ้นอีกเพียงประมาณ 2 Shore A คิดว่าจะไม่มีผลกระทบต่อสมบัติอื่นๆที่ได้เนื่องจากสมบัติที่ได้ส่วนใหญ่มีค่าดีกว่ามาตรฐานกำหนด

6. สรุปผล

การผสมยางคอมปาวด์ที่ใช้สารตัวเติมผสมซิลิกา/เขม่าดำโดยใช้มาสเตอร์แบทซิลิกาให้สมบัติโดยรวมดีกว่าการผสมแบบ Y-mixing และ All-in-one ตามลำดับ โดยการเพิ่มสัดส่วนของซิลิกาในสารตัวเติมผสมมีผลให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดเพิ่มขึ้นและเวลาการวัลคาไนซ์นานขึ้น ยางวัลคาไนซ์มีความแข็งแรงและความสามารถในการยืดอยู่ในระดับใกล้เคียงกัน ความทนทานต่อแรงดึงและการสึกหรอมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย แต่มีความทนทานต่อการฉีกขาดและการกระด้างตัวเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน การใช้ซิลิการ่วมกับเขม่าดำมีผลให้ยางมีโมดูลัสสะสมเพิ่มขึ้น แต่มีผลให้ยางมีสมบัติการหน่วงลดลงอย่างชัดเจน โดยการใชซิลิกามากกว่า 20 phr (1 ใน 3 ของปริมาณสารตัวเติมรวม) ทำให้ Tan delta ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่หลังจากนั้นจะเริ่มคงที่ โดยปริมาณซิลิกาที่ใช้ไม่ควรเกิน 40 phr (2 ใน 3) เพราะจะมีผลให้สมบัติเชิงกลด้อยลง

จากผลการวิจัยที่ใช้สูตรยางเบลนด์ระหว่าง NR/SBR สูตรดอกยางรถยนต์โดยสารนี้ สรุปได้ว่ามีความเป็นไปได้ที่จะใช้สารตัวเติมทั้งสองร่วมกันในยางคอมปาวด์สูตรดอกยางรถยนต์เพื่อลดสมบัติการหน่วงของล้อและลดพลังงานที่ใช้ในการขับเคลื่อน โดยที่ยังคงใช้ยาง E-SBR แบบเดิมร่วมกับยางธรรมชาติ โดยสัดส่วนสารตัวเติม N-330/Ultrasil VN3 ที่เหมาะสมที่สุดคือ 40phr/20phr เนื่องจากเป็นสัดส่วนที่ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตที่ดีตามต้องการโดยที่ยางคอมปาวด์ก่อนวัลคาไนซ์ยังคงรักษาสมบัติความหนืดและโมดูลัสสะสมไว้ที่ระดับใกล้เคียงกับการใช้เขม่าดำแบบเดิม ซึ่งจะทำให้ไม่ส่งผลต่อสมบัติการแปรรูปมากนัก จากการคำนวณราคาต้นทุนเมื่อใช้สารตัวเติม N-330/Ultrasil VN3 ที่สัดส่วน 40phr/20phr เปรียบเทียบกับการใช้เขม่าดำ N-330 ปริมาณ 60 phr ดังสูตรที่ใช้ในการวิจัยนี้ พบว่าการใช้สารตัวเติมผสมจะทำให้ยางคอมปาวด์มีราคาสูงขึ้นประมาณ 4 บาทต่อกิโลกรัม ในขณะที่หากใช้ซิลิกาล้วนจะมีผลเพิ่มต้นทุนประมาณ 11 บาทต่อกิโลกรัม ซึ่งต้นทุนที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากราคาของสารคู่ควบไซเลนที่ใช้

7. ข้อเสนอแนะ

ผลการวิจัยที่ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการใช้สารตัวเติมซิลิการ่วมกับเขม่าดำในสูตรดอกยางรถยนต์โดยสารทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติการหน่วงลดลงซึ่งจะส่งผลให้ลดแรงต้านการหมุนของล้อและลดพลังงานที่ใช้ในการขับเคลื่อน อย่างไรก็ตามการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการและใช้เครื่องผสมยางสองลูกกลิ้งในการเตรียมยางคอมปาวด์ ซึ่งแตกต่างจากการผสมยางในระดับอุตสาหกรรมเนื่องจากข้อจำกัดทางด้านเครื่องมือในการวิจัย รวมทั้งใช้สูตรยางคอมปาวด์ที่อ้างอิงตามมาตรฐานมากกว่าสูตรยางที่ใช้จริงในอุตสาหกรรมยางล้อ จึงควรมีการนำแนวทางการใช้สารตัวเติมผสมระหว่างซิลิกากับเขม่าดำนี้ไปวิจัยเพิ่มเติมในระดับอุตสาหกรรม โดยมีการทดลองกับสูตรที่ใช้จริง ทำการขึ้นรูปและทดสอบผลิตภัณฑ์จริงเพื่อวิเคราะห์ให้เห็นชัดว่าการเปลี่ยนมาใช้สารตัวเติมผสมนี้จะสามารถลด rolling resistance และลดพลังงานที่ใช้ได้กี่เปอร์เซ็นต์ ถึงแม้ว่าในปัจจุบันผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่ของโลกและในประเทศไทยได้มีการใช้สารตัวเติมผสมนี้ในผลิตภัณฑ์บางประเภท แต่ข้อมูลต่างๆถูกปิดบังเนื่องจากเหตุผลทางธุรกิจ จึงทำให้ยากที่จะทำให้ผู้ประกอบการรายย่อยสามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์เพื่อการแข่งขันได้ การใช้ซิลิกาทดแทนเขม่าดำเป็นทิศทางการใช้สารตัวเติมอินทรีย์ทดแทนสารตัวเติมที่ได้จากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิง จึงควรที่จะมีการวิจัยต่อยอดเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยางประเภทต่างๆ ทั้งที่เป็นผลิตภัณฑ์ยางล้อ (tire products) และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช่ยางล้อ (non-tire products) ที่ยังใช้เขม่าดำล้วนเป็นสารตัวเติม

8. เอกสารอ้างอิง

- ASTM E1136-93. Standard specification for a radial standard reference test tire. Annual Book of ASTM, Section 9, Volume 09.02
- Byers J. T. 2002. Fillers for balancing passenger tire tread properties. *Rubber Chemistry and Technology*, 75: 527-547.
- Dierkes. W. K. 2005. Economic mixing of silica-rubber compounds. PhD Thesis, The University of Twente (The Netherlands).
- Frohlich J., Niedermeier W. and Luginsland H. D. 2005. The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36: 449-460.
- Goerl U., Hunsche A., Mueller A. and Koban H. G. 1997. Investigations into the silica/silane reaction system. *Rubber Chemistry and Technology*, 70: 608-623.
- LeBlanc J. L. 2002. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, 27: 627-687.
- Luginsland H. D., Frohlich J. and Wehmeier A. 2002. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, 75: 563-579.
- Murphy L.J., Wang M. J. and Mahmud K. 1998. Carbon-silica dual phase filler: Part III. ESCA and IR characterization. *Rubber Chemistry and Technology*, 71: 998-1014.
- Murphy L. J., Khmel'nitskaia E., Wang M. J. and Mahmud K. 1998. Carbon-silica dual phase filler: Part IV. Surface chemistry. *Rubber Chemistry and Technology*, 71: 1015-1027.
- Murphy L. J., Wang M. J. and Mahmud K. 2000. Carbon-silica dual phase filler: Part V. Nano-morphology, *Rubber Chemistry and Technology*, 73: 25-38.
- Rattanasom N., Saowapark T. and Deeprasertkul C. 2007. Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler, *Polymer Testing*, 26: 369-377.
- Rauline R. (to Michelin). EP 0501 227A1, Feb. 12, 1992.
- Reuvekamp L.A.E.M. 2003. Reactive mixing of silica and rubber for tyres and engine mounts, PhD Thesis, The University of Twente (The Netherlands).
- Schaal S. and Coran A. Y. 2000. The effects of certain recipe ingredients and mixing sequence on the rheology and processability of silica- and carbon black-filled tire compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 73: 240-252.
- Wang M. J., Zhang P and Mahmud K. 2001. Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber: Part IX. Application to truck tire tread compound. *Rubber Chemistry and Technology*, 74: 124-137
- Wang M. J., Murphy L. J., Mahmud K., Kutsovsky Y., Laube S. and Zhang P. 2002. New generation carbon-silica dual phase filler Part I. Characterization and application to passenger tire, *Rubber Chemistry and Technology*, 75: 247-264.