



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

แผนงานวิจัย

ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาสำหรับผลิตภัณฑ์ยางล้อประหยัดพลังงาน
(Silica Reinforced-Rubber Compounds for Energy Saving Tires)

โดย ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหกะโร และ ผศ.ดร.สุฤกษ์ คงทอง

สัญญาเลขที่ RDG5550103

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

แผนงานวิจัย

ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาสำหรับผลิตภัณฑ์ยางล้อประหยัดพลังงาน

- | | |
|------------------|---|
| โครงการย่อยที่ 1 | อิทธิพลของชนิดซิลิกา ชนิดไซเลนและสารเคมีอื่นในสูตรยางต่อสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกา |
| โครงการย่อยที่ 2 | ความเสถียรของยางคอมปาวด์และผลการทำงานเสริมกันของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลกับสารคู่ควบไซเลนในยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา |

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหะโร
2. ผศ.ดร.สุฤกษ์ คงทอง

สังกัด

- มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี
มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย วช.-สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อแผนงาน (ภาษาไทย) ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาสำหรับผลิตภัณฑ์ยางล้อประหยัดพลังงาน

(ภาษาอังกฤษ) Silica Reinforced-Rubber Compounds for Energy Saving Tires

ชื่อหัวหน้าแผนงานและหัวหน้าโครงการย่อยที่ 1 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

ชื่อหัวหน้าโครงการย่อยที่ 2 หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ชื่อ-สกุล ผศ.ดร.สุฤกษ์ คงทอง

หน่วยงาน สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์และทรัพยากร
มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์

ที่อยู่ อ.ท่าศาลา จ.นครศรีธรรมราช 80160

โทรศัพท์/โทรสาร 075-672-326 / 075-672399 E-mail: ksueurg@wu.ac.th

งบประมาณทั้งโครงการ 707,800 บาท

ระยะเวลาดำเนินการ 12 เดือน ตั้งแต่วันที่ 15 สิงหาคม 2555 ถึงวันที่ 14 สิงหาคม 2556

ขยายระยะเวลา 2 เดือน ถึงวันที่ 14 ตุลาคม 2556

ปัญหาที่ทําวิจัยและความสำคัญ

การลดแรงต้านการหมุนของดอกล้อหรือลด Tire rolling resistance เป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยลดการใช้ น้ำมันหรือพลังงานที่ใช้ จากการผลัดกันเริ่มแรกจากกลุ่มประเทศในสหภาพยุโรปเพื่อกำหนดเรื่องการติดฉลาก ยางล้อหรือ Tire labeling (EC Regulation 1222/2009) โดยยึดเกณฑ์การประหยัดพลังงาน ความสามารถในการยึด เกาะถนน และเสียงที่เกิดขึ้นในขณะขับ ทำให้บริษัทผู้ผลิตยางล้อจำเป็นต้องปรับเปลี่ยนการผลิตจากเดิมที่ใช้สาร เสริมแรงเข้ามาเป็นซิลิกา ถึงแม้ว่าเทคโนโลยีการใช้ซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลนจะเป็นที่รู้จักกันแพร่หลายในกลุ่ม ผู้ผลิตขนาดใหญ่ แต่พบว่าเป็นเรื่องค่อนข้างใหม่และยากสำหรับผู้ประกอบการขนาดกลางและเล็กที่ยังขาดความรู้ ความเข้าใจในเรื่องของการใช้ซิลิกาในยางคอมปาวด์ให้ได้ผลดีตามที่ต้องการ เนื่องจากการเปลี่ยนชนิดสารเสริมแรงจาก เขม่าดำมาเป็นซิลิกาในสูตรคอมปาวด์สำหรับยางล้อนั้น ต้องมีการปรับเปลี่ยนขั้นตอนและสถานะของการผสม การ แก้ไขปัญหาความไม่เข้ากันระหว่างยางกับซิลิกาโดยการเพิ่มอันตรกิริยาทางเคมีระหว่างกัน การทำให้ซิลิกากระจายตัว ในยางได้ดีและไม่เกิดการเกาะเป็นกลุ่มก้อนแอกไกลเมอร์ใหม่หลังการผสมและเก็บยางคอมปาวด์ไว้ก่อนนำไปใช้ ความเข้าใจในปฏิกิริยาทางเคมีที่เกี่ยวข้องและผลขององค์ประกอบต่างๆที่เลือกใช้สูตรยาง เช่น ชนิดยาง เกรดของซิลิกา ชนิดสารคู่ควบไซเลนและสารเคมีอื่นๆในสูตร ในงานวิจัยนี้จึงต้องการสร้างองค์ความรู้และความเข้าใจที่เกี่ยวข้อง กับการออกสูตรยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกา ทั้งนี้เพื่อให้ผู้ประกอบการสามารถนำผลที่ได้ไปปรับใช้ตามความ เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ผลิตบนพื้นฐานของความรู้ความเข้าใจเรื่องของเทคโนโลยีซิลิกาอย่างแท้จริง

วัตถุประสงค์

1. เพื่อสร้างความรู้ความเข้าใจในเรื่องของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาสำหรับผลิตภัณฑ์ยางล้อประหยัดพลังงาน โดยทราบพารามิเตอร์สำคัญที่กำหนดสมบัติของยางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกาทำให้สามารถเลือกองค์ประกอบในสูตร ยางเพื่อก่อสูตรยางที่เหมาะสมให้ได้สมบัติตามต้องการได้

2. ทราบผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับสารควบไซเลนต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยางที่ได้ และทราบความเสถียรของยางคอมปาวด์ที่ได้เปรียบเทียบกับการใช้ซิลิการ่วมกับไซเลน

ผลการดำเนินงาน

โครงการที่ 1 อิทธิพลของชนิดซิลิกา ชนิดไซเลนและสารเคมีอื่นในสูตรยางต่อสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกา

1.1 ผลของชนิดสารตัวเติมและเกรดของซิลิกาต่อสมบัติของยาง

เมื่อศึกษาผลของชนิดซิลิกาต่อสมบัติของยางโดยใช้เขม่าดำเกรด HAF (N330) เป็นสารตัวเติมสำหรับสูตรอ้างอิง เลือกใช้ซิลิกานชนิดตกตะกอน (Precipitated silica) แบบปกติ หรือ Conventional precipitated silica (CV silica) สองเกรด ได้แก่ Ultrasil VN2 และ Ultrasil VN3 และซิลิกาเกรดพิเศษที่สามารถกระจายตัวได้ง่ายในยางหรือ Highly dispersible silica (HD silica) สองเกรด คือ Ultrasil 7005 และ Hisil EZ160GD โดยใช้ยางคอมปาวด์สามชนิด ได้แก่ ยางธรรมชาติ (NR) ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางเอสบีอาร์แบบอิมัลชัน (NR/e-SBR) และยางธรรมชาติเบลนด์กับยางเอสบีอาร์แบบสารละลายหรือโซลูชัน (NR/s-SBR) พบว่า ยางคอมปาวด์ที่ใช้ HD silica เกรด Ultrasil 7005 และ Hisil EZ160GD มีความหนืดมู้นี้สูงกว่ายางที่ใช้ CV silica คือ Ultrasil VN3 และ Ultrasil VN2 โดยยางที่ได้มีความหนืดมู้นี้สูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเขม่าดำ และยางมีอัตราการวัลคาไนซ์ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับยางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ ทั้งนี้การใช้ HD silica ให้ยางที่มีปริมาณยางบาวด์สูงกว่าการใช้ CV silica และ N330

ยางที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับสารควบไซเลนมีมอดุลัสต่ำกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ โดยในกลุ่มของซิลิกาพบว่าการใช้ Ultrasil VN3 ให้มอดุลัสเด่นที่สุด ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงเด่นกว่ายางเบลนด์อย่างชัดเจนและการใช้ซิลิกาทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำเล็กน้อย แต่ยางเบลนด์ที่ใช้เขม่าดำและซิลิกาเกรดต่างๆมีความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน ยางวัลคาไนซ์ทุกสูตรมีความแข็งแรงอยู่ในช่วง 60-70 Shore A การเสริมแรงด้วยเขม่าดำให้ยางธรรมชาติที่มีความต้านทานต่อการสึกหรอดีที่สุด แต่ยางเบลนด์ NR/SBR ที่ใช้สารตัวเติมทั้งสองประเภทมีสมบัติใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาค่าความร้อนสะสมในยางพบว่ายางที่ใช้ซิลิกามีความร้อนสะสมต่ำกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ โดยยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่ใช้ Ultrasil VN3 มีความร้อนสะสมต่ำที่สุด ผลการวิเคราะห์ค่าแทนเจนต์สูญเสียหรือ $\tan \delta$ พบว่ายางธรรมชาติและยาง NR/e-SBR มีค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 0°C สูงกว่า และมี $\tan \delta$ ที่ 60°C ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับยางที่ใช้เขม่าดำ ดังนั้นการใช้ซิลิกาเสริมแรงให้สมบัติของยางล้อที่พึงประสงค์คือมี Wet grip ดีกว่าและมีแรงต้านการหมุนของล้อต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เขม่าดำ โดยยางที่ใช้ Ultrasil VN 3 มี $\tan \delta$ ที่ 60°C ต่ำสุด

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของยางทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์พบว่าการใช้ CV silica และเขม่าดำให้ยางที่มีความหนืดมู้นี้ใกล้เคียงกันและต่ำกว่าความหนืดมู้นี้ของยางที่ใช้ HD silica การใช้เขม่าดำให้สมบัติเด่นด้านมอดุลัส แต่ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้เขม่าดำและซิลิกามีความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน ซึ่งพบว่าในกลุ่มของซิลิกานั้น Ultrasil VN3 ให้สมบัติเด่นที่สุด การใช้ซิลิกาให้ยางที่มีสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาด ความกระด้างตัว และมีความต้านทานต่อการบ่มเร่งดีกว่า ในขณะที่มีความร้อนสะสมและแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเขม่าดำ ดังนั้นซิลิกาให้ผลดีกว่าสำหรับการทำยางล้อประหยัดพลังงานหรือยางที่ให้ Rolling resistance ต่ำ จากผลการวิจัยนี้พบว่าการใช้ HD silica ไม่ได้ให้สมบัติเชิงกลของยางเหนือกว่าการใช้ CV silica ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาผลโดยรวมพบว่าการใช้ Ultrasil VN3 ให้ผลเด่นกว่าซิลิกาเกรดอื่นๆ ซึ่งอาจจะเกิดจากการใช้ซิลิกาในสูตรยางธรรมชาติล้วนและยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดสูงในระหว่างการผสมทำให้กลุ่มก้อนของสารตัวเติมแตกออกจากกันได้ง่ายกว่าการผสมในสูตรยางที่ใช้ยางสังเคราะห์ที่มีความหนืดต่ำ

1.2 ผลของชนิดสารควบไซเลนต่อสมบัติของยาง

ผลการเปรียบเทียบสมบัติของยางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกา Ultrasil VN3 ร่วมกับสารควบไซเลนต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfide (TESPT), Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-disulfide (TESPD) และ -

S-[3-(triethoxysilyl)propyl]-octanethioate (NXT) โดยกำหนดปริมาณไซเลนที่ใช้ให้เท่ากันโดยโมล นอกจากนี้เนื่องจากในโครงสร้างโมเลกุลของ TESPT มีกำมะถันมากกว่าไซเลนชนิดอื่นๆ ในสูตรที่ใช้ TESPD และ NXT จึงได้เตรียมคอมปาวด์แบบที่มีการใส่กำมะถันเพิ่มด้วยเพื่อให้มีปริมาณกำมะถันรวมในสูตรยางเท่ากัน ผลการศึกษาพบว่าชนิดของไซเลนมีผลเพียงเล็กน้อยต่อความหนืดของยางคอมปาวด์ที่ได้ โดยยาง NR/e-SBR มีความหนืดสูงที่สุด และยาง NR/s-SBR กับยาง NR มีความหนืดใกล้เคียงกัน การใช้ TESPD ให้ยางคอมปาวด์ที่มี Scorch time หรือความปลอดภัยในการแปรรูปมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณไซเลนเท่ากันโดยไม่ใส่กำมะถันเพิ่ม พบว่าการใช้ TESPT ในยาง NR และ NR/e-SBR ให้ความปลอดภัยในการแปรรูปน้อยที่สุด จากเส้นกราฟการวัลคาไนซ์พบว่าการใช้ NXT แบบไม่เพิ่มกำมะถันให้ค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) ต่ำสุด และยางคอมปาวด์ทุกชนิดที่ใช้ TESPT มีปริมาณยางบาวด์สูงสุด

ยางวัลคาไนซ์ทุกชนิดที่ใช้สารคู่ควบ NXT มีมอดุลัสต่ำกว่ายางที่ใช้ TESPT และ TESPD อย่างชัดเจนจึงมีความสามารถในการยืดสูงสุด และการใช้ TESPT ให้ยางที่มีมอดุลัสเด่นที่สุด โดยยาง NR ที่ใช้ TESPT และ TESPD มีมอดุลัส ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดใกล้เคียงกัน ส่วนยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่ใช้ TESPD มีความทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุด ยาง NR ที่ใช้ NXT โดยไม่เพิ่มกำมะถันมีความทนทานต่อแรงดึงด้อยกว่าสูตรอื่นๆ เล็กน้อยแต่เมื่อเพิ่มกำมะถันแล้วจะมีสมบัติระดับเดียวกัน ส่วนในยาง NR/s-SBR นั้นพบว่าไซเลนทั้งสามชนิดให้ความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน ยางทุกชนิดที่ใช้ไซเลนชนิดต่างๆ มีความแข็งแรงใกล้เคียงกัน ยางเบลนด์ให้สมบัติความทนทานต่อการสึกหรอดีกว่ายางธรรมชาติโดยไซเลน TESPT ให้สมบัตินี้ดีกว่า TESPD และ NXT เมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนสะสมของยางชนิดเดียวกันแต่ใช้ไซเลนชนิดต่างกันที่ปริมาณเท่ากันโดยโมลพบว่ายางที่ใช้ TESPT มีความร้อนสะสมต่ำกว่ายางที่ใช้ TESPD และ NXT แต่การเพิ่มกำมะถันในสูตรที่ใช้ TESPD และ NXT ทำให้ความร้อนสะสมในยางลดลง ซึ่งยางธรรมชาติที่ใช้สารคู่ควบไซเลนทั้งสามชนิดมี $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 0 และ 60°C ค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดย TESPT ให้ $\tan \delta$ ที่ 0°C มากกว่ายางอื่นเล็กน้อย ส่วนผลการใช้ไซเลนทั้งสามชนิดให้ยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่มีค่า $\tan \delta$ ที่ 60°C ใกล้เคียงกันแต่มีความแตกต่างของค่า $\tan \delta$ ที่ 0°C อย่างชัดเจน ทั้งนี้ TESPT ให้ $\tan \delta$ ที่ 0°C สูงกว่า TESPD และ NXT ซึ่งบ่งชี้ว่ายางจะมีสมบัติการยึดเกาะถนนของยางล้อดีที่สุดที่สุด

เมื่อพิจารณาผลการทดลองเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงพบว่ายาง NR และ NR/e-SBR มีสมบัติส่วนใหญ่ที่เทียบเคียงได้จึงเหมาะสำหรับการทำคอมปาวด์สำหรับสูตรดอกยางล้อ แต่ยาง NR/s-SBR ให้สมบัติหลายประการด้อยกว่าค่าอ้างอิงมาก เมื่อพิจารณาในส่วนของยาง NR และ NR/e-SBR พบว่าคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิการ่วมกับ NXT มีมอดุลัสและความแข็งแรงสูงกว่าสูตรอื่นๆ แต่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดและ $\tan \delta$ ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ TESPT และ TESPD ดังนั้นการใช้ไซเลน TESPT แบบเดิมหรือการใช้ TESPD ที่มีความปลอดภัยในการแปรรูปมากขึ้นยังให้สมบัติต่างๆ โดยรวมเด่นกว่าการใช้ NXT

1.3 ผลการใช้ไดไฮโอฟอสเฟสเปรียบเทียบกับไดฟีนิลกัวนิติน

ผลของการใช้ไดไฮโอฟอสเฟส (DTP) ชนิด Dibutylidithiophosphate zinc salt (Rhenocure®TP/S, Rhein Chemie) เปรียบเทียบกับไดฟีนิลกัวนิติน (DPG) เป็นสารตัวเร่งทุติยภูมิ (Secondary accelerator) ในสูตรยาง พบว่ายางคอมปาวด์ทุกชนิดที่ใช้ DTP ทั้งที่ปริมาณ 0.5 และ 1.0 phr มีความหนืดสูงกว่ายางที่ใช้ DPG 1.0 phr เล็กน้อย โดยยางทั้งสามชนิดที่ใช้ DTP 1.0 phr เกิดการสก๊อชเร็วกว่ายางที่ใช้ DTP 0.5 phr และ DPG 1.0 phr ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสารตัวเร่งทั้งสองชนิดมีความว่องไวแตกต่างกัน ในคอมปาวด์ยางธรรมชาติ DTP ทำให้ยางเริ่มเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็วกว่าแต่ DPG มี Cure rate index สูงกว่าและมีความปลอดภัยในการแปรรูปมากกว่า

ยาง NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ DPG และ DTP มีความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดใกล้เคียงกัน สำหรับยาง NR การใช้ DTP แทน DPG ที่ปริมาณ 1.0 phr เท่ากันให้ยางที่มีมอดุลัสเหมือนเดิมและให้ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดดีขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ยาง NR/e-SBR และ NR/s-SBR ที่ใช้ DTP 0.5 phr ให้สมบัติใกล้เคียงกับการใช้ DPG 1.0 phr มากกว่า การเพิ่มปริมาณ DTP เป็น 1.0 phr ในยางเบลนด์มีผลให้ยางมีมอดุลัสเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจนส่งผลให้ยางมีความสามารถในการยืดลดลง โดยยางวัลคาไนซ์ทั้งหมดมีความแข็งแรงใกล้เคียงกัน และยางคอม

ปาวด์ที่ใช้ DTP มีความทนทานต่อการสึกหรอดีกว่าเมื่อเทียบกับยางที่ใช้ DPG เนื่องจากมีอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางสูงกว่า ส่วนในแง่ของความร้อนสะสมและการกระเด็นตัวพบว่าการใช้ DPG และ DTP ที่ปริมาณ 1.0 phr เท่ากันให้ยางที่มีสมบัติใกล้เคียงกัน ยาง NR ที่ใช้ DTP มีค่า Tan δ ที่ 0 °C สูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ DPG ดังนั้นการใช้ DTP จะให้ยางที่มี Wet grip ดีกว่า แต่มีค่า Tan δ ที่ 60°C เพิ่มขึ้นเล็กน้อยด้วย ส่วนยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่ใช้ DPG และ DTP ทั้งที่ปริมาณ 0.5 และ 1.0 phr มีมอดุลัสสะสมและ Tan δ ในระดับที่ใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นจากการพิจารณาสมบัติต่างๆโดยรวมที่ได้จึงสรุปได้ว่าสามารถใช้ DTP ที่มีความปลอดภัยสูงกว่า DPG ในยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาได้

โครงการที่ 2 ความเสถียรของยางคอมปาวด์และผลการทำงานเสริมกันของหมู่ไอพอกไซต์กับสารคู่ควบไซเลนในยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา

2.1 ผลการใช้ยางธรรมชาติไอพอกไซต์ร่วมกับยางธรรมชาติโดยไม่มีสารคู่ควบไซเลนเปรียบเทียบกับการใช้ไซเลนและการไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใด ๆ

เมื่อใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ทางการค้าปริมาณ 3-15 phr ผสมกับยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกามีผลให้ยางคอมปาวด์มีความเหนียวลดลง โดยการใช้ยาง ENR-50 เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้ยางมีความเหนียวที่ต่ำกว่าการใช้ ENR-25 จากลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C พบว่ายางคอมปาวด์ที่ไม่ใช้สารคู่ควบและ ENR แสดงลักษณะการเกิดฟล็อกคูเลชัน (Flocculation) หรือการกลับมารวมตัวกันใหม่ของซิลิกาแอกกรีเกตหลังจากที่ยางได้รับความร้อนก่อนที่จะเกิดการเชื่อมโยงพันธะอย่างชัดเจน การใช้สารคู่ควบไซเลนทำให้ยางมีเวลาสก๊อชและเวลาการวัลคาไนซ์สั้นกว่าสูตรอื่นๆ โดยการใช้ยาง ENR ร่วมกับ NR ทำให้ยางคอมปาวด์เกิดฟล็อกคูเลชันลดลงอย่างมากซึ่งแสดงว่าซิลิกาเกิดการกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น แต่ยางคอมปาวด์ยังแสดงผลการหน่วงปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เนื่องจากซิลิกาอยู่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหมู่ไอพอกไซต์ในยาง ENR ยังไม่สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไซลานอลและเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาได้มากพอ การใช้ยาง ENR มีผลให้ปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้นและค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง ENR ที่ใช้ แต่ก็ยังมีค่าต่ำกว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ไซเลน TESPT มาก หลังการวัลคาไนซ์ ยางที่มี ENR เพิ่มความเข้ากันได้มีมอดุลัสเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับยางที่ไม่มีทั้งไซเลนและ ENR แต่ยังต่อยกกว่ายางที่ใช้ไซเลนมาก การเพิ่มปริมาณยาง ENR ทำให้ยางมีมอดุลัสเพิ่มขึ้นซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อใช้ยาง ENR-50 แต่ไม่มีผลปรับปรุงความทนทานต่อแรงดึง การใช้ยาง ENR ใส่ลงไปในสูตรยาง NR ที่ใช้ซิลิกามีผลให้ยางมีความทนทานต่อการฉีกขาดดีกว่ายางที่ไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใด ๆ อย่างชัดเจนแต่ยังคงต่อยกกว่ายางที่ใช้ TESPT ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่าการหนึ่งว่ายาง ENR มีผลให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดีขึ้น แต่ก็ไม่มีผลปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการสึกหรอและการกระเด็นตัว

จากผลของการใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ในสูตรยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาพบว่าเมื่อเพิ่มในจำนวนมากขึ้นเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ใด ๆ กล่าวคือทำให้ยางมีความเหนียวที่ลดลง ลักษณะการวัลคาไนซ์ดีขึ้น มีปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้น มอดุลัสและความทนทานต่อการฉีกขาดดีขึ้น แต่สมบัติอื่นๆอีกหลายประการ ยังอยู่ในระดับใกล้เคียงกับยางที่ใช้ซิลิกาโดยไม่มียาง ENR ทั้งนี้ยางคอมปาวด์ที่ได้ยังมีสมบัติทั้งหมดต่อยกกว่ายางที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT อย่างชัดเจน

2.2 ผลของการใช้ยางธรรมชาติไอพอกไซต์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนในคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกา

เมื่อใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ปริมาณ 12 phr ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน TESPT แปรปริมาณที่ 1.8, 3.6 และ 5.4 phr หรือคิดเป็น 3, 6 และ 9 wt% เทียบกับน้ำหนักซิลิกา พบว่าการเพิ่มปริมาณของไซเลนทำให้ยางคอมปาวด์มีความเหนียวเพิ่มขึ้นโดยยางคอมปาวด์ที่ใช้ ENR-50 มีความเหนียวที่สูงกว่ายางที่ใช้ ENR-25 เล็กน้อย เนื่องจากผลของปริมาณหมู่ไอพอกไซต์ ส่วนในแง่ของสมบัติการวัลคาไนซ์พบว่ายางคอมปาวด์ที่มี ENR เพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวยังมีลักษณะการวัลคาไนซ์ต่ำโดยเฉพาะเมื่อใช้ ENR-25 แต่มีสมบัติดีขึ้นมากเมื่อใช้ร่วมกับ TESPT การเพิ่มปริมาณ TESPT ทำให้ยางมี Scorch time ลดลงและดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณยางบาวด์ของ

ยางคอมปาวด์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อใช้ TESPT มากกว่า 3 wt% หรือมากกว่า 1.8 phr และคอมปาวด์ที่มียาง ENR-50 เพิ่มความเข้ากันได้มีปริมาณยางบาวด์สูงกว่าคอมปาวด์ที่ใช้ ENR-25

สมบัติการดึงของยางวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อใช้ไซเลน โดยสูตรที่ใช้ ENR-25 12 phr แสดงสมบัติที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณไซเลนมากกว่าและที่ปริมาณ TESPT 6 และ 9 wt% ของซิลิกาให้ยางที่มีความทนทานต่อแรงดึงดีที่สุด ส่วนในกรณีที่ใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลนพบว่ายางวัลคาไนซ์ก็มีค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ TESPT ที่ใช้ แต่การใช้ TESPT ปริมาณ 3, 6 และ 9 wt% ของซิลิกาให้ความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ยางที่ใช้ ENR-25 ร่วมกับ TESPT 6wt% กับยางที่ใช้ ENR-50 ร่วมกับ TESPT 3wt% มีค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% ใกล้เคียงกัน หากใช้ไซเลนน้อยกว่า 3wt% การใช้ ENR-50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะให้สมบัติที่ดีกว่าการใช้ ENR-25 นอกจากนี้ยางวัลคาไนซ์ทุกสูตรมีความแข็งแรงใกล้เคียงกันแต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณไซเลน TESPT ที่ใช้ การใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับ TESPT 3.6 phr (6 wt%) และการใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับ TESPT 1.8 phr (3 wt%) มีผลให้ยางมีความทนทานต่อการฉีกขาดใกล้เคียงกัน นอกจากนี้พบว่าการใช้ TESPT มีผลปรับปรุงความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระเด็นตัว โดยยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาที่ใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT มีค่า Tan δ ที่ 0°C เพิ่มขึ้น และมีค่า Tan δ ที่ 60°C ลดลง แสดงว่าหากนำคอมปาวด์ไปทำยางล้อก็ควรจะได้ยางที่มีสมบัติการเกาะถนนดีขึ้นและมีความต้านทานต่อการหมุนของล้อลดลง อย่างไรก็ตามยางที่ใช้ไซเลน 9 wt% ยังคงมีค่า Tan δ ที่อุณหภูมิ 60°C ต่ำที่สุด

ถึงแม้ว่าการใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับ TESPT 3 wt% ของซิลิกา จะให้สมบัติการแปรรูปและสมบัติเชิงกลต่างๆโดยรวมดีในระดับใกล้เคียงกับการใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับ TESPT 6 wt% แต่ผลการวิเคราะห์ค่าแทนเจนต์สูญเสียพบว่าการมียาง ENR-50 เป็นองค์ประกอบในยางคอมปาวด์ส่งผลให้ยางมีค่า Tan δ ที่อุณหภูมิ 60°C สูงกว่า และมี Tan δ ที่อุณหภูมิ 0°C ต่ำ ซึ่งเป็นผลต้านลบต่อ Rolling resistance และ Wet grip ดังนั้นการใช้ยาง ENR-25 ร่วมกับ TESPT จึงมีความเหมาะสมกว่า

2.3 การเปลี่ยนแปลงของสมบัติยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ใช้สารคู่ควบไซเลน และใช้สารคู่ควบไซเลนร่วมกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เปรียบเทียบกับยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยเขม่าดำ

ผลการศึกษาอิทธิพลของสภาวะการเก็บรักษายางมาสเตอร์แบทก่อนที่จะนำไปผสมสารวัลคาไนซ์เพื่อเตรียมเป็น Final compound ที่มีต่อสมบัติต่างๆทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์ โดยได้เก็บยางไว้ที่อุณหภูมิ 4°C อุณหภูมิห้อง (RT) และ 60°C เป็นเวลานาน 24, 72 และ 168 ชั่วโมง ใช้ยางคอมปาวด์ 4 สูตร ได้แก่ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยเขม่าดำ N330 ยางเสริมแรงด้วยซิลิการ่วมกับ TESPT 5.4 phr ยางเสริมแรงด้วยซิลิการ่วมกับยาง ENR-25 12 phr และยางเสริมแรงด้วยซิลิกาโดยมียาง ENR-25 12 phr ร่วมกับ TESPT 3.6 phr พบว่า ยางมาสเตอร์แบทที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำมีความหนืดมูนนี้ต่ำกว่ายางที่ใช้ซิลิกา และจากลักษณะการเปลี่ยนแปลงของความหนืดมูนนี้ของยางคอมปาวด์ต่างๆแสดงให้เห็นว่าซิลิกาไม่ได้เกิด Flocculation หรือเกิดการเคลื่อนที่มาเกาะกลุ่มกันใหม่ภายใต้สภาวะการเก็บที่ศึกษา การใช้เขม่าดำมีผลให้ยางคอมปาวด์มี Scorch time และ Cure time สั้นที่สุด และสูตรที่ใช้ยาง ENR-25 เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวมีลักษณะการวัลคาไนซ์ด้อยที่สุดโดยพบว่าในช่วงต้นที่ยางได้รับความร้อนที่อุณหภูมิการวัลคาไนซ์จะมีการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิดก่อนที่จะเริ่มเกิดการเชื่อมโยงซึ่งลักษณะนี้บ่งบอกว่ายางเกิดการ Flocculation และยางเข้าสู่สภาวะ Optimum cure ช้ากว่าสูตรอื่นๆ บ่งชี้ว่าหมู่อิพอกไซด์ในยาง ENR-25 ที่ใช้นั้นไม่สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไซลานอลเพื่อลดความเป็นขี้และความเปราะได้ในระดับเดียวกับการใช้ไซเลน TESPT นอกจากนี้พบว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกาโดยไม่ใช้ไซเลนและใส่เพียงยาง ENR-25 12 phr มีลักษณะการวัลคาไนซ์แตกต่างกันเมื่อเปลี่ยนแปลงสภาวะการเก็บยางมาสเตอร์แบท พบว่ายางเริ่มมีค่าแรงบิดสูงสุด (M_H) สูงกว่าสูตรอื่นๆเมื่อใช้ยางมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 72 และ 168 ชั่วโมง ซึ่งแสดงว่าในระบบนี้ซิลิกามีการกระจายตัวและมี Compound storage stability ต่ำกว่าสูตรอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลปริมาณยางบาวด์ที่มีค่าต่ำสุด

หลังวัลคาไนซ์แล้วยางที่เตรียมได้จากมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ภายใต้สภาวะต่างกันแสดงสมบัติต่างๆ เช่น โมดูลัสที่ระยะยืด 300% ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาด ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระด้างตัวใกล้เคียงกัน โดยสมบัติที่แตกต่างกันของยางเป็นผลจากชนิดของสารตัวเติมที่ใช้ ยกเว้นสูตรที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR ที่ค่าโมดูลัสและความทนทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหากเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้นานขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของค่าแรงบิดสูงสุดในกราฟการวัลคาไนซ์ โดยโมดูลัสที่ระยะยืด 300% ของยางสูตรต่างๆเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ Carbon black (N330) > Silica/silane ~ Silica/ENR/silane > Silica/ENR และความทนทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ Silica/silane > Silica/ENR/silane > Carbon black (N330) > Silica/ENR ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้เซมาดำและซิลิกามีความแข็งใกล้เคียงกัน โดยยางที่ใช้เซมาดำและซิลิการ่วมกับไซเลนมีความทนทานต่อการฉีกขาดดีใกล้เคียงกันและเหนือกว่ายางที่ใช้ซิลิกาแบบไม่มีไซเลนมากซึ่งสอดคล้องกับสมบัติอื่นๆ ส่วนยางที่ใช้ซิลิกากับ ENR เพิ่มความเข้ากันได้มีสมบัติด้อยที่สุด การใช้ซิลิการ่วมกับไซเลนให้ยางที่มีความร้อนสะสมต่ำกว่ายางที่ใช้เซมาดำและยางที่ใช้ซิลิกา/ENR/ไซเลน ในขณะที่ยางที่ใช้ซิลิกา/ENR มีความร้อนสะสมสูงมาก ซึ่งจะเห็นได้ว่ายางนี้มีการกระด้างตัวด้อยที่สุดเช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าการใช้ซิลิกาเพื่อเสริมแรงในยางให้มีประสิทธิภาพสูงสุดนั้นจำเป็นต้องมีสารคู่ควบไซเลนที่ทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างซิลิกากับยางและการใช้ ENR เพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวยังมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอ

ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 และ 168 ชม. พบว่ายางวัลคาไนซ์ทุกสูตรมีสมบัติเชิงกลพลวัตเปลี่ยนแปลงน้อยมาก โดยยางที่ใช้เซมาดำและซิลิกาที่มีสารคู่ควบหรือสารเพิ่มความเข้ากันได้ต่างกันมีสมบัติเชิงกลพลวัตต่างกันชัดเจน พบว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิการ่วมกับไซเลนมี $\tan \delta$ ที่ 60°C ต่ำกว่าสูตรอื่นๆอย่างชัดเจนซึ่งแสดงว่ายางนี้จะให้สมบัติ Rolling resistance ต่ำที่สุด โดยยางยังมีค่า $\tan \delta$ ที่ 0°C สูงกว่ายางที่ใช้เซมาดำด้วย ดังนั้นในแง่ของสมบัติ Wet grip และ Rolling resistance การใช้ซิลิการ่วมกับไซเลนให้สมบัติทั้งสองเด่นกว่าการใช้เซมาดำ ส่วนการใช้ยาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางนั้นให้ผลดีมากกว่าสมบัติ Wet grip เพราะทำให้ยางมี $\tan \delta$ ที่ 0°C เพิ่มขึ้นมาก แต่ส่งผลให้ยางมีความต้านทานต่อการหมุนของล้อมากขึ้นด้วยเนื่องจากสมบัติการหน่วงของยาง ENR

สรุปผลการวิจัย

การใช้ Highly dispersible silica เพื่อเสริมแรงในยาง NR, NR/emulsion SBR และ NR/solution SBR ไม่ได้ให้สมบัติเชิงกลของยางเหนือกว่าการใช้ Conventional silica ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาผลโดยรวมพบว่าการใช้ Ultrasil VN3 ให้ผลเด่นกว่าซิลิกาเกรดอื่นๆ ยางคอมปาวด์ NR และ NR/e-SBR มีสมบัติส่วนใหญ่เทียบเคียงได้กับค่าอ้างอิงจึงเหมาะสำหรับการใช้งาน แต่ยาง NR/s-SBR ให้สมบัติหลายประการด้อยกว่ามาก เช่น โมดูลัส ความแข็ง และแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ยาง NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิการ่วมกับไซเลน NXT มีค่าโมดูลัสและความแข็งต่ำกว่าสูตรอื่นๆแต่มีความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดและแทนเจนต์สูญเสียใกล้เคียงกับยางที่ใช้ไซเลน TESPT และ TESPD ดังนั้นการใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT แบบเดิมหรือการใช้ TESPD ที่มีความปลอดภัยในการแปรรูปมากกว่ายังให้สมบัติต่างๆโดยรวมเด่นกว่าการใช้ NXT ผลการใช้ไดไฮโอฟอสเฟต (DTP) แทนไดฟีนิลกัวนิดิน (DPG) ได้ยางคอมปาวด์ที่มีสมบัติการแปรรูปและสมบัติเชิงกลแตกต่างกันเล็กน้อย โดยการใช้ DTP ในยาง NR ให้แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C เพิ่มขึ้นโดยที่ยางยังมีแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ DPG ส่วนการใช้ DTP แทน DPG ในยาง NR/e-SBR ให้แทนเจนต์สูญเสียที่ 0 และ 60°C ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถใช้ DTP ที่มีความปลอดภัยสูงกว่าทดแทน DPG ในสูตรยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาได้

การใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ปริมาณ 3-15 phr ในคอมปาวด์ยาง NR เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยไม่ใส่ไซเลนทำให้ยางมีสมบัติการแปรรูปดีขึ้น ปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้น แต่สมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ยังอยู่ในระดับใกล้เคียงกับยางที่ไม่ใช่ยาง ENR และมีสมบัติด้อยกว่ายางที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT อย่างชัดเจน เมื่อใช้ ENR 12 phr ร่วมกับ TESPT ทำให้ยางมีสมบัติทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์ดีขึ้นมาก ปริมาณสารคู่ควบไซเลนที่เหมาะสมเมื่อใช้ยาง ENR-25

และ ENR-50 คือ 6 และ 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก (wt%) ของซิลิกาตามลำดับ (ปริมาณปกติหากไม่มียาง ENR คือ 9 wt%) แต่การใช้ยาง ENR-50 ร่วมกับ TESPT ให้ยางที่มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C และ 60°C ที่เป็นเชิงลบ ต่อ Rolling resistance และ Wet grip การใช้ยาง ENR-25 จึงมีความเหมาะสมสำหรับยางล้อมากกว่า จากการศึกษอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการเก็บยางมาสเตอร์แบทก่อนที่จะนำไปผสมสารวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของยางพบว่าซิลิกาไม่ได้เกิด Flocculation ภายใต้สภาวะที่เก็บ แต่สูตรที่ใช้ยาง ENR-25 เพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวทำให้ยางมีลักษณะการวัลคาไนซ์ด้อยที่สุดและเกิด Flocculation เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิการวัลคาไนซ์ หลังวัลคาไนซ์แล้วยางที่เตรียมได้จากมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ภายใต้สภาวะต่างกันแสดงสมบัติใกล้เคียงกัน โดยความแตกต่างของสมบัติเป็นผลจากชนิดของสารตัวเติมที่ใช้ การใช้ซิลิกา/ไซเลนให้แทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำกว่าสูตรอื่นๆอย่างชัดเจน และมีแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C สูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ ดังนั้นการใช้ซิลิการ่วมกับไซเลนให้สมบัติ Wet grip และ Rolling resistance ดีกว่าการใช้เขม่าดำ

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

จากผลของโครงการที่ 1 เนื่องจากยาง NR และ NR/SBR มีความเหมาะสมสำหรับการทำล้อต่างประเภทกัน โดย NR ซึ่งมีความร้อนสะสมต่ำจะเหมาะสมสำหรับยางล้อรถขนาดใหญ่เช่นยางล้อรถบรรทุก ในขณะที่ยาง NR/SBR ซึ่งมีสมบัติการหน่วงของ SBR ทำให้มีสมบัติการยึดเกาะกับถนนดีจะเหมาะสำหรับการผลิตยางล้อรถโดยสาร ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดการศึกษาโดยใช้สูตรยางเหมือนกันเพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลของชนิดสารตัวเติมและสารเคมีต่างๆที่ใช้ในสูตร ในระดับอุตสาหกรรมจริงที่มีการกำหนดความแข็งของยางที่ระดับต่างๆจึงจำเป็นต้องปรับปริมาณสารตัวเติมให้เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมกับน้ำมันช่วยแปรรูป รวมถึงสามารถปรับสารวัลคาไนซ์ให้เหมาะสมยิ่งขึ้นสำหรับยาง NR และ NR/SBR เพราะยาง NR และ SBR ก็มีสมบัติการวัลคาไนซ์แตกต่างกัน

จากโครงการที่ 2 ถึงแม้ว่ายาง ENR สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางได้แต่ก็ยังไม่เพียงพอที่จะให้ยางที่มีสมบัติใกล้เคียงกับการใช้สารคู่ควบไซเลน แต่หากนำยาง ENR มาใช้ร่วมกับไซเลนพบว่าสามารถได้ยางที่มีสมบัติใกล้เคียงกับยางที่ใช้ไซเลนตามปกติได้ การเลือกใช้สัดส่วนระหว่างหม้อพอกไซท์กับสารคู่ควบไซเลนที่เหมาะสมจะทำให้สามารถลดปริมาณการใช้ไซเลนและปัญหาที่เกิดจากการใช้ไซเลน เช่น ปริมาณเอทานอลที่เกิดจากปฏิกิริยาไซลาโนเซชันได้ นอกจากนี้จะทำให้ใช้ประโยชน์และขยายตลาดของยาง ENR ได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามยาง ENR จะไม่เหมาะสมสำหรับการทำล้อที่เน้นการประหยัดพลังงาน จึงอาจจะต้องมองการใช้ประโยชน์จากข้อดีในด้านการเกาะถนนสำหรับการพัฒนายางล้อที่มีความปลอดภัยในการขับขี่มากขึ้น เพราะยาง ENR ช่วยปรับปรุงสมบัติ Wet grip หรือ Wet skid resistance ได้ ทั้งนี้ยาง ENR มีสมบัติการหน่วงเช่นเดียวกับยาง SBR จึงอาจจะนำมาใช้เป็นวัสดุที่ได้จากธรรมชาติเพื่อทดแทนยางสังเคราะห์ SBR ได้

ผลงานวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

การเผยแพร่ผลงานวิจัยในรูปแบบการนำเสนอผลงานและ/หรือเขียนบทความวิชาการเพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ และการนำผลงานวิจัยที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการเรียนการสอน รวมทั้งการถ่ายทอดและแลกเปลี่ยนความรู้ความคิดเห็นจากเทคโนโลยีที่ได้จากงานวิจัยกับภาคอุตสาหกรรมและนักวิจัยที่มีความสนใจในเรื่องนี้ด้วย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติของยางคอมปาวด์จากยางธรรมชาติ (NR) ยางธรรมชาติเบลนด์ยางเอสบีอาร์ทั้งแบบอีมีลชันและโซลูชัน (NR/e-SBR และ NR/s-SBR) เปรียบเทียบผลการใช้ซิลิกาเกรดต่างๆ ชนิดของสารคู่ควบไซเลนและผลการใช้ไดไฮโอฟอสเฟต (DTP) ทดแทนไดฟีนิลกัวนีนีน (DPG) ซึ่งพบว่าการใช้ Highly dispersible (HD) silica ให้ยางที่มีความหนืดมูนีและปริมาณยางบาวด์สูงกว่า Conventional silica เมื่อเทียบกับเขม่าดำ ยางที่ใช้ซิลิกามีมอดูลัสต่ำกว่าแต่มีความทนทานต่อการฉีกขาดและการกระแทกดีกว่า ในขณะที่มีความร้อนสะสมและ $\tan \delta$ ที่ 60°C ต่ำกว่า จึงเหมาะสำหรับการทำยางล้อที่มี Rolling resistance ต่ำ จากผลการวิจัยนี้พบว่าการใช้ HD silica ไม่ได้ให้สมบัติเชิงกลของยางเหนือกว่าการใช้ CV silica โดยในกลุ่มของซิลิกานั้น Ultrasil VN3 ให้สมบัติโดยรวมเด่นที่สุด ยางคอมปาวด์ที่ใช้ไซเลน TESPT, TESP และ NXT มีความหนืดมูนีใกล้เคียงกัน แต่การใช้ TESPT ให้ปริมาณยางบาวด์สูงสุด ยางคอมปาวด์ NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับ NXT มีมอดูลัสและความแข็งต่ำกว่าสูตรอื่นๆ แต่มีความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดและ $\tan \delta$ ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ TESPT และ TESP ดังนั้นการใช้ NXT ไม่ได้ให้สมบัติต่างๆ โดยรวมเด่นกว่าไซเลน TESPT แบบเดิมหรือ TESP ที่ให้ความปลอดภัยในการแปรรูปมากกว่า ผลการใช้ DTP แทน DPG ได้ยางคอมปาวด์ที่มีสมบัติการแปรรูปและสมบัติเชิงกลแตกต่างกันเล็กน้อย โดยการใช้ DTP ในยาง NR ให้ $\tan \delta$ ที่ 0°C เพิ่มขึ้นโดยที่ยางยังมี $\tan \delta$ ที่ 60°C ใกล้เคียงกัน ดังนั้น DTP จึงเป็นทางเลือกที่มีความปลอดภัยสูงกว่าเพื่อใช้ทดแทน DPG ในยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกา ผลการศึกษายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาโดยใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ (ENR) ที่มีหมู่อีพอกไซค์ 25 และ 50 เปอร์เซนต์โมลเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ ในปริมาณ 3-15 phr พบว่าทำให้ยางคอมปาวด์มีสมบัติการแปรรูปดีขึ้น ปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้น แต่สมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ยังอยู่ในระดับใกล้เคียงกับยางที่ไม่ใช้ยาง ENR และต่ำกว่ายางที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT มาก เมื่อใช้ ENR 12 phr ร่วมกับ TESPT ทำให้ยางมีสมบัติทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์ดีขึ้นมาก ปริมาณไซเลนที่เหมาะสมเมื่อใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 คือ 6 และ 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก (wt%) ของซิลิกาตามลำดับ โดยปริมาณปกติหากไม่มียาง ENR คือ 9 wt% แต่การใช้ยาง ENR-50 ร่วมกับ TESPT ให้ยางที่มี $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 0°C และ 60°C ที่เป็นเชิงลบต่อ Rolling resistance และ Wet grip จึงไม่เหมาะสำหรับยางล้อ จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการเก็บยางผสมมาสเตอร์แบทที่ผสมสารตัวเติมและสารเคมีบางส่วนแล้วก่อนที่จะนำไปผสมสารวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของยางพบว่าซิลิกาไม่ได้เกิด Flocculation ภายใตสภาวะที่เก็บ แต่ยางคอมปาวด์ที่มี ENR-25 เพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวมีลักษณะการวัลคาไนซ์ต่ำสุดและเกิด Flocculation เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิการวัลคาไนซ์ หลังวัลคาไนซ์แล้วยางที่เตรียมได้จากมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ภายใตสภาวะต่างกันแสดงสมบัติใกล้เคียงกัน โดยความแตกต่างของสมบัติเป็นผลจากชนิดของสารตัวเติมที่ใช้ ยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนมี $\tan \delta$ ที่ 60°C ต่ำกว่าสูตรอื่นๆ อย่างชัดเจน และมี $\tan \delta$ ที่ 0°C สูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ ดังนั้นการใช้ซิลิกาให้สมบัติ Wet grip และ Rolling resistance เหนือกว่าเขม่าดำ

คำสำคัญ ยางธรรมชาติ; ยางเอสบีอาร์; ยางธรรมชาติอีพอกไซค์; ซิลิกา; สารคู่ควบไซเลน; ยางล้อ

Abstract

This present work investigates the properties of natural rubber (NR) and its blends with both emulsion and solution styrene butadiene rubber (e-SBR and s-SBR). Different grades of silica, silane coupling agent types, and the use of dithiophosphate (DTP) in a replacement of diphenylguanidine (DPG) were comparatively studied. Highly dispersible (HD) silica filled compounds show higher Mooney viscosities and bound rubber content, compared to conventional (CV) silica. When compared to carbon black filled rubber, the silica-filled vulcanizates have inferior modulus but better tear resistance and rebound resilience, while the heat build-up and $\tan \delta$ at 60°C are lower. So, the silica-filled compounds are suitable for tires with low rolling resistance. Based on the results in this work, the use of HD silica does not give superior mechanical properties over CV silica, and among the various grades of silica studied, Ultrasil VN3 gives the best overall properties. The silica-filled compounds with TESPT, TESP and NXT coupling agent show similar Mooney viscosities, but the one with TESPT has the highest bound rubber content. The NR and NR/e-SBR compounds with NXT show lower modulus and hardness, but exhibit the same levels of tensile strength, elongation at break and $\tan \delta$ when compared to the ones with TESPT and TESP. Therefore, NXT silane does not provide distinctive properties, compared to the conventional TESPT or better processing safety TESP. The replacement of DPG by DTP results in the compounds with similar processing and mechanical properties. The use of DTP in NR results in higher $\tan \delta$ at 0°C while maintains the same level of $\tan \delta$ at 60°C compared to the use of DPG, so that DTP is a safe alternative for silica-filled compounds. A study on the use of epoxidized natural rubber (ENR) with 25 and 50 mol% of epoxide groups as compatibilizers at varying contents in a range of 3-15 phr in silica-reinforced NR compounds reveals that the compounds have improved processing properties and increased bound rubber content. However, most of the mechanical properties remain at the similar levels as that of the compounds without ENR and much lower compared to the one with TESPT. When ENR 12 phr was used in combination with TESPT, both compounds and vulcanizates are distinctly improved. The suitable silane contents for the system with ENR-25 and ENR-50 are 6 and 3 wt% relative to silica, compared to the normal content of 9 wt%. However, the addition of ENR-50 with TESPT results in the $\tan \delta$ values at 0 and 60°C which have negatively effect on rolling resistance and wet grip, so ENR-50 is not suitable for tires. The masterbatches contained filler and some additives before being used to mix with curatives, which had been stored at varying storage temperatures and times, show no flocculation under storage conditions. But the compound with only ENR as compatibilizer displays the poorest cure characteristics and flocculates under cure temperature. After vulcanization, the different storage conditions for masterbatches show very little influence on the properties, and the difference in properties are caused by filler types. The vulcanizate with silica/silane has the lowest $\tan \delta$ at 60°C compared to other recipes, and its $\tan \delta$ at 0°C is higher than that of carbon black filled one. The silica therefore provides superior wet grip and rolling resistance over the carbon black.

Keywords natural rubber; SBR; ENR; silica; silane coupling agent; tires

เนื้อหางานวิจัย

โครงการที่ 1 “อิทธิพลของชนิดซิลิกา ชนิดไซเลนและสารเคมีอื่นในสูตรยางต่อสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกา”

1. ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

เนื่องจากข้อกำหนดใหม่ๆ ของผลิตภัณฑ์ยางล้อ เช่น การติดฉลากยางล้อหรือ Tire labeling (EC Regulation 1222/2009) ในกลุ่มประเทศสหภาพยุโรป (EU) โดยยึดเกณฑ์การประหยัดพลังงาน ความสามารถในการยึดเกาะถนน และระดับเสียงที่เกิดขึ้นในขณะขับขี่ ผนวกกับความต้องการในการลดพลังงานที่ใช้ในทุกภาคส่วน ทำให้มีการพัฒนายางล้อที่ประหยัดพลังงานมากขึ้นโดยทำให้ส่วนของดอกยาง ซึ่งสัมผัสกับผิวถนนมีแรงต้านการหมุนลดลง การใช้เทคโนโลยีซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลนทดแทนการใช้สารตัวเติมเสริมแรงเขม่าดำแบบเดิมพบว่ามีผลให้ยางมีส่วนของแรงต้านการหมุนของล้อลดลง โดยถึงแม้ว่ายางประหยัดพลังงานที่ใช้ซิลิกาซึ่งจดสิทธิบัตรครั้งแรกโดยบริษัทมิซลินในปี 1992 (Rauline, 1992) จะเป็นที่รู้จักกันแพร่หลายพอสมควร และมีการวิจัยและพัฒนาอย่างก้าวหน้าในกลุ่มผู้ผลิตรายขนาดใหญ่ แต่พบว่าเรื่องเทคโนโลยีซิลิกายังเป็นเรื่องยากสำหรับผู้ประกอบการขนาดกลางและเล็กที่ยังขาดความรู้ความเข้าใจในเรื่องของการใช้ซิลิกาในยางคอมปาวด์ให้ได้ผลดีตามที่ต้องการ เนื่องจากการเปลี่ยนจากเขม่าดำมาใช้ซิลิกาในสูตรคอมปาวด์นั้น ต้องมีการปรับเปลี่ยนขั้นตอนและสภาวะของการผสม ต้องแก้ไขปัญหาความไม่เข้ากันระหว่างยางกับซิลิกาโดยการเพิ่มอันตรกิริยาทางเคมีระหว่างกันและการทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดี ทั้งนี้ผู้ผลิตรายที่ผลิตบนพื้นฐานของความรู้ความเข้าใจเรื่องของเทคโนโลยีซิลิกาอย่างแท้จริง

2. วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดซิลิกา ชนิดไซเลนและสารเคมีอื่นในสูตรยางที่มีต่อสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกา ทำให้เข้าใจหลักการพื้นฐานที่สำคัญของเทคโนโลยีซิลิกาและสามารถเลือกองค์ประกอบในสูตรยางเพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการได้

3. ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

การพัฒนายางล้อประหยัดพลังงานหรือยางล้อที่มีแรงต้านการหมุนของล้อลดลงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการขับเคลื่อนน้อยลงกลายเป็นจุดเปลี่ยนทางเทคโนโลยีที่สำคัญในอุตสาหกรรมยางล้อ โดยการนำสารตัวเติมซิลิกาเข้ามาใช้ทดแทนเขม่าดำทำให้ต้องมีการปรับเปลี่ยนกระบวนการผสมทั้งในแง่ขั้นตอนและสภาวะที่ใช้ การปรับปรุงประสิทธิภาพของเครื่องผสม การปรับสูตรยางและการคำนึงถึงความเสถียรของยางคอมปาวด์ในระหว่างการเก็บ สารตัวเติมซิลิกาและเขม่าดำมีลักษณะทางเคมีที่ผิว (Surface chemistry) แตกต่างกันโดยสิ้นเชิง อนุภาคของเขม่าดำประกอบด้วยโครงสร้างของคาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นผลึกในลักษณะของ Irregularly ordered carbon crystallites และมีหมู่ฟังก์ชัน เช่น -H, -OH, =O, -COOH, -C=O และ/หรืออนุมูลอิสระที่ผิวของอนุภาค ซึ่งทำให้เขม่าดำเกิดอันตรกิริยากับยางได้ดี ในขณะที่ผิวของซิลิกาประกอบด้วยหมู่ไซลานอล (Silanol groups) ที่มีความเป็นขั้วสูงและเกิดพันธะระหว่างกันทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นแอ็กโกลเมอเรตอย่างเหนียวแน่นทำให้ยากต่อการกระจายตัวในยาง ทั้งนี้หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกามีปรากฏอยู่สามรูปแบบได้แก่ แบบเดี่ยว (Isolated) แบบที่อยู่บนอะตอมซิลิกอนที่อยู่ติดกัน (Vicinal) และแบบที่มีสองหมู่ไฮดรอกซิลบนอะตอมซิลิกอนเดียวกัน (Germinal) (Wagner, 1976) อย่างไรก็ตาม

เมื่อสามารถทำให้ซิลิกาแตกออกเป็นแอกรีเกตและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยางแล้ว รวมถึงทำให้ซิลิกากับยางมีอันตรกิริยาทางเคมีที่ดีด้วยการใช้สารเคมี เช่น สารคู่ควบไซเลน แล้ว พบว่ายางที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลและพลวัตเด่น สูตรดอกยางรถยนต์ที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีค่าความต้านทานต่อการหมุนของล้อ (Rolling resistance) ลดลง (Rauline, 1992) จึงสามารถประหยัดน้ำมันหรือพลังงานได้เพิ่มขึ้น นอกจากนี้มีรายงานว่าการใช้ซิลิกาทำให้ยางมีสมบัติ Wet traction ดีขึ้นเนื่องจากมีพลังงานสูญเสีย (Loss energy) ที่ความถี่สูงมากกว่าเขม่าดำ (Mouri and Akutagawa, 1999)

การใช้ซิลิกาทดแทนเขม่าดำในสูตรยางนั้นส่งผลให้การแปรรูปทำได้ยากและซับซ้อนขึ้น เนื่องจากผิวของซิลิกาประกอบไปด้วยหมู่ซิลานอล (Silanol groups) ซึ่งทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคซิลิกา ดังนั้นโดยทั่วไปซิลิกาจะเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ที่เรียกว่าแอกลอเมอเรต (Agglomerates) ซึ่งสามารถถูกทำให้แตกออกเป็นกลุ่มก้อนที่มีขนาดเล็กกว่าเรียกว่าแอกรีเกต (Aggregates) ได้ในระหว่างการผลิต ซึ่งการทำให้ซิลิกากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยางจะทำให้ยากกว่าการใช้เขม่าดำ นอกจากนี้ซิลิกายังมีความเข้ากันได้กับยางต่ำและผิวของซิลิกามีความเป็นกรดและดูดซับสารตัวเร่งได้ทำให้ส่งผลต่อการวัลคาไนซ์ด้วย (Byers, 2002) โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมยางจะใช้สารเคมีพวกแอลกอฮอล์หรือเอมีนในการลดการดูดซับของสารตัวเร่งในยางและแก้ปัญหาเรื่องการวัลคาไนซ์ ซึ่งใช้ได้ผลดีหากต้องการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมสีขาวเพื่อทำผลิตภัณฑ์ที่มีสีอ่อนสวยงามโดยไม่ต้องมีการเสริมแรงสูง การใช้ซิลิกาในยางโดยไม่มีการเติมอื่นช่วยลดความเป็นขั้วบนผิวซิลิกาจะมีผลให้ยางมีความเหนียวและความร้อนที่เกิดขึ้นในระหว่างผสมสูง และซิลิกากระจายตัวในยางได้ยาก ซึ่งหากซิลิกากระจายตัวไม่สม่ำเสมอและมีความเข้ากันได้กับยางต่ำจะส่งผลให้ได้สมบัติของยางด้อย โดยปัจจัยที่มีความสำคัญในการเสริมแรงของสารตัวเติมซิลิกาในยางได้แก่อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับยาง (Filler-rubber interaction) ในกรณีการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมสำหรับยางล้อที่ต้องการสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตเด่น โดยยางที่ได้ต้องมีสมบัติความทนทานต่อการสึกหรอและการเกาะถนนสูงในขณะที่ไม่สิ้นเปลืองพลังงานหรือมีแรงต้านการหมุนของล้อต่ำในสภาพถนนปกติ การใช้สารตัวเติมซิลิกาในสูตรยางล้อจึงจำเป็นต้องทำให้ซิลิกามีอันตรกิริยากับยางได้ดีและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง ในสูตรยางที่ต้องการประสิทธิภาพการเสริมแรงสูงจึงมีการใช้ซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) เพื่อทำให้เกิดพันธะทางเคมีระหว่างซิลิกากับยางเชื่อมผ่านโมเลกุลของสารคู่ควบไซเลน ซึ่งสารคู่ควบที่ใช้กันแพร่หลายมาเป็นเวลานานได้แก่ Bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) หรือที่เรียกกันทั่วไป Si-69 ตามชื่อทางการค้าของบริษัท Evonik (Germany) การใช้ไซเลนให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดนั้นจำเป็นต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจปฏิกิริยาการคู่ควบที่จะเกิดขึ้น โดยปฏิกิริยาระหว่างไซเลนกับซิลิกา (Silanization reaction) ควรจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ที่สุดในขั้นตอนการผสม ในขณะที่ปฏิกิริยาระหว่างไซเลนกับยางนั้นจะเกิดขึ้นในขั้นตอนการวัลคาไนซ์ ดังนั้นการใช้ซิลิกาทำให้กระบวนการผสมยุ่งยากและซับซ้อนกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เขม่าดำ เพราะจำเป็นต้องควบคุมสภาวะและกระบวนการผสมเพื่อทำให้ปฏิกิริยา Silanization เกิดได้ดี (Byers, 2002; Luginsland *et al.*, 2002; ten Brinke *et al.*, 2003; Reuvekamp, 2003; Dierkes, 2005) ในปัจจุบันโดยทั่วไปการคอมปาวด์สูตรยางล้อประหยัดพลังงานนี้จะใช้ยางสไตรีนบิวทาไดอีนชนิดโซลูชันหรือโซลูชันเอสบีอาร์ (s-SBR) ผสมกับยางบิวทาไดอีน (BR) หรือยางธรรมชาติ โดยใช้ซิลิกาชนิดที่กระจายตัวได้ง่ายหรือเรียกว่า Highly dispersible silica (HD silica) ร่วมสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) การศึกษาผลของสภาวะการผสมต่อสมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา เช่น รายงานวิจัยของ Kaewsakul *et al.* (2012) และต่อสมบัติของยางสไตรีนบิวทาไดอีนหรือเอสบีอาร์ (SBR) เบลนด์กับยางบิวทาไดอีน (BR) เสริมแรงด้วยซิลิกา เช่นจากรายงานวิจัยของ ten Brinke *et al.* (2003a) พบว่า การผสมซิลิกาในสูตรดอกยางรถยนต์ให้ได้ผลดีนั้นต้องควบคุมอุณหภูมิและเวลาการผสมให้พอเหมาะ โดยต้องทำให้มีอุณหภูมิสูงและเวลานานมากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับไซเลนซึ่งหนึ่งในสามหมู่เอทอกซี (Ethoxy group) ของ TESPT เท่านั้นที่จะเกิดพันธะซิลอกเซน (Siloxane bond) กับผิวซิลิกา (Byers, 2002) อุณหภูมิของยางคอมปาวด์สูตรดอกยาง (Tread compounds) ที่ใช้ s-SBR ขณะที่เทออกจากห้องผสมโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 145-150°C (Schaal and Coran, 2000; Byers, 2002; ten Brinke *et al.*, 2003a) ซึ่งกลไกปฏิกิริยาระหว่างไซเลนกับซิลิกาและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่างๆได้มีการรายงานโดย Görl *et al.* (1997)

นอกเหนือจากการใช้สารคู่ควบไซเลนชนิด TESPT แล้ว ยังมีการใช้สารคู่ควบชนิดอื่นๆ เพื่อที่จะลดปัญหาการสึกก่อนกำหนด (Scorch) ในกรณีที่ใช้ TESPT ซึ่งประกอบด้วยกำมะถันประมาณ 4 อะตอมในโครงสร้างจึงทำให้ TESPT แสดงผลเป็นสารให้กำมะถัน (Sulfur donor) ด้วย ซึ่งการผสมที่อุณหภูมิสูงจะทำให้กำมะถันเหล่านี้ถูกปลดปล่อยออกมาแล้วเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางได้ ตัวอย่างของสารคู่ควบไซเลนที่มีการนำมาใช้ เช่น Bis-(triethoxysilylpropyl) disulfide (TESPD) (ten Brinke *et al.*, 2003b) และ 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilane (NXT silane) (Yan *et al.*, 2004, 2005a; Hwang *et al.*, 2010) Luginsland (2000) ได้เปรียบเทียบความว่องไวของไดซัลเฟน (Disulfane) กับเตตระซัลเฟน (Tetrasulfane) ใน TESP และ TESPT ตามลำดับ โดยได้แสดงให้เห็นว่า TESP มีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่าทำให้ปรับปรุงเรื่อง Scorch safety และสามารถผสมที่อุณหภูมิสูงกว่า TESPT ได้ โดยภายใต้การวัลคาไนซ์ และในรายงานของ ten Brinke *et al.* (2003b) กล่าวว่าการใช้ TESP ในปริมาณโดยโมลเท่ากับ TESPT โดยไม่เพิ่มกำมะถันในสูตรยางสังเคราะห์ (s-SBR ผสมกับ BR) ทำให้ยางมีสมบัติด้อยกว่า แต่หากมีการปรับให้ปริมาณกำมะถันรวมเท่ากันโดยใส่ลงในยางพร้อมสารวัลคาไนซ์ในขั้นตอนการผสมสุดท้าย จะส่งผลให้ยางที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงกับการใช้ TESPT โดยการใช้ TESP ให้ข้อดีในเรื่องความปลอดภัยในการแปรรูปเนื่องจากยางมีเวลาสก๊อชยาวขึ้น ส่วนการใช้ไซเลนที่ไม่มีกำมะถันในโครงสร้างโมเลกุลทำให้ยางแปรรูปได้ดีแต่สมบัติเชิงกลสุดท้ายด้อยกว่า จากผลของการใช้ไซเลน NXT ในยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาทั้งชนิดที่เป็นเกรด Highly dispersible silica (Ultrasil 7000GR) และเกรดปกติ (Ultrasil VN2 และ VN3) โดย Yan *et al.* (2005) พบว่าการใช้ไซเลน NXT ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ไซเลน TESPT กับ NXT พบว่าเวลาที่ยางสึกก่อนกำหนด (Scorch time) ของยางธรรมชาติที่ใช้ NXT จะยาวกว่านั้นคือมีผลให้มี Scorch safety มากกว่า (Yan *et al.*, 2004).

นอกจากการปรับสถานะและกระบวนการผสมโดยมีการใช้สารเคมีเพื่อช่วยลดความเป็นขั้วหรือลดความว่องไวที่ผิวของซิลิกาและเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางเพื่อให้การใช้ซิลิกาในยางคอมปาวด์ได้ผลการเสริมแรงที่ดีแล้ว ได้มีรายงานวิจัยที่กล่าวว่าการใช้สารตัวเร่งทุติยภูมิ (Secondary accelerator) คือไดฟิโนลิกัวนินีน (DPG) ยังมีผลต่อปฏิกิริยา Silanization โดยทำให้ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดได้ดีและเร็วขึ้น (Mihara, 2009; Mihara *et al.*, 2011) รวมถึงการศึกษาผลของการใช้สารเคมีในกลุ่มไดไทโอฟอสเฟต (Dithiophosphates) เป็นสารตัวเร่งทุติยภูมิหรือเป็นสารให้กำมะถันร่วมกับสารตัวเร่งหลักกลุ่มซัลฟิโนไมด์ในสูตรยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา (Issel *et al.*, 2005) โดยไดไทโอฟอสเฟตให้ข้อดีในด้านความทนทานต่อการรีเวอร์ชัน (Reversion) ให้ยางที่มีความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้นและไม่ก่อให้เกิดสารที่เป็นพิษเหมือนในกรณีของการใช้ DPG (DPG สลายตัวให้อะซิโตน)

เนื่องจากการพัฒนาสูตรดอกยางรถยนต์ที่มี Rolling resistance ต่ำนั้นเริ่มต้นโดยการใช้ยางสังเคราะห์ไฮลูชัน เอสบีอาร์ผสมกับยางบีอาร์ซึ่งมีความหนืดต่ำและเกิดแรงเฉือนในเครื่องผสมไม่มาก ซิลิกาที่ใช้จึงได้มีการพัฒนามาเป็นเกรดที่สามารถกระจายตัวได้ง่ายในยางหรือ Highly dispersible silica (HD silica) ทั้งนี้การใช้ซิลิกาในยางธรรมชาติที่มีความหนืดและสามารถเกิด Strain-induced crystallization ได้ก่อให้เกิดแรงเฉือนสูงกว่าในกรณีของยางสังเคราะห์ จึงอาจไม่จำเป็นต้องใช้ HD Silica ที่มีราคาสูงกว่า Precipitated silica เกรดธรรมดา ทั้งนี้สมบัติของซิลิกาเองนั้นก็ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ที่สำคัญได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิล ปริมาณความชื้น และความว่องไวของผิวซิลิกา (Blume, 2000) ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงมากเช่น มีค่า BET เกิน 200 m²/g จะมีอัตราการวัลคาไนซ์ต่ำเนื่องจากมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากทำให้หลังจากทำปฏิกิริยากับไซเลนแล้วยังมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระอยู่ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยากับสารตัวเร่งได้ นอกจากนี้โครงสร้างของสารตัวเติมซึ่งพิจารณาจากค่า DBP adsorption ยังส่งผลต่อการกระจายตัวของสารตัวเติมและการเสริมแรงในยางด้วย (Blume, 2000) การใช้ซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวและมีโครงสร้างสูงส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางมากขึ้นทำให้ยางมีมอดุลัสและความแข็งเพิ่มขึ้น Ladouce and Bomal (2000) รายงานว่าการใช้ Highly dispersible (HD) silica ให้ยางคอมปาวด์ที่มี Payne effect และแทนเจนต์สูญเสียสูงกว่าการใช้ Standard silica เนื่องจาก HD silica กระจายตัวได้ดีกว่าทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสายโซ่โมเลกุลยางมากกว่า และได้ยางที่มีความทนทานต่อการสึกหรอและความต้านทานต่อการฉีกขาดเหนือกว่า ซึ่ง

Rauline (1992) ได้รายงานไว้ตั้งแต่ตอนต้นแล้วเช่นกันว่าสมบัติด้านการทนทานต่อการสึกหรอของล้อยางที่ใช้ HD silica ดีกว่าซิลิกาเกรดปกติประมาณ 8-10%

เนื่องจากแต่ละผู้ประกอบการจะมีการใช้สูตรยางและวัตถุดิบแตกต่างกัน การพัฒนาสูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกาจึงมีจุดเริ่มต้นแตกต่างกัน จากรายงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้วัตถุดิบที่หลากหลายซึ่งมีผลให้ได้ยางที่มีสมบัติแตกต่างกันออกไป และในปัจจุบันก็เริ่มมีวัตถุดิบเกรดใหม่ๆ เข้ามาทดแทนของเดิมโดยมีการกล่าวเทียบเคียงสมบัติกับการใช้สารแบบเดิมๆ เช่น การเปลี่ยนชนิดของไซเลน การเปลี่ยนเกรดของซิลิกาที่ใช้ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการทำความเข้าใจผลขององค์ประกอบหลักในสูตรยางต่อสมบัติของยางที่ได้ ในงานวิจัยนี้จึงจะศึกษาผลขององค์ประกอบสำคัญในสูตรยาง ได้แก่ ชนิดซิลิกา ชนิดไซเลน และสารเคมีอื่นในสูตรยางที่มีต่อสมบัติของยางคอมปาวด์ที่ได้ เพื่อให้เห็นความสัมพันธ์ของสมบัติต่างๆ ของยางที่ได้กับสมบัติพื้นฐานของวัตถุดิบที่ใช้ โดยคาดว่าผลที่ได้จากงานวิจัยนี้จะประโยชน์อย่างมากกับผู้ประกอบการขนาดกลางและเล็กที่ยังขาดความรู้ความเข้าใจอย่างเพียงพอในเรื่องของการใช้ซิลิกาในยางคอมปาวด์ให้ได้ผลดีตามที่ต้องการ รวมถึงจะช่วยให้ผู้ที่สนใจสามารถทำความเข้าใจและนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการออกสูตรยางคอมปาวด์ให้เหมาะสมกับความต้องการของอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้จะทำให้มีข้อมูลพื้นฐานในการเลือกใช้เกรดหรือชนิดของสารเคมีให้เหมาะสมกับระดับสมรรถนะของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และช่วยในการควบคุมต้นทุนของผลิตภัณฑ์ได้

4. วิธีการ

องค์ประกอบหลักที่สำคัญในสูตรยางคอมปาวด์ ได้แก่ ยาง ซิลิกาและสารคู่ควบไซเลนสำหรับการศึกษาในโครงการวิจัยนี้ มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตารางที่ 1 เกรดและบริษัทผู้ผลิตของยาง ซิลิกา และสารคู่ควบไซเลนที่ใช้ในงานวิจัย

ประเภท	ชนิดยางหรือสารเคมี	เกรด	บริษัทผู้ผลิต
ยาง	NR	STR 20	ThaiTech Corp. (Thailand)
	emulsion SBR (e-SBR)	SBR1502	Kumho Petrochemicals (Korea)
	solution SBR (s-SBR)	Tufdene™2003	Asahi Kasei Chemicals Corp. (Japan)
ซิลิกา	Conventional precipitated silica (CV silica)	Ultrasil VN2	Evonik Industries (China)
		Ultrasil VN3	Evonik Industries (Germany)
	Highly dispersible silica (HD silica)	Ultrasil 7005	Evonik Industries (Germany)
		Hisil EZ160GD	PPG Industries (Netherlands)
ไซเลน	TESPT	Couplink-89	Zhenjiang Wholemark (China)
	TESPD	Si-266	Evonik Industries (Germany)
	NXT	NXT™Silane	Momentive Performance (USA)

ตารางที่ 2 สมบัติพื้นฐานของซิลิกาเกรดต่างๆ

Silica type	CTAB ¹ (m ² /g)	BET ² (m ² /g)	DBP ³ (g/100g)
Ultrasil VN2	125	127	185
Ultrasil VN3	165	175	176
Ultrasil 7005	171	180	217
Hisil EZ160GD	150	160	192

ขั้นตอนที่ 1 ผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบปิดที่มีขนาดห้องผสม 500 cm³ (ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด) กำหนดอุณหภูมิห้องผสมเริ่มต้น 90°C เพื่อให้ได้อุณหภูมิสุดท้ายในช่วง 135-145°C ใช้ Fill factor 0.70 และความเร็วโรเตอร์ 60 rpm

เริ่มต้นด้วยการบด Masticate ยาง 2 นาที แล้วใส่ซิลิกาและไซเลนครึ่งหนึ่ง บดนาน 5 นาที ก่อนที่จะใส่ซิลิกาและไซเลนที่เหลือพร้อมน้ำมันช่วยแปรรูป บดต่ออีก 5 นาที จากนั้นใส่สารเคมีอื่นๆ ได้แก่ ZnO, Stearic acid, TMQ, 6PPD, wax และ DPG ก่อนที่สุดท้ายจะเทยางออกจากเครื่องผสม แล้วเก็บไว้ 1 คืนก่อนนำไปผสมสารวัลคาไนซ์

หมายเหตุ – การใส่ DPG ในการผสมขั้นตอนแรกนี้เพื่อให้ DPG ช่วยในการกระตุ้นปฏิกิริยา Silanization ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกากับหมู่ฟังก์ชันอัลคอกซีในโมเลกุลของไซเลน

ขั้นตอนที่ 2 ผสมสารตัวเร่งหลักและกำมะถันลงในยางโดยใช้เครื่องบดสองลูกกลิ้ง ใช้เวลาผสมประมาณ 3 นาที

ตารางที่ 5 สูตรยางที่ใช้ศึกษาผลของชนิดซิลิกา

องค์ประกอบ	Carbon black filled-compounds		Silica filled-compounds	
	(control compounds)		NR	NR/SBR
NR (STR20)	100	50	100	50
SBR (e-SBR หรือ s-SBR)	-	50	-	50
ZnO	4	4	4	4
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5
Carbon black (N 330)	60	60	-	-
Silica (แปรเกรดที่ใช้)*	-	-	60	60
TESPT	-	-	5.4	5.4
Processing oil (TDAE)**	5	5	5	5
TMQ	2	2	2	2
6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5
Wax	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.0	1.0	1.0	1.0
DPG	0.2	0.2	1.0	1.0
Sulfur	1.9	1.9	1.9	1.9

หมายเหตุ * ใช้ซิลิกานิดตกตะกอนเกรดธรรมดาและเกรด HD โดยแปรเกรดที่ใช้ดังตารางที่ 2

** TDAE คือน้ำมัน Treated Distillate Aromatic Extract ที่มีปริมาณ Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) ต่ำกว่า 3wt% (ทดสอบโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย DMSO ตามวิธี IP346)

ทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนวัลคาไนซ์ ดังนี้

ความหนืดมูนนี่ – ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1646 โดยใช้เครื่อง Mooney viscometer โรเตอร์ขนาดใหญ่ ตั้งอุณหภูมิของห้องเสื่อที่ 100°C อุณหภูมิ 1 นาทีและเดินเครื่องทดสอบ 4 นาที บันทึกค่าแรงบิดที่อ่านได้และรายงานผลในรูปของ X ML 1+4 (100°C) เมื่อ X คือ ค่าความหนืดมูนนี่ที่อ่านได้

ลักษณะการวัลคาไนซ์ – การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D2084 โดยใช้เครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) ทดสอบภายใต้อุณหภูมิ 150°C มุมบิด 1° บันทึกค่าแรงบิดที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาทดสอบ และรายงานค่าระยะเวลาที่สามารถแปรรูปได้ (Scorch time) เวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time) แรงบิดต่ำสุด (Minimum

torque, ML) แรงบิดสูงสุด (Maximum torque, MH) และดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure rate index, CRI) โดยที่ $CRI = 100/(\text{cure time} - \text{scorch time})$

ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content) — ปริมาณยางบาวด์บ่งบอกถึงระดับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม (Filler-rubber interaction) ในยางคอมปาวด์ ทดสอบโดยอ้างอิงวิธีที่รายงานโดย Wolff *et al.* (1993) ทำโดยการนำยางคอมปาวด์ซึ่งไม่ใส่สารวัลคาไนซ์หนัก 0.2 กรัม ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วนำไปห่อด้วยตาข่ายลวดสแตนเลสขนาด 300 เมช ที่ทราบน้ำหนักแน่นอน จากนั้นแช่ในโทลูอีน 25 มิลลิลิตร เพื่อละลายส่วนที่ไม่ยึดติดกับอนุภาคสารตัวเติมออกเป็นเวลา 72 ชม. (เปลี่ยนโทลูอีนใหม่ทุก 24 ชม.) แล้วนำออกมาอบให้แห้งที่ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำกลับไปแช่ในโทลูอีนใหม่ในบรรยากาศที่มีและไม่มีแอมโมเนีย การใช้บรรยากาศแอมโมเนียเพื่อทำให้เกิดการทำลายส่วนของอันตรกิริยาทางกายภาพ (Physical interaction) จึงทำให้ปริมาณยางบาวด์ที่ได้เป็นผลจากอันตรกิริยาทางเคมี (Chemical interaction) เท่านั้น

คำนวณปริมาณ Bound rubber โดยใช้สมการดังนี้

$$\text{Bound rubber content (\%)} = 100 \times [(W_g - W_f)/W_p]$$

เมื่อ W_g คือ น้ำหนักของสารตัวเติมและเจล; W_f คือ น้ำหนักของสารตัวเติมในยางคอมปาวด์ และ W_p คือ น้ำหนักของยางในยางคอมปาวด์

ทดสอบสมบัติของยางหลังวัลคาไนซ์ที่ระดับ 95% Cure time (T_{95}) ที่อุณหภูมิ 150°C ดังนี้

ความแข็ง — ทดสอบสมบัติความแข็งของยางโดยใช้ Durometer แบบ Shore A ตามมาตรฐาน ASTM D 2240 ซึ่งทดสอบมีความหนาประมาณ 8 มม. ทำการวัด 5 จุด ใช้ค่ากลางของข้อมูลเป็นความแข็งของตัวอย่างที่ทดสอบ

สมบัติการดึง — ทดสอบสมบัติการดึงตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ โดยใช้ดาวยมาตรฐานชนิด C ทดสอบด้วยเครื่อง Tensile testing machine ใช้ความเร็วในการดึง 500 ± 50 มิลลิเมตรต่อนาที บันทึกค่าแรงที่ดึงให้ชิ้นทดสอบยืดออกที่ 100 และ 300 % แรงที่ดึงจนชิ้นทดสอบขาด และระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด เพื่อใช้ในการคำนวณค่ามอดุลัสที่ 100% (M_{100}) และมอดุลัสที่ 300% (M_{300}) Tensile strength และ Elongation at break ตามลำดับ คำนวณค่า Reinforcement index จากสัดส่วนของ M_{300}/M_{100}

ความทนทานต่อการฉีกขาด — ทดสอบโดยใช้ชิ้นทดสอบแบบมุมตามมาตรฐาน ASTM D624 ด้วยเครื่อง Tensile testing machine ที่อัตราการดึง 500 ± 50 มิลลิเมตรต่อนาที คำนวณค่า Tear strength โดยใช้แรงดึงจนขาด (N)หารด้วยความหนาของชิ้นทดสอบ (mm)

ความทนทานต่อการสึกหรอแบบ DIN — ทำการทดสอบด้วยเครื่อง DIN Abrader ตามมาตรฐาน ISO 4649 โดยใช้ชิ้นทดสอบรูปแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 mm. และหนาไม่น้อยกว่า 6 mm. กระดาษหรือผ้าขัดเป็นผง Corundum (Aluminium oxide) ขนาด Grit 40 (40 mesh) ทดสอบโดยให้ยางสัมผัสกับผิวผ้าทรายที่พันอยู่รอบลูกกลิ้งกลมภายใต้แรงกดและความเร็วคงที่ค่าหนึ่ง จนกระทั่งได้ระยะ 40 เมตร ซึ่งหาพื้นที่ที่หายไปของยาง รายงานผลในรูปของปริมาตรสูญหายสัมพัทธ์ (Relative volume loss, ΔV_{rel}) ในหน่วย mm^3 ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \times \Delta m_{const}}{\rho_t \times \Delta m_r}$$

เมื่อ Δm_t คือค่าเฉลี่ยของน้ำหนักสูญหายของยางตัวอย่าง, Δm_r คือ ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักสูญหายของยางอ้างอิงมาตรฐานในหน่วย mg, Δm_{const} มีค่า 200 mg สำหรับยางอ้างอิงมาตรฐาน No.1.ซึ่งทดสอบโดย Method A, ρ_t คือ ความหนาแน่นของยางตัวอย่าง

ความร้อนสะสม — ทดสอบโดยใช้เครื่อง Goodrich Flexometer ตามมาตรฐาน ISO 4666-3 ซึ่งมีสภาวะของการทดสอบ คือ ใช้น้ำหนักทดสอบ 11.0 kg ความถี่ของการทดสอบ 30 ± 0.2 Hz (1800 rpm) ระยะผิดรูป 4.45 ± 0.03 mm

อุณหภูมิของห้องทดสอบ 100°C และระยะเวลาของการทดสอบ 25 min บันทึกและรายงานผลอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (ΔT) โดยใช้ความแตกต่างของค่าอุณหภูมิของยางที่เวลา 25 นาที และ อุณหภูมิในตอนเริ่มต้นของยาง

การกระแทกตัว — ทดสอบโดยใช้เครื่อง Dunlop Tripsometer ตามมาตรฐาน BS 903: Part A8 (1990) โดยใช้ชิ้นทดสอบที่มีลักษณะเป็นวงกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 44.6 มิลลิเมตรหนา 4 มิลลิเมตร ในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบสมบัติการกระแทกตัวของยางที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ 60°C

สมบัติการบ่มเร่ง — นำชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์แขวนในตู้อบอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง ตามมาตรฐาน ASTM D573-04 เมื่อครบกำหนดจึงนำยางออกมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติการดึง และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติ

สมบัติเชิงกลพลวัต — ทำการวิเคราะห์โดยใช้ Dynamic Mechanical Thermal Analyzer รุ่น DMTA V ผลิตโดยบริษัท Rheometric Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยใช้สภาวะการทดสอบแบบ Tension mode ที่ความถี่ (Frequency) เท่ากับ 10 Hz มีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ -110°C ถึง 80°C โดยกำหนดเปอร์เซ็นต์การผิดรูปหรือ %Strain ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบดังนี้

ช่วงที่ 1 ใช้ Strain 0.001% ในช่วงอุณหภูมิ -110°C ถึง -30°C

ช่วงที่ 2 ใช้ Strain 0.01% ในช่วงอุณหภูมิ -30°C ถึง 80°C

วิเคราะห์สมบัติพลวัตที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ได้แก่ โมดูลัสสะสม โมดูลัสสูญเสียและแทนเจนต์สูญเสีย (Loss tangent) ในที่นี้ค่า Loss tangent ในช่วงอุณหภูมิ $60-80^{\circ}\text{C}$ ใช้บ่งบอกถึง Rolling resistance และค่า Loss tangent ในช่วงอุณหภูมิ $0-20^{\circ}\text{C}$ ใช้บ่งบอกถึง Wet grip

เปรียบเทียบสมบัติของยางสูตรที่ใช้ซิลิกา กับสูตรที่ใช้เขม่าดำ และเปรียบเทียบสมบัติของยางที่ได้กับสมบัติของยาง Radial Standard Reference Test Tire ตามมาตรฐาน ASTM E1136-93 (Reapproved 2003) ซึ่งใช้เขม่าดำ

4.2 การศึกษาผลของชนิดไซเลน

กำหนดสูตรที่ใช้เป็นยางธรรมชาติล้วน (NR 100 phr) ยาง NR/e-SBR (50/50) และ NR/s-SBR (50/50) เช่นเดียวกับตอนที่ 4.1 โดยเลือกชนิดของซิลิกาที่ใช้ในการศึกษา คือ Ultrasil VN3 จากนั้นเตรียมยางคอมปาวด์โดยใช้สารคู่ควบไซเลนต่างชนิดกัน คือ TESPT, TESP และ NXT ในขั้นตอนนี้จะกำหนดการทดลองเป็น 2 ชุด ดังสูตรในตารางที่ 6

ชุดที่ 1 กำหนดปริมาณไซเลนที่ใช้โดยโมลให้เท่ากัน (Molar equivalent) โดยใช้สารเคมีอื่นปริมาณโดย phr เท่ากัน

ชุดที่ 2 กำหนดปริมาณไซเลนที่ใช้โดยโมลให้เท่ากัน (Molar equivalent) แต่เนื่องจากกำมะถันในโมเลกุลของ TESPT มีส่วนในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วย จึงจะทำการใส่กำมะถัน (Elemental sulfur) เพิ่มเพื่อให้มีปริมาณกำมะถันรวมในสูตรยางเท่ากัน

ตารางที่ 6 สูตรยางที่ใช้ศึกษาผลของชนิดไซเลน

องค์ประกอบ	ปริมาณ (phr)				
	TESPT (1)	TESPD (1)	NXT (1)	TESPD (2)**	NXT (2)**
Rubber*	100	100	100	100	100
ZnO	4	4	4	4	4
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Silica (Ultrasil VN3)	60	60	60	60	60
TESPT (0.01 mol)	5.4	-	-	-	-
TESPD (0.01 mol)	-	4.8	-	4.8	-
NXT (0.01 mol)	-	-	3.6	-	3.6
Processing oil	5	5	5	5	5
TMQ	2	2	2	2	2
6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Wax	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DPG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Sulfur	1.9	1.9	1.9	2.53	2.86

หมายเหตุ

* ยางที่ศึกษามีสามชนิดคือ 1) ยาง NR 100 phr; 2) ยางเบลนด์ NR/e-SBR (50/50) และ 3) ยางเบลนด์ NR/s-SBR (50/50)

** คำนวณปริมาณกำมะถันที่มีในสูตรโครงสร้างโมเลกุลไซเลนรวมกับปริมาณกำมะถันที่เติมลงในสูตรยาง แล้วเปรียบเทียบกับสูตรอ้างอิงที่ใช้ TESPT จากนั้นเพิ่มกำมะถันในสูตรที่ใช้ TESPD กับ NXT ให้มีปริมาณเท่ากับสูตรอ้างอิง ทั้งนี้สูตรอ้างอิงที่ใช้ TESPT มีกำมะถันทั้งหมด $1.9 + 1.28 = 3.18$ g

สูตร TESPD (1) มีกำมะถันทั้งหมด $1.9 + 0.65 = 2.55$ g ต่างจากสูตรอ้างอิง 0.63 g จึงใส่กำมะถันในสูตร TESPD (2) เป็น $1.9 + 0.63 = 2.53$ g

สูตร NXT (1) มีกำมะถันทั้งหมด $1.9 + 0.32 = 2.22$ ต่างจากสูตรอ้างอิง 0.96 g จึงใส่กำมะถันในสูตร NXT (2) เป็น $1.9 + 0.96 = 2.86$ g

ทำการเตรียมยางคอมปาวด์โดยใช้สภาวะและลำดับการผสม จากนั้นทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนและหลังวัลคาไนซ์ เช่นเดียวกับตอนที่ 4.1

4.3 การศึกษาผลของการใช้สารไดไธโอฟอสเฟสเปรียบเทียบกับการใช้ DPG

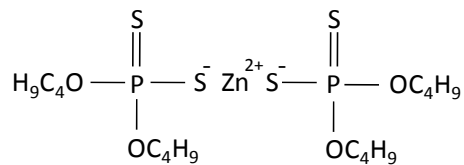
เนื่องจากมีรายงานการศึกษาผลการใช้ไดไธโอฟอสเฟส (Dithiophosphates, DTP) ทดแทนไดฟีนิลกัวนิดีน (Diphenylguanidine, DPG) ในสูตรยางเสริมแรงด้วยซิลิกา (Issel *et al.*, 2005) ซึ่งพบว่าทำให้ยางมีความเสถียรต่อความร้อนดีขึ้น และเนื่องจาก DPG เป็นสารที่มีพิษซึ่งอาจจะถูกจำกัดการใช้ในอนาคต ในงานวิจัยส่วนนี้จึงต้องการเปรียบเทียบผลการใช้ DPG กับ DTP ในสูตรยางธรรมชาติล้วน (NR 100 phr) ยางเบลนด์ NR/e-SBR (50/50) และ NR/s-SBR (50/50) ที่ใช้ซิลิกา Ultrasil VN3 และไซเลน TESPT ดังสูตรในตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สูตรยางที่ใช้ศึกษาผลของการใช้สารไดโซโอฟอสเฟสเปรียบเทียบกับการใช้ DPG

องค์ประกอบ	ปริมาณ (phr)		
Rubber*	100	50	50
ZnO	4	4	4
Stearic acid	1.5	1.5	1.5
Silica (Ultrasil VN3)	60	60	60
Silane (TESPT)	5.4	5.4	5.4
Processing oil	5	5	5
TMQ	2	2	2
6PPD	1.5	1.5	1.5
Wax	0.5	0.5	0.5
CBS	1.0	1.0	1.0
DPG	1.0	-	-
DTP (Rhenocure® TP/S)**	-	1.0	0.5
Sulfur	1.9	1.9	1.9

หมายเหตุ * ยางที่ศึกษา คือ 1) ยาง NR 100 phr; 2) ยาง NR/e-SBR (50/50) และ 3) ยาง NR/s-SBR (50/50)

** Rhenocure® TP/S เป็น Dibutyldithiophosphate zinc salt (TP) ซึ่งผลิตออกมาจำหน่ายในรูปของ Silica-bound solid โดยมี Zinc dibutyldithiophosphate 67wt% และปริมาณกำมะถันที่ว่องไว 14 wt% มีสูตรโครงสร้างคือ



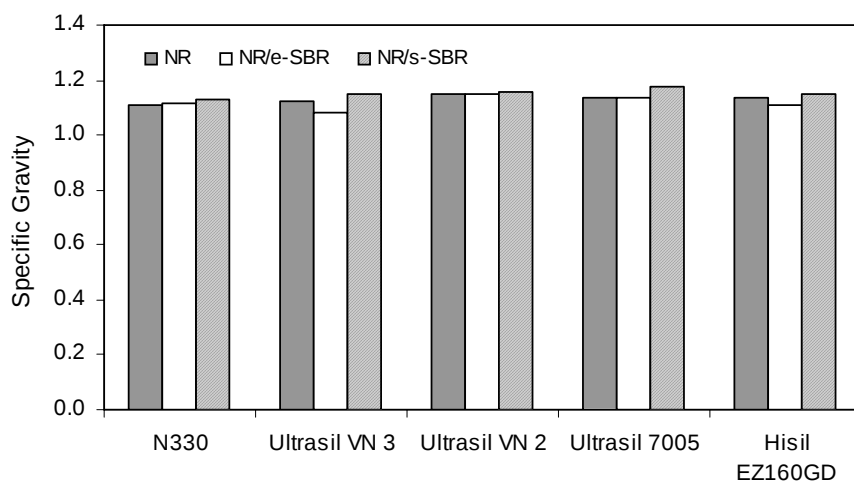
5. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

5.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของชนิดซิลิกาต่อสมบัติของยาง

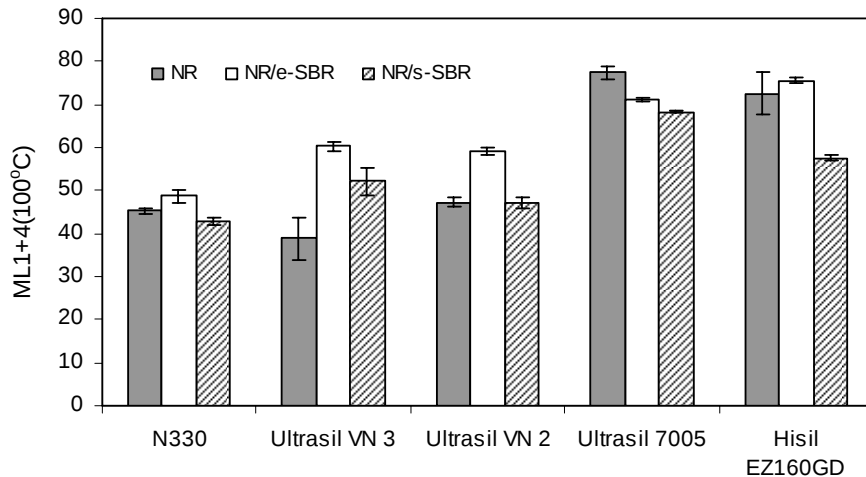
ผลการทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนและหลังวัลคาไนซ์ เป็นดังนี้

5.1.1 ความถ่วงจำเพาะ ความหนืดมูนนี้ และลักษณะการวัลคาไนซ์

ความถ่วงจำเพาะของยางทุกสูตรมีค่าใกล้เคียงกัน โดยอยู่ในช่วง 1.1-1.2 ดังผลในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ความถ่วงจำเพาะของยางคอมปาวด์

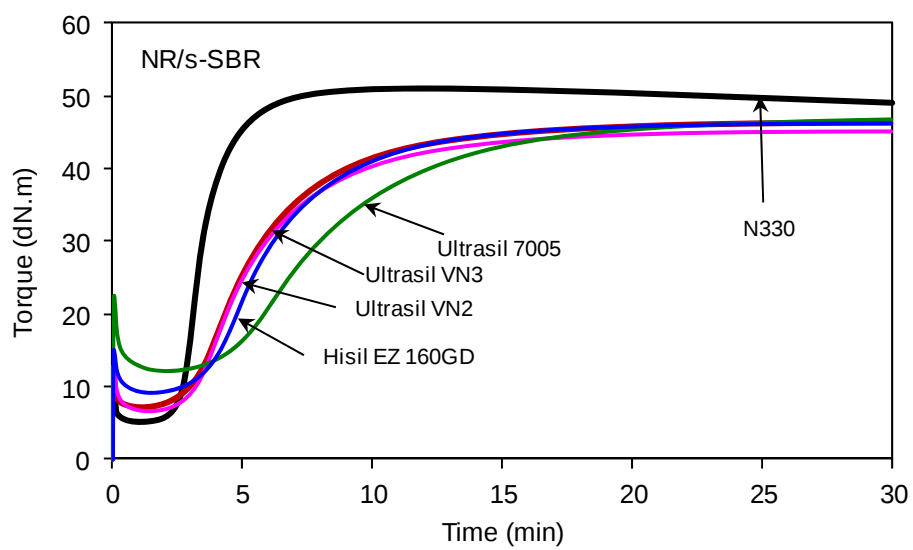
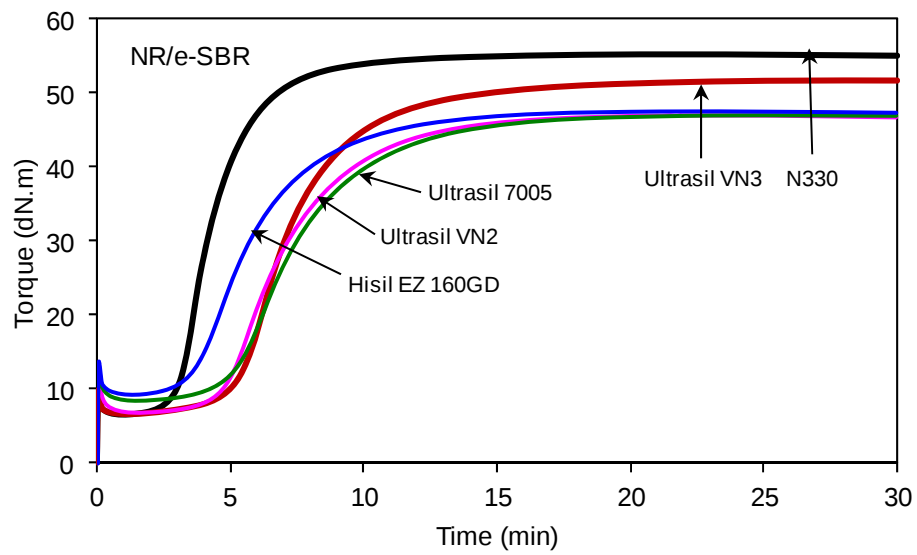
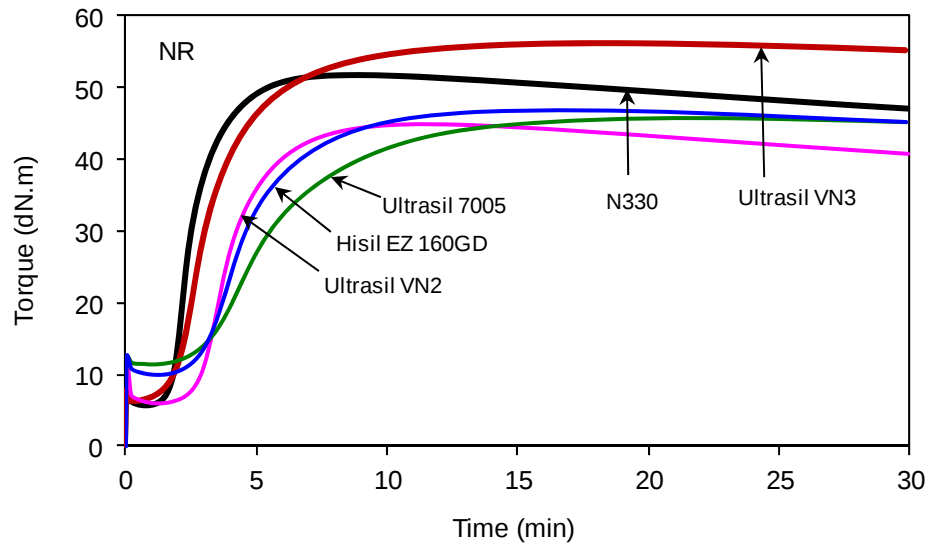


รูปที่ 2 ความหนืดมูนนี้ของยางคอมปาวด์

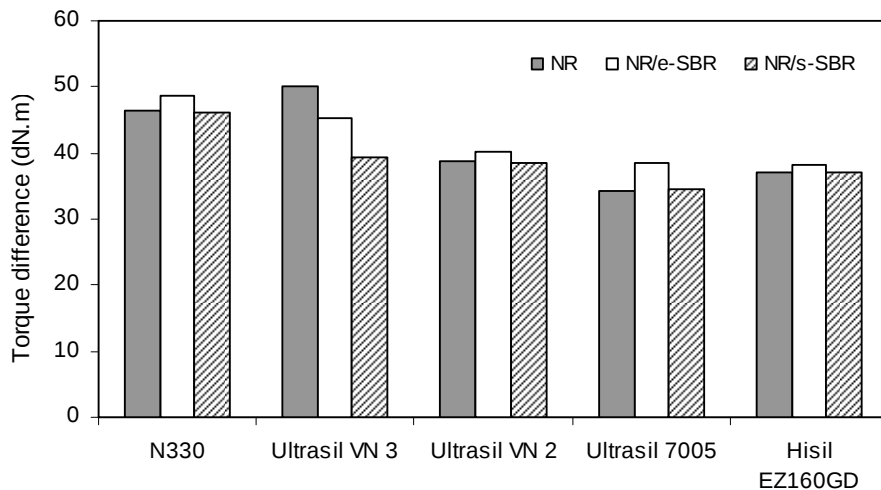
ยางคอมปาวด์ที่ใช้ Highly dispersible (HD) silica เกรด Ultrasil 7005 และ Hisil EZ160GD มีความหนืดมูนนี้สูงกว่ายางที่ใช้ซิลิกาเกรดปกติที่ใช้กันทั่วไป (Conventional (CV) silica) คือ Ultrasil VN3 และ Ultrasil VN2 โดยยางที่ได้มีความหนืดมูนนี้สูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเขม่าดำ ดังรูปที่ 2 ทั้งนี้ค่าความหนืดมูนนี้ของยางขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น ขนาดโมเลกุลของยาง ผลของการ Mastication การกระจายตัวของสารตัวเติมและอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม การใช้ HD silica ซึ่งกระจายตัวได้ดีกว่าในยางร่วมกับสารตัวเติมทำให้พื้นที่สัมผัสระหว่างกันสูงกว่าและเกิดอันตรกิริยาระหว่างแอกกรีเกตของซิลิกากับยางมากกว่าจึงมีความหนืดมูนนี้สูงกว่า อย่างไรก็ตามพบว่ายางทุกสูตรมีความหนืดมูนนี้ต่ำกว่า 80 หน่วย จึงยังสามารถแปรรูปได้ดีซึ่งความหนืดมูนนี้ของยางคอมปาวด์ที่ได้ไม่เกินช่วงที่ใช้จริงในอุตสาหกรรม ดังค่าที่แสดงในตารางที่ 8-10

สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางเอสปีอาร์ทั้งแบบอิมัลชันและโซลูชัน แสดงดังรูปที่ 3 และดังสรุปค่าไว้ในภาคผนวก 2

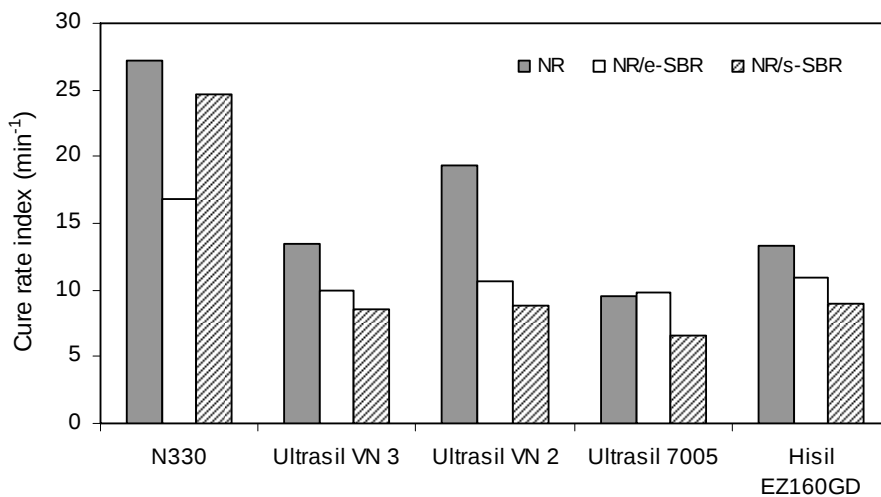
เมื่อพิจารณาสมบัติการวัลคาไนซ์ พบว่า ค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) สอดคล้องกับค่าความหนืดมูนนี้กล่าวคือยางที่ใช้ HD silica มีแรงบิดต่ำสุดมากกว่ายางที่ใช้ CV silica เมื่อยางเริ่มเกิดการวัลคาไนซ์จะเห็นว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำมีอัตราการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (รูปที่ 4) มากกว่าหรือยางมีอัตราการวัลคาไนซ์ (รูปที่ 5) ดีกว่าดังจะเห็นได้ชัดเจนจากความชันของกราฟ ในขณะที่การใช้ซิลิกาส่งผลให้เวลาที่ยางแปรรูปได้ (Scorch time) และเวลาการวัลคาไนซ์ (Cure time) ยาวขึ้น ซึ่งเป็นผลจากธรรมชาติของซิลิกาที่มีความเป็นขั้วมากกว่าจึงส่งผลให้เกิดการดูดซับสารวัลคาไนซ์ได้โดยเฉพาะสารตัวเร่งที่มีความเป็นขั้วสูง รวมทั้งซิลิกาเองมีสภาพเป็นกรดเล็กน้อยซึ่งส่งผลหน่วงปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ถึงแม้จะมีการใช้โซลันแล้วแต่หมู่โซลันอลเพียงบางส่วนบนผิวซิลิกาเท่านั้นที่จะเกิดปฏิกิริยาไป จึงยังคงมีหมู่โซลันอลอิสระที่ยังส่งผลกระทบต่อการวัลคาไนซ์ หลังการวัลคาไนซ์พบว่ายางธรรมชาติคอมปาวด์ด้วย Ultrasil VN3 มีแรงบิดสูงสุดมากกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ แต่ยางเบลนด์ทั้งสองชนิดที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำแสดงค่าแรงบิดสูงสุดมากกว่า ในภาพรวมเมื่อเปรียบเทียบระหว่างซิลิกาเกรดต่างๆที่ใช้พบว่า Ultrasil VN3 ให้ยางที่มีค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดเด่นกว่าซิลิกาเกรดอื่นๆ ทั้งนี้การใช้ Ultrasil 7005 ส่งผลหน่วงปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์มากที่สุด ซึ่งอาจจะเกิดจากการแตกออกของกลุ่มก้อนของซิลิกาเป็นแอกกรีเกตขนาดเล็กกว่าซิลิกาเกรดอื่นๆทำให้มีขนาดพื้นที่ผิวและหมู่โซลันอลบนผิวมากกว่าเกรดอื่นๆจึงส่งผลรบกวนต่อสารตัวเร่งและปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์มากที่สุด



รูปที่ 3 กราฟการวัลคาไนซ์ที่ 150°C ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติและยางเบลนด์ (NR/e-SBR และ NR/s-SBR)



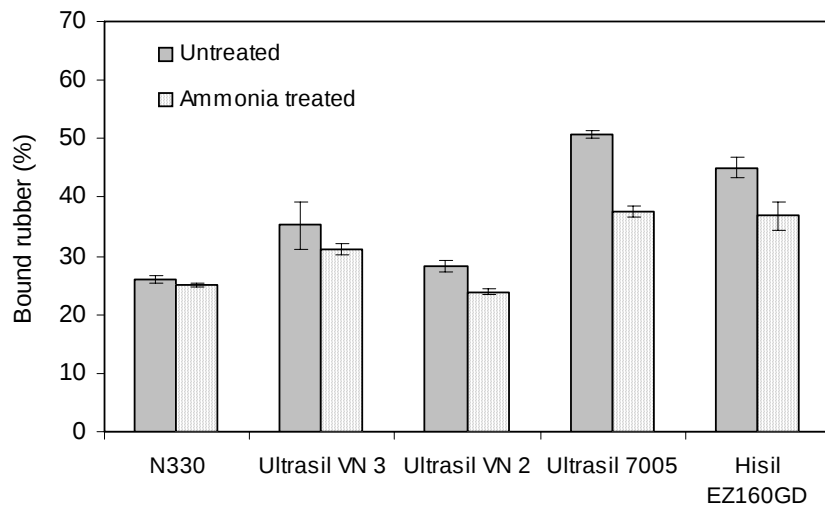
รูปที่ 4 การเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) ของยางคอมปาวด์ชนิดต่างๆ



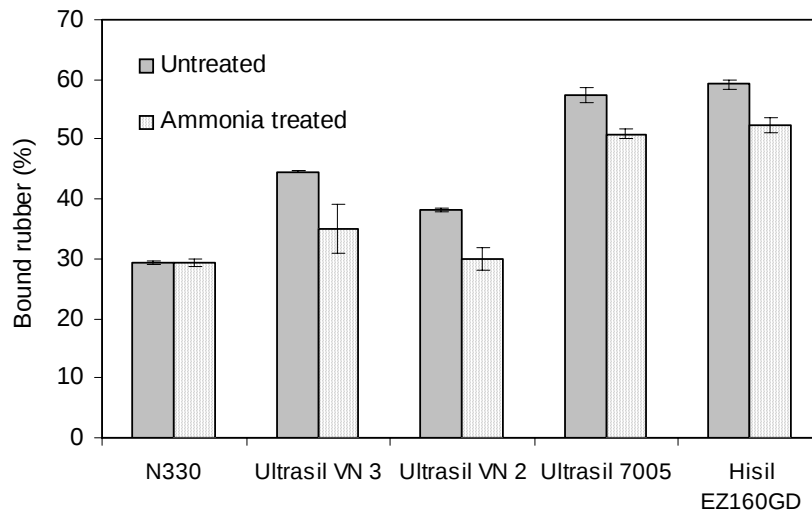
รูปที่ 5 ดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ชนิดต่างๆ

5.1.2 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

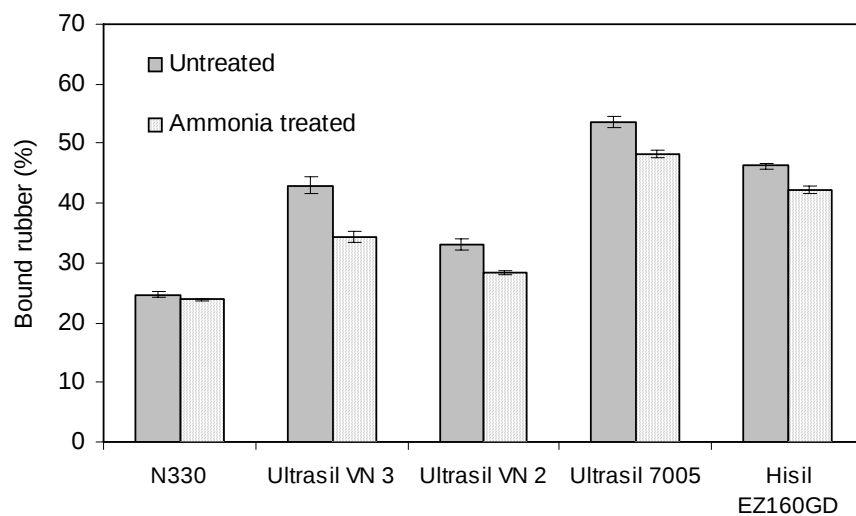
พารามิเตอร์ที่สำคัญประการหนึ่งในการเสริมแรงของสารตัวเติมในยางคือระดับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับยาง (Filler-rubber interactions) เช่มาดำเป็นสารตัวเติมที่เข้ากันได้ดีกับยางไฮโดรคาร์บอนโดยสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) ที่ผิวแกรไฟต์ของคาร์บอนและเกิดการเกาะเกี่ยวกันได้ดี ในขณะที่บนผิวของซิลิกาที่มีหมู่ไฮดรอกซิลทำให้มีสภาพขี้สูง แต่เมื่อใช้ร่วมกับสารคู่ควบไฮโดรเจนภายใต้สภาวะการแปรรูปที่เหมาะสมจึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรเจนก่อให้เกิดพันธะเชื่อมต่อระหว่างซิลิกากับไฮโดรเจน ในที่นี้สารคู่ควบที่ใช้คือ Bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulphide (TESPT) ซึ่งมีกำมะถันประมาณ 4 อะตอมในโครงสร้างโมเลกุล ในระหว่างการผสมที่อุณหภูมิสูงพันธะระหว่างอะตอมกำมะถันสามารถถูกทำลายและเกิดการปลดปล่อยกำมะถันอิสระได้ ซึ่งกำมะถันนี้จะทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางได้ด้วย จากผลในรูปที่ 6-9 จะเห็นว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกามีปริมาณยางบาวด์สูงกว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้เชมาดำ โดยการใช้ HD silica ให้ปริมาณยางบาวด์มากกว่าการใช้ CV silica ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการกระจายตัวที่ดีกว่าและได้แอกกรีเกตที่มีขนาดเล็กกว่าทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่า เมื่อหมู่ฟังก์ชันบนผิวของซิลิกาและในโมเลกุลไฮโดรเจนทำปฏิกิริยากันจึงก่อให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางได้มากกว่า ซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบยางคอมปาวด์ทั้งสามชนิดมีความสอดคล้องกัน



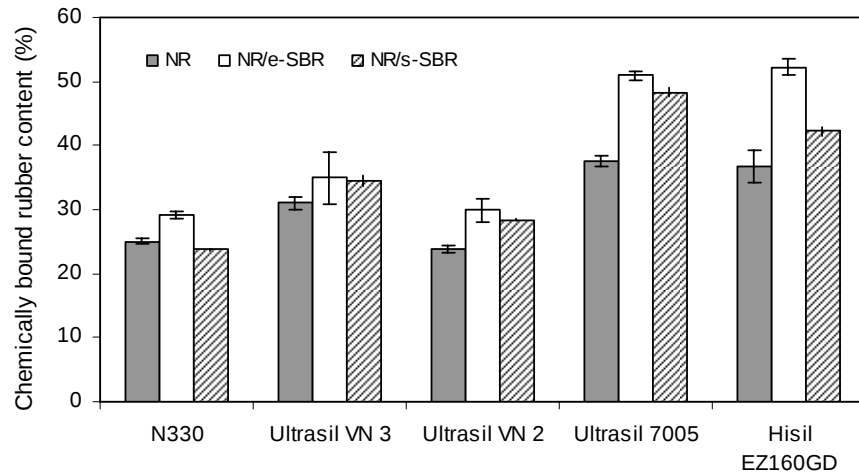
รูปที่ 6 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content) ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติ



รูปที่ 7 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content) ของคอมปาวด์ยาง NR/e-SBR



รูปที่ 8 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content) ของคอมปาวด์ยาง NR/s-SBR



รูปที่ 9 ปริมาณยางบาวด์หลังการทดสอบภายใต้สภาวะแอมโมเนียของยางคอมปาวด์

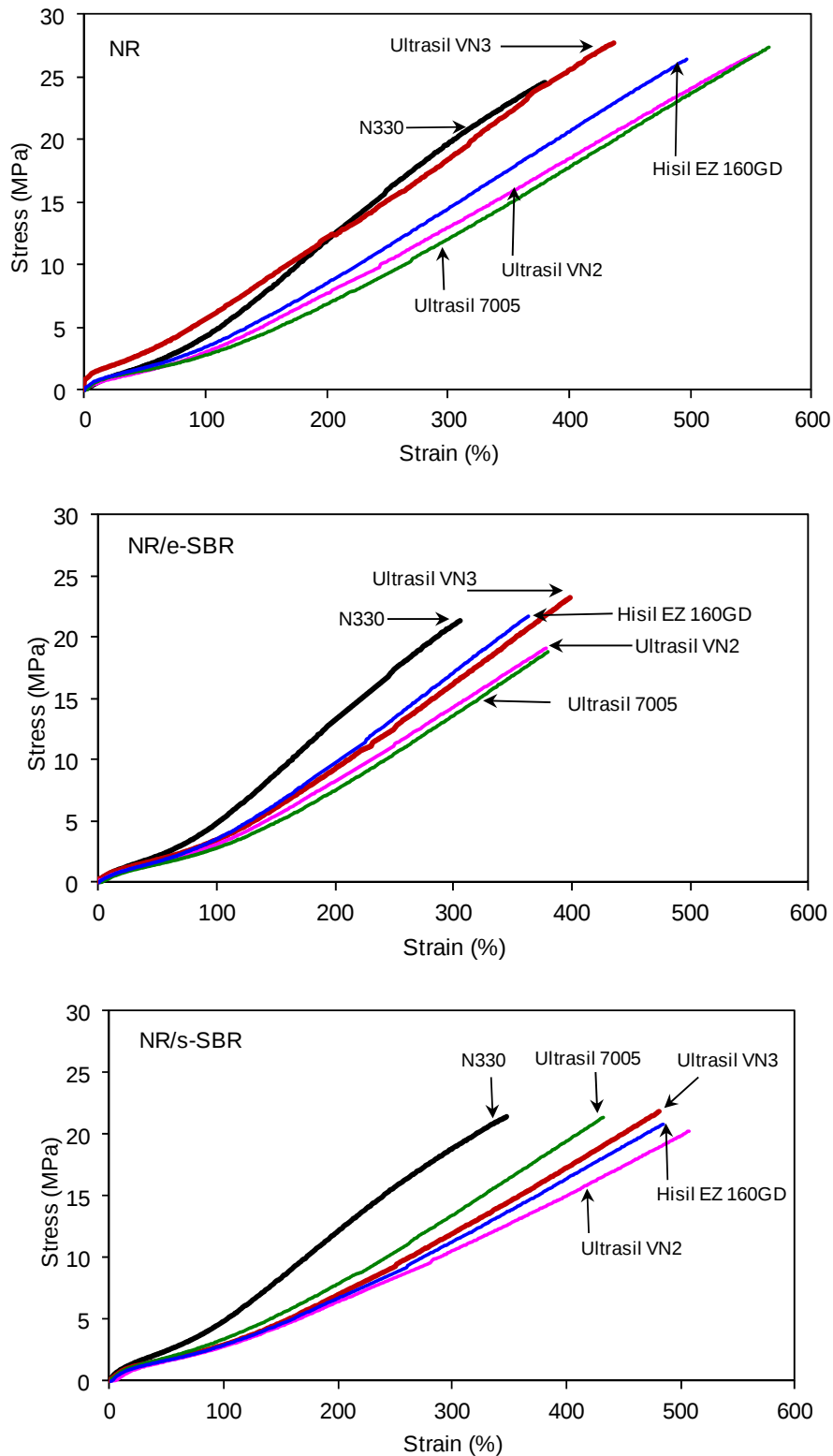
จากรูปที่ 6-9 จะเห็นว่าปริมาณยางบาวด์ในยางทั้งสามชนิดมีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงตามชนิดของซิลิกาที่ใช้เหมือนกัน โดยปริมาณยางบาวด์ในยางคอมปาวด์เรียงตามลำดับของชนิดสารตัวเติมที่ใช้ดังนี้ Ultrasil7005 > Hisil EZ 160 GD > Ultrasil VN3 > Ultrasil VN2 > Carbon black N330 ส่วนการทดสอบภายใต้บรรยากาศแอมโมเนียจะทำให้เกิดการทำลายอันตรกิริยาทางกายภาพอย่างอ่อนเช่นแรงไดโพลและแรงแวนเดอร์วาลส์ ทำให้ผลที่ได้สามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้ถึงระดับการเกิดอันตรกิริยาทางเคมี (Wang *et al.*, 1993) ผลการทดสอบภายใต้ภาวะปกติจะได้ปริมาณยางบาวด์รวม (Total bound rubber content) ส่วนการทดสอบภายใต้สภาวะแอมโมเนียจะได้ปริมาณยางบาวด์ที่เกิดจากอันตรกิริยาทางเคมี (Chemically bound rubber content) จากผลการทดสอบในรูปที่ 6-9 นั้นจะเห็นว่ายางคอมปาวด์ที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำให้ผลการทดสอบภายใต้ภาวะที่มีและไม่มีแอมโมเนียเท่าๆกันแสดงให้เห็นว่าการเกาะเกี่ยวกันอย่างเหนียวแน่นระหว่างเขม่าดำกับสายโซ่โมเลกุลยาง ส่วนยางที่ใช้ซิลิกามีปริมาณยางบาวด์หลังทดสอบภายใต้บรรยากาศแอมโมเนียลดลงเมื่อเทียบกับการทดสอบภายใต้บรรยากาศปกติ การที่ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิการ่วมกับไซเลนมีปริมาณยางบาวด์สูงนอกจากจะเป็นผลจากการอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางผ่านสารคู่ควบไซเลนแล้ว ส่วนหนึ่งเป็นผลจากการเชื่อมโยงบางส่วนระหว่างโมเลกุลยางเนื่องจากกัมมะถันที่ปลดปล่อยจากโมเลกุลของไซเลนดังที่ได้กล่าวรายงานโดย Kaewsakul *et al.* (2012)

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างชนิดยางดังรูปที่ 9 พบว่าคอมปาวด์ของยางธรรมชาติที่ใช้ HD silica เกรด Ultrasil7005 และ Hisil EZ160GD มีปริมาณยางบาวด์ต่ำกว่ายางเบลนด์ NR/SBR อย่างชัดเจนแตกต่างกับการใช้เขม่าดำ และ CV silica ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากยางที่ใช้ Ultrasil 7005 และ Hisil EZ160GD มีความหนืดสูง (ดังรูปที่ 2) ซึ่งส่งผลให้มีแรงเหนือนเกิดขึ้นสูงในห้องผสมระหว่างการผสมด้วย ทำให้ยาง NR ที่มีความว่องไวต่อการบด Mastication เกิดการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลซึ่งมีผลทำให้โมเลกุลมีขนาดเล็กลงและมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายโทลูอีนเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อทดสอบหาปริมาณยางบาวด์จึงทำให้มีส่วนที่ละลายได้มากขึ้น ส่วนยางสังเคราะห์ SBR นั้นไม่ว่องไวต่อการ Mastication ทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของขนาดโมเลกุลระหว่างการบดผสม

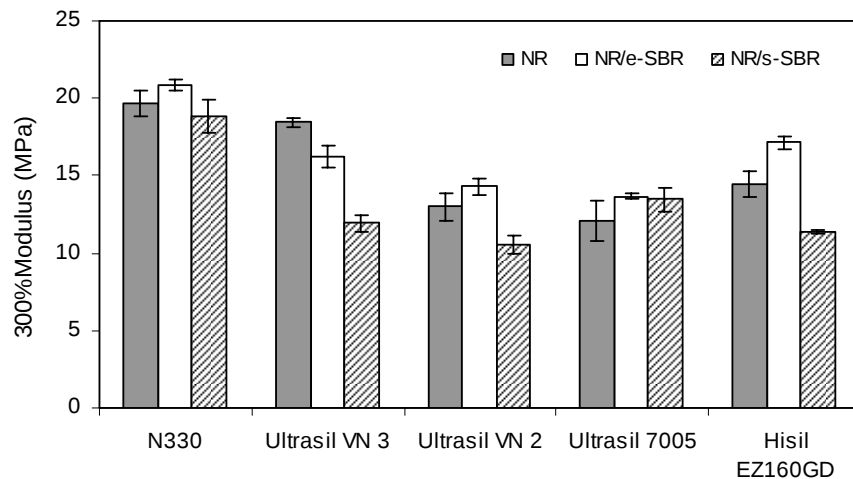
5.1.3 สมบัติการดึง (Tensile properties)

เมื่อนำยางวัลคาไนซ์ไปทดสอบสมบัติการดึง ได้แก่ มอดุลัส Reinforcement index (M300/M100) ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาด ได้ผลดังรูปที่ 10-14 จากความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดของยางวัลคาไนซ์ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 10 จะเห็นได้ว่ายางที่ใช้เขม่าดำมีการเพิ่มขึ้นของความเค้นเด่นชัดมากเมื่อระยะยืดเพิ่มขึ้น จากโมเดลที่นำเสนอโดย Fukahori (2005) กล่าวว่ารอบๆอนุภาคของเขม่าดำมีชั้นของพอลิเมอร์โดยชั้นในมีลักษณะเป็น Glassy hard (GH) layer และชั้นนอกเป็น Sticky hard (SH) layer ที่ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลยาง

ต่อเชื่อมผ่าน Microvoid บนผิวคาร์บอน เมื่อยางผิดรูปมากขึ้นจะเห็นการเพิ่มขึ้นของความเค้นมากเนื่องจากเกิดความเข้มข้นของความเค้น (Stress concentration) สูงรอบ ๆอนุภาคของเขม่าดำนั้นและส่งผลต่ออย่างทั้งระบบ นอกจากนี้ Litvinov *et al.* (2011) ได้กล่าวว่าจากผลของ Chain adsorption บนผิวของเขม่าดำทำให้ส่วนของโมเลกุลที่เกี่ยวข้องพันทางกายภาพติดกับคาร์บอนนั้นถูกจำกัดการเคลื่อนไหว และ Adsorption junctions ส่งผลต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายในยางและส่งผลต่อกราฟความเค้น-ความเครียดของยาง และยางเบลนด์ NR/s-SBR มีมอดุลัสต่ำสุด

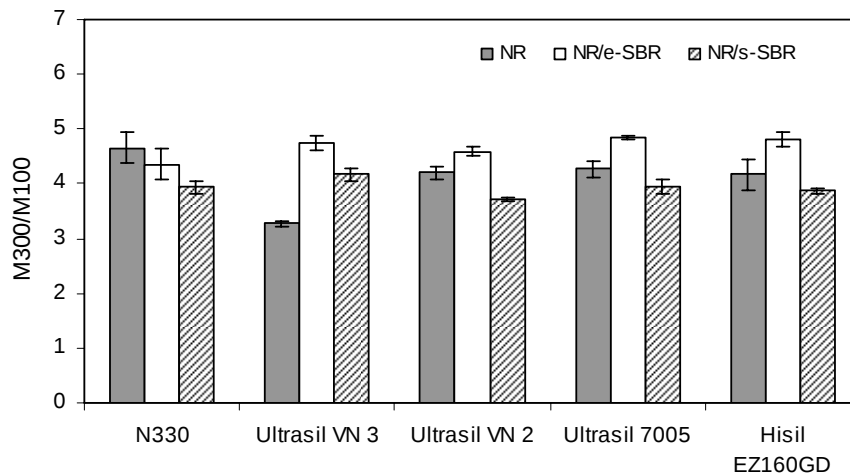


รูปที่ 10 กราฟความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์



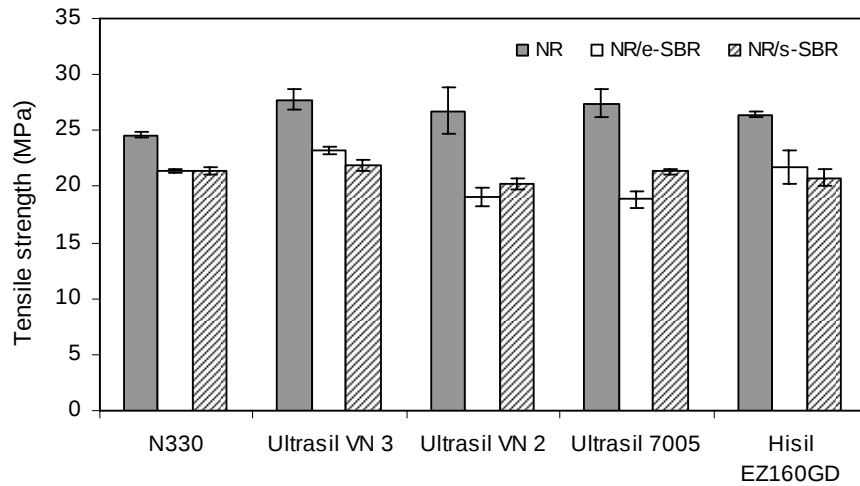
รูปที่ 11 มอดุลัสที่ระยะยืด 300% ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณอัตราส่วนระหว่างค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% กับ 100% หรือ M300/M100 ซึ่งเป็นพารามิเตอร์บ่งชี้ถึงดัชนีการเสริมแรง (Reinforcement index) ดังแสดงในรูปที่ 12 จะเห็นว่าทั้งซิลิกาและเขม่าดำให้ยางที่มีค่า Reinforcement index ไม่ต่างกันมากนัก แต่ยางทั้งสามชนิดมีแนวโน้มแตกต่างกัน โดยยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยเขม่าดำมี Reinforcement index สูงกว่ายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาเล็กน้อย แต่ยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิกามีค่า Reinforcement index สูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ ในขณะที่ยางเบลนด์ NR/s-SBR มีค่าดังกล่าวในระดับเดียวกันไม่ว่าจะใช้เขม่าดำหรือซิลิกา



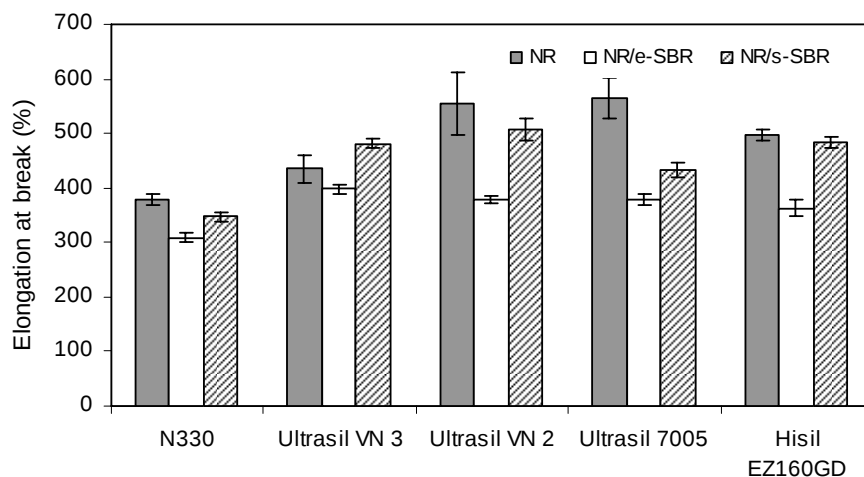
รูปที่ 12 อัตราส่วนระหว่างมอดุลัสที่ระยะยืด 300% กับ 100% ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

เมื่อเปรียบเทียบความทนทานต่อแรงดึงของยางทั้งสามชนิดในรูปที่ 13 จะเห็นว่ายางธรรมชาติซึ่งสามารถเกิดผลึกเมื่อยืด (Strain-induced crystallization) มีสมบัติด้านนี้เด่นกว่ายางเบลนด์ที่มีส่วนผสมของยางเอสบีอาร์อย่างชัดเจน การใช้ซิลิกาทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำเล็กน้อย แต่ไม่เห็นความแตกต่างที่ชัดเจนจากผลของชนิดและเกรดของสารตัวเติมที่ใช้ในยางเบลนด์ทั้งสอง โดยทั้ง HD silica และ CV silica ให้ยางที่มีความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน



รูปที่ 13 ความทนทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

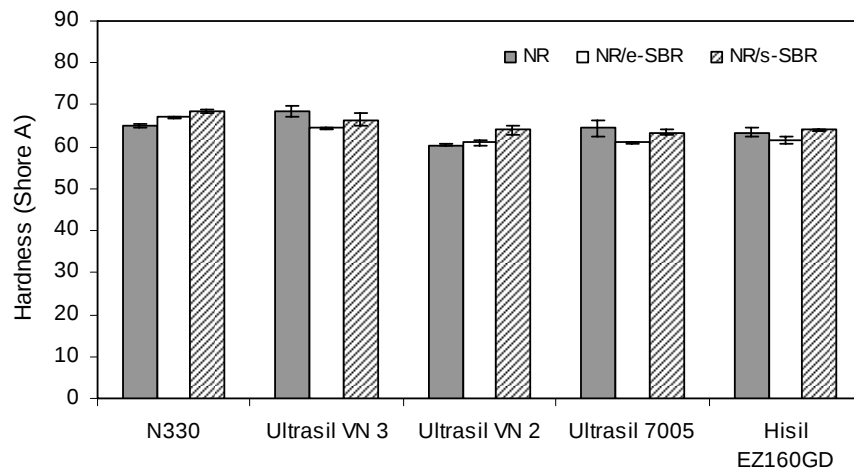
จากผลของมอดุลัสในรูปที่ 11 สอดคล้องกับผลระยะยืดจนขาดของยางในรูปที่ 14 โดยยางที่มีมอดุลัสต่ำหรือมีแรงต้านการผิดรูปต่ำจะสามารถยืดออกได้มาก ดังจะเห็นได้ว่ายางที่ใช้ซิลิกามีความสามารถในการยืดสูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ และยางเบลนด์ NR/s-SBR ที่มีมอดุลัสต่ำกว่ายาง NR/e-SBR มีความสามารถในการยืดมากกว่า



รูปที่ 14 ระยะยืดจนขาดของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

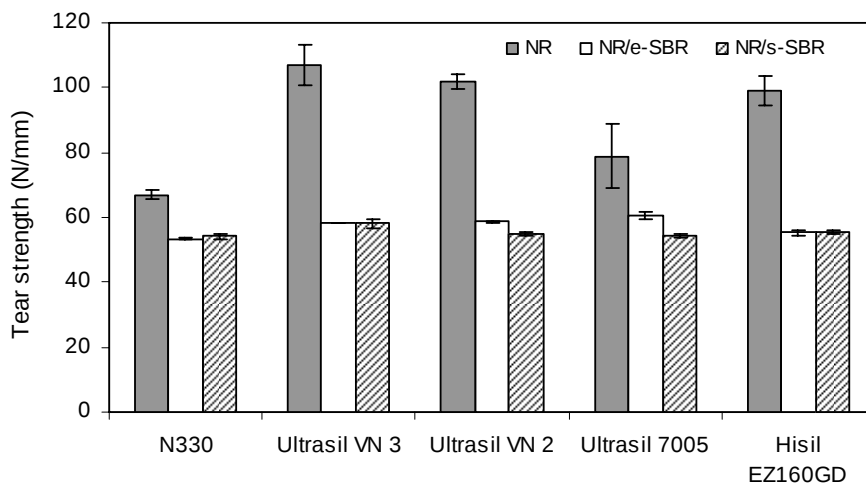
5.1.4 ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม การกระเด็งตัว และสมบัติการบ่มเร่ง

ผลการทดสอบสมบัติความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอด้วยเครื่อง DIN Abrader ความร้อนสะสม การกระเด็งตัว และการเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังการบ่มเร่งแสดงดังรูปที่ 15 ถึง 21 และตารางที่ 1 ในภาคผนวก 1



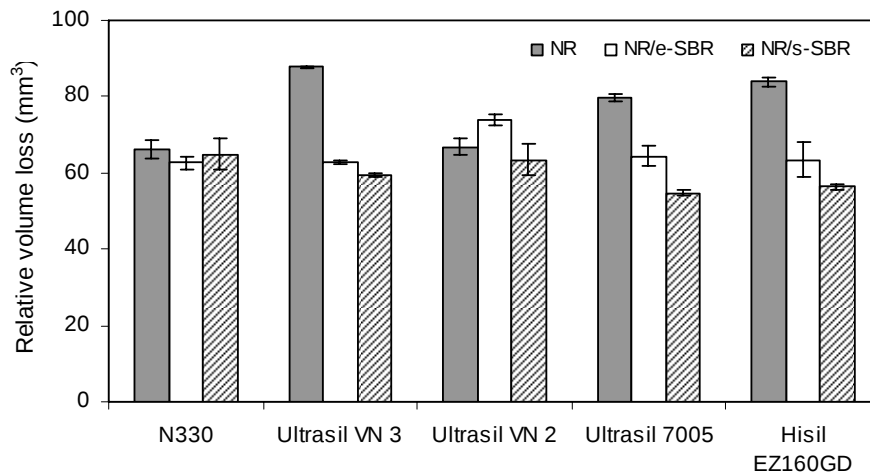
รูปที่ 15 ความแข็งของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

ยางวัลคาไนซ์ทุกสูตรมีความแข็งอยู่ในช่วง 60-70 Shore A ดังรูปที่ 15 โดยยางที่ใช้เซมาดำและ Ultrasil VN3 มีความแข็งใกล้เคียงกันมากที่สุดและสูงกว่ายางที่ใช้ซิลิกาเกรดอื่นๆ ทั้งนี้ความแข็งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับสูตรดอกยางรถยนต์ ตามมาตรฐาน ASTM E1136-93 (2003) ระบุค่าความแข็งของสูตรดอกยางไว้เท่ากับ 65 ± 4 Shore A ซึ่งจากการทดลองที่ได้พบว่ายางวัลคาไนซ์ส่วนใหญ่มีค่าความแข็งอยู่ในช่วง $\pm$ ตามเกณฑ์ ยกเว้นยางเบลนด์ NR/e-SBR เสริมแรงด้วยซิลิกา Ultrasil VN2 และ HD silica ทั้งสองเกรดที่มีความแข็งอยู่ในช่วง 60-61 Shore A



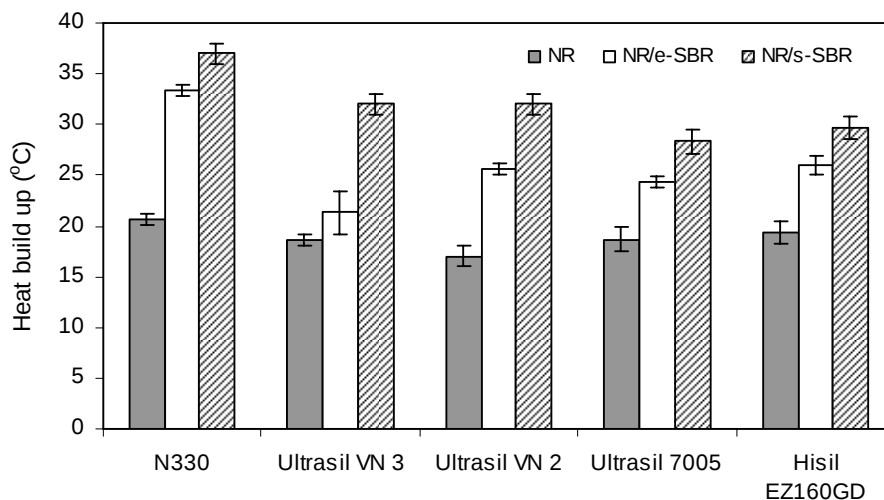
รูปที่ 16 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

ผลการทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดในรูปที่ 16 แสดงสมบัติเด่นที่ได้จากการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติ จะเห็นว่ายางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกามีสมบัติดีกว่ายางที่ใช้เซมาดำ และยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่ายางเบลนด์มาก ในกรณีของยางเบลนด์พบว่าทั้งเซมาดำและซิลิกาให้สมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาดใกล้เคียงกัน



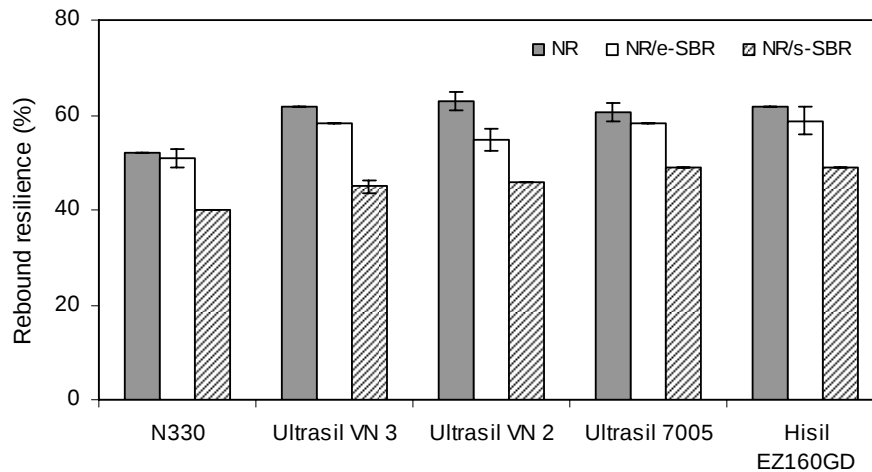
รูปที่ 17 ปริมาตรสูญหายสัมพัทธ์ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

จากรูปที่ 17 จะเห็นว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเซมาดำมีปริมาตรสูญหายสัมพัทธ์น้อยที่สุดหรือมีสมบัติความต้านทานต่อการสึกหรอดีที่สุด ส่วนในกรณีของยางเบลนด์พบว่าสารตัวเติมทั้งสองประเภทให้สมบัตินี้ใกล้เคียงกัน โดยยางเบลนด์วัลคาไนซ์ NR/SBR ทั้งสองชนิดที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีความต้านทานต่อการสึกหรอเด่นกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งเป็นผลจากสมบัติของยาง SBR ที่มีสมบัตินี้เด่นกว่ายาง NR



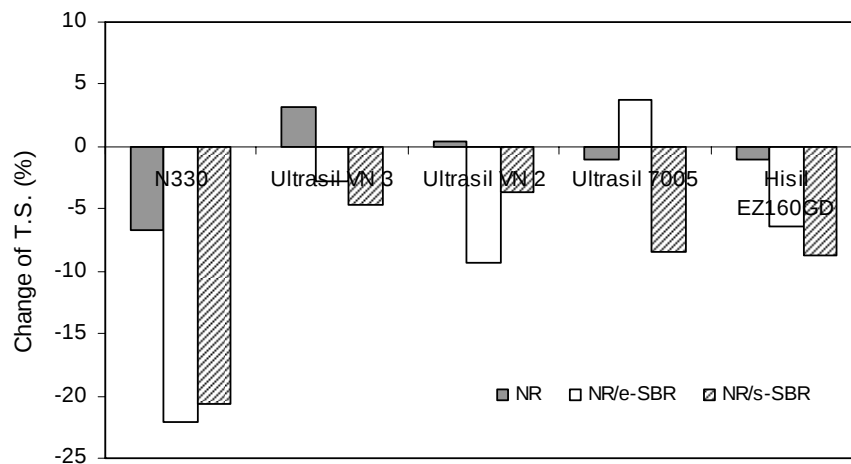
รูปที่ 18 ความร้อนสะสมในยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

ผลการทดสอบความร้อนสะสมในยางด้วยเครื่อง Goodrich flexometer ดังรูปที่ 18 แสดงให้เห็นว่ายางวัลคาไนซ์เสริมแรงด้วยซิลิกามีความร้อนสะสมต่ำกว่ายางที่ใช้เซมาดำ และเมื่อเปรียบเทียบในกลุ่มของซิลิกานั้นพบว่ายางเบลนด์ NR/e-SBR ที่ใช้ Ultrasil VN3 มีความร้อนสะสมต่ำที่สุด ส่วนในยางเบลนด์ NR/s-SBR ที่ใช้ซิลิกาเกรดต่างกันไม่แสดงความแตกต่างที่ชัดเจน ความร้อนสะสมที่เกิดขึ้นภายใต้ภาวะที่ยางถูกกระทำให้ผิดรูปแบบไดนามิกส์นี้เป็นผลจากการสูญเสียพลังงาน โดยแรงกลบางส่วนที่ยางได้รับไม่สามารถคืนกลับได้และถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนสะสมในยาง เป็นที่ชัดเจนว่าการใช้ซิลิกาเสริมแรงทำให้ยางมีพลังงานสูญเสียน้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เซมาดำ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับสมบัติการกระด้างกระดอนของยางในรูปที่ 17 ที่แสดงให้เห็นว่ายางที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีเปอร์เซ็นต์การกระด้างตัวสูงกว่ายางที่ใช้เซมาดำ อย่างไรก็ตามทั้ง HD silica และ CV silica ให้สมบัตินี้ใกล้เคียงกัน

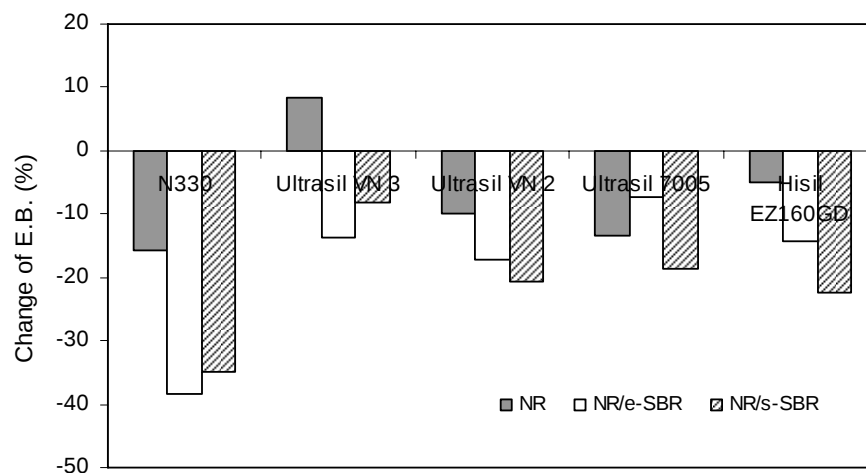


รูปที่ 19 เปอร์เซนต์การกระด้งตัวของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

หลังการบ่มแรงที่ 100°C นาน 22 ชั่วโมง ยางมีการเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาด ดังรูปที่ 20-21 ซึ่งจะเห็นว่ายางที่ใช้ซิลิกามีความต้านทานต่อการบ่มแรงหรือยางมีความทนทานต่อความร้อนมากกว่ายางที่ใช้เซมาต้า แต่ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนในกลุ่มของซิลิกาเกรดต่างๆ



รูปที่ 20 การเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

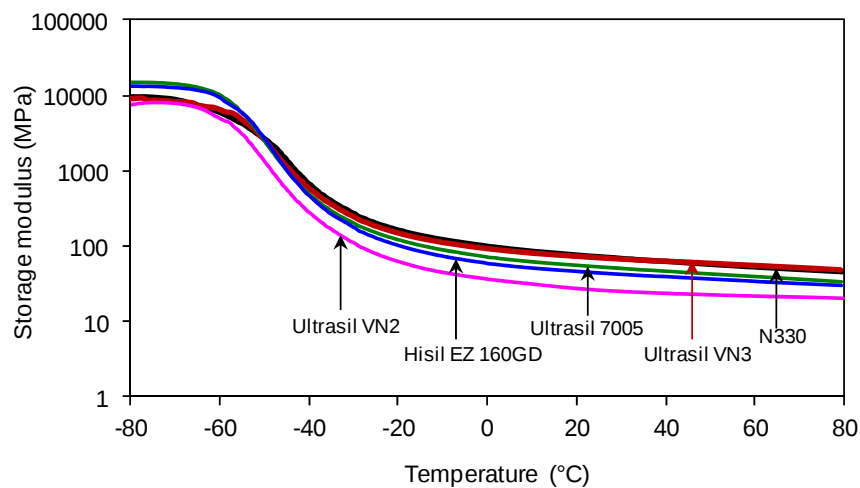


รูปที่ 21 การเปลี่ยนแปลงของระยะยืดจนขาดของยางธรรมชาติและยางเบลนด์หลังวัลคาไนซ์

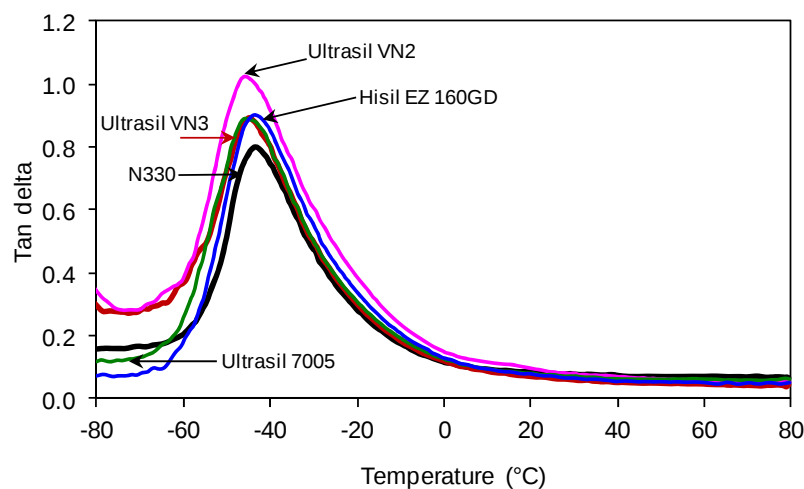
5.1.5 สมบัติเชิงกลพลวัต

การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต ได้แก่ มอดุลัสสะสม มอดุลัสสูญเสียและแทนเจนต์สูญเสีย (Loss tangent หรือ Tan delta) ทำโดยใช้เครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA V, Rheometric Scientific) ภายใต้ Tension mode ความถี่ 10 Hz Strain 0.01% และอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 5 °C/min

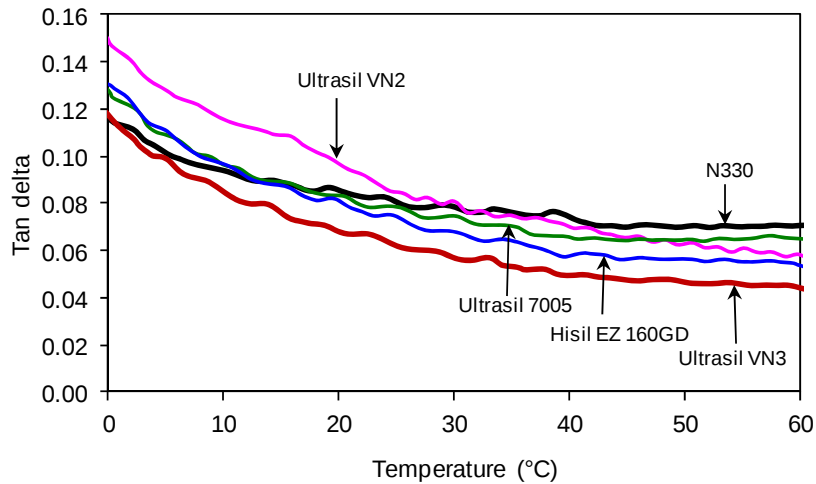
ผลการวิเคราะห์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์แสดงดังรูปที่ 22-24 มอดุลัสสะสม (Storage modulus) ของยางวัลคาไนซ์สะท้อนถึงความแข็งตึง (Stiffness) ของยางและความสามารถในการเก็บสะสมพลังงานที่ได้รับ จากรูปที่ 22 พบว่าในช่วงที่ยางยังอยู่ใน Glassy state ยางธรรมชาติที่ใช้ HD silica มีมอดุลัสสะสมสูงกว่าซึ่งเป็นผลมาจากมีส่วนของโมเลกุลยางที่ถูกจำกัดการเคลื่อนไหวรอบๆอนุภาคสารตัวเติมมากกว่า (ตั้งผลปริมาณยางบาวด์ที่มากกว่าในรูปที่ 6-9) แต่เมื่อเกิดการเปลี่ยนผ่านของอุณหภูมิมาอยู่ในช่วงที่สายโซ่โมเลกุลยางเกิดการเคลื่อนไหวได้หรือหลังผ่านอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน จะพบว่ายางธรรมชาติที่ใช้เซมาดำและ Ultrasil VN3 มีค่ามอดุลัสสะสมสูงกว่าสูตรอื่นๆ สอดคล้องกับผลการทดสอบมอดุลัสในขณะที่ยางถูกยืดออก โดยยางธรรมชาติที่ใช้ Ultrasil VN2 มีมอดุลัสสะสมต่ำที่สุด



รูปที่ 22 มอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ



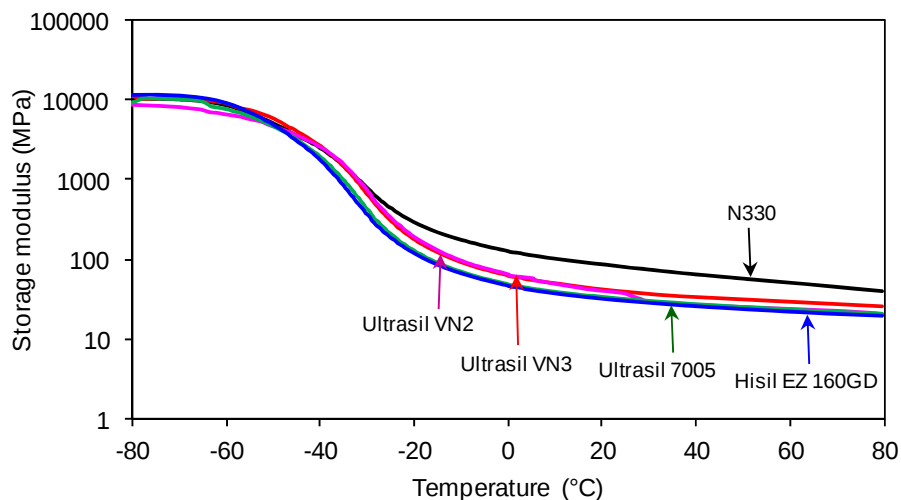
รูปที่ 23 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ



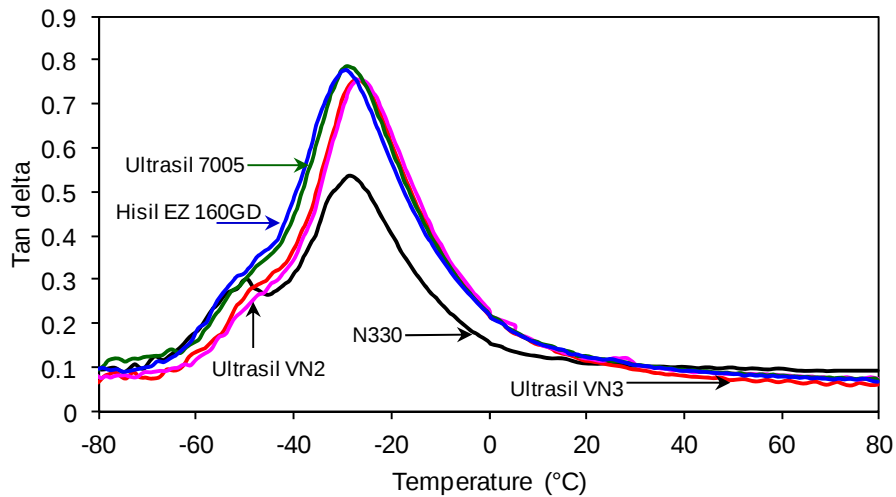
รูปที่ 24 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C

การทดสอบยางในระดับห้องปฏิบัติการ สมบัติสำคัญที่ใช้ในการพิจารณาความต้านทานต่อการหมุนของล้อเมื่อใช้ยางคอมปาวด์ไปทำดอกยางล้อคือค่าแทนเจนต์สูญเสีย (Loss tangent หรือ Tan delta) ซึ่งคำนวณจากสัดส่วนของมอดุลัสสูญเสียต่อมอดุลัสสะสม โดยเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไปว่าค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C เป็นพารามิเตอร์ที่บ่งชี้ถึงความต้านทานต่อการหมุนของล้อหรือ Rolling resistance หากต้องการยางที่มี Rolling resistance ต่ำ ยางวัลคาไนซ์ควรมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ต่ำ และค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C บ่งชี้ถึงสมบัติการเกาะถนนเปียก (Wet grip) หากต้องการยางที่มี Wet grip ดี ยางวัลคาไนซ์ควรมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงด้วย เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ค่าแทนเจนต์สูญเสียที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิทดสอบในรูปที่ 23-24 พบว่าชนิดสารตัวเติมมีผลให้ยางมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C เรียงลำดับดังนี้ Ultrasil VN2 > Hisil EZ 160 GD $\approx$ Ultrasil 7005 > Ultrasil VN 3 $\approx$ N-330 และค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C เรียงลำดับดังนี้ N-330 > Ultrasil 7005 > Ultrasil VN2 > Hisil EZ 160 GD > Ultrasil VN 3 ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ที่ได้ยางธรรมชาติสูตรที่มี Rolling resistance ต่ำสุดคือสูตรที่เสริมแรงด้วย Ultrasil VN3 และสูตรที่ใช้เซมาต์มี Rolling resistance สูงสุด จะเห็นว่าในกรณีของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์นี้ การใช้ซิลิกาเสริมแรงให้สมบัติของยางล้อที่พึงประสงค์คือมี Wet grip ดีกว่าและมีแรงต้านการหมุนของล้อต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เซมาต์

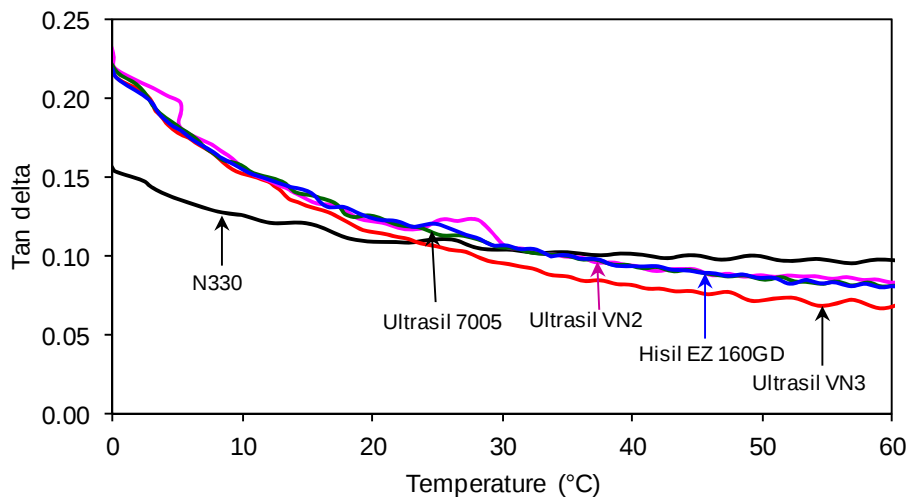
ผลการวิเคราะห์ยางธรรมชาติเบลนด์ยางเอสบีอาร์แบบอิมัลชัน (NR/e-SBR) แสดงดังรูปที่ 25-27



รูปที่ 25 มอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอิมัลชันเอสบีอาร์ (NR/e-SBR) ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่าง ๆ



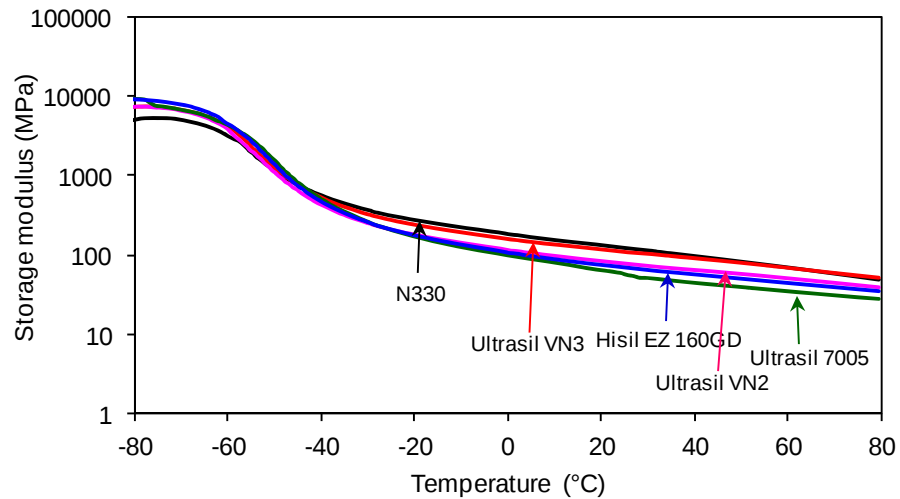
รูปที่ 26 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีมีลชันเอสบีอาร์ (NR/e-SBR) ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ



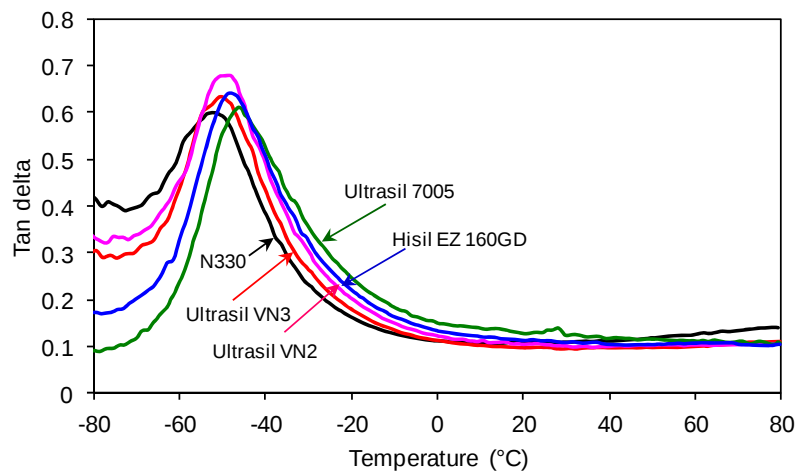
รูปที่ 27 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/e-SBR ในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C

การเปลี่ยนแปลงของค่ามอดุลัสสะสมตามอุณหภูมิของยางเบลนด์ในรูปที่ 24 มีลักษณะเช่นเดียวกับในกรณีของยางธรรมชาติ ซึ่งหลังจากยางเข้าสู่สภาวะ Rubbery state แล้วพบว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำมีค่ามอดุลัสสะสมสูงกว่ายางที่ใช้ซิลิกา โดยซิลิกาทุกเกรดที่ใช้ให้สมบัติใกล้เคียงกัน เมื่อพิจารณาค่า Tan delta ที่อุณหภูมิ 0 และ 60°C ของยาง NR/e-SBR จะเห็นความแตกต่างของผลการใช้เขม่าดำกับซิลิกาอย่างชัดเจน โดยการใช้ซิลิกาเสริมแรงให้ Tan delta ที่ 0°C สูงกว่า และมีค่า Tan delta ที่ 60°C ต่ำกว่า ดังนั้นยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่เสริมแรงด้วยซิลิกาควรจะมีสมบัติ Wet grip ดีกว่าและมีแรงต้านการหมุนของล้อต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เขม่าดำ จากผลในรูปที่ 27 พบว่าการใช้ Ultrasil VN3 ให้ Tan delta ที่ 60°C ต่ำที่สุด

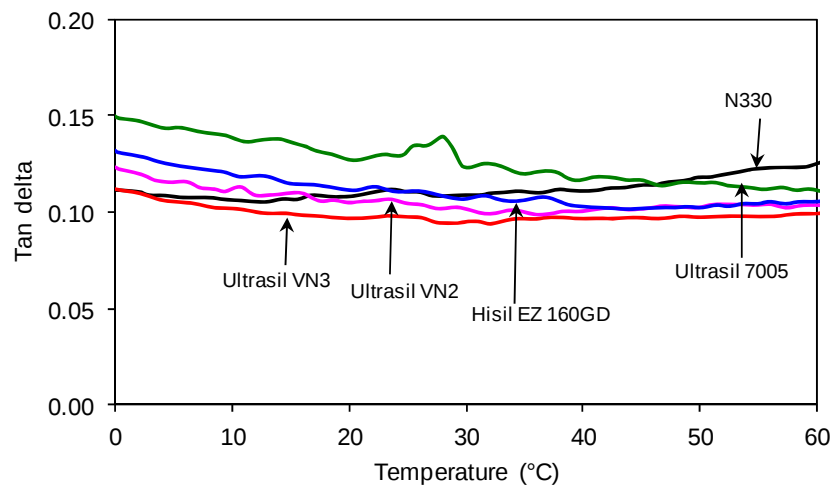
ผลการวิเคราะห์ยางธรรมชาติเบลนด์ยางเอสบีอาร์แบบโซลูชัน (NR/s-SBR) แสดงดังรูปที่ 28-30



รูปที่ 28 มอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางโซลูชันซันเอสบีอาร์ (NR/s-SBR) ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ



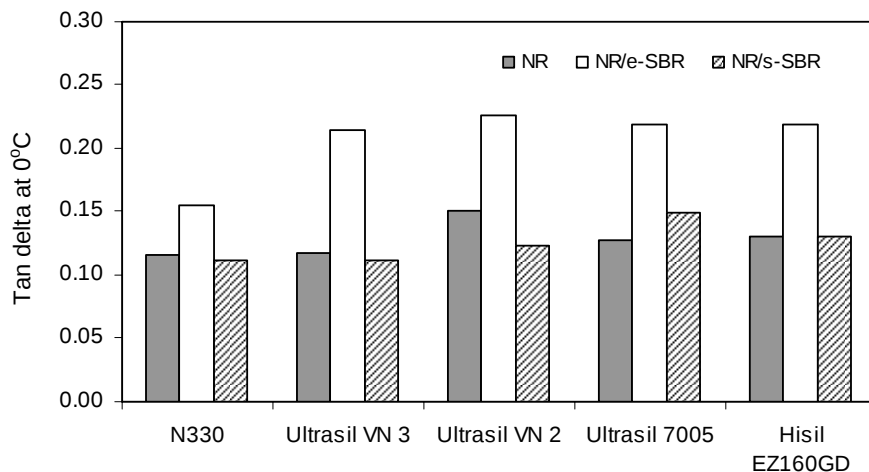
รูปที่ 29 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางโซลูชันซันเอสบีอาร์ (NR/s-SBR) ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ



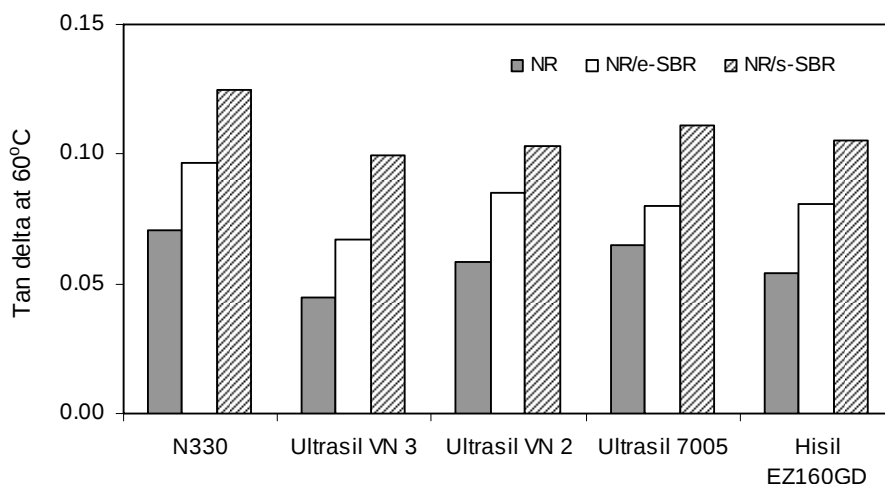
รูปที่ 30 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/s-SBR ในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C

ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของยางเบลนด์ NR/s-SBR ซึ่งมีสมบัติเชิงกล เช่น โมดูลัส ความร้อนสะสม และการกระด้างตัวต้อยกว่ายางอื่นๆ มีลักษณะของข้อมูลในช่วงที่เป็นยางค่อนข้างแปรปรวนมากกว่ายางอื่นๆ โดยยางเบลนด์ NR/s-SBR ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมชนิดต่างๆแสดงสมบัติโมดูลัสสะสมที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิคล้ายคลึงกัน ส่วนในแง่ของสมบัติ Wet grip และ Rolling resistance ซึ่งพิจารณาจากค่า Tan delta ที่อุณหภูมิ 0 และ 60°C พบว่าให้ผลที่มีแนวโน้มเช่นเดียวกับยาง NR และ NR/e-SBR กล่าวคือการใช้ซิลิกาเสริมแรงให้ Tan delta ที่ 0°C สูงกว่า และมีค่า Tan delta ที่ 60°C ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เขม่าดำ โดยการใช้ Ultrasil VN3 ให้ Tan delta ที่ 60°C ต่ำที่สุดเช่นเดียวกับกรณีของยางเบลนด์ NR/e-SBR

เมื่อเปรียบเทียบค่า Tan delta ที่ 0 และ 60°C ของยางทั้งสามชนิดดังรูปที่ 31 และ 32 พบว่ายาง NR/e-SBR ให้สมบัติที่เด่นในด้านการเกาะถนนเนื่องจากสมบัติการหน่วง ในขณะที่ยางเบลนด์ NR/s-SBR กลับให้สมบัตินี้ด้อยทั้งที่มียาง SBR เป็นองค์ประกอบเช่นเดียวกันซึ่งคาดว่าเป็นผลจากการที่ยางเบลนด์ NR/s-SBR มีความเข้ากันได้ต่ำกว่ายางเบลนด์ NR/e-SBR เพราะยาง s-SBR มีความหนืดเริ่มต้นต่ำ โดยมีค่า ML1+4(100°C) เพียง 33.0 ในขณะที่ยาง e-SBR มีค่าความหนืดมูนี้ที่ 100°C เท่ากับ 52.0 ซึ่งถึงแม้ว่าจะมีการปรับความหนืดของยางธรรมชาติก่อนที่จะนำมาเบลนด์แล้วแต่ก็คดียังมีปัญหาเรื่องของ Viscosity incompatibility อยู่ ทำให้มีสมบัติต่างๆทั้งสมบัติเชิงกลและสมบัติพลวัตต้อยกว่า นอกจากนี้ยาง s-SBR ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบไอออนิกซึ่งมีผลให้ยางมีความสม่ำเสมอของโครงสร้างสูงกว่าและมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบกว่าเมื่อเทียบกับยาง e-SBR ซึ่งคาดว่าจะส่งผลให้เกิดความเข้ากันได้กับยาง NR ในระหว่างได้ยากกว่า



รูปที่ 31 แท่นเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C ของยาง NR, NR/e-SBR, NR/s-SBR ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ



รูปที่ 32 แท่นเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ของยาง NR, NR/e-SBR, NR/s-SBR ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมต่างๆ

5.1.6 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์กับยางในอุตสาหกรรมและยางสูตรทดสอบตามมาตรฐาน

เปรียบเทียบสมบัติบางประการของยาง NR และยางเบลนด์ทั้งสองชนิดที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำและซิลิกา กับสมบัติของยางสูตรดอกยางล้อที่ใช้จริงในอุตสาหกรรม และสูตรที่ใช้ทดสอบในมาตรฐาน ASTM E1136-93 ดังแสดงในตารางที่ 8 -10

ตารางที่ 8 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR ที่ใช้สารตัวเติมชนิดต่างๆ

Properties	Industry*	ASTM E 1136	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Specific gravity	1.175		1.1072	1.1210	1.1491	1.1359	1.1369
ML1+4 (100°C)	74		45.3	38.8	47.3	77.4	72.6
Cure time (min)	10	15	5.2	8.7	7.3	12.8	9.8
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	19.67	18.45	12.98	12.11	14.48
T.S. (MPa)	20.4	15.2	24.59	27.76	26.78	27.45	26.43
E.B. (%)	460	420	380	436	554	564	497
Hardness (Shore A)	65	65	65.0	68.5	60.5	64.5	63.5
Tan δ at 0°C **	0.52		0.1166	0.1173	0.1504	0.1269	0.1299
Tan δ at 60°C	0.13		0.0706	0.0446	0.0585	0.0648	0.0538

หมายเหตุ * ข้อมูลของสมบัติต่างๆ ได้จากผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่แห่งหนึ่งในประเทศ ไม่สามารถระบุชื่อได้ตามข้อตกลง

** Tan δ at 0°C = 0.19 for low RR tire treads (Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. The Rubber Formulary, Noyes Publications, New York.)

ตารางที่ 9 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR/e-SBR ที่ใช้สารตัวเติมชนิดต่างๆ

Properties	Industry	ASTM E 1136	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Specific gravity	1.175		1.1182	1.0854	1.1518	1.1382	1.1090
ML1+4 (100°C)	74		48.7	60.2	59.3	71.2	75.5
Cure time (min)	10	15	8.3	13.6	13.1	13.9	12.0
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	20.82	16.22	14.31	13.67	17.14
T.S. (MPa)	20.4	15.2	21.40	23.24	19.14	18.85	21.72
E.B. (%)	460	420	309	398	379	379	363
Hardness (Shore A)	65	65	67.0	64.5	61.0	61.0	61.5
Tan δ at 0°C	0.52		0.1557	0.2145	0.2257	0.2193	0.2182
Tan δ at 60°C	0.13		0.0965	0.0672	0.0849	0.0801	0.0808

ตารางที่ 10 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR/s-SBR ที่ใช้สารตัวเติมชนิดต่างๆ

Properties	Industry	ASTM E 1136	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Specific gravity	1.175		1.1286	1.1514	1.1533	1.1736	1.1496
ML1+4 (100°C)	74		42.8	52.3	47.0	68.2	57.6
Cure time (min)	10	15	6.2	14.1	13.8	18.8	13.9
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	18.84	11.93	10.58	13.45	11.33
T.S. (MPa)	20.4	15.2	21.44	21.88	20.24	21.37	20.81
E.B. (%)	460	420	347	481	507	432	484
Hardness (Shore A)	65	65	68.5	66.5	64.0	63.5	64.0
Tan δ at 0°C	0.52		0.1111	0.1121	0.1227	0.1492	0.1311
Tan δ at 60°C	0.13		0.1246	0.0997	0.1033	0.1110	0.1055

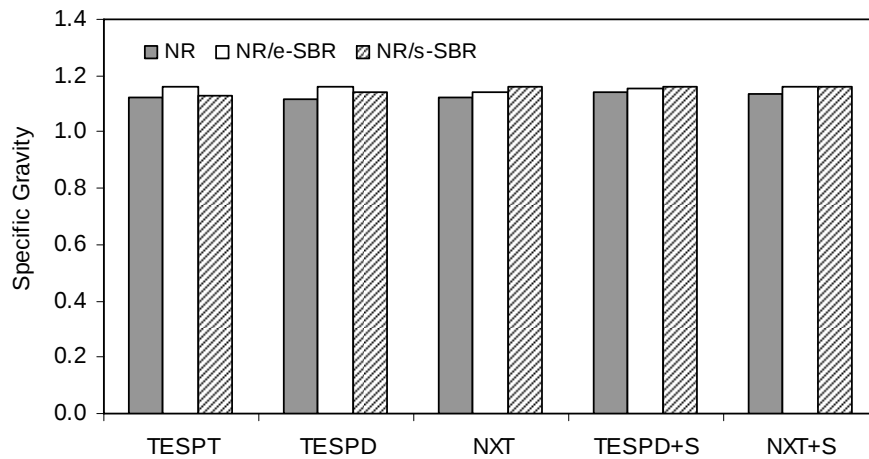
จากผลการทดสอบสมบัติต่างๆของยางทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างผลการใช้เขม่าดำ N-330 กับซิลิกาทั้งแบบกระจายตัวง่าย (HD silica) และแบบปกติ (CV silica) พบว่าการใช้ CV silica และเขม่าดำให้สมบัติความเหนียวที่ใกล้เคียงกันแต่การใช้ HD silica มีผลให้ยางคอมปาวด์มีความเหนียวที่สูงกว่าแต่ก็ยังไม่เกินช่วงที่ใช้งานได้จริงในอุตสาหกรรม การใช้เขม่าดำให้สมบัติเด่นด้านมอดุลัสแต่ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้เขม่าดำและซิลิกามีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน และสูงกว่าค่าอ้างอิง ซึ่งพบว่าในกลุ่มของซิลิกานั้น Ultrasil VN3 ให้สมบัติเด่นที่สุด การใช้ซิลิกาให้ยางที่มีสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาด ความกระด้างตัว และมีความต้านทานต่อการบ่มเร่งดีกว่า ในขณะที่มีความร้อนสะสมและแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเขม่าดำ ดังนั้นซิลิกาให้ผลที่ดีกว่าสำหรับการทำยางล้อประหยัดพลังงานหรือยางที่ให้ Rolling resistance ต่ำ จากผลการทดสอบในงานวิจัยนี้พบว่าการใช้ Highly dispersible silica ไม่ได้ให้สมบัติเชิงกลของยางเด่นกว่าการใช้ Conventional silica ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาผลโดยรวมพบว่าการใช้ Ultrasil VN3 ให้ผลเด่นกว่าซิลิกาเกรดอื่นๆ ซึ่งทั้งนี้อาจจะเกิดจากการใช้ซิลิกาในสูตรยางธรรมชาติล้วนและยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบ ซึ่งยางธรรมชาติมีความหนืดในระหว่างการผลิตสูง รวมทั้งมี Nerviness สูงทำให้กลุ่มก้อนของสารตัวเติมแตกออกจากกันได้ง่ายกว่าการผลิตในสูตรยางที่ใช้ยางสังเคราะห์ที่มีความหนืดต่ำ เมื่อกลุ่มก้อนของซิลิกาแตกออกและมีสารคู่ควบไซเลนในระบบก็ทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดีและมีอันตรรกิริยากับยางในระดับที่เพียงพอ จึงทำให้ซิลิกาเกิดการเสริมแรงได้ดี

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้เขม่าดำกับการใช้ซิลิกา Ultrasil VN3 ที่มีค่า Tan δ ที่ 60°C ต่ำสุด พบว่าค่า Tan δ ที่ 60°C ในยาง NR มีค่าลดลง 37% ยาง NR/e-SBR ลดลง 30% และยาง NR/s-SBR ลดลง 20%

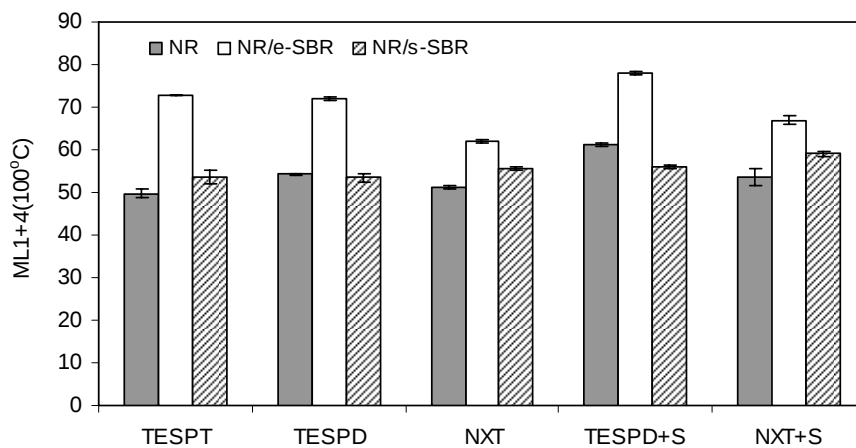
5.2 ผลของชนิดไซเลน

จากการทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนและหลังวัลคาไนซ์ที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมซิลิกา UltrasilVN3 ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน 3 ชนิด ได้แก่ TESPT, TESP และ NXT โดยสูตรที่ใช้ TESP และ NXT นั้นมีทั้งแบบที่ไม่เพิ่มและเพิ่มกำมะถันเพื่อชดเชยปริมาณกำมะถันรวมในสูตรยางที่ต่างกันเนื่องจากปริมาณกำมะถันในโมเลกุลของ TESPT ดังสูตรการทดลองที่แสดงในตารางที่ 6 ได้ผลเป็นดังนี้ ซึ่งผลการทดลองได้แสดงค่าไว้ในภาคผนวก 3 ในท้ายรายงานฉบับนี้ด้วย

5.2.1 ความถ่วงจำเพาะ ความหนืดมูนี้ และลักษณะการวัลคาไนซ์

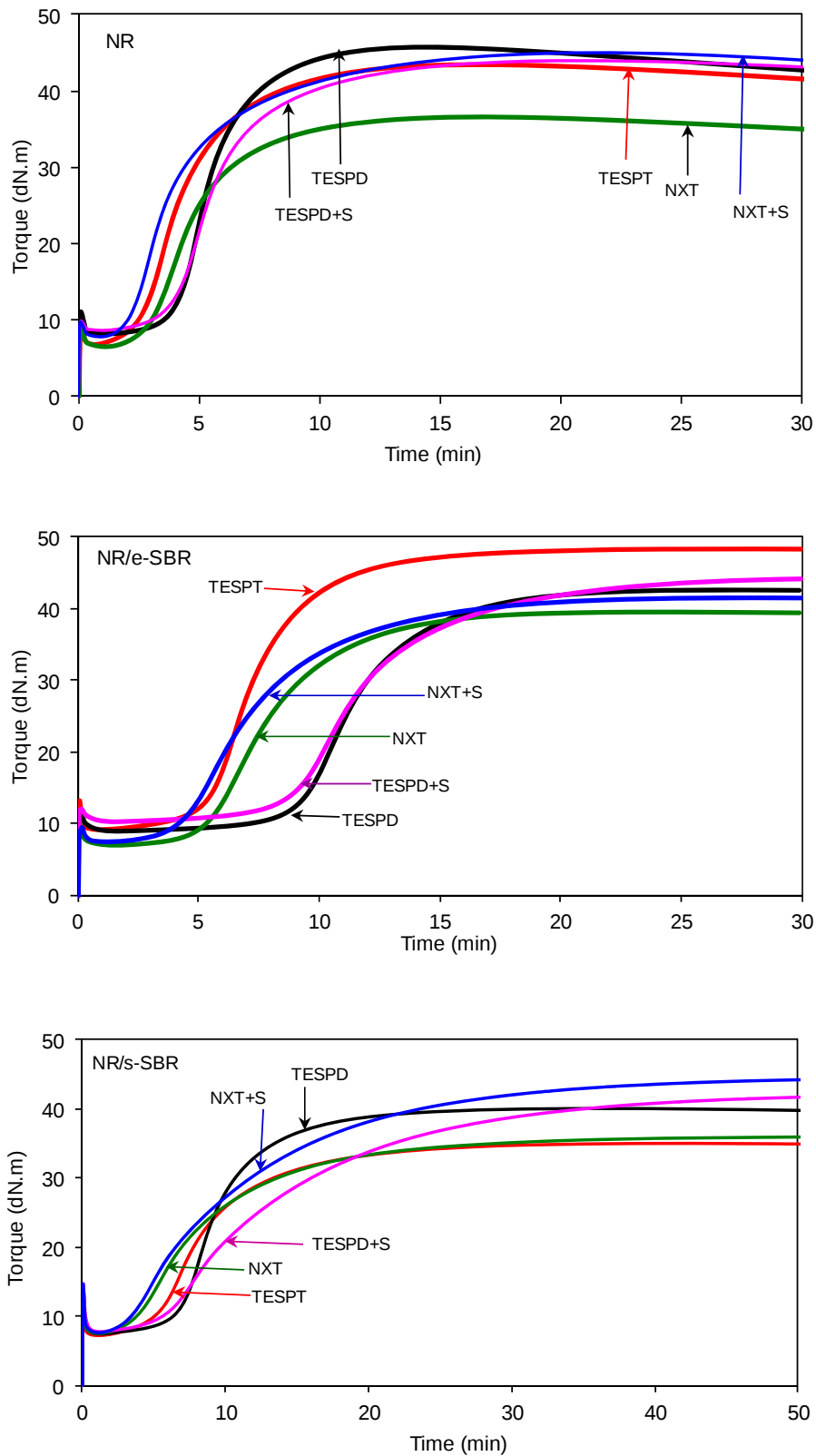


รูปที่ 33 ความถ่วงจำเพาะของยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ



รูปที่ 34 ความหนืดมูนี้ของยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

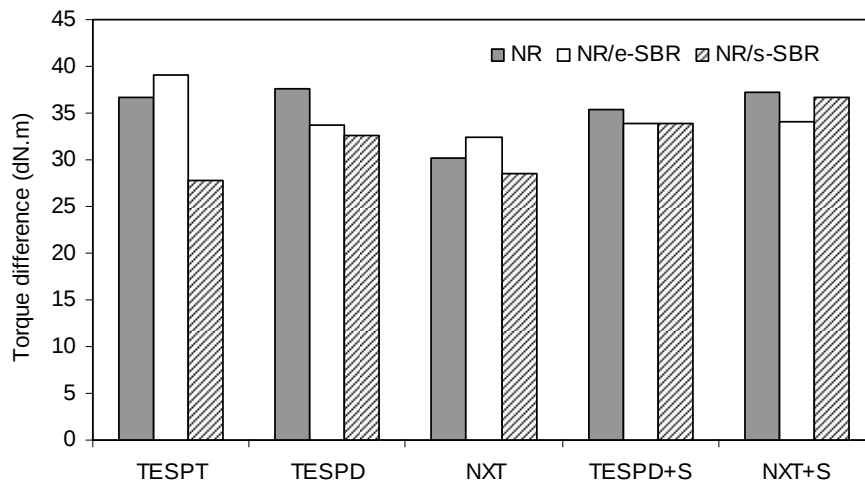
ยางคอมปาวด์ทุกสูตรที่ใช้สารคู่ควบไซเลนต่างชนิดกันมีความถ่วงจำเพาะระดับเดียวกันดังรูปที่ 33 เมื่อเปรียบเทียบความหนืดมูนี้ดังรูปที่ 34 พบว่าชนิดของไซเลนไม่มีผลต่อความหนืดมูนี้ของยางคอมปาวด์ที่ได้มากนัก โดยยาง NR/e-SBR มีความหนืดมูนี้สูงสุด ส่วนยาง NR/s-SBR มีความหนืดมูนี้ใกล้เคียงกับยาง NR ล้วน ทั้งนี้ เนื่องจากยาง s-SBR ที่ใช้มีความหนืดมูนี้ต่ำกว่ายาง e-SBR ทำให้ความหนืดมูนี้ของยางเบลนด์ที่ได้ขึ้นอยู่กับความหนืดเริ่มต้นของยางที่ใช้ การใส่กำมะถันเพิ่มในสูตรที่ใช้ TESP และ NXT มีผลให้ความหนืดมูนี้เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในกรณีของยางเบลนด์ NR/e-SBR จะเห็นว่าสูตรที่ใช้ NXT มีความหนืดมูนี้ต่ำที่สุด



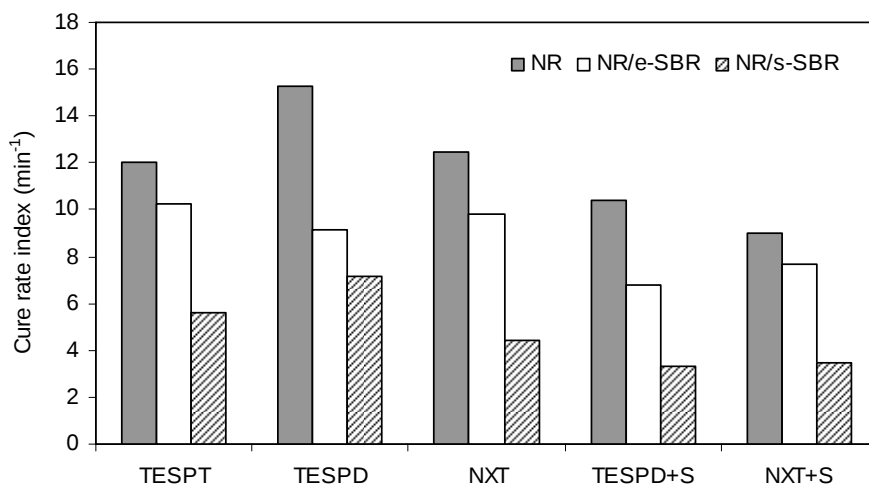
รูปที่ 35 กราฟการวัลคาไนซ์ที่ 150°C ของยางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

ยางคอมปาวด์ทุกชนิดที่ใช้ TESPD มี Scorch time ยาวที่สุดโดยในยางเบลนด์ NR/e-SBR มีสมบัตินี้แตกต่างจากการใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดอื่นอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณการใช้ไซเลนเท่ากันโดยไม่ใส่กำมะถันเพิ่ม พบว่า

การใช้ TESPT ในยาง NR และ NR/e-SBR ให้ Scorch time หรือความปลอดภัยในการแปรรูปน้อยที่สุดแต่ให้เส้นโค้งการวัลคาไนซ์ที่มีลักษณะที่ดี ยาง NR คอมปาวด์ที่ใช้ NXT มีค่าแรงบิดสูงสุด (M_H) ต่ำที่สุดแต่มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการใส่กำมะถันเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ยาง NR ที่ใช้ TESPT และ TESPД มีระดับแรงบิดสูงสุด และค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (ดังรูปที่ 36) ใกล้เคียงกัน แต่อิทธิพลของชนิดไซเลนที่มีต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ทั้งสองแตกต่างกัน กรณียางเบลนด์ NR/e-SBR การใช้ TESPT ให้การเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) เด่นที่สุดและสูงกว่าการใช้ไซเลนชนิดอื่นอย่างชัดเจน ในขณะที่การใช้ไซเลนอีกสองชนิดทั้งแบบที่เพิ่มและไม่เพิ่มกำมะถันให้ระดับของค่าแรงบิดใกล้เคียงกัน



รูปที่ 36 การเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

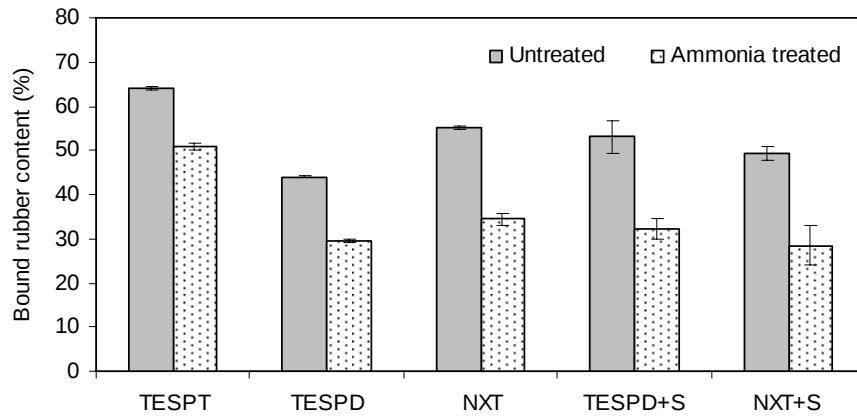


รูปที่ 37 ดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

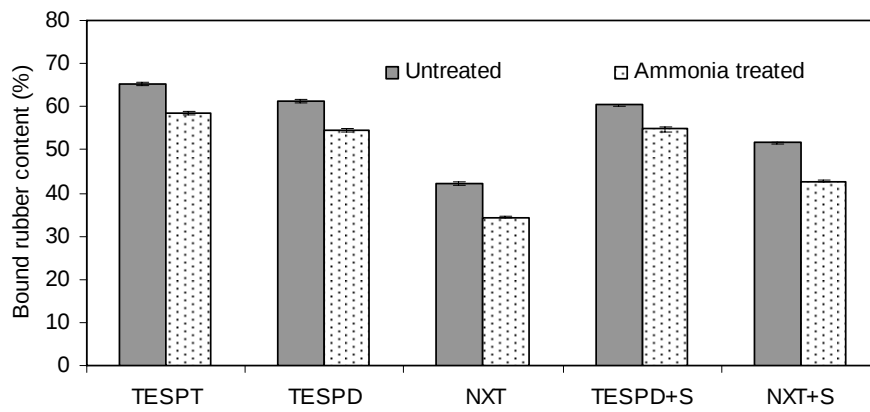
เมื่อเปรียบเทียบค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) ของยางคอมปาวด์ชนิดต่างๆพบว่ายางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/e-SBR มีสมบัติไม่แตกต่างกันมากนัก โดยการใช้ NXT แบบไม่เพิ่มกำมะถันให้ค่า M_H-M_L ต่ำที่สุด ส่วนยาง NR/s-SBR ให้ค่า M_H-M_L ต่ำกว่ายางอีกสองชนิดเป็นส่วนใหญ่ เมื่อพิจารณาผลการคำนวณดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆดังรูปที่ 37 พบว่ายาง NR มีดัชนีการวัลคาไนซ์สูงกว่ายาง NR/e-SBR และ NR/s-SBR ตามลำดับ

5.2.2 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

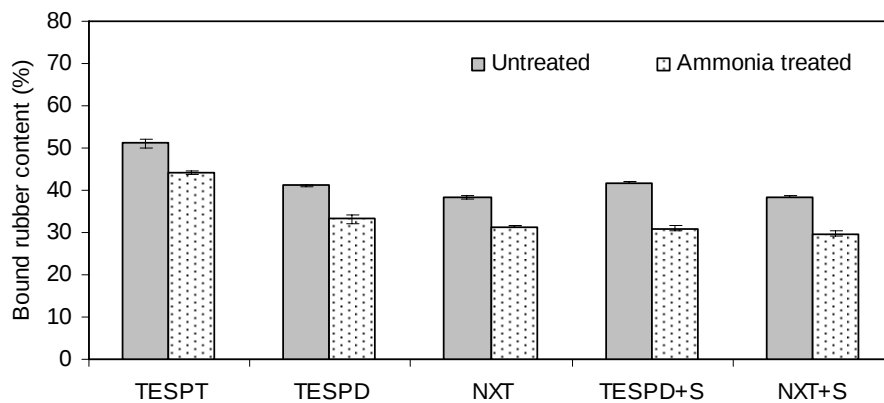
ผลการทดสอบหาปริมาณยางบาวด์เพื่อบอกถึงอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับยาง ได้ผลดังรูปที่ 39-41



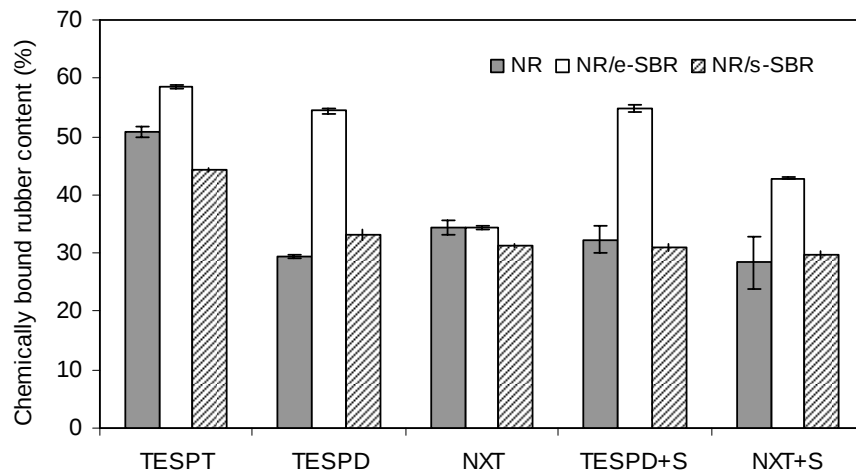
รูปที่ 38 ปริมาณยางบาวด์ของคอมปาวด์ยาง NR



รูปที่ 39 ปริมาณยางบาวด์ของคอมปาวด์ยาง NR/e-SBR



รูปที่ 40 ปริมาณยางบาวด์ของคอมปาวด์ยาง NR/s-SBR



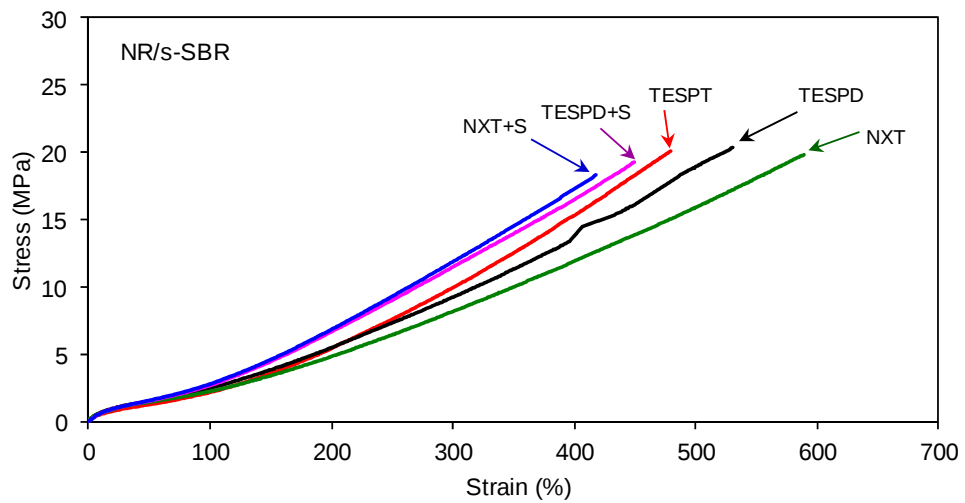
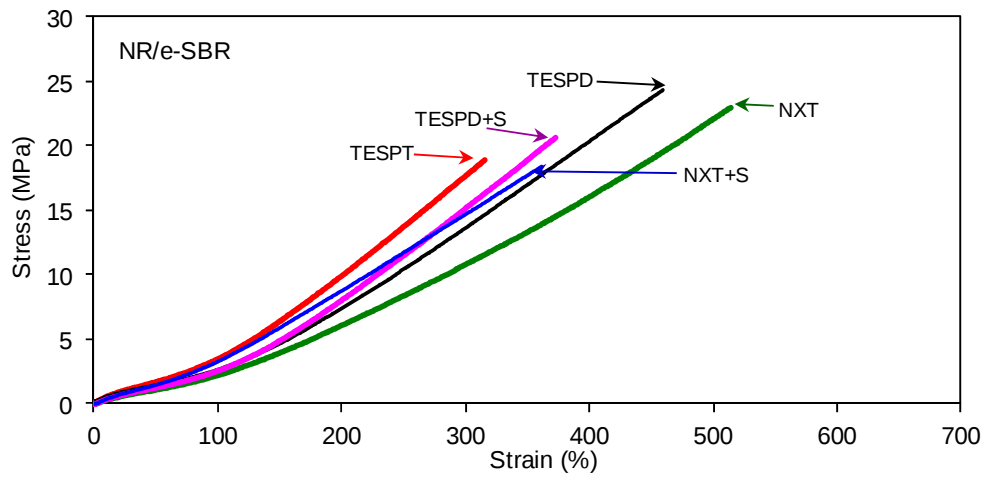
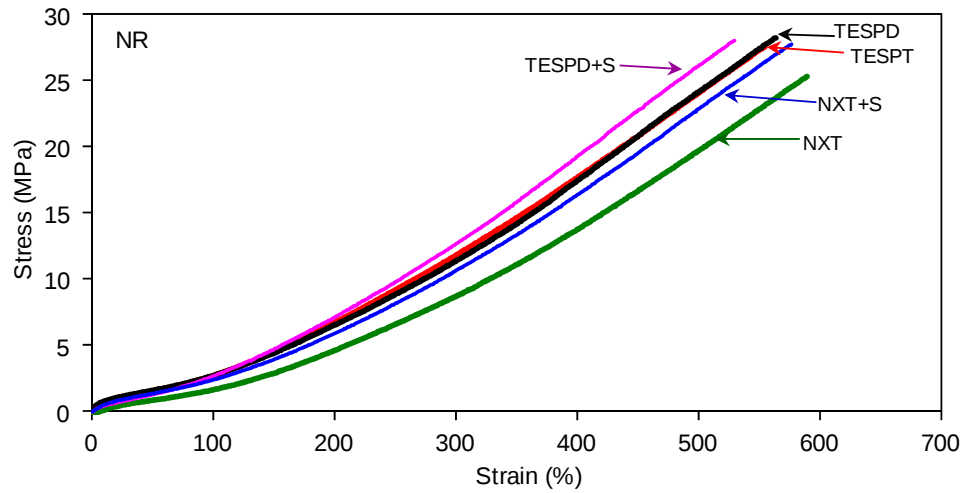
รูปที่ 41 ปริมาณยางบวดยังการทดสอบภายใต้สภาวะแอมโมเนียของยางคอมปาวด์

ชนิดของสารคู่ควบไซเลนที่ใช้ร่วมกับซิลิกา มีผลต่อปริมาณยางบวดยังการของยางคอมปาวด์ โดยการใช้ TESPT ในยางคอมปาวด์ทุกชนิดให้ค่า Bound rubber content สูงสุด แต่ลำดับของค่าที่ได้ตามชนิดของไซเลนจะแตกต่างกันสำหรับยาง NR และยางเบลนด์ สำหรับยาง NR ปริมาณยางบวดยังการเมื่อใช้ TESPT สูงกว่าการใช้ NXT และ TESP ตามลำดับ แต่ในยางเบลนด์ NR/e-SBR และ NR/s-SBR นั้น ปริมาณยางบวดยังการของยางที่ใช้ TESPT สูงกว่าการใช้ TESP และ NXT ตามลำดับ โดยยางคอมปาวด์ทั้งหมดมีปริมาณยางบวดยังการลดลงเมื่อทดสอบภายใต้บรรยากาศแอมโมเนียจากผลของการทำลายอันตรกิริยาทางกายภาพของแอมโมเนีย จากรูปที่ 41 แสดงผลปริมาณยางบวดยังการที่เกิดจากอันตรกิริยาเคมีจะเห็นว่าผลที่ได้มีความแตกต่างกันค่อนข้างมาก ยางเบลนด์ NR/e-SBR ให้ปริมาณยางบวดยังการสูงสุด

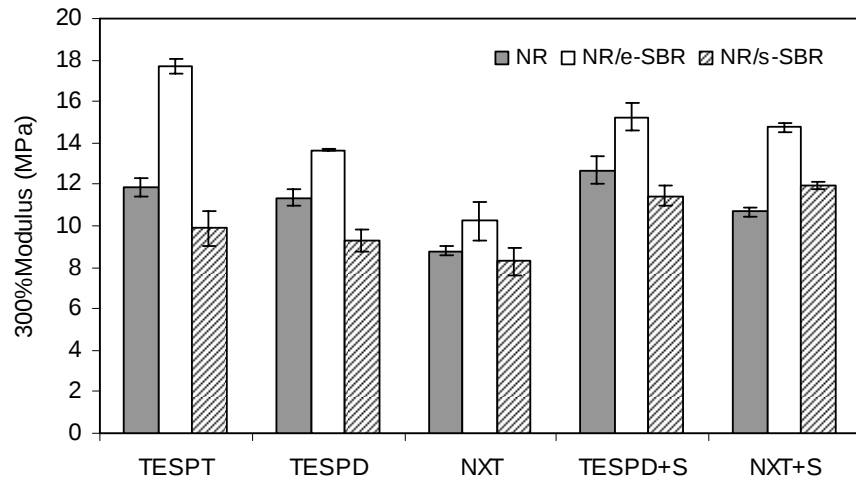
5.2.3 สมบัติการดึง (Tensile properties)

ผลการทดสอบสมบัติการดึงหลังการวัลคาไนซ์ของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 42-46

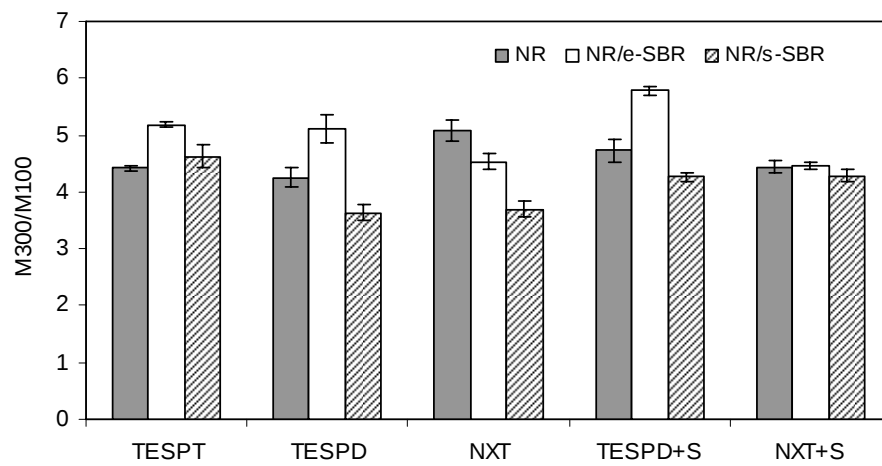
จากลักษณะการเปลี่ยนแปลงค่าความเค้นตามความเครียดหรือ Stress-strain curves ในรูปที่ 42 จะเห็นว่าการใช้สารคู่ควบ NXT ให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีมอดุลัสต่ำกว่าการใช้ไซเลน TESPT และ TESP อย่างชัดเจนจึงทำให้มีความสามารถในการยืดหรือระยะยืดจนขาดสูงสุด สำหรับยาง NR การใช้ TESPT และ TESP ให้สมบัติใกล้เคียงกันทั้งในด้านมอดุลัส ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาด แต่ในยางเบลนด์พบว่าไซเลนทั้งสามชนิดให้ผลที่แตกต่างกัน โดยในยางเบลนด์นั้น TESP ให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่า อย่างไรก็ตาม การใช้ TESPT จะให้ยางที่มีมอดุลัสเด่นที่สุดในทุกชนิดของยาง โดยการใช้ TESP และ NXT แบบที่มีการเพิ่มกำมะถันมีผลให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีมอดุลัสเพิ่มขึ้น ซึ่งค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% สรุปได้ดังรูปที่ 43



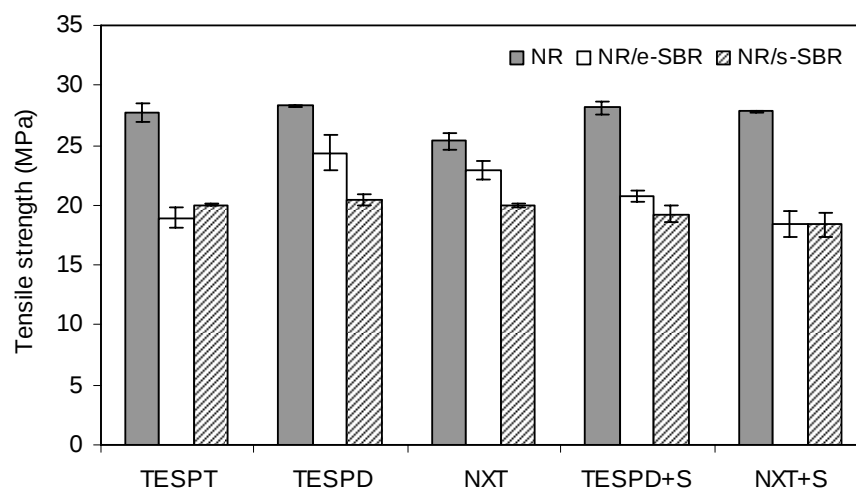
รูปที่ 42 Stress-strain curves ของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ



รูปที่ 43 มอดุลัสที่ระยะยืด 300% ของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

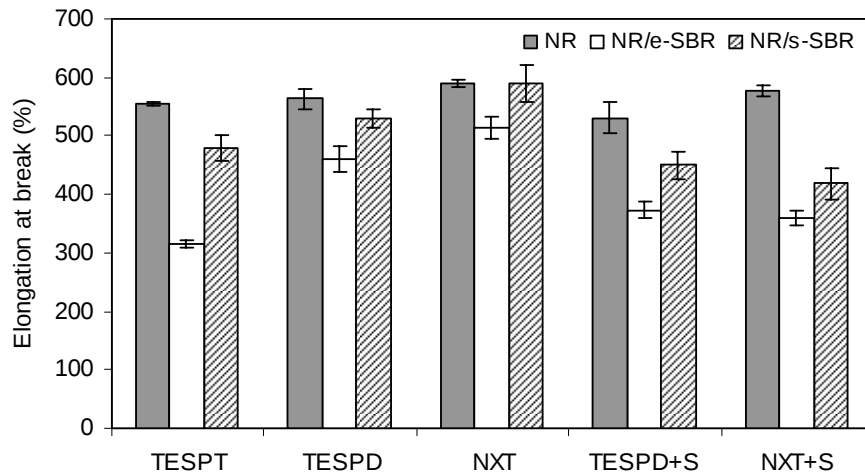


รูปที่ 44 อัตราส่วนระหว่างมอดุลัสที่ระยะยืด 300% กับ 100% ของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ไซเลนชนิดต่างๆ



รูปที่ 45 ความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

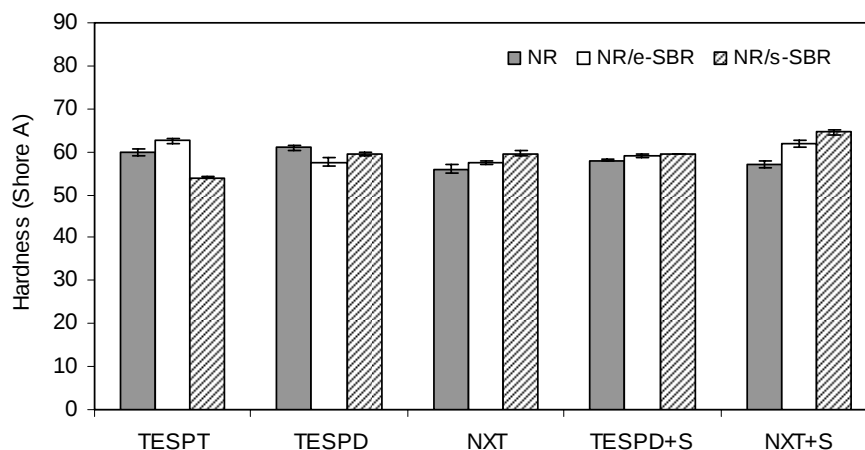
เมื่อพิจารณาค่าความทนทานต่อแรงดึงดังรูปที่ 45 ยาง NR ที่ใช้ NXT โดยไม่เพิ่มกำมะถันมีสมบัติด้อยกว่าสูตรอื่นๆเล็กน้อยแต่เมื่อเพิ่มกำมะถันแล้วก็มีสมบัติในระดับเดียวกัน ในยาง NR/e-SBR การใช้ TESP D ให้สมบัติสูงกว่า NXT และ TESPT ส่วนในยาง NR/s-SBR นั้นพบว่าไซเลนทั้งสามชนิดให้ความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน ส่วนอิทธิพลของชนิดไซเลนดังผลในรูปที่ 46 นั้นสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของค่ามอดุลัสในรูปที่ 43 กล่าวคือ ยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่มีมอดุลัสสูงที่สุดจะมีระยะยืดจนขาดต่ำสุด และยางที่ใช้ NXT มีความสามารถในการยืดมากที่สุด



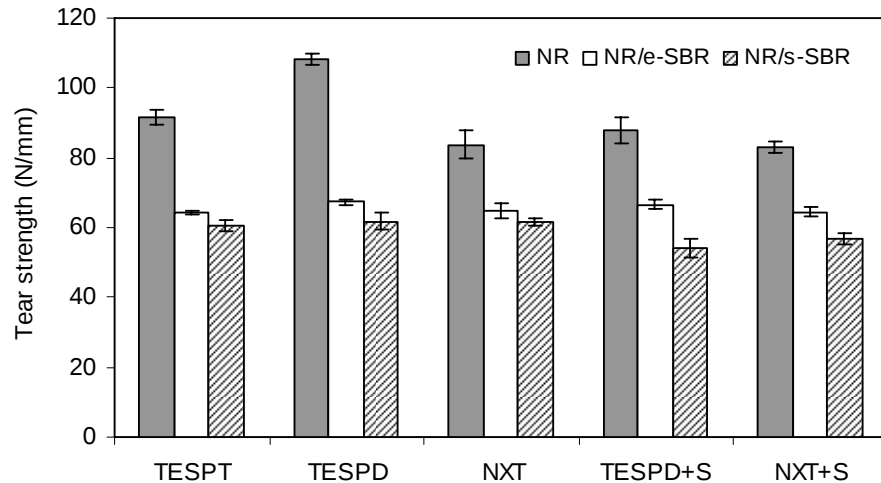
รูปที่ 46 ระยะยืดจนขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

5.2.4 ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม การกระเดื่องตัว และสมบัติการบ่มเร่ง

ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติความแข็งดังรูปที่ 47 จะเห็นว่ายางทุกชนิดที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆมีความแข็งใกล้เคียงกัน ยกเว้นยาง NR/s-SBR ที่ใช้ TESPT มีความแข็งต่ำที่สุด ทั้งนี้สมบัติที่ได้สอดคล้องกับผลในรูปที่ 42 ซึ่งแสดงค่าความเค้นใกล้เคียงกันที่เปอร์เซ็นต์การผิดรูปน้อยๆ แต่เมื่อยางวัลคาไนซ์ถูกทำให้ผิดรูปมากขึ้น ยางแต่ละสูตรแสดงสมบัติแตกต่างกัน ดังจะเห็นจากความแตกต่างของค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% (รูปที่ 44) ความทนทานต่อแรงดึง (รูปที่ 45) และความทนทานต่อการฉีกขาดในรูปที่ 48

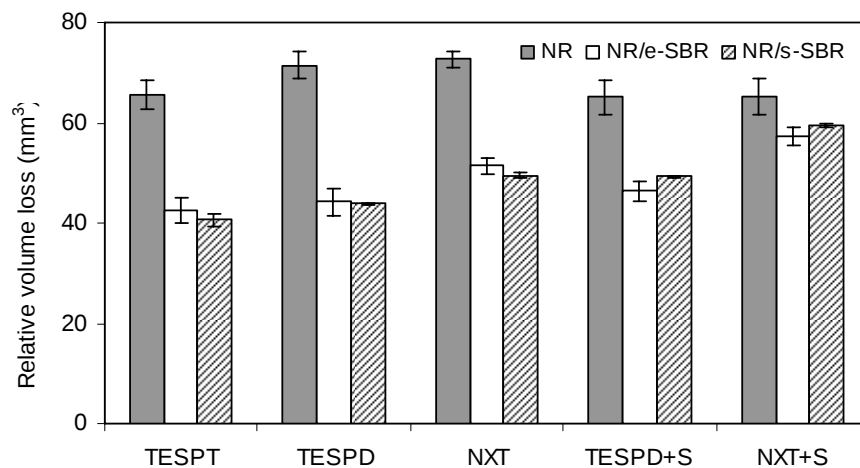


รูปที่ 47 ความแข็งของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ



รูปที่ 48 ความทนทานต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

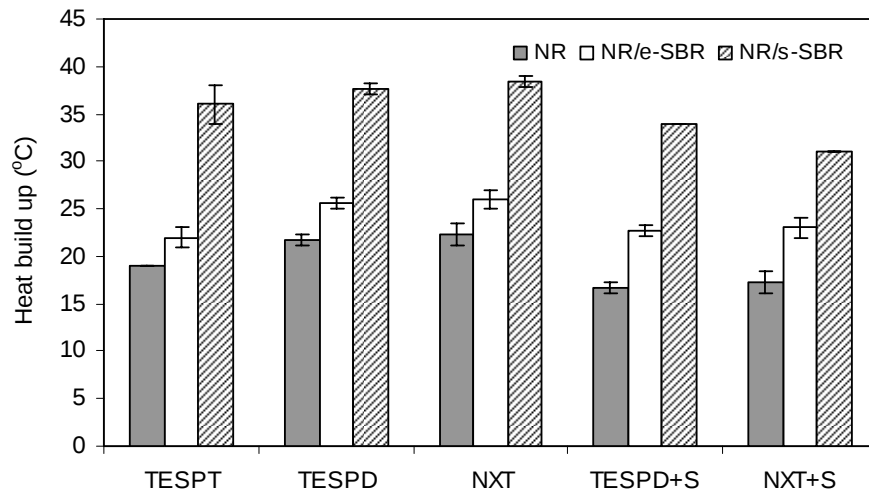
ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาดสูงกว่ายางเบลนด์มากและการใช้ไซเลน TESP ให้สมบัติของยาง NR สูงสุดในขณะที่สูตรอื่นๆให้ค่าใกล้เคียงกัน ยางธรรมชาติมีความสามารถในการตกผลึกเมื่อยืด ส่วนยางเบลนด์นั้นมียางเอสบีอาร์ซึ่งมีสมบัตินี้ด้อยเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้ยางเบลนด์ประกอบด้วยยางสองชนิดทำให้มีรอยต่อระหว่างเฟสที่ทำให้เกิดการฉีกขาดได้ง่ายขึ้น ส่วนผลการทดสอบหาปริมาตรสูญหายสัมพัทธ์ด้วยเครื่อง DIN Abrader ดังรูปที่ 49 แสดงให้เห็นว่ายางเบลนด์ทั้งสองมีความทนทานต่อการสึกหรอดีกว่ายางธรรมชาติล้วนโดยการใช้ไซเลน TESPT ให้ความทนทานต่อการสึกหรอดีกว่าไซเลน TESP และ NXT



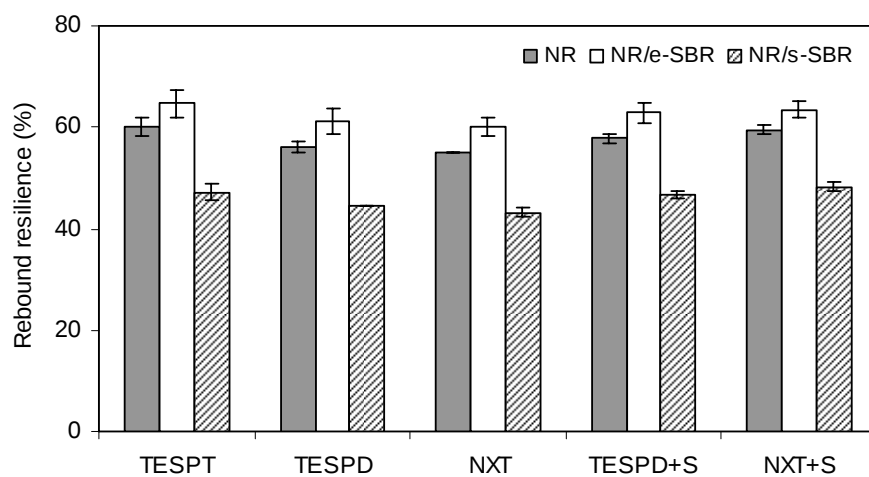
รูปที่ 49 ความทนทานต่อการสึกหรอของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

เมื่อเปรียบเทียบค่าความร้อนสะสมของยางชนิดเดียวกันแต่ใช้ไซเลนชนิดต่างกันที่ปริมาณเท่ากันโดยโมลพบว่า ยางที่ใช้ TESPT มีความร้อนสะสมต่ำกว่ายางที่ใช้ TESP และ NXT แต่การเพิ่มกำมะถันในสูตรที่ใช้ TESP และ NXT ทำให้ความร้อนสะสมในยางลดลงดังรูปที่ 50 โดยยางธรรมชาติมีความร้อนสะสมต่ำกว่ายาง NR/e-SBR และยางเบลนด์ NR/s-SBR มีสมบัตินี้ด้อยกว่ายางอื่นมากซึ่งเป็นผลจากยางมีการวัลคาไนซ์ด้อยกว่ายางอื่นๆจึงจะเห็นได้จากยางมีการเพิ่มขึ้นของแรงบิดต่ำและดัชนีการวัลคาไนซ์ต่ำซึ่งทำให้ยางมีสมบัติหลังวัลคาไนซ์ต่างๆเช่นมอดุลัส ความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความร้อนสะสม และการกระเด็นตัวด้วยที่สุดด้วย ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงของค่าการ

การกระตุ้นของยางตามชนิดของไซเลนที่ใช้สอดคล้องกับค่าความร้อนสะสมกล่าวคือยางที่มีความร้อนสะสมสูงกว่าก็จะมี การกระตุ้นน้อยกว่า

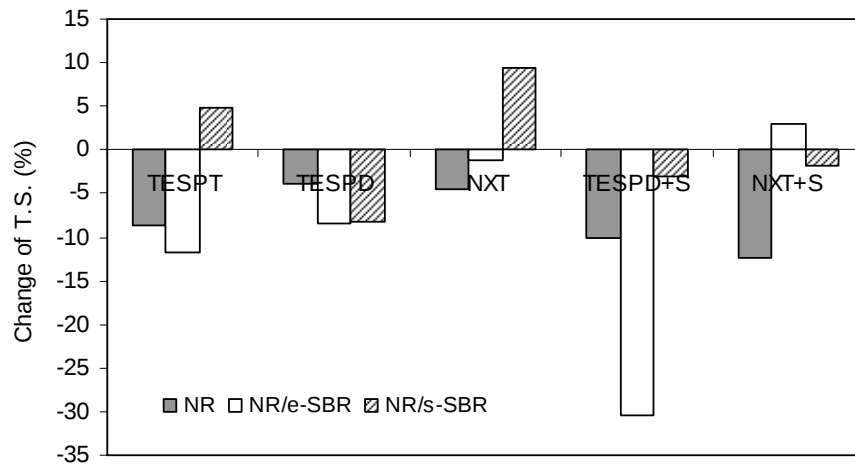


รูปที่ 50 ความร้อนสะสมของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

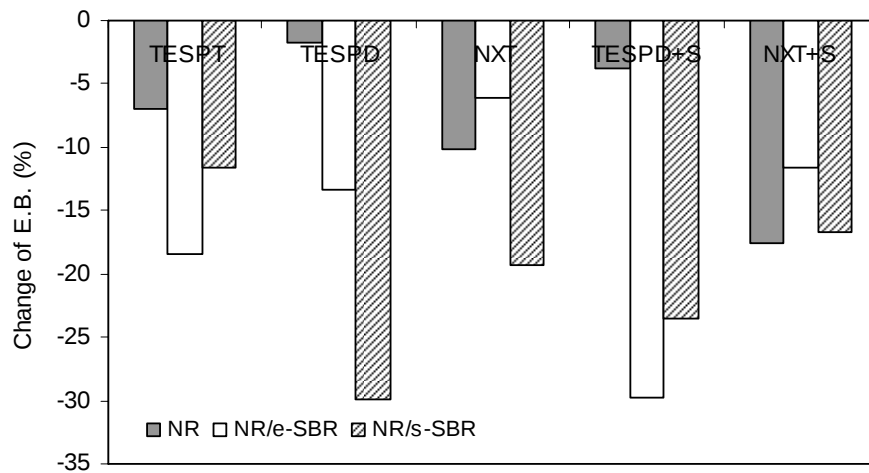


รูปที่ 51 การกระตุ้น ของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

เมื่อนำยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมโดยใช้ไซเลนต่างชนิดกันไปป่นร่งและทดสอบสมบัติการดึง พบว่ายางมี เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติดังรูปที่ 52-53 ซึ่งการเพิ่มปริมาณกำมะถันในยางคอมปาวด์ที่ใช้ TESP และ NXT มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากขึ้นเล็กน้อย



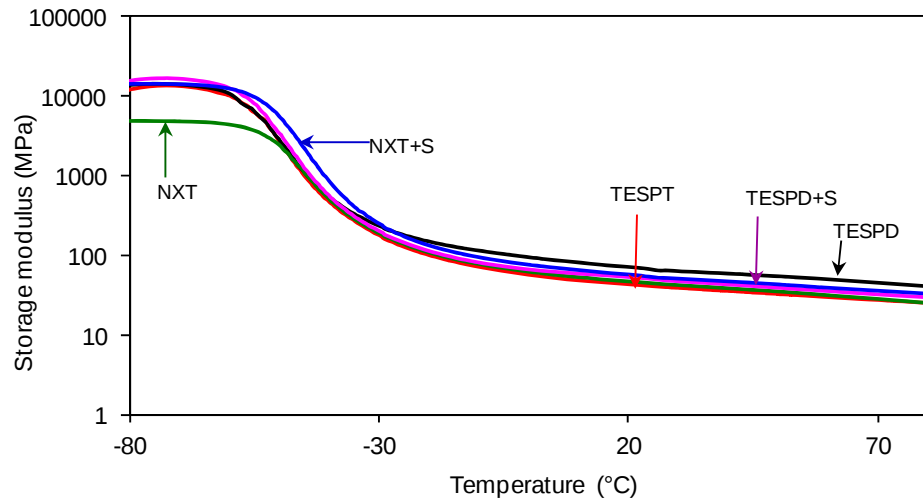
รูปที่ 52 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงหลังบ่มแรงของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ไซเลนชนิดต่างๆ



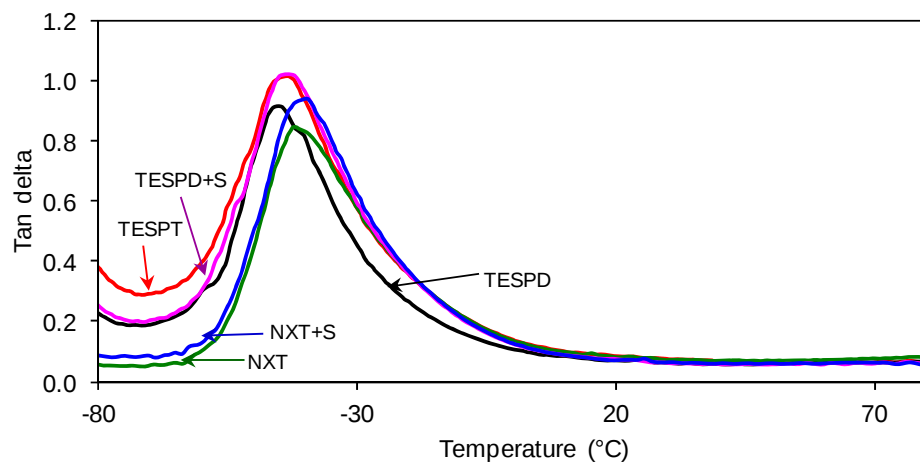
รูปที่ 53 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของค่าระยะยืดจนขาดหลังบ่มแรงของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ไซเลนชนิดต่างๆ

5.2.5 สมบัติเชิงกลพลวัต

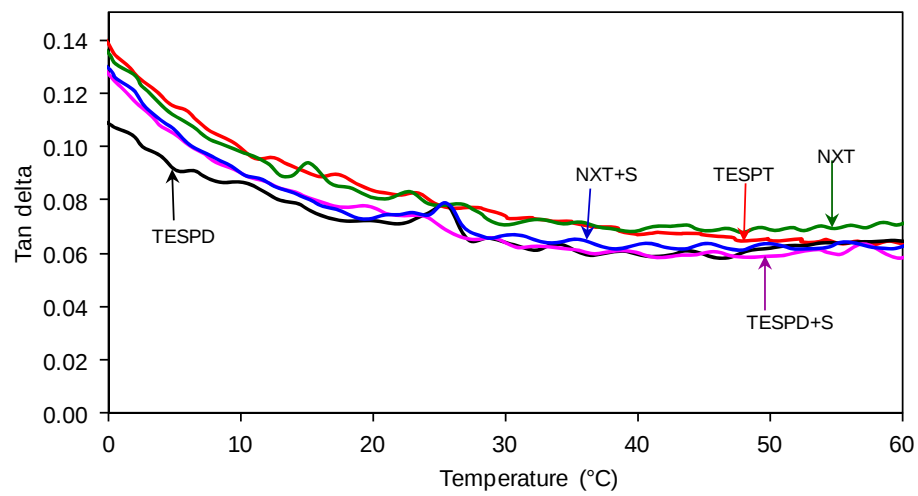
ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของยางวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิค DMTA ได้ผลดังรูปที่ 54 – 64 โดยในช่วงหลัง อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน ยางธรรมชาติและยาง NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนชนิดต่างๆให้ระดับของค่ามอดุลัสสะสมใกล้เคียงกันดังรูปที่ 54 และ 57 ในขณะที่ยาง NR/s-SBR แสดงค่ามอดุลัสสะสมที่ค่อนข้างแตกต่างกันดังรูปที่ 60 ทั้งนี้ส่วนใหญ่แล้วค่ามอดุลัสสะสมของยางที่ได้ก็จะสอดคล้องกับผลของระดับของค่าแรงบิดสูงสุดในกราฟการวัลคาไนซ์รูปที่ 35 และค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดซึ่งสะท้อนถึงระดับการเชื่อมโยงในยางดังรูปที่ 36



รูปที่ 54 มอดุลัสสะสมของยางธรรมชาติที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

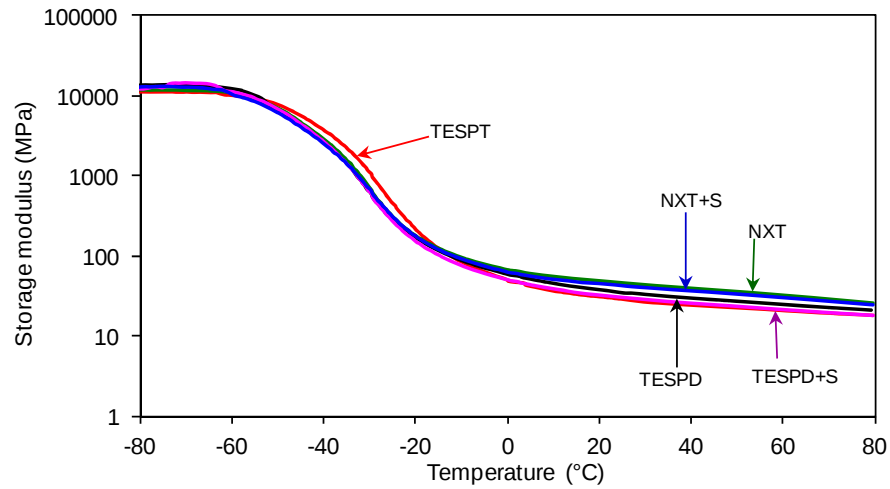


รูปที่ 55 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

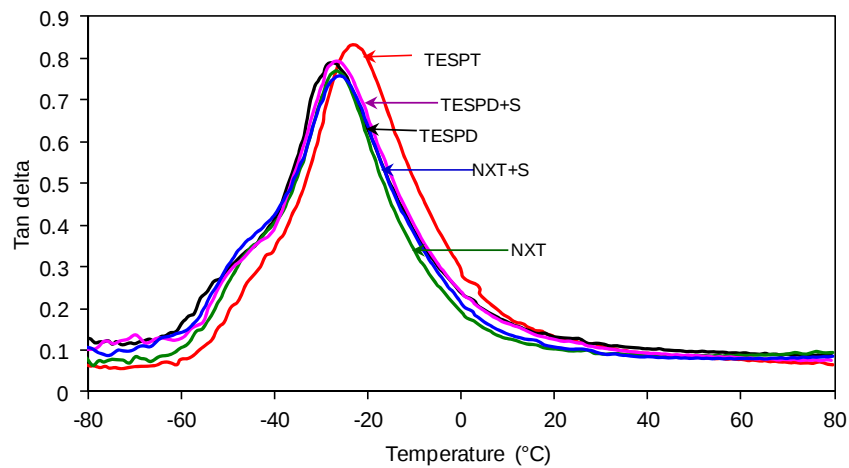


รูปที่ 56 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60 °C

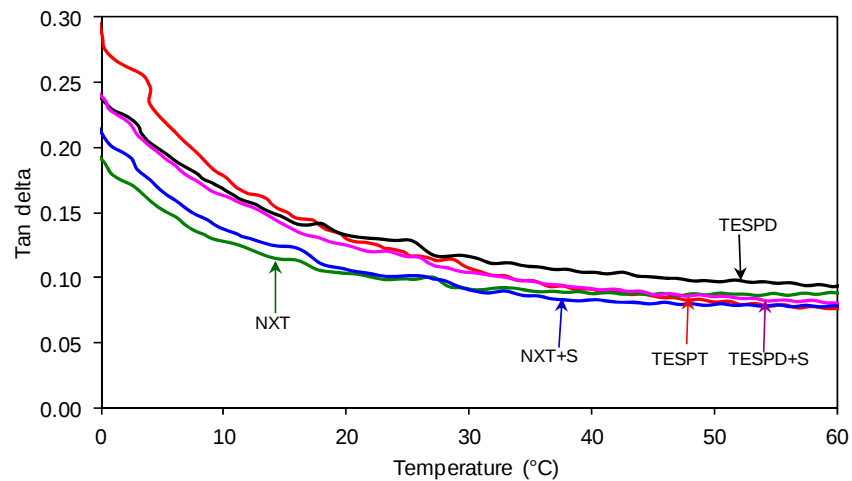
ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนทั้งสามชนิดมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C และ 60°C ค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยหากพิจารณาไซเลนที่ให้ค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงสุดและที่ 60°C ต่ำใกล้เคียงกับไซเลนชนิดอื่นคือ TESPT



รูปที่ 57 โมดูลัสสะสมของยาง NR/e-SBR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

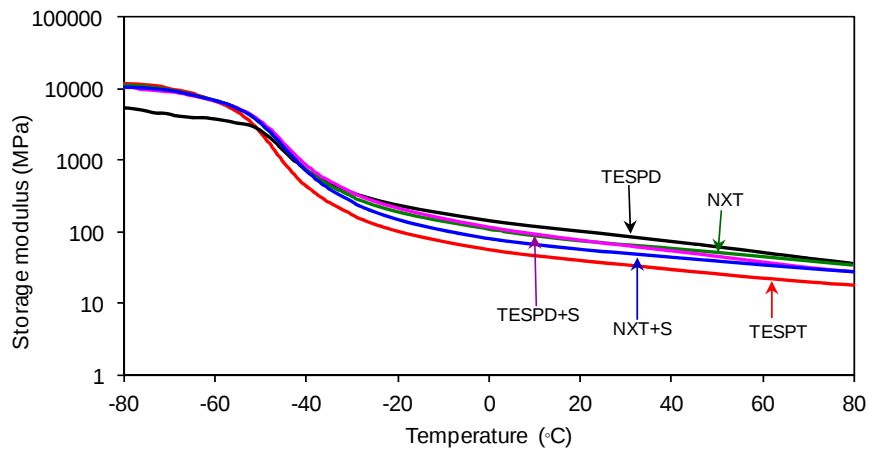


รูปที่ 58 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/e-SBR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

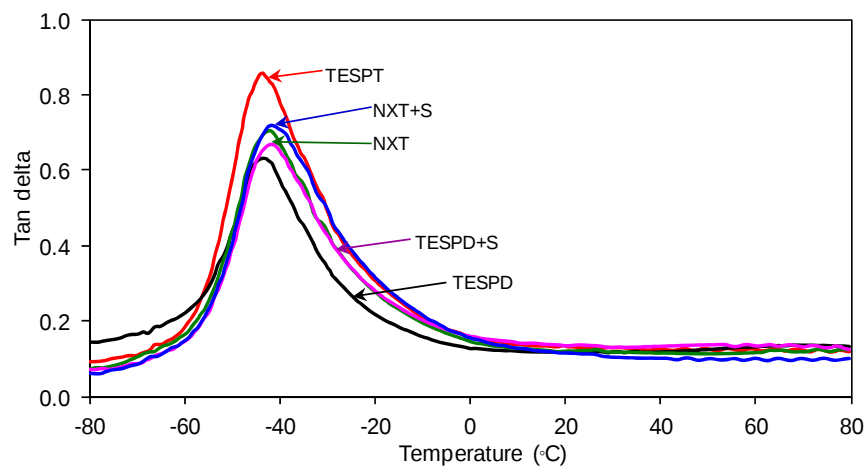


รูปที่ 59 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/e-SBR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C

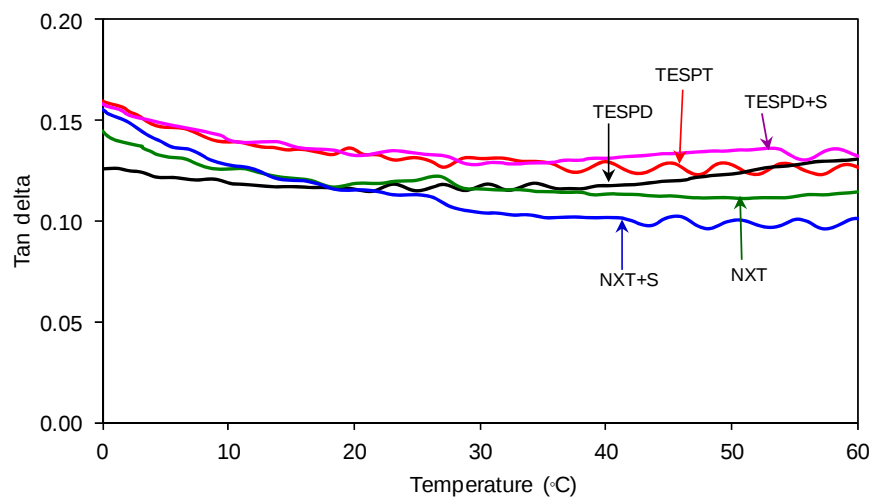
สารคู่ควบไซเลนทั้งสามชนิดให้ยางเบลด NR/e-SBR ที่มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ใกล้เคียงกัน แต่มีความต่างของค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C ตามชนิดของไซเลนอย่างชัดเจน ทั้งนี้ TESPT ให้ค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงกว่า TESPД และ NXT ซึ่งค่านี้สะท้อนถึงสมบัติการยึดเกาะถนนของยางล้อ หรือ Wet grip



รูปที่ 60 มอดุลัสสะสมของยาง NR/s-SBR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

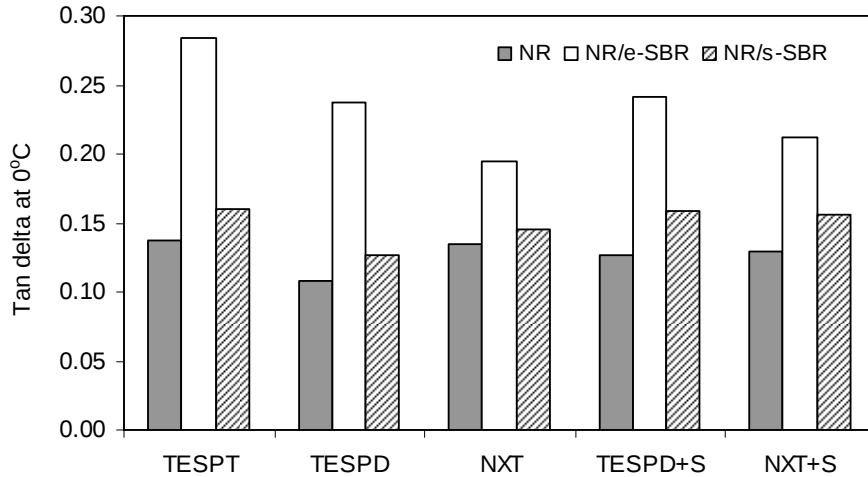


รูปที่ 61 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/s-SBR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ



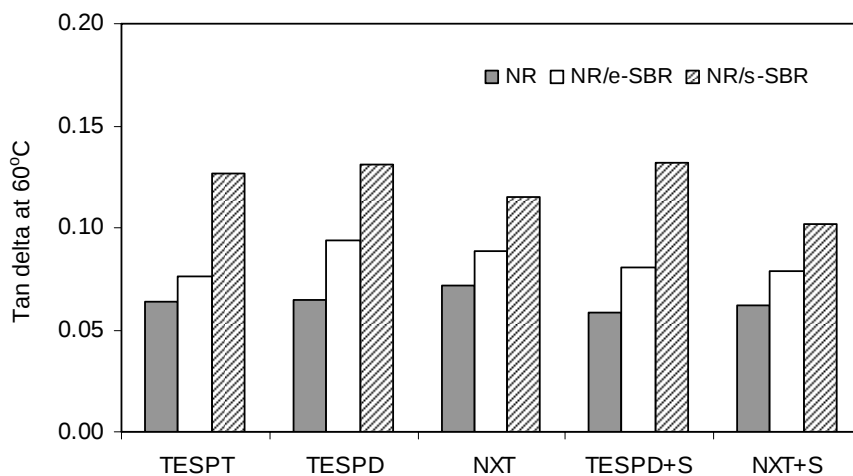
รูปที่ 62 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/s-SBR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C

ยางเบลนด์ NR/s-SBR แสดงค่าแทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C แตกต่างจากยาง NR และ NR/e-SBR โดยค่าที่ได้ ณ อุณหภูมิ 0 และ 60°C มีค่าไม่แตกต่างกันนัก ดังจะเห็นได้จากเส้นกราฟในรูปที่ 62 มีลักษณะค่อนข้าง Flat ซึ่งไม่เป็นผลดีสำหรับยางล้อที่ต้องการค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C สูง แต่มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำ เมื่อสรุปเปรียบเทียบค่าที่อุณหภูมิทั้งสองเปรียบเทียบกับยางอีกสองชนิด ได้ผลดังรูปที่ 63 และ 64



รูปที่ 63 แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C ของยางที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

ค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C ของยาง NR/e-SBR ทุกสูตรมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากยางอีกสองชนิดมาก สะท้อนถึงสมบัติ Wet grip ที่ดี โดยผลการทดสอบนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบในตอนแรกที่แปรชนิดของสารตัวเติมในรูปที่ 31 ที่ยาง NR/e-SBR มีสมบัติเด่นกว่ายาง NR/s-SBR และ NR เมื่อเปรียบเทียบระหว่างไซเลนต่างชนิด ยาง NR/e-SBR ที่ใช้ NXT มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C ต่ำกว่ายางที่ใช้ TESP และ TESP+S อย่างชัดเจน แต่ในกรณีของยาง NR/s-SBR และ NR นั้นพบว่าการใช้ TESP โดยไม่ชดเชยกำมะถัน ให้ค่าต่ำกว่าการใช้ TESP และ NXT



รูปที่ 64 แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ของยางที่ใช้สารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ

ค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ของยาง NR/s-SBR มีค่าสูงสุดหรือมีสมบัติการต้านทานการหมุนของล้อสูงสุดในขณะยาง NR ซึ่งมีความยืดหยุ่นดีที่สุดมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำที่สุด ทั้งนี้สำหรับสมบัติของยาง NR/e-SBR นั้นการใช้ TESPT ให้สมบัตินี้ดีกว่าการใช้ไซเลนชนิด TESP และ NXT ตามลำดับ ส่วนยาง NR ที่ใช้ TESPT และ TESP มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ใกล้เคียงกันและต่ำกว่าการใช้ NXT แต่การเพิ่มปริมาณกำมะถันในสูตรยางที่ใช้

TESPD และ NXT มีผลให้ยางมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ลดลงเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลจากพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในยางวัลคาไนซ์

5.2.6 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์กับยางในอุตสาหกรรมและยางทดสอบในมาตรฐาน

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 11-13

ตารางที่ 11 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR ที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนชนิดต่างๆ

Properties	Industry*	ASTM E 1136	TESPT	TESPD	NXT	TESPD +S	NXT +S
Specific gravity	1.175		1.1243	1.1141	1.1237	1.1440	1.1330
ML1+4 (100°C)	74		49.8	54.3	51.2	61.3	53.5
Cure time (min)	10	15	10.00	9.63	10.18	12.41	12.82
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	11.87	11.37	8.79	12.68	10.68
T.S. (MPa)	20.4	15.2	27.68	28.28	25.34	28.13	27.80
E.B. (%)	460	420	555	564	590	531	577
Hardness (Shore A)	65	65	60.0	61.0	56.0	58.0	57.0
Tan δ at 0°C**	0.52		0.1372	0.1081	0.1344	0.1268	0.1297
Tan δ at 60°C	0.13		0.0633	0.0645	0.0713	0.0581	0.0619

หมายเหตุ * ข้อมูลของสมบัติต่างๆ ได้จากผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่แห่งหนึ่งในประเทศ ไม่สามารถระบุชื่อได้ตามข้อตกลง

** Tan δ at 0°C = 0.19 for low RR tire treads (Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. The Rubber Formulary, Noyes Publications, New York.)

ตารางที่ 12 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนชนิดต่างๆ

Properties	Industry	ASTM E 1136	TESPT	TESPD	NXT	TESPD +S	NXT +S
Specific gravity	1.175		1.1608	1.1582	1.1393	1.1554	1.1604
ML1+4 (100°C)	74		73.0	72.0	62.0	78.0	67.0
Cure time (min)	10	15	13.25	17.84	14.41	21.24	16.31
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	17.68	13.64	10.23	15.26	14.74
T.S. (MPa)	20.4	15.2	18.96	24.33	22.97	20.76	18.49
E.B. (%)	460	420	316	459	514	373	360
Hardness (Shore A)	65	65	62.5	57.5	57.5	59.0	62.0
Tan δ at 0°C	0.52		0.2846	0.2376	0.1942	0.2420	0.2114
Tan δ at 60°C	0.13		0.0760	0.0934	0.0888	0.0806	0.0786

ตารางที่ 13 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR /s-SBR ที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับไซเลนชนิดต่างๆ

Properties	Industry	ASTM E 1136	TESPT	TESPD	NXT	TESPD +S	NXT +S
Specific gravity	1.175		1.1294	1.1389	1.1586	1.1604	1.1591
ML1+4 (100°C)	74		53.8	53.5	55.5	56.0	59.1
Cure time (min)	10	15	21.16	18.38	25.11	34.56	31.38
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	9.90	9.25	8.29	11.46	11.92
T.S. (MPa)	20.4	15.2	20.05	20.40	19.98	19.26	18.38
E.B. (%)	460	420	480	530	589	450	418
Hardness (Shore A)	65	65	54.0	59.5	59.5	59.5	64.5
Tan δ at 0°C	0.52		0.1601	0.1261	0.1448	0.1585	0.1555
Tan δ at 60°C	0.13		0.1265	0.1310	0.1150	0.1323	0.1015

จากผลการทดลองในตอนที่ 2 นี้ซึ่งใช้ Ultrasil VN3 เป็นสารตัวเติมร่วมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่างๆ เมื่อพิจารณาผลการทดลองเปรียบเทียบกับค่าอ้างอิงในตารางที่ 11-13 พบว่ายาง NR และ NR/e-SBR นั้นมีสมบัติส่วนใหญ่เทียบเคียงได้กับค่าอ้างอิงจึงเหมาะสำหรับการทำคอมปาวด์สำหรับสูตรดอกยางล้อ แต่ยาง NR/s-SBR นั้นให้สมบัติหลายประการด้อยกว่าค่าอ้างอิงมาก เช่น เวลาวัลคาไนซ์ มอดุลัส ความแข็ง และค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C จึงสรุปได้ว่าไม่เหมาะสมที่จะใช้สำหรับการเตรียมผลิตภัณฑ์ประเภทนี้ ซึ่งหากจะปรับปรุงสมบัติจำเป็นต้องปรับสูตรยางคอมปาวด์ใหม่ เมื่อพิจารณาในส่วนของการยาง NR และ NR/e-SBR พบว่าคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับ NXT มีค่ามอดุลัสและความแข็งต่ำกว่าสูตรอื่นๆแต่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดและแทนเจนต์สูญเสียใกล้เคียงกับยางที่ใช้ไซเลน TESPT และ TESPD ดังนั้นการใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT แบบเดิมหรือการใช้ TESPD ที่มีความปลอดภัยในการแปรรูปมากขึ้นยังให้สมบัติต่างๆโดยรวมเด่นกว่าการใช้ NXT ที่มีราคาสูงกว่า

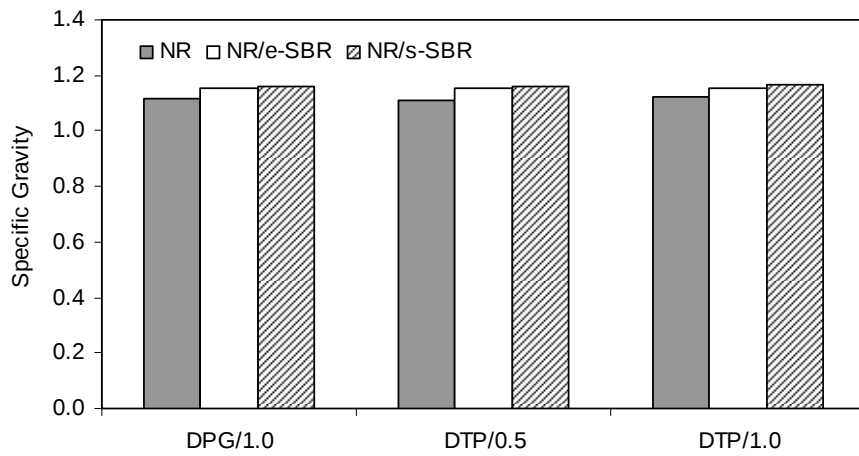
5.3 ผลของการใช้สารไดไฮโดรฟอสเฟสเปรียบเทียบกับการใช้ DPG

เนื่องจากการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงของไดฟีนิลกันนิติน (DPG) ก่อให้เกิดสารอะนิลีน (Aniline) ซึ่งมีความเป็นพิษสูงและจัดเป็นสารก่อมะเร็ง (Hu *et al.*, 2012) ซึ่งหลังจากที่ DPG หลอมจะเกิดการสลายตัวเป็นสองช่วง ช่วงแรกเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 160-240°C เป็นช่วงที่มีการสลายตัวได้เป็นอะนิลีน จะมีอัตราการหายไปของน้ำหนักสารหรืออัตราการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 204°C ส่วนช่วงที่สองเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 250-450°C ซึ่งเป็นผลจากการเกิดไพโรไลซิส (Pyrolysis) จะเห็นว่าอุณหภูมิที่เกิดอะนิลีนนั้นเป็นช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยาง ดังนั้นการใช้ DPG จึงก่อให้เกิดอันตรายกับผู้ปฏิบัติงานกับยางคอมปาวด์ได้ สารเคมีอื่นที่สามารถนำมาใช้ทดแทน DPG เช่นสารไดไฮโดรฟอสเฟต (DTP) ซึ่งได้มีรายงานผลการใช้ DTP ในยางชนิดต่างๆ มาบ้างแล้ว เช่น จากรายงานของ Issel *et al.* (2005) ที่ศึกษาโดยใช้ยาง s-SBR/BR/NR ที่สัดส่วนการเบลนด์ 30/40/30 และ Kaewsakul *et al.* (2013) ที่ศึกษาโดยใช้ยาง NR ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบผลการใช้ DTP ทดแทน DPG ในยางทั้งสามชนิดได้แก่ NR, NR/e-SBR และ NR/s-SBR ได้ผลการทดสอบสมบัติของยางดังนี้ โดยค่าต่างๆได้แสดงไว้ในภาคผนวก 4 ด้วย

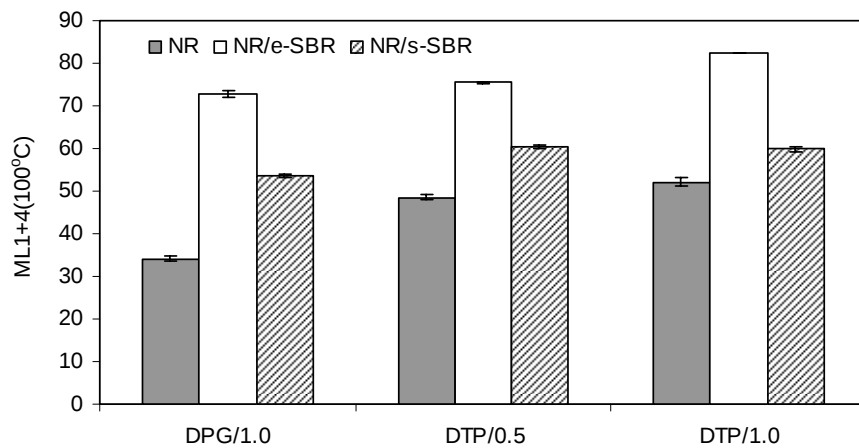
5.3.1 ความถ่วงจำเพาะ ความหนืดมูนี และลักษณะการวัลคาไนซ์

ความถ่วงจำเพาะของยางทุกชนิดที่ใช้ DPG และ DTP มีค่าใกล้เคียงกันดังรูปที่ 65 โดยยางคอมปาวด์ที่ได้มีความหนืดมูนีต่างกัน จากรูปที่ 66 จะเห็นว่ายางคอมปาวด์ทุกชนิดที่ใช้ DTP ทั้งที่ปริมาณ 0.5 และ 1.0 phr มีความหนืดมูนีสูงกว่ายางที่ใช้ DPG เล็กน้อย โดยยางคอมปาวด์ NR/e-SBR มีความหนืดมูนีสูงกว่ายาง NR/s-SBR และ NR

ตามลำดับ ทั้งนี้ความหนืดมูนนี้ของยางจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ระดับการกระจายตัวของสารตัวเติม อันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม ขนาดโมเลกุลของยางและพันธะเชื่อมโยงต่างๆในยางทั้งที่เป็นแบบกายภาพและเคมี

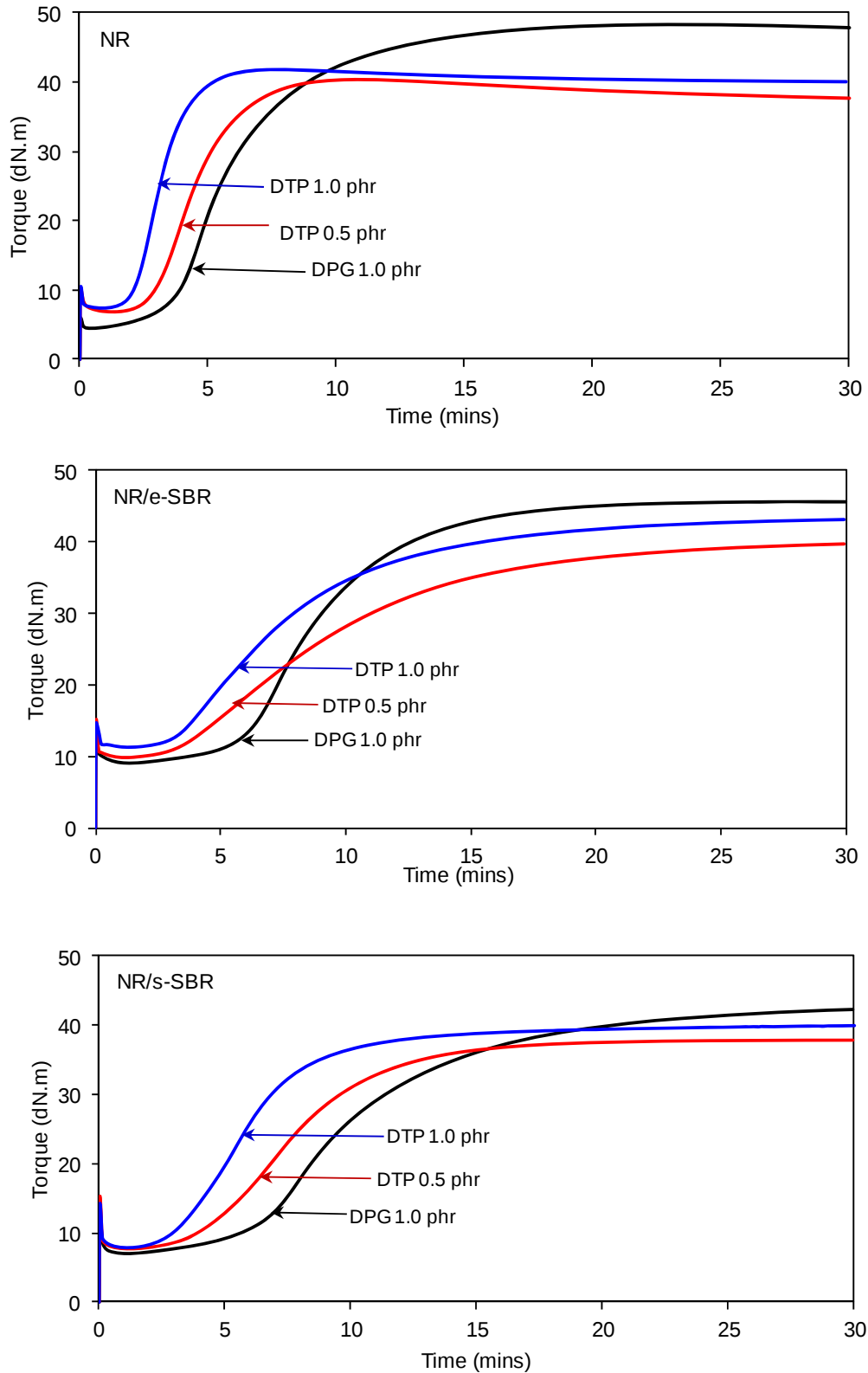


รูปที่ 65 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อความถ่วงจำเพาะของยางคอมปาวด์



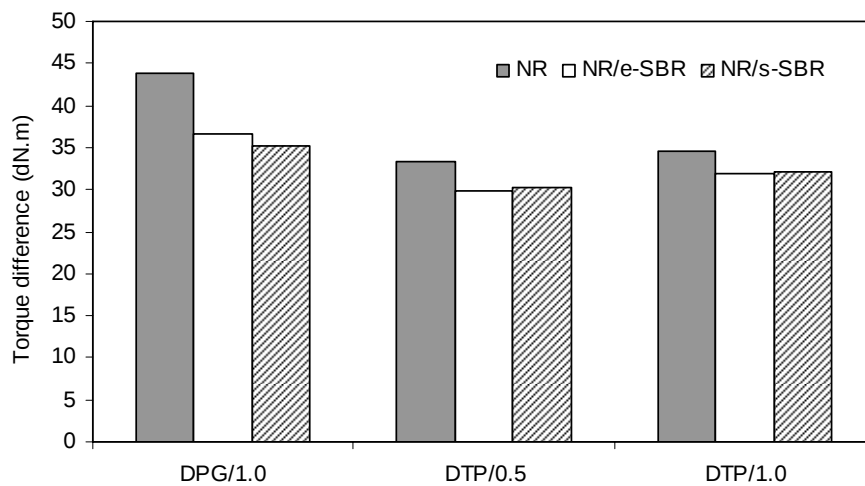
รูปที่ 66 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อความหนืดมูนนี้ของยางคอมปาวด์

ผลการทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางที่ใช้สารตัวเร่งทุติยภูมิชนิด DPG เปรียบเทียบกับ DTP แสดงดังรูปที่ 67 โดยยางทั้งสามชนิดแสดงสมบัติการวัลคาไนซ์แตกต่างกัน ยาง NR มี Scorch time และ Cure time สั้นกว่ายาง NR/e-SBR และ NR/s-SBR ตามลำดับ แต่ในยางทั้งสามชนิดมีลำดับของ Scorch time เหมือนกันคือยางที่ใช้ DTP 1.0 phr เกิดการสก๊อชเร็วกว่ายางที่ใช้ DTP 0.5 phr และ DPG 1.0 phr ตามลำดับแสดงให้เห็นว่าสารตัวเร่งทั้งสองชนิดมีความว่องไวแตกต่างกัน โดยเฉพาะในยางธรรมชาติซึ่ง DTP ทำให้ง่ายเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็วกว่า

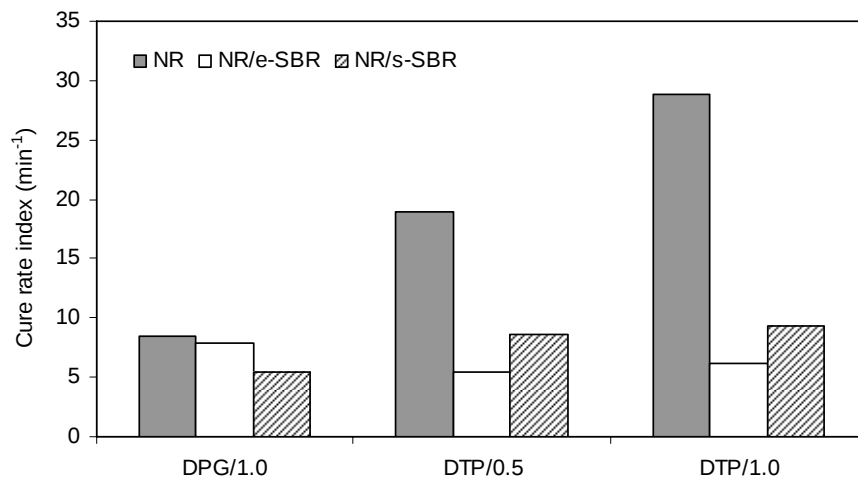


รูปที่ 67 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ 150°C ของยางคอมปาวด์

เมื่อพิจารณาค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) ของยางเมื่อเกิดการวัลคาไนซ์จากกราฟการวัลคาไนซ์รูปที่ 67 และรูปที่ 68 ซึ่งเป็นสมบัติที่สะท้อนถึงระดับการเชื่อมโยงในยาง พบว่าการใช้ DPG ให้ค่า $M_H - M_L$ สูงสุด โดยเฉพาะในกรณียาง NR การใช้ DTP ที่ปริมาณ 0.5 และ 1.0 phr ให้ระดับของ $M_H - M_L$ เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 68 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อการเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) ของยาง

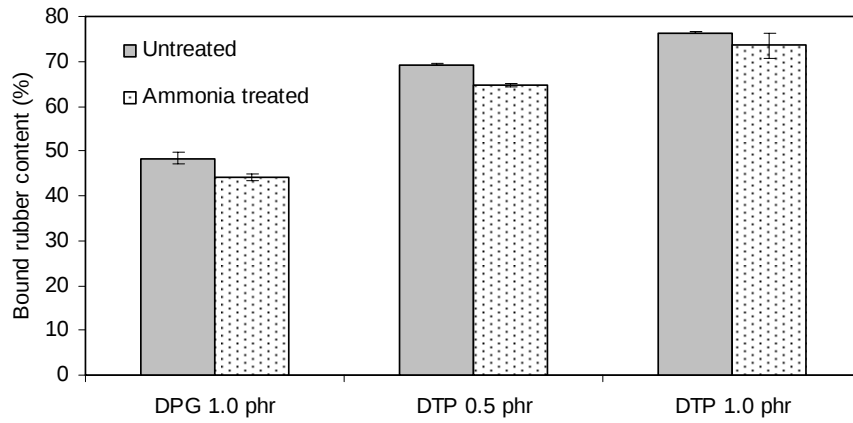


รูปที่ 69 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อดัชนีการวัลคาไนซ์ของยาง

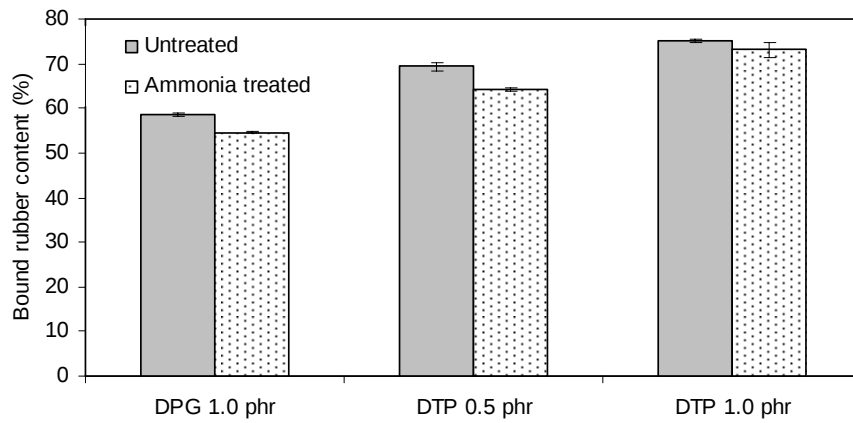
จากกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 69 จะเห็นว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ DPG มีความปลอดภัยในการแปรรูปสูงกว่ายางที่ใช้ DTP และเมื่อคำนวณ Cure rate index ยางนี้ก็มีอัตราการวัลคาไนซ์ที่เร็วกว่า ดังนั้นในแง่ของสมบัติการวัลคาไนซ์สามารถสรุปได้ว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ DPG ยังให้สมบัติที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ DTP

5.3.2 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

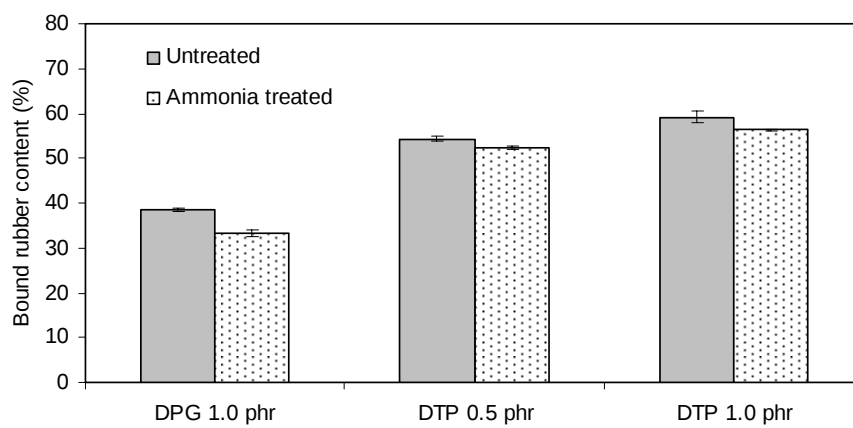
ผลการทดสอบหาปริมาณยางบาวด์ทั้งแบบที่เป็น Total bound rubber และ Chemically bound rubber แสดงดังรูปที่ 70-73 พบว่าในยางทั้งสามชนิดที่ใช้ DTP มีปริมาณยางบาวด์สูงกว่ายางที่ใช้ DPG แสดงว่ามีส่วนของอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมมากกว่า ซึ่งผลของปริมาณยางบาวด์นี้สอดคล้องกับผลการทดสอบความเหนียวในรูปที่ 66



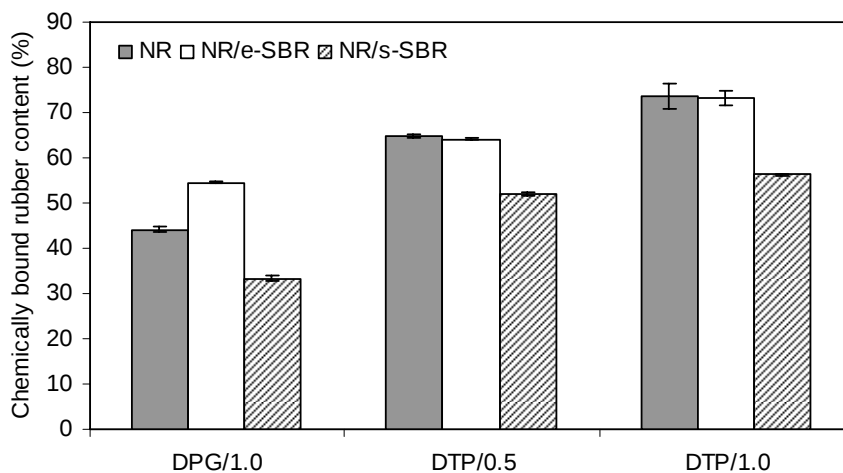
รูปที่ 70 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อปริมาณยางขาวของคอมปาวด์ยาง NR



รูปที่ 71 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อปริมาณยางขาวของคอมปาวด์ยาง NR/e-SBR



รูปที่ 72 ปริมาณยางขาวของคอมปาวด์ยาง NR/s-SBR

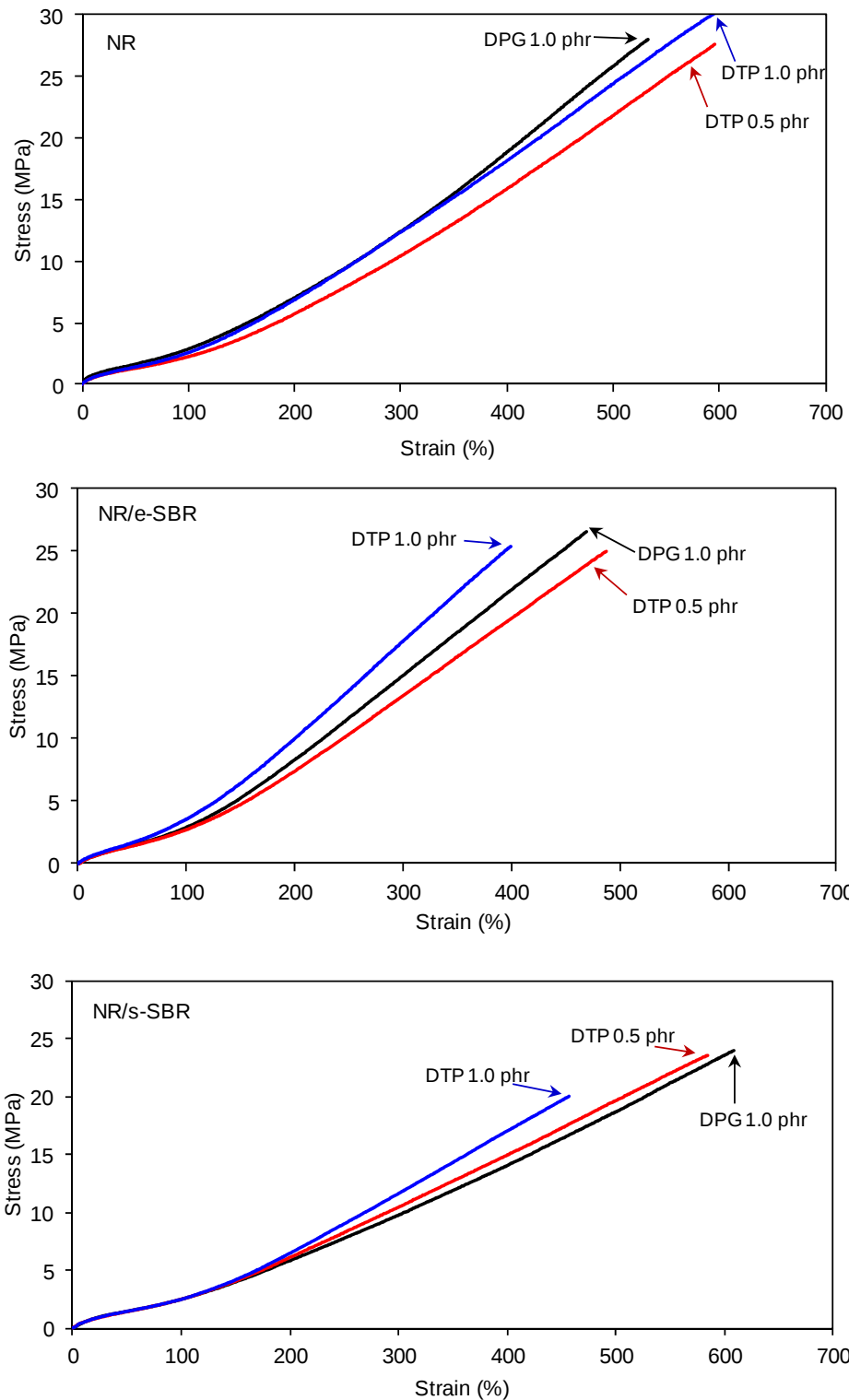


รูปที่ 73 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อปริมาณยางบาวด์หลังการทดสอบภายใต้สภาวะแอมโมเนียของยางคอมปาวด์

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างชนิดของยางพบว่าปริมาณยางบาวด์ของยาง NR/s-SBR มีค่าต่ำที่สุด โดยยาง NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ DTP แสดงปริมาณยางบาวด์ที่เกิดจากอันตรกิริยาทางเคมีในระดับเดียวกัน ส่วนในยางที่ใช้ DPG นั้น ยาง NR-e-SBR มีปริมาณยางบาวด์มากกว่ายาง NR และ NR/s-SBR ตามลำดับ

5.3.3 สมบัติการดึง (Tensile properties)

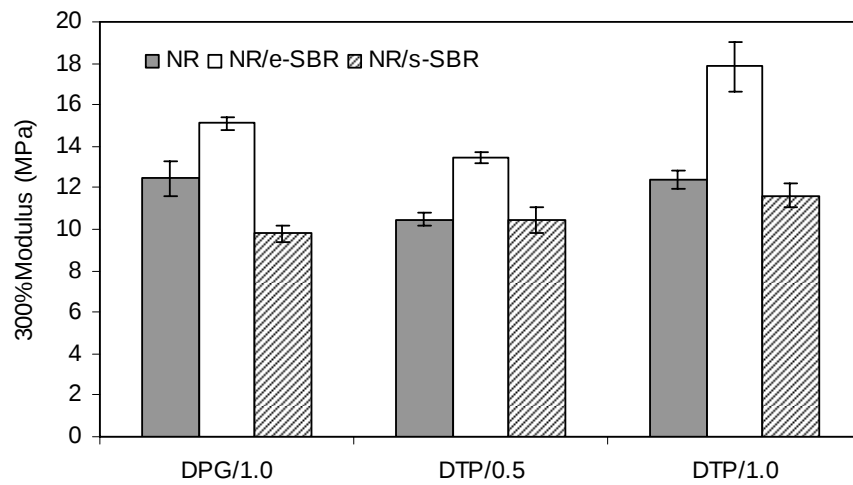
ผลการทดสอบสมบัติเทนไซล์ของยางชนิดต่างๆ แสดงในรูปของเส้นโค้ง Stress-strain ดังรูปที่ 74 จะเห็นว่ายาง NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ DPG และ DTP นั้นมีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ DTP 0.5 phr มีมอดุลัสต่ำกว่ายางที่ใช้สารตัวเร่งนี้ในปริมาณ 1.0 phr เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบในแต่ละชนิดยาง พบว่าสำหรับยาง NR การใช้ DTP แทน DPG ที่ปริมาณ 1.0 phr เท่ากันให้ยางที่มีมอดุลัสเหมือนเดิมและให้ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดดีขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ยาง NR/e-SBR และ NR/s-SBR ที่ใช้ DTP 0.5 phr ให้สมบัติใกล้เคียงกับการใช้ DPG 1.0 phr มากกว่า โดยในยางเบลนด์นี้เมื่อเพิ่มปริมาณ DTP เป็น 1.0 phr มีผลให้ยางมีค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจนส่งผลให้ยางมีความสามารถในการยืดลดลง



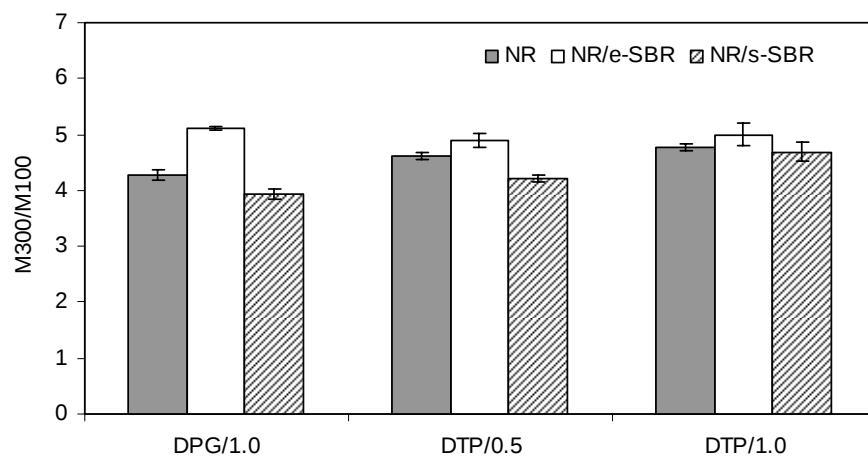
รูปที่ 74 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อ Stress-strain curves ของยางวัลคาไนซ์

ค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% สัดส่วนของค่ามอดุลัสที่ 300% ต่อมอดุลัสที่ 100% หรือค่า Reinforcement index ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดของยางทั้งสามชนิดที่ใช้สารตัวเร่งทุติยภูมิ DPG และ DTP แสดงเปรียบเทียบกันดังรูปที่ 75-78 โดยยางทั้งสามชนิดแสดงสมบัติสอดคล้องกับผลการทดลองในตอนอื่นๆ คือยาง NR/e-SBR มีมอดุลัสและ Reinforcement index สูงกว่ายาง NR และ NR/s-SBR แต่ยาง NR จะมีความทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุดและยาง

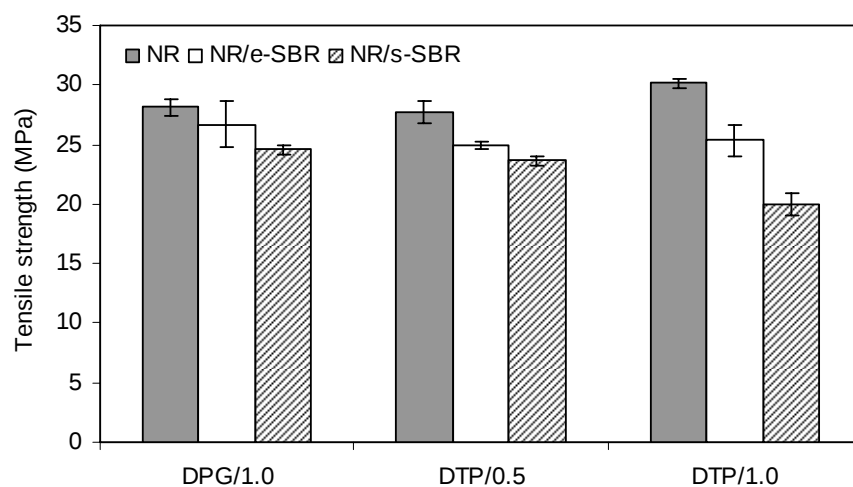
NR/s-SBR มีสมบัติทั้งสองด้อยที่สุด ทั้งนี้ยางวัลคาไนซ์ที่มีมอดุลัสสูงก็มีความสามารถในการยืดต่ำดังผลในรูปที่ 78 จากผลการทดสอบเทนไซล์ได้ชี้ให้เห็นว่าสามารถใช้ DTP ทดแทน DPG ได้โดยอาจจะใช้ในปริมาณเพียงครึ่งหนึ่งหรือเท่าเดิมก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดยาง



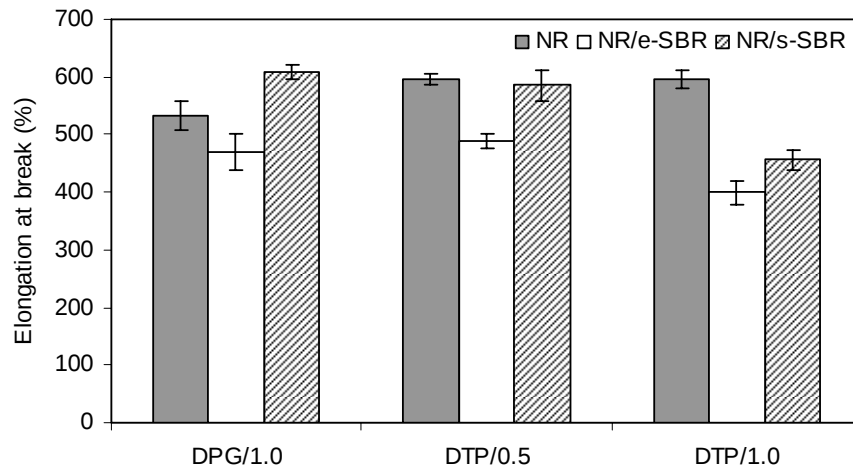
รูปที่ 75 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อมอดุลัสที่ระยะยืด 300% ของยางวัลคาไนซ์



รูปที่ 76 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่ออัตราส่วนระหว่างมอดุลัสที่ระยะยืด 300% กับ 100% ของยางวัลคาไนซ์



รูปที่ 77 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์

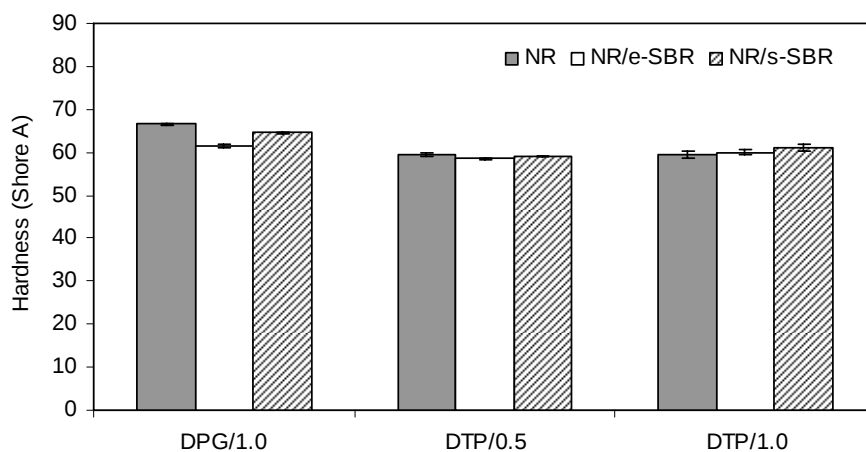


รูปที่ 78 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อระยะยืดจนขาดของยางวัลคาไนซ์

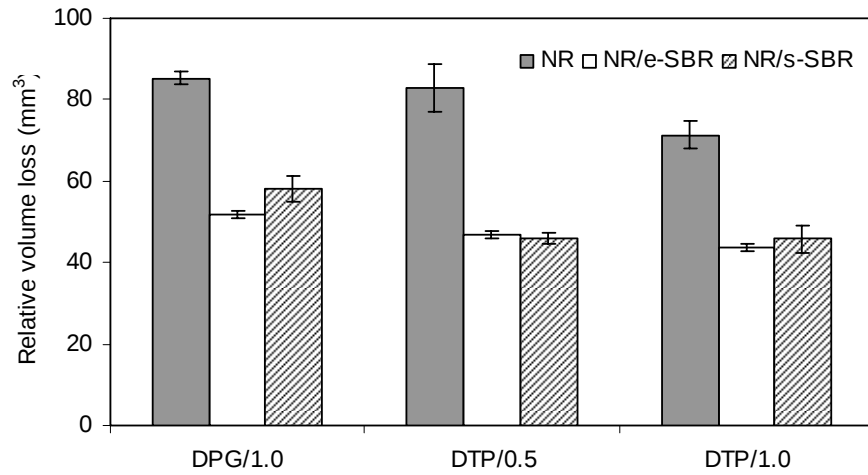
5.3.4 ความแข็ง ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระเด็งตัว

ผลการทดสอบสมบัติอื่นๆของยางเปรียบเทียบกรณีการใช้ DTP เพื่อทดแทน DPG พบว่ายางวัลคาไนซ์ทั้งหมดมีความแข็งใกล้เคียงกันดังรูปที่ 79 ส่วนสมบัติความทนทานต่อการสึกหรอของยางวัลคาไนซ์ดังรูปที่ 80 เนื่องจากยางคอมปาวด์ที่ใช้ DTP มีอัตรากริยาระหว่างซิลิกากับยางสูงกว่า (ดังผลปริมาณยางบาวด์ในรูปที่ 73) ทำให้มีปริมาตรยางที่สูญหายจากการขัดถูน้อยกว่าหรือยางมีความทนทานต่อการสึกหรอดีกว่าเมื่อเทียบกับยางที่ใช้ DPG ทั้งนี้การใช้ DTP 1.0 phr ให้ยางที่มีความทนทานต่อการสึกหรอดีกว่าที่ปริมาณ 0.5 phr เล็กน้อย

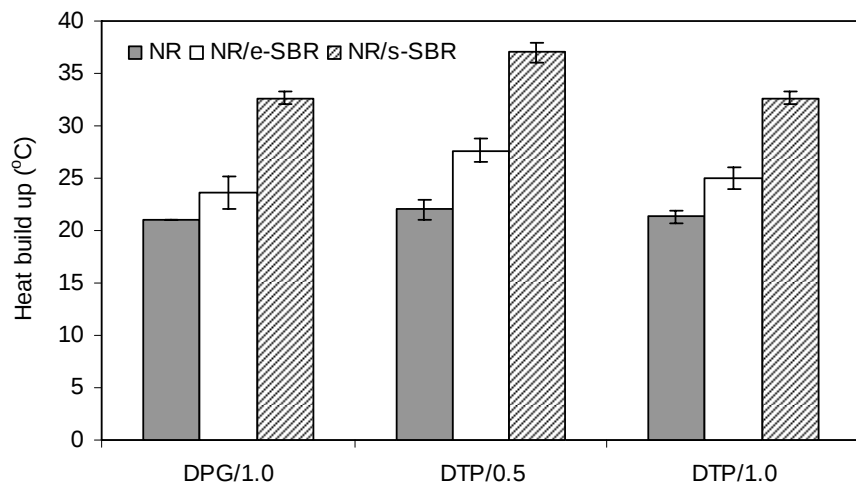
ผลการทดสอบค่าความร้อนสะสมและการกระเด็งตัวที่สะท้อนถึงความยืดหยุ่นของยางวัลคาไนซ์และสัดส่วนของพลังงานกลที่สูญเสียไปเมื่อถูกกระทำให้ผิดรูปโดยถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนในยาง แสดงดังรูปที่ 81-82 จะเห็นว่า การใช้ DPG และ DTP ที่ปริมาณ 1.0 phr เท่ากันให้ยางที่มีสมบัติทั้งสองนี้ในระดับเดียวกัน



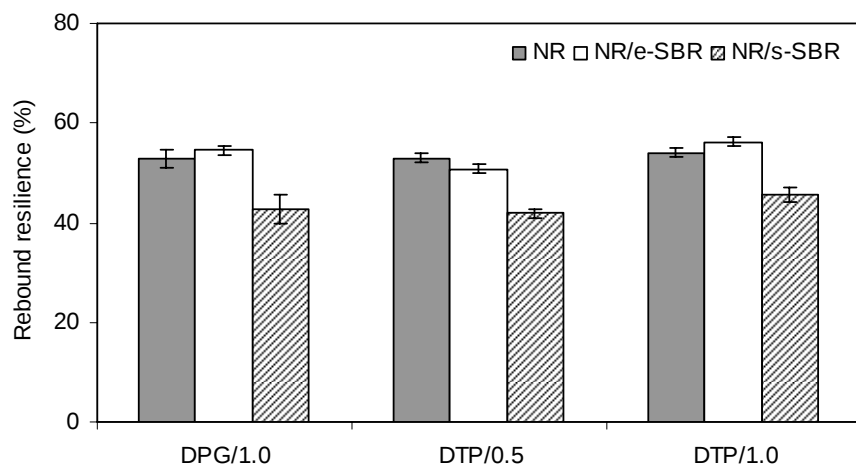
รูปที่ 79 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อความแข็งของยางวัลคาไนซ์



รูปที่ 80 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อความทนทานต่อการสึกหรอของยางวัลคาไนซ์



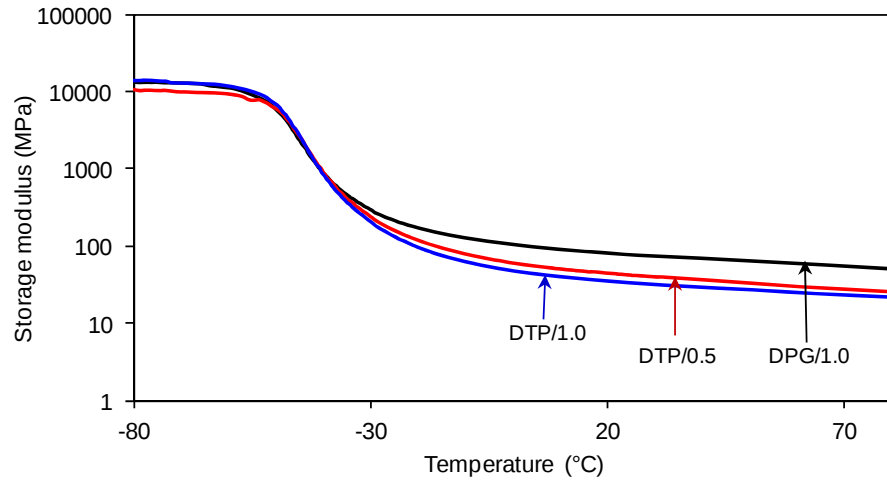
รูปที่ 81 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อความร้อนสะสมของยางวัลคาไนซ์



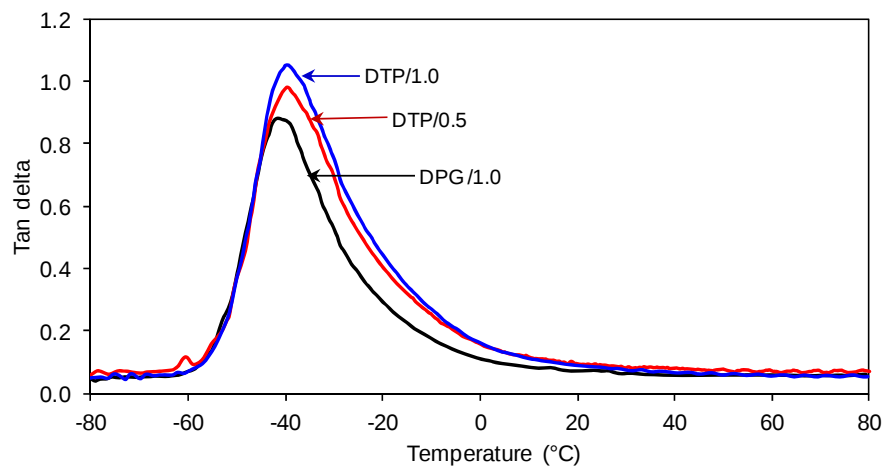
รูปที่ 82 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อการกระด้างตัวของยางวัลคาไนซ์

5.3.5 สมบัติเชิงกลพลวัต

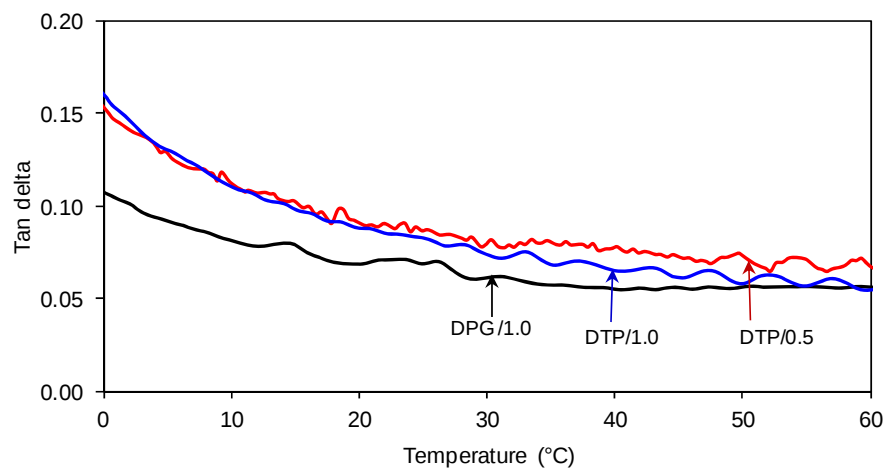
เนื่องจากวัตถุประสงค์ในการศึกษาอย่างคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาเพื่อที่จะนำไปใช้ในการทำดอกยางรถยนต์ซึ่งมีลักษณะการใช้งานแบบไดนามิกส์ ดังนั้นการทดสอบสมบัติเชิงพลวัตจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง ผลการทดสอบอิทธิพลของการใช้ DTP เปรียบเทียบกับ DPG ในยาง NR, NR/e-SBR และ NR/s-SBR แสดงดังรูปที่ 83 ถึง 92



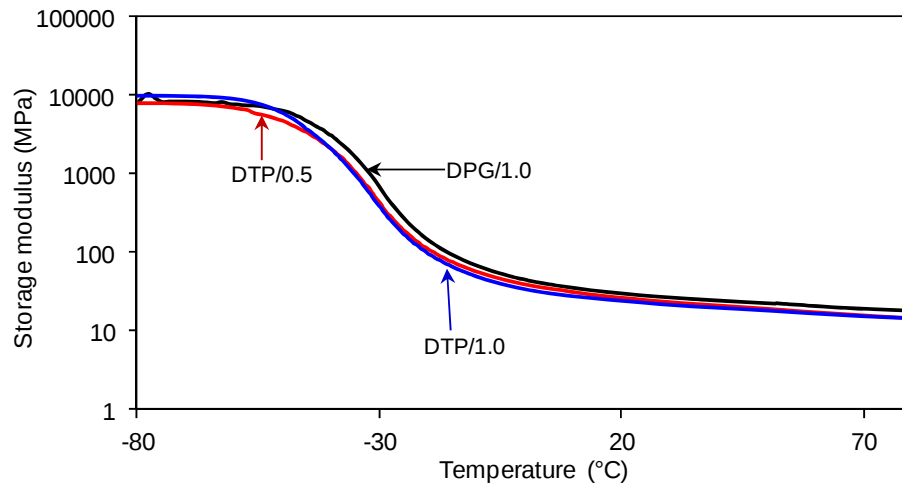
รูปที่ 83 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อโมดูลัสสะสมของยางธรรมชาติ



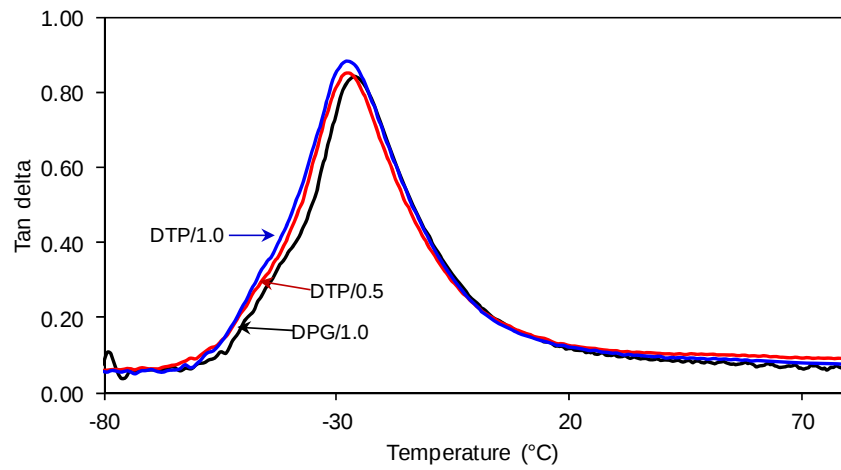
รูปที่ 84 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สัญญาณของยางธรรมชาติ



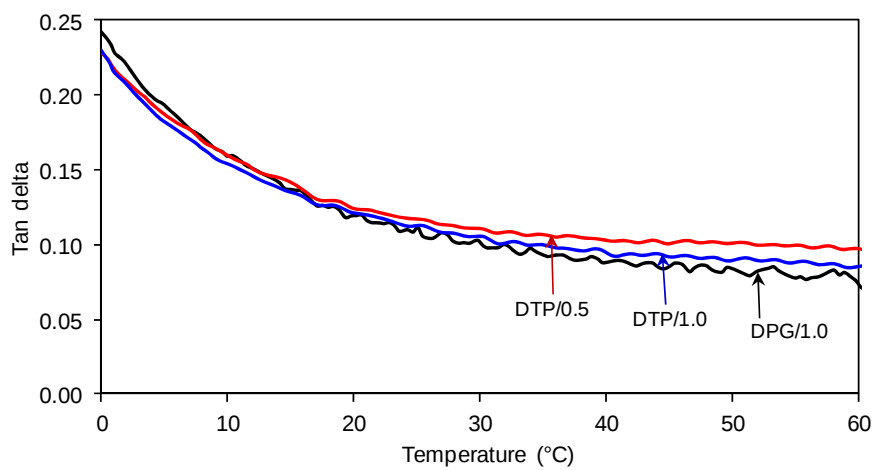
รูปที่ 85 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สัญญาณของยางธรรมชาติในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C



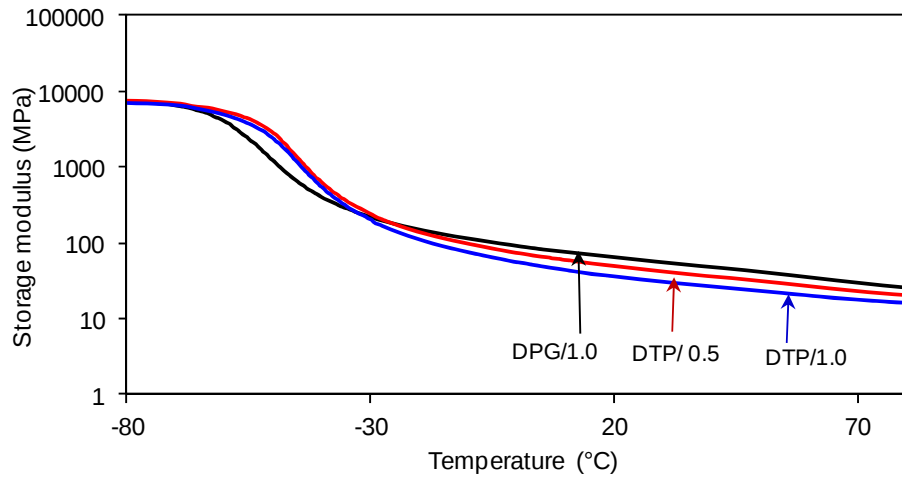
รูปที่ 86 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อโมดูลัสสะสมของยาง NR/e-SBR



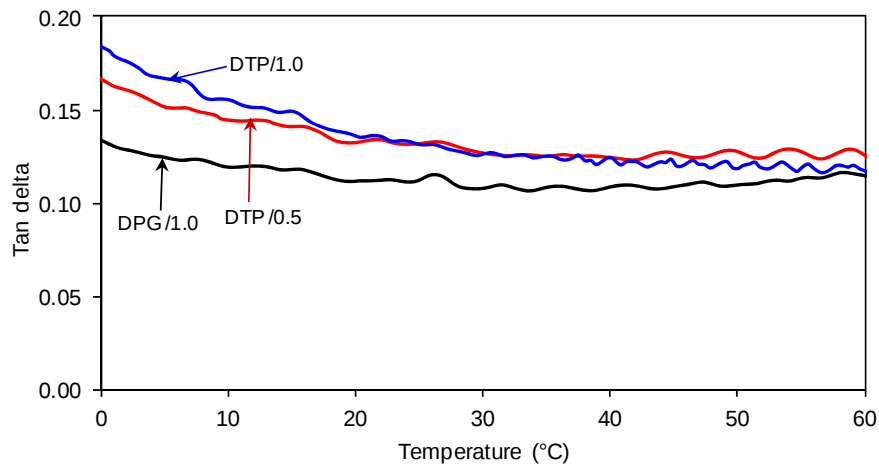
รูปที่ 87 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/e-SBR



รูปที่ 88 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/e-SBR ในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60 °C



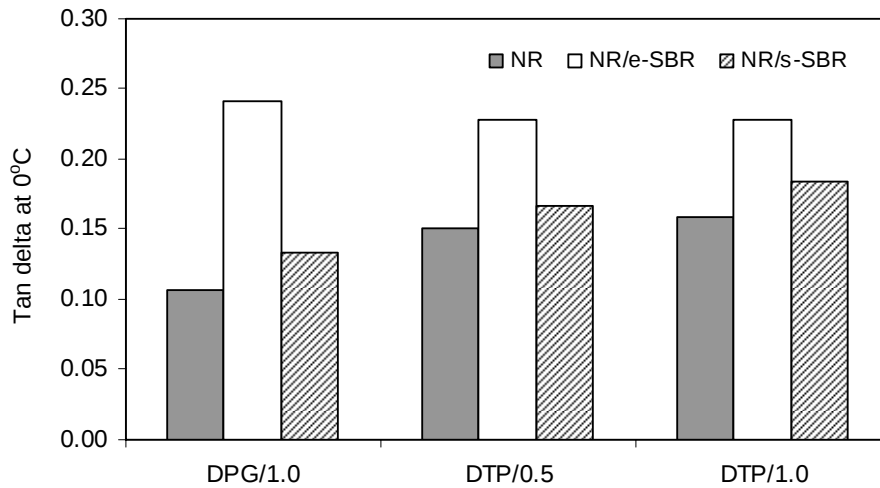
รูปที่ 89 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อโมดูลัสสะสมของยาง NR/s-SBR



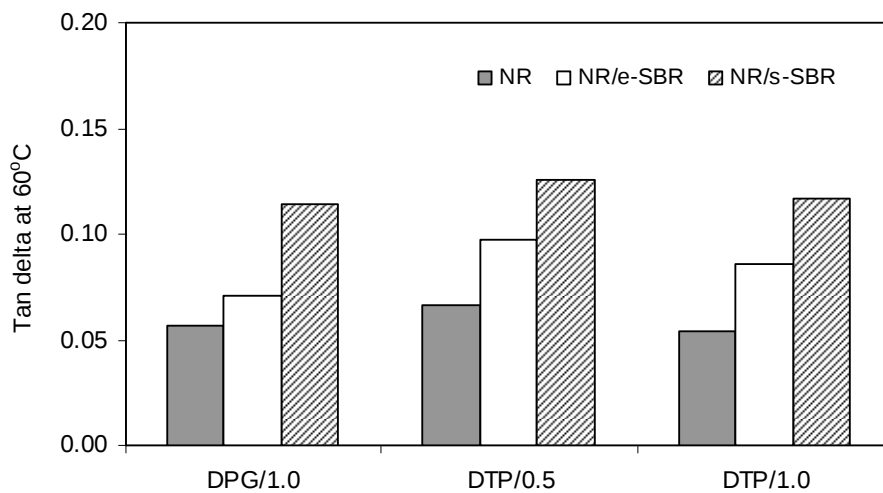
รูปที่ 90 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สูญเสียของยาง NR/s-SBR ในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C

จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของค่ามอดูลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียตามอุณหภูมิของยางทั้งสามชนิดที่ใช้สารตัวเร่งหุติยภูมิชนิด Diphenylguanidine (DPG) เปรียบเทียบกับการใช้ Dithiophosphate (DTP) ซึ่งในกรณีการใช้ DTP มีการแปรปริมาณเป็นสองระดับ พบว่ายาง NR ที่ใช้ DTP มีมอดูลัสสะสมต่ำกว่ายางที่ใช้ DPG แบบเดิม และมีค่าแทนเจนต์สูญเสียสูงสุดที่อุณหภูมิกลาสทรานสิชันเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงว่ามีส่วนที่สามารถยืดหยุ่นได้มากขึ้น โดยมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงกว่าและมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C สูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ DPG ดังนั้นการใช้ DTP จะให้ยางที่มี Wet grip ดีกว่ายางที่ใช้ DPG แต่ก็มี Rolling resistance ต่ำลงเล็กน้อย

ยางเบลนด์ NR/e-SBR ที่ใช้ DPG และ DTP ทั้งที่ปริมาณ 0.5 และ 1.0 phr มีสมบัติทั้งค่ามอดูลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียในระดับที่ใกล้เคียงกันมาก ส่วนยางเบลนด์ NR/s-SBR ที่ใช้ DTP มีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงกว่าและมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ DPG ผลของค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C และ 60°C ของยางทั้งสามชนิดที่ใช้ DPG และ DTP แสดงเปรียบเทียบได้ดังรูปที่ 91-92 จะเห็นว่ายาง NR/s-SBR นั้นมีสมบัติไม่เหมาะสมสำหรับยางล้อประหยัดพลังงานเพราะมี แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C สูง แต่ยาง NR และ NR/e-SBR มีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ต่ำกว่า โดยยาง NR/e-SBR ให้สมบัติการเกาะถนนที่ดีกว่ายาง NR มากเพราะมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงกว่าอย่างชัดเจน



รูปที่ 91 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C



รูปที่ 92 ผลของการใช้ DPG และ DTP ต่อแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C

5.3.6 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์กับยางในอุตสาหกรรมและยางทดสอบในมาตรฐาน

เนื่องจากยาง NR/s-SBR มีสมบัติต่างๆโดยรวมดีกว่ายาง NR และ NR/e-SBR อย่างชัดเจน สอดคล้องกับผลการทดลองในตอนอื่นๆ ดังนั้นในตารางที่ 11 นี้จะเปรียบเทียบเฉพาะสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ DPG และ DTP กับค่าอ้างอิงที่ได้จากอุตสาหกรรมและตามมาตรฐาน ASTM E1136

ตารางที่ 11 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของคอมปาวด์ยาง NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ DPG และ DTP

Properties	Industry*	ASTM E 1136	NR			NR/e-SBR		
			DPG/1	DTP/0.5	DTP/1	DPG/1	DTP/0.5	DTP/1
Specific gravity	1.175		1.1160	1.1123	1.1225	1.1531	1.1513	1.1566
ML1+4 (100°C)	74		34.1	48.6	52.2	72.6	75.5	82.4
Cure time (min)	10	15	13.83	7.67	5.25	16.44	21.32	19.22
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	12.44	10.48	12.38	15.10	13.44	17.84
T.S. (MPa)	20.4	15.2	28.12	27.68	30.15	26.65	24.94	25.33
E.B. (%)	460	420	533	596	596	470	488	399
Hardness (Shore A)	65	65	66.5	60.0	60.5	61.5	58.5	60.0
Tan δ at 0°C**	0.52		0.1071	0.1511	0.1581	0.2409	0.2284	0.2281
Tan δ at 60°C	0.13		0.0562	0.0665	0.0541	0.0707	0.0976	0.0860

หมายเหตุ * ข้อมูลของสมบัติต่างๆได้จากผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่แห่งหนึ่งในประเทศ ไม่สามารถระบุชื่อได้ตามข้อตกลง

** Tan δ at 0°C = 0.19 for low RR tire treads (Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. The Rubber Formulary, Noyes Publications, New York.)

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของยางดังตารางที่ 11 พบว่าการใช้ DTP แทน DPG ได้ยางคอมปาวด์ที่มีความหนืดมูนที่สูงกว่า แต่หลังจากวัลคาไนซ์แล้วได้ยางที่มีความแข็งต่ำกว่า สำหรับยาง NR นั้นการใช้ DTP ที่ปริมาณ 1.0 phr ให้ยางที่มีสมบัติมอดุลัสและความทนทานต่อแรงดึงดีกว่าการใช้ DTP 0.5 phr แต่สำหรับยางเบลนด์ NR/e-SBR พบว่าการใช้ DTP 1.0 phr ทำให้ยางมีมอดุลัสสูงจนมีความสามารถในการยืดจนขาดต่ำกว่า 400% เล็กน้อย การใช้ DTP ในยาง NR ให้สมบัติแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C เพิ่มขึ้นซึ่งแสดงว่าจะได้สมบัติการยึดเกาะถนนของยางล้อดีขึ้นโดยที่ยางยังมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ DPG ส่วนการใช้ DTP แทน DPG ในยาง เบลนด์ NR/e-SBR ให้ค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 และ 60°C ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจากสมบัติโดยรวมที่ได้จึงสรุปได้ว่าสามารถใช้ DTP ที่มีความปลอดภัยสูงกว่า DPG ในสูตรยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาได้

6. สรุปผล

จากการศึกษาโดยใช้ยาง NR, NR/emulsion SBR และ NR/solution SBR พบว่าการใช้ Highly dispersible silica ไม่ได้ให้สมบัติเชิงกลของยางเหนือกว่าการใช้ Conventional silica ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาผลโดยรวมพบว่าการใช้ Ultrasil VN3 ให้ผลเด่นกว่าซิลิกาเกรดอื่นๆ ยางคอมปาวด์ของ NR และ NR/e-SBR มีสมบัติส่วนใหญ่เทียบเคียงได้กับค่าอ้างอิงจึงเหมาะสำหรับการทำคอมปาวด์สำหรับสูตรดอกยางล้อ แต่ยาง NR/s-SBR ให้สมบัติหลายประการด้อยกว่ามาก เช่น มอดุลัส ความแข็ง และแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C จึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ ยางคอมปาวด์ NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิการ่วมกับไซเลน NXT มีค่ามอดุลัสและความแข็งต่ำกว่าสูตรอื่นๆแต่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดและแทนเจนต์สูญเสียใกล้เคียงกับยางที่ใช้ไซเลน TESPT และ TESPД ดังนั้นการใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT แบบเดิมหรือการใช้ TESPД ที่มีความปลอดภัยในการแปรรูปมากกว่ายังให้สมบัติต่างๆโดยรวมเด่นกว่าการใช้ NXT ผลการใช้ไดโอโฟสเฟต (DTP) แทนไดฟีนิลกัวนิดิน (DPG) ได้ยางคอมปาวด์ที่มีสมบัติการแปรรูปและสมบัติเชิงกลแตกต่างกันเล็กน้อย โดยการใช้ DTP ในยาง NR ให้แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C เพิ่มขึ้นซึ่งแสดงว่าจะได้สมบัติการยึดเกาะถนนของยางล้อดีขึ้นโดยที่ยางยังมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ DPG ส่วนการใช้ DTP แทน DPG ในยาง NR/e-SBR ให้แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 และ

60°C ไกลเคียงกัน ดังนั้นจึงสามารถใช้ DTP ที่มีความปลอดภัยสูงกว่าทดแทน DPG ในสูตรยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาได้

7. ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเบลนด์กับยางเอสปีอาร์มีความเหมาะสมสำหรับการทำล้อยางต่างประเภทกัน โดยยางธรรมชาติซึ่งมีความร้อนสะสมต่ำจะเหมาะสมสำหรับยางล้อรถขนาดใหญ่เช่นยางล้อรถบรรทุก ในขณะที่ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางเอสปีอาร์ซึ่งมีสมบัติการหน่วงของยางเอสปีอาร์ที่ทำให้มีสมบัติการยึดเกาะกับถนนดีจะเหมาะสำหรับการผลิตยางล้อรถโดยสาร ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดการศึกษาโดยใช้สูตรยางเหมือนกันและมีปริมาณสารตัวเติมเท่ากันเพื่อที่จะศึกษาอิทธิพลของชนิดสารตัวเติมและสารเคมีต่างๆที่ใช้ในสูตร ในระดับอุตสาหกรรมจริงที่มีการกำหนดความแข็งของยางที่ระดับต่างๆจึงจำเป็นต้องปรับปริมาณสารตัวเติมให้เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมกับน้ำมันช่วยแปรรูป รวมถึงสามารถปรับสารวัลคาไนซ์ให้เหมาะสมยิ่งขึ้นสำหรับยาง NR และ NR/SBR เพราะยาง NR และ SBR ก็มีสมบัติการวัลคาไนซ์แตกต่างกัน

8. เอกสารอ้างอิง

- Blume A. 2000. Analytical properties of silica – a key for understanding silica reinforcement. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 53, 338-345.
- Byers J.T. 2002. Fillers for balancing passenger tire tread properties. *Rubber Chemistry and Technology*, 75: 527-547.
- Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. *The Rubber Formulary*, Noyes Publications, New York.
- Dierkes W.K. 2005. Economic mixing of silica-rubber compounds. PhD Thesis, The University of Twente (The Netherlands).
- Fukahori Y. 2005. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 60-67.
- Görl U., Hunsche A., Mueller A. and Koban H.G. 1997. Investigations into the silica/silane reaction system. *Rubber Chemistry and Technology*, 70, 608-623.
- Hwang L., Chaves A. and Pohl E.R. (to Momentive Performance Materials, USA), U.S. Patent 7,786,200, Aug. 31, 2010.
- Hu Q., Jin H.L., Chen X.A. and Wang S. 2012. Thermal and FTIR spectral studies of N,N'-diphenylguanidine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 593–599.
- Issel H.-M., Steger L., and Bischoff A. 2005. Application of dithiophosphates in silica reinforced elastomer compounds. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58, 529-533.
- Kaewsakul W., Sahakaro K., Dierkes W.K., Noordermeer J.W.M. 2012. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 85 (2), 277-294.
- Kaewsakul W., Sahakaro, K., Dierkes W.K. and Noordermeer J.W.M. 2013. Alternative secondary accelerator for silica-filled natural rubber formulations, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 66(9), 33-38.
- Ladouce and Bomal (2000). Paper presented at the Meeting of the Rubber Division, ACS, Dallas, Texas, April 4-6, 2000.

- Litvinov, V. M., Orza, R. A., Kluppel, M., van Duin, M. and Magusin, P.C.M.M. 2011. Rubber-filler interactions and network structure in relation to stress-strain behavior of vulcanized, carbon black filled EPDM. *Macromolecules*, 44, 4887–4900.
- Luginsland H.-D. 2000. Reactivity of the sulfur chains of the tetrasulfane silane Si69 and the disulfane silane TESPD. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 53, 10-23.
- 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.
- Mouri H. and Akutagawa K. 1999. Improved tire wet traction through the use of mineral fillers. *Rubber Chemistry and Technology*, 72, 960-968.
- Mihara S. 2009. Reactive processing of silica-reinforced tire rubber. PhD Thesis, The University of Twente (The Netherlands).
- Mihara S., Datta R.N., Talma A.G. and Noordermeer J.W.M. (to the Yokohama Rubber Co., Ltd. Tokyo, JP), U.S. Patent 7,923,493, Apr. 12, 2011.
- Rauline R. (to Michelin). EP 0501 227A1, Feb. 12, 1992; U.S. 5,227,425, July 13, 1993.
- Regulation (EC) No 1222/2009 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2009 on the labelling of tyres with respect to fuel efficiency and other essential parameters, Official Journal of the European Union, L342/46 - L 342/58.
- 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.
- ten Brinke J.W., Debnath S.C., Reuvekamp L.A.E.M. and Noordermeer J.W.M. 2003a. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites. *Composites Science and Technology*, 63, 1165-1174.
- ten Brinke J.W., van Swaaij P.J., Reuvekamp L.A.E.M. and Noordermeer J.W.M. 2003b. The influence of silane sulfur and carbon rank on processing of a silica reinforced tire tread compound, *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 12-35.
- Wagner, M. P. 1976. Reinforcing silicas and silicates. *Rubber Chemistry and Technology*, 49, 703-774.
- Wolff S., Wang M.J. and Tan E.H. 1993. Filler-elastomer interaction. Part 7: Study on bound rubber. *Rubber Chemistry Technology*. 66, 163-177
- Yan H., Sun K., Zhang Y., and Zhang Y. 2004. Effects of mixing conditions on the reaction of 3-octanoylthio-1-propyltriethoxysilane during mixing with silica filler and natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2295-2301.
- Yan H., Tian G., Sun K., Zhang Y., and Zhang Y. 2005. Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43, 573-584.

ภาคผนวก – โครงการ 1

ภาคผนวก 1 ตารางเปรียบเทียบวัตถุดิบ ประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ดำเนินการมาและผลที่ได้รับตลอดโครงการ

วัตถุดิบ ประสงค์ และกิจกรรม	ผลที่ได้รับ
วัตถุดิบ ประสงค์ เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดซิลิกา ชนิดไซเลนและสารเคมีอื่นในสูตรยางที่มีต่อสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกา ทำให้เข้าใจหลักการพื้นฐานที่สำคัญของเทคโนโลยีซิลิกาและสามารถเลือกองค์ประกอบในสูตรยางเพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการได้	บรรลุวัตถุดิบ ประสงค์ โดยมีความรู้ความเข้าใจถึงอิทธิพลของชนิดซิลิกา ชนิดไซเลนและสารไดไฮโอฟอสเฟตต่อสมบัติของยางคอมปาวด์สูตรยางล้อเสริมแรงด้วยซิลิกา ทำให้สามารถเลือกองค์ประกอบในสูตรยางให้เหมาะสมได้
กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ดำเนินการมา การศึกษาสมบัติของยางที่ใช้ Conventional precipitated silica และ Highly dispersible silica เปรียบเทียบกับสูตรที่ใช้เขม่าดำ	จากชนิดยางคอมปาวด์ที่ศึกษาซึ่งมียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบทำให้ทราบว่าการใช้ Highly dispersible silica ไม่ได้ให้สมบัติเชิงกลของยางเหนือกว่าการใช้ Conventional precipitated silica จึงยังคงสามารถใช้ Conventional silica เพื่อให้ได้ยางที่มีสมบัติดีตามต้องการได้ แต่ต้องกำหนดสภาวะการเตรียมคอมปาวด์และใช้สารคู่ควบไซเลนอย่างเหมาะสม และยาง NR/solution SBR ให้สมบัติด้อย ไม่เหมาะกับสูตรยางล้อ
การศึกษาผลของชนิดไซเลน TESPT, TESP, D, NXT ต่อสมบัติของยาง	ทราบว่ายางคอมปาวด์ NR และ NR/e-SBR ที่ใช้ซิลิการ่วมกับไซเลน TESPT, TESP, D และ NXT มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาดและแทนเจนต์สูญเสียใกล้เคียงกัน แต่ยางที่ใช้ NXT มีมอดุลัสและความแข็งต่ำกว่าสูตรอื่นๆ ดังนั้นการใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT แบบเดิมซึ่งมีราคาถูกที่สุดหรือการใช้ TESP, D ที่มีความปลอดภัยในการแปรรูปมากกว่ายังให้สมบัติต่างๆโดยรวมเด่นกว่าการใช้ NXT
การศึกษาผลการใช้ Dithiophosphates แทน DPG	การใช้ไดไฮโอฟอสเฟต (DTP) แทนไดฟีนิลกัวนิดิน (DPG) ได้ยางคอมปาวด์ที่มีสมบัติการแปรรูปและเชิงกลแตกต่างกันเล็กน้อย การใช้ DTP ในยาง NR ให้ Tan δ ที่ 0°C เพิ่มขึ้น (Wet grip ของยางล้อจะดีขึ้น) โดยที่ยางยังมี Tan δ ที่ 60°C ใกล้เคียงกับยางที่ใช้ DPG ส่วนการใช้ DTP แทน DPG ในยาง NR/e-SBR ให้ Tan δ ที่ 0 และ 60°C ใกล้เคียงกัน จึงสามารถใช้ DTP ที่มีความปลอดภัยสูงกว่า DPG ในสูตรยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาได้

ภาคผนวก 2 สมบัติของยางที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมชนิดต่าง ๆ

1) NR

Properties	Units	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Specific gravity		1.1072	1.1210	1.1491	1.1359	1.1369
ML1+4 (100°C)		45.3	38.8	47.3	77.4	72.6
Minimum torque (M _L)	dN.m	5.61	6.28	5.95	11.39	9.95
Maximum torque (M _H)	dN.m	51.90	56.25	44.86	45.71	46.91
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	46.29	49.97	38.91	34.32	36.96
Scorch time (T _{s1})	min	1.47	1.27	2.15	2.32	2.27
Optimum cure time (T ₉₅)	min	5.15	8.72	7.32	12.82	9.77
100%Modulus	MPa	4.22	5.63	3.09	2.84	3.47
300%Modulus	MPa	19.67	18.45	12.98	12.11	14.48
M300/M100		4.66	3.28	4.21	4.27	4.18
Tensile strength	MPa	24.59	27.76	26.78	27.45	26.43
Elongation at break	%	380	436	554	564	497
Hardness	Shore A	65.0	68.5	60.5	64.5	63.5
Tan δ at 0°C		0.1166	0.1173	0.1504	0.1269	0.1299
Tan δ at 60°C		0.0706	0.0446	0.0585	0.0648	0.0538
Rebound resilience @ 60°C	%	51.9	61.8	62.9	60.6	61.8
Heat build up	°C	20.7	18.7	17.0	18.7	19.3
Tear strength	N/mm	66.9	107.2	102.0	78.8	99.3
DIN Relative volume loss	mm ³	66.06	87.89	66.88	79.85	83.82

2) NR/e-SBR

Properties	Units	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Specific gravity		1.1182	1.0854	1.1518	1.1382	1.1090
ML1+4 (100°C)		48.7	60.2	59.3	71.2	75.5
Minimum torque (M _L)	dN.m	6.47	6.53	6.81	8.43	9.24
Maximum torque (M _H)	dN.m	55.28	51.73	46.95	46.91	47.47
Torque difference(MH-ML)	dN.m	48.81	45.20	40.14	38.48	38.23
Scorch time (T _{s1})	min	2.37	3.62	3.75	3.75	2.82
Optimum cure time (T ₉₅)	min	8.33	13.6	13.1	13.9	11.97
100%Modulus	MPa	4.78	3.41	3.12	2.82	3.57
300%Modulus	MPa	20.82	16.22	14.31	13.67	17.14
M300/M100		4.36	4.75	4.59	4.84	4.80
Tensile strength	MPa	21.40	23.24	19.14	18.85	21.72
Elongation at break	%	309	398	379	379	363

Properties	Units	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Hardness	Shore A	67.0	64.5	61.0	61.0	61.5
Tan δ at 0°C		0.1557	0.2145	0.2257	0.2193	0.2182
Tan δ at 60°C		0.0965	0.0672	0.0849	0.0801	0.0808
Rebound resilience @ 60°C	%	50.9	58.4	54.6	58.4	58.7
Heat build up	°C	33.3	21.3	25.7	24.3	26.0
Tear strength	N/mm	53.42	58.23	58.76	60.58	55.28
DIN Relative volume loss	mm ³	62.76	62.71	73.94	64.42	63.47

3) NR/s-SBR

Properties	Units	N330	Ultrasil VN3	Ultrasil VN2	Ultrasil 7005	Hisil EZ160
Specific gravity		1.1286	1.1514	1.1533	1.1736	1.1496
ML1+4 (100°C)		42.8	52.3	47.0	68.2	57.6
Minimum torque (M _L)	dN.m	5.05	7.07	6.66	12.17	9.17
Maximum torque (M _H)	dN.m	51.05	46.45	45.25	46.81	46.27
Torque difference(MH-ML)	dN.m	46.00	39.38	38.59	34.64	37.10
Scorch time (T _{s1})	min	2.17	2.30	2.50	3.62	2.77
Optimum cure time (T ₉₅)	min	6.22	14.05	13.75	18.8	13.85
100%Modulus	MPa	4.79	2.86	2.85	3.41	2.93
300%Modulus	MPa	18.84	11.93	10.58	13.45	11.33
M300/M100		3.93	4.16	3.72	3.95	3.87
Tensile strength	MPa	21.44	21.88	20.24	21.37	20.81
Elongation at break	%	347	481	507	432	484
Hardness	Shore A	68.5	66.5	64.0	63.5	64.0
Tan δ at 0°C		0.1111	0.1121	0.1227	0.1492	0.1311
Tan δ at 60°C		0.1246	0.0997	0.1033	0.1110	0.1055
Rebound resilience @ 60°C	%	39.9	44.9	45.7	48.8	48.8
Heat build up	°C	37.0	32.0	32.0	28.3	29.7
Tear strength	N/mm	54.10	58.12	54.88	54.46	55.31
DIN Relative volume loss	mm ³	64.93	59.30	63.34	54.71	56.30

ภาคผนวก 3 สมบัติของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลนชนิดต่าง ๆ

1) NR

Properties	Units	TESPT	TESPD	NXT	TESPD+S	NXT+S
Specific gravity		1.1243	1.1141	1.1237	1.1440	1.1330
ML1+4 (100°C)		49.8	54.3	51.2	61.3	53.5
Minimum torque (M_L)	dN.m	6.74	8.14	6.44	8.69	7.86
Maximum torque (M_H)	dN.m	43.46	45.77	36.60	44.07	45.11
Torque difference(M_H-M_L)	dN.m	36.72	37.63	30.16	35.38	37.25
Scorch time (T_{s1})	min	1.68	3.07	2.18	2.79	1.73
Optimum cure time (T_{95})	min	10.00	9.63	10.18	12.41	12.82
100%Modulus	MPa	2.68	2.68	1.73	2.68	2.40
300%Modulus	MPa	11.87	11.37	8.79	12.68	10.68
M300/M100		4.42	4.25	5.08	4.74	4.44
Tensile strength	MPa	27.68	28.28	25.34	28.13	27.80
Elongation at break	%	555	564	590	531	577
Hardness	Shore A	60.0	61.0	56.0	58.0	57.0
Tan δ at 0°C		0.1372	0.1081	0.1344	0.1268	0.1297
Tan δ at 60°C		0.0633	0.0645	0.0713	0.0581	0.0619
Rebound resilience @ 60°C	%	60.1	56.1	54.9	57.8	59.5
Heat build up	°C	19.0	21.7	22.3	16.7	17.3
Tear strength	N/mm	91.60	108.20	83.77	87.97	83.23
DIN Relative volume loss	mm ³	65.57	71.39	72.70	65.08	65.20

2) NR/e-SBR

Properties	Units	TESPT	TESPD	NXT	TESPD+S	NXT+S
Specific gravity		1.1608	1.1582	1.1393	1.1554	1.1604
ML1+4 (100°C)		73.0	72.0	62.0	78.0	67.0
Minimum torque (M_L)	dN.m	9.19	8.99	7.01	10.3	7.50
Maximum torque (M_H)	dN.m	48.30	42.69	39.45	44.16	41.49
Torque difference(M_H-M_L)	dN.m	39.11	33.70	32.44	33.86	33.99
Scorch time (T_{s1})	min	3.47	6.93	4.23	6.50	3.32
Optimum cure time (T_{95})	min	13.25	17.84	14.41	21.24	16.31
100%Modulus	MPa	3.41	2.67	2.26	2.64	3.30
300%Modulus	MPa	17.68	13.64	10.23	15.26	14.74
M300/M100		5.19	5.11	4.54	5.78	4.46
Tensile strength	MPa	18.96	24.33	22.97	20.76	18.49
Elongation at break	%	316	459	514	373	360
Hardness	Shore A	62.5	57.5	57.5	59.0	62.0

Properties	Units	TESPT	TESPD	NXT	TESPD+S	NXT+S
Tan δ at 0°C		0.2846	0.2376	0.1942	0.2420	0.2114
Tan δ at 60°C		0.0760	0.0934	0.0888	0.0806	0.0786
Rebound resilience @ 60°C	%	64.6	61.2	60.1	62.9	63.5
Heat build up	°C	22.0	25.7	26.0	22.7	23.0
Tear strength	N/mm	64.37	67.30	64.83	66.67	64.53
DIN Relative volume loss	mm ³	42.46	44.16	51.41	46.35	57.37

3) NR/s-SBR

Properties	Units	TESPT	TESPD	NXT	TESPD+S	NXT+S
Specific gravity		1.1294	1.1389	1.1586	1.1604	1.1591
ML1+4 (100°C)		53.8	53.5	55.5	56.0	59.1
Minimum torque (M _L)	dN.m	7.15	7.40	7.48	7.73	7.62
Maximum torque (M _H)	dN.m	34.92	39.97	35.92	41.66	44.29
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	27.77	32.57	28.44	33.93	36.67
Scorch time (T _{s1})	min	3.28	4.46	2.49	4.23	2.37
Optimum cure time (T ₉₅)	min	21.16	18.38	25.11	34.56	31.38
100%Modulus	MPa	2.14	2.55	2.25	2.69	2.78
300%Modulus	MPa	9.90	9.25	8.29	11.46	11.92
M300/M100		4.63	3.63	3.69	4.26	4.28
Tensile strength	MPa	20.05	20.40	19.98	19.26	18.38
Elongation at break	%	480	530	589	450	418
Hardness	Shore A	54.0	59.5	59.5	59.5	64.5
Tan δ at 0°C		0.1601	0.1261	0.1448	0.1585	0.1555
Tan δ at 60°C		0.1265	0.1310	0.1150	0.1323	0.1015
Rebound resilience @ 60°C	%	47.2	44.4	43.2	46.6	48.2
Heat build up	°C	36.0	37.7	38.3	34.0	31.0
Tear strength	N/mm	60.43	61.77	61.50	54.33	56.93
DIN Relative volume loss	mm ³	40.61	43.79	49.51	49.25	59.47

ภาคผนวก 4 สมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาเมื่อที่ใช้สารตัวเร่งทุติยภูมิชนิดไดฟีนิลกัวนิดีน (DPG) เปรียบเทียบกับการใช้ไดไฮโอฟอสเฟต (DTP)

1) NR

Properties	Units	DPG 1.0 phr	DTP 0.5 phr	DTP 1.0 phr
Specific gravity		1.1160	1.1123	1.1225
ML1+4 (100°C)		34.08	48.6	52.2
Minimum torque (M _L)	dN.m	4.48	6.85	7.42
Maximum torque (M _H)	dN.m	48.23	40.28	41.92
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	43.75	33.43	34.50
Scorch time (T _{s1})	min	2.11	2.39	1.78
Optimum cure time (T ₉₅)	min	13.83	7.67	5.25
100%Modulus	MPa	2.90	2.27	2.59
300%Modulus	MPa	12.44	10.48	12.38
M300/M100		4.29	4.61	4.77
Tensile strength	MPa	28.12	27.68	30.15
Elongation at break	%	533	596	596
Hardness	Shore A	66.5	60.0	60.5
Tan δ at 0°C		0.1071	0.1511	0.1581
Tan δ at 60°C		0.0562	0.0665	0.0541
Rebound resilience @ 60°C	%	52.9	52.9	54.0
Heat build up	°C	21.0	22.0	21.3
Tear strength	N/mm	108.47	78.24	67.91
DIN Relative volume loss	mm ³	85.33	82.78	71.31

2) NR/e-SBR

Properties	Units	DPG 1.0 phr	DTP 0.5 phr	DTP 1.0 phr
Specific gravity		1.1531	1.1513	1.1566
ML1+4 (100°C)		72.6	75.5	82.4
Minimum torque (M _L)	dN.m	9.05	9.81	11.25
Maximum torque (M _H)	dN.m	45.76	39.72	43.11
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	36.71	29.91	31.86
Scorch time (T _{s1})	min	3.84	3.03	2.97
Optimum cure time (T ₉₅)	min	16.44	21.32	19.22
100%Modulus	MPa	2.96	2.75	3.57
300%Modulus	MPa	15.10	13.44	17.84
M300/M100		5.11	4.89	5.00
Tensile strength	MPa	26.65	24.94	25.33
Elongation at break	%	470	488	399
Hardness	Shore A	61.5	58.5	60.0

Properties	Units	DPG 1.0 phr	DTP 0.5 phr	DTP 1.0 phr
Tan δ at 0°C		0.2409	0.2284	0.2281
Tan δ at 60°C		0.0707	0.0976	0.0860
Rebound resilience @ 60°C	%	54.5	50.8	56.1
Heat build up	°C	23.7	27.7	25.0
Tear strength	N/mm	65.45	76.52	87.30
DIN Relative volume loss	mm ³	51.90	47.04	43.87

3) NR/s-SBR

Properties	Units	DPG 1.0 phr	DTP 0.5 phr	DTP 1.0 phr
Specific gravity		1.1611	1.1622	1.1656
ML1+4 (100°C)		53.6	60.5	59.9
Minimum torque (M _L)	dN.m	7.01	7.72	7.86
Maximum torque (M _H)	dN.m	42.23	37.90	39.91
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	35.22	30.18	32.05
Scorch time (T _{s1})	min	3.53	3.09	2.42
Optimum cure time (T ₉₅)	min	21.71	14.79	13.17
100%Modulus	MPa	2.48	2.49	2.48
300%Modulus	MPa	9.78	10.47	11.63
M300/M100		3.94	4.21	4.68
Tensile strength	MPa	24.60	23.63	19.98
Elongation at break	%	609	585	456
Hardness	Shore A	64.5	59.0	61.0
Tan δ at 0°C		0.1330	0.1667	0.1837
Tan δ at 60°C		0.1141	0.1258	0.1166
Rebound resilience @ 60°C	%	42.8	41.8	45.7
Heat build up	°C	32.7	37.0	32.7
Tear strength	N/mm	65.81	66.71	65.45
DIN Relative volume loss	mm ³	58.10	46.01	45.90

เนื้อหางานวิจัย

โครงการที่ 2 “ความเสถียรของยางคอมปาวด์และผลการทำงานเสริมกันของหมู่ไฮพอกไซด์กับสารคู่ควบไซเลนในยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา”

1. ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

เขม่าดำเป็นสารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้กันแพร่หลายมากที่สุด ในอุตสาหกรรมยางเนื่องจากสามารถเสริมแรงในยางได้ดี สามารถผสมลงในยางได้ง่ายและสามารถกระจายตัวในยางได้ดี สายโซ่โมเลกุลของยางจะเกิดการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) ที่ผิวของอนุภาคเขม่าดำทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ดี ส่วนซิลิกาซึ่งเป็นสารตัวเติมอินทรีย์ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) บนผิวทำให้มีความเป็นขั้วสูงและมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันทำให้อนุภาคซิลิกาเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนแอกไกลเมอร์เรตที่ยากต่อการทำให้แตกออกและกระจายตัวในยาง การใช้ซิลิกาจำเป็นต้องมีสารเคมีปรับสภาพผิว ซึ่งหากเป็นสูตรยางที่ไม่ต้องการการเสริมแรงสูงนั้นจะใช้สารเคมีเพื่อลดความเป็นขั้วและสภาพกรดทำให้ซิลิกาเกิดการดูดซับสารตัวเร่งน้อยลงและกระจายตัวได้ง่ายขึ้น เช่นการใช้ไดเอทิลีนไกลคอล (DEG) แต่การนำซิลิกามาใช้เสริมแรงในสูตรยางล้อเพื่อให้ได้ยางที่มีแรงต้านการหมุนของล้อลดลงหรือมี Rolling resistance ต่ำนั้นจำเป็นต้องทำให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างซิลิกากับยาง ซึ่งโดยทั่วไปจะทำโดยใช้ซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลนโดยต้องทำให้เกิดปฏิกิริยาไซลาไนเซชัน (Silanization) ในกระบวนการผสมและเกิดการคู่ควบ (Coupling) กับโมเลกุลยางในระหว่างการผลิตวัลคาไนซ์ หากปฏิกิริยาไซลาไนเซชันเกิดขึ้นได้ไม่ดีซึ่งอาจจะเนื่องจากการใช้อุณหภูมิและเวลาผสมไม่เหมาะสมหรือการใช้ปริมาณไซเลนไม่เพียงพอก็จะยังทำให้มีพื้นผิวที่ว่องไวสูงทำให้แอกกรีเกตซิลิกากลับมารวมตัวกันใหม่กลายเป็นแอกไกลเมอร์เรตได้ซึ่งมีผลให้ยางมีความหนืดเปลี่ยนแปลงในระหว่างการเก็บนอกเหนือจากการใช้สารคู่ควบไซเลนเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางแล้ว การใช้หมู่ฟังก์ชันทางเคมีบนโมเลกุลยางที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับซิลิกาได้จะช่วยทำให้ยางกับซิลิกาเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการใช้ยางธรรมชาติไฮพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน ทั้งนี้เพื่อให้สามารถเพิ่มอันตรกิริยาทางเคมีระหว่างซิลิกากับยางโดยใช้ยางธรรมชาติดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลได้ คาดว่าจะทำให้ลดปริมาณการใช้ไซเลนและเพิ่มประโยชน์การใช้งานให้กับยางธรรมชาติไฮพอกไซด์ได้ จากนั้นจะศึกษาความเสถียรของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาในขณะการเก็บภายใต้ภาวะอุณหภูมิต่าง ๆ โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงของความหนืดมูนี้ของยางคอมปาวด์ สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยางหลังวัลคาไนซ์

2. วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติไฮพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนต่ออันตรกิริยาทางเคมีระหว่างซิลิกากับยาง สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลพลวัตของยางที่ได้
2. เพื่อศึกษาความเสถียรของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาเมื่อใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน เปรียบเทียบกับการใช้ยางธรรมชาติไฮพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน และผลที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตเน้นค่าแทนเจนต์สูญเสียของยาง

3. ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

สารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้กันโดยทั่วไปในสูตรยางคอมปาวด์ได้แก่เขม่าดำและซิลิกา เขม่าดำเป็นสารตัวเติมที่ใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมยางเนื่องจากสามารถเสริมแรงในยางได้ดี ผสมลงในยางได้ง่ายและกระจายตัวในยางได้ดี อนุภาคของเขม่าดำประกอบด้วยโครงสร้างของคาร์บอนจัดเรียงตัวเป็นผลึกในลักษณะของ Irregularly ordered carbon crystallites และมีหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ในปริมาณเล็กน้อย เช่น -H, -OH, =O, -COOH, -C=O และ/หรืออนุมูลอิสระที่ผิวของอนุภาค ซึ่งทำให้เขม่าดำเกิดอันตรกิริยากับยางได้ดี ส่วนซิลิกาซึ่งเป็นสารตัวเติมอินทรีย์ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล

(Si-OH) บนผิวทำให้มีความเป็นขรุขระและมีพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันทำให้อนุภาคซิลิกาเกาะกลุ่มกันเป็นกลุ่มก้อน แอกลอเมอร์ที่ยากต่อการทำให้แตกออกและกระจายตัวในยาง การใช้ซิลิกาจำเป็นต้องมีสารเคมีปรับสภาพผิว ซึ่งหากเป็นสูตรยางที่ไม่ต้องการการเสริมแรงสูงนั้นจะใช้สารเคมีเพื่อลดความเป็นขรุขระและสภาพกรดทำให้ซิลิกาเกิดการดูดซับสารตัวเร่งน้อยลงและกระจายตัวได้ง่ายขึ้น เช่นการใช้ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol, DEG) ไดฟีนิลกวานิดีน (Diphenylguanidine, DPG) แต่การนำซิลิกามาใช้เสริมแรงในสูตรยางล้อเพื่อให้ได้ยางที่มีแรงต้านการหมุนของล้อลดลง หรือมี Rolling resistance ต่ำเพื่อให้ประหยัดพลังงานมากขึ้นนั้นจำเป็นต้องทำให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างซิลิกากับยาง ซึ่งโดยทั่วไปจะทำโดยใช้ซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) สารคู่ควบที่ใช้กันแพร่หลายมาเป็นระยะเวลานาน คือ Bis-(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) ซึ่งการใช้ไซเลนให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุดนั้นจำเป็นต้องอาศัยความรู้ความเข้าใจปฏิกิริยาการคู่ควบที่จะเกิดขึ้น โดยปฏิกิริยาระหว่างระหว่างหมู่ไซลานอลของซิลิกากับหมู่อัลคอกซีของไซเลน (Silanization reaction) ควรจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ที่สุดในขั้นตอนการผสม ในขณะที่ปฏิกิริยาการคู่ควบ (Coupling) ระหว่างโมเลกุลไซเลนกับโมเลกุลยางจะเกิดขึ้นในขั้นตอนการวัลคาไนซ์ หากปฏิกิริยาไซลานในเซชันเกิดขึ้นได้ไม่ดีซึ่งอาจจะเนื่องจากการใช้อุณหภูมิและเวลาผสมไม่เหมาะสมหรือการใช้ปริมาณไซเลนไม่เพียงพอก็จะยังทำให้มีพื้นผิวที่ว่องไวสูงทำให้ออกกรีเกิดซิลิกากลับมารวมตัวกันใหม่ได้ง่าย ซึ่งมีผลให้ยางมีความเหนียวเปลี่ยนแปลงในระหว่างการเก็บ นอกจากนี้เนื่องจากซิลิกาเป็นสารอินทรีย์ในขณะที่ยางเป็นสารอินทรีย์ทำให้มีความเข้ากันได้ต่ำ นอกเหนือจากการใช้สารคู่ควบไซเลนแล้วการใช้หมู่ฟังก์ชันทางเคมีบนโมเลกุลยางที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับซิลิกาได้จะช่วยทำให้ยางกับซิลิกาเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยา Silanization เกิดได้ดีจึงจำเป็นต้องควบคุมสภาวะและกระบวนการผสมทำให้เกิดความยุ่งยากและซับซ้อนกว่าการผสมยางกับเขม่าดำ (Luginsland *et al.*, 2002; Reuvekamp, 2003; Dierkes, 2005) นอกจากนี้การใช้สารคู่ควบไซเลนทำให้เพิ่มต้นทุนในการผลิตด้วย

การพัฒนายางล้อประหยัดพลังงานหรือยางล้อที่มีแรงต้านการหมุนของล้อลดลงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการขับเคลื่อนน้อยลงกลายเป็นจุดเปลี่ยนทางเทคโนโลยีที่สำคัญในอุตสาหกรรมยางล้อ หลังจากการเริ่มต้นผลิต “Green Tire” โดยบริษัทมิซลิน (RauLine, 1992) ซึ่งใช้สารตัวเติมซิลิกาทดแทนเขม่าดำในสูตรดอกยางรถยนต์โดยสาร (Passenger car tires) เพื่อทำให้ยางมีความต้านทานต่อการหมุนของล้อลดลง ทำให้เกิดการวิจัยและพัฒนาที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีซิลิกาอย่างกว้างขวาง เช่นการพัฒนากระบวนการผสมทั้งในแง่ของขั้นตอนและสภาวะที่ใช้ การปรับปรุงประสิทธิภาพของเครื่องผสม การปรับสูตรยางและการรักษาความเสถียรของยางคอมปาวด์ เนื่องจากการใช้ซิลิกาในยางส่งผลให้การแปรรูปทำได้ยากและซับซ้อนขึ้น การผสมซิลิกาในยางก่อให้เกิดความเหนียวสูงและมีความร้อนเกิดขึ้นในระหว่างการผสมสูง นอกจากนี้ซิลิกายังมีความเข้ากันได้กับยางต่ำและการทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางอย่างสม่ำเสมอทำได้ยากกว่าเขม่าดำ รวมทั้งซิลิกาซึ่งมีความเป็นกรดและดูดซับสารตัวเร่งได้ทำให้ส่งผลต่อการวัลคาไนซ์ด้วยการศึกษาผลของสภาวะการผสมต่อสมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกา เช่น รายงานวิจัยของ Kaewsakul *et al.* (2012) และต่อสมบัติของยางสไตรีนบิวทาไดอินหรือเอสบีอาร์ (SBR) เบลนด์กับยางบิวทาไดอิน (BR) เสริมแรงด้วยซิลิกา เช่นจากรายงานวิจัยของ ten Brinke *et al.* (2003) การผสมซิลิกาในสูตรดอกยางรถยนต์ให้ได้ผลดีต้องทำภายใต้อุณหภูมิสูงและเวลานานมากพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับไซเลนซึ่งหนึ่งในสามหมู่เอทอกซี (Ethoxy group) ของ TESPT เท่านั้นที่จะเกิดพันธะซิลอกเซน (Siloxane bond) กับผิวซิลิกา (Byers, 2002) อุณหภูมิของยางคอมปาวด์สูตรดอกยาง (Tread compounds) ที่ใช้ s-SBR ขณะที่เทออกจากห้องผสมโดยทั่วไปอยู่ในช่วง 145-150°C (Schaal and Coran, 2000; Byers, 2002; Reuvekamp *et al.*, 2002; ten Brinke *et al.*, 2003) ซึ่งกลไกปฏิกิริยาระหว่างไซเลนกับซิลิกาและจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่างๆได้มีการรายงานโดย Görl *et al.* (1997) การใช้ TESPT ซึ่งเป็นสารให้กำมะถันเนื่องจากมีกำมะถัน 4 อะตอมต่อหนึ่งโมเลกุล เมื่อให้ความร้อนจะมีผลให้พันธะระหว่างกำมะถันสลายตัวออกและก่อให้เกิดการเชื่อมโยงได้ซึ่งมีผลต่อความเหนียวของยาง

หลังจากการผสมยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาแล้ว เนื่องจากจะมีหมู่ไซลานอลจำนวนหนึ่งเท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยากับไซเลนจึงทำให้ซิลิกาเองยังคงมีหมู่ไซลานอลอิสระบนพื้นผิวบางส่วนเหลืออยู่ซึ่งทำให้แอกกรีเกิดของซิลิกา

การมีโอกาสดังกล่าวจะเกิดการกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ในระหว่างการเก็บรักษายางก่อนนำไปขึ้นรูปในกระบวนการอัดไปหรือในระหว่างการให้ความร้อนก่อนที่จะเริ่มเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล การรวมตัวของแอกกรีเกตเป็นแอกโกลเมอเรตใหม่นี้เรียกว่ากระบวนการฟล็อกคูเลชัน (Flocculation process) หรืออาจจะเรียกว่าเกิด De-mixing การให้ความร้อน (Thermal treatment) จะทำให้ยางคอมปาวด์เกิดฟล็อกคูเลชันได้เร็วขึ้น (Lin *et al.*, 2004; Mihara *et al.*, 2009) โดยระดับการเกิด Flocculation จะขึ้นอยู่กับระดับของการเกิด Silanization และ/หรือ Hydrophobation ของผิวซิลิกา หากในสูตรยางมีการใช้สารคู่ควบไซเลนและสารเคมีที่เหมาะสมและมีการทำให้เกิดปฏิกิริยา Silanization ได้สมบูรณ์หรือมีการปรับสภาพผิวของซิลิกาให้มีความไม่ชอบน้ำก็จะทำให้ผิวของซิลิกาว่างไว้น้อยลงและยากที่จะกลับมารวมตัวกันใหม่ จากผลการศึกษาของ Lin *et al.* (2002) พบว่าความหนืดของยางคอมปาวด์ผสมซิลิกาภายใต้ภาวะบ่มแรงอาจเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับชนิดของไซเลนและสารเคมีที่มีขั้วที่ใช้ในสูตรยาง หากใช้ TESPT ซึ่งทำให้เกิดพันธะระหว่างยางกับซิลิกาได้ก็จะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น

นอกจากการใช้สารคู่ควบไซเลนในการเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางแล้ว ยังมีรายงานว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR) ซึ่งมีหมู่อีพอกไซด์ที่สามารถเกิดอันตรกริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกาได้ ทำให้ยางกับซิลิกาเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น (Cataldo, 2002; George *et al.*, 2002) Cataldo (2002) รายงานว่าเมื่อไม่ใส่ไซเลน สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เสริมแรงด้วยซิลิกามีค่าสูงกว่าสมบัติของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาเนื่องจากมีอันตรกริยาระหว่างยาง ENR กับผิวซิลิกาผ่านพันธะไฮโดรเจน ระดับของอันตรกริยาระหว่างซิลิกากับยางเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาในยางและไซเลน (Manna *et al.*, 1998) การใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ภายในยางไนไตรล์เสริมแรงด้วยซิลิกา (George *et al.*, 2002) พบว่าทำให้สมบัติของยางดีขึ้นโดยยางไนไตรล์และยาง ENR สามารถเกิดการเชื่อมโยงระหว่างกันและหมู่อีพอกไซด์เกิดอันตรกริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกาทำให้เพิ่มปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber) และสมบัติเชิงกล

ในงานวิจัยนี้จึงต้องการศึกษาการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน ทั้งนี้เพื่อให้สามารถเพิ่มอันตรกริยาระหว่างซิลิกากับยางโดยใช้ยางธรรมชาติดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลได้ คาดว่าจะทำให้ลดปริมาณการใช้ไซเลนและเพิ่มประโยชน์การใช้งานให้กับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ได้ จากนั้นจะศึกษาความเสถียรของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาในขณะการเก็บภายใต้ภาวะอุณหภูมิต่างๆ โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงของความหนืดของยางคอมปาวด์ สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยางหลังวัลคาไนซ์

4. วิธีการ

4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลและปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของยาง ENR

ในงานวิจัยนี้ใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ทางการค้าที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 25 และ 50 เปอร์เซนต์โมล (ENR-25 และ ENR-50) ที่ผลิตโดยบริษัทเมืองใหม่กัททรีจำกัด ทำการวิเคราะห์ยาง ENR ที่ใช้เพื่อยืนยันโครงสร้างโมเลกุลและเพื่อคำนวณปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่แท้จริงในยางโดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (^1H NMR) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR)

4.2 การศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนต่อสมบัติของยาง

ก่อนที่จะศึกษาผลการใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ร่วมกับไซเลน ในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาผลการใช้ยาง ENR ร่วมกับยางธรรมชาติโดยไม่ใช้สารคู่ควบไซเลนก่อนเพื่อพิจารณาผลของหมู่อีพอกไซด์ต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติของยางเปรียบเทียบกับสูตรยางที่ไม่ใช้สารคู่ควบใดๆ และสูตรที่ใช้ไซเลน 5.4 phr (เท่ากับ 9 wt% ของปริมาณซิลิกา) เตรียมยางคอมปาวด์โดยมีสูตรที่ใช้ยาง NR 100 phr เป็นสูตร Control ส่วนสูตรที่ศึกษาจะผสม NR กับ ENR โดยแปรปริมาณยาง ENR ในช่วง 2.5-15 phr โดยไม่ใช้ไซเลน ดังสูตรในตารางที่ 1 เตรียมยางคอมปาวด์โดยใช้การผสมแบบสองขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 ผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบปิดที่มีขนาดห้องผสม 310 cm³ (Haake Rheomix 3000p, Thermo Electron (Karlsruhe) GmbH, Germany) กำหนดอุณหภูมิห้องผสมเริ่มต้น 90°C เพื่อให้ได้อุณหภูมิสุดท้ายในช่วง 135-145°C ใช้ Fill factor 0.70 และความเร็วโรเตอร์ 60 rpm เริ่มต้นด้วยการบดผสมยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 2 นาที แล้วเริ่มใส่ซิลิกาในยาง (สูตรควบคุมจะมีซิลิกาผสมไซเลน) ในกรณีนี้ได้แบ่งใส่ซิลิกาสามครั้งๆละ 1/3 และน้ำมันช่วยแปรรูปจะใส่พร้อมซิลิกาในครั้งที่ 2 และ 3 รวมเวลาช่วงการบดผสมซิลิกากับยางเท่ากับ 10 นาที ก่อนที่จะใส่สารเคมีอื่นๆได้แก่ ZnO, Stearic acid, TMQ, 6PPD, wax และ DPG ก่อนที่สุดท้ายจะเทยางออกจากเครื่องผสม

ขั้นตอนที่ 2 ผสมสารตัวเร่ง CBS และกำมะถันลงในยางโดยใช้เครื่องบดสองลูกกลิ้ง ใช้เวลาผสมประมาณ 3 นาที

ตารางที่ 1 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษาผลของยาง NR ร่วมกับ ENR โดยไม่ใช้ไซเลน

องค์ประกอบ	ปริมาณ (phr)					
	Ref.	1	2	3	4	5
NR	100	97	94	91	88	85
ENR-25 หรือ ENR-50	0	3	6	9	12	15
ZnO	4	4	4	4	4	4
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Silica (Ultrasil VN3)	60	60	60	60	60	60
TESPT	0, 5.4	-	-	-	-	-
Processing oil (TDAE)	5	5	5	5	5	5
TMQ	2	2	2	2	2	2
6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Wax	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DPG	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Sulfur	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9

ทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนวัลคาไนซ์ ได้แก่ ความหนืดมูนี ลักษณะการวัลคาไนซ์ และปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

ทดสอบสมบัติเชิงกลหลังวัลคาไนซ์ ได้แก่ ความแข็งแรง สมบัติการดึง ได้แก่ มอดุลัส Reinforcement index (M300/M100) ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาด ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอแบบ DIN การกระด้างตัว ความร้อนสะสม และสมบัติการบ่มเร่ง

รายละเอียดการทดสอบต่างๆ แสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.4

จากผลการทดสอบสมบัติของยางชุดที่ 1 เลือกชนิดและปริมาณที่เหมาะสมของยาง ENR เพื่อเตรียมยางชุดที่ 2 โดยใช้ยาง ENR ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนเพื่อพิจารณาผลว่ามีลักษณะการทำงานเสริมกันระหว่างหมู่อีพอกไซด์กับไซเลนหรือไม่ โดยแปรปริมาณไซเลนในช่วง 0 ถึง 9 wt% ของปริมาณซิลิกา ซึ่งหากหมู่อีพอกไซด์สามารถเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางได้ดี ก็จะทำให้เราสามารถลดปริมาณไซเลนที่ใช้ในสูตรยางได้

ตารางที่ 2 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษาผลของยาง NR ร่วมกับ ENR และไซเลน

องค์ประกอบ	ปริมาณ (phr)
NR	88
ENR-25 หรือ ENR-50	12
ZnO	4
Stearic acid	1
Silica (CV and HD silicas)*	60
TESPT*	0, 1.8, 3.6, 5.4
Processing oil	5
TMQ	2
6PPD	1.5
Wax	0.5
CBS	1.0
DPG	1.0
Sulfur	1.9

หมายเหตุ * แปรปริมาณไซเลนเป็น 0, 3, 6, 9 โดยน้ำหนักของซิลิกา

เตรียมยางคอมปาวด์โดยผสมแบบสองชั้นตอนเช่นเดียวกับยางชุดที่ 1 แต่ได้มีการเปลี่ยนเครื่องผสมแบบปิดที่ใช้มาเป็นเครื่องที่มีขนาดห้องผสม 500 cm^3 (ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด) ของห้องปฏิบัติการเทคโนโลยียาง (มอ. วิทยาเขตปัตตานี)

ขั้นตอนที่ 1 ผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบปิด กำหนดอุณหภูมิห้องผสมเริ่มต้น 90°C ใช้ Fill factor 0.70 และความเร็วโรเตอร์ 60 rpm เริ่มต้นด้วยการบดยาง NR กับ ENR นาน 2 นาที แล้วใส่ซิลิกาและไซเลนครึ่งหนึ่ง บดนาน 5 นาที ก่อนที่จะใส่ซิลิกาและไซเลนที่เหลือพร้อมน้ำมันช่วยแปรรูป บดต่ออีก 5 นาที จากนั้นใส่สารเคมีอื่นๆ ได้แก่ ZnO, Stearic acid, TMQ, 6PPD, wax และ DPG ก่อนที่สุดท้ายจะเทยางออกจากเครื่องผสม แล้วเก็บไว้ 1 คืนก่อนนำไปผสมสารวัลคาไนซ์

ขั้นตอนที่ 2 ผสมสารตัวเร่งหลักและกำมะถันลงในยางโดยใช้เครื่องบดสองลูกกลิ้ง ใช้เวลาผสมประมาณ 3 นาที จากนั้นทดสอบสมบัติต่างๆของยางคอมปาวด์ก่อนและหลังวัลคาไนซ์ที่ได้เช่นเดียวกับยางที่เตรียมได้ในชุดแรก และทำการทดสอบทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต ได้แก่ มอดุลัสสะสม มอดุลัสสูญเสียและแทนเจนต์สูญเสีย (Loss tangent) การเปลี่ยนแปลงของค่า Loss tangent ในช่วงอุณหภูมิ $40\text{--}80^{\circ}\text{C}$ ใช้บ่งบอกถึง Rolling resistance

4.3 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ใช้สารคู่ควบไซเลน และใช้สารคู่ควบไซเลนร่วมกับยางธรรมชาติอิพอกไซด์ เปรียบเทียบกับยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยเขม่าดำ

เตรียมยางคอมปาวด์สูตรต่างๆ ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษาผลของสภาวะและระยะเวลาการเก็บยางคอมปาวด์

	Ref 1	Ref 2	NR/ENR	NR/ENR/Silane
NR (STR20)	100	100	88	88
ENR-25	-	-	12	12
ZnO	4	4	4	4
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5
Carbon black (N 330)	60	-	-	-
Silica (Ultrasil VN3)	-	60	60	60
TESPT	-	5.4	-	3.6
Processing oil (TDAE)	5	5	5	5
TMQ	2	2	2	2
6PPD	1.5	1.5	1.5	1.5
Wax	0.5	0.5	0.5	0.5
CBS	1.0	1.0	1.0	1.0
DPG	0.2	1.0	1.0	1.0
Sulfur	1.9	1.9	1.9	1.9

เตรียมยางคอมปาวด์โดยผสมแบบสองขั้นตอน ในขั้นตอนแรกจะใช้เครื่องผสมแบบปิดที่มีขนาดห้องผสม 500 cm³ (ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด) และขั้นตอนที่สองเป็นการผสมสารตัวเร่ง CBS และกำมะถันลงในยางโดยใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง สภาวะและลำดับการผสมยางที่ใช้สารตัวเติมซิลิกาเป็นเช่นเดียวกับการเตรียมยางคอมปาวด์ดังสูตรในตารางที่ 2

สำหรับการผสมยางที่ใช้สารตัวเติมเขม่าดำ กำหนดอุณหภูมิห้องผสมเริ่มต้นเท่ากับ 90°C เพื่อควบคุมให้มีสภาวะการผสมเหมือนกับกรณีซิลิกา ใช้ Fill factor 0.70 และความเร็วโรเตอร์ 60 rpm เริ่มต้นด้วยการบด Masticate ยาง 2 นาที แล้วใส่เขม่าดำครึ่งหนึ่ง บดนาน 5 นาที ก่อนที่จะเขม่าดำอีกครั้งที่เหลือพร้อมน้ำมันช่วยแปรรูป บดต่ออีก 5 นาที จากนั้นใส่สารเคมีอื่นๆ ได้แก่ ZnO, Stearic acid, TMQ, 6PPD, wax และ DPG ก่อนที่สุดท้ายจะเทยางออกจากเครื่องผสม

หลังจากผสมขั้นตอนที่ 1 เก็บตัวอย่างยางคอมปาวด์เพื่อนำไปทดสอบปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content) และความหนืดมูนนี้ จากนั้นแบ่งยางเป็นชุดเพื่อนำไปเก็บไว้ภายใต้อุณหภูมิต่างกัน ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 4°C, อุณหภูมิห้อง และ 60°C แปรเวลาเก็บนาน 24, 72 และ 168 ชั่วโมง

ขั้นตอนที่ 2 เมื่อเก็บยางไว้ครบตามกำหนดเวลาแล้วจึงนำมาผสมสารตัวเร่ง CBS และกำมะถันโดยใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง เพื่อให้ได้ Final compounds

ทดสอบสมบัติต่างๆของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์ เช่นเดียวกับตอนที่ 4.2

4.4 การทดสอบสมบัติของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์

1) ความหนืดมูนนี้

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1646 โดยใช้เครื่อง Mooney viscometer โรเตอร์ขนาดใหญ่ ตั้งอุณหภูมิของห้องเสื้อที่ 100°C อุณหภูมิ 1 นาทีและเดินเครื่องทดสอบ 4 นาที บันทึกค่าแรงบิดที่อ่านได้และรายงานผลในรูปของ X ML 1+4 (100°C) เมื่อ X คือ ค่าความหนืดมูนนี้ที่อ่านได้

2) ลักษณะการวัลคาไนซ์

การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D2084 โดยใช้เครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) ทดสอบภายใต้อุณหภูมิ 150°C มุมบิด 1° บันทึกค่าแรงบิดที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาทดสอบ และรายงานค่าระยะเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) เวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time) แรงบิดต่ำสุด (Minimum torque, M_L) แรงบิดสูงสุด (Maximum torque, M_H) และดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure rate index, CRI) โดยที่ $CRI = 100 / (\text{cure time} - \text{scorch time})$

3) ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

ปริมาณยางบาวด์บ่งบอกถึงระดับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมในยางคอมปาวด์ ทดสอบโดยอ้างอิงวิธีที่รายงานโดย Wolff *et al.* (1993) ทำโดยการนำยางคอมปาวด์ซึ่งไม่ใส่สารวัลคาไนซ์หนัก 0.2 กรัม ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วนำไปห่อด้วยตาข่ายลวดสแตนเลส ขนาด 300 เมช ที่ทราบน้ำหนักแน่นอน จากนั้นแช่ในโหลอื่น 25 มิลลิลิตร เพื่อละลายส่วนที่ไม่ยึดติดกับอนุภาคสารตัวเติมออกเป็นเวลา 72 ชม. (เปลี่ยนโหลอื่นใหม่ทุก 24 ชม.) แล้วนำออกมาอบให้แห้ง 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำกลับไปแช่ในโหลอื่นใหม่ในบรรยากาศที่มีและไม่มีแอมโมเนีย การใช้บรรยากาศแอมโมเนียเพื่อทำให้เกิดการทำลายส่วนของอันตรกิริยาทางกายภาพ (Physical interaction) จึงทำให้ปริมาณยางบาวด์ที่ได้เป็นผลจากอันตรกิริยาทางเคมี (Chemical interaction) เท่านั้น คำนวณปริมาณ Bound rubber โดยใช้สมการดังนี้

$$\text{Bound rubber content (\%)} = 100 \times [(W_{ig} - W_f) / W_p]$$

เมื่อ W_{ig} คือ น้ำหนักของสารตัวเติมและเจล; W_f คือ น้ำหนักของสารตัวเติมในยางคอมปาวด์ และ W_p คือ น้ำหนักของยางในยางคอมปาวด์

4) ความแข็ง

ทดสอบสมบัติความแข็งของยางหลังวัลคาไนซ์ที่ 95% Cure time (T_{95}) ที่อุณหภูมิ 150°C โดยใช้ Durometer แบบ Shore A ตามมาตรฐาน ASTM D 2240 ชิ้นทดสอบมีความหนาประมาณ 8 มม. ทำการวัด 5 จุด ใช้ค่ากลางของข้อมูลเป็นความแข็งของตัวอย่างที่ทดสอบ

5) สมบัติการดึง

ทดสอบสมบัติการดึงตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ โดยใช้ด้ายมาตรฐานชนิด C ทดสอบด้วยเครื่อง Tensile testing machine ใช้ความเร็วในการดึง 500 ± 50 มิลลิเมตรต่อนาที บันทึกค่าแรงที่ดึงให้ชิ้นทดสอบยืดออกที่ 100 และ 300 % แรงที่ดึงจนชิ้นทดสอบขาด และระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด เพื่อใช้ในการคำนวณค่ามอดูลัสที่ 100% (M_{100}) และมอดูลัสที่ 300% (M_{300}) Tensile strength และ Elongation at break ตามลำดับ คำนวณค่า Reinforcement index จากสัดส่วนของ M_{300}/M_{100}

6) ความทนทานต่อการฉีกขาด

ทดสอบโดยใช้ชิ้นทดสอบแบบมุมตามมาตรฐาน ASTM D624 ด้วยเครื่อง Tensile testing machine ที่อัตราการดึง 500 ± 50 มิลลิเมตรต่อนาที คำนวณค่า Tear strength โดยใช้แรงดึงจนขาด (N)หารด้วยความหนาของชิ้นทดสอบ (mm)

7) ความทนทานต่อการสึกหรอแบบ DIN

ทำการทดสอบด้วยเครื่อง DIN Abrader ตามมาตรฐาน ISO 4649 โดยใช้ชิ้นทดสอบรูปแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 mm. และหนาไม่น้อยกว่า 6 mm. กระดาษหรือผ้าขัดเป็นผง Corundum (Aluminium oxide) ขนาด Grit 40 (40 mesh) ทดสอบโดยให้ยางสัมผัสกับผิวผ้าทรายที่พันอยู่รอบลูกกลิ้งกลมภายใต้แรงกดและความเร็วคงที่ค่าหนึ่ง จนกระทั่งได้ระยะ 40 เมตร ชั่งหาน้ำหนักที่หายไปของยาง รายงานผลเป็นปริมาตรสูญหายสัมพัทธ์ (Relative volume loss, ΔV_{rel}) ในหน่วย mm^3 ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\Delta V_{rel} = \frac{\Delta m_t \times \Delta m_{const}}{\rho_t \times \Delta m_r}$$

เมื่อ Δm_t คือค่าเฉลี่ยของน้ำหนักสูญหายของยางตัวอย่าง, Δm_r คือ ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักสูญหายของยางอ้างอิงมาตรฐานในหน่วย mg, Δm_{const} มีค่า 200 mg สำหรับยางอ้างอิงมาตรฐาน No.1.ซึ่งทดสอบโดย Method A, ρ_t คือ ความหนาแน่นของยางตัวอย่าง

8) ความร้อนสะสม

ทดสอบโดยใช้เครื่อง Goodrich Flexometer ตามมาตรฐาน ISO 4666-3 ซึ่งมีสภาวะของการทดสอบ คือ ใช้ น้ำหนักทดสอบ 11.0 kg ความถี่ของการทดสอบ 30 ± 0.2 Hz (1800 rpm) ระยะผิดรูป 4.45 ± 0.03 mm อุณหภูมิของห้องทดสอบ 100°C และระยะเวลาของการทดสอบ 25 min บันทึกและรายงานผลอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (ΔT) โดยใช้ความแตกต่างของค่าอุณหภูมิของยางที่เวลา 25 นาที และ อุณหภูมิในตอนเริ่มต้นของยาง

9) การกระเดื่องตัว

ทดสอบโดยใช้เครื่อง Dunlop Tripsometer ตามมาตรฐาน BS 903: Part A8 (1990) โดยใช้ชั้นทดสอบที่มีลักษณะเป็นวงกลม มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 44.6 มิลลิเมตรหนา 4 มิลลิเมตร ในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบสมบัติการกระเดื่องตัวของยางที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิ 60°C

10) สมบัติการบ่มเร่ง

นำชั้นทดสอบรูปดัมเบลล์แขวนในตู้อบอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง ตามมาตรฐาน ASTM D573-04 เมื่อครบกำหนดจึงนำยางออกมาตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติการดึงและคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติ

11) สมบัติเชิงกลพลวัต

ทำการวิเคราะห์โดยใช้ Dynamic Mechanical Thermal Analyzer รุ่น DMTA V ผลิตโดยบริษัท Rheometric Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา โดยใช้สภาวะการทดสอบแบบ Tension mode ที่ความถี่ (Frequency) เท่ากับ 10 Hz มีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบ -110°C ถึง 80°C โดยกำหนดเปอร์เซ็นต์การผิดรูปหรือ %Strain ในช่วงอุณหภูมิการทดสอบดังนี้

ช่วงที่ 1 ใช้ Strain 0.001% ในช่วงอุณหภูมิ -110°C ถึง -30°C

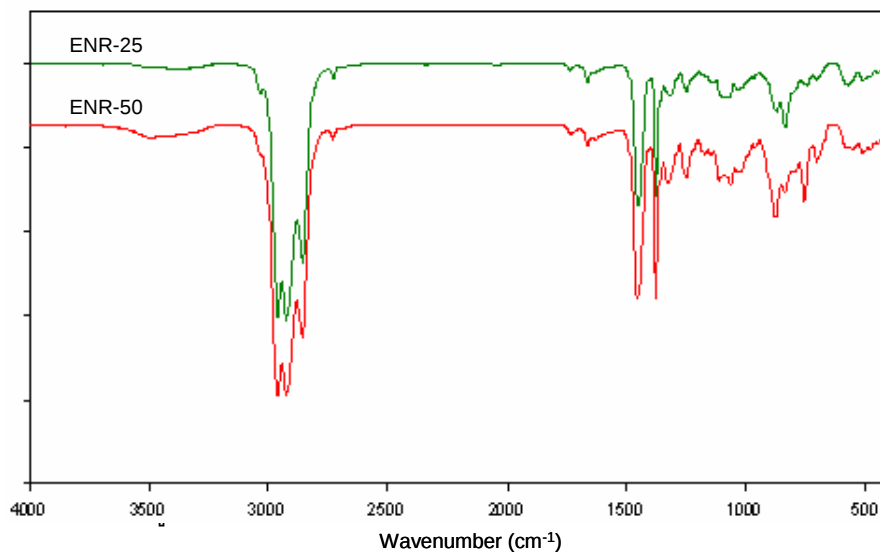
ช่วงที่ 2 ใช้ Strain 0.01% ในช่วงอุณหภูมิ -30°C ถึง 80°C

วิเคราะห์สมบัติพลวัตที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ได้แก่ โมดูลัสสะสม โมดูลัสสูญเสียและแทนเจนต์สูญเสีย (Loss tangent) ในที่นี้ค่า Loss tangent ในช่วงอุณหภูมิ 60 - 80°C ใช้บ่งบอกถึง Rolling resistance และค่า Loss tangent ในช่วงอุณหภูมิ 0 - 20°C ใช้บ่งบอกถึง Wet grip

5. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

5.1 สมบัติพื้นฐานของยางธรรมชาติพอกไซค์

จากผลการวิเคราะห์ยาง ENR ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ได้ผลดังรูปที่ 1

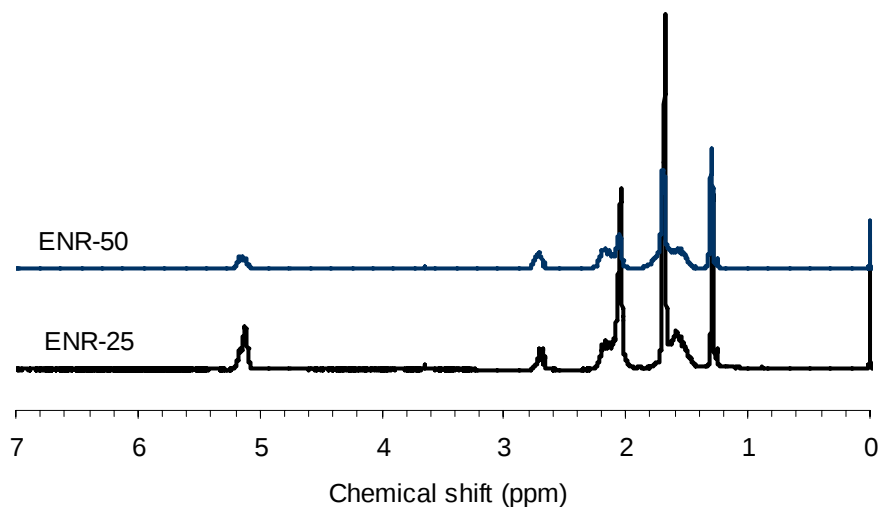


รูปที่ 1 สเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

สเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์แสดงแถบการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 870 cm^{-1} ที่เกิดจากการสั่นแบบงอของ C-H บนวงแหวนอีพอกไซด์ เมื่อคำนวณค่า Absorbance ratio ของยาง ENR-25 และ ENR-50 ที่เลขคลื่น $870\text{ cm}^{-1}/835\text{ cm}^{-1}$ แล้วเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานตามวิธีของ Davey and Loadman (1984) พบว่ามีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางเท่ากับ 24 และ 52 โมลเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ผลการวิเคราะห์ยาง ENR ด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^1H NMR) ได้สเปกตรัมแสดงดังรูปที่ 2 จากค่าอินทิกรัล (A) หรือพื้นที่ใต้แถบสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.7 ppm และ 5.1 ppm ซึ่งเกิดขึ้นจากการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนบนวงแหวนอีพอกไซด์และโปรตอนบนคาร์บอนพันธคู่ ($\text{C}=\text{CH}$) ของโมเลกุลยาง สามารถคำนวณปริมาณหมู่อีพอกไซด์ได้ดังสมการ ผลการคำนวณพบว่ายาง ENR-25 และ ENR-50 ทางการค้ามีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 29 เท่ากับ 54 เปอร์เซ็นต์โมล ตามลำดับ

$$\text{Epoxide content (mole\%)} = \frac{A_{2.70}}{A_{2.70} + A_{5.14}} \times 100$$



รูปที่ 2 สเปกตรัม ^1H NMR ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

5.2 ผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับยางธรรมชาติโดยไม่มีสารคู่ควบไซเลน เปรียบเทียบกับการใช้ไซเลนและการไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ

ผลการทดสอบสมบัติของยางคอมปาวด์ก่อนและหลังวัลคาไนซ์ เป็นดังนี้

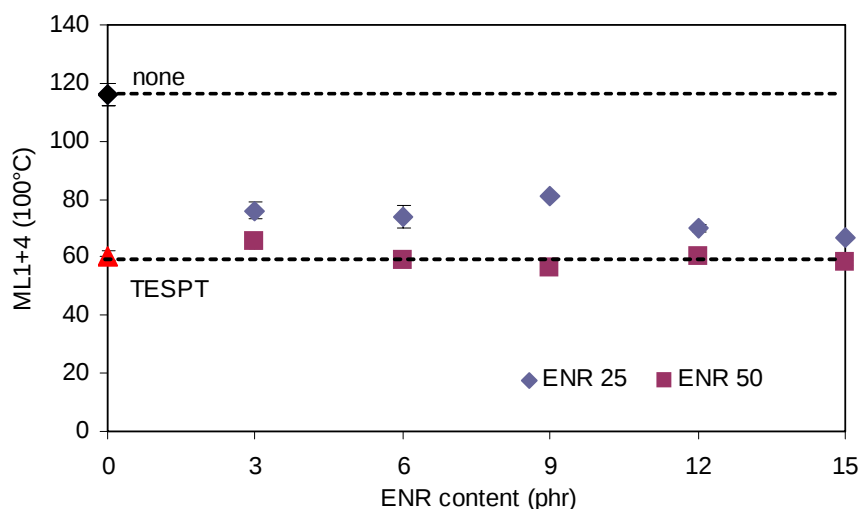
5.2.1 ความถ่วงจำเพาะ ความหนืดมูนี และลักษณะการวัลคาไนซ์

ความถ่วงจำเพาะของยางสูตรอ้างอิงที่ใช้ TESPT 5.4 phr (เท่ากับ 9 wt% ของปริมาณซิลิกา) และสูตรที่ไม่มีสารคู่ควบใดๆ มีค่าเท่ากับ 1.1329 และ 1.1496 ตามลำดับ ส่วนความถ่วงจำเพาะของคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้โดยแปรปริมาณในช่วง 3-15 phr แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ความถ่วงจำเพาะของของคอมปาวด์ยางธรรมชาติผสมยาง ENR

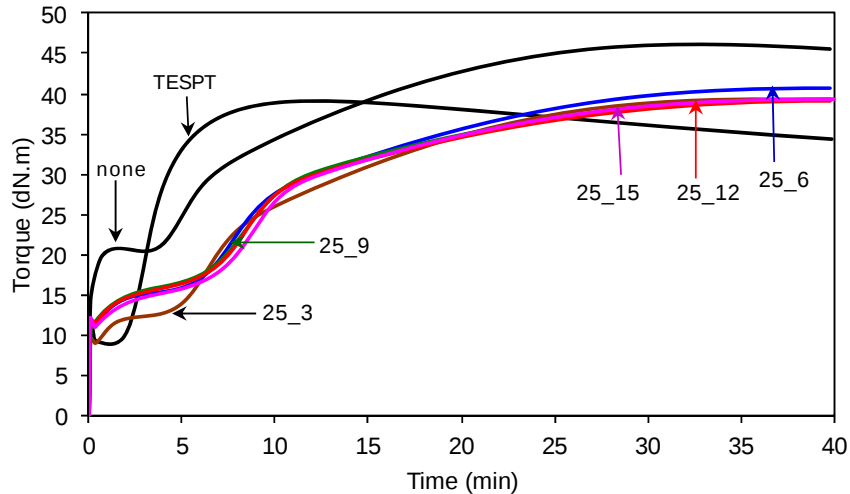
ENR type	ENR content (phr)				
	3	6	9	12	15
ENR-25	1.1371	1.1508	1.1429	1.1480	1.1579
ENR-50	1.1484	1.1638	1.1644	1.1571	1.1567

ความหนืดมูนีของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยสารตัวเติมซิลิกาเกรด Ultrasil VN3 เปรียบเทียบกรณีที่ใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในช่วง 0-15 phr ร่วมกับยางธรรมชาติ กับคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลน TESPT และยางที่ไม่มีสารคู่ควบหรือสารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ แสดงดังรูปที่ 3 จากผลการทดลองพบว่ายางที่ไม่ใช้ไซเลนหรือไม่ใช้ยาง ENR มีความหนืดมูนีสูงมาก ซึ่งเป็นผลจากการที่ซิลิกาเกิดการกระจายตัวไม่ดีในยาง ทำให้ยังคงเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนในยางจึงทำให้เกิดขวางการไหล การใช้ยาง ENR ผสมลงไปมีผลเพิ่มความเข้ากันได้กับซิลิกาทำให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดีขึ้นและกลุ่มก้อนของซิลิกามีขนาดเล็กลงจึงทำให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดมูนีลดลง โดยการใช้ยาง ENR-50 ให้ยางคอมปาวด์ที่มีความหนืดมูนีต่ำกว่าการใช้ยาง ENR-25 ซึ่งใกล้เคียงกับระดับความหนืดมูนีของยางที่ใช้ไซเลน TESPT แต่ปริมาณยาง ENR ที่เพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 15 phr นั้นไม่ส่งผลชัดเจนต่อค่าความหนืดมูนี

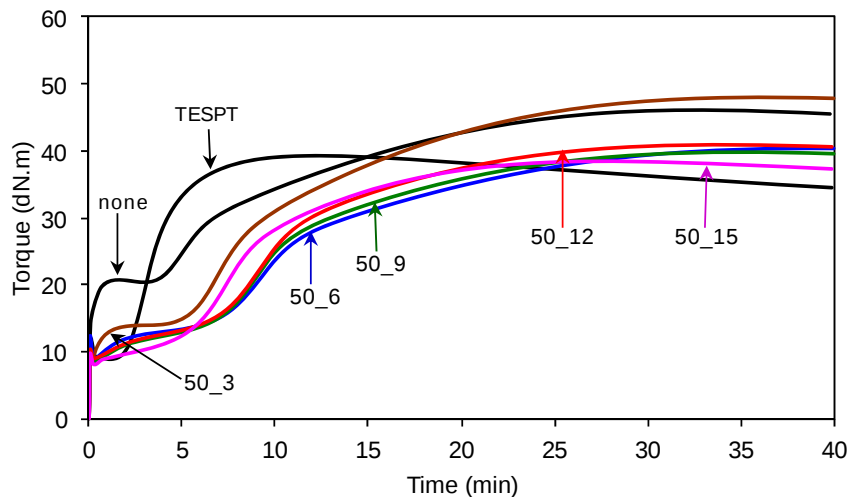


รูปที่ 3 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อความหนืดมูนีของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT

ผลการทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ด้วยเครื่อง ODR ที่อุณหภูมิ 150 °C แสดงดังรูปที่ 4-5



รูปที่ 4 ผลของปริมาณยาง ENR-25 ต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT



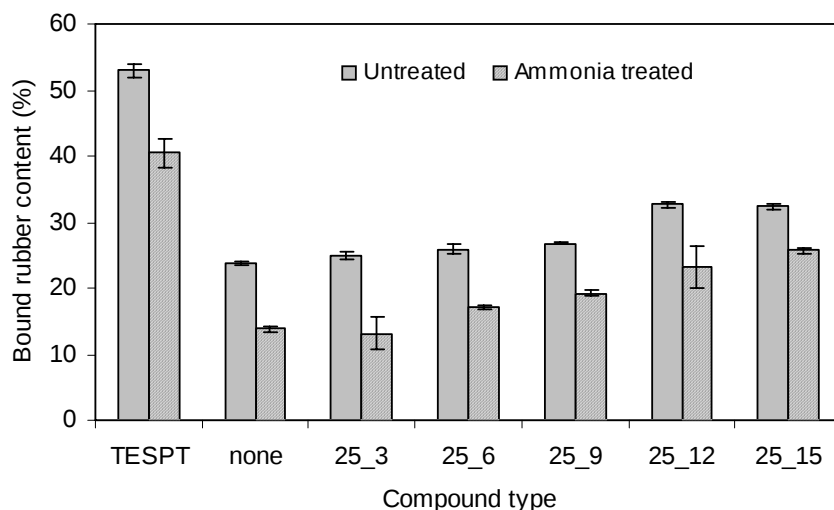
รูปที่ 5 ผลของปริมาณยาง ENR-50 ต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

ยางคอมปาวด์ที่ไม่ใช้สารคู่ควบและไม่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้แสดงลักษณะการกลับมารวมตัวกันใหม่ของแอกกรีเกตซิลิกากลายเป็นแอกโกลเมอเรต หรือที่เรียกว่าเกิดฟลอคคูเลชัน (Flocculation) ในช่วงแรกที่ยางได้รับความร้อนอย่างชัดเจน ดังจะเห็นได้จากลักษณะการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิดเป็นเนินเล็กๆบนกราฟการวัลคาไนซ์ในช่วงแรกก่อนที่จะเกิดพันธะเชื่อมโยง ทั้งนี้ยางคอมปาวด์ที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆมีค่าแรงบิดต่ำสุด (Minimum torque) สูงกว่ายางสูตรอื่นๆสอดคล้องกับความหนืดมูนนี้ในรูปที่ 3 การใช้สารคู่ควบไซเลนทำให้ยางมีพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ปกติโดยยางมีเวลา สก๊อชและเวลาการวัลคาไนซ์สั้นกว่าสูตรอื่นๆ นอกจากนี้ยังเกิดการรีเวอร์ชันหลังผ่านจุด Optimum cure แล้ว การใช้ยาง ENR ร่วมกับ NR มีผลปรับปรุงลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเมื่อเทียบกับกรณีไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ แต่ยางคอมปาวด์ยังแสดงผลการหน่วงปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เนื่องจากความเป็นขั้วและเป็นกรดของซิลิกา จะเห็นได้ว่ายางสูตรที่มี ซิลิกาและ ENR มีเวลาสก๊อชและเวลาการวัลคาไนซ์ค่อนข้างยาว และกราฟการวัลคาไนซ์แสดงลักษณะ Marching cure การผสมยาง ENR ลงไปทำให้ยางคอมปาวด์เกิดฟลอคคูเลชันลดลงอย่างมากซึ่งก็คาดได้ว่าซิลิกาเกิดการกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น แต่จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าหุมิฟอกไซต์ในยาง

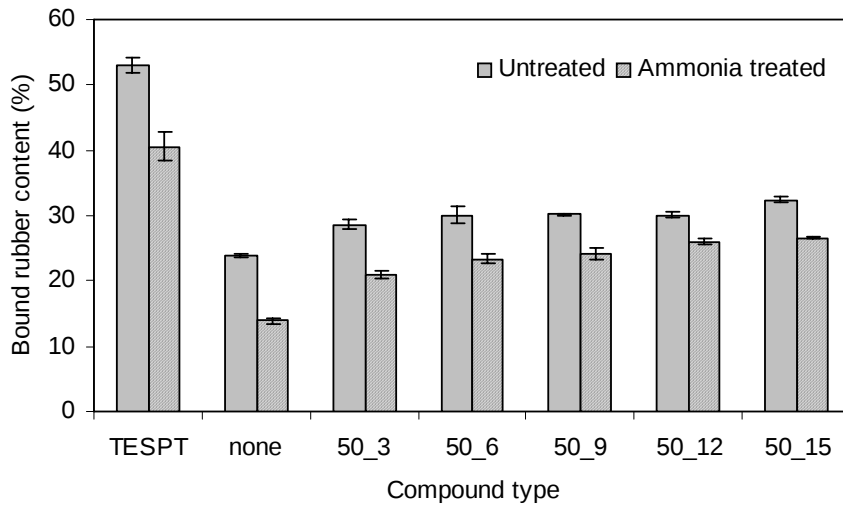
ENR ยังไม่สามารถเกิดอันตรกริยากับหมู่ไฮดรอกซิลและเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกาได้มากพอ ทำให้บนผิวของซิลิกายังคงมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นขั้วที่สามารถดูดซับสารตัวเร่งและส่งผลห่วงปฏิบัติการวัลคาไนซ์อยู่

5.2.2 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

ผลการทดสอบหาปริมาณยางบาวด์ในยางคอมปาวด์ก่อนใส่สารวัลคาไนซ์แสดงดังรูปที่ 6 และ 7 ซึ่งค่านี้เป็นพารามิเตอร์บ่งชี้ถึงระดับการเกิดอันตรกริยาระหว่างสารตัวเติมกับยาง โดยค่าที่ได้หลังการทดสอบภายใต้บรรยากาศแอมโมเนียเป็นปริมาณยางบาวด์ที่เกิดจากอันตรกริยาทางเคมีเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งจะเห็นว่าสูตรที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT มีปริมาณยางบาวด์สูงกว่าสูตรอื่นๆมาก และสูตรที่ไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆมีปริมาณยางบาวด์ต่ำที่สุด การใช้อย่าง ENR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลมีผลให้ปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้น และค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง ENR ที่ใช้ แต่ก็ยังมีค่าต่ำกว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT มาก การใช้ TESPT ซึ่งมีสมบัติเป็นสารให้กำมะถัน (Sulfur donor) ด้วย เมื่อผสมยางคอมปาวด์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อต้องการให้ปฏิกิริยาไฮโดรซิลิโคน (Silanization) หรือเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกากับโมเลกุลไซเลนได้ดี แต่ก็มีผลให้กำมะถันในโมเลกุลไซเลนมีโอกาสเกิดการเชื่อมโยงกับยางได้เช่นกันนอกจากนี้กำมะถันที่แตกตัวออกมาจากโมเลกุลไซเลนก็สามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงบางส่วนขึ้นในยางธรรมชาติได้ด้วยดังที่ได้รายงานไว้โดย Kaewsakul *et al.* (2012)



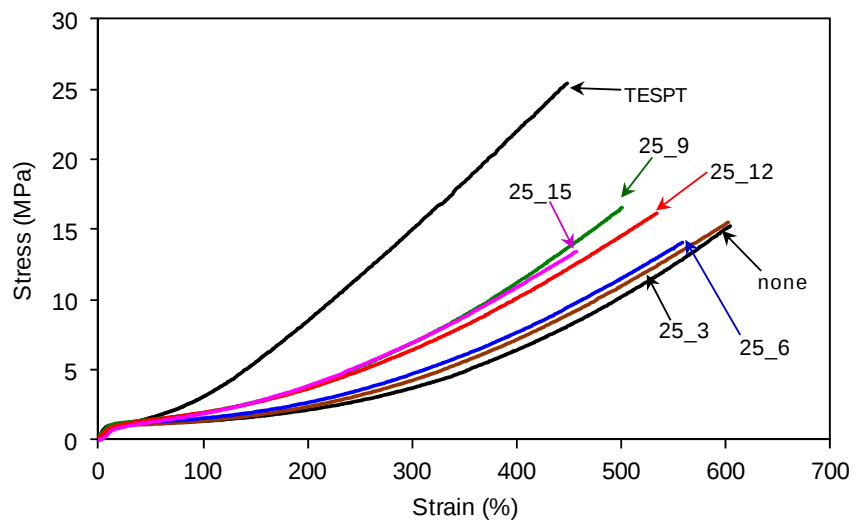
รูปที่ 6 ผลของปริมาณยาง ENR-25 (3, 6, 9, 12 และ 15 phr) ต่อปริมาณยางบาวด์ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT



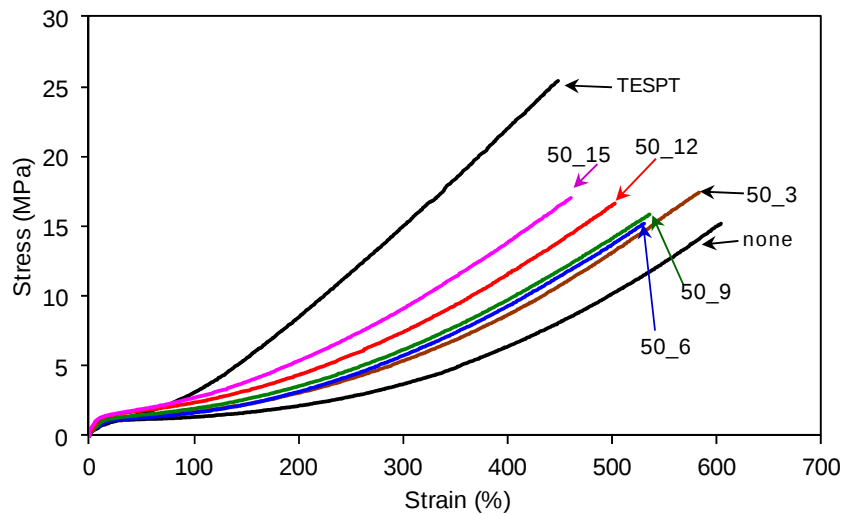
รูปที่ 7 ผลของปริมาณยาง ENR-50 (3, 6, 9, 12 และ 15 phr) ต่อปริมาณยางบาวด์ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

5.2.3 สมบัติการดึง (Tensile properties)

ผลการทดสอบสมบัติการดึงของยางวัลคาไนซ์ ได้ค่า มอดุลัส ดัชนีการเสริมแรงหรือ Reinforcement index (M300/M100) ความทนทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาด แสดงดังรูปที่ 8-14

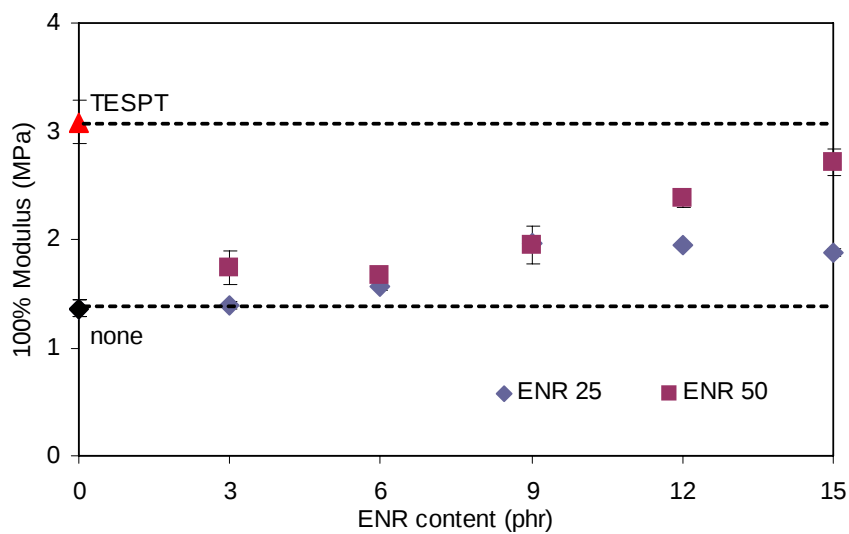


รูปที่ 7 ผลของปริมาณยาง ENR-25 ต่อกราฟความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

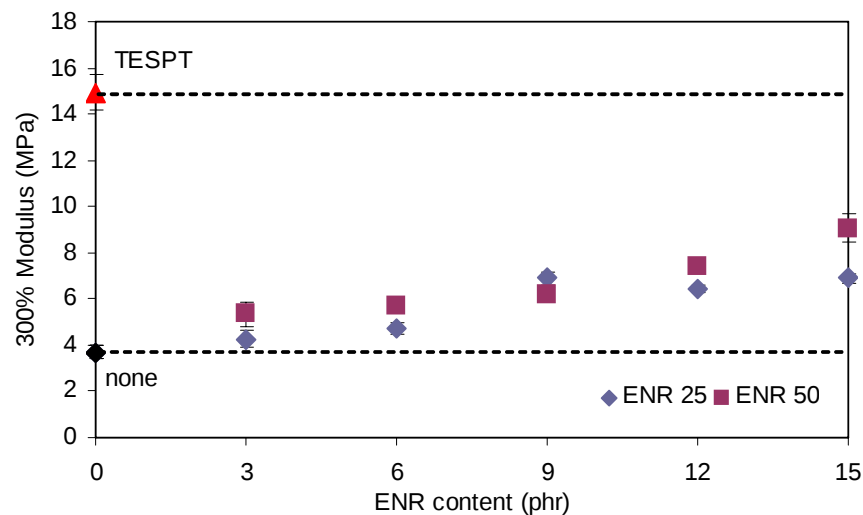


รูปที่ 8 ผลของปริมาณยาง ENR-50 ต่อกราฟความเค้น-ความเครียดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นกับความเครียดในรูปที่ 7-8 ชี้ชัดว่าการใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ นั้นไม่สามารถให้สมบัติของยางเทียบเท่ากับการใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT แบบเดิมได้ แต่อย่างไรก็ตามก็มีผลให้ยางมีสมบัติดีขึ้นเมื่อเทียบกับยางที่ไม่มีทั้งไซเลนและไม่มี ENR โดยการเพิ่มปริมาณยาง ENR ส่งผลให้ยางมีการเพิ่มขึ้นของมอดุลัสมากขึ้น ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนในกรณียาง ENR-50 ในรูปที่ 8

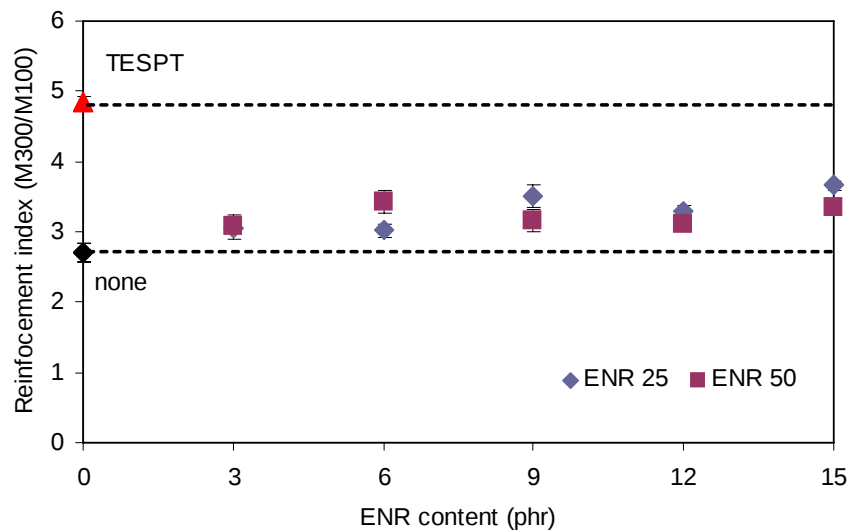


รูปที่ 9 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อมอดุลัสที่ระยะยืด 100% ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

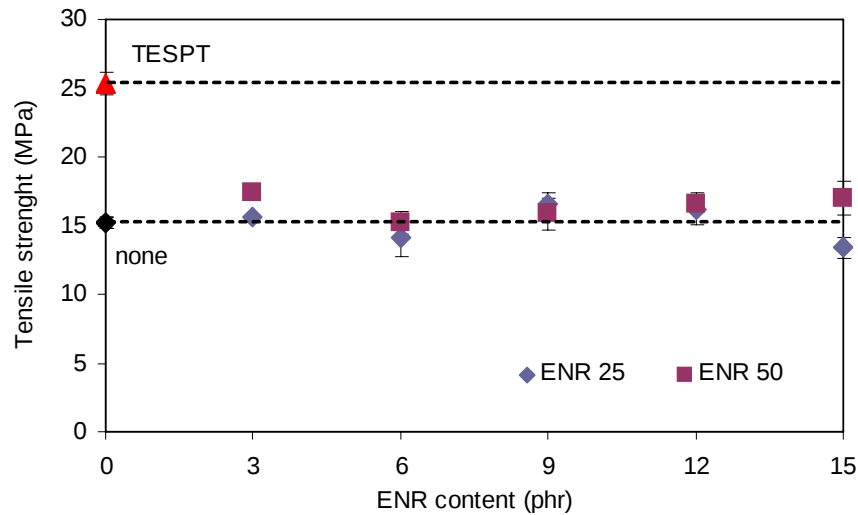


รูปที่ 10 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อ modulus ที่ระยะยืด 300% ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

รูปที่ 9-10 แสดงค่า modulus ที่ระยะยืด 100% และ 300% ตามลำดับ เปรียบเทียบกับระดับ modulus ของยางที่ใช้สารควบไซเลน TESPT และยางที่ไม่มีทั้งไซเลนและ ENR พบว่า การเพิ่มปริมาณยาง ENR ทำให้ modulus เพิ่มขึ้นแต่ยังมีระดับต่ำกว่ายางที่ใช้ไซเลนอยู่มาก โดยการใช้ยาง ENR-50 ปริมาณ 12-15 phr ให้ยางที่มี modulus สูงกว่าการใช้ยาง ENR-25 ที่ปริมาณเดียวกัน เมื่อคำนวณสัดส่วนระหว่างค่า modulus ที่ระยะยืด 300% และ 100% ได้ผลดังรูปที่ 11 ซึ่งก็พบว่าการใช้ยาง ENR ส่งผลให้ค่า Reinforcement index เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

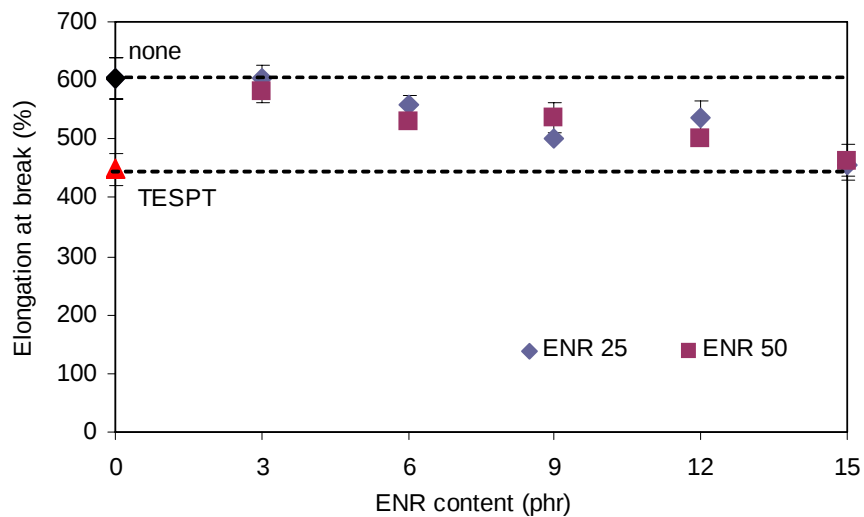


รูปที่ 11 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อค่า Reinforcement index (M300/M100) ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT



รูปที่ 12 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อความทนทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

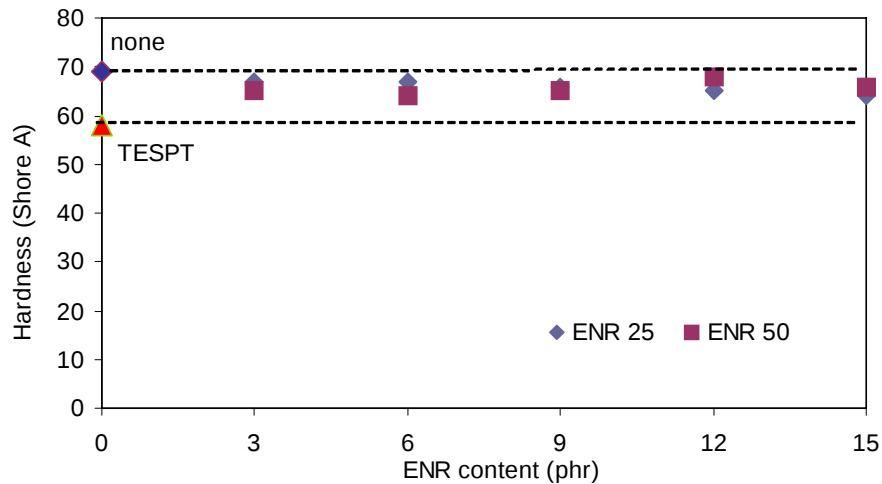
ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้ยาง ENR ในลักษณะสารเพิ่มความเข้ากันสำหรับซิลิกาที่มีความทนทานต่อแรงดึงในระดับเดียวกับยางที่ใช้ซิลิกาโดยไม่ใช้ไซเลน และระดับของหมู่ไฮดรอกไซด์ในยาง ENR ไม่ส่งผลต่อสมบัติที่ได้ ในขณะที่ระยะยืดจนขาดเปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับค่ามอดุลัส กล่าวคือยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนที่มีค่ามอดุลัสสูงสุดมีความสามารถในการยืดต่ำสุด และการผสมยาง ENR ลงไปในยางธรรมชาติซึ่งมีผลเพิ่มค่ามอดุลัสส่งผลให้ยางมีระยะยืดจนขาดลดลง ดังรูปที่ 13



รูปที่ 13 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อระยะยืดจนขาดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

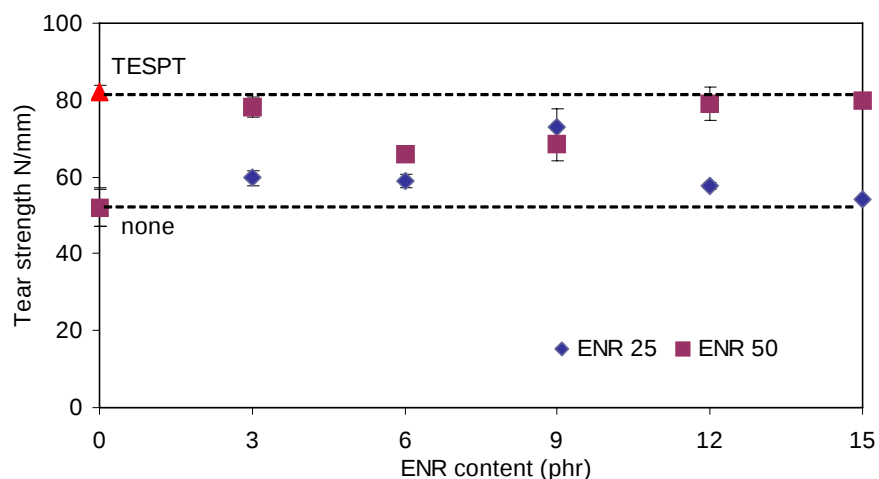
5.2.4 ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาดและการสึกหรอ การกระเด็งตัว ความ ร้อนสะสม และ สมบัติการ บ่มเร่ง

สมบัติของยางวัลคาไนซ์อื่นๆ ได้แก่ ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ การ กระเด็งตัว ความร้อนสะสม สมบัติการบ่มเร่งของยางธรรมชาติที่ผสมยาง ENR เปรียบเทียบกับยางที่ไม่ใช้และใช้สารคู่ ควบไซเลน แสดงดังรูปที่ 14 ถึง 17

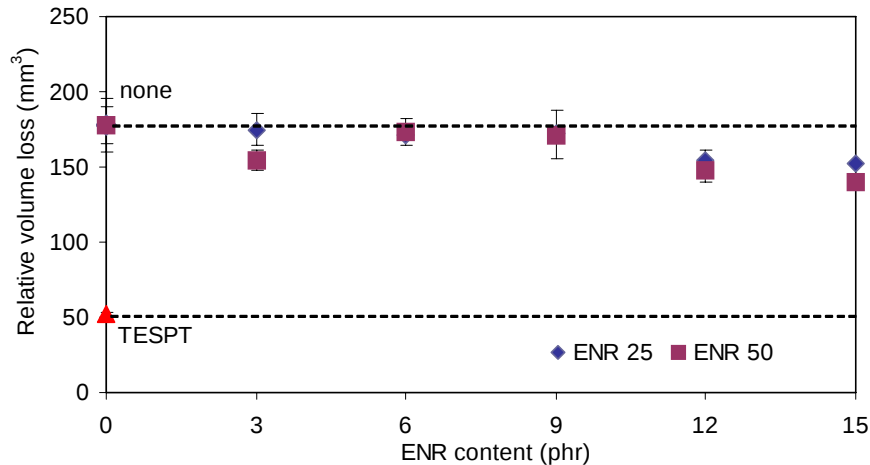


รูปที่ 14 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อความแข็งของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

ยางที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT มีความแข็งต่ำกว่ายางที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ และการใส่ยาง ENR ลงในยางมีผลให้ความแข็งลดลงเล็กน้อย แต่ชนิดและปริมาณยาง ENR ที่ต่างกันให้ผลความแข็งไม่แตกต่างกัน การใช้สารคู่ควบไซเลนร่วมกับซิลิกาอย่างมีประสิทธิภาพทำให้ซิลิกากระจายตัวได้ดีในยาง ซึ่งการทดสอบความแข็งโดยใช้เข็มกดกดลงบนตัวอย่างให้ผิวดรูปเพียงเล็กน้อยจึงให้ค่าต่ำกว่ายางที่ไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้หรือการใช้ยาง ENR ที่ยังทำให้สารตัวเติมกระจายตัวได้ไม่ดีนัก โดยผลความแข็งสอดคล้องกับค่าแรงบิดสูงสุด (M_H) ของเส้นกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 4 และ 5

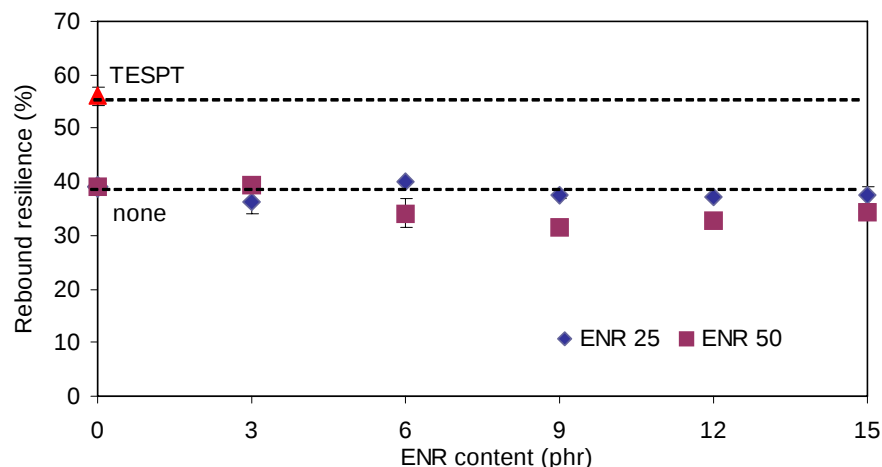


รูปที่ 15 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อความทนทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT



รูปที่ 16 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อความทนทานต่อการสึกหรอของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

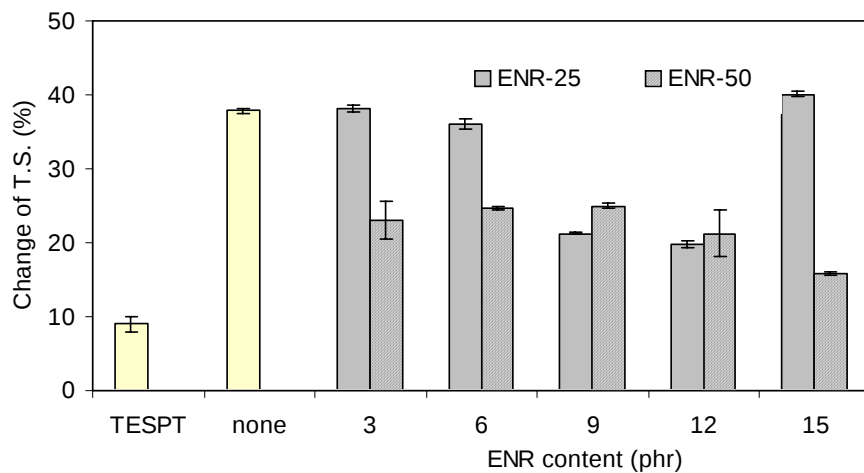
การใช้ยาง ENR ใส่ลงไปในสูตรยาง NR ที่ใช้ซิลิกาให้ผลให้ยางวัลคาไนซ์มีความทนทานต่อการฉีกขาดดีกว่ายางที่ไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆอย่างชัดเจนดังรูปที่ 15 แต่ยังคงต้องดีกว่ายางที่ใช้ TESPT ซึ่งสมบัตินี้เป็นจุดเด่นของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา และเป็นข้อบ่งชี้อีกประการหนึ่งว่ายาง ENR มีผลให้ซิลิกากระจายตัวในยางได้ดีขึ้น แต่ยังไม่เห็นผลปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการสึกหรอที่ชัดเจน ยกเว้นเมื่อใช้ยาง ENR ปริมาณ 12-15 phr ที่เห็นการลดลงของปริมาตรสัมพัทธ์ของยางที่สูญหายจากการขัดถู (รูปที่ 16) ส่วนการใช้ยาง ENR-25 ให้ยางที่มีการกระเด็นตัวระดับเดียวกับยางที่ไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ และการใช้ยาง ENR-50 ทำให้ง่ายมีการกระเด็นตัวต่ำที่สุดดังรูปที่ 17 ซึ่งการกระเด็นตัวเป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงสมบัติความยืดหยุ่นของยางซึ่งสัมพันธ์กับสัดส่วนของพลังงานที่คืนกลับมาหลังการผิดรูปเทียบกับพลังงานที่ใส่เข้าไป การที่ยางที่มีการกระเด็นตัวลดลงจึงหมายความว่ายางมีพลังงานสูญเสียมากขึ้น ทั้งนี้ยาง ENR ซึ่งมีหมู่วงแหวนออกไซด์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำกว่าสายโซ่พอลิโอไซพรีนเดิมจะมีสมบัติการหน่วงมากกว่ายาง NR การผสมยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่ออกไซด์สูงลงในยาง NR จึงมีผลลดสมบัติความกระด้างกระดอนของยางวัลคาไนซ์ด้วย



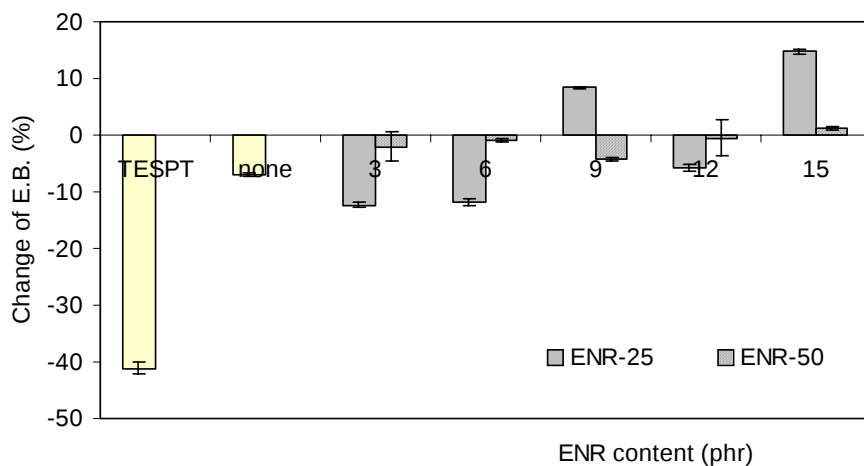
รูปที่ 17 ผลของชนิดและปริมาณยาง ENR ต่อการกระเด็นตัวของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้และใช้ TESPT

การอบบ่มเร่งยางที่อุณหภูมิ 100°C นาน 22 ชั่วโมงมีผลให้ยางที่ไม่ใช้ทั้งไซเลนและ ENR และยางที่ใช้ยาง ENR ในปริมาณต่างๆ มีความทนทานต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้นซึ่งคาดว่าเป็นผลจากระดับการเชื่อมโยงที่มากขึ้น รวมถึง

โอกาสการเกิดการเชื่อมโยงกันผ่านหมู่อีพอกไซด์ที่เป็ดวงแหวน (Manna *et al.*, 1999) สอดคล้องกับกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 4 และ 5 ซึ่งพบว่ายางคอมปาวด์เหล่านี้มีลักษณะการวัลคาไนซ์เป็นแบบ Marching ส่วนยางที่ใช้ไซเลน TESPT ซึ่งมีลักษณะการวัลคาไนซ์เป็นแบบ Reversion แต่เนื่องจากในหนึ่งโมเลกุลของ TESPT มีกำมะถันโดยประมาณ 4 อะตอมซึ่งจะมีผลให้ยางมีกำมะถันรวมในยางคอมปาวด์สูงกว่าและส่งผลให้เกิดพันธะพอลิซัลไฟด์มากกว่า การบ่มเร่งภายใต้ความร้อนทำให้พันธะระหว่างกำมะถันด้วยกันแตกออกและปลดปล่อยกำมะถันอิสระทำให้เกิดการสร้างพันธะเพิ่มเติมได้ จึงทำให้ยางมีความทนทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและมีความสามารถในการยืดจนขาดลดลง



รูปที่ 18 การเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่ง เปรียบเทียบระหว่างยาง NR ที่ใช้ TESPT ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ และใช้ยาง ENR ที่ปริมาณ 3-15 phr



รูปที่ 19 การเปลี่ยนแปลงของค่าระยะยืดจนขาดหลังการบ่มเร่ง เปรียบเทียบระหว่างยาง NR ที่ใช้ TESPT ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ และใช้ยาง ENR ที่ปริมาณ 3-15 phr

ส่วนการทดสอบความร้อนสะสมในยางด้วยเครื่อง Goodrich Flexometer โดยใช้อุณหภูมิของห้องทดสอบ 100°C และระยะเวลาของการทดสอบ 25 นาที แล้วบันทึกอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น พบว่ายาง NR ที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT มีค่า ΔT 21.5°C ยางที่ไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ มี ΔT 121.0°C ส่วนยาง NR ที่ผสมกับยาง ENR นั้นพบว่าสามารถทดสอบได้บางตัวอย่างเท่านั้น เพราะยางมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงมาก โดยมีค่ามากกว่า 125°C ทำให้ยางบวม นิ่มลงมากและหลุดจากแท่นจับยาง

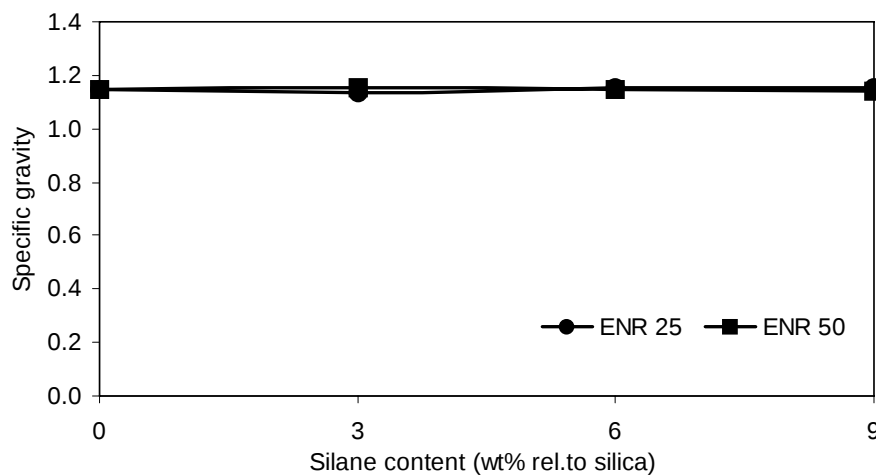
จากผลของการใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ทางการค้าในปริมาณตั้งแต่ 3 ถึง 15 phr ในสูตรยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยสารตัวเติมซิลิกาพบว่าเมื่อเทียบกับสูตรที่ใช้ซิลิกาโดยไม่มีสารเพิ่มความเข้ากันได้ใดๆ กล่าวคือทำให้ยางมีความหนืดมูนีลดลง ลักษณะการวัลคาไนซ์ดีขึ้น ยางมีปริมาณยางบวดยิ่งขึ้น โมดูลัสและความทนทานต่อการฉีกขาดดีขึ้น แต่สมบัติอีกหลายประการยังอยู่ในระดับใกล้เคียงกับยางที่ใช้ซิลิกาโดยไม่มียาง ENR ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง ความแข็ง ความทนทานต่อการสึกหรอและการกระแทก ทั้งนี้ยางคอมปาวด์ที่ได้ยังมีสมบัติทั้งหมดดีกว่ายางที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT อย่างชัดเจน

5.3 ผลของการใช้ยางธรรมชาติโอพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนในคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกา

เนื่องจากยาง ENR-25 และ ENR-50 ให้ผลที่ไม่แตกต่างกันชัดเจนดังผลในตอนต้นที่ 5.2 ในส่วนการทดลองต่อไปจึงยังคงใช้ยางทั้งสองเกรดนี้ แต่กำหนดปริมาณการใช้ที่ 12 phr โดยพิจารณาจากผลปริมาณยางบวดยิ่งขึ้นในรูปที่ 6 การเพิ่มขึ้นของ Stress ในกราฟความเค้น-ความเครียดในรูปที่ 7 – 8 และค่า 100% Modulus ในรูปที่ 9 รวมถึงสมบัติความทนทานต่อการสึกหรอในรูปที่ 16 ในสูตรยางคอมปาวด์ดังแสดงในตารางที่ 2 จึงเป็นการใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับการแปรปริมาณสารคู่ควบไซเลนที่ 1.8, 3.6 และ 5.4 phr หรือคิดเป็น 3, 6 และ 9 wt% เทียบกับน้ำหนักซิลิกา ผลการทดสอบสมบัติต่างๆเป็นดังนี้

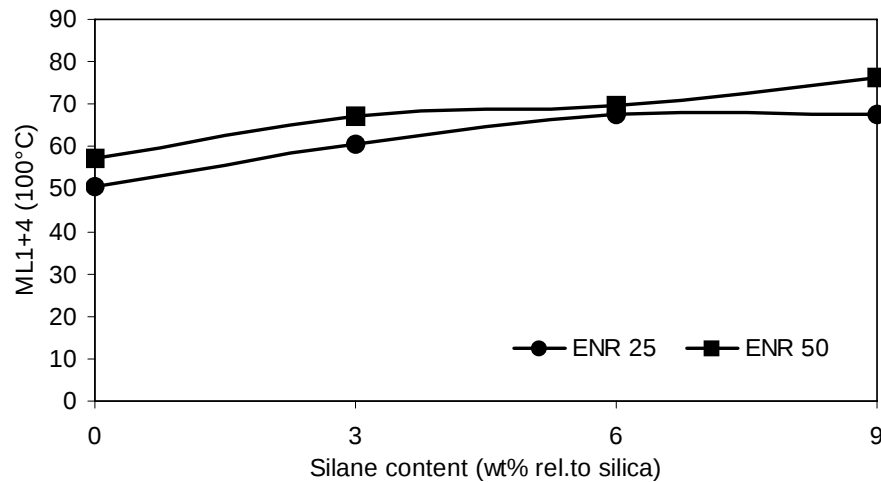
5.3.1 ความถ่วงจำเพาะ ความหนืดมูนี และลักษณะการวัลคาไนซ์

คอมปาวด์ของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR ปริมาณ 12 phr ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน TESPT โดยมีการแปรปริมาณสามระดับเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางกับซิลิกา มีความถ่วงจำเพาะเท่าๆกัน ดังรูปที่ 20



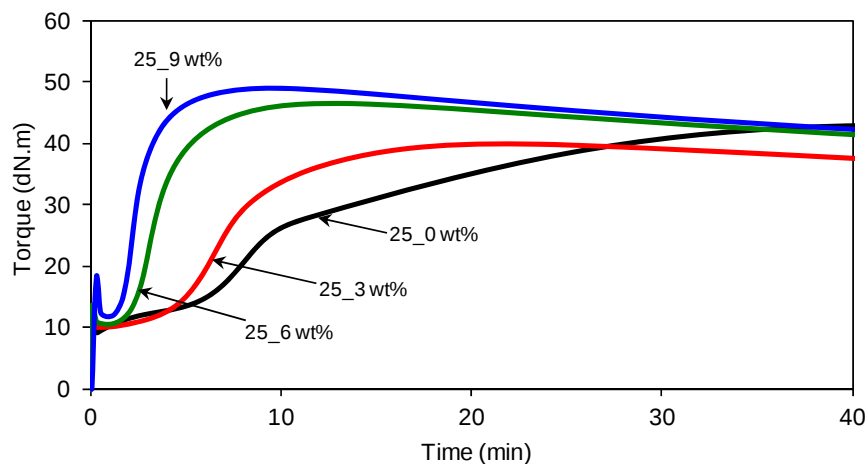
รูปที่ 20 ความถ่วงจำเพาะของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

การเพิ่มปริมาณของไซเลน TESPT มีผลให้ยางคอมปาวด์มีความหนืดมูนีเพิ่มขึ้นโดยยางคอมปาวด์ที่ใช้ ENR-50 เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้มีความหนืดมูนีสูงกว่ายางที่ใช้ ENR-25 เล็กน้อย ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากความเป็นขั้วของหมู่โอพอกไซด์ซึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกา เมื่อใช้ยาง ENR ในปริมาณที่เท่ากับ ENR-50 มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยาได้มากกว่าทำให้สายโซ่โมเลกุลยางเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น

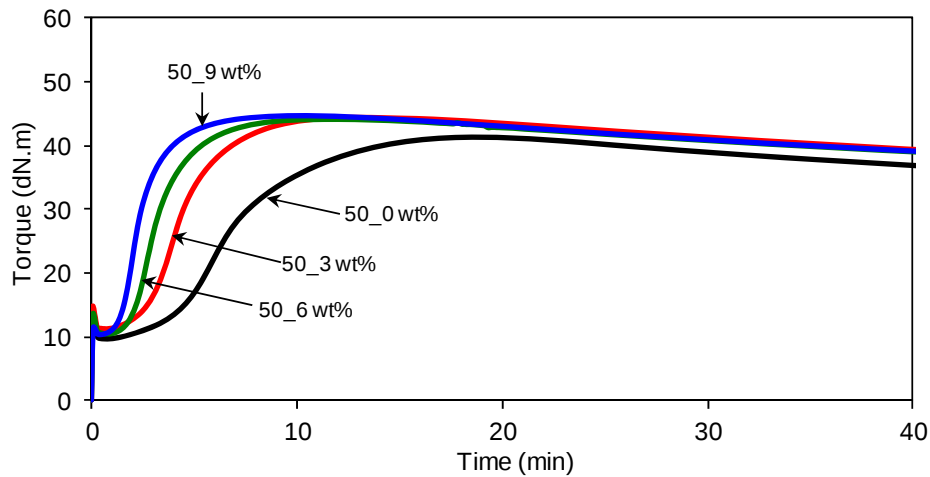


รูปที่ 21 ความหนืดของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณไซเลนที่ใช้ร่วมกับยาง ENR ต่อเส้นโค้งการวัลคาไนซ์ (Cure curves) ดังรูปที่ 22 และ 23 จะเห็นว่ายางคอมปาวด์ที่มียาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวยังมีลักษณะการวัลคาไนซ์ต้อย โดยเฉพาะเมื่อใช้ ENR-25 แต่มีสมบัติดีขึ้นมากเมื่อใช้ร่วมกับ TESPT ดังจะเห็นจากลักษณะการเพิ่มขึ้นของแรงบิดที่มีค่า Maximum torque (M_H) เพิ่มขึ้นและมีอัตราการวัลคาไนซ์ดีขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ TESPT ที่ใช้ทำให้ยางมีเวลาสก๊อชลดลงซึ่งส่งผลให้ความปลอดภัยในการแปรรูปของยางคอมปาวด์ลดลง ในกรณีที่ใช้ยาง ENR-25 12 phr การใส่ TESPT ที่ปริมาณ 6 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกาหรือที่ 3.6 และ 5.4 phr ให้ยางที่มีค่าทอร์กสูงสุดใกล้เคียงกัน และสูงกว่าสูตรที่ใช้ TESPT เพียง 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกาหรือเท่ากับ 1.8 phr



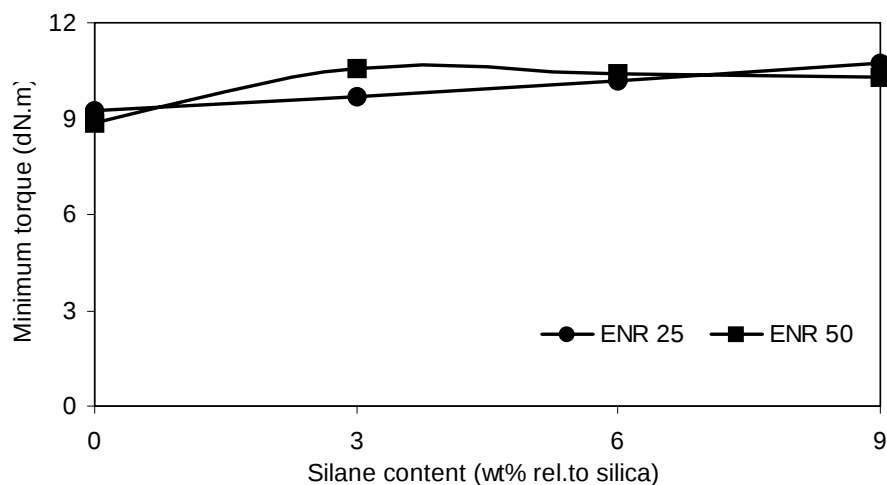
รูปที่ 22 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR-25 ปริมาณ 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



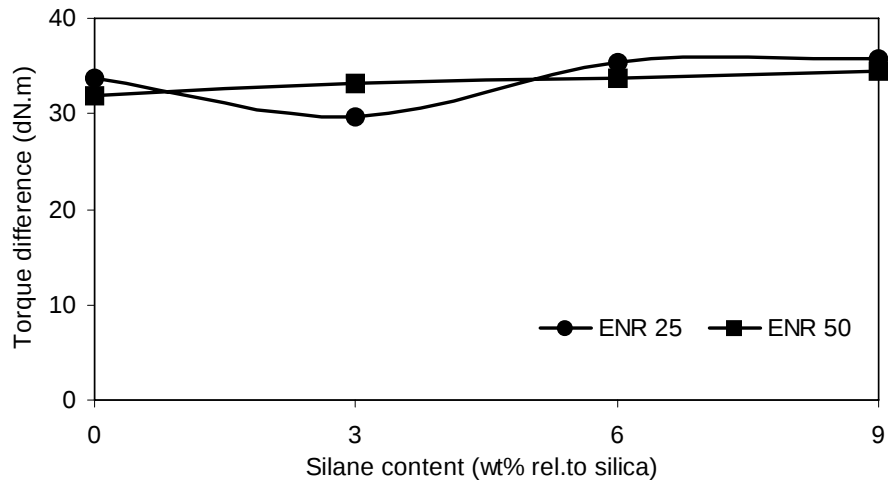
รูปที่ 23 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR-50 ปริมาณ 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

เมื่อใช้ ENR-50 ในปริมาณ 12 phr เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ทำให้สามารถลดปัญหาการหน่วงปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ของซิลิกาได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ยาง ENR-25 ในปริมาณเท่ากัน และลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณไซเลนที่ใช้ต่ำกว่า ทั้งนี้ยางคอมปาวด์ที่มี ENR-50 และปริมาณไซเลนต่างกันแสดงค่าแรงบิดสูงสุดในระดับเท่ากัน

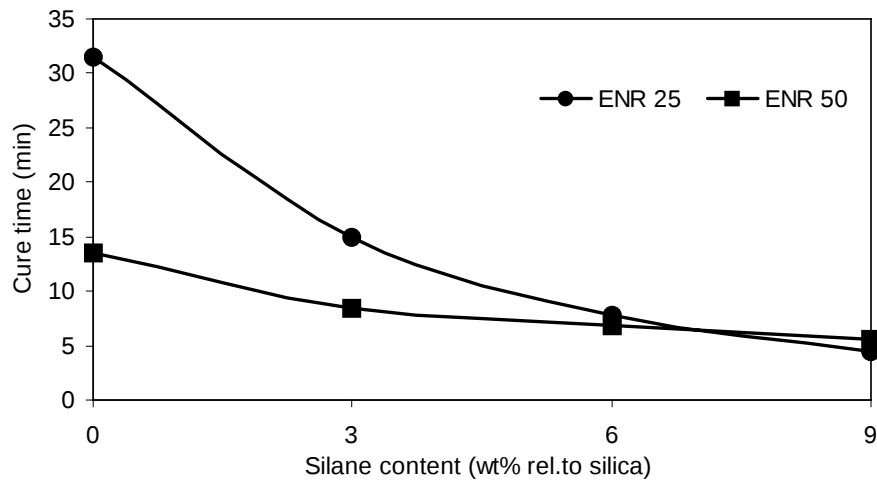
จากกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 22-23 สามารถสรุปค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) การเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) เวลาการวัลคาไนซ์ และดัชนีการวัลคาไนซ์ได้ดังแสดงในรูปที่ 24 ถึง 27 โดยเปรียบเทียบผลระหว่างยางคอมปาวด์ที่มี ENR-25 และ ENR-50 ปริมาณเท่ากันที่ 12 phr ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) มีการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับค่าความหนืด นั่นคือเมื่อเพิ่มปริมาณไซเลน TESPT มีผลให้ยางมีค่าแรงบิดต่ำสุดหรือความหนืดเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มที่ค่าการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิด ($M_H - M_L$) เพิ่มขึ้นเล็กน้อยด้วยดังรูปที่ 25 โดยยางคอมปาวด์ที่มียาง ENR-50 เป็นองค์ประกอบมีค่าแรงบิดต่ำสุดมากกว่าการใช้ยาง ENR-25



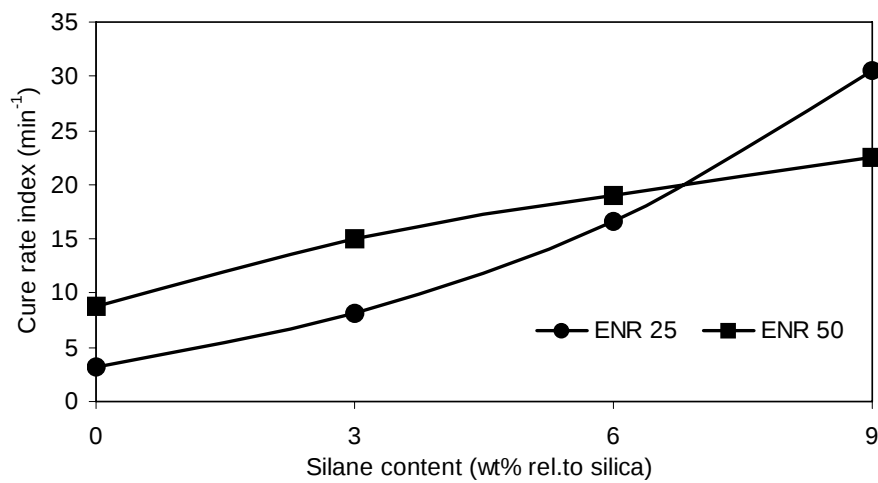
รูปที่ 24 แรงบิดต่ำสุด (M_L) ของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



รูปที่ 25 การเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิด ($M_H - M_L$) ของยาง NR ที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



รูปที่ 26 เวลาการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

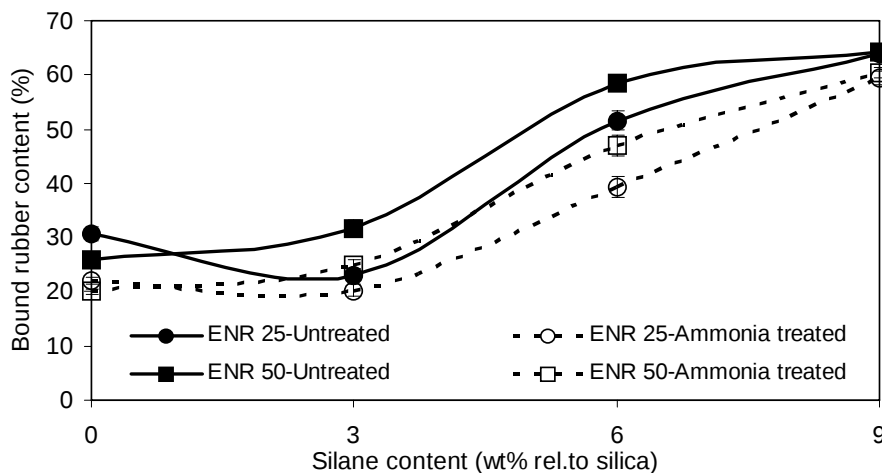


รูปที่ 27 ดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

การใส่ TESPT ลงไปพร้อมกับยาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยาง NR กับซิลิกาส่งผลอย่างมากกับเวลาการวัลคาไนซ์และดัชนีการวัลคาไนซ์ของยางดังรูปที่ 26-27 โดยเฉพาะกรณีที่ใช้ ENR-25 ที่พบว่าเมื่อใช้ TESPT 6wt% จะให้ยางคอมปาวด์ที่มีเวลาการวัลคาไนซ์และดัชนีการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกับยางคอมปาวด์ที่ใช้ ENR-50 ร่วมกับ TESPT 3wt% เมื่อเทียบกับน้ำหนักซิลิกาที่ใช้

5.3.2 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

ผลการทดสอบหาปริมาณยางบาวด์เมื่อใช้ TESPT ร่วมกับยาง ENR ทั้งสองชนิด ภายใต้สภาวะการทดสอบที่ไม่มีและไม่มีแอมโมเนีย ได้ผลดังรูปที่ 28

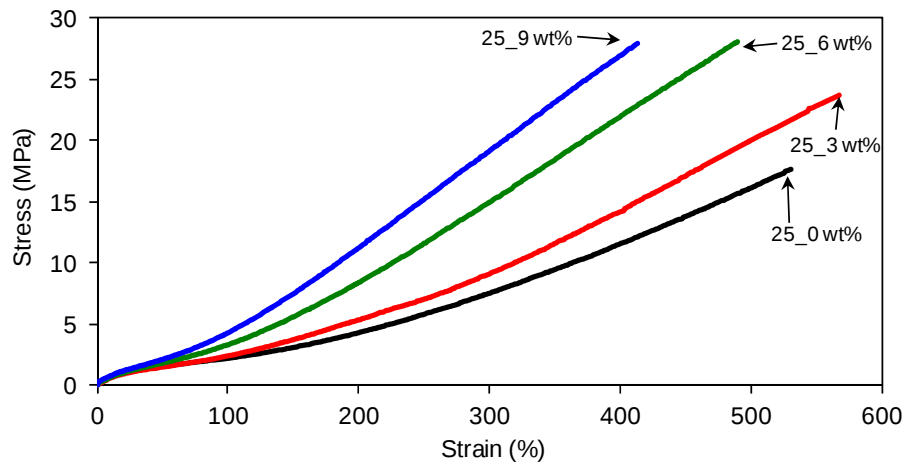


รูปที่ 28 ปริมาณยางบาวด์ของยางธรรมชาติที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ เมื่อทดสอบภายใต้ภาวะที่ไม่มี (Untreated) และมีแอมโมเนีย (Ammonia treated)

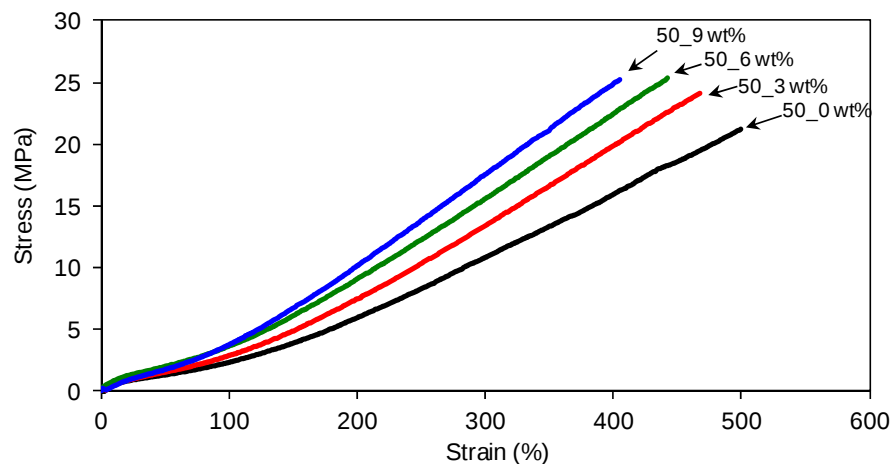
เมื่อใช้ TESPT มากกว่า 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกา หรือมากกว่า 1.8 phr มีผลให้ยางคอมปาวด์มีปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้นอย่างมากโดยคอมปาวด์ที่มียาง ENR-50 เพิ่มความเข้ากันได้มีปริมาณยางบาวด์สูงกว่าคอมปาวด์ที่ใช้ยาง ENR-25 การทดสอบในสภาวะที่มีแอมโมเนียมีผลให้ปริมาณยางบาวด์ลดลงเนื่องจากการทำลายพันธะทางกายภาพอย่างอ่อนของโมเลกุลแอมโมเนียที่มีความเป็นขั้วสูง การเพิ่มปริมาณ TESPT จาก 6 เป็น 9 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกาทำให้มีปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้นอีกเพียงเล็กน้อย ปริมาณยางบาวด์ที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลจากอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาทั้งแบบที่เป็นทางกายภาพและเคมี รวมถึงเมื่อใส่ TESPT ซึ่งโมเลกุลประกอบด้วยอะตอมของกำมะถัน สามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงบางส่วนระหว่างโมเลกุลยางในระหว่างการผสมที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งมีผลให้ปริมาณยางบาวด์บนผิวของสารตัวเติมมากขึ้น

5.3.3 สมบัติการดึง (Tensile properties) ก่อนและหลังการบ่มเร่ง

ผลการทดสอบสมบัติการดึงก่อนบ่มเร่งของยางวัลคาไนซ์ที่มี ENR-25 และ ENR-50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณที่ 0, 3, 6 และ 9 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกา ได้ลักษณะเส้นกราฟความเค้น-ความเครียดแสดงดังรูปที่ 29-30



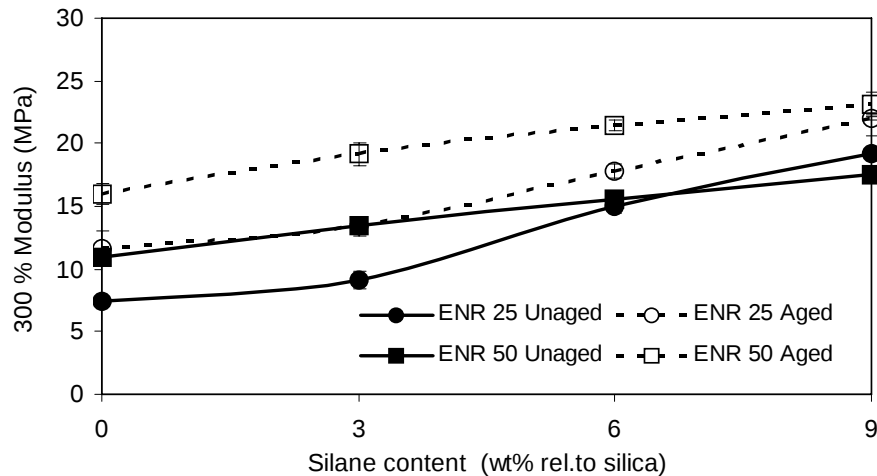
รูปที่ 29 กราฟความเค้น-ความเครียดของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



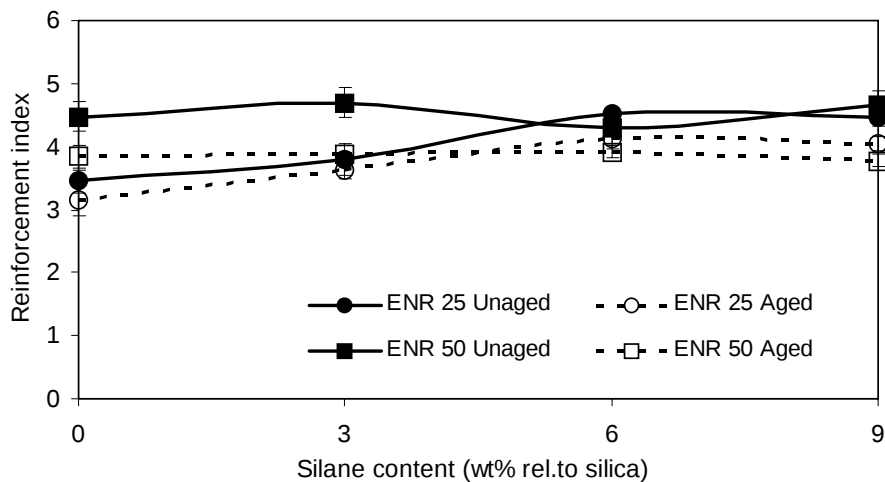
รูปที่ 30 กราฟความเค้น-ความเครียดของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

จากรูปที่ 29-30 จะเห็นว่าสมบัติการดึงของยางวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อใส่สารคู่ควบไซเลนลงไป โดยสูตรที่ใช้ ENR-25 12 phr แสดงสมบัติที่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณไซเลนที่ใช้มากกว่า แสดงว่าปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่น้อยกว่านั้นไม่เพียงพอสำหรับการสร้างอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกา เมื่อใส่ไซเลนลงไปจึงสามารถเพิ่มอันตรกิริยาดังกล่าวและมีผลเพิ่มสมบัติการเสริมแรงอย่างชัดเจน สำหรับยางที่ใช้ ENR-25 12 phr พบว่าการใช้ TESPT ที่ปริมาณ 6 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกา ให้ยางที่มีความทนทานต่อแรงดึงดีที่สุดและมีค่าเท่ากัน แต่มีค่ามอดุลัสและระยะยืดจนขาดต่างกัน ส่วนในกรณีที่ใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลน ยางวัลคาไนซ์ที่ได้ก็มีค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ TESPT ที่ใช้ แต่การใช้ TESPT ปริมาณ 3, 6 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกา ให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน

เมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณไซเลนเมื่อใช้ร่วมกับ ENR-25 และ ENR-50 ทั้งก่อนและหลังบ่มแรง ได้ผลดังนี้

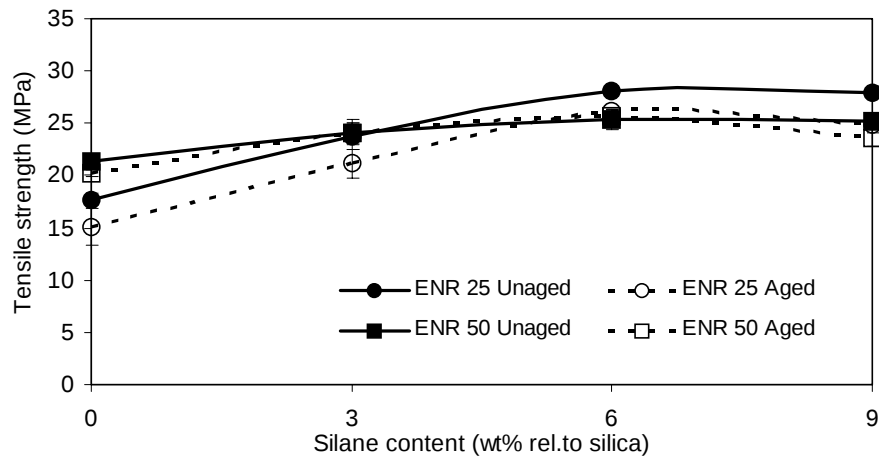


รูปที่ 31 โมดูลัสที่ระยะยืด 300% ของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ ก่อนและหลัง บ่มแรง

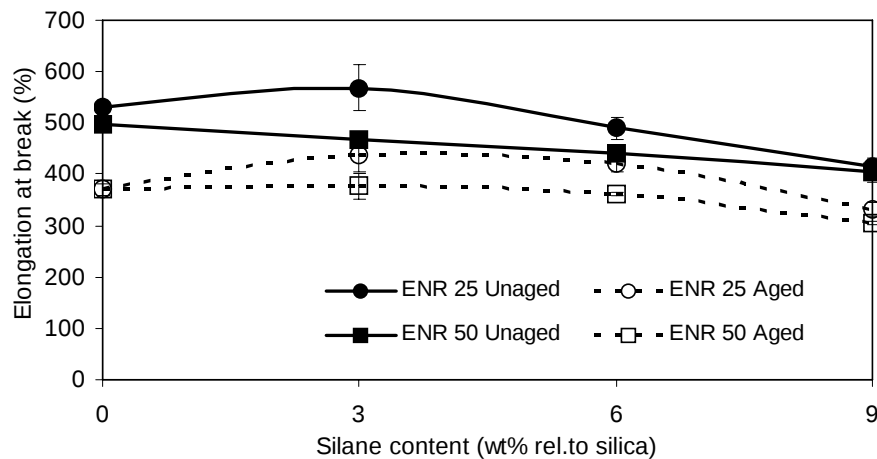


รูปที่ 32 Reinforcement index (M300/M100) ของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ ก่อนและหลังบ่มแรง

โมดูลัสที่ระยะยืด 300% เพิ่มขึ้นตามปริมาณไซเลนที่ใช้และสูตรที่มียาง ENR-50 มีค่าโมดูลัสสูงกว่า จากรูปที่ 31 จะเห็นว่าในกรณีที่ใช้ยาง ENR-25 ยางวัลคาไนซ์จะมีค่า 300% โมดูลัส มากกว่า 10 MPa ก็ต่อเมื่อใช้ TESPT มากถึง 6 wt% แต่หากใช้ ENR-50 จะได้อย่างที่มีโมดูลัสระดับเดียวกันนี้เมื่อใช้ TESPT เพียง 3 wt% ของซิลิกา โดยยางวัลคาไนซ์ทั้งสองชุดมีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นหลังการบ่มแรง เมื่อพิจารณาสัดส่วนระหว่างค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% กับ 100% หรือค่า Reinforcement index ในรูปที่ 32 พบว่าการใช้ยาง ENR-50 ร่วมกับไซเลนให้ระดับของ Reinforcement index ก่อนข้างคงที่แสดงว่ามีการเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสที่ระยะยืดทั้งสองเป็นสัดส่วนกัน และมีค่าสูงกว่าของยางที่ใช้ ENR-25 ร่วมกับไซเลนซึ่งพบว่าจะได้ค่า Reinforcement index สูงในระดับเดียวกันเมื่อใช้ไซเลนในปริมาณ 6-9 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกา



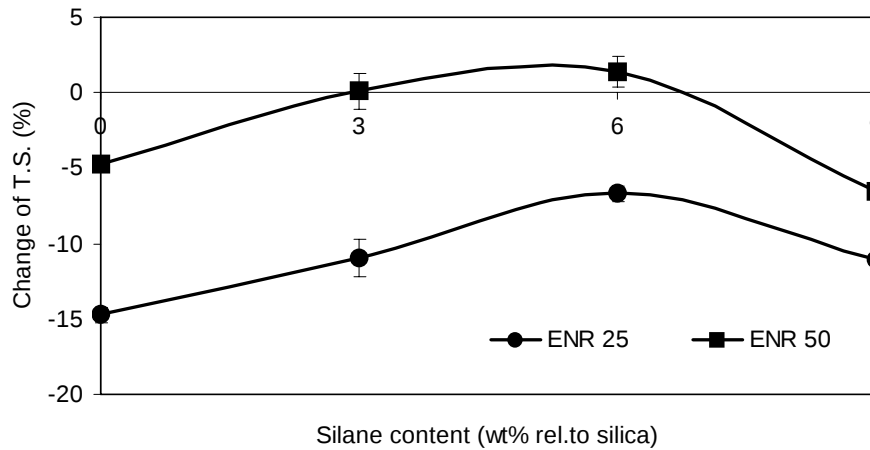
รูปที่ 33 ความทนทานต่อแรงดึงของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ ก่อนและหลังบ่มเร่ง



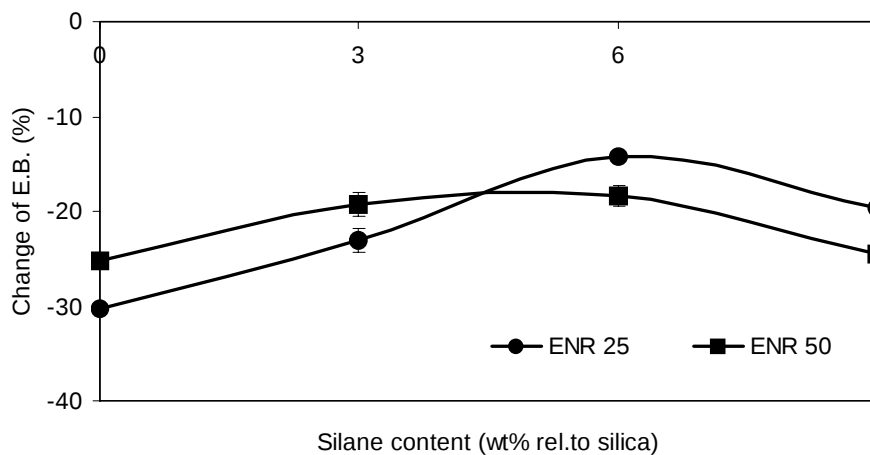
รูปที่ 34 ระยะยืดจนขาดของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ ก่อนและหลังบ่มเร่ง

ความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไซเลนดังรูปที่ 33 จะเห็นว่าการใช้ยาง ENR-25 ร่วมกับไซเลน 6wt% ให้สมบัติที่ดีที่สุด ส่วนการใช้ยาง ENR-50 มีค่าความทนทานต่อแรงดึงเปลี่ยนแปลงตามปริมาณไซเลนเพียงเล็กน้อย โดยหากใช้ไซเลนน้อยกว่า 3wt% การใช้ ENR-50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะให้สมบัติที่ดีกว่าการใช้ ENR-25 ส่วนความสามารถในการยืดจนขาดของยางมีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้ไซเลน สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่ามอดูลัสเนื่องจากผลของอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมและพันธะเชื่อมโยงภายในยางที่มากขึ้น

ผลการคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดหลังจากบ่มเร่ง ดังรูปที่ 35 และ 36 พบว่ายางวัลคาไนซ์ส่วนใหญ่มีสมบัติทั้งสองลดลง ยกเว้นสูตรที่มีการใช้ยาง ENR-50 ร่วมกับไซเลน 3 และ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกาที่ยางยังคงรักษาสมบัติความทนทานต่อแรงดึงไว้ได้ดีมาก โดยยาง NR สูตรที่มี ENR-50 ร่วมกับไซเลนเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้มีการเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสูตรที่ใช้ ENR-25 ส่วนการเปลี่ยนแปลงของค่าระยะยืดจนขาดของยางทั้งสองชุดมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน



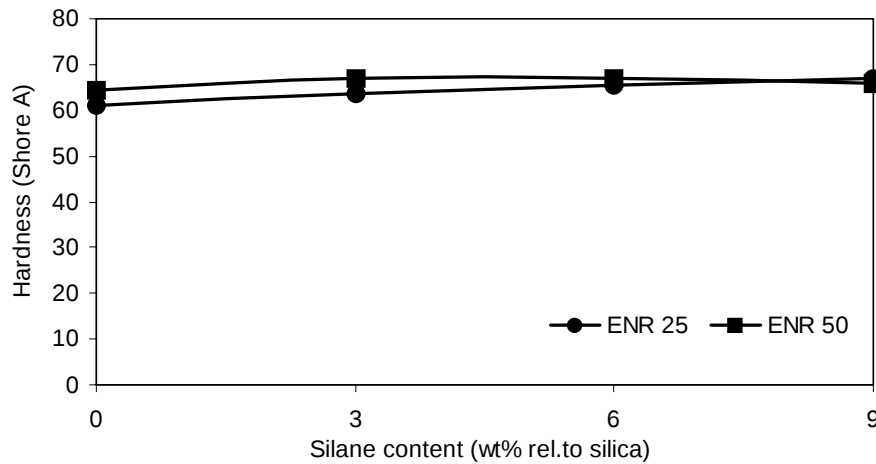
รูปที่ 35 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของความทนทานต่อแรงดึงของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ หลังบ่มเร่ง



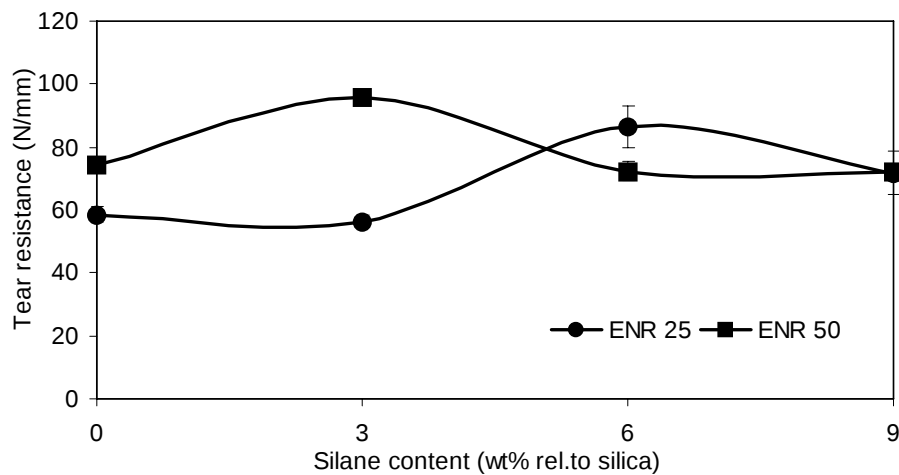
รูปที่ 36 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงของระยะยืดจนขาดของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ หลังบ่มเร่ง

5.3.4 ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระเด็นตัว

ยางวัลคาไนซ์ทุกสูตรมีความแข็งใกล้เคียงกันแต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณไซเลน TESPT ที่ใช้ร่วมกับยาง ENR ดังรูปที่ 37 และสูตรที่ใช้ ENR-50 มีความแข็งสูงกว่าสูตรที่ใช้ ENR-25 เล็กน้อยเนื่องจากผลของสมบัติพื้นฐานของยางทั้งสองที่มีความแตกต่างของปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล



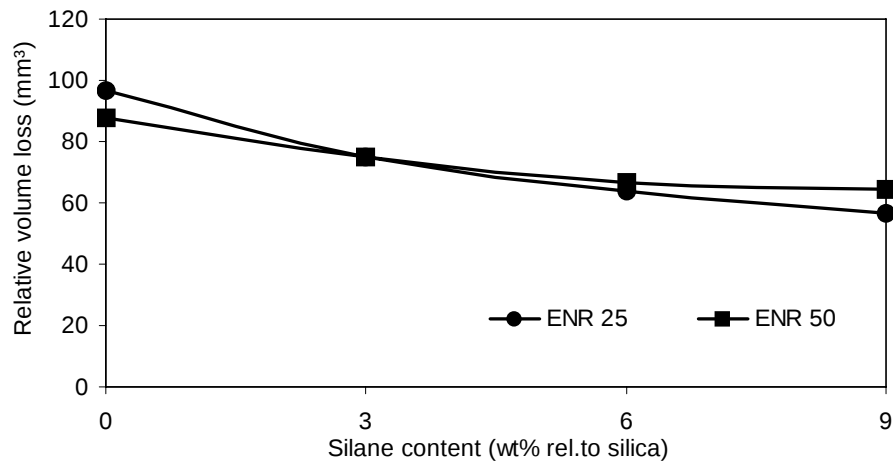
รูปที่ 37 ความแข็งของยาง NR ที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



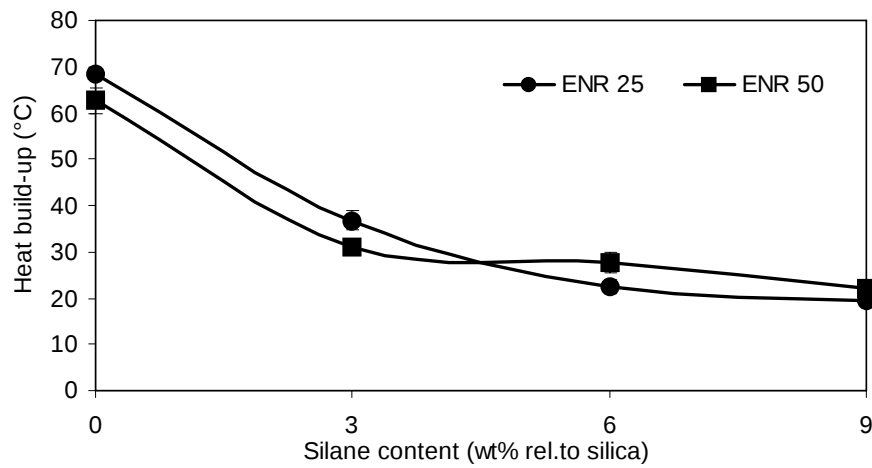
รูปที่ 38 ความทนทานต่อการฉีกขาดของยาง NR ที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

ผลการเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อการฉีกขาดเมื่อเพิ่มปริมาณไซเลนที่ใช้ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนดังรูปที่ 38 โดยเฉพาะเมื่อใช้ร่วมกับยาง ENR-50 จากผลการทดลองนี้พบว่ายางธรรมชาติที่ใช้อย่าง ENR-25 12 phr ร่วมกับ TESPT 3.6 phr (เท่ากับ 6 wt%) และใช้อย่าง ENR-50 12 phr ร่วมกับ TESPT 1.8 phr (เท่ากับ 3 wt%) มีความทนทานต่อการฉีกขาดใกล้เคียงกัน

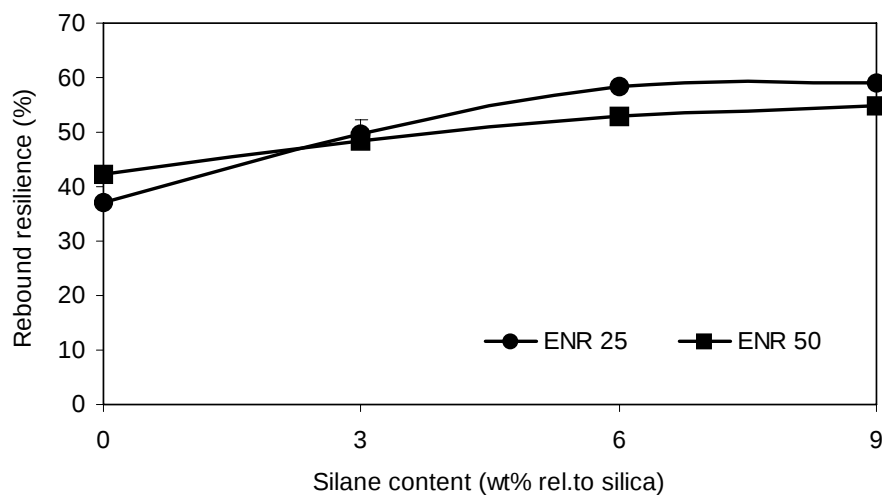
การใช้ไซเลน TESPT มีผลปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระเด็นตัวตั้งผลที่แสดงในรูปที่ 39-41 โดยยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาที่ใช้อย่าง ENR-25 และ ENR-50 ร่วมกับไซเลนมีปริมาณยางสูญเสียสัมพัทธ์จากการขัดถูใกล้เคียงกันและมีค่าเปลี่ยนแปลงไม่มากหลังจากใช้ไซเลนเกิน 1.8 phr หรือ 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกา ในขณะที่ยางมีความร้อนสะสมลดลงมากเมื่อใส่ไซเลนลงไป สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการกระเด็นกระดอนของยาง เมื่อพิจารณาปริมาณไซเลนที่เหมาะสมสำหรับยางทั้งสองชุดพบว่าเมื่อใช้ ENR-25 ร่วมกับ NR ควรใช้ไซเลนที่ 6 wt% แต่หากใช้ ENR-50 ผสมกับ NR สามารถใช้ไซเลนในปริมาณน้อยลงได้คือที่ 3 wt% ของน้ำหนักซิลิกาที่ใช้ในสูตรยางคอมปาวด์



รูปที่ 39 ความทนทานต่อการสึกหรอของยาง NR ที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



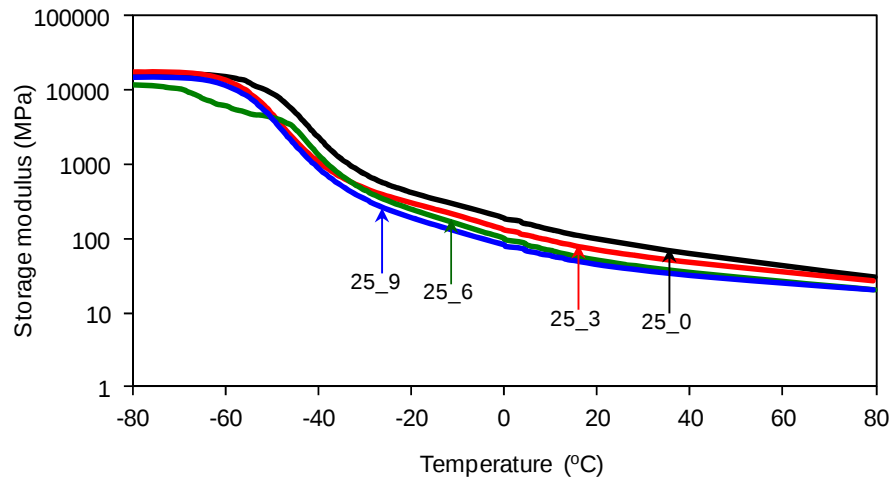
รูปที่ 40 ความร้อนสะสมของยาง NR ที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



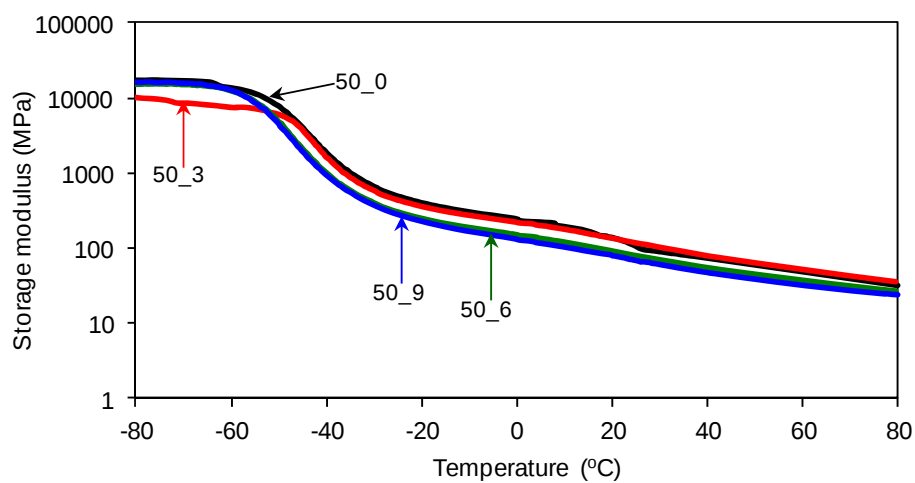
รูปที่ 41 การกระดุ้งตัวของยาง NR ที่ใช้อย่าง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

5.3.5 สมบัติเชิงกลพลวัต

ผลการทดสอบการเปลี่ยนแปลงของค่ามอดุลัสสะสมตามอุณหภูมิของยางวัลคาไนซ์เมื่อแปรปริมาณไซเลนที่ใช้ ร่วมกับยาง ENR-25 และ ENR-50 ดังรูปที่ 42 และ 43 จะเห็นว่าในช่วงที่วัสดุอยู่ใน Rubbery state การเพิ่มปริมาณไซเลนทำให้ยางมีค่ามอดุลัสสะสมลดลงแสดงว่าโมเลกุลยางสามารถเคลื่อนไหวตอบสนองต่อแรงเค้นได้ดีขึ้นซึ่งน่าจะเป็นผลจากการกระจายตัวที่ดีขึ้นของสารตัวเติม

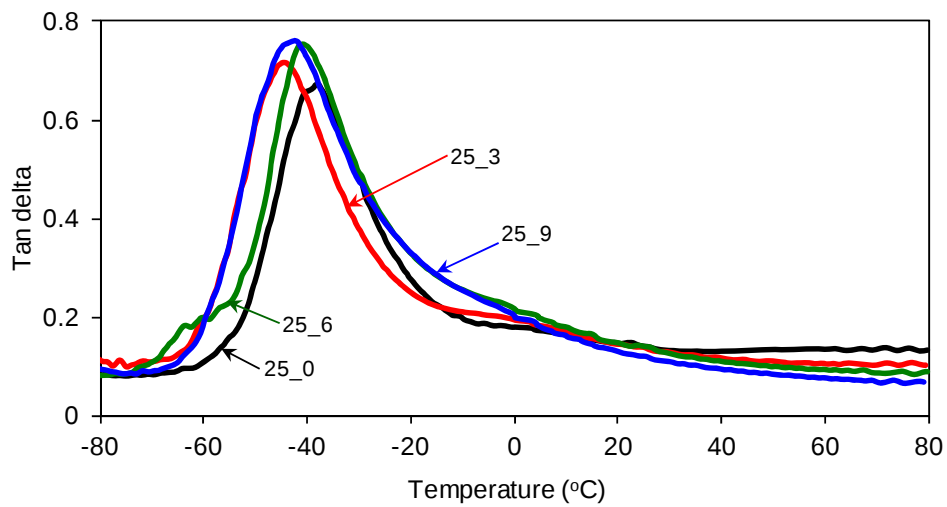


รูปที่ 42 มอดุลัสสะสมของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

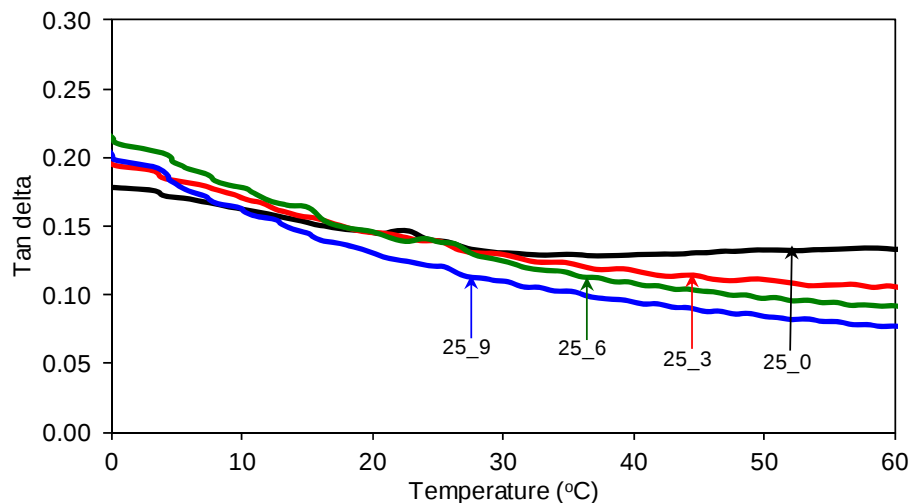


รูปที่ 43 มอดุลัสสะสมของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

การเปลี่ยนแปลงของค่า $\tan \delta$ หรือแทนเจนต์สูญเสียของยางวัลคาไนซ์ตามอุณหภูมิแสดงดังรูปที่ 44-47 โดยการผสมยาง ENR ปริมาณ 12 phr ลงไปในยาง NR ซึ่งมีอุณหภูมิที่ยางมีสภาพแข็งคล้ายแก้วหรืออุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ต่างกัน ทำให้ยางเบลนด์ที่ได้แสดงลักษณะพิเศษเล็กๆที่เกิดจากทรานสิชันของยาง ENR นี้ด้วย ซึ่งจากรูปที่ 44 และ 46 จะเห็นว่ายาง ENR-50 มี T_g สูงกว่ายาง ENR-25 สำหรับยางซึ่งเป็นวัสดุวิสโคอิลาสติก การเปลี่ยนแปลงของค่า T_g ส่งผลต่อสมบัติของยางที่ได้ด้วยโดยเฉพาะสมบัติเชิงไดนามิกส์

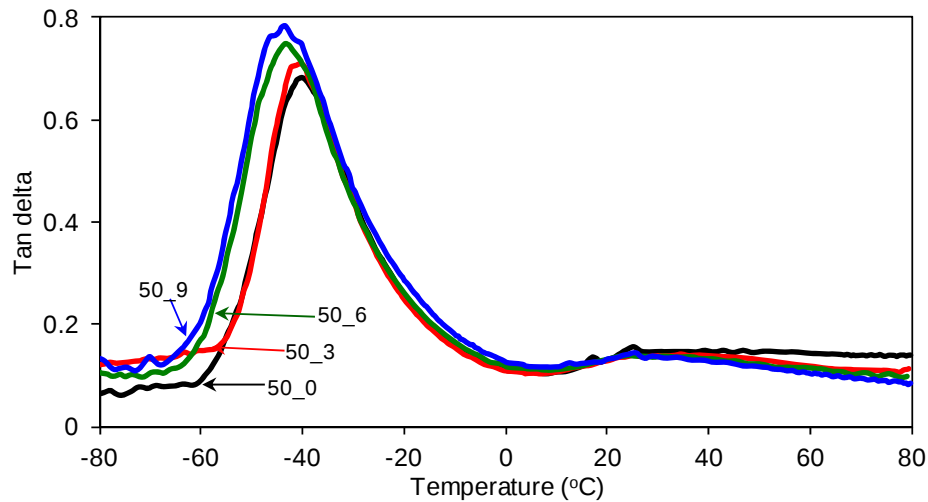


รูปที่ 44 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

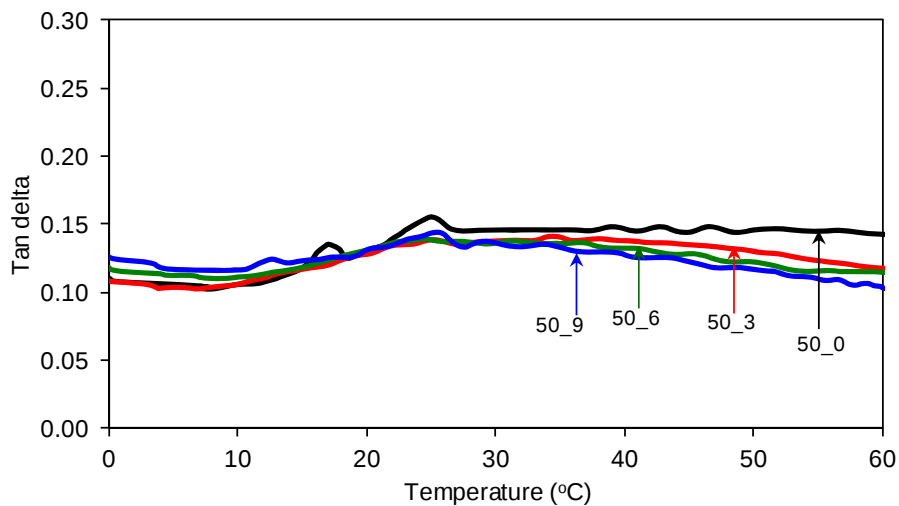


รูปที่ 45 แทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60 °C ของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

เมื่อพิจารณาค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 °C ที่สะท้อนถึงสมบัติการเกาะถนนของยางล้อและค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60 °C ซึ่งใช้บ่งชี้ความต้านทานต่อการหมุนของล้อของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาโดยใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT ปริมาณต่างๆในรูปที่ 45 พบว่า การใส่ไซเลนมีผลให้ยางมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 °C เพิ่มขึ้น และมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60 °C ลดลง แสดงว่าหากนำคอมปาวด์ไปทำยางล้อจะได้ยางที่มีสมบัติการเกาะถนนดีขึ้นและมีความต้านทานต่อการหมุนของล้อลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่มีเฉพาะยาง ENR-25 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยสูตรที่ใช้ไซเลน 9 wt% มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60 °C ต่ำที่สุด แต่สูตรที่ใช้ไซเลน 6 wt% มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 °C สูงสุด

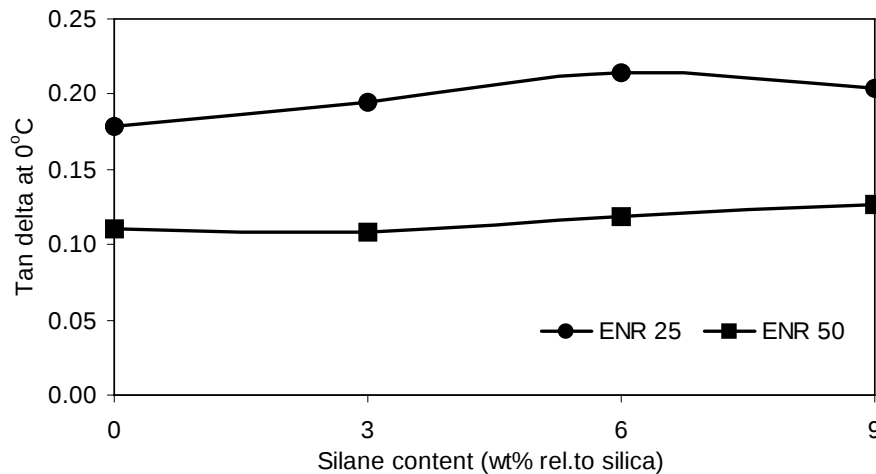


รูปที่ 46 แทนเจนต์สูญเสียของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

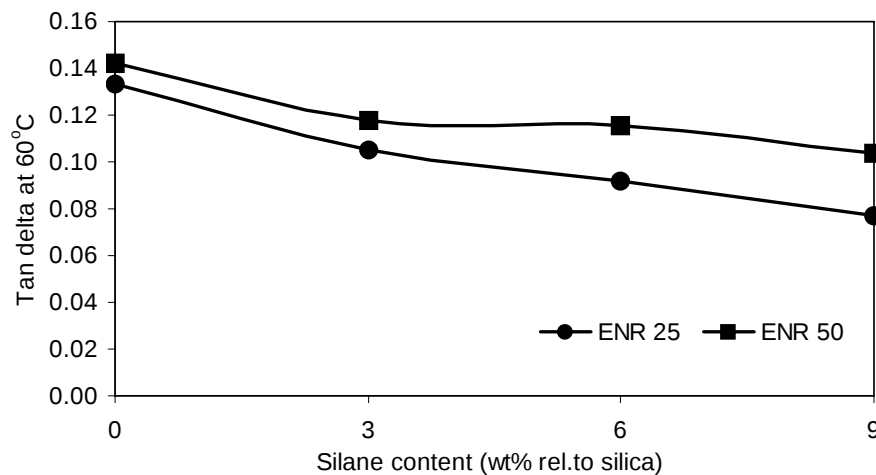


รูปที่ 47 แทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60 °C ของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

จากผลการทดสอบสมบัติการแปรรูปและสมบัติเชิงกลต่างๆของยางคอมปาวด์ที่ผ่านมา ถึงแม้ว่าการใช้ยาง ENR-50 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกา จะให้ผลโดยรวมดีในระดับใกล้เคียงกับการใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT 6 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของซิลิกา แต่จากผลการวิเคราะห์ค่าแทนเจนต์สูญเสียดังรูปที่ 47 กลับพบว่าการมียาง ENR-50 เป็นองค์ประกอบในยางคอมปาวด์ส่งผลด้านลบต่อสมบัติ Rolling resistance หรือความต้านทานต่อการหมุนของล้อ เพราะมีผลให้ยางมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60 °C สูงกว่า และยางมีสมบัติการยึดเกาะถนนด้อยกว่าเนื่องจากมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 °C ต่ำ ซึ่งค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิทั้งสองเปรียบเทียบระหว่างผลจากการใช้ไซเลนร่วมกับยาง ENR-25 และ ENR-50 สรุปได้ดังแสดงในรูปที่ 48-49



รูปที่ 48 แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C ของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ



รูปที่ 49 แทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ของยาง NR ที่ใช้ยาง ENR 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT แปรปริมาณ

หากพิจารณาสมบัติการเกาะถนนของยางล้อและความต้านทานต่อการหมุนของยางล้อเป็นเงื่อนไขสำคัญจะสามารถสรุปได้ว่ายางคอมปาวด์ที่ใช้ยาง ENR-50 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้สำหรับยางธรรมชาติผสมซิลิกานั้นไม่เหมาะสมสำหรับการทำยางล้อประหยัดพลังงานเพราะมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C สูง ในขณะที่มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C ต่ำกว่าการใช้ยาง ENR-25 ร่วมกับไซเลน

การเปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยใช้ยาง ENR ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน TESPT กับสมบัติของยางอ้างอิงซึ่งเป็นข้อมูลที่ได้จากภาคอุตสาหกรรมและสมบัติของยางสูตรทดสอบดอกยางล้อตามมาตรฐาน ASTM E1136-93 แสดงได้ดังตารางที่ 5 จะเห็นว่าเมื่อใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT ปริมาณ 3.6 phr หรือ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกาให้สมบัติของยางโดยรวมดีที่สุด

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์กับยางในอุตสาหกรรมและยางทดสอบในมาตรฐาน

Properties	Industry*	ASTM E 1136	ENR-25 + TESPT (phr)				ENR-50 + TESPT (phr)			
			0	1.8	3.6	5.4	0	1.8	3.6	5.4
Specific gravity	1.175		1.144	1.133	1.155	1.155	1.148	1.157	1.144	1.141
ML1+4 (100°C)	74		50.6	60.7	67.6	67.7	57.3	67.3	69.7	76.4
Cure time (min)	10	15	31.48	15.01	7.76	4.53	13.53	8.42	6.82	5.51
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	7.50	9.15	14.97	19.17	10.92	13.42	15.61	17.55
T.S. (MPa)	20.4	15.2	17.67	23.74	28.12	28.01	21.28	24.14	25.35	25.25
E.B. (%)	460	420	531	568	490	414	499	467	442	405
Hardness (Shore A)	65	65	61.0	63.5	65.5	67.0	64.5	67.0	67.0	66.0
Tan δ at 0°C *	0.52		0.178	0.194	0.214	0.203	0.111	0.109	0.119	0.127
Tan δ at 60°C	0.13		0.133	0.105	0.092	0.077	0.142	0.118	0.116	0.104

หมายเหตุ * ข้อมูลของสมบัติต่างๆได้จากผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่แห่งหนึ่งในประเทศ ไม่สามารถระบุชื่อได้ตามข้อตกลง

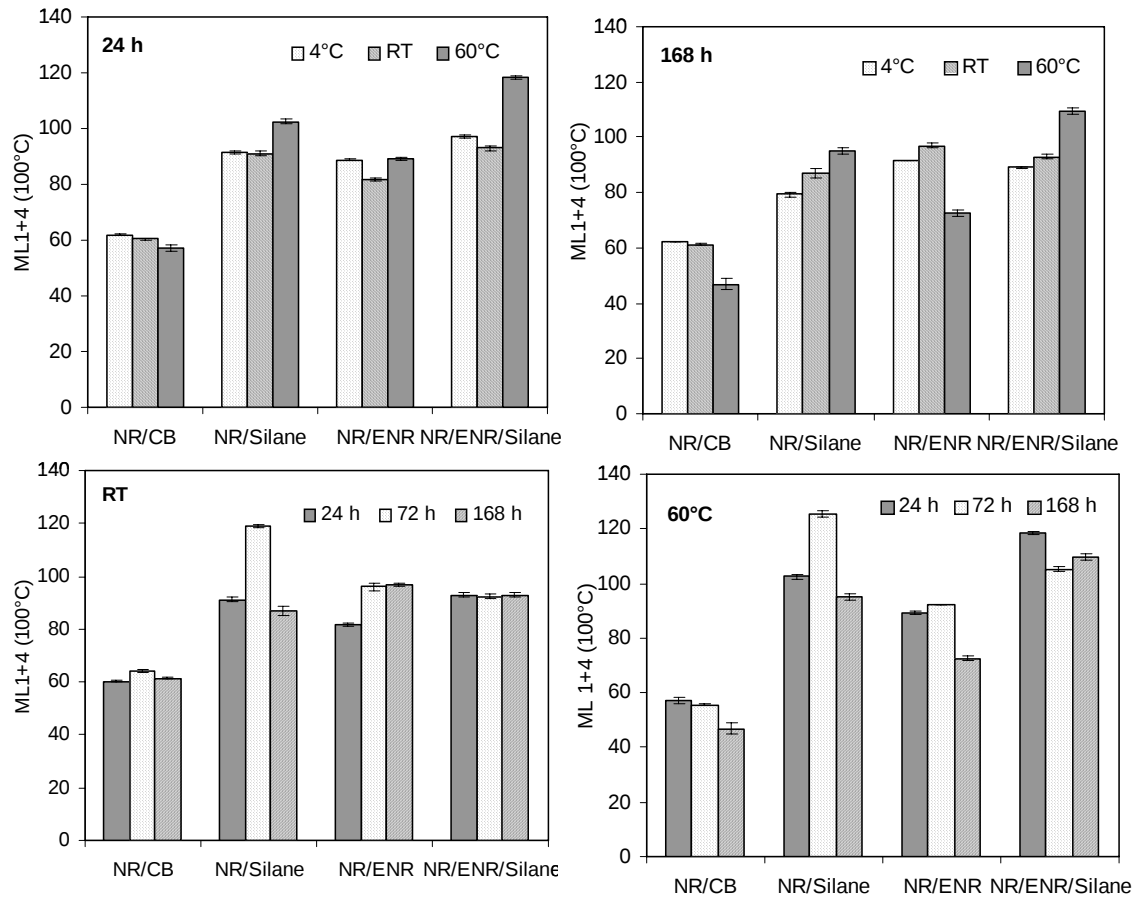
** Tan δ at 0°C = 0.19 for low RR tire treads (Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. The Rubber Formulary, Noyes Publications, New York.)

5.4 การเปลี่ยนแปลงของสมบัติยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาที่ใช้สารคู่ควบไซเลน และใช้สารคู่ควบไซเลน ร่วมกับยางธรรมชาติพอกไซด เปรียบเทียบกับยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยเขม่าดำ

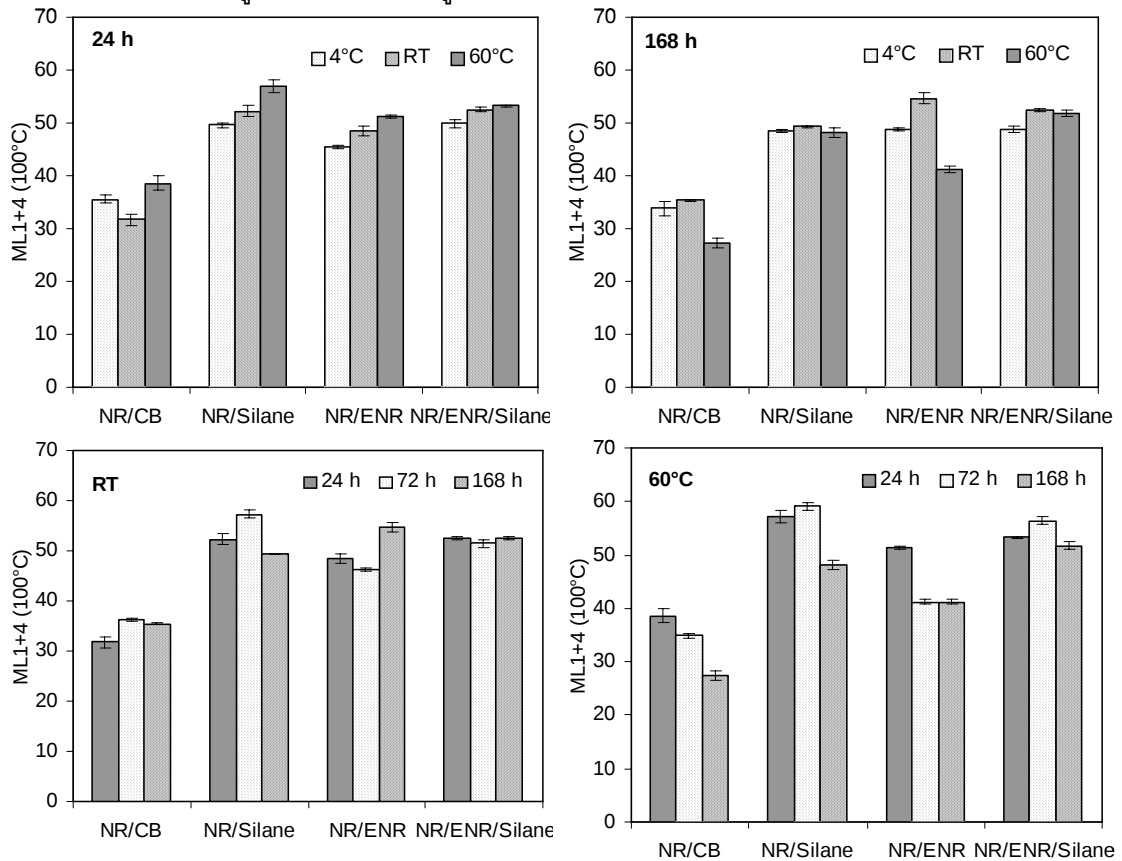
การศึกษาอิทธิพลของสภาวะการเก็บรักษาอย่างมาสเตอร์แบทก่อนที่จะนำไปผสมสารวัลคาไนซ์เพื่อเตรียมเป็น Final compound ที่มีต่อสมบัติต่างๆทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์ โดยแปรสภาวะการเก็บที่อุณหภูมิต่างกันสามระดับ ได้แก่ 4°C อุณหภูมิห้อง (RT) และ 60°C เก็บยางไว้นาน 24, 72 และ 168 ชั่วโมง ได้ผลการทดสอบสมบัติต่างๆของยางคอมปาวด์ทั้ง 4 สูตร ซึ่งได้แก่ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยเขม่าดำ N330 ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกา ร่วมกับ TESPT 5.4 phr ยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยมียาง ENR-25 12 phr และยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกา โดยมียาง ENR-25 12 phr ร่วมกับ TESPT 3.6 phr เป็นดังต่อไปนี้ ในที่นี้นอกจากจะพิจารณาผลของสภาวะการเก็บต่อการเปลี่ยนแปลงของสมบัติแล้ว จะได้เปรียบเทียบผลของการเสริมแรงด้วยเขม่าดำกับซิลิกาที่มีต่อสมบัติต่างๆของยางด้วย

5.4.1 ความหนืดมูนี และลักษณะการวัลคาไนซ์

ยางมาสเตอร์แบทก่อนใส่สารวัลคาไนซ์ที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำมีความหนืดมูนีต่ำกว่ายางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา เมื่อเปรียบเทียบที่เวลาการเก็บนานเท่ากัน ยางที่ใช้สารคู่ควบไซเลนมีความหนืดมูนีเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนหากเก็บที่อุณหภูมิสูง 60°C แต่การเก็บที่ 4°C และอุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลาหนึ่งสัปดาห์หรือ 168 ชั่วโมงทำให้ความหนืดมูนีเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ส่วนยางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ และซิลิกาที่ใช้ยาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้โดยไม่ใส่ไซเลนมีความหนืดมูนีไม่เปลี่ยนแปลงหากเก็บที่อุณหภูมิ 4°C และอุณหภูมิห้อง แต่กลับมีค่าลดลงหากเก็บที่อุณหภูมิ 60°C นาน 168 ชั่วโมง การเพิ่มขึ้นของความหนืดมูนีกรณีที่มีไซเลนและเก็บที่อุณหภูมิสูงน่าจะเป็นผลจากกัมมันต์ แต่การเก็บยางที่อุณหภูมิสูงนี้เป็นเวลานานก็มีผลให้ยางธรรมชาติเกิดการเสื่อมสภาพได้เช่นเดียวกันซึ่งจะทำให้ความหนืดลดลง

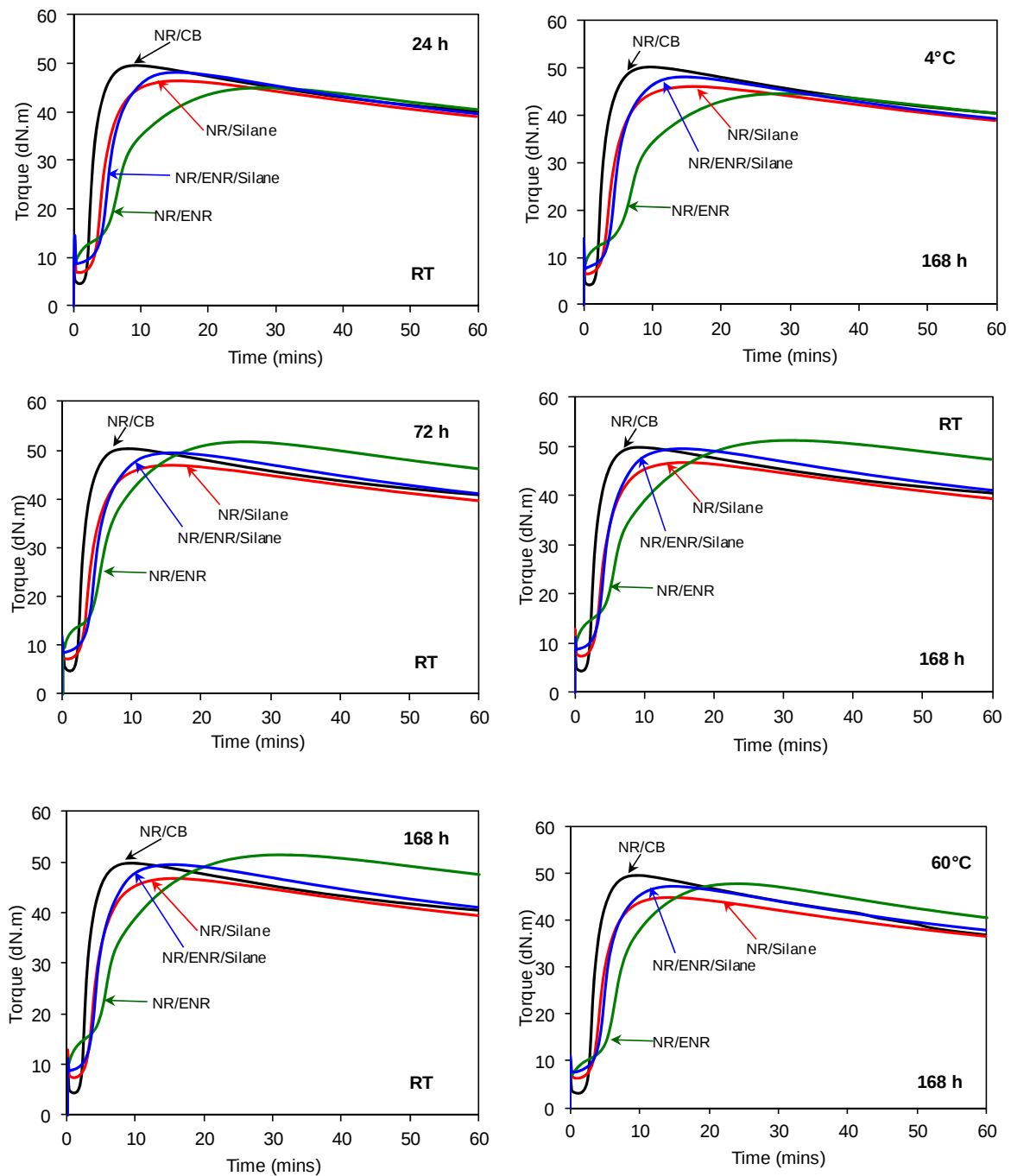


รูปที่ 50 ความหนืดมูนีของยางมาสเตอร์แบทก่อนใส่สารวัลคาไนซ์



รูปที่ 51 ความหนืดมูนีของยางคอมปาวด์สุดท้ายหลังใส่สารวัลคาไนซ์

หลังการบดผสมยางที่เก็บไว้ภายใต้สภาวะต่างๆกับสารตัวเร่งและกำมะถันบนเครื่องบดยางสองลูกกลิ้งทำให้ยางแต่ละสูตรมีความหนืดมูนนี้ใกล้เคียงกันมากขึ้น โดยการบดผสมในขั้นตอนที่สองนี้จะช่วยให้เกิดการกระจายตัวของสารตัวเติมได้เพิ่มขึ้น พบว่ายางที่ผ่านการเก็บที่ 60°C นาน 168 ชั่วโมงเท่านั้นที่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนืดมูนน้อยอย่างชัดเจนโดยมีค่าลดลงซึ่งน่าจะเป็นผลจากการออกซิเดชันของยาง ดังนั้นจึงแสดงว่าซิลิกาไม่ได้เกิดการเคลื่อนที่มาเกาะกลุ่มกันใหม่ในระหว่างการเก็บหรือไม่ได้เกิด Flocculation อย่างมีนัยสำคัญภายใต้สภาวะการเก็บที่ศึกษา ซึ่งอาจจะเป็นเพราะในระบบมียาง ENR หรือไซเลนที่ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางแล้ว

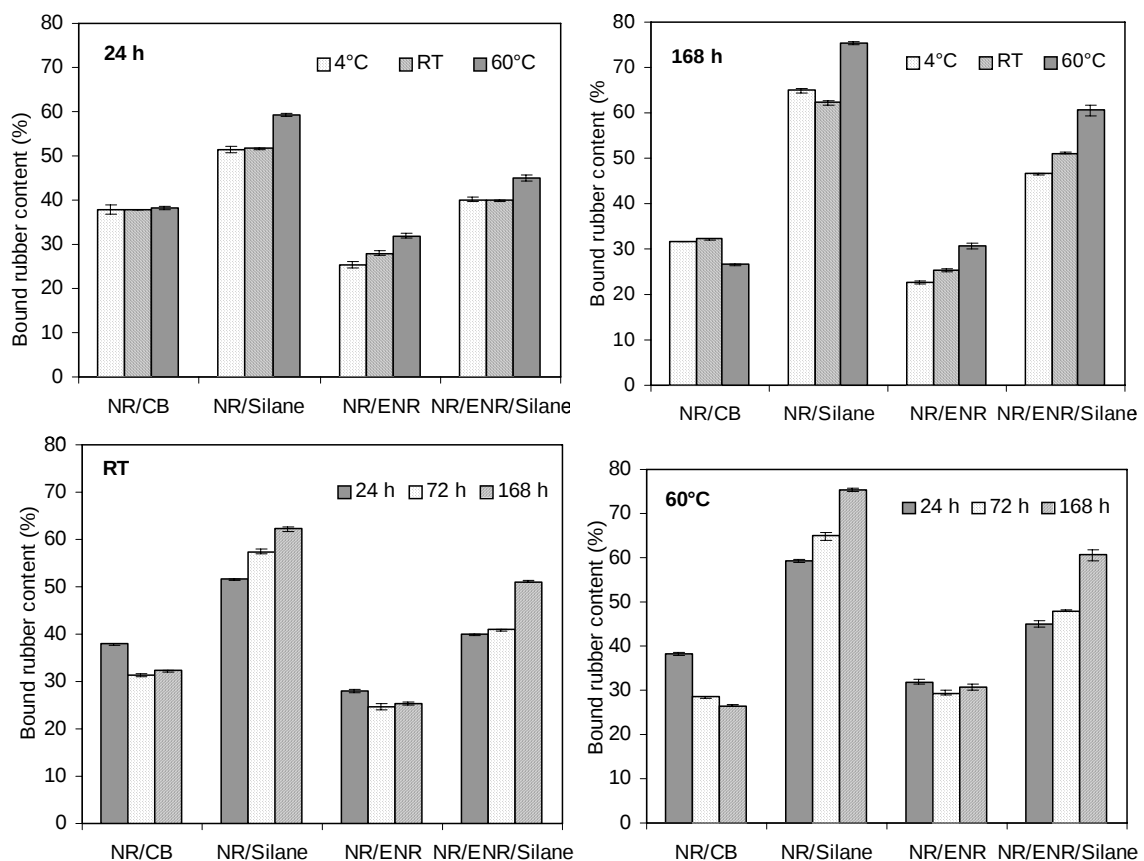


รูปที่ 52 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์หลังการเก็บไว้ที่สภาวะต่างๆ

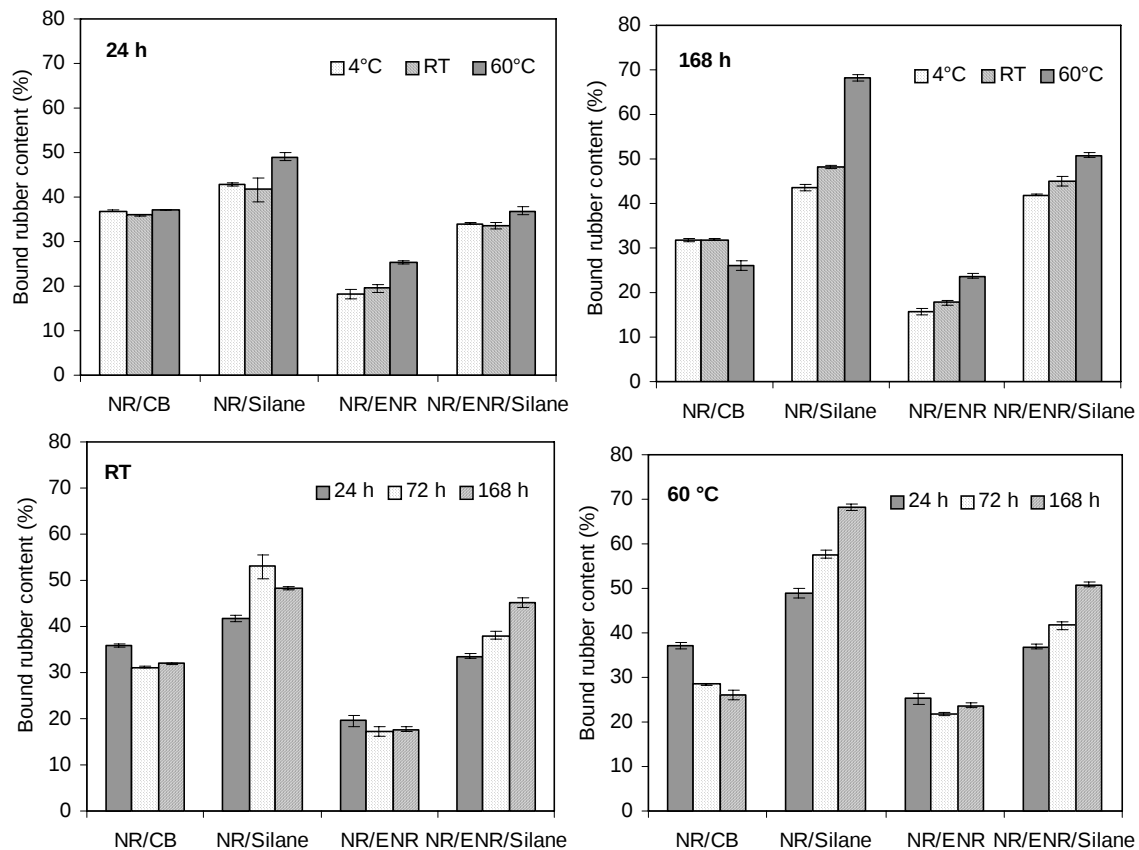
จากผลการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 52 พบว่ายางคอมปาวด์ที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำมีเวลาสก๊อชและเวลาการวัลคาไนซ์สั้นที่สุด โดยสั้นกว่ายางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลน TESPT และสูตรที่ใช้ยาง ENR-25 เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวซึ่งมีลักษณะการวัลคาไนซ์ด้อยที่สุด โดยจะเห็นว่าในช่วงต้นก่อนที่ยางจะเริ่มเกิดการเชื่อมโยงมีการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิดเล็กน้อยซึ่งลักษณะนี้บ่งบอกว่ายางเกิดการ Flocculation เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิการวัลคาไนซ์ที่ 150°C และยางเข้าสู่สภาวะ optimum cure ช้ากว่าสูตรอื่นๆ ซึ่งลักษณะดังกล่าวบ่งชี้ว่าหมู่ไฮดรอกซิลในยาง ENR-25 ที่ใช้นั้นไม่สามารถเกิดอันตรกิริยากับหมู่ซิลานอลเพื่อลดความเป็นขั้วและความเป็นกรดได้ในระดับเดียวกับการใช้ไซเลน TESPT ทำให้หมู่ซิลานอลที่ยังเป็นอิสระยังสามารถรบกวนปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ได้ และยังสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้จนเกิดลักษณะการรวมตัวกันใหม่เมื่อได้รับความร้อนไปช่วยเร่งให้การเคลื่อนที่ของกลุ่มก้อนของซิลิกาเกิดได้ง่ายขึ้น ยางคอมปาวด์ที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ ยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับ TESPT และยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับ TESPT กับ ENR มีค่าแรงบิดสูงสุดใกล้เคียงกัน แต่ยางคอมปาวด์ที่ใช้ซิลิกาโดยไม่ใช้ไซเลนและใส่เพียงยาง ENR-25 ในปริมาณ 12 phr มีลักษณะการวัลคาไนซ์แตกต่างกันเมื่อเปลี่ยนแปลงสภาวะการเก็บยางมาสเตอร์แบท จะเห็นว่ายางเริ่มมีค่าแรงบิดสูงสุดสูงกว่าสูตรอื่นๆเมื่อใช้ยางมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 72 และ 168 ชั่วโมง ซึ่งแสดงว่าในระบบนี้ซิลิกามีการกระจายตัวและมี Compound storage stability ด้อยกว่าสูตรอื่นๆ

5.4.2 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content)

ผลการทดสอบหาปริมาณยางบาวด์เพื่อวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม แสดงดังรูปที่ 53-54



รูปที่ 53 ปริมาณยางบาวด์รวม (Total bound rubber content) ของยางคอมปาวด์หลังการเก็บไว้ที่สภาวะต่างๆ

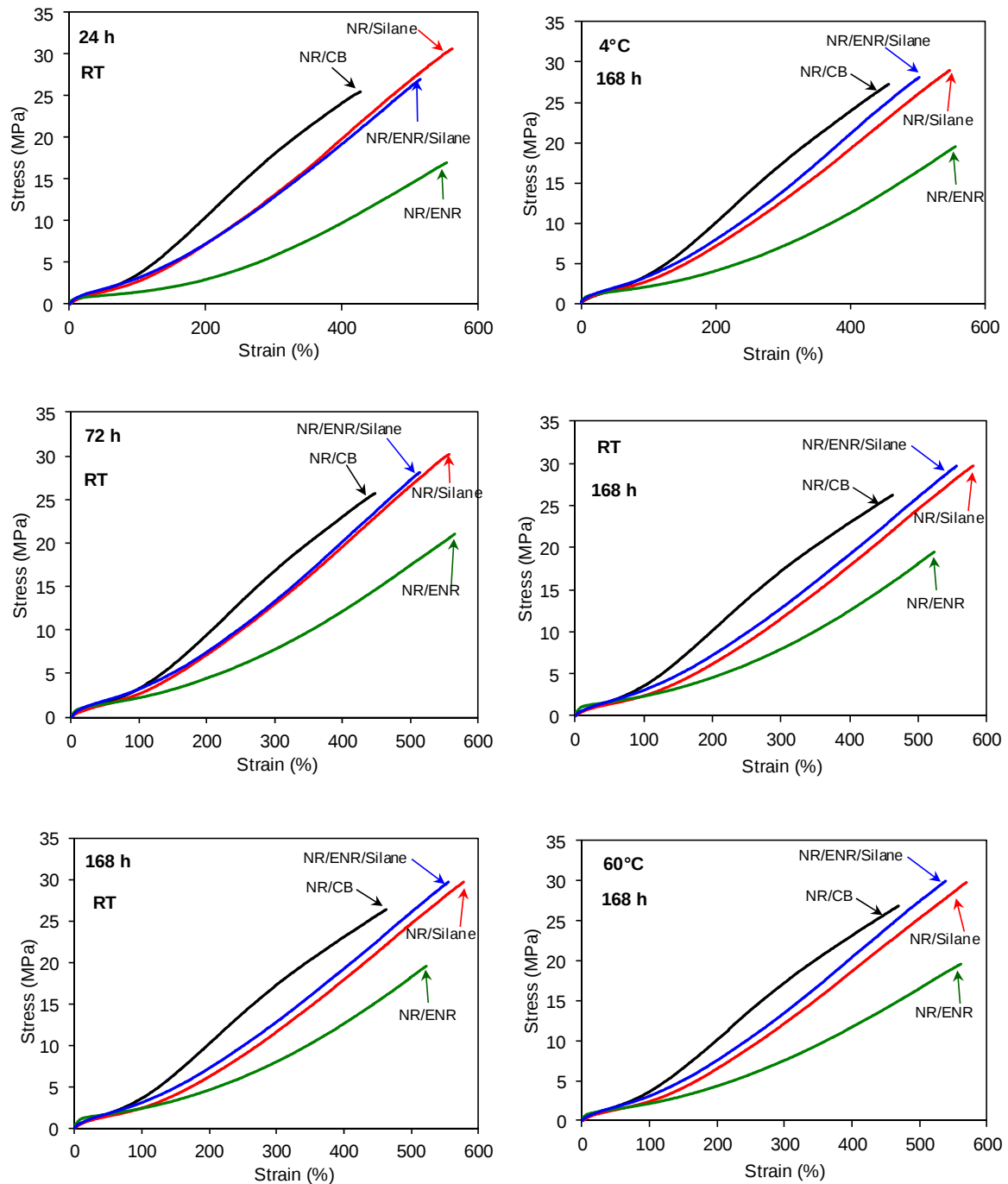


รูปที่ 54 ปริมาณยางบาวด์ (Chemically bound rubber content) ของยางคอมปาวด์หลังการเก็บไว้ที่สภาวะต่างๆ

ผลการทดสอบในรูปที่ 53 เป็นปริมาณยางบาวด์รวมที่เกิดจากอันตรกิริยาทั้งแบบกายภาพและเคมี แต่ผลในรูปที่ 54 นั้นได้จากการทดสอบภายใต้สภาวะที่มีแอมโมเนียจึงเป็นปริมาณยางบาวด์ที่เกิดจากอันตรกิริยาทางเคมีและยางที่เกิดการดูดซับแบบกายภาพแบบเหนียวแน่นบนอนุภาคสารตัวเติม จากทั้งสองรูปจะเห็นว่าผลมีแนวโน้มในลักษณะเดียวกัน คือ ยางที่ใช้ Silica/silane (5.4 phr) มีปริมาณยางบาวด์สูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วย Silica/ENR (12 phr)/silane (3.6 phr) และสูงกว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ (NR/CB) ในขณะที่ยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับ ENR (12 phr) มีปริมาณยางบาวด์ต่ำสุด แสดงให้เห็นว่าสารตัวเติมซิลิกากับเขม่าดำมีระดับของอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับยางต่างกัน และในกลุ่มของยางที่ใช้ซิลิกานั้นระดับของอันตรกิริยาขึ้นอยู่กับสารคู่ควบไซเลนหรือสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้ สารคู่ควบไซเลนชนิด TESPT ที่ใช้นั้นนอกจากจะเกิดปฏิกิริยาไซลาโนเซชันเชื่อมต่อระหว่างหมู่อัลคอกซีของไซเลนกับหมู่ไซลานอลของซิลิกาในระหว่างการผลิตที่อุณหภูมิสูงแล้ว ยังเกิดการเชื่อมโยงกับโมเลกุลยางได้บางส่วนจากผลของกำมะถันที่มีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของไซเลนเอง (Kaewsakul *et al.*, 2012) จึงทำมีโมเลกุลยางเกาะติดหรือเชื่อมติดอยู่บนผิวซิลิกาได้มาก ซึ่งการเก็บยางไว้เป็นเวลานานที่อุณหภูมิค่อนข้างสูงก็มีผลให้ปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้น ดังจะเห็นได้จากผลของยางที่เก็บไว้นาน 168 ชั่วโมง และเก็บที่อุณหภูมิ 60 °C ในส่วนผลการทดสอบปริมาณยางบาวด์นี้ ชนิดคอมปาวด์ที่มีการเปลี่ยนแปลงตามสภาวะการเก็บมากที่สุดคือยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลน ในขณะที่การใช้เขม่าดำให้ยางที่มีสมบัตินี้คงที่มากกว่า

5.4.3 สมบัติการดึง (Tensile properties)

ผลการทดสอบสมบัติการดึงของยางแสดงด้วยกราฟความเค้น-ความเครียดได้ดังรูปที่ 55 และรูปที่พล็อตเปรียบเทียบค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% ค่า Reinforcement index ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดดังรูปที่ 56 ถึง 59

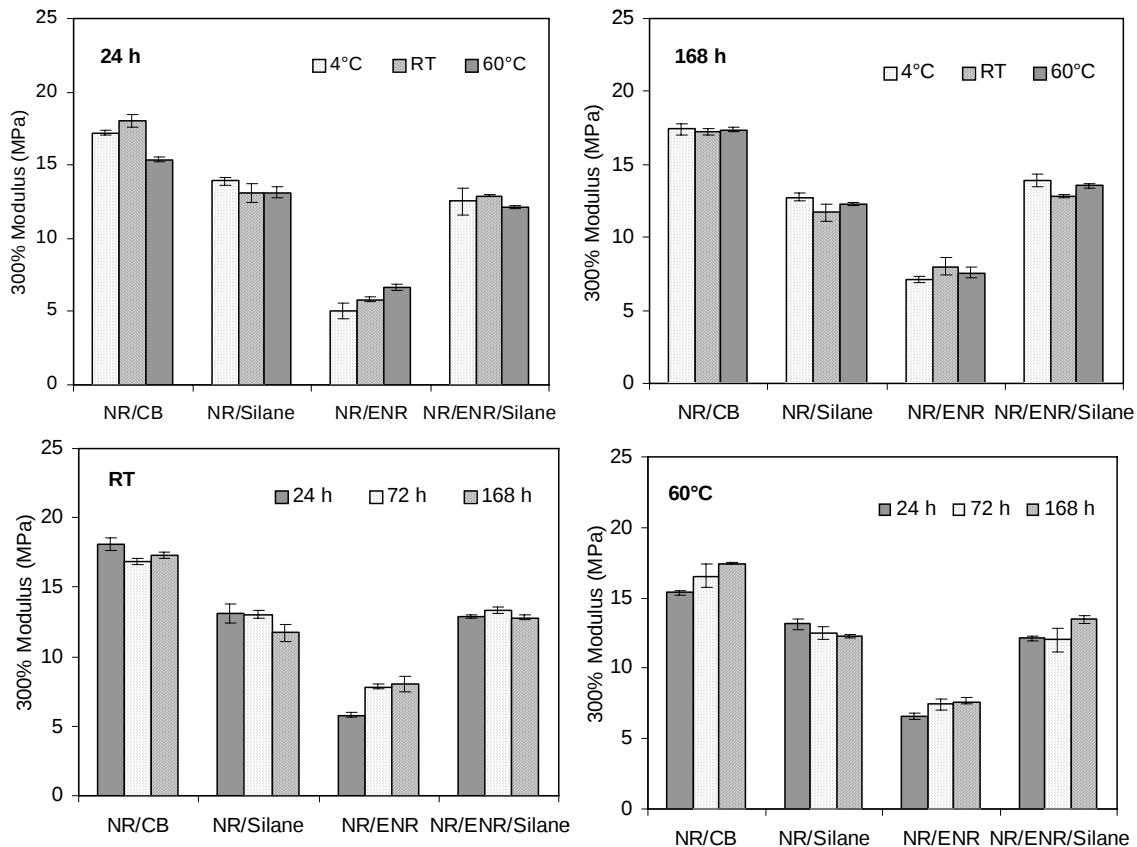


รูปที่ 55 กราฟความเค้น-ความเครียดของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

ผลจาก Stress-strain curve แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำมีมอดุลัสเด่นที่สุด และการใช้ซิลิกาโดยไม่มีสารคู่ควบไซเลนให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติการดึงต่างๆด้อยที่สุด ส่วนการใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนให้ยางที่มีความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดเหนือกว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำแต่มีมอดุลัสด้อยกว่า ทั้งนี้สูตรที่ใช้ไซเลนในปริมาณ 5.4 phr (9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกา) และสูตรที่ใช้ไซเลนปริมาณ 3.6 phr (6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกา) ร่วมกับยาง ENR-25 ปริมาณ 12 phr ให้สมบัติใกล้เคียงกัน แต่สูตรที่มียาง ENR มีแนวโน้มให้ค่ามอดุลัสสูงกว่าเล็กน้อย

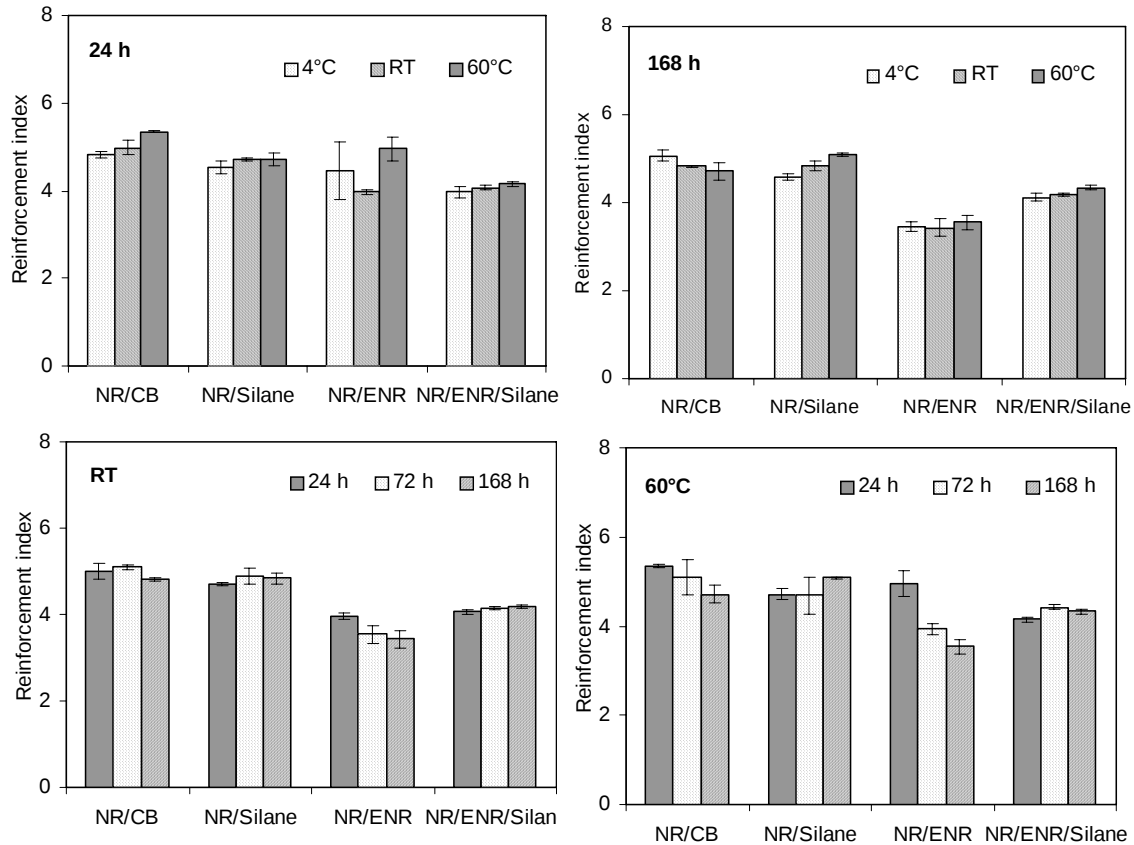
เมื่อเปรียบเทียบค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300 % ดังผลในรูปที่ 56 พบว่าหลังวัลคาไนซ์แล้วยางแต่ละสูตรที่เตรียมได้จากมาสเตอร์แบทท์เก็บไว้ภายใต้สภาวะต่างกันแสดงสมบัติใกล้เคียงกัน ยกเว้นสูตรที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR ที่ค่า

มอดุลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหากเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้นานขึ้นซึ่งก็สอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของค่าแรงบิดสูงสุดในกราฟการวัลคาไนซ์รูปที่ 52 เมื่อเปรียบเทียบผลของชนิดสารตัวเติมและชนิดสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้สำหรับซิลิกา พบว่า ค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 300% เรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ Carbon black (N330) > Silica/silane ~ Silica/ENR/silane > Silica/ENR



รูปที่ 56 มอดุลัสที่ระยะยืด 300% ของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

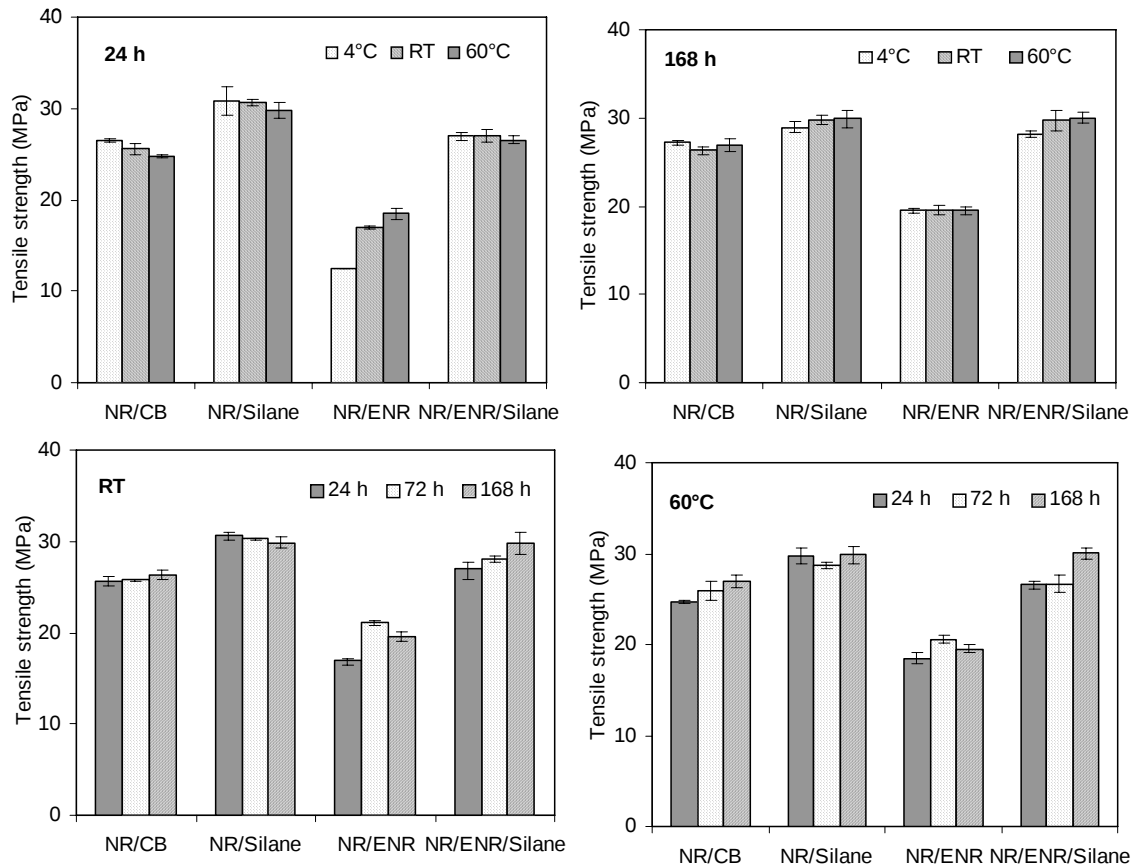
ในส่วนของสมบัติ Reinforcement index ซึ่งคำนวณจากสัดส่วนของมอดุลัสที่ 300% เทียบกับที่ 100% (M300/M100) ดังรูปที่ 57 พบว่าการเสริมแรงด้วยเขม่าดำ และซิลิการ่วมกับไซเลนมีค่า Reinforcement index ในระดับเดียวกัน การลดปริมาณไซเลนและใส่ยาง ENR-25 เข้าไปเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้ Reinforcement index ลดลงเล็กน้อย แต่การใช้เพียงยาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้ยางมี Reinforcement index ต่ำ ดังจะเห็นได้จากลักษณะการเพิ่มขึ้นของค่าความเค้นตามความเครียดที่ต่ำกว่ายางสูตรอื่นๆ ในรูปที่ 55



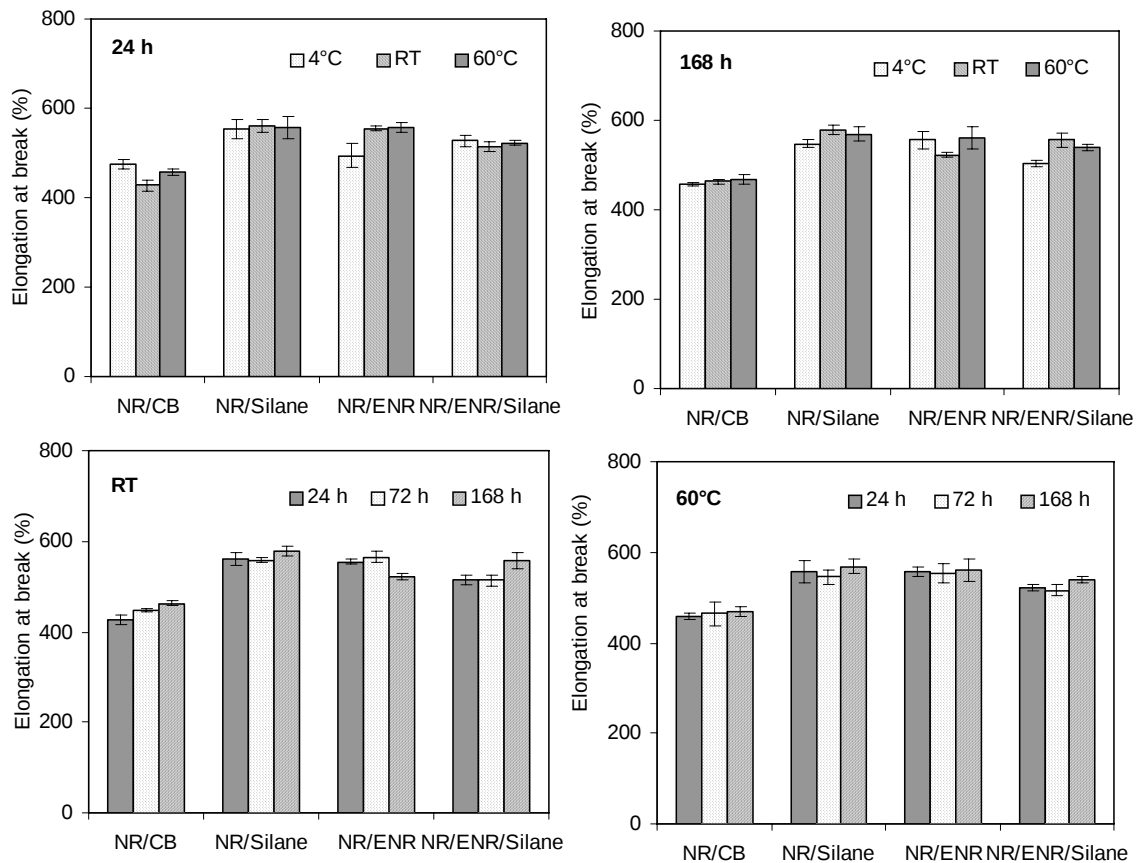
รูปที่ 57 Reinforcement index (M300/M100) ของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดดังแสดงในรูปที่ 58 และ 59 ตามลำดับ จะเห็นว่าสภาวะการเก็บยางมาสเตอร์แบทก่อนนำมาใช้ไม่ส่งผลชัดเจนต่อสมบัติของยางหลังวัลคาไนซ์ ยกเว้นในสูตรที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR ที่มีการเพิ่มขึ้นของค่าความทนทานต่อแรงดึงเล็กน้อยเมื่อเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้นานขึ้นหรือเก็บที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของค่ามอดุลัสดังรูปที่ 56 โดยยางทั้งสี่สูตรแสดงค่าความทนทานต่อแรงดึงเรียงตามลำดับจากมากไปน้อยได้ดังนี้ Silica/silane > Silica/ENR/silane > Carbon black (N330) > Silica/ENR ซึ่งผลการทดสอบนี้แสดงให้เห็นศักยภาพการเสริมแรงของซิลิกาเมื่อใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนและ/หรือสารเพิ่มความเข้ากันได้เหมาะสม แต่เมื่อไรก็ตามที่มีการใช้ซิลิกาโดยมีระดับของอันตรกิริยาและการเชื่อมโยงระหว่างซิลิกากับยางไม่ดีพอก็จะทำให้ได้สมบัติด้อยลงมากและด้อยกว่าการใช้สารตัวเติมเขม่าดำ

จากผลของความสามารถในการยืดจนขาดของยางวัลคาไนซ์ พบว่า ยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่มีมอดุลัสต่ำกว่าสามารถยืดได้มากกว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ ส่วนยางที่ใช้ซิลิกาโดยมียาง ENR-25 เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่มีมอดุลัสต่ำกว่าสูตรอื่นๆ มากแต่ก็ยังยืดได้ในระดับเดียวกันกับยางที่ใช้ซิลิกาสูตรอื่นๆ คาดว่าเป็นผลมาจากระดับของอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมที่ต่ำกว่าสูตรที่ใช้ไซเลน ดังจะเห็นได้จากปริมาณบาวด์ในรูปที่ 53-54 ทำให้ยางขาดได้ง่ายขึ้น



รูปที่ 58 ความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

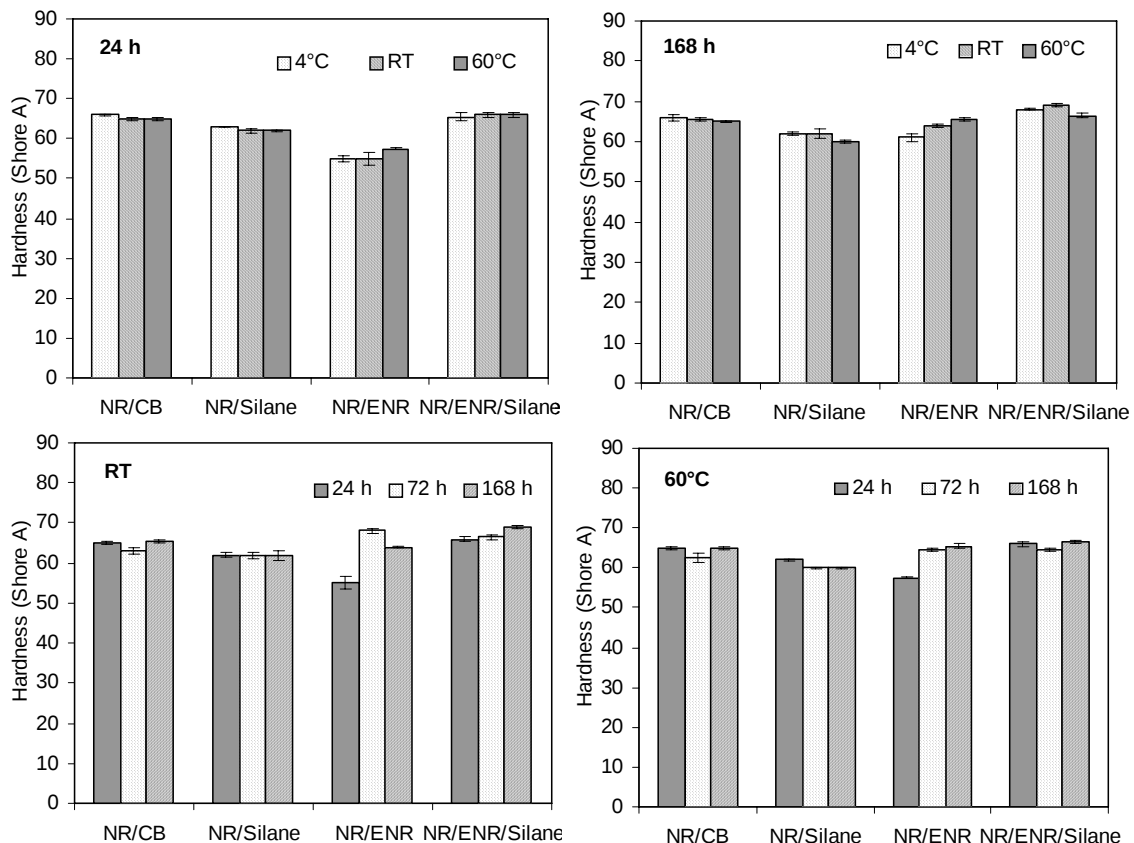


รูปที่ 59 ระยะยืดจนขาดของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

5.4.4 ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระเด็นตัว

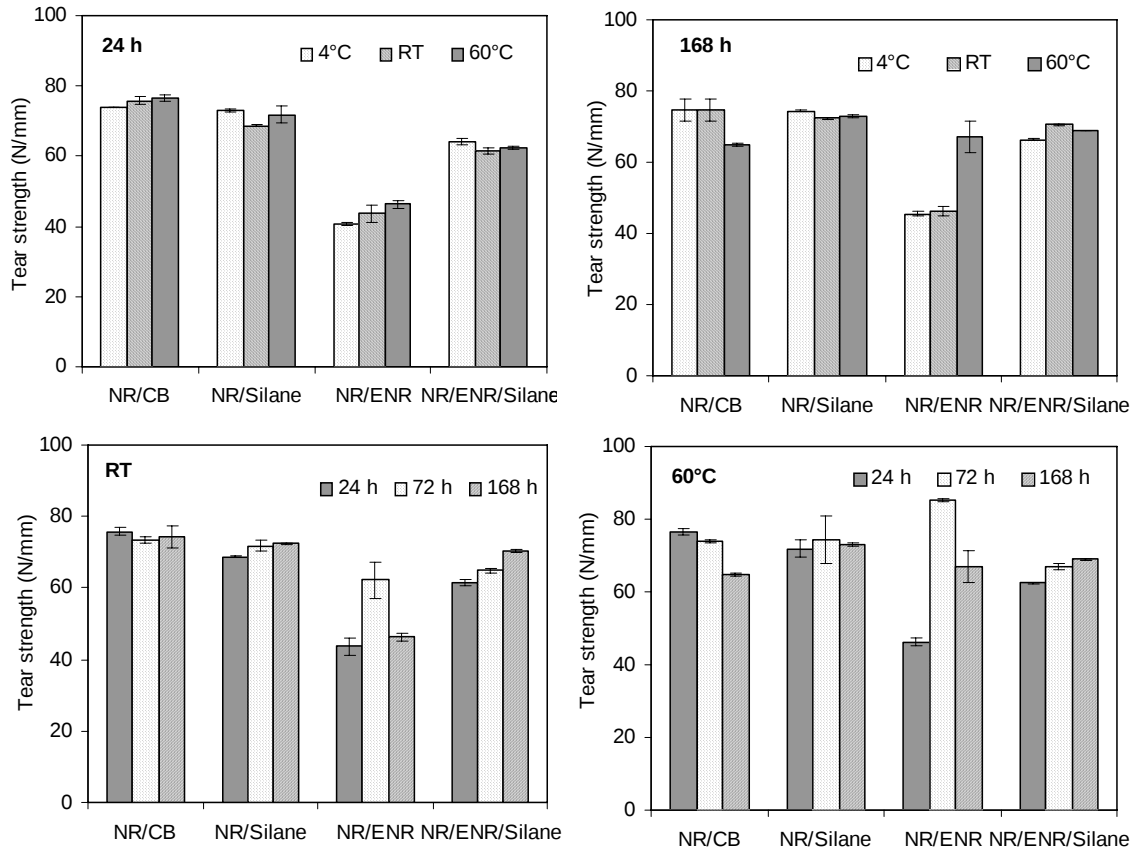
การเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้ที่สภาวะต่างกันก่อนที่จะนำมาเตรียม Final compound ไม่ส่งผลอย่างชัดเจนต่อสมบัติของยางหลังวัลคาไนซ์ ได้แก่ ความแข็ง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความทนทานต่อการสึกหรอ ความร้อนสะสม และการกระเด็นตัว เช่นเดียวกับผลการทดสอบสมบัติการดึง โดยความแตกต่างของสมบัติของยางเป็นผลจากชนิดของสารตัวเติมที่ใช้

ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้เซมาดำและซิลิกามีความแข็งใกล้เคียงกัน โดยในกลุ่มของยางที่ใช้ซิลิกาพบว่าสูตรที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับยาง ENR และไซเลนมีความแข็งสูงกว่าสูตรที่ใช้ซิลิกากับไซเลน และสูตรที่ใช้ซิลิกากับยาง ENR เล็กน้อย

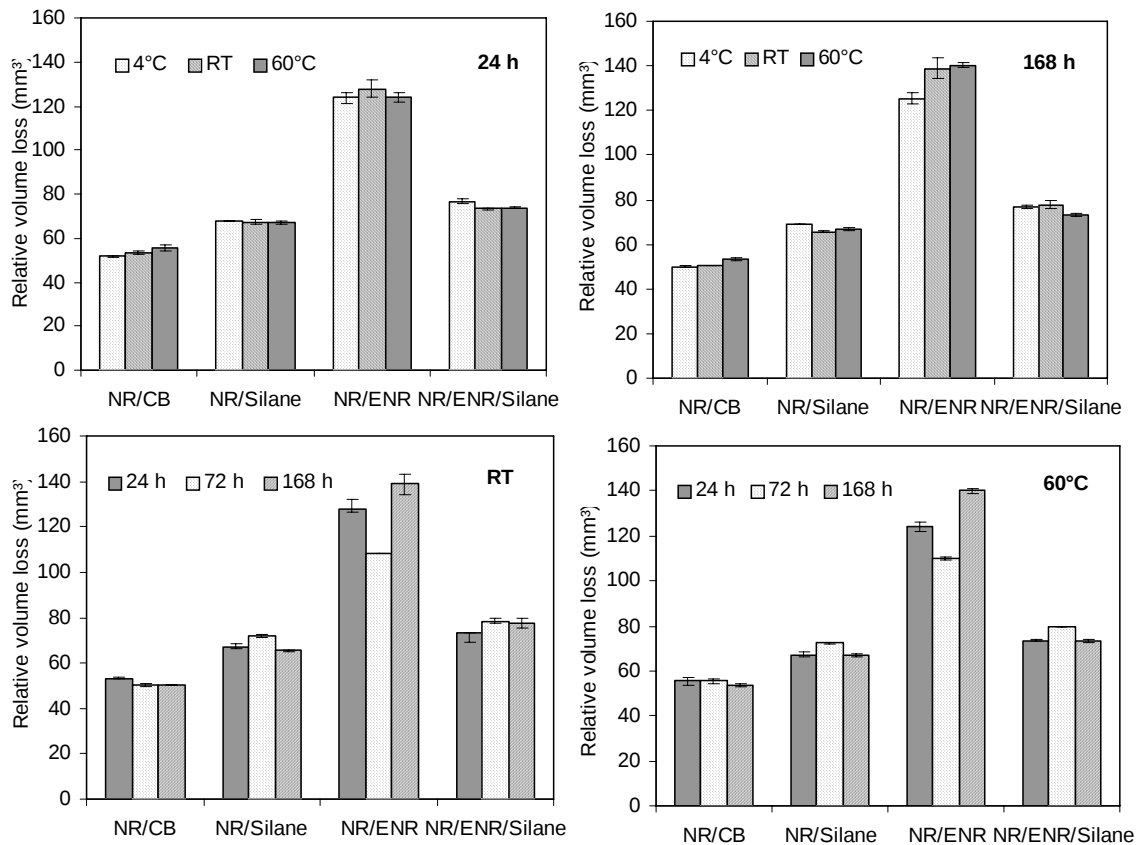


รูปที่ 60 ความแข็งของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

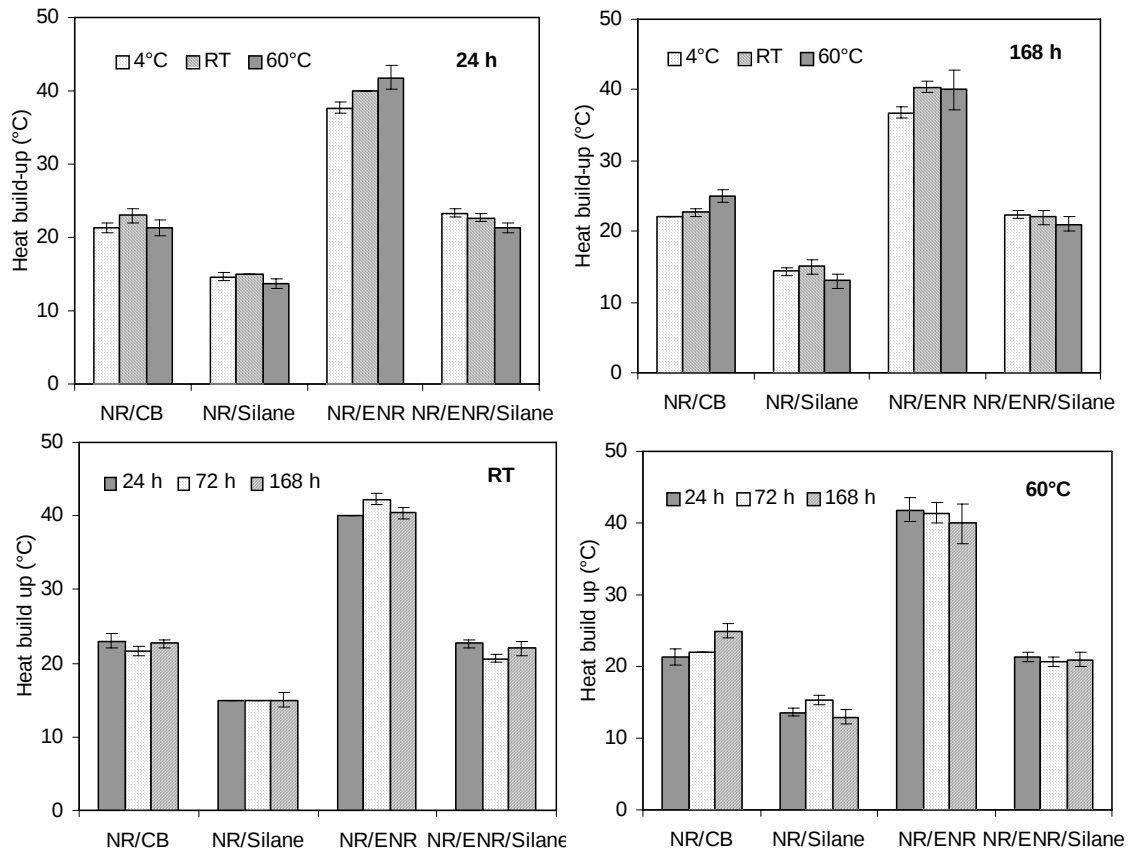
เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบความทนทานต่อการฉีกขาดของยางในรูปที่ 61 พบว่าการใช้เซมาดำและการใช้ซิลิกาโดยมีสารคู่ควบไซเลนให้สมบัติที่ดีใกล้เคียงกัน และเหนือกว่ายางที่ใช้ซิลิกาแบบไม่มีไซเลนมาก ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติอื่นๆที่ผ่านมา เป็นการยืนยันว่าการใช้ซิลิกาเพื่อเสริมแรงในยางนั้นจำเป็นต้องมีสารคู่ควบไซเลนที่ทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างซิลิกากับยาง การมีสารเพิ่มความเข้ากันได้เพื่อปรับปรุงการกระจายตัวของซิลิกาในยางและให้เกิดอันตรกิริยาทางกายภาพระหว่างซิลิกากับยางนั้นจึงไม่เพียงพอ ดังจะเห็นได้จากผลการทดสอบความทนทานต่อการสึกหรอในรูปที่ 62 ด้วยที่แสดงให้เห็นว่ายางที่ใช้ซิลิกาแบบไม่มีไซเลนแต่มียาง ENR เพิ่มความเข้ากันได้ มีปริมาตรสูญหายสัมพัทธ์สูงสุดหรือมีความทนทานต่อการสึกหรอด้อยที่สุด สำหรับสมบัตินี้การใช้เซมาดำ High abrasion furnace black (HAF หรือ N330) ให้สมบัติดีที่สุด



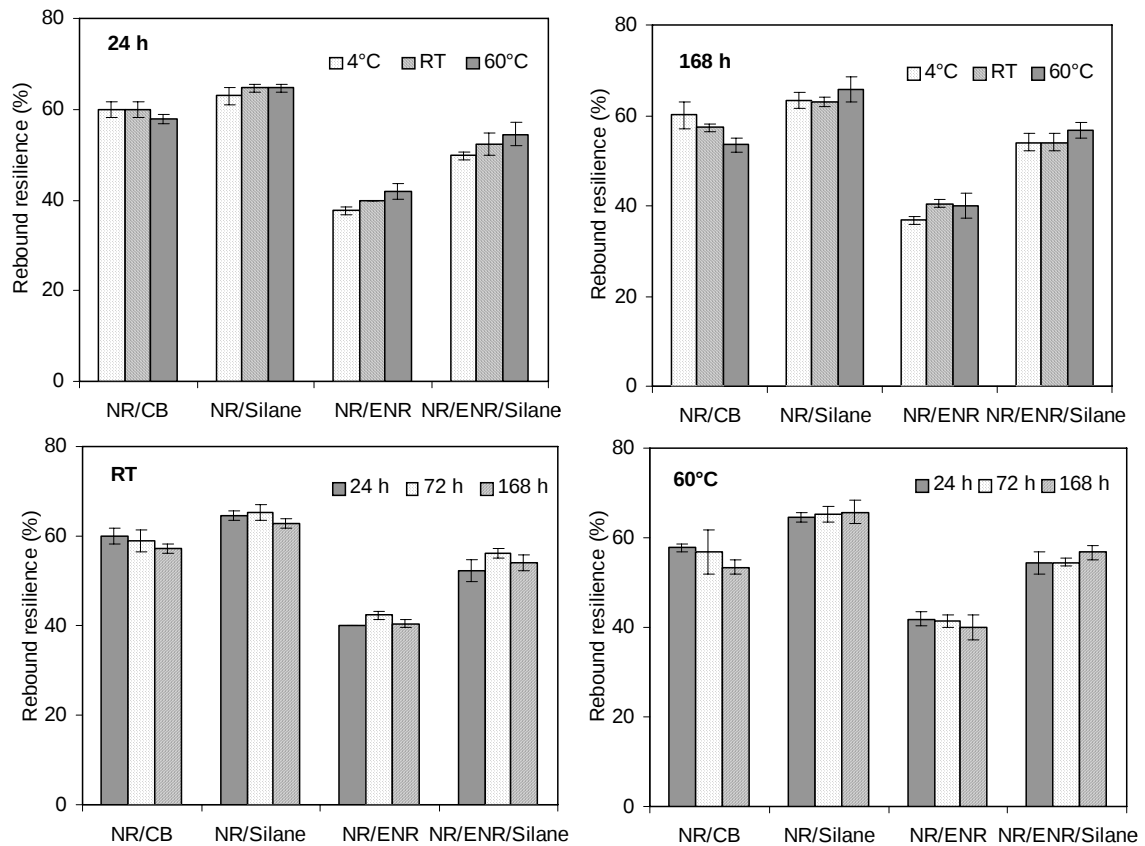
รูปที่ 61 ความทนทานต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ



รูปที่ 62 ความทนทานต่อการสึกหรอของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ



รูปที่ 63 ความร้อนสะสมของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

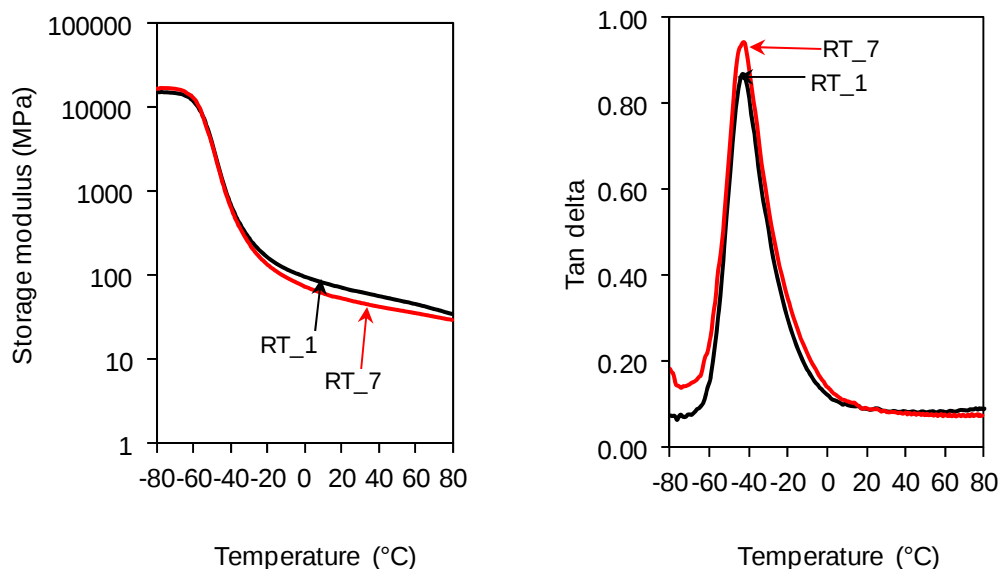


รูปที่ 64 การกระดุ้งตัวของยางวัลคาไนซ์หลังเก็บยางคอมปาวด์ไว้ที่สภาวะต่างๆ

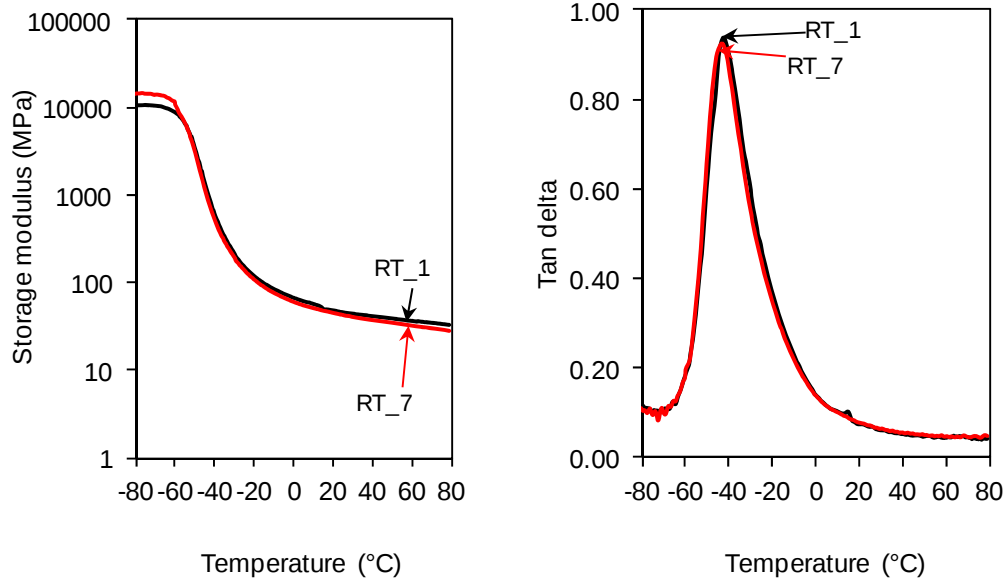
ความร้อนสะสมในยางวัลคาไนซ์ที่ถูกกระทำให้ผิดรูปแบบไดนามิกส์เป็นผลมาจากสมบัติวิสโคอิลาสติกของวัสดุซึ่งมีส่วนของ Viscous ที่ไม่สามารถคืนรูปและพลังงานได้ทำให้มีส่วนของพลังงานกลที่สูญเสียและถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อนสะสมภายในยาง นอกจากนี้สมบัตินี้จะขึ้นอยู่กับ Interfacial adhesion และ Bonding ระหว่างเฟสของสารตัวเติมกับยางเพราะมีผลต่อประสิทธิภาพการส่งและรับแรงเค้นหรือพลังงานระหว่างกัน จากผลในรูปที่ 63 พบว่า ความร้อนสะสมของยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลนมีค่าต่ำกว่าความร้อนสะสมในยางที่ใช้เขม่าดำ และยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR กับไซเลนซึ่งมีค่าในระดับใกล้เคียงกัน ในขณะที่การใช้ซิลิกาโดยมียาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้แต่ไม่ใช้ไซเลนนั้นมีความร้อนสะสมสูงมาก แสดงว่ายางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยมีไซเลนเป็นสารคู่ควบสร้างพันธะทางเคมีระหว่างยางกับซิลิกาทำให้ยางมีสมบัติอิลาสติกดีที่สุดจึงมีพลังงานกลสูญเสียน้อยที่สุดและมีความร้อนสะสมเกิดขึ้นน้อยที่สุด การใช้ยาง ENR ที่มีสมบัติการหน่วงสูงกว่ายาง NR ทำให้มีพลังงานสูญเสียมากขึ้น และในสูตรที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR โดยไม่มีไซเลนซึ่งมีปริมาณยางบาวด์หรืออันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางต่ำที่สุดจึงมีความร้อนสะสมสูงกว่าสูตรอื่นๆมาก ซึ่งจะเห็นได้ว่ายางนี้มีการกระตุ้นตัวต่อที่ยืดสุดเช่นเดียวกันดังรูปที่ 64

5.4.5 สมบัติเชิงกลพลวัต

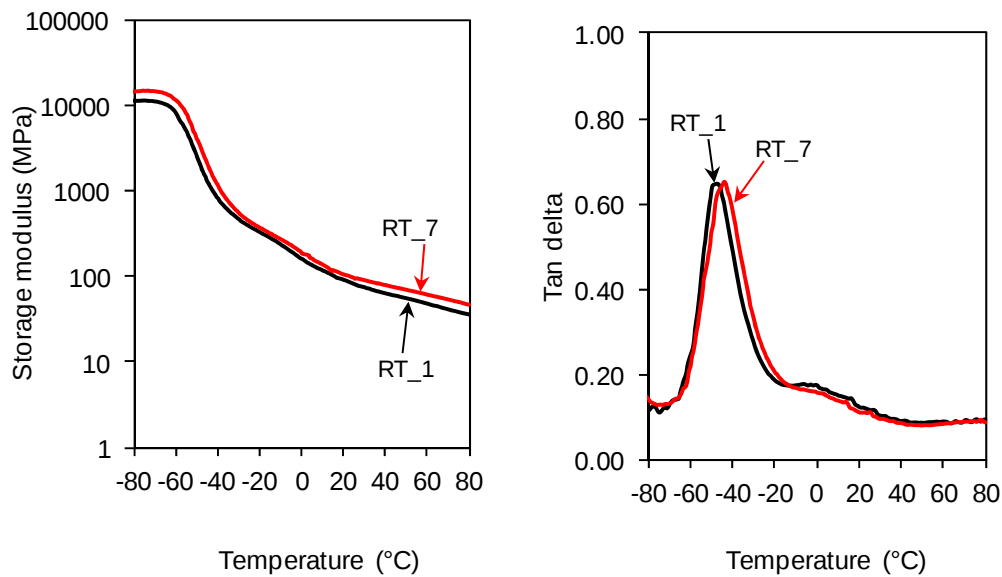
ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้หลังจากเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้ที่สภาวะแตกต่างกัน โดยได้เลือกทดสอบเฉพาะยางที่ได้จากการเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้ที่อุณหภูมิห้องไว้เป็นระยะเวลา 24 และ 168 ชม. หรือ 1 และ 7 วัน ได้ผลแสดงสมบัติเปรียบเทียบเวลาการเก็บต่อค่ามอดุลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียของยางแต่ละสูตรดังนี้



รูปที่ 65 มอดุลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียของยางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำหลังจากเก็บมาสเตอร์แบทที่อุณหภูมิห้องนาน 1 และ 7 วัน

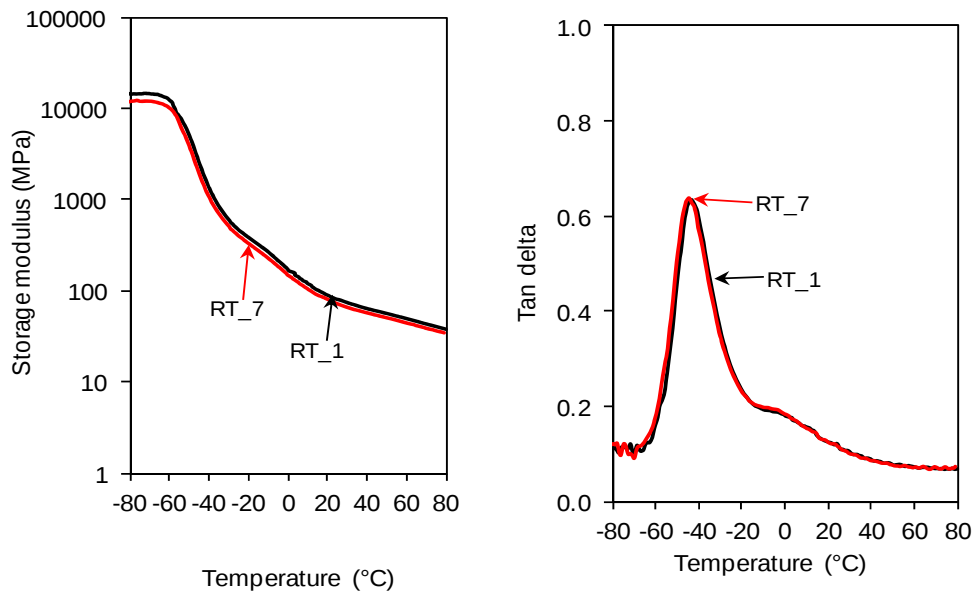


รูปที่ 66 มอดุลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา ร่วมกับ ไชเลน TESPT หลังจากเก็บมาสเตอร์แบบที่อุณหภูมิห้องนาน 1 และ 7 วัน

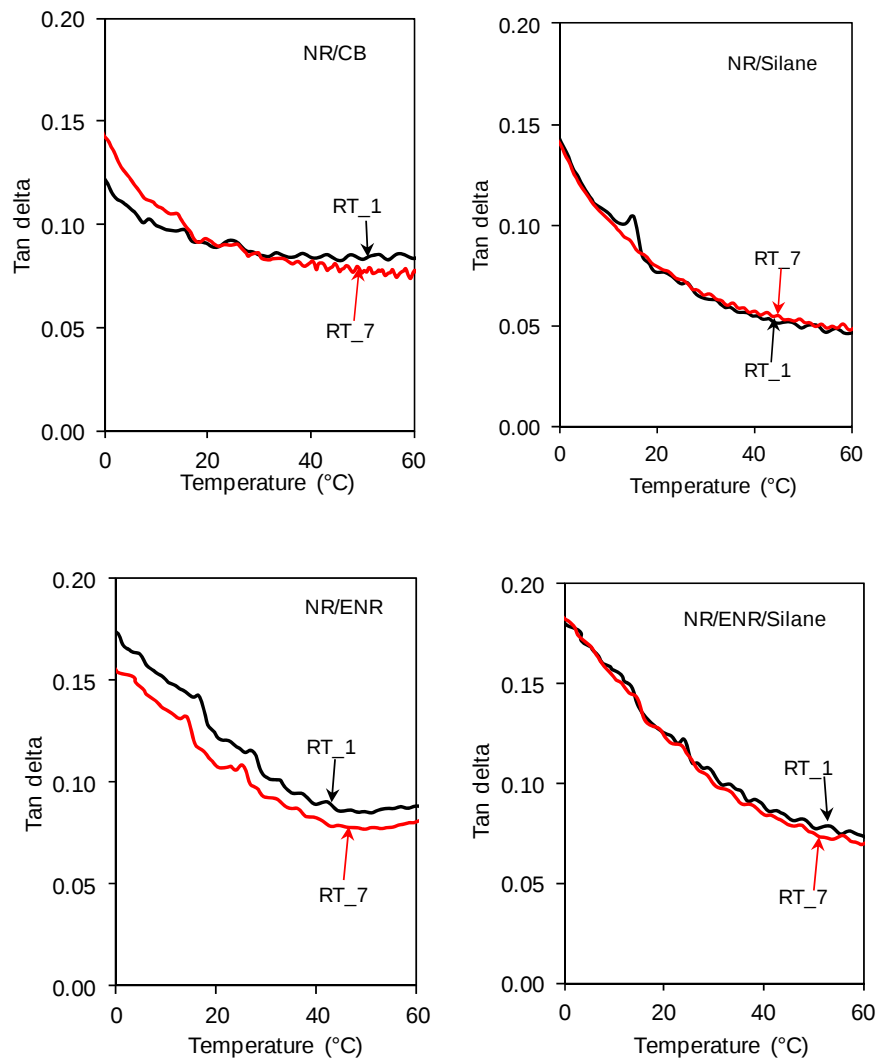


รูปที่ 67 มอดุลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยมียาง ENR-25 เพิ่มความเข้ากันได้ หลังจากเก็บมาสเตอร์แบบที่อุณหภูมิห้องนาน 1 และ 7 วัน

จากรูปที่ 65 ถึง 68 จะเห็นว่ายางวัลคาไนซ์ทุกสูตรมีสมบัติเชิงกลพลวัตเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเก็บยางมาสเตอร์แบบไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 1 และ 7 วัน ก่อนที่จะนำไปใช้เตรียม Final compound โดยเฉพาะสูตรที่เสริมแรงด้วยซิลิกา ร่วมกับ สารคู่ควบ ไชเลน ซึ่งมีเส้นกราฟของค่ามอดุลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิซ้อนทับกัน ส่วนยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ และยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับ ยาง ENR-25 เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย โดยยางที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับ ยาง ENR-25 มีมอดุลัสสะสมเพิ่มขึ้นและพีคของค่าแทนเจนต์สูญเสียเลื่อนไปในด้านที่มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเล็กน้อย



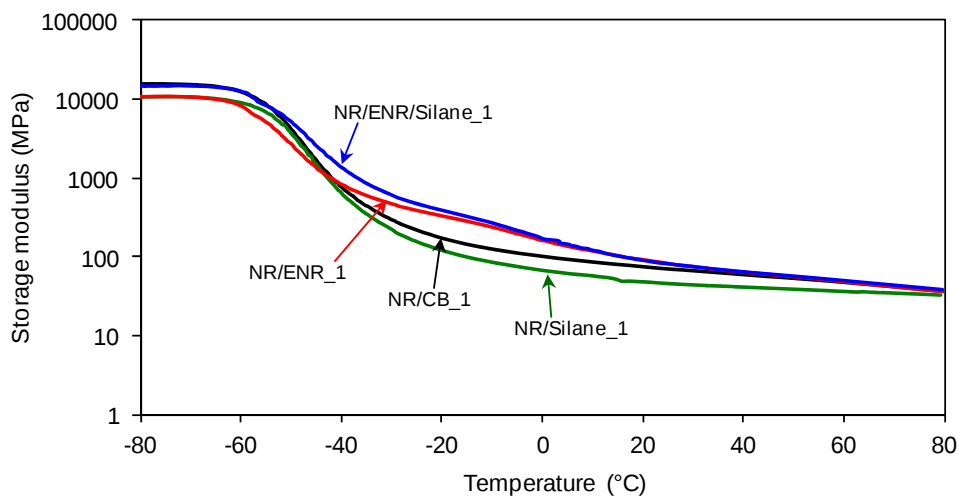
รูปที่ 68 มอดุลัสสะสมและแทนเจนต์สูญเสียของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาโดยมีไซเลน TESPT และยาง ENR-25 เพิ่มความเข้ากันได้หลังจากเก็บมาสเตอร์แบทที่อุณหภูมิห้องนาน 1 และ 7 วัน



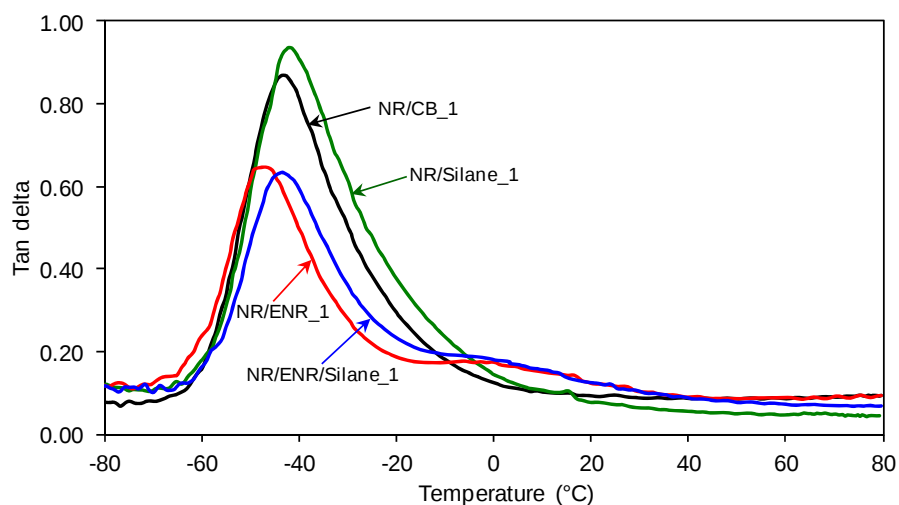
รูปที่ 69 แทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C ของยางทั้งสี่สูตร

เมื่อพิจารณาค่าแทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C ของยางทั้งสี่สูตร เปรียบเทียบยางคอมปาวด์ที่เตรียมจากการเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 1 และ 7 วัน ก่อนที่จะนำไปผสมสารวัลคาไนซ์ ดังรูปที่ 69 พบว่ามีลักษณะเช่นเดียวกับที่กล่าวมาข้างต้น กล่าวคือ ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาพร้อมกับสารคู่ควบไซเลนมีสมบัติแทนเจนต์สูญเสียไม่เปลี่ยนแปลงดังจะเห็นได้จากเส้นกราฟซ้อนทับกัน แต่ยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำและยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR-25 เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยในลักษณะที่ต่างกัน โดยยางที่ใช้เขม่าดำเกิดการเปลี่ยนแปลงในด้านบวกทั้งที่อุณหภูมิ 0 ถึง 60°C คือยางมีแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C เพิ่มขึ้นในขณะที่มีแทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ลดลง ซึ่งอาจจะเกิดจากกลไกการยึดเกาะติดกันระหว่างโมเลกุลยางกับเขม่าดำที่เป็นแบบ Physical adsorption การเก็บยางไว้นานขึ้นอาจมีผลให้เกิดการ Adsorption มากขึ้น แต่ในกรณีของยางที่ใช้ซิลิกาพร้อมกับยาง ENR-25 พบว่ามีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C ลดลง

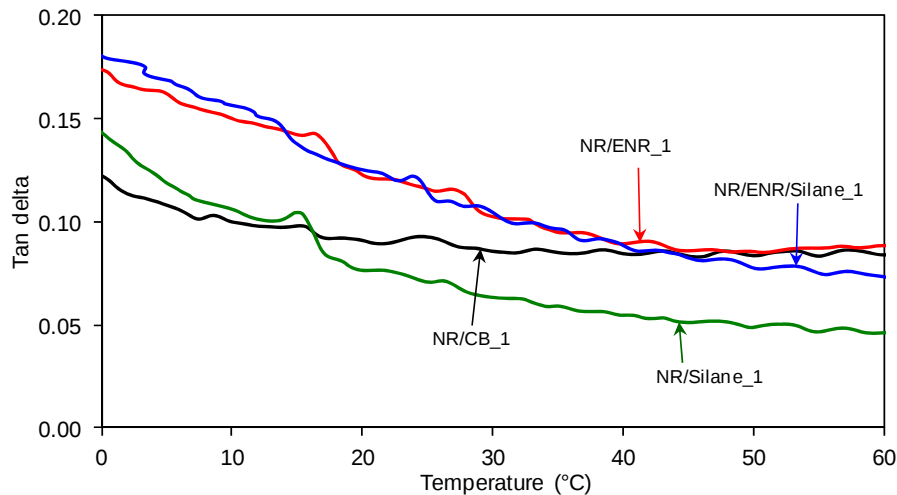
เมื่อเปรียบเทียบสมบัติพลวัตของยางที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเขม่าดำกับซิลิกา โดยเลือกนำเสนอเฉพาะยางคอมปาวด์ที่ได้จากการเก็บยางมาสเตอร์แบทไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชม. ก่อนนำไปผสมสารวัลคาไนซ์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 70-72



รูปที่ 70 โมดูลัสสะสมของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกา



รูปที่ 71 แทนเจนต์สูญเสียของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกา



รูปที่ 72 แทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C ของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยสารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกา

การใช้สารตัวเติมเขม่าดำและซิลิกาที่มีสารคู่ควบหรือสารเพิ่มความเข้ากันได้ต่างกันส่งผลต่อสมบัติเชิงพลวัตอย่างชัดเจน โดยในช่วงอุณหภูมิที่เป็นยาง สูตรที่เสริมแรงโดยใช้ซิลิการ่วมกับ TESPT มีมอดุลัสต่ำที่สุดและมีพีคของแทนเจนต์สูญเสียสูงที่สุด ในรูปที่ 71 จะเห็นว่าการใส่ยาง ENR-25 ลงไปในสูตรยางธรรมชาติมีผลให้ความสูงของพีคแทนเจนต์สูญเสียลดลงเนื่องจากมีส่วนของยางธรรมชาติในเนื้อวัสดุลดลง โดยยางวัลคาไนซ์จะแสดงพีคเล็กๆที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยางธรรมชาติเพิ่มเติม ซึ่งเกิดจากผลของอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยาง ENR ทำให้มีผลต่อสมบัติแทนเจนต์สูญเสียในช่วงอุณหภูมิ 0 ถึง 60°C ของยางด้วย จากรูปที่ 72 จะเห็นว่ายางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิการ่วมกับไซเลนมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ต่ำกว่าสูตรอื่นๆอย่างชัดเจนซึ่งแสดงว่ายางนี้จะให้สมบัติ Rolling resistance ต่ำที่สุด โดยยางยังมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C สูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำด้วย ดังนั้นในแง่ของสมบัติ Wet grip และ Rolling resistance การใช้ซิลิการ่วมกับไซเลนให้สมบัติทั้งสองเด่นกว่าการใช้เขม่าดำ ส่วนการใช้ยาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางนั้นให้ผลดีมากที่สุดต่อสมบัติ Wet grip เพราะทำให้ยางมีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0°C เพิ่มขึ้นมาก แต่ส่งผลให้ยางมีความต้านทานต่อการหมุนของล้อมากขึ้นด้วยเนื่องจากสมบัติการหน่วงของยาง ENR

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์กับสมบัติที่ใช้อ้างอิงซึ่งได้ค่ามาจากภาคอุตสาหกรรมและสมบัติของยางทดสอบตามมาตรฐาน ASTM E1136 โดยในที่นี้ได้เลือกแสดงสมบัติของยางที่ได้จากการใช้มาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชม. ก่อนนำไปผสมสารวัลคาไนซ์ ผลต่างๆแสดงดังตารางที่ 6

ผลการเปรียบเทียบสมบัติของยางสูตรทดลองกับสมบัติที่ใช้อ้างอิง พบว่ายางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ และยางที่เสริมแรงด้วยซิลิการ่วมกับสารคู่ควบไซเลนทั้งแบบที่ใช้ไซเลน 5.4 phr และใช้ไซเลน 3.6 phr ร่วมกับยาง ENR-25 มีสมบัติต่างๆดีกว่าโดยมีความหนืดมูนี้ของยางคอมปาวด์สุดท้ายและเวลาการวัลคาไนซ์น้อยกว่า และหลังจากวัลคาไนซ์แล้วได้ยางที่มีมอดุลัสที่ระยะยืด 300% ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดดีกว่า โดยยางมีความแข็งใกล้เคียง 65 Shore A แต่หากต้องการทำยางล้อประหยัดพลังงานและพิจารณาสมบัติ Rolling resistance เป็นสำคัญจะเห็นว่ายางที่ใช้ซิลิการ่วมกับ TESPT 5.4 phr มีแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 60°C ต่ำที่สุด

ตารางที่ 6 เปรียบเทียบสมบัติบางประการของยางก่อนและหลังวัลคาไนซ์กับยางในอุตสาหกรรมและยางทดสอบในมาตรฐาน (ยางมาสเตอร์แบทเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 24 ชม.ก่อนนำไปผสมสารวัลคาไนซ์)

Properties	Industry*	ASTM E 1136	N330	Silica TESPT 5.4	Silica ENR25-12	Silica ENR25-12 TESPT 3.6
Specific gravity	1.175		1.151	1.160	1.171	1.172
ML1+4 (100°C) -MB			60.4	91.0	81.7	93.0
ML1+4 (100°C)-Final	74		31.7	52.2	48.5	52.5
Cure time (min)	10	15	5.77	9.22	16.10	8.81
300%Modulus (MPa)	11.8	11.4	18.06	13.12	5.80	12.92
T.S. (MPa)	20.4	15.2	25.56	30.65	16.96	27.05
E.B. (%)	460	420	427	561	554	514
Hardness (Shore A)	65	65	65	62	55	66
Tan δ at 0°C *	0.52		0.1212	0.1447	0.1744	0.1810
Tan δ at 60°C	0.13		0.0837	0.0462	0.0886	0.0736

หมายเหตุ * ข้อมูลของสมบัติต่างๆได้จากผู้ผลิตยางล้อรายใหญ่แห่งหนึ่งในประเทศ ไม่สามารถระบุชื่อได้ตามข้อตกลง

** Tan δ at 0°C = 0.19 for low RR tire treads (Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. The Rubber Formulary, Noyes Publications, New York.)

เมื่อเปรียบเทียบค่า Tan δ ที่อุณหภูมิ 0 และ 60°C ระหว่างยางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำกับซิลิกา ร่วมกับไซเลน TESPT 5.4 phr พบว่าการใช้ซิลิกาทำให้ค่า Tan δ ที่ 0°C เพิ่มขึ้น 19% และค่า Tan δ ที่ 60°C ลดลง 45% ส่วนยางที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับ ENR 12 phr + TESPT 3.6 phr ทำให้ยางมีค่า Tan δ ที่ 0°C เพิ่มขึ้น 49% และค่า Tan δ ที่ 60°C ลดลง 12% เมื่อเทียบกับยางที่ใช้เขม่าดำ ดังนั้นการใช้ซิลิกาสำหรับยางล้อจะให้สมบัติ Wet grip ดีขึ้นในขณะที่มี Rolling resistance ลดลง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างยางที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับไซเลน TESPT 5.4 phr กับยางที่ใช้ซิลิกา ร่วมกับ ENR 12 phr + TESPT 3.6 phr พบว่ายางมีค่า Tan δ ที่ 0°C เพิ่มขึ้น 25% และค่า Tan δ ที่ 60°C เพิ่มขึ้น 59% ดังนั้นการใช้ ENR+silane ทำให้ยางมี Wet grip ดีขึ้นแต่มี Rolling resistance เพิ่มขึ้นด้วย

6. สรุปผล

การใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ทางการค้าในปริมาณ 3-15 phr ในคอมปาวด์ยาง NR เสริมแรงด้วยซิลิกา โดยไม่ใส่ไซเลนทำให้ยางมีสมบัติการแปรรูปดีขึ้น ปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้น แต่สมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ยังอยู่ในระดับใกล้เคียงกับยางที่ไม่ใช่ยาง ENR และมีสมบัติด้อยกว่ายางที่ใช้สารคู่ควบไซเลน TESPT อย่างชัดเจน เมื่อใช้ ENR 12 phr ร่วมกับ TESPT ทำให้ยางมีสมบัติทั้งก่อนและหลังวัลคาไนซ์ดีขึ้นมาก ปริมาณสารคู่ควบไซเลนที่เหมาะสมเมื่อใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 คือ 6 และ 3 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก (wt%) ของซิลิกาตามลำดับ (ปริมาณปกติหากไม่มียาง ENR คือ 9 wt%) แต่การใช้ยาง ENR-50 ร่วมกับ TESPT ให้ยางที่มีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่อุณหภูมิ 0 และ 60°C ที่เป็นผลลบต่อ Rolling resistance และ Wet grip การใช้ยาง ENR-25 จึงมีความเหมาะสมสำหรับยางล้อมากกว่า จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาการเก็บยางมาสเตอร์แบทก่อนที่จะนำไปผสมสารวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของยางพบว่าซิลิกาไม่ได้เกิด Flocculation ภายใต้สภาวะที่เก็บ แต่สูตรที่ใช้ยาง ENR-25 เพิ่มความเข้ากันได้เพียงอย่างเดียวทำให้ยางคอมปาวด์มีลักษณะการวัลคาไนซ์ด้อยที่สุดและยางเกิด Flocculation เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิการวัลคาไนซ์ หลังวัลคาไนซ์แล้วยางที่เตรียมได้จากมาสเตอร์แบทที่เก็บไว้ภายใต้สภาวะต่างกันแสดงสมบัติใกล้เคียงกัน โดย

ความแตกต่างของสมบัติเป็นผลจากชนิดของสารตัวเติมที่ใช้ การใช้ซิลิกา/ไซเลนให้แทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำกว่าสูตรอื่นๆอย่างชัดเจน และมีค่าแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C สูงกว่าอย่างที่ไซเซมาต้า ดังนั้นในแง่ของสมบัติ Wet grip และ Rolling resistance การใช้ซิลิกาพร้อมกับไซเลนให้สมบัติทั้งสองเด่นกว่าการใช้ไซเซมาต้า

7. ข้อเสนอแนะ

ถึงแม้ว่ายาง ENR สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับยางได้แต่ก็ยังไม่เพียงพอที่จะให้ยางที่มีสมบัติใกล้เคียงกับการใช้สารคู่ควบไซเลน แต่หากนำยาง ENR มาใช้ร่วมกับไซเลนพบว่าสามารถได้ยางที่มีสมบัติใกล้เคียงกับยางที่ใช้ไซเลนตามปกติได้ ซึ่งหากมียาง ENR แล้วจะทำให้ลดปริมาณไซเลนที่ใช้ในสูตรยางได้ นอกจากนี้แล้วยาง ENR จะช่วยปรับปรุงสมบัติ Wet grip หรือ Wet skid resistance ได้ การหาปริมาณหม้อฟอกไซต์ที่เหมาะสมในยางและสัดส่วนระหว่างหม้อฟอกไซต์กับสารคู่ควบไซเลนที่เหมาะสมจะทำให้สามารถลดปริมาณการใช้ไซเลนและปัญหาที่เกิดจากการใช้ไซเลนได้ เช่น ปริมาณเอทานอลที่เกิดจากปฏิกิริยาไซลาไนเซชัน นอกจากนี้จะทำให้ใช้ประโยชน์และขยายตลาดของยาง ENR ได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามการใส่ ENR ในคอมพาวด์สูตรยางล้อในมีผลให้ Rolling resistance เพิ่มขึ้นซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับการทำยางล้อที่เน้นการประหยัดพลังงาน แต่อาจจะเหมาะสมสำหรับการพัฒนายางล้อที่มีสมบัติด้านความปลอดภัยในการขับขี่เพราะยางมีความสามารถเกาะถนนมากขึ้นได้ ทั้งนี้ยาง ENR มีสมบัติการหน่วงเช่นเดียวกับยาง SBR ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จึงอาจจะนำมาใช้เป็นวัสดุที่ได้จากธรรมชาติเพื่อทดแทนยางสังเคราะห์ SBR ได้

8. เอกสารอ้างอิง

- Byers J. T. 2002. Fillers for balancing passenger tire tread properties. *Rubber Chemistry and Technology*, 75: 527-547.
- Cataldo F. 2002. Preparation of silica-based rubber compounds without the use of a silane coupling agent through the use of epoxidized natural rubber. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 348-352.
- Ciullo P.A. and Hewitt N. 1999. *The Rubber Formulary*, Noyes Publications, New York.
- Davey, J. E. and Loadman, M. J. R. 1984. Chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. *British Polymer Journal*, 16, 134-138.
- Dierkes W.K. 2005. Economic mixing of silica-rubber compounds. PhD Thesis, The University of Twente (The Netherlands).
- George, K.M., Varkey, J.K., Thomas, K.T. and Mathew, N.M. 2002. Epoxidized natural rubber as a reinforcement modifier for silica-filled nitrile rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 292-306.
- Görl U., Hunsche A., Mueller A. and Koban H. G. 1997. Investigations into the silica/silane reaction system. *Rubber Chemistry and Technology*, 70, 608-623.
- Kaewsakul W., Sahakaro K., Dierkes W.K., Noordermeer J.W.M. 2012. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 85 (2), 277-294.
- Lin C., Hergenrother W.L., and Hilton A.S. 2002. Mooney Viscosity Stability and Polymer Filler Interactions in Silica Filled Rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 215-246.

- Lin C., Hogan T.E. and Hergenrother W.L. 2004. On the filler flocculation in silica and carbon black filled rubbers: Part II. Filler flocculation and polymer-filler interaction. *Rubber Chemistry and Technology*, 77, 90-114.
- 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.
- Manna A.J., De P.P., Tripathy D.K., De S.K. and Peiffer D.G. 1999. Bonding between precipitated silica and epoxidized natural rubber in the presence of silane coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 389-398.
- Mihara S., Datta R.N. and Noordermeer J.W.M. 2009. Flocculation in silica reinforced rubber compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, 82, 524-540.
- Rauline R. (to Michelin). EP 0501 227A1, Feb. 12, 1992; U.S. 5,227,425, July 13, 1993.
- Reuvekamp L.A.E.M., ten Brinke J.W., van Swaaij P.J., and Noordermeer J.W.M. 2002. Effects of time and temperature on the reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 75, 187-198.
- 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.
- ten Brinke J.W., Debnath S.C., Reuvekamp L.A.E.M. and Noordermeer J.W.M. 2003. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites. *Composites Science and Technology*, 63, 1165-1174.
- Wolff, S., Wang, M.J. and Tan, E.H. 1993. Filler-elastomer interaction. Part 7: Study on bound rubber. *Rubber Chemistry Technology*. 66, 163-177.

ภาคผนวก

ภาคผนวก 1 ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ดำเนินการมาและผลที่ได้รับตลอดโครงการ

วัตถุประสงค์และกิจกรรม	ผลที่ได้รับ
วัตถุประสงค์ 1. เพื่อศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนต่ออันตรกริยาทางเคมีระหว่าง ซิลิกากับยาง สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยางที่ได้ 2. เพื่อศึกษาความเสถียรของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาเมื่อใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน เปรียบเทียบกับการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน และผลที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตเน้นค่าแทนเจนต์สูญเสียของยาง	บรรลุตามวัตถุประสงค์กล่าวคือทราบผลของการใช้ยาง ENR ทั้งแบบที่ไม่ใช้และใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนต่ออันตรกริยาทางเคมีระหว่างซิลิกากับยาง สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัตของยางที่ได้ และ ทราบความเสถียรของยางคอมปาวด์ สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลพลวัตของยางที่ใช้ Silica/Silane เปรียบเทียบกับยางคอมปาวด์ที่ใช้ Silica/ENR, ENR/Silane และยางที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำ
กิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ดำเนินการมา - จัดเตรียมวัสดุ และศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ร่วมกับไซเลนต่อสมบัติของยาง	ทราบผลของการใช้ยาง ENR-25 และ ENR-50 ทางการค้าเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยาง NR กับซิลิกา และการปรับปรุงสมบัติโดยใช้ ENR ร่วมกับไซเลน ซึ่งหากใช้ยาง ENR-25 12 phr ร่วมกับไซเลน TESPT 6 wt%ของซิลิกา ทำให้ลดปริมาณไซเลนที่ไหลลง 1/3 และขยายโอกาสทางการตลาดของยาง ENR ด้วย
- ศึกษาความเสถียรของยางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกา กับไซเลน และไซเลนร่วมกับยาง ENR ภายใต้สภาวะการเก็บที่อุณหภูมิต่างๆ ทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตและการกระจายตัวของซิลิกาในยาง	- ทราบว่ายางคอมปาวด์เสริมแรงด้วยซิลิกาที่มีสารคู่ควบไซเลนและสารเพิ่มความเข้ากันได้ค่อนข้างมีความเสถียรภายใต้สภาวะการเก็บ โดยมีเพียงยางที่ใช้ Silica/ENR แสดง Flocculation ภายใต้ความร้อน แต่สมบัติหลังการวัลคาไนซ์ไม่ขึ้นกับสภาวะการเก็บยาง - ผลการทดลองยืนยันชัดเจนว่าการใช้ซิลิกา/ไซเลนให้แทนเจนต์สูญเสียที่ 60°C ต่ำกว่า และมีแทนเจนต์สูญเสียที่ 0°C สูงกว่ายางที่ใช้เขม่าดำ ดังนั้นการใช้ซิลิการ่วมกับไซเลนให้สมบัติ Wet grip และ Rolling resistance ดี้นกว่าการใช้เขม่าดำ แต่กรณีที่ใช้ซิลิกาโดยมียาง ENR เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ด้วยจะไม่เหมาะสมสำหรับการทำยางล้อที่เน้นการประหยัดพลังงาน

ภาคผนวก 2 สมบัติของยางธรรมชาติที่ผสมยาง ENR-25 และ ENR-50 ที่ปริมาณต่างๆ โดยไม่ใส่ไซเลน

NR/ENR		Control		ENR-25 content (phr)					ENR-50 content (phr)				
Properties	Units	TESPT	None	3	6	9	12	15	3	6	9	12	15
Specific gravity		1.1329	1.1496	1.1371	1.1508	1.1429	1.1480	1.1579	1.1484	1.1638	1.1644	1.1571	1.1567
ML1+4 (100°C)		60.5	116.1	76.1	73.7	81.3	70.0	66.9	65.3	58.8	56.7	60.4	58.1
Minimum torque (M _L)	dN.m	8.81	17.2	8.91	11.69	11.61	11.6	10.89	9.08	8.72	8.49	9.04	8.09
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	30.33	28.86	30.37	28.98	27.72	27.56	28.34	38.91	31.67	31.25	32.00	30.46
Scorch time (T _{s1})	min	1.89	0.43	0.73	0.86	0.69	0.76	0.75	0.33	0.67	0.94	1.08	1.16
Optimum cure time (T ₉₅)	min	7.52	24.06	26.04	28.07	28.36	28.45	27.79	25.47	27.99	25.09	23.99	19.56
100%Modulus	MPa	3.08	1.36	1.39	1.57	1.97	1.95	1.88	1.74	1.67	1.95	2.39	2.71
300%Modulus	MPa	14.94	3.69	4.26	4.74	6.91	6.43	6.89	5.35	5.73	6.16	7.41	9.08
M300/M100		4.85	2.71	3.06	3.02	3.51	3.29	3.67	3.08	3.44	3.16	3.10	3.35
Tensile strength	MPa	25.39	15.22	15.56	14.07	16.56	16.22	13.37	17.38	15.21	15.86	16.58	17.03
Elongation at break	%	449	604	602	558	501	535	457	583	531	536	502	461
Hardness	Shore A	58.0	69.0	67.0	67.0	66.0	65.0	64.0	65.0	64.0	65.0	68.0	66.0
Rebound resilience @ 60°C	%	55.97	39.02	36.29	39.93	37.66	37.20	37.66	39.48	34.13	31.51	32.76	34.47
Heat build up	oC	21.5	121.0	125.0	N/A	N/A	134.0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Tear strength	N/mm	82.27	52.08	59.68	58.95	72.82	57.52	53.95	78.15	66.12	68.39	78.87	80.12
DIN Relative volume loss	mm ³	51.75	177.73	174.54	171.46	172.00	154.58	152.65	154.43	173.58	171.41	147.48	140.43

หมายเหตุ ยางคอมปาวด์ชุดนี้เตรียมโดยใช้เครื่องผสมที่แตกต่างกับยางคอมปาวด์ชุดอื่นๆในงานวิจัยนี้

ภาคผนวก 3 สมบัติของยางธรรมชาติที่ผสมยาง ENR-25 และ ENR-50 ปริมาณ 12 phr ร่วมกับสารคู่ควบไซเลนที่แปรปริมาณ

NR/ENR 12 phr/TESPT		ENR-25: 12 phr				ENR-50: 12 phr			
Properties	Units	TESPT content (wt% relative to silica)				TESPT content (wt% relative to silica)			
		0	3	6	9	0	3	6	9
Specific gravity		1.1440	1.1331	1.1545	1.1545	1.1479	1.1568	1.1442	1.1406
ML1+4 (100°C)		50.6	60.7	67.6	67.7	57.3	67.3	69.7	76.4
Minimum torque (M _L)	dN.m	9.23	9.69	10.17	10.75	8.85	10.55	10.41	10.31
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	33.68	29.59	35.33	35.76	31.84	33.26	33.82	34.40
Scorch time (T _{s1})	min	0.94	2.62	1.75	1.25	2.20	1.77	1.56	1.08
Optimum cure time (T ₉₅)	min	31.48	15.01	7.76	4.53	13.53	8.42	6.82	5.51
100%Modulus	MPa	2.18	2.41	3.30	4.29	2.44	2.86	3.64	3.77
300%Modulus	MPa	7.50	9.15	14.97	19.17	10.92	13.42	15.61	17.55
M300/M100		3.45	3.80	4.53	4.47	4.48	4.70	4.28	4.66
Tensile strength	MPa	17.67	23.74	28.12	28.01	21.28	24.14	25.35	25.25
Elongation at break	%	531	568	490	414	499	467	442	405
Hardness	Shore A	61.0	63.5	65.5	67.0	64.5	67.0	67.0	66.0
Tan δ at 0°C		0.1783	0.1943	0.2138	0.2034	0.1107	0.1088	0.1188	0.1269
Tan δ at 60°C		0.1332	0.1054	0.0918	0.0768	0.1423	0.1179	0.1156	0.1035
Rebound resilience @ 60°C	%	37.20	49.72	58.36	58.93	42.21	48.24	53.01	54.95
Heat build up	°C	68.3	36.7	22.3	19.3	62.7	31.0	27.7	22.0
Tear strength	N/mm	58.61	56.37	86.20	71.79	74.34	95.63	72.25	72.30
DIN Relative volume loss	mm ³	96.41	75.02	64.00	56.40	87.78	74.85	66.58	64.32

ภาคผนวก 4 สมบัติของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกาพร้อมกับสารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดต่างๆเปรียบเทียบกับยางที่ผสมเขม่าดำ หลังเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 และ 168 ชั่วโมง

Properties	Units	Room temperature/24 h				Room temperature/168 h			
		N330	Silica TESPT 5.4	Silica ENR 12	Silica ENR 12 TESPT 3.6	N330	Silica TESPT 5.4	Silica ENR 12	Silica ENR 12 TESPT 3.6
ML1+4 (100°C) - Masterbatch		60.4	91.0	81.7	93.0	61.3	87.1	97.0	92.9
ML1+4 (100°C) - Final		31.7	52.2	48.5	52.5	35.4	49.4	54.7	52.5
Minimum torque (M _L)	dN.m	4.63	6.87	8.71	8.79	4.38	7.4	10.31	8.78
Torque difference(M _H -M _L)	dN.m	45.08	39.43	36.25	39.42	45.45	39.47	41.09	40.79
Scorch time (T _{s1})	min	1.69	2.18	0.54	2.25	1.7	2.11	0.46	1.92
Optimum cure time (T ₉₅)	min	5.77	9.22	16.1	8.81	5.74	9.27	17.08	8.19
100%Modulus	MPa	3.62	2.79	1.46	3.18	3.59	2.42	2.34	3.07
300%Modulus	MPa	18.06	13.12	5.80	12.92	17.28	11.72	8.02	12.83
M300/M100		4.99	4.70	3.96	4.06	4.82	4.84	3.43	4.18
Tensile strength	MPa	25.56	30.65	16.96	27.05	26.32	29.81	19.55	29.73
Elongation at break	%	427	561	554	514	463	579	523	556
Hardness	Shore A	65	62	55	66	65.5	62	64	69
Tan δ at 0°C		0.1212	0.1447	0.1744	0.1810	N/A*	N/A	N/A	N/A
Tan δ at 60°C		0.0837	0.0462	0.0886	0.0736	N/A	N/A	N/A	N/A
Rebound resilience @ 60°C	%	60.03	64.60	39.95	52.41	57.25	62.87	40.42	53.99
Heat build up	°C	23.0	15.0	39.9	22.7	22.7	15.0	40.4	22.0
Tear strength	N/mm	75.70	68.67	43.67	61.57	74.53	72.40	46.31	70.47
DIN Relative volume loss	mm ³	53.14	67.30	127.76	73.26	50.51	65.59	138.81	77.65

*N/A = not available