



## วารสารวิศวกรรมศาสตร์และนวัตกรรม Journal of Engineering and Innovation

บทความวิจัย

### ผลของสารเสริมแรงซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันต่อสมบัติทางกลและความทนทานต่อโอโซนของยางธรรมชาติ

### Effect of silica reinforcing agent treated with admicellar polymerization technique on the mechanical properties and ozone resistance of natural rubber

ธัมมิชโต ประจักษ์สุต<sup>1</sup> ภุริพัธ แสนพงษ์<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000

<sup>2</sup> สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40000

Thamchoto Prajaksood<sup>1</sup> Bhuriphat Saenpong<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering and Technology, Rajamangala University of Technology Isan Nakhon Ratchasima 30000

<sup>2</sup> Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Isan Khon Kaen 40000

\* Corresponding author.

E-mail: bhuriphat.sa@rmuti.ac.th; Telephone: 08 0193 9998

วันที่รับบทความ 1 กรกฎาคม 2564; วันที่แก้ไขบทความ ครั้งที่ 1 2 กันยายน 2564; วันที่แก้ไขบทความ ครั้งที่ 2 12 พฤษภาคม 2565

วันที่ตอบรับบทความ 10 กรกฎาคม 2565

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการเติมซิลิกาที่ทำการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (modified silica) ในอัตราส่วน 20-50 phr (Parts Per Hundred of Rubber) จะถูกใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเสริมแรงของยางธรรมชาติ 300 กรัม ในชิ้นงานทดสอบทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะทำการทดสอบแรงดึง การทดสอบการฉีกขาด การทดสอบความแข็ง และความทนทานต่อโอโซน จากผลการทดสอบพบว่า ยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่อัตราส่วนผสม 40 phr จะให้ประสิทธิภาพทางกลและต้านทานการเสื่อมสภาพของยางจากโอโซนได้ดีที่สุด โดยได้ผลดังนี้ ระยะเวลาการคงรูปของยางเท่ากับ  $138.23 \pm 1.06$  วินาที ค่าความต้านทานต่อแรงดึง, ค่า 300% modulus และค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเท่ากับ  $21.55 \pm 0.40$  MPa,  $4.62 \pm 0.17$  MPa and  $73.67 \pm 1.58$  MPa ตามลำดับ ผลของระยะยืดจนกระทั่งขาดเท่ากับ  $579.96 \pm 6.70\%$  และค่าความแข็งเท่ากับ  $55.33 \pm 1.15$  shore A.

#### คำสำคัญ

ยางธรรมชาติ ซิลิกา แอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน คุณสมบัติทางกล ความทนทานต่อโอโซน

#### Abstract

This article investigated the effect of adding admicellar polymerized silica (modified silica) as a reinforcement filler on mechanical properties and ozone resistance of natural rubber. In this study, the modified silica was added to 300 grams natural rubber with different ratio ranging from 20 to 50 phr (Parts Per Hundred of Rubber). The reinforced rubber specimens were formed by compression molding at a 145 °C. Later, the specimen were undergone mechanical tests and the ozone resistant test to obtain tensile strength, tear strength, hardness, and ozone aging resistance. The results revealed

that the reinforced rubber with 40 phr modified silica that was cured for  $138.23 \pm 1.06$  s exhibited the best mechanical properties and ozone aging resistance. The tensile strength, the 300% modulus, the tear strength, the elongation at break, and the Shore A hardness of the 40 phr specimen were  $21.55 \pm 0.40$  MPa,  $4.62 \pm 0.17$  MPa,  $73.67 \pm 1.58$  MPa,  $579.96 \pm 6.70\%$ , and  $55.33 \pm 1.15$ , respectively.

## Keywords

natural rubber; silica; admicellar polymerization; mechanical properties; ozone aging

## 1. บทนำ

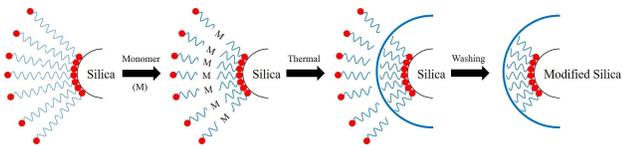
ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญอันดับหนึ่งของประเทศ และประเทศไทยยังจัดเป็นผู้ส่งออกยางพารารายใหญ่ที่สุดในโลก โดยในปี พ.ศ.2563 มีปริมาณผลผลิตยางธรรมชาติสูงถึง 4,908,814 เมตริกตัน และยังมีปริมาณการผลิต ปริมาณส่งออกและใช้ภายในประเทศที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2557-2562 [1] โดยเฉพาะอุตสาหกรรมการผลิตยางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ ความต้องการผลิตภัณฑ์ประเภทยางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ที่มีปริมาณมากและเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องนี้ ส่งผลให้มีการพัฒนากันอย่างกว้างขวางเพื่อตอบสนองวัตถุประสงค์การใช้งานที่หลากหลายตามความต้องการ แต่การนำยางธรรมชาติมาใช้ประโยชน์มีขีดจำกัดเนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติความยืดหยุ่นสูง ยางจะกลายเป็นของแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำลง ด้วยเหตุนี้การนำยางธรรมชาติมาทำผลิตภัณฑ์จึงมีความจำเป็นจะต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติเพื่อให้รับแรงได้มากขึ้นและต้านทานการเปลี่ยนรูปที่ดี โดยการใส่สารเคมีและสารตัวเติมเข้าไปในยางธรรมชาติ

แนวทางหนึ่งที่ยอมรับใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของยางธรรมชาติคือ การเติมสารตัวเติมเสริมแรง (Reinforcing filler) [2] ซึ่งสารตัวเติมเสริมแรงแก่ยางที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ยอมรับใช้ในอุตสาหกรรมยางคือ ซิลิกา (Silica) เนื่องจากซิลิกามีขนาดอนุภาคที่เล็ก จึงทำให้มีพื้นที่สำหรับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมสูง [3,4] นอกจากซิลิกาจะมีคุณสมบัติช่วยเพิ่มการเสริมแรงและให้ความยืดหยุ่นแก่ยางแล้ว ซิลิกายังเป็นสารประกอบที่ไม่ให้สี ส่งผลให้ไม่เกิดปัญหาในการแต่งสีของผลิตภัณฑ์อีกด้วย อย่างไรก็ตามซิลิกาก็มีข้อด้อยในเรื่องการใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงเนื่องจากซิลิกามีความพรุนสูงทำให้เกิดการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีได้ดี และที่พื้นผิวของซิลิกายังประกอบไปด้วยหมู่ของไฮลันอล (Silanol) ซึ่งส่งผล

ให้ซิลิกาจัดเป็นกลุ่มที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ทำให้เกิดการสะสมรวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ (Agglomerate) ในขณะที่พื้นผิวของยางเป็นแบบไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ด้วยเหตุนี้ทำให้การยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของซิลิกาและยางค่อนข้างไม่ดี การยึดเกาะที่ไม่ดีนี้ส่งผลให้อนุภาคของซิลิกาและยางแยกออกจากกัน แนวทางหนึ่งที่ทำให้ซิลิกากับยางธรรมชาติสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้คือ การปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาก่อนนำไปผสมในยางธรรมชาติ ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มความทนทานของผลิตภัณฑ์ของล้อรถต่อแสงแดด (ความทนทานต่อโอโซน) ซึ่งการปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาสามารถทำได้ด้วยวิธีต่าง ๆ ได้แก่ การปรับปรุงผิวซิลิกาด้วยกระบวนการกราฟท์พอลิเมอไรเซชัน (Graft Polymerization) [5,6] การไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) [7] และเทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (Admicellar Polymerization) [8-13] เป็นต้น

เทคนิคแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันนี้ถูกแนะนำครั้งแรกโดย Wu et al. [8] ในปี ค.ศ. 1987 เป็นกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการยึดเกาะระหว่างผิวของซิลิกาและยางโดยทำให้เกิดฟิล์มบางบนพื้นผิวซิลิกา ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอตไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันแบ่งเป็น 4 ขั้นตอน ได้แก่ การเกิด Admicellar formation ขั้นตอนนี้สารลดแรงตึงผิวจะถูกดูดซับแบบ 2 ชั้น บนพื้นผิวที่รองรับ

การเกิด Adsolubilization เป็นขั้นตอนที่มอนอเมอร์เกิดการละลายเข้าไปอยู่ในชั้นของแอตไมเซลลาร์ (Admicell) การเกิดปฏิกิริยา Polymerization ขั้นตอนนี้เป็นเกิดการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ในชั้นของสารลดแรงตึงผิว และการล้างชั้นของสารลดแรงตึงผิวชั้นนอกออกไป ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอตโมเซลลาร์โพลิเมอร์เซชัน

ตั้งนั้งานวิจัยนี้จึงทำการปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกาด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์โพลิเมอร์เซชัน โดยใช้อัตราส่วนซิลิกาต่ออย่างธรรมชาติที่แตกต่างกัน 7 ระดับ (20 - 50 phr) และทำการศึกษาสมบัติทางกลและค่าความทนทานต่อไอโซนของยางธรรมชาติที่เสริมแรงเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ยางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ต่อไป

## 2. วิธีดำเนินการวิจัย

### 2.1 การปรับปรุงพื้นผิวซิลิกาด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์โพลิเมอร์เซชันโดยใช้ความร้อน

ซึ่งสารลดแรงตึงผิว เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl Ammonium Bromide)  $[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br]$  หรือ CTAB (98%) 72.91 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 8 ลิตร และปรับค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนสารละลายมีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 8 กวนสารละลายตลอดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเติมซิลิกาในสารละลาย 400 กรัม กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมเอทานอล 500.99 มิลลิลิตร โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต 10.80 กรัม และไอโซพรีน 40 มิลลิลิตร กวนสารละลายต่อเนื่องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อเหนียวน้ำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันเมื่อครบกำหนดเวลานำตัวอย่างซิลิกาไปกรองและล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง เพื่อกำจัดสารลดแรงตึงผิวที่เหลือและไอโซพรีนที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกจนหมดหลังจากนั้นนำตัวอย่างซิลิกาที่ได้ไปอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง

### 2.2 การเตรียมสารประกอบยาง

เตรียมยางธรรมชาติ (Natural Rubber; STR10-CV50) 300 กรัม ทำการนวดโดยใส่เข้าเครื่องผสมยางแบบ 2 ลูกกลิ้ง (Two-Roll Mill) โดยให้ความร้อนที่ลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 60 ถึง 70 องศาเซลเซียส นวดยางจนนิ่มแล้วใส่ส่วนผสมที่จะผสมตามสูตรที่กำหนดตามตารางที่ 1 อย่างช้า ๆ โดยเริ่มจากกรดสเตียริก (Stearic Acid) Bemox-L ซิลิกา ตามปริมาณที่กำหนดตามการออกแบบการทดลอง ตามลำดับ จากนั้นเติม PEG4000 Okerrin  $CaCO_3$  และ PVI ตามปริมาณที่กำหนด จากนั้นเติมตัวกระตุ้นการทำปฏิกิริยา ซิงค์ออกไซด์  $ZnO_2$  และตัวเร่งปฏิกิริยา Mercapto Benzothiazyl Disulfide (MBTS) ตามลำดับ จากนั้นเติมซัลเฟอร์ซึ่งเป็นสารช่วยเร่งเวลาในการคงรูปของยาง แล้วทำการนวดยางต่อให้ส่วนผสมเข้ากัน จึงนำไปทดสอบการคงรูปของยางโดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบจานแกว่ง (Moving Die Rheometer; MDR รุ่น M-3000A จากบริษัท Gotech Testing Machines inc. ประเทศไต้หวัน) เพื่อหาระยะเวลาในการขึ้นรูป จากนั้นนำยางไปอัดขึ้นรูปด้วย Compression Molding (รุ่น Wabach Genesis Press, Model G30H15GX ประเทศสหรัฐอเมริกา) ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส ทิ้งยางให้พักตัวเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนทำการทดสอบสมบัติทางกล ได้แก่ ค่าความต้านทานต่อการดึงค่า 300% Modulus ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด และค่าระยะยืดจนกระทั่งขึ้นงานขาด

ตารางที่ 1 สูตรปริมาณสารในการเตรียมผลิตภัณฑ์ยาง

ส่วนประกอบ (phr)	อัตราส่วน
Natural Rubber	100
Stearic Acid	2
Bemox-L	1
Modified silica	20, 25, 30, 35, 40, 45, 50
Okerrin	1
$CaCO_3$	25
PVI	0.25
PEG4000	1.5
$ZnO_2$	5
MBTS	0.75
Sulphur	1.8

## 2.3 การทดสอบสมบัติยาง

ความหนาของตัวอย่างจะถูกวัดโดยใช้เวอร์เนียคาลิเปอร์ (ยี่ห้อ Mitutoyo รุ่น HFW960 ประเทศญี่ปุ่น) การเตรียมตัวอย่างจะใช้ Cutting Board และ Machine (ยี่ห้อ PVI รุ่น PS-01 Flexo Meter ประเทศสหรัฐอเมริกา) ทดสอบค่าความหนืดมูนนี้ยางใช้ Mooney Viscometer (MV รุ่น MV-3000 จากบริษัท Gotech Testing Machines inc. ประเทศไต้หวัน) การทดสอบสมบัติทางกลของยางจะใช้เครื่อง Universal Testing Machine (รุ่น AI-7000S จากบริษัท Gotech Testing Machines inc. ประเทศไต้หวัน) ที่ความเร็วทดสอบ 500 มิลลิเมตรต่อนาที การทดสอบความแข็งของยางจะใช้เครื่อง Durometer แบบ Shore A (จากบริษัท Taclock ประเทศญี่ปุ่น) ศึกษาการยึดเกาะระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติจะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแบบ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) และระบบ Focus Ion Beam (Focus Ion Beam : FIB) (จาก FEI รุ่น Helios Nanolab G3 CX) และการศึกษาค่าความทนทานของยางต่อโอโซนจะใช้เครื่อง Ozone aging tester (จากศูนย์วิจัยเทคโนโลยียาง มหาวิทยาลัยมหิดล)

## 3. ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

### 3.1 ผลการทดสอบความไม่ชอบน้ำของซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิว

ทำการทดสอบโดยการนำผงซิลิกาและผงซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวอย่างละ 1 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ ที่บรรจุน้ำสะอาด 200 มิลลิลิตร เป็นเวลา 5 นาที ผลการทดสอบพบว่า ผงซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวจะลอยอยู่บนผิวน้ำตลอดระยะเวลา 5 นาที ส่วนซิลิกาที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิวจะจมลงสู่ก้นบีกเกอร์ทั้งหมดทันที ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน จะแสดงคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobicity) เป็นการยืนยันถึงการมีของฟิล์มพอลิไอโซพรีนบนผิวซิลิกา



รูปที่ 2 ผลการทดสอบความไม่ชอบน้ำของซิลิกา (ก) ซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิว (ข) ซิลิกาที่ไม่ผ่านการปรับปรุงผิว

### 3.2 คุณลักษณะของซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิว

การวิเคราะห์ปริมาณความชื้นของซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน จะทดสอบด้วยเครื่อง Moisture Analyzer โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 106 องศาเซลเซียส และการวิเคราะห์ปริมาณฟิล์มพอลิไอโซพรีนที่เคลือบบนพื้นผิวซิลิกาหลังผ่านการปรับปรุงผิว จะทำการวิเคราะห์ด้วยการชั่งน้ำหนักซิลิกาหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 1 ชั่วโมง ต่อน้ำหนักซิลิกาทดสอบ 1 กรัม สำหรับการวิเคราะห์ความหนาแน่นของซิลิกาที่ผ่านการปรับปรุงผิวจะทำการหาค่าความหนาแน่นรวม (Bulk Density) ด้วยวิธีการเคาะ และหาค่าความหนาแน่นจริง (Absolute Density) โดยใช้ขวดพิคโนมิเตอร์ (Pycnometer) โดยคุณสมบัติที่ควบคุมของซิลิกาก่อนนำไปให้ผลสมยง ดังแสดงในตารางที่ 2 ดังนี้

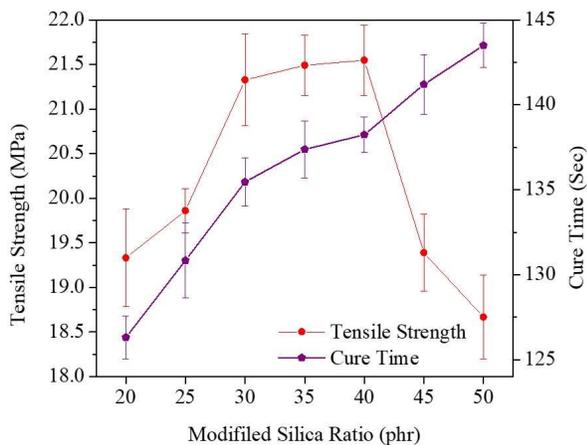
ตารางที่ 2 ค่าวิเคราะห์คุณสมบัติของซิลิกา

คุณสมบัติ	ซิลิกา	ซิลิกาปรับปรุงผิว
Moisture Content	1.03 ±0.04%	3.22 ±0.03%
Bulk Density	0.18 ±0.01 g/cm <sup>3</sup>	0.26 ±0.01 g/cm <sup>3</sup>
Absolute Density	1.15 ±0.03 g/cm <sup>3</sup>	1.62 ±0.04 g/cm <sup>3</sup>
Polyisoprene Film	-	14.17 ±1.80%

### 3.3 ผลทดสอบสมบัติทางกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนต่าง ๆ

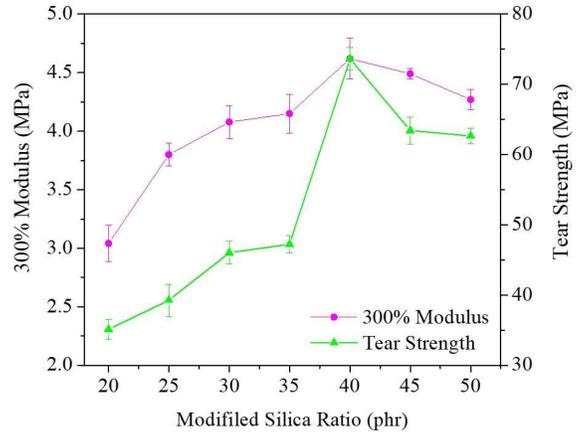
การวิเคราะห์สมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนแตกต่างกัน (20-50 phr) ดัง

ผลที่ได้ในรูปที่ 3 - 5 จากรูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการคงรูป (Curing time) ของยางที่เพิ่มขึ้นกับปริมาณซิลิกา ผิวนของซิลิกาประกอบไปด้วยกลุ่มของไฮลันอล (Silanol) ซึ่งสามารถดูดซับสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลยาง (Crosslink Density) สูง ด้วยเหตุนี้ทำให้การคงรูปของยางธรรมชาติใช้เวลานานขึ้นสำหรับค่าคุณสมบัติความต้านทานแรงดึงในช่วงแรกค่าคุณสมบัติความต้านทานแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณซิลิกา แต่หลังจากที่ 40 phr ของสัดส่วนซิลิกา ค่าจะค่อย ๆ ลดลง สามารถอธิบายได้ว่าการยึดเกาะระหว่างซิลิกาปรับปรุงผิวกับพื้นผิวของยางลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่ซิลิกาปรับปรุงผิวจะเริ่มก่อตัวจับกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) การผสมเป็นเนื้อเดียวกับยางลดลงส่งผลให้ซิลิกาปรับปรุงผิวแยกออกจากพื้นผิวของยางได้ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 3



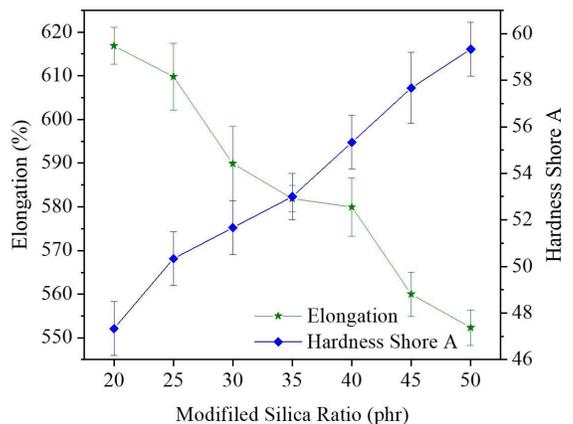
รูปที่ 3 ผลของอัตราส่วนซิลิกาต่อระยะเวลาการคงรูปของยางและค่าความต้านทานแรงดึงของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิว

จากรูปที่ 4 แสดงผลของค่า 300% Modulus และความต้านทานการฉีกขาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นด้วยเหมือนกันแต่หลังจากที่ 40 phr ของสัดส่วนซิลิกา ค่าจะค่อย ๆ ลดลง อันเนื่องมาจากการกระจายตัวของซิลิกาปรับปรุงผิวในเนื้อยางธรรมชาติเริ่มไม่ดี และเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนส่งผลถึงการยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับค่าความต้านทานแรงดึง



รูปที่ 4 ผลของอัตราส่วนซิลิกาต่อค่า 300% Modulus และความต้านทานการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิว

ในทางตรงกันข้ามรูปที่ 5 แสดงให้เห็นผลของระยะยืดจนกระทั่งขาด (Elongation at break) ที่ลดลงตามอัตราส่วนซิลิกาที่เพิ่มขึ้นและค่าความแข็ง (Hardness Shore A) ที่เพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับซิลิกาที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน อันเนื่องมาจากปริมาณซิลิกาปรับปรุงผิวในเนื้อยางธรรมชาติที่มากเกินไป ทำให้การกระจายตัวไม่ดี และเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนส่งผลถึงการยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาไม่ดีเช่นกัน ซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับค่าความต้านทานแรงดึง ค่า 300% Modulus และค่าความต้านทานการฉีกขาด

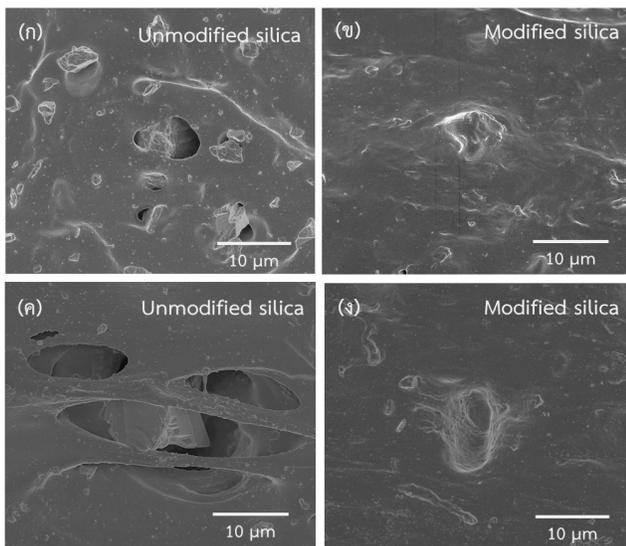


รูปที่ 5 ผลของอัตราส่วนซิลิกาต่อระยะยืดจนกระทั่งขาดและค่าความแข็ง (Hardness Shore A) ของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิว

ดังนั้นจากวิเคราะห์ผลทดสอบสมบัติทางกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนต่าง ๆ นี้แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนซิลิกาปรับปรุงผิวที่ 40 phr เป็นอัตราส่วนผสมที่ดีที่สุดสำหรับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิว เนื่องจากเป็นอัตราส่วนผสมที่ส่งผลให้ค่าสมบัติทางกลของยาง ทั้งค่าความต้านทานแรงดึง ค่า 300% Modulus ค่าความต้านทานการฉีกขาด ตลอดจนระยะยืดจนกระทั่งขาดสูงที่สุดโดยมีระยะเวลาการคงรูปของยางที่  $138.23 \pm 1.06$  วินาที

### 3.4 การศึกษาการเกาะติดระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติ

การวิเคราะห์การยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอไรเซชันด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งจะแสดงภาพระดับจุลภาคของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว และซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอไรเซชัน ก่อนและหลังทดสอบสมบัติทางกล ที่อัตราส่วนซิลิกา 40 phr และที่กำลังขยาย 5,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 6

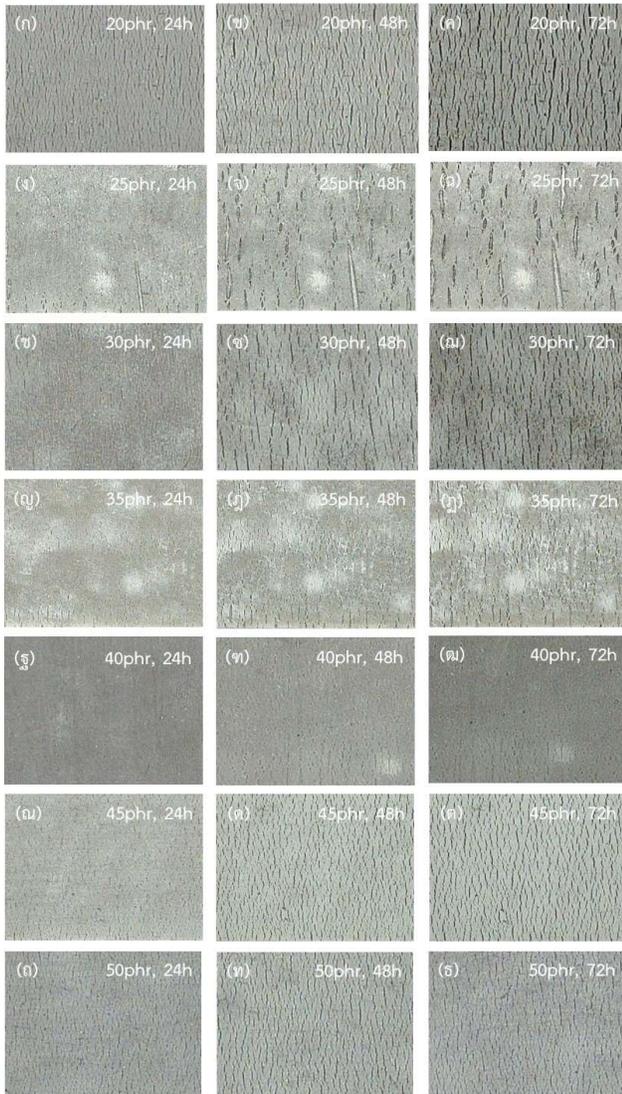


รูปที่ 6 ภาพระดับจุลภาคของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วย (ก) ซิลิกาไม่ปรับปรุงผิวก่อนทดสอบสมบัติทางกล, (ข) ซิลิกาปรับปรุงผิวก่อนทดสอบสมบัติทางกล, (ค) ซิลิกาไม่ปรับปรุงผิวหลังทดสอบสมบัติทางกล, (ง) ซิลิกาปรับปรุงผิวหลังทดสอบสมบัติทางกล

จากรูปที่ 6 (ก, ค) แสดงให้เห็นถึงช่องว่างที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว สามารถอธิบายได้จากพื้นผิวของซิลิกาไม่ปรับปรุงผิวมีความเป็นขรุขระหรือเป็นแบบขอบน้ำขณะที่พื้นผิวของยางธรรมชาติไม่มีความเป็นขรุขระหรือเป็นแบบไม่ขอบน้ำ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้การยึดเกาะระหว่างกันไม่ดี ในทางตรงกันข้ามยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอไรเซชัน รูปที่ 6 (ข, ง) ไม่ปรากฏช่องว่างระหว่างพื้นผิวของยางธรรมชาติและซิลิกาปรับปรุงผิวอันเนื่องมาจากซิลิกาจะถูกเคลือบผิวด้วยฟิล์มพอลิโอไซพรีน ดังนั้นการยึดเกาะของซิลิกาปรับปรุงผิวกับยางธรรมชาติจึงเกาะกันได้ดีกว่าซิลิกาไม่ปรับปรุงผิว [13]

### 3.5 การวิเคราะห์ผลค่าความทนทานของยางต่อโอโซน

ค่าความทนทานของยางต่อโอโซนเป็นการวิเคราะห์เพื่อดูสภาพความทนทานของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอดไมเซลล์ลาร์พอลิเมอไรเซชันโดยผ่านการอัดขึ้นรูป ที่ 160 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 นาที ที่อัตราส่วนสารตัวเติมซิลิกาที่ได้รับการปรับปรุงผิวแตกต่างกัน 7 ระดับ ได้แก่ 20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50 phr ตามลำดับ หลังจากได้ชิ้นงานตัวอย่างให้เก็บชิ้นงานไว้ในพื้นที่ที่เหมาะสมไม่สัมผัสอากาศแสงแดดและความร้อนสูงเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานดังกล่าวไปทดสอบค่าความต้านทานต่อโอโซน โดยใช้เครื่อง Ozone aging tester (ณ ศูนย์วิจัยเทคโนโลยียาง มหาวิทยาลัยมหิดล ตามมาตรฐาน ISO 1431-1:2012 หรือ มอก.2642 เล่ม 1 -2558 มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมยางวัลคະไนซ์หรือยางเทอร์มอพลาสติกความทนต่อก๊าซโอโซน เล่ม 1 : การทดสอบความเครียดสถิตและความเครียดพลวัต) ทดสอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส x 25 pphm ozone concentration ระยะยืดยางที่ 20 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำชิ้นงานทดสอบมาเปรียบเทียบการเสื่อมสภาพของยางที่กำลังขยาย 9 เท่า แสดงดังรูปที่ 7



**รูปที่ 7** ภาพของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลล์าร์พอลิเมอไรเซชัน (ก) 20 phr 24 ชม., (ข) 20 phr 48 ชม., (ค) 20 phr 72 ชม., (ง) 25 phr 24 ชม., (จ) 25 phr 48 ชม., (ฉ) 25 phr 72 ชม., (ช) 30 phr 24 ชม., (ซ) 30 phr 48 ชม., (ฅ) 30 phr 72 ชม., (ญ) 35 phr 24 ชม., (ฎ) 35 phr 48 ชม., (ฏ) 35 phr 72 ชม., (ฐ) 40 phr 24 ชม., (ฑ) 40 phr 48 ชม., (ฒ) 40 phr 72 ชม., (ณ) 45 phr 24 ชม., (ด) 45 phr 48 ชม., (ต) 45 phr 72 ชม., (ถ) 50 phr 24 ชม., (ท) 50 phr 48 ชม., (ธ) 50 phr 72 ชม.

จากรูปที่ 7 (ก, ง, ช, ญ, ฐ, ณ, ถ) แสดงสภาพพื้นผิวของยางผสมสารตัวเติมซิลิกาผ่านการปรับปรุงผิวที่อัตราส่วนแตกต่างกัน (20, 25, 30, 35, 40, 45 และ 50 phr ตามลำดับ) ที่ผ่านการทดสอบค่าความต้านทานต่อโอโซนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ชิ้นงานตัวอย่างทั้งหมดปรากฏรอยแตกที่เกิด

จากการเสื่อมสภาพของยาง โดยเฉพาะที่อัตราส่วนสารตัวเติมซิลิกาที่ 20 phr จะปรากฏรอยแตกขนาดใหญ่บริเวณขอบของชิ้นงาน โดยอย่างที่ผสมสารตัวเติมซิลิกาที่ 40 phr จะเป็นอัตราส่วนผสมที่พบว่ามียอยแตกขนาดเล็กที่สุด และเมื่อทำการทดสอบชิ้นงานตัวอย่างเป็นเวลา 48 และ 72 ชั่วโมง รอยแตกที่ปรากฏมีแนวโน้มที่จะเกิดการขยายตัวอย่างชัดเจน แสดงดังรูปที่ 7 (ข, จ, ช, ญ, ฑ, ต, ท) และ (ค, ฉ, ณ, ฎ, ฒ, ถ, ธ) ตามลำดับ และพบว่า ยางที่ผสมสารตัวเติมซิลิกาที่อัตราส่วน 20 phr จะปรากฏรอยแตกขนาดใหญ่ที่สุด โดยรอยแตกจะเริ่มขยายตัวจากบริเวณขอบชิ้นงานเข้าไป แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนผสมของสารตัวเติมซิลิกาการเสื่อมสภาพของยางจะค่อย ๆ ลดลงเป็นสัดส่วนโดยพบว่ายางที่ผสมสารตัวเติมซิลิกาที่ 40 phr จะเป็นอัตราส่วนผสมที่พบว่ามียอยแตกที่สั้นและขนาดเล็กที่สุด อันเนื่องมาจากเป็นอัตราส่วนปริมาณซิลิกาปรับปรุงผิวต่อปริมาณยางที่เหมาะสมส่งผลให้ประสิทธิภาพในการการยึดเกาะระหว่างซิลิกาปรับปรุงผิวกับพื้นผิวของยางที่ดีที่สุด แสดงถึงคุณสมบัติในการต้านทานการเสื่อมสภาพของยางจากโอโซนได้ดีกว่า แต่หลังจากที่ 40 phr ของสัดส่วนซิลิกา การเสื่อมสภาพของยางจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เป็นผลอันเนื่องมาจากซิลิกาปรับปรุงผิวจะเริ่มก่อตัวจับกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) การผสมเป็นเนื้อเดียวกับยางลดลง ส่งผลให้ซิลิกาปรับปรุงผิวแยกออกจากพื้นผิวของยางได้เพิ่มขึ้น

จากผลการทดสอบค่าความทนทานของยางต่อโอโซนของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวนี้นี้ สามารถอธิบายได้ว่าการยึดเกาะระหว่างซิลิกาปรับปรุงผิวกับพื้นผิวของยางดีชิ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณซิลิกาปรับปรุงผิวที่เพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนซิลิกาปรับปรุงผิวที่ 40 phr จะเป็นอัตราส่วนผสมที่ดีที่สุดสำหรับยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวเนื่องจากเป็นอัตราส่วนผสมที่ทำให้ยางมีการเสื่อมสภาพจากโอโซนน้อยที่สุด ซึ่งผลการทดสอบนี้ยังมีความสอดคล้องไปในทิศทางเดียวกันกับผลการวิเคราะห์ผลทดสอบสมบัติทางกลอีกด้วย

#### 4. สรุปผลการศึกษา

ซิลิกาที่ปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลล์าร์พอลิเมอไรเซชันถูกใช้เป็นส่วนเติมแต่งในยางธรรมชาติซึ่งจะถูกวิเคราะห์

สมบัติทางกลของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน จากผลการทดสอบพบว่า ยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคแอตโมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันที่อัตราส่วนผสม 40 phr (Parts Per Hundred of Rubber) โดยผ่านการอัดขึ้นรูปที่ 160 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 นาที จะให้ประสิทธิภาพทางกลที่ดีและมีคุณสมบัติในการต้านทานการเสื่อมสภาพของยางจากโอโซนได้ดีที่สุด ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำไปใช้ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ยางล้อรถยนต์และรถจักรยานยนต์ต่อไป

### กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณบริษัท บางกอกพัฒนามอเตอร์ จำกัด ที่อนุเคราะห์สารเคมีและอุปกรณ์รวมถึงเครื่องทดสอบยางสำหรับการทำการทดลอง

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Rubber Research Institute Department of Agriculture. Statistical of the Thai Rubber 377 Association Database. Available from: <http://www.thainr.com/uploadfile/20200427101016.pdf> [Accessed 10th June 2021].
- [2] Wagner MP. Reinforcing silicas and silicates. *Rubber Chemistry and Technology*. 1976;49(3): 703-774.
- [3] พงษ์ธร แซ่อู๋. ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค); 2548.
- [4] พงษ์ธร แซ่อู๋. สารเคมียาง. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค); 2548.
- [5] Kim S, Kim E, Kim S, Kim W. Surface modification of silica nanoparticles by UV-induced graft polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;292(1): 93-98.
- [6] Che J, Luan B, Yang X, Lu L, Wang X. Graft polymerization onto nano-sized SiO<sub>2</sub> surface and its application to the modification of PBT. *Journal of Materials Letters*. 2005;59: 603-1609.
- [7] Jeon BJ, Hah HJ, Koo SM. Surface modification of silica particles with Organoalkoxysilane through two-step (acid-base) process in aqueous solution. *Journal of Ceramic Processing Research*. 2002; 3(3): 216-221.
- [8] Wu JH, Harwell JH, O'Rear EA. Two-dimensional solvents: kinetics of styrene polymerization in admicelles at or near saturation. *The Journal of Physical Chemistry*. 1987;91(3): 623-634.
- [9] Thammathanukul V, O'Haver JH, Harwell JH, Osuwan S, Na-Ranong N, Waddell WH. Comparison of rubber reinforcement using various surface modified silica. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996; 59: 1741-1750.
- [10] Nontasorn P, Chavadej S, Rangsunvigit P, O'Haver JH, Chaisirimahamorakot S, Na - Ranong N. Admicellar polymerization modified silica via a continuous stirred tank reactor system: comparative properties of rubber compounding. *Chemical Engineering Journal*. 2005;108: 213-218
- [11] Kitiyanan B, O'Haver JH, Harwell JH, Osuwan S. Adsolubilization of styrene and isoprene into cetyltrimethyl ammonium bromide admicelle on precipitated silica. *Langmuir*. 1996;12: 2162-2168
- [12] Yooprasert N, Pongprayoon T, Suwanmala P, Hemvichian K, Tumcharern G. Radiation induced admicellar polymerization of isoprene on silica: effects of surfactant's chain length. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156: 193-199
- [13] Pongprayoon T, Yooprasert N, Suwanmala P, Hemvichian K. Rubber products prepared from silica modified by radiation-induced admicellar polymerization. *Radiation Physics and Chemistry Journal*. 2012;81: 541-546