

สมบัติของยางธรรมชาติที่มีซิลิกาจากแกลบข้าวเคลือบพอลิเอทิลีนเป็นสารตัวเติม Properties of Natural Rubber Filled with Silica from Rice Husk Coated with Polyethylene

กัญจนรัตน์ สุขรัตน์¹ อติศักดิ์ จตุรพิริยะ² เอกราชันย์ ไชยชนะ² และธนัญญา เสาวภาคย์^{*}
Kanjarat Sukrat¹, Adisak Jaturapiree², Ekrachan Chaichana² and Thanunya Saowapark^{*}

บทคัดย่อ

การศึกษานี้ศึกษาสมบัติการคงรูปและความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่มีซิลิกาจากแกลบข้าวที่ปรับปรุงผิวด้วยการเคลือบด้วยพอลิเอทิลีนเป็นสารตัวเติม โดยการเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าว (SC/RH) ทำได้โดยนำแกลบข้าวมาเผาที่ 700°C เมื่อนำไปวิเคราะห์ พบว่าประกอบด้วยซิลิกาถึงร้อยละ 99 และมีโครงสร้างเป็นแบบออสทราไนต์ หลังจากนั้นนำซิลิกาที่ได้ไปปรับปรุงโดยใช้พอลิเอทิลีน (PE) ผ่านกระบวนการอินซิเทอพลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับซิลิกาเกรดการค้า (SC/com) พบว่า ซิลิกาทั้ง 2 ชนิดมี PE เคลือบอยู่ที่พื้นผิว เมื่อนำซิลิกาจากแกลบ และเกรดการค้าที่ยังไม่ได้ทำปรับปรุงพื้นผิว (SC/RH และ SC/com) และปรับปรุงพื้นผิวด้วย PE (SC/RH-PE และ SC/com-PE) มาใช้เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ พบว่า การใช้ซิลิกาปรับปรุงพื้นผิวด้วย PE เป็นสารตัวเติมส่งผลให้ระยะเวลาการคงรูปลดลง ผลต่างของแรงบิดและค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจาก PE ที่เคลือบบนพื้นผิวของซิลิกานั้นสามารถลดการดูดซับตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาการคงรูป อีกทั้งลดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมหรือซิลิกา ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติได้ดีขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลของยางส่วนที่ติดกับอนุภาคของสารตัวเติม

คำสำคัญ: ซิลิกา แกลบข้าว พอลิเอทิลีน ยางธรรมชาติ

¹ อ.ดร., ศูนย์วิจัยวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและวัสดุชีวภาพ สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม 73000

² ผศ.ดร., ศูนย์วิจัยวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรและวัสดุชีวภาพ สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม 73000

¹ Lecturer, Dr., Research Center of Agriculture Residue Products and Biomaterials, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, 73000

² Asst. Prof. Dr., Research Center of Agriculture Residue Products and Biomaterials, Nakhon Pathom Rajabhat University, Nakhon Pathom, 73000

^{*} Corresponding author: E-mail address: bbiirddtt@hotmail.com

Abstract

This study aimed to investigate cure characteristics and tensile properties of natural rubber filled with silica from rice husk coated with polyethylene. The rice husk silica (SC/RH) was obtained after calcination rice husk at 700°C. The results show that SC/RH containing 99% of silica with amorphous structure. The SC/RH was improved with polyethylene (PE) through in situ polymerization comparing with the commercial silica (SC/com). It was found that the silica surface was coated with PE. For further study, untreated silica (SC/RH and SC/com) and PE treated silica (SC/RH-PE and SC/com-PE) were introduced as filler into natural rubber (NR). The experimental results obviously show that the decrease in cure time and the increase in torque difference and tensile strength of NR composites with incorporation of PE treated silica. This is due to the reduction of the adsorption of curing accelerator and filler-filler interaction on the silica surface via PE leading to the improvement in rubber - filler interaction which corresponded well with bound rubber result.

Keywords: Silica, Rick Husk, Polyethylene, Natural Rubber

บทนำ

ซิลิกา (Silica) เป็นหนึ่งในสารตัวเติม (Filler) ที่สำคัญที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับยางธรรมชาติ (Natural Rubber หรือ NR) [1-2] ซิลิกาสามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการต่างๆ เช่น การตกตะกอนซิลิกาโดยใช้สารละลายซิลิเกต และซิลิกาจากทรัพยากรธรรมชาติ เช่น แกลบข้าว ชานอ้อย และเถ้าลอย ปัจจุบันมีการใช้ซิลิกาจากทรัพยากรธรรมชาติเป็นทางเลือกเสริมสารตัวเติมในยางธรรมชาติแต่อย่างไรก็ตาม การนำซิลิกามาใช้ในอุตสาหกรรมยางก็ยังไม่ก่อให้เกิดประสิทธิภาพเท่าที่ควรเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาที่แข็งแรงเนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกาและมีความเป็นขั้วค่อนข้างสูงทำให้เกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติที่ได้ยาก [2-4] โดยมีงานวิจัยมากมายที่พยายามปรับปรุงผิวของซิลิกาเพื่อลดปัญหาดังกล่าวโดยใช้วิธีการต่างๆ เช่น การปรับปรุงด้วยสารเคลือบ [5-7] และการปรับปรุงด้วยกระบวนการกราฟท์พอลิเมอร์บนผิวของซิลิกา (Graft Polymerization) [8-9] เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความพยายามที่จะปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกาจากแกลบข้าวโดยการเคลือบพอลิเอทิลีนลงบนพื้นผิวซิลิกาเพื่อลดปัญหาการเกิดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา และเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกา ซึ่งจะส่งผลต่อประสิทธิภาพของซิลิกาในการเสริมแรงยางได้ดียิ่งขึ้น

วิธีการดำเนินการ

การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าวและการเคลือบผิวของซิลิกาด้วยพอลิเอทิลีน

โดยนำแกลบดิบ ปรับสภาพด้วยกรด HCl จากนั้นนำไปอบแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เมื่อได้ซิลิกาจากแกลบแล้วนำมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ศึกษาความเป็นผลึก และลักษณะพื้นฐานวิทยาของซิลิกาจากแกลบด้วยเทคนิค X – Ray Fluorescence (XRF) X-Ray Diffractometer (XRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM) จากนั้นนำซิลิกาที่เตรียมจากแกลบและซิลิกานเกรดการค้ามาทำการเคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีน หรือ PE ผ่านปฏิกิริยาอินซิทูพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยเริ่มจากการเตรียมตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Support)

โดยนำซิลิกาไปผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO (Methyl Aluminoxane) ใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย จะได้ซิลิกาที่มี MAO เคลือบฝังอยู่ และนำมาเริ่มการพอลิเมอไรเซชันโดยการนำซิลิกาที่มี MAO เคลือบฝังอยู่ มาเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเมทิลโลซินให้ความร้อนจนถึง 70 °C ป้อนเอทิลีนที่ควบคุมความดันไว้ที่ 50 psi และหยุดปฏิกิริยาโดยใช้ Acidic Methanol กรองพอลิเมอไรท์ที่ได้ หรือซิลิกาที่เคลือบผิวด้วยพอลิเอทิลีนนั่นเอง โดยนำมาวิเคราะห์การเคลือบผิวของซิลิกาด้วยพอลิเอทิลีนโดย XRD และ Differential Scanning Calorimeter (DSC)

การเตรียมยางธรรมชาติที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติม

โดยการผสมยางธรรมชาติและสารเคมีตามสูตรที่แสดงในตารางที่ 1 โดยมีขั้นตอนการผสมยางคอมพาวด์ในขั้นตอนที่ 1 คือ ทำการผสมยาง สารตัวเติมหรือซิลิกา และสารเคมีอื่นๆ ยกเว้น TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide) และ Sulphur ในเครื่องผสมแบบปิด Brabender (Cam Blade Rotor) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ที่ความเร็วรอบโรเตอร์ 40 รอบ/นาที ระยะเวลาในการผสม 9 นาที ขั้นตอนที่ 2 เป็นการเติม TBBS และ Sulphur ลงในยาง Masterbatch ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเครื่องผสมระบบปิด Brabender เช่นเดิมใช้เวลาผสม 3 นาที จากนั้นนำยางผสมไปรีดโดยใช้เครื่องรีด 2 ลูกกลิ้ง (2 Roll Mill)

ตารางที่ 1 สูตรการผสมยางคอมพาวด์

องค์ประกอบ	Part per hundred rubber (phr)				
	Unfilled	SC/RH	SC/Com	SC/RH -PE	SC/Com -PE
Natural Rubber (STR 5L)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Zinc Oxide	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Stearic acid	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
สารตัวเติม	0.0	25.0	25.0	25.0	25.0
TBBS	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
Sulphur	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75

การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติม

การศึกษาลักษณะการคงรูป

การศึกษารูปทรงของยางคอมพาวด์โดยใช้เครื่อง Moving Die Rheometer (MDR: TECHPRO, rheotech MD+) และอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบคือ 150 องศาเซลเซียส เพื่อนำไปใช้ในการคงรูปต่อไป

อันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและซิลิกาจากแกลบ

อันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและสารตัวเติมหรือซิลิกา (Rubber-Filler Interaction) สามารถทดสอบได้จากปริมาณของ Bound Rubber โดยการนำยางคอมพาวด์มาตัดให้เป็นชิ้นสี่เหลี่ยมที่มีน้ำหนัก 1 กรัม จากนั้นนำไปแช่ โทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน เก็บไว้ในที่มืด เมื่อครบกำหนดแล้วนำชิ้นส่วนของยางคอมพาวด์ที่ไม่ละลายใน โทลูอีนมากรองแล้วชั่งน้ำหนัก แล้วนำไปคำนวณ % Bound Rubber ดังสมการ

$$\% \text{ Bound Rubber} = \frac{\text{น้ำหนักยางหลังแช่โทลูอีน} - \text{น้ำหนักของสารตัวเติม}}{\text{น้ำหนักยางก่อนแช่ในโทลูอีน} - \text{น้ำหนักของสารตัวเติม}} \times 100$$

การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง

ทำการขึ้นรูปยางคอมพาวด์เป็นแผ่น โดยแม่พิมพ์แบบอัดที่อุณหภูมิ 150 °C โดยใช้เวลาคงรูปที่ได้จากการศึกษาลักษณะการคงรูปที่ได้การทดสอบก่อนหน้าทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Properties) ตามมาตรฐาน ASTM D412 (Die C) โดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine (INSTRON 3366)

ผลการวิจัยและข้อวิจารณ์

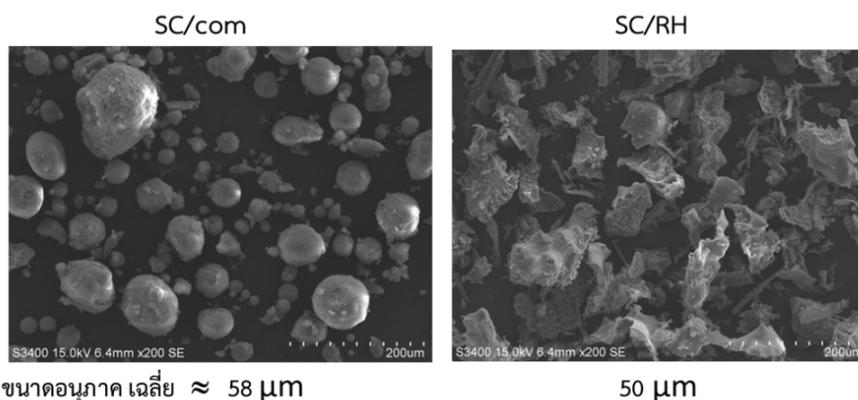
สมบัติของซิลิกาจากแกลบ

โดยทั่วไปแล้วองค์ประกอบในแกลบนั้นจะประกอบด้วยสามส่วนคือ ส่วนของอินทรีย์ประเภทเซลลูโลส ซิลิกา และ สารประกอบออกไซด์ โดยสารประกอบออกไซด์เหล่านี้ เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดจะสามารถเกิดสารประกอบของโลหะช่วยในการละลายโลหะออกไซด์ที่อยู่ในแกลบออกไปได้ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF แสดงองค์ประกอบทางเคมีของแกลบที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรด HCl ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าแกลบมีองค์ประกอบหลักคือ ซิลิกา (SiO₂) เช่นเดียวกับที่มีรายงานไว้ในงานวิจัยของ Chuayjuljit และคณะ [10] ในขณะที่ส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ไม่ปรากฏอยู่เนื่องจากได้สลายตัวไปจากการได้รับความร้อน

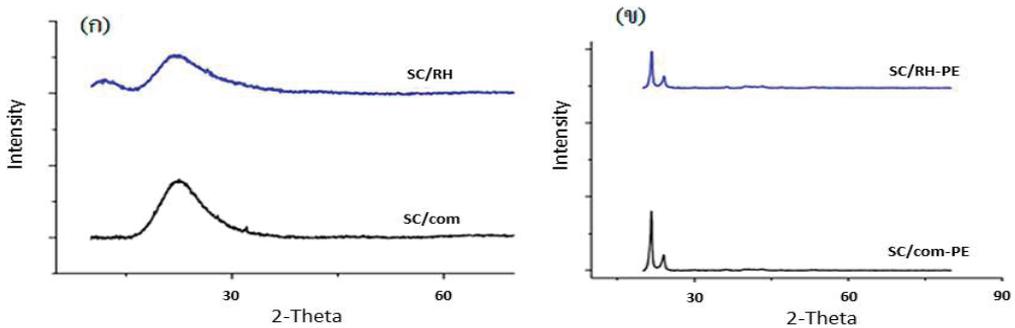
ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของแกลบข้าวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 °C

สารประกอบ	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	Cl
ปริมาณ (%)	99.861	-	0.012	0.109	0.002	0.01	0.002	0.002	-

จากการตรวจวัดสัณฐาน (Morphology) ของซิลิกาด้วยเครื่อง SEM เปรียบเทียบซิลิกาจากแกลบและเกรดการค้าแสดงดังภาพที่ 1 พบว่า ซิลิกาที่เตรียมจากแกลบ (SC/RH) มีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ ลักษณะเป็นแผ่น ขณะที่ SC/com มีรูปร่างกลม เมื่อนำซิลิกาทั้ง 2 ชนิด ไปทดสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD ซึ่งผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 2(ก) พบว่าซิลิกาทั้ง 2 ชนิด ไม่มีโครงสร้างแบบผลึกหรือมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (Amorphous) โดยสังเกตจากพีคที่มีลักษณะกว้าง และพีคดังกล่าวขึ้นที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันแสดงให้เห็นถึงเอกลักษณ์ของซิลิกาซึ่งปรากฏอยู่



ภาพที่ 1 ลักษณะของซิลิกาจากแกลบและซิลิกาเกรดการค้าตรวจสอบจากเครื่อง SEM

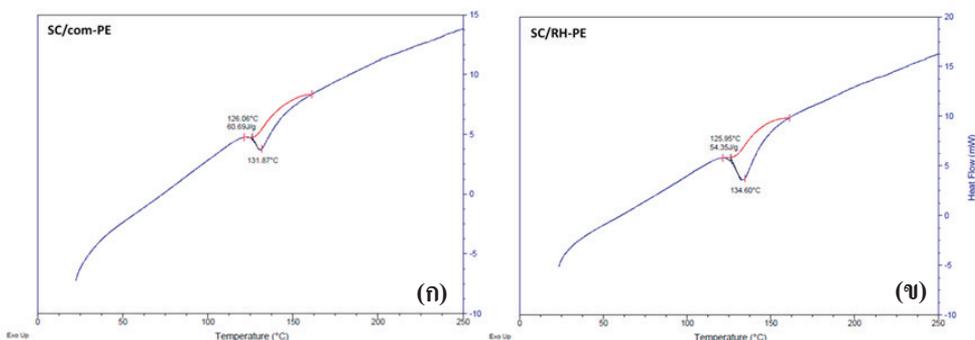


ภาพที่ 2 XRD pattern ของซิลิกาที่ (ก) ไม่ผ่าน และ (ข) ผ่านการเคลือบผิวด้วย PE

สมบัติของซิลิกาที่เคลือบผิวด้วยด้วยพอลิเอทิลีน

หลังการเกิดปฏิกิริยาอินซิทูพอลิเมอร์ไรเซชันจะได้ซิลิกาที่มีพอลิเอทิลีนเคลือบพื้นผิวซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ SC/com-PE และ SC/RH-PE โดยสามารถพิสูจน์ว่าพื้นผิวของซิลิกามีพอลิเอทิลีนเกิดขึ้นเคลือบผิวจริงจากการทดสอบ XRD และ DSC โดย XRD-Pattern ของซิลิกา แสดงดังภาพที่ 2(ข) ซึ่งพบว่าซิลิกาทั้ง 2 ชนิดปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 21.4° และ 24.1° ซึ่งเป็นพีคลักษณะเฉพาะของผลึกพอลิเอทิลีนที่เรียงตัวแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ดังนั้นแสดงให้เห็นว่ามีพอลิเอทิลีนเกิดขึ้นในการพอลิเมอร์ไรเซชันและเคลือบผิวของซิลิกาอยู่จากการทดสอบข้างต้น

สำหรับ DSC นั้นสามารถใช้อธิบายสมบัติทางความร้อนของวัสดุได้หลากหลายชนิด รวมทั้ง พอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีน โดยสมบัติที่ถูกทดสอบได้ เช่น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, Tg) และ อุณหภูมิหลอมเหลวของวัสดุ (Melting Temperature, Tm) เป็นต้น ผลการทดสอบตัวอย่าง โดยเครื่อง DSC พบว่า กราฟซึ่งเป็นการพล็อตระหว่างค่า Heat Flow และอุณหภูมิ แสดงดังภาพที่ 3 ของซิลิกาเคลือบพอลิเอทิลีน พบว่า มีค่า Heat Flow เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส ซึ่งค่า Heat Flow ที่เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว คือ ค่าพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงสถานะของวัสดุ ซึ่งอาจเป็นการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิหลอมเหลว สำหรับอุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส ที่ปรากฏในซิลิกาดังกล่าวตรงกับอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีน ดังนั้นจึงบ่งบอกได้ว่าการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเกิดจากการหลอมเหลวของ พอลิเอทิลีนบนพื้นผิวของซิลิกาเพราะฉะนั้นสรุปได้ว่ามีพอลิเอทิลีนคงอยู่ในผิวซิลิกาที่ผ่านการพอลิเมอร์ไรเซชัน



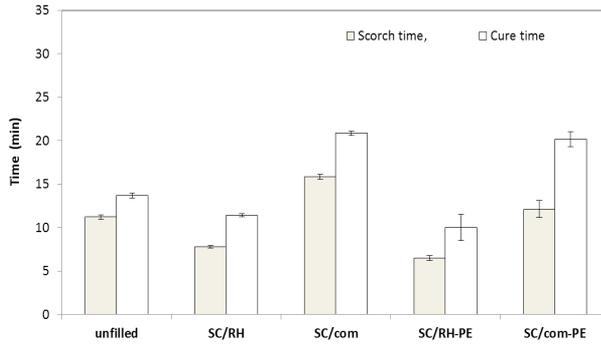
ภาพที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat Flow และอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของ (ก) ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com-PE) และ (ข) ซิลิกาจากแกลบ (SC/RH-PE) ที่ผ่านการเคลือบผิวด้วย PE

การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่มีซิลิกาจากแกลบ (SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com) และซิลิกาจากแกลบ และเกรดการค้าที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE)

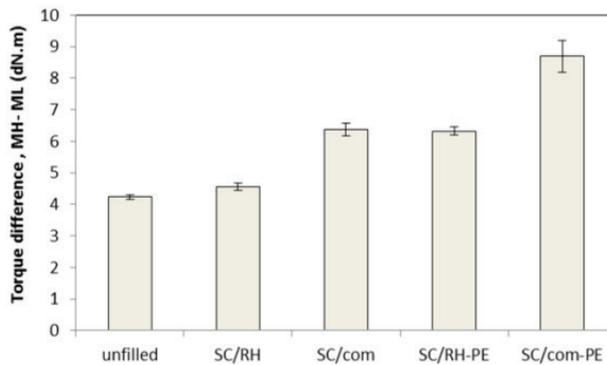
การศึกษาลักษณะการคงรูป (Cure characteristics)

ผลของการเติมซิลิกาเข้าแกลบ (SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com) และ ซิลิกาจากแกลบและเกรดการค้า ที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) ที่มีต่อเวลาการเริ่มคงรูป (Scorch Time) เวลาการคงรูป (Cure Time) และผลต่างของแรงบิด (Torque Difference) แสดงดังภาพที่ 4 จะเห็นได้ว่า การเติมซิลิกาลงไปไม่ว่าจะเป็นซิลิกาจากแกลบ หรือซิลิกาเกรดการค้าหลังปรับปรุงผิวด้วยพอลิเอทิลีนลงในยางธรรมชาติส่งผลให้เวลาการเริ่มคงรูป (Scorch Time) เวลาการคงรูป (Cure Time) นั้นลดลง หรือมีระยะเวลาที่เร็วขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาทั้งสองชนิดที่ไม่ได้มีการปรับปรุงผิว แสดงดังภาพที่ 4ก เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกาด้วยพอลิเอทิลีนนั้น พอลิเอทิลีน ทำหน้าที่ช่วยเคลือบผิวของซิลิกาช่วยลดการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดการคงรูปบนพื้นผิวของซิลิกา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาการคงรูปหรือ TBBS สามารถทำหน้าที่ได้อย่างเต็มที่จึงเกิดการเริ่มการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปของระบบสารตัวเติมซิลิกาได้เร็วขึ้น [11] นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบ (SC/RH, SC/RH-PE) เป็นสารตัวเติมนั้นแตกต่างจากกรณีที่ใช้ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com, SC/com-PE) นั่นคือซิลิกาจากแกลบมีระยะเวลาในการคงรูปน้อยกว่าหรือสั้นกว่า ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกาจากแกลบมีองค์ประกอบของ Metal Oxide ซึ่ง Metal Oxide ดังกล่าว ส่งผลทำให้เกิดการคงรูปได้เร็วขึ้นและ ซิลิกาเกรดการค้ามีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากซึ่งสามารถดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาการคงรูปส่งผลให้การคงรูปใช้เวลานานขึ้น

เช่นเดียวกับค่าของผลต่างแรงบิด แสดงดังภาพที่ 4ข จะเห็นได้ว่าค่าผลต่างของแรงบิดของยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาทั้งสองชนิดก่อนและหลังปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน ก็สูงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้เติมสารตัวเติม (Unfilled) ซึ่งค่าผลต่างแรงบิดที่เพิ่มขึ้นเกิดขึ้นเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม และการเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางที่เพิ่มขึ้นด้วย (Crosslink Density) นอกจากนี้พบว่าค่าผลต่างของแรงบิดของการใช้ซิลิกาทั้งสองชนิดที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) มีค่าสูงกว่า ซิลิกาที่ไม่ได้มีการปรับปรุงพื้นผิว (SC/RH และ SC/com) ซึ่งหมายถึง อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาและการเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางมีมากขึ้น เมื่อใช้ซิลิกาที่มีการปรับปรุงพื้นผิวเนื่องจากบนพื้นผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นจำนวนมาก ส่งผลให้เมื่อซิลิกามาอยู่รวมกันสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนผ่านหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันเองของอนุภาคซิลิกาอาจทำให้มีบางบางส่วนถูกกันเอาไว้ภายใน โครงสร้างของซิลิกายาง ดังกล่าวเสมือนถูกป้องกันไว้ไม่ให้เข้าสู่ปฏิกิริยาการคงรูปหรือเกิดพันธะเชื่อมขวางและการที่ตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปหรือ TBBS ก็สามารถถูกดูดซับบนพื้นผิวของซิลิกา เป็นผลให้การเกิดอันตรกิริยาระหว่างยางและซิลิการวมถึงการเกิดพันธะเชื่อมขวางที่ลดลง ซึ่งเป็นปัญหาหลักของการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมโดยปัญหาลดดังกล่าว โดยการปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกาโดยใช้พอลิเอทิลีนลดความเป็นขั้วบนพื้นผิวของซิลิกาและสามารถเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติได้ดีขึ้นเนื่องจากมีโมเลกุลทั้งสองมีสภาพความไม่มีขั้วเช่นเดียวกันแต่อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อใช้ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com, SC/com-PE) เป็นสารตัวเติมมีผลต่างแรงบิดสูงกว่าการใช้ซิลิกาจากแกลบ (SC/RH, SC/RH-PE) ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกาเกรดการค้าสามารถเกิด Filler Network Formation ได้ขณะที่การวัดการคงรูปภายในเครื่อง MDR ส่งผลให้เห็นค่าผลต่างของแรงบิดดังกล่าวชัดเจนในระบบที่มีซิลิกาเกรดการค้าที่มีขนาดอนุภาคเล็ก จึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ส่งผลให้มี Actives Sites ในการเกิด filler network ได้มาก [12]



(ก)

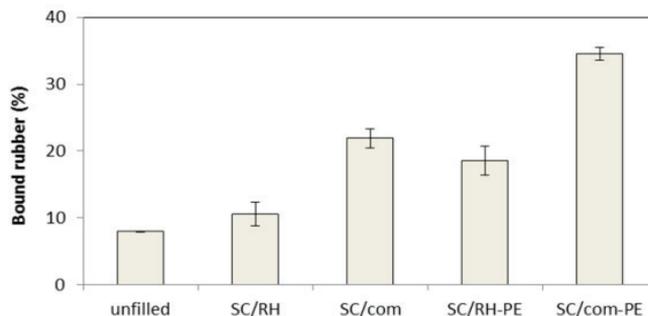


(ข)

ภาพที่ 4 (ก) เวลาการเริ่มคงรูป (Scorch Time) เวลาการคงรูป (Cure Time) และ (ข) ผลต่างแรงบิด (Torque Difference) ของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบ(SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า(SC/com) และซิลิกาจากแกลบ และเกรดการค้าที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) เป็นสารตัวเติม

อันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติและสารตัวเติม (Rubber-filler interaction)

การทดสอบ Bound Rubber หรือ ยางส่วนที่ติดกับอนุภาคของสารตัวเติมนั้น เป็นการทดสอบอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยาง โดยสารตัวเติม คือซิลิกาจากแกลบ(SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า(SC/com) และซิลิกาจากแกลบ และเกรดการค้าที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) โดยผลของ Bound Rubber แสดงในภาพที่ 5 จากผลการทดลองพบว่า กรณียางธรรมชาติที่ไม่ใช้ สารตัวเติมให้ค่า % Bound Rubber เกิดขึ้นและค่าน้อยที่สุด อาจจะเป็นเพราะการเกิดจากเจลยางธรรมชาติที่ไม่ละลายในตัวทำละลายเนื่องจาก ไม่มีสารตัวเติมอยู่ในระบบนี้ เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ใส่สารตัวเติมเนื่องจากยางสามารถละลายได้ในตัวทำละลายโทลูอีนได้บางส่วน ในขณะที่เมื่อใช้สารตัวเติมทั้ง 4 ชนิด พบว่าได้ปริมาณ Bound Rubber สูงขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ และสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง กรณีที่ไม่ปรับปรุงซิลิกาทั้งจากแกลบและเกรดการค้า พบว่ามีปริมาณ Bound Rubber ที่ต่ำกว่ากรณีปรับปรุงผิวซิลิกาทั้งสองชนิด เนื่องจาก Bound Rubber คือ ยางที่ไม่สามารถถูกละลายออกมาได้ด้วย ตัวทำละลายโทลูอีนโดยสามารถเกิดได้มี 3 ลักษณะคือ เจลยางที่ไม่ละลายตามที่ได้กล่าวไว้ในตอนต้น ยางที่ถูกกักไว้ภายในโครงสร้างของสารตัวเติมซิลิกาและการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลซิลิกาโดยมีพอลิเอทิลีนเป็นสะพานเชื่อม ดังนั้นในกรณีเมื่อไม่ปรับปรุงผิวซิลิกาทั้งสองชนิด Bound Rubber ที่เกิดขึ้นจะมีเพียงแค่ว่าที่ถูกกักไว้ภายในโครงสร้างของซิลิกานั้น ในขณะที่เมื่อมีการปรับปรุงผิวซิลิกาทั้งสองชนิด Bound Rubber ที่เกิดจะมีทั้งยางที่ถูกกักไว้ภายในโครงสร้างของ สารตัวเติมและส่วนที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลซิลิกาโดยมีพอลิเอทิลีนเป็นสะพานเชื่อม [13]

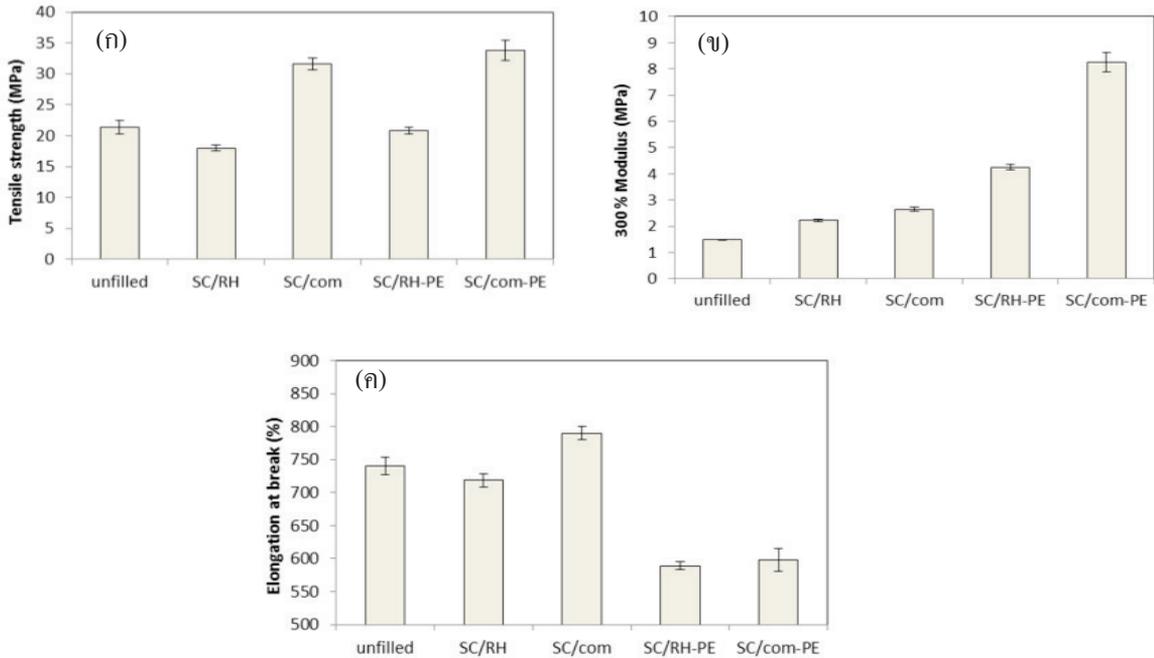


ภาพที่ 5 Bound Rubber ของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบ(SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com) และซิลิกาจากแกลบและเกรดการค้าที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) เป็นสารตัวเติม

การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการแรงดึง

ภาพที่ 6 แสดงสมบัติความต้านทานต่อการแรงดึง ได้แก่ ความต้านทานต่อการแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 300 % ของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบ(SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com) และซิลิกาจากแกลบและเกรดการค้าที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) เป็นสารตัวเติม จากผลจากภาพที่ 6 (ก) จะเห็นได้ว่าความต้านทานต่อการแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบและเกรดการค้าที่มีการปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีนเป็นสารตัวเติม ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา (จากแกลบและเกรดการค้า) และยางธรรมชาติที่เพิ่มมากขึ้นจากการที่มีพอลิเอทิลีนเป็นสะพานเชื่อม และการลดความเป็นที่บริเวณพื้นผิวของซิลิกาด้วย พอลิเอทิลีนทำให้ตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปถูกดูดซับได้น้อยลงส่งผลให้มีการเกิดพันธะเชื่อมขวางหรือเกิดการคงรูปได้ดี แต่อย่างไรก็ตามปี

เมื่อใช้ซิลิกาเกรดการค้าทั้งที่ปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวเป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติก็ยังคงส่งผลให้ความต้านทานต่อการดึงที่ดีขึ้น ในขณะที่การเติมแกลบนั้นมีผลให้ค่าความต้านทานต่อการแรงดึงเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก นั่นอาจเป็นเพราะขนาดซิลิกาจากแกลบมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าซิลิกาเกรดการค้าจึงส่งผลให้ไม่สามารถเสริมแรงได้ดีและอาจมีการกระจายตัวในยางธรรมชาติที่ไม่ดีมากนัก แต่ทั้งนี้ซิลิกาจากแกลบสามารถเพิ่มสมบัติทั้งสองได้เมื่อทำการปรับพื้นผิวด้วยพอลิเอทิลีน เช่นเดียวกันกับค่ามอดูลัส ดังแสดงในภาพที่ 6(ข) ซึ่งก็สอดคล้องกับค่าผลต่างของแรงบิดเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมสารตัวเติม ไม่ว่าจะเป็นซิลิกาจากแกลบหรือซิลิกาเกรดการค้าที่ปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วย พอลิเอทิลีน สอดคล้องกับผลต่างของแรงบิดในภาพที่ 4 และในกรณีของระยะยืด ณ จุดขาด ดังแสดงในภาพที่ 6(ค) ของยางธรรมชาติที่เติมซิลิกาทั้งสองชนิดที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวก็ไม่ต่างกัน และพบว่ามีการลดลงเมื่อเติม ซิลิกาทั้งสองชนิดปรับปรุงพื้นผิวด้วยพอลิเอทิลีน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะการเติมซิลิกาที่มีการปรับปรุงพื้นผิวแล้วนั้นเกิดอันตรกิริยาและการคงรูปที่ดีขึ้นส่งผลให้ความแข็ง (Stiffness) ที่เพิ่มขึ้นเป็นผลให้ยางมีการยืดตัวที่ลดลง



ภาพที่ 5 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง

(ก) ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength) (ข) ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 300% (300% Modulus) และ (ค) ระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at Break) ของยางธรรมชาติ เมื่อใช้ซิลิกาจากแกลบ (SC/RH) ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com) และซิลิกาจากแกลบและเกรดการค้าที่ปรับปรุงด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) เป็นสารตัวเติม

สรุปผลการวิจัย

การเตรียมซิลิกาจากแกลบข้าวสามารถทำได้โดยการนำแกลบมาทำปฏิกิริยากับกรด HCl และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง (700°C) เมื่อนำแกลบขาวที่ได้ไปวิเคราะห์ พบว่าแกลบประกอบด้วยซิลิกาถึงร้อยละ 90 และมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน หลังจากนั้นนำแกลบหรือซิลิกาที่ได้ (SC/RH) ไปปรับปรุงสมบัติโดยใช้พอลิเอทิลีน (PE) ผ่านกระบวนการอินซิเทอพลิเมอร์ไรเซชันซึ่งมีเมทิล โลซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ซิลิกาเป็นตัวรองรับ พบว่า SC/RH สามารถใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาดังกล่าวได้ ดังนั้นจึงสามารถเตรียมซิลิกาที่มี PE เคลือบอยู่ที่พื้นผิวได้

เมื่อนำซิลิกาจากแกลบ ซิลิกาเกรดการค้าที่ยังไม่ได้ทำการปรับปรุงพื้นผิว(SC/RH และ SC/com) และทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) มาใช้เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ พบว่าระยะเวลาการการคงรูปผลต่างของแรงบิดและค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อนำการใช้ซิลิกาทั้งสองชนิดที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยพอลิเอทิลีน (SC/RH-PE และ SC/com-PE) โดยพอลิเอทิลีนบนพื้นผิวของซิลิกานั้น สามารถลดการดูดซับตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาการคงรูป อีกทั้งลดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมหรือซิลิกา ส่งผลให้ซิลิกาเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อใช้ซิลิกาเกรดการค้า (SC/com, SC/com-PE) เป็นสารตัวเติมจะมีค่าสมบัติที่ดีกว่าการใช้ ซิลิกาจากแกลบ (SC/RH, SC/RH-PE) ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกาเกรดการค้ามีขนาดอนุภาคเล็ก มีพื้นที่ผิวมากกว่าสามารถเกิดอันตรกิริยากับยางธรรมชาติได้ดี ส่งผลให้สมบัติของยางธรรมชาติดีขึ้นซึ่งก็สอดคล้องกับผลของปริมาณ Bound Rubber

เอกสารอ้างอิง

- [1] Boonstra, B. B. (1973). **Filler review: Carbon Black and Nonblack. Rubber Technology**. New York: Van Nostrand Reinhold.
- [2] Mark, J.E., Erman, B. and Eirich, F.R. (2005). **The Science and Technology of Rubber** (3rd edition). New York: Elsevier Academic.
- [3] Hewitt, N. (2007). **Compounding Precipitated Silica in Elastomers** (1st edition). New York: William Andrew Inc.
- [4] Choi, S., Chung, K.H. and Nah, C. (2003). "Improvement of properties of silica-filled styrene-butadiene rubber (SBR) compounds using acrylonitrile-styrene-butadiene rubber (NSBR)", **Polymer Advance Technology**. 14, 557-564.
- [5] Ansarifar, A., Nijihawan, R., Nanapoolsin, T. and Song, M. (2003). "Reinforcing effect of silica and silane fillers on the properties of some natural rubber vulcanizates", **Rubber Chemistry Technology**. 76, 1290-1310.
- [6] Luginsland, H.D., Frohlich, J. and Wehmeier, A. (2002). "Influence of different silanes on the reinforcement of silica filled rubber compounds", **Rubber Chemistry Technology**. 75, 563-579.
- [7] Sae-Oui, P., Thepsuwan, U. and Hattapanit, K. (2004). "Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent", **Polymer Testing**. 23, 397-403.
- [8] Sooyeon, K., Eunhye, K., Sungsoo, K. and Woosik, K. (2005). "Surface modification of silica nanoparticles by UV-induced graft polymerization of methyl methacrylate", **Journal of Colloid and Interface Science**. 292, 93-98.
- [9] Jianfei, C., Baoyong, L., Xujie, Y., Lude, L. and Xin, W. (2005). "Graft polymerization onto nano-sized SiO₂ surface and its application to the modification of PBT", **Journal of Materials Letters**. 59, 1603-1609.
- [10] Chuayjuljit, S., Eiumnoh, S. and Potiyaraj, P. (2001). "Using silica from rice husk as a reinforcing filler in natural rubber", **The Journal of Scientific Research Chulalongkorn University**. 26, 127-138.
- [11] Sombatsompop, N., Thongsang, S., Markpin, T. and Wimonmala, E. (2004). "Fly ash particles and precipitated silica as fillers in rubbers. I. Untreated fillers in natural rubber and styrene-butadiene rubber compound", **Journal of Applied Polymer Science**. 93(5), 2119-2130.
- [12] Phewphong, P., Saeoui, P. and Sirisinha, C. (2008). "Mechanism of silica reinforcement in CPE/NR blends by the use of rheological approaches", **Journal of Applied Polymer Science**. 107, 2638-45.
- [13] Choi, S. (2001). "Influence of the silica content on rheological behaviour and cure characteristics of silica filled styrene-butadiene rubber compound", **Polymer International**. 50, 525-530.