



การศึกษาสมบัติการปมสุก สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัต
ของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกาเจลแบบอินซิทูที่มีการปรับปรุงด้วยพอลิออล



โดย
นางสาวรัตติญา รอดสั้นเทียะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัต
ของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกาเจลแบบอินซิทูที่มีการปรับปรุงด้วยพอลิออล

สำนักหอสมุดกลาง



โดย

นางสาวรัตติญา รอดสันเทียะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2555

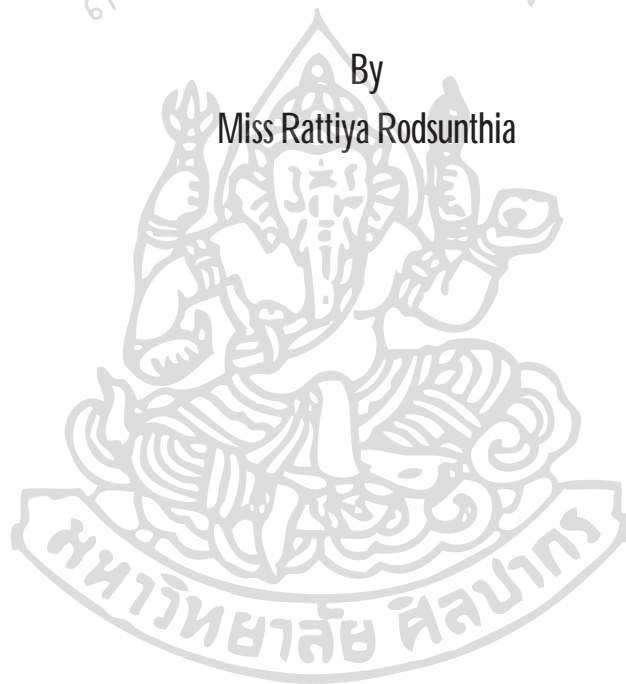
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

STUDY OF CURE CHARACTERISTICS, MECHANICAL PROPERTIES AND
DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF POLYOL MODIFIED NR CONTAINING
SILICA GEL IN-SITU

สำนักหอสมุดกลาง

By

Miss Rattiya Rodsunthia



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
Master of Engineering Program in Polymer Science and Engineering
Department of Materials Science and Engineering
Graduate School, Silpakorn University
Academic Year 2012
Copyright of Graduate School, Silpakorn University

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง " การศึกษาสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัต ของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกาเจลแบบอินซิทูที่มีการปรับปรุงด้วย พอลิเอลด " เสนอ โดย นางสาวรัตติญา รอดสันเทียะ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ชารท์สนวงศ์)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เข้มพะประบุตร)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ)

...../...../.....

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น)

...../...../.....

53402219: สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : ยางธรรมชาติ, ซิลิกาแบบตกตะกอน, ซิลิกาเจลแบบอินซิทู, พอลิเอทิลีน ไกลคอล

รศติญา รอดสันเทียะ : การศึกษาสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกล

พลวัตของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกาเจลแบบอินซิทูที่มีการปรับปรุงด้วยพอลิออล.

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผศ.ดร. จันทร์ฉาย ทองปิ่น. 168 หน้า

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของการเติม พอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG) ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติที่ผสมซิลิกาเจลแบบอินซิทู(Si-gel)เปรียบเทียบกับซิลิกาแบบตกตะกอน (PSi) งานวิจัยครั้งนี้แบ่งการทดลองออกเป็น 5 ตอน โดยตอนที่ 1 ศึกษาการเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตโดยการสกัดจากขี้เถ้าแกลบด้วยสารละลายเบส ตอนที่ 2 นำสารละลายโซเดียมซิลิเกตมาผสมกับน้ำยางธรรมชาติและทำการปรับ pH ให้เป็นกลาง เพื่อให้โซเดียมซิลิเกตเกิดเป็นซิลิกา จากนั้นตกตะกอนของผสมดังกล่าวจนกระทั่งได้ยางแห้งที่มีซิลิกาเจลผสมอยู่ปริมาณ 15 phr(15Si-gel/NR) เพื่อเปรียบเทียบกับระบบยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR) ตอนที่ 3 ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลPEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 200-1000 (PEG200-PEG1000) ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ของSi-gel/NR+PEG และ PSi/NR+PEG โดยปริมาณ PEG ที่สนใจคือ 2 phr ตอนที่ 4 ศึกษาผลของปริมาณ PEG1000 โดยปริมาณPEG1000 ที่ศึกษาคือ 0-15 phr ที่เติมลงใน Si-gel/NR และ PSi/NR ต่อสมบัติการบ่มสุกและสมบัติเชิงกล ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรทางความร้อน ความต้านทานต่อการขีดถู และการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (DMA) ของ15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG โดยปริมาณ PEG ที่สนใจศึกษาคือ 8 phr จากผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากเถ้าแกลบขาว ซึ่งเมื่อนำสารละลายโซเดียมซิลิเกตมาทำปฏิกิริยากับกรด พบว่ามี Si-gel เกิดขึ้น 2.81%โดยมวลต่อปริมาตร และเมื่อวิเคราะห์ความเป็นรูพรุนของซิลิกาพบว่า Si-gel มีรูพรุนมากกว่า PSi ทั้งยังพบว่า Si-gel มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า PSi การเติม PEG ลงในยางพบว่าสามารถช่วยลดเวลาในการไหลและเวลากงรูปในขณะที่ช่วยเพิ่มค่าแรงบิดสูงสุดและผลต่างแรงบิด การใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุลต่ำส่งผลให้ยางมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่อศึกษาการเพิ่มปริมาณ PEG1000 พบว่าค่าแรงบิดสูงสุดและผลต่างแรงบิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและเริ่มลดลงเมื่อเติมปริมาณมาก ในส่วนสมบัติเชิงกลพบว่า PEG1000 ส่งผลให้โมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบความเสถียรทางความร้อนและความต้านทานต่อการขีดถู พบว่าการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ช่วยให้ยางมีความเสถียรทางความร้อนและความต้านทานต่อการขีดถูมากกว่าการใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ในส่วนของการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตพบว่า ยางมีค่า storage modulus ใกล้เคียงกันยกเว้นในกรณีเติม PEG200 ลงในยางระบบ 15PSi/NR ทำให้ยางมี storage modulus ต่ำสุด ทั้งยังพบว่าการเติม PEG ช่วยให้ยางธรรมชาติที่มีการเสริมแรงด้วย Si-gel ยังให้ค่า Tg สูงกว่าระบบที่เติม PSi การศึกษาโครงสร้างสัณฐานพบว่าระบบ 15Si-gel/NR มีการกระจายตัวของซิลิกาดีกว่าระบบ 15PSi/NR

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ปีการศึกษา 2555

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

53402219 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORD : NATURAL RUBBER, PRECIPITATED SILICA, IN-SITU SILICA GEL

RATTIYA RODSUNTHIA: STUDY OF CURE CHARACTERISTICS, MECHANICAL PROPERTIES AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF POLYOL MODIFIED NR CONTAINING SILICA GEL IN-SITU.

THESIS ADVISOR: ASST.PROF. DR.CHANCHAI THONGPIN. 168 pp.

This research was aimed to investigate cure characteristics, mechanical properties, thermal aging resistance, dynamic mechanical property and morphology of natural rubber (NR) containing silica gel in-situ (Si-gel/NR) and precipitated silica (PSi) which was modified with polyethylene glycol (PEG). There are five sections in this study. The first section, preparation of sodium silicate solution by using the extraction method, which was involved dissolving silica in RHA with alkali solution to form sodium silicate solution. The second section was preparation of Si-gel in-situ reinforced NR. The third section was studied the effect of PEG molecular weight, the types of PEG used for modification were varied by their molecular weight from 200 to 1000 at 2 phr with respect to NR. In the fourth section was interested PEG that has molecular weight 1000 (PEG1000) in varied by their content from 0-15 phr and finally section was studied in thermal aging resistance, abrasion resistance and interaction between Si-gel and rubber chain by using dynamic mechanical analysis of rubber vulcanizates. The types of PEG used for modification were PEG200 and 1000 at 8 phr. The content of Si-gel and precipitated silica (PSi) in the composite, in this study, was 15 phr with respect to NR. The PEG was mixed after mastication of NR and silica, or Si-gel/NR, on a two roll mill. From cure characteristic property of the compound, it was shown that the addition of PEG can reduce scorch time and cure time, whereas maximum torque and torque difference were enhanced due to the increased in crosslink density. It was also showed that the low molecular weight of PEG provided the highest crosslink density. Considering the secondary section, the results showed that the increasing of PEG1000 content resulted in the decreasing of scorch time and cure time. Maximum torque and torque difference were enhanced indicating the increased in crosslink density. It was also showed that the increasing of PEG1000 content provided the high crosslink density. It was not the case of Si-gel/NR+PEG for PEG1000 at 8 to 15 phr where maximum torque and torque difference were found to drop, that PEG could also act as a plasticizer in the system. In case of mechanical properties, it was indicated that modulus, tensile strength and tear strength were increased when PEG1000 was added to the composite. In the case of thermal aging resistance, rubber vulcanizate having PEG as silica modifier exhibit thermally stability upon heat treatment. It was also shown that having PEG with lower molecular weight, would be able to slow down the deterioration of mechanical properties in the vulcanizates upon heating. Furthermore, the SEM images demonstrated the morphology of composites was improved.

Department of Materials Science and Engineering

Student's signature

Thesis Advisor's signature

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2012

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทร์ฉาย ทองปิ่น อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางการวิจัย การวิเคราะห์ผลการวิจัยและการตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ตลอดจนอบรมสั่งสอนและดูแลผู้วิจัยเปรียบเสมือนลูกหลานคนหนึ่ง ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ผู้วิจัยขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่านของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่เคยอบรมสั่งสอนให้ความรู้ และขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้โอกาสในการดำเนินการวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งการสนับสนุนทางด้านสถานที่ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ ขอขอบคุณคุณพินิจ เขียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ ประจำภาควิชา สำหรับคำแนะนำและการอำนวยความสะดวกทางด้านการจัดหาวัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี ขอขอบคุณคุณ ไพโรจน์ ตั้งศุภรวัช นายช่างเทคนิคประจำภาควิชา สำหรับความช่วยเหลือและการอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือและเครื่องจักร ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ของภาควิชา สำหรับการอำนวยความสะดวกในการติดต่อประสานงานในทุกๆด้าน ขอขอบคุณบริษัทเจริญท์สไน์ จังหวัดสมุทรปราการ ทั้งเจ้าของบริษัท ที่เจ้าหน้าที่ทุกคน ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือและเครื่องจักร พร้อมทั้งดูแลผู้วิจัยอย่างดี เปรียบเสมือนเป็นลูกหลานคนหนึ่ง จนกระทั่งงานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย ทุกการศึกษา และทุนการนำเสนอผลงานวิจัย จาก ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติทางด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และทุนอุดหนุนการวิจัย สำหรับนักศึกษาระดับปริญญาโท จากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร ขอขอบคุณ ผศ.ดร.พูนทรัพย์ ตริภพนาถกุล อีกครั้งสำหรับความอนุเคราะห์เมทาบอลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ขอขอบคุณ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ ที่ให้ความช่วยเหลือในเรื่องการทดสอบ BET ขอขอบคุณบริษัทอินโนเวชั่นกรุ๊ป และบริษัท Reliance Technochem สำหรับความอนุเคราะห์สารเคมียาง ขอขอบคุณ คุณลุงยามประจำหอถล่มสโกโต มารดา นางสาวครุณี และนายเอกสิทธิ์ ที่คอยปลุกผู้วิจัยมาทำการทดลองและเดินทางไปยังสถานที่ต่างๆ ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ นักศึกษาภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่านสำหรับความห่วงใย ความมีน้ำใจ ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจที่ดีเสมอมา และที่ขาดไม่ได้ ขอขอบพระคุณบิดา มารดา เป็นอย่างยิ่ง สำหรับทุกสิ่งอย่างที่มีให้อย่างไม่สิ้นสุด จนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	3
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
ยางธรรมชาติ (Natural Rubber).....	6
การออกสูตรยาง.....	9
ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน.....	12
สารตัวเร่งปฏิกิริยา (Accelerator).....	14
ซิลิกา.....	16
แกลบข้าว (Rice husk).....	22
ไกลคอล (Glycol).....	24
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	30
อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	30
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	32

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	46
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Si-gel เทียบกับ PSi ด้วยเทคนิค FTIR.....	47
ปริมาณซิลิกาในสารละลายโซเดียมซิลิเกต.....	49
การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ Si-gel และ PSi.....	50
ลักษณะทางกายภาพของยางที่มี Si-gel แบบอินซิทู.....	51
ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์.....	52
ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อลักษณะการบวมตัวของยาง vulcanizates 15Si-gel/NR 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ที่มี PEG 2 phr.....	57
ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates.....	61
ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์.....	68
ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates.....	75
ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณการเติม 8 phr ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์.....	80
ผลของ PEG200 และ 1000 ที่ปริมาณการเติม 8 phr ต่อคุณสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates ก่อนและหลังทำการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อน.....	86
การศึกษาความเสถียรทางความร้อน ของ15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	91
การศึกษาความต้านทานต่อการขีดข่วนของ15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	96
การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของ15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	97
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	102
สรุปผลการทดลอง.....	102
ข้อเสนอแนะ.....	106

	หน้า
บรรณานุกรม.....	107
ภาคผนวก.....	111
ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลองจากเทคนิคต่างๆ.....	112
ภาคผนวก ข การนำเสนองานวิจัยบางส่วนในงานประชุมวิชาการ	155
ประวัติผู้วิจัย.....	167



สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	สมบัติทางเคมีของ WRHA และ BRHA.....	23
2.2	สมบัติทางกายภาพของ WRHA, BRHA, ฟิลิกา และเขม่าดำ.....	24
3.1	ส่วนผสมของยางสูตร 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	37
3.2	ส่วนผสมของยางสูตร 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000.....	38
3.3	ส่วนผสมของยางสูตร 15Si/NR+PEG200, 15PSi/NR+PEG200, 15Si/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000.....	39
4.1	อุณหภูมิเริ่มสลายตัวทางความร้อน (onset) และ degradation temperature (Td) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	92
4.2	ค่า glass transition temperature Tg ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG....	99



สารบัญภาพ

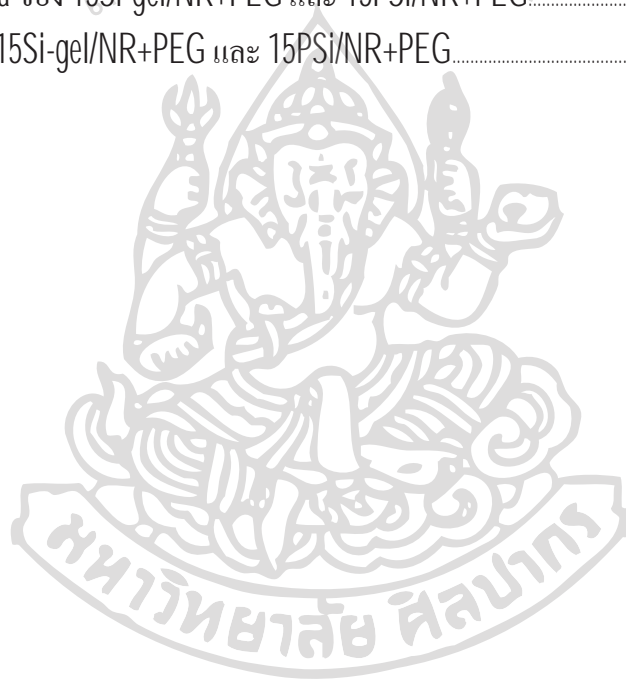
ภาพที่	หน้า
2.1	7
2.2	9
2.3	13
2.4	15
2.5	15
2.6	16
2.7	17
2.8	18
2.9	20
2.10	21
2.11	21
2.12	24
2.13	25
2.14	26
3.1	40
3.2	41
3.3	42
4.1	47
4.2	48
4.3	49
4.4	50
4.5	51
4.6	52
4.7	53

ภาพที่	หน้า
4.8 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าเวลาการคงรูป ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	54
4.9 ภาพ SEM แสดงลักษณะของ PEG ที่เคลือบอยู่บริเวณพื้นผิวของ Si-gel ที่กำลังขยาย 3000 เท่า.....	54
4.10 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าแรงบิดต่ำสุด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	55
4.11 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าแรงบิดสูงสุด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	55
4.12 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าผลต่างแรงบิด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	57
4.13 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อพฤติกรรมการบวมตัวของ 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR	58
4.14 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อพฤติกรรมการบวมตัวของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	59
4.15 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัว เมื่อน้ำหนักคงที่ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	59
4.16 ภาพ SEM ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ที่กำลังขยาย 1000 เท่า.....	60
4.17 ภาพ TEM ของ 15PSi/NR และ 15PSi/NR+PEG200 ที่กำลังขยาย A.5000 เท่า B. 7000 เท่า.....	61
4.18 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าโมดูลัส ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	62
4.19 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความต้านทานแรงดึง ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	63
4.20 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	64
4.21 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความแข็งที่ผิว ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	65

ภาพที่	หน้า
4.22 ลักษณะชั้นงานที่ใช้ทดสอบความต้านทานแรงฉีกขาด และผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความต้านทานแรงฉีกขาด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	66
4.23 ชั้นงานที่มี PEG แพร่ออกมาออกชั้นงาน.....	67
4.24 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าเวลาการไหลและเวลาดังรูป ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	68
4.25 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดสูงสุดและแรงบิดต่ำสุด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	70
4.26 SEM ของ 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000 ที่กำลังขยาย ก. 100 เท่า และ ข.1000 เท่า.....	71
4.27 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าผลต่างแรงบิด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	72
4.28 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัว ของ 15PSi/NR+PEG และ 15Si-gel/NR+PEG.....	73
4.29 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของ 15PSi/NR+PEG.....	73
4.30 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของ 15Si-gel/NR+PEG.....	74
4.31 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวเมื่อน้ำหนักคงที่ ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	74
4.32 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าโมดูลัส ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	75
4.33 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความต้านทานต่อแรงดึง ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	76
4.34 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	77
4.35 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	78
4.36 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความแข็งที่ผิว ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	79

ภาพที่	หน้า
4.37 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเวลาการไหล ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	81
4.38 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเวลาการคงรูป ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	81
4.39 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าแรงบิดต่ำสุด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	82
4.40 ภาพ SEM ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ที่กำลังขยาย ก.100 เท่า ข.1000 เท่า. อนุภาค Si-gel ที่อยู่ในชิ้นงานเมื่อนำไปเผาด้วย O ₂ ง. ชิ้นงาน 15Si-gel/NR บริเวณรอยขาดเมื่อทดสอบ tensile testing.....	83
4.41 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าแรงบิดสูงสุด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	84
4.42 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าผลต่างแรงบิด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	85
4.43 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัว ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	86
4.44 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าโมดูลัสที่ 100%strain ก่อนและหลังบ่มแรงด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	87
4.45 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าโมดูลัสที่ 200%strain ก่อนและหลังบ่มแรงด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	88
4.46 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าความต้านทานต่อแรงดึง ก่อนและหลังบ่มแรงด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	89
4.47 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด ก่อนและหลังบ่มแรงด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG	91
4.48 กราฟ TGA ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	92
4.49 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัส ที่100%strain ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	93
4.50 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัส ที่ 200%strain ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	94

ภาพที่	หน้า
4.51 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานต่อแรงดึงของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	95
4.52 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	96
4.53 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่า volume loss ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	97
4.54 Storage modulus ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	99
4.55 Loss modulus ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	100
4.56 Tan delta ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	100
4.57 T_g ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG.....	101



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เป็นที่ทราบกันดีแล้วว่ายางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจสำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย และในปัจจุบันประเทศไทยเป็นผู้ผลิตและส่งออกยางธรรมชาติอันดับหนึ่งของโลก สามารถทำรายได้จำนวนมากให้แก่ประเทศและเกษตรกร พอลิเมอร์ที่มีอยู่ในน้ำยางซึ่งกระจายตัวในลักษณะเป็นคอลลอยด์ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ยางธรรมชาติมีความหนาแน่น 0.93 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [1] อุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วประมาณ $-72 \text{ }^\circ\text{C}$ อีกทั้งยังมีคุณสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ความยืดหยุ่น ความเหนียว และมีความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) สูง สามารถป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี มีความสามารถในการยึดติดกับวัสดุอื่นได้ดี จึงสามารถนำยางไปใช้ในงานทางด้านวิศวกรรมได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตามเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น การทำให้เกิดการคงรูปหรือวัลคาไนซ์เซชันสามารถทำให้ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง และมีสมบัติเชิงกลที่เพิ่มมากขึ้น

สารเสริมแรงที่นิยมเติมลงไปในช่วงคอมพาวด์นั้น โดยปกติจะมีผงเขม่าดำหรือ carbon black ผงซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต clay ผงไม้ ฯลฯ สำหรับสารเสริมแรงที่นิยมใช้มากนั้น ได้แก่ ผงเขม่าดำ และ ผงซิลิกา [2] สำหรับยางที่ผสมผงซิลิกานั้นพบว่าทำให้สมบัติของยางบางประการดีขึ้นมาก เมื่อผสมซิลิกาลงไปในยางจะทำให้ยางนั้นมีความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ที่ดี แต่ปัญหาของควมมีขี้สูงในซิลิกาทำให้ความสามารถในการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในเนื้อยางนี้จำกัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณซิลิกาที่เติมสูงๆ แม้จะมีการศึกษาเรื่องการปรับรูปร่างพื้นผิวของอนุภาคซิลิกาก่อนเติมลงในยางแล้วก็ตาม ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการใช้อนุภาคนาโนเคลย์ [3, 4] เติมลงไปในยางเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลต่างๆ แต่อย่างไรก็ตาม ปริมาณการเติม อนุภาคนาโนเคลย์ ก็จำกัดอยู่ที่ไม่เกิน 10 phr ต่อมาจึงได้มีการศึกษาการใช้ อนุภาคซิลิกาชนิดนาโน ที่เกิดแบบอินซิทูในเมทริกซ์ยาง

กลายเป็นผลผลิตเหลือจากการสีข้าว ในปีหนึ่งๆมีปริมาณแกลบสูงถึงประมาณ 5,800 พันตัน ซึ่งบางส่วนถูกนำไปใช้เป็นปุ๋ย วัสดุปรองนอนใน โรงเรือนเลี้ยงเป็ด เลี้ยงไก่ และในยุคที่

ประเทศต้องการพลังงานสูง จึงมีการนำแกลบมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนพลังงานจากน้ำมันดิบ นอกจากนี้เถ้าที่ได้จากการเผาไหม้ของแกลบยังสามารถส่งออกขายในต่างประเทศได้ ในราคา กิโลกรัมละ 3-4 บาท เถ้าแกลบยังเป็นแหล่งซิลิกาที่มีราคาถูกและสามารถทำหน้าที่เสริมแรงได้ดี ใกล้เคียงกับสารเสริมแรงชนิดอื่น ซึ่งมีราคาสูงกว่า จึงเป็นข้อได้เปรียบในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม [5]

สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นงานวิจัยที่ต่อเนื่องจากงานวิจัยเดิมซึ่งมีการสกัดซิลิกาจากเถ้าแกลบ และพบว่า ซิลิกาที่เจลแบบอินซิทูพร้อมกับการตกตะกอนขงนั้น สามารถเสริมแรงในยางได้ เช่นเดียวกับในกรณีการใช้ ซิลิกาแบบตกตะกอน อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยเดิมยังคงพบสมบัติการหน่วงของอนุภาคซิลิกาที่มีต่อการเกิดการบ่มสุกและยังเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกาที่เกิดขึ้นขณะทำการตกตะกอนขง แม้จะมีการเติมอนุภาคที่มีลักษณะกลม เช่น เถ้าลอย (Fly Ash) ที่มีผู้วิจัยได้นำเสนอไว้ว่า อนุภาคกลมของเถ้าลอย จะช่วยทำให้ เกิดการไหลของยางคอมพาวด์ได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งในงานวิจัยเดิม คณะผู้วิจัยได้มีการเติมเถ้าลอยลงไป ซึ่งอนุภาคของเถ้าลอยสามารถช่วยให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาเจลได้ดีขึ้น

ในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ จะปรับปรุงการกระจายตัว ละการลดการหน่วงในการเกิดปฏิกิริยาการบ่มสุกในยางของอนุภาคซิลิกาเจลโดยการปรับปรุงด้วยสารมีขั้วประเภทพอลิออล เพื่อทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาเจลในยางได้ดียิ่งขึ้นและสามารถดูดซับสารเร่งการบ่มสุกน้อยลง ทำให้การบ่มสุกขงเกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่ผสมซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของการใช้ PEG ที่มีต่อการกระจายตัวของยางที่ผสมซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู

1.2.3 เพื่อศึกษาความเสถียรทางความร้อน ของยางที่ผสมซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ยางธรรมชาติที่ใช้จะเตรียมมาจากน้ำยางที่มีความเข้มข้น 60% DRC

1.3.2 ซิลิกาที่ใช้ในขงระบบ Sol-Gel จะมาจากการสกัดจากเถ้าแกลบโดยใช้ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M

1.3.3 ยางคอมพาวด์ที่ใช้ระบบการผสมแบบดั้งเดิมจะใช้ซิลิกาที่เป็นเกรดตกตะกอน (precipitated silica)

1.3.4 ศึกษาปริมาณซิลิกาที่เติมลงไป 15 phr

1.3.5 พอลิโออลที่ใช้คือ polyethylene glycol ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 200, 300, 400, และ 1000

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.1.1 วิเคราะห์เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยของตน

1.4.1.2 ศึกษาข้อมูลต่างๆของซิลิกา

1.4.1.2 ศึกษาข้อมูลของ PEG

1.4.2 ออกแบบวิธีการทดลอง และวางแผนการทดลอง

1.4.2.1 ออกแบบและวางแผนการทดลองสำหรับงานวิจัย

1.4.2.2 จัดซื้อสารเคมี และหาวัสดุที่ต้องใช้สำหรับงานวิจัย

1.4.3 ดำเนินงานวิจัย

1.4.3.1 ตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกต

1.4.3.1.1 ทำการสกัดสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากถ้ำเกลือโดยใช้สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 โมลาร์

1.4.3.1.2 ทำการหาปริมาณของซิลิกาในสารละลายโซเดียมซิลิเกต โดยน้ำหนักต่อปริมาตร โดยการตวงมาปริมาณ 25 มิลลิลิตร ทำการปรับ pH จนได้ pH เป็น 7 จากนั้นนำซิลิกาเจลที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 5 ครั้ง เพื่อล้างเกลือโซเดียมซัลเฟตที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออก หลังจากทำการกรองด้วยเครื่องดูดสุญญากาศให้นำซิลิกาเจลที่ได้ไปทำการอบที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงทำการชั่งน้ำหนัก

1.4.3.2 ตอนที่ 2 การเตรียม 15Si-gel/NR+PEG

1.4.3.2.1 ทำการเจือจางน้ำยางชั้นให้เหลือ 30% เนื้อยางแห้งและสารให้ความเสถียร (Stabilizer) น้ำยางดังกล่าวโดยเติม Igepal ลงไป 3% ต่อเนื้อยาง 100 กรัม แล้วกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยแอมโมเนีย

1.4.3.2.2 ผสมสารละลายโซเดียมซัลเฟตในน้ำยาง โดยมีการปรับปริมาณสารละลายโซเดียมซัลเฟตต่าง ๆ กัน เพื่อให้ปริมาณซัลเฟตที่มีอยู่ในยางที่ตกตะกอนได้เป็น 15 phr

1.4.3.2.3 ทำการตกตะกอนพร้อมทั้งทำให้ซัลเฟตเกิดการ gel ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก เพื่อปรับ pH ให้เป็น 7 แล้วนำมาตกตะกอนในเมทานอลอีกครั้งเพื่อให้ยางตกตะกอนได้สมบูรณ์ จากนั้นล้างเกลือโซเดียมซัลเฟต ออกจากตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่น 5 ครั้ง โดยตรวจสอบน้ำทิ้งด้วยสารละลายเบเรียมไนเตรด หากเกิดตะกอนสีขาวของเบเรียมซัลเฟตขึ้นนั้น แสดงให้เห็นว่ายังมีเกลือโซเดียมซัลเฟตหลงเหลืออยู่ หลังจากนั้นนำตะกอนที่สะอาดที่กรองได้ไปอบให้แห้ง

1.4.3.2.4 นำตัวอย่างของยางที่อบแห้งแล้วในแต่ละสูตรมาทำการวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟตด้วยเทคนิค TGA

1.4.3.3 ตอนที่ 3 การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG

ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซัลเฟตที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซัลเฟตแบบตกตะกอน(15PSi/NR)

1.4.3.3.1 ทำการผสมสารเติมแต่งกับยางแต่ละสูตร (15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG) ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง โดยการทดลองตอนนี้ทำการปรับเปลี่ยนชนิดของ PEG โดย PEG ที่ใช้คือ PEG200, PEG300, PEG400 และ PEG1000 ปริมาณ PEG ในการศึกษาครั้งนี้ใช้ปริมาณ 2 phr และผสมด้วยระบบ Conventional

1.4.3.3.2 ทำการทดสอบหาสมบัติการบ่มสุกด้วยเทคนิค MDR

1.4.3.3.3 ทำการบ่มสุกยางคอมพาวด์ด้วยเทคนิค Compression molding

1.4.3.3.4 นำยางที่ผ่านการบ่มสุกมาทดสอบสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) โดยใช้ tensile testing, tear testing, hardness testing และสมบัติทางกายภาพ เช่น scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) swelling measurement

1.4.3.4 ตอนที่ 4 การศึกษาผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซัลเฟตที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มี ซัลเฟตแบบตกตะกอน (15PSi/NR)

1.4.3.4.1 ทำการผสมสารเติมแต่งกับยางแต่ละสูตร (15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG) ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง โดยการทดลองตอนนี้

ทำการศึกษาผลของปริมาณการเติม PEG1000 โดยปริมาณ PEG1000 ที่ศึกษาอยู่ที่ 0-15 phr และผสมด้วยระบบ Conventional

1.4.3.4.2 ทำการทดสอบหาสมบัติการบ่มสุกด้วยเทคนิค MDR

1.4.3.4.3 ทำการบ่มสุกยางคอมพาวด์ด้วยเทคนิค Compression molding

1.4.3.4.4 นำยางที่ผ่านการบ่มสุกมาทดสอบคุณสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) โดยใช้ tensile testing, tear testing, hardness testing การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) โดยใช้ SEM (Scanning electron microscope) และการศึกษาการบวมตัว (Swelling)

1.4.3.5 ตอนที่ 5 การศึกษาความเสถียรทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มี precipitated silica (15PSi/NR) ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

1.4.3.5.1 นำยาง Vulcanizates มาทดสอบ Thermal aging, abrasion resistance, สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties) ใช้เครื่อง DMTA (Dynamic mechanical thermal analyzer) การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) โดยใช้ SEM (Scanning electron microscope) และการศึกษาการบวมตัว (Swelling)

1.4.4 ประมวลผลและวิเคราะห์ผลการวิจัย

1.4.5 สรุปผลการวิจัย

1.4.6 รายงานผลการวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.5.1 สามารถลดเวลาการขึ้นรูปของยางธรรมชาติที่มีการเสริมแรงด้วย Si-gel

1.5.2 ช่วยปรับปรุงการกระจายตัวของซิลิกาเมื่อนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติ

1.5.3 ได้ยางธรรมชาติที่มีการเสริมแรงด้วย Si-gel ที่มีสมบัติเชิงกลและมีความเสถียรทางความร้อนมากขึ้น

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ

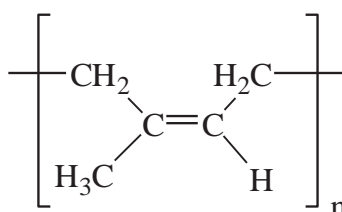
ยางธรรมชาติ[1,6-8]หรือยางพาราส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ *Hevea Braziliensis* ซึ่งเป็นไม้ป่ามีต้นกำเนิดมาจากกลุ่มน้ำอเมซอน ในทวีปอเมริกาใต้ น้ำยางสดที่กรีดยได้จากต้นยางพารามีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น และมีเนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC) ประมาณ 30% (โดยน้ำหนัก) แวนลอยอยู่ในน้ำ ปริมาณของเนื้อยางแห้งขึ้นอยู่กับชนิดของยางอายุต้นยางและฤดูกาล โดยทั่วไปยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบใหญ่ คือ รูปแบบน้ำยาง และรูปแบบยางแห้ง

2.1.1 น้ำยาง

น้ำยางเป็นของเหลวสีขาวขุ่น ในน้ำยางมีส่วนประกอบหลักที่สำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยางและส่วนที่ไม่ใช่ยาง ตามปกติในน้ำยางมีเนื้อยางแห้งประมาณ 25-45% เนื้อยางแห้งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อการดำรงชีวิต จนกลายเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับชีวิตประจำวันของสังคมมนุษย์ในปัจจุบัน น้ำยางสดที่กรีดยได้จากต้นยาง จะคงสภาพความเป็นน้ำยางอยู่ได้ไม่เกิน 6 ชั่วโมง เนื่องจากแบคทีเรียในอากาศและจากเปลือกของต้นยาง ย่อยสารอาหารที่อยู่ในน้ำยาง เช่น โปรตีน น้ำตาล ฟอสโฟไลปิด โดยแบคทีเรียจะเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นหลังจากแบคทีเรียกินสารอาหาร คือ จะเกิดการย่อยสลายได้เป็นก๊าซชนิดต่าง ๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน เริ่มเกิดการบูดเน่าและส่งกลิ่นเหม็น การที่มีกรดที่ระเหยง่ายเหล่านี้ในน้ำยางเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ค่า pH ของน้ำยางลดลง ดังนั้นน้ำยางจึงเกิดการสูญเสียสภาพ ซึ่งสังเกตได้จาก น้ำยางจะค่อย ๆ หนืดขึ้น เนื่องจากอนุภาคของยางเริ่มจับตัวเป็นเม็ดเล็ก ๆ และจับตัวเป็นก้อนใหญ่ขึ้น จนน้ำยางสูญเสียสภาพโดยน้ำยางจะแยกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยาง และส่วนที่เป็นเซรุ่ม ดังนั้นเพื่อป้องกันการสูญเสียสภาพของน้ำยางไม่ให้อนุภาคของเม็ดยางเกิดการรวมตัวกันเองตามธรรมชาติ จึงมีการใส่สารเคมีลงไปในน้ำยาง เพื่อเก็บรักษาน้ำยางให้คงสภาพเป็นของเหลว โดยสารเคมีที่ใช้ในการเก็บรักษาน้ำยางเรียกว่า สารป้องกันการจับตัว (Anticoagulant) ได้แก่ แอมโมเนีย โซเดียมซัลไฟด์ โพร์มาลดีไฮด์ เป็นต้น เพื่อที่รักษาน้ำยางไม่ให้สูญเสียสภาพ

2.1.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติ[9] มีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (Cis-1,4-polyisoprene) โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1 เป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ทำให้มีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมัน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี ใน 1 โมเลกุลประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C₅H₈) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรง ใน 1 หน่วยไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่อัลฟาเมทิลีนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และทำให้ยางทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายเช่นเดียวกัน ดังนั้นการออกสูตรยางจำเป็นจะต้องมีแอนติออกซิแดนท์และแอนตี้โอโซนเนนทร์ร่วมด้วย ยางธรรมชาติมีสายโซ่ที่เคลื่อนไหวหยุกงไปมาได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดี มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว ประมาณ -72°C สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก สำหรับความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้เมื่อยืด การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูดสูงขึ้น ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง อยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จะต้องมีการบดยาง ก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิต ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ในการบดยางโดยทั่วไปจะใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง



ภาพที่ 2.1 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ [9]

ลักษณะเด่นอีกอย่างของธรรมชาติคือ ความยืดหยุ่น (Elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับมันหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) อย่างรวดเร็ว ยางธรรมชาติยังมีสมบัติพิเศษด้านการเหนียวติดกัน (Tack) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ (Assemble) ชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ยางดิบตามลำพังจะมีขีดจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำและลักษณะทางกายภาพจะไม่เสถียร ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงแปลงอุณหภูมิ กล่าวคือ ยางจะอ่อนแ่ยมและเหนียวเหนอะหนะเมื่ออุณหภูมิสูง แต่จะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้การ

ใช้ประโยชน์จากยางจำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งต่างๆ เป็นต้น หลังจากการบดผสม ยางผสมหรือยางคอมพาวด์ (Rubber compound) ที่ได้จะถูกนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่าวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ยางที่ผ่านการขึ้นรูปนี้ เราเรียกว่า ยางสุกหรือยางคงรูป (Vulcanizate) ซึ่งสมบัติของยางคงรูปที่ได้นี้จะเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น ยางธรรมชาติถูกนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆมากมายด้วยสมบัติที่น่าสนใจต่อไปนี้

ยางธรรมชาติมีสมบัติดีเยี่ยมในด้านการทนต่อแรงดึง (Tensile strength) แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมากจึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถุงมือ ยาง ยางอนามัย ยางรัดของ เป็นต้น

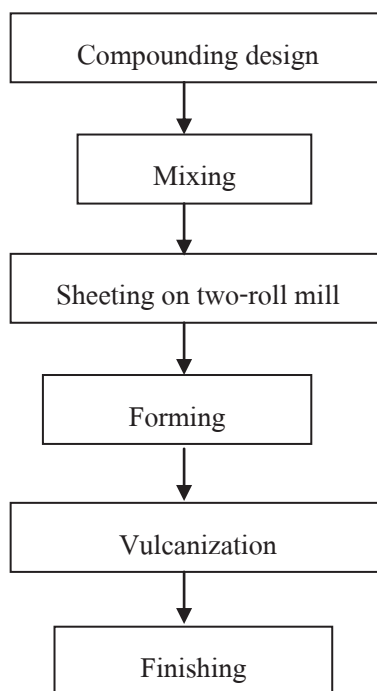
ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่น (Elasticity) สูง ในขณะที่มีความร้อนภายใน (Heat build-up) ที่เกิดขึ้นขณะใช้งานต่ำ และมีสมบัติการเหนียวติดกัน (Tack) ที่ดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear resistance) สูง ทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง จึงเหมาะ สำหรับการผลิตยางกระเป๋าน้ำร้อน เพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง

แม้ว่ายางธรรมชาติจะมีสมบัติที่ดีเหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลักคือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ (Double bond) อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน โดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด (สารในกลุ่มของ Antidegradants) เพื่อยืดอายุการใช้งาน นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีประสิทธิภาพการทนต่อสารละลายไม่มีขี้ น้ำมัน และสารเคมีต่ำ จึงไม่สามารถใช้ในการผลิต ผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับสารต่างๆ ดังกล่าว

2.1.3 กระบวนการผลิตยางธรรมชาติ

ยางดิบมีสมบัติที่ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ผลิต ผลิตภัณฑ์ได้โดยตรง จำเป็นต้องมีการผสมยางดิบกับสารเคมีต่างๆ เพื่อปรับสมบัติของยาง ให้ได้ตามความเหมาะสมกับสภาพการใช้งานของผลิตภัณฑ์นั้นๆ และนำยางคอมพาวด์ที่ผสมได้ ไปผ่านกระบวนการคงรูป (Vulcanization) ทำให้ยางมีโครงสร้างโมเลกุลแบบตาข่าย 3 มิติ (3-D network) หรือที่เรียกว่าการเกิด พันธะเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยางโดยทั่วไป กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางพอสรุปได้ดังรูปที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง [9]

2.2 การออกสูตรยาง

การออกสูตรยางเป็นสิ่งที่สำคัญมากต่อคุณภาพและต้นทุนของผลิตภัณฑ์ที่ได้ การออกสูตรยางจำเป็นต้องมีความรู้เกี่ยวกับสมบัติของยาง หน้าที่และความจำเป็นของการใช้สารเคมีผสมยาง รวมทั้งต้องพิจารณาถึงราคาของสารเคมีที่จะใช้ ว่าเหมาะสมหรือคุ้มกับการผลิตผลิตภัณฑ์นั้นๆ เพราะต้นทุนการผลิตก็เป็นสิ่งสำคัญ ที่ต้องคำนึงถึงเป็นสิ่งแรกสำหรับโรงงานอุตสาหกรรมทั่วไป ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง พื้นฐานของส่วนผสมของสูตรประกอบด้วยสารกลุ่มต่างๆ ดังนี้

2.2.1 ยาง (Rubber)

การออกสูตรยางจะต้องรู้สมบัติของยางแต่ละชนิดเป็นอย่างดี กล่าวคือต้องรู้ข้อดีและข้อเสียของยางที่จะนำมาใช้ เช่น ยางธรรมชาติมีข้อดีคือ มีความแข็งแรงของเนื้อยางล้วน (Pure gum) ดีมาก นั่นคือไม่ต้องเติมสารเสริมแรงก็สามารถให้ความแข็งแรงได้ดี ในขณะที่ยาง EPDM มีความแข็งแรงของน้ำยางล้วนๆสู้ยางธรรมชาติไม่ได้ แต่มีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากโอโซนและสภาพอากาศที่ดีกว่า เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการนำเทคโนโลยีการผสมยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์มาใช้ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติที่ดีของยางแต่ละชนิดและยังมีส่วนต่อการลดต้นทุนการผลิตอีกด้วย

2.2.2 สารทำให้ยางคงรูป (Vulcanizing agent)

สารกลุ่มนี้จะทำให้โมเลกุลของยางเกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้ยางอยู่ในสถานะที่ยืดหยุ่นได้สูง หรืออาจใช้คำว่า คงรูป แต่ตามโรงงานมักเรียกกันว่า ยางสุก สารทำให้ยางคงรูปแบ่งเป็น 2 ระบบใหญ่ๆ ได้แก่ ระบบที่ใช้กำมะถัน (Sulphur) นิยมใช้ในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่มีพันธะคู่ในโมเลกุล และระบบที่ใช้เปอร์ออกไซด์ (Peroxide) ซึ่งนิยมใช้ในยางที่มีปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้ 2 ระบบดังกล่าว ยังมีการใช้สารคงรูปพวกโลหะออกไซด์ เช่น แมกนีเซียมออกไซด์และสังกะสีออกไซด์ (MgO/ZnO) ในยางสังเคราะห์บางชนิด เช่น ยางนีโอพรีน

- **ระบบยางคงรูปโดยกำมะถัน (Sulphur vulcanization system)** เป็นระบบที่เหมาะสมสำหรับการทำให้ยางที่มีปริมาณพันธะคู่ใน โมเลกุลสูง คงรูป เช่น ยางธรรมชาติหรือยาง SBR เพราะพันธะคู่คือบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาควตาคาในเซชันด้วยกำมะถัน การทำให้ยางคงรูปด้วยกำมะถันจะทำให้ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่มีความทนทานต่อความร้อนต่ำ ระบบนี้ประกอบด้วย

กำมะถัน ซึ่งเป็นสารคงรูป

สารเร่งให้ยางคงรูป (Accelerator) เช่น TMTD (Tetramethyl thiuram disulphide) MBT (2-Mercaptobenzothiazole) และ CBS (N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide) เป็นต้น สารกระตุ้นสารเร่ง (Activator) ได้แก่ สารอนินทรีย์พวกสังกะสีออกไซด์ (ZnO) สารอินทรีย์พวกกรด สเตอริก (Steric acid) และสารที่เป็นด่าง (นิยมใช้ในสูตรที่มีสารที่เป็นกรดหรือซิลิกาช่วยอยู่ด้วย) ได้แก่ สาร DEG (Diethylene glycol)

- **ระบบเปอร์ออกไซด์ (Peroxide system)** ระบบนี้สามารถใช้ในการทำให้ยางเกือบทุกชนิดคงรูป โดยเฉพาะยางสังเคราะห์ที่ไม่มีหรือมีปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลต่ำ ยางที่คงรูปด้วยระบบนี้จะมีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดีนัก ต้นทุนสูงกว่าระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน และยางคงรูปที่ได้มักมีกลิ่นของ Acetophenone ซึ่งเป็นผลพลอยได้ (By-product) จากการทำปฏิกิริยาควตาคาในเซชัน แต่ยางจะมีความทนทานต่อความร้อนสูง

2.2.3 สารป้องกันยางเสื่อม (Antidegradants)

เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางทั่วไป โดยเฉพาะยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่จะมีพันธะคู่อยู่ค่อนข้างมาก ดังนั้นยางจึงมีสภาพที่อ่อนแอต่อการถูกปัจจัยต่างๆ เช่น โอโซน แสงแดด ออกซิเจนทำลายให้เสื่อมสภาพการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ ตัวอย่างของสารในกลุ่มป้องกันยางเสื่อมสภาพ ได้แก่ IPPD (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene diamine) TMQ (2, 2, 4-Trimethyl-1, 2-dihydroquinoline, polymerized) และ BHT (2, 6-Di-tert-Butyl (-p-cresol)) เป็นต้น

2.2.4 สารตัวเติม (Filler)

สารตัวเติมเป็นสารที่ใช้ผสมกับยางเพื่อช่วยเสริมแรง (Reinforcement) ให้ผลิตภัณฑ์ยางหรือเพื่อช่วยลดต้นทุนการผลิต สารตัวเติมที่ช่วยเสริมแรงจะเรียกว่า สารเสริมแรง (Reinforcing filler) ซึ่งจะเป็นสารที่มีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก (มีพื้นที่ผิวสูง) ได้แก่ ผงเขม่าดำ (Carbon black) เกรดต่างๆ และผงเขม่าขาว หรือ ซิลิกา เป็นต้น ส่วนสารตัวเติมที่ไม่ช่วยเสริมแรง (Inert filler or Non-reinforcing filler) แต่นิยมใช้เพื่อลดต้นทุนการผลิต ได้แก่ ดินขาว (Clay) แป้ง แคลเซียมคาร์บอเนต เป็นต้น

2.2.5 สารช่วยในกระบวนการผลิต (Processing aids)

สารกลุ่มนี้ทำหน้าที่เฉพาะตัวต่างๆ กัน เช่น สารที่ช่วยให้ยางนึ่มในระหว่างการบดผสม ได้แก่ พวบน้ำมัน (Oils) และสารเคมีย่อยยาง เช่น Pepton22 สารบางตัวช่วยควบคุมไม่ให้ยางมีความหยุ่นตัว (Nerve) สูงมากเกินไป เพราะจะทำให้สารเคมีที่เป็นผงเข้าเนื้อยางได้ยากในระหว่างการบดผสม เพราะยางจะพันลูกกลิ้งยาก สารพวกนี้ ได้แก่ Factice เป็นต้น

2.2.6 สารกลุ่มอื่นๆ (Miscellaneous ingredients)

สารกลุ่มนี้โดยทั่วไปแล้วไม่จำเป็นต้องใช้ในการออกสูตร แต่ในบางกรณีที่ต้องการให้ยางมีสมบัติพิเศษบางประการ จำเป็นต้องมีการเติมสารเคมีบางตัวเข้าช่วย

- สารหน่วง (Retarder) จะใช้เมื่อต้องการชะลอไม่ให้ยางที่กำลังบดผสมคงรูปเสียก่อน (Scorch) หรือที่เรียกว่า ยางตาย ตัวอย่างของสารหน่วง ได้แก่ Benzoic acid หรือ Salicylic acid เป็นต้น
- สารทำให้เกิดฟอง (Blowing agent) ใช้สำหรับการทำให้ยางฟูในการทำยางฟองน้ำ ตัวอย่างของสารกลุ่มนี้ได้แก่ สาร Sodium bicarbonate หรือ Dinitrosopentamethylene tetramine เป็นต้น
- สารทำให้เกิดสี (Pigments) อาจเป็นสีอินทรีย์ เช่น Cadmium sulphide (ให้สีแดงเข้ม-ส้มและเหลือง) Chromium oxide (ให้สีเขียวขุ่น) และ Titanium dioxide (ให้ยางมีสีขาว มีความสว่าง หรือช่วยให้ยางสีต่างๆ มีสีที่สดขึ้น) ส่วนสีที่เป็นสีอินทรีย์ จะให้สีสด ทนต่อความร้อนได้ดีกว่าสีอินทรีย์

การออกสูตรยางจะกำหนดปริมาณสารต่างๆ ในสัดส่วนต่อยาง 100 ส่วน (โดยน้ำหนัก) และเรียกเป็น phr หรือ pphr (part per hundred of rubber)

2.3 ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน

2.3.1 ชนิดของกำมะถัน

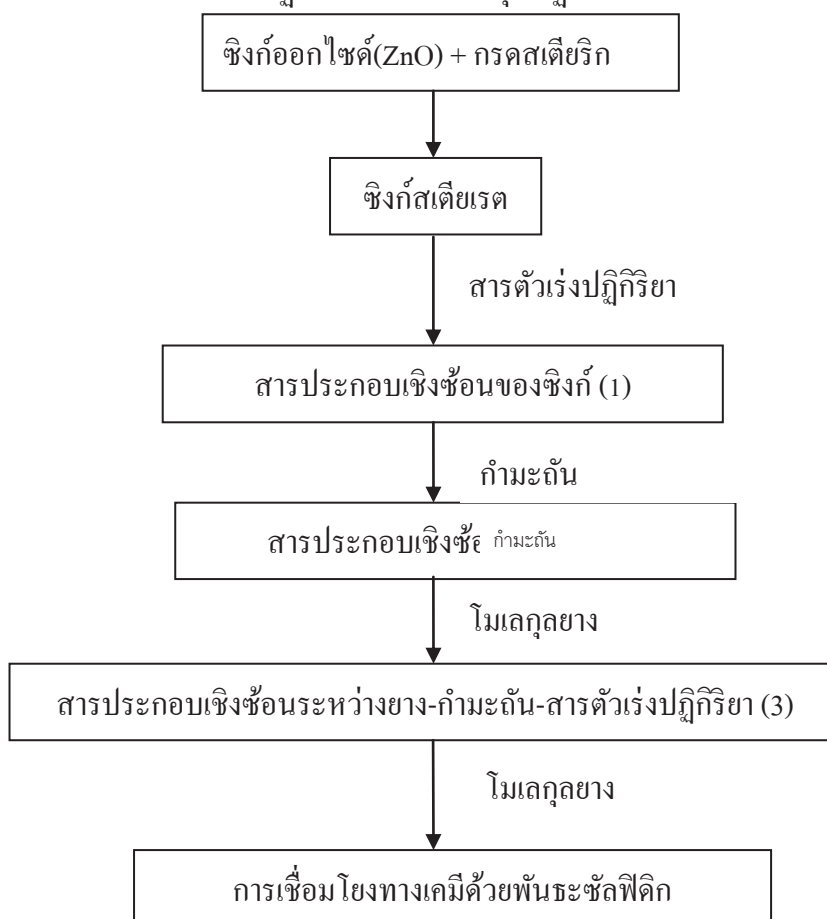
โดยปกติแล้วกำมะถันที่มักใช้ในอุตสาหกรรมมีอยู่ 2 ชนิดด้วยกัน[10]คือ กำมะถันรอมบิกและกำมะถันออสถันฐาน กำมะถันรอมบิกเป็นกำมะถันที่ใช้มากที่สุด ซึ่งสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ S_8 สามารถตกผลึกได้เนื่องจากกำมะถันชนิดนี้สามารถละลายเข้าไปในพอลิเมอร์ได้ระดับหนึ่ง บางครั้งจึงเรียกกำมะถันชนิดนี้ว่ากำมะถันละลายได้ กำมะถันชนิดนี้มักเกิดปัญหาการบลูมออกมาที่ผิว ในกรณีที่ไม่สามารถละลายเข้ากับเนื้อยางได้ หรือเติมในปริมาณที่มากเกินไป ส่วนกำมะถันออสถันฐาน เป็นกำมะถันที่เกิดจากอะตอมจำนวนมากเรียงต่อกัน จึงมีลักษณะทางเคมีเหมือนพอลิเมอร์ กำมะถันชนิดนี้ไม่ละลายในยางจึงมักเรียกกำมะถันชนิดนี้อีกอย่างหนึ่งว่ากำมะถันที่ไม่ละลายน้ำ มักใช้กำมะถันชนิดนี้เพื่อลดการบลูมออกมาที่ผิวของกำมะถันรอมบิก

2.3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของรูปด้วยกำมะถัน

ปฏิกิริยาของรูปด้วยกำมะถันมักเริ่มจาก S_8 ที่มีโครงสร้างอยู่ในรูปวงแหวนและเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระดังสมการ



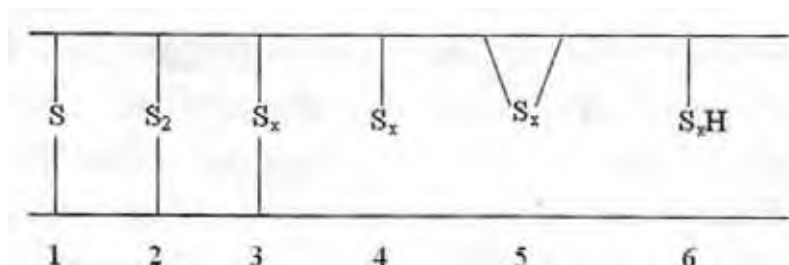
หลังจากนั้นจะมีการเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาและสารกระตุ้นปฏิกิริยา ดังแผนภาพต่อไปนี้



2.3.3 รูปแบบของการเชื่อมโยง

รูปแบบการเชื่อมโยงที่อาจเกิดขึ้น เมื่อใช้ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันแสดงดังภาพที่

2.3



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างการเชื่อมโยงแบบต่างๆ : (1) มอนอซัลฟิดิก (2) ไดซัลฟิดิก (3) พอลิซัลฟิดิก (4) สายโซ่กำมะถัน (5) โครงสร้างแบบวง และ (6) หมู่ไทออล (thiol) [10]

จากภาพจะเห็นว่าการเชื่อมโยงอาจเกิดผ่านพันธะมอนอซัลฟิดิก (monosulfidic) ไดซัลฟิดิก (disulfidic) หรือพอลิซัลฟิดิก (polysulfidic) ก็ได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่นในระบบการคงรูปแบบดั้งเดิม (conventional vulcanization) หรือ CV เป็นระบบที่มีปริมาณกำมะถันสูง ดังนั้นการเชื่อมโยงส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นพอลิซัลฟิดิก ส่งผลให้ยางมีความยืดหยุ่นสูง มีสมบัติเชิงกล (เช่น ความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และการยึดตัว ณ จุดขาด) และสมบัติเชิงพลวัต รวมถึงความต้านทานต่อการล้าตัว (fatigue resistance) ที่ดี หรือในบางระบบมีปริมาณกำมะถันอยู่น้อยมากๆ หรือบางครั้งอาจไม่จำเป็นต้องเติมกำมะถันลงไปในระบบเลย แต่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้กำมะถันออกมาในระหว่างกระบวนการคงรูป (sulfur donor accelerator) แทนได้ ในระบบการคงรูปแบบหลังนี้ การเชื่อมโยงส่วนใหญ่เป็นแบบมอนอซัลฟิดิกหรือไดซัลฟิดิก เรียกการคงรูปแบบนี้ว่า ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (efficient vulcanization) หรือ EV แม้ว่ายางระบบ EV จะมีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตที่ไม่ดีเท่ากับยางระบบ CV แต่ยางระบบ EV จะมีความทนทานต่อความร้อนที่ดีกว่า มีค่าการเสียรูปหลังการกดอัด (compression set) ที่ต่ำกว่า และมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเมื่ออบคงรูปนานเกินไปได้ดีกว่า ยาง EV จะมีความทนทานต่อความร้อนสูงกว่ายางที่คงรูปด้วยระบบ CV เนื่องจากพลังงานพันธะของ C-S (ประมาณ 279 kJ/mol) มีค่าสูงกว่าพลังงานพันธะของ S-S (ประมาณ 206 kJ/mol) พันธะแบบมอนอซัลฟิดิกจึงทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนได้ดีกว่าพันธะแบบพอลิซัลฟิดิก

ระบบ CV มักใช้กำมะถันประมาณ 1.5-2.5 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.5-1.0 phr

ระบบ EV นิยมใช้กำมะถันประมาณ 0-0.2 phr และใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 2.5-3.5 phr

2.4 สารตัวเร่งปฏิกิริยา (Accelerator)

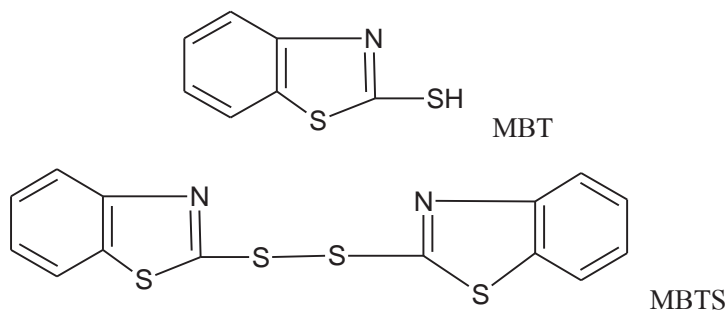
สารตัวเร่งปฏิกิริยา[10] เป็นสิ่งจำเป็นต่อการคงรูปยางด้วยกำมะถัน เพราะปฏิกิริยาระหว่างกำมะถันและยางจะเกิดได้ช้ามาก จึงมีการเติมสารตัวเร่งลงไปเล็กน้อยเพื่อให้การคงรูปใช้เวลาเร็วยิ่งขึ้น ทั้งยังช่วยให้ไม่ต้องใช้กำมะถันในปริมาณสูงเกินไปอีกด้วย

2.4.1 ไทอะโซล (thiazole)

สารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้เป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุดในโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากเหตุผลทางด้านต้นทุนการผลิต เพราะสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ราคาไม่แพง และยังทำให้การคงรูปของยางเกิดได้เร็วอีกด้วย สารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ยังสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มย่อย ดังนี้

2.4.1.1 กลุ่มเมอร์แคปโต (mercapto)

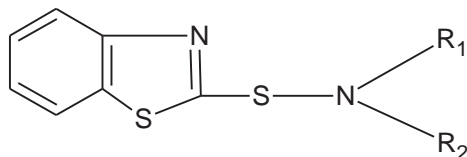
ตัวอย่างที่สำคัญของสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเมอร์แคปโตนี้ได้แก่ เมอร์แคปโตเบนโซไทอะโซล (2-mercaptobenzothiazole, MBT) และไดเบนโซไทอะซิลไดซัลไฟด์ (dibenzothiazyl disulfide, MBTS) แสดงดังภาพที่ 2.4 สารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ใช้ได้กับยางแทบทุกประเภท ทำให้ยางมีอัตราเร็วในการคงรูปปานกลาง และยางคงรูปที่ได้จะมีสมบัติของกลที่ดีและมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพสูง สารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้จึงนิยมใช้กับยางธรรมชาติ ในกรณีที่ต้องการให้ยางที่ได้มีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพที่ดี เมื่อยางได้รับการคงรูปมากเกินไป สาร MBT ทำให้ยางเริ่มเกิดปฏิกิริยาการคงรูปได้เร็วกว่า MBTS เพราะ MBTS ต้องแตกตัวด้วยความร้อนเป็น MBT ก่อนจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาการคงรูปได้ ด้วยเหตุนี้ MBTS จึงทำให้ยางมีความปลอดภัยในการขึ้นรูปที่สูงกว่า (มีระยะเวลาสกร๊ชที่ต่ำกว่า) แต่ยางจะมีอัตราการคงรูปที่ต่ำกว่า MBT โดยภาพรวมทั้ง MBT และ MBTS เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง แต่ว่าการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้เพียงอย่างเดียวอาจให้ยางคงรูปที่ได้มีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงต่ำ ดังนั้นจึงนิยมใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาปฐมภูมิร่วมกับการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาทุติยภูมิในกลุ่มอื่นๆ เช่น กวานิดีน ไทยูเรม หรือไดไทโอคาร์บาเมต เป็นต้น



ภาพที่ 2.4 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ MBT และ MBTS[10]

2.4.1.2 กลุ่มเบนโซไทอะโซลซัลฟอนาไมด์ (benzothiazole sulfonamide)

สารเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้เป็นอนุพันธ์ของ MBT ที่ได้จากการเติมหมู่เอมีนซึ่งมีฤทธิ์เป็นด่างเข้าไปที่ตำแหน่งเมอร์แคปโต ดังภาพที่ 2.5 สารเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้จะแตกต่างกันที่ชนิดของเอมีน ตัวอย่างสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ได้แก่ ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟอนาไมด์ (N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide, CBS) บิวทิลเบนโซไทอะโซลซัลฟอนาไมด์ (N-tert.butyl-2-benzothiazole sulfonamide, TBBS)



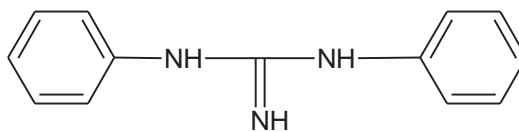
CBS: $R_1 = H$ $R_2 = \text{Cyclohexyl}$ [10]

TBBS: $R_1 = H$ $R_2 = \text{tert. Butyl}$

ภาพที่ 2.5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเบนโซไทอะโซลซัลฟอนาไมด์

2.4.2 กัวนินีน (guanidines)

สารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ไม่นิยมนำมาใช้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาปฐมภูมิ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำกว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอื่นๆ และมีสมบัติของยางคงรูปที่ไม่ดี ส่วนใหญ่นิยมนำมาทำเป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาทุติยภูมิร่วมกับสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเมอร์แคปโตเพื่อเพิ่มเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการคงรูป และความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ตัวอย่างที่สำคัญของสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ได้แก่ ไดฟีนิลกัวนินีน (difhenylguanidine, DPG) ดังภาพที่ 2.6 ไดโทลิลกัวนินีน (di-o-tolylguanidine, DOTG) และ โทลิลไบกัวนินีน (o-tolylbiguanide, OTBG)



ภาพที่ 2.6 สูตร โครงสร้างทางเคมีของ DPG[10]

กัวนิตินสามารถทำให้ยางคงรูปเกิดการเปลี่ยนสีหากได้รับแสงแดดนานๆ อาจจะทำให้เปลี่ยนสีมากหรือน้อยเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของกัวนิตินที่มีอยู่ โดยทั่วไป DOTG จะทำให้ยางเปลี่ยนสีน้อยกว่า DPG ในบางครั้ง อาจมีการใช้เฮกซะเมทิลินเทรอะมีน (hexamethylenetetramine, HEXA) เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาทุติยภูมิแทนกัวนิติน เพราะนอกจาก HEXA จะไม่ทำให้ยางเปลี่ยนสีแล้ว ยังทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีอ่อนลงด้วย สำหรับการใช้งานสารตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้ส่วนใหญ่ไม่นิยมนำมาใช้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาปฐมภูมิ เนื่องจากให้อัตราเร็วในการคงรูปที่ต่ำมาก (ยกเว้นในกรณีการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่หลายๆ) โดยทั่วไปนิยมใช้สารเร่งปฏิกิริยากลุ่มนี้

2.5 ซิลิกา

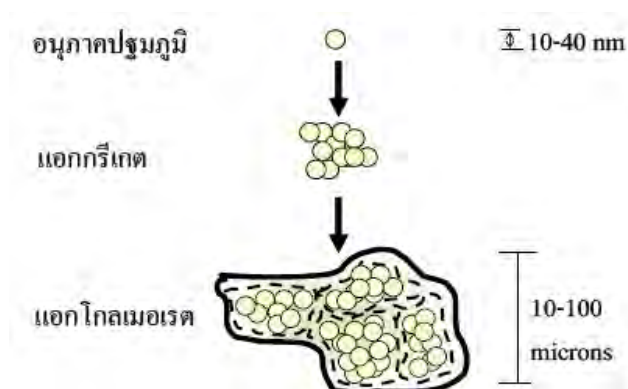
เป็นที่ทราบกันดีว่าทั้งเขม่าดำและซิลิกา[11]ต่างก็เป็นตัวเสริมแรงที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมยาง เพราะการเติมสารตัวเติมดังกล่าวลงไป จะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่างๆของยางให้ดีขึ้น โดยเฉพาะค่าความแข็ง (Hardness), โมดูลัส (Modulus), ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength), ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) และความต้านทานต่อการขัดถู (Abrasion resistance) เป็นต้น ปัจจุบัน เขม่าดำได้ถูกนำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงมากที่สุดในโรงงานอุตสาหกรรม ทั้งนี้เนื่องจากเขม่าดำเสริมแรงให้แก่ยางได้ดี มีราคาถูก และสามารถผสมให้เข้ากับยางได้ง่าย อย่างไรก็ตามเขม่าดำก็มีข้อจำกัดด้านการใช้งาน กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ที่ใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติมจะมีสีดำ ด้วยเหตุนี้ เขม่าดำจึงไม่เหมาะในการนำมาใช้เป็นสารตัวเติมในการผลิตผลิตภัณฑ์บางประเภทที่ต้องการทั้งสมบัติที่ดีและความมีสีในตัว จึงมีการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมแทนเขม่าดำ

ปัจจุบัน ซิลิกาชนิดที่นิยมนำมาใช้เป็นสารตัวเติมในยางคือ ฟริชพิเตดซิลิกา (Precipitated silica) [1] สามารถแบ่งออกได้เป็นหลายเกรด ซิลิกาแต่ละเกรดมีความแตกต่างกันตามขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ (Primary particle size) หรือพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) โดยทั่วไป ซิลิกาเกรดที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิเล็กหรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ช่วยเสริมแรงให้แก่ยางได้ดีกว่าซิลิกาเกรดที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิใหญ่หรือมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ นอกจากปัจจัยดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังมีปัจจัยสำคัญอีกอย่างที่มีอิทธิพลต่อการเสริมแรงของซิลิกา นั่นคือ ลักษณะทางเคมี

ของพื้นผิว ซิลิกา (Surface chemistry) เพราะซิลิกา ทุกเกรดที่นำมาใช้เป็นสารตัวเติมในยางล้วนแล้วแต่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) อยู่ที่พื้นผิวในปริมาณมาก ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้ค่อนข้างว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและมีความเป็นขั้วค่อนข้างสูง จึงส่งผลทำให้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่มีความเป็นขั้วสูง ด้วยเหตุนี้ซิลิกาจึงผสมให้เข้ากับยางชนิดต่างๆ ได้ยาก เพราะยางส่วนใหญ่ไม่มีขั้วหรือมีความเป็นขั้วต่ำ เมื่อผสมซิลิกาลงไปในยางจึงทำให้อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างยางกับซิลิกามีค่าค่อนข้างต่ำ ประสิทธิภาพในการเสริมแรงของซิลิกาจึงต่ำกว่าเขม่าดำเมื่อเปรียบเทียบที่พื้นที่ผิวเท่ากัน

2.5.1 ลักษณะโดยทั่วไปของซิลิกา

โครงสร้าง : ซิลิกาที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรมยางมีขนาดอนุภาคปฐมภูมิอยู่ในช่วง 10-40 นาโนเมตร [11] ซิลิกาจะไม่อยู่อย่างเดี่ยวๆ ในรูปของอนุภาคปฐมภูมิ แต่จะจับกลุ่มรวมกันเป็นก้อนที่เรียกว่าแอกกรีเกต (Aggregate) เกิดเป็นโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary structure) ซึ่งโครงสร้างนี้ไม่สามารถถูกทำลายได้ในระหว่างกระบวนการผสม นอกจากนี้แอกกรีเกตของซิลิกายังชอบจับกลุ่มกันเป็นก้อนขนาดใหญ่มากขึ้น เรียกว่าแอกโกลเมอเรต (Agglomerate) เกิดเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary structure) ดังแสดงในรูปที่ 2.7

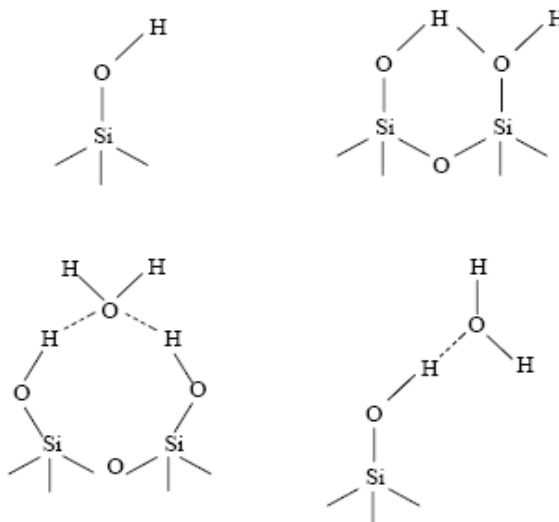


ภาพที่ 2.7 แบบจำลองแสดงลักษณะ โครงสร้างของซิลิกา [11]

พื้นที่ผิวจำเพาะ : พื้นที่ผิวจำเพาะเป็นปัจจัยที่สำคัญในการบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของการเสริมแรงในยาง ซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิล็กมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และให้การเสริมแรงที่ดี เทคนิคที่นิยมใช้ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด (Total specific surface area) ของสารตัวเติมคือเทคนิคการดูดซับไนโตรเจน

ลักษณะทางเคมีของพื้นผิว : ลักษณะทางเคมีของพื้นผิวเป็นปัจจัยสำคัญอีกอย่างที่ควบคุมระดับการเสริมแรงของซิลิกา เพราะลักษณะทางเคมีของพื้นผิวเป็นตัวบ่งชี้ระดับของอันตร

กิริยาระหว่างยางกับซิลิกา โดยทั่วไปบนพื้นผิวของซิลิกาประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลกลุ่มอยู่อย่างหนาแน่น (4-5 หมู่ต่อ 100 ตารางอังสตรอม) ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกานี้ จะเกาะอยู่ในหลายลักษณะ ดังแสดงใน รูปที่ 2.8 หมู่ไฮดรอกซิลทำให้พื้นผิวซิลิกาที่มีความเป็นกรดและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น หมู่ไฮดรอกซิลสามารถทำปฏิกิริยากับสารเคมีต่างๆ ที่มีอยู่ในยางคอมพาวด์ได้ เช่น สารควบแน่นซิลิโคน น้ำ หรือพอลิออล เป็นต้น



ภาพที่ 2.8 ลักษณะของหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา [11]

2.5.2 ปัญหาของการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม

เนื่องจากบนพื้นผิวซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณมาก ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลนี้ทำให้ออนุภาคของซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกัน (Filler-filler interaction) สูง [11] ซิลิกาจึงอยู่รวมกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ (Agglomerate) อย่างเหนียวแน่น เพราะอันตรกิริยาหรือแรงดึงดูดที่ยึดกลุ่มก้อนซิลิกาเข้าด้วยกันคือพันธะไฮโดรเจน (H-bonds) ซึ่งมีความแข็งแรงค่อนข้างมาก ด้วยเหตุนี้ซิลิกาจึงแตกตัว (Disperse) และกระจายตัว (Distribute) ในยางได้ยากกว่าเขม่าดำ สำหรับในกรณีที่เติมซิลิกาลงไป ในยางในปริมาณค่อนข้างมาก กลุ่มก้อนของซิลิกาก็จะเข้ามาอยู่ใกล้กันมากจนทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาด้วยตัวเอง เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า โครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติม (Filler-filler network) ซึ่งโครงสร้างตาข่ายของสารตัวเติมนี้ทำให้ยางคอมพาวด์มีความหนืดสูงขึ้น กระบวนการผลิตเป็นไปด้วยความยากลำบาก และทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการผลิตมากยิ่งขึ้น การเติมสารเติมแต่งบางชนิดที่สามารถเข้าไปจับกับหมู่ไฮดรอกซิลได้ง่ายลงไป จะช่วยทำให้กลุ่มก้อนของซิลิกาแตกตัวออกได้ง่ายยิ่งขึ้น ความหนืดของยางคอมพาวด์ก็จะลดลง ทำให้กระบวนการผสมและการขึ้นรูปเป็นไปได้ง่ายยิ่งขึ้น ตัวอย่างของสารเติมแต่ง

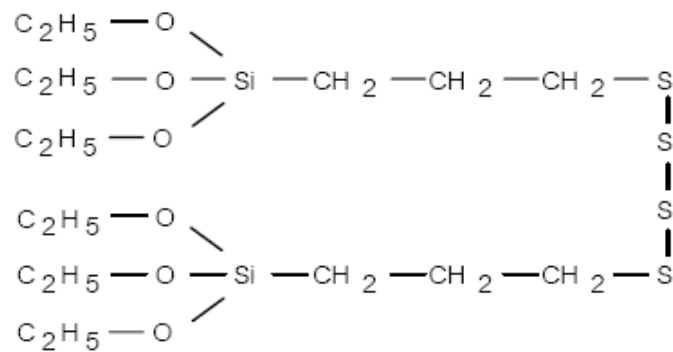
ดังกล่าว ได้แก่ ซิงค์ออกโตเอต (Zinc octoate) หรือ เฮกซะเมทิลีนเตตรามีน (HEXA) รวมถึงสารตัวเร่งปฏิกิริยาของรูปในกลุ่มกัวนิติน เช่น ไดฟีนิลกัวนิติน (DPG) เป็นต้น

นอกจากนี้ หมูโซลานอลบนพื้นผิวซิลิกายังสามารถดูดความชื้นจากอากาศได้ดี โดยในสภาพการเก็บรักษาทั่วไปแล้วซิลิกาจะมีความชื้นประมาณ 4-7% (ปริมาณความชื้นสามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับความชื้นของสิ่งแวดล้อม) ซึ่งความชื้นที่จับอยู่กับหมูโซลานอลบนพื้นผิวซิลิกานี้ นอกจากจะทำให้ซิลิกาแตกตัวและกระจายตัวในยางได้ยากขึ้นเล็กน้อยแล้ว ยังส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาของรูปของยางได้อีกด้วย โดยทั่วไปถ้าปริมาณความชื้นในซิลิกาสูงขึ้น เวลาที่ใช้ในการคงรูปยางในระบบที่ใช้กำมะถัน (ทั้ง Scorch time และ Vulcanization time) ก็จะยาวขึ้น เพราะซิลิกาที่อึดตัวด้วยน้ำจะหน่วงปฏิกิริยาของรูป ทำให้ต้องใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น อย่างไรก็ตาม ความชื้นบางส่วนจะถูกไล่ออกไปในระหว่างกระบวนการผสมเคมียาง เพราะอุณหภูมิของยางในระหว่างการผสมเคมีจะสูงมาก (มากกว่า 100 °C) ทำให้น้ำหรือความชื้นบางส่วนระเหยออกไปด้วยเหตุนี้ การผสมยางที่อุณหภูมิแตกต่างกันก็สามารถทำให้เกิดความแปรปรวนของอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของรูปได้เช่นกัน

ปัญหาสำคัญอีกอย่างที่มีมักพบเมื่อใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมคือ ปัญหาเรื่องการคงรูปยาง เพราะบนพื้นผิวซิลิกามีหมูโซลานอลที่สามารถดูดซับสารตัวเร่งปฏิกิริยาของรูปที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น DPG รวมถึงสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี (Zn complex) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกำมะถัน การดูดซับดังกล่าวทำให้สารตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีมีปริมาณลดลง ซึ่งส่งผลทำให้ยางมีระดับของการคงรูปลดลงด้วยเช่นกัน โดยทั่วไปผู้ผสมเคมียางสามารถลดปัญหาดังกล่าวได้ โดยการเติมสารประกอบในกลุ่มพอลิเอทิลีนหรือกลุ่มเอมีนลงไป เพราะสารประกอบเหล่านี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมูโซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา ทำให้สารตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีที่ถูกดูดซับโดยหมูโซลานอลมีปริมาณลดลง ปฏิกิริยาของรูปก็จะเกิดได้เร็วขึ้น ตัวอย่างที่สำคัญของสารประกอบเหล่านี้ ได้แก่ ไดเอทิลีนพอลิเอทิล (DEG) พอลิเอทิลีนพอลิเอทิล (PEG) ไตรเอทิลอะมิโนและ เฮกซะเมทิลีนเตตรามีน (HEXA) เป็นต้น นอกจากการเติมสารประกอบดังกล่าวแล้ว การปรับลำดับการเติมสารเคมีลงไปเครื่องผสม เช่น การเติม ZnO ลงในช่วงท้ายของการผสมก็จะช่วยลดปัญหาการดูดซับสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีได้เช่นกัน การเติมสารประกอบในกลุ่มดังกล่าวนอกจากจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของรูปแล้ว สารประกอบเหล่านี้ยังช่วยลดอันตรายระหว่างอนุภาคของซิลิกาอีกด้วย (ช่วยให้โครงสร้างทุติยภูมิของซิลิกาถูกทำลายได้ง่ายขึ้น) ซิลิกาจึงแตกตัวและกระจายตัวได้ง่ายขึ้น ความหนืดของยางคอมพาวด์ก็จะลดลง ทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้ง่าย

ยิ่งขึ้น ปริมาณของสารเคมีดังกล่าวที่แนะนำให้ใช้นั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณของซิลิกา เช่น ใช้ PEG ประมาณ 8-10 ส่วนโดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณของซิลิกา

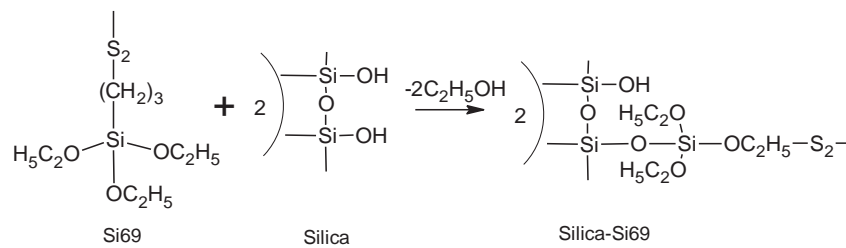
จากปัญหาดังกล่าว จึงได้มีการพัฒนาเทคโนโลยีต่างๆขึ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเสริมแรงของซิลิกาและลดปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิต เมื่อใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม เทคโนโลยีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ การใช้สารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) โดยทั่วไปการเติมสารคู่ควบไซเลนลงไป ทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางและซิลิกาสูงขึ้นเพราะสารคู่ควบไซเลนประกอบด้วย หมู่ฟังก์ชันเคมี 2 หมู่ที่แตกต่างกัน คือหมู่แอลคอกซี (Alkoxy group) เช่น หมู่เมทอริกซ์ ($-\text{OCH}_3$) หรือ หมู่เอทอริกซ์ ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) และหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ (Organo-functional group) ดังแสดงใน รูปที่ 2.9



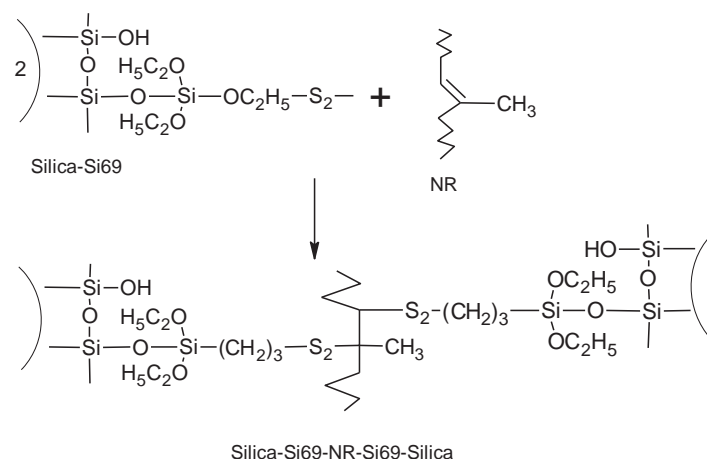
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลน Si-69 [11]

เมื่อเติมสารคู่ควบไซเลนลงไป หมู่แอลคอกซีซึ่งอยู่ที่ปลายด้านหนึ่งของโมเลกุลจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา ในระหว่างกระบวนการผสม เกิดเป็นพันธะไซลอกเซนที่มีความเสถียรและมีการปลดปล่อยแอลกอฮอล์ออกมา ทำให้ซิลิกามีอันตรกิริยาระหว่างกันลดลง ดังในกลไกปฏิกิริยาของ รูปที่ 2.10 และรูปที่ 2.11 ซิลิกาจึงสามารถแตกตัวและกระจายตัวในยางได้ง่ายยิ่งขึ้น ยางคอมพาวด์ที่ได้มีความหนืดลดลง สามารถไหลและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น ส่วนหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ซึ่งอยู่ที่ปลายอีกด้านหนึ่ง ช่วยทำให้ซิลิกาเข้ากับยางได้ง่ายในระหว่างกระบวนการผสม เพราะหมู่ที่เป็นสารอินทรีย์นี้มีความเป็นขั้วต่ำจึงเข้ากับยางได้ง่าย นอกจากนี้หมู่ที่เป็นสารอินทรีย์ของสารคู่ควบไซเลนส่วนใหญ่ยังมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ซึ่งในระหว่างการอบคงรูป กำมะถันในสารคู่ควบไซเลนจะเข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization reaction) เกิดเป็นการเชื่อมโยงทางเคมีขึ้น ด้วยเหตุนี้สารคู่ควบไซเลนจึงทำหน้าที่เปรียบเสมือนสะพานเชื่อมระหว่างซิลิกากับยาง ทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาสูงขึ้น

ประสิทธิภาพในการเสริมแรงของซิลิกาจึงสูงขึ้นด้วยเช่นกัน ด้วยเหตุนี้การเติมสารคู่ควบไซเลนลง ไปจึงส่งผลทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลต่างๆดีขึ้น โดยเฉพาะค่ามอดูลัสความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขจัดดู เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วการเติมสารคู่ควบไซเลนลงไป ในปริมาณเล็กน้อย ช่วยทำให้ยางคงรูปมีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยแตก (Cut growth resistance) สูงสุด แต่ในกรณีที่ต้องการยางคงรูปที่มีความต้านทานต่อการขจัดดู สูงสุด ก็จำเป็นต้องเติมสารคู่ควบไซเลนลงไป ในปริมาณมากขึ้น นอกจากสมบัติเชิงกลแล้ว สารคู่ควบไซเลนยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) ของยางคงรูปอีกด้วย โดยเฉพาะ การลดความร้อนสะสม (Heat buildup) ที่เกิดขึ้นในระหว่างการใช้งาน ตัวอย่างของสารคู่ควบไซเลนที่นิยมใช้กันมากในโรงงานอุตสาหกรรม ได้แก่ ไตรเอทอกรอกซีไพลิโพรพิลเตตราซัลไฟด์ (Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide, Si-69) เมอร์แคปโตโพรพิลไตรเมทอกรอกซีไซเลน (Mercaptopropyl-trimethoxysilane, A-189) และไทโอไซยานโพรพิลไตรเอทอกรอกซีไซเลน (3-Thiocyanato-propyl-triethoxysilane, Si-264) เป็นต้น



ภาพที่ 2.10 ปฏิกริยาขึ้นในการปรับปรุงผิวของซิลิกาด้วย Si-69 [12]



ภาพที่ 2.11 ปฏิกริยาระหว่างซิลิกาที่ปรับปรุงด้วย Si-69 แล้ว กับยางธรรมชาติ [12]

นอกจากนี้ยังมีการพัฒนา การสังเคราะห์ซิลิกาในตัวกลางของยางธรรมชาติ โดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า โซล-เจล (Sol-gel) และเรียกซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ว่า อินซิทูซิลิกา (In situ silica)

กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล (Sol) ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตร เป็นของแข็งที่เรียกว่า เจล (Gel) โดยปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจลมี 2 ปฏิกิริยา คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และควบแน่น (Condensation) ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล คือ ค่าความเป็นกรด-เบสของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของน้ำและเตตระเอททอกซิไซเลน อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ชนิดของตัวทำละลาย และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในภาวะที่แตกต่างกัน จะทำให้โซลและเจลที่ได้ มีคุณสมบัติและโครงสร้างต่างกัน ปฏิกิริยาการเกิดซิลิกาโดยวิธีโซล-เจลแสดงในสมการที่ 1 โดยทั่วไปเทคนิคโซล-เจลที่ประยุกต์ใช้ในยางธรรมชาติทำได้หลายสถานะ เช่น ของแข็ง สารละลาย และน้ำยางธรรมชาติปัจจุบัน การสังเคราะห์ซิลิกาโดยใช้เทคนิคโซล-เจลกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจในทางวิชาการ เนื่องจากระบบการผสมซิลิกาแบบดั้งเดิม (Conventional silica) มีข้อเสียคือใช้พลังงานในระหว่างกระบวนการผสมที่ค่อนข้างสูง เกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคซิลิกา และอินซิทูซิลิกาสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติให้ดียิ่งขึ้น ตัวอย่างเช่น ยางธรรมชาติที่มีอินซิทูซิลิกาอยู่เมื่อผ่านการคงรูป มีค่าความแข็งลดลง ทนต่อการเสีรูปเมื่อได้รับแรงกดอันมากขึ้น สามารถทนต่อแรงเค้นได้มากสูงเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการผสมซิลิกาแบบดั้งเดิม และจากข้อดีของการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาเข้าไปในเนื้อยางธรรมชาติ ซึ่งส่งผลให้มีการกระจายตัวในยางธรรมชาติได้ดี [13]

2.6 แกลบข้าว (Rice husk)

ในการสีข้าวนั้น ผลผลิตที่ได้คือ ข้าว 78 % อีก 22% ที่ได้ นั่นคือ แกลบข้าว แกลบข้าว เป็นส่วนที่เหลือใช้จากการผลิตข้าวสาร [14, 15] ซึ่งในปัจจุบันส่วนใหญ่จะนำแกลบข้าวไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการให้ความร้อนแก่ไอน้ำในอุตสาหกรรมการเกษตร หรือนำไปผสมกับวัสดุอื่นๆ เพื่อทำเป็นวัสดุก่อสร้าง เมื่อนำแกลบข้าวมาเผา 75% ของแกลบข้าว นั้นเป็นสารอินทรีย์ที่สามารถระเหยได้ อีก 25% จะกลายเป็นขี้เถ้าแกลบข้าวเรียกกันทั่วไปว่า Rice husk Ash (RHA) ซึ่งส่วนประกอบหลักของขี้เถ้าแกลบ คือ ซิลิกา (SiO_2) ซิลิกาที่อยู่ในขี้เถ้าแกลบจะมีทั้งซิลิกาที่เป็น Crystalline Silica และซิลิกาที่เป็น Amorphous Silica [10] ซึ่ง 85-90 % ของ RHA นั้นคือ Amorphous silica

แกลบข้าวประกอบด้วยเส้นใย Floristic โปรตีน และมีหมู่ฟังก์ชันของ Carboxyl, Hydroxy, Amidogen เป็นต้น ซึ่งจะทำให้มันสามารถใช้เป็นตัวดูดซึมได้ และเมื่อทำการเผาแกลบ

ข้าวโดยควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 700°C จี๊เถ้าที่ได้จะมีสีดำ (black rice husk ash : BRHA) ซึ่งจี๊เถ้า นั้นจะประกอบด้วย Amorphous silica แต่ถ้าวทำการเผาเกิน 850°C แล้วจี๊เถ้าที่ได้จะมีสีขาว (white rice husk ash : WRHA) และจะประกอบด้วย Crystalline silica โดย Amorphous silica มีขนาดอนุภาค 25 ไมโครเมตร มีสีเทา และ $\text{pH}=8$ และเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่างกันจะทำให้เกิดส่วนประกอบอื่นๆ ที่ต่างกันไปดังตารางที่ 2.1[14] ขนาดของอนุภาคแกลบข้าวที่มีขนาดที่เล็กมาก เพียง 25 ไมโครเมตร และมีรูพรุนจำนวนมาก ทำให้มีความสามารถในการดูดซึมและกระจายตัวได้ดีเมื่อนำไปผสมกับพลาสติก ทำให้พลาสติกที่ผสม จี๊เถ้าแกลบข้าว (RHA) มีความแข็งแรงมากขึ้น ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น [15] ซึ่งสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของ WRHA, BRHA, ซิลิกา และเขม่าดำ จะแสดงในตารางที่ 2.2 จี๊เถ้าแกลบข้าว (RHA) ถือได้ว่าเป็น Good pozzolan (วัสดุที่มีซิลิกา ประกอบอยู่มากกว่า 85%) จึงนิยมนำมาใช้ในการเสริมแรง นอกจากนั้นพบว่า วัสดุที่นำเอา จี๊เถ้าแกลบข้าว (RHA) ไปผสมนั้นยังมีการซึมน้ำที่ต่ำ ทนต่อกรดและมีความสามารถในการรับแรงที่เพิ่มขึ้น 10-20% ซึ่งสมบัติดังกล่าวนี้ให้ผลเหมือนกับการใช้ผง ซิลิกา ซึ่งมีราคาสูงถึง 800 ดอลลาร์รัฐต่อตัน

ตารางที่ 2.1 แสดงถึงสมบัติทางเคมีของ WRHA และ BRHA [14]

Chemical composition(%)	WRHA	BRHA
CaO	0.1	0.1
MgO	0.4	0.2
Fe ₂ O	0.1	0.0
K ₂ O	1.6	1.1
Na ₂ O	0.1	0.1
Al ₂ O ₃	Trace	Trace
P ₂ O ₅	Trace	Trace
SiO ₂ (silica)	96.2	54.1
Lost on ignition(LOI)	1.6	44.5

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของ WRHA, BRHA, ซิลิกา และเขม่าดำ [14]

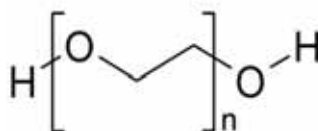
	WRHA	BRHA	Silica	Carbon black
Mean particle size (μm)	5.4	2.4	0.011-0.019	0.026-0.030
Surface area(m^2/g)	1.4	26.4	170	98.9
Density (g/cm^3)	2.2	1.8	2.2	1.8

2.7 ไกลคอล (Glycol)

สารประกอบประเภทไกลคอล มี hydrogen bonding สามารถก่อตัวเป็น buffer layer บนผิวของสารที่มีความเป็นขั้ว [16] เช่น ซิลิกา และ clay เป็นต้น buffer layer ที่เกิดขึ้นนั้นสามารถไปช่วยลดอันตรกิริยาระหว่าง silica-zinc ส่งผลให้ใช้เวลาในการขึ้นรูปเร็วขึ้น สารประเภทไกลคอลที่มักนิยมใช้ได้แก่ Polyethylene glycol (PEG) เนื่องจากให้อัตราการคงรูปที่เร็ว ซึ่งเร็วกว่าระบบที่ใช้ diethyleneglycol ทำให้อย่างมีความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้น และไหลได้ง่ายขึ้นโดยทั่วไปแล้วไกลคอลมักจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates โดยจะไปปรับปรุงในส่วนของคุณสมบัติความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และปรับปรุงการกระจายตัวของสารตัวเติมเสริมแรงในระบบ

2.7.1 Polyethylene glycol (PEG) [17]

เป็นสารประกอบ polyether มีการใช้งานอย่างหลากหลายในอุตสาหกรรมการแพทย์ PEG เติร์มจากปฏิกิริยา polymerization ของ ethylene oxide เป็นที่รู้จักในชื่อ polyethylene oxide (PEO) หรือ polyoxyethylene (POE) ซึ่งขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล และมีชื่อทางการค้าว่า Carbowax เรียกว่า PEG เมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 20,000 g/mol เรียก PEO เมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 20,000 g/mol และหากเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลอื่นๆก็จะเรียกว่า POE โดยทั้ง PEG, PEO และ POE มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.12 PEG และ PEO มักอยู่ในรูปของของเหลว หรือของแข็งที่ละลายได้ง่าย ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล

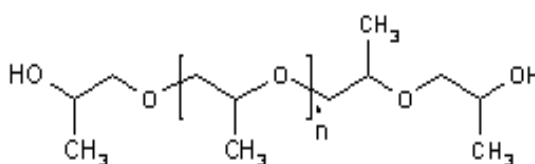


ภาพที่ 2.12 สูตรโครงสร้างของพอลิเอทิลีน ไกลคอล [17]

2.7.2 Polypropylene glycol (PPG)

Polypropylene glycol [18] หรือ polypropylene oxide มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.13 เป็นพอลิเมอร์ของ propylene glycol ซึ่งเป็น polyether อย่างหนึ่ง PPG เป็น polymer ที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ค่าการละลายในน้ำลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่ม molar mass

Secondary hydroxyl groups ใน PPG มีความ reactive น้อยกว่า primary hydroxyl groups ใน polyethylene glycol ทั้ง PPG ยังมีความเป็นพิษที่น้อยกว่า PEG ดังนั้นในทางเทคโนโลยีชีวภาพจึงมักใช้ PPG เป็นส่วนใหญ่



ภาพที่ 2.13 สูตรโครงสร้างของพอลิโพรพิลีน ไกลคอล [18]

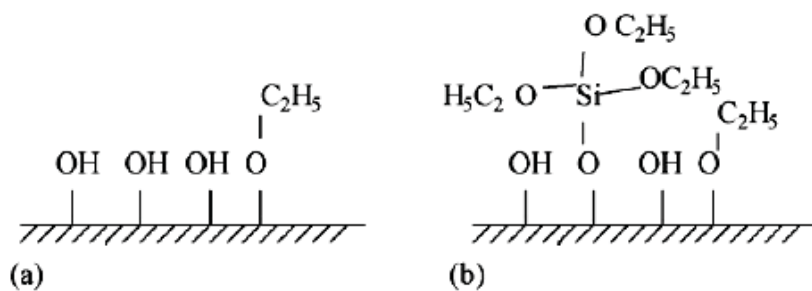
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โดยทั่วไปการผลิตอนุภาคซิลิกาชนิดนาโนมักใช้สารตั้งต้นเป็น TMOS, TEOS และ PEDS (สารประกอบประเภทไซเลน) ซึ่งมีราคาค่อนข้างแพง ในทางอุตสาหกรรมไม่คุ้มค่าต่อการลงทุน และเนื่องด้วยเก้าแกลบซึ่งเป็นของเหลือจากการเผาแกลบในโรงสีข้าวซึ่งมีซิลิกาเป็นส่วนประกอบมากกว่า 60% [19] สามารถใช้เป็นแหล่งซิลิการาคาถูกได้ การผลิตซิลิกาจากเก้าแกลบมีข้อได้เปรียบกว่าการผลิตจากสารอนินทรีย์ในแง่กระบวนการผลิตใช้ที่อุณหภูมิต่ำและมีต้นทุนการผลิตต่ำอีกด้วย

U. Kalapathy และคณะ [5] ได้ศึกษาการปรับปรุงวิธีการสกัดซิลิกาจากเก้าแกลบ พบว่าเก้าแกลบประกอบด้วยซิลิกามากกว่า 60% และสามารถสกัดนำมาใช้เพื่อลดการใช้วัตถุดิบสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีซิลิกาผสมอยู่ ในการเตรียมซิลิกาในงานวิจัยนี้มีวิธีการเตรียม 2 วิธีด้วยกัน โดยวิธีแรกเตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง RHA silica กับ Alkali solution จนกระทั่งได้สารละลาย Sodium silicate จากนั้นเติมกรด hydrochloric, citric หรือ oxalic acid เพื่อปรับให้ pH เป็น 7.0 จะได้ Silica aquagel ออกมา จากนั้นล้างและทำให้ Aquagel แห้งกลายเป็น Xerogel ที่มี Sodium ปนอยู่ 4% และวิธีที่สองทำเหมือนวิธีแรกแต่ในขั้นตอนปรับ pH สารละลาย Sodium silicate โดยใช้กรดจนกระทั่งได้ pH มีค่าเท่ากับ 4.0 จากนั้นเปรียบเทียบสสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy เพื่อศึกษาปริมาณสารประกอบของ Silica xerogels จากการศึกษาโครงสร้างของซิลิกาเจลพบว่าการ Treatment ด้วย Citric acid และ Oxalic acid ทำให้

ความเข้มข้นของ Sodium chloride ลดลง จากการศึกษ Sodium content พบว่า pH ที่มีความเป็นกรด จะมีอัตราการเปลี่ยนแปลงสารละลายเป็นเจลได้ช้ากว่า โดยมีข้อแม้ว่าจะต้องมีเวลาเพียงพอ ในการที่ Sodium ion และ Counter ion จะแพร่ออกจาก Silica matrix ด้วยการล้างเกลือออกจาก Aquagel ซึ่งน้ำมีประสิทธิภาพในการล้าง Sodium citrate และ Sodium oxalate ออกจากซิลิกาเจลแต่ไม่สามารถล้าง Sodium chloride ได้ เพราะ Sodium chloride มีขนาดเล็กจึงถูกดูดซับเข้าไปในผิวของ Micro pore ของซิลิกา ปริมาณความเข้มข้นของ Sodium จึงสูงขึ้น ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ pH 7.0 คาดว่าขนาดของเกลือ Sodium มีอิทธิพลเหนือการถูกจับใน Gel matrix ด้วย Siloxane bonding ทำให้เกิด เจลที่มีความแข็งขึ้นในทันที จากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่า การใช้กรด HCl ถึงแม้จะทำให้ได้เกลือ Sodium chloride ซึ่งเป็นเกลือที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่เกลือ Sodium chloride มีขนาดเล็กมาก ส่งผลให้ขั้นตอนการล้างทำความสะอาดทำได้ยากและใช้เวลานาน

ซิลิกอนเป็นองค์ประกอบของซีเมนต์เคลือบซึ่งเป็นของเสียจากทางการเกษตร T. Li และ T. Wang [20] ศึกษาการเตรียม Silica aerogel จากซีเมนต์เคลือบโดยกระบวนการโซล-เจล ซีเมนต์เคลือบถูกสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้ได้สารละลายโซเดียมซิลิเกต สารละลายนี้ถูกทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก ทำให้เกิดซิลิกาไฮโดรซอลขึ้น จากนั้นอบแห้งที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 40°C ทั้งยังมีการศึกษาผลของการเติม Tetraethyl orthosilicate (TEOS) ลงไปเพื่อให้เกิดโครงสร้างดังภาพที่ 2.14



ภาพที่ 2.14 หมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของซิลิกา a) ไม่เติม TEOS b) ปรับปรุงพื้นที่ผิวซิลิกาด้วย TEOS [20]

จากนั้นนำ Silica aerogel ที่ได้มาทดสอบ Transmission electron microscope (TEM) เพื่อศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของซิลิกา และ Brunauer–Emmett–Teller (BET) เพื่อทดสอบหาปริมาณพื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของ Silica aerogel

งานวิจัยของ C. Thongpin และ C. Sripetdee [21, 22] ได้ศึกษาสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วย in-situ Si-gel ที่ปริมาณ 0-40

phr เปรียบเทียบกับระบบที่มีการใช้ PSi เป็นสารเสริมแรง จากการทดลองพบว่า Si-gel สามารถเสริมแรงในยาง โดยให้คุณสมบัติเชิงกลเทียบเท่ากับระบบที่เติม PSi ที่ปริมาณการเติม 30 phr แต่เมื่อพิจารณาการเติม Si-gel ที่ปริมาณต่ำๆ เช่น 15 phr พบว่าลักษณะของ Si-gel ที่เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายภายในเนื้อยางนั้นมีปริมาณรูพรุนมาก จึงส่งผลต่อเวลาในการบ่มสุกยางคอมพาวด์หรือ cure time นั้นเอง โดยการที่ Si-gel มีรูพรุนมาก ส่งผลให้ที่ผิวมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ดังนั้น Si-gel จึงมีความสามารถในการดูดซับสารเคมีบางอย่างเอาไว้ ส่งผลให้ใช้เวลานานในการขึ้นรูปและเกิดพันธะเชื่อมขวางได้อย่างไม่สมบูรณ์ ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล

ส่วนในการผสมยาง (latex) กับสารละลาย sodium silicate นั้น จะต้องอาศัยเทคนิค coagulating จากงานวิจัยของ Y. Wu และคณะ [23] พบว่าเทคนิคนี้จะทำให้คุณสมบัติของ rubber-pristine clay nanocomposites โดยรวมดีขึ้น เนื่องจากช่วยเพิ่ม hardness, tensile strength, tear strength

การกระจายตัวของอนุภาคตัวเติมขนาดระดับนาโนถือว่าเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดในการกำหนดคุณสมบัติของคอมโพสิต จากงานวิจัยของ Shinzo Kohjiya และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างสามมิติของ อินซิทู นาโนซิลิกา ภายในยางธรรมชาติ ซึ่งตรวจสอบโครงสร้างโดยใช้ 3D-TEM/electron tomography ในการทำงานร่วมกัน เพื่อสร้างภาพ 3D ออกมา ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาซิลิกาสองชนิดคือ อินซิทู ซิลิกา ที่ถูกสร้างให้อยู่ภายในเนื้อยางธรรมชาติ และ อนุภาคซิลิกาทั่วไป (VN-3) ที่ผสมกับยางธรรมชาติโดยใช้เครื่องผสม และทำการวิเคราะห์ particle size, volume fraction และ aspect ratio ในเนื้อยางธรรมชาติ ที่ขนาดนาโนเมตร 3D-TEM/electron tomography ยังใช้ในการ ประเมินความหนาแน่นของอินซิทู ซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติ ทั้งยังมีการนำชิ้นงานตัวอย่างทั้งสองไปตรวจสอบ atomic force microscopy (AFM) เพื่อหาข้อแตกต่างของ nano-filler/rubber interface

Z. Peng และคณะ [2] ศึกษายางธรรมชาติเสริมแรงด้วยนาโนซิลิกา (NR/SiO₂ nanocomposites) ซึ่งได้รับการพัฒนาโดยใช้เทคนิคร่วมกันระหว่าง การให้โมเลกุลหน่วยย่อยวางตัวเข้าด้วยกันอย่างเป็นระเบียบด้วยตนเองได้ (self-assembly) และการผสมน้ำยาง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อนุภาคนาโนซิลิกา มีการกระจายตัวในเนื้อยางอย่างสม่ำเสมอ เมื่อใส่ซิลิกาน้อยกว่า 6.5 wt%. โดยกลุ่มของซิลิกามีขนาดอยู่ในช่วง 60 ถึง 150 nm ที่ปริมาณซิลิกาต่ำๆ (64.0 wt%) ใช้ในการตรวจสอบการรวมกลุ่มกันขึ้นปฏิกิริยา โดยน้ำยางธรรมชาติ (NRL) และอนุภาคซิลิกา อยู่รวมกันในลักษณะโครงสร้าง core-shell ได้โดยใช้ (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) ซึ่งทำหน้าที่เป็น inter-medium เมื่อใส่ซิลิกาในปริมาณเพิ่มขึ้น การรวมกลุ่มกันขึ้นปฏิกิริยาเริ่มเกิดขึ้น ส่งผลให้ขนาดของกลุ่มซิลิกา มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ความต้านทานทางความร้อน ความ

ต้านทานการเสื่อมสลายด้วยความร้อนในสภาวะที่มีออกซิเจน และสมบัติเชิงกลของ NR/SiO₂ nanocomposites เพื่อเปรียบเทียบกับ NR เมื่อเติมอนุภาคนาโนซิลิกาลงในยางธรรมชาติ พบว่าซิลิกาเกิดการกระจายตัวที่ดี ส่งผลต่อความต้านทานทางความร้อนและสมบัติเชิงกล ทั้งยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างพื้นฐานของ nanocomposites อีกด้วย

H. M. da Costa และคณะ [25] ทำการตรวจสอบ ศักยภาพของกรดไขมันน้ำมันละหุ่ง เป็น activator สำหรับปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติเติมซิลิกา ออกแบบและวิเคราะห์ผลการทดลองให้ซิลิกาและส่วนผสมอื่นๆ ใส่ในปริมาณคงที่ แต่ปรับเปลี่ยนปริมาณของ stearic acid, น้ำมันละหุ่งและ poly(ethylene glycol) โดยใช้ระบบ conventional vulcanization (CV) ศึกษาสมบัติการบ่มสุกโดยใช้ TI-100 oscillating disk rheometer ที่ 150, 160 และ 170 °C. อัตราเร็วและ apparent activation energies สำหรับกระบวนการวัลคาไนเซชันมีการคำนวณสำหรับแต่ละการผสม โดยตั้งสมมติฐานว่า การวัลคาไนเซชันขึ้นอยู่กับ first-order kinetics ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมน้ำมันละหุ่งไม่ทำให้กระบวนการวัลคาไนเซชันเปลี่ยนแปลง และยังชี้ให้เห็นว่าระบบที่เติม PEG ส่งผลให้ cure time ลดลงอีกด้วย

L. Jose และ R. Joseph [26] ศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติเสริมแรงด้วยสารเสริมแรง 3 ชนิด คือ ซิลิกา แคลเซียมคาบอเนตและเคย์ ที่มีการปรับปรุงด้วย polyethylene glycols ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันและกลีเซอรอล โดยปริมาณ PEG และกลีเซอรอลที่ใช้คือ 1 phr จากการทดลองพบว่าการเติม PEG และกลีเซอรอล ส่งผลให้ cure time ลดลงเล็กน้อย การเติม PEG หรือกลีเซอรอล ลงในยางที่มีซิลิกา แคลเซียมคาบอเนตและเคย์ นั้น PEG และกลีเซอรอล เกิดแรงระหว่างโมเลกุลกับซิลิกา ที่เรียกว่า hydrogen bonding ส่งผลให้ PEG และกลีเซอรอล ช่วยลดการหน่วงการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ของสารเสริมแรงกับสารเคมียาง จากการทดลองแสดงให้เห็นว่า ในระบบที่เติม PEG หรือกลีเซอรอล มีค่า tensile strength เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ได้เติม PEG หรือกลีเซอรอล นอกจากนี้การใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ยังส่งผลให้มีค่า tensile strength สูงกว่าระบบที่ใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การศึกษาโครงสร้างพื้นฐานแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีของสารเสริมแรงเมื่อมีการเติม PEG และกลีเซอรอล

J. Carretero-González และคณะ [27] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติผสมมอนต์มอริลไลต์ (MMT) นาโนคอมโพสิต โดยวิเคราะห์ผลของ poly(ethylene glycol) (PEG) ต่อคุณสมบัติของคอมโพสิต PEG ใช้เป็นสารช่วยกระจายตัวของสายโซ่ยางให้อยู่ภายในชั้นของซิลิเกต ส่งผลให้ clay เกิดการกระจายตัวดีขึ้น การกระจายตัวเกิดสองแบบผสมกันคือ การกระจายตัวแบบ Intercalated และ exfoliated ซึ่งตรวจสอบได้โดยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) และ transmission electron microscopy (TEM) อิทธิพลของ PEG ต่อโครงสร้างตรวจสอบโดย static proton double-quantum nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H DQ NMR) ที่สนามแม่เหล็กต่ำ อนุภาคนาโนซิลิเกต มีค่า aspect ratio (clay tactoids) สูงและทำให้เกิดพันธะเชื่อมขวางที่สูง โดยพิจารณาอัตราส่วนที่เหมาะสมของ PEG/MMT ซึ่งผลของทั้งสองสิ่งนี้ ส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกล

ระบบ sulfur cure system แบบ conventional vulcanization (CV) ทำให้พันธะเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นเป็นชนิด poly-sulfidic linkage (S-S) มีค่าพลังงานพันธะประมาณ 206 kJ/mol จึงมีความทนทานต่อความร้อนที่ต่ำกว่า ระบบ efficient vulcanization (EV) ที่มีพันธะ C-S ค่าพลังงานพันธะประมาณ 279 kJ/mol โดยความเสถียรทางความร้อนของยางระบบ CV มักแสดงปรากฏการณ์การลดลงของค่า torque หรือที่เรียกว่าการเกิด reversion หลังจากยางเกิดปฏิกิริยา vulcanization อย่างสมบูรณ์

C. Sirisinha และคณะ ศึกษาสมบัติการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อน (Thermal aging resistance) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Chlorinated polyethylene (CPE) และ Natural rubber (NR) โดยใช้ EPDM-g-MA เป็น compatibilizer ทั้งยังมีการใช้ phenolic เพื่อทำหน้าที่เป็น antioxidant อัตราส่วนของ CPE/NR ที่ใช้ศึกษาคือ 50/50 ปริมาณ EPDM-g-MA ที่ใช้ในการศึกษารั้งนี้คือ 0-7 phr ในการทดสอบสมบัติการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อนสามารถทำได้โดยนำชิ้นงานทดสอบสมบัติการดึงยืด มาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานที่ผ่านการบ่มเร่งด้วยความร้อนมาทดสอบสมบัติการดึงยืด เพื่อเปรียบเทียบกับสมบัติก่อนการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อน

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 อุปกรณ์

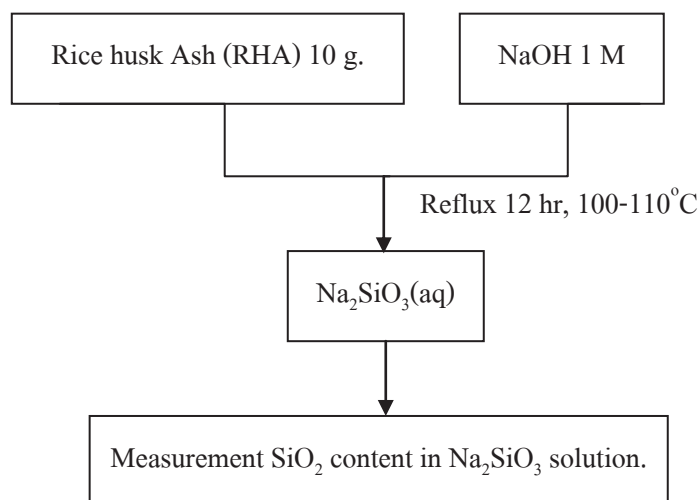
- 3.1.1.1 เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) ของบริษัทเจริญทัศน์, ประเทศไทย
- 3.1.1.2 เครื่องอัดไฮโดรลิก (Compression molding machine) ของบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย
- 3.1.1.3 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคายเคลื่อนที่ (Moving die rheometer, MDR) ของบริษัท GOTECH รุ่น GT-M2000, Thiwan
- 3.1.1.4 เครื่อง Universal testing Machine ของบริษัท Instron, model 5969, Instron Engineering Corporation, USA
- 3.1.1.5 เครื่องคูโรมิเตอร์ (Durometer) ของบริษัท PTC Instruments รุ่น 473, USA
- 3.1.1.6 เครื่อง abrasion ของบริษัท Zwick Material Testing รุ่น 6102.01
- 3.1.1.7 เครื่องทดสอบ Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ของบริษัท Bruker Optic รุ่น Vertex70
- 3.1.1.8 เครื่อง Thermal Gravimetric Analyzer (TGA) ของบริษัท PERKIN ELMER รุ่น TGA 7, USA
- 3.1.1.9 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ของบริษัท CamScan รุ่น MX 2000, UK
- 3.1.1.10 เครื่อง Area & Pore size analyzer ของบริษัท Quantachrome instruments รุ่น NOVA 2000e, USA
- 3.1.1.11 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) GABO รุ่น EPLEXOR QC 25
- 3.1.1.12 เครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM) ของบริษัท FEI รุ่น TECNAI20

3.1.2 สารเคมี

- 3.1.2.1 น้ำยางธรรมชาติ (Rubber latex 60%DRC) จากร้าน Resin arts, กรุงเทพมหานคร, ประเทศไทย
- 3.1.2.2 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Reliance Technochem, ประเทศไทย เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาคัดคาไนซ์ ในกระบวนการผลิตยาง
- 3.1.2.3 กรดสเตียริก (Stearic acid) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทอินโนเวชั่นกรุ๊ป, ประเทศไทย เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาคัดคาไนซ์ ในกระบวนการผลิตยาง
- 3.1.2.4 MBT ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Reliance Technochem, ประเทศไทย เป็นสารเร่งปฏิกิริยาคัดคาไนซ์ ในกระบวนการผลิตยาง
- 3.1.2.5 DPG ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Reliance Technochem, ประเทศไทย เป็นสารเร่งปฏิกิริยาคัดคาไนซ์ ในกระบวนการผลิตยาง
- 3.1.2.6 Sulphur ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Reliance Technochem ประเทศไทย เป็นสารคงรูปยาง (Curing agent)
- 3.1.2.7 ซิลิกาแบบตกตะกอน (PSi) จากบริษัท Evonik Wellink Silica (Nanping) Fujian, China
- 3.1.2.8 Methanol จากบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย เป็นสารที่ใช้ในการทำให้ยางเกิดการตกตะกอน
- 3.1.2.9 Toluene จากบริษัท RCI Labscan ประเทศไทย เป็นสารละลายเพื่อใช้ในการทดสอบการบวมตัวของยาง (Swelling measurement)
- 3.1.2.10 Sulfuric acid จากบริษัท LAB-SCAN, Gliwice เป็นสารละลายที่ใช้ในการปรับ pH ของยางให้มีค่าเท่ากับ 7 เพื่อให้ยางเปลี่ยนสถานะจากสารละลายเป็นเจล
- 3.1.2.11 Igepal CO-890 จากบริษัท SIGMA-ALDRICH เป็นสารช่วยให้น้ำยางเสถียร
- 3.1.2.12 Polyethylene glycol (PEG) น้ำหนักโมเลกุล 200, 300, 400 และ 1000 จากบริษัท Merck Schuchardt OHG

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตโดยมีผังการทำงานทดลองดังนี้

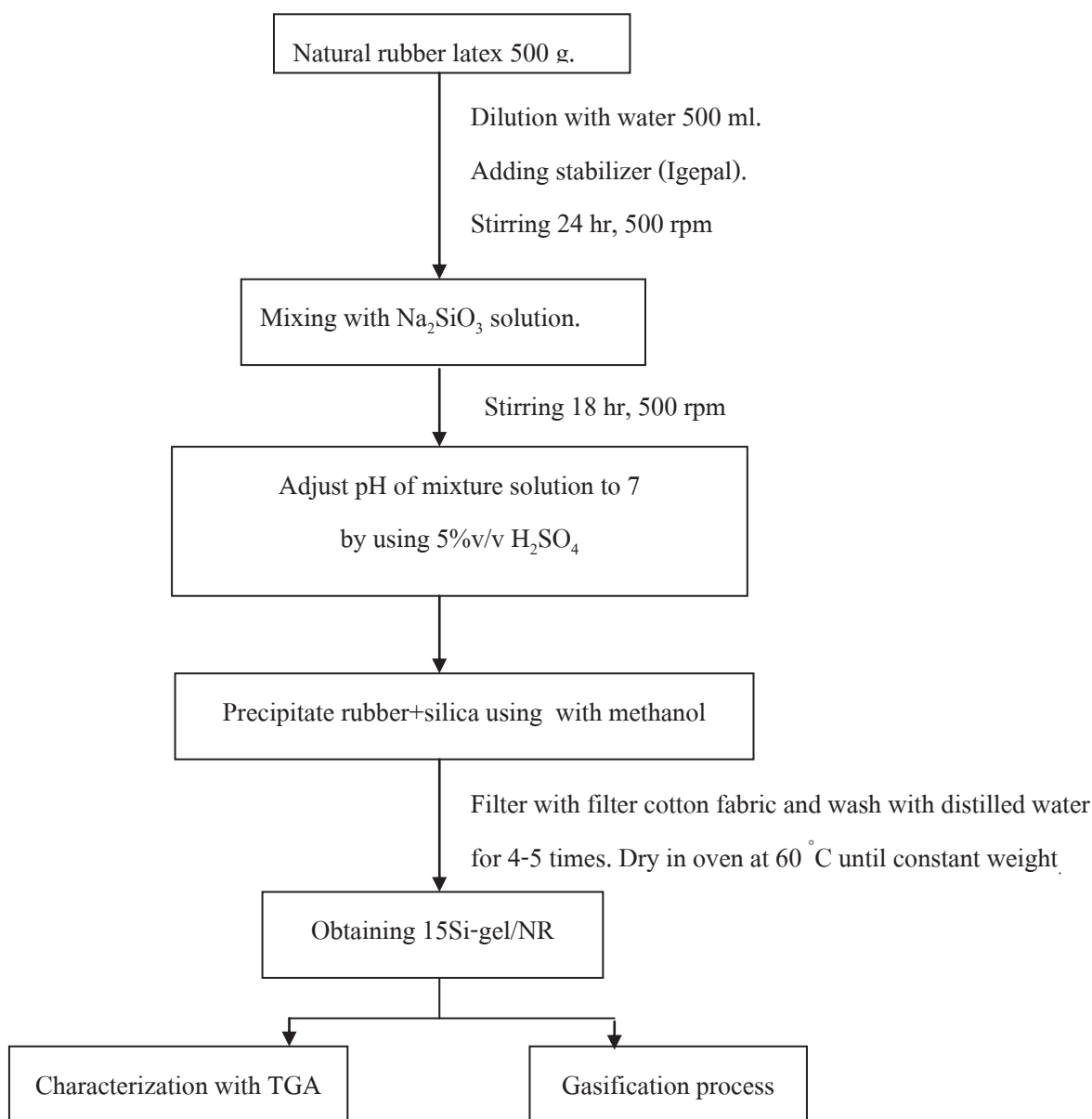


3.2.1.1 สกัดสารละลายโซเดียมซิลิเกตโดยการรีฟลักซ์เข้าเคลือบจำนวน 10 กรัม กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (เข้มข้น 1 โมลาร์) จำนวน 300 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ 1000 มิลลิลิตร พร้อมทั้งใช้การกวนด้วย Magnetic stirrer โดยอุณหภูมิในการสกัดคือ 100-110 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สารละลายโซเดียมซิลิเกตทั้งหมดที่สกัดได้จะถูกผสมรวมกันในถังพลาสติกขนาด 50 ลิตร และทำการกวนโดยใช้ Mechanical stirrer กวนสารละลายโซเดียมซิลิเกตในถังดังกล่าวเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการผสมที่ดีและให้ความเข้มข้นสุดท้ายมีความสม่ำเสมอเท่ากันทั้งถัง

3.2.1.2 การหาปริมาณของซิลิกาในสารละลายโซเดียมซิลิเกตโดยน้ำหนักต่อปริมาตร สามารถทำได้โดยใช้ Volumetric pipet ขนาด 25 มิลลิลิตร ปิเปตสารละลายโซเดียมซิลิเกตมาใส่ในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการปรับ pH ของสารละลายให้เป็น 7 โดยสารละลายกรดซัลฟิวริก (เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ตรวจวัดค่า pH ด้วยกระดาษวัด pH แบบละเอียด เมื่อสารละลายเกิด gel แล้วให้ทิ้งปฏิกิริยาไว้เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการ gel ของ silica ที่สมบูรณ์ จากนั้นทำการล้างซิลิกาเจลที่ได้ด้วยน้ำกลั่น แล้วทำการกรองสุญญากาศโดยใช้กระดาษกรองชนิดไม่มีซีเมนต์หลังจากการเผา นำน้ำทิ้งที่ได้จากการกรองมาทดสอบดูว่าเกลือโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) นั้นถูกชะล้างออกไปหมดหรือยังโดยใช้สารละลายแบเรียมไนเตรด ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) หยดลงไป ถ้าพบว่าเกิดตะกอนสีขาวของแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) นั้นแสดงว่าซิลิกาเจลที่ได้ยังไม่สะอาดควรล้างต่ออีกประมาณ 4 – 5 ครั้ง จากนั้นนำซิลิกาเจลดังกล่าวที่กรองได้พร้อมกระดาษกรอง ใส่ในถ้วย crucible ที่ทราบน้ำหนักแน่นอนแล้ว ทำซ้ำทั้งหมด 5 ครั้ง จากนั้นนำไป

เผาในเตาเผาโดยให้อุณหภูมิสูงสุดถึงที่ 700°C ภายในเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำด้วย Crucible ไปทำการชั่งน้ำหนักเพื่อคำนวณหาปริมาณของซิลิกาที่ได้ และพร้อมทั้งหาค่าเฉลี่ย

3.2.2 การเตรียม 15Si/NR โดยมีผังการทำงานทดลองดังนี้



3.2.2.1 จากน้ำยางข้น 500 กรัม (น้ำยางข้นมีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง 60% และมีการรักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย 0.7%) ทำการเจือจางน้ำยางข้นดังกล่าวให้เหลือเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้งเป็น 30% โดยการเติมน้ำกลั่นเข้าไป 500 กรัม และเติม Igepal (ใช้เป็น Stabilizer) ลงไป

3% ต่อเนื้อยาง 100 กรัม ทำการกวนด้วย Mechanical stirrer ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยแอมโมเนีย

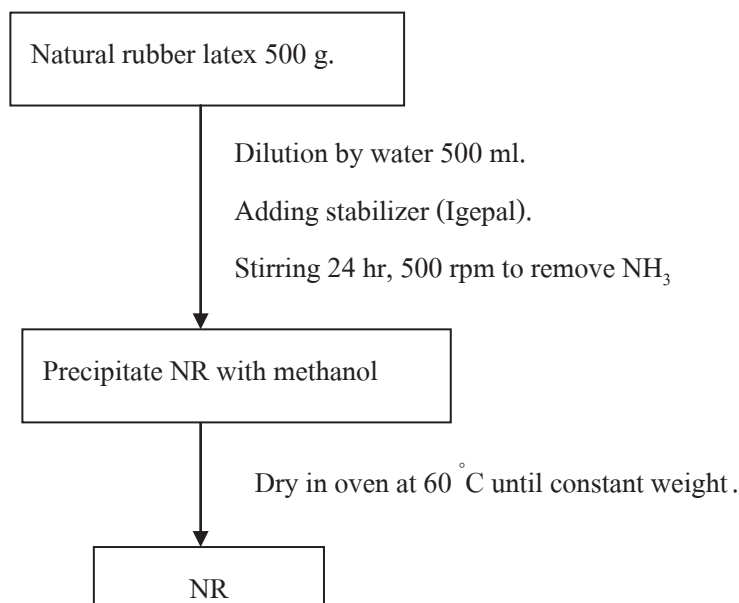
3.2.2.2 ผสมสารละลายโซเดียมซิลิเกตในน้ำยางที่เตรียมได้โดยมีการปรับปริมาณสารละลายโซเดียมซิลิเกตในปริมาณต่างๆกัน เพื่อให้ยางที่ตกตะกอนได้มีปริมาณซิลิกาอยู่ 15 phr จากนั้นตามด้วยการกวนด้วย Mechanical stirrer เป็นเวลา 18 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดการผสมที่ดี และมีความเข้มข้นสม่ำเสมอกันทั่วทุกแห่ง จากนั้นทำการทดสอบสมบัติของน้ำยางที่มีการเติมโซเดียมซิลิเกต ในปริมาณต่างๆ เช่น การกระจายของอนุภาคยางในน้ำยาง

3.2.2.3 ทำการตกตะกอนพร้อมทั้งทำให้ซิลิกาเกิดการ Gel ด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก (เข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ตรวจวัดค่า pH อย่างสม่ำเสมอด้วยกระดาษวัด pH จนกระทั่งสารละลายมี pH ประมาณ 7 ตั้งทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จนยางตกตะกอนและเพื่อให้เกิดการ gel ที่สมบูรณ์ แล้วนำไปกรอง จากนั้นนำตะกอนที่กรองได้ไปตกตะกอนใน Methanol ทำการกวนด้วย Mechanical stirrer เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตั้งทิ้งไว้อีก 2 ชั่วโมงเพื่อทำให้อนุภาคของยางตกตะกอนลงมาได้สมบูรณ์มากขึ้น จากนั้นล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นหลายๆรอบเพื่อทำการกำจัดเกลือโซเดียมซัลเฟต (เป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ 100 %) ที่เกิดขึ้นออกให้ได้มากที่สุด การทดสอบว่าเกลือโซเดียมซัลเฟตนั้นถูกล้างออกไปหมดหรือยังนั้นทำได้โดยการใช้สารละลายเบเรียมไนเตรดหยดลงไปใต้น้ำล้างตะกอนอย่างผ่านการกรองมาแล้ว ถ้าเกิดตะกอนของเบเรียมซัลเฟตขึ้นแสดงว่าเกลือที่เกิดขึ้นยังถูกล้างออกไม่หมด เมื่อล้างตะกอนยางจนแน่ใจแล้วว่าไม่มีเกลือเหลืออยู่ก็จะทำการกรองตะกอนยางแล้วนำมาผึ่งให้แห้งพอหมาดๆในถาด จากนั้นนำไปทำการอบให้แห้ง ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาประมาณ 2-3 วัน (สังเกตจากตะกอนยางจะเปลี่ยนสีจากสีขาวไปเป็นสีเหลืองขุ่นๆเกือบใสนั่นหมายถึงแห้งแล้ว หรือ ทำการชั่งน้ำหนักทุก 6 ชั่วโมง ว่าน้ำหนักนั้นถึงค่าที่หมายถึงว่าแห้งแล้ว)

3.2.2.4 นำตัวอย่างของยางที่อบแห้งแล้วไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA เพื่อหาปริมาณ Silica ว่าปริมาณซิลิกาที่คำนวณได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เติมลงไป ในน้ำยางเทียบกับปริมาณซิลิกาที่มีอยู่ในยางที่ตกตะกอนลงมาได้ว่ามีปริมาณที่สอดคล้องใกล้เคียงกันหรือไม่ โดยใช้การให้ความร้อนด้วยอัตรา 10 °C ต่อนาที ไปจนถึงอุณหภูมิ 600 °C แล้วคำนวณปริมาณซิลิกาจากเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่เหลือจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA

3.2.2.5 นำตัวอย่างของยางที่อบแห้งแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C ด้วยอัตรา 1°C ต่อนาที เพื่อเผาสารอินทรีย์ออกเหลือแต่สารอนินทรีย์ ในที่นี้คือ Si-gel เพื่อนำ Si-gel มาทดสอบหาปริมาณพื้นที่ผิวและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค เทียบกับ PSi

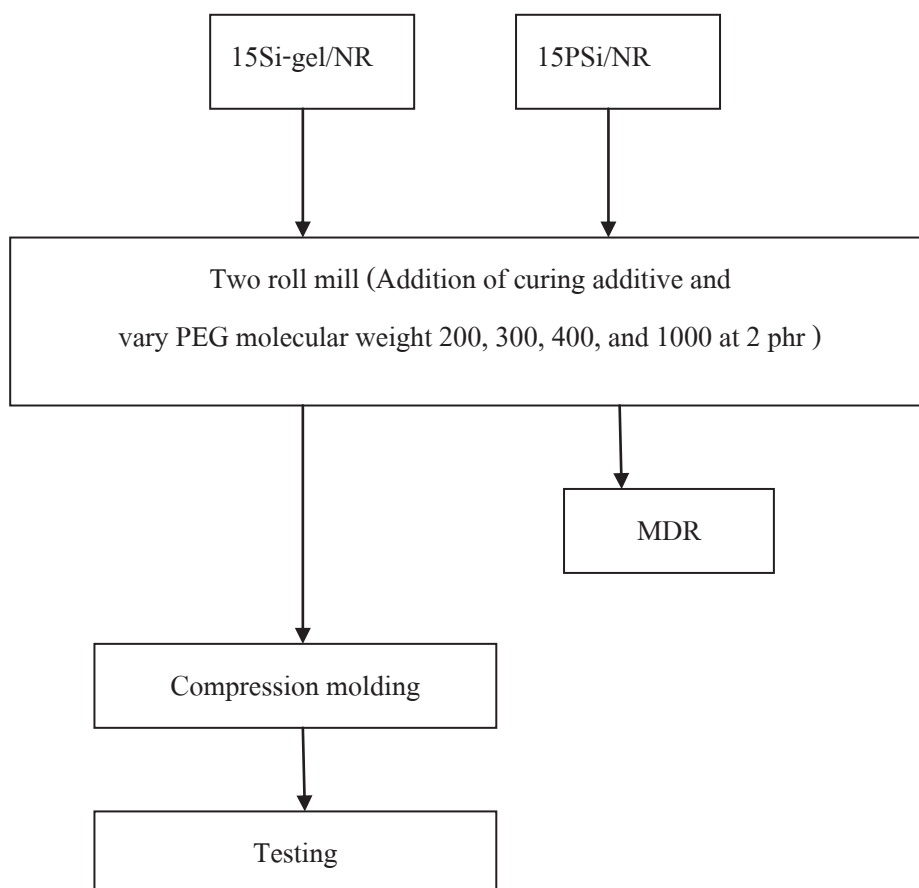
3.2.3 การเตรียม NR โดยมีผังการทำงานทดลองดังนี้



3.2.3.1 จากน้ำยางข้น 500 กรัม (น้ำยางข้นมีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง 60% และมีการรักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย 0.7%) ทำการเจือจางน้ำยางข้นดังกล่าวให้เหลือเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้งเป็น 30% โดยการเติมน้ำกลั่นเข้าไป 500 กรัม และเติม Igepal ลงไป 3% ต่อเนื้อยาง 100 กรัม ทำการกวนด้วย Mechanical stirrer ที่ไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยแอมโมเนียส่วนใหญ่ออกไป แล้วใช้ Methanol เพื่อทำให้น้ำยางจับตัวกัน

3.2.3.2 ยางที่จับตัวได้นำไปรีดเป็นแผ่น ขณะรีดต้องทำการล้างด้วยน้ำไปด้วยเรื่อยๆ เพื่อเป็นการกำจัดสิ่งที่ไม่ใช่ยางออกไป จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 2-3 วัน (สังเกตได้จากยางจะเปลี่ยนจากสีขาวไปเป็นสีเหลืองๆ แสดงว่ายางแห้งแล้ว หรือทำการชั่งน้ำหนักว่าน้ำหนักคงที่หรือยัง)

3.2.4 การเตรียม 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG เพื่อศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ที่มีต่อยาง 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR โดยมีผังการทำงานทดลองดังนี้



3.2.4.1 งานวิจัยนี้จะทำการคอมพาวด์ยางด้วยสูตรผสมแบบ conventional vulcanization (CV) ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) เริ่มจากการบดยางก่อนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นผสม PEG ลงไปโดยใช้เวลาในการบดผสม PEG 15 นาที ขึ้นตอนต่อมา เติมสารเคมีลงไปยกเว้นซัลเฟอร์ แล้วเติมสารตัวเติมทีละน้อย บดผสมต่อไปเป็นเวลา 20 นาที และอีก 5 นาที สุดท้ายผสมซัลเฟอร์ ส่วนผสมของสารเคมียางสูตร 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงส่วนผสมของยางสูตร 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

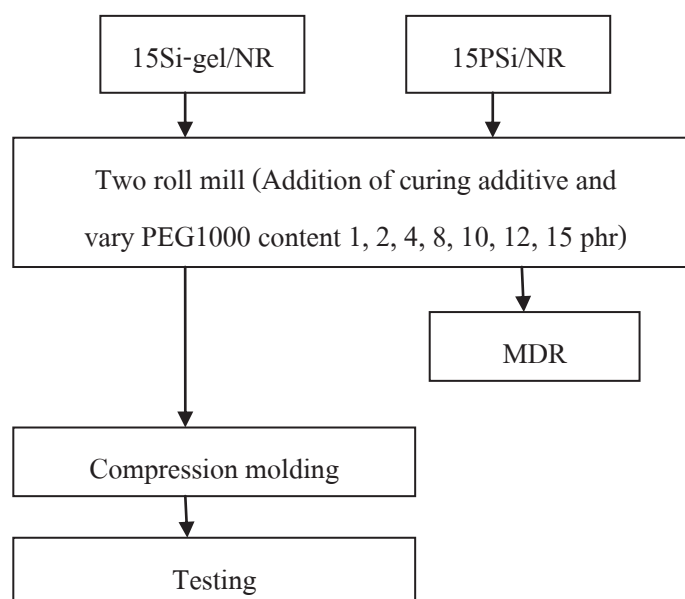
สารเคมียาง	ปริมาณ (phr)
PEG 200, 300, 400 และ 1000	2
Zinc oxide	5
Steric acid	3
MBT	0.5
DPG	0.2
Sulphur	3

3.2.4.2 จากนั้นนำยางที่ คอมพาวด์ ได้ไปทำการทดสอบหาสมบัติการบ่ม สุกด้วยเครื่อง MDR (moving die rheometer) ที่อุณหภูมิทดสอบที่ 160°C โดยข้อมูลที่ต้องการศึกษา คือ เวลาการไหม้ (scorch time) เวลาการคงรูป (cure time) แรงบิดสูงสุด (maximum torque) แรงบิด ต่ำสุด (minimum torque) และผลต่างแรงบิด (torque difference)

3.2.4.3 นำเวลาการคงรูปที่ได้จากเครื่อง MDR ไปใช้เป็นเวลาในการขึ้น รูปชิ้นงานยางคอมพาวด์ โดยใช้เครื่อง compression molding

3.2.4.4 นำยาง Vulcanizates ที่ได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทาง กายภาพ

3.2.5 การเตรียม 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000 เพื่อศึกษาผลของ ปริมาณการเติม PEG1000 ที่มีต่อยาง 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR โดยมีผังการทำงานทดลองดังนี้



3.2.5.1 ทำการคอมพาวด์ ยางด้วยสูตรผสมแบบ conventional vulcanization (CV) ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) เริ่มจากการบดยางก่อนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นผสม PEG ลงไปโดยใช้เวลาในการบดผสม PEG 15 นาที ขึ้นตอนต่อมา เติมสารเคมีลงไปยกเว้นซัลเฟอร์ แล้วเติมสารตัวเติมทีละน้อย บดผสมต่อไปเป็นเวลา 20 นาที และอีก 5 นาที สุดท้ายผสมซัลเฟอร์ส่วนผสมของสารเคมียางสูตร 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงส่วนผสมของยางสูตร 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000

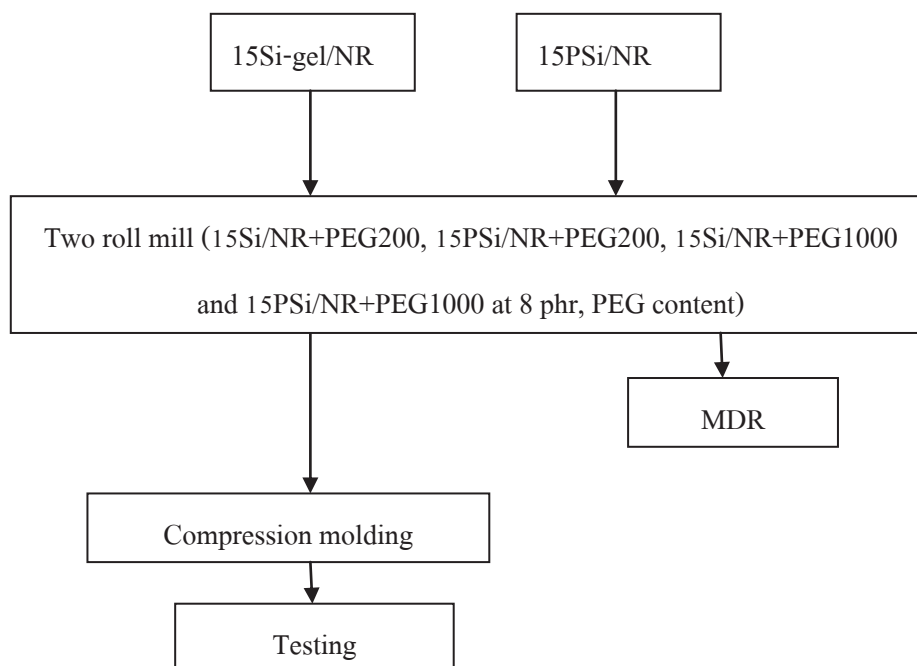
สารเคมียาง	ปริมาณ (phr)
PEG1000	1, 2, 4, 8, 10, 12 และ 15
Zinc oxide	5
Steric acid	3
MBT	0.5
DPG	0.2
Sulphur	3

3.2.5.2 จากนั้นนำยางที่คอมพาวด์ ได้ไปทำการทดสอบหา cure characteristics ด้วยเครื่อง MDR (moving die rheometer) ที่อุณหภูมิทดสอบที่ 160 °C โดยข้อมูลที่ต้องการศึกษาคือ เวลาการไหม้ (scorch time) เวลาการคงรูป (cure time) แรงบิดสูงสุด (maximum torque) แรงบิดต่ำสุด (minimum torque) และผลต่างแรงบิด (torque difference)

3.2.5.3 นำเวลาการคงรูปที่ได้จากเครื่อง MDR ไปใช้เป็นเวลาในการขึ้นรูปชิ้นงานยางคอมพาวด์ โดยใช้เครื่อง compression molding

3.2.5.4 นำยาง Vulcanizates ที่ได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพ

3.2.6 การเตรียม 15Si/NR+PEG200 และ 15PSi/NR+PEG200 ปริมาณ 8 phr เพื่อศึกษาความเสถียรทางความร้อน ความต้านทานต่อการขีดถูและสมบัติเชิงกลพลวัตเทียบกับ 15Si/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000 ปริมาณ 8 phr โดยมีผังการทำการทดลองดังนี้



3.2.6.1 ทำการคอมพาวด์อย่างด้วยสูตรผสมแบบ conventional vulcanization (CV) ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (two roll mill) เริ่มจากการบดขยงก่อนเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นผสม PEG ลงไปโดยใช้เวลาในการบดผสม PEG 15 นาที ขั้นตอนต่อมา เติมสารเคมี ลงไปยกเว้นซัลเฟอร์ แล้วเติมสารตัวเติมทีละน้อย บดผสมต่อไปเป็นเวลา 20 นาที และอีก 5 นาที สุดท้ายผสมซัลเฟอร์ ส่วนผสมของสารเคมียางสูตร 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดง ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงส่วนผสมของยางสูตร 15Si/NR+PEG200, 15PSi/NR+PEG200, 15Si/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000

สารเคมียาง	ปริมาณ (phr)
PEG	8
Zinc oxide	5
Steric acid	3
MBT	0.5
DPG	0.2
Sulphur	3

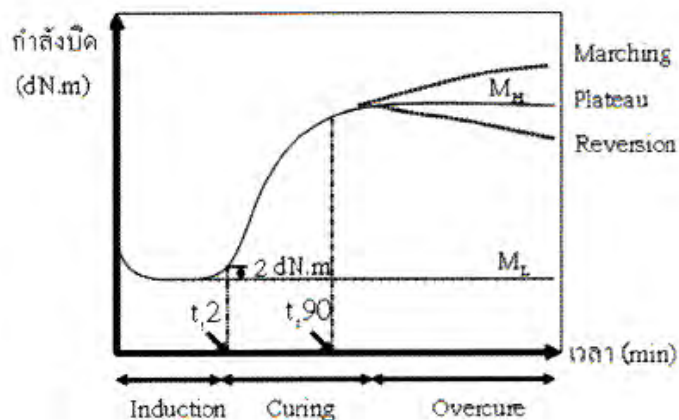
3.2.6.2 จากนั้นนำยางที่ คอมพาวด์ ได้ไปทำการทดสอบหาสมบัติการบ่ม สุกด้วยเครื่อง MDR (moving die rheometer) ที่อุณหภูมิทดสอบที่ $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยข้อมูลที่ต้องการ ศึกษาคือ เวลาการไหม้(scorch time) เวลาการคงรูป (cure time) แรงบิดสูงสุด(maximum torque) แรงบิดต่ำสุด(minimum torque) และผลต่างแรงบิด(torque difference)

3.2.6.3 นำเวลาการคงรูปที่ได้จากเครื่อง MDR ไปใช้เป็นเวลาในการขึ้น รูปชิ้นงานยางคอมพาวด์โดยใช้เครื่อง compression molding

3.2.6.4 นำยาง Vulcanizates ที่ได้ไปทดสอบสมบัติการดึงยืด สมบัติทาง ความร้อน สมบัติการต้านทานต่อการขจัดและสมบัติเชิงกลพลวัต

3.2.7 การทดสอบยางคอมพาวด์

ทดสอบหาสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์ด้วยเครื่อง MDR (Moving die rheometer) ของบริษัท Hydro-tech รุ่น PR1D-W300L 350 โดยนำยางคอมพาวด์มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ประมาณ 6 กรัม มาใส่เครื่อง Moving Die Rheometer (MDR) ที่อุณหภูมิ $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ข้อมูลที่ต้องการ ศึกษาคือ ค่าแรงบิดสูงสุด (Maximum torque), ค่าแรงบิดต่ำสุด (Minimum torque), ผลต่างระหว่าง ค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุด (Torque difference), Scorch time และ Cure time ซึ่งได้ผลการ ทดสอบ ดังรูปที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แสดงลักษณะกราฟการคงรูปที่วัดได้จาก MDR[28]

เมื่อ

ML คือ ค่าแรงบิดต่ำสุด

MH คือ ค่าแรงบิดสูงสุด

ΔM คือ ผลต่างระหว่างค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุด

TS2 คือ Scorch time เป็นระยะเวลาที่ทำให้ค่าแรงบิดสูงกว่าจุดต่ำสุด 2 เดซินิวตัน - เมตร

Tc90 คือ Cure time เป็นค่าร้อยละการเพิ่มขึ้นของแรงบิดจากจุดต่ำสุด (ML) เมื่อเปรียบเทียบกับจุดสูงสุด (MH) หรือระยะเวลาที่ใช้ในการทำให้ยางเชื่อมโยงไปร้อยละ 90 โดยทั่วไปจัดเป็นค่า “ระยะเวลาการเชื่อมโยงที่เหมาะสม (Optimum curing time)”

นำ Cure time ที่ได้จากเครื่อง MDR ไปใช้เป็นเวลาในการขึ้นรูปชิ้นงานยางคอมพาวด์ โดยใช้เครื่อง Compression molding

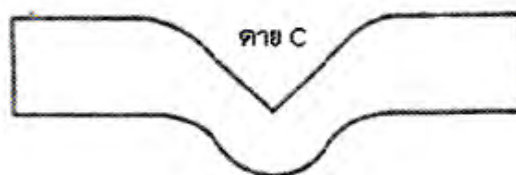
3.2.8 การทดสอบยาง vulcanizates

3.2.8.1 การศึกษาสมบัติการดึงยืด (Tensile testing)

สมบัติการดึงยืดที่นิยมใช้ในการควบคุมคุณภาพของยางได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength), การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break), โมดูลัส (Modulus) มาตรฐานที่ใช้ทดสอบแรงดึงคือ ASTM D 412 สมบัติการดึงยืดของยางสามารถวัดได้โดยการดึงขึ้นทดสอบมาตรฐานจนขาดด้วยอัตราเร็วในการดึงคงที่ (มาตรฐาน ASTM D 412 ได้กำหนดอัตราเร็วในการดึงเท่ากับ 500+50 มิลลิเมตรต่อนาที) ทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing Machine ของบริษัท Instron Engineering Corporation, model 5969 ในระหว่างการดึง เครื่องจะทำการวัดและบันทึกค่าแรงดึงที่เปลี่ยนไปตามระยะการยืดตัวของยางแล้วนำค่าที่วัดได้ไปคำนวณและพล็อตเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด พร้อมทั้งคำนวณค่าความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และค่าโมดูลัสที่ความเครียดต่างๆ สำหรับรูปร่างของชิ้นทดสอบมาตรฐานที่ใช้คือ ชิ้นงานรูปดัมเบลล์

3.2.8.2 สมบัติการต้านทานการฉีกขาด (Tear strength testing)

การทดสอบสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดของยางตามมาตรฐาน ASTM D624 สามารถทำได้โดยการวัดแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาดออกจากกัน คือดึงขึ้นทดสอบจนขาดด้วยเครื่อง Universal testing Machine ของบริษัท Instron Engineering Corporation, model 5969 ที่อัตราเร็วในการดึงขึ้นทดสอบ 500+50 มิลลิเมตรต่อนาที ตามที่ระบุไว้ในมาตรฐาน ASTM D624 การทดสอบความทนทานต่อการฉีกขาดจะแตกต่างจากการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงตรงที่รูปร่างของชิ้นทดสอบจะไม่ใช้รูปดัมเบลล์ และงานวิจัยนี้ใช้ รูปร่างชิ้นทดสอบแบบตาย C ดังภาพที่ 3.2



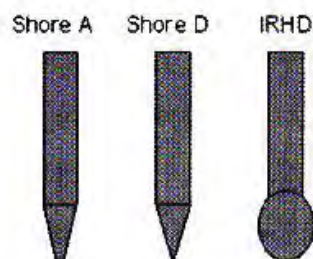
ภาพที่ 3.2 แสดงชิ้นทดสอบความทนทานต่อการฉีกขาด แบบ C[28]

ซึ่งขึ้นทดสอบมีรอยตำหนิตั้งต้นเป็นมุมแหลมอยู่ เมื่อได้รับแรงดึงยางจะเริ่มเกิดการฉีกขาด ณ รอยตำหนินั้น ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดจะถูกแสดงในรูปของอัตราส่วนของแรงดึงที่ทำให้เกิดการฉีกขาดต่อความหนาของขึ้นทดสอบ (มีหน่วยเป็น นิวตันต่อมิลลิเมตร) และค่าแรงที่นำมาใช้ในการคำนวณหาค่าความทนทานต่อการฉีกขาดคือ ค่าแรงดึงสูงสุดที่ทำให้เกิดการฉีกขาด

3.2.8.3 สมบัติความแข็งกด (Hardness testing)

ความแข็งเป็นสมบัติพื้นฐานที่สำคัญของยาง ซึ่งจะแตกต่างจากความแข็งเกร็ง (Stiffness) เพราะความแข็งเป็นการวัดความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเฉพาะที่บริเวณผิวเท่านั้น แต่ความแข็งเกร็งเป็นการวัดความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยางทั้งก้อน หลักการพื้นฐานของการวัดค่าความแข็งก็คือ จะนำหัวกด (Indenter) ไปกดลงบนขึ้นทดสอบภายใต้สภาวะที่กำหนดตามมาตรฐาน ASTM D2240 คือ อุณหภูมิ 23 ± 2 °C ความลึกของการทะลุทะลวงของหัวกด (Depth of penetration) จะสะท้อนถึงค่าความแข็งของยางเพราะยางที่มีความแข็งสูงก็จะมีความลึกของการทะลุทะลวงต่ำ

เครื่องวัดที่ใช้คือ เครื่องดูโรมิเตอร์ (Durometer) บริษัท PTC Instruments รุ่น 473 แบบชอร์ เอ และชอร์ ดี ดังภาพที่ 3.3 โดยแบบชอร์ เอ นิยมใช้วัดความแข็งสำหรับยางทั่วไปที่มีความแข็งต่ำกว่า 90 ชอร์ เอ แต่สำหรับยางที่มีความแข็งสูงกว่านี้จะนิยมใช้เครื่องวัดแบบชอร์ ดี



ภาพที่ 3.3 แสดงลักษณะของหัวกดแบบต่างๆ[28]

3.2.8.4 การศึกษาสมบัติการต้านทานการขัดถู (Abrasion testing)

ความต้านทานต่อการขัดถูของยาง หมายถึง ความต้านทานของยางต่อการสึกหรอเมื่อยางต้องสัมผัสกับพื้นผิวขัดที่เคลื่อนที่อยู่ตลอดเวลา วิธีการมาตรฐานที่ใช้ทดสอบวัดความต้านทานต่อการขัดถูมีหลายวิธี ในงานวิจัยนี้เราใช้มาตรฐาน DIN 53516 ด้วยเครื่อง DIN abrasion tester บริษัท Zwick Material Testing รุ่น 6102.01 ขึ้นทดสอบรูปทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร และหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร จะถูกกดด้วยแรงกดคงที่ที่ 10 นิวตัน ให้ไปสัมผัสกับพื้นผิวขัดคอร์ันดัม (Corundum) ที่มีความคมหรือมีกำลังการขัดถูอยู่ในช่วง 170- 200 มิลลิกรัม ที่

พันอยู่รอบลูกกลิ้งซึ่งหมุนอยู่ด้วยอัตราเร็ว $40+1$ รอบต่อนาที ในระหว่างการทดสอบ ชื่นทดสอบจะถูกบังคับให้เคลื่อนที่ในแนวระนาบ (จากซ้ายไปขวา) ด้วยอัตราเร็ว 4.2 มิลลิเมตรต่อรอบการหมุนของลูกกลิ้ง จากนั้นก็จะทำการวัดน้ำหนักของชื่นทดสอบที่สูญหายไป หลังจากยางถูกขัดถูเป็นระยะทาง 40 เมตร ในกรณีที่ยังมีค่าความต้านทานต่อการสึกหรอต่ำมาก จะทำการวัดน้ำหนักที่สูญหายไปหลังจากที่ยางถูกขัดถูเป็นระยะทาง 20 เมตรแทน จากนั้นจึงนำค่าที่ได้ไปคูณ 2 เพื่อที่จะหาน้ำหนักที่สูญหายไป เมื่อได้น้ำหนักที่สูญหายไปแล้วก็จะสามารถคำนวณหาปริมาตรของยางที่สูญหายไป สูตรคำนวณหาปริมาตรของยางที่สูญหายไป (VC) ได้จาก สมการที่ 3.1

$$\Delta V_C = \Delta m/d \quad 3.1$$

เมื่อ d คือ ความหนาแน่นของยาง

3.2.8.5 การศึกษาลักษณะโครงสร้างสัณฐานวิทยา (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน เป็นกล้องที่ใช้ส่องดูวัตถุขนาดเล็กมากๆ ให้เห็นใหญ่ขึ้นได้กว่าเดิมถึงสองแสนเท่า ด้านบนจะมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (Primary electron) โดยจะควบคุมจำนวนอิเล็กตรอนนั้นด้วยศักย์ไฟฟ้าสูงๆ (High voltage) โดยใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบชิ้นงาน และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงานจะได้สัญญาณแบบต่างๆ เช่น สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (Secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (Backscattered electron) หรือ X-ray สัญญาณแต่ละชนิดจะถูกตรวจวัดโดย Detector แต่ละชนิด และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพและกราฟในที่สุด

การเตรียมชิ้นงานทำได้โดย การนำชิ้นทดสอบแช่ในไตรเจนเหลวจนกระทั่งชิ้นงานแข็งตัวจากนั้นก็นำชิ้นงานที่แข็งตัวไปทุบให้แตก นำผิวหน้าที่เกิดจากการหักชิ้นทดสอบมาติดกับ Stab แล้วทำการเคลือบผิวหน้าด้วยทอง ก่อนทำการทดสอบ

ลักษณะของสัญญาณชนิดต่างๆ

-Secondary Electrons ให้ข้อมูลในลักษณะเป็นภาพพื้นผิวจริงของวัตถุ มีลักษณะสูงต่ำ และร่องรอยที่เกิดขึ้นจริงบนวัตถุ

-Back scattered Electrons ให้ข้อมูลในลักษณะเป็นภาพพื้นผิวของวัตถุ แต่ให้ความแตกต่างบนพื้นผิวของวัตถุในลักษณะ แบ่งเป็นเฟสสว่างและเฟสมืด ขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ (Z) ที่ผสมอยู่ในวัตถุนั้น ธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่าจะมีเฟสที่สว่าง กว่าธาตุที่มีเลขอะตอมต่ำกว่า

3.2.8.6 การศึกษาการบวมตัว (Swelling measurement)

วิธีการศึกษาการดูดซับตัวทำละลายของยางสามารถตรวจสอบโดยดูพฤติกรรม การบวมตัวของยางที่เกิดพันธะเชื่อมขวางในโครงสร้าง โดยแสดงออกมาในรูปของสัดส่วนการบวมตัว (Swelling ratio) ขั้นตอนการทดสอบ เริ่มจากตัดชิ้นงานเป็นรูปวงกลมขนาด จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักชิ้นงานยกก่อนนำชิ้นงานยางไปแช่ในสารละลายโทลูอีน หลังจากนั้นนำชิ้นงานยางไปแช่ในสารละลายโทลูอีน จับเวลาทุกๆ 15 นาที เพื่อชั่งน้ำหนักของชิ้นงานยางที่ชุ่มไปด้วยสารละลายโทลูอีน จนกว่าน้ำหนักของชิ้นงานยางคงที่ โดยชั่งน้ำหนักชิ้นงานยางทุกๆ 20 นาที ค่าสัดส่วนการบวมตัว (swelling ratio) คำนวณจากสมการ 3.2

$$\text{Swelling ratio} = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad 3.2$$

เมื่อ W_0 คือ น้ำหนักของชิ้นงานยางขณะแห้ง

W_t คือ น้ำหนักของชิ้นงานยางขณะบวมตัว

3.2.8.7 การศึกษาสมบัติการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อน (thermal aging)

การทดสอบสมบัติการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อน ทดสอบ การบ่มเร่งสภาวะในตู้อบ อุณหภูมิ 100°C เวลา 48 ชั่วโมง [1] ตามมาตรฐาน ASTM D573 ซึ่งเมื่อบ่มเร่งสภาวะดังกล่าวแล้ว นำชิ้นงานมาทดสอบสมบัติเชิงกล จากนั้นนำผลทดสอบมาคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล (% change in modulus 100% และ 200% strain, % change in tensile strength %, % change in elongation at break) ตามสมการ 3.3

$$P = \left[\frac{(A - O)}{O} \right] \times 100 \quad 3.3$$

เมื่อ P = เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสมบัติ

O = ค่าเริ่มต้น

A = ค่าหลังการบ่มเร่งสภาวะด้วยความร้อน

3.2.8.8 การศึกษาปริมาณพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของอนุภาค (Surface area and pore size analysis)

การทดสอบ Nitrogen adsorption-desorption isotherm สามารถนำมาวิเคราะห์หา ปริมาตรของไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ความดันต่างๆ จากนั้นนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของซิลิกา โดยปริมาณพื้นที่ผิวของซิลิกาสามารถคำนวณ โดยวิธีมาตรฐาน Brunauer-Emmett-Teller (BET) โดยใช้เครื่อง Surface area and pore size analysis ของบริษัท Quantachrome instruments รุ่น NOVA 2000e

3.2.8.9 การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analysis)

การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตทำได้โดยการเตรียมชิ้นงานขนาดกว้าง 5 มิลลิเมตร, ยาว 40 มิลลิเมตร หนา 1-2 มิลลิเมตร ใช้การทดสอบแบบดึง (tension) ด้วยความถี่ 1 Hz static strain 1.0% dynamic strain 0.1% ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ -80°C ถึง 100°C และอัตราการเพิ่มขึ้นของ อุณหภูมิ $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของพอลิเอททิลีน ไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู(15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มี precipitated silica(PSi) ที่ปริมาณ 15 phr ซึ่งเป็นงานวิจัยต่อเนื่องกับงานวิจัยของ Chanchai Thongpin และ Chao Shipethdee [21, 22] ซึ่งได้ศึกษาสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วย in-situ Si-gel ที่ปริมาณ 0-40 phr เทียบกับระบบที่เติม PSi จากการทดลองพบว่า Si-gel สามารถเสริมแรงในยางโดยให้คุณสมบัติเชิงกลเทียบเท่ากับระบบที่เติม PSi ที่ปริมาณการเติม 30 phr แต่เมื่อพิจารณาการเติม Si-gel ที่ปริมาณต่ำๆ เช่น 15 phr พบว่า ลักษณะของ Si-gel ที่เกิดเป็นโครงร่างตาข่ายภายในเนื้อยางนั้นมีปริมาณรูพรุนมาก จึงส่งผลต่อเวลาในการขึ้นรูปยางคอมพาวด์หรือ cure time นั้นเอง โดยการที่ Si-gel มีรูพรุนมาก ส่งผลให้ที่ผิวมีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ดังนั้น Si-gel จึงมีความสามารถในการดูดซับสารเคมีบางเอาไว้ ส่งผลให้ใช้เวลานานในการขึ้นรูปและเกิดพันธะเชื่อมขวางได้อย่างไม่สมบูรณ์ ส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกล ในทางอุตสาหกรรมแล้วเป็นเรื่องที่ควรให้ความสำคัญอย่างมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะปรับปรุงระบบยางที่มีการเติม Si-gel ที่ปริมาณ 15 phr ให้มีคุณสมบัติเทียบเท่ากับระบบยางที่ใช้ PSi โดยใช้ PEG เพื่อมาทำหน้าที่เป็น buffer layer [26, 27, 29] เคลือบอยู่บนผิว Si-gel ป้องกันการดูดซับสารเคมีบาง และให้เกิดปฏิกิริยา vulcanization ได้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยการศึกษาแบ่งออกเป็น 5 ตอน ได้แก่

ตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกต จากการสกัดซิลิกาในถ้ำเกลือให้อยู่ในรูปของสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) พร้อมทั้งทำการหาปริมาณของซิลิกาที่มีอยู่ในหนึ่งหน่วยปริมาตรของสารละลายโซเดียมซิลิเกต

ตอนที่ 2 การเตรียมยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทูปริมาณ 15 phr (15Si-gel/NR) พร้อมทั้งศึกษาขนาดรูพรุนของซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทูในยางธรรมชาติ เทียบกับขนาดรูพรุนของ PSi โดยใช้เทคนิค nitrogen adsorption desorption isotherms

ตอนที่ 3 ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกลของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR)

ตอนที่ 4 ศึกษาผลของปริมาณ PEG ต่อสมบัติการบ่มสุกและสมบัติเชิงกล ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR)

ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR) ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

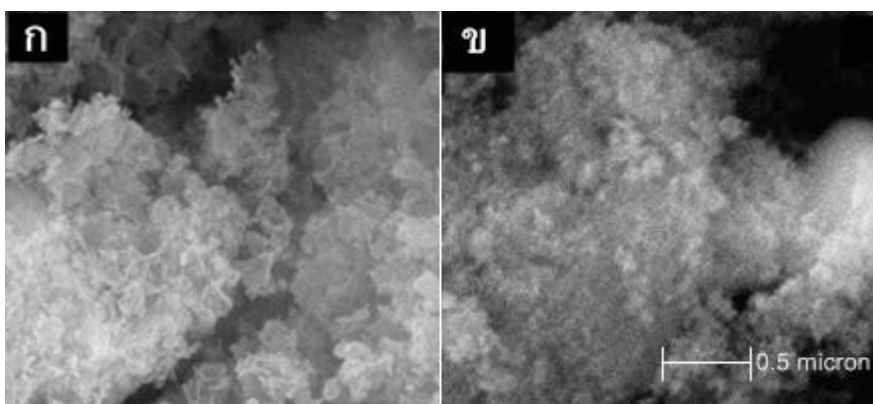
ตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกต

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Si-gel เทียบกับ PSi ด้วยเทคนิค FTIR

สารละลายโซเดียมซิลิเกตได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง โซเดียมไฮดรอกไซด์และแก้วแคลบซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบถึง 60% [5, 19] เมื่อได้สารละลายโซเดียมซิลิเกต นำสารละลายโซเดียมซิลิเกตมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ได้ซิลิกาตั้งปฏิกิริยาที่ 4.1-4.3

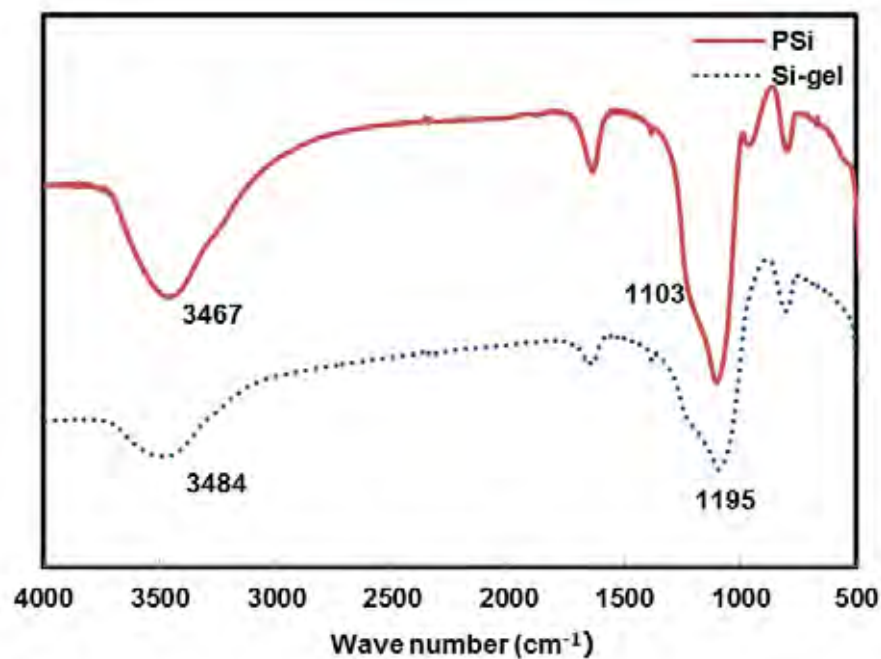


รูปร่างทางกายภาพของ Si-gel จากแก้วแคลบที่ได้เมื่อนำไปทดสอบด้วย Scanning electron microscope (SEM) พบว่ามีความคล้ายคลึงกันกับซิลิกาแบบตกตะกอน [28] แสดงดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ภาพ SEM แสดงลักษณะของรูปร่างของ ก) Si-gel และ ข) PSi ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Si-gel ที่ได้เมื่อนำมาเทียบกับ PSi โดยใช้เทคนิค FTIR แสดงลักษณะพื้นผิวของ silica ทดสอบด้วย FTIR แสดงดังภาพที่ 4.2 ซึ่งเป็น FTIR สเปกตรัมของ Si-gel และ PSi เปรียบเทียบกัน จะเห็นว่า PSi มีการแสดงแถบการดูดกลืนที่ 3467 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) บนพื้นผิวของซิลิกา ขณะที่แถบการดูดกลืนที่ 1103 cm^{-1} แสดงการสั่นแบบยืดของหมู่ซิลอกเซน (Si-O-Si) และเมื่อพิจารณา spectrum ของ Si-gel พบว่า สเปกตรัมของ Si-gel แสดงแถบการดูดกลืนที่ 3484 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) บนพื้นผิวของซิลิกา ซึ่งเป็นที่สังเกตว่าการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลของ Si-gel มี wave number สูงกว่าของ PSi แสดงให้เห็นว่าหมู่ไฮดรอกซิลของ Si-gel ใช้พลังงานในการสั่นมากกว่า PSi เนื่องจาก Si-gel มีปริมาณพื้นที่ผิวมากกว่า PSi ส่งผลให้มีพันธะไฮโดรเจนซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ของ silica ใน Si-gel ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลของ Si-gel ใช้พลังงานในการสั่นมากกว่า ขณะที่แถบการดูดกลืนที่ 1195 cm^{-1} แสดงการสั่นแบบยืดของหมู่ซิลอกเซน (Si-O-Si)



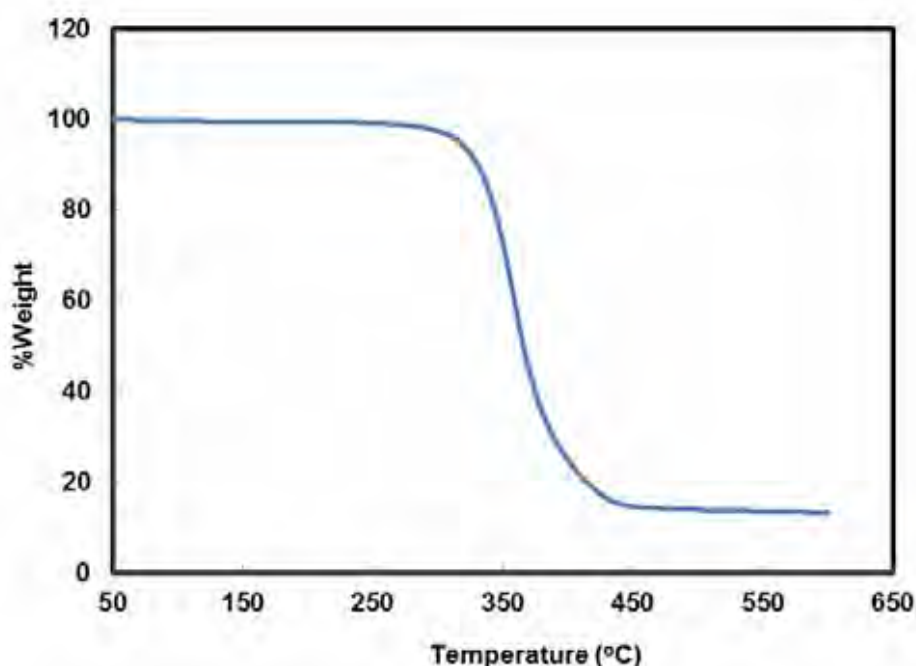
ภาพที่ 4.2 กราฟ FTIR สเปกตรัมของซิลิกาเจลและซิลิกาแบบตกตะกอน

4.2 ปริมาณซิลิกาในสารละลายโซเดียมซิลิเกต

การหาปริมาณซิลิกาที่แน่นอนในหนึ่งหน่วยปริมาตรของสารละลายโซเดียมซิลิเกตทำให้สามารถกำหนดปริมาณที่แน่นอนของซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติที่เตรียมผ่านกระบวนการโซลเจลได้ จากการปรับค่า pH ของสารละลายโซเดียมซิลิเกตปริมาตร 25 มิลลิลิตร ให้มีค่า pH เป็นกลาง เพื่อให้เกิดเป็นซิลิกาเจลขึ้นอย่างสมบูรณ์ และเมื่อนำซิลิกาเจลดังกล่าวไปทำการล้างด้วยน้ำให้สะอาดแล้วนำไปเผาในเตาเผาให้แห้ง พบว่าปริมาณของซิลิกาต่อสารละลายโซเดียมซิลิเกตนั้นมีค่าเป็น 0.7023 กรัมซิลิกาต่อสารละลายโซเดียมซิลิเกต 25 มิลลิลิตร คิดเป็นปริมาณซิลิกา 2.81 % โดยมวลต่อปริมาตร

ตอนที่ 2 การเตรียมยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทูปริมาณ 15 phr (15Si-gel/NR)

จากการปรับปริมาณของสารละลายโซเดียมซิลิเกตในน้ำยางธรรมชาติแล้วตกตะกอนด้วยกระบวนการ Sol-Gel จึงสามารถเตรียมยางธรรมชาติที่มีซิลิกาจากแก้วแอลบิโนอัตราส่วนที่ต้องการ โดยวิเคราะห์ปริมาณซิลิกาโดยใช้เทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA)[28] ดังแสดงในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของสารและอุณหภูมิจากการทดสอบน้ำหนักที่เหลือของ 15Si-gel/NR

หลังจากการทดสอบที่อุณหภูมิ 50-600 °C ภายใต้สถานะไนโตรเจน เมื่อมีการสลายตัวของยางธรรมชาติอย่างสมบูรณ์ พบว่ามี residue ปริมาณ 13.17% คิดเป็นปริมาณซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติและสามารถคำนวณปริมาณซิลิกาให้อยู่ในหน่วย phr ได้ดังนี้

เนื้อยาง + ซิลิกา 100 กรัม

ซิลิกา 13.17 กรัม

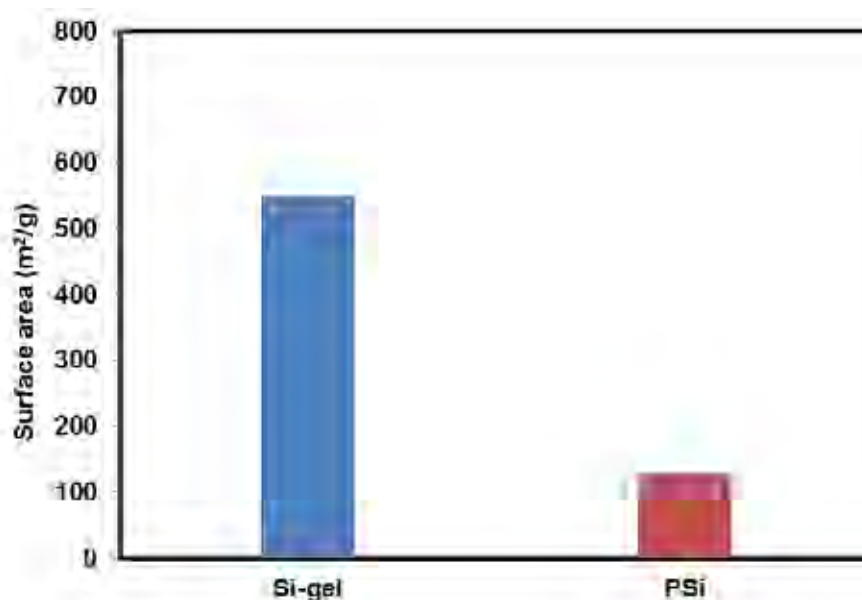
เนื้อยาง = 100 กรัม - 13.17 กรัม = 86.83 กรัม

เนื้อยาง 86.3 กรัม มีซิลิกา 13.15 กรัม

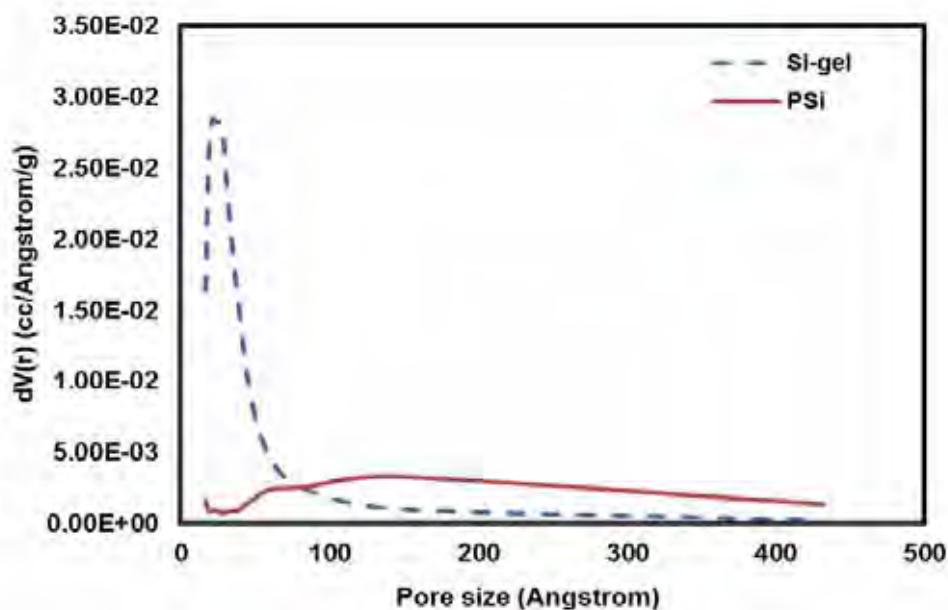
ถ้าเนื้อยาง 100 กรัม มีซิลิกา $\frac{(100 \times 13.17)}{86.83} = 15.17$ กรัม คิดเป็นซิลิกา 15.17 phr

4.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของ Si-gel และ PSi

การศึกษาปริมาณพื้นที่ผิวและการศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ Si-gel และ PSi สามารถศึกษาได้โดยใช้เทคนิค nitrogen adsorption desorption isotherms แสดงดังภาพที่ 4.4 และ 4.5 จากผลการทดสอบพบว่า Si-gel มีปริมาณพื้นที่ผิวที่มากกว่า PSi ทั้งยังมีการกระจายตัวของรูพรุนแคบกว่า PSi



ภาพที่ 4.4 ปริมาณพื้นที่ผิวของ Si-gel และ PSi

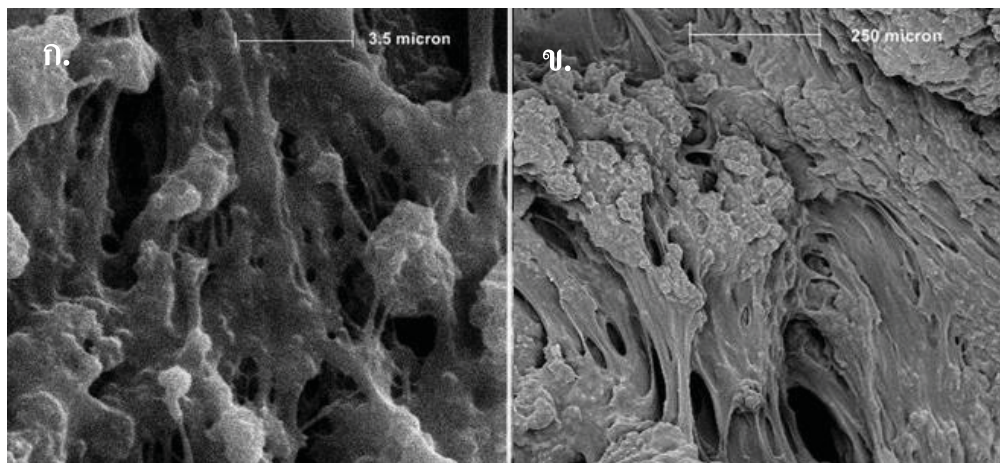


ภาพที่ 4.5 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของ Si-gel และ PSi

4.4 ลักษณะทางกายภาพของยางที่มี Si-gel แบบอินซิทู

เพื่อเป็นการศึกษาลักษณะทางกายภาพของการมีอยู่ของ Si-gel แบบอินซิทู ในยางธรรมชาติที่มีการตกตะกอนจากน้ำยางธรรมชาติ ผู้วิจัยจึงนำยางที่ตกตะกอนแล้ว ทำให้แห้ง ละลาย โทลูอิน เพื่อละลายยางบางส่วนออกไป จากการศึกษพบว่า มี residue ที่ไม่ละลายและพบว่าเป็น bound rubber ซึ่งคือยางที่ยึดไว้ด้วย Si-gel เมื่อทำให้ residue แห้ง และนำมาทดสอบลักษณะสัญญาณด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

จากภาพ SEM ในภาพที่ 4.6 ก และ ข ของยางสูตร 15Si-gel/NR และ 30Si-gel/NR ยางทั้งสองสูตรถูกนำไปแช่ในตัวทำละลายโทลูอินก่อนนำไปทดสอบ SEM จากภาพพบว่ามียางบางส่วนที่ไม่สามารถละลายได้ด้วยสารละลายโทลูอิน ซึ่งมีการอธิบายลักษณะดังกล่าวในงานวิจัยของ C. Thongpin และ C. Stripetdee [21, 22, 28] การเกิดเจลของสารละลายซิลิกาเกิดเป็นพอลิเมอร์ของซิลิกาพร้อมกับการจับตัวของน้ำยางนั้นทำให้เกิดโครงสร้างแบบ interconnect structure โดยอนุภาคที่เกาะกันจะสามารถยึดอนุภาคของซิลิกาที่เกิดการเจลไปพร้อมๆกัน(Si-gel/NR) ดังนั้นเมื่อนำ Si-gel/NR ไปละลายด้วยตัวทำละลายโทลูอิน สายโซ่โมเลกุลยางที่เกิดการเกี่ยวพันกับ Si-gel จึงไม่สามารถเกิดการละลายได้ ปรากฏการณ์นี้คล้ายกับที่ถูกค้นพบโดย Y. Ikeda และ S. Kohjiya [13]



ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM ของ 15Si-gel/NR (ก.) และ 30Si-gel/NR(ข.)

ยังไม่ผ่านการคอมพาวด์ที่ผ่านการแช่ตัวทำละลายโทลูอิน ที่กำลังขยาย 3000 เท่า

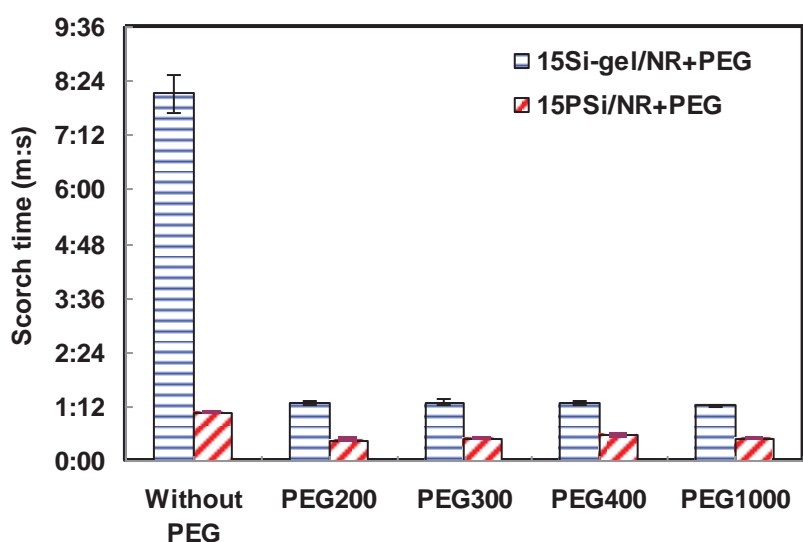
ตอนที่ 3 ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ของ 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR

4.5 ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์

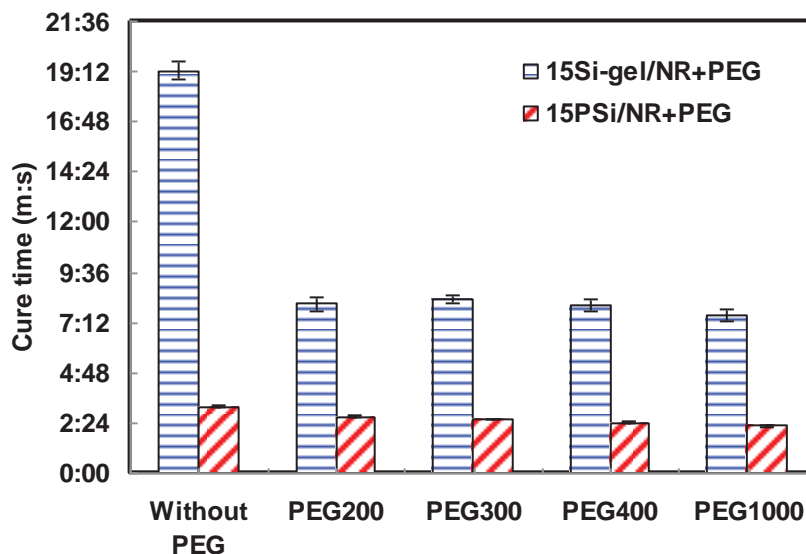
ในการทดสอบสมบัติการบ่มสุก ค่าที่ได้จากการทดสอบได้แก่ เวลาการไหมล (Scorch time) เวลาการคงรูป (cure time) แรงบิดต่ำสุด (minimum torque) ซึ่งเป็นค่าแสดงความหนืดต่ำสุดของยางคอมพาวด์ขณะหลอมเหลวหรือความสามารถในการไหมลของยางคอมพาวด์ที่มีสารเสริมแรงและสารเคมียางผสมอยู่ที่อุณหภูมิการทดสอบ สำหรับค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque) เป็นค่าแสดงถึงความต้านทานต่อการรับแรงกระทำหรือค่าโมดูลัสเหนือนของยางคงรูป (vulcanizate) ที่อุณหภูมิการทดสอบ ค่าความแตกต่างแรงบิด (torque difference) ค่านี้สามารถบ่งบอกโดยอ้อมถึงค่าโมดูลัสและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยางคงรูป[7, 30]

ผลการทดสอบเวลาการไหมลและเวลาคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า การเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ส่งผลให้เวลาการไหมลและเวลาคงรูปลดลงเนื่องจาก PEG ทำให้ซิลิกาเกิดการกระจายตัวดีขึ้นและยังทำหน้าที่เป็นชั้นเคลือบ (buffer layer)[25, 27, 29] เคลือบที่ผิวของซิลิกา แสดงด้วยภาพ SEM ดังรูปที่ 4.9 สามารถลดอันตรกิริยา (interaction) ของซิลิกากับตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerator) ให้สามารถทำงานได้ปกติหรือกล่าวได้ว่า PEG สามารถลดการหน่วงการเกิดปฏิกิริยาคาโนซ์ของซิลิกาที่มีต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองข้างต้นยังสัมพันธ์กับความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (crosslink density) ซึ่งสามารถศึกษาจากค่าความแตกต่างแรงบิดและสัดส่วนการบวมตัว (swelling ratio) แสดงดังภาพที่ 4.12 และ 4.15 เมื่อพิจารณาผลของ

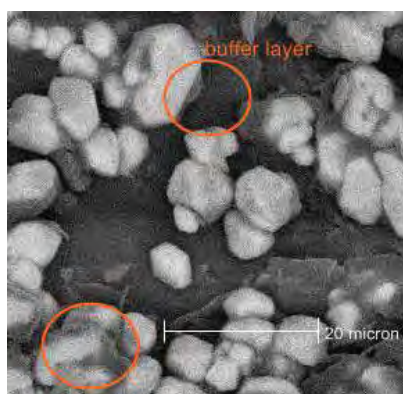
Si-gel และ PSi ต่อเวลาการไหลและเวลาการคงรูป พบว่าเมื่อเติม PEG ลงในระบบ Si-gel ส่งผลให้มีเวลาการไหลและเวลาคงรูปมากกว่าระบบที่เติม PSi [10, 25, 26, 29] เนื่องจาก Si-gel มีพื้นที่ผิวมากกว่า PSi แสดงดังภาพที่ 4.4 ส่งผลให้ Si-gel มีความสามารถในการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า PSi เมื่อพิจารณาผลของการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุล พบว่าการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุล PEG ส่งผลให้เวลาการไหลและเวลาการคงรูปไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากอิทธิพลของปริมาณ PEG ที่ใช้มีปริมาณน้อยเกินไป ส่งผลให้ปรากฏข้อแตกต่างไม่ชัดเจน



ภาพที่ 4.7 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าเวลาการไหลของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



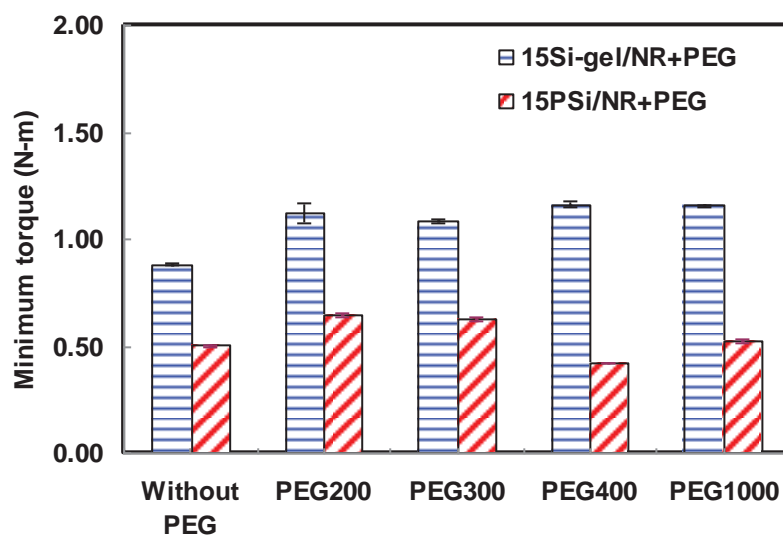
ภาพที่ 4.8 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



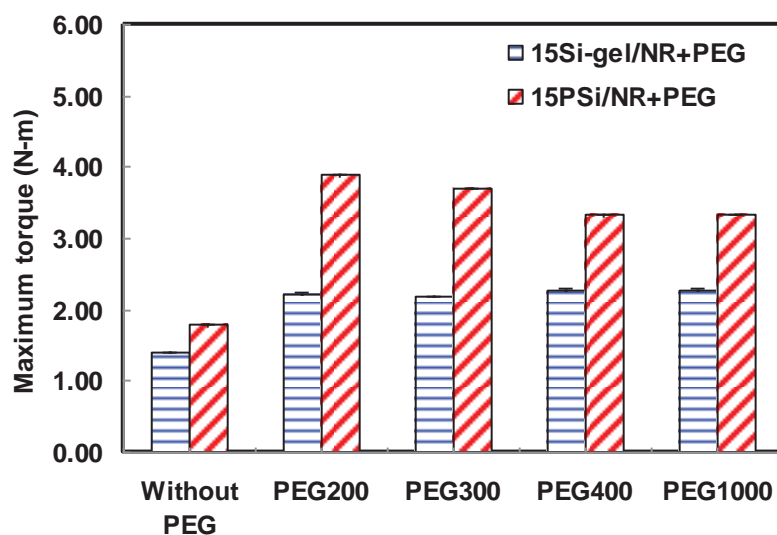
ภาพที่ 4.9 ภาพ SEM แสดงลักษณะของ PEG ที่เคลือบอยู่บริเวณพื้นผิวของ Si-gel ที่กำลังขยาย 3000 เท่า

ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อค่าแรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุดแสดงดังภาพที่ 4.10 และ 4.11 พิจารณาผลของ PEG ต่อค่าแรงบิดต่ำสุด พบว่าการเติม PEG ทำให้แรงบิดต่ำสุดไม่เกิดเปลี่ยนแปลงทั้งนี้เพราะที่จุดหลอมเหลวนี้ PEG หลอมเหลวและไม่ขัดขวางการไหลของสารไซโมเลกุลยาง เมื่อพิจารณาผลของการเติมซิลิกาต่างชนิดกันของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG พบว่าระบบของ 15Si-gel/NR+PEG มีค่าแรงบิดต่ำสุดมากกว่า 15PSi/NR+PEG[28] เป็นผลมาจากอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายไซโมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน

Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnect กันภายในเนื้อยาง ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.7 ทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางไหลได้ยากยิ่งขึ้น



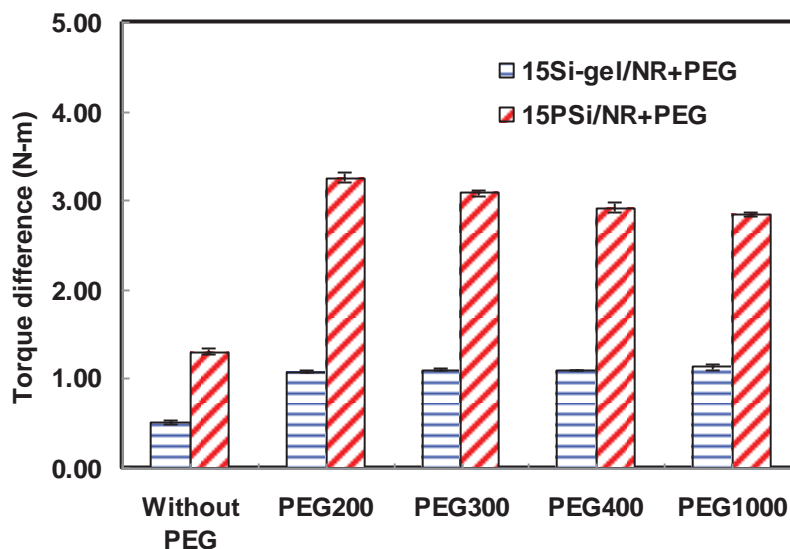
ภาพที่ 4.10 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าแรงบิดต่ำสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.11 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าแรงบิดสูงสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

เมื่อพิจารณาแรงบิดสูงสุด การมี PEG ทำให้แรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นเนื่องจาก PEG ช่วยให้การกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้นและยังทำหน้าที่เป็น buffer layer[25, 27, 29] เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกา ทำให้เกิดปฏิกิริยาคัลคาไนซ์ได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น แรงบิดสูงสุดจึงสูงขึ้นอย่างไรก็ตามผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG จะมีผลต่อแรงบิดสูงสุดของ 15PSi/NR มากกว่า 15Si-gel/NR เพราะอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnect กันภายในยาง ทำให้โมเลกุลยางเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น[25-27, 29] เมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกาพบว่า เมื่อเติม PEG ลงในระบบที่มี Si-gel ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดมีค่าน้อยกว่าระบบ PSi เนื่องมาจากอิทธิพลของ Si-gel-rubber-Si-gel cluster และปริมาณรูพรุนของ Si-gel ที่มีปริมาณมากและขนาดเล็ก ดังนั้นการที่จะทำให้ PEG แพร่เข้าไปเคลือบ Si-gel จึงทำได้ยากหรือกล่าวได้ว่า Si-gel ยังคงดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาเอาไว้ การเกิดปฏิกิริยาคัลคาไนซ์จึงเกิดได้ยากกว่า แรงบิดสูงสุดของยางในระบบที่เติม Si-gel จึงมีค่าน้อยกว่าระบบที่เติม PSi และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ใน 15PSi/NR+PEG เมื่อน้ำหนักโมเลกุล PEG เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดลดลง เนื่องมาจากการเติม PEG ถูกเติมที่ปริมาณ 2 phr เท่ากันทุกสูตร แต่เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นส่งผลให้ ปริมาณหมู่ OH ที่อยู่ปลายสายโซ่ PEG มีปริมาณน้อยลง ส่งผลให้ไปลดอันตรกิริยาระหว่าง OH ของ PEG และ หมู่ไซลานอลลง ประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เป็น buffer layer [29] ของ PEG จึงลดลง การเกิดปฏิกิริยาคัลคาไนซ์จึงเกิดได้ยากขึ้น

ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสามารถพิจารณาได้จากผลต่างของแรงบิด จากภาพที่ 4.12 จะเห็นว่าการเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ส่งผลให้ผลต่างแรงบิดเพิ่มขึ้นหรือความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นนั่นเอง[25-27, 29] จะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางสอดคล้องกับแรงบิดสูงสุด คือเมื่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นส่งผลให้แรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบระบบที่เติม Si-gel และ PSi จะเห็นว่าระบบที่เติม Si-gel มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่าเนื่องจากปริมาณรูพรุนของ Si-gel มีมาก จึงทำให้การเกิดปฏิกิริยาคัลคาไนซ์เกิดได้ยากขึ้น อย่างไรก็ตามผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ในระบบที่เติม PSi มีผลต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบที่เติม Si-gel เนื่องจาก Si-gel มีปริมาณรูพรุนมาก จึงทำให้ PEG แทรกตัวเข้าไปเคลือบได้ยาก อิทธิพลของการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลใน 15PSi/NR+PEG พบว่าเมื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางลดลง เนื่องจากยัง PEG มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น นั่นก็หมายถึงขนาดของ PEG ยาวขึ้นทั้งยังมีปริมาณหมู่ OH ลดลง ทำให้เคลือบที่ผิวซิลิกาได้ยากขึ้น การเกิดปฏิกิริยาคัลคาไนซ์จึงเกิดได้น้อยลง[25-27, 29]

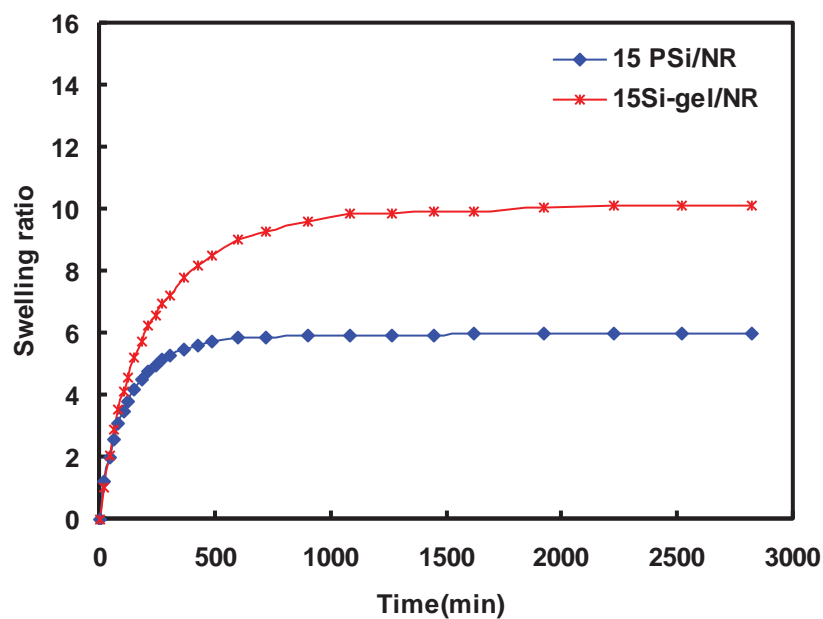


ภาพที่ 4.12 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความแตกต่างแรงบิดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

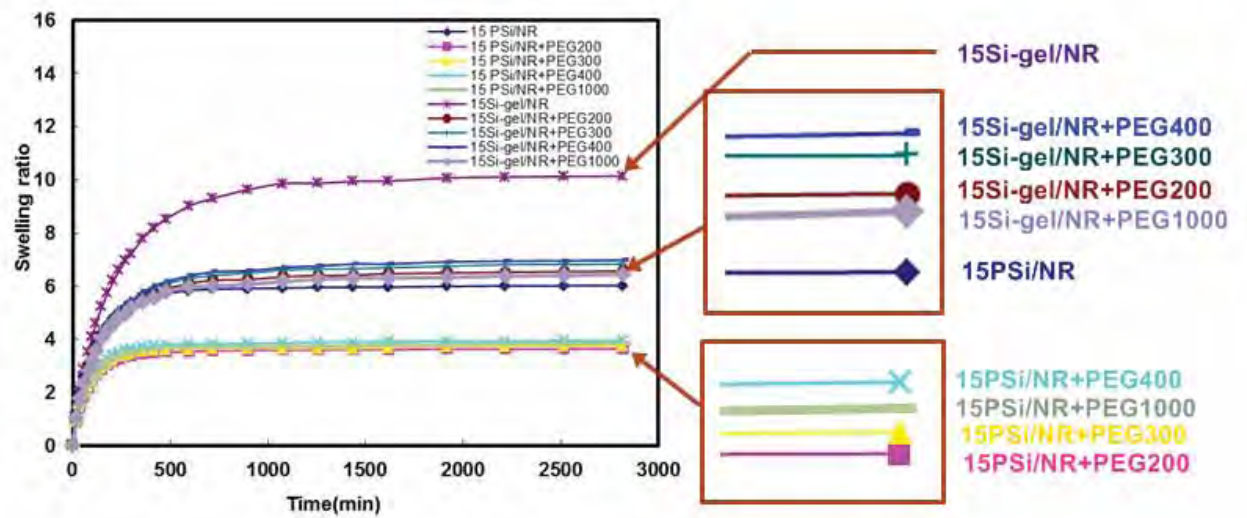
4.6 ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อลักษณะการบวมตัวของยาง vulcanizates 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ที่มี PEG 2 phr

สมบัติทางกายภาพที่สำคัญประการหนึ่งคือ การบวมตัว (swelling) การบวมตัวของยางคอมพอสิตพบที่มีความสัมพันธ์กับปริมาณการเกิดพันธะเชื่อมขวาง [31] โดยสัดส่วนการบวมตัวจะมีค่าแปรผกผันกับปริมาณการเกิดพันธะเชื่อมขวาง จากภาพที่ 4.12, 4.13 และ 4.14 แสดงผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อพฤติกรรมการบวมตัวของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่า การบวมตัวของยาง vulcanizates มีค่าลดลงเมื่อเติม PEG แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและเมื่อเปรียบเทียบการบวมตัวของระบบ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ในภาพที่ 4.12 และ 4.13 พบว่าระบบที่ใช้ PSi มีการบวมตัวน้อยกว่าระบบที่ใช้ Si-gel เพราะความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่า สนับสนุนด้วยค่าความแตกต่างแรงบิดดังภาพที่ 4.11 เมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่า เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้นสัดส่วนการบวมตัวของยาง vulcanizates ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนักแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวไม่สอดคล้องกับค่าความแตกต่างแรงบิดซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นในเนื้อยาง vulcanizates เนื่องจากอิทธิพลของการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของซิลิกาในเนื้อยาง

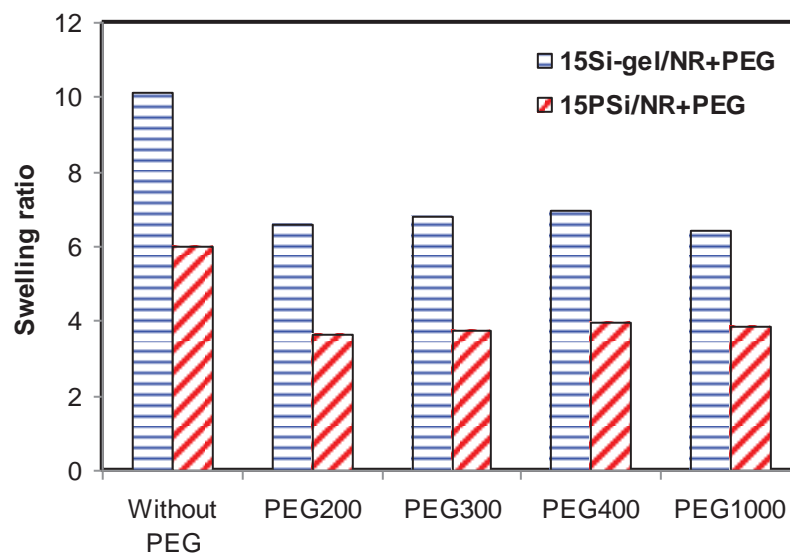
รูปแบบการกระจายตัวของสารตัวเติมส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเป็นอย่างมาก[21, 22, 24] ซึ่งในงานวิจัยนี้ศึกษาการกระจายตัวของซิลิกาในยางสูตรต่างๆโดยใช้ SEM และ TEM แสดงดังภาพที่ 4.16 และ 4.17 จากภาพจะเห็นว่ายางระบบ 15Si/NR+PEG มีการกระจายตัวของซิลิกาดีกว่ายางระบบ 15PSi/NR+PEG เนื่องจาก Si-gel มีขนาดอนุภาคเล็กและกระจายตัวสม่ำเสมอ ในส่วนผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG พบว่าการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น PEG200 และ PEG300 ส่งผลให้ซิลิกาเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมากกว่าการเติม PEG1000 เนื่องมาจาก PEG น้ำหนักโมเลกุลต่ำมีความหนืดต่ำกว่า PEG น้ำหนักโมเลกุลสูง ส่งผลให้ PEG น้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถไหลในยางธรรมชาติได้ดีกว่าขณะทำการผสม ดังนั้นจึงส่งผลให้ซิลิกาเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมากกว่า



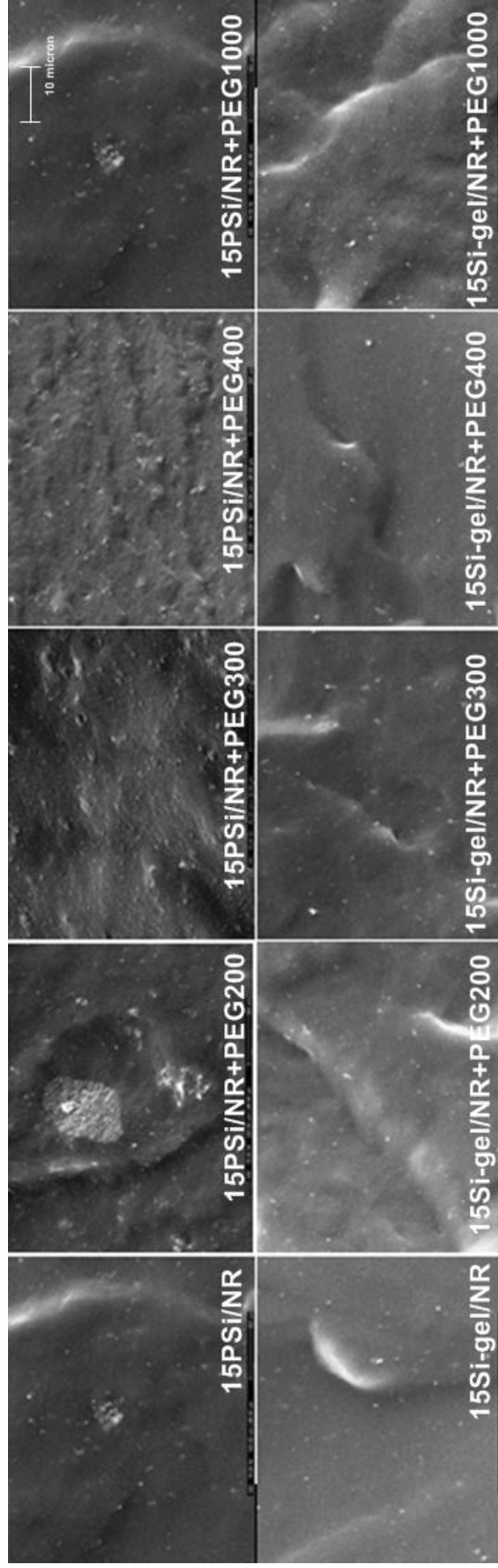
ภาพที่ 4.13 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อพฤติกรรมการบวมตัวของ 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR



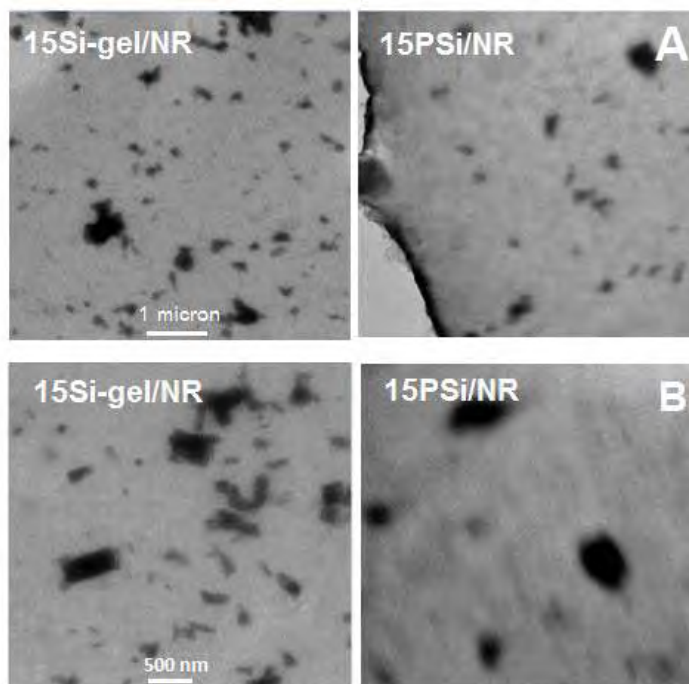
ภาพที่ 4.14 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อพฤติกรรมการบวมตัวของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.15 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวเมื่อน้ำหนักคงที่ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



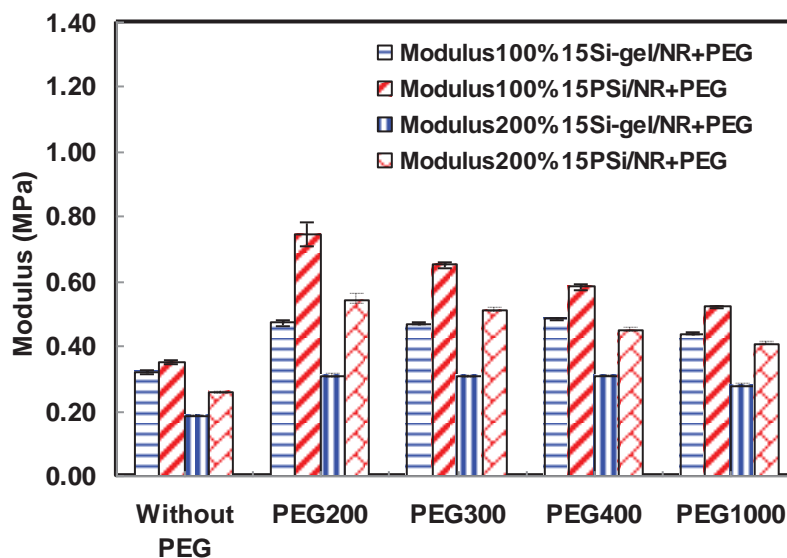
ภาพที่ 4.16 ภาพ SEM ของ 15Si-geI/NR+PEG และ 15Si/NR+PEG ที่ทำตั้งขาย 1000 เท่า



ภาพที่ 4.17 ภาพ TEM ของ 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ที่กำลังขยาย A. 5000 เท่า B. 7000 เท่า

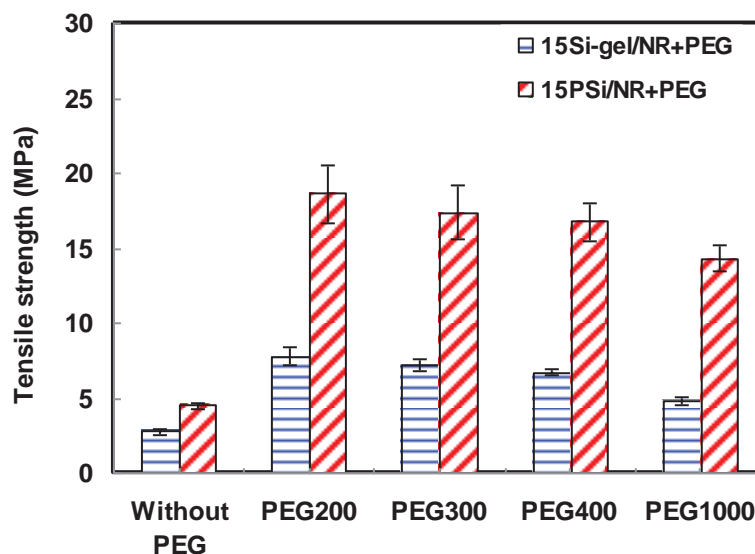
4.7 ผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates

ค่าโมดูลัส(modulus) เป็นค่าที่แสดงถึงสมบัติการต้านทานการเปลี่ยนรูปร่างของวัสดุเมื่อได้รับแรงกระทำ[28, 32] จากผลการทดลองที่แสดงในภาพที่ 4.18 พบว่า เมื่อเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ส่งผลให้ค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและการกระจายตัวของซิลิกาและเมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกาพบว่าเมื่อเติม PEG ลงในระบบที่มี Si-gel ส่งผลให้ค่าโมดูลัสมีค่าน้อยกว่าระบบ PSi[12, 22, 28, 32] เนื่องจากอิทธิพลของปริมาณรูพรุนที่มากของ Si-gel และ Si-gel-rubber-Si-gel cluster ที่หน่วงการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของสายโซ่โมเลกุลยาง ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมีค่าลดลง โมดูลัสของยางในระบบที่เติม Si-gel จึงมีค่าน้อยกว่าระบบที่เติม PSi พิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ของระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าการใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีค่าโมดูลัสต่ำกว่าการใช้ PEG น้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจาก PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่ในระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าการใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงส่งผลให้ค่าโมดูลัสลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่งกับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnect กันภายในยาง



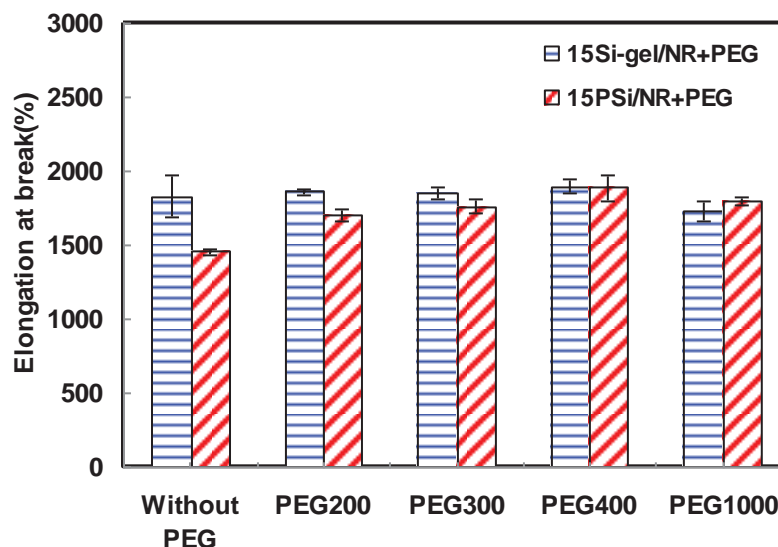
ภาพที่ 4.18 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าโมดูลัสของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

สมบัติความต้านทานแรงดึง (tensile strength) ของยาง vulcanizates นั้นมีปัจจัย 2 ประการคือความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและสารเสริมแรง นอกจากสมบัติดังกล่าวแล้วยังขึ้นกับปัจจัยดังกล่าวแล้วยังขึ้นกับลักษณะทางกายภาพของ PSi และ Si-gel อีกด้วย[21, 22] ภาพที่ 4.19 แสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความต้านทานแรงดึงของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่าเมื่อเติม PEG ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้น มีสาเหตุจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและการกระจายตัวที่ดีของซิลิกา เมื่อเปรียบเทียบผลของชนิดซิลิกา พบว่าระบบที่เติม PSi มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงกว่าระบบที่เติม Si-gel [21, 28] เนื่องจากระบบที่เติม PSi มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบที่เติม Si-gel และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าค่าความต้านทานแรงดึงมีค่าลดลงเมื่อเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีสายโซ่โมเลกุลยาว จึงช่วยให้สายโซ่โมเลกุลยางเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้น



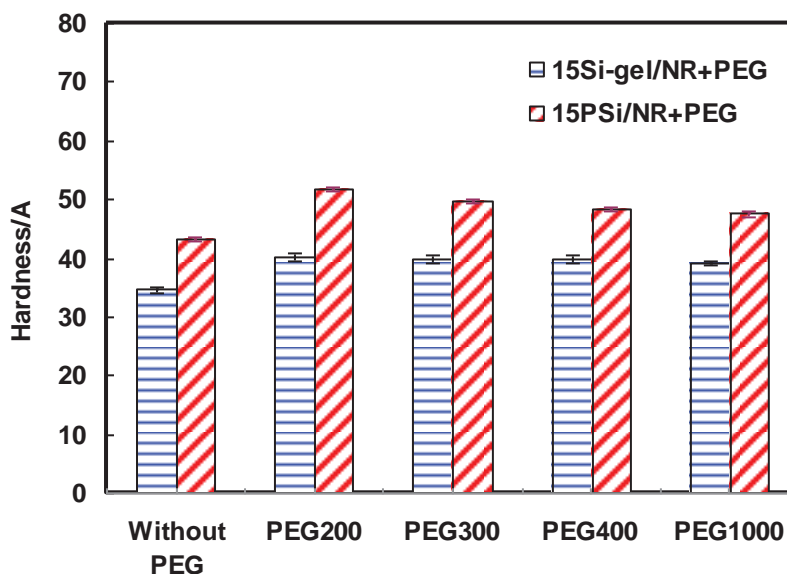
ภาพที่ 4.19 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความต้านทานแรงดึงของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

สำหรับผลของ PEG ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาด(% elongation at break) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.20 เมื่อพิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าการเติม PEG ส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อใช้ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ส่วนการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพบว่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดมีค่าลดลง มีสาเหตุจากการเกิด interlocking กันภายในระบบและการกระจายตัวที่ดีของ Si-gel ซึ่งการกระจายตัวที่ดีของ Si-gel ยังมีการอธิบายเพิ่มเติมในงานวิจัยของ C. Thongpin และคณะ [21, 22] โดย Si-gel มีลักษณะการอยู่ภายในเนื้อยางในลักษณะที่สายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnect กันภายในยาง ทำให้ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาด การลดลงของเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดยังสัมพันธ์กับความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย เมื่อพิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดเพิ่มขึ้นเมื่อเติม PEG ในระบบนี้ PEG ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ และการเติม PEG ยังช่วยให้ซิลิกาเกิดการกระจายตัวดีขึ้น ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลยางเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้น [25-27, 29] เมื่อเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงยิ่งทำให้ยาง vulcanizates มีเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทำให้ยางสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันง่ายขึ้นนั่นเอง [25-27, 29]



ภาพที่ 4.20 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

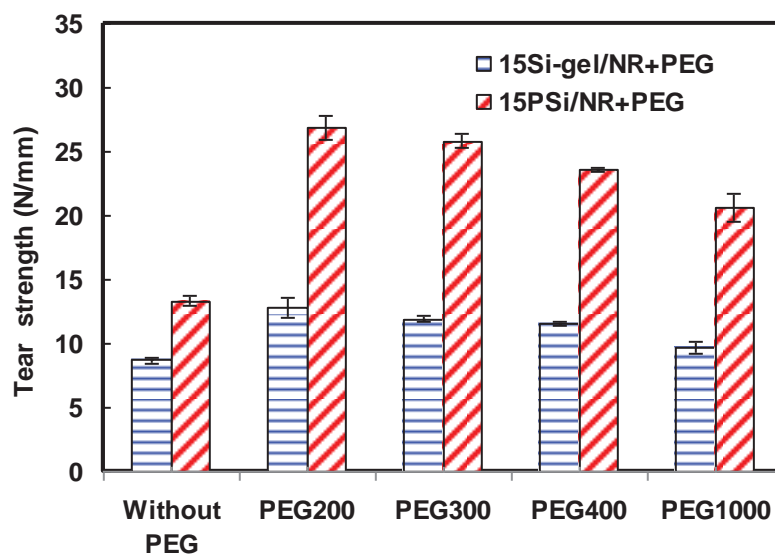
สมบัติความแข็งที่ผิวของยางvulcanizatesที่มีสารเสริมแรงผสมนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณสารเสริมแรงที่เติม การกระจายตัวของสารเสริมแรงและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง[28] ภาพที่ 4.21 แสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อความแข็งที่ผิวของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ทดสอบโดยใช้เครื่อง Durometer hardness (durometer ; PTC Instruments รุ่น 473) หัวกด Shore A น้ำหนักกด 1 kg จากการทดลองพบว่าความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้นเมื่อเติม PEG เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและการกระจายตัวที่ดีของซิลิกา ทำให้ยางมีความ stiffness เพิ่มขึ้น ค่าความแข็งที่ผิวที่เพิ่มขึ้นยังสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของแรงบิดสูงสุดและค่าโมดูลัส รูปที่ 4.12และ4.18 เมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุลพบว่าในระบบ 15PSi/NR+PEG เมื่อเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพบว่าค่าความแข็งที่ผิวมีค่าน้อยกว่าการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ในระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าผลของการเติม PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและน้ำหนักโมเลกุลสูงส่งผลให้ยางมีค่าความแข็งที่ผิวใกล้เคียงกันเนื่องจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมีค่าใกล้เคียงกันและจากผลการทดลองยังพบว่าระบบ15PSi/NR+PEG มีค่าความแข็งที่ผิวมากกว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG ซึ่งอธิบายด้วยความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเช่นเดียวกัน ผลของ PEG ต่อความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของยาง vulcanizates ได้มีการอธิบายจากผลการทดสอบความแตกต่างแรงบิด รูปที่ 4.12 [25-27, 29]



ภาพที่ 4.21 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความแข็งที่ผิว
ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

การศึกษาความต้านทานแรงฉีกขาด (tear strength) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG สามารถทำได้โดยการวัดแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นงานขาดออกจากกัน คล้ายกับการทดสอบสมบัติแรงดึงแต่จะแตกต่างกันตรงที่รูปร่างของชิ้นทดสอบจะมีรอยตำหนิตั้งต้นอยู่ คือชิ้นทดสอบจะมีรูปร่างเป็นมุมแหลม[7, 21, 22, 28, 33] แสดงดังภาพที่ 4.22 เมื่อได้รับแรงดึงยาง vulcanizates จะเริ่มเกิดการฉีกขาดตรงบริเวณมุมแหลมนี่เพราะเป็นบริเวณที่มีแรงมารวมกัน เมื่อชิ้นงานได้รับแรงจนกระทั่งชิ้นงานเริ่มขาดออกและรอยขาดนั้นเกิดการแผ่ขยายออก[34, 35] ค่าความต้านทานแรงฉีกขาดจึงหมายถึงค่าแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ยาง vulcanizates เกิดการฉีกขาดนั่นเอง โดยความต้านทานแรงฉีกขาดของยางสามารถอธิบายได้จาก ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง การกระจายตัวของซิลิกา และความเข้ากันได้ระหว่างซิลิกากับและยางธรรมชาติ [36] ภาพที่ 4.22 แสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อค่าความต้านทานแรงฉีกขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่าเมื่อเติม PEG ส่งผลให้ความต้านทานแรงฉีกขาดสูงขึ้น หมายความว่ายาง vulcanizates มีความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและการกระจายตัวที่ดีของซิลิกาและเมื่อเปรียบเทียบผลของชนิดซิลิกาพบว่าระบบที่เติม PSi มีค่าความต้านทานแรงฉีกขาดสูงกว่าระบบที่เติม Si-gel เนื่องจากระบบที่เติม PSi มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบที่เติม Si-gel และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าค่าความต้านทานแรงฉีกขาดมีค่าลดลงเมื่อเติม PEG ที่มีน้ำหนัก

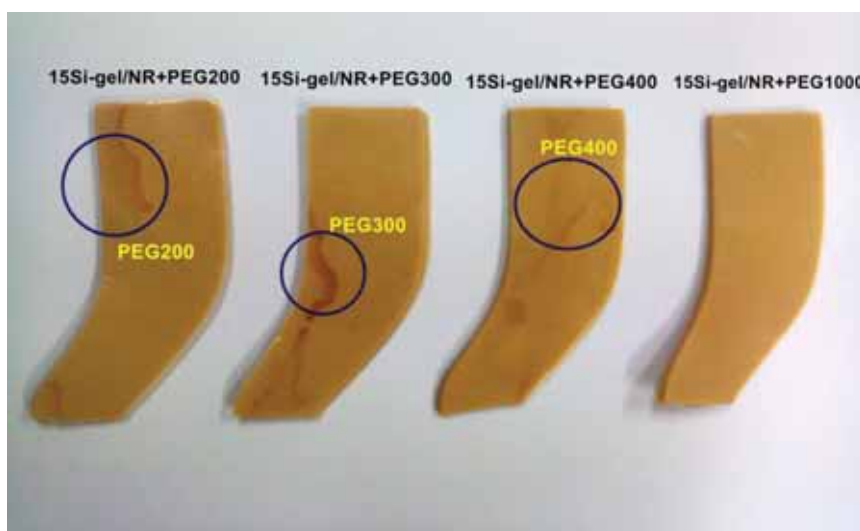
โมเลกุลสูง เนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง จากที่กล่าวมาข้างต้นยังพบว่าค่าความต้านทานแรงฉีกขาดให้ผลการทดลองสอดคล้องกับค่าความต้านทานแรงดึง



ภาพที่ 4.22 ลักษณะชิ้นงานที่ใช้ทดสอบความต้านทานแรงฉีกขาด และผลของน้ำหนักโมเลกุลของPEG ต่อค่าความต้านทานแรงฉีกขาด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ตอนที่ 4 ศึกษาผลของปริมาณ PEG ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู(15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน(15PSi/NR)

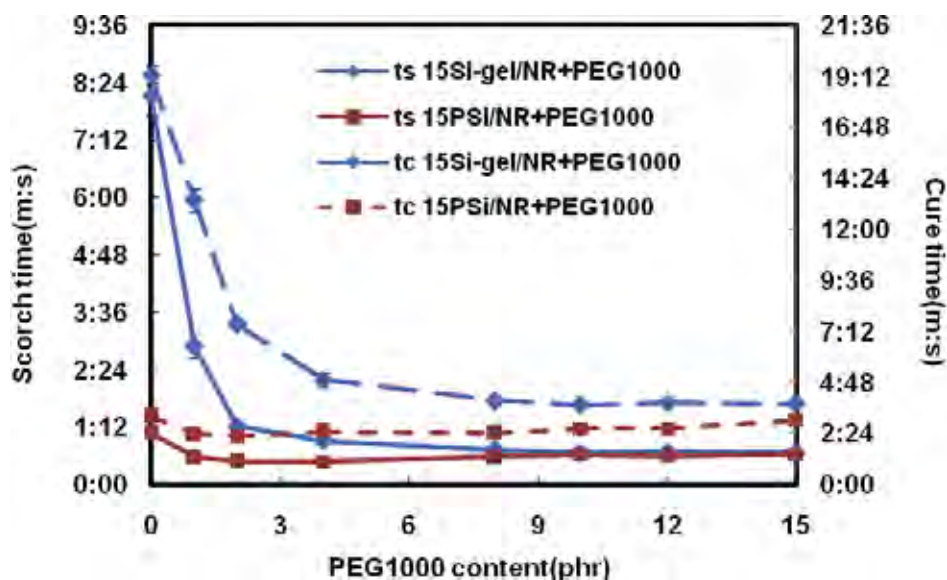
จากการศึกษาตอนที่ 3 พบว่า PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ เช่น PEG200 สามารถทำหน้าที่เป็น buffer layer ได้ดีที่สุดใน [25-27] เมื่อพิจารณาจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและสมบัติเชิงกล แต่ปัญหาของ PEG200 ก็คือเป็นของเหลว ก่อให้เกิดปัญหาการแพร่ออกมาที่ผิวของชิ้นงาน ส่งผลต่อความสวยงามแสดงดังภาพที่ 4.23 ในขณะที่ PEG1000 ที่อุณหภูมิห้องมีสถานะเป็นของแข็ง แต่มีอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ 33-45 °C ทำให้ในขั้นตอนการผสม ซึ่งใช้อุณหภูมิ 60°C PEG1000 มีสถานะเป็นของเหลวเกิดการกระจายตัวในยางได้ง่าย แต่เมื่อหลังจากนำยางคอมพาวด์มาขึ้นรูปและทิ้งไว้ที่สภาวะอุณหภูมิห้อง PEG1000 มีสถานะเป็นของแข็งซึ่งสามารถลดปัญหาการแพร่ออกมาที่ผิวหน้ายางได้เป็นอย่างดี ในตอนที่ 3 ผู้วิจัยศึกษาผลของ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกลของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ซึ่งปริมาณ PEG ที่ใช้คือ 2 phr การเติม PEG ที่ปริมาณ 2 phr ช่วยให้เวลาการคงรูปลดลงเป็นอย่างมาก และยังช่วยเพิ่มความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ดังนั้นในตอนี่ 4 ผู้วิจัยจึงมีความสนใจศึกษาผลของปริมาณของ PEG ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ที่เติมลงใน 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR โดย PEG ที่เลือกมาศึกษาในตอนี่คือ PEG1000



ภาพที่ 4.23 ชิ้นงานที่มี PEG แพร่ออกมาออกชิ้นงาน

4.8 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์

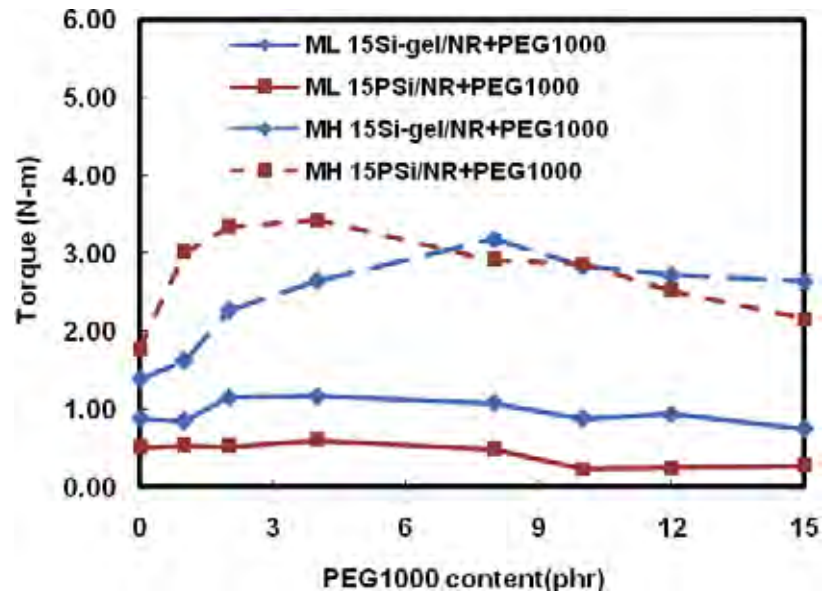
ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์แสดงดังภาพที่ 4.24, 4.25 และ 4.26 ภาพที่ 4.24 แสดงผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่าเมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลง [25-27, 29] เนื่องมาจาก PEG1000 ทำหน้าที่เป็น buffer layer ซึ่งช่วยลดอันตรกิริยาระหว่างซัลฟิดาและZnO จึงส่งผลให้ยางเกิดปฏิกิริยา vulcanization ได้เร็วยิ่งขึ้น เมื่อพิจารณาผลของการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PEG1000 พบว่า เมื่อปริมาณ PEG1000 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลง[25-27, 29] และเริ่มคงที่ ในกรณีของเวลาการคงรูป การเพิ่มปริมาณ PEG1000 ช่วยให้เกิด buffer layer ได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ส่งผลให้ค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลง และเริ่มคงที่ที่ปริมาณหนึ่งๆ ซึ่งเรียกจุดที่เริ่มคงที่ของค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปว่าจุด optimum และหลังจากเติม PEG มากกว่าจุด optimum นี้ จะมี free PEG โดย free PEG สามารถทำหน้าที่เป็นทั้งพลาสติกไซเซอร์และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากมีสมบัติเป็นกรด และเมื่อพิจารณาผลของชนิดของซัลฟิดาพบว่าระบบที่เติม Si-gel มีการลดลงของค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลงมากกว่าระบบที่เติม PSi เนื่องจากการที่ Si-gel มีปริมาณรพูนมากกว่า PSi จึงส่งผลให้เห็นการเปลี่ยนแปลงการลดลงของค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลงได้ชัดเจนมากยิ่งขึ้น



ภาพที่ 4.24 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

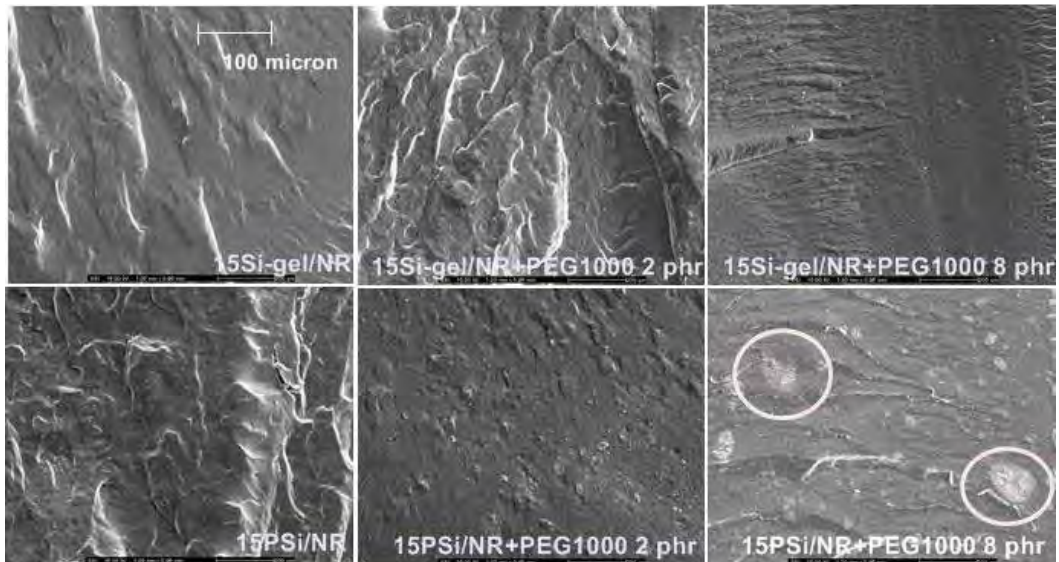
ผลของปริมาณการเติม PEG1000 ที่มีต่อค่าแรงบิดต่ำสุด(ML)และแรงบิดสูงสุด(MH) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.25 เมื่อพิจารณาแสดงผลของ ปริมาณ PEG1000 ต่อค่า ML พบว่าเมื่อเติม PEG1000 ไม่ส่งผลให้ค่าแรงบิดต่ำสุดเกิดการ เปลี่ยนแปลง และเมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกา พบว่าการเติม Si-gel ส่งผลให้ยางไหลได้ยาก กว่า PSi ค่าแรงบิดต่ำสุดของระบบ 15Si-gel/NR+PEG จึงมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG เหตุที่ เป็นเช่นนี้เนื่องจากอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnected กันภายในยางซึ่งแสดง ดังภาพที่ 4.6 และ 4.7 ส่งผลให้ขีดขวางการไหลของสายโซ่โมเลกุลยาง

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดสูงสุดพบว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางและ เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดลดลง[25-27, 29] เนื่องมาจากการเติม PEG1000 ในปริมาณมากส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางลดลงโดยพิจารณาจากค่าผลต่างแรงบิด ดังภาพที่ 4.27 และการลดลงของค่าแรงบิดสูงสุดเมื่อเติม PEG1000 ในปริมาณมากยังมีสาเหตุมา จากการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกาส่งผลให้การเสริมแรงได้ไม่ดีพิจารณาจากค่าโมดูลัสแสดง ดังภาพที่ 4.32 และยังทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับระบบ ค่าแรงบิดสูงสุดจึงลดลง เมื่อ พิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่าการเติม PEG1000 ปริมาณน้อย ระบบ 15PSi/NR+PEG มีค่า แรงบิดสูงสุดมากกว่า 15Si-gel/NR+PEG เนื่องจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางที่มากกว่า และเมื่อพิจารณาค่าความแตกต่างแรงบิดพบว่าเมื่อเติม PEG1000 ในปริมาณมาก ระบบ 15PSi/NR+PEG มีค่าความแตกต่างแรงบิดมากกว่า ระบบ 15Si-gel/NR+PEG[28] แสดงให้เห็นว่า การเติม PEG1000 ในปริมาณมากส่งผลให้ 15PSi/NR+PEG มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง มากกว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG แต่เมื่อพิจารณาค่าแรงบิดสูงสุดพบว่าการเติม PEG1000 ใน ปริมาณมาก ระบบ 15PSi/NR+PEG มีค่าแรงบิดสูงสุดน้อยกว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG แสดงให้ เห็นว่าการเติม PEG1000 ในปริมาณมาก ส่งผลให้เกิดการรวมกลุ่มกันของซิลิกาในระบบ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.26 จึงทำให้ค่าแรงบิดสูงสุดน้อยกว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG ซึ่งมีอิทธิพลของ Si-gel-rubber-Si-gel cluster ที่เกิด interconnected กันภายในยาง ส่งผลให้ Si-gel รวมกลุ่มกันได้ยากยิ่งขึ้น

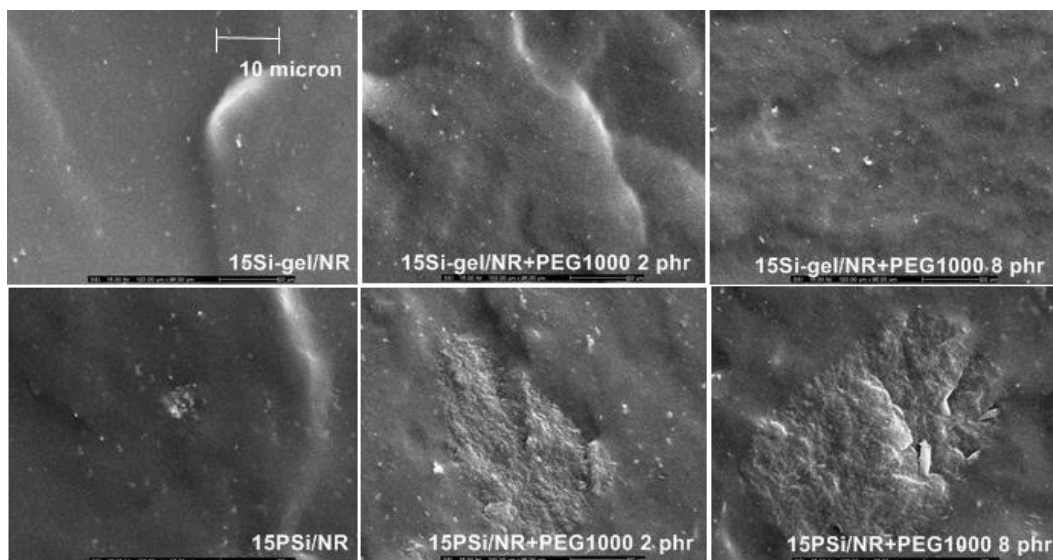


ภาพที่ 4.25 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ก.

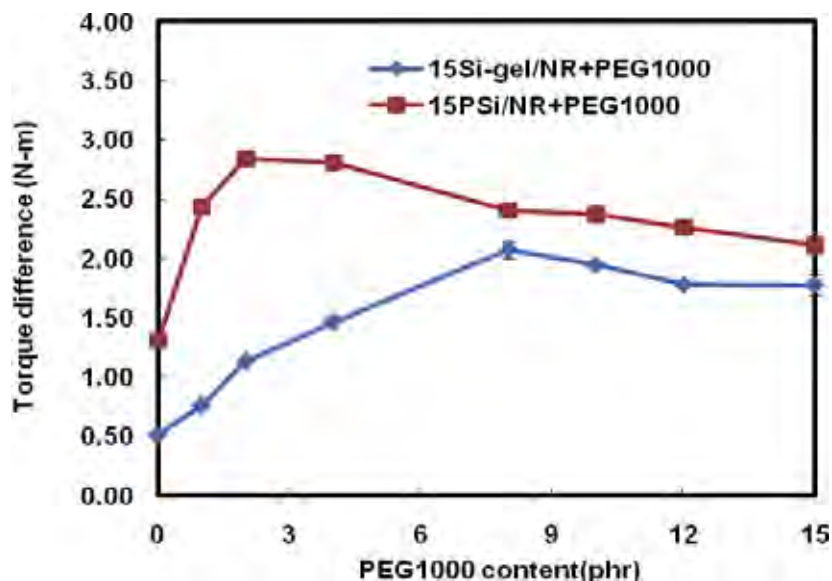


บ.



ภาพที่ 4.26 SEM ของ 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000
ที่กำลังขยาย ก. 100 เท่า และ ข.1000 เท่า

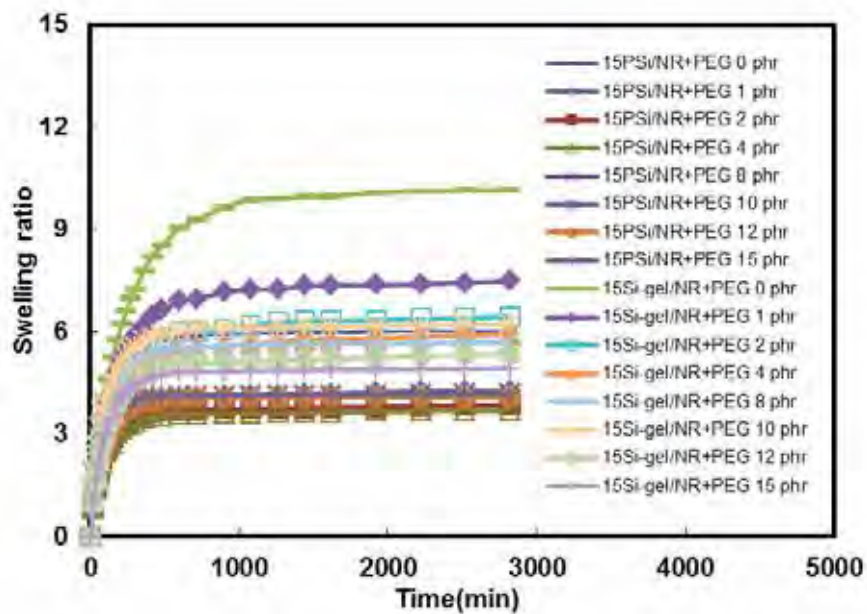
ภาพที่ 4.27 แสดงผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความแตกต่างแรงบิดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ค่าความแตกต่างแรงบิดเพิ่มขึ้น[25-27, 29] แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง [25, 27, 29]และเมื่อเติม PEG1000 ในปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ค่าความแตกต่างแรงบิดลดลงแสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณPEG1000 การเติม PEG1000 สามารถช่วยให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นในช่วงแรก จนกระทั่งถึงจุด optimum ที่การเพิ่มขึ้นของปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางลดลง เนื่องจากการเติม PEG1000 ในปริมาณมาก ทำให้มีหมู่ OH ปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งหมู่ OH ที่อยู่ปลายสายโซ่โมเลกุลของ PEG1000 สามารถดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกัน ทำให้ vulcanization เกิดได้น้อยลง ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางลดลง เมื่อพิจารณาจุด optimum ของระบบ 15PSi/NR+PEG คือการเติม PEG1000 ปริมาณ 4 phr และระบบ15Si-gel/NR+PEG คือการเติม PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่า ระบบ 15PSi/NR+PEG มีค่าความแตกต่างแรงบิดมากกว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG เนื่องจาก Si-gel มีปริมาณรูพรุนมากกว่า PSi ทำให้สามารถดูดซับสารเคมียางได้มากกว่า ทำให้เกิด vulcanization ได้น้อยลง



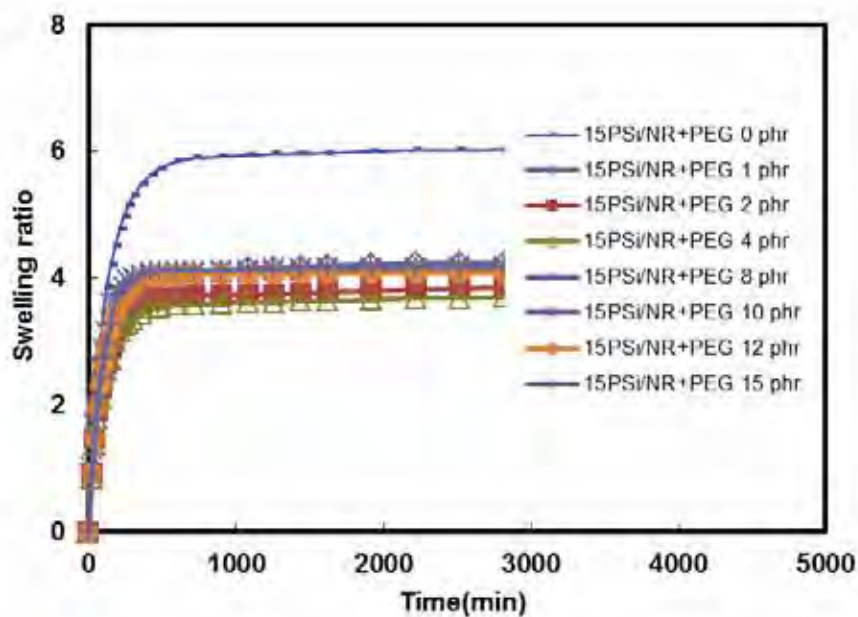
ภาพที่ 4.27 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความแตกต่างแรงบิดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

- พฤติกรรมการบวมตัวของยาง vulcanizates

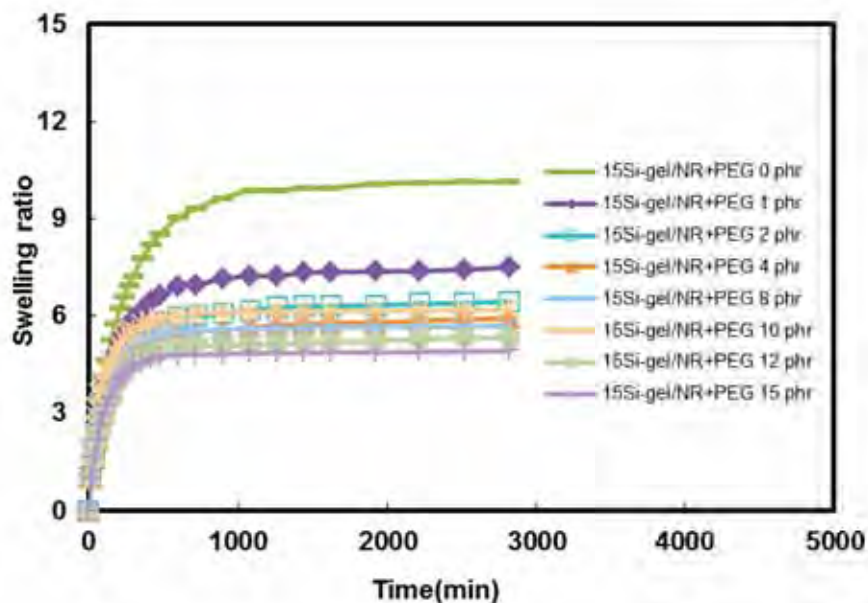
ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางนอกจากจะมีความสัมพันธ์กับค่าความแตกต่างแรงบิดยังมีความสัมพันธ์กับค่าสัดส่วนการบวมตัว ดังภาพที่ 4.28-4.31 ภาพที่ 4.31 แสดงผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวเมื่อน้ำหนักคงที่ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่า เมื่อเติม PEG ลงใน 15PSi/NR และ 15Si-gel/NR ยาง vulcanizate มีการบวมตัวน้อยลง แสดงให้เห็นว่ามีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบผลของชนิดซิลิกาพบว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG มีค่าสัดส่วนการบวมตัวมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG เนื่องจากการใช้ Si-gel ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่าการใช้ PSi[28] โดยพิจารณาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางจากค่าความแตกต่างแรงบิดซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.27 ทำให้ยาง vulcanizates มีการบวมตัวมากกว่า



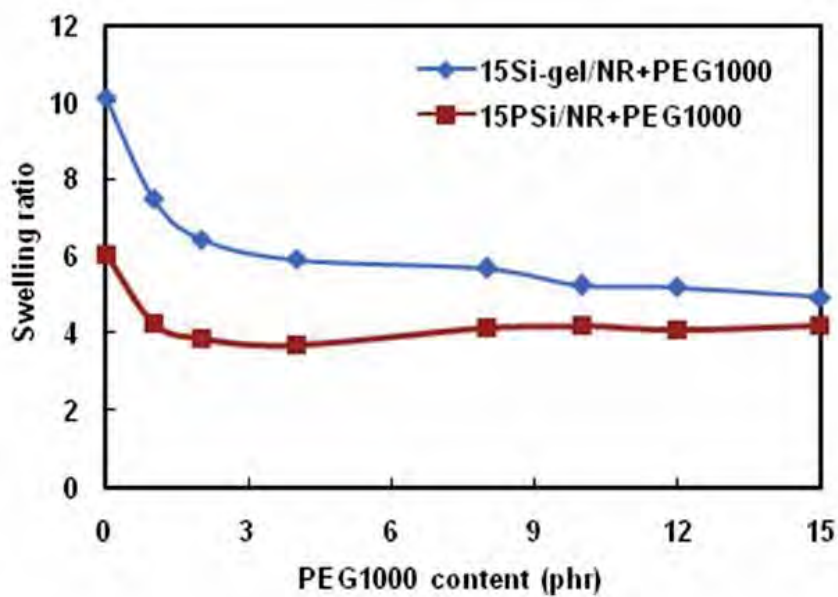
ภาพที่ 4.28 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของ 15PSi/NR+PEG และ 15Si-gel/NR+PEG



ภาพที่ 4.29 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของ 15PSi/NR+PEG



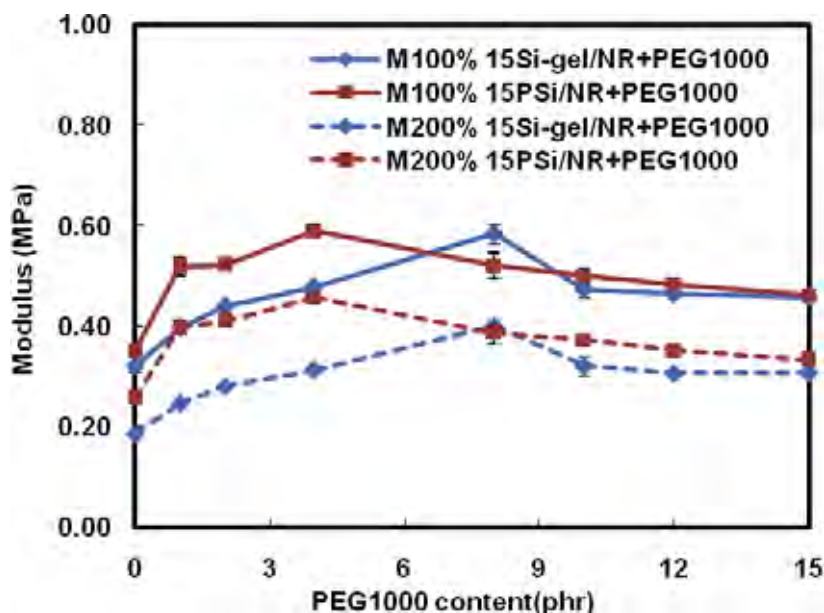
ภาพที่ 4.30 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของ 15Si-gel/NR+PEG



ภาพที่ 4.31 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวเมื่อน้ำหนักคงที่ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

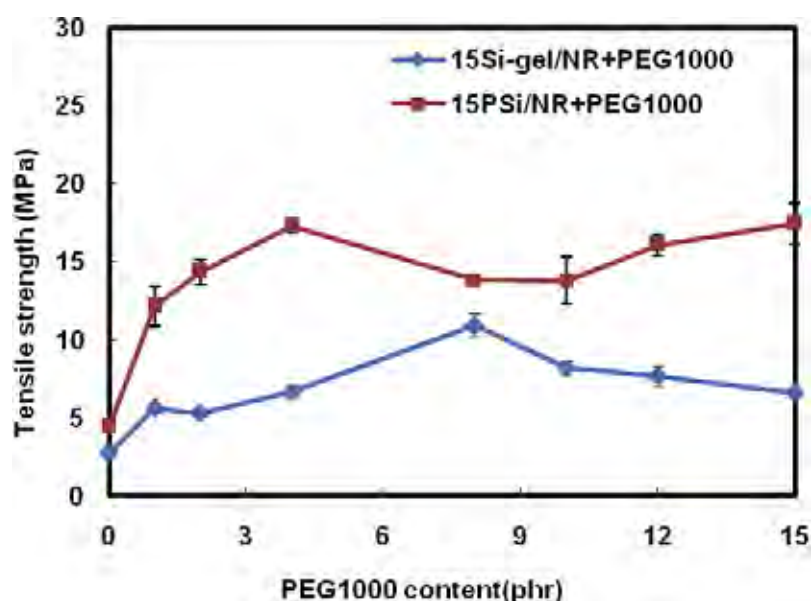
4.9 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates

ภาพที่ 4.32 แสดงผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าโมดูลัสของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้น[25-27, 29] จนกระทั่งถึงปริมาณ 4 phr ในกรณีของระบบ15PSi/NR+PEG และ 8 phr ในกรณีของระบบ 15Si-gel/NR+PEG ค่าโมดูลัสมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ PEG1000 เพิ่มขึ้น ในช่วงแรกการเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัสเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง แต่เมื่อเติมในปริมาณมากขึ้นส่งผลให้ค่าโมดูลัสมีแนวโน้มลดลง เนื่องจาก PEG1000 ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับระบบ ส่งผลให้ยางมีความ flexible ค่าโมดูลัสจึงลดลง[21, 22] และเมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกา จากการทดลองพบว่า การเติม PSi ส่งผลให้ค่าโมดูลัสมากกว่าระบบที่เติม Si-gel ในช่วงแรก เนื่องมาจากผลของปริมาณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง[28] แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าหลังจากเติม PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ระบบที่ใช้ Si-gel เริ่มมีค่าโมดูลัสใกล้เคียงกับระบบที่ใช้ PSi เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากอิทธิพลของ Si-gel cluster ส่งผลให้ยางมีความ stiffness แม้ว่าในระบบจะมี PEG1000 ซึ่งทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ก็ตาม จากผลการทดลองจะเห็นว่าค่าโมดูลัสมีแนวโน้มสอดคล้องกับค่าผลต่างแรงบิดดังภาพที่ 4.27



ภาพที่ 4.32 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าโมดูลัส
ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

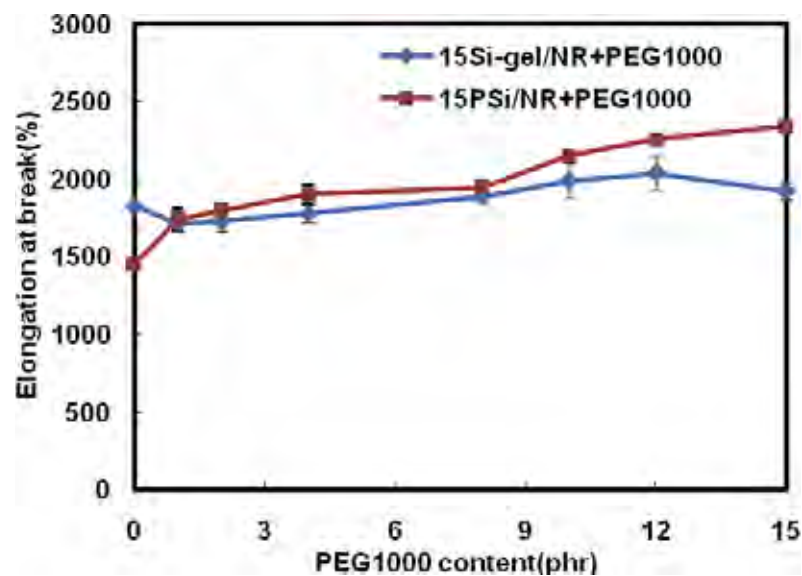
ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความต้านทานแรงดึงของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ดังภาพที่ 4.33 พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีค่าความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติม PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr พบว่าค่าความต้านทานแรงดึงมีค่าลดลงเนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติม PEG1000 ที่ 10 phr พบว่าค่าความต้านทานแรงดึงเริ่มเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากเกิด stress induced crystallization เมื่อพิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติมที่ปริมาณ 10 phr พบว่าค่าความต้านทานแรงดึงเริ่มลดลงเนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ในระบบ 15Si-gel/NR+PEG เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่า ระบบที่เติม Si-gel มีค่าความต้านทานแรงดึงน้อยกว่าระบบที่เติม PSi เนื่องจากระบบที่เติม Si-gel มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่าระบบที่เติม PSi[28]



ภาพที่ 4.33 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความต้านทานแรงดึงของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.34 เมื่อพิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้น

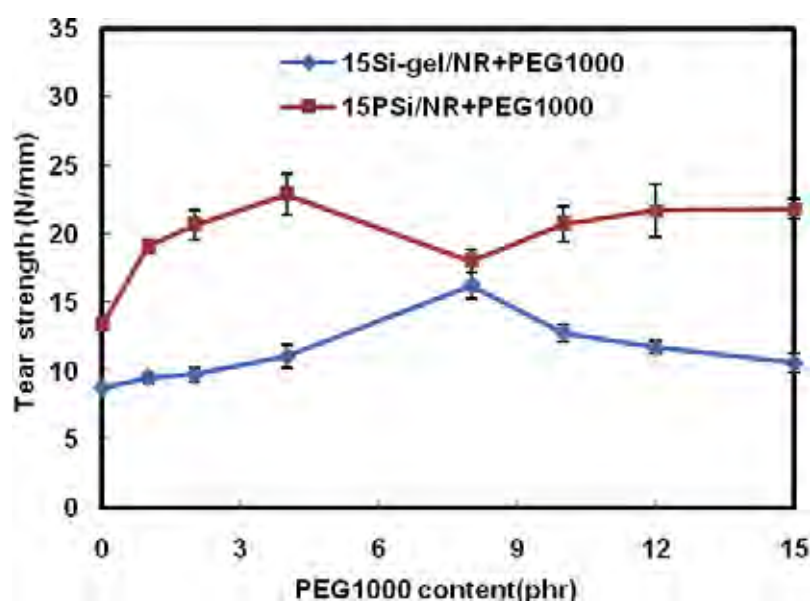
ของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง โดยจากกราฟสังเกตว่าค่า SD มีขนาดกว้างมาก แสดงว่าผลการทดลองมีการกระจายตัวของค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดของยางสูตร 15Si/NR ก่อนข้างสูง เนื่องจาก Si-gel ที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของซิลิกาที่ไม่สม่ำเสมอ แสดงดังภาพที่ 4.10 ค. และ 4.10 ง. การเติม PEG1000 ในปริมาณเพิ่มขึ้น ช่วยให้ยางมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น เมื่อยางเกิด vulcanization PEG1000 แทรกตัวอยู่บริเวณต่างๆภายในเนื้อยาง vulcanizates และเมื่อยางถูกดึงยืด PEG1000 ช่วยให้ยางเกิดการเคลื่อนที่ผ่านกันง่ายขึ้น ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดจึงมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเติม PEG1000 ซึ่งในกรณีของ 15PSi/NR+PEG ให้ผลการทดลองแนวโน้มเดียวกันกับระบบ 15Si-gel/NR+PEG เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกา พบว่าระบบที่เติม PSi มีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดสูงกว่าระบบที่เติม Si-gel เนื่องจากในระบบที่เติม Si-gel มีอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnected กันภายในยาง ส่งผลให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลยางเมื่อยางถูกดึงยืด[25, 26, 28, 29, 33]



ภาพที่ 4.34 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ภาพที่ 4.35 แสดงผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติม PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr พบว่าค่าความต้านทาน

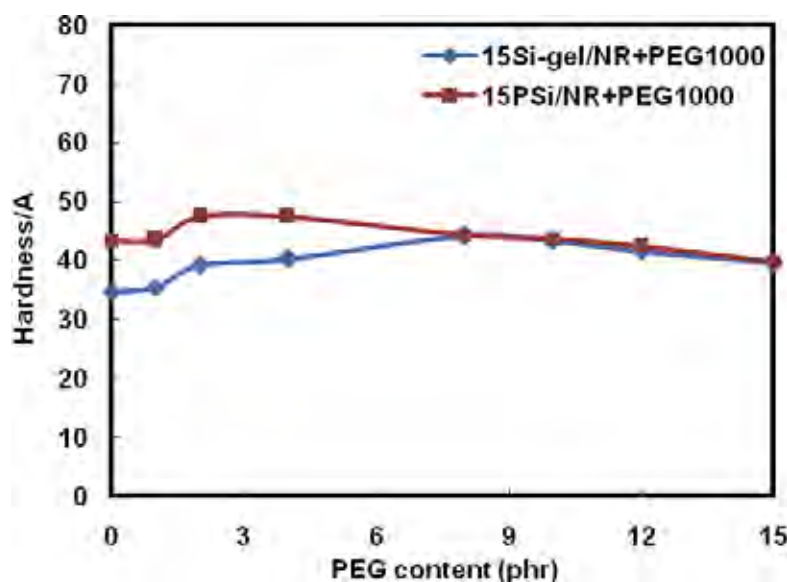
ต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง เนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ดังนั้นจึงสามารถฉีกขาดได้ง่ายขึ้น และเมื่อเติม PEG1000 ที่ 10 phr พบว่าค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเริ่มเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากเกิด stress induced crystallization เวลาเกิดการฉีกขาดจะเกิดแรงเฉือน ดังนั้นเมื่อเจอกับบริเวณผลึกจึงสามารถต้านทานต่อการฉีกขาดได้ดี[6, 25-29] เมื่อพิจารณาในระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติมที่ปริมาณ 10 phr พบว่าค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเริ่มลดลงเนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง ในระบบ 15Si-gel/NR+PEG เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่า ระบบที่เติม Si-gel มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดน้อยกว่าระบบที่เติม PSi เนื่องจากระบบที่เติม Si-gel มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่าระบบที่เติม PSi



ภาพที่ 4.35 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความแข็งแรงที่ผิวของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.36 พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ยางมีค่าความแข็งแรงที่ผิวเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติม PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr พบว่าค่าความแข็งแรงที่ผิวเริ่มลดลงเนื่องจากการลดลงของพันธะเชื่อมขวาง อีกทั้งการเติม PEG1000 ในปริมาณมากยังส่งผลให้ซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มกัน

ค่าความแข็งที่ผิวจึงลดลง[28] ในระบบ 15Si-gel/NR+PEG ให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับระบบ 15PSi/NR+PEG คือเมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อเติม PEG1000 ที่ปริมาณ 10 phr พบว่าค่าความแข็งที่ผิวเริ่มลดลงเนื่องจากการลดลงของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่าค่าความแข็งที่ผิวของระบบที่เติม PSi มีค่าความแข็งที่ผิวมากกว่าระบบที่เติม Si-gel เนื่องจากการใช้ PSi ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบที่ใช้ Si-gel



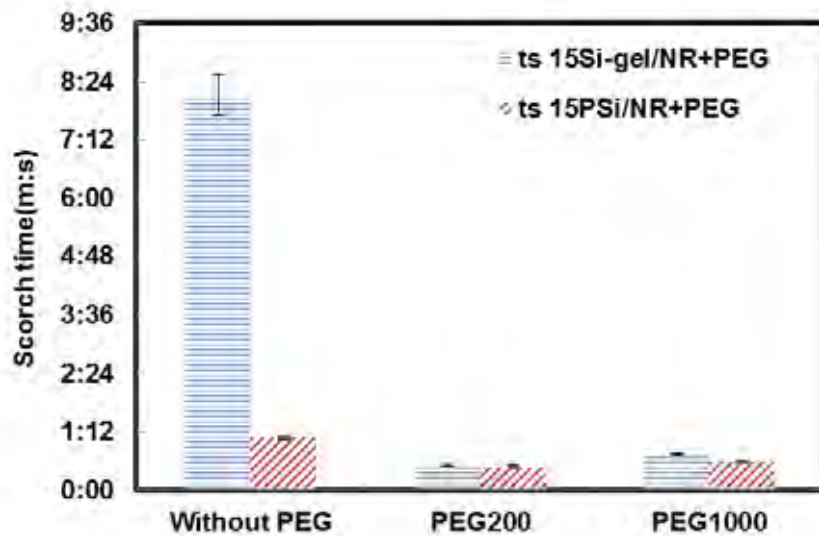
ภาพที่ 4.36 ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าความแข็งที่ผิว
ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR) ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

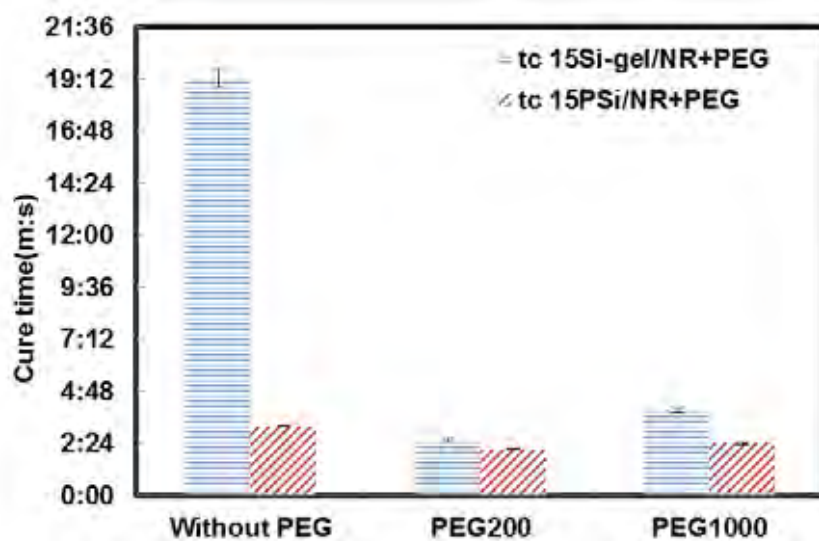
จากการศึกษาในตอนต้นที่ 4 พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates ระบบ 15Si-gel/NR ให้มีสมบัติเทียบเคียงกับยางระบบ 15PSi/NR โดยการเติม PEG 1000 ปริมาณ 8 phr ตอนที่ 5 ผู้วิจัยสนใจศึกษาความเสถียรทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัตของ 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000 เทียบกับระบบ 15Si-gel/NR+PEG200 และ 15PSi/NR+PEG200

4.10 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณการเติม 8 phr ต่อสมบัติการบ่มสุกของยางคอมพาวด์

ภาพที่ 4.37 และ 4.38 แสดงผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อเวลาการไหลและเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG ส่งผลให้เวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลงเนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็น buffer layer [25, 27, 29] เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกา ช่วยลดการดูดซับสารเคมีของซิลิกา ทำให้เกิดปฏิกิริยาคาโนซ์เซชันได้เร็วขึ้นเวลาการไหลและเวลาการคงรูปจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุล พบว่าการเติม PEG200 ส่งผลให้เวลาการคงรูปสั้นกว่าการเติม PEG1000 เพียงเล็กน้อย เนื่องจาก PEG200 มีสายโซ่โมเลกุลสั้นกว่า PEG1000 ทำให้ทำหน้าที่เป็น buffer layer ได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น หากพิจารณาถึงปริมาณ OH ของ PEG พบว่าการเติม PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณเท่ากัน PEG200 มีปริมาณหมู่ OH มากกว่า PEG1000 ส่งผลให้เกิดพันธะไฮโดรเจนกับซิลิกาปริมาณมากกว่า ดังนั้น PEG200 จึงทำหน้าที่เป็น buffer layer ได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้นเวลาการคงรูปของ 15PSi/NR+PEG200 จึงมีค่าต่ำกว่า 15PSi/NR+PEG1000 พิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG ส่งผลให้เวลาการไหลและเวลาการคงรูปลดลง เนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็น buffer layer [25, 27, 29] เคลือบอยู่บนผิวของซิลิกา ช่วยลดการดูดซับสารเคมีของซิลิกา ทำให้เกิดปฏิกิริยาคาโนซ์เซชันได้เร็วขึ้นเวลาการไหลและเวลาการคงรูปจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุล พบว่าการเติม PEG200 ส่งผลให้เวลาการคงรูปสั้นกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจาก PEG200 มีสายโซ่โมเลกุลสั้นกว่า PEG1000 ทำให้ทำหน้าที่เป็น buffer layer ได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น หากพิจารณาถึงปริมาณ OH ของ PEG พบว่าการเติม PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณเท่ากัน PEG200 มีปริมาณหมู่ OH มากกว่า PEG1000 ส่งผลให้เกิดพันธะไฮโดรเจนกับซิลิกาปริมาณมากกว่า ดังนั้น PEG200 จึงทำหน้าที่เป็น buffer layer ได้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้นเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG200 จึงมีค่าต่ำกว่า 15Si-gel/NR+PEG1000 พิจารณาผลของชนิดซิลิกาต่อค่าเวลาการไหลและเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG พบว่าการเติม Si-gel ส่งผลให้เวลาการคงรูปนานกว่าการเติม PSi เนื่องจาก Si-gel มีพื้นที่ผิวมากกว่า PSi ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.4 ดังนั้นจึงสามารถหน่วงการเกิดปฏิกิริยาคาโนซ์เซชันได้มากกว่า



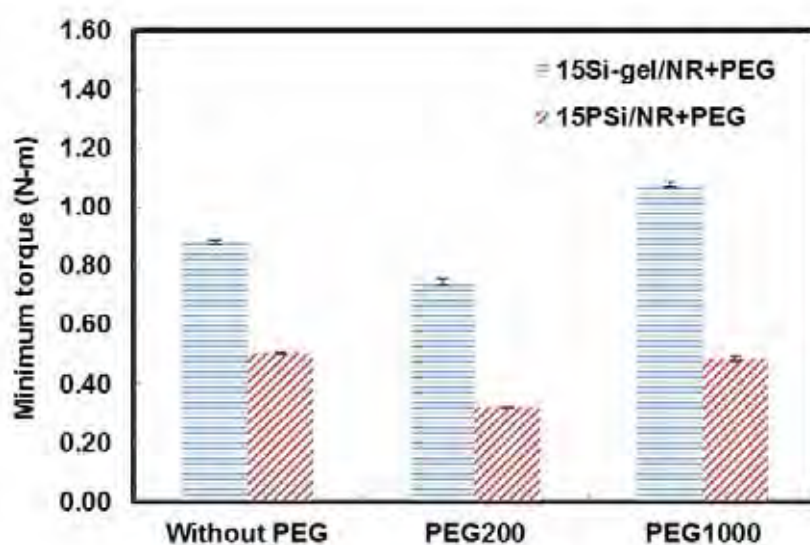
ภาพที่ 4.37 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเวลาการไหม้ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.38 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเวลาการคงรูปของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

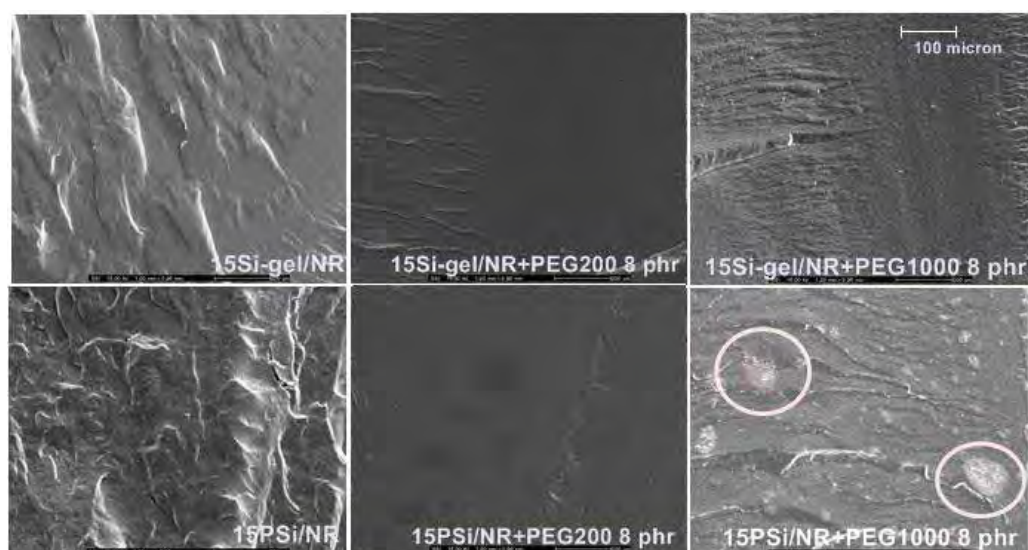
ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดต่ำสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.39 พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG ส่งผลให้ยางคอมพาวด์มีค่าแรงบิดต่ำสุดลดลงหรือกล่าวได้ว่ายางคอมพาวด์สามารถไหลได้ดีขึ้นเมื่อเติม PEG และการเติม PEG200 ส่งผลให้ยางไหลได้ดีกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจาก PEG200 มี

น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า PEG1000 ส่งผลให้มีความหนืดต่ำกว่า PEG1000 สามารถไหลกระจายตัวแทรกไปตามเนื้อเยื่อได้ดีกว่า อีกทั้งการเติม PEG200 ยังส่งผลให้ซิลิกาเกิดการกระจายตัวที่ดีกว่าการเติม PEG1000 แสดงคั่งภาพที่ 4.40 จึงทำให้การเติม PEG200 ช่วยให้ยางไหลได้ดีกว่าการเติม PEG1000 เมื่อพิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าพบว่าเมื่อเติม PEG200 ส่งผลให้ยางคอมพาวด์มีค่าแรงบิดต่ำสุดลดลง แต่เมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ยางคอมพาวด์มีค่าแรงบิดต่ำสุดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติม PEG1000 ทำให้ซิลิกาเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน จึงทำให้ยางคอมพาวด์ไหลได้ยากขึ้น

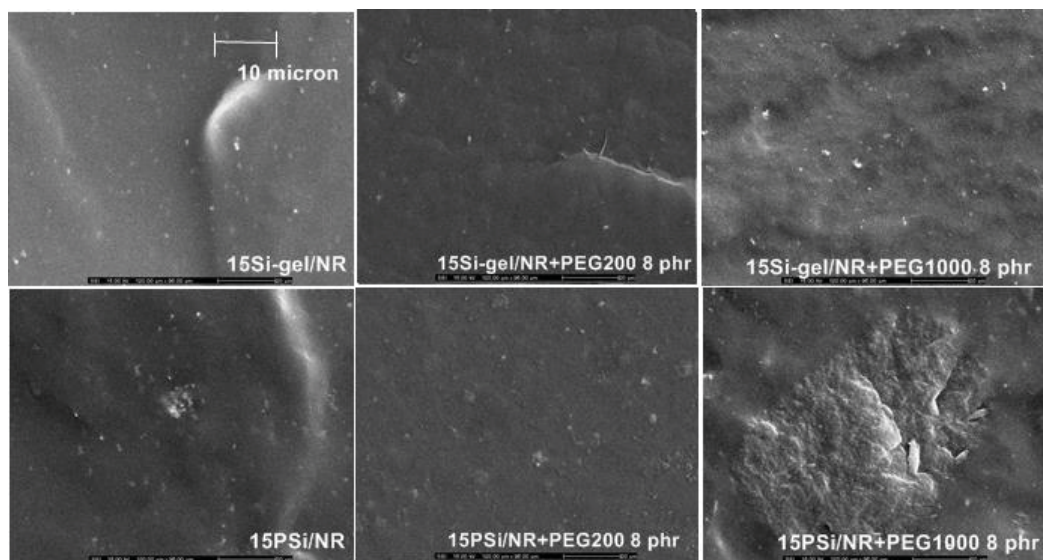


ภาพที่ 4.39 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าแรงบิดต่ำสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

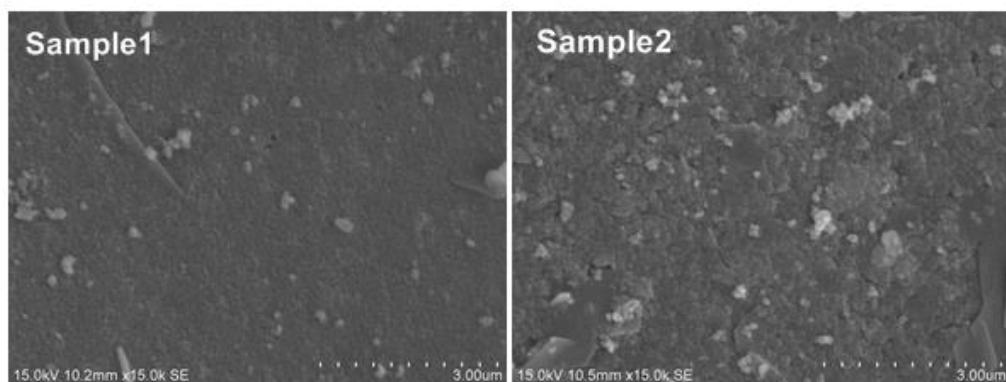
ก.



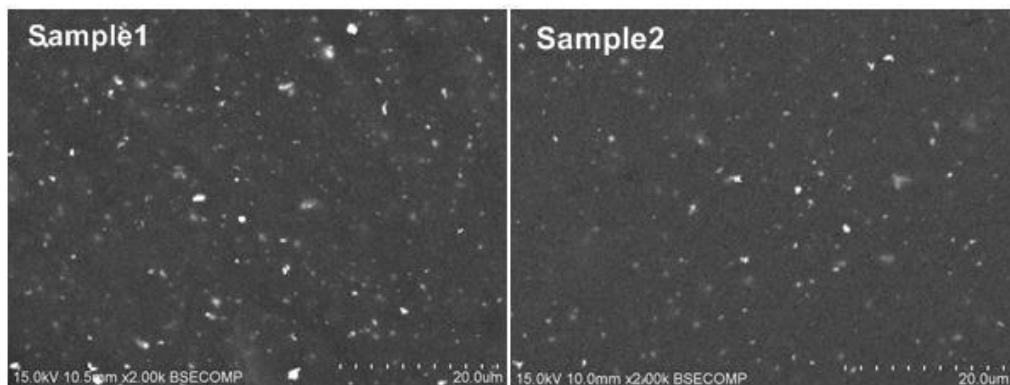
ข.



ค.

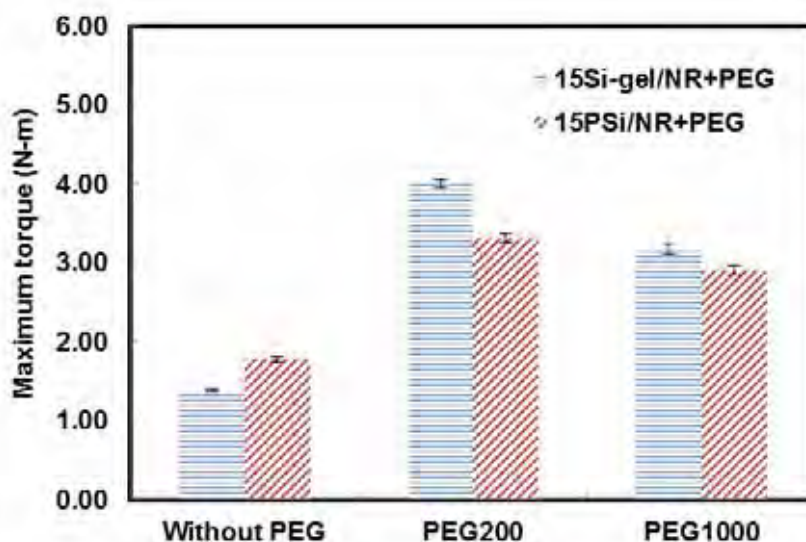


ง.



ภาพที่ 4.40 ภาพ SEM ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ที่กำลังขยาย ก.100 เท่า ข.1000 เท่า ค. อนุภาค Si-gel ที่อยู่ในชิ้นงานเมื่อนำไปเผาด้วย O_2 ง. ชิ้นงาน 15Si-gel/NR บริเวณรอยขาดเมื่อทดสอบ tensile testing

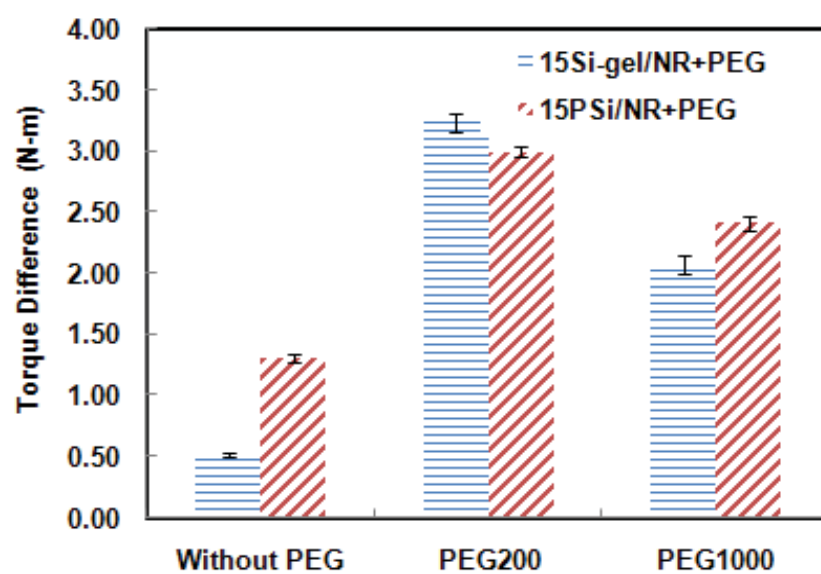
ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดสูงสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.41 พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าการเติม PEG ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง[25-27, 29] เมื่อเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG200 ให้ค่าแรงบิดสูงสุดมากกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจากการเติม PEG200 ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการเติม PEG1000 พิจารณาได้จากค่าผลต่างแรงบิดและสัดส่วนการบวมดังภาพที่ 4.42 และ 4.43 พิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าได้ผลการทดลองเช่นเดียวกับระบบที่เติม PSi คือการเติม PEG ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง พิจารณาได้จากค่าผลต่างแรงบิดและสัดส่วนการบวมตัวดังภาพที่ 4.42 และ 4.43 เมื่อเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG200 ให้ค่าแรงบิดสูงสุดมากกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจากการเติม PEG200 ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการเติม PEG1000 เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG มีค่าผลต่างแรงบิดมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG แสดงว่า 15Si-gel/NR+PEG มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG



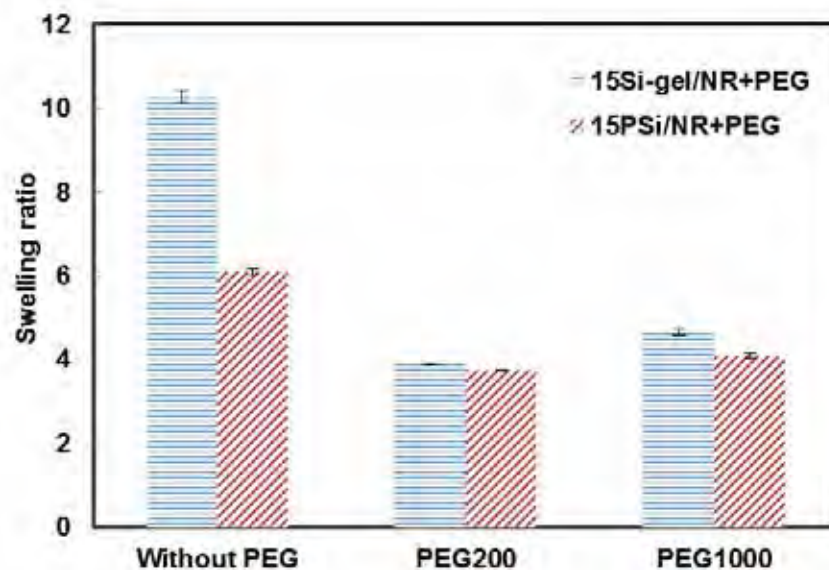
ภาพที่ 4.41 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าแรงบิดสูงสุดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ค่าผลต่างแรงบิดแสดงถึงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง[6, 7, 25, 28, 29] จากผลการทดลองภาพที่ 4.42 พบว่าเมื่อเติม PEG ทำให้ยาง vulcanizates ทั้งระบบ 15Si-

gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG มีค่าผลต่างแรงบิดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง เมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล พบว่า PEG200 มีค่าผลต่างแรงบิดสูงกว่าระบบที่เติม PEG1000 แสดงให้เห็นว่าการเติม PEG200 ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบที่เติม PEG1000 เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่าระบบที่เติม Si-gel มีค่าผลต่างแรงบิดน้อยกว่าระบบที่เติม PSi ยกเว้นในกรณีที่เติม PEG200 พบว่า การเติม Si-gel ให้ค่าผลต่างแรงบิดมากกว่าระบบที่เติม PSi



ภาพที่ 4.42 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าผลต่างแรงบิดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.43 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัวของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

4.11 ผลของ PEG200 และ 1000 ที่ปริมาณการเติม 8 phr ต่อคุณสมบัติเชิงกลของยางvulcanizates ก่อนและหลังทำบ่มเร่งด้วยความร้อน

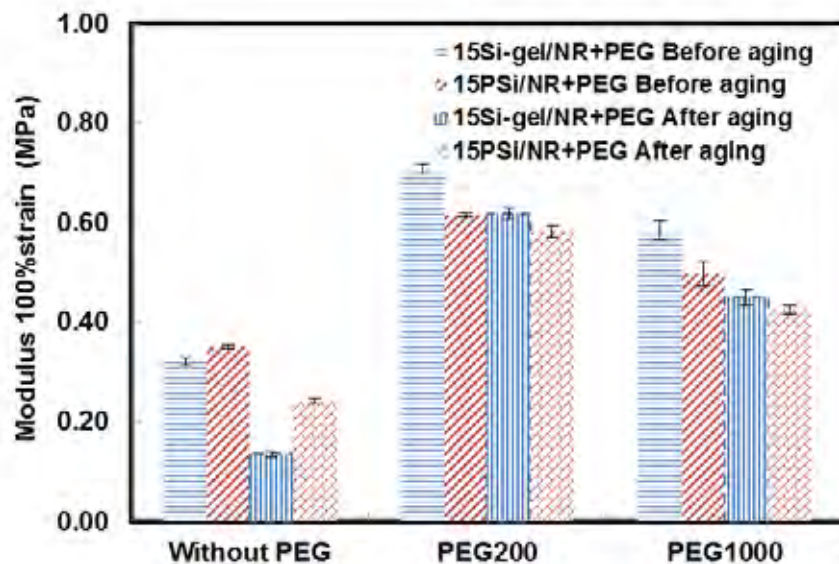
- โมดูลัส

ภาพที่ 4.44 และ 4.45 แสดงผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าโมดูลัสก่อนและหลังทำบ่มเร่งด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

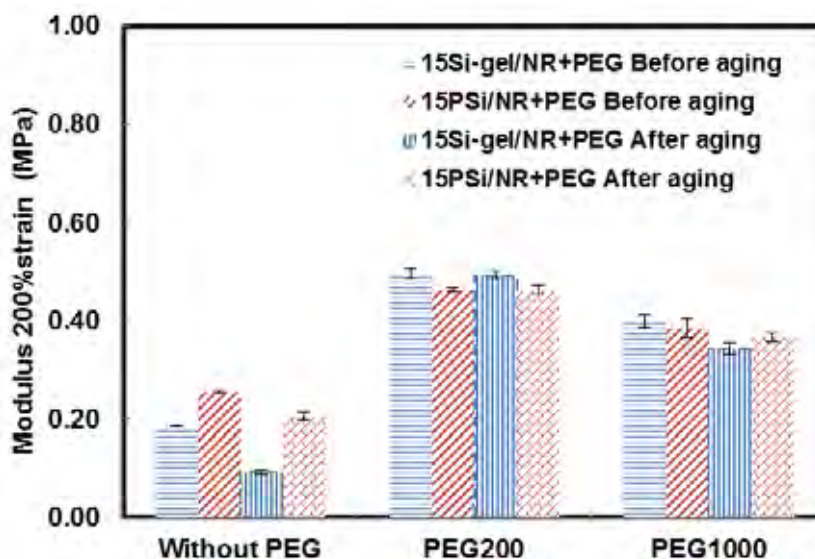
ก่อนบ่มเร่งด้วยความร้อน พิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG ค่าโมดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง[25-29] และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG 200 ให้ค่าโมดูลัสมากกว่าการเติม PEG1000[25-29] เนื่องจากการเติม PEG200 ทำให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการเติม PEG1000 เมื่อพิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับระบบ 15Si-gel/NR+PEG คือเมื่อเติม PEG ค่าโมดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG 200 ให้ค่าโมดูลัสมากกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจากการเติม PEG200 ทำให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการเติม PEG1000 อีกทั้งการเติม PEG1000 ยังทำให้ซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มก้อนในเนื้อยางทำให้ประสิทธิภาพการเสริมแรงของซิลิกาในเนื้อยางลดลง เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่า 15Si/NR มีค่าโมดูลัสน้อยกว่าระบบ

15PSi/NR [28] เนื่องจาก Si-gel มีพื้นที่ผิวมากกว่า PSi ทำให้ดูดซับสารเคมียางไม่ให้เกิด vulcanization ทำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของ 15Si-gel/NR น้อยกว่า 15PSi/NR แต่เมื่อเติม PEG ลงในยางทั้งสองระบบพบว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG มีค่าโมดูลัสมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG ในกรณีที่เติม PEG200 เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และการกระจายตัวที่ดีของ Si-gel ดังภาพที่ 4.40 แต่ในกรณีเติม PEG1000 พบว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของ 15PSi/NR+PEG มีค่ามากกว่า 15Si-gel/NR+PEG แต่พบว่าค่าโมดูลัสมีค่ามากกว่า 15PSi/NR+PEG เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีของ Si-gel

หลังบ่มเร่งด้วยความร้อน พบว่ายาง vulcanizates ให้ค่าโมดูลัสแนวโน้มเดียวกับก่อนทำบ่มเร่งด้วยความร้อน



ภาพที่ 4.44 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าโมดูลัสที่ 100% strain ก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



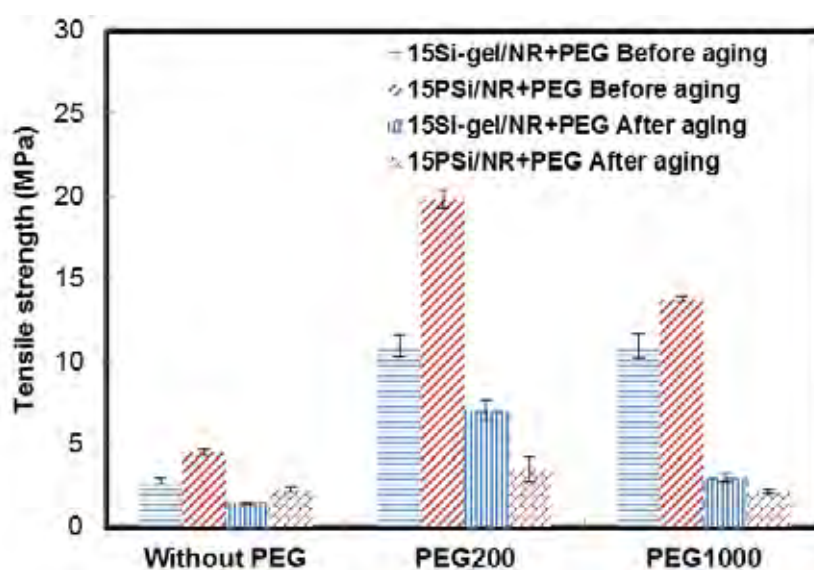
ภาพที่ 4.45 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าโมดูลัสที่ 200%strain ก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

- ความต้านทานต่อแรงดึง

ก่อนทำบ่มเร่งด้วยความร้อน พิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง [22, 25-29] และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG 200 ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจากการเติม PEG200 ทำให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการเติม PEG1000 เมื่อพิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับระบบ 15Si-gel/NR+PEG คือเมื่อเติม PEG ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG 200 ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าการเติม PEG1000 เนื่องจากการเติม PEG200 ทำให้ยาง vulcanizates มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าการเติม PEG1000 อีกทั้งการเติม PEG1000 ยังทำให้ซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มก้อนในเนื้อยาง ทำให้ใช้แรงดึงน้อยในการทำยางขาด เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่า 15Si/NR มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงน้อยกว่าระบบ 15PSi/NR เนื่องจาก Si-gel มีพื้นที่ผิวมากกว่า PSi ทำให้ดูดซับสารเคมียางไม่ให้เกิด vulcanization ทำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางของ 15Si-gel/NR น้อยกว่า 15PSi/NR ยกเว้นในกรณีเติม PEG200 พบว่าการเติม Si-gel มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่า แต่พบว่ามีความต้านทานต่อแรงดึงน้อยกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG เนื่องจากการเติม PEG200

ซึ่งเป็น PEG ที่มีสายโซ่โมเลกุลสั้น ลงในระบบ 15Si-gel/NR ที่มี Si-gel ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากกว่า PSi ส่งผลให้ PEG200 ทำหน้าที่เป็น buffer layer ได้ดีกว่าการเติมลงในระบบที่มี PSi ดังนั้น free PEG200 ในระบบ 15Si-gel/NR+PEG จึงมีอยู่น้อยกว่าในระบบ 15PSi/NR+PEG ทำให้ free PEG ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซออร์ให้กับระบบ 15PSi/NR+PEG มากกว่า ดังภาพ 4.40 ส่งผลให้ 15PSi/NR+PEG สามารถถูกดึงยืดได้มากกว่าแสดงดังภาพที่ 4.47 เมื่อยาง vulcanizates ถูกดึงยืดได้มากกว่าทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า stress induced crystallization ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของ 15PSi/NR+PEG จึงมากกว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG

หลังทำการบ่มเร่งด้วยความร้อน พบว่ายาง 15Si-gel/NR+PEG มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่า 15PSi/NR+PEG เนื่องจาก หลังบ่มเร่งสภาวะความร้อนในระบบ 15PSi/NR+PEG PEG เกิดการไหลมารวมตัวกันหรือกระจายตัวไม่ดีในเนื้อยาง แต่ใน 15Si-gel/NR+PEG มีอิทธิพลของ Si-gel cluster ส่งผลให้ PEG ไหลมารวมตัวกันยากขึ้น ส่งผลให้ 15Si-gel/NR+PEG สามารถถูกดึงยืดได้มากกว่า ดังภาพ 4.47 จึงเกิด stress induced crystallization มากกว่าใน 15PSi/NR+PEG[25-27, 29, 30, 37]

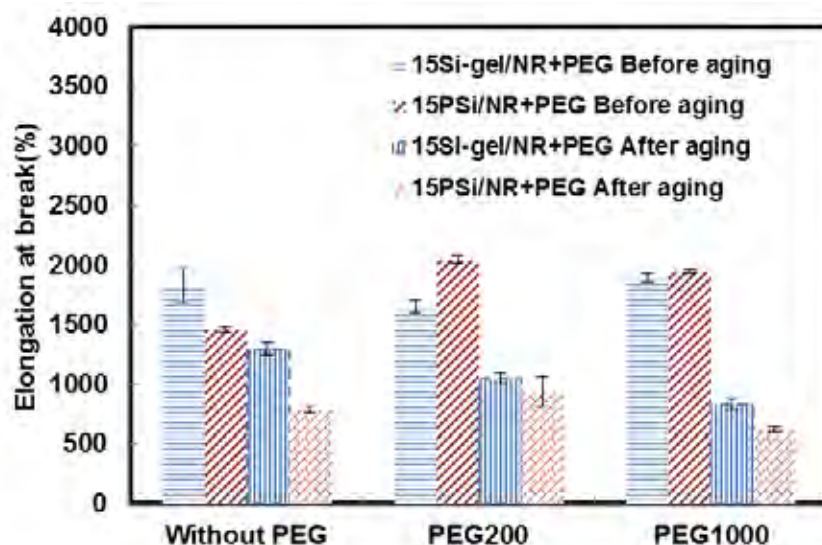


ภาพที่ 4.46 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าความต้านทานต่อแรงดึงก่อน และหลังบ่มเร่งสภาวะความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

- **เปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด**

ก่อนทำการบ่มแรงด้วยความร้อน พิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่าเมื่อเติม PEG ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับระบบ [25-27, 29] และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG1000 ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดมากกว่าการเติม PEG200 เนื่องจาก PEG1000 มีโซโมเลกุลยาวกว่า PEG200 ดังนั้นโมเลกุลยางจึงเกิดการเลื่อนผ่านกันได้ง่ายขึ้นเมื่อได้รับแรงดึง พิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าให้ผลการทดลองเช่นเดียวกับระบบ 15Si-gel/NR+PEG คือเมื่อเติม PEG ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับระบบ และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG พบว่าการเติม PEG1000 ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดใกล้เคียงกับการเติม PEG200 ซึ่งผลการทดลองต่างจากระบบ 15Si-gel/NR+PEG เนื่องจากในระบบ 15PSi/NR+PEG มีปัจจัยของการกระจายตัวของ PSi โดยการเติม PEG1000 ส่งผลให้ PSi ใน 15PSi/NR+PEG เกิดการรวมกลุ่มก้อน ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.40 ส่งผลให้ช่วงการดึงยึดของโมเลกุลยาง เมื่อพิจารณาชนิดซิลิกาต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดในกรณีไม่เติม PEG พบว่า 15Si-gel/NR มีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดน้อยกว่าระบบ 15PSi/NR เนื่องจาก 15Si-gel/NR มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่าระบบ 15PSi/NR ส่งผลให้ 15Si-gel/NR ถูกดึงยึดได้มากกว่า แต่เมื่อเติม PEG พบว่า 15Si-gel/NR+PEG มีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดน้อยกว่า 15PSi/NR+PEG เนื่องจากการเติม PEG200 ส่งผลให้ 15Si-gel/NR+PEG มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG แต่ในกรณีเติม PEG1000 พบว่า 15Si-gel/NR+PEG มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่า 15PSi/NR+PEG แต่ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดน้อยกว่า 15PSi/NR+PEG เนื่องจากการเติม PEG1000 ใน 15PSi/NR+PEG ช่วยให้โมเลกุลยางเลื่อนผ่านการง่ายขึ้นเมื่อได้รับแรงดึง

หลังทำการบ่มแรงด้วยความร้อน พบว่ายาง 15Si-gel/NR+PEG มีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดมากกว่า 15PSi/NR+PEG เนื่องจากการบ่มแรงสถานะความร้อนทำให้ PEG ใน 15PSi/NR+PEG ไหลมารวมกันได้ง่ายกว่าใน 15Si-gel/NR+PEG ซึ่งมีอิทธิพลของ Si-gel Cluster ช่วยป้องกันการไหลมารวมกันของ PEG ส่งผลให้ระบบ 15Si-gel/NR+PEG มีการกระจายตัวของ PEG ดีกว่าใน 15PSi/NR+PEG ดังนั้นจึงสามารถดึงยึด 15Si-gel/NR+PEG ได้มากกว่า 15PSi/NR+PEG [25-30, 37]

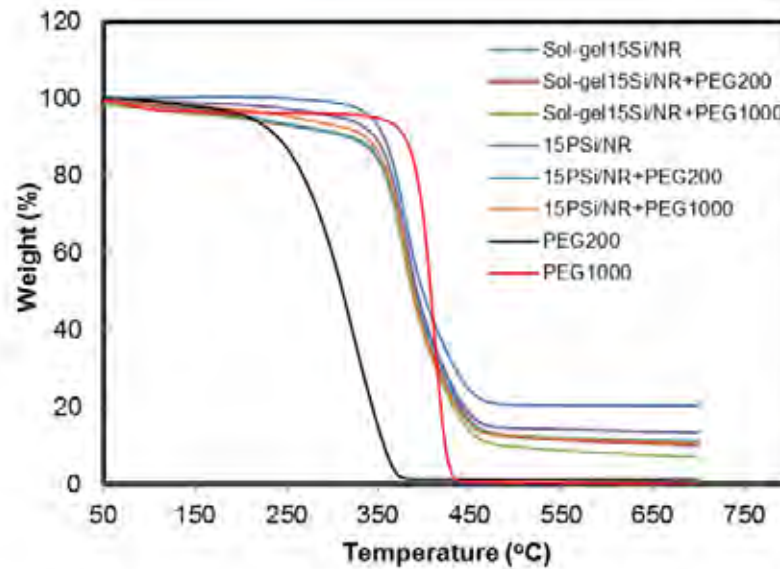


ภาพที่ 4.47 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาด ก่อนและหลังบ่มเร่งสภาวะความร้อนของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

4.12 การศึกษาความเสถียรทางความร้อน ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ความเสถียรทางความร้อนของยาง vulcanizates สามารถศึกษาจากเทคนิค thermogravimetric Analysis หรือ (TGA) โดยศึกษาจากอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (onset temperature) และอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (Td) ของยาง vulcanizates โดยถ้ายาง vulcanizates มี onset temperature หรือ Td สูง แสดงให้เห็นว่ายาง vulcanizates มีความเสถียรทางความร้อน [30, 37]

กราฟ TGA และตารางแสดงอุณหภูมิเริ่มสลายตัวทางความร้อน (onset) และ degradation temperature (Td) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG แสดงดังภาพที่ 4.48 และตารางที่ 4.1 จากการทดลองพบว่า การเติม PEG ทำให้อุณหภูมิ onset ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ลดลง เนื่องจาก PEG เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าโมเลกุลยาง แต่การเติม PEG ไม่ทำให้ค่า Td ของยางเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าการเติม PEG ไม่ช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้กับ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิติกาพบว่า 15PSi/NR+PEG มีความเสถียรทางความร้อนมากกว่า 15Si-gel/NR+PEG เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความเสถียรทางความร้อนเพิ่ม อีกทั้ง Si-gel มีปริมาณรพุนมากกว่า PSi ส่งผลให้สะสมความร้อนสูง ส่งผลให้ 15Si-gel/NR+PEG มีความเสถียรทางความร้อนน้อยกว่า 15PSi/NR+PEG หรือมีค่า Td ต่ำกว่านั่นเอง



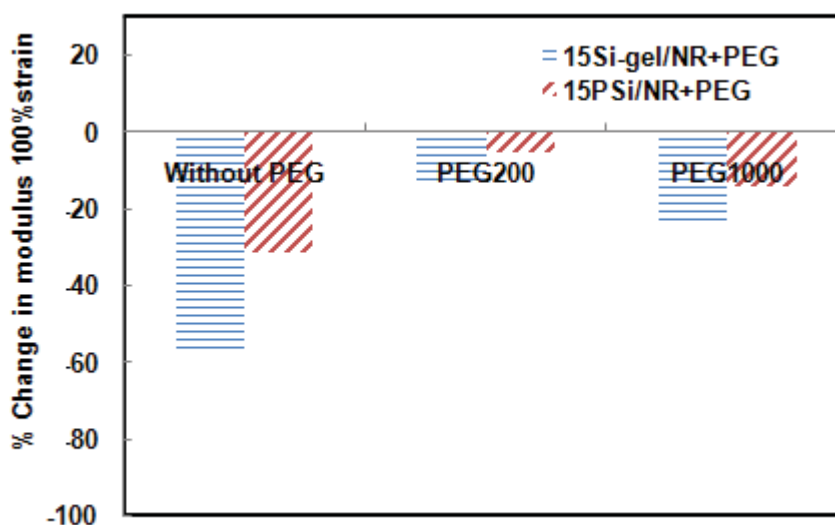
ภาพที่ 4.48 กราฟ TGA ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ตารางที่ 4.1 อุณหภูมิเริ่มสลายตัวทางความร้อน (onset) และ degradation temperature (Td) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

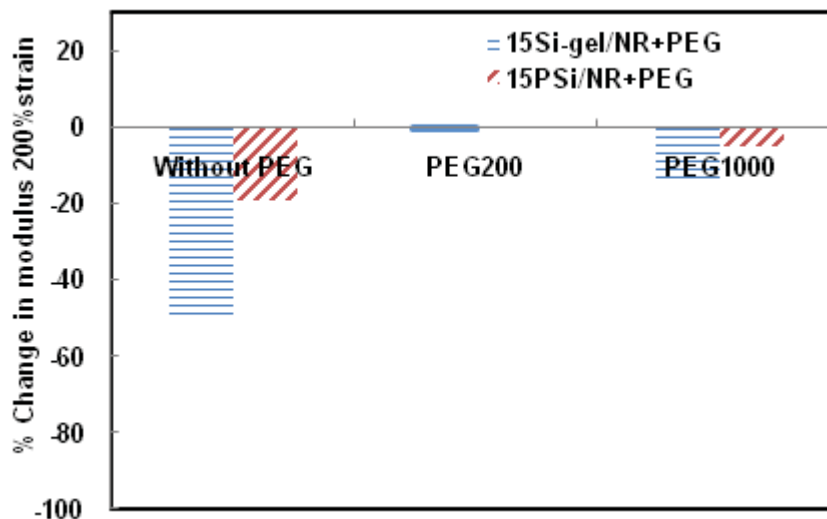
Formulae	Onset (°C)	Td (°C)
15PSi/NR	339.47	380.34
15PSi/NR+PEG200	337.98	379.96
15PSi/NR+PEG1000	339.02	380.71
15Si-gel/NR	338.90	379.81
15Si-gel/NR+PEG200	338.83	379.12
15Si-gel/NR+PEG1000	336.37	378.72
PEG200	227.32	321.69
PEG1000	377.15	410.24

ความเสถียรทางความร้อนยังสามารถศึกษาจาก เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกล(% change in modulus 100% และ 200%strain, tensile strength and elongation at break) เป็นค่าที่แสดงถึงความเสถียรทางความร้อนของยาง vulcanizates [37] เมื่อพิจารณาจาก vulcanizates แล้วพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลน้อยแสดงให้เห็นว่ามีความเสถียรทางความ

ร้อนกว่ายางที่มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลมาก ภาพที่ 4.49 และ 4.50 แสดงผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัสของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่าการเติม PEG ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัสของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG น้อยกว่า 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR อย่างเห็นได้ชัดเจน เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบผลของน้ำหนักโมเลกุลพบว่า ระบบที่เติม PEG 200 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัสน้อยกว่าระบบที่เติม PEG1000 แสดงให้เห็นว่าการเติม PEG200 ทำให้ยาง vulcanizate มีความเสถียรทางความร้อนมากกว่าระบบที่เติม PEG1000 เนื่องมาจากระบบที่เติม PEG200 มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่าระบบที่เติม PEG1000 ทั้งยังมีการกระจายตัวของซิลิกาที่ดีกว่าอีกด้วย เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัส จากการทดลองพบว่า ระบบที่ใช้ Si-gel มีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัสมากกว่าระบบที่เติม PSi แสดงให้เห็นว่าระบบที่เติม Si-gel มีความเสถียรทางความร้อนน้อยกว่าระบบที่เติม PSi ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเช่นเดียวกัน

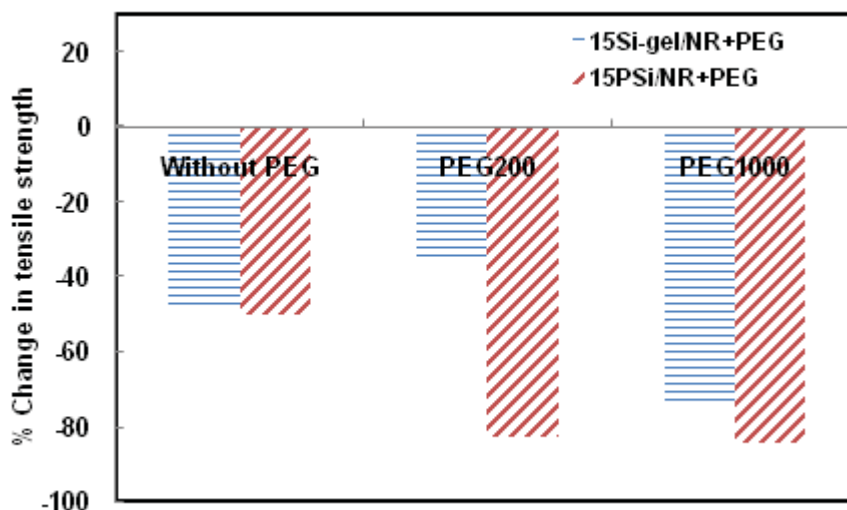


ภาพที่ 4.49 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงโมดูลัสที่ 100% strain ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



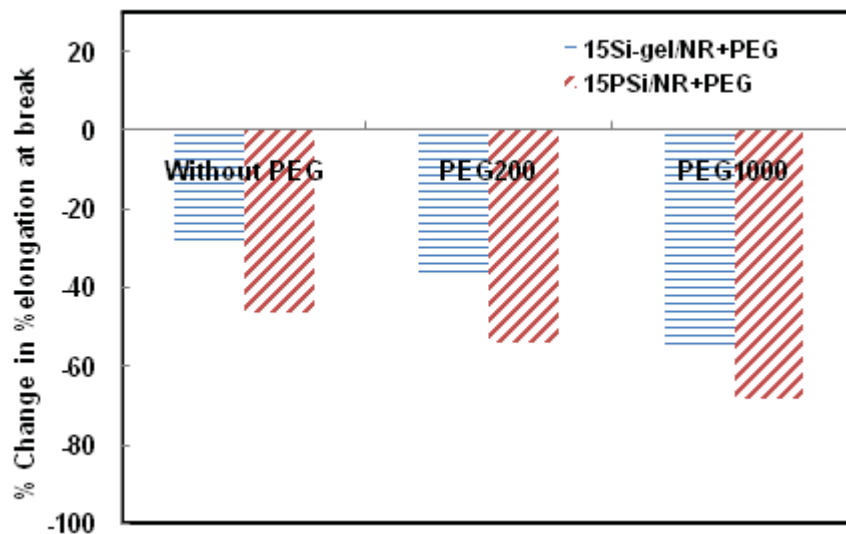
ภาพที่ 4.50 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง โมดูลัสที่ 200%strain ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ภาพที่ 4.51 แสดงผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานต่อแรงดึง จากการทดลองพบว่าการเติม PEG ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเนื่องจากการบ่มเร่งสภาวะความร้อนส่งผลให้ PEG ไหลมารวมกัน ยาง vulcanizates จึงสามารถถูกดึงยืดได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน[26] จากภาพที่ 4.52 การที่ยางถูกดึงยืดได้น้อยลงหรือมีเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดลดลงนั้น ส่งผลให้ stress induced crystallization เกิดได้ลดลง ค่าความต้านทานต่อแรงดึงจึงลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจนและจากผล TGA ในภาพที่ 4.48 และตารางที่ 4.1 พบว่าการเติม PEG ไม่ทำให้ Td เปลี่ยนแปลง แสดงว่าการลดลงของความต้านทานต่อแรงดึงมีปัจจัยหลักมาจากการที่ PEG ไหลมารวมกัน เมื่อพิจารณาผลของชนิด PEG พบว่า ระบบที่เติม PEG200 มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานต่อแรงดึงน้อยกว่าระบบที่เติม PEG1000 เนื่องจาก PEG1000 มีโมเลกุลยาวกว่า PEG200 ส่งผลให้เมื่อผ่านการบ่มเร่งสภาวะความร้อน PEG1000 เกิดการหลอมและไหลมารวมกัน จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาดมากกว่าหรือถูกดึงยืดได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน ดังนั้นการเกิด stress induced crystallization จึงลดลง ส่งผลให้ความต้านทานต่อแรงดึงของยาง vulcanizates ที่เติม PEG1000 ลดลงมากกว่าระบบที่เติม PEG200



ภาพที่ 4.51 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานต่อแรงดึงของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ภาพที่ 4.52 แสดงผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด จากการทดลองพบว่า การเติม PEG ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อผ่านการบ่มแรงสภาวะความร้อน ส่งผลให้ PEG ไหลมารวมกัน ยาง vulcanizates จึงสามารถถูกดึงยึดได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน และจากผล TGA ในภาพที่ 4.48 และตารางที่ 4.1 พบว่าการเติม PEG ไม่ทำให้ Td เปลี่ยนแปลง แสดงว่าการลดลงของเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด มีปัจจัยหลักมาจากการที่ PEG ไหลมารวมกัน ทำให้ยางสามารถดึงยึดได้น้อยลงอย่างเห็นได้ชัดเจน เมื่อพิจารณาผลของชนิด PEG พบว่า ระบบที่เติม PEG200 มีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดน้อยกว่าระบบที่เติม PEG1000 เนื่องจาก PEG1000 มีโมเลกุลยาวกว่า PEG200 ส่งผลให้เมื่อผ่านการบ่มแรงสภาวะความร้อน PEG1000 เกิดการหลอมและไหลมารวมกัน จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดมากกว่า หรือถูกดึงยึดได้ลดลงอย่างเห็นได้ชัดเจน

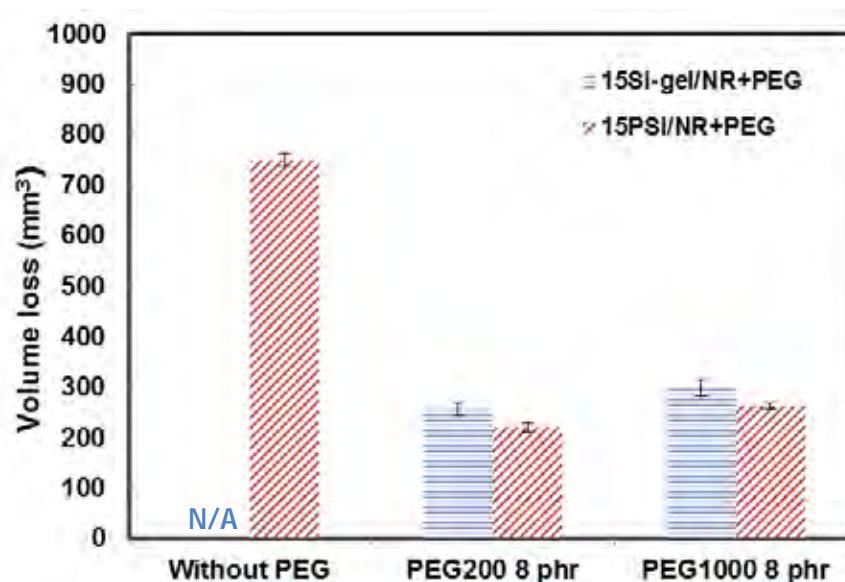


ภาพที่ 4.52 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่จุดขาด ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

4.13 การศึกษาความต้านทานต่อการขาดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

ค่าการต้านทานการขาด คือความสามารถของพื้นผิววัสดุในการต้านทานต่อการสึกหรอเนื่องจากการสัมผัสเสียดสีกัน ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากปริมาณของตัวอย่างยางที่สูญเสียไป (Volume loss) [7] โดยยางที่มีปริมาณของตัวอย่างสูญเสียไปสูง จะมีค่าการต้านทานการขาดที่ต่ำ ผลการทดลองแสดงได้ดังภาพที่ 4.53 จากผลการทดลองพบว่า ยาง 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ที่ไม่ได้เติม PEG มีปริมาณที่สูญเสียไปเนื่องจากการขาดปริมาณมาก และเมื่อพิจารณาระบบ 15Si-gel/NR พบว่าไม่สามารถทำการทดสอบได้เนื่องจากผิวหนัง่ายมีลักษณะนิ่มและเหนียว ส่งผลให้เครื่องไม่สามารถหนีบชิ้นงานเอาไว้ได้ แต่เมื่อเติม PEG ลงไปในยางทั้งสองระบบพบว่ามีปริมาณที่สูญเสียไปเนื่องจากการขาดปริมาณน้อยลง แสดงให้เห็นว่าการเติม PEG ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีความต้านทานต่อการขาด เนื่องจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มมากขึ้น เมื่อเติม PEG จากผลการทดลองยังสังเกตได้ว่าการเติม PEG200 ทำให้ยาง vulcanizates มีปริมาณที่สูญเสียไปเนื่องจากการขาดปริมาณน้อยกว่าระบบที่เติม PEG1000 ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเติม PEG200 มีขนาดสายโซ่โมเลกุลที่สั้นกว่า PEG1000 ทั้งยังมีหมู่ จำนวนหมู่ OH มากกว่าเมื่อเติมที่ปริมาณเท่ากัน ส่งผลให้มีปริมาณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่า จึงเป็นสาเหตุให้มีความต้านทานต่อการขาดที่มากกว่าระบบที่เติม PEG1000 เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกา พบว่าระบบที่เติม Si-gel PEG มีปริมาณที่สูญเสียไปเนื่องจากการขาดปริมาณมากกว่าระบบที่เติม PSi เนื่องจาก Si-gel มีปริมาณรูพรุนมากจึงสามารถดูดซับสารเคมียางไม่ให้ไปเกิดปฏิกิริยา

vulcanization ได้อย่างสมบูรณ์ จึงส่งผลให้มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางน้อยกว่าระบบที่เติม PSi



ภาพที่ 4.53 ผลของ PEG200 และ PEG1000 ที่ปริมาณ 8 phr ต่อค่า volume loss ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

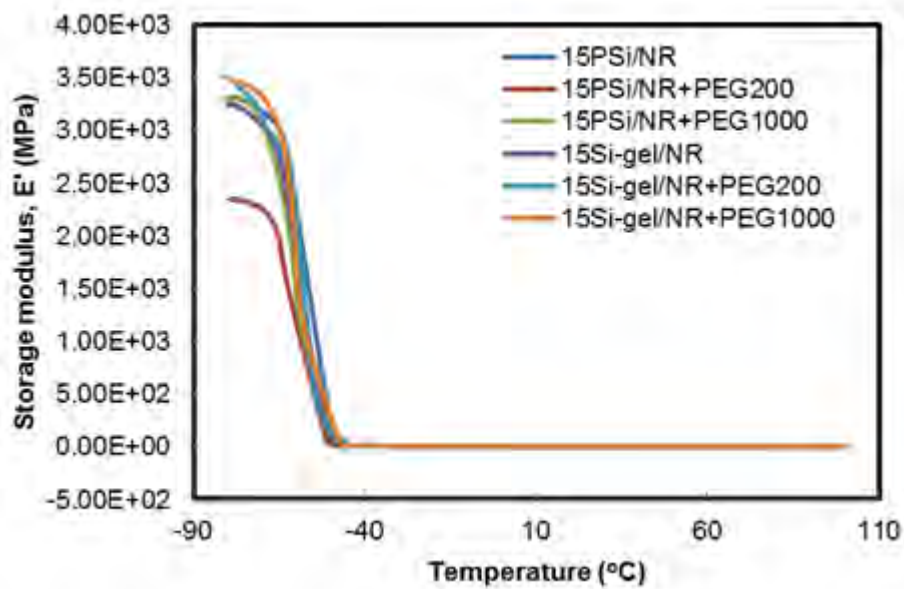
4.14 การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

การทดสอบอันตรกิริยา(interaction)ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติและซิลิกาสามารถทดสอบโดยเทคนิค dynamic mechanical analysis (DMA) ซึ่งแสดงออกมาในรูปของ storage modulus, loss modulus, tan delta และ glass transition temperature (T_g) แสดงดังภาพที่ 4.54, 4.55, 4.56, 4.57 และตารางที่ 4.2 พิจารณาค่า storage modulus ภาพที่ 4.54 จากผลการทดลองจะเห็นว่าค่า storage modulus ของยางแต่ละสูตรมีค่าใกล้เคียงกันยกเว้นสูตร 15PSi/NR+PEG200 ซึ่งมีค่า storage modulus น้อยกว่าสูตรอื่นอย่างเห็นได้ชัดเจนเนื่องจากการเติม PEG200 ที่ปริมาณ 8 phr เป็นการเติมที่มากเกินไปจนทำให้ยางมีความอ่อนตัวมากกว่าสูตรอื่นและในสูตรนี้ยังพบค่า T_g ที่ต่ำกว่าปกติอีกด้วย การเพิ่มขึ้นหรือลดลงของค่า T_g มีสาเหตุหลายประการด้วยกัน เช่น การเติมพลาสติกไซเซอร์, ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง, การกระจายตัวของสารตัวเติมเสริมแรง, การจัดเรียงตัวของสายโซ่ยางและน้ำหนักรโมเลกุลยาง ฯลฯ[21] จากผลการทดลองพบว่าการเติม PEG ส่งผลให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นในสูตร 15Si-gel/NR+PEG200, 15Si-gel/NR+PEG1000 และ 15PSi/NR+PEG1000 การที่ T_g เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเติม PEG ส่งผลให้ความหนาแน่นของ

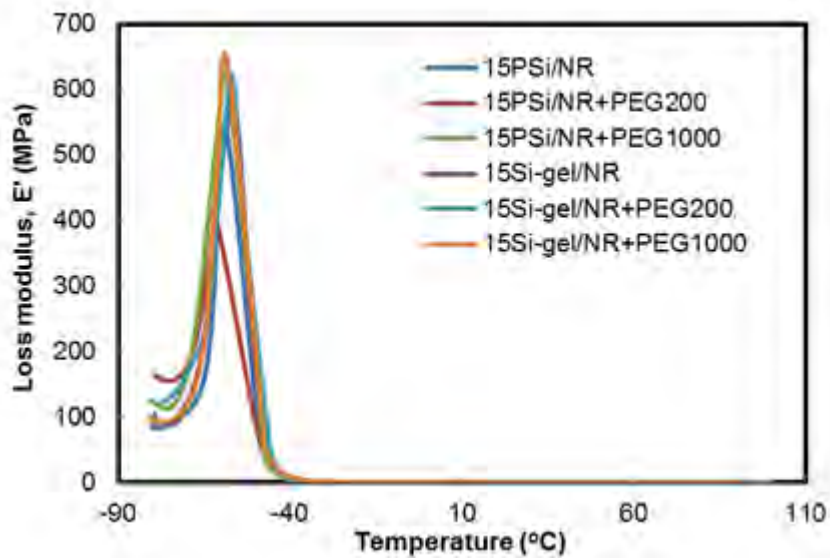
พันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น สายโซ่โมเลกุลยางเคลื่อนไหวยากขึ้น[21] การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพันธะของเชื่อมขวางพิจารณาได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าผลต่างแรงบิดและการลดลงของค่าสัดส่วนการบวมตัว ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.42 และ 4.43 แต่จะเห็นว่าการเติม PEG ในสูตร 15PSi/NR+PEG200 ค่า T_g ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมากนัก เพราะ T_g ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยที่กล่าวมาข้างต้น แต่ปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้ค่า T_g ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงแม้ว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางจะเพิ่มขึ้นก็ตาม คือการแทรกตัวของ PEG200 ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางปริมาณมากสามารถเห็นได้จากภาพ SEM ดังภาพ 4.40 การมีอยู่ของ PEG200 ในลักษณะนี้แสดงให้เห็นว่า PEG200 แทรกตัวอยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์[38] ทำให้โมเลกุลยางเคลื่อนไหวยากขึ้น การที่โมเลกุลยางเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้นสามารถพิจารณาได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดในภาพที่ 4.47 เมื่อพิจารณาถึงระบบ 15Si-gel/NR+PEG ที่มีการเติม PEG200 และ PEG1000 จากการทดลองพบว่า การเติม PEG200 ให้ค่า T_g สูงกว่าระบบที่เติม PEG1000 เนื่องจาก PEG200 มีขนาดโมเลกุลสั้นกว่า PEG1000 ดังนั้นจึงสามารถเกิดเป็น buffer layer ที่มีประสิทธิภาพดีกว่า PEG1000 ส่งผลให้ การเกิดพันธะเชื่อมขวางเกิดได้สมบูรณ์และมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมากกว่า พิจารณาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางได้จากค่าผลต่างแรงบิด ดังภาพที่ 4.42 ดังนั้นจึงเคลื่อนไหวสายโซ่โมเลกุลได้ยากขึ้นค่า T_g จึงเพิ่มขึ้น ซึ่งพิจารณาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางได้จากการเพิ่มขึ้นของค่าผลต่างแรงบิดและการลดลงของค่าสัดส่วนการบวมตัวแสดงดังภาพที่ 4.43 ในขณะที่ระบบ 15PSi/NR+PEG ที่มีการเติม PEG200 และ PEG1000 พบว่าการเติม PEG1000 ให้ค่า T_g สูงกว่าสูตร 15PSi/NR เนื่องจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้ PSi กระจายตัวไม่ดีก็ตาม เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกา พบว่าในสูตร 15Si-gel/NR และ 15Si-gel/NR+PEG200 มีค่า T_g มากกว่าระบบที่เติม PSi เนื่องจากอิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnected กันภายในยาง ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลยางถูก Si-gel cluster ขัดขวางการเคลื่อนไหว[21, 22] ถึงแม้ว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางมีน้อยกว่าก็ตาม แต่ในสูตร 15Si-gel/NR+PEG1000 กลับมีค่า T_g ต่ำกว่า 15PSi/NR+PEG1000 จากผลการทดสอบค่าผลต่างแรงบิดและค่าสัดส่วนการบวมตัวพบว่า 15Si-gel/NR+PEG1000 มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางต่ำกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG1000 ถึงแม้ว่าจะมีอิทธิพลของ Si-gel-rubber-Si-gel cluster ก็ตาม

ตารางที่ 4.2 ค่า glass transition temperature (T_g) ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

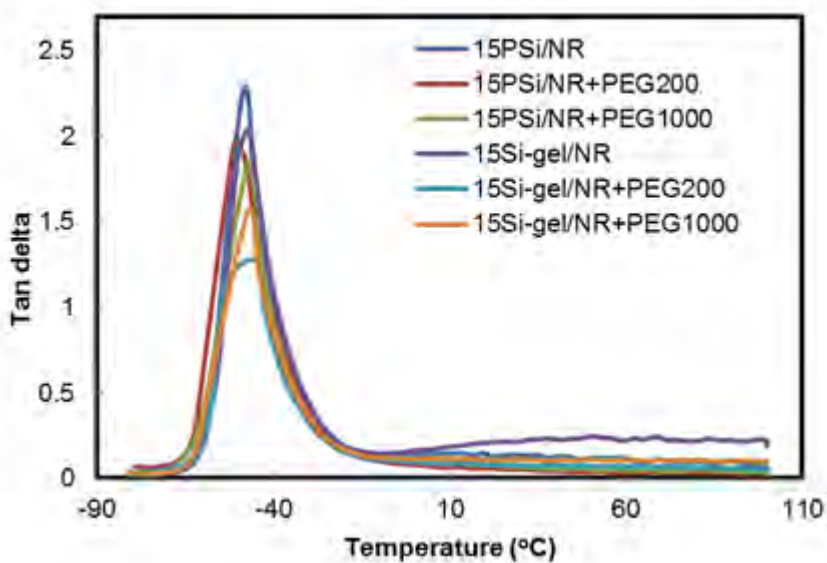
Formulae	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
15PSi/NR	-48.8
15PSi/NR+PEG200	-49
15PSi/NR+PEG1000	-46.8
15Si-gel/NR	-47
15Si-gel/NR+PEG200	-45.2
15Si-gel/NR+PEG1000	-47.2



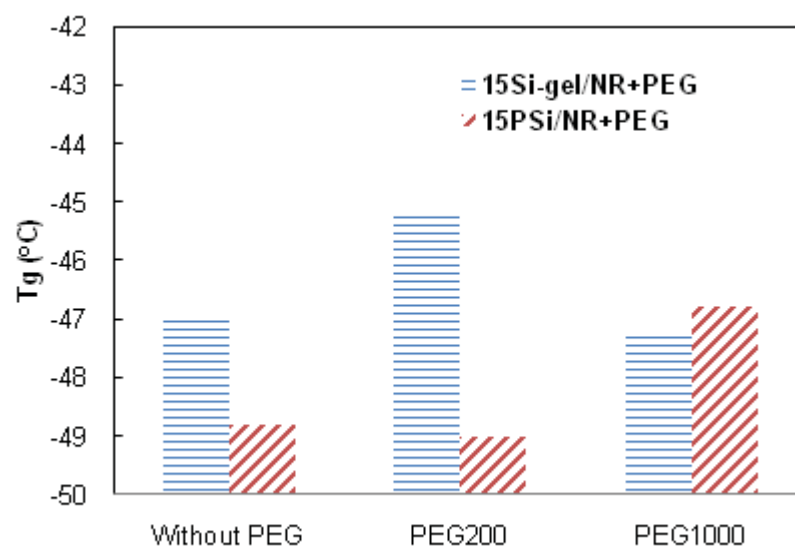
ภาพที่ 4.54 Storage modulus ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.55 Loss modulus ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.56 Tan delta ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG



ภาพที่ 4.57 T_g ของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้แบ่งส่วนของการทดลองออกเป็น 5 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากการสกัดซิลิกาในถ้ำเกลือให้อยู่ในรูปของสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) พร้อมทั้งทำการหาปริมาณของซิลิกาที่มีอยู่ในหนึ่งหน่วยปริมาตรของสารละลายโซเดียมซิลิเกต ตอนที่ 2 การเตรียมยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทูปริมาณ 15 phr (15Si-gel/NR) พร้อมทั้งศึกษาขนาดรูพรุนของซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทูในยางธรรมชาติ เทียบกับขนาดรูพรุนของซิลิกาแบบตกตะกอนโดยใช้เทคนิค nitrogen adsorption desorption isotherms ตอนที่ 3 ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อสมบัติการบวมสูง สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน(PSi) ตอนที่ 4 ศึกษาผลของปริมาณ PEG ต่อสมบัติการบวมสูง สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน(15PSi/NR) ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน(15PSi/NR) ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

ตอนที่ 1 การเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกต

1. สารละลายโซเดียมซิลิเกตได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์และถ้ำเกลือซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบถึง 60%

2. สารละลายโซเดียมซิลิเกตที่ได้เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดพบว่า มี Si-gel เกิดขึ้น 0.7023 กรัมซิลิกาต่อ 25 มิลลิลิตร สารละลายโซเดียมซิลิเกต คิดเป็นปริมาณซิลิกา 2.81 % ของสารละลายโซเดียมซิลิเกต

ตอนที่ 2 การเตรียมยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทูปริมาณ 15 phr(15Si-gel/NR)

1. การศึกษาการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคซิลิกาพบว่า Si-gel มีปริมาณพื้นที่ผิวที่มากกว่า PSi ทั้งยังมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบกว่า PSi

2. ลักษณะการอยู่ของ Si-gel ในเมตริกซ์ของยาง อยู่ในลักษณะของ Silica gel-rubber-silica gel cluster

ตอนที่ 3 ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของ PEG ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR) ที่ปริมาณการเติม PEG 2 phr

1. เมื่อเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR และ 15PSi/NR ส่งผลให้เวลาในการไหลและเวลาคงรูปลดลงและเมื่อน้ำหนักโมเลกุล PEG เพิ่มขึ้นพบว่าค่าเวลาในการไหลและเวลาคงรูปมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อพิจารณาผลของ Si-gel และ PSi พบว่า เมื่อเติม PEG ลงในระบบ Si-gel ส่งผลให้มีเวลาในการไหลและเวลาคงรูปมากกว่าระบบที่เติม PSi เป็นผลอันมาจาก Si-gel มีปริมาณพื้นที่ผิวมากกว่าในกรณีของ PSi

2. ค่าผลต่างแรงบิดและสัดส่วนการบวมตัวสามารถแสดงถึงความหนาแน่นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง จากการทดลองพบว่า การเติม PEG ส่งผลให้ปริมาณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลให้แรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นเมื่อเติม PEG

3. การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุล PEG ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดลดลงในกรณีของระบบ 15PSi/NR+PEG แต่ในกรณี 15Si-gel/NR+PEG พบว่า เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PEG เพิ่มขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดสูงสุดลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจาก อิทธิพลของแรงยึดเหนี่ยวของสายโซ่โมเลกุลยางที่แทรกอยู่ใน Si-gel กลุ่มหนึ่ง กับ Si-gel อีกกลุ่มหนึ่ง (Si-gel-rubber-Si-gel cluster) ที่เกิด interconnected กันภายในยาง พิจารณาผลของชนิดของซิลิกา พบว่า เมื่อเติม PEG ลงในระบบที่มี Si-gel ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดมีค่าน้อยกว่าระบบที่เติม PSi

4. เมื่อเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ส่งผลให้ค่าแรงบิดต่ำสุดเพิ่มขึ้น เนื่องการเติม PEG ทำให้การกระจายตัวของซิลิกาในยางแย่ง ซึ่งสามารถเห็นการเกาะกลุ่มกันของซิลิกาจากภาพ SEM และเมื่อพิจารณาผลของการเติมซิลิกาต่างชนิดกันของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG พบว่า ระบบของ 15Si-gel/NR+PEG มีค่าแรงบิดต่ำสุดมากกว่า 15PSi/NR+PEG

5. การเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ส่งผลให้ค่าโมดูลัส ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดและค่าความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของน้ำหนักโมเลกุลพบว่า เมื่อน้ำหนักโมเลกุล PEG เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าโมดูลัส ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดและค่าความแข็งที่ผิวลดลง เมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกาพบว่า เมื่อเติม PEG ลงในระบบที่มี Si-gel ส่งผลให้ค่าโมดูลัส ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าน้อยกว่าระบบที่มี PSi

6. ผลของ PEG ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด เมื่อพิจารณาระบบ 15Si-gel/NR+PEG พบว่า การเติม PEG ส่งผลให้ยาง vulcanizates สามารถขยายตัวได้น้อยลง เปอร์เซ็นต์

การดึงยึดที่จุดขาดลดลง เมื่อพิจารณาระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดเพิ่มขึ้นเมื่อเติม PEG และเมื่อน้ำหนักโมเลกุล PEG เพิ่มขึ้น พบว่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดมีค่าเพิ่มขึ้น

ตอนที่ 4 ศึกษาผลของปริมาณ PEG ต่อสมบัติการบวมสูง สมบัติเชิงกล ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู (15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR)

1. เมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้เวลาในการไหลและเวลาคงรูปลดลง เมื่อพิจารณาผลของการเพิ่มขึ้นของปริมาณ PEG1000 พบว่า เมื่อปริมาณ PEG1000 เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เวลาในการไหลและเวลาคงรูปลดลงและเริ่มคงที่เมื่อเติม PEG 1000 ที่ปริมาณ 2 phr ในกรณีเวลาในการไหล และที่ปริมาณ 10 phr ในกรณีของเวลาคงรูป เมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกาพบว่า ระบบที่เติม Si-gel มีการลดลงของเวลาในการไหลและเวลาคงรูปมากกว่าระบบที่เติม PSi

2. ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดต่ำสุด พบว่าเมื่อเติม PEG1000 ไม่ทำให้ค่าแรงบิดต่ำสุดของยางเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อเติม PEG1000 เมื่อพิจารณาผลของชนิดของซิลิกาพบว่า การเติม Si-gel ส่งผลให้ยางไหลได้ยากกว่า PSi ค่าแรงบิดต่ำสุดของระบบ 15Si-gel/NR+PEG จึงมากกว่าระบบ 15PSi/NR+PEG

3. ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าแรงบิดสูงสุด พบว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นและเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ค่าแรงบิดสูงสุดลดลง เมื่อพิจารณาผลของชนิดซิลิกาพบว่า ที่ปริมาณการเติม PEG1000 ต่างๆ พบว่าระบบ 15PSi/NR+PEG มีค่าแรงบิดสูงสุดมากกว่า 15Si-gel/NR+PEG แต่เมื่อเติม PEG1000 ปริมาณมากพบว่าระบบ 15Si-gel/NR+PEG มีค่าแรงบิดสูงสุดมากกว่า 15PSi/NR+PEG

4. ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าผลต่างแรงบิดของ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ค่าผลต่างแรงบิดเพิ่มขึ้นและเมื่อเติม PEG1000 ในปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ค่าผลต่างแรงบิดลดลง

5. ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อค่าสัดส่วนการบวมตัว พบว่าการเติมในปริมาณที่มากขึ้น ในกรณีของระบบ 15Si-gel/NR+PEG ส่งผลให้ยาง vulcanizates มีการบวมตัวลดลง แต่ในกรณีของระบบ 15PSi/NR+PEG พบว่าการเติม PEG1000 ส่งผลให้มีการบวมตัวลดลง แต่เมื่อเติมที่ปริมาณมากพบว่าการบวมตัวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง

6. การเติม PEG1000 ในปริมาณมากส่งผลให้ซิลิกาเกิดการรวมกลุ่มก้อนกันมากขึ้นในเนื้อยาง

7. ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติเชิงกล จากการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 ส่งผลให้ค่าโมดูลัสและค่าความแข็งที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่หากเติมในปริมาณมากเกินไปส่งผล

ให้สมบัติดังกล่าวลดลง ในส่วนของค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาด ให้ผลการทดลองมีแนวโน้มเดียวกันคือในช่วงแรกเมื่อเติม PEG1000 ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG1000 คุณสมบัติดังกล่าวมีแนวโน้มลดลง และเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อเติม PEG1000 ในปริมาณมาก

8. ผลของปริมาณ PEG1000 ต่อเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาด จากการทดลองพบว่าเมื่อเติม PEG1000 ในปริมาณเพิ่มขึ้นค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่จุดขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

9. การเติม PEG1000 ลงในระบบ 15Si-gel/NR+PEG ที่ปริมาณ 8 phr ให้คุณสมบัติเชิงกลดีเทียบเท่า การเติม PEG1000 ลงในระบบ 15PSi/NR+PEG

ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต ของยางที่มีซิลิกาเจลที่เกิดแบบอินซิทู(15Si-gel/NR) เทียบกับยางที่มีซิลิกาแบบตกตะกอน (15PSi/NR) ที่มีการปรับปรุงด้วย PEG

1. การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของระบบ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ที่มีการเติม PEG200 และ PEG1000 จากการทดลองพบว่าระบบที่เติม PEG200 มีความเสถียรทางความร้อนมากกว่าระบบที่เติม PEG1000

2. การศึกษาความต้านทานต่อการขูดจากจากการทดลองพบว่าระบบที่เติม PEG200 มีความต้านทานต่อการขูดมากกว่าระบบที่เติม PEG1000

3. การศึกษาอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับเนื้อยางธรรมชาติ โดยการทดสอบ DMA เพื่อดูค่า T_g จากการทดลองพบว่าระบบที่เติม Si-gel มี T_g มากกว่าระบบที่เติม PSi แสดงว่า การเติม Si-gel ลงในยางธรรมชาติช่วยปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางธรรมชาติ และเมื่อเติม PEG ลงใน 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ส่งผลให้ T_g เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเติม PEG ช่วยให้สายโซ่โมเลกุลยางเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวางแต่ยกเว้นในกรณีของการเติม PEG200 ในระบบ 15PSi/NR+PEG ส่งผลให้ T_g ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่ได้เติม PEG

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยในครั้งนี้ศึกษาผลของ PEG ต่อยางธรรมชาติในระบบ 15Si-gel/NR+PEG และ 15PSi/NR+PEG ผู้วิจัยมีการศึกษาทั้งผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG และปริมาณการเติม PEG ต่อสมบัติการบ่มสุก สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงกลพลวัต จากการทดลองพบว่า PEG สามารถเกิด buffer layer บนผิวซิลิกาได้เนื่องจากการเกิด hydrogen bonding ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ PEG กับ หมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา ในการทดลองครั้งต่อไปหากลองเปลี่ยนจาก PEG เป็น Glycerol ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่าจะทำให้เกิด hydrogen bonding กับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกาได้แข็งแรงมากขึ้น

บรรณานุกรม

- [1] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (2554). ยางธรรมชาติ Accessed 11 มีนาคม.
Available from
<http://staff.kmutt.ac.th/~isirsang/men%20333%20natural%20rubber%201-2553.pdf>
- [2] Peng, Z., Kong, L. X., Li, S.-D., Chen, Y., and Huang, M. F. (2007). "Self-assembled natural rubber/silica nanocomposites: Its preparation and characterization." *Composites Science and Technology*, 67, 15-16: 3130-3139.
- [3] Rattanasom, N., and Prasertsri, S. (2009). "Relationship among mechanical properties, heat ageing resistance, cut growth behaviour and morphology in natural rubber: Partial replacement of clay with various types of carbon black at similar hardness level." *Polymer Testing*, 28, 3: 270-276.
- [4] Chakraborty, S., Kar, S., Dasgupta, S., Mukhopadhyay, R., Bandyopadhyay, S., Joshi, M., and Ameta, S. C. "Study of the properties of in-situ sodium activated and organomodified bentonite clay-SBR rubber nanocomposites - part II: Physical property." *Polymer Testing*, 29, 6: 679-684.
- [5] Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. (2002). "An improved method for production of silica from rice hull ash." *Bioresource Technology*, 85, 3: 285-289.
- [6] พงษ์ธร แซ่ฮุย (2548). ยาง : ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- [7] พงษ์ธร แซ่ฮุย (2550). ยาง: กระบวนการผลิตและการทดสอบ. ปทุมธานี: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ.
- [8] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. (2554). ยางธรรมชาติ. Accessed 15 มีนาคม. Available from
<http://th.wikipedia.org/wiki/ยางธรรมชาติ>
- [9] หน่วยเทคโนโลยียาง (2554). ชนิดของยางและการใช้งาน Accessed 15 มีนาคม. Available from
<http://rubber.sc.mahidol.ac.th/rubbertech/NR.htm>
- [10] พงษ์ธร แซ่ฮุย (2550). สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- [11] พงษ์ธร แซ่ฮุย. (2554). การใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมในยาง Accessed 15 มีนาคม Available from <http://www.rubbercenter.org/rubbertech/Silica.pdf>

- [12] Thongsang, S., and Sombatsompop, N. (2006). "Effect of NaOH and Si69 Treatments on the Properties of Fly Ash Filled NR Composites." **Polymer Composites**, 27, 1: 30-40.
- [13] Ikeda, Y., and Kohjiya, S. (1997). "In situ formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method." **Polymer**, 38, 17: 4417-4423.
- [14] Ishak, Z. A. M., and Bakar, A. A. (1995). "An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR)." **European Polymer Journal**, 31, 3: 259-269.
- [15] Narayan, P., Singhanian, S., Consultants, S. (2554). บทความ **Adding to the mix** Accessed 30 มีนาคม Available from <http://www.ricehuskash.com/index.htm>
- [16] Hewitt, N. 25-88 (2007). **Compounding Precipitated Silica in Elastomers**.
- [17] วิกีพีเดีย สารานุกรมเสรี. (2554). **Polyethylene glycol** Accessed 30 มีนาคม Available from http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_glycol
- [18] วิกีพีเดีย สารานุกรมเสรี. (2554). **Polypropylene glycol** Accessed 30 มีนาคม Available from http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene_glycol
- [19] Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J. (2000). "A simple method for production of pure silica from rice hull ash." **Bioresource Technology**, 73, 3: 257-262.
- [20] Li, T., and Wang, T. (2008). "Preparation of silica aerogel from rice hull ash by drying at atmospheric pressure." **Materials Chemistry and Physics**, 112, 2: 398-401.
- [21] Thongpin, C., Rodsunthia, R., and Sripetdee, C. (2011). "The study of interaction between NR molecule and silica particles in Si-gel/NR system". 37th Congress on Science and Technology of Thailand. Bangkok, Thailand.
- [22] Thongpin, C., Sripetdee, C., and Rodsunthia, R. (2011). "Cure characteristic, mechanical properties and morphology of in-situ silica-gel/NR composites". 18th International Conference on composite materials. Jeju Island, Korea.
- [23] Wu, Y.-P., Wang, Y.-Q., Zhang, H.-F., Wang, Y.-Z., Yu, D.-S., Zhang, L.-Q., and Yang, J. (2005). "Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension." **Composites Science and Technology**, 65, 7-8: 1195-1202.

- [24] Kohjiya, S., Katoh, A., Shimanuki, J., Hasegawa, T., and Ikeda, Y. (2005). "Three-dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomography." *Polymer*, 46, 12: 4440-4446.
- [25] da Costa, H. M., Abrantes, T. A. S., Nunes, R. C. R., Visconte, L. L. Y., and Furtado, C. R. G. (2003). "Design and analysis of experiments in silica filled natural rubber compounds-effect of castor oil." *Polymer Testing*, 22, 7: 769-777.
- [26] Jose, L., and Joseph, R. (1995). "Study of the Effect of Polyethylene Glycols and Glycerol in Filled Natural Rubber Latex Vulcanizates." *International Journal of Polymeric Materials*, 27, 189-208.
- [27] Carretero-González, J., Valentín, J. L., Arroyo, M., Saalwächter, K., and Lopez-Manchado, M. A. (2008). "Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network." *European Polymer Journal*, 44, 11: 3493-3500
- [28] เขาวน ศรีเพชรดีจันทร์ฉาย ทองปิ่น. (2553). "การศึกษาการใช้ซิลิกาเจลขนาดนาโนชนิดมีรูพรุน ที่สังเคราะห์จากถ่านแกลบเพื่อเสริมแรงในยางธรรมชาติ โดยกระบวนการโซลเจล." วิทยานิพนธ์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ศิลปากร.
- [29] Hewitt, N. (2007). **Chapter 2 - Compounding precipitated silica in natural rubber.** Norwich, NY: William Andrew Publishing.
- [30] Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., and Hatthapanit, K. (2007). "Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings." *European Polymer Journal*, 43, 1: 185-193.
- [31] Sae-oui, P., Sirisinha, C., Hatthapanit, K., and Thepsuwan, U. (2005). "Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system." *Polymer Testing*, 24, 4: 439-446.
- [32] จันทร์ฉาย ทองปิ่น รัตติญา รอดสันเทียะราชศักดิ์ ชินวรรังสี วรฉัตร นันทดิลก. (2552). "การศึกษาผลของ ถ่านล่อยที่มีต่อสมบัติในการบ่ม สมบัติเชิงกล และ โครงสร้างพื้นฐานของยางที่มี Silica Gel ที่เกิดแบบ In-situ เป็นสารเสริมแรง." วิทยานิพนธ์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ศิลปากร.

- [33] Agarwal, K., Setua, D. K., and Sekhar, K. (2005). "Scanning electron microscopy study on the influence of temperature on tear strength and failure mechanism of natural rubber vulcanizates." **Polymer Testing**, 24, 6: 781-789.
- [34] Pandey, K. N., Setua, D. K., and Mathur, G. N. (2003). "Material behaviour: Fracture topography of rubber surfaces: an SEM study." **Polymer Testing**, 22, 3: 353-359.
- [35] Young, R.J. and P. Lovell (1991). **Introduction to polymers**. 2nd. London: CHAPMAN & HALL.
- [36] Madhusoodanan, K. N., and Varghese, S. (2006). "Technological and Processing Properties of Natural Rubber Layered Silicate-Nanocomposites by Melt Intercalation Process." **Journal of Applied Polymer Science**, 102 2537–2543.
- [37] Sirisinha, C., Saeoui, P., and Guaysomboon, J. (2004). "Oil and thermal aging resistance in compatibilized and thermally stabilized chlorinated polyethylene/natural rubber blends." **Polymer**, 45, 14: 4909-4916.
- [38] Verhoeven, J., Schaeffer, R., Bouwstra, J. A., and Junginger, H. E. (1989). "The physico-chemical characterization of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-methacrylic acid: 2. Effect of water, PEG 400 and PEG 6000 on the glass transition temperature." **Polymer**, 30, 10: 1946-1950.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลการทดลองจากเทคนิคต่างๆ

1. การศึกษา cure characteristic

ตารางที่ ก1 การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อ cure characteristic ของยางคอมพาวด์

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS (MPa)
1	15PSi/NR	1:05	3:12	0.507	1.733	1.281
2	15PSi/NR	1:03	3:09	0.505	1.766	1.279
3	15PSi/NR	1:04	3:12	0.502	1.786	1.284
4	15PSi/NR	1:03	3:13	0.510	1.789	1.364
5	15PSi/NR	1:05	3:13	0.495	1.842	1.346
Avg.		1:04	3:11	0.504	1.783	1.311
SD.		0.001	0.001	0.005	0.035	0.037
1	15PSi/NR+PEG200	0:28	2:43	0.640	3.962	3.320
2	15PSi/NR+PEG200	0:28	2:40	0.637	3.804	3.164
3	15PSi/NR+PEG200	0:28	2:43	0.632	3.849	3.212
4	15PSi/NR+PEG200	0:28	2:45	0.667	3.932	3.301
5	15PSi/NR+PEG200	0:27	2:45	0.642	3.903	3.270
Avg.		0:27	2:43	0.644	3.890	3.253
SD.		0.0003	0.0013	0.0121	0.0569	0.0578
1	15PSi/NR+PEG300	0:28	2:35	0.636	3.751	3.125
2	15PSi/NR+PEG300	0:28	2:35	0.629	3.737	3.086
3	15PSi/NR+PEG300	0:29	2:37	0.611	3.681	3.066
4	15PSi/NR+PEG300	0:28	2:35	0.626	3.671	3.128
5	15PSi/NR+PEG300	0:29	2:36	0.616	3.654	3.035
Avg.		0:28	2:35	0.623	3.699	3.088
SD.		0.000	0.001	0.009	0.038	0.036

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15PSi/NR+PEG400	0:33	2:24	0.417	3.291	2.873
2	15PSi/NR+PEG400	0:34	2:26	0.417	3.431	3.011
3	15PSi/NR+PEG400	0:34	2:28	0.419	3.300	2.884
4	15PSi/NR+PEG400	0:33	2:27	0.417	3.285	2.869
5	15PSi/NR+PEG400	0:34	2:25	0.418	3.394	2.976
Avg.		0:33	2:26	0.417	3.340	2.923
SD.		0.000	0.001	0.001	0.060	0.059
1	15PSi/NR+PEG1000	0:29	2:16	0.521	3.270	2.823
2	15PSi/NR+PEG1000	0:29	2:18	0.529	3.337	2.810
3	15PSi/NR+PEG1000	0:29	2:12	0.525	3.376	2.870
4	15PSi/NR+PEG1000	0:28	2:10	0.514	3.352	2.861
5	15PSi/NR+PEG1000	0:28	2:23	0.526	3.331	2.856
Avg.		0:28	2:15	0.523	3.333	2.844
SD.		0.000	0.003	0.005	0.035	0.023
1	15Si/NR	7:39	19:26	0.870	1.395	0.525
2	15Si/NR	8:39	18:39	0.881	1.402	0.521
3	15Si/NR	8:27	19:56	0.881	1.403	0.522
4	15Si/NR	7:38	18:52	0.888	1.344	0.484
5	15Si/NR	8:14	19:18	0.880	1.407	0.527
Avg.		8:07	19:14	0.880	1.390	0.516
SD.		0.017	0.019	0.006	0.023	0.016

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15Si/NR+PEG200	1:17	8:22	1.058	2.182	1.075
2	15Si/NR+PEG200	1:13	7:49	1.156	2.231	1.076
3	15Si/NR+PEG200	1:22	7:45	1.101	2.177	1.078
4	15Si/NR+PEG200	1:19	8:32	1.191	2.221	1.090
5	15Si/NR+PEG200	1:15	7:58	1.111	2.229	1.118
Avg.		1:17	8:05	1.123	2.208	1.087
SD.		0.002	0.013	0.046	0.024	0.016
1	15Si/NR+PEG300	1:20	8:24	1.065	2.163	1.109
2	15Si/NR+PEG300	1:21	8:31	1.084	2.172	1.091
3	15Si/NR+PEG300	1:20	8:13	1.092	2.194	1.129
4	15Si/NR+PEG300	1:13	8:16	1.099	2.174	1.083
5	15Si/NR+PEG300	1:16	7:57	1.081	2.187	1.125
Avg.		1:18	8:16	1.0841	2.1781	1.1072
SD.		0.002	0.008	0.0115	0.0108	0.0181
1	15Si/NR+PEG400	1:18	8:24	1.157	2.251	1.092
2	15Si/NR+PEG400	1:15	8:16	1.163	2.237	1.089
3	15Si/NR+PEG400	1:19	8:10	1.138	2.282	1.101
4	15Si/NR+PEG400	1:15	7:39	1.182	2.306	1.100
5	15Si/NR+PEG400	1:17	7:40	1.168	2.257	1.100
Avg.		1:16	8:01	1.161	2.266	1.096
SD.		0.001	0.013	0.015	0.024	0.005

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS (MPa)
1	15Si/NR+PEG1000	1:16	7:22	1.152	2.210	1.132
2	15Si/NR+PEG1000	1:12	7:28	1.154	2.268	1.194
3	15Si/NR+PEG1000	1:13	8:07	1.156	2.286	1.132
4	15Si/NR+PEG1000	1:11	7:22	1.161	2.293	1.111
5	15Si/NR+PEG1000	1:14	7:26	1.153	2.289	1.116
Avg.		1:13	7:33	1.155	2.269	1.137
SD.		0.001	0.012	0.003	0.031	0.030

ตารางที่ ก2 การศึกษาผลของปริมาณ PEG1000 ต่อ cure characteristic ของยางคอมพาวด์

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15PSi/NR	1:05	3:12	0.507	1.733	1.281
2	15PSi/NR	1:03	3:09	0.505	1.766	1.279
3	15PSi/NR	1:04	3:12	0.502	1.786	1.284
4	15PSi/NR	1:03	3:13	0.510	1.789	1.364
5	15PSi/NR	1:05	3:13	0.495	1.842	1.346
Avg.		1:04	3:11	0.504	1.783	1.311
SD.		0.001	0.001	0.005	0.035	0.037
1	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	0:34	2:32	0.545	3.056	2.463
2	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	0:35	2:26	0.547	2.995	2.402
3	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	0:34	2:24	0.527	2.992	2.438
4	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	0:35	2:22	0.539	2.975	2.448
5	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	0:34	2:14	0.540	2.995	2.465
Avg.		0:34	2:23	0.540	3.003	2.443
SD.		0.000	0.004	0.007	0.028	0.023
1	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	0:29	2:16	0.521	3.270	2.823
2	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	0:29	2:18	0.529	3.337	2.810
3	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	0:29	2:12	0.525	3.376	2.870
4	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	0:28	2:10	0.514	3.352	2.861
5	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	0:28	2:23	0.526	3.331	2.856
Avg.		0:28	2:15	0.523	3.333	2.844
SD.		0.000	0.003	0.005	0.035	0.023

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	0:29	2:32	0.599	3.364	2.743
2	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	0:28	2:23	0.609	3.427	2.867
3	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	0:28	2:34	0.604	3.365	2.765
4	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	0:29	2:28	0.597	3.481	2.818
5	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	0:28	2:26	0.595	3.477	2.884
Avg.		0:28	2:28	0.601	3.423	2.815
SD.		0.000	0.003	0.005	0.052	0.055
1	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	0:34	2:24	0.489	2.891	2.319
2	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	0:35	2:20	0.495	2.814	2.424
3	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	0:35	2:24	0.467	2.960	2.389
4	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	0:35	2:26	0.485	2.992	2.440
5	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	0:34	2:26	0.494	2.883	2.487
Avg.		0:34	2:24	0.486	2.908	2.412
SD.		0.000	0.002	0.010	0.063	0.056
1	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	0:37	2:34	0.236	2.860	2.356
2	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	0:38	2:41	0.231	2.826	2.304
3	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	0:37	2:40	0.237	2.900	2.415
4	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	0:38	2:40	0.237	2.870	2.430
5	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	0:37	2:34	0.232	2.856	2.365
Avg.		0:37	2:37	0.235	2.862	2.374
SD.		0.000	0.002	0.003	0.024	0.045

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	0:35	2:39	0.251	2.542	2.256
2	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	0:35	2:33	0.247	2.504	2.277
3	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	0:35	2:41	0.242	2.507	2.264
4	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	0:36	2:42	0.234	2.497	2.260
5	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	0:36	2:35	0.252	2.512	2.250
Avg.		0:35	2:38	0.245	2.512	2.261
SD.		0.000	0.002	0.007	0.016	0.009
1	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	0:37	2:59	0.262	2.106	2.063
2	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	0:38	2:57	0.285	2.190	2.118
3	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	0:38	3:22	0.268	2.095	2.158
4	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	0:39	2:53	0.278	2.213	2.101
5	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	0:37	2:58	0.263	2.189	2.128
Avg.		0:37	3:01	0.271	2.158	2.114
SD.		0.001	0.007	0.009	0.048	0.031
1	15Si/NR	7:39	19:26	0.870	1.395	0.525
2	15Si/NR	8:39	18:39	0.881	1.402	0.521
3	15Si/NR	8:27	19:56	0.881	1.403	0.522
4	15Si/NR	7:38	18:52	0.888	1.344	0.484
5	15Si/NR	8:14	19:18	0.880	1.407	0.527
Avg.		8:07	19:14	0.880	1.390	0.516
SD.		0.017	0.019	0.006	0.023	0.016

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15Si/NR+PEG1000 1 phr	2:50	12:50	0.862	1.643	0.748
2	15Si/NR+PEG1000 1 phr	2:37	14:12	0.857	1.639	0.732
3	15Si/NR+PEG1000 1 phr	2:42	13:48	0.832	1.609	0.781
4	15Si/NR+PEG1000 1 phr	3:18	12:55	0.847	1.655	0.782
5	15Si/NR+PEG1000 1 phr	3:03	13:07	0.837	1.585	0.778
Avg.		2:54	13:22	0.847	1.626	0.764
SD.		0.010	0.022	0.012	0.026	0.020
1	15Si/NR+PEG1000 2 phr	1:16	7:22	1.152	2.210	1.132
2	15Si/NR+PEG1000 2 phr	1:12	7:28	1.154	2.268	1.194
3	15Si/NR+PEG1000 2 phr	1:13	8:07	1.156	2.286	1.132
4	15Si/NR+PEG1000 2 phr	1:11	7:22	1.161	2.293	1.111
5	15Si/NR+PEG1000 2 phr	1:14	7:26	1.153	2.289	1.116
Avg.		1:13	7:33	1.155	2.269	1.137
SD.		0.001	0.012	0.003	0.031	0.030
1	15Si/NR+PEG1000 4 phr	0:56	5:02	1.188	2.683	1.479
2	15Si/NR+PEG1000 4 phr	0:55	4:18	1.161	2.660	1.472
3	15Si/NR+PEG1000 4 phr	0:54	4:58	1.166	2.634	1.473
4	15Si/NR+PEG1000 4 phr	0:54	4:58	1.152	2.586	1.420
5	15Si/NR+PEG1000 4 phr	0:54	5:15	1.167	2.645	1.493
Avg.		0:54	4:54	1.167	2.642	1.467
SD.		0.001	0.013	0.012	0.032	0.025

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15Si/NR+PEG1000 8 phr	0:44	4:08	1.077	3.111	2.024
2	15Si/NR+PEG1000 8 phr	0:44	3:53	1.096	3.147	2.034
3	15Si/NR+PEG1000 8 phr	0:44	3:43	1.072	3.124	2.051
4	15Si/NR+PEG1000 8 phr	0:42	4:01	1.074	3.296	2.053
5	15Si/NR+PEG1000 8 phr	0:43	3:56	1.075	3.207	2.222
Avg.		0:43	3:56	1.079	3.177	2.077
SD.		0.001	0.006	0.009	0.068	0.074
1	15Si/NR+PEG1000 10 phr	0:39	3:49	0.863	2.841	1.956
2	15Si/NR+PEG1000 10 phr	0:39	3:50	0.883	2.874	1.979
3	15Si/NR+PEG1000 10 phr	0:40	3:40	0.884	2.839	1.928
4	15Si/NR+PEG1000 10 phr	0:39	3:43	0.878	2.831	1.943
5	15Si/NR+PEG1000 10 phr	0:39	3:40	0.894	2.788	1.948
Avg.		0:39	3:44	0.880	2.834	1.951
SD.		0.000	0.003	0.010	0.028	0.017
1	15Si/NR+PEG1000 12 phr	0:41	3:45	0.945	2.697	1.778
2	15Si/NR+PEG1000 12 phr	0:41	3:57	0.944	2.766	1.776
3	15Si/NR+PEG1000 12 phr	0:41	3:40	0.944	2.766	1.791
4	15Si/NR+PEG1000 12 phr	0:41	3:52	0.940	2.714	1.793
5	15Si/NR+PEG1000 12 phr	0:41	3:53	0.942	2.645	1.768
Avg.		0:41	3:49	0.943	2.717	1.781
SD.		0	0.004	0.002	0.046	0.009

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15Si/NR+PEG1000 15 phr	0:40	3:48	0.733	2.551	1.816
2	15Si/NR+PEG1000 15 phr	0:40	3:46	0.717	2.606	1.754
3	15Si/NR+PEG1000 15 phr	0:41	3:45	0.767	2.560	1.906
4	15Si/NR+PEG1000 15 phr	0:40	3:41	0.778	2.833	1.632
5	15Si/NR+PEG1000 15 phr	0:38	4:01	0.743	2.639	1.784
Avg.		0:39	3:48	0.747	2.638	1.779
SD.		0.001	0.005	0.022	0.103	0.089

ตารางที่ ก3 การศึกษาผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อสมบัติเชิงกลของ vulcanizates

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15PSi/NR+PEG200	0:28	2:07	0.320	3.307	3.059
2	15PSi/NR+PEG200	0:29	2:07	0.318	3.372	2.932
3	15PSi/NR+PEG200	0:29	2:07	0.326	3.204	2.981
4	15PSi/NR+PEG200	0:29	2:10	0.315	3.332	3.014
5	15PSi/NR+PEG200	0:30	2:08	0.317	3.364	2.991
Avg.		0:29	2:07	0.319	3.316	2.995
SD.		0.000	0.001	0.004	0.061	0.041
1	15PSi/NR+PEG1000	0:34	2:24	0.489	2.891	2.319
2	15PSi/NR+PEG1000	0:35	2:20	0.495	2.814	2.424
3	15PSi/NR+PEG1000	0:35	2:24	0.467	2.960	2.389
4	15PSi/NR+PEG1000	0:35	2:26	0.485	2.992	2.440
5	15PSi/NR+PEG1000	0:34	2:26	0.494	2.883	2.487
Avg.		0:34	2:24	0.486	2.908	2.412
SD.		0.000	0.002	0.010	0.063	0.056

ลำดับ	วัสดุ	ts(m:s)	tc ₉₀ (m:s)	ML(MPa)	MH(MPa)	ΔS(MPa)
1	15Si-gel/NR+PEG200	0:29	2:32	0.728	4.000	3.273
2	15Si-gel/NR+PEG200	0:31	2:24	0.755	4.080	3.324
3	15Si-gel/NR+PEG200	0:32	2:33	0.743	3.997	3.265
4	15Si-gel/NR+PEG200	0:31	2:34	0.752	4.007	3.194
5	15Si-gel/NR+PEG200	0:32	2:37	0.751	3.945	3.115
Avg.		0:31	2:32	0.746	4.006	3.234
SD.		0.001	0.003	0.010	0.043	0.073
1	15Si-gel/NR+PEG1000	0:44	4:08	1.077	3.111	2.024
2	15Si-gel/NR+PEG1000	0:44	3:53	1.096	3.147	2.034
3	15Si-gel/NR+PEG1000	0:44	3:43	1.072	3.124	2.051
4	15Si-gel/NR+PEG1000	0:42	4:01	1.074	3.296	2.053
5	15Si-gel/NR+PEG1000	0:43	3:56	1.075	3.207	2.222
Avg.		0:43	3:56	1.079	3.177	2.077
SD.		0.001	0.006	0.009	0.068	0.074

2. การศึกษาสมบัติเชิงกล

ตารางที่ ก4 การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ที่ ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15PSi/NR	4.750	1480.000	0.254	0.348
2	15PSi/NR	4.570	1440.000	0.257	0.348
3	15PSi/NR	4.470	1470.000	0.256	0.355
4	15PSi/NR	4.370	1460.000	0.256	0.348
5	15PSi/NR	4.240	1420.000	0.258	0.356
Avg.		4.480	1454.000	0.256	0.351
SD.		0.174	21.541	0.002	0.004
1	15PSi/NR+PEG200	18.280	1700.000	0.548	0.736
2	15PSi/NR+PEG200	17.332	1650.000	0.529	0.754
3	15PSi/NR+PEG200	16.483	1680.000	0.578	0.769
4	15PSi/NR+PEG200	18.944	1750.000	0.538	0.679
5	15PSi/NR+PEG200	22.122	1760.000	0.534	0.796
Avg.		18.632	1708.000	0.545	0.747
SD.		1.934	41.665	0.018	0.039
1	15PSi/NR+PEG300	17.287	1850.000	0.505	0.629
2	15PSi/NR+PEG300	20.040	1700.000	0.519	0.655
3	15PSi/NR+PEG300	15.536	1760.000	0.512	0.658
4	15PSi/NR+PEG300	18.724	1730.000	0.514	0.659
5	15PSi/NR+PEG300	15.278	1760.000	0.521	0.655
Avg.		17.373	1760.000	0.514	0.651
SD.		1.828	50.200	0.006	0.011

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15PSi/NR+PEG400	17.098	1880.000	0.453	0.583
2	15PSi/NR+PEG400	16.938	2000.000	0.441	0.566
3	15PSi/NR+PEG400	17.258	1790.000	0.460	0.594
4	15PSi/NR+PEG400	14.417	1800.000	0.444	0.579
5	15PSi/NR+PEG400	18.163	1970.000	0.460	0.595
Avg.		16.775	1888.000	0.452	0.583
SD.		1.253	85.650	0.008	0.011
1	15PSi/NR+PEG1000	5.021	1730.000	0.283	0.446
2	15PSi/NR+PEG1000	5.081	1720.000	0.280	0.446
3	15PSi/NR+PEG1000	4.723	1800.000	0.279	0.439
4	15PSi/NR+PEG1000	4.357	1780.000	0.281	0.434
5	15PSi/NR+PEG1000	4.582	1620.000	0.279	0.438
Avg.		4.753	1730.000	0.280	0.441
SD.		0.271	62.610	0.001	0.005
1	15Si/NR	2.740	1740.000	0.185	0.313
2	15Si/NR	2.860	1710.000	0.185	0.316
3	15Si/NR	3.100	1690.000	0.188	0.334
4	15Si/NR	2.570	2050.000	0.188	0.318
5	15Si/NR	2.540	1960.000	0.185	0.318
Avg.		2.762	1830.000	0.186	0.320
SD.		0.205	146.561	0.001	0.007

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15Si/NR+PEG200	7.185	1900.000	0.305	0.468
2	15Si/NR+PEG200	7.773	1850.000	0.306	0.470
3	15Si/NR+PEG200	8.318	1850.000	0.306	0.489
4	15Si/NR+PEG200	7.144	1840.000	0.316	0.468
5	15Si/NR+PEG200	8.520	1870.000	0.306	0.468
Avg.		7.788	7.788	1862.000	0.308
SD.		0.565	0.565	21.354	0.004
1	15Si/NR+PEG300	7.488	1890.000	0.311	0.472
2	15Si/NR+PEG300	6.837	1830.000	0.312	0.473
3	15Si/NR+PEG300	7.432	1850.000	0.306	0.476
4	15Si/NR+PEG300	6.505	1800.000	0.303	0.469
5	15Si/NR+PEG300	7.612	1910.000	0.305	0.464
Avg.		7.175	1856.000	0.307	0.471
SD.		0.429	39.799	0.004	0.004
1	15Si/NR+PEG400	6.930	1890.000	0.308	0.485
2	15Si/NR+PEG400	6.849	1810.000	0.306	0.484
3	15Si/NR+PEG400	6.723	1920.000	0.306	0.487
4	15Si/NR+PEG400	6.573	1940.000	0.310	0.481
5	15Si/NR+PEG400	6.341	1920.000	0.313	0.490
Avg.		6.683	1896.000	0.308	0.485
SD.		0.210	45.869	0.003	0.003

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15Si/NR+PEG1000	5.021	1730.000	0.283	0.446
2	15Si/NR+PEG1000	5.081	1720.000	0.280	0.446
3	15Si/NR+PEG1000	4.723	1800.000	0.279	0.439
4	15Si/NR+PEG1000	4.357	1780.000	0.281	0.434
5	15Si/NR+PEG1000	4.582	1620.000	0.279	0.438
Avg.		4.753	1730.000	0.280	0.441
SD.		0.271	62.610	0.001	0.005

ตารางที่ ๓5 การศึกษาผลของปริมาณ PEG1000 ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15PSi/NR	4.750	1480.000	0.254	0.348
2	15PSi/NR	4.570	1440.000	0.257	0.348
3	15PSi/NR	4.470	1470.000	0.256	0.355
4	15PSi/NR	4.370	1460.000	0.256	0.348
5	15PSi/NR	4.240	1420.000	0.258	0.356
Avg.		4.480	1454.000	0.256	0.351
SD.		0.174	21.541	0.002	0.004
1	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	13.977	1700.000	0.383	0.508
2	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	13.348	1870.000	0.389	0.497
3	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	11.456	1720.000	0.392	0.512
4	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	10.892	1670.000	0.415	0.537
5	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	10.914	1750.000	0.412	0.543
Avg.		12.117	1742.000	0.398	0.520
SD.		1.293	69.109	0.013	0.017
1	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	13.447	1830.000	0.411	0.521
2	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	15.158	1830.000	0.407	0.521
3	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	14.298	1780.000	0.404	0.522
4	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	13.364	1760.000	0.411	0.529
5	15PSi/NR+PEG1000 2 phr	15.387	1790.000	0.411	0.517
Avg.		14.331	1798.000	0.409	0.522
SD.		0.839	27.857	0.003	0.004

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	17.077	1860.000	0.463	0.590
2	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	17.328	1800.000	0.453	0.581
3	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	17.829	1950.000	0.456	0.584
4	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	17.561	1950.000	0.462	0.616
5	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	16.661	1942.000	0.451	0.579
Avg.		17.291	1900.400	0.457	0.590
SD.		0.401	60.602	0.005	0.013
1	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	13.959	1960.000	0.362	0.546
2	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	13.995	1970.000	0.363	0.485
3	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	13.735	1920.000	0.398	0.535
4	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	13.574	1940.000	0.398	0.519
5	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	13.669	1950.000	0.409	0.520
Avg.		13.787	1948.000	0.386	0.521
SD.		0.164	17.205	0.020	0.021
1	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	13.228	2120.000	0.376	0.509
2	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	14.404	2200.000	0.374	0.508
3	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	13.949	2130.000	0.372	0.499
4	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	15.973	2140.000	0.382	0.473
5	15PSi/NR+PEG1000 10 phr	11.291	2170.000	0.358	0.513
Avg.		13.769	2152.000	0.372	0.500
SD.		1.532	29.257	0.008	0.015

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	15.602	2250.000	0.349	0.483
2	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	15.517	2250.000	0.360	0.492
3	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	16.709	2240.000	0.353	0.483
4	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	15.356	2300.000	0.352	0.485
5	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	17.004	2250.000	0.349	0.478
Avg.		16.038	2258.000	0.352	0.484
SD.		0.680	21.354	0.004	0.005
1	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	16.031	2140.000	0.359	0.471
2	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	19.047	2230.000	0.361	0.484
3	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	16.015	2130.000	0.361	0.484
4	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	18.948	2140.000	0.354	0.471
5	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	17.143	2190.000	0.345	0.495
Avg.		17.437	2166.000	0.356	0.481
SD.		1.339	38.262	0.006	0.009
1	15Si/NR	2.740	1740.000	0.185	0.313
2	15Si/NR	2.860	1710.000	0.185	0.316
3	15Si/NR	3.100	1690.000	0.188	0.334
4	15Si/NR	2.570	2050.000	0.188	0.318
5	15Si/NR	2.540	1960.000	0.185	0.318
Avg.		2.762	1830.000	0.186	0.320
SD.		0.205	146.561	0.001	0.007

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15Si-gel/NR+PEG1000 1 phr	5.671	1770.000	0.253	0.407
2	15Si-gel/NR+PEG1000 1 phr	5.514	1620.000	0.245	0.395
3	15Si-gel/NR+PEG1000 1 phr	5.244	1730.000	0.243	0.392
4	15Si-gel/NR+PEG1000 1 phr	5.575	1730.000	0.242	0.392
5	15Si-gel/NR+PEG1000 1 phr	6.017	1730.000	0.243	0.397
Avg.		5.604	1716.000	0.245	0.396
SD.		0.250	50.438	0.004	0.005
1	15Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	5.567	1730.000	0.283	0.446
2	15Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	5.021	1720.000	0.280	0.446
3	15Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	5.081	1800.000	0.279	0.439
4	15Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	5.421	1780.000	0.281	0.434
5	15Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	5.443	1620.000	0.279	0.438
Avg.		5.307	1730.000	0.280	0.441
SD.		0.215	62.610	0.001	0.005
1	15Si-gel/NR+PEG1000 4 phr	5.949	1780.000	0.311	0.480
2	15Si-gel/NR+PEG1000 4 phr	6.415	1850.000	0.314	0.484
3	15Si-gel/NR+PEG1000 4 phr	7.146	1780.000	0.307	0.473
4	15Si-gel/NR+PEG1000 4 phr	6.797	1810.000	0.320	0.478
5	15Si-gel/NR+PEG1000 4 phr	6.902	1680.000	0.306	0.478
Avg.		6.642	1780.000	0.312	0.479
SD.		0.419	56.214	0.005	0.004

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr	10.741	1900.000	0.409	0.607
2	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr	11.650	1950.000	0.391	0.584
3	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr	10.154	1890.000	0.411	0.563
4	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr	11.993	1870.000	0.380	0.605
5	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr	10.145	1850.000	0.411	0.563
Avg.		10.936	1892.000	0.401	0.584
SD.		0.762	33.705	0.013	0.019
1	15Si-gel/NR+PEG1000 10 phr	8.662	1930.000	0.326	0.489
2	15Si-gel/NR+PEG1000 10 phr	8.394	2020.000	0.325	0.489
3	15Si-gel/NR+PEG1000 10 phr	7.503	2010.000	0.308	0.475
4	15Si-gel/NR+PEG1000 10 phr	7.849	1830.000	0.352	0.459
5	15Si-gel/NR+PEG1000 10 phr	8.613	2160.000	0.296	0.453
Avg.		8.204	1990.000	0.321	0.473
SD.		0.454	108.995	0.019	0.015
1	15Si-gel/NR+PEG1000 12 phr	8.595	1930.000	0.306	0.467
2	15Si-gel/NR+PEG1000 12 phr	8.248	2040.000	0.308	0.452
3	15Si-gel/NR+PEG1000 12 phr	7.338	2210.000	0.305	0.466
4	15Si-gel/NR+PEG1000 12 phr	6.824	2100.000	0.302	0.464
5	15Si-gel/NR+PEG1000 12 phr	7.397	1910.000	0.306	0.472
Avg.		7.680	2038.000	0.305	0.464
SD.		0.646	110.887	0.002	0.006

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15Si-gel/NR+PEG1000 15 phr	6.535	1590.000	0.315	0.460
2	15Si-gel/NR+PEG1000 15 phr	6.694	1610.000	0.317	0.451
3	15Si-gel/NR+PEG1000 15 phr	6.321	1630.000	0.313	0.456
4	15Si-gel/NR+PEG1000 15 phr	6.672	1570.000	0.314	0.454
5	15Si-gel/NR+PEG1000 15 phr	6.736	1580.000	0.309	0.467
Avg.		6.592	1596.000	0.314	0.458
SD.		0.151	21.541	0.003	0.006

ตารางที่ 66 การศึกษาผลของ PEG200 และ PEG1000 ต่อสมบัติเชิงกลของยาง vulcanizates

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15PSi/NR+PEG200	19.200	2080.000	0.464	0.620
2	15PSi/NR+PEG200	20.700	2070.000	0.467	0.613
3	15PSi/NR+PEG200	19.700	2050.000	0.460	0.619
4	15PSi/NR+PEG200	19.400	2030.000	0.461	0.612
5	15PSi/NR+PEG200	20.100	1990.000	0.467	0.612
Avg.		19.820	2044.000	0.464	0.615
SD.		0.534	32.000	0.003	0.003
1	15PSi/NR+PEG1000	13.959	1960.000	0.362	0.471
2	15PSi/NR+PEG1000	13.995	1970.000	0.363	0.485
3	15PSi/NR+PEG1000	13.735	1920.000	0.398	0.535
4	15PSi/NR+PEG1000	13.574	1940.000	0.398	0.519
5	15PSi/NR+PEG1000	13.669	1950.000	0.409	0.475
Avg.		13.787	1948.000	0.386	0.497
SD.		0.164	17.205	0.020	0.026

ลำดับ	วัสดุ	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 100%(MPa)
1	15Si-gel/NR+PEG200	12.156	1550.000	0.502	0.713
2	15Si-gel/NR+PEG200	10.388	1650.000	0.484	0.719
3	15Si-gel/NR+PEG200	10.789	1650.000	0.485	0.705
4	15Si-gel/NR+PEG200	10.843	1690.000	0.509	0.691
5	15Si-gel/NR+PEG200	10.341	1720.000	0.499	0.713
Avg.		10.903	1652.000	0.496	0.708
SD.		0.658	57.411	0.010	0.010
1	15Si-gel/NR+PEG1000	10.741	1900.000	0.409	0.607
2	15Si-gel/NR+PEG1000	11.650	1950.000	0.391	0.584
3	15Si-gel/NR+PEG1000	10.154	1890.000	0.411	0.563
4	15Si-gel/NR+PEG1000	11.993	1870.000	0.380	0.605
5	15Si-gel/NR+PEG1000	10.145	1850.000	0.411	0.563
Avg.		10.936	1892.000	0.401	0.584
SD.		0.762	33.705	0.013	0.019

3. การทดสอบความแข็งที่ผิว

ตารางที่ ก7 การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุล PEG ต่อค่าความแข็งที่ผิวของยาง vulcanizates

ชั้นที่	ชั้นงาน			
	15PSi/NR	15PSi/NR+PEG200	15PSi/NR+PEG300	15PSi/NR+PEG400
1	44	52	50	48
2	43.5	52	49.5	48
3	43	52	50	49
4	43.5	51.5	50	48
5	43	51.5	50	49
6	44	51	50	48
7	44	52	49.5	48
8	43	52	49	48.5
9	43	51.5	49	49
10	43.5	51.5	50	49
Avg	43.450	51.700	49.700	48.450
SD	0.415	0.332	0.400	0.472
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG1000	15Si-gel/NR	15Si-gel/NR+PEG200	15Si-gel/NR+PEG300
1	48	35	40	40
2	47	35	39	41
3	48	35	41	40
4	48	35	41	40
5	48	34	40	40
6	47	35	39	39
7	48	34	40	40
8	47	35	40	41
9	47	35	41	39
10	48	34	41	40
Avg	47.600	34.700	40.200	40.000
SD	0.490	0.458	0.748	0.632

ชั้นที่	ชั้นงาน	
	15Si-gel/NR+PEG400	15Si-gel/NR+PEG1000
1	40	40
2	40	39
3	40	39
4	40	39
5	39	39
6	41	39
7	40	40
8	41	39
9	40	39
10	39	40
Avg	40.000	39.300
SD	0.632	0.458

ตารางที่ ๑๘ การศึกษาผลของปริมาณPEG1000 ต่อค่าความแข็งที่ผิวของยาง vulcanizates

ชั้นที่	ชั้นงาน		
	15PSi/NR	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	15PSi/NR+PEG1000 2 phr
1	44	45	48
2	43.5	45	47
3	43	45	48
4	43.5	42	48
5	43	44	47
6	44	44	48
7	44	42	48
8	43	43	47
9	43	43	47
10	43.5	43	47
Avg	43.450	43.600	47.500
SD	0.415	1.114	0.500

ชั้นที่	ชั้นงาน		
	$^{15}\text{PSi/NR+PEG1000}$ 4 phr	$^{15}\text{PSi/NR+PEG1000}$ 8 phr	$^{15}\text{PSi/NR+PEG1000}$ 10 phr
1	47	44	43
2	47	44	43
3	48	44	44
4	48	44	44
5	48	45	44
6	48	45	43
7	47	44	44
8	48	44	44
9	47	44.5	44
10	47	45	44
Avg	47.500	44.350	43.700
SD	0.500	0.450	0.458
ชั้นที่	$^{15}\text{PSi/NR+PEG1000}$ 12 phr	$^{15}\text{PSi/NR+PEG1000}$ 15 phr	$^{15}\text{Si-gel/NR}$
1	43	40	35
2	42	40	35
3	44	40	35
4	42	40	35
5	42	40	34
6	42	39	35
7	43	39.5	34
8	42	40	35
9	42	40	35
10	43	39	34
Avg	42.500	39.750	34.700
SD	0.671	0.403	0.458

ชั้นที่	ชั้นงาน		
	¹⁵ Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	¹⁵ Si-gel/NR+PEG1000 4 phr	¹⁵ Si-gel/NR+PEG1000 8 phr
1	40	40	44
2	39	39	44
3	39	41	45
4	39	41	45
5	39	41	44
6	40	41	44
7	40	41	44
8	39	40	45
9	39	40	44
10	39	39	44
Avg	39.300	40.300	44.300
SD	0.458	0.781	0.458
ชั้นที่	¹⁵ PSi/NR+PEG1000 10 phr	¹⁵ PSi/NR+PEG1000 12 phr	¹⁵ Si-gel/NR+PEG1000 15 phr
1	43	41	39
2	44	42	40
3	43	42	40
4	44	42	40
5	43	42	40
6	43	41	39
7	44	41	39
8	44	41	40
9	43	42	40
10	43	42	40
Avg	43.400	41.600	39.700
SD	0.490	0.490	0.458

4. การทดสอบความต้านทานการฉีกขาด (tear strength)

ตารางที่ ๓๑ การศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลPEG ต่อความต้านทานการฉีกขาดของยาง vulcanizates

ชั้นที่	Tear strength (N/mm)		
	15PSi/NR	15PSi/NR+PEG200	15PSi/NR+PEG300
1	13.831	28.450	25.438
2	13.154	27.213	25.888
3	13.374	26.024	25.156
4	13.638	26.261	26.241
5	12.703	26.526	26.394
Avg	13.340	26.895	25.824
SD	0.439	0.977	0.524
	15PSi/NR+PEG400	15PSi/NR+PEG1000	15Si-gel/NR
1	23.409	20.300	8.471
2	23.359	19.885	8.602
3	23.586	22.542	8.742
4	23.691	20.341	8.741
5	23.888	20.124	9.069
Avg	23.587	20.638	8.725
SD	0.215	1.079	0.223
	15Si-gel/NR+PEG200	15Si-gel/NR+PEG300	15Si-gel/NR+PEG400
1	12.095	12.090	11.500
2	12.052	12.343	11.337
3	12.842	11.652	11.695
4	13.731	11.701	11.436
5	13.234	11.942	11.824
Avg	12.791	11.946	11.558
SD	0.727	0.285	0.198

ชั้นที่	Tear strength (N/mm)		
	15Si-gel/NR+PEG1000		
1	9.665		
2	9.569		
3	9.689		
4	9.151		
5	10.523		
Avg	9.719		
SD	0.499		

ตารางที่ ก10 การศึกษาผลของปริมาณ PEG1000 ต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดของยาง vulcanizates

ชั้นที่	Tear strength (N/mm)		
	15PSi/NR	15PSi/NR+PEG1000 1 phr	15PSi/NR+PEG1000 2 phr
1	13.831	19.159	20.300
2	13.154	19.852	19.885
3	13.374	18.691	22.542
4	13.638	18.556	20.341
5	12.703	19.236	20.124
Avg	13.340	19.099	20.638
SD	0.439	0.513	1.079
	15PSi/NR+PEG1000 4 phr	15PSi/NR+PEG1000 8 phr	15PSi/NR+PEG1000 10 phr
1	21.558	17.771	21.260
2	21.677	17.027	20.024
3	22.764	18.423	19.688
4	23.077	19.277	19.809
5	25.322	17.462	22.810
Avg	22.880	17.992	20.718
SD	1.517	0.880	1.326

ชั้นที่	Tear strength (N/mm)		
	15PSi/NR+PEG1000 12 phr	15PSi/NR+PEG1000 15 phr	15Si-gel/NR
1	22.202	21.918	8.471
2	21.841	21.176	8.602
3	19.439	21.901	8.742
4	20.130	22.988	8.741
5	24.959	21.134	9.069
Avg	21.714	21.823	8.725
SD	1.922	0.753	0.223
	15Si-gel/NR+PEG1000 1 phr	15Si-gel/NR+PEG1000 2 phr	15Si-gel/NR+PEG1000 4 phr
1	9.681	9.665	10.824
2	9.483	9.569	11.357
3	9.599	9.689	11.667
4	9.746	9.151	11.685
5	8.878	10.523	9.711
Avg	9.477	9.719	11.049
SD	0.349	0.499	0.825
	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr	15Si-gel/NR+PEG1000 10 phr	15Si-gel/NR+PEG1000 12 phr
1	16.348	12.946	12.610
2	17.585	12.763	11.586
3	15.421	13.393	11.700
4	15.289	13.080	11.378
5	16.457	11.685	11.203
Avg	16.220	12.773	11.695
SD	0.927	0.651	0.488

ชั้นที่	Tear strength (N/mm)		
	15Si-gel/NR+PEG1000 15 phr		
1	10.385		
2	10.496		
3	10.443		
4	11.707		
5	9.799		
Avg	10.566		
SD	0.697		

5. การทดสอบ abrasion resistance

ตารางที่ ก11 การทดสอบ abrasion resistance ของยาง vulcanizates

ชั้นที่	Volume loss (mm ³)		
	15PSi/NR	15PSi/NR+PEG200 8 phr	15PSi/NR+PEG1000 8 phr
1	741.696	211.376	258.545
2	741.696	226.183	262.624
3	764.437	217.139	244.536
4	-	229.108	256.683
5	-	211.553	259.254
6	-	224.409	262.978
Avg	749.276	219.961	257.437
SD	13.130	7.675	6.770
	15Si-gel/NR	15Si-gel/NR+PEG200 8 phr	15Si-gel/NR+PEG1000 8 phr
1	-	277.836	271.047
2	-	257.201	302.079
3	-	247.717	302.877
4	-	241.131	315.733
5	-	259.132	292.060
6	-	258.693	308.020

Avg	-	256.952	298.636
SD	-	12.487	15.586

6. การทดสอบ Area & Pore size ของซีลิกา โดย BET

ตารางที่ ก12 การทดสอบ Area & Pore size ของซีลิกา โดย BET

การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของซีลิกา			
Si-gel		PSi	
Radius	dV(r) (cc/Angstrom/g)	Radius	dV(r) (cc/Angstrom/g)
16.8977	1.64E-02	16.9198	1.63E-03
19.0542	2.59E-02	18.892	8.93E-04
21.3709	2.84E-02	21.2065	9.27E-04
24.3012	2.82E-02	24.1615	8.80E-04
27.8924	2.81E-02	27.8343	7.06E-04
32.3988	2.20E-02	32.4484	8.57E-04
38.4739	1.58E-02	38.2865	8.91E-04
46.5199	9.29E-03	46.7694	1.52E-03
58.8503	4.90E-03	60.192	2.39E-03
80.9839	2.56E-03	84.2285	2.56E-03
139.7594	1.05E-03	142.1296	3.30E-03
431.2496	2.22E-04	431.5745	1.36E-03
Surface area			
549.422 m ² /g		127.460 m ² /g	

6. การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัต

ตารางที่ ก13 การศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตของยาง vulcanizates

ชิ้นงาน	T _g
15PSi/NR	-48.8
15PSi/NR+PEG200	-49
15PSi/NR+PEG1000	-46.8
15Si-gel/NR	-47
15Si-gel/NR+PEG200	-45.2
15Si-gel/NR+PEG1000	-47.2

7. Thermal aging

ตารางที่ ก14 Modulus at 100% strain (MPa) ของยาง vulcanizates

ชั้นที่	15PSi/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.348	0.234
2	0.348	0.239
3	0.355	0.247
4	0.348	0.235
5	0.356	0.245
Avg	0.351	0.240
SD	0.004	0.005
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.620	0.599
2	0.613	0.580
3	0.619	0.588
4	0.612	0.576
5	0.612	0.566
Avg	0.615	0.582

SD	0.003	0.011
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG1000	
	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	0.471	0.435
2	0.485	0.419
3	0.535	0.429
4	0.519	0.411
5	0.475	0.433
Avg	0.497	0.425
SD	0.026	0.009
ชั้นที่	15Si-gel/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.313	0.132
2	0.316	0.137
3	0.334	0.141
4	0.318	0.128
5	0.318	0.142
Avg	0.320	0.136
SD	0.007	0.005
ชั้นที่	15Si-gel/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.713	0.613
2	0.719	0.619
3	0.705	0.605
4	0.691	0.619
5	0.713	0.637
Avg	0.708	0.619
SD	0.010	0.011
ชั้นที่	15Si-gel/NR+PEG1000	

	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	0.607	0.454
2	0.584	0.425
3	0.563	0.464
4	0.605	0.464
5	0.563	0.442
Avg	0.584	0.450
SD	0.019	0.015

ตารางที่ ก15 Modulus at 200% strain (MPa) ของยาง vulcanizates

ชั้นที่	15PSi/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.254	0.207
2	0.257	0.204
3	0.256	0.205
4	0.256	0.222
5	0.258	0.198
Avg	0.256	0.207
SD	0.002	0.008
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.464	0.475
2	0.467	0.447
3	0.460	0.463
4	0.461	0.464
5	0.467	0.464
Avg	0.464	0.463
SD	0.003	0.009
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG1000	

	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	0.362	0.378
2	0.363	0.374
3	0.398	0.356
4	0.398	0.354
5	0.409	0.374
Avg	0.386	0.367
SD	0.020	0.010
ชั้นที่	¹⁵ Si-gel/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.185	0.088
2	0.185	0.095
3	0.188	0.096
4	0.188	0.094
5	0.185	0.092
Avg	0.186	0.093
SD	0.001	0.003
ชั้นที่	¹⁵ Si-gel/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	0.502	0.501
2	0.484	0.483
3	0.485	0.488
4	0.509	0.501
5	0.499	0.491
Avg	0.496	0.493
SD	0.010	0.007
ชั้นที่	¹⁵ Si-gel/NR+PEG1000	
	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	0.409	0.330

2	0.391	0.351
3	0.411	0.334
4	0.380	0.362
5	0.411	0.343
Avg	0.401	0.344
SD	0.013	0.012

ตารางที่ ก16 Tensile strength (MPa) ของยาง vulcanizates

ชั้นที่	15PSi/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	4.750	2.120
2	4.570	2.230
3	4.470	2.180
4	4.370	2.540
5	4.240	2.140
Avg	4.480	2.242
SD	0.174	0.154
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	19.200	2.975
2	20.700	3.413
3	19.700	3.585
4	19.400	4.710
5	20.100	2.618
Avg	19.820	3.460
SD	0.534	0.711
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG1000	
	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	13.959	2.170

2	13.995	2.000
3	13.735	2.240
4	13.574	2.320
5	13.669	2.050
Avg	13.787	2.156
SD	0.164	0.118
ชั้นที่	¹⁵ Si-gel/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	2.740	1.290
2	2.860	1.490
3	3.100	1.430
4	2.570	1.450
5	2.540	1.530
Avg	2.762	1.438
SD	0.205	0.082
ชั้นที่	¹⁵ Si-gel/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	12.156	5.990
2	10.388	7.301
3	10.789	7.790
4	10.843	7.260
5	10.341	6.780
Avg	10.903	7.024
SD	0.658	0.608
ชั้นที่	¹⁵ Si-gel/NR+PEG1000	
	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	10.741	2.520
2	11.650	3.000
3	10.154	3.380

4	11.993	2.890
5	10.145	3.050
Avg	10.936	2.968
SD	0.762	0.277

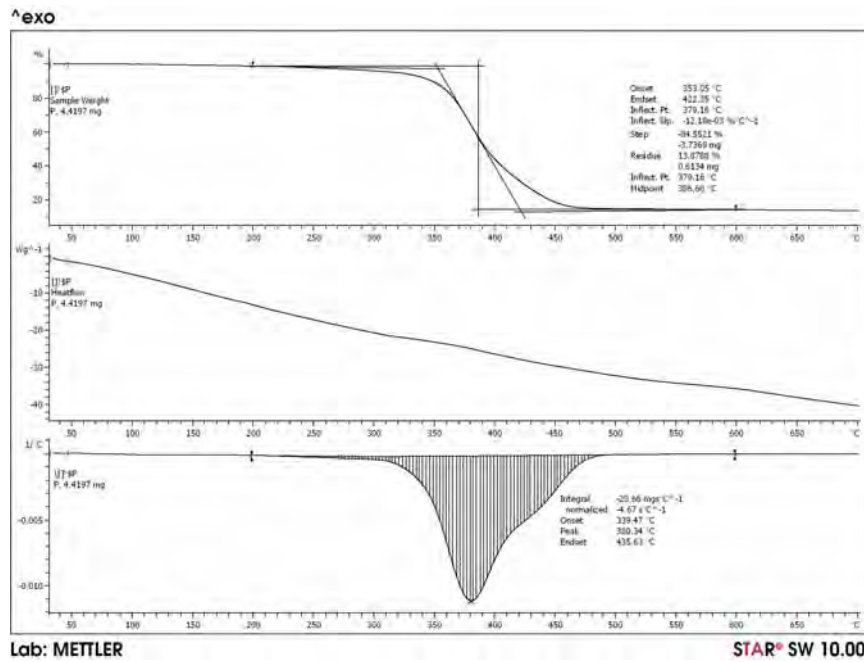
ตารางที่ ก17 Elongation at break (%) ของยาง vulcanizates

ชั้นที่	15PSi/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	1480.000	787.000
2	1440.000	795.000
3	1470.000	764.000
4	1460.000	822.000
5	1420.000	745.000
Avg	1454.000	782.600
SD	21.541	26.402
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	2080.000	1020.000
2	2070.000	1060.000
3	2050.000	1030.000
4	2030.000	802.000
5	1990.000	768.000
Avg	2044.000	936.000
SD	32.000	124.457
ชั้นที่	15PSi/NR+PEG1000	
	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	1960.000	585.000
2	1970.000	591.000
3	1920.000	633.000

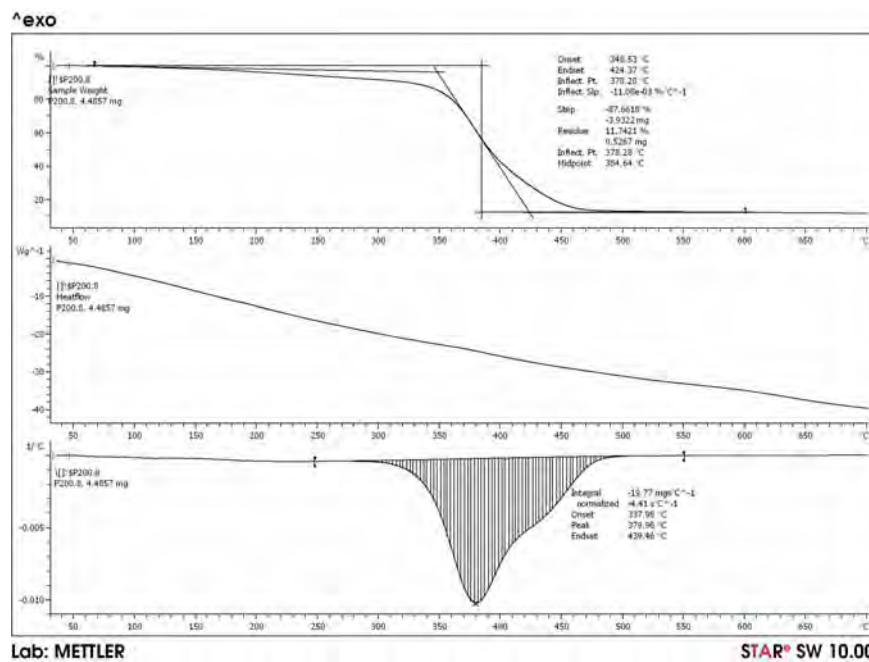
4	1940.000	639.000
5	1950.000	640.000
Avg	1948.000	617.600
SD	17.205	24.361
ชั้นที่	15Si-gel/NR	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	1740.000	1200.000
2	1710.000	1290.000
3	1690.000	1310.000
4	2050.000	1350.000
5	1960.000	1320.000
Avg	1830.000	1294.000
SD	146.561	50.833
ชั้นที่	15Si-gel/NR+PEG200	
	ก่อนทำ thermal aging	หลังทำ thermal aging
1	1550.000	1010.000
2	1650.000	1060.000
3	1650.000	1020.000
4	1690.000	1030.000
5	1720.000	1120.000
Avg	1652.000	1048.000
SD	57.411	39.699
ชั้นที่	15Si-gel/NR+PEG1000	
	ก่อนทำ thermal aging	ก่อนทำ thermal aging
1	1900.000	775.000
2	1950.000	841.000
3	1890.000	903.000
4	1870.000	853.000
5	1850.000	774.000

Avg	1892.000	829.200
SD	33.705	49.268

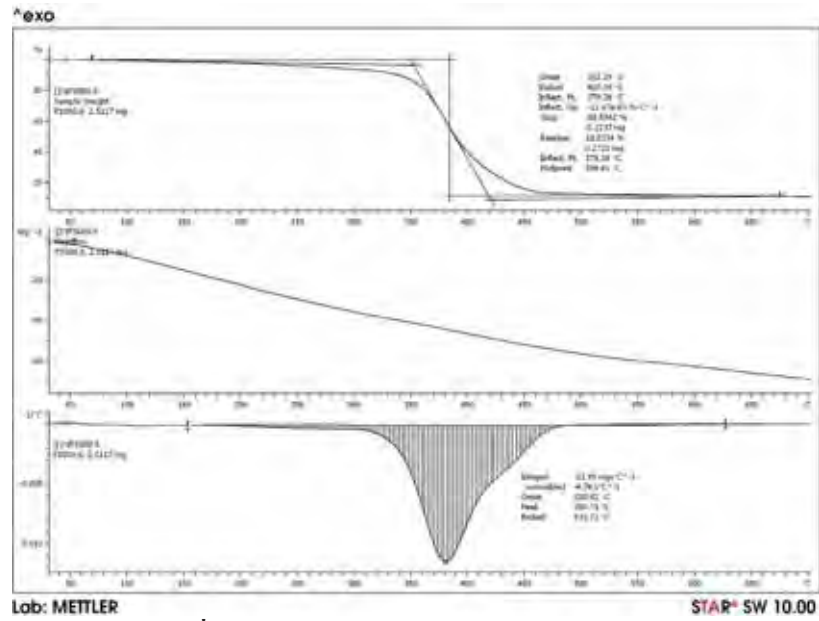
8. การทดสอบความเสถียรทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA



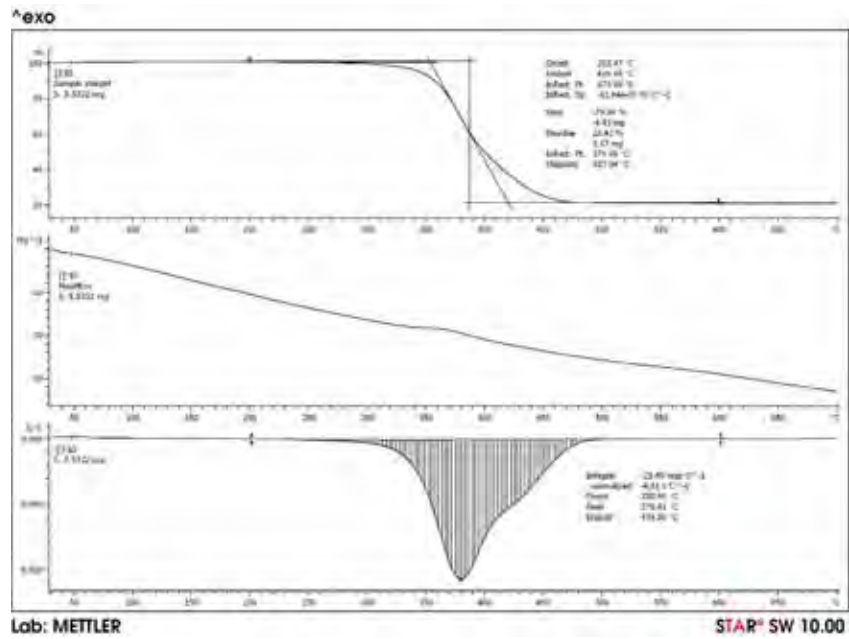
ภาพที่ ก1 กราฟ TGA ของ 15PSI/NR



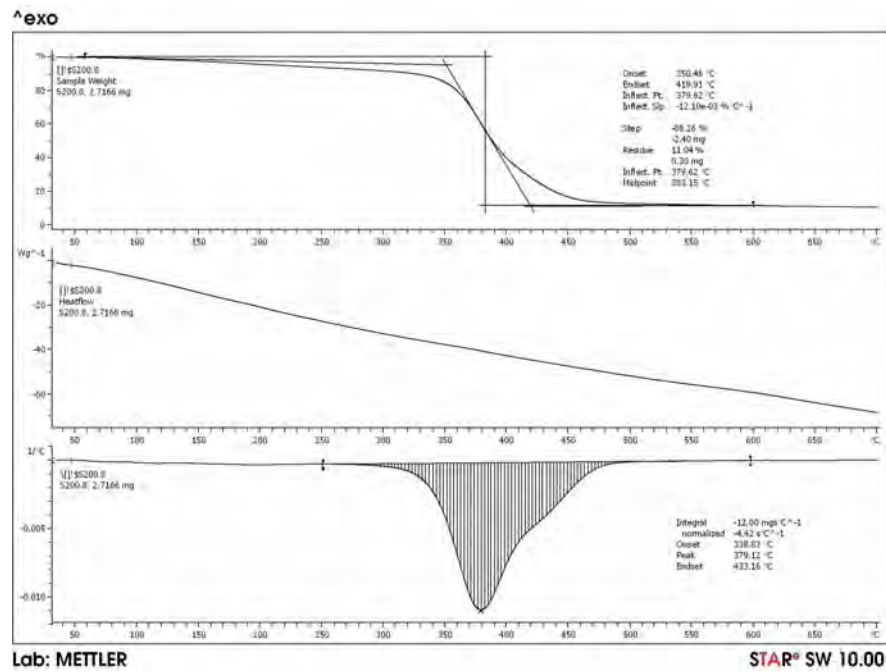
ภาพที่ ก2 กราฟ TGA ของ 15PSI/NR+PEG200



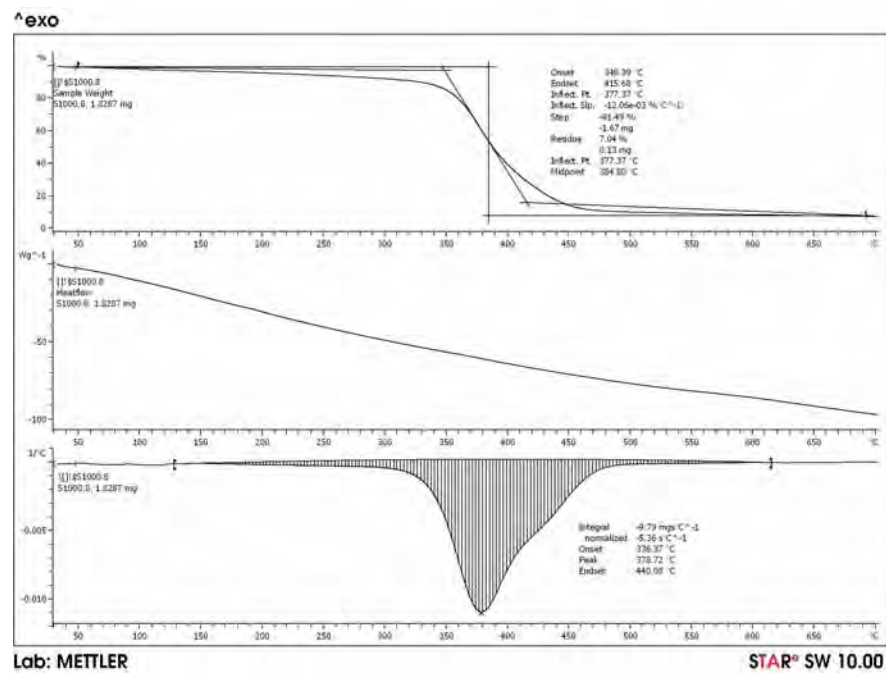
ภาพที่ ก11 กราฟ TGA ของ 15PSI/NR+PEG1000



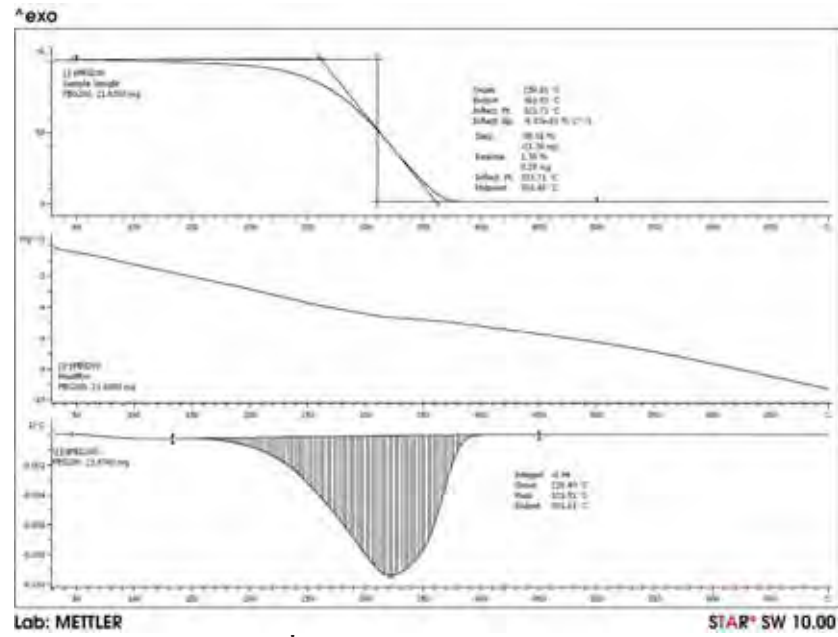
ภาพที่ ก3 กราฟ TGA ของ 15Si-gel/NR



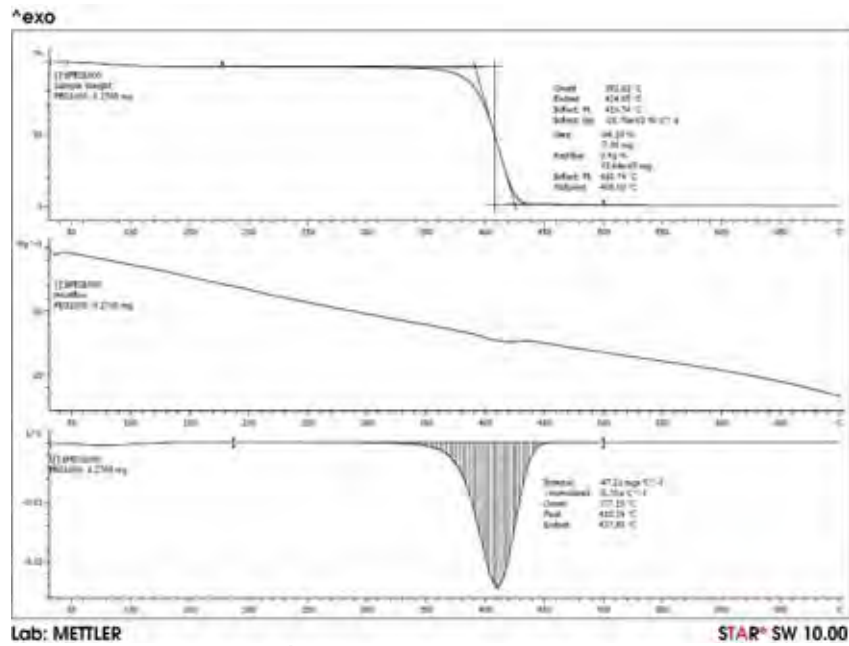
ภาพที่ 4 กราฟ TGA ของ 15Si-gel/NR+PEG200



ภาพที่ 5 กราฟ TGA ของ 15Si-gel/NR+PEG1000



ภาพที่ 6 กราฟ TGA ของ PEG200



ภาพที่ 7 กราฟ TGA ของ PEG1000

ภาคผนวก ข

การนำเสนองานวิจัยบางส่วนในงานประชุมวิชาการ

1. ผลงานการนำเสนอ Oral Presentation ในงาน Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012) ที่โรงแรม The Empress จังหวัดเชียงใหม่ ระหว่างวันที่ 11-13 มกราคม 2012

**THE EFFECT OF PEG ON CURE CHARACTERISTIC
AND MECHANICAL PROPERTIES OF Si-GEL DERIVED
FROM RICE HULL ASH/NR COMPOSITE**

Chanchai Thongpin^{1,2*} and Rattiya Rodsunthia^{1,2}

¹Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakornpathom, 73000, Thailand

²Center of Excellent for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University,
Bangkok, 10330, Thailand

*Author for correspondence. E-Mail:chanchai@su.ac.th, cmaterials@hotmail.com, Tel. +66 34 219363, Fax. +66 34 219363

Abstract: Cure characteristic, mechanical properties and morphology of natural rubber (NR) containing silica gel (Si-gel/NR) which was modified with polyethylene glycol (PEG) were investigated. Molecular weights of PEG were varied from 200 to 400 at 2 phr with respect to NR. The content of Si-gel in the composite was 15 phr with respect to NR. The PEG was mixed after mastication of NR and silica, or Si-gel NR, using a two roll mill. The addition of PEG could apparently can reduce scorch time and cure time, whereas maximum torque and different torque were enhanced due to the increased in crosslink density. The low molecular weight of PEG provided the highest crosslink density. Modulus, tensile strength and tear strength were increased when PEG was added to the composite. However, when the molecular weight of PEG increased, the slightly decreasing in modulus, tensile strength and tear strength were observed. The SEM images demonstrated the morphology of composites was improved.

1. Introduction

Natural rubber (NR) was originally derived from latex which has molecular weight in the range of 1 00,000 to 1,000,000. Its properties is normally very stretchy, flexible and extremely water proof. After vulcanization NR can be used in widen temperature window and can be used in various applications. In term of mechanical properties, many types of reinforcements are still needed to improve the properties.

There are many reinforcing materials for NR such as carbon black, silica, fly ash, calcium carbonate, clay and etc. Carbon black and silica are the most popular fillers in natural rubber composites. Precipitated silica (PSi) is generally used as reinforcing filler for light color rubber products and can improve the abrasion resistance of the NR vulcanizates. Nonetheless the use of silica causes many problems such as agglomeration and poor distribution in rubber matrix because of their high polar silanol groups on the surface. When silica is added into rubber at high concentration, it tends to form "filler-filler interaction". This would cause an increase in compound viscosity and gives rise to flow difficulty during processing. Chemical treatment of silica surface has become the most successful method to increase rubber-filler interaction and reduce filler-filler interaction [1]. There is also the idea of using in-

situ formed silica in rubber latex to overcome the poor distribution [2, 3]

As Thailand is a country where a large amount of rice and rice hull is a big bunch of agricultural waste. After burning rice hull to obtain energy for electric industry, a large amount of waste from rice hull ash is obtained. Rice hull ash (RHA) was found to contain over 60% silica and can be used as an economically valuable raw material for the production of silicates and silica [3]. Our previous work[4,5] was trying to enhance the distribution of silica in NR matrix by using the silica that gelled in-situ from sodium silicates solution in the same reactor with the coagulation of NR latex. The rubber was named Si-gel/NR. The main problem of silica in this process was the high surface area lead to retardation of vulcanization reaction.

It was found that glycols could be used as an activator in vulcanization reaction. The glycol was found to form a buffer layer on the surface of silica which could reduce the silica-zinc interaction and thus enhance the vulcanization reaction [6, 7].

Polyethylene glycol (PEG) is a polyether which their molecular mass could be below 20,000 g/mol. PEG is the most being used for an activator in vulcanization reaction because of its low volatility. In general, PEG affects compound properties through the crosslink modification, filler network formation and filler agglomeration [6, 7].

In this research, we aimed to study the effect of PEG on cure characteristic and mechanical properties of Si-gel derived from rice hull ash/NR composite. The dispersion of Si-gel in rubber was also aimed to be enhanced. It was found that PEG can function as an activator in vulcanization reaction resulting in enhancing the cure characteristic and mechanical properties.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

Rubber and curative: Natural rubber latex (60% DRC) was purchased from Resin Arts, Bangkok, Thailand. The curative additives were kindly supplied by Reliance Technochem Co., Ltd., Bangkok, Thailand.

Reinforcing Filler: Precipitated silica (PSi)

ULTRASIL® was purchased from EvonikWelling Silica (Nanping), Fujian, China.

Stabilization Chemical: Igepal CO-890 was purchased from SIGMA-ALDRICH, Inc., Steinheim, Germany.

PEG: PEG was purchased from Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Germany.

2.2 Preparation Si-gel in-situ reinforced NR

1000 g of NR latex (60 % DRC) was diluted to 30 % DRC before stabilized with 3 % w/v Igepal. The stabilized NR latex was then gently stirred using mechanical stirrer for 24 hour. Sodium silicate solution was prepared by extraction 10 grams rice hull ash in 300 ml of 1 M NaOH for 12 hours. Silicate solution was then mixed with stabilized 30 % DRC NR latex to obtain 15 phr of Si-gel with respect to dried rubber. After that the pH of the mixture was adjusted to 7 by using 5%v/v H₂SO₄. The mixture was then precipitated with methanol. Precipitated NR was filtered and washed with water for several times until free from H₂SO₄, and then the rubber was dried in an oven at 60 °C until its weight was constant. The yielded rubber is named Si-gel/NR here after. The TGA analysis confirmed the silica content to be 15phr with respect to dried NR.

2.3 Rubber compounding and vulcanization of rubber compounds

The dried NR sheet with in-situ Si-gel or PSi was masticated on a two roll mill (CHAREON TUT, Samutprakarn, Thailand) until the banding is formed on the roll, the additives was then added stepwise: 2 phr of PEG (MW 200,300 and 400), 5 phr of ZnO, 3 phr of stearic acid, 0.5 phr of MBT, 0.2phr of DPG and 3 phr of sulphur.

The compound was then mixed thoroughly on the two roll. Cure characteristic properties were investigated using Moving Die Rheometer (MDR, Model GT-M2000, GOTECH Testing Machine, Ind., Taiwan) at 160 °C resulting minimum and maximum torques, scorch and cure times. The compounds were subsequently compressed in a compression molding machine (CHAREON TUT, Samutprakarn, Thailand) to a 90 % cure, with the hydraulic pressure of 1000 PSI, at 160 °C, with cure time obtained from MDR stated earlier.

2.4 Testing of rubber vulcanizates

Tensile properties of the vulcanized rubber composites were monitored in terms of tensile modulus, tensile strength and elongation at break, according to ASTM D412-98a using dumbbell-shaped samples. Tear strength was also evaluated according to ASTM D624-00. These tests were carried out using the universal testing machine (Instron, model 5969, Instron Engineering Corporation, USA) with the testing speed of 500 mm/min. The morphology of the vulcanizates was also studied using scanning electron microscope (CamScan MX2000, UK). Swelling of the vulcanizates was carried out in Toluene at ambient temperature, and calculated using equation (1), where

w_1 and w_2 is sample weight before and after immersion into Toluene.

$$\text{swelling ratio} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \quad (1)$$

3. Results and Discussion

3.1 Cure characteristic of NR compounds.

The cure characteristic parameters of 15Si-gel/NR+PEG comparing with 15PSi/NR+ PEG obtained from MDR are presented in Table 1 and Figures 1-3. As can be seen in Figure 1, scorch time and cure time were decreased with the addition of PEG. This may be explained by the possible presence of hydrogen bonding occurring between HO-(CH₂CH₂O)_n-H and silanol groups on the silica surface. This results in the formation of a buffer layer, as depicted in Figure 4. This buffer layer can reduce the silica-zinc interaction and subsequently leads to activation of vulcanization reaction. Density of the crosslink in rubber vulcanizates is then increased. The phenomenon is also responsible for the increased in different torque which is shown in Figure 3.

It was explained elsewhere that the present of Si-gel clusters in 15Si-gel/NR could lead to an increase in scorch time and cure time because the porosity of Si-gel was higher than the Psi [4,5] and this could absorb more accelerator on its surface than PSi. After the addition of PEG, the absorption of glycol would act as the buffer layer and then decrease scorch time and cure time. However, in both fillers systems, the molecular weight of PEG was found to be unaffected on both characteristic times. This could be because of similarities in either their molecular weights or polarities.

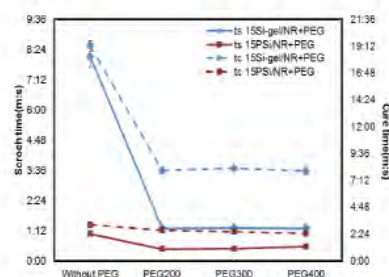


Figure 1 Scorch time (ts) and cure time (tc) of NR compounds

It was also found that minimum and maximum torques obtained from MDR were increased with the

PEG as presented in Figure 2. Considering different torques, in Figure 3, it was also showed that the

Table 1: Cure characteristic properties of NR compounds

Formulae	Scorch Time (m:s)	Cure Time (m:s)	Minimum Torque (N-m)	Maximum Torque (N-m)	Different Torque (N-m)
15PSi/NR	1:04	3:11	0.50	1.78	1.31
15PSi/NR+PEG200	0:27	2:43	0.64	3.89	3.25
15PSi/NR+PEG300	0:28	2:35	0.62	3.70	3.09
15PSi/NR+PEG400	0:33	2:26	0.42	3.34	2.92
15Si-gel/NR	8:07	19:14	0.88	1.39	0.52
15Si-gel/NR+PEG200	1:17	8:05	0.12	2.21	1.09
15Si-gel/NR+PEG300	1:18	8:16	1.08	2.18	1.11
15Si-gel/NR+PEG400	1:18	8:01	1.16	2.27	1.10

different torques are also increased with the PEG. Generally, the different torques obtained by MDR can be a guide line for crosslink density in the rubber vulcanizates. In our case, it can also be comprehended that crosslink density of the vulcanizates with PEG in both filler systems was increased with the addition of PEG. Also the various molecular weight of PEG added was found to be uneffect on the crosslink density.

3.2 Mechanical properties of NR vulcanized.

As crosslink density of the vulcanizates was increased by the addition of PEG and this resulted in the increase of secant modulus, at 100 and 200 percentage of strain, of the rubber vulcanizate as shown in Figure 5. Crosslink density is also responsible for the tensile strength and tear strength of rubber vulcanizates, as shown in Figure 6 and Figure 7 respectively.

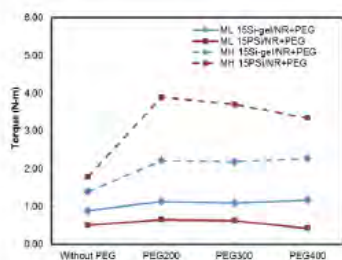


Figure 2 Minimum (ML) torque and maximum (MH) torque of NR compounds.

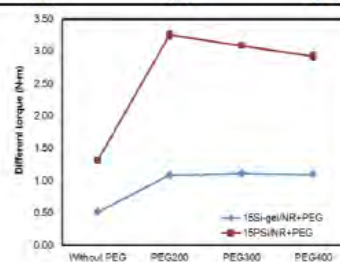


Figure 3 The different torque of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG during testing in MDR.

As explained earlier that the addition of PEG would lead to the increase in crosslink density and this confirmed by swelling ratio results, shown in Figure 8. However, the elongation at break, as shown in Figure 9, of the rubber vulcanizates of these 2 formulae are different. Considering rubber with Si-gel, the addition of PEG led to less extendability of the rubber vulcanizates. Higher dispersion of Si-gel would be the reason as confirmed by the SEM micrographs in Figure 10. As it was observed from our previous work [4,5] that Si-gel was formed in-situ and the rubber molecules were connected with silica particles and these interconnected particles affected elongation at break of Si-gel/NR. For NR filled with PSi, it was found that its elongation at break upon tension was found to be increased with the addition of PEG. In this case, the PEG added could act as lubricate and therefore ease the slippage of the polymer chain. And this resulted in higher elongation at break of the rubber vulcanizate upon tension. PSi particles are also larger than Si-gel so the effect of PEG lubricating during straining was intensified, as can be seen in SEM micrographs, Figure 10.

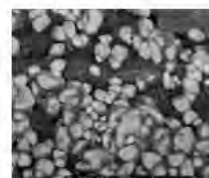


Figure 4 SEM micrograph of Si-gel added with PEG where the buffer layer on silica surface is shown.

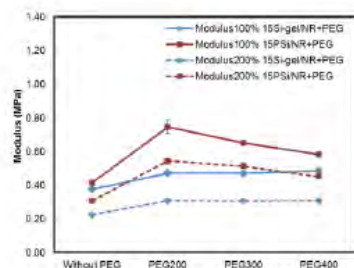


Figure 5 Modulus at 100% strain and 200% strain of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

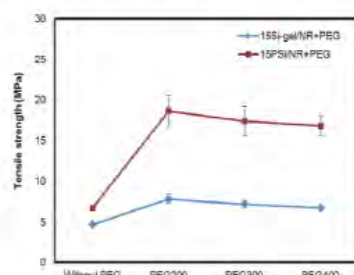


Figure 6 The tensile strength of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

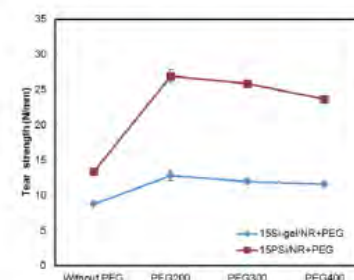


Figure 7 Tear strength of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

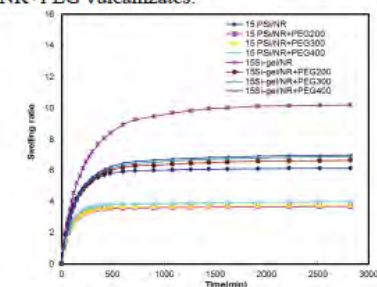


Figure 8 Swelling ratio of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

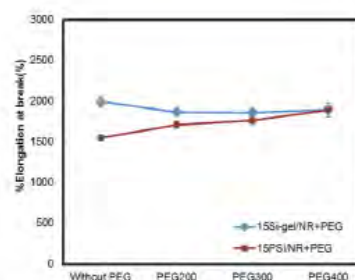


Figure 9 The percentage of Elongation at break of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

4. Conclusions

The results from this study showed that the addition of PEG could act as an activator in vulcanization reaction of 15Si-gel/NR+PEG and 15PSi/NR+PEG. In addition, PEG was also present as a buffer layer on the surface of silica. This is found to reduce silica-activator interaction. This phenomenon could lead to the improvement of scorch time and cure time. The interaction between silica and accelerator was suppressed hence the crosslink density of the rubber vulcanizates was consequently enhanced. Therefore their mechanical properties were also improved. The effect of PEG molecular weight was found to affect insignificantly for both systems. However, the effect was slightly minute for 15Si-gel/NR+PEG because the Si-gel clusters obstructed the vulcanization reaction. Nonetheless, the Si-gel was found to be better dispersed compared to the PSi/NR system.

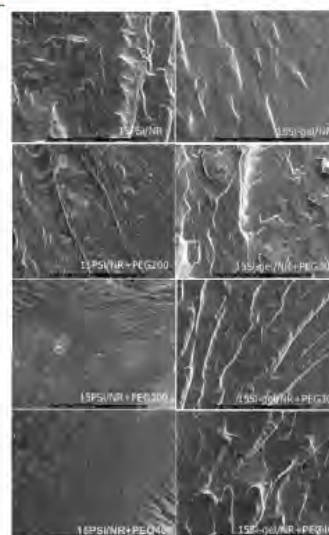


Figure 10 SEM micrographs of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

Acknowledgements

The authors would like to thank Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University for their research utilities. The authors also indebt to Center of Excellent for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University.

References

- [1] P. Sae-Oui, U. Thepsuwan and K. Hatthapanit, *Polym Test*, **23**(2004), 397-403
- [2] Y.P. Wu, Y.Q. Wang, H.F. Zhang, Y.Z. Wang, D.S. Yu, L.Q. Zhang, J. Yang, *Compos sci technol*, **65**(2005), 1195-1202
- [3] U. Kalapathy, A. Proctor and J. Shultz, *Bioresource Technol*, **73**(1999), 257-262
- [4] C. Thongpin, C. Sripetdee, R. Rodsunthia, *18th International Conference on Compositematerials*, Jeju, Island, Korea, 2011.
- [5] C. Thongpin, R. Rodsunthia, C. Sripetdee, *37th Congress on Science and Technology of Thailand*, Bangkok, Thailand, 2011.
- [6] H.M. da Costa, T.A.S. Abrantes, R.C.R. Nunes, L.L.Y. Visconte, C.R.G. Furtado, *Polym Test*, **22**(2003), 769-777.
- [7] N. Hewitt, *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*, Hardbound, APR-2007, 25-88

2. ผลงานการนำเสนอ Poster Presentation ในงาน NanoThailand 2012 ที่โรงแรม Pullman raja Orchid Khon Kaen จังหวัดขอนแก่น ระหว่างวันที่ 9-11 เมษายน 2012

Poster Presentation	P2-8
----------------------------	-------------

Effect of PEG 1000 on Cure Characteristic and Mechanical Properties and Dispersion of Silica particles in Silica/NR composites

Chanchai Thongpin*[a,b] and Rattiya Rodsunthia[a,b]

[a] Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakompathom, 73000, Thailand

[b] Center of Excellent for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

* Author for correspondence; E-mail: chanchai@su.ac.th, cmaterials@hotmail.com

Abstract

This part of the research was aimed to investigate cure characteristic, mechanical properties and morphology of natural rubber (NR) containing 2 types of silica which are silica gel in-situ (Si-gel) and precipitated silica (PSi) as reinforcement in NR. The Si-Gel was in the form of xerogel. The extraction method involved dissolving silica in rice husk ash (RHA) with alkali solution to form sodium silicate solution. The NR latex mixing with sodium silicate solution was neutralized by acid. The rubber molecule was found to be partly occluded in silica-gel particle during the gelation of sodium silicate solution and the agglomeration of rubber particles. The content of Si-gel in the composite, in this study, was at 15 phr with respect to NR. NR filled with 15 phr of precipitated silica (PSi) was also studied as reference. During mastication of rubber the systems were modified with polyethylene glycol (PEG). The types of PEG used for modification were PEG with the molecular weight of 1000. The PEG was added after mastication of NR and the addition of silica on a two roll mill and followed with other curing additives. The effect of PEG on cure characteristic properties of the compound was investigated using Moving Die Rheometer (MDR). It was shown that the addition of PEG can reduce scorch time and cure time of the rubber compound. The increasing of PEG content resulted in the decreasing of scorch time and cure time. Maximum torque and different torque were enhanced indicating the increased in crosslink density. It was also showed that the increasing of PEG content provided the high crosslink density. It was not the case for PEG at 8 and 15 phr where maximum torque and different torque were found to drop, that PEG could also act as a plasticizer in the system [1]. In case of mechanical properties, it was indicated that modulus, tensile strength, tear strength and hardness were increased when PEG contents. This is due to the extent of the crosslinking reaction and crosslink density was increased when PEG was present in the system. However at higher contents of PEG, all properties was found to be decreased which could be due to the interaction between PEG itself with the curing additives (accelerator and co-accelerator). The SEM images demonstrated the well dispersion of Si-Gel whereas agglomeration of PSi in NR matrix.

Keywords: silica gel in-situ, natural rubber, polyethylene glycol, dispersion of silica particles

3. ผลงานการนำเสนอ Poster Presentation ในงาน The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology & The 18th PPCSymposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers ที่ห้องBallroom, Queen Sirikit National Convention Center จังหวัดกรุงเทพมหานคร วันที่ 24 เมษายน 2012

EFFECT OF PEG ON THERMAL AGING OF NATURAL RUBBER REINFORCED WITH IN-SITU Si-GEL AND PRECIPITATED SILICA(PSi)

Chanchai Thongpin ^{a,b*}, Rattiva Rodsunthia ^{a,b}

^a Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sananchandra Palace Campus, Nakornpathom, 73000, Thailand

^b Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

ABSTRACT

This study investigated the effect of polyethylene glycol (PEG) on thermal aging resistance in natural rubber (NR) containing silica gel in-situ (Si-gel/NR) and precipitated silica (PSi) as reinforcement in NR. The types of PEG used for modification were PEG with the molecular weight of 200 and 1000 at 8 phr. Tensile properties before and after aging were tested in order to determine the percentage change of the rubber vulcanizates. It was shown that the addition of PEG can enhance the modulus at 100 percentage strains. It was clearly found that Si-gel/NR+PEG present higher modulus at 100% strain than that of PSi/NR+PEG system. It was also showed that rubber vulcanizate having PEG as silica modifier exhibit thermally stability upon heat treatment. It was also shown that having PEG with lower molecular weight, i.e. PEG 200, would be able to slow down the deterioration of mechanical properties in the vulcanizates upon heating. This is responsible by the well dispersion of both PSi and Si-gel. However, the Si-gel seemed to induce the deterioration of rubber vulcanizate mechanical properties. This can be explained by the thermal absorption of Si-gel which contains high porosity.

*chanchai@su.ac.th and cmaterials@hotmail.com

INTRODUCTION

Rubber compound has many curing systems such as accelerated sulfur and peroxide. Accelerated sulfur curing system is the most popular method, which provides monosulfide, disulfide, and polysulfide linkages. Polysulfide linkages often find in conventional vulcanization and were broken by heating. It brings to decrease in crosslink density. Mechanical properties were changed when crosslink density decreased [Sirisinha, C. et al. (2004)]. Silica is the most popular fillers in natural rubber composites. Precipitated silica(PSi) is generally used as reinforcing filler for light color rubber products and can improve the abrasion resistance of the NR vulcanizates. Nonetheless the use of silica causes many problems such as agglomeration and poor dispersion in rubber matrix because of their high polar silanol groups on the surface. When silica is added into rubber at high concentration, it tends to form "filler-filler interaction". This would cause an increase in compound viscosity and gives rise to flow difficulty during processing. The chemical treatment of silica surface has become the most successful method to increase rubber-filler interaction and reduce filler-filler interaction [Sae-Oui P. et al. (2004)]. There's also the idea of using in-situ formed silica in rubber latex to overcome the poor distribution [Wu, Y.P. et al.(2005), Kalapathy, U et al.(1999)]. Polyethylene glycol (PEG) is a polyether which their molecular mass could be below 20,000 g/mol. PEG is the most being used for an activator in vulcanization reaction because of its low volatility. In general, PEG affects compound properties through the crosslink modification, filler network formation and filler agglomeration [Costa, H.M. et al. (2003), Hewitt, N. et al. (2007)]. Our previous work was

trying to enhance the distribution of silica in NR matrix by using the silica that gelled in-situ from sodium silicates solution, extracted from rice husk silica, in the same reactor with the coagulation of NR latex. The rubber was named Si-gel/NR. The main problem of silica in this process was the high surface area lead to retardation of vulcanization reaction. It has been found that glycols were able to be used as an activator in vulcanization reaction [Thongpin, C. et al.(2011)]. The glycol was found to form a buffer layer on the surface of silica where benefit to reduce the silica-zinc interaction and thus enhance the vulcanization reaction [Costa, H.M. et al. (2003), Hewitt, N. et al. (2007)]. In this part of the work, we aimed to study the effect of polyethylene glycol (PEG) on thermal aging resistance in natural rubber (NR) containing silica gel in-situ (Si-gel/NR) compared with precipitated silica (PSi). It was found that PEG200 would be able to slow down the deterioration of mechanical properties in the vulcanizates upon heating. Moreover, the high porosity of Si-gel could retard the deterioration of rubber vulcanizate mechanical properties.

EXPERIMENTAL

A. Chemicals

Rubber and curative: Natural rubber latex (60%DRC) was purchased from Resin arts, Bangkok, Thailand. The curative additives were kindly supplied by Reliance Technochem Co., Ltd., Bangkok, Thailand.

Reinforcing Filler: Precipitated silica (PSi) named of ULTRASIL[®] was purchased from Evonik Wellink Silica (Nanping) Fujian, China.

Stabilization Chemical: Igepal CO-890 was purchased from SIGMA-ALDRICH, Inc., Steinheim, Germany.

PEG: PEG was purchased from Merck Schuchardt OHG, Hohenbrunn, Germany.

B. Preparation Si-gel in-situ reinforced NR

1000 g of NR latex (60 % DRC) was diluted to 30 % DRC before stabilized with 3 % w/v Igepal. The stabilized NR latex was then gently stirred with mechanical stirrer for 24 hour. Sodium silicate solution was prepared by extraction 10 grams rice hull ash in 300 ml of 1 M NaOH for 12 hours. Silicate solution was then mixed with stabilized 30 % DRC NR latex to obtain 15 phr of Si-gel with respect to dried rubber. After that the pH of the mixture was adjusted to 7 by using 5%v/v H₂SO₄. The mixture was then precipitated with methanol. Precipitated NR was filtered and washed with water for several times until free from H₂SO₄, and then the rubber was dried in an oven at 60°C until its weight was constant. The rubber will be named Si-gel/NR. The TGA analysis indicated that the silica content was found to be 15 phr with respect to dried NR. Nitrogen adsorption/desorption isotherms indicated the size distribution and pore size of silica.

C. Rubber compounding and Vulcanization of Rubber Compounds

The dried NR sheet with PSi or NR containing in-situ Si-gel was masticated on a two roll mill (CHAREON TUT, Samutprakarn, Thailand) until the banding is formed on the roll, then the following additives was added stepwise: 8 phr of PEG (MW 200 and 1000), 5 phr of ZnO, 3 phr of stearic acid, 0.5 phr of MBT, 0.2 phr of DPG and 3 phr of sulphur. The compound was then mixed thoroughly on the two roll. Cure characteristic properties were investigated using Moving Die Rheometer (MDR, Model GT-M2000, GOTECH Testing Machine, Ind., Taiwan) at 160 °C resulting minimum and maximum torques, scorch and cure times. The compounds were subsequently compressed in a compression molding machine (CHAREON TUT, Samutprakarn, Thailand) to a 90 % cure, with the hydraulic

pressure of 1000 PSI, at 160 °C, with cure time obtained from MDR stated earlier.

B. Testing of Rubber Vulcanizates

Tensile properties of the vulcanized rubber composites were monitored in terms of tensile modulus, tensile strength and elongation at break, according to ASTM D412-98a using dumbbell-shaped samples. Thermal aging properties, the specimens were placed in an oven equipped with air circulating system at the test temperature of 100 °C for 24 h, according to ASTM D573. The aged specimens were then measured for tensile properties. These tests were carried out using the universal testing machine (Instron, model 5969, Instron Engineering Corporation, USA) with the testing speed of 500 mm/min. The results of the aging test as a percentage of the change in each physical property (tensile strength, ultimate elongation, or tensile stress) were used to determine thermal aging resistance, calculated as follows:

$$P = \left[\frac{(A - O)}{O} \right] \times 100 \quad 1$$

Where:

P = percentage change in property, O = original value and A = value after aging.

RESULTS AND DISCUSSION

A. Cure Characteristic of NR compounds.

The cure characteristic parameters of 15Si-gel/NR+PEG compound comparing with 15PSi/NR+ PEG compound obtained from MDR are presented in **Table 1**, and were plotted into **Figures 1a-c**. As can be seen, scorch time and cure time, in **Figure 1a**, were decreased with the addition of PEG 200 and 1000. This is explained by the formation of buffer layer, which can reduce the silica-zinc interaction and lead to activation of vulcanization reaction. This phenomenon leads to increase in the crosslink density which is showed in **Figure 1c**. **Figure 1b** also showed minimum and maximum torques that obtain from MDR were increased with the addition of PEG.

Table 1 Cure characteristic properties of NR compounds

Formulae	Scorch time; t_s (m:s)	Cure time; t_c (m:s)	Minimum torque; ML (N-m)	Maximum torque; MH (N-m)	Different torque; Δs (N-m)
15PSi/NR	1:04	3:11	0.50	1.78	1.31
15PSi/NR+PEG200	0:29	2:07	0.32	3.32	3.00
15PSi/NR+PEG1000	0:34	2:24	0.49	2.91	2.41
15Si-gel/NR	8:07	19:14	0.88	1.39	0.52
15Si-gel/NR+PEG200	0:31	2:32	0.75	4.01	3.23
15Si-gel/NR+PEG1000	0:43	3:56	1.08	3.18	2.08

B. Mechanical properties before and after thermal aging of NR vulcanizated.

Mechanical properties before and after thermal aging of NR vulcanizated were plotted into **Figure 2a-c**. Percentage change in properties (modulus 100%strain, tensile strength and elongation at break) was used as an indicator of the thermal aging resistance, as was calculated from Eq1 and the results obtained are shown in **Figure 3a-c**. Secant modulus 100%strain is shown in **Figure 2a**, it was clearly found that Si-gel/NR+PEG present higher modulus at 100% strain than PSi/NR+PEG system both of before and after thermal aging,

because PEG modified Si-gel thermally stabilize the vulcanizate upon heat treatment, as can be seen in **Figure 3a**. Moreover, it was also found, for the system containing low molecular weight PEG, i.e. PEG200, showing the same phenomenon.

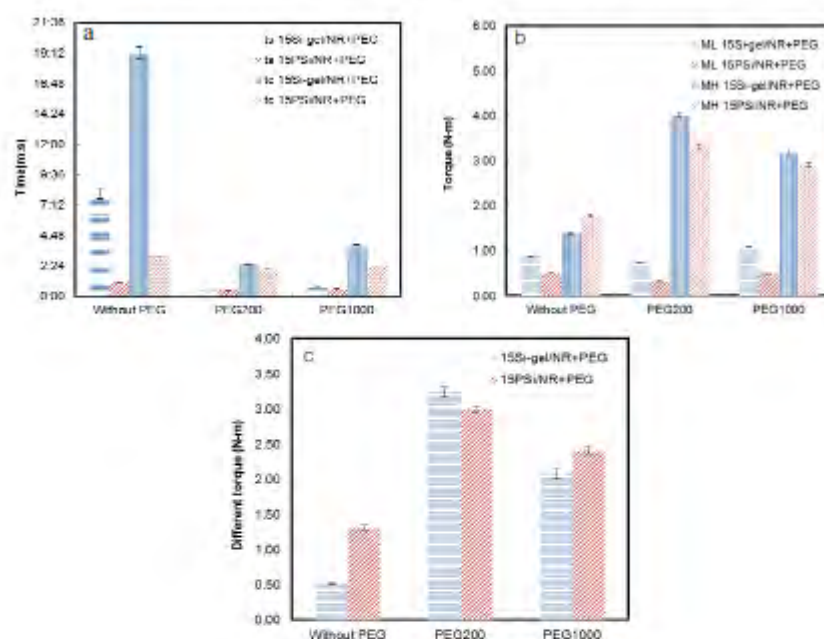


Figure 1 a) Scorch time (ts) and cure time (tc) b) Minimum torque (ML) and maximum torque (MH) c) The different torque (Δs) of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG during testing in MDR.

The high porosity of Si-gel was confirmed by nitrogen adsorption/desorption isotherms, pore-size distributions in **Figure 4a and 4b**. In the case of tensile strength and % elongation at break, **Figure 2b and 2c**, It could be seen that heat aging harms the properties of Si-gel system less than the other case. To the extent, the interconnected Si-gel-rubber-Si-gel particles behaves as crosslink which immobilized the molecules against elongating and that is thermally stable than Si-Si linkage. The phenomenon is also responsible for the decreased in percentage change in tensile strength and % elongation at break which are showed in **Figure 3b and 3c**. Considering the effect of molecular weight of PEG, 200 and 1000, on percentage change in tensile strength and elongation at break, PEG1000 has a long molecular chain which could act as lubricate and therefore ease the slippage of the rubber chain more than PEG200. And this resulted in higher percentage change of properties upon tension.

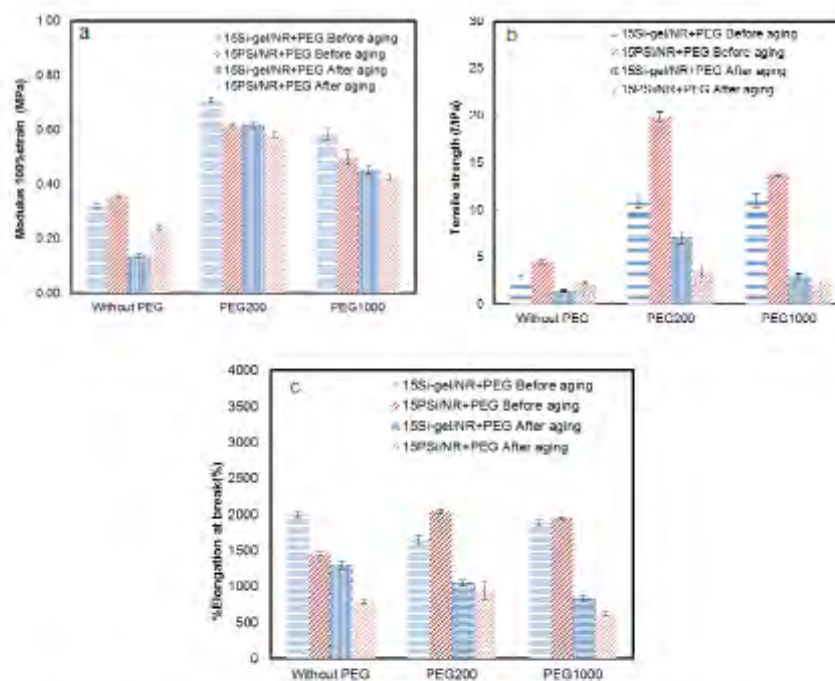


Figure 2 a) Modulus at 100% strain b) tensile strength c) percentage of elongation at break of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

CONCLUSIONS

The result from this study shows that the addition of PEG200 could be able to slow down the deterioration of mechanical properties in the Si-gel/NR vulcanizates. The available of high porosity of Si-gel can retard the deterioration the mechanical properties. For example, in case of percentage change in tensile strength and % elongation at break found that the interconnected Si-gel-rubber-Si-gel particles could be able to slow down the deterioration their properties.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Materials Science and Engineering Department, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University for their research utilities. The authors also indebt to Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology ,Chulalongkorn University.

REFERENCES

- Costa, H.M. , Abrantes, T.A.S. , Nunes, R.C.R. , Visconte, L.L.Y., Furtado, C.R.G. (2003) *Polym Test*(22),769-777.
 Hewitt,N.(2007). *Compounding Precipitated Silica in Elastomers*.pp25-88. Hardbound.

- Kalapathy, U., Proctor, A. and Shultz, Bioresource, J. (1999) Technol(73),257-262.
 Sae-Oui, P., Thepsuwan, U. and Hatthapanit, K. (2004) Polym Test(23), 397-403.
 Sirisinha, C., Saeoui, P. and Guaysomboon, J.(2004).polymer(45),4909–4916.
 Thongpin, C., Rodsunthia, R., Sripetdee, C. (2011) 37th Congress on Science and Technology of Thailand,Bangkok, Thailand
 Thongpin, C., Sripetdee, C., Rodsunthia, R. (2011) 18th International Conference on composite materials, Jeju,Island, Korea
 Wu, Y.P., Y.Q Wang, Zhang,H.F., Wang,Y.Z., Yu, D.S., Zhang, L.Q., Yang, J. (2005) Compos sci technol.(65), 1195-1202.

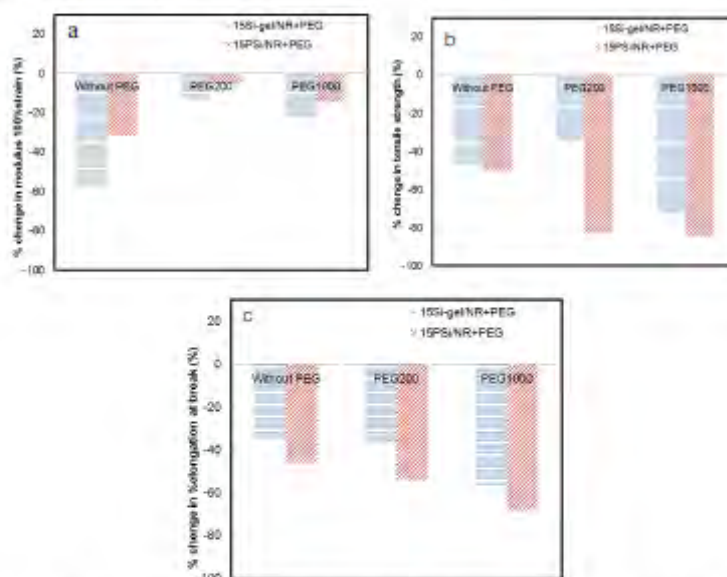


Figure 3 The percentage change in a) modulus at 100%strain b) tensile strength c) %elongation at break of 15PSi/NR+PEG and 15Si-gel/NR+PEG vulcanizates.

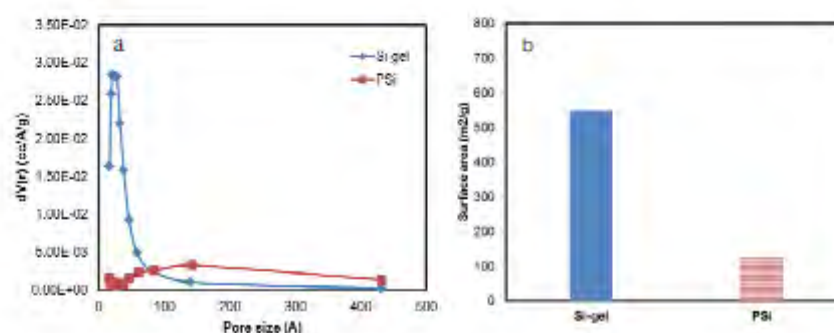


Figure 4 a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms of Si-gel and PSi b) The BET surface area of Si-gel and PSi

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวรัตติญา รอดสันเทียะ

ที่อยู่ติดต่อได้ : 62 หมู่ 2 ต.รางจระเข้ อ.เสนา จ.พระนครศรีอยุธยา 13110

E-mail Address : rattiya.polymer.eng@gmail.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2552 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุ
พอลิเมอร์ จากมหาวิทยาลัยศิลปากร

พ.ศ. 2555 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาการและ
วิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการทำงาน

พ.ศ. 2551 ฝึกงาน บริษัท สายไฟไทย ยานากิ จำกัด จังหวัด สมุทรปราการ

พ.ศ. 2552-2555 ผู้ช่วยอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร