

**REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER WITH  
SILICA/CARBON BLACK HYBRID FILLER**

**THANUNYA SAOWAPARK**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
(POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY  
2005**

**ISBN 974-04-6228-6  
COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

การเสริมแรงยางธรรมชาติโดยใช้สารตัวเติมผสมของซิลิกาและผงเขม่าดำ

(REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER WITH SILICA /CARBON BLACK  
HYBRID FILLER)

ธัญญา เสาวภาคย์ 4536717 SCPO/M

วท.ม. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : นิตยา รัตนโสม, Ph.D., ชูเชช ดีประเสริฐกุล, Ph.D., ปราณี ภิญญูชีพ,  
Doctorat de l'Université du Maine.

บทคัดย่อ

ผงเขม่าดำและซิลิกาเป็นสารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่ช่วยเพิ่มประโยชน์ในการใช้งานผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากสารตัวเติมแต่ละชนิดต่างมีข้อดีเฉพาะตัว ดังนั้นการใช้สารเสริมแรงทั้งสองชนิดผสมกันน่าจะช่วยทำให้สมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตของยางธรรมชาติดีขึ้น อย่างไรก็ตามจะต้องมีการศึกษาให้แน่ชัดว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมของซิลิกาและผงเขม่าดำที่จะทำให้ได้สมบัติที่ดีนั้นเป็นเท่าใดเป็นที่ทราบกันดีว่าการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติยากกว่า ผงเขม่าดำ แต่จะสามารถเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของซิลิกาให้ดีขึ้นได้โดยการคัดแปรพื้นผิวของซิลิกาด้วยวิธีทางเคมีโดยใช้สารตัวเชื่อม (coupling agent) เช่น bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide หรือ Si-69 นอกจากนี้ยังพบว่ายางที่มีขี้ผึ้ง เช่น ยางคลอโรพรีน (CR) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) ก็สามารถช่วยเพิ่มการกระจายตัวของซิลิกาให้ดีขึ้นได้ เนื่องจากความมีขี้ผึ้งของยางทำให้เกิดแรงกระทำระหว่างยางและซิลิกามากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ยางธรรมชาติและซิลิกาเข้ากันได้ดีขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการเสริมแรงยางธรรมชาติโดยใช้สารตัวเติมผสมของซิลิกาและผงเขม่าดำที่อัตราส่วนต่างๆ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมโดยปรับปริมาณของซิลิกาตั้งแต่ 0 ถึง 50 ส่วน โดยปริมาณรวมของสารตัวเติมทั้งสองชนิดคือ 50 ส่วน เมื่อเทียบกับปริมาณยางทั้งหมด 100 ส่วน ในการทดลองนี้ได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัต เช่น ความแข็ง แรงดึงที่จุดขาด แรงต้านทานการฉีกขาด ความต้านทานต่อการขีดสี ความต้านทานต่อการพับงอ ความต้านทานต่อความร้อนสะสม และความต้านทานต่อการหมุน ซึ่งเป็นสมบัติที่แสดงให้เห็นถึงการเสริมแรงของสารตัวเติมที่มีต่อยางธรรมชาติ อัตราส่วนที่เหมาะสมของสารตัวเติมผสมซึ่งแสดงสมบัติที่ดีนั้นได้ถูกเลือกไปศึกษาผลของ Si-69 และยางที่มีขี้ผึ้ง (CR และ ENR) ที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้สารตัวเติมผสมนี้

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติ ที่มีปริมาณซิลิกา 20 ส่วน และ ผงเขม่าดำ 30 ส่วน (S20) แสดงสมบัติโดยรวมที่ดีที่สุด การเติม CR หรือ ENR ในระบบสารตัวเติมผสมนี้ทำให้แรงดึงที่จุดขาดหลังบ่มแรงและความต้านทานต่อการขีดสีดีขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่ทำให้สมบัติอื่นๆด้อยลงหรือไม่เปลี่ยนแปลง ในกรณีที่ไม่มีการใช้ Si-69 พบว่าสมบัติโดยรวมด้อยลงเนื่องจากแรงกระทำระหว่างสารตัวเติมกับยางธรรมชาติมีน้อยลง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างผลของ Si-69 กับยางที่มีขี้ผึ้งพบว่า การใช้ Si-69 จะให้สมบัติต่างๆ ที่ดีกว่าการใช้ยางที่มีขี้ผึ้ง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า Si-69 เป็นสารที่จำเป็นต่อการช่วยปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้สารตัวเติมผสมของซิลิกาและผงเขม่าดำ เนื่องจาก Si-69 ทำให้แรงกระทำระหว่างสารตัวเติมกับยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นช่วยให้การกระจายตัวของซิลิกาดีขึ้น นอกจากนี้ Si-69 ยังช่วยเพิ่มปริมาณโครงสร้างร่างแหในยางธรรมชาติด้วย อย่างไรก็ตามในกรณีที่ไม่มีการใช้ Si-69 พบว่า ENR ทำหน้าที่เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติและสารตัวเติมผสมในยางธรรมชาติได้ดีกว่า CR

## REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER WITH SILICA/CARBON BLACK HYBRID FILLER

THANUNYA SAOWAPARK 4536717 SCPO/M

M.Sc. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)

THESIS ADVISORS : NITTAYA RATTANASOM, Ph.D., CHUDEJ DEEPRASERTKUL, Ph.D.,  
PRANEE PHINYOCHEEP, Doctorat de l'Université du Maine.

### ABSTRACT

Carbon black (CB) and silica have been used as the main reinforcing fillers that increase the usefulness of rubbers. Since each filler possesses its own advantages, the use of silica/CB blends might enhance the mechanical and dynamic properties of natural rubber (NR) vulcanizates. However, the optimum of silica/CB ratio giving rise to the optimum properties is needed to be clarified. It is known that silica is more difficult to disperse in NR compounds than CB. In order to enhance the dispersability, the chemical treatments of silica surfaces by using a silane coupling agent such as bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide or Si-69 have become a useful method. In addition, polar rubbers such as polychloroprene (CR) and epoxidized natural rubber (ENR) have been recently shown to improve silica dispersion and hence the properties of silica-filled NR vulcanizates.

In this research, reinforcement of NR with silica/CB hybrid filler at various ratios was studied in order to determine the optimum silica/CB ratio. The total hybrid filler content was 50 phr. The mechanical and dynamic properties, indicated reinforcement of NR vulcanizates, such as hardness, tensile strength, tear strength, abrasion resistance, flex-cracking resistance, heat buildup resistance and rolling resistance were determined. The appropriate filler ratio yielding optimum properties was selected for a further study to investigate the effect of Si-69 and polar rubbers (CR and ENR) on the properties of the vulcanizate.

The results reveal that the vulcanizate (S20) containing 20 and 30 phr of silica and CB, respectively, exhibits the optimum properties and it was chosen for the subsequent study. The incorporation of CR or ENR into S20 clearly improves only tensile retention and abrasion resistance while other properties are deteriorated or remain unchanged. Without Si-69, most properties of the chosen NR vulcanizate are deteriorated owing to poor interaction between filler and NR. Comparison between the effects of Si-69 and polar rubbers (CR and ENR) reveals that the optimum properties are achieved by using Si-69 rather than the polar rubbers. The results suggest that Si-69 is essential for improving the properties of vulcanizates filled with hybrid filler. This is because Si-69 can improve the filler-rubber interaction leading to enhanced silica dispersion. Moreover, it can also form crosslinks in the rubber. However, in the absence of Si-69, ENR serves the function of a compatibilizer for NR vulcanizates filled with hybrid filler better than CR.

**KEY WORDS:** REINFORCEMENT/ NATURAL RUBBER/ SILICA/ CARBON BLACK/  
HYBRID FILLER/ POLYCHLOROPRENE/ EPOXIDIZED NATURAL  
RUBBER