



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนายางลูกกึ่งสมรรถนะสูงเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษ

โดย รองศาสตราจารย์ ชาคิต สิริสิงห์ และคณะ

มกราคม 2553

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนายางลูกกลิ้งสมรรถนะสูงเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมกระดาษ

นาย ชาคritt สิริสิงห

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดย

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Executive summary

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาสูตรยางไนไตรล์ชนิดอิ่มตัว (Hydrogenated nitrile rubber; HNBR) คอมพาวด์ที่เหมาะสมในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางลูกกลิ้งที่ใช้ในงานในอุตสาหกรรมกระดาษ รวมถึงการนำองค์ความรู้ที่ได้จากการงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้กับการผลิตผลิตภัณฑ์ยางลูกกลิ้งที่ใช้ในงานในอุตสาหกรรมชนิดอื่นต่อไป

ผลการทดลองส่วนแรกที่เกี่ยวข้องกับระบบยาง HNBR ที่มีการใช้เขม่าดำที่ชนิดและปริมาณต่างกัน แสดงให้เห็นว่า ปริมาณเขม่าดำที่สูงขึ้นส่งผลต่อพฤติกรรมการสุกตัวของยาง HNBR compounds ในลักษณะของการส่งเสริมการสุกตัว (Cure promotion phenomenon) โดยคาดว่าเกิดจากการที่ยางคอมพาวด์มีความสามารถในการนำความร้อน (Thermal conductivity) ที่ดีขึ้น และ/หรือจากความเป็นเบสของเขม่าดำ ในส่วนของสมบัติทนแรงดึงและทนต่อการฉีกขาด พบว่ากลไกการเสริมแรงเกิดขึ้นจากทั้งผลของ Cure promotion effect และ Hydrodynamic effect ร่วมกับผลของ Polymer-filler interaction และ Filler-filler interaction ในส่วนของความสามารถในกระบวนการผลิต (Processability) พบว่ายางคอมพาวด์ที่ปริมาณเขม่าดำ 60 phr มีความหนืดที่สูงมากโดยเฉพาะในกรณีของสารตัวเติมขนาดเล็ก ซึ่งมักส่งผลเสียต่อกระบวนการขึ้นรูปโดยใช้เครื่อง Extruder ได้ ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัต พบว่าข้อมูลเกี่ยวกับกลไกการเสริมแรงมีความสอดคล้องกับสมบัติการทนต่อแรงดึงและต่อการฉีกขาด นอกจากนี้ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการใช้เขม่าดำเกรด N550 จะให้ค่ามอดูลัสเชิงพลวัตที่สูงกว่าเกรด N326 โดยมีค่า Damping factor ต่ำกว่า ซึ่งหมายถึงความเหมาะสมในการใช้งานด้านการรับแรงเชิงพลวัต โดยคาดว่าเกิดจากการที่เขม่าดำเกรด N550 ให้ Crosslink density ได้สูงกว่าเกรด N326 สำหรับผลการทดลอง

เกี่ยวกับความร้อนสะสมจากการใช้งาน (Heat build-up, HBU) ของยาง HNBR vulcanisates แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณเขม่าดำจะส่งผลให้เกิดค่า HBU ที่สูงขึ้นผ่านทางกระบวนการ Hysteretic process

ผลการทดลองส่วนที่สอง เป็นการศึกษาระบบเขม่าดำผสม (Hybrid carbon black system) ของเขม่าดำต่างเกรดกันโดยมีปริมาณเขม่าดำรวมที่ 60 phr ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าพฤติกรรม การสุกตัวของยาง (Cure behaviour) ในระบบเขม่าดำผสมทุกระบบ กล่าวคือระบบระหว่าง (i) N326 กับ N774 (ii) ระบบ N326 กับ N990 และ (iii) ระบบ N550 กับ N990 ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณสัดส่วน เขม่าดำเท่าใดนัก ในขณะที่สมบัติเชิงกลจะสูงขึ้นมากเมื่อมีปริมาณสัดส่วน N326 ในปริมาณที่สูง แต่ ผลเสียที่เกิดขึ้นได้แก่การมี Energy loss ที่สูงตามมาซึ่งส่งผลให้ยางผลิตภัณฑ์มีอีลาสติซิตีลดลง โดยมีการ เกิดความร้อนสะสมขณะใช้งาน (heat-build up) สูงขึ้น

ผลการทดลองส่วนที่สามเป็นการทดลองใช้สารเสริมแรงประเภท Non-black ที่มีความจำเป็น ในการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้งประเภทที่ต้องสัมผัสกับวัสดุสีอ่อน ซึ่งการใช้เขม่าดำอาจเกิดปัญหาสีของ เขม่าดำหลุดติดไปกับวัสดุที่ลูกกลิ้งสัมผัสอยู่ได้ ในงานวิจัยนี้พิจารณาเลือกใช้สารตัวเติมลักษณะนี้อยู่ 2 ชนิด อันได้แก่ ซิลิกา และดินขาวอนุภาคนาโน ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นถึงการเกิด Cure promotion phenonmenon จากการใช้ซิลิกาและดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรง และการเสริมแรงที่เกิดขึ้นจาก Physical interaction เป็นหลักทำให้มี Paynes effect และ Energy loss สูง ซึ่งส่งผลต่อการมี Heat-build up ที่สูง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากดินขาวอนุภาคนาโนมีขนาดอนุภาคที่เล็ก จึงมีปริมาณพื้นที่ผิวสูง ทำให้ สามารถเกิด Interaction กับโมเลกุลยางได้มาก และที่ปริมาณสารเสริมแรงเท่ากัน ดังนั้นในการผลิต ผลิตภัณฑ์ที่ความอดุลย์ค่าหนึ่งๆ ปริมาณการใช้ดินขาวอนุภาคนาโนจะต่ำกว่าการใช้ซิลิกา ซึ่งส่งผลให้ ผลิตภัณฑ์ที่มีดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรงเกิด Heat- build up ที่ต่ำกว่า

ผลการทดลองส่วนสุดท้ายเป็นการปรับปรุงแก้ไขปัญหาของกระบวนการขึ้นรูป โดยเฉพาะการอัดรีดผ่านหัวดาย (Extrusion) ที่ต้องอาศัยความหนืดที่ไม่สูงเกินไปเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดปัญหายางตาย (Scorch) ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการใช้สารประเภท Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) สามารถปรับปรุง Processability ของยางคอมพาวด์ที่มีสารเสริมแรงปริมาณสูงได้ดี โดยไม่ส่งผลเสียต่อยาง HNBR ผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะในงานที่ต้องการมอดูลที่สูงและมีความเป็นอีลาสติกที่ดี

บทคัดย่อ

ยางไนไตรล์ชนิดอิมิตัวจัดเป็นยางชนิดพิเศษที่มีสมณะการใช้งานที่สูงเหมาะกับงานประเภทที่ต้องทนต่อน้ำมันและความร้อนสูงต่อเนื่อง ซึ่งรวมถึงงานด้านอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ อย่างไรก็ตาม แม้ว่ายางไนไตรล์ชนิดอิมิตัวมีสมบัติเชิงกลที่สูง แต่การเสริมแรงยางชนิดนี้ด้วยสารตัวเติมเสริมแรงยังคงมีความจำเป็นทั้งในแง่ของสมบัติเชิงกล สมบัติทนต่อน้ำมันและความร้อนที่ดีขึ้นตลอดจนราคาที่ลดลงของผลิตภัณฑ์ งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการพัฒนาผลิตภัณฑ์ยางไนไตรล์ชนิดอิมิตัวนี้เพื่อนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางลูกกลิ้งอุตสาหกรรม (Industrial rolls) ที่เน้นใช้งานในอุตสาหกรรมกระดาษ (Paper mill industry) โดยตัวแปรที่ทำการศึกษได้แก่ ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมเสริมแรง อันได้แก่เขม่าดำ (ทั้งชนิดระบบเดี่ยวและระบบผสม) ซิลิกา และดินขาวอนุภาคนาโน

ผลการทดลองด้านพฤติกรรมการสุกตัว แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของสมบัติการสุกตัวต่อการใส่เขม่าดำทั้งชนิดระบบเดี่ยวและระบบผสม ในทางตรงกันข้ามการเติมซิลิกาและดินขาวอนุภาคนาโนส่งผลอย่างชัดเจนต่อพฤติกรรมการสุกตัวโดยแสดงปรากฏการณ์การส่งเสริมการสุกตัว (Cure promotion phenomenon) ส่งผลให้มีค่าเวลาไหลตัวหรือเวลาสก็อต (Scorch time) และเวลาการสุกตัว (Optimum cure time) ที่สั้นลงพร้อมกับมีค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงที่สูงขึ้น ปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดจากการเกิดโครงสร้างตาข่ายสามมิติระหว่างอนุภาคสารตัวเติมและระหว่างยางกับอนุภาคสารตัวเติม

ในด้านของสมบัติเชิงกล พบว่าการเพิ่มปริมาณสารตัวเติมเสริมแรงส่งผลให้มีค่าความแข็งและมอดุลัสที่สูงขึ้น และเมื่อลดขนาดอนุภาคสารตัวเติมเสริมแรงส่งผลให้มีการเสริมแรงที่ดี แต่มีค่าความร้อนสะสมจากการใช้งานที่สูงผ่านทางกระบวนการฮีทเทอริซิส และเมื่อเปรียบระบบเขม่าดำแบบระบบ

เกี่ยวกับระบบลูกผสม พบว่าระบบผสมให้ความยืดหยุ่นในการออกสูตรยางเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีทั้งในแง่สมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตได้ดีกว่า ส่วนในกรณีการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรง พบว่าได้ค่ามอดูลัสที่ความเครียดต่ำสูงมากอันเนื่องมาจากการโครงตาข่ายสามมิติของสารตัวเติมดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ และค่ามอดูลัสดังกล่าวมีค่าลดลงชัดเจนเมื่อความเครียดเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากแตกตัวของโครงร่างตาข่ายสามมิติที่จับกันแบบหลวมผ่านทางอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกากับหมู่อะคลิโรไนไตรล์บนยางไนไตรล์ชนิดอิมัลชันส่งผลให้มีค่าความร้อนสะสมจากการใช้งานที่สูง สำหรับระบบดินขาวอนุภาคนาโน พบผลการทดลองในลักษณะแนวโน้มเดียวกันกับซิลิกาแต่ด้วยความเด่นชัดที่มากกว่าอันเนื่องมาจากปริมาณพื้นผิวที่มากกว่าของดินขาวขนาดอนุภาคนาโน

การปรับปรุงความสามารถของกระบวนการผลิต (Processability) ในงานนี้ สามารถทำได้ อย่างมีประสิทธิภาพโดยอาศัยการใช้สารประเภทไตรเมธิลโพรเพน ไตรเมธาไครเลท (Trimethylolpropane trimethacrylate; TRIM) ซึ่งนอกจากให้สมบัติด้านการไหลที่ดีแล้วยังไม่ส่งผลเสียต่อความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการสุกตัว ซึ่งเหนือกว่าการใช้ซิงค์ไดอะคริเลท (zinc diacrylate; ZDA) และไตรออกทิล ไตรเมลลิเตท (Trioctyl trimellitate; TOTM)

คำสำคัญ: การเสริมแรง; สมบัติหยุ่นเหนียว; เขม่าดำ; ความร้อนสะสมจากการใช้งาน;

ยางไนไตรล์ชนิดอิมัลชัน

Abstract

Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) is a high-performance rubber specifically used in applications where high resistances to hydrocarbon oil and thermal ageing are required. Consequently, HNBR is widely adopted in automotive, industrial, and performance-demanding applications [1,2]. Despite its high mechanical properties, further reinforcement with the uses of reinforcing fillers is still of interest in order to gain the HNBR vulcanisates having excellent mechanical properties, oil resistance and thermal ageing resistance in conjunction with reduced production cost in some circumstances. The present work deals with the development of HNBR vulcanisates to be used for manufacturing the industrial rolls for paper mill application. Parameters to be investigated include types and loadings of reinforcing fillers, namely, carbon black (single and hybrid systems), precipitated silica and organoclay.

Results of cure behaviour show that there is only small alteration in cure characteristics by the addition of carbon black either single or hybrid system. By contrast, in the cases of precipitated silica and organoclay, the cure promotion phenomenon is observed leading to decreases in scorch and optimum cure time with the increase in crosslink density. The formation of transient filler network via filler-filler and rubber-filler interactions is believed to be responsible for the cure promotion effect.

In the cases of mechanical properties, the increase in filler loading gives rise to the increase in modulus and hardness as expected. The smaller the filler size, the greater the reinforcement magnitude, and the poorer the heat-build up via hysteretic process. Compared with single system, the hybrid systems of carbon blacks provide more flexibility in balancing the mechanical and dynamic mechanical properties. With the use of precipitated silica, the modulus increases sharply particularly at low deformation strain which could be explained by the high magnitude of transient filler network caused by the interaction between silanol groups of silica aggregates and acrylonitrile groups of HNBR as well as between silica aggregated themselves. However, at high strain, such transient network could be disrupted leading to the high magnitude of hysteresis loss and thus heat-build up. This circumstance is more pronounced in organoclay than precipitated silica due to the greater surface area.

In order to enhance processability in this work, the use of Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) is found to offer good processability with minimal reduction in modulus of vulcanisates, as compared with the zinc diacrylate (ZDA) and Trioctyl trimellitate (TOTM).

Key words: Reinforcement; Viscoelastic properties; Carbon black; Heat buildup;

Hydrogenated nitrile rubber

1. บทนำ

โดยทั่วไป ปัจจัยสำคัญที่ต้องพิจารณาในการผลิตยางผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้งที่ใช้งานในอุตสาหกรรม ได้แก่ ชนิดของยาง และสูตรยางคอมพาวด์ โดยการเลือกใช้ชนิดยาง พร้อมทั้งสูตรยางคอมพาวด์ที่เหมาะสมจะส่งผลให้ยางผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าความต้านทานการเปลี่ยนรูปร่าง (Modulus) การทนต่อการขัดสี (Abrasion resistance) การทนต่อการฉีกขาด (Tear resistance) ที่สูง และมีความทนทานต่อการเสียรูปร่างถาวร (Compression set resistance) ตลอดจนมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี เพื่อให้มีความร้อนสะสมจากการใช้งาน (Heat buildup) ต่ำ วิธีที่นิยมใช้การปรับปรุงค่าความต้านทานการเปลี่ยนรูปร่างหรือมอดูลัสคือการปรับเปลี่ยนปริมาณหรือขนาดอนุภาคของสารตัวเติม โดยเฉพาะสารตัวเติมประเภทเสริมแรง [1-11] ในส่วนของการปรับปรุงค่าการทนต่อการขัดสีให้สูงขึ้นสามารถทำได้หลายวิธีตั้งแต่การปรับเปลี่ยนชนิดยาง โดยยางที่มีสมบัติทนต่อการขัดสีที่ดี ได้แก่ ยางบิวตะไดอีน (Butadiene rubber; BR) หรือยางสไตรีน-บิวตะไดอีน (Styrene-butadiene rubber; SBR) [12] นอกจากนี้ การเสริมแรงให้กับยางโดยใช้สารตัวเติมเสริมแรงก็สามารถเพิ่มการทนต่อการขัดสีให้สูงขึ้น โดยเฉพาะสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคที่เล็ก [12,13,14] สำหรับการปรับปรุงยางผลิตภัณฑ์ให้มีความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear resistance) ที่สูงสิ่งที่สามารถทำได้ง่ายที่สุดคือการเสริมแรงยางผลิตภัณฑ์โดยการใช้สารตัวเติมเสริมแรง และ/หรือการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) โดยเฉพาะในกรณีที่มีการเชื่อมโยงพันธะด้วยกำมะถัน (Sulphur curing) [15-17] การปรับปรุงสมบัติเชิงพลวัตของยางลูกกลิ้งผลิตภัณฑ์ ต้องพิจารณาเรื่องของความเป็นอิลาสติกที่ดีเป็นหลัก ซึ่งส่งผลโดยตรงเป็นอันมากต่อค่าการเกิดการเสียรูปร่างถาวรภายหลังการกดอัด ตลอดจนเกิดความร้อนสะสมขณะใช้งานที่ต่ำ อย่างไรก็ตามถ้าพิจารณาถึงการเสริมแรงยางผลิตภัณฑ์โดยทั่วไปที่มักใช้การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงในยางผลิตภัณฑ์ พบว่าการเติมสารตัวเติมเสริมแรงดังกล่าวลงในยางผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูงมักก่อให้เกิดการเสียรูปร่างถาวรภายหลังการกดอัด

ตลอดจนเกิดความร้อนสะสมขณะใช้งานที่สูงตามมาด้วย โดยค่าของความร้อนสะสมขณะใช้งานนี้มีความสัมพันธ์โดยตรงกับของ Energy loss และ Damping factor [18] จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าค่า Damping factor ของยางผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับปริมาณสารตัวเติม แรงยึดระหว่างสารตัวเติมกับยาง ปริมาณการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของชิ้นงาน (Magnitude of deformation) อุณหภูมิการใช้งาน [4-5, 9, 19-23] นอกจากนี้ การเติมสารเคมีบางประเภทประเภทสารช่วยผสม (Processing aids) เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการผลิต ก็มักส่งผลต่อค่าของ Damping factor ด้วย [23-25] ในบางสถานการณ์การปรับเปลี่ยนความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงพลวัตได้เช่นกัน [21, 26]

จากผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่กล่าวมา จะเห็นได้ว่าการพัฒนาสูตรยางคอมพาวด์เพื่อใช้ผลิตยางผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้งอุตสาหกรรมจะต้องพิจารณาทั้งในด้านความแข็งแรงไปพร้อมๆกันกับสมบัติเชิงพลวัตในแง่ของความร้อนสะสมขณะใช้งานของผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ซึ่งเป็นวัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัยนี้

2. วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาสูตรยางคอมพาวด์ที่เหมาะสมในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางลูกกลิ้งที่ใช้งานในอุตสาหกรรมกระดาษ รวมถึงการนำองค์ความรู้ที่ได้จากการงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้กับการผลิตผลิตภัณฑ์ยางลูกกลิ้งที่ใช้งานในอุตสาหกรรมชนิดอื่นต่อไป

3. วิธีการทดลอง

3.1 วัตถุดิบ สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้

สารเคมีที่และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้แสดงไว้ในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Materials	Chemical name	Grade/Supplier
Raw rubber	Hydrogenated nitrile rubber (HNBR)	Therban [®] VP KA 8837/ Lanxess Co., Ltd. (Bangkok, Thailand)
Activator	Magnesium Oxide (MgO)	Starmag # 150/Konoshima Chemical Co., Ltd., Japan
Activator	Stearic acid	Commercial grade/Petch Thai Chemical Co., Ltd., Thailand
Filler	Precipitated silica	HiSil 233/PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand
	Carbon black	N326 , N550, N774, N990/ Loxley Public Co., Ltd. (Bangkok, Thailand) and Siam Luck Trading Co., Ltd. (Bangkok, Thailand)
	Organoclays	Bentone38/Elementis, Belgium;
Plasticizer	tri-2-ethylhexyl trimellitate (TOTM)	Behn Meyer Chemical (Thailand) Co., Ltd. (Bangkok, Thailand)
Vulcanising agent	Dicumyl peroxide (DCP)	Petchthai Chemical Co., Ltd (Bangkok, Thailand)
Coagent	Zinc diacrylate (ZDA)	Sartomer Co., Ltd. (USA)

Coagent	Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM or TMPTMA)	Sartomer Co., Ltd. (USA)
Antioxidant	2, 2, 4-trimethyl-1, 2- dihydroquinoline (TMQ)	Santoflex IPPD/Flexsys Co., Ltd., Belgium

ตารางที่ 2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Instruments	Trade Mark
Two-roll mill	LabTech model LRM 150
Mooney viscometer	Tech pro model Visc-Tech+
Hydraulic hot press	Wabash Genesis Serie model G30H
Rubber processing analyser	Alpha Technology model RPA 2000
High-load Goodrich flexometer	Gabometer 4000
Tensile tester	Instron model 5569
Ageing oven	Wallace model 213024
Dynamic mechanical thermal analyser	Gabo Qualimeter model Eplexor 25N
Microtome	Leitz model 1400
Scanning electron microscope	JEOL model JSM-6301 F

3.2 วิธีเตรียมยางคอมพาวด์และขึ้นงานทดสอบ

การเตรียมยางคอมพาวด์กระทำในเครื่องผสมแบบลูกกลิ้งคู่ (LabTech model LRM 150) อุณหภูมิเริ่มต้นที่ใช้ในผสมจะประมาณ 40°C โดยใช้เวลาผสมรวม 20 นาที จากนั้นนำยางคอมพาวด์ที่เตรียมได้ส่วนหนึ่งไปทดสอบสมบัติด้าน Rheological behaviour และอีกส่วนนำไปอบขึ้นรูปต่อไป โดยการอบขึ้นรูปขึ้นงานเป็นแผ่นหรือทรงกระบอกกระทำโดยใช้แท่นอัดร้อน (Wabash Genesis Series model G30H) ที่อุณหภูมิความร้อน 155°C ภายใต้แรงดัน 15 MPa จากนั้นนำแผ่นยางที่ขึ้นรูปได้ไปวัดสมบัติด้านต่างๆของยางคอมพาวด์ต่อไป

3.3 การวัดพฤติกรรมการสุกตัวของยาง

การศึกษาพฤติกรรมการสุกตัวของยาง จะเป็นการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงเวลาที่ยางสามารถไหลได้ในแม่พิมพ์ก่อนการเริ่มเกิดการเชื่อมโยง (Scorch time) เวลาที่ยางเกิดการสุกตัวสมบูรณ์ 90 % (t_{c90}) หรือความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) การทดสอบดังกล่าวใช้เครื่อง Rubber Processing Analyser (RPA2000) โดยทดสอบภายใต้อุณหภูมิ 145°C

3.4 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Rubber processing analyser (RPA2000) ภายใต้อุณหภูมิ 60°C โดยสมบัติการไหลที่ทำการวัดได้แก่ค่า Elastic modulus (G') ค่า Loss modulus (G'') ค่า Complex viscosity (η^*) และค่า Damping factor ($\tan\delta$) ภายใต้การทดสอบแบบ Time sweep แบบ Strain sweep และแบบ Frequency sweep

3.5 การศึกษาสมบัติเชิงกล

การศึกษาสมบัติแรงดึง (Tensile properties) ทำโดยอาศัยเครื่อง Instron universal tensile tester ที่ความเร็วการดึง 500 มม/นาที โดยใช้ Load cell ขนาด 1 kN ขนาดของชิ้นงานตัดจาก Die C โดยรายละเอียดการวัดเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D412-92

สำหรับการวัดสมบัติเชิงพลวัต กระทำโดยอาศัยเครื่องมือ 2 ชนิดอันได้แก่ Dynamic mechanical thermal analyser (DMTA) และเครื่อง Goodrich flexometer ที่สามารถให้แรงกดบนชิ้นงานได้สูงสุดถึง 4000 นิวตัน ซึ่งสูงมากพอที่จะ Simulate การใช้งานจริงของยางผลิตภัณฑ์นี้ สำหรับการวัดโดยใช้เครื่อง DMTA นั้นได้ทำการทดลองแบบ Strain sweep เป็นหลักเพื่อดูผลของการ Deformation ต่อการเปลี่ยนแปลงค่ามอดุลัสแบบต่างๆของชิ้นงานอันได้แก่ Storage modulus, Loss modulus และ Damping factor (Loss factor) ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบผลิตภัณฑ์ยางลูกกลิ้งที่เปื้อนเป้าหมายหลักของงานวิจัยนี้ สำหรับการวัดโดยใช้เครื่อง Goodrich flexometer นั้นจัดเป็นการวัดเชิงประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากจะใช้ชิ้นงานทรงกระบอกที่มีความหนา และถูกกดอัดภายใต้แรงเชิงพลวัต โดยในงานนี้ต้องใช้เครื่องทดสอบรุ่นพิเศษ (โดยได้รับความอนุเคราะห์จากทางบริษัทลูกกลิ้งอุตสาหกรรมไทย จำกัด) เพราะสามารถให้แรงกดอัดได้เต็มที่ถึง 4000 นิวตัน ทำให้สามารถวัดค่าความสะสมจากการใช้งาน (Heat-buildup; HBU) ของชิ้นงานที่มีความแข็งหรือมอดุลัสสูงได้ ซึ่งการทดลองดังกล่าวไม่สามารถทำได้ด้วยเครื่อง Goodrich flexometer แบบทั่วไป

4. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

4.1 ผลของเขม่าดำที่มีต่อสมบัติของยาง hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)

4.1.1 Cure characteristics

Cure behaviour ของยาง HNBR ที่มีปริมาณเขม่าดำชนิดและปริมาณต่างกันแสดงไว้ใน

ตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าค่าของ scorch time และ optimum cure time มีค่าลดลงเมื่อปริมาณเขม่าดำสูงขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกับการเกิดพันธะเชื่อมโยงที่มีความหนาแน่นสูงขึ้น (ดูจากค่า Torque difference) ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าเขม่าดำสามารถส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงได้ แม้ในระบบการเชื่อมโยงแบบเปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้จะเกิดการการที่ยางคอมพาวด์มีค่า Thermal conductivity สูงขึ้น พร้อมๆกับการที่เกิดความเป็นเบสของยางคอมพาวด์มากขึ้นจากการเติมเขม่าดำดังกล่าว นอกจากนี้พบว่า เขม่าดำเกรด N550 แสดงความสามารถในการส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงชัดเจนที่สุด

ตารางที่ 1 Curing characteristics of HNBR compounds

Carbon black grade	Loading (phr)	Time (min)			Torque difference (dNm)
		t _{s2}	t _{c90}	t _{c99}	
Unfilled	0	1.42	74.54	112.38	28.14
N326	10	1.30	74.73	112.98	31.57
	20	1.17	73.94	112.32	36.35
	40	1.06	71.94	111.81	42.61
	60	0.98	69.22	110.51	48.71
N550	10	1.21	74.06	112.54	34.02
	20	1.10	73.93	112.69	38.11
	40	0.98	72.14	111.32	49.61

	60	0.87	69.86	110.81	54.77
N774	10	1.33	74.25	112.74	32.32
	20	1.20	74.07	112.14	37.73
	40	1.06	72.65	111.92	43.43
	60	0.99	71.44	111.22	46.51
N990	10	1.21	75.23	113.01	32.54
	20	1.22	75.83	113.06	35.47
	40	1.12	75.48	112.72	41.13
	60	1.06	75.69	113.12	45.47

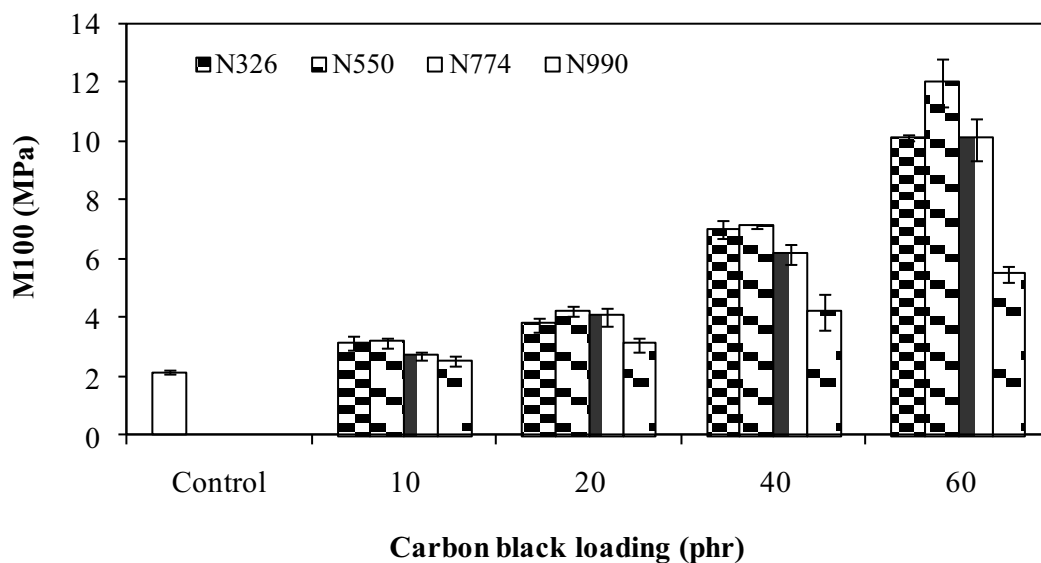
4.1.2 สมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

รูปที่ 1 แสดงค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100 เปอเซนต์ (M100) ของยางที่มีปริมาณและชนิดเขม่าดำต่างกัน จะเห็นได้ว่าค่า M100 มีความสอดคล้องกับผลของความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) และปริมาณพื้นที่ผิวของเขม่าดำอย่างชัดเจน โดยในภาพรวมการเพิ่มปริมาณเขม่าดำเป็นการเสริมแรงโดยผ่านทางกลไกของ Hydrodynamic effect และ Filler-filler interaction ตลอดจน Polymer-filler interaction นอกจากนี้พบว่าในกรณีของเขม่าดำเกรด N550 จะให้ค่า M100 ที่สูงกว่าเกรด N326 ซึ่งบ่งบอกถึงผลของ Crosslink density ที่มีต่อค่า M100 มาก

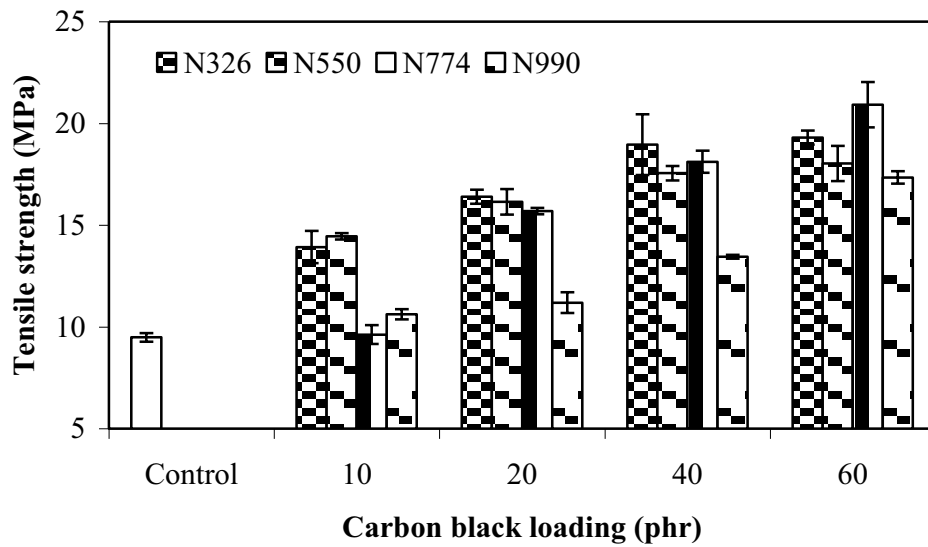
รูปที่ 2 แสดงความทนต่อแรงดึงของยาง HNBR vulcanisates ที่มีปริมาณและชนิดเขม่าดำต่างกัน พบว่าการเติมเขม่าดำลงในยางส่งผลให้ยาง Vulcanisates ดังกล่าวมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งอธิบายได้จากการเกิด Cure promotion และ Hydrodynamic effect พร้อมๆกับการมี Filler-

filler interaction และ Polymer-filler interaction ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ที่ปริมาณเขม่าดำสูงถึง 60 Phr พบว่าค่า Tensile strength ไม่แตกต่างกันนักเมื่อเทียบกับที่ 50 Phr แสดงถึงการเกิด Counterbalancing effect ของปริมาณ Crosslink density การเกิด Poor filler dispersion และการเกิด Polymer-filler interaction

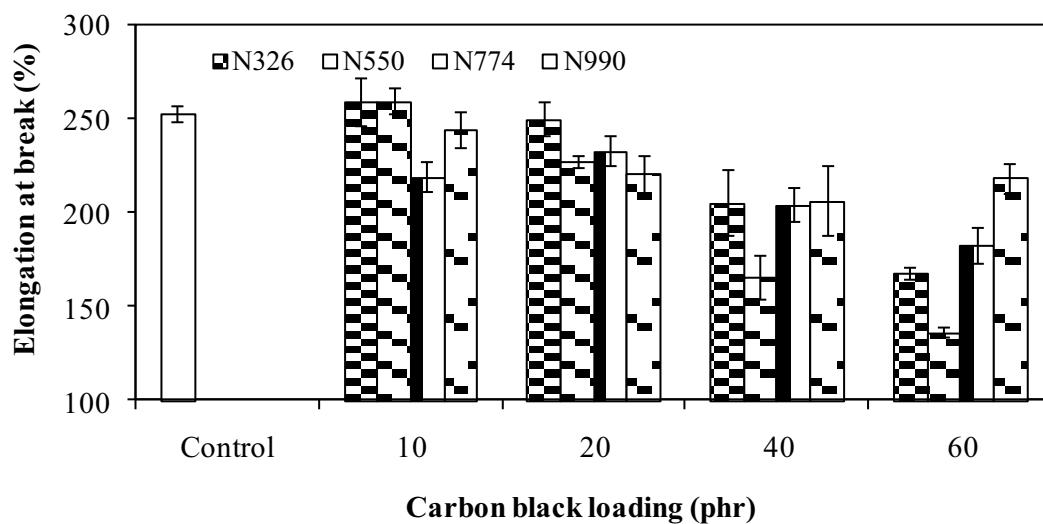
ในส่วนความสามารถในการยืดก็จะลดลงเมื่อปริมาณเขม่าดำสูงขึ้น โดยเป็นผลจากการที่ปริมาณเนื้อพอลิเมอร์ที่ลดลง โดยพอลิเมอร์ดังกล่าวถือเป็น Deformable phase ในยาง Vulcanisates ดังกล่าวนอกเหนือไปจากการที่ Vulcanisates มี Crosslink density ที่สูงขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้



รูปที่ 1 Relationship among modulus at 100% strain (M100), carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates



รูปที่ 2 Relationship among tensile strength, carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates

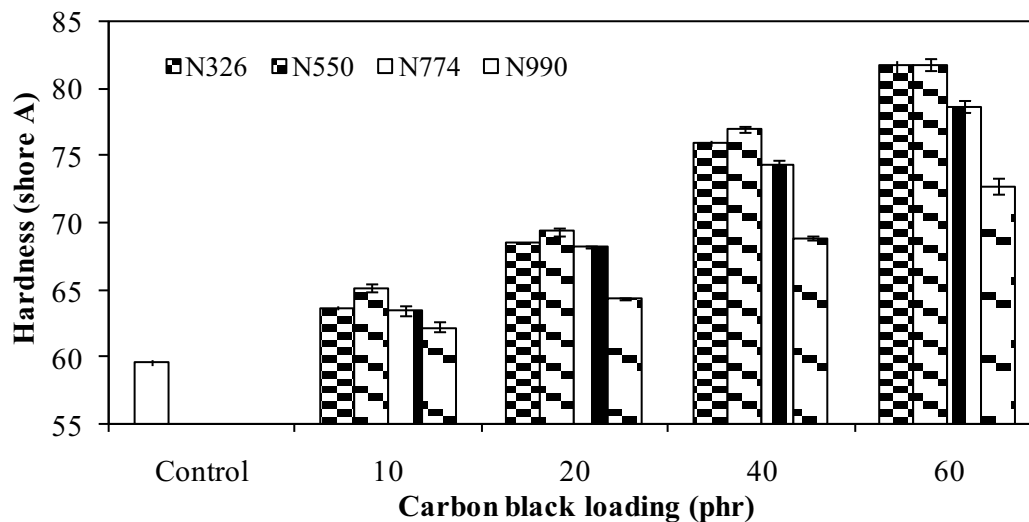


รูปที่ 3 Relationship among elongation at break, carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates

3.1.3 Hardness

รูปที่ 4 แสดงค่า Hardness ของยาง Vulcanisates ที่มีปริมาณและชนิดเขม่าดำต่างกัน

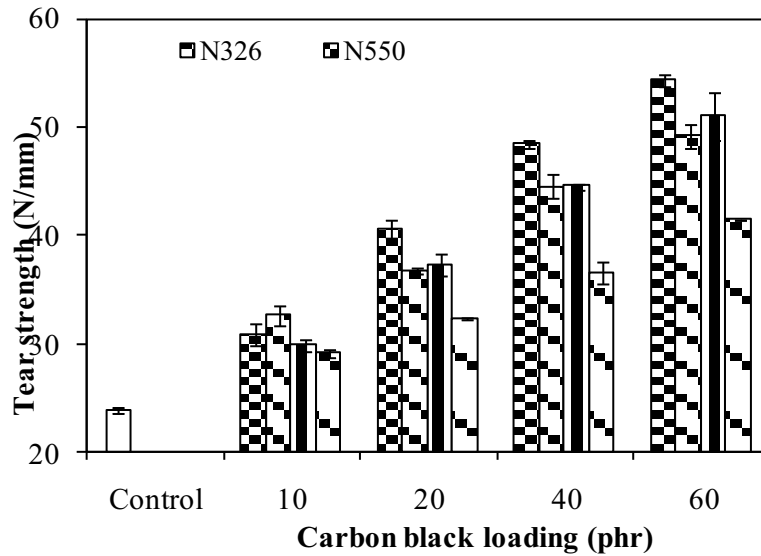
พบว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลของ M100 ที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้แล้ว



รูปที่ 4 Relationship among hardness, carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates

4.1.4 Tear resistance

ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)แสดงไว้ในรูปที่ 5 พบว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลของ Tensile strength โดยเขม่าดำขนาดเล็กในปริมาณมากส่งผลในการปรับปรุงค่าของ Tear strength ได้ชัดเจน



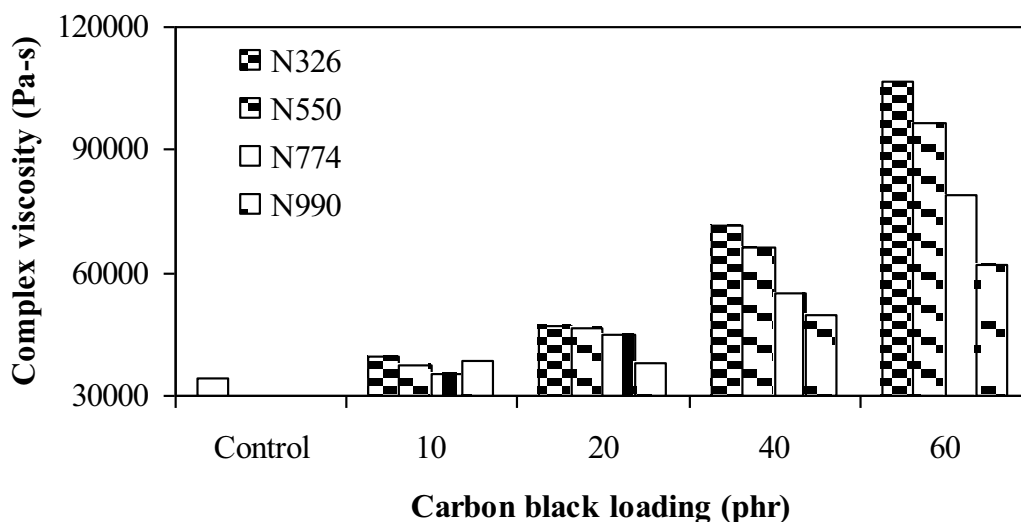
รูปที่ 5 Relationship between tear strength and carbon black loading of filled HNBR vulcanisates with different surface area of carbon black

4.1.5 Rheological properties

4.1.5.1 Processability of uncured HNBR

รูปที่ 6 แสดงผลของ Complex viscosity (ซึ่งบ่งบอกถึง Processability ของยางคอมพาวด์)

พบว่าค่าความหนืดของยางคอมพาวด์สูงขึ้นกับปริมาณและพื้นที่ผิวของเขม่าดำที่เพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงข้อจำกัดของการเสริมแรงยาง HNBR vulcanisate โดยใช้เพียงสารตัวเติมเพียงอย่างเดียว โดยความหนืดที่สูงดังกล่าวมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดปัญหายางตายในกระบอกของเครื่อง Extruder ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องปรับปรุง Processability โดยอาศัยสารประเภท Processing aids หรือใช้การปรับปรุง Crosslink density ร่วมด้วย โดยรายละเอียดของการปรับปรุง Processability ได้กล่าวถึงในหัวข้อที่ 4.5 ของรายงานการวิจัยฉบับนี้

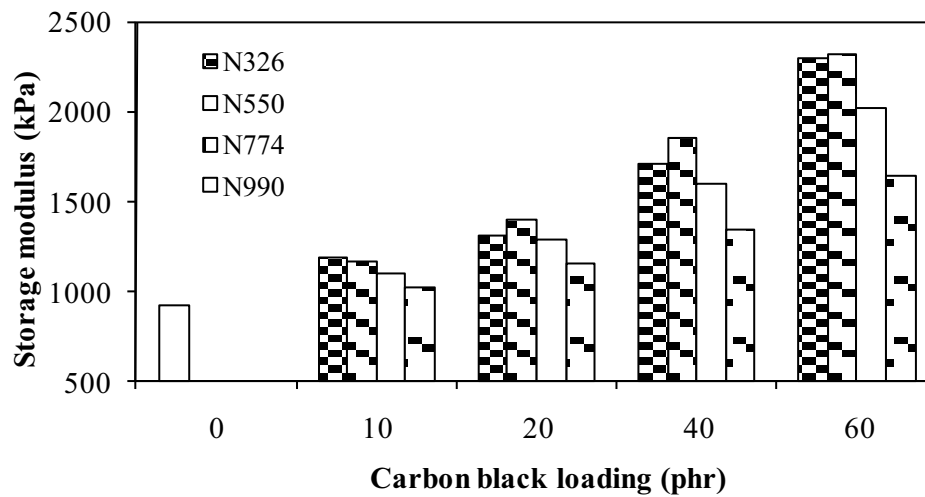


รูปที่ 6 Relationship between complex viscosity (η^*) and carbon black loading with test frequency, strain and temperature of 6.28 rad/s, 10% and 100 °C, respectively, of uncured HNBR with different surface areas of carbon black

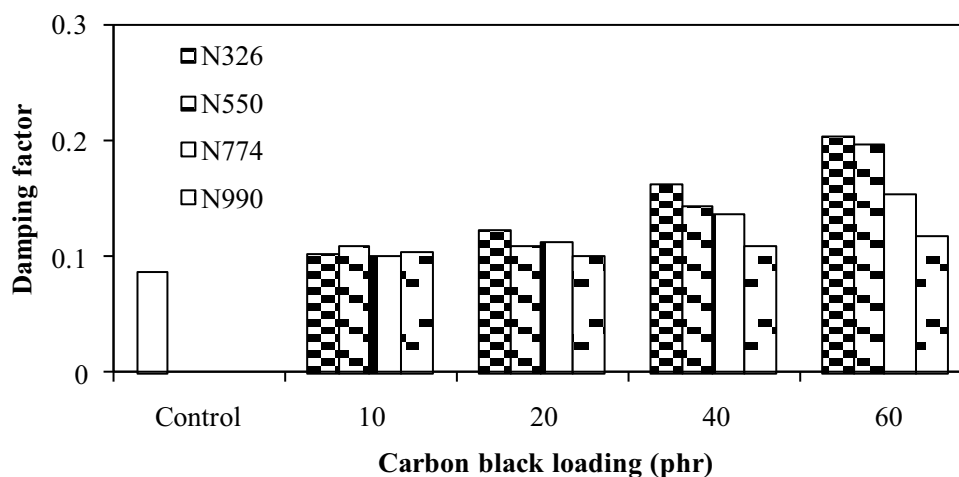
4.1.5.2 Viscoelastic properties

รูปที่ 7 แสดงผลของปริมาณและเกรดของเขม่าดำที่มีต่อค่า Storage modulus (G') ของ HNBR vulcanisates พบว่าค่า G' สูงขึ้นตามปริมาณและพื้นที่ผิวของเขม่าดำที่ใช้ ซึ่งบ่งบอกถึงการเสริมแรงโดยเขม่าดำที่เติมลงไป นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าค่า G' ของ HNBR vulcanisate ที่เติมเขม่าดำเกรด N550 มีค่าเทียบเท่ากับเขม่าดำเกรด N326 ทั้งที่ N326 มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้จากปริมาณของ Crosslink density ที่สูงของยาง HNBR vulcanisate ที่มี N550 เป็นสารตัวเติม ซึ่งการเสริมแรงยาง Vulcanisates โดยเขม่าดำนี้เป็นการเสริมแรงที่เกิดจาก Polymer-filler interaction เป็นอย่างมากอันจะเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของค่า Damping factor ดังแสดงในรูปที่ 8 ยิ่งไป

กว่านั้นผลของ Damping factor แสดงให้เห็นว่าการใช้ N550 จะให้ค่า G' ที่สูงกว่าเกรด N326 โดยมีค่า Damping factor ต่ำกว่า ซึ่งหมายถึงความเหมาะสมในการใช้งานด้านการรับแรงเชิงพลวัต



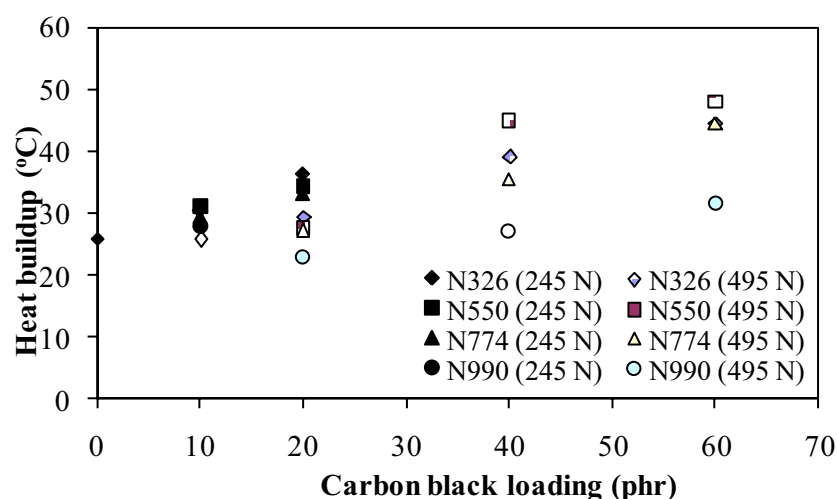
รูปที่ 7 Relationship among storage modulus (G'), carbon black type and loading with test frequency, strain and temperature of 6.28 rad/s, 10% and 60 °C, respectively



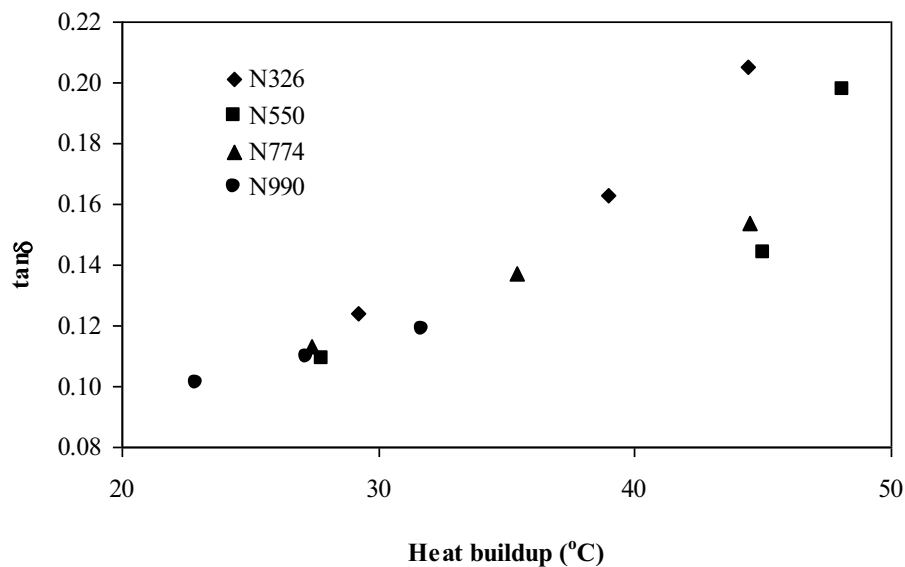
รูปที่ 8 Relationship Relationship among storage modulus (G'), carbon black type and loading with test frequency, strain and temperature of 6.28 rad/s, 10% and 60 °C, respectively, of cured HNBR with different surface area of carbon black

รูปที่ 9 แสดงค่าความร้อนสะสมจากการใช้งาน (Heat build-up, HBU) ของยาง Vulcanisates ซึ่งผลการทดลองที่ได้บ่งบอกว่าการเพิ่มปริมาณเขม่าดำจะส่งผลให้เกิดค่า HBU ที่สูงขึ้น ผ่านทางกระบวนการ Hysteretic process นอกจากนี้จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่า HBU ของ Vulcanisates ที่เติมเขม่าดำขนาดอนุภาคเล็กกลับมีค่า HBU ที่ต่ำกว่ากรณีที่ใช้อนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากการสภาวะของการวัดค่า HBU กล่าวคือในงานนี้เราใช้การควบคุมแรงที่กดลงบนชิ้นงาน (Stress-controlled mode) ที่แรง 245 และ 495 นิวตัน (Newton) เพื่อให้สอดคล้องกับสภาวะการใช้งานจริงของผลิตภัณฑ์ลูกกอล์ฟ ดังนั้นยาง Vulcanisates ที่ใช้เขม่าดำขนาดเล็กจะเกิด Deformation ที่ต่ำกว่าจึงทำให้มี HBU ที่ต่ำกว่า

นอกจากนี้เมื่อทำการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่า HBU กับ Damping factor ดังแสดงใน **รูปที่ 10** พบว่าค่า HBU มีค่าสูงขึ้นเมื่อ Damping factor มากขึ้น และผลของยางที่เขม่าดำแตกต่างกันสามารถแทนได้ด้วยกราฟเพียงหนึ่งเส้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องอย่างชัดเจนของค่า Damping factor กับค่า HBU โดยค่า Damping factor สามารถใช้ทำนายค่า HBU สำหรับการวิจัยนี้ได้



รูปที่ 9 Relationship between heat buildup (°C) and carbon black loading of cured HNBR with different surface area of carbon black



รูปที่ 10 Relationship between damping factor and heat buildup (HBU) of cured HNBR with different surface area of carbon black

4.2 ผลของระบบเขม่าดำผสม (Carbon black hybrid) ที่มีต่อสมบัติของยาง Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)

จากการทดลองส่วนที่ผ่านมาพบว่า สมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตขึ้นกับปริมาณและเกรดของเขม่าดำ โดยเกรดอนุภาคขนาดใหญ่จะให้ผลที่เด่นในเรื่องของสมบัติเชิงพลวัต และ Processability ที่ดี ในทางกลับกันเขม่าดำเกรดที่มีขนาดอนุภาคเล็กแสดงความเด่นในแง่ของการเสริมแรง ดังนั้นในการนำผลการทดลองที่ได้ไปประยุกต์ใช้งาน เราสามารถทำการผสมเขม่าดำต่างเกรดเข้าด้วยกันเพื่อเป็นการ Balance สมบัติด้านต่างๆของยางผลิตภัณฑ์ ในงานวิจัยนี้มีระบบเขม่าดำผสมต่างกัน 3 ระบบ อันได้แก่ ระบบ N326/N774 ระบบ N326/990 และ ระบบ N550/774 โดยความแตกต่างของกลุ่มเขม่าดำแสดงไว้ใน **ตารางที่ 2** เมื่อนำยางผลิตภัณฑ์ที่ได้จากระบบเขม่าดำแต่ละระบบไปทำการทดสอบและวิเคราะห์ในส่วน

ของพฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนในระบบเขม่าดำสมต่อสมบัติด้านพฤติกรรมการสุกตัวของยางคอมพาวด์ จากนั้นพิจารณาในเรื่องของสมบัติเชิงกล อันได้แก่ ความแข็ง สมบัติการทนแรงดึงและแรงฉีกขาด รวมถึงการทดสอบสมบัติเชิงพลวัต ที่เป็นการทำนายประสิทธิภาพการใช้งานผลิตภัณฑ์ภายใต้แรงกระทำเชิงพลวัตที่เกิดขึ้นจริงในสภาวะการใช้งานผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้ง

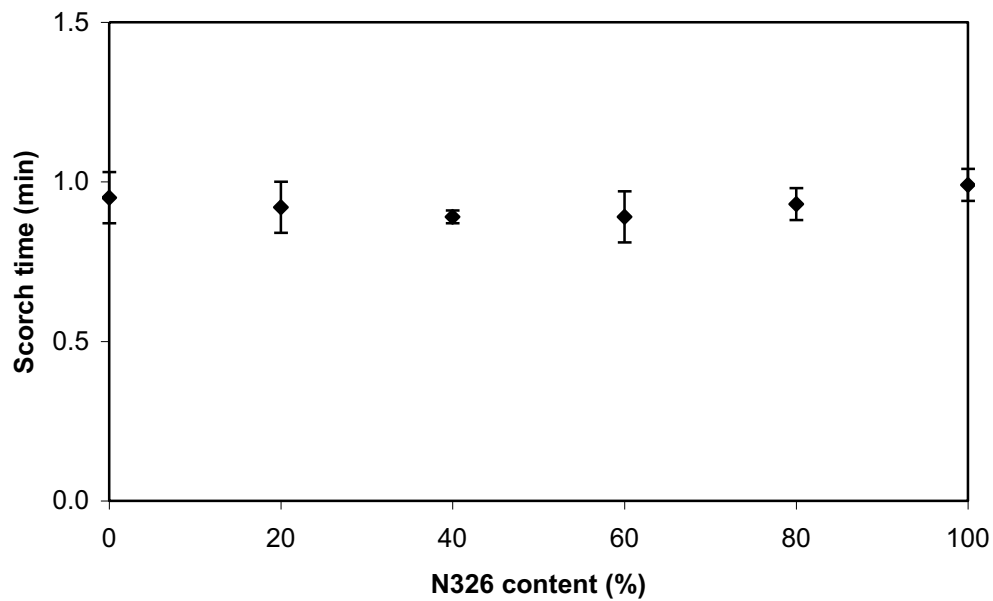
ตารางที่ 2 แสดงอัตราส่วนของพื้นที่ผิว (STSA; m^2/g) และโครงสร้าง (Oil Absorption; $\text{cm}^3/100\text{g}$)

ระบบคู่เขม่าดำ	อัตราส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะ	อัตราส่วนโครงสร้าง
N326/774	2.5	1
N326/990	8	1.7
N550/774	1.3	1.7

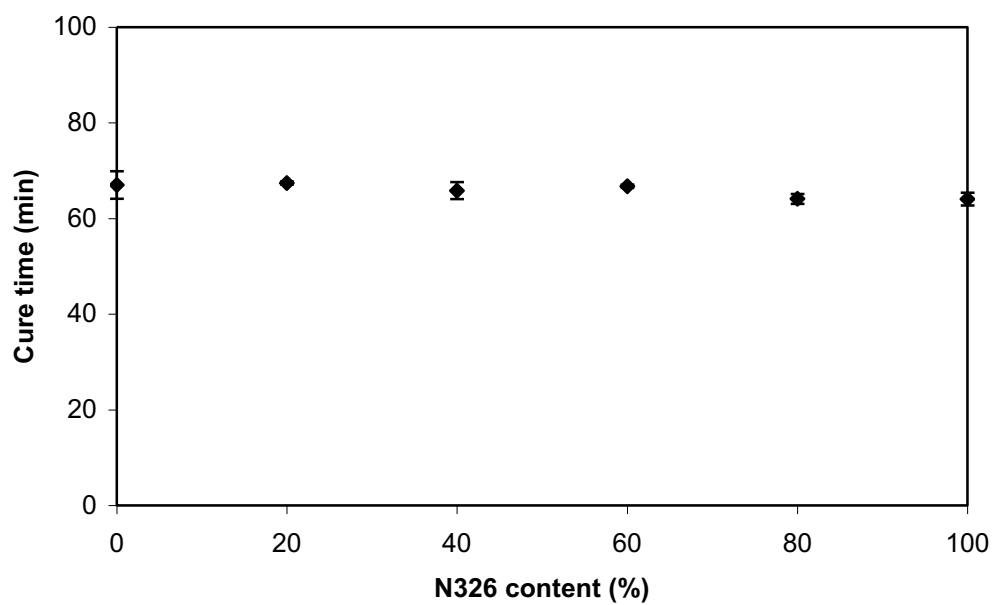
4.2.1 ระบบผสมระหว่างเขม่าดำ N326/N774

4.2.1.1 Cure characteristics

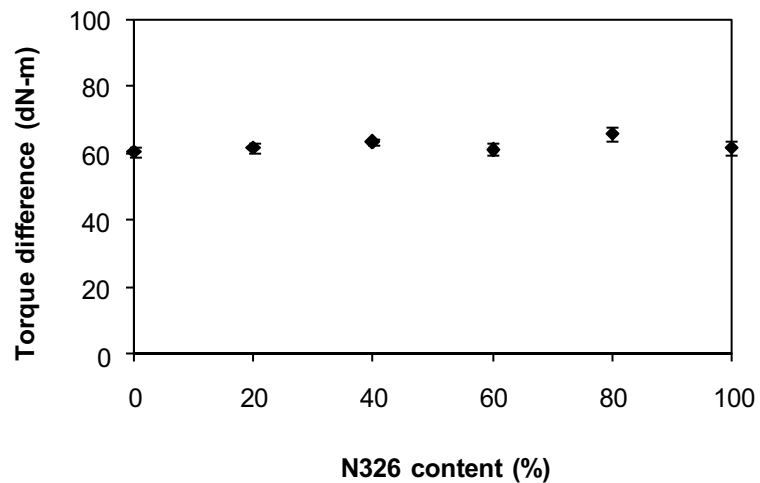
รูปที่ 11 และ 12 แสดง Scorch time และ Optimum cure time ของ HNBR ที่มีสัดส่วนระหว่าง N326 ต่อ N774 ต่างกัน ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าค่าเวลาดังกล่าวไม่ขึ้นกับสัดส่วนของเขม่าดำอย่างมีนัยสำคัญ นอกจาก Scorch time และ Optimum cure time แล้ว ปริมาณ Crosslink density ก็ไม่ขึ้นกับสัดส่วนของปริมาณเขม่าดำเกรด N326 ต่อ N774 อย่างมีนัยสำคัญดังแสดงใน**รูปที่ 13** ซึ่งข้อมูลดังกล่าวถือว่าเป็นสิ่งที่ดีในการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้ง เพราะผู้ผลิตไม่ต้องเสียเวลาในการทำ Cure optimisation process ใหม่เมื่อมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนเขม่าดำดังกล่าว



รูปที่ 11 Scorch time of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



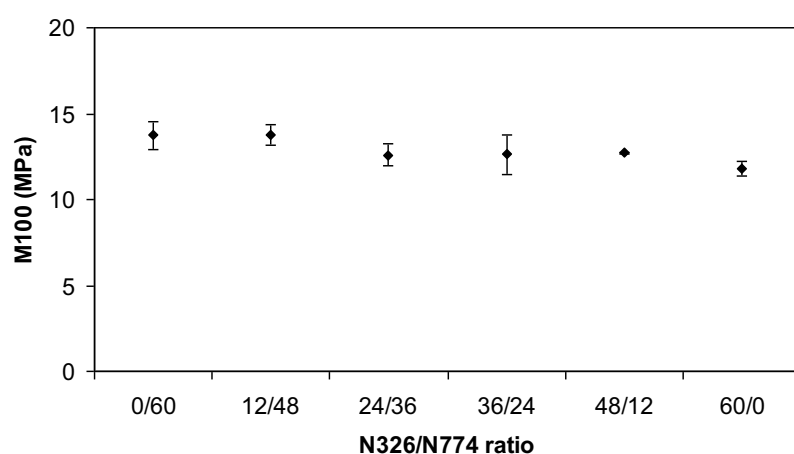
รูปที่ 12 Optimum cure time (t_{c90}) of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



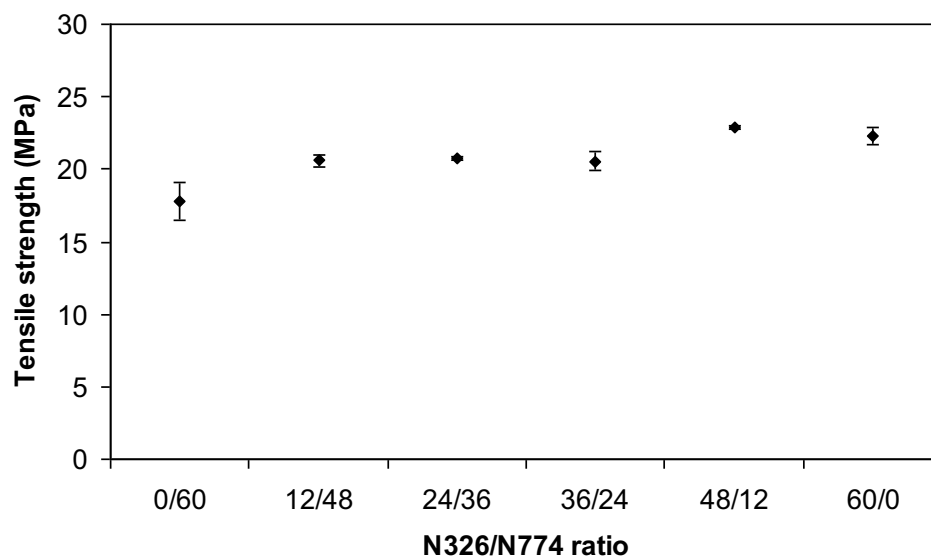
รูปที่ 13 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

4.2.1.2 Mechanical properties

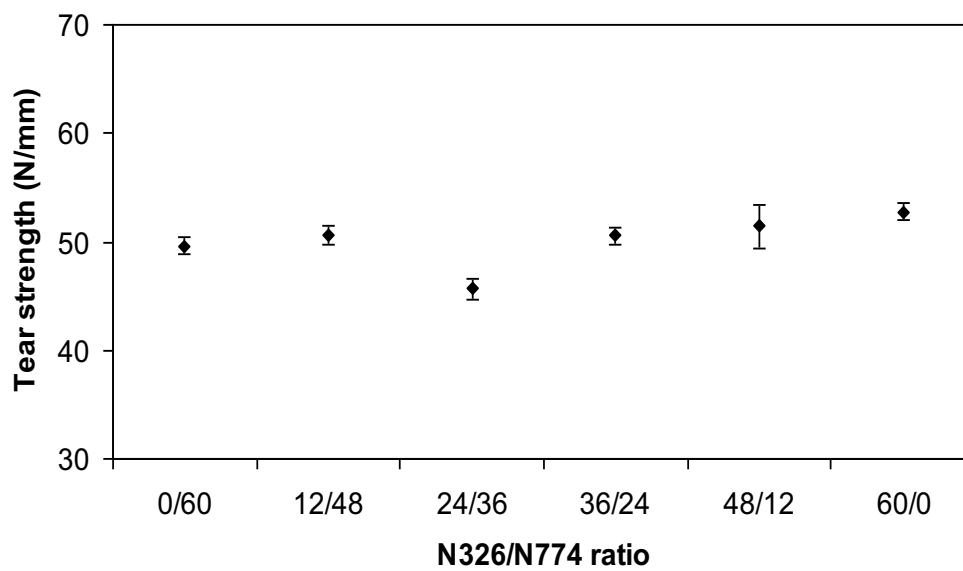
รูปที่ 14 ถึง 17 แสดงผลสมบัติเชิงกลของยาง HNBR ที่สัดส่วนปริมาณเขม่าดำต่างกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของค่าดังกล่าวต่อการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนเขม่าดำ



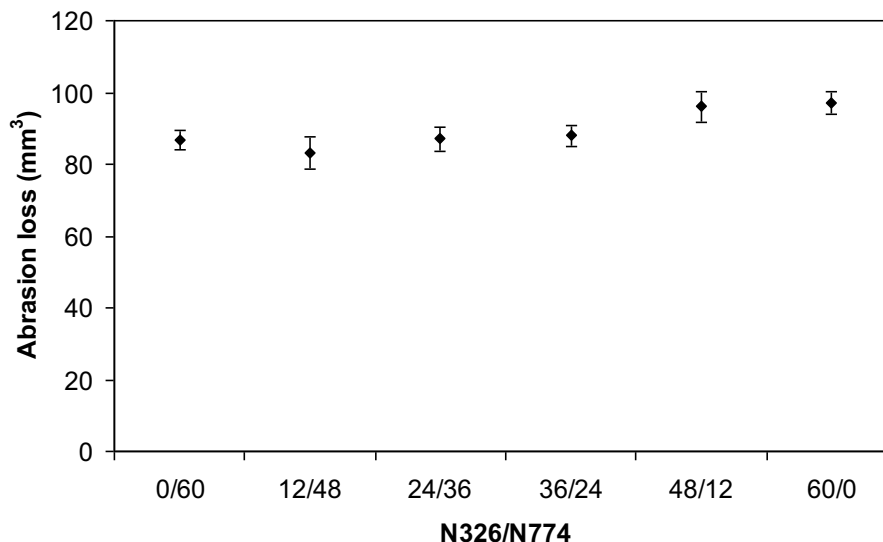
รูปที่ 14 Modulus at 100% strain (M100) of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



รูปที่ 15 Tensile strength of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



รูปที่ 16 Tear strength of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

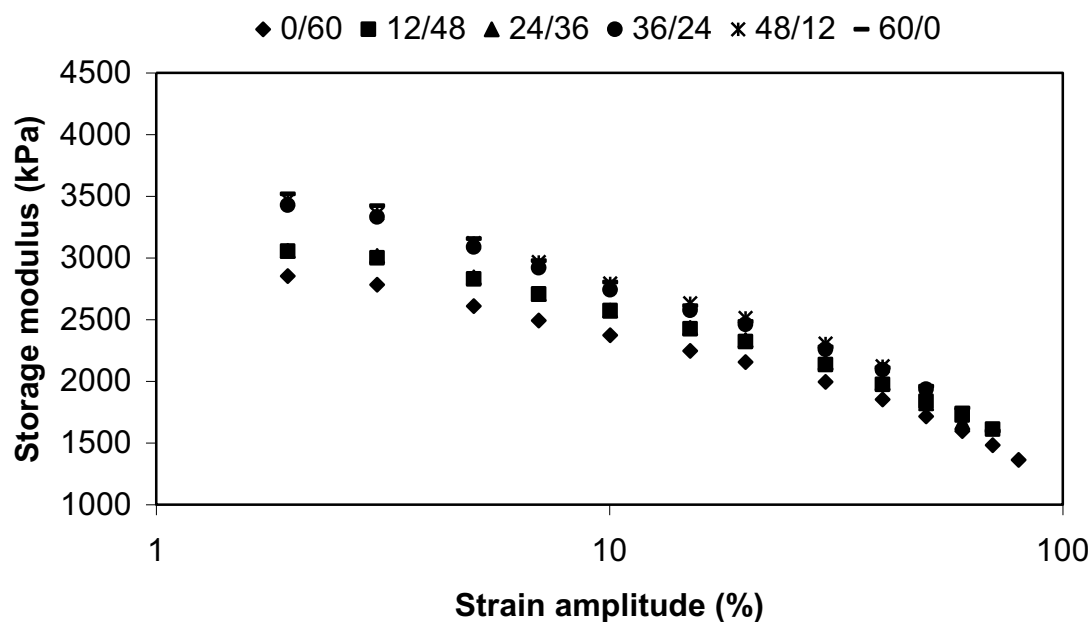


รูปที่ 17 Abrasion loss of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

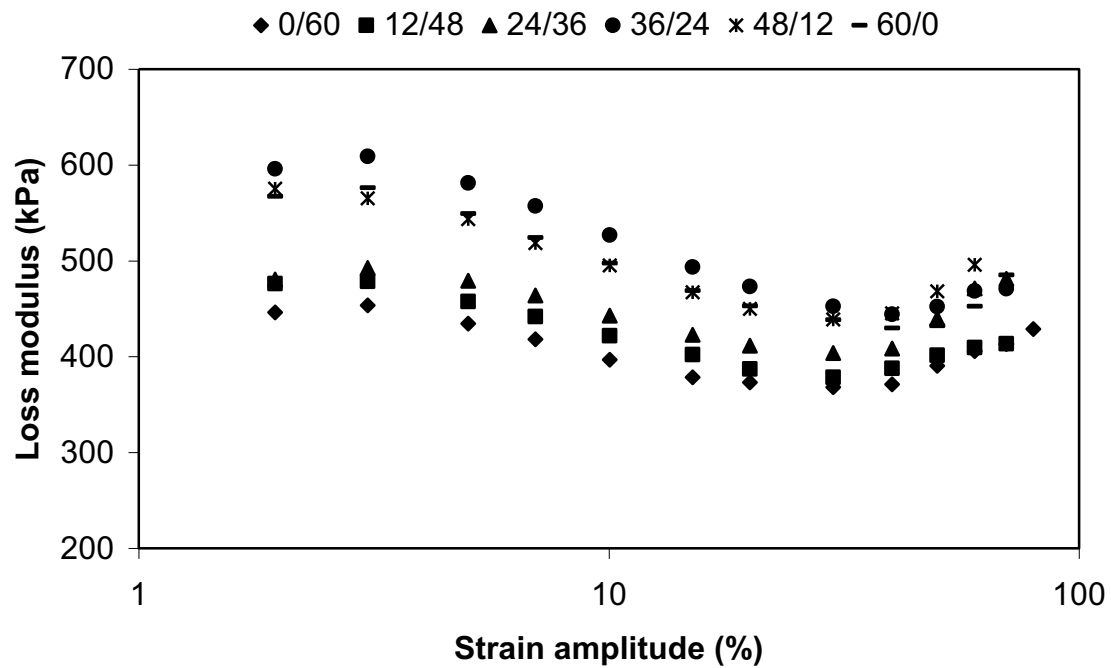
4.2.1.2 Viscoelastic behaviour

ในส่วนของสมบัติวิสโคอีลาสติก (viscoelastic behaviour) หรือบางครั้งรู้จักในชื่อของสมบัติหยุ่นหนืด ซึ่งจัดเป็นสมบัติที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้ง ภายใต้แรงกระทำเชิงพลวัต โดยในงานลูกกลิ้งอุตสาหกรรมต้องรับแรงกระทำเชิงพลวัตที่สูงทำให้มีโอกาสเกิด Failure ได้มากทั้งจากความคงทนต่อแรงกดอัดบนชิ้นงานเองที่อาจไม่เพียงพอภายใต้สภาวะการใช้งาน หรือจากความร้อนสะสมที่เกิดขึ้นจากการเกิด Hysteretic process ของยางเอง โดยระบบเขม่าดำผสมระหว่าง N326 กับ N774 นี้จัดเป็นระบบที่มีโครงสร้าง (Structure) คล้ายคลึงกัน (โดยดูจากค่า Oil absorption) แต่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area) ที่ต่างกันมาก จากรูปที่ 18 พบว่าค่า Storage modulus สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนปริมาณของเขม่าดำเกรด N326 และค่ามอดูลัสที่สูงดังกล่าวจะลดลงเมื่อเพิ่ม Strain อันหมายถึงการเสริมแรงดังกล่าวของเขม่าดำเป็นการเสริมแรงที่เป็นผลส่วนหนึ่งมาจากการเกิด Secondary interaction ระหว่างยาง-เขม่าดำ และระหว่างอนุภาคเขม่าดำด้วยกันเอง ซึ่ง Interaction

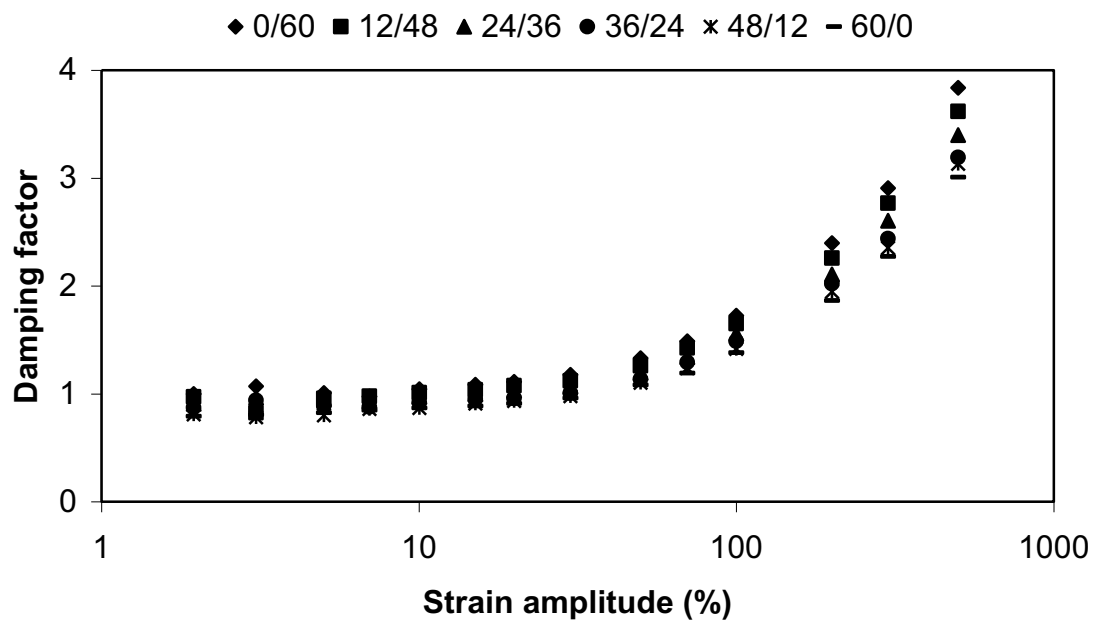
ดังกล่าวสามารถทำลายได้ด้วย Strain ที่สูงพอ ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานขณะเกิด Deformation ซึ่งสอดคล้องกับการสูงขึ้นของค่า Loss modulus ที่ปริมาณเขม่าดำเกรด N326 สูงขึ้น (รูปที่ 19) โดยขนาดอนุภาคที่เล็กของเขม่าดำเกรด N326 ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากที่สามารถเกิด Interaction ดังกล่าว และเมื่อพิจารณาถึงค่า Loss energy ต่อหน่วยของ Storage modulus หรือค่า Loss factor หรือ Damping factor ดังแสดงในรูปที่ 20 พบว่าค่า Damping factor ดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนปริมาณเขม่าดำ N326 ลดลง ซึ่งการสูงขึ้นของค่า Damping factor ดังกล่าวเป็นผลมาจากการเสริมแรงที่น้อยของเขม่าดำเกรด N774 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จึงมีค่า Stiffness หรือ Storage modulus ที่ต่ำ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนระหว่างเขม่าดำคู่ N326/N774 นี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงพลวัตอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งต่างจากสมบัติเชิงกลที่มีการเปลี่ยนแปลงน้อย



รูปที่ 18 Storage modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



รูปที่ 19 Loss modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

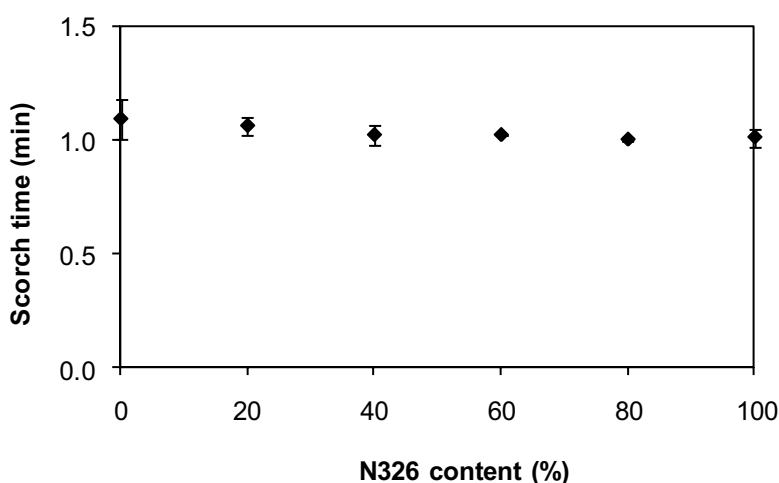


รูปที่ 20 Damping factor as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

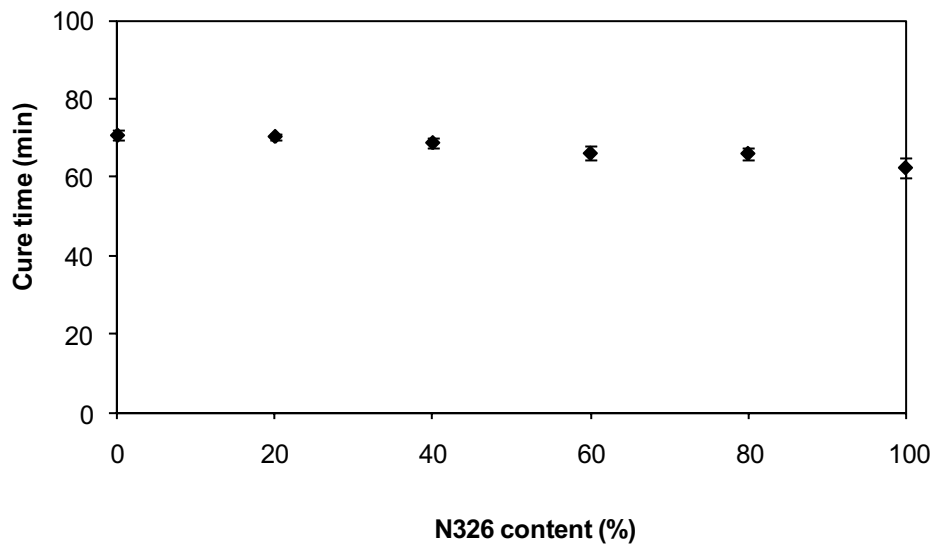
4.2.2 ระบบผสมระหว่างเขม่าดำ N326/990

4.2.2.1 Cure characteristics

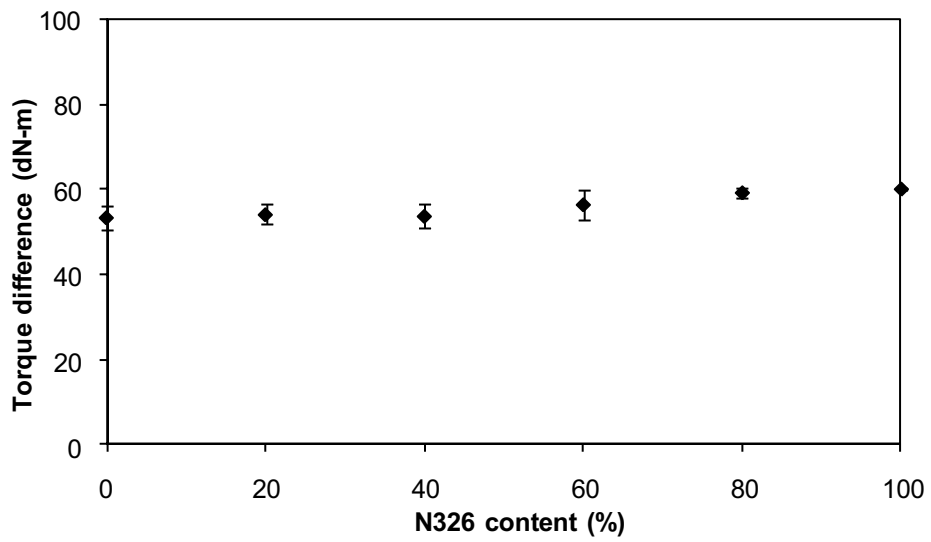
ส่วนของระบบผสมของเขม่าดำระบบที่สองจัดเป็นระบบผสมระหว่างเขม่าดำเกรด N326 กับ N990 ซึ่งเขม่าดำนี้จัดเป็นเขม่าดำที่มีความแตกต่างกันอย่างมากทั้งในแง่พื้นที่ผิวจำเพาะ (ขนาดอนุภาค) และโครงสร้าง โดยความแตกต่างด้านพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าด้านโครงสร้าง (ดูตารางที่ 2) รูปที่ 21 และ 22 แสดงค่า Scorch time และ Optimum cure time ของระบบยางที่สัดส่วนปริมาณเขม่าดำต่างกัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเขม่าดำเกรด N326 ค่าเวลาดังกล่าวลดลงเพียงเล็กน้อย โดยสามารถอธิบายจากผลของ Thermal history ขณะทำการผสม โดยระบบที่มี N326 มากจะมีความหนืดที่สูงกว่าระบบที่มี N990 ปริมาณมาก ซึ่งความหนืดที่สูงดังกล่าวส่งผลให้เกิด Shear heating ขณะผสมที่สูงทำให้การแตกตัวของสารประเภทตัวเร่ง/ยาสุกเกิดการแตกตัวได้เร็วขึ้นขณะทำการอบยาง อย่างไรก็ตามการลดลงดังกล่าวในแง่ของการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกึ่งขนาดใหญ่แล้วถือว่าไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนของปริมาณ Crosslink density ของระบบยางที่มีปริมาณ N326/N990 ต่างกันนั้น พบว่าการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนเขม่าดำดังกล่าวไม่ส่งผลปริมาณ Crosslink density อย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 23



รูปที่ 21 Scorch time of HNBR filled with hybrid black of N326/990



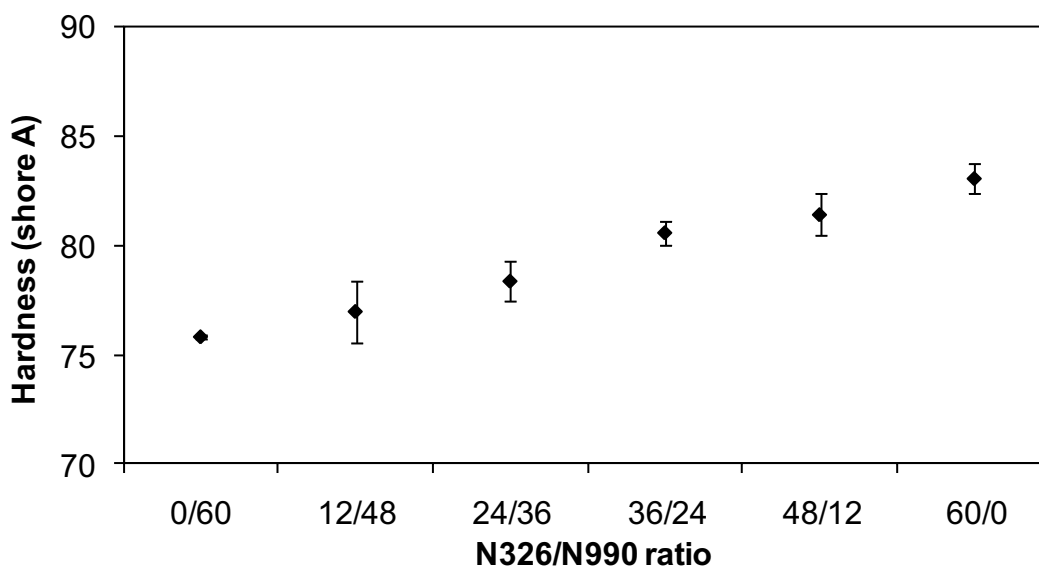
รูปที่ 22 Optimum cure time of HNBR filled with hybrid black of N326/990



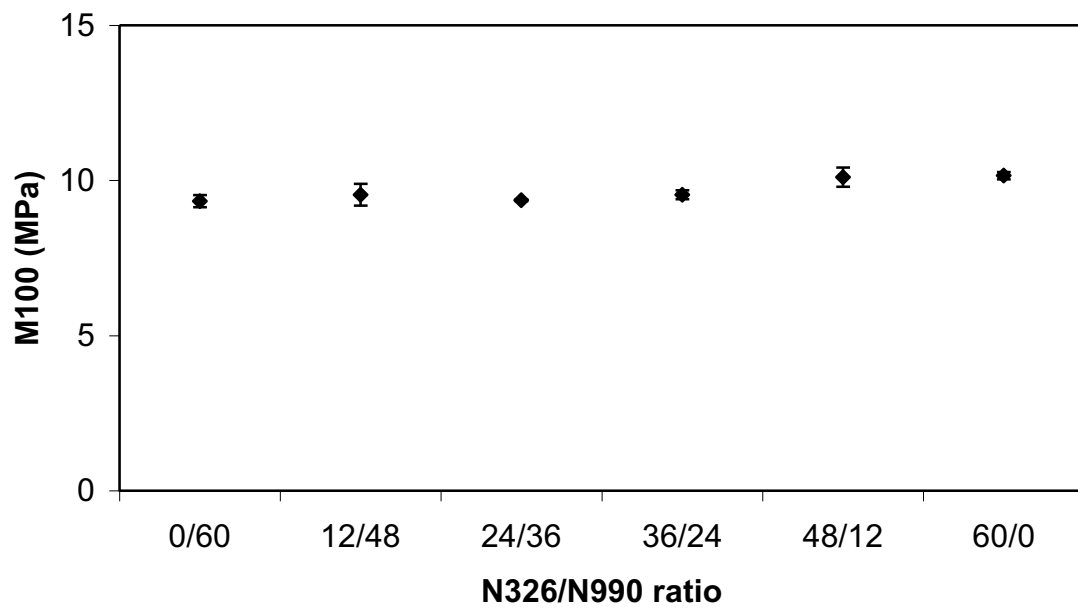
รูปที่ 23 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR filled with hybrid black of N326/990

4.2.2.2 Mechanical properties

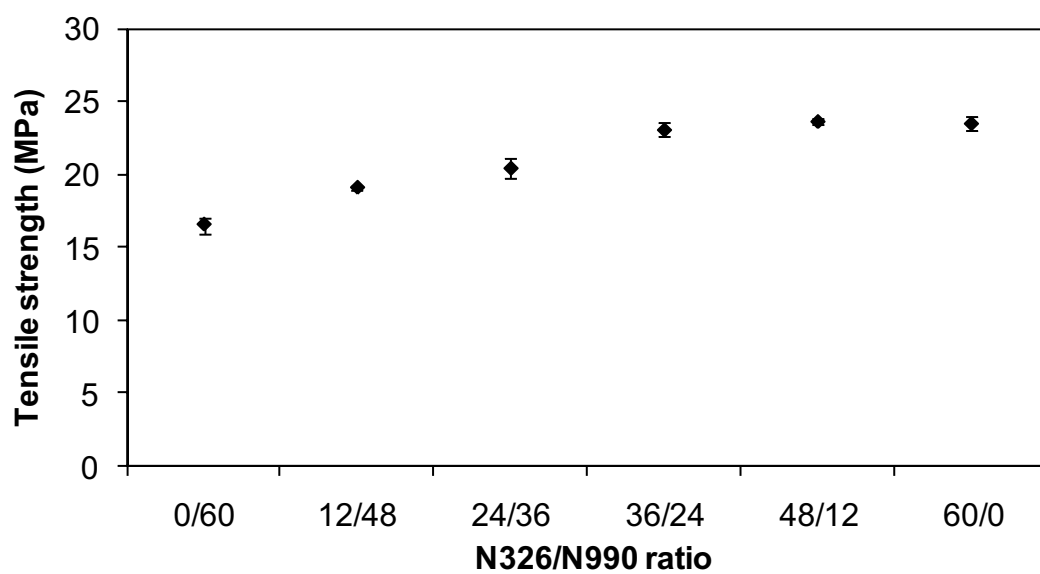
รูปที่ 24 ถึง 28 แสดงสมบัติเชิงกลของระบบยางที่ปริมาณสัดส่วนเขม่าดำเกรด N326 ต่อ N990 ต่างกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเขม่าดำเกรด N326 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก (อนุภาคขนาดเล็ก) และมีโครงสร้างสูงกว่าเขม่าดำเกรด N990 อยู่เล็กน้อยสามารถเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพมาก โดยสามารถระบุได้ว่าการเสริมแรงดังกล่าวไม่ได้เกิดจากเรื่องปริมาณ Crosslink density เนื่องจากได้แสดงไว้ก่อนหน้านี้ในรูปที่ 23 แล้วว่าปริมาณ Crosslink density ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเท่าใดนัก เมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล หรืออีกนัยหนึ่งสามารถกล่าวได้ว่าการที่ N326 (ที่มีโครงสร้างแบบ Aggregates) เสริมแรงยางได้อย่างมีประสิทธิภาพกว่า N990 (ที่มีโครงสร้างส่วนใหญ่ทรงกลม) นั้นเกิดจากปริมาณ Interaction ระหว่างยางกับเขม่าดำที่สูง อันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวโดยรวมที่สูง ทำให้มีค่า Hardness และ Strength ของยางผลิตภัณฑ์ที่สูง อย่างไรก็ตามพบว่าการเสริมแรงดังกล่าวส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าของความทนทานต่อการขัดสี (Abrasion resistance)



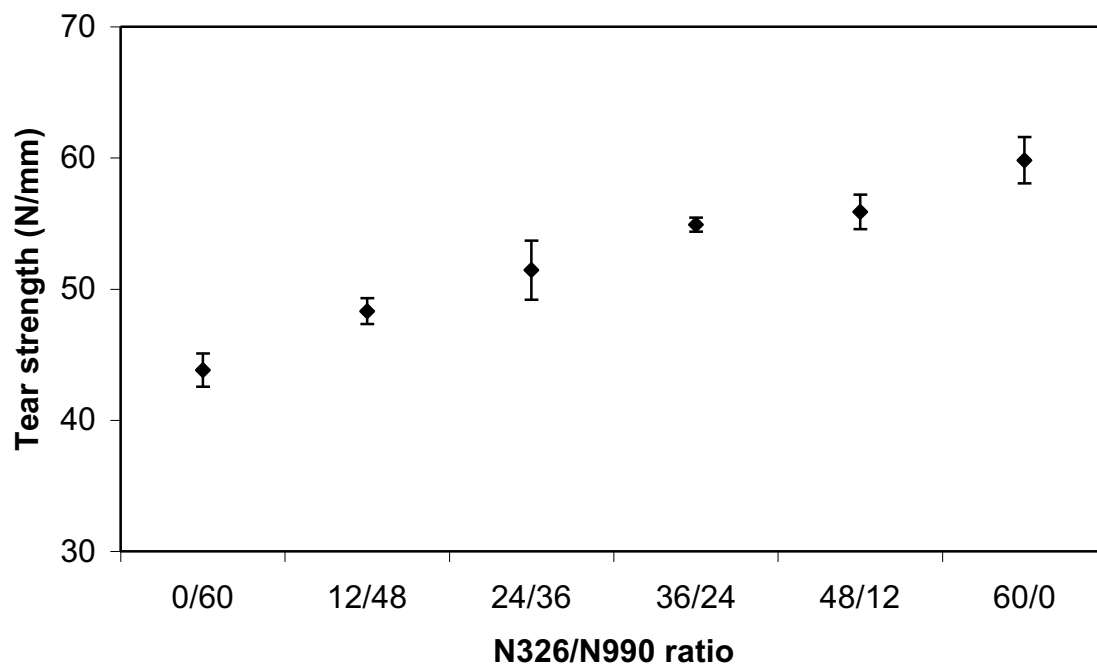
รูปที่ 24 Hardness of HNBR filled with hybrid black of N326/990



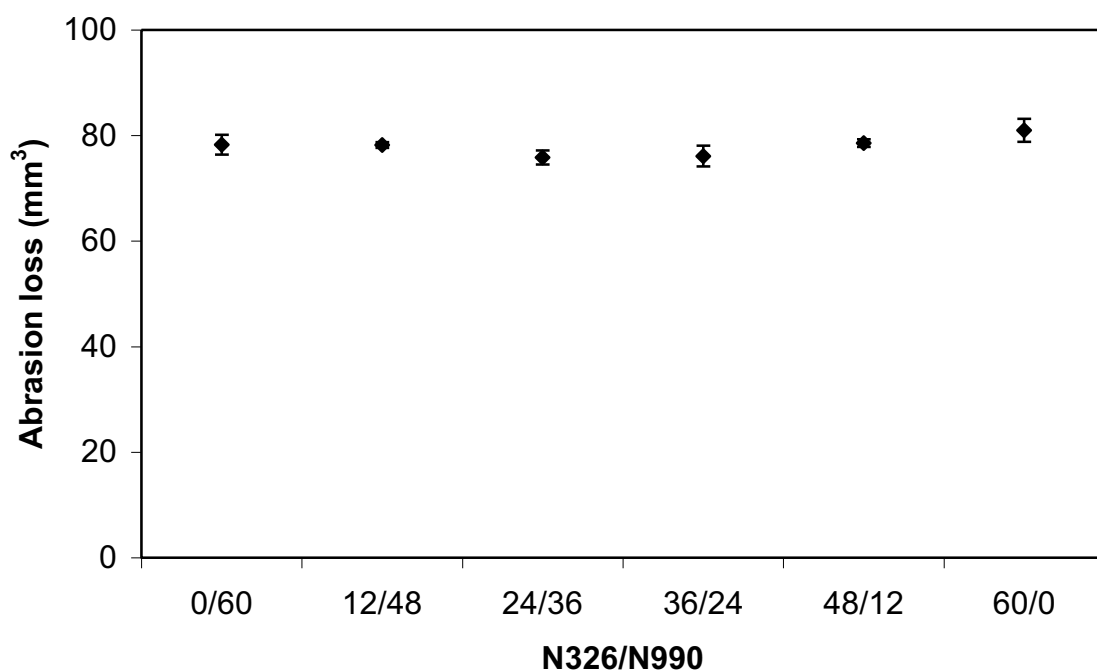
รูปที่ 25 Modulus at 100% strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



รูปที่ 26 Tensile strength at 100% strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



รูปที่ 27 Tear strength of HNBR filled with hybrid black of N326/990

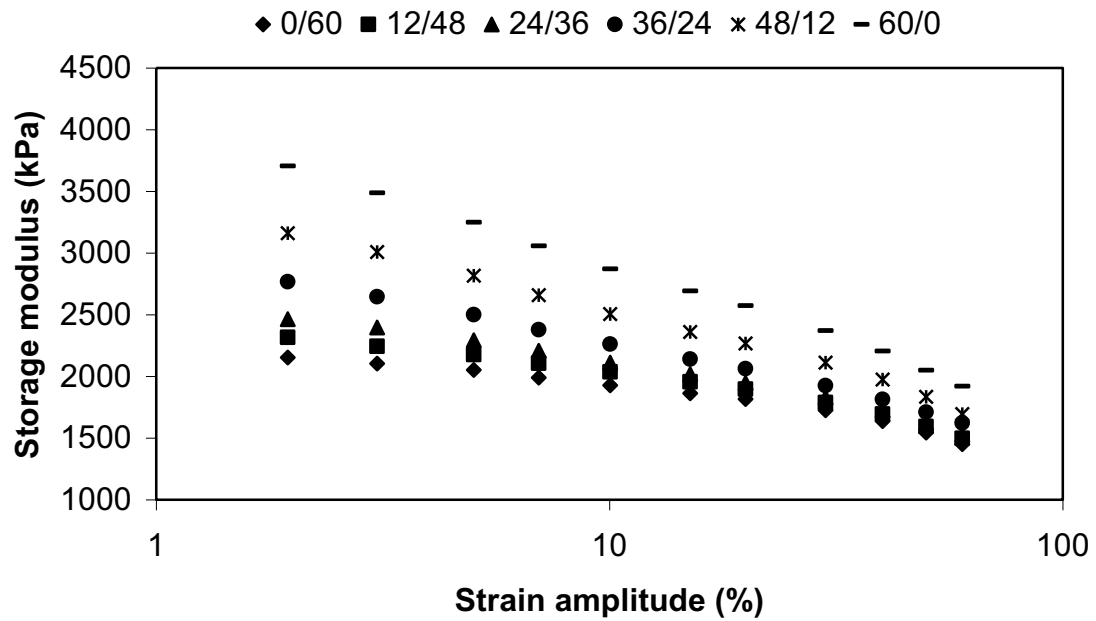


รูปที่ 28 Abrasion loss of HNBR filled with hybrid black of N326/990

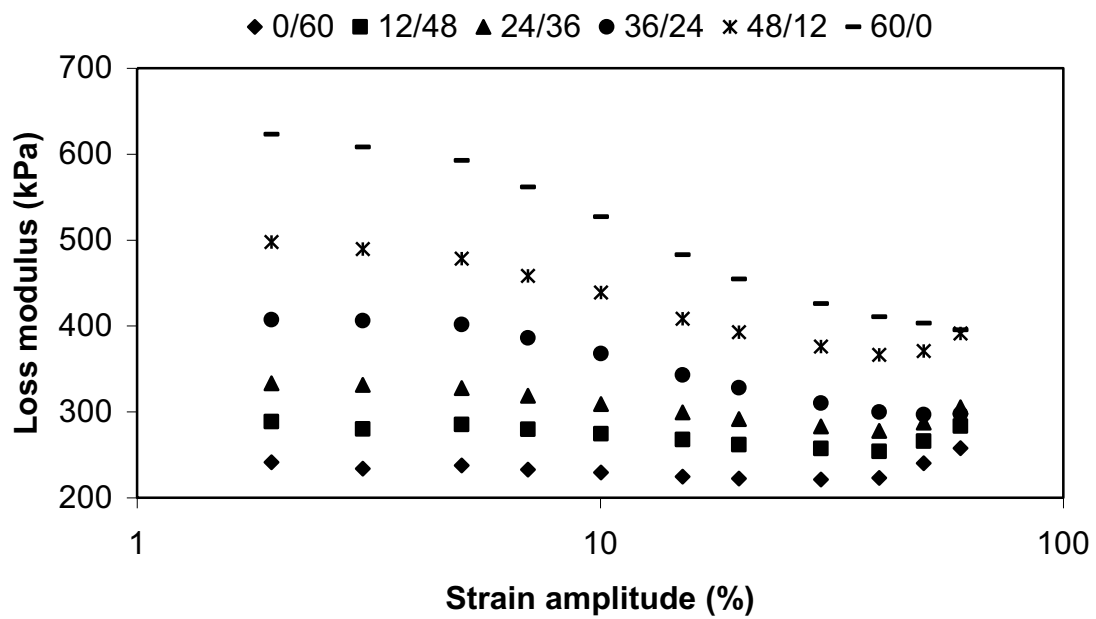
4.2.2.3 Viscoelastic properties

ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัตของยางผลิติก้อน **รูปที่ 29** แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเขม่าดำเกรด N326 ให้ค่า Storage modulus ที่เหนือกว่าเกรด N990 อย่างชัดเจน ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยปริมาณ Interaction ที่มากกว่าอันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวโดยรวมที่สูง (ที่ปริมาณเขม่าดำเท่าๆกัน) ส่งผลให้มี Molecular restriction ที่สูงทำให้เกิด Deformation ได้ยาก และมีความเป็น Rigidity ที่สูงกว่าในกรณี N990 นอกจากนี้แล้ว N326 ยังสามารถเกิด Payne effect ผ่านทาง Secondary transient filler network ได้มาก ส่งผลให้มีการลดลงของค่า Storage modulus ที่ Strain สูงอย่างชัดเจน อันเป็นผลมาจากการเกิด Filler network disruption **รูปที่ 30** บ่งบอกถึงค่า Energy dissipation ที่สูงในการเกิด Deformation จึงก่อให้เกิดค่า Loss modulus ที่มีค่าสูงมากเมื่อปริมาณสัดส่วน N326 มากขึ้น และเมื่อพิจารณาค่า Damping factor จาก**รูปที่ 31** พบว่าแนวโน้มของค่า Damping factor สอดคล้องกับผลการทดลองของ Loss modulus หรือสามารถกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าระบบการเสริมแรงของเขม่าดำสมระหว่าง N326 กับ N990 นี้จะควบคุมโดย Physical interaction ระหว่างอนุภาคเขม่าดำ และ/หรือ ระหว่างยาง-เขม่าดำ ที่สามารถถูกทำลายได้ที่ค่า Deformation strain ที่สูง (ต่างจากในกรณีการเสริมแรงผ่าน Chemical interaction ที่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามค่า Strain)

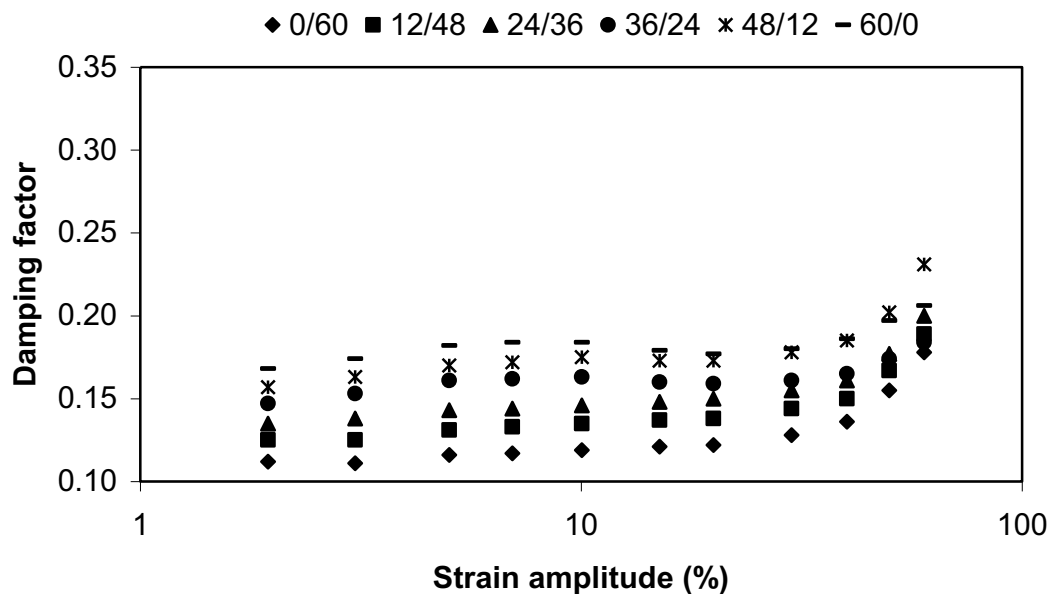
จากผลการทดลองทั้งสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตสรุปได้ว่า การแปรเปลี่ยนปริมาณเขม่าดำคู่ N326-N990 ส่งผลต่อสมบัติเป็นอย่างมาก อันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้างที่สูงของ N326 โดยสมบัติดังกล่าวไม่ได้เกิดจากผลของ Crosslink density ของยางผลิติก้อน



รูปที่ 29 Storage modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



รูปที่ 30 Loss modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990

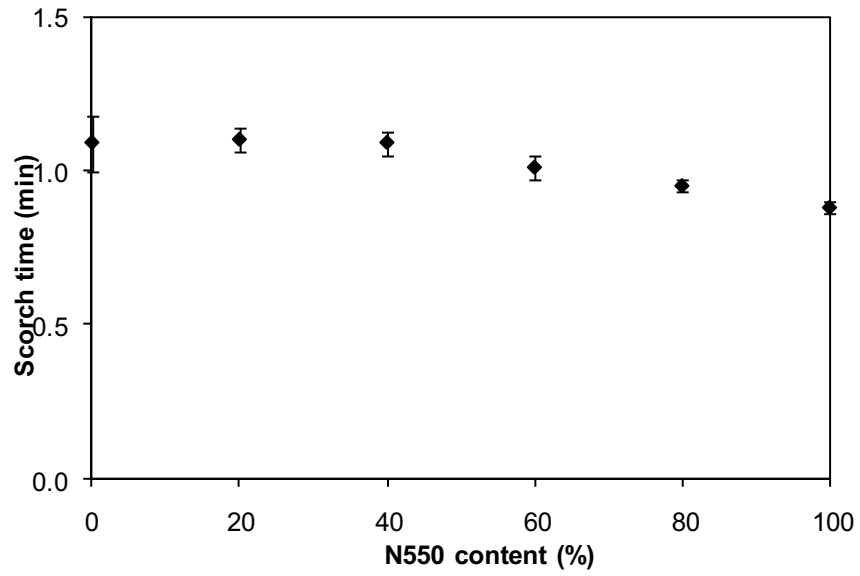


รูปที่ 31 Damping factor as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990

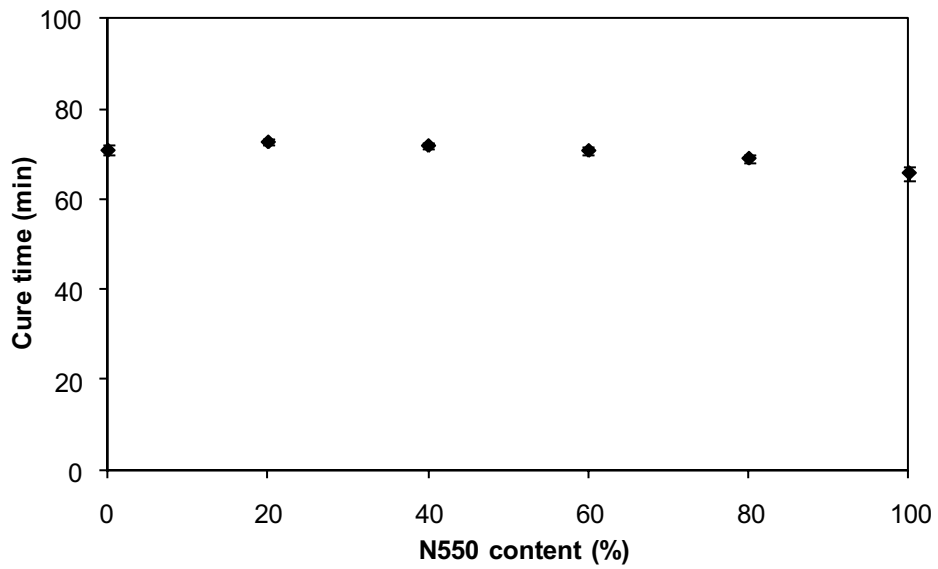
4.2.3 ระบบผสมระหว่างเขม่าดำ N550/N990

4.2.3.1 Cure characteristics

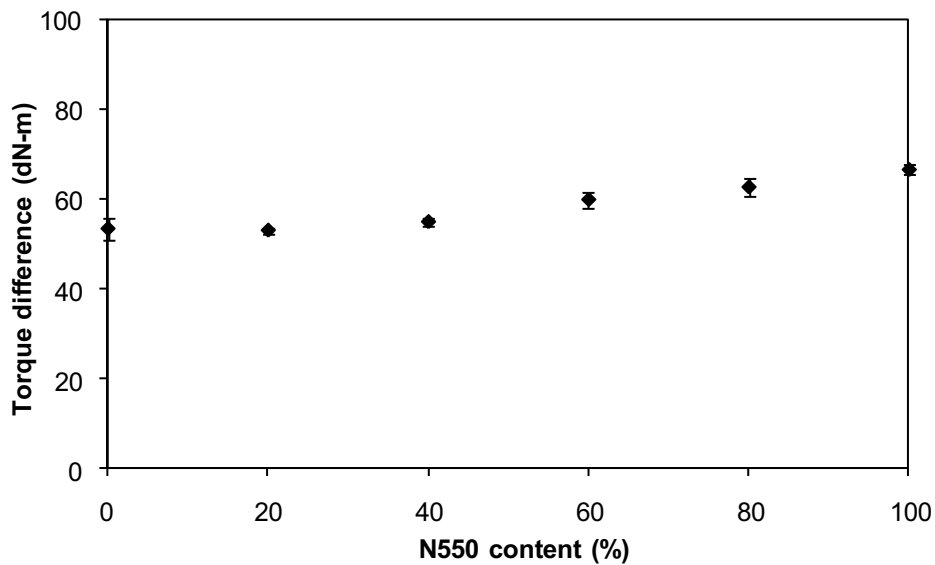
รูปที่ 32 และ 33 แสดงผลของอัตราส่วนปริมาณ N550 ต่อ N990 ต่อค่า Scorch time และ Optimum cure time พบว่าแนวโน้มผลการทดสอบมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับในกรณีระบบผสมที่ผ่านมา กล่าวคือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อปริมาณสัดส่วนแปรเปลี่ยนไป และถ้าพิจารณาในรายละเอียด พบว่าการเปลี่ยนที่น้อยมากดังกล่าวอยู่ในลักษณะที่ลดลง อันเป็นผลเนื่องมาจากความหนืดของระบบที่สูงขึ้น อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงของ N550 เมื่อเทียบกับ N990 ส่งผลให้มี Thermal history ของระบบ ยาวที่สูงขึ้น ซึ่งลักษณะของการเกิด Cure promotion ดังกล่าวมีความสอดคล้องกันกับปริมาณ Crosslink density ที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 34



รูปที่ 32 Scorch time of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 33 Optimum cure time of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

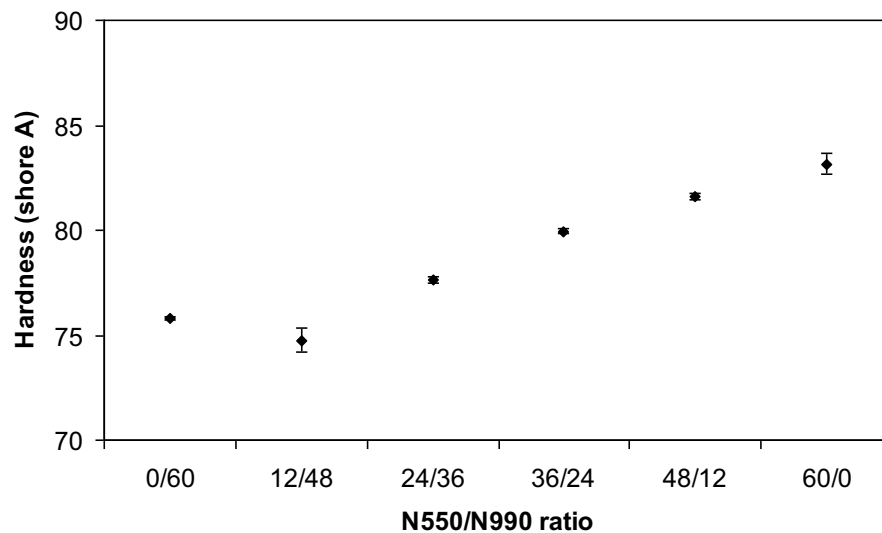


รูปที่ 34 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

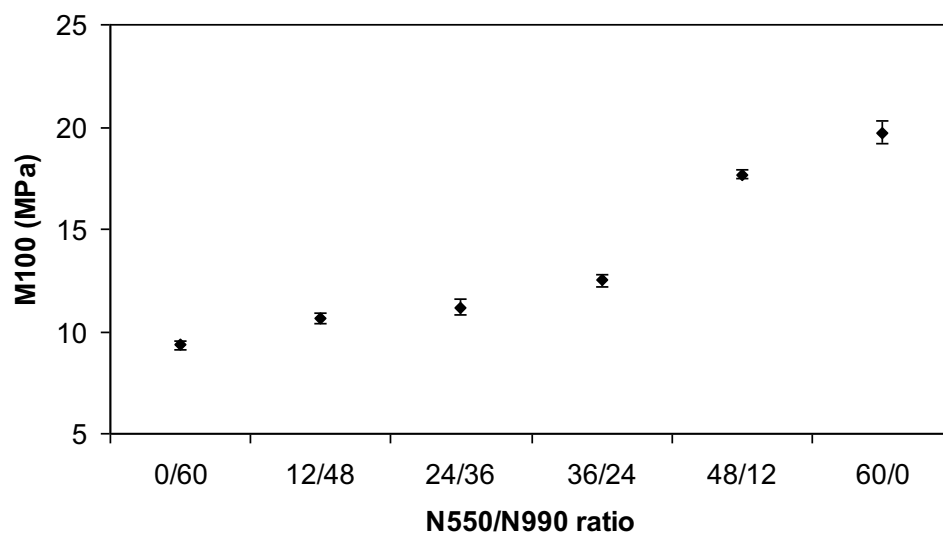
4.2.3.2 Mechanical properties

สมบัติเชิงกลของยางผลิตกันที่ที่ได้จากการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วน N550 ต่อ N990 นั้นแสดงไว้ในรูปที่ 35 ถึง 39 โดยพบว่ายางที่มีปริมาณ N550 ตั้งแต่ 12 phr เป็นต้นไปความแข็งแรงจะแสดงถึงความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยแนวโน้มดังกล่าวสอดคล้องกับผลของมอดูลัสที่แสดงไว้ในรูปที่ 36 เว้นแต่จุดของปริมาณเคมีดำที่ส่งผลให้เกิดการสูงขึ้นอย่างมากของสมบัติดังกล่าว หรือค่า Critical Percolation นั้นจะอยู่ที่ปริมาณ N550 ที่ต่ำกว่าสำหรับค่าความแข็งแรง ซึ่งอาจเกิดจากการคงอยู่ของ Filler transient network ในชิ้นงานเนื่องจากการวัดความแข็งแรงนั้นมี Strain deformation ที่น้อยเมื่อเทียบกับค่า M100 ซึ่งค่า Strain ที่พิจารณาจะอยู่ที่ 100 % โดยค่านี้มากพอที่จะทำให้ลาย Filler network ดังกล่าว จึงจำเป็นต้องใช้ปริมาณ N550 ที่สูง สำหรับค่าความทนต่อแรงดึง แรงฉีกขาด และต่อการขัดสีนั้นพบว่าผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มที่คล้ายกัน กล่าวคือสมบัติดังกล่าวสูงขึ้นกับปริมาณเคมีดำ N550 และเข้าสู่

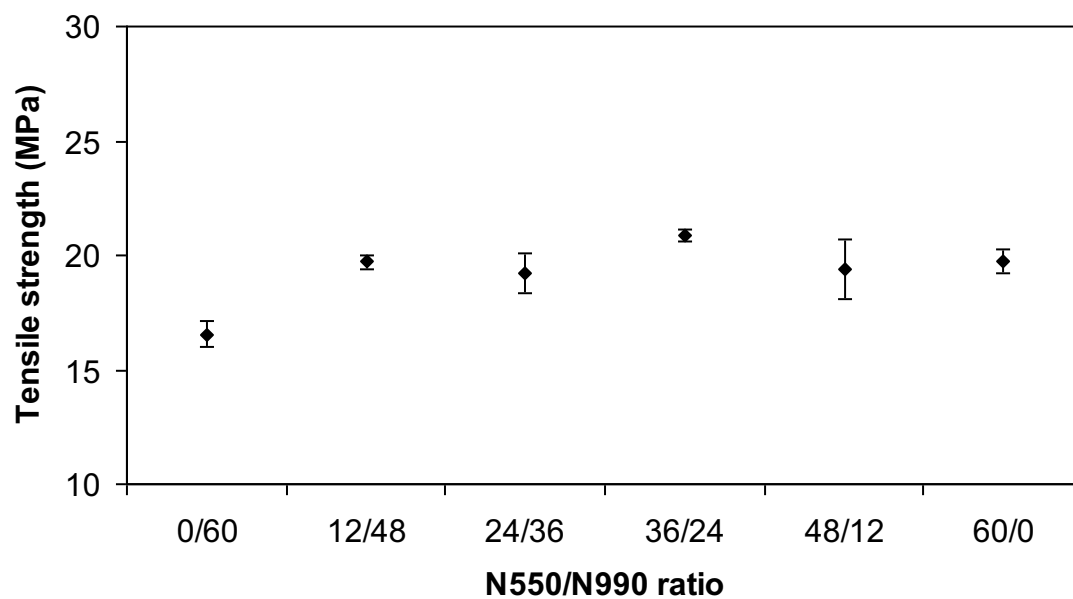
ค่าคงที่เมื่อปริมาณ N550 ที่มากกว่า 12 phr ดังแสดงในรูปที่ 37 และ 39 การเปลี่ยนแปลงที่น้อยต่อปริมาณ N550 อาจเกิดจากการหักล้างกันระหว่างผลของการเสริมแรงกับความสามารถในการแตกตัวของเขม่าดำเกรด N550



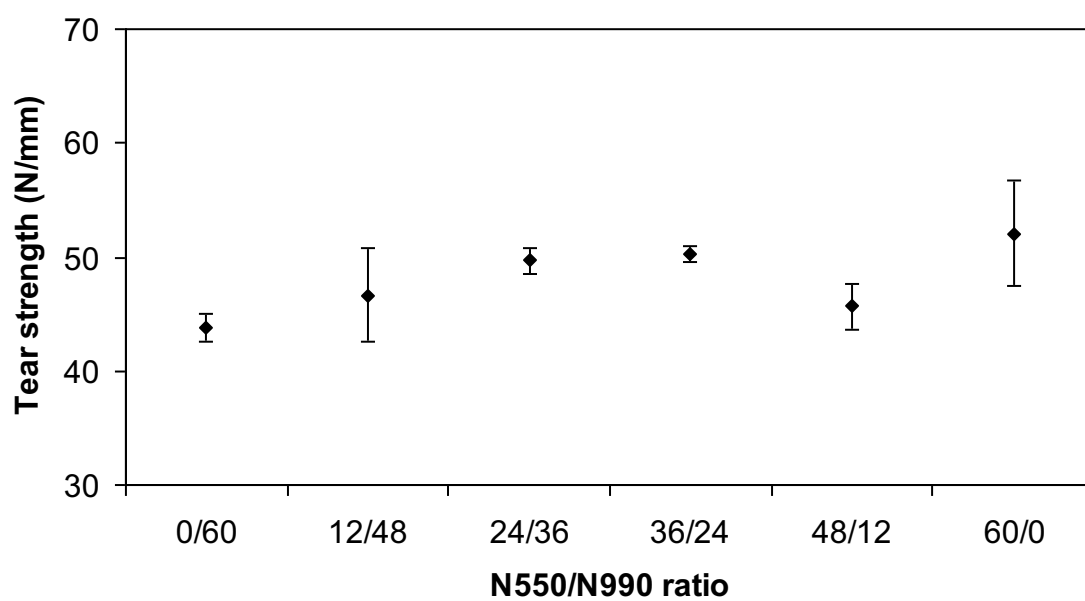
รูปที่ 35 Hardness of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



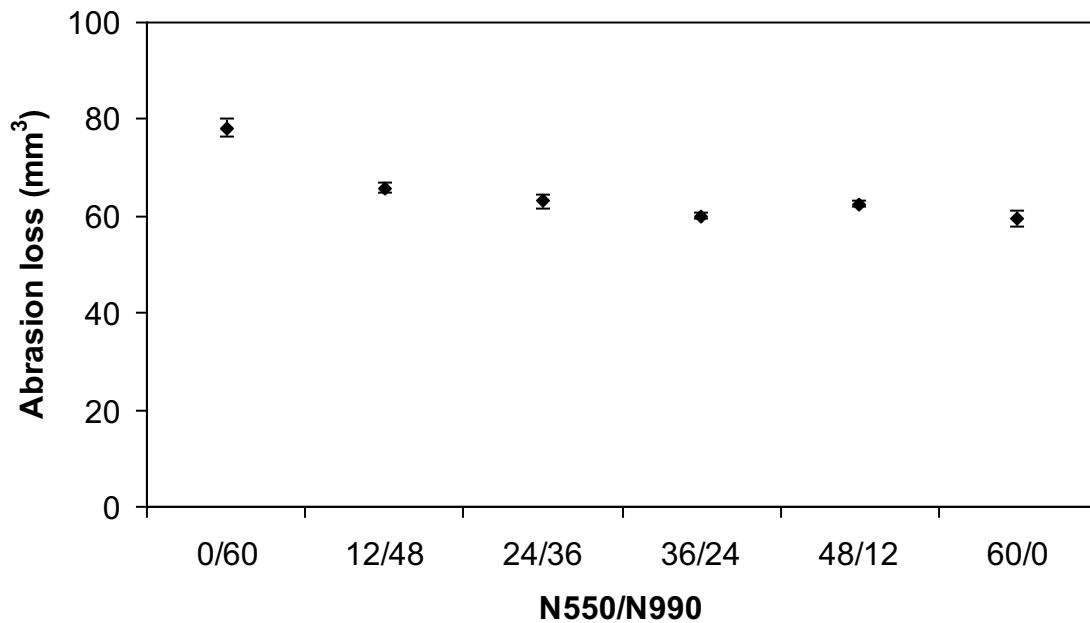
รูปที่ 36 Modulus at 100% strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 37 Tensile strength of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



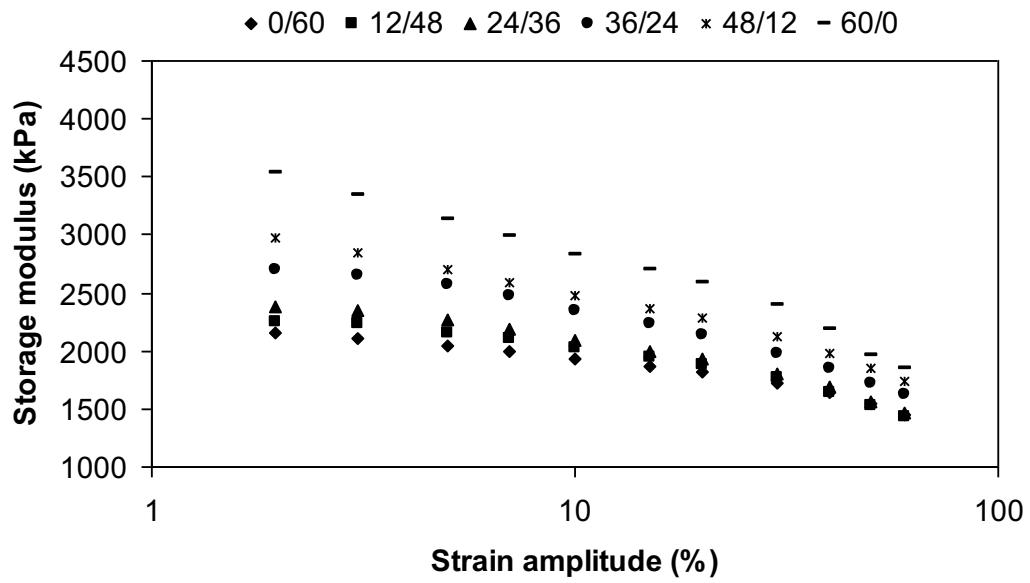
รูปที่ 38 Tear strength of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



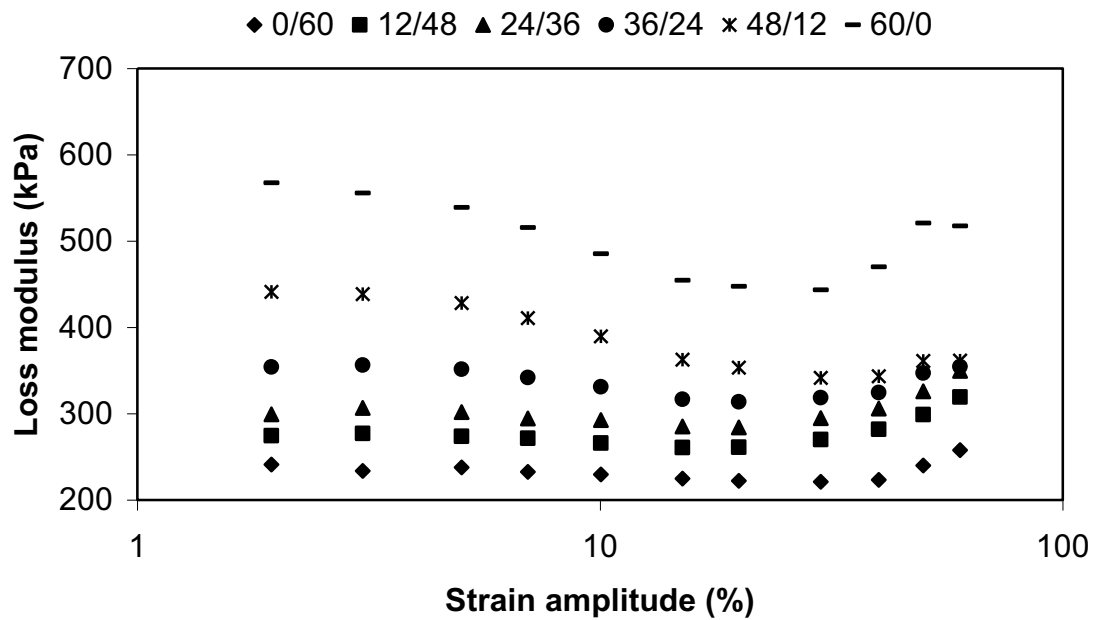
รูปที่ 39 Abrasion loss of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

4.2.3.3 Viscoelastic properties

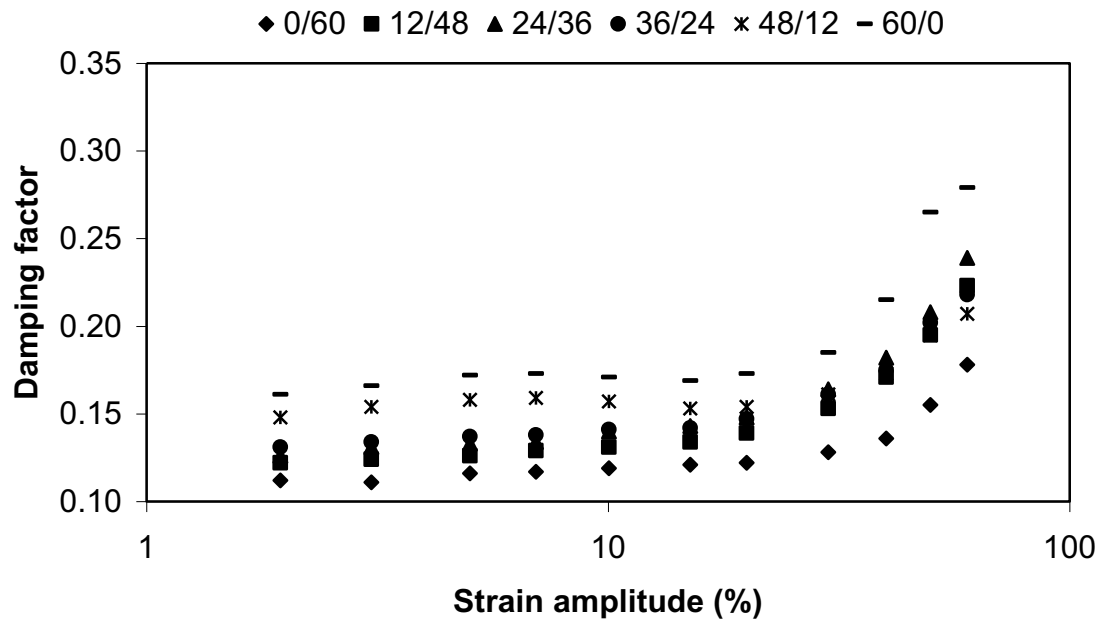
รูปที่ 40 ถึง 42 แสดง Viscoelastic behavior ของยางผลิตภัณท์ที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำระบบ N550/N990 โดยผลการทดลองมีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกับในกรณีระบบเขม่าผสม N326 กับ N990 ที่ผ่านมา (รูปที่ 29 ถึง 31) โดยมี Magnitude ของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้ชัดเจนน้อยกว่าในกรณีของระบบ N326/N990 ทั้งนี้เนื่องมาจากในระบบ N550 มีพื้นที่ผิวที่น้อยกว่า N326 จึงเกิดการเสริมแรงผ่านทาง Hydrodynamic effect และ interaction ระหว่างยางกับเขม่าดำน้อยกว่า โดยส่งผลให้มี Hysteretic process ที่ต่ำกว่า นั่นหมายถึงมีการเกิดความร้อนสะสมขณะใช้งานที่น้อยกว่าด้วย



รูปที่ 40 Storage modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 41 Loss modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 42 Damping factor as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

4.3 ระบบซิลิกา (Precipitated silica)

4.3.1 Cure Characteristics

สำหรับในระบบยาง HNBR ที่เสริมแรงด้วยซิลิกา รูปที่ 43 ถึง 45 แสดงให้เห็นถึงการเกิด Cure promotion phenomenon จากการเติมซิลิกา โดยปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้นส่งผลโดยตรงให้เกิด Thermal history ที่สูง นอกจากนี้ยังผลของ Torque difference ในรูปที่ 45 แสดงให้เห็นว่าการเติมซิลิกา ลงในยาง HNBR นั้นสามารถเพิ่ม Crosslink density ได้มากกว่ากรณีของเขม่าดำมาก ทั้งนี้เนื่องจาก สามารถเกิด Interaction หมู่ Acrylonitrile ของยาง HNBR กับหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol) บนผิวซิลิกา ทั้งใน รูป Physical และ Chemical interactions ซึ่งแนวโน้มผลการทดลองนี้สามารถพบได้ในระบบของยาง CPE หรือยาง CR ที่มีซิลิกาเป็นสารเสริมแรงด้วยเช่นกัน [6, 9-11]

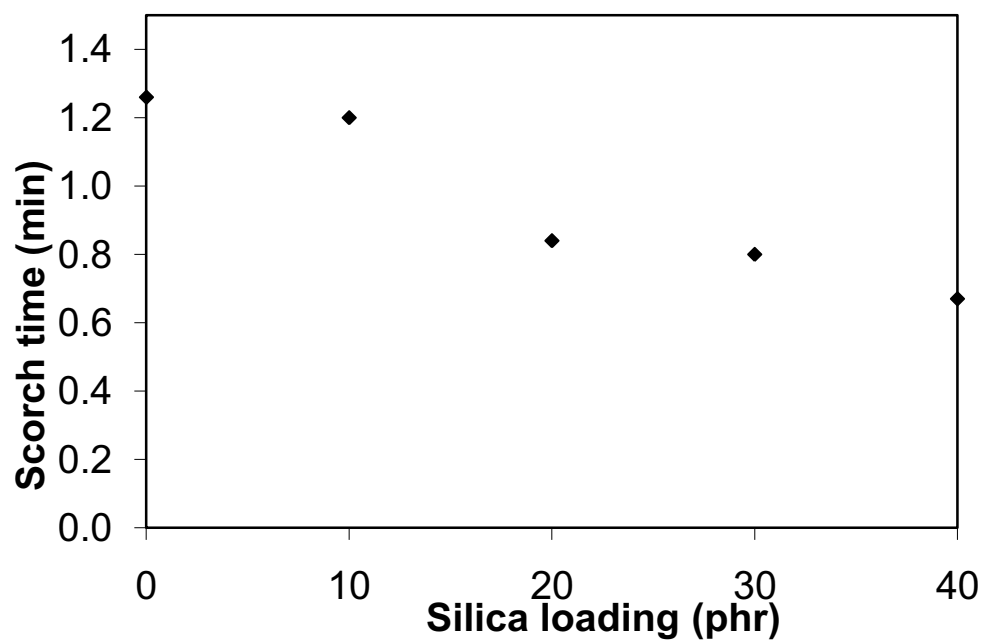


Figure 43 Scorch time (t_{s2}) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

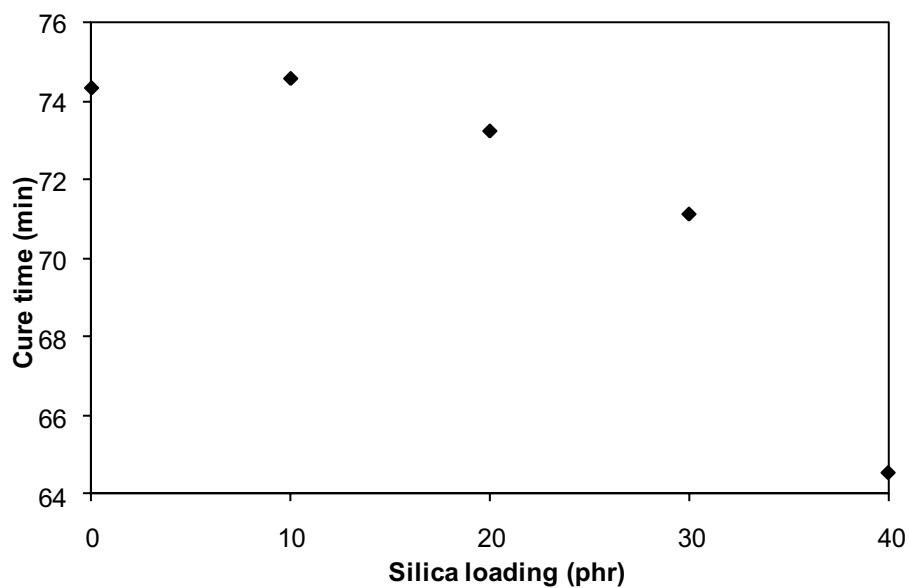


Figure 44 Cure time (t_{90}) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

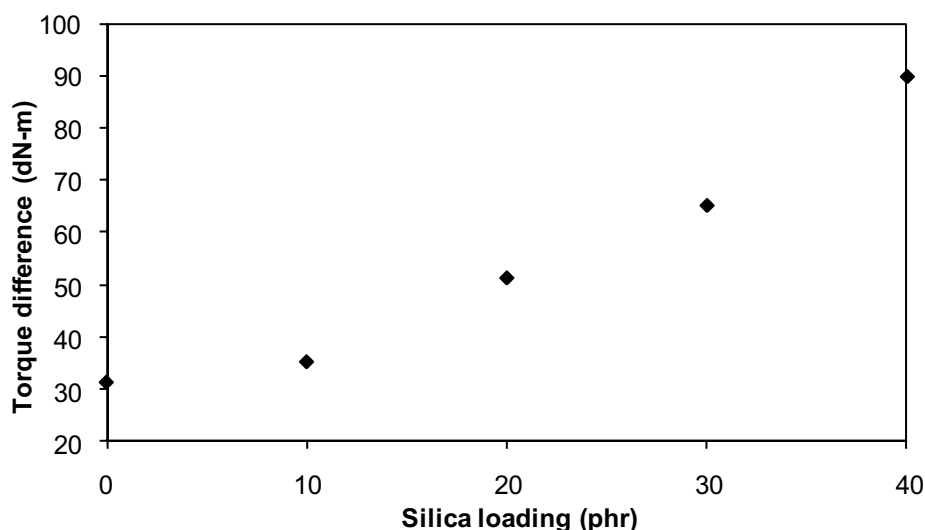


Figure 45 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

4.3.2 สมบัติเชิงกล

รูปที่ 46 และ 47 แสดงผลของปริมาณซิลิกาต่อความแข็งแรงและมอดูลัสของยาง HNBR พบว่าสมบัติทั้งสองตอบสนองต่อปริมาณซิลิกาในแนวโน้มคล้ายคลึงกัน กล่าวคือมีค่าเพิ่มสูงขึ้นกับปริมาณของซิลิกา โดยสามารถอธิบายได้จาก Interaction ที่เกิดขึ้นระหว่างยาง HNBR กับซิลิกา ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ และในกรณีของความทนต่อแรงดึงและแรงฉีกขาด (รูปที่ 48 และ 49) พบว่าค่าความทนดังกล่าวสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้นจนถึง 30 phr จากนั้นมีเข้าสู่ค่าค่อนข้างคงที่ ซึ่งค่าสูงสุดของปริมาณซิลิกาที่ทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นนั้นน่าจะเกิดจากความสามารถในการเกิด Dispersion ของซิลิกาในยาง HNBR โดยผลของการเกิด Dispersion ที่ลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้นนี้จะเห็นได้ชัดในกรณีของค่าการทนต่อการขัดสี (Abrasion resistance) ที่มีค่าของ Abrasion loss เพิ่มขึ้นมากที่ปริมาณซิลิกาเกินกว่า 20 phr ดังรูปที่ 50

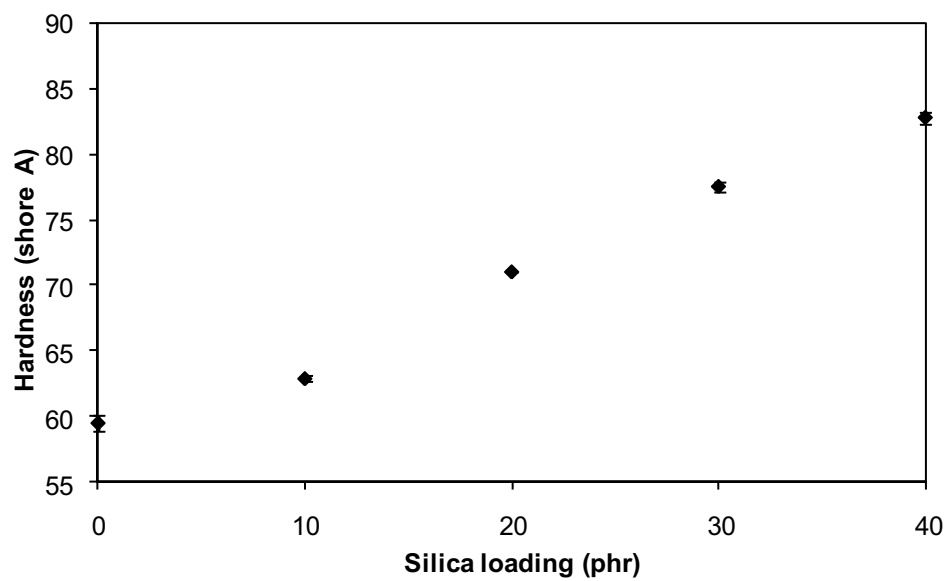


Figure 46 Hardness (Shore A) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

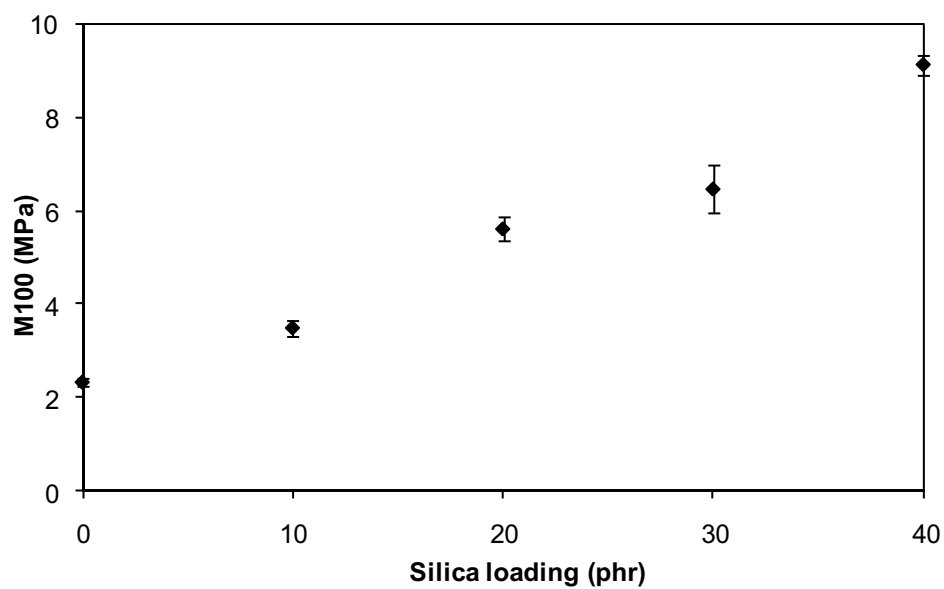


Figure 47 Modulus at 100% strain (M100) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

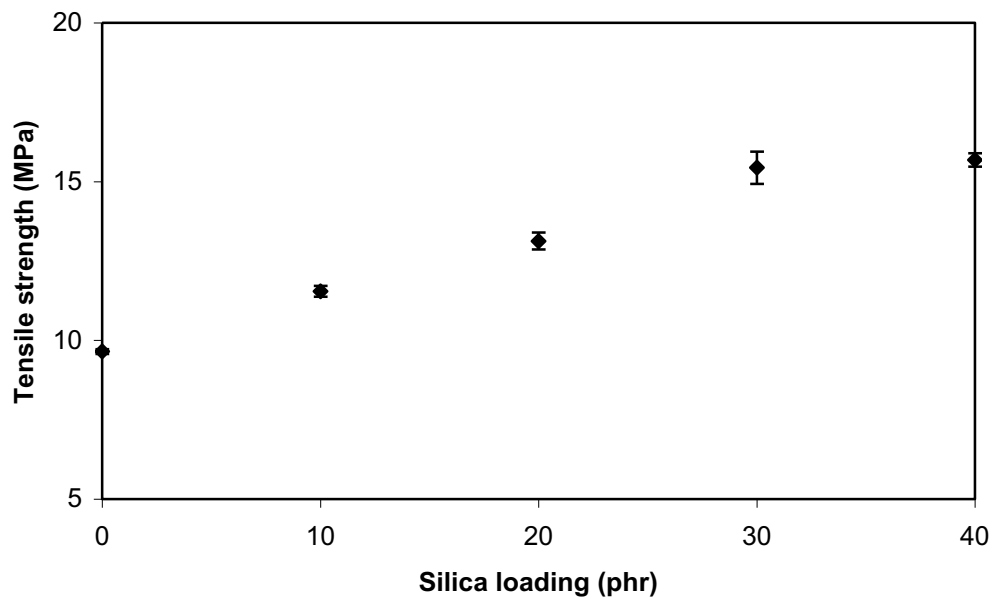


Figure 48 Tensile strength of HNBR vulcanisates at various silica loadings

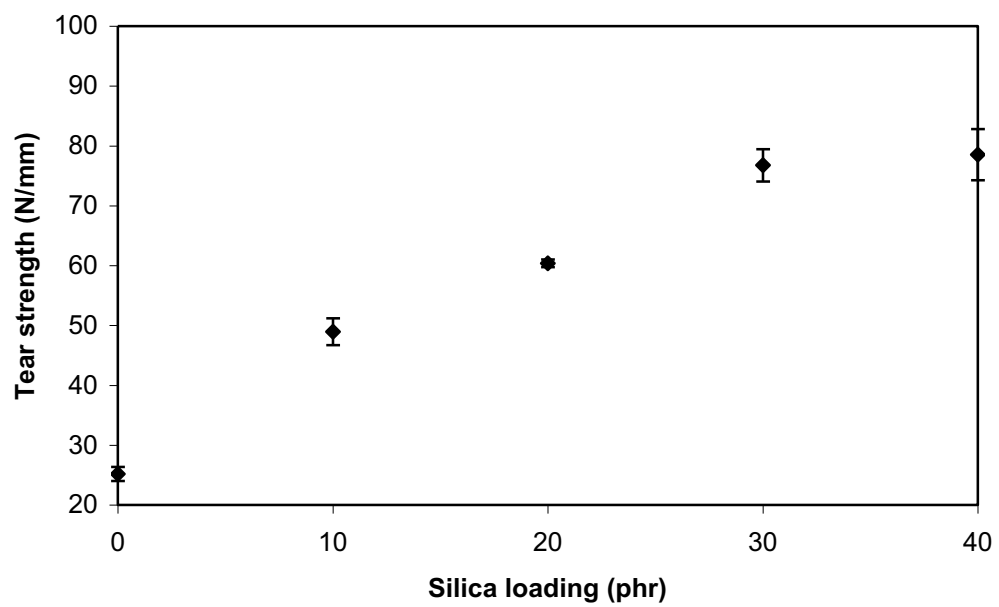


Figure 49 Tear strength of HNBR vulcanisates at various silica loadings

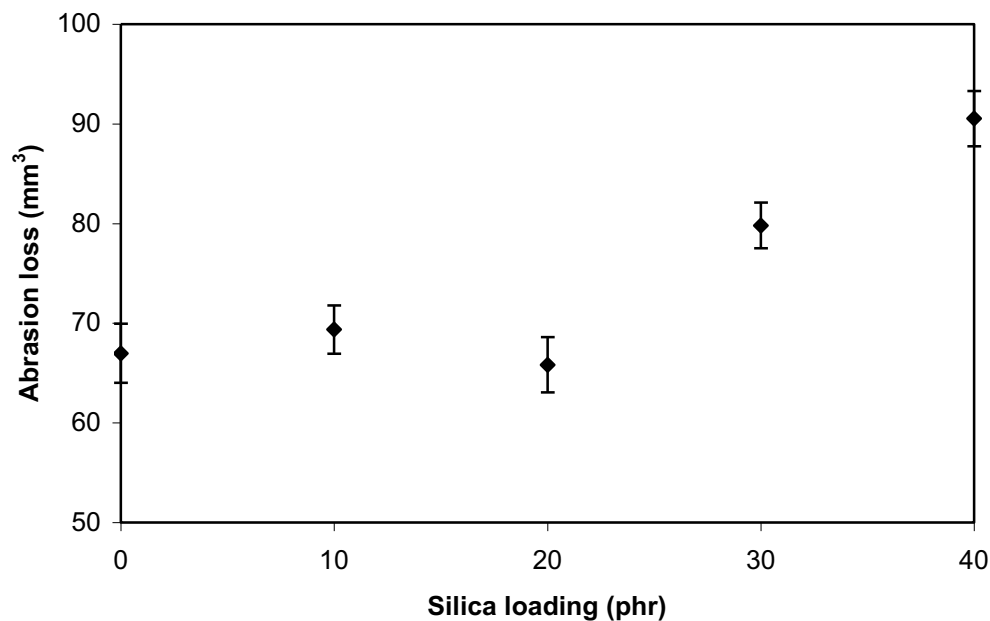


Figure 50 Abrasion loss of HNBR vulcanisates at various silica loadings

4.3.3 Viscoelastic properties

ผล Viscoelastic behaviour ของ HNBR ที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติม (รูปที่ 51 ถึง 53) มีความสอดคล้องกับผลของ M100 ที่แสดงให้เห็นก่อนหน้านี้ โดยค่า Storage modulus สูงขึ้นอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกา ซึ่งความชัดเจนการสูงขึ้นของค่า Storage modulus นี้จะมากที่ปริมาณซิลิกาสูง โดยผลการทดลองนี้ยืนยันการเกิด Filler transient network ที่มากขึ้นเนื่องมาจาก interaction ระหว่าง HNBR กับซิลิกา นอกจากนี้ค่าของ Loss modulus และ Damping factor ที่สูงขึ้นก็เป็นหลักฐานยืนยันว่า Hysteretic process ที่เกิดขึ้นเป็นการเกิดผ่านทาง Physical interaction มากกว่า Chemical interaction ของการทำลาย Filler transient network ดังกล่าว

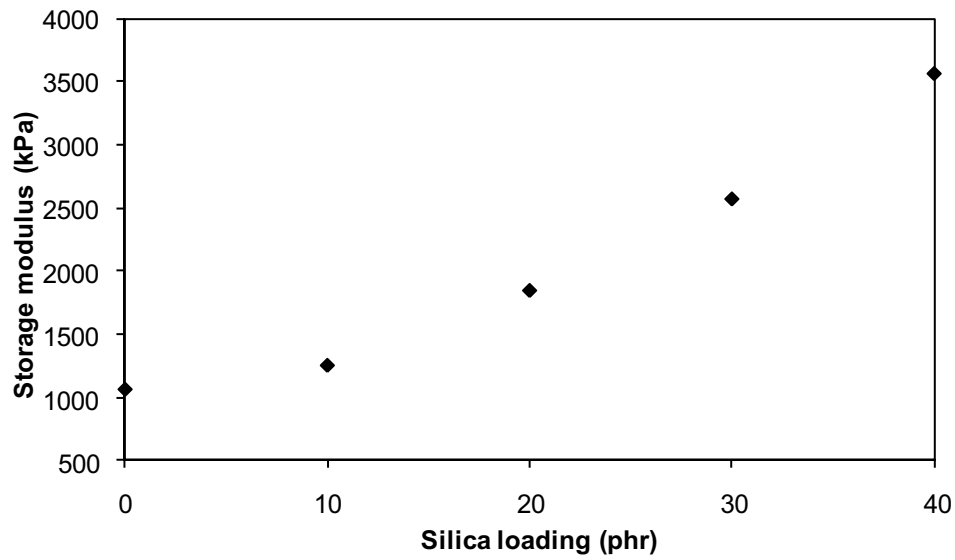


Figure 51 Storage modulus (G') of cured HNBR vulcanisates with various silica loadings at test frequency, strain and temperature of 1 rad/s, 10% and 60 °C, respectively

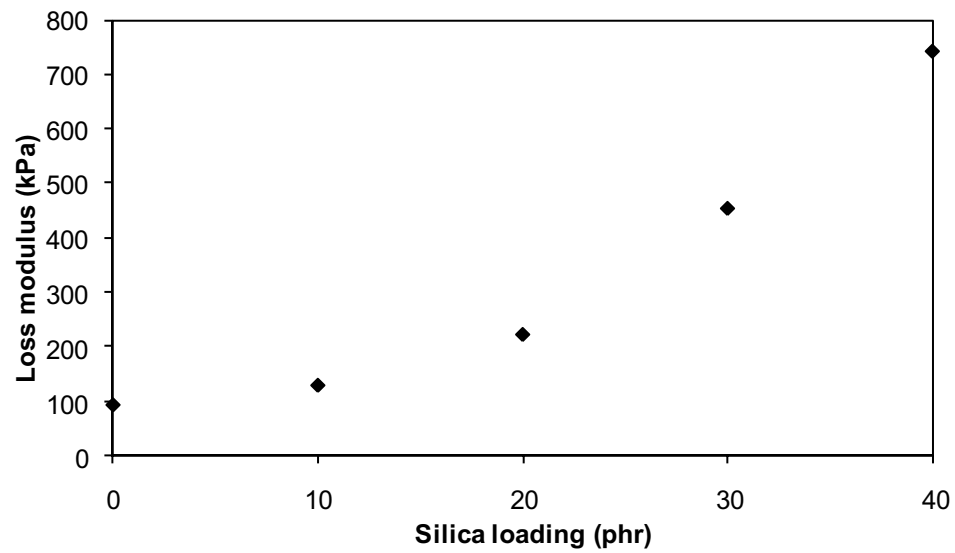


Figure 52 Loss modulus (G'') of cured HNBR vulcanisates with various silica loadings at test frequency, strain and temperature of 1 rad/s, 10% and 60 °C, respectively

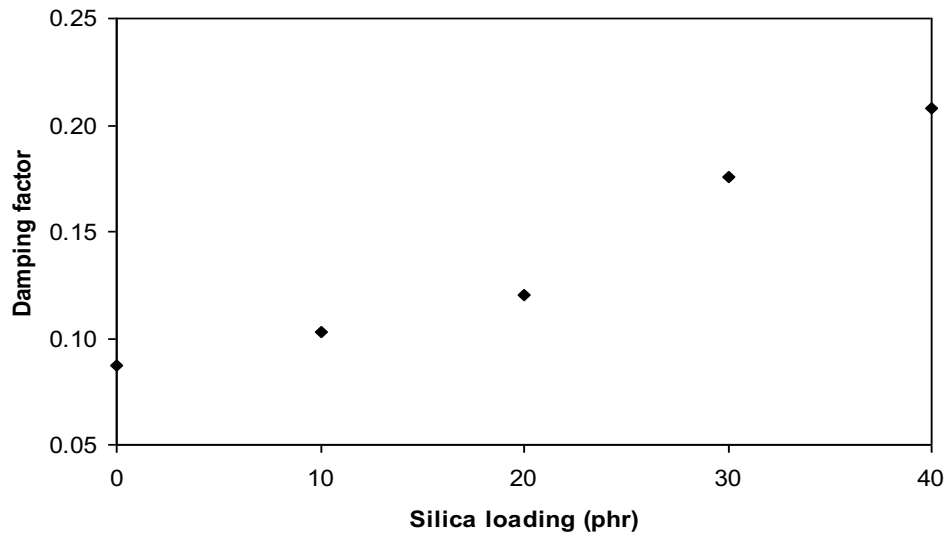


Figure 53 Damping factor ($\tan\delta$) of cured HNBR vulcanisates with various silica loadings at test frequency, strain and temperature of 1 rad/s, 10% and 60 °C, respectively

4.4 ระบบดินขาวอนุภาคนาโน (Nanoclays)

4.4.1 Cure characteristics

รูปที่ 54 ถึง 56 แสดง Cure behaviour ของระบบยาง HNBR ที่มีดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรง โดยผลการทดลองที่ได้มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกาอย่างชัดเจนทั้งนี้เนื่องจากดินขาวอนุภาคนาโนมีหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวนิวอยู่ปริมาณหนึ่งและมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สามารถเกิด Interaction กับยาง HNBR ได้ดีทำให้มี Crosslink density ที่สูง [6, 9-11] พร้อมทั้งมีการเกิด cure promotion phenomenon จากการที่มี Thermal history ที่มาก (จากการที่มี Bulk viscosity ขณะผสมที่สูง)

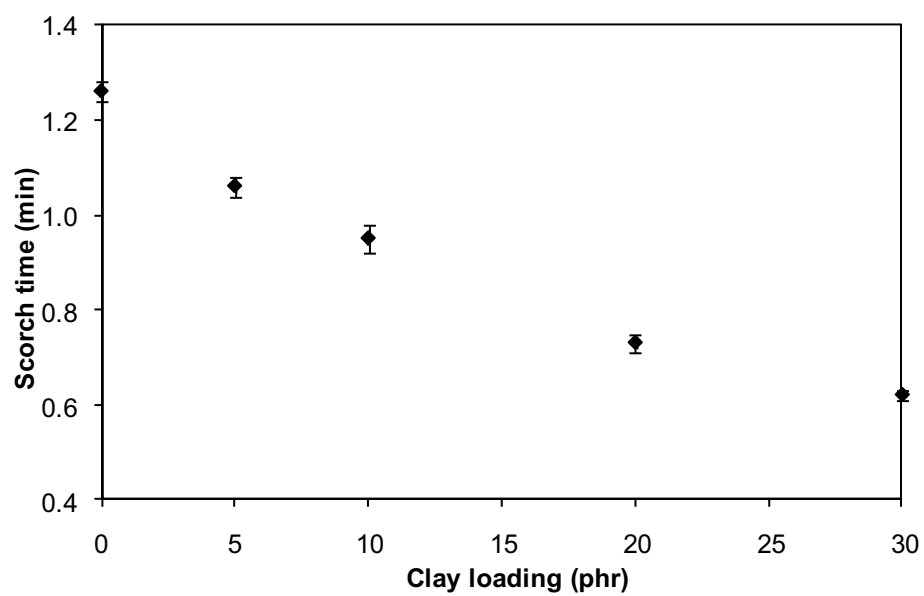


Figure 54 Scorch time (t_{s2}) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

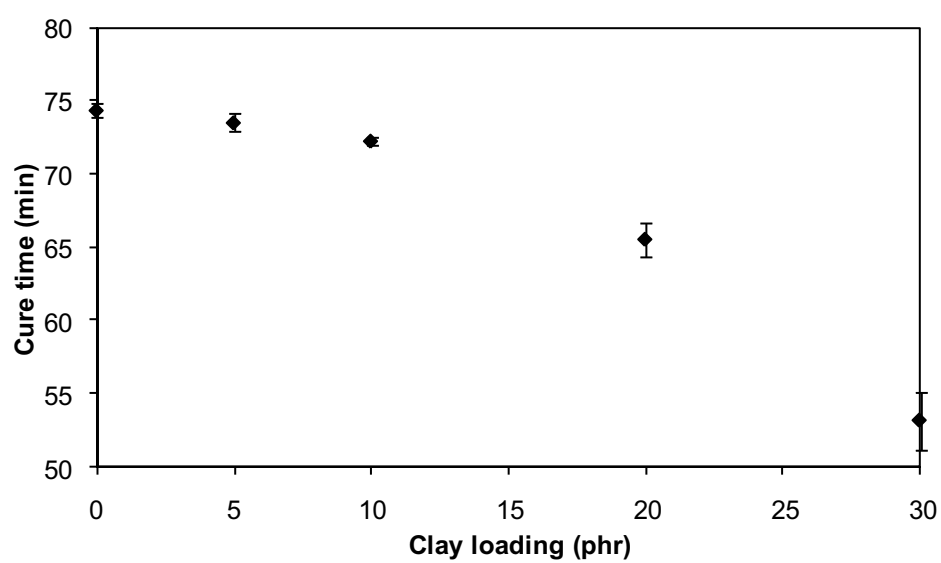


Figure 55 Cure time (t_{90}) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

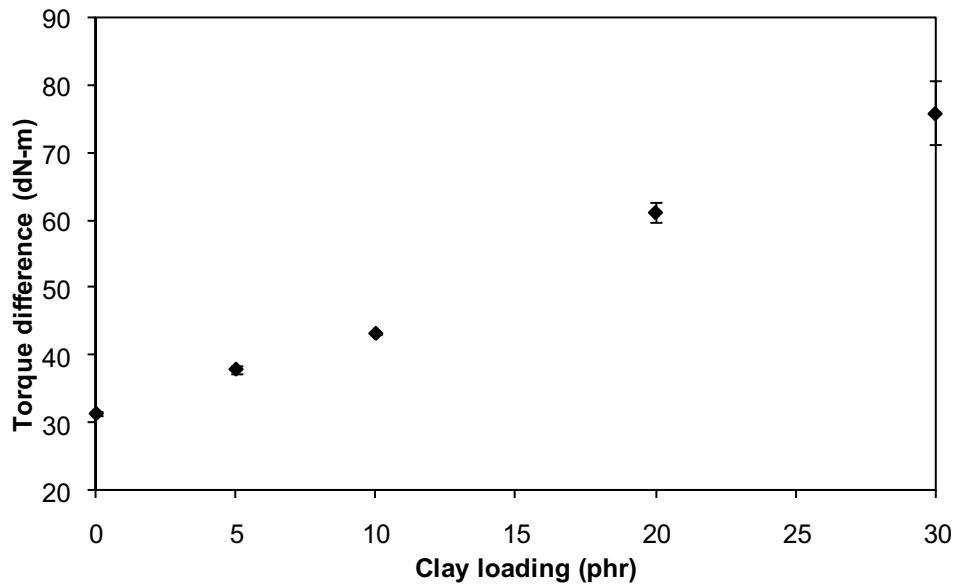


Figure 56 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

4.4.2 สมบัติเชิงกล

ในการเสริมแรง HNBR ด้วยดินขาวอนุภาคนาโนนี้ พบว่าแนวโน้มผลของสมบัติเชิงกล (ดูรูปที่ 57 ถึง 61) เป็นไปในทางเดียวกับการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม กล่าวคือค่า Hardness และ M100 มีค่าสูงขึ้นมากกับปริมาณดินขาวที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความทนต่อแรงดึงและแรงฉีกขาดมีค่าสูงสุดที่ปริมาณดินขาวประมาณ 20 phr จากนั้นจะไม่ค่อยสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเท่าใดนัก ทั้งนี้เนื่องจากการปริมาณเกิด Dispersion ที่ไม่สมบูรณ์ของดินขาวอนุภาคนาโนลดลงที่ปริมาณดินขาวสูง อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มากของดินขาวดังกล่าว โดยค่าของความทนต่อการขัดสีแสดงให้เห็นว่าปริมาณดินขาวอนุภาคนาโนเกิน 10 phr จะส่งผลเสียต่อการทนการขัดสีอย่างชัดเจน และถ้าเปรียบเทียบกับกรณีซิลิกาพบว่ากรรมผสมดินขาวอนุภาคนาโนทำได้ยากกว่ากรณีซิลิกา และผลเสียของการเกิด Dispersion ที่ลดลงคือการลดลงของความทนทานต่อการขัดสีอย่างชัดเจน

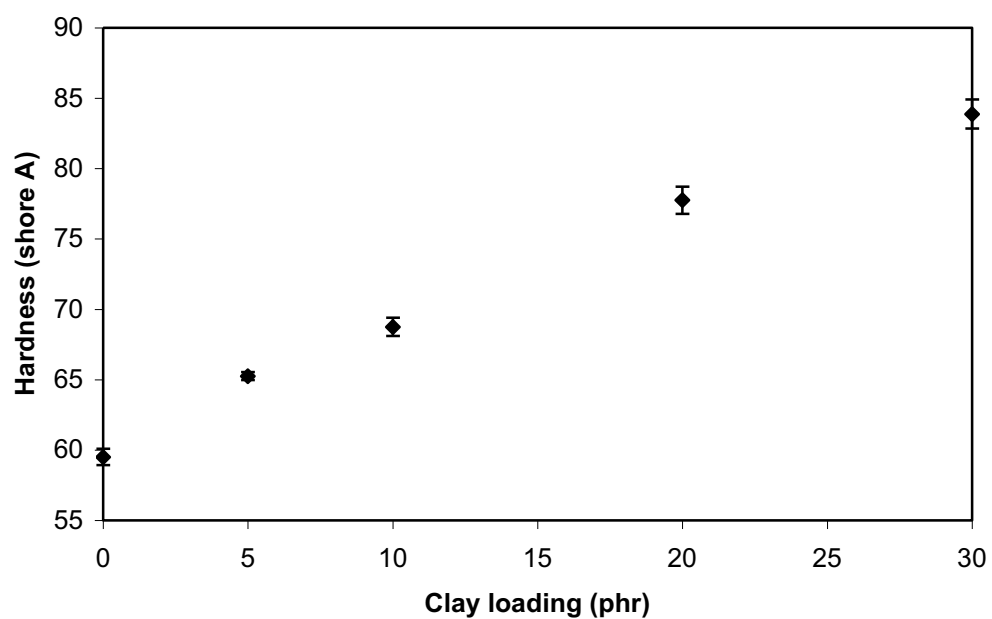


Figure 57 Hardness of HNBR vulcanisates at various clay loadings

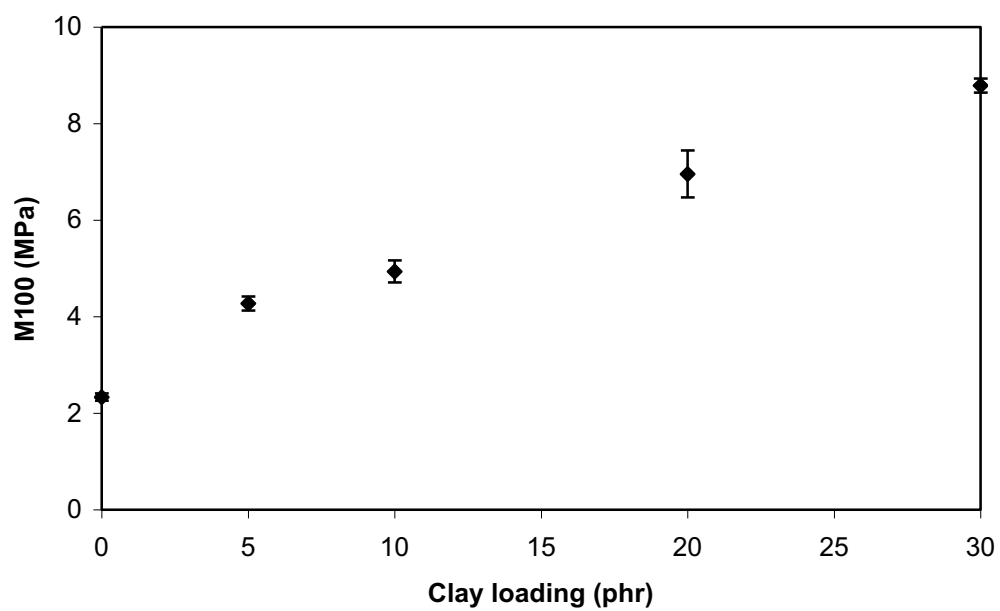


Figure 58 Modulus at 100% strain (M100) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

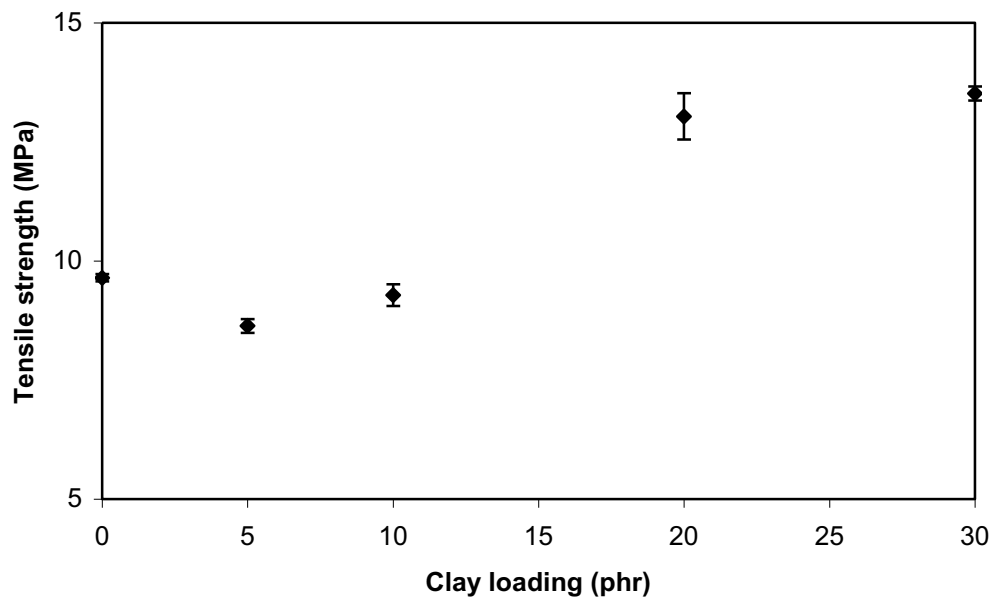


Figure 59 Tensile strength of HNBR vulcanisates at various clay loadings

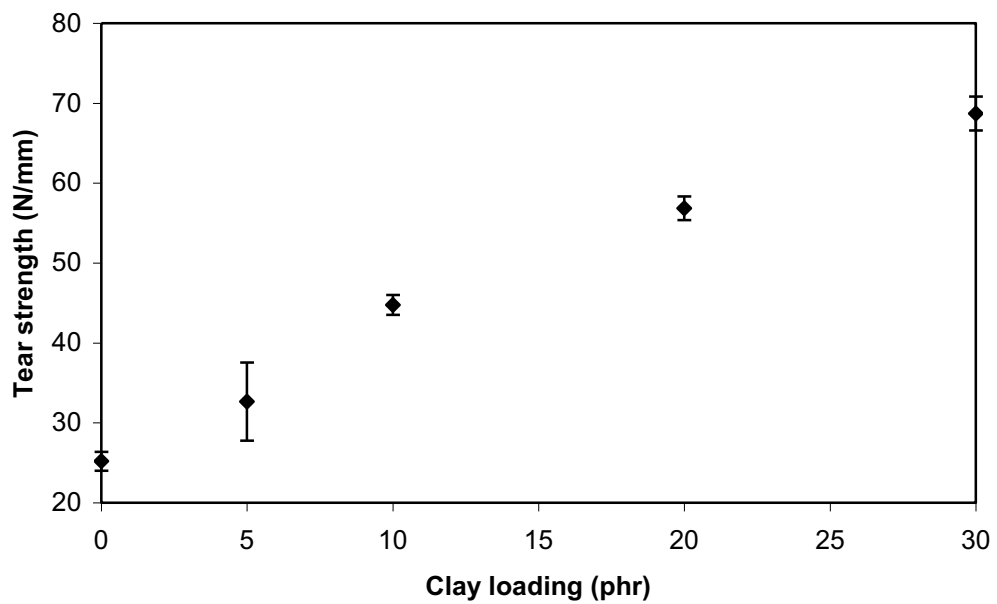


Figure 60 Tear strength of HNBR vulcanisates at various clay loadings

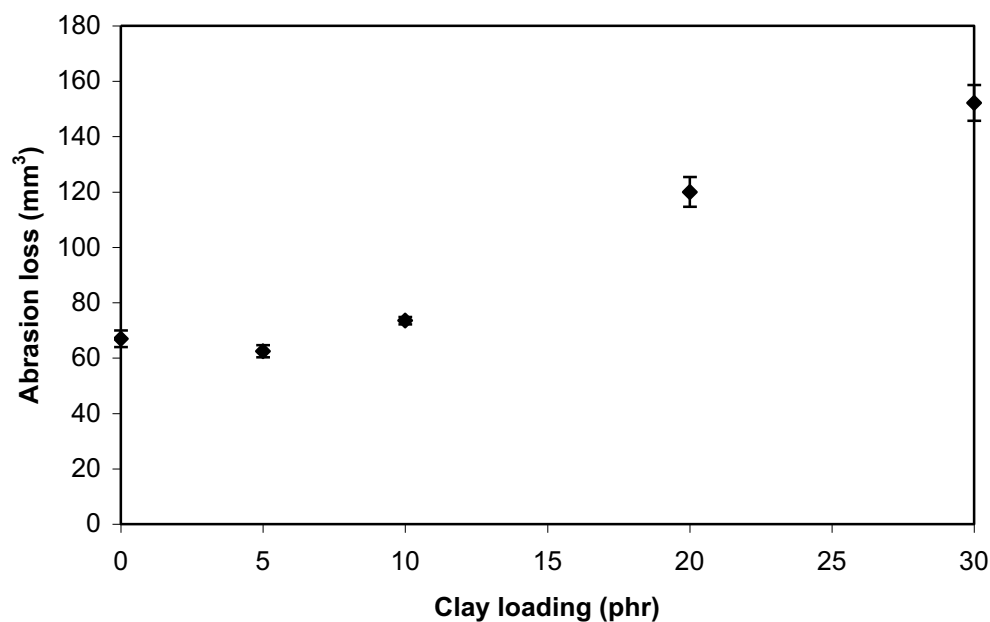


Figure 61 Abrasion loss of HNBR vulcanisates at various clay loadings

4.4.3 Viscoelastic properties

รูปที่ 62 ถึง 64 แสดง Viscoelastic properties ของยางผลิตภัณฑ์ที่มีดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรง โดยสมบัติดังกล่าวมีความคล้อยคลึงกับในกรณีของซิลิกามาก ทั้งนี้เนื่องจากดินขาวอนุภาคนาโนมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวเช่นเดียวกับซิลิกาแต่ในปริมาณที่น้อยกว่า และถ้าพิจารณาปริมาณสารตัวเติมเท่ากัน ดินขาวอนุภาคนาโนสามารถเสริมแรงได้ดีกว่าซิลิกา อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มากจากการขยายออกหรือแตกตัวออกจากกันของชั้นซิลิเกต (Silicate layers) ตัวอย่างเช่นดินขาวอนุภาคนาโนเพียง 30 phr สามารถให้มอดุลัสเทียบเท่าซิลิกาปริมาณ 40 phr โดยยังคงมี Energy dissipation หรือ Heat-build up ที่ต่ำกว่า ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบอย่างมากของดินขาวอนุภาคนาโนสำหรับการใช้งานภายใต้แรงกระทำเชิงพลวัต

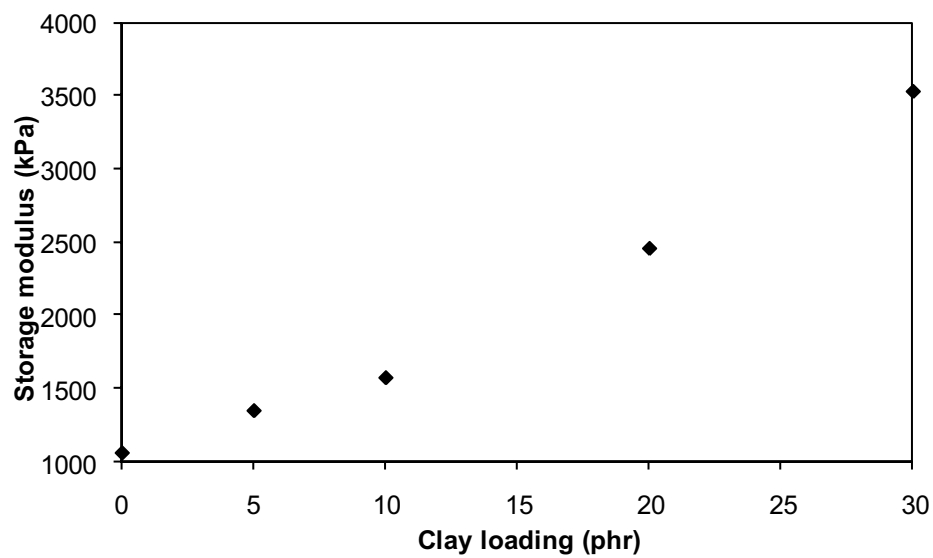


Figure 62 Storage modulus (G') of cured HNBR vulcanisates with various clay loadings

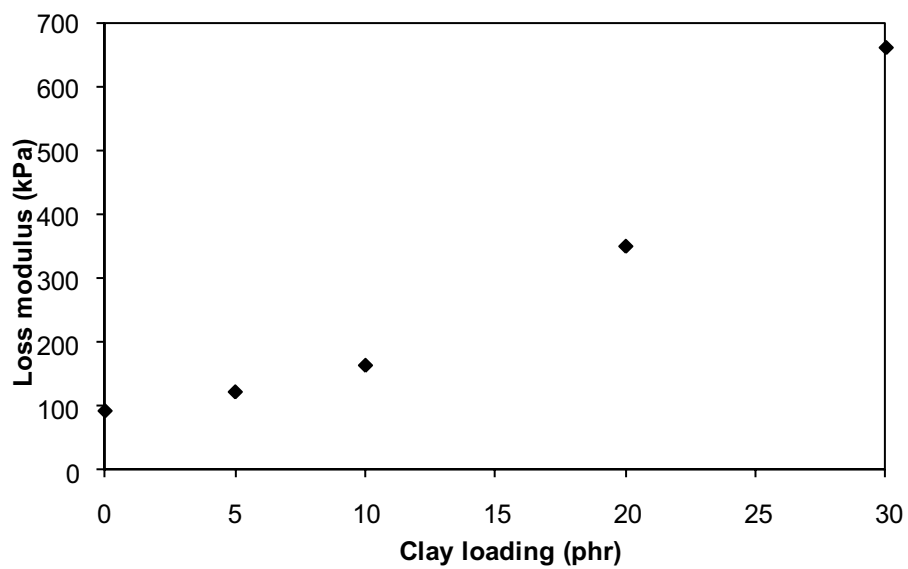


Figure 63 Loss modulus (G'') of cured HNBR vulcanisates with various clay loadings

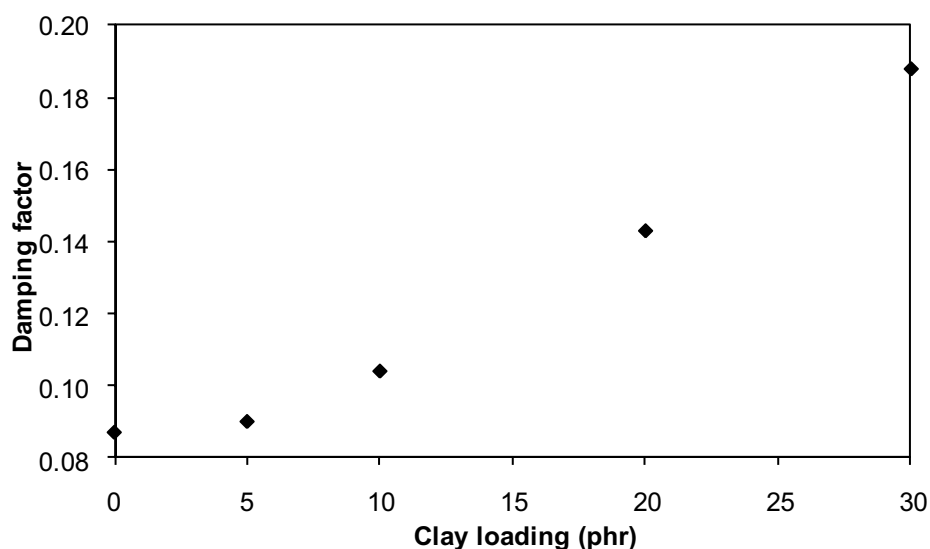


Figure 64 Damping factor ($\tan \delta$) of cured HNBR vulcanisates with various clay loadings

4.5 ผลของการใช้ Processing aids

เนื่องจากวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้งอุตสาหกรรมที่มีมอดุลัสสูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีปริมาณสารตัวเติมในปริมาณที่สูง ซึ่งปัญหาที่ตามมาคือเรื่องของความหนืดที่สูงขึ้นมาก ทำให้มี Processability ที่ต่ำ ด้วยเหตุจึงมักมีการใช้ Processing aids ในการแก้ปัญหา Processability ดังกล่าว ในที่นี้พิจารณาสาร 3 ชนิดที่สามารถเป็น Processing aids ได้ อันได้แก่ Zinc diacrylate (ZDA) ที่เป็น Coagent ตัวหนึ่ง โดยสามารถหลอมได้ที่อุณหภูมิการผสม ตัวที่สองได้แก่ Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) ซึ่งเป็น Co-agent ในรูปของเหลว ส่วนตัวสุดท้ายได้แก่ Trioctyl trimellitate (TOTM) ซึ่งเป็น Ester-based plasticiser จากรูปที่ 65 พบว่า ทั้ง TRIM และ TOTM ต่างช่วยลดความหนืดของยางคอมพาวด์ได้อย่างชัดเจน แต่เมื่อพิจารณาถึงสมบัติของยางที่สุกตัวแล้วพบว่า การใช้ TOTM ทำใหยางมีความแข็งและมอดุลัสที่ลดลงไปมาก ดังแสดงในรูปที่ 66 และ 67 ในขณะที่การใช้ TRIM กลับ

ไม่ประสบกับปัญหาดังกล่าว เนื่องจาก TRIM สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสุกตัวของยางได้ดี มี Crosslink density ที่สูง

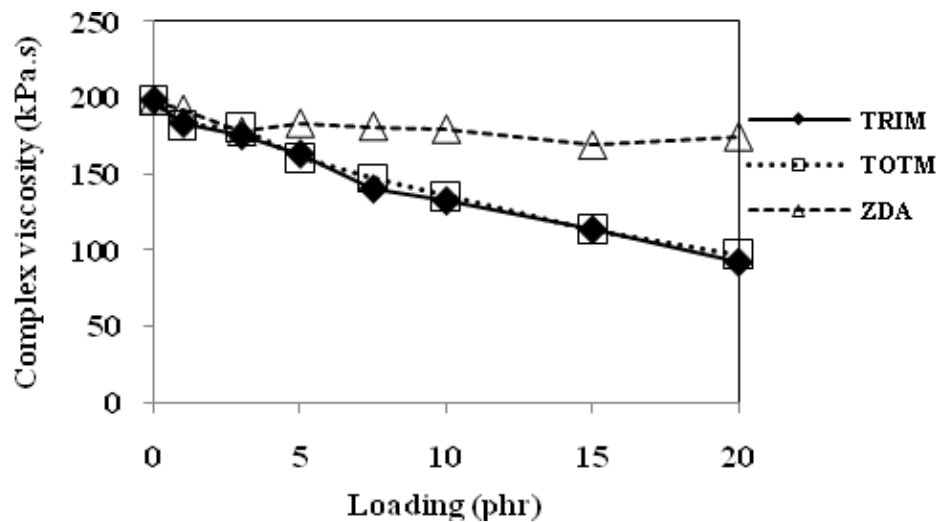


Figure 65 Relationship between complex viscosity (η^*) and processing aids loading of HNBR compounds with different processing aids

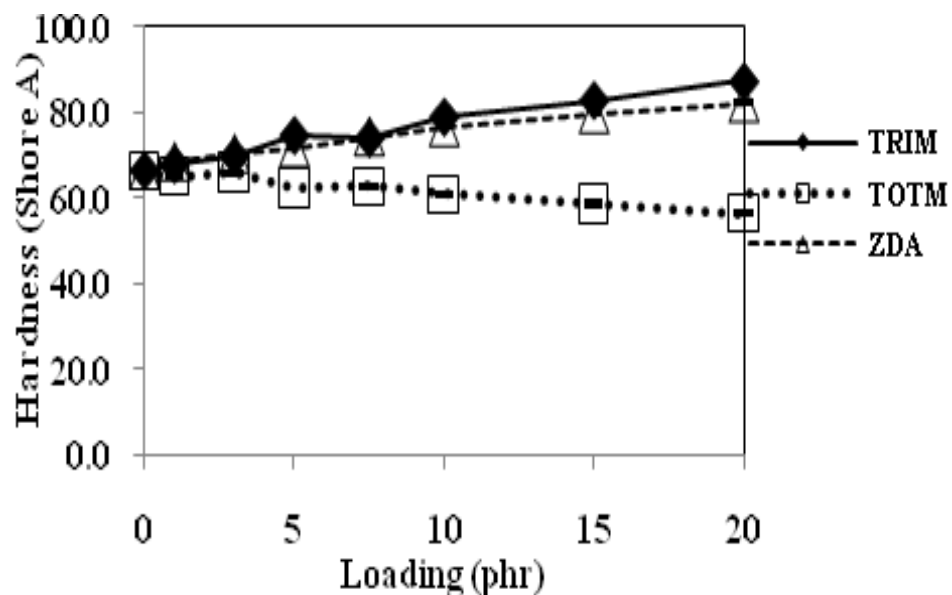


Figure 66 Hardness as a function of processing aid loading in HNBR vulcanisates

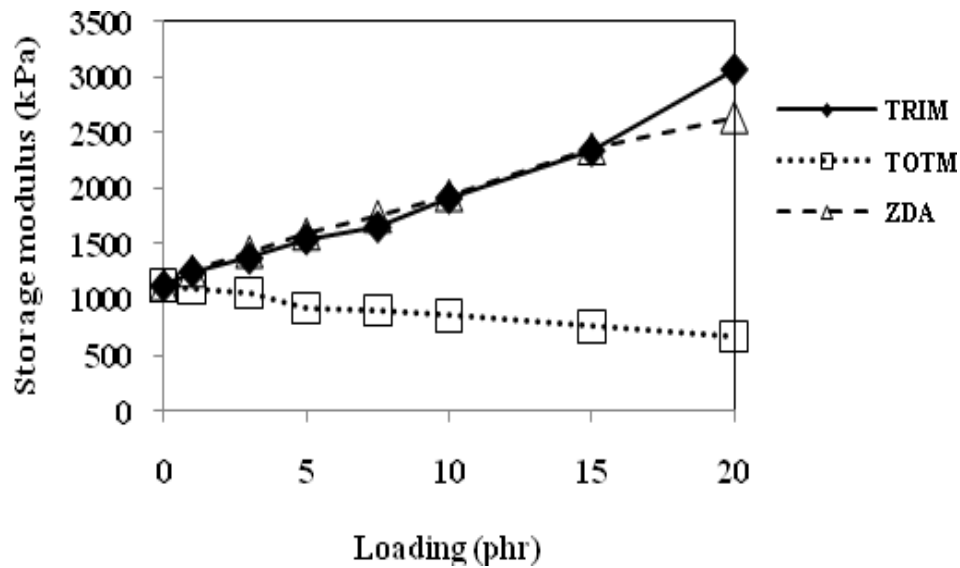


Figure 67 Influences of type and loading of processing aids on storage modulus of HNBR

vulcanisates

4. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองทั้งหมดที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถสรุปได้ดังนี้

- เขม่าดำสามารถส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงได้ แม้ในระบบการเชื่อมโยงแบบเปอร์ออกไซด์

ไซค์โดยเฉพาะเขม่าดำเกรด N550 สามารถส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงชัดเจนที่สุด

- การเพิ่มปริมาณเขม่าดำเป็นการเสริมแรงโดยผ่านทางกลไกของ Hydrodynamic effect และ

Filler-filler interaction ตลอดจน Polymer-filler interaction นอกจากนี้พบว่าในกรณีของเขม่าดำเกรด

N550 การเสริมแรงดังกล่าวยังเกิดจากการที่มีปริมาณความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density)

สูงขึ้นมากอีกด้วย อย่างไรก็ตามปริมาณเขม่าดำที่สูงมากเกินไปเกิน 60 phr สามารถส่งผลเสียต่อการเสริมแรง

เนื่องจากการเกิดการแตกตัว (Dispersion) ของเขม่าดำที่ลดลง และต่อ Processability อันเนื่องมาจาก

ความหนืดของคอมพาวด์ที่สูงด้วย

- เขม่าดำที่มีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะหรือมีอนุภาคขนาดเล็กแม้ว่าให้การเสริมแรงที่ดี แต่ในขณะเดียวกันกลับผลเสียต่อสมบัติด้าน Heat-build up ค่อนข้างชัดเจน โดยค่า Damping factor และ Loss modulus สามารถทำนายการเกิด Heat-build up ได้ จากผลการทดลองที่ได้พบว่าเกรด N990 ให้ Heat-build up ที่ต่ำที่สุดแต่เสริมแรงได้น้อย ด้วยเหตุนี้จึงควรใช้เขม่าดำมากกว่าหนึ่งชนิดเพื่อให้สมบัติที่เหมาะสมตามความต้องการ (Property balancing)

- ในระบบเขม่าดำผสมระหว่าง N326 กับ N774 พบว่า Cure behaviour ที่ได้ไม่ขึ้นกับปริมาณสัดส่วนระหว่าง N326 และ N774 ซึ่งข้อมูลดังกล่าวถือว่าเป็นสิ่งที่ดีในการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกึ่ง เพราะผู้ผลิตไม่ต้องเสียเวลาในการทำ Cure optimisation process ใหม่เมื่อมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนเขม่าดำดังกล่าว นอกจากนี้พบว่าการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนเขม่าดำระหว่าง N326 และ N774 แม้ว่าจะส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อสมบัติเชิงกลแต่กลับมีผลเป็นอย่างมากต่อสมบัติเชิงพลวัต

- ในระบบเขม่าดำผสมระหว่าง N326 กับ N990 ที่มีความแตกต่างกันอย่างทั้งในแง่ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้าง (โดยความแตกต่างด้านพื้นที่ผิวจำเพาะมีมากกว่าด้านโครงสร้าง) พบว่า Cure behaviour ที่ได้จากการทดลองไม่ขึ้นกับปริมาณสัดส่วนระหว่าง N326 และ N990 คล้ายคลึงกับในกรณีของระบบ N326 กับ N774 อย่างไรก็ตามในแง่ของสมบัติเชิงกล พบว่าเขม่าดำเกรด N326 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก (อนุภาคขนาดเล็ก) และมีโครงสร้างสูงกว่าเขม่าดำเกรด N990 อยู่เล็กน้อยสามารถเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่ามาก ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัตพบว่าเมื่อปริมาณสัดส่วน N326 สูงขึ้นทำให้ยางผลิตภัณฑ์มีค่า Storage modulus ที่สูงพร้อมไปกับการเกิด ค่า Heat-build up ที่มากขึ้น ด้วย สัดส่วนนี้จึงเหมาะใช้ในงานที่มีการเกิด Deformation ขณะใช้งานที่ไม่สูงนัก

- ในระบบเขม่าดำผสมระหว่าง N550 กับ N990 พบว่า Cure behaviour ที่ได้ไม่ขึ้นกับปริมาณสัดส่วนระหว่าง N550 และ N990 คล้ายคลึงกับในกรณีของระบบ N326 กับ N774 และระบบ

N326 กับ N990 ในส่วนของสมบัติเชิงกล พบว่าสมบัติดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นกับปริมาณสัดส่วนเคมีดำ N550 และเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อปริมาณ N550 ที่ 12 phr ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัตพบว่าผลการทดลองมีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกับในกรณีระบบเคมีผสม N326 กับ N990 ที่ผ่านมา กล่าวคือยางผลิตภัณฑ์มีค่า Storage modulus ที่สูงพร้อมไปกับการเกิด ค่า Heat-build up ที่มากขึ้นด้วยเมื่อปริมาณสัดส่วน N550 สูงขึ้น โดยมี Magnitude ของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้ชัดเจนน้อยกว่าระบบผสม N326 กับ N990

- ในระบบที่เสริมแรงด้วยซิลิกา พบว่า Cure behaviour แสดงการเกิด Cure promotion phenomenon จากการเติมซิลิกา ส่วนสมบัติเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่ความทนต่อแรงดึงและแรงฉีกสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้นจนถึง 30 phr จากนั้นเข้าสู่ค่าค่อนข้างคงที่ นอกจากนี้สมบัติเชิงพลวัตแสดงการเพิ่มสูงขึ้นของ Loss modulus และ Damping factor ที่ปริมาณซิลิกาสูงขึ้น บ่งบอกถึงการเกิด Heat-build up ที่สูงขึ้น

- ในระบบยางที่มีดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรง พบว่าผล Cure behaviour มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกาอย่างชัดเจนนั่นคือมีค่า Crosslink density ที่สูง พร้อมทั้งมีการเกิด Cure promotion phenomenon เมื่อเพิ่มปริมาณดินขาวดังกล่าว สมบัติเชิงกลแสดงแนวโน้มไปในทางเดียวกับการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมแต่ปริมาณที่เหมาะสมของดินขาวอนุภาคนาโนจะต่ำกว่ากรณีซิลิกา เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากของดินขาวส่งผลให้การ Dispersion ที่ดีทำได้ยาก ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัต พบว่าการใช้ดินขาวอนุภาคนาโนมีข้อได้เปรียบการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงอย่างชัดเจน กล่าวคือสามารถเสริมแรงได้เหนือกว่าซิลิกาในปริมาณสารที่เท่ากัน และมี Heat-build up ที่ต่ำกว่า

- การใช้สารประเภท Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) สามารถการปรับปรุง Processability ของยางคอมพาวด์ที่มีสารเสริมแรงปริมาณสูงได้ดี โดยไม่ส่งผลเสียต่อยาง HNBR ผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะในงาน ที่ต้องการมอดูลัสที่สูงและมีโอลาสติกที่ดี

เอกสารอ้างอิง

1. A.I. Medalia, S.G. Laube, Influence of carbon black surface properties and morphology on hysteresis of rubber vulcanisates, *Rubber Chemistry and Technology*, 51, 89, 1978.
2. M.J. Wang, S. Wolff, E.H. Tan, Filler-elastomer interactions. Part VIII. The role of the dynamic properties of filled vulcanisates, *Rubber Chemistry and Technology*, 66, 178, 1993.
3. H. Ismail, P.K. Freakley, E.Sheng, The effect of carbon black particle size on multifunctional additive-carbon black interaction, *European Polymer Journal*, 31, 1049, 1995.
4. M.J. Wang, Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanisates, *Rubber Chemistry and Technology*, 71, 520, 1997.
5. J.L. Leblanc, M.Cartault, Advanced torsional dynamic methods to study the morphology of uncured filled rubber compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2093, 2001.
6. S. Pattanawanidchai , P. Sae-oui, C. Sirisinha, Influence of precipitated silica on dynamic mechanical properties and resistance to oil and thermal ageing in CPE/NR blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2218-2224, 2005.
7. T. Sajjayanukul, P. Saeoui and C. Sirisinha, Analysis of bulk dynamic properties in two layered natural rubber vulcanisates, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45, 77-83, 2006.

8. T. Sajjayanukul, P. Saeoui and C. Sirisinha, Experimental analysis of viscoelastic properties in carbon black-filled natural rubber compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2197–2203, 2005
9. N. Phewthongin, P. Sae-oui and C. Sirisinha, Rheological behaviour of CPE/NR blends filled with precipitated silica, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2565-2571, 2006.
10. N. Phewthongin, P. Sae-oui and C. Sirisinha, Comparison of viscoelastic behaviour in silica filled cured and uncured CPE/NR blends with various mixing time, *Applied Rheology*, 16, 182-189, 2006.
11. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit, Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings, *European Polymer Journal*, 43, 185-193, 2006.
12. W. Hess, C. Herd, P. Vegvari, Characterization of immiscible elastomer blends, *Rubber Chemistry and Technology*, 66, 329, 1993.
13. R. Mastromatteo, E. Morrissey, M. Mastromatteo, H. Day, Matching material properties to application requirements, *Rubber World*, February, 26, 1983.
14. A. Sorcar, Optimum loading of carbon black in rubber by Monsanto Oscillating Disc Rheometer, *Rubber World*, November, 30, 1987
15. C.M. Kok, V.H. Yee, The effects of crosslink density and crosslink type on the tensile properties and tear strengths of NR, SBR and EPDM gum vulcanisates, *European Polymer Journal*, 22, 341-5, 1986.

16. H. Ismail, B.T. Poh, Cure and tear properties of ENR25/SMR L and ENR50/SMR L blends, *European Polymer Journal*, 36, 2403-8, 2000.
17. B.T. Poh, H. Ismail, K.S. Tan, Effect of filler loading on tensile and tear properties of SMR L/ENR25 and SMR L/SBR blends cured via a semi-efficient vulcanization system, *Polymer Testing*, 21, 801-6, 2002.
18. P.R. Willett, Heat generation in tires due to the viscoelastic properties of elastomeric components, *Rubber Chemistry and Technology*, 47, 363, 1974.
19. E.M. Dannenberg. The effects of surface chemical interactions on the properties of filler-reinforced rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 48, 410, 1975.
20. A.R. Payne, Whitetaker RE. Effect of vulcanization on the low-strain dynamic properties of filled rubbers, *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 1191, 1972.
21. A.R. Payne, The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanisates. Part I. *Journal of Polymer Science*, 6, 57, 1962.
22. J.T. Byers, A.C. Patel, Carbon black's influence on treadwear and hysteresis. *Rubber World*, 21, 1983.
23. A.I. Medalia, Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 51, 437, 1978.
24. M.L. Studebaker , J.R. Beatty, Effects of compounding on dynamic mechanical properties of rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 47, 803, 1974.

25. A.K. Sircar, T.G. Lamond, Strain-dependent dynamic properties of carbon-black reinforced vulcanizates. II. Elastomer blends, Rubber Chemistry and Technology, 48, 89, 1975.
26. R.L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y.X. Zhang, K. Sun, Y.Z. Fan, Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates. Polymer Testing, 20, 925, 2001.

5. ภาคผนวก

5.1 บทความสำหรับการเผยแพร่

1. Proceedings สำหรับงานประชุมวิชาการ “5th Thailand Materials Science and Technology Conference (5th MSAT)” 16-19 September 2008 Bangkok Thailand
2. Proceedings สำหรับงานประชุมวิชาการ “Asian Conference on Thermal Analysis and Applications 2009 (ASTA 2009)” 17-18 December 2009 Bangkok Thailand
3. Manuscript ที่อยู่ระหว่างขั้นตอน Proof-reading และรอการตีพิมพ์ในวารสาร *Kautschuk & Gummi-Kunststoffe*
4. Manuscript ที่อยู่ระหว่างการทำ Minor-correction ของวารสาร *Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering*

Proceedings สำหรับงานประชุมวิชาการ “5th Thailand Materials Science and
Technology Conference (5th MSAT)” 16-19 September 2008 Bangkok Thailand



5th Thailand Materials Science and Technology Conference

"Materials Technology for Climate Change"

In conjunction with

- Seminar on Corrosion and its Prevention
- Tutorial on Powder X-ray Diffraction: The Rietveld Method applied to Quantitative Analysis and Microstructural Characterization
- Tutorial on Materials and Characterization for Advanced Solid Oxide Fuel Cells
- Thainox Metallurgy Award 2008

Organized by



September 16-19, 2008
Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand
www.mtec.or.th/MSAT-5

Platinum Sponsors



Award Sponsors



Viscoelastic behaviour of Carbon Black-Filled Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber

Panjanporn Wongwittthavakool¹, Chakrit Sirisinha²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400
Phone 0-2441-9816, Fax.0-2441-0511, E-Mail: g5038025@student.mahidol.ac.th

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400
Phone 0-2441-9816, Fax.0-2441-0511, E-Mail: sccsr@mahidol.ac.th

Abstract

Various grades and loading of carbon black (CB) as reinforcing filler was incorporated into hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR). Viscoelastic behaviour of HNBR compounds and vulcanisates was investigated using the Rubber Process Analyser (RPA2000). Results obtained reveal increases in storage modulus (G'), damping factor ($\tan\delta$) and complex viscosity (η^*) with increasing loading and surface area of CB, and the reinforcement mechanism is discussed.

1. Introduction

Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) is wide adopted in automotive, industrial, and assorted, performance-demanding applications due its excellent thermal stability, high chemical resistance, very good mechanical strength with high elasticity [1-2]. As fillers are incorporated into rubber, apart from positive change in mechanical properties, the change in viscoelastic behaviour is observed [3-10]. Carbon black (CB) is the most popular filler used in rubber industries as reinforcing filler. Its particle size, structure, surface chemical structure, and loading of the carbon black are important factors affecting the properties of CB filled rubber products. Particle size and surface area are the major two important carbon black characteristics determining its performance. In this work, HNBR filled with various grades and loadings of CB (i.e., N326, N774 and N990) were prepared to investigate effects of particle size and surface area of carbon black on

viscoelastic behaviour of HNBR compounds and vulcanisates.

2. Experimental

2.1 Materials

HNBR with acrylonitrile content and Mooney viscosity (ML(1+4) 100°C) of 34% and 55, respectively, was provided by Lanxess Co., Ltd. Four different grades and loading of carbon black were used, i.e., N326, N774 and N990. Other compounding ingredients included zinc oxide (5 phr), stearic acid (1 phr), TMQ (1 phr), TOTM (5 phr) and DCP (2 phr). All chemicals were used as-received.

2.2 Samples Preparation

Samples of HNBR filled with different CB loadings from 0 to 60 phr were prepared using a lab-scale open mill (LabTech, Thailand) at set temperature of 40°C. In the initial step of mixing, HNBR was masticated and then CB and other compounding ingredients were charged sequentially. The total mixing time used was 20 minutes.

2.2 Measurement of cure characteristics

Cure characteristics were measured at 145°C using the Rubber Process Analyser (RPA2000, Alpha Technologies, USA) with test frequency and strain of 6.28 rad/s and 15%, respectively.

2.3 Measurement of viscoelastic behaviour

Viscoelastic behaviour of HNBR compounds were measured using the RPA2000 at a test temperature of 100°C.

3. Results and Discussion

3.1 Cure Characteristics

Table 1 illustrates cure behaviour, i.e., scorch time (t_{s2}), cure time (t_{c90} and t_{c99}) and torque difference between the maximum and minimum torques ($\Delta S'$) as an indicator for crosslink density. It can be seen that both changes in CB loading and particle size do not give much influence on t_{s2} , t_{c90} and t_{c99} of HNBR compounds. However, the crosslink density appears to increase with the increases in CB loading which is attributed to the increases in thermal conductivity and/or surface activity of compounds as provided by CB.

Table 1 Curing characteristics of HNBR and filled HNBR

CB grade	Loading (phr)	t_{s2} (min)	t_{c90} (min)	t_{c99} (min)	$\Delta S'$ (dNm)
N326	0	1.41	74.00	112.54	28.33
	10	1.32	75.03	113.11	31.98
	20	1.16	73.96	112.38	36.39
	40	1.06	71.88	111.67	42.74
	60	0.95	69.12	110.42	49.00
N774	10	1.34	74.15	112.43	34.46
	20	1.21	72.94	111.36	38.47
	40	1.03	72.93	112.15	45.08
	60	0.96	71.79	111.49	48.74
N990	10	1.30	75.16	113.02	33.31
	20	1.24	76.01	113.16	35.69
	40	1.14	75.50	112.26	41.58
	60	1.07	75.76	112.91	46.31

3.2 Viscoelastic properties

Storage modulus (G') of cured HNBR with various carbon black loadings is shown in Figure 1. It is evident that G'

increases with increasing CB loading, which is attributed to the reinforcing effect, i.e. hydrodynamic effect, filler-filler interaction, as well as, filler-rubber interaction. The highly filled elastomers are known to show the strong filler transient network (or "Payne effect"), leading to a remarkable rise in G' at low strain of deformation and a drop in G' at high strain [11]. Also, it can be seen that the magnitude of increase in G' is greater in HNBR filled with smaller particle size of CB which is due mainly to the greater possibility for tridimensional transient network formation of CB via its higher surface area.

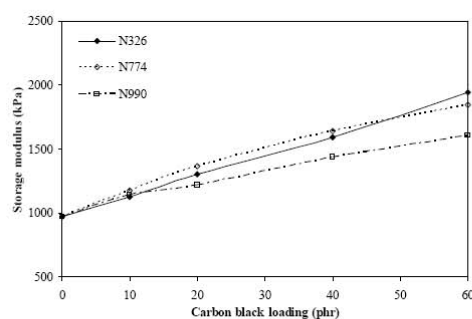


Figure 1 Relationship between storage modulus and carbon black loading of cured HNBR with different carbon black loadings (10% strain, 1 rad/s and 100°C)

Figure 2 exhibits results of damping factor ($\tan\delta$) at 10% strain as a function of CB loading in HNBR filled with various CB grades. Clearly, $\tan\delta$ of all HNBR vulcanisates increases with increasing CB loading, particularly in the case of CB with high surface area (or small particle size). The greater surface area leads to the greater contact positions available for rubber molecules and thus the higher energy dissipation [11].

Processability of HNBR compounds is monitored in terms of complex viscosity (η^*), as shown in Figure 3. As expected, the η^* of all compounds increases with

increasing loading and surface area of CB. The increase in η^* with increasing CB loading and surface area is in good agreement with the reinforcing effect, as discussed previously. In other words, the processability appears to decrease due to the flow obstruction by: solid particle of CB (hydrodynamic effect) (i), HNBR-CB interaction (ii), tridimensional transient network of CB (iii).

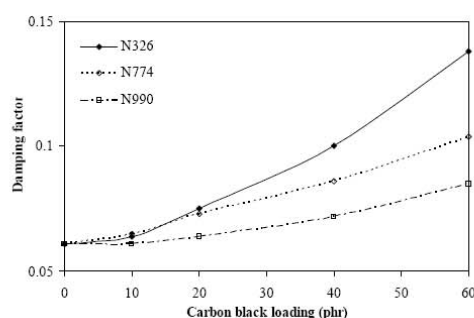


Figure 2 Relationship between damping factor ($\tan\delta$) and carbon black loading of cured HNBR with different carbon black loadings (10% strain, 1 rad/s and 100°C)

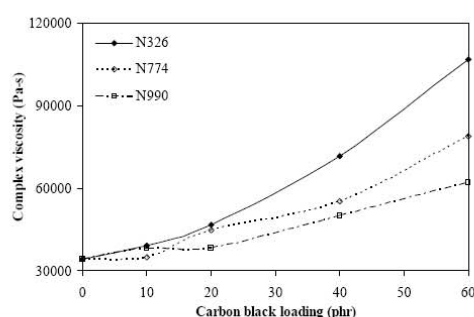


Figure 3 Relationship between complex viscosity and carbon black loading of uncured HNBR with different carbon black loadings (10% strain, 1 rad/s and 100°C)

4. Conclusions

Viscoelastic behaviour of HNBR filled with various loadings and grades of carbon black was investigated in this work. Results obtained show that, by varying CB loading, cure behaviour is not significantly affected. As surface area of CB increases, a rise in crosslink density is observed. In terms of viscoelastic behaviour, it is found that increases in CB loading and surface area cause a rise in reinforcing effect as determined from storage modulus and damping factor. The smaller the CB particle size, the greater the magnitude of the Payne effect. Also, a profound effect of increased CB loading and surface area on processability of HNBR compounds is observed.

Acknowledgment

The authors thank The Royal Golden Jubilee Ph.D Program and the Thai Industrial Rollers Co., Ltd. for financial supporting the research.

References

- [1] Hofmann W. Rubber technology handbook. New York:Hanser;1989.
- [2] Dick JS, editor. Rubber technology: Compounding and testing for performance. Munich:Hanser;2001.
- [3] Wolff S. Rubber chem Technol 1996;69:325.
- [4] Kraus G. Rubber chem Technol 1971;44:199.
- [5] Wang MJ, Wolff S, Tau E. Rubber chem Technol 1993;66:178.
- [6] Bokobza L, Rapoport O. J Appl Polym Sci 2002;85:2301.
- [7] Rodríguez A, Ibarra L, Mora I. J Appl Polym Sci 2007;106:973.
- [8] Kumar B, De SK, Blomick AK, De PP. Polm Eng Sci 2000;42:2306.
- [9] Valentin JL, Posadas P, Marcos-Fernández A, Ibarra L, Rodríguez A. J Appl Polym Sci 2006;99:3222.
- [10] Leblance JL. Prog Polym Sci 2002;27:627.
- [11] Wang ML. Rubber Chem Technol 1998;71:520.

Proceedings สำหรับงานประชุมวิชาการ “Asian Conference on Thermal Analysis and
Applications 2009” 17-18 December 2009 Bangkok Thailand



ASTA 2009

***Asian Conference on Thermal Analysis
and Applications 2009***

17-18 December 2009
Bangkok, Thailand

Organized By



Supported By



Effect of Carbon black Hybrid System on Cure Behaviour and Dynamic Mechanical Properties of Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber

Panjaborn Wongwitthavakool¹, Chakrit Sirisinha² and Pongdhorn Saeoiu³

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

Phone 0-2441-9816, Fax.0-2441-0511, E-Mail: g5038025@student.mahidol.ac.th

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

Phone 0-2441-9816, Fax.0-2441-0511, E-Mail: sccsr@mahidol.ac.th

³ National Metal and Materials Technology Center, 114 Thailand Science Park Paholyothin Rd.,
Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.

Abstract

Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) was reinforced with carbon black hybrid as reinforcing fillers. Influence of N326 and N990 carbon black hybrid ratio on cure behaviour and dynamic mechanical properties was investigated. Dynamic mechanical behaviour of filled HNBR vulcanisates was investigated using the dynamic mechanical analyser (DMA). Results obtained reveal increases in storage modulus (G') and loss factor ($\tan\delta$) with increasing larger surface area and higher structure of carbon black, and the reinforcement mechanism is discussed.

1. Introduction

The reinforcement mechanism of filled rubber is believed to be caused by hydrodynamic effect and filler-filler together with rubber-filler interactions [1]. In general, the reinforcement magnitude could be characterised by mechanical as well as rheological properties [2-4].

Carbon black is the most popular filler used in rubber industries as reinforcing filler. Its particle size, structure, surface chemical structure, and loading of the carbon black are important factors affecting the properties of carbon black filled rubber products. Carbon black characteristics (i.e., specific surface area and structure) are known to influence reinforcement magnitude. The high surface area and structure of carbon black result in improved mechanical properties

[5,6]. On the other hand, the strong rubber-filler interaction provided by the carbon black having high surface area and structure gives rise to an increase in compound viscosity, and thus poor processability [7].

Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) is a high-performance rubber specifically used in application where high resistances to hydrocarbon oil and thermal ageing are required. Consequently, HNBR is widely adopted in automotive, industrial, and assorted, performance-demanding applications [5,8]. Despite its high mechanical properties, further reinforcement with the uses of reinforcing fillers is still of interest in order to gain the HNBR vulcanisates with excellent mechanical properties and with reduced production cost in some circumstances.

In the present study, a carbon black hybrid system composing of N326 and N990 carbon blacks having different specific surface areas and structures was mixed with hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR). Cure behaviour and reinforcement magnitude were monitored and discussed. The dynamic mechanical properties determined from dynamic mechanical analyser (DMA) are applied for the study of the reinforcing effect.

2. Experimental

2.1 Materials

The compounding formulation used for preparing HNBR compounds and vulcanisates in this work is illustrated in Table 1.

Table 1 Compounding ingredients used in the present study

Material	Amount (phr)	Grade/Supplier	Function
HNBR	100	Therban [®] VP KA 8837 (34% acrylonitrile content, Mooney viscosity (ML1+4 at 100°C) = 55)/Lanxess Co., Ltd., Thailand	Rubber matrix
Carbon black	60 ^a	N326, N550/Loxley Public Co., Ltd., Thailand N990/Saim Luck Trading Co., Ltd., Thailand	Reinforcing filler
TMQ ^b	1	Vulkanox HS/Bayer International S. A., Thailand	Antioxidant
TOTM ^c	5	TOTM (STAB)/Behn Meyer Chemical (Thailand) Co., Ltd., Thailand	Plasticiser
DCP ^d	2	Percumyl D/Petchthai Chemical Co., Ltd., Thailand	Curing agent

^a Carbon black hybrid ratio (N326/N990): 0/60, 12/48, 24/36, 36/24, 48/12 and 60/0

^b 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline

^c Tri-2-ethylhexyl trimellitate

^d Dicumyl peroxide

A carbon black hybrid system composing of N326 and N990 having different characteristics (i.e., surface area and structure) as shown in Table 2 [9] was utilised with the total carbon black content of 60 phr. Compared with N990, the N326 carbon black possesses higher surface area (smaller particle size) and structure as indicated by the values of iodine adsorption and DBP absorption, respectively.

Table 2 Carbon black properties

Properties	N326	N990
Iodine Adsorption No. D 1510 (g/kg)	82	-
DBP No. D 2414 (10 ⁻⁵ m ³ /kg)	72	43

2.2 Samples Preparation

Mixing of HNBR with carbon was performed using a lab-scale open mill (LabTech Co., Ltd., Bangkok, Thailand) at set temperature of 40°C. In the initial step of mixing, HNBR was masticated and then carbon black and other compounding ingredients were charged sequentially. The total mixing time of 20 minutes was used throughout the whole work.

2.3 Characterisations

Cure characteristics

Cure characteristics of HNBR/carbon black hybrid system were measured at 145°C using the Rubber Process Analyser (RPA2000, Alpha Technologies, USA) with test frequency and strain of 6.28 rad/s and 15%, respectively. Scorch time (t_{s2}) and cure time (t_{c90}) were determined from the time to achieve torque rise of 2 units above the minimum torque, and the time to reach 90% complete cure state, respectively. Torque difference ($\Delta S'$), the difference between the maximum (S'_{max}) and minimum storage torque (S'_{min}), is considered as the indication of crosslink density [10].

Dynamic mechanical properties

The dynamic mechanical properties of HNBR vulcanisates were measured using a dynamic

mechanical analyser (Gabo, Explexor™ 25N) in a tension mode. Two types of tests, namely, temperature sweep (-80 to +120°C) and strain sweep (0.1 to 10 %strain amplitude) tests were performed.

3. Results and Discussion

3.1 Cure Characteristics

Table 3 reveals cure behaviour, i.e., scorch time (t_{s2}), cure time (t_{c90}) and torque difference ($\Delta S'$) as a measure of crosslink density of HNBR filled with carbon black hybrid system. Apparently, there is no significant change scorch time (t_{s2}). Cure time (t_{c90}) slightly decreases while torque difference increases with increasing N326 content. These results indicate a *cure promotion phenomenon* provided by the rise in surface area and structure of carbon black into carbon black hybrid system, which is probably due to the thermal history effect. As the content of N326 possessing relatively high surface area and structure increases, the increase in filler-polymer interaction leads to increased bulk viscosity via viscous dissipation. The increased thermal energy applied to the bulk during mixing gives the shortened time required for curative dissociation and so the cure promotion phenomenon.

Table 3 Curing characteristics of filled HNBR with carbon black hybrid system

N326/N990 Ratios	t_{s2} (min)	t_{c90} (min)	$\Delta S'$ (dNm)
0/60	1.09±0.09	70.84±1.13	53.40±2.58
12/48	1.06±0.04	70.53±0.78	54.12±2.35
24/36	1.02±0.04	68.96±1.35	53.74±2.74
36/24	1.02±0.00	66.28±1.81	56.48±3.61
48/12	1.00±0.01	66.22±1.49	59.32±1.14
60/0	1.01±0.04	62.62±2.50	60.19±0.04

3.2 Dynamic Mechanical properties

Strain sweep test

Storage modulus (G') of HNBR vulcanisates filled with carbon black hybrid system as a function of strain

amplitude is shown in **Figure 1**. It is evident that G' increases with increasing N326 content, which is attributed to the reinforcing effect, i.e. hydrodynamic effect, filler-filler interaction, as well as, filler-rubber interaction. The presence of N326 with relatively high surface area and structure is reported to yield the strong filler transient network (or “Payne effect”), leading to a remarkable rise in G' particularly at low strain of deformation. At high strain, the G' decreases as a result of filler transient network disruption [11].

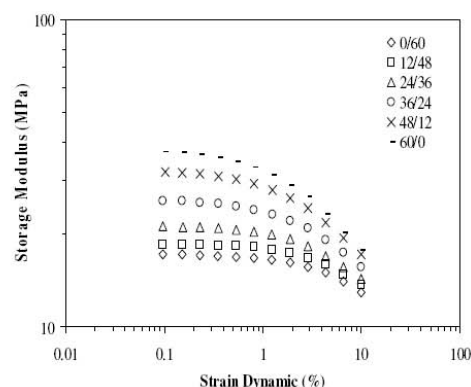


Figure 1 Storage modulus (G') as a function of strain amplitude of cured HNBR specimens (vulcanisates) with various N326/N990 ratios at test temperature of 60°C

To simplify the G' results, the values of G' as a function of N326/N990 ratios at a given strain of 0.1% is plotted, as shown in **Figure 2**. Obviously, the increase in G' with increasing N326 content of HNBR vulcanisates is in good accordance with the rule of mixtures [12] as shown in Equation 1.

$$G' = G'_1 W_1 + G'_2 W_2 \quad (1)$$

where

G' : Storage modulus of filled HNBR with carbon black hybrid system

G'_1 : Storage modulus of filled HNBR with N326

G'_2 : Storage modulus of filled HNBR with N990

W_1 : Weight fraction of N326 filled in HNBR

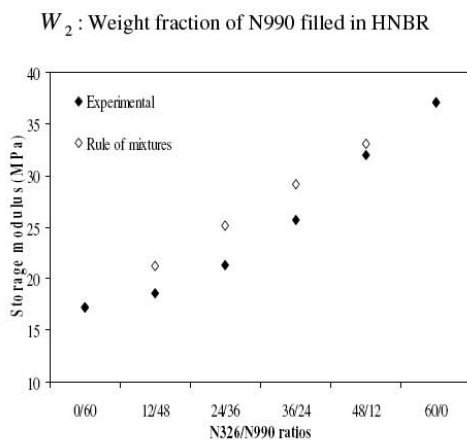


Figure 2 Storage modulus (G') of cured HNBR specimens (vulcanisates) calculated from the rule of mixtures equation and experimental results as a function of various N326/N990 ratios at test temperature of 60°C

Figure 3 exhibits results of loss factor or damping factor ($\tan\delta$) as a function of strain amplitude of carbon black filled HNBR. Clearly, $\tan\delta$ of all HNBR vulcanisates increases with increasing N326 in hybrid system, which is more noticeable at the strain beyond 0.1 %strain. The relatively high surface area and structure leads to the greater contacting positions available for rubber molecules and thus the higher energy dissipation [10].

Temperature sweep test

Figure 4 demonstrates G' of carbon black hybrid system filled HNBR. The values of T_g as determined from abrupt change in G' are not significantly affected by carbon black composition ratio in a hybrid system. As expected, the values of G' at temperature of 60°C agrees well with those determined from the strain sweep test, as revealed earlier in **Figure 1**. The vulcanisates with greater content of N326 exhibit higher magnitude of reinforcement.

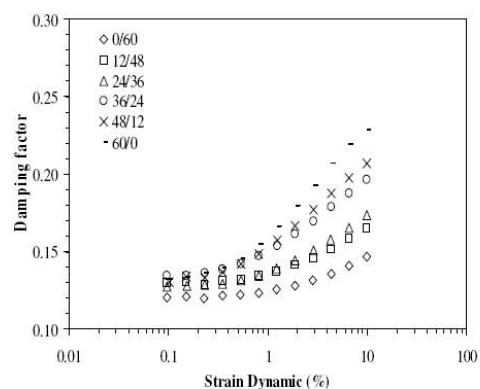


Figure 3 Damping factor ($\tan\delta$) as a function of strain amplitude of cured HNBR specimens (vulcanisates) with various N326/N990 ratios at test temperature of 60°C

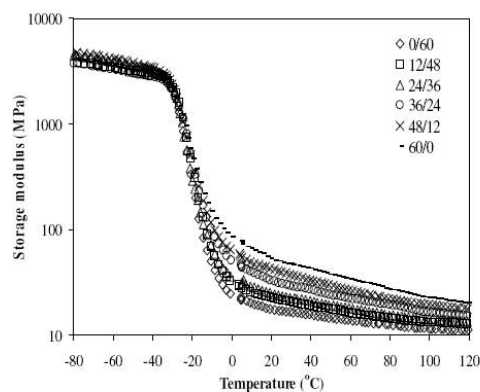


Figure 4 Storage modulus (G') as a function of temperature of cured HNBR specimens (vulcanisates) with various N326/N990 ratios

Damping factor ($\tan\delta$) over a temperature range of -80 to 120°C is given in **Figure 5**. Clearly, the damping peaks of filled HNBR decrease with the increasing N326 content, implying the restricted molecular mobility (or HNBR segmental motions) via the increased rubber-carbon black interaction. On the contrary, the damping factor in the rubbery plateau appears to increase with increasing N326 content, which is consistent with the results measured from the

strain sweep test as shown previously in Figure 3. The higher damping factor at rubbery plateau would cause the higher extent of heat build-up found in tyre and industrial roll applications.

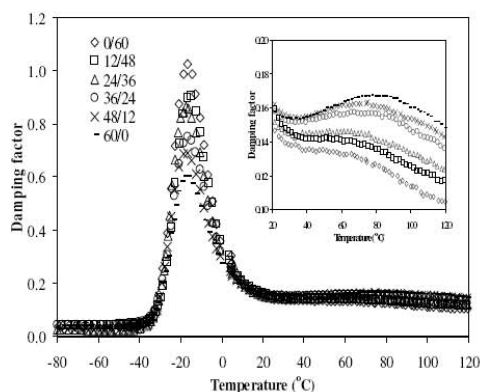


Figure 5 Damping factor ($\tan\delta$) as a function of temperature of cured HNBR specimens (vulcanisates) with various N326/N990 ratios

4. Conclusions

A peroxide cured HNBR vulcanisates reinforced by the N326/N990 hybrid system was prepared. Cure behaviour and dynamic mechanical properties were investigated. Results obtained show that, as loading of N326 in hybrid system increases, a rise in crosslink density (as determined from the cure torque difference) is observed. Not only crosslink density but also reinforcement is controlled strongly by N326 with relatively high surface area and structure rather than the N990. The magnitude of reinforcement appears to be in line with the rule of mixtures. The increases in surface area and structure of carbon black reveal the increased extents of Payne effect and molecular mobility restriction.

References

[1] Kohls G, Beaucage G. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2002;6:183–94.

[2] Heinrich G, Kluppel M, Vilgis TA. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2002;6:195–203.

[3] Demirhan E, Kandemirli F, Kandemirli M. *Mater Design* 2007;28:1326–9.

[4] Tan H, Isayev AI. *J Appl Polym Sci* 2008;109:767–774.

[5] Dick JS, editor. *Rubber technology: Compounding and testing for performance*. Munich: Hanser; 2001.

[6] Hong CK, Kim H, Ryu C, Nah C, Huh Y-I, Kaang S. *J Mater Sci* 2007;42:8391–9.

[7] Sajayanukul T, Saeoui P, Sirisinha C. *J Appl Polym Sci* 2005;97:2197–203.

[8] Hofmann W. *Rubber technology handbook*. New York: Hanser; 1989.

[9] *Annual Book of ASTM Standards: Rubber, Natural and Synthetic-General Test Methods, Carbon blacks used in rubber product D 1765*; 2003.

[10] Phewphong P, Saeoui P, Sirisinha C. *Polym. Test* 2008;27:873–80.

[11] Wang ML. *Rubber Chem Technol* 1998;71:520–89.

[12] Ghosh P. *Polymer science and technology/ plastic, rubbers, blends and composites*, 2nd ed. New Delhi: Tata McGraw-Hill; 2002.

Manuscript ที่อยู่ระหว่างการแก้ไข (Minor-Revision) เพื่อตีพิมพ์ในวารสาร

Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering

Subject: Your submission PRCME2861
From: "Plastics, Rubber and Composites" <xwang5@bradford.ac.uk>
Date: 4 Oct 2010 11:56:39 -0400
To: "Chakrit Sirisinha" <cs018072742@yahoo.com>

Ref.: PRCME2861
A PREDICTION OF HEAT BUILD-UP BEHAVIOUR UNDER HIGH-LOAD BY THE USE OF CONVENTIONAL VISCOELASTIC RESULTS IN CARBON BLACK-FILLED HYDROGENATED NITRILE RUBBER
Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering

Dear Dr. Sirisinha

We have now received reviewers' comments on the above submission. I am pleased to tell you that the work is found to be of interest and is likely to be suitable for publication in Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering, subject to your consideration of some points which have been raised. These are detailed in the comments below.

We look forward to receiving a revised version of your paper, prepared in the light of these comments, by 03/11/2010.

To submit a revision, go to <http://prc.edmgr.com/> and log in as an Author:
Your username is: scsrr@mahidol.ac.th
Your password is: chakrit6

You will see a menu item entitled Submission Needing Revision. Your submission record may be viewed there.

When resubmitting, please provide a list of changes and, where appropriate, respond to each point which has been raised. You should upload this response as a separate file during the resubmission process. Please ensure that you supply a text file prepared according to the specification in the instructions to authors (SEE IMPORTANT NOTE ON EQUATIONS BELOW) and a high resolution image file of each figure. Failure to do this may result in a delay in the typesetting of your paper. Please note that it is not permitted to submit a PDF file of the revised manuscript at this stage.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards

James Busfield, PhD CEng FIMMM FHEA MA
Associate Editor
Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering

Comments from the Editors and Reviewers:

Reviewer #1:

This is an interesting paper that merits publication. I would suggest that the authors should state the precise RPA 2000 test conditions (frequency, shape of the sample). I would also like the authors to justify why the viscoelastic and HBU properties are measured with two different temperatures (60°C and 100°C + HBU).

Reviewer #2:

This paper should be published subject to the following mandatory minor modifications.

Authors should mention occluded rubber as a factor of reinforcement especially for carbon black with high DBP. This might explain the ranking of N550 compare to N326 (Fig. 4 and 5) rather than cross-linking density. Also, Fig. 4 could be plotted using G'/G'' at 80 Hz. This will allow enhancing the ranking of the 4 carbon blacks focusing on strain amplitude effect only.

The "3 dimensional transient network of CB" should be name percolated CB network. CB phr percolation threshold should be evaluated (e.g. electrical conductivity) to give a more precise status on CB phr influence on viscoelastic properties. This threshold is commonly comprise between 20 and 40 phr. With that information, conclusions of

Fig. 1, 2 and 3 may be enhanced.

Payne effect can also be explained by the evolution of the thickness of the glassy polymer layer around CB with stress amplitude.

Authors should give a clear status about the testing condition chosen for G'' and $\tan(\delta)$ (Fig. 9 and 10) and demonstrate that changing the chosen conditions (amplitude, frequency) does not influence the conclusion about the ranking of the R^2 factors.

The authors should explain why correlation between those 2 measures is still possible even if the measurement temperatures are different.

IMPORTANT NOTE ON EQUATIONS IN WORD 2007

Manuscripts containing equations must be produced in Word 2007 compatibility mode using Equation Editor 3.0 or in an earlier version of Word. Equations generated by Word 2007 are stored as images and cannot be used for typesetting. See http://www.maney.co.uk/instructions_for_authors/prc/ for further details.

**A PREDICTION OF HEAT BUILD-UP BEHAVIOUR UNDER
HIGH-LOAD BY THE USE OF CONVENTIONAL VISCOELASTIC RESULTS
IN CARBON BLACK-FILLED HYDROGENATED NITRILE RUBBER**

**Panjaporn WONGWITTHAYAKOOL^a, Pongdhorn SAEOU^b
and Chakrit SIRISINHA^{*a,c}**

^a **Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,
Rama 6 Rd., Bangkok 10400, Thailand.**

^b **National Metal and Materials Technology Center,
114 Thailand Science Park Paholyothin Rd.,
Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.**

^c **Research and Development Centre for Thai Rubber Industry (RDCTRI),
Faculty of Science, Mahidol University, Salaya Campus,
Phutthamonthon 4 Rd., Salaya , Nakhon Pathom, 73170, Thailand.**

*** To whom correspondence should be addressed**

FAX: +662-441-0511; e-mail: sccsr@mahidol.ac.th

ABSTRACT

Viscoelastic and heat-build up (HBU) properties of HNBR filled with various loadings and characteristics of carbon black (CB) were determined using RPA2000 and Gabometer4000 flexometer equipped with high load cell, respectively. A correlation of viscoelastic results measured routinely to the HBU results is drawn. Reinforcement mechanism is proposed as interplay of hydrodynamic effect, filler transient network, molecular slippage and crosslink density. Also, the HBU significantly increases with increasing CB loading and/or surface area, which is probably the result of hysteretic process. As a prediction of HBU under high load, the loss modulus is superior to the damping factor.

Key words: Reinforcement; Viscoelastic properties; Carbon black; Heat build-up; Hydrogenated nitrile rubber

1. INTRODUCTION

Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) is a high-performance rubber specifically used in application where high resistances to hydrocarbon oil and thermal ageing are required. Consequently, HNBR is widely adopted in automotive, industrial, and assorted, performance-demanding applications. Despite its high mechanical properties, further reinforcement with the uses of reinforcing fillers is still of interest in order to gain the HNBR vulcanisates having excellent mechanical properties and in conjunction with reduced production cost in some circumstances.

Carbon black is the most popular filler used in rubber industries as reinforcing filler. Particle size, structure, surface chemistry and loading of carbon black are known to be important factors affecting properties of carbon black filled rubber products. Carbon black characteristics (i.e., specific surface area and structure) have been reported to significantly influence the reinforcement magnitude, which could be determined from the viscoelastic properties, as expressed in terms of storage modulus (G'), loss modulus (G'') and damping factor ($\tan\delta$). Numerous works [1-5] reveal that carbon black surface areas and loadings play strong roles in viscoelastic behaviour of filled rubber.

Basically, the reinforcement mechanism of carbon black filled rubber is believed to be caused by hydrodynamic effect and carbon black-carbon black together with rubber-carbon black interactions [6]. Although the presence of rubber-carbon black interaction leads to a high extent of reinforcement, such

1 interaction gives rise to the high magnitude of heat build-up (HBU) found in
2 rubber products. This is because of the fact that the rubber-carbon black
3 interaction is dominated by the physical over chemical interactions [7],
4 allowing molecular flow at rubber-carbon black interfaces, and thus the
5 greater energy dissipation via hysteretic process [8].
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15

16 In carbon black filled rubber such as natural rubber (NR), the HBU increases
17 with increasing hysteresis loss, implying a correlation of HBU to viscoelastic
18 behaviour to some extent [9]. Consequently, the present study aims to
19 investigate the interconnection between HBU and viscoelastic properties of
20 HNBR filled with carbon blacks having different surface area and structure.
21 Generally, HBU measurement is carried out using a conventional Goodrich
22 flexometer under low static stress (0.99 MPa), which is not suitable for such
23 high-modulus rubber vulcanisates as industrial roll products. The stress-
24 controlled flexometer provided with high load force, i.e., the Gabometer 4000
25 in this case was therefore used. To measure the viscoelastic properties of
26 HNBR vulcanisates as routine tests, the Rubber Process Analyser (RPA2000)
27 was utilised. The prediction of HBU by the routine measurement of
28 viscoelastic properties was conducted and discussed.
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50 **EXPERIMENTAL**

51 **2.1 Materials**

52
53 Raw HNBR (Therban® VP KA 8837) having acrylonitrile and unsaturation
54 contents of 34% and 18%, respectively was purchased from Lanxess Co., Ltd.
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

(Bangkok, Thailand). Four grades of carbon blacks (N326, N550, N774 and N990) with different characteristics (i.e., surface area and structure) supplied by Loxley Public Co., Ltd. (Bangkok, Thailand) and Siam Luck Trading Co., Ltd. (Bangkok, Thailand) were used as reinforcing filler. Referred to ASTM D 1765-00 [10], the specific surface area as specified by iodine absorption value and degree of structure as determined by DBP absorption test are shown in **Table 1**. The specific surface areas of carbon blacks used in this work are in the order as follows: N326 > N550 > N774 > N990 while degree of structure is in the following order: N550 > N326 ~ N774 > N990. The tri-2-ethylhexyl trimellitate (TOTM) as plasticiser was purchased from Behn Meyer Chemical (Thailand) Co., Ltd. (Bangkok, Thailand). Dicumyl peroxide (98% active) as a curing gent was supplied by Petchthai Chemical Co., Ltd (Bangkok, Thailand).

2.2 Samples Preparation

The formulation of HNBR compounds prepared is listed in **Table 2**. The mixing process was commenced on a lab-scale open mill (LabTech Co., Ltd., Bangkok, Thailand) at set temperature of 40°C. Then, the masticated HNBR was compounded with prepared carbon black and chemicals, as illustrated in **Table 2**, on the mill for 20 minutes. To prepare cylindrical in shape, having diameters of 17.8 ± 0.1 mm and heights of 25 ± 0.15 mm in accordance with ASTM-D-623-93 for the HBU measurement [10], the compounds prepared were compression moulded at 145°C under moulding pressure of 150 kg/cm² for 120 minutes.

2.3 Characterisations

Viscoelastic properties

Viscoelastic behaviour of HNBR vulcanisates were measured using the Rubber Process Analyser (RPA2000, Alpha Technologies, USA). Strain sweep test was conducted, and the resultant storage modulus or elastic modulus (G'), loss modulus or viscous modulus (G'') and damping factor or loss factor ($\tan\delta$) were recorded at 60°C. It must be noted that the time sweep test was initially performed to monitor thermal stability of test specimens, so that it could be ensured that any change in results of strain sweep tests is not caused mainly by a thermal degradation.

Heat-build up (HBU) behaviour

Gabometer 4000 was utilised to determine the magnitude of HBU in HNBR vulcanisates under high static stress of 1.97 MPa at test temperature, frequency and dynamic displacement of 100°C, 15 Hz and 2.2 mm, respectively. The test duration used was of 25 minutes.

3. RESULTS AND DISCUSSION

To investigate the viscoelastic properties of HNBR vulcanisates filled with different types and loadings of carbon black, the RPA2000 as the oscillatory rheometer specially designed for elastomer was used. The RPA2000 has gained interest from rubber technologists due to its ease of operation and

precise data measured. In general, the time, strain and frequency sweep tests are usually performed giving valuable data correlating to the rubber processing aspect. In the view of dynamic mechanical properties of vulcanisates particularly the heat-build-up (HBU) behaviour, the conventional Goodrich flexometer is usually utilised. However, in some industrial roll products in which high stress is applied to the rolls, the high modulus of rubber vulcanisates covering over the metal cores is required in order to prevent excessive deformation. This means the high modulus of roll products is needed. The precise prediction of HBU behaviour of this high-modulus rubber vulcanisates is not practical with the use of conventional Goodrich flexometer under the static stress of only 0.99 MPa. Consequently, the stress-controlled flexometer equipped with high load cell (up to 4,000 N), namely, Gabometer 4000, was used to measure the HBU of rubber vulcanisates in the present work. It is of our interest to establish correlation of HBU under high applied stress and viscoelastic results measured from RPA2000. By this means, if that correlation is a significant, it is possible to predict the HBU behaviours from the viscoelastic results measured from RPA2000 as routine test.

3.1 Viscoelastic properties

Effect of carbon black loading

Dynamic mechanical properties of cured HNBR with various carbon black loadings as determined from RPA2000 are shown in **Figs. 1, 2 and 3**. It is evident from **Fig. 1** that an unfilled compound possesses the lowest G' and

1 broadest plateau of linear viscoelastic region (LVE) of up to 20% strain.
2
3 Further increase in strain leads to the drop in G' , due to the molecular flow of
4 uncured portion existing in HNBR vulcanisates. Also, G' increases with
5 increasing carbon black loading, which is due mainly to three main reasons as
6 follows: flow field obstruction of rubber molecules by undeformable carbon
7 black aggregates usually known as a *hydrodynamic effect* (i); flow restriction
8 caused by a strong filler-rubber interaction at surfaces of carbon black
9 aggregates (ii); and molecular flow reduction by the formation of three
10 dimensional transient network of carbon black (iii) [4,8]. However, such
11 transient network could be disrupted by high deformation yielding a strain-
12 softening phenomenon at high strain or the so-called Payne effect [8]. The
13 magnitude of is Payne effect appears to increase with increasing carbon black
14 loading which is in line with previous work [4,11].
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Fig. 2 reveals the results of loss modulus (G'') in which G'' of all compounds increases with increasing carbon black loading. This is because of the hydrodynamic effect, filler-rubber interaction as well as filler-filler interaction, as discussed in G' results. It is reported that the G'' is dependent on rates of transient network breakdown and reformation under dynamic strain. The processes of filler network breakdown and reformation cause additional energy dissipation [8]. In HNBR vulcanisates filled carbon black loading up to 20 phr where the magnitude of filler transient network is relatively small (see **Fig. 1**), G'' appears to be independent of strain up to 20% and then slightly increase with increasing shear strain, which could be caused by the viscous

1 dissipation via molecular flow. By contrast, with further carbon black loading,
2
3 the HNBR vulcanisates initially reveal the reduction in G'' with strain amplitude
4
5 followed by the somewhat rise in G'' at high strain. The reduction in G'' is in
6
7 good accordance with the fact that the transient filler network is destroyed and
8
9 could not be reconstructed. At high strain of deformation where the filler
10
11 transient network is already disrupted, the viscous dissipation via molecular
12
13 flow at carbon black surfaces is believed to be responsible for the slight
14
15 increase in G'' .
16
17
18
19
20
21
22

23 **Fig. 3** demonstrates the change in damping factor or $\tan\delta$, which is the ratio
24
25 of loss to storage moduli, as a function of deformation strain. In general, the
26
27 damping factor could be used to imply the magnitude of viscous response per
28
29 unit of elastic response. It is evident that the damping factor of all vulcanisates
30
31 increases with increasing strain amplitude, indicating the rise in magnitude of
32
33 viscous contribution dominating over the elastic one. The increase in damping
34
35 factor is reported to be the result of energy dissipation through a molecular
36
37 slippage associated with the breakdown of the three dimensional filler
38
39 transient network. This phenomenon is sometimes known as a hysteretic
40
41 process [4].
42
43
44
45
46
47
48
49

50 ***Effect of carbon black specific surface area (particle size)***

51
52
53
54

55 In this section, the influence of carbon black surface area (or particle size) on
56
57 viscoelastic properties of HNBR vulcanisates at a given black loading of 60
58
59 phr is focused. **Fig. 4** exhibits G' rise with increasing carbon black surface
60
61
62
63
64
65

area, which could be explained by the greater contacting area available for interaction between rubber and carbon black as well as between filler particles (or three-dimensional transient filler network). It must be noted that, although N550 carbon black possesses lower specific surface area than N326 carbon black, the vulcanisate with N550 shows comparable G' to that with N326. This phenomenon is explained by the relatively high crosslink density in the vulcanisates with N550 carbon black as evidenced by the high value of torque difference (i.e., the discrepancy in torques between maximum and minimum torque determined from cure curves) [12] as shown in **Fig. 5**. Such high crosslink density found in the vulcanisates with N550 is believed to cause a large amount of tightly bound rubber, which has been reported to obstruct the curative absorption on filler surfaces. This means a migration of free curatives to the free rubber matrix is promoted leading to the increased crosslink density [13]. It is also obvious that G' of the vulcanisate with N550 show less strain dependence than that with N326, supporting the effect of crosslink density. The results of G'' as a function of strain amplitude are presented **Fig. 6**. It is evident that the strain-dependent G'' is clearly observed in all cured compounds with the greater magnitude found in compounds filled with carbon black having higher surface area. At deformation strain smaller than 30%, except for N990 thermal black having small surface area, the G'' appears to decrease with strain due to the disruption of transient filler network. The specimens with high surface carbon black demonstrate high G'' due to the high magnitude of filler network as discussed previously in **Fig. 2**.

The somewhat increase in G'' at high strain is attributed to the viscous dissipation via molecular flow after the filler network is broken up.

Fig. 7 reveals the $\tan\delta$ results of HNBR vulcanisates in a way that $\tan\delta$ increases as the specific surface area of carbon black increases. As mentioned in carbon black loading effect, the increase in contacting area (by increasing surface area in this case) available for physical interaction between rubber and carbon black would lead to the rise in energy dissipation via molecular flow at carbon black interfaces. Again, the increment in $\tan\delta$ as a function of strain is due to the disruption of filler network facilitating the molecular mobility of HNBR molecules. The strain onset for the rise in $\tan\delta$ is smaller in the specimens with lower surface areas.

3.2 Heat build-up (HBU) behaviour

As mentioned earlier, the high applied stress is required to measure heat-build up (HBU) behaviour of HNBR vulcanisates having high modulus designed for the roll-covering applications to be used in steel and paper mills. A specially designed flexometer capable of offering high load applied to the test specimens is required. In this work, the Gabometer 4000 was utilised. **Fig. 8** reveals the HBU behaviour of black filled HNBR vulcanisates. By increasing carbon black loading, the HBU significantly increases, and the magnitude of HBU rise is more pronounced in the specimens with high surface area and/or structure. Such increase in HBU is anticipated to be the results of hysteretic process via the disruption of transient filler network and

1 molecular flow at the carbon black interfaces [8,9]. Exceptionally, the HBU is
2
3 found to be highest in HNBR filled with N550, which is due probably to its
4
5 relatively high extent of developed structure. At a given carbon black loading,
6
7 the increase in surface area and structure of carbon black would increase filler
8
9 transient network. Under deformation, these transient networks are disrupted,
10
11 leading to the increase in hysteresis loss, and thus higher HBU in rubber
12
13 vulcanisates.
14
15
16
17
18
19
20

21 From **Fig. 8**, it is clear that the HBU behaviour depends significantly on
22
23 carbon black characteristics, and is needed to be measured for ensuring the
24
25 acceptable performance of rubber product. However, the HBU measurement
26
27 using the flexometer equipped with high load cell and powerful shaker is
28
29 rather costly. Thus, one of objectives of the present work is to draw the
30
31 correlation between viscoelastic results measured from oscillatory RPA2000
32
33 as a routine test and the HBU monitored from the specially designed
34
35 flexometer. By this means, it is possible to estimate the HBU from the
36
37 RPA2000 results. **Fig. 9** illustrates the relationship between loss modulus (G'')
38
39 as a hysteresis loss and HBU behaviour of cured HNBR (vulcanisates) filled
40
41 with various carbon black surface areas. Evidently, regardless the carbon
42
43 black characteristics, the HBU increases with increasing hysteresis loss, and
44
45 their correlation to logarithmically agree well with the expression as shown in
46
47 **equation (1)** with $R^2=0.9115$. In other words, the hysteresis loss plays strong
48
49 role on HBU of HNBR vulcanisates studied. Apart from G'' , one might consider
50
51 the loss factor ($\tan\delta$) as an indication of HBU at a given G' (or stiffness). **Fig.**
52
53 **10** reveals the change in HBU as a function of $\tan\delta$ in a similar trend to that of
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

HBU against G'' as illustrated in **equation (2)**, but with the lower R^2 of 0.8398.

The results imply clearly that, as an indication of HBU under high load applied, the G'' is superior to $\tan\delta$.

$$HBU = 18.019 \ln(G'') - 61.971 \quad (1)$$

$$HBU = 33.907 \ln(\tan\delta) + 102.83 \quad (2)$$

where HBU is Heat build-up as determined from the Gabometer 4000 while G'' and $\tan\delta$ are loss modulus and loss factor, respectively, as measured routinely from RPA2000.

CONCLUSION

HNBR vulcanisates with various carbon black loadings and characteristics (i.e., specific surface area and structure) were prepared. Viscoelastic properties as determined from oscillatory rheometer (RPA2000) were discussed. Heat build-up (HBU) behaviour was monitored using the stress-controlled flexometer equipped with high load cell (up to 4,000 N), namely, Gabometer 4000. Attempts to establish relationship among filler characteristics, magnitude of reinforcement and viscoelastic as well as HBU behaviours were made.

Results of viscoelastic behaviour demonstrate that, by increasing carbon black loading and surface area, elastic modulus (G') associated with damping

1 factor ($\tan\delta$) increases significantly. Mechanisms of carbon black
2 reinforcement in HNBR are proposed as combined effects of hydrodynamic
3 effect, filler transient network, molecular slippage at carbon black interfaces
4 and crosslink density. Also, the HBU significantly increases with increasing
5 carbon black loading and/or surface area, and the magnitude of HBU rise is
6 more pronounced in the specimens with high surface area and/or structure.
7 Lastly, it is possible to estimate the HBU generally measured from high-load
8 flexometer from the RPA2000 results as a routine test; the G'' is a more
9 effective indication of HBU than $\tan\delta$.

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 **ACKNOWLEDGEMENT**

27
28
29
30
31 The authors would like to thank The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program,
32 The Thailand Research Fund (IUG5080004) and Thai Industrial Rollers Co.,
33 Ltd. for financial support of this research.
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

REFERENCES

- [1] A.I. Medalia: *Rubber Chem. Technol.*, 1973, 46, 877.
- [2] N.K. Dutta, D. Khastgir and D.K. Tripathy: *J. Mater. Sci.*, 1991, 26, 177.
- [3] P. Thavamani and A.K. Bhowmick: *J. Mat. Sci.*, 1992, 27, 3243.
- [4] T. Sajjayanukul, P. Saeoui and C. Sirisinha: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 97, 2197.
- [5] E. Demirhan, F. Kandemirli, M. Kandemirli: *Materials and Design*, 2007, 28, 1326.
- [6] G. Kohls and G. Beaucage: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2002, 6, 183.
- [7] S.K. De and J.R. White: 'Rubber Technologist's Handbook', Rapra Technology, 2001.
- [8] M.L. Wang: *Rubber Chem. Technol.*, 1998, 71, 520.
- [9] D.M. Park, W.H. Hong, S.G. Kim and H.J. Kim: *Eur. Polym. J.*, 2000, 36, 2429.
- [10] Annual Book of ASTM Standards: Rubber, Natural and Synthetic-General Test Methods. 2003.
- [11] J. Fröhlich., W. Niedermeier and H.D. Luginsland: *Compos. Part A*, 2005, 36, 449.
- [12] P. Phewphong, P. Saeoui and C. Sirisinha: *Polym. Test.*, 2008, 27, 873.
- [13] S.S. Choi, K.J. Hwang and B.T. Kim: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2005, 98, 2282.