



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มเพื่อการใช้งานที่ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและไม่ตกสี
(Natural Rubber and EPDM Blends for Non-Staining and Weathering Resistant Applications)

โดย ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหกะโร และคณะ

28 สิงหาคม พ.ศ. 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มเพื่อการใช้งานที่ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและไม่ตกสี
(Natural Rubber and EPDM Blends for Non-Staining and Weathering Resistant Applications)

คณะผู้วิจัย

- ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหะโร
- รศ.ดร.เจริญ นาคะสรรค์

สังกัด

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ MRG4980043

ชื่อโครงการ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มเพื่อการใช้งานที่ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและไม่ตกสี

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน

ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหกะโร

ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000

E-mail Address: skannika@bunga.pn.psu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ 2 ปี 2 เดือน (กรกฎาคม 2549 ถึง สิงหาคม 2551)

ยางธรรมชาติ (NR) มีอัตราการวัลคาไนซ์เร็วกว่ายางอีพดีเอ็ม (EPDM) มากทำให้เกิดความไม่เข้ากัน ยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปที่ใช้สารตัวเร่งต่างชนิดกันมีลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติการดึงแตกต่างกัน การใช้สารตัวเร่ง CBS และ TBBS ให้ค่าเวลาการแปรรูป เวลาการวัลคาไนซ์ แรงบิดที่เพิ่มขึ้นและโมดูลัสมากกว่า แต่มีระยะยืดจนขาดต่ำกว่าการใช้สารตัวเร่ง MBT และ MBTS โดยการใช้ TBBS ให้ยางที่มีความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่าการใช้ MBTS, MBT และ CBS ตามลำดับ การเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทโดยใช้สารวัลคาไนซ์ทั้งหมดในยางอีพดีเอ็มก่อนเบลนด์กับยางธรรมชาติทำให้ยางมีค่าโมดูลัสลดลงแต่มีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป และการใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีเอกทีฟทำให้สมบัติของยางเบลนด์ดีขึ้นอีกซึ่งทำได้โดยให้ความร้อนกับยางคอมพาวด์อีพดีเอ็มที่ประกอบด้วยสารวัลคาไนซ์ทั้งหมดเป็นระยะเวลาเหมาะสมก่อนที่จะเบลนด์กับยางธรรมชาติ ซึ่งเวลาให้ความร้อนเท่ากับ $T_{90}-1.5$ นาที ให้ยางเบลนด์ที่มีความทนทานต่อแรงดึงสูงสุด ยางเบลนด์แบบรีเอกทีฟที่สกัดส่วนเบลนด์ 70/30 มีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปในทุกชนิดสารตัวเร่งที่ใช้และการใช้สกัดส่วนเบลนด์ 50/50 โดยใช้ TBBS ทำให้เห็นผลการปรับปรุงสมบัติการดึงที่เด่นชัดมาก ในสูตรยางที่ใช้เซมาด้า N-550 ให้ผลเช่นเดียวกันแต่มีการเพิ่มขึ้นของสมบัติเด่นชัดกว่ากรณีที่ไม่ใส่เซมาด้า ผลการวิเคราะห์ยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบว่ามีส่วนของโมเลกุลสารตัวเร่งเชื่อมต่อกับโมเลกุลยางอีพดีเอ็มโดยสเปกตรัมอินฟราเรดมีแถบการดูดกลืนที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซิล ผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์โดยใช้เทคนิค SEM พบว่ายางเบลนด์แบบรีเอกทีฟมีลักษณะพื้นผิวของยางที่ขาดจากการดึงค่อนข้างเรียบใกล้เคียงกับลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มซึ่งแตกต่างจากยางเบลนด์แบบทั่วไป บ่งชี้ว่ายางเบลนด์แบบรีเอกทีฟมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าหรือยางทั้งสองชนิดเข้ากันได้ดีมากกว่า การเพิ่มสัดส่วนของยางอีพดีเอ็มในยางเบลนด์ทำให้อัตราการวัลคาไนซ์ การเพิ่มขึ้นของแรงบิด ความทนทานต่อแรงดึงและความทนทานต่อการหักงอของยางเบลนด์ลดลงในขณะที่มีการผิดรูปจากการกดเพิ่มขึ้น โดยยางเบลนด์แบบรีเอกทีฟมีสมบัติต่าง ๆ ดีกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป การเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อโอโซนมากขึ้นแต่ยางเบลนด์ที่ได้ยังคงมีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังการบ่มเร่งมากที่อุณหภูมิ 100 °C จึงไม่เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง ยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารด้านการเสื่อมใดๆ ที่มีสัดส่วนของยางอีพดีเอ็มในยางธรรมชาติตั้งแต่ 40 phr ในยางที่ไม่ใส่เซมาด้า และ 30 phr สำหรับยางใส่เซมาด้า จะมีความทนทานต่อโอโซนได้ดีเยี่ยม ซึ่งภายใต้สภาวะการทดสอบเดียวกันพบว่ายางธรรมชาติล้วนที่ใส่สารแอนติโอไซด์แห่งชาติทั้ง 6PPD และซีฟิงพาราฟินเกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน

คำหลัก ยางธรรมชาติ; ยางเบลนด์; รีเอกทีฟเบลนด์; สมบัติเชิงกล; ความทนทานต่อโอโซน

Abstract

Project Code: MRG4980043

Project Title: Natural Rubber and EPDM Blends for Non-Staining and Weathering Resistant Applications

Investigator: Asst. Prof. Dr. Kannika Sahakaro

Department of Rubber Technology and Polymer Science

Faculty of Science and Technology

Prince of Songkla University, Pattani Campus, Muang, Pattani 94000 Thailand

E-mail Address: skannika@bunga.pn.psu.ac.th

Project Period: 2 years and 2 months (July 2006 to August 2008)

Natural rubber (NR) has higher cure rate than the EPDM causing a cure incompatibility. Simple NR/EPDM blends using different accelerator types displayed different cure characteristics and tensile properties. The blends with CBS and TBBS had longer scorch and cure times, higher torque difference and modulus, but lower elongation at break than those of the blends with MBT and MBTS. The use of TBBS gave the highest tensile strength, following with the uses of MBTS, MBT and CBS, respectively. The masterbatch technique in which all curatives were added into EPDM phase prior to blending with NR resulted in the blends with lower modulus but higher tensile strength and elongation at break when compared to the simple blends. A utilization of reactive blending technique which involved a preheating step of EPDM compound containing all curatives to a suitable time prior to blending with NR, resulted in a further improvement of blend properties. The preheating time of T_{s1} -1.5 min was found to give the optimum tensile strength. The reactive blends at the blend ratio of 70/30 showed better ultimate tensile properties than those of the simple blends for all types of accelerator investigated. Furthermore, the 50/50 reactive blends with TBBS displayed a distinct improvement of tensile properties over the simple blends. These results are in agreement with those found for the carbon black filled blends. The FTIR analysis of preheated EPDM revealed a presence of accelerator fragment attached to the EPDM chain, as the infrared spectra showed the adsorption bands attributable to the functional groups of thiazole. The SEM micrographs of the blends demonstrated that the tensile fractured surfaces of the reactive blends are quite smooth like those of the NR and EPDM vulcanizates, indicating a more homogeneous blend. Increasing EPDM contents resulted in the reduction of cure rate, torque difference, tensile strength and flex resistance, but an increase of compression set. The reactive blends again showed better overall properties than the simple blends at every blend ratios. Incorporation of EPDM into NR enhanced ozone resistance, but the property changes after ageing at 100 °C were still high and hence the blends are not yet suitable for high temperature applications. The blends without any antiozonants with 40 phr of EPDM for non-filled compounds and 30 phr for filled compounds showed good ozone resistance as no cracks were observed whereas the NR counterpart with both 6PPD and wax showed uncountable cracks.

Keywords: natural rubber; rubber blends; reactive blends; mechanical properties; ozone resistance

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่

รหัสโครงการ MRG4980043

ชื่อโครงการ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มเพื่อการใช้งานที่ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและไม่ตกสี
(Natural Rubber and EPDM Blends for Non-Staining and Weathering Resistant Applications)

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน

ผศ.ดร.กรรณิการ์ สหกะโร

ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000

โทรศัพท์ 073-312213, 01-6799390 โทรสาร 073-331099

E-mail Address: skannika@bunga.pn.psu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ 2 ปี 2 เดือน (กรกฎาคม 2549 ถึง สิงหาคม 2551)

ความสำคัญ/ความเป็นมา

ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลและสมบัติพลวัตดีเยี่ยมแต่มีสมบัติต่อต้านความทนทานต่อการเสื่อมเนื่องจากออกซิเจน ความร้อน และโอโซน ดังนั้นในสูตรยางธรรมชาติที่ใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ จึงต้องมีการเติมสารต้านการเสื่อมได้แก่ แอนติออกซิแดนท์และแอนติโอโซนเนสด้วยเสมอ ซึ่งสารเคมีที่มีประสิทธิภาพสูงได้แก่สารประกอบอะมีนและอนุพันธ์ เช่น N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) และ Poly(2,2,4,trimethyl-1,2-dihydroquinoline) (TMQ) ซึ่งมีข้อเสียคือตกสี (staining) และที่สำคัญสารเหล่านี้มีการเคลื่อนย้ายออกมาที่ผิวทำให้ปริมาณของสารเคมีลดลงจากการถูกชะล้างเมื่อใช้ไปนานขึ้น นอกจากนี้สารเคมีที่ถูกชะออกมานั้นยังเป็นพิษกับคนและสิ่งแวดล้อม แนวทางหนึ่งที่สำคัญในการแก้ปัญหาคือการเบลนด์กับยางสังเคราะห์ที่มีสมบัติทนทานต่อการเสื่อม เช่น ยางอีพดีเอ็ม โดยให้ยางอีพดีเอ็มทำหน้าที่เปรียบเสมือนสารต้านการเสื่อมภายในยางคอมปาวด์เอง อย่างไรก็ตามการเบลนด์ยางที่มีโครงสร้างทางเคมีแตกต่างกันมักประสบปัญหาความไม่เข้ากันทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลไม่ดีตามต้องการ ยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มมีระดับของความไม่เข้ากันแตกต่างกันมากทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีระดับการวัลคาไนซ์ในแต่ละชนิดยางแตกต่างกัน นอกจากนี้สารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมยังเลือกกระจายตัวในเฟสใดเฟสหนึ่งมากกว่าส่งผลให้การกระจายตัวของสารเคมีเหล่านี้ไม่เท่ากัน ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพดีเอ็มเพื่อให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติทนทานต่อโอโซนและสิ่งแวดล้อมดีโดยที่ยางเบลนด์ที่ได้ยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ดีเพื่อให้สามารถลดปริมาณการใช้สารต้านการเสื่อมหรือยกเลิกการใช้สารต้านการเสื่อมชนิดตกสีออกจากสูตรยางคอมปาวด์ ทำให้สามารถใช้ยางเบลนด์ในการทำผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการให้เกิดการตกสีและใช้งานนอกอาคารได้ ในการศึกษาจะมีการพัฒนาเทคนิคในการควบคุมการกระจายตัวของสารตัวเติมและสารตัวเติมในเฟสของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มเพื่อให้สารเคมีเกิดการกระจายตัวที่สม่ำเสมอในยางทั้งสองเฟส

วัตถุประสงค์

- พัฒนาเทคนิคและวิธีการในการควบคุมการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมเข้ามาในเฟสของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็ม เพื่อให้ยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติด้านการเสื่อมและสมบัติเชิงกลที่ดี

2. เพื่อใช้ยางอีพดีเอ็มทดแทนสารด้านการเชื่อมชนิดดกสีและเป็นพิษในยางธรรมชาติ
3. เพื่อสามารถใช้ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบหลักในงานที่ต้องการสมบัติทนทานต่อสิ่งแวดล้อมและไม่ตกสี
4. พัฒนayangธรรมชาติให้สามารถใช้งานในสภาพสิ่งแวดล้อมที่รุนแรงขึ้น เช่นสภาพนอกอาคาร เป็นต้น

บทสรุปผลงานวิจัยที่ได้รับ

งานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทและแบบรีแอกทีฟเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนหรือยางอีพดีเอ็ม (EPDM) โดยเพิ่มความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมเข้ามาในเฟสยางทั้งสอง จากลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง NR และยาง EPDM พบว่ายาง NR มีเวลาการวัลคาไนซ์และอัตราการวัลคาไนซ์เร็วกว่ายาง EPDM มากทำให้เกิดความไม่เข้ากันของยางเบลนด์ การใช้สารตัวเร่งต่างชนิดกันมีผลต่อสมบัติของยางเบลนด์แบบทั่วไปซึ่งเตรียมโดยเบลนด์ยางสองชนิดเข้าด้วยกันก่อนที่จะใส่สารกระตุ้นและสารวัลคาไนซ์ตามลำดับ ซึ่งพบว่าการใช้สารตัวเร่งกลุ่มซัลฟีนามิดคือ CBS และ TBBS ให้ค่าเวลาการแปรรูป เวลาการวัลคาไนซ์ แรงบิดที่เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงและโมดูลัสมากกว่า แต่มีระยะยืดจนขาดต่ำกว่าการใช้สารตัวเร่งกลุ่มไฮดรอกไซด์คือ MBT และ MBTS จากการวิจัยพบว่าการใช้สารตัวเร่ง TBBS ให้ยางที่มีความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่าการใช้ MBTS, MBT และ CBS ตามลำดับ เมื่อเตรียมยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทโดยใช้สารวัลคาไนซ์ทั้งหมดในยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติทำให้ยางมีค่าโมดูลัสลดลงแต่มีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป การใช้เทคนิคมาสเตอร์แบททำให้ยางเบลนด์ชนิดที่ไม่ใส่เข้ามาดำมีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่จะเห็นการเพิ่มขึ้นของสมบัติชัดเจนในยางเบลนด์ที่ใส่เข้ามาดำ จากนั้นเมื่อใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟพบว่าทำให้สมบัติของยางเบลนด์ดีขึ้นซึ่งการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำได้โดยให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ประกอบด้วยสารวัลคาไนซ์ทั้งหมดเป็นระยะเวลาที่เหมาะสมก่อนจะเบลนด์กับยางธรรมชาติ จากการวิจัยพบว่าเวลาการให้ความร้อนที่ให้ยางเบลนด์มีความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดคือ $T_{90}-1.5$ นาที สำหรับยางเบลนด์ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม และเท่ากับ $T_{90}-1$ นาที สำหรับยางเบลนด์ชนิดที่ใส่สารตัวเติม ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30 มีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปในทุกชนิดสารตัวเร่งที่ใช้และการใช้สัดส่วนเบลนด์ 50/50 โดยใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่งทำให้เห็นผลการปรับปรุงสมบัติการดึงที่เด่นชัดมาก ในสูตรยางที่ใส่เข้ามาดำ N-550 ให้ผลเช่นเดียวกันแต่มีการเพิ่มขึ้นของสมบัติเด่นชัดกว่ากรณีที่ไม่ใส่เข้ามาดำ

ผลการวิเคราะห์ยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบว่ามีส่วนของโมเลกุลสารตัวเร่งเชื่อมต่อกับโมเลกุลยางอีพดีเอ็มโดยสเปกตรัมอินฟราเรดมีแถบการดูดกลืนที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซิล ส่วนผลการวิเคราะห์ฐานวิทยาของยางเบลนด์โดยใช้เทคนิค SEM พบว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีลักษณะพื้นผิวของยางที่ขาดจากการดึง (Tensile fractured surfaces) ค่อนข้างเรียบใกล้เคียงกับลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มล้วนซึ่งแตกต่างจากพื้นผิวของยางเบลนด์แบบทั่วไปซึ่งบ่งชี้ว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าหรือยางทั้งสองชนิดเข้ากันได้ดีมากกว่าทำให้ได้ยางที่มีสมบัติเชิงกลดีกว่า การเพิ่มสัดส่วนของยางอีพดีเอ็มในยางเบลนด์ทำให้อัตราการวัลคาไนซ์ การเพิ่มขึ้นของแรงบิด ความทนทานต่อแรงดึงและความทนทานต่อการหักงอของยางเบลนด์ลดลงในขณะที่ยางเบลนด์มีเปอร์เซ็นต์การเกิดรูปจากการกดเพิ่มขึ้น โดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีสมบัติต่างๆเด่นกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปที่ทุกสัดส่วนการเบลนด์ จากผลการทดสอบความทนทานต่อการเสื่อมของยางเบลนด์ที่สัดส่วนเบลนด์ต่างๆพบว่าการเบลนด์ยางอีพดีเอ็มกับยางธรรมชาติทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มี

ความทนทานต่อโอโซนมากขึ้น ยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อมใดๆ ที่มีสัดส่วนของยางอีพดีเอ็มในยางธรรมชาติ ตั้งแต่ 40 phr ในยางที่ไม่ใส่เซมาดำ และ 30 phr สำหรับยางใส่เซมาดำ จะมีความทนทานต่อโอโซนได้ดีเยี่ยม ซึ่งภายใต้สภาวะการทดสอบเดียวกันพบว่ายางธรรมชาติล้วนที่ใส่สารแอนติโอโซนเนซทั้ง 6PPD และซีฟ้งพาราฟินเกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน อย่างไรก็ตามพบว่ายางเบลนด์ที่ได้ยังคงมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังการบ่มเร่งค่อนข้างสูงที่อุณหภูมิ 100 °C โดยยางเบลนด์ยังคงรักษาสมบัติไว้ได้ดีที่อุณหภูมิการบ่มเร่ง 70 °C ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบหลักที่ได้นี้จึงยังไม่เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงสาธารณะ

การทำงานวิจัยด้านเทคโนโลยียางโดยเฉพาะการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพดีเอ็มในโครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งที่ก่อให้เกิดความร่วมมือต่อเนื่องกับผู้เชี่ยวชาญต่างประเทศ (Prof. J. W. M. Noordermeer, University of Twente) และได้รับทุนสนับสนุนเต็มจำนวนสำหรับนักศึกษาระดับปริญญาเอก Dutch Natural Rubber Foundation จำนวน 3 ทุน เพื่อทำงานวิจัยในสาขาเทคโนโลยียางโดยเน้นยางธรรมชาติ

- เชิงวิชาการ

งานวิจัยนี้ใช้ในการพัฒนาการเรียนการสอนวิชายางสังเคราะห์ ยางเบลนด์ และการวิจัยทางเทคโนโลยียาง ของนักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาเทคโนโลยียาง ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การนำเสนอผลงานวิชาการ

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติหรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

- Sahakaro K., Pongpaiboon C. and Nakason C. 2008. Improved Mechanical Properties of NR/EPDM Blends by Controlling the Migration of Curative and Filler via Reactive Processing Technique, Journal of Applied Polymer Science, in-reviewing.
- Sahakaro K., Sengloyluan K. and Nakason C. 2008. Cure, Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of NR/EPDM Blends, in preparation.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
Abstract	ii
หน้าสรุปโครงการ	iii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.5 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
บทที่ 2 สารเคมี อุปกรณ์ และ วิธีดำเนินการวิจัย	5
2.1 ยางและสารเคมี	5
2.2 อุปกรณ์	7
2.3 วิธีดำเนินการวิจัย	10
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	17
3.1 สมบัติเบื้องต้นของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มที่ใช้ในการศึกษา	17
3.2 สมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป	20
3.3 สมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้วิธีการผสมแบบลำดับขั้นและควบคุมความเข้มข้นของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมในยางต่างชนิด	25
3.4 สมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ	37
3.5 การวิเคราะห์ยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	71
3.6 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์ที่ได้จากการเตรียมแบบทั่วไป และแบบรีแอกทีฟ	75
3.7 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์เปรียบเทียบระหว่างสูตรยางธรรมชาติที่มีสารต้านการเสื่อม สูตรยางเบลนด์ที่ใส่สารต้านการเสื่อม และสูตรยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อม	81
3.8 สมบัติของยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับอีพดีเอ็มแตกต่างกัน	88
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	111
เอกสารอ้างอิง	115
ภาคผนวก	

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ยางธรรมชาติมีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่ดีเยี่ยม แต่เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอนในทุกหน่วยย่อยของสายโซ่โมเลกุลทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติด้านการบ่มเร่ง ไม่ทนทานต่อออกซิเจน ความร้อน และโอโซน ดังนั้นในสูตรยางที่ใช้ยางธรรมชาติทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ จึงต้องมีการเติมสารเคมีด้านการเสื่อม ได้แก่ แอนติออกซิแดนท์ (Antioxidant) และ แอนติโอโซนแนนท์ (Antiozonant) ด้วยเสมอ สารด้านการเสื่อมที่มีประสิทธิภาพสูงได้แก่สารประกอบอะมีนและอนุพันธ์ สารเคมีที่สำคัญและใช้กันแพร่หลายในกลุ่มนี้ซึ่งให้ประสิทธิภาพสูงทั้งในด้านป้องกันการเสื่อมจากออกซิเจน (Antioxidant) โอโซน (Antiozonant) และการล้า (Antifatigue) เหมาะกับการใช้งานในผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในสภาพการใช้งานทั้งแบบที่ไม่เคลื่อนที่ (Static condition) และเคลื่อนที่เป็นรอบ (Dynamic condition) เช่น ยางรถยนต์ และผลิตภัณฑ์ที่มีสภาวะการใช้งานภายนอกอาคาร เป็นต้น ได้แก่ N-Phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine (IPPD), N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) และ Poly(2,2,4,trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ) สารเคมีเหล่านี้โดยเฉพาะสารไดอะมีนมีข้อเสียคือการตกสี (staining) ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีไม่สวย (Discolouring) และที่สำคัญสารเหล่านี้มีการเคลื่อนย้ายออกมาที่ผิวทำให้ปริมาณของสารเคมีลดลงจากการถูกชะล้างเมื่อใช้ไปนานขึ้น ทำให้คุณภาพผลิตภัณฑ์ด้อยลง การใช้งานในสภาพที่ร้อนนอกอาคารมีผลให้การเคลื่อนย้ายเกิดได้เร็วขึ้น นอกจากนี้สารเคมีที่ถูกชะออกมานั้นยังเป็นพิษกับคนและสิ่งแวดล้อม สารด้านการเสื่อมชนิดไม่ตกสี (Non-staining antidegradants) มีประสิทธิภาพด้อยกว่าสารประเภทอะมีนและจำเป็นต้องใช้สารด้านการเสื่อมมากกว่าหนึ่งชนิดเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด แนวทางหนึ่งที่สำคัญในการแก้ปัญหาการเสื่อมของยางธรรมชาติให้มีประสิทธิภาพสูง โดยไม่มีปัญหาเรื่องการตกสี คือการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางชนิดที่มีสมบัติด้านการเสื่อมดีเยี่ยม ได้แก่ยางอีพดีเอ็ม (Ethylene-propylene-diene rubber, EPDM) โดยให้ยางอีพดีเอ็มทำหน้าที่ทำเปรียบเสมือนสารด้านการเสื่อมภายในยางคอมปาวด์เอง

การเบลนด์ยางที่มีโครงสร้างทางเคมีแตกต่างกันมักประสบปัญหาความไม่เข้ากัน (Incompatibility) ที่สำคัญได้แก่ความไม่เข้ากันทางเทอร์โมไดนามิกส์ ความไม่เข้ากันทางความหนืด และความไม่เข้ากันของอัตราการจัดเรียงตัว ทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลไม่ดีตามต้องการ ยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มมีระดับของปริมาณพันธะคู่หรือระดับความไม่อิ่มตัว (Unsaturation level) แตกต่างกันอย่างมากทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีระดับการจัดเรียงตัวในแต่ละชนิดแตกต่างกัน นอกจากนี้ความเป็นขั้วที่ต่างกันจะทำให้สารวัลคาไนซ์โดยเฉพาะสารตัวเร่ง และสารตัวเติม เช่น เขม่าดำ เกิดการเลือกกระจายตัวในเฟสใดเฟสหนึ่งมากกว่า ส่งผลให้การกระจายตัวของสารเคมีเหล่านี้ไม่เท่ากันในเฟสยางที่ต่างกัน ในงานวิจัยนี้จึงจะเป็นการศึกษาการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพดีเอ็มเพื่อให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติความต้านทานต่อโอโซนและสิ่งแวดล้อมดีเยี่ยมโดยที่ยางเบลนด์ที่ได้ยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ดีเพื่อให้สามารถลดปริมาณการใช้สารด้านการเสื่อมหรือยกเลิกการใช้สารด้านการเสื่อมชนิดตกสีออกจากสูตรยางคอมปาวด์โดยสิ้นเชิง ทำให้สามารถใช้ยางเบลนด์ในการทำผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการให้เกิดการตกสีและใช้งานนอกอาคารได้ เช่น ยางปูพื้น และยางมุงหลังคา เป็นต้น ในการศึกษาจะต้องมีการพัฒนาเทคนิคและวิธีการในการควบคุมการกระจายตัวของสารเคมีในเฟสของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มเพื่อให้เฟสยางทั้งสองมีระดับการจัดเรียงตัวใกล้เคียงกันมากที่สุด รวมทั้งมีการกระจายตัวของสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพที่สม่ำเสมอในทั้งสองเฟส

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. พัฒนาเทคนิคและวิธีการในการควบคุมการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมเข้ามาในเฟสของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็ม เพื่อให้ยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติด้านการเสื่อมและสมบัติเชิงกลที่ดี
2. เพื่อใช้ยางอีพิตีเอ็มทดแทนสารด้านการเสื่อมชนิดตกสีและเป็นพิษในยางธรรมชาติ
3. เพื่อสามารถใช้ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบหลักในงานที่ต้องการสมบัติทนทานต่อสิ่งแวดล้อมและไม่ตกสี
4. พัฒนยางธรรมชาติให้สามารถใช้งานในสภาพสิ่งแวดล้อมที่รุนแรงขึ้น เช่นสภาพนอกอาคาร เป็นต้น

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยที่มีขอบเขตดังต่อไปนี้

1. ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพิตีเอ็มโดยวิธีการผสมแบบทั่วไปที่สัดส่วนการผสม 70/30 โดยใช้ยางธรรมชาติชนิดยางแท่งเอสทีอาร์ 20 (STR 20) และยางอีพิตีเอ็มเกรดที่มีปริมาณ Ethylidene norbonene (ENB) ปานกลางคือ 4-5 wt% ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยาง เปรียบเทียบกับการเตรียมโดยเทคนิคการผสมแบบลำดับขั้นและควบคุมความเข้มข้นของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมในยางต่างชนิด และเทคนิคการกระตุ้นยางอีพิตีเอ็มคอมปาวด์ด้วยความร้อนก่อนที่จะเบลนด์กับยางธรรมชาติ ศึกษาผลของสารตัวเร่ง 4 ชนิด คือ CBS, TBBS, MBT และ MBTS และผลจากการใช้สารตัวเติมเข้ามาดำชนิด N-550 ปริมาณ 50 phr ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ สมบัติการทนต่อแรงดึงและความหนาแน่นของการเชื่อมโยง
2. วิเคราะห์ยางอีพิตีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน และทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางเบลนด์
3. ศึกษาผลของการใช้ยางอีพิตีเอ็มทดแทนสารด้านการเสื่อมโดยทดสอบเปรียบเทียบระหว่างสูตรยางธรรมชาติที่มีสารด้านการเสื่อม สูตรยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) ที่ใส่สารด้านการเสื่อม และสูตรยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) ที่ไม่ใส่สารด้านการเสื่อม ยางเบลนด์เป็นยางที่เตรียมโดยใช้สภาวะการเตรียมที่ให้สมบัติที่ดีที่สุด ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ สมบัติการทนต่อแรงดึง สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตก สมบัติการผิวดรูปจากการกด สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน และสมบัติการทนทานต่อโอโซน
4. ศึกษาสมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยมีสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อยางอีพิตีเอ็มเป็น 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 และ 50/50 ภายใต้สภาวะการเตรียมและชนิดสารตัวเร่งที่ให้สมบัติของยางเบลนด์ดีที่สุด เปรียบเทียบกับสมบัติของยางเบลนด์ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ สมบัติการทนต่อแรงดึง สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตก สมบัติการผิวดรูปจากการกด สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน และสมบัติการทนทานต่อโอโซน

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ผลงานที่คาดว่าจะได้รับเมื่อเสร็จสิ้นโครงการวิจัย

1. ได้เทคนิคการเตรียมยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพิตีเอ็มเพื่อให้ได้ทั้งสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการเสื่อมดี โดยใช้สารเคมีสำหรับยางและกระบวนการแปรรูปยางทั่วไปที่ใช้ในอุตสาหกรรม

2. สามารถลดปริมาณหรือยกเลิกการใช้สารด้านการเสื่อมชนิดตกสีในสูตรยางคอมปาวด์ได้ ทำให้สามารถทำผลิตภัณฑ์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบหลักที่ต้องการสีต่างๆได้โดยมีสมบัติทนทานต่อสภาพแวดล้อมดี
3. การเพิ่มปริมาณการใช้ยางธรรมชาติในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติการทนทานต่อการเสื่อมจากความร้อน ออกซิเจนและโอโซน ทำให้เพิ่มมูลค่าของสินค้าทางการเกษตร และลดปริมาณการใช้ยางสังเคราะห์
4. ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับนานาชาติ และนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ

1.5 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเบลนด์ยางตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปเข้าด้วยกันนั้นเป็นเทคนิคหนึ่งในการพัฒนาให้ได้สมบัติตามต้องการซึ่งไม่สามารถได้จากยางเพียงชนิดใดชนิดหนึ่ง (Mangaraj, 2002) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลดีแต่มีสมบัติด้านความทนทานต่อสภาพแวดล้อมโดยเฉพาะออกซิเจน โอโซนและความร้อน ในขณะที่ยางอีพิตีเอ็มมีสมบัติเด่นในการทนทานต่อสภาพแวดล้อมแต่มีข้อด้อยในด้านสมบัติเชิงกล การเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มจึงมีวัตถุประสงค์เพื่อให้ได้ยางเบลนด์ที่มีทั้งสมบัติเชิงกลและสมบัติการทนต่อสภาพแวดล้อมดี อย่างไรก็ตามการเบลนด์ยางสองชนิดนี้เข้าด้วยกันมีปัญหาเรื่องความไม่เข้ากัน (El-Sabbagh, 2003; Lewis *et al.*, 2003) ทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติไม่ดี ยางอีพิตีเอ็มเป็นยางที่มีความอึดตัวสูงโดยมีสายโซ่หลัก (Backbone) อึดตัวโดยสมบูรณ์และมีไดอินในปริมาณเพียงเล็กน้อยไม่เกิน 3 เปอร์เซนต์โมลหรือ 12 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก (Noordermeer and Spit, 2005) การเบลนด์ยางอีพิตีเอ็มกับยางไดอิน เช่นยางบิวทาไดอิน (BR) ยางไอโซพรีน (IR) หรือ ยางธรรมชาติ (NR) จึงส่งผลให้มีความไม่เข้ากันในด้านอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure rate mismatch) และปัญหาการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอของสารตัวเติม (Heterogeneous filler distribution) ในแต่ละเฟสของยาง ยางที่มีระดับความไม่อึดตัวหรือความเข้มข้นของพันธะคู่แตกต่างกันนั้นมีความเป็นขั้ว (Polarity) แตกต่างกันและมีจำนวนตำแหน่งที่ว่องไวต่อการวัลคาไนซ์ด้วยกัมมะถันแตกต่างกัน (Coran 1988; Chapman and Tinker, 2003) สารวัลคาไนซ์โดยเฉพาะสารตัวเร่งซึ่งมีความเป็นขั้วสูงจะแพร่เข้าไปในยางที่มีความไม่อึดตัวสูงกว่าได้แก่ ยางไดอิน ทำให้ความเข้มข้นของสารวัลคาไนซ์ในแต่ละเฟสยางไม่เท่ากัน (Guillaumond 1976; Ignatz-Hoover *et al.*, 2003) ในทำนองเดียวกับเขม่าดำซึ่งมีแนวโน้มที่จะเคลื่อนย้ายไปยังเฟสยางที่มีความเป็นขั้วสูงกว่าเช่นกัน

การเพิ่มความทนทานต่อการใช้งานของยางธรรมชาติโดยทั่วไปทำได้โดยการเติมสารด้านการเสื่อมชนิดต่างๆในสูตรยางคอมปาวด์ สารด้านการเสื่อมที่มีประสิทธิภาพสูงคือสารในกลุ่มอะมีน (Amine-type antidegradant) สารที่ใช้กันแพร่หลายโดยเฉพาะในอุตสาหกรรมยางรถและผลิตภัณฑ์ยางที่มีสีดำหรือผสมเขม่าดำ ได้แก่ N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD) และ N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine (IPPD) ซึ่งมีสมบัติตกสี (staining) ทำให้ไม่สามารถใช้กับยางที่ต้องการสีสดใสได้ นอกจากนี้สารดังกล่าวมีการเคลื่อนย้ายออกมาที่ผิวทำให้ผิวของผลิตภัณฑ์มีลักษณะสีน้ำตาลเมื่อใช้งานไปนานๆ และถูกชะล้างออกไปได้ทำให้ปริมาณสารด้านการเสื่อมค่อยๆ ลดลง (Waddell 1998; Ignatz-Hoover *et al.*, 2003) แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาคือการใช้อยางที่มีความอึดตัวสูงมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ เช่น ยางฮาโลบิวไทล์ (Halobutyl rubber) ยางอีพิตีเอ็ม และโคพอลิเมอร์ของโบรมิเนตไอโซบิวทิลีนกับพาราเมทิลสไตรีน (Brominated isobutylene-co-para methylstyrene) เป็นต้น การเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มได้รับความสนใจอย่างมากและมีการศึกษากันอย่างแพร่หลาย พบว่าเฟสของยางอีพิตีเอ็มที่กระจายตัวอยู่ในยางที่ไม่อึดตัวมีผลให้ยางมีความทนทานต่อการแตกเนื่องจากโอโซน Doyle (1996) ได้อธิบายว่าเฟสของยางอีพิตีเอ็มทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อย่างน้อยแตกเล็กๆที่เกิดขึ้นในเฟสของยางไดอินมารวมตัวกันเป็นรอยแตกใหญ่ได้ หรือเปรียบเฟสของยางอีพิตีเอ็มเสมือนตัวที่หยุดการแตกเพราะมีผลทำให้พลังงานที่ปลายของรอยแตกลดลง การใช้ยางอีพิตีเอ็มเบลนด์กับยาง NR และ BR ในสูตรคอมปาวด์แก้มยางรถยนต์ (Tire sidewall compound) ปริมาณ 20-40 phr นั้นพบว่า

ทำให้ยางเบลนด์มีความทนทานต่อโอโซนเพียงพอโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารด้านการเสื่อมจากโอโซนอีก (Sandstrom and Lal, 1977; Layer and Lattimer, 1990; Waddell, 1998; van de Ven and Noordermeer, 2000; Sahakaro *et al.*, 2007) แต่ถึงแม้ยางเบลนด์ที่ได้จะมีความทนทานต่อโอโซนดีเยี่ยม จะเห็นได้ว่ายังไม่มีการใช้ยางอีพิตีเอ็มในสูตรยางรถยนต์จริงเนื่องจากยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลด้อยกว่าสูตรยางเดิม และมีความเหนียวติดกันลดลงทำให้เป็นปัญหาในการประกอบยางขึ้นส่วนต่างๆเข้าด้วยกันในกระบวนการขึ้นรูป

การปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางอีพิตีเอ็มเบลนด์กับยางธรรมชาติหรือยางที่มีระดับความไม่อิ่มตัวสูงอื่นๆ เช่น BR, SBR เป็นต้น ทำได้โดยการแก้ไขปัญหาคความไม่เข้ากันของอัตราคาร์วัลคาไนซ์เพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์ร่วม (Covulcanization) ระหว่างเฟสยางทั้งสอง ได้มีการนำเสนอแนวทางและวิธีต่างๆหลากหลาย เช่น การใช้สารเติมแต่งที่มีหลายหมู่ฟังก์ชัน (Multifunctional rubber additive) ได้แก่ Bis(diisopropyl)thiophosphoryl disulfide (DIPDIS) ทำให้เกิดปฏิกิริยากับยางอีพิตีเอ็มอยู่ในลักษณะของ Rubber-bound intermediate ทำให้ยางอีพิตีเอ็มมีความเป็นขั้วสูงขึ้น (Ghosh *et al.*, 2001; 2004; Ghosh and Basu, 2002) เพื่อควบคุมการเคลื่อนย้ายของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติม การใช้ยางอีพิตีเอ็มกราฟต์ด้วยมาลิคแอนไฮไดรด์ ยางทรานส์พอลีโอคทีลีน (Trans-polyoctylene) หรือยางบิวทาไดอีนเหลว เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Chang *et al.*, 1999; van Duin *et al.*, 1993) การใช้เทคนิคการวัลคาไนซ์สองขั้นตอน (Two-stage vulcanization) (Suma *et al.*, 1993) และการดัดแปลงโมเลกุลยางอีพิตีเอ็มโดยการกราฟต์โมเลกุลสารตัวเร่งลงบนสายโซ่โมเลกุล วิธีหลังนี้มีการเตรียมในหลายลักษณะ เช่น Baranwal and Son (1974) ดัดแปลงยางอีพิตีเอ็มโดยทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่ง 4,4-Dithiobismorpholine (DTBM) และ 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) ในสภาวะสารละลายในสภาพที่มีสารที่ไวต่อแสง (Photosensitizer) และแสงยูวี Hopper (1976, 1989, 1998) ดัดแปลงยางอีพิตีเอ็มโดยใช้สาร N-chlorothiosulfonamides ทำปฏิกิริยากับยางอีพิตีเอ็มในทั้งสภาวะสารละลายและสภาวะหลอม Cook (1998) ผสมสารให้กำมะถันคือ Dithiocaprolactam (DTDC) และ Dithiodimorpholine (DTDM) กับยางอีพิตีเอ็มในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้ Sulfur donor bound rubber intermediate ก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ สารวัลคาไนซ์และสารเติมแต่งอื่นๆ การดัดแปลงโครงสร้างของยางอีพิตีเอ็มด้วยวิธีต่างๆดังที่กล่าวข้างต้นหรือการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้พบว่ามีผลทำให้สมบัติเชิงกลของยางเบลนด์ที่ได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับการเบลนด์ยางโดยตรง จะเห็นได้ว่าวิธีที่ใช้นั้นต้องมีการดัดแปลงโครงสร้างทางเคมีของยางอีพิตีเอ็มด้วยสารเคมีอื่นๆก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับยางไดอีนและคอมปาวด์

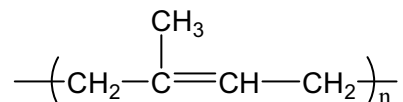
ในการวิจัยนี้จึงจะศึกษาการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มเพื่อให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติเชิงกลและสมบัติการทนทานต่อสภาพแวดล้อมดี โดยใช้สารเคมีและขั้นตอนการแปรรูปยางที่ใช้กันทั่วไป และพัฒนาเทคนิคเพื่อที่จะจำกัดการแพร่ของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมระหว่างเฟสยางเพื่อควบคุมให้ได้ยางที่มีระดับการวัลคาไนซ์และการกระจายตัวของสารตัวเติมสม่ำเสมอ ซึ่งจะส่งผลให้ยางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติที่ดีด้วย ทั้งนี้เพื่อที่จะใช้ยางอีพิตีเอ็มทดแทนการใช้สารเคมีด้านการเสื่อมในยางธรรมชาติ ทำให้สามารถใช้งานผลิตภัณฑ์ได้นานโดยไม่มีปัญหาการตกสีและความเป็นพิษของสารเคมี

บทที่ 2 สารเคมี อุปกรณ์ และ วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 ยางและสารเคมี

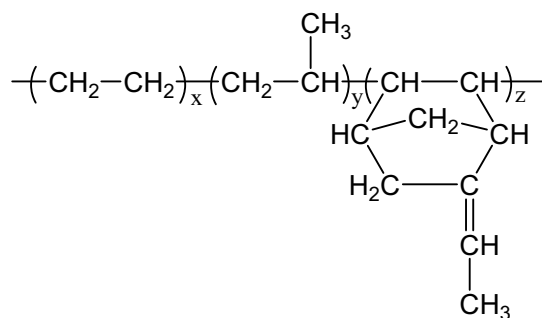
2.1.1 ยางแท่งเอสทีอาร์ 20

ยางแท่ง STR 20 ที่ใช้ผลิตโดยบริษัทจะนะลาเท็กซ์ จำกัด จังหวัดสงขลา โดยยางธรรมชาติมีสูตรโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยหน่วยซ้ำของไอโซพรีน ดังนี้



2.1.2 ยางอีพีดีเอ็ม

ยาง EPDM ที่ใช้ชื่อทางการค้าคือ Keltan 512 ผลิตโดยบริษัท DSM Elastomer ประเทศเนเธอร์แลนด์ มีส่วนของเอทรีลีน 55 % ไดอีนชนิด Ethylidene norbornene (ENB) 4.3 wt% ความหนืดมูนี 50 ML1+4 (125 °C)



2.1.3 ซิงค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ชนิด White seal ใช้เป็นสารกระตุ้นในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Global Chemical จำกัด ประเทศไทย

2.1.4 กรดสเตียริก

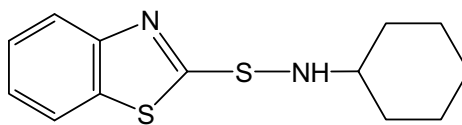
กรดสเตียริกใช้เป็นสารกระตุ้นในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ร่วมกับซิงค์ออกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Imperial Chemical จำกัด ประเทศไทย

2.1.5 กำมะถัน

สารวัลคาไนซ์กำมะถัน ผลิตโดยบริษัท Siam Chemical จำกัด ประเทศไทย

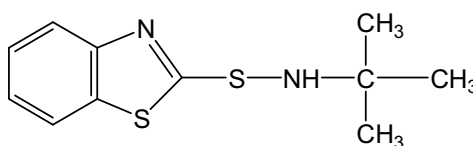
2.1.6 เอ็น-ไซโคลเฮกซิล-2-เบนโซไทอาซิล ซัลฟิनाไมด์

N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide (CBS) ใช้เป็นสารตัวเร่งในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Flexsys ประเทศเบลเยียม มีน้ำหนักโมเลกุล 264 กรัมต่อโมล



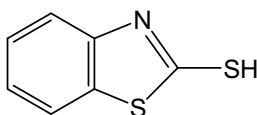
2.1.7 เอ็น-เทอเทียรีบิวทิล-2-เบนโซไธอาซิล ซัลฟีนามีด์

N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide (TBBS) ใช้เป็นสารตัวเร่งในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Flexsys ประเทศเบลเยียม มีน้ำหนักโมเลกุล 238 กรัมต่อโมล



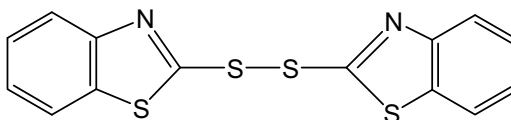
2.1.8 2,2-เมอร์แคปโทเบนโซไธอาโซล

2,2-Mercaptobenzothiazole (MBT) ใช้เป็นสารตัวเร่งในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Flexsys ประเทศเบลเยียม มีน้ำหนักโมเลกุล 167 กรัมต่อโมล



2.1.9 2,2ไดไธโอบิส เบนโซไธอาโซล

2,2-Dithiobisbenzothiazole (MBTS) ใช้เป็นสารตัวเร่งในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Flexsys ประเทศเบลเยียม มีน้ำหนักโมเลกุล 332 กรัมต่อโมล



2.1.10 เขม่าดำ เกรด N-550

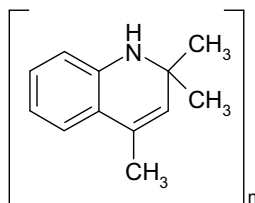
เขม่าดำเกรด N-550 ใช้เป็นสารตัวเติมชนิดกึ่งเสริมประสิทธิภาพในยาง ผลิตโดยบริษัทไทยคาร์บอนแบล็ค จำกัด ประเทศไทย

2.1.11 น้ำมันแนฟทีนิก

น้ำมันใช้เป็นสารช่วยในการแปรรูป ทำให้สารเคมีโดยเฉพาะสารตัวเติมสามารถกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น ผลิตโดยบริษัท Akrochem ประเทศสหรัฐอเมริกา

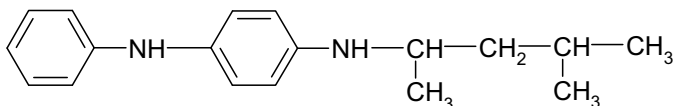
2.1.12 พอลิ (2,2,4-ไตรเมทิล-1,2-ไดไฮโดรควิโนลีน) (TMQ)

สารด้านการเสื่อมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือ แอนติออกซิแดนท์ มีลักษณะเป็นเม็ดสีน้ำตาลอมดำ มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 500 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Flexsys ประเทศเบลเยียม



2.1.13 เอ็น-(1,3-ไดเมทิลบิวทิล)-เอ็น'-ฟีนิลินไดอะมีน (6PPD)

สารด้านการเสื่อมจากการทำปฏิกิริยากับโอโซน หรือ แอนติโอโซนแนนซ์ เหมาะสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานในสภาพไดนามิกส์ (Dynamic condition) ผลิตโดยบริษัท Flexsys ประเทศเบลเยียม



2.1.14 ซีฟ้ง

ซีฟ้งใช้เป็นสารแอนติโอโซนแนนซ์ซึ่งเหมาะสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานในสภาพสถิติก (Static condition) ผลิตโดยบริษัท Sovereign Chemical ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.1.15 ตัวทำละลาย

โทลูอีน (Toluene) ชนิด AR-grade มีความบริสุทธิ์ 99.5% จุดเดือด 110.6 °C ผลิตโดยบริษัท Lab Scan Asia ประเทศไทย

อะซิโตน (Acetone) ชนิด AR-Grade มีความบริสุทธิ์ 99.5% มีจุดเดือด 56.1 °C และ commercial grade มีจุดเดือดเท่ากับ 55.5 °C ผลิตโดยบริษัท Lab Scan Asia จำกัด ประเทศไทย

2.2 อุปกรณ์

2.2.1 เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการบดผสมยางเข้ากับสารเคมีต่างๆ ลูกกลิ้งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว ยาว 14 นิ้ว ความเร็วผิวลูกกลิ้งหน้า 21.4 รอบต่อนาที ความเร็วผิวลูกกลิ้งหลัง 25.7 รอบต่อนาที อัตราส่วนความเร็วเท่ากับ 1:1.21 ผลิตโดยห้างหุ้นส่วน ชัยเจริญการช่าง จำกัด กรุงเทพมหานคร

2.2.2 เครื่องวัดความหนืดมูนนี่ (Mooney viscometer)

เป็นเครื่องวัดความหนืดของยาง รุ่น AC/684/FD ใช้แรงบิดขนาด 8.30 ± 0.02 นิวตันเมตร เทียบเท่ากับ 100 MV scale ห้องใส่ยางมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50.93 ± 0.13 มม. ลึกเท่ากับ 10.62 ± 0.03 มม. แรงที่ใช้อัดยางเท่ากับ

11500 \pm 500 นิวตัน ความดัน 52 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โรเตอร์หมุนด้วยความเร็ว 2.00 \pm 0.02 รอบต่อนาที ผลิตโดย บริษัท SPRI Limited ประเทศสหราชอาณาจักร

2.2.3 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี (Capillary rheometer)

เป็นเครื่องมือทดสอบพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์ ยี่ห้อ Rosand ชนิดกระบอกคู่ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของกระบอก 16 มิลลิเมตร ส่วนปลายมีเกลียวสำหรับติดตั้ง Die ในการทดลองใช้ตายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ยาว 16 มิลลิเมตร มีมุมเข้าของตาย (Die angle) 90 องศา

2.2.4 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน (Oscillating disk rheometer)

เป็นเครื่องมือทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ ใช้โรเตอร์เป็นแบบ Biconical Disk มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.39936 นิ้ว หมุนกลับไป-มาเป็นมุม 10 ด้วยความถี่ 100 รอบต่อนาที ผลิตโดยบริษัท Monsanto จำกัด ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.2.5 เครื่องอัดเบ้า (Compression moulding)

เป็นเครื่องอัดยางเข้าเบ้าพิมพ์ โดยใช้ระบบไฮดรอลิก ให้ความร้อนด้วยระบบไฟฟ้า มี 2 ชั้น สามารถปรับอุณหภูมิได้สูงสุด 399 °C ผลิตโดยห้างหุ้นส่วน ชัยเจริญการช่าง ประเทศไทย

2.2.6 เครื่องทดสอบการดึง (Tensometer)

เป็นเครื่องยี่ห้อ Hounfield รุ่น H 10KS ใช้วัดแรงดึง สามารถรับแรงได้สูงสุด 10 kN สามารถใช้ความเร็วในการเคลื่อนที่ตั้งแต่ 0.01 ถึง 1000 มิลลิเมตรต่อวินาที มี Load cell เป็นตัวแปลงสัญญาณจากค่าแรงที่ผ่านวงจรีเล็กทรอนิกส์เป็นค่าแรงดึงในหน่วยของนิวตัน ผลิตโดยบริษัท Hounsfield Test Equipment ประเทศอังกฤษ

2.2.7 เครื่องทดสอบการหักงอ (De Mattia flexing machine)

เครื่องมือประกอบด้วยหัวจับยางที่อยู่กับที่และหัวจับยางที่เคลื่อนไหวยได้ หัวจับที่เคลื่อนไหยนั้นจะเคลื่อนขึ้นลงอยู่ในแนวตั้งเข้าออกจากที่จับที่อยู่กับที่ โดยระยะขีดห่างจากที่จับอยู่กับที่นั้นสามารถปรับได้ ความเร็วของการเคลื่อนไหยนี้เท่ากับ 300 \pm 10 รอบต่อวินาที ระยะการเคลื่อนไหยสูงสุดของที่จับนั้นควรปรับได้ถึง 100 มม. ทดสอบยางได้คราวละ 12 ชิ้น

2.2.8 ตู้อบบ่มเร่งยาง (Ageing oven)

ตู้อบบ่มเร่งแบบเกียร์ (Geer ageing oven) รุ่น GPHH-200 ผลิตโดย บริษัท TABAI ESPEC Corp. ประเทศญี่ปุ่น และตู้อบอากาศร้อนแบบช่อง (Cell type) ซึ่งมีช่องสำหรับใส่ตัวอย่าง 3 ช่องด้วยกัน แต่ละช่องจะสามารถใส่ชิ้นตัวอย่างได้ 8 ชิ้น สามารถควบคุมอุณหภูมิได้แม่นยำ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ปรับระดับอุณหภูมิตั้งแต่ 40 – 200 $^{\circ}\text{C}$ และควบคุมปริมาณของอากาศที่ไหลเข้าออกในแต่ละเซลล์ได้ตั้งแต่ 0.1-1.0 l/min ผลิตโดยบริษัท Elastocon ประเทศสวีเดน

2.2.9 ตู้อบโอโซน (Ozone cabinet)

เครื่องทดสอบความต้านทานต่อโอโซนเป็นเครื่องยี่ห้อ Hampden รุ่น 703 ผลิตโดยบริษัท Hampden (England) จำกัด ประเทศอังกฤษ สามารถตั้งอุณหภูมิการทดสอบตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 90 °C ขนาดของห้องทดสอบ 50×50×60 cm (150 ลิตร) ควบคุมความแม่นยำของอุณหภูมิได้ ± 2 pphm อัตราการกำเนิดโอโซนสูงสุด ประมาณ 50,000 pphm ที่ 1 ลิตรต่อนาที หรือ 200 pphm ที่ 250 ลิตรต่อนาที

2.2.10 เครื่องมือทดสอบ Compression Set

เครื่องมือทดสอบการผิดรูปของยางวัลคาไนซ์เนื่องจากการกดประกอบด้วยแผ่นโลหะแบน 2 แผ่น ทำด้วยโลหะไร้สนิมที่ขัดมันชุบโครเมียม แผ่นโลหะจะยึดเข้าหากันด้วยสกรู มีโลหะกั้นระยะ ที่ทำเป็นแท่งหรือแหวนคอยกั้นระยะการกดยาง ซึ่งความหนาของโลหะดังกล่าวขึ้นอยู่กับความหนาของตัวอย่างที่ทดสอบ

2.2.11 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform infrared spectrophotometer)

เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารเคมีบนโครงสร้างของยาง โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงรังสีอินฟราเรด ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} เครื่องที่ใช้เป็นรุ่น Omnic ESP Magna-IR 560 ผลิตโดยบริษัท Nicolet Instrument Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.2.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning electron microscope)

เครื่อง SEM รุ่น JSM 5410 (JEOL) ผลิตในประเทศญี่ปุ่น เป็นกล้องที่ใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic emission electron gun) มีกำลังขยายตั้งแต่ 20-25000 เท่า สามารถให้กำลังแยกแยะเชิงระยะทางได้ประมาณ 3.5 นาโนเมตร ที่ 30 kV มีอุปกรณ์ตรวจวัดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) และสามารถจะต่อกับอุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์ธาตุของบริษัท Oxford รุ่น INCA 300 เพื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ

2.2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope)

เครื่อง TEM ยี่ห้อ JEOL รุ่น JEM 2010 ผลิตในประเทศญี่ปุ่น เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังแยกแยะสูงถึงระดับ 0.23 นาโนเมตรที่ศักย์ไฟฟ้าเร่ง (Accelerating voltage) 200 kV ถ่ายภาพผ่านกล้องดิจิตอล Gatan SC1000 ORIUS CCD camera (Model 832) เครื่องมือสามารถจะต่อกับ Oxford Instruments ATW type EDS detector with INCA Energy TEM platform เพื่อวิเคราะห์ธาตุและทำ Elemental mapping ได้

การเตรียมชิ้นตัวอย่างให้มีความหนาประมาณ 60 นาโนเมตร ทำโดยการตัดด้วยเครื่อง Cryomicrotome ยี่ห้อ RMC รุ่น MTX

2.3 วิธีดำเนินการวิจัย

2.3.1 การทดสอบสมบัติการแปรรูปเบื้องต้นของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มที่ใช้

นำยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มมาทดสอบความหนืดมนนี้ด้วยเครื่องวัดความหนืดมนนี้ตามมาตรฐาน ASTM D1646 และสมบัติการไหลด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี จากนั้นหาเวลาในการบด (Masticate) ยางธรรมชาติ ให้มีความหนืดใกล้เคียงกับยางอีพิตีเอ็มก่อนการเบลนด์

2.3.2 การเตรียมและการทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพิตีเอ็มโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

เตรียมยางเบลนด์ชนิดที่ไม่ใส่สารตัวเติม (Gum compounds) โดยใช้เครื่องบดผสมยางสองลูกกลิ้งขนาด 6 x 14 นิ้ว ใช้สารตัวเร่งชนิดปฐมภูมิ (Primary accelerator) ในอุตสาหกรรมยาง 4 ชนิด คือ MBT, MBTS, CBS และ TBBS ในปริมาณ 4 มิลลิโมล เท่ากัน ใช้สูตรยางคอมปาวด์ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.1 สูตรยางคอมปาวด์ที่ใช้ศึกษา

สารเคมี	ปริมาณ (phr)			
	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4
ยางธรรมชาติ STR 20	70	70	70	70
ยางอีพิตีเอ็ม Keltan 512	30	30	30	30
ซิงค์ออกไซด์	4	4	4	4
กรดสเตียริก	2	2	2	2
กำมะถัน	2.5	2.5	2.5	2.5
MBT	0.67	-	-	-
MBTS	-	1.33	-	-
CBS	-	-	1.06	-
TBBS	-	-	-	0.95
รวม	109.17	109.83	109.56	109.45

ลำดับการผสม บนลูกกลิ้งขนาด 6 x 14 นิ้ว ปรับ nip กว้าง 1 มม. เป็นดังนี้

ตารางที่ 2.2 ลำดับการเตรียมยางคอมปาวด์

เวลาบด (นาที)	ขั้นตอนการผสม
เริ่มต้น	บดยางธรรมชาติเพื่อปรับความหนืดให้ใกล้เคียงกับยางอีพิตีเอ็ม
3.5	บดผสมยาง STR 20 กับยางอีพิตีเอ็ม
1	ใส่กรดสเตียริก
2	ใส่ซิงค์ออกไซด์
1	ใส่สารตัวเร่ง
2.5	ใส่กำมะถัน
1	ผ่านยางโดยไม่พันลูกกลิ้ง 7 ครั้ง
รวมเวลาผสม 11 นาที	

ตั้งยางคอมปาวด์ไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ (Cure characteristics) ได้แก่ เวลาการรอคอย เวลาการวัลคาไนซ์ และอัตราการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง Oscillating disk rheometer (ODR) ตามมาตรฐาน ASTM D2084 และอัดเข้าเพื่อเตรียมชิ้นทดสอบสมบัติการดึง (Tensile properties) ได้แก่ มอดูลัสที่ระยะยืด 100%, 200% และ 300% ความทนทานต่อแรงดึงจนขาด (Tensile strength) และระยะยืดจนขาด (Elongation at break) ตามมาตรฐาน ASTM D412 และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) โดยวิธีการบวมพองจนสมดุลในตัวทำละลาย (Equilibrium swelling method)

จากผลการทดลองกับยางสูตรที่ไม่ใส่สารตัวเติม เลือกชนิดสารตัวเติมที่ให้สมบัติการทนต่อแรงดึงสูงที่สุด จากนั้นเตรียมคอมปาวด์โดยวิธีการผสมแบบทั่วไปโดยใส่สารตัวเติมเขม่าดำร่วมกับน้ำมันแอฟทินิก ในปริมาณ 50 phr และ 10 phr ตามลำดับ ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ สมบัติการดึง และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง เช่นเดียวกับยางที่ไม่ใส่สารตัวเติม

2.3.3 การเตรียมและการทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพิตีเอ็มที่เตรียมโดยการผสมแบบลำดับขั้นและควบคุมความเข้มข้นของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมในยางต่างชนิด

2.3.3.1 เตรียมยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติม (Gum blend compounds) โดยเตรียมคอมปาวด์ของยางอีพิตีเอ็มที่ประกอบด้วยสารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในสูตรยางดังตารางที่ 1 จากนั้นนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาติล้วนที่ได้บดเพื่อปรับความหนืดแล้ว (Pre-masticated NR) ศึกษาโดยใช้สารตัวเติมทั้ง 4 ชนิด คือ MBT, MBTS, CBS และ TBBS ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ สมบัติการดึงและความหนาแน่นของการเชื่อมโยงของยางวัลคาไนซ์

2.3.3.2 จากผลการทดลองที่ได้ เลือกชนิดสารตัวเติมที่ให้สมบัติของยางเบลนด์ที่ดีที่สุด เพื่อใช้ในการศึกษาผลของการปรับสัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยางอีพิตีเอ็มและยางธรรมชาติก่อนการเบลนด์ เตรียมคอมปาวด์ของยางอีพิตีเอ็มและยางธรรมชาติที่ประกอบด้วยสารเคมีทุกชนิดยกเว้นสารตัวเติมให้มีปริมาณดังสูตร คำนวณให้มีสารตัวเติมในเฟสยางอีพิตีเอ็มเริ่มต้นสูงกว่าในเฟสยางธรรมชาติเป็นสัดส่วนความเข้มข้น 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 และ 100/0 จากนั้นเบลนด์ยางคอมปาวด์ทั้งสองเข้าด้วยกัน ให้มีสัดส่วนสารเคมีสุดท้ายในสูตรยางดังตารางที่ 1 ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ สมบัติการดึงและความหนาแน่นของการเชื่อมโยงของยางวัลคาไนซ์

2.3.3.3 เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้จากข้อ 2.3.2, 2.3.3.1 และ 2.3.3.2 แล้วเลือกสัดส่วนหรือวิธีการผสมที่ให้สมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ดีที่สุด เพื่อใช้ในการศึกษาผลของการใส่สารตัวเติมเขม่าดำ โดยกำหนดให้สัดส่วนความเข้มข้นของสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยางอีพิตีเอ็มเริ่มต้นสูงกว่าในเฟสยางธรรมชาติเป็น 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 และ 100/0 แล้วเบลนด์ยางคอมปาวด์ทั้งสองเข้าด้วยกันให้มีสัดส่วนสารเคมีสุดท้ายในสูตรยางเช่นเดียวกับตารางที่ 1 โดยเพิ่มเขม่าดำ 50 phr และน้ำมันแอฟทินิก 10 phr เข้าไปในสูตร ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ สมบัติการดึงและความหนาแน่นของการเชื่อมโยงของยางวัลคาไนซ์

2.3.4 การเตรียมและการทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพิตีเอ็มที่เตรียมโดยใช้ยางคอมปาวด์ของยางอีพิตีเอ็มที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ

ขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาเทคนิคและผลของการกระตุ้นยางคอมปาวด์ของยางอีพิตีเอ็มด้วยความร้อนเพื่อให้เกิดการกราฟต์ของสารตัวเติมบนโมเลกุลยางอีพิตีเอ็ม (Accelerator grafted EPDM หรือ Rubber bound intermediate) ในขั้นเริ่มต้นของปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ก่อนที่จะเกิดการเชื่อมโยง ก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ

2.3.4.1 เตรียมยางคอมปาวด์ของยางอีพดีเอ็มที่ประกอบด้วยสารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในสูตรยางดังตารางที่ 1 ยกเว้นยางธรรมชาติ จากนั้นนำยางอีพดีเอ็มคอมปาวด์ที่ได้ไปทดสอบหาเวลาการขึ้นรูปหรือ Scorch time ที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C เพื่อที่จะกำหนดเวลาในการให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็ม นำยางอีพดีเอ็มคอมปาวด์ไปให้ความร้อนในเครื่องอัดยางที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C เป็นระยะเวลาต่างๆ โดยเป็นเวลาก่อนและใกล้เคียงกับ Scorch time สุดท้ายแล้วจึงนำยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว (Preheated EPDM) ไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ

ศึกษาผลของเวลาการให้ความร้อนยางอีพดีเอ็มต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์สุดท้าย เปรียบเทียบผลของการให้ความร้อนเป็นระยะเวลาต่างกันก่อนการเบลนด์ต่อความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ได้ เปรียบเทียบผลการ Preheat ที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C ศึกษาโดยใช้สารตัวเร่งทั้ง 4 ชนิด

2.3.4.2 เลือกใช้สารตัวเร่งชนิดเดียวกับที่ใช้ในขั้นตอนที่ 2.3.3.2 และเลือกสัดส่วนความเข้มข้นของสารตัวเร่งในเฟสยางอีพดีเอ็มต่อในเฟสยางธรรมชาติให้สมบัติการดึงสูงสุดจากผลที่ได้ในขั้นตอนที่แล้ว จากนั้นเตรียมยางคอมปาวด์ทั้งสอง แล้วให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มเป็นระยะเวลาต่างๆ ซึ่งสั้นกว่า Scorch time ที่อุณหภูมิ 150 °C นำยางอีพดีเอ็มที่ได้ไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ ศึกษาผลของเวลาการให้ความร้อนต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ได้

2.3.4.3 ศึกษาผลของระยะเวลาการให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ เมื่อมีสารตัวเติมเข้ามาในสูตรยางคอมปาวด์ โดยเลือกสัดส่วนความเข้มข้นของสารตัวเร่งและสารตัวเติมที่ให้ผลดีที่สุดจากการทดลองในขั้นตอนก่อนหน้านี้ ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง และสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ได้

2.3.5 การวิเคราะห์ยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อน

ทดสอบยางอีพดีเอ็มที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเพื่อให้เกิดการกราฟต์ของสารตัวเร่งบนโมเลกุลยางอีพดีเอ็ม (Accelerator grafted EPDM) ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR) เพื่อพิสูจน์ว่ามีส่วนของสารตัวเร่งและกัมมะถันมาเชื่อมต่อกับโมเลกุลของยางอีพดีเอ็มหรือไม่หลังจากขั้นตอนการให้ความร้อน โดยก่อนการทดสอบจะต้องนำยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนแล้วมาสกัดเอาสารตัวเร่งที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกก่อนโดยใช้ตัวทำละลายที่สามารถละลายส่วนของสารตัวเร่งที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออกได้ คือ อะซิโตน โดยทำการล้างสกัดซ้ำหลายครั้งๆ เพื่อให้มั่นใจว่าหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในสเปกตรัมอินฟราเรดเกิดจากส่วนของสารตัวเร่งที่ต่อเชื่อมกับโมเลกุลยางเท่านั้น

2.3.6 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางเบลนด์ที่ได้จากการเตรียมโดยใช้วิธีการผสมแบบทั่วไปและแบบรีเอกทีฟ

เลือกตัวอย่างยางเบลนด์ที่มีสมบัติแตกต่างกันและเตรียมโดยใช้วิธีการผสมแตกต่างกัน นำมาทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางเบลนด์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope, SEM) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

2.3.7 ทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์ เปรียบเทียบระหว่างสูตรยางธรรมชาติที่มีสารด้านการเชื่อม สูตรยางเบลนด์ที่ใส่สารด้านการเชื่อม และสูตรยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารด้านการเชื่อม

เตรียมยางคอมปาวด์ดังสูตรในตารางที่ 3 โดยสูตรที่ 1 และ 2 เป็นยางธรรมชาติล้วนที่ไม่ใส่เซมาดำ และเป็นยางที่ใส่สารด้านการเชื่อมทั้งแอนติออกซิแดนท์และแอนติโอโซนเนส ส่วนยางสูตรที่ 3 ถึง 6 เป็นยางเบลนด์ที่มีอัตราส่วน

NR/EPDM เท่ากับ 70/30 ที่เตรียมทั้งแบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟ ใส่และไม่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำ การเตรียมยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟใช้ขั้นตอนการผสมและสภาวะการเตรียมที่ให้สมบัติการดึงดีที่สุดจากการทดลองในขั้นตอนที่ผ่านมา

ตารางที่ 2.3 สูตรคอมปาวด์ที่ใช้ในการทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์

สารเคมี	ปริมาณสาร (phr)					
	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5	สูตร 6
ยางธรรมชาติ	100	100	70	70	70	70
ยางอีพดีเอ็ม	0	0	30	30	30	30
ซิงค์ออกไซด์	4	4	4	4	4	4
กรดสเตียริก	2	2	2	2	2	2
TBBS	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
กำมะถัน	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
เขม่าดำ เกรด N550	0	50	0	50	0	50
น้ำมันแนฟทีนิก	0	10	0	10	0	10
TMQ	1	1	1	1	0	0
6PPD	2	2	2	2	0	0
Wax	1	1	1	1	0	0

นำยางคอมปาวด์ที่ได้ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ ด้วยเครื่อง Oscillating Disk Rheometer ตามมาตรฐาน ASTM D2084 จากนั้นนำไปวัลคาไนซ์ขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบเพื่อทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่

- สมบัติการทนต่อแรงดึง
- สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตก และการขยายตัวของรอยแตก
- สมบัติการผิดรูปจากการกด
- สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน
- สมบัติการทนทานต่อโอโซน

รายละเอียดของการดำเนินการทดสอบ แสดงในหัวข้อ 2.3.9

2.3.8 ทดสอบสมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยให้มีสัดส่วนของยางธรรมชาติต่อยางอีพดีเอ็มแตกต่างกัน

เตรียมยางเบลนด์ที่มีอัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ โดยใช้สารตัวเร่ง TBBS แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟภายใต้สภาวะการเตรียมที่เหมาะสมที่สุด ดังสูตรแสดงในตารางที่ 4 กำหนดสัดส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อยางอีพดีเอ็มที่ศึกษา คือ 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 และ 50/50 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 2.4 สูตรยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติมที่สัดส่วนการเบลนด์ต่างๆ

สารเคมี	ปริมาณสาร (phr)					
	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5	สูตร 6
ยางธรรมชาติ	100	90	80	70	60	50
ยางอีพดีเอ็ม	0	10	20	30	40	50
ซิงค์ออกไซด์	4	4	4	4	4	4
กรดสเตียริก	2	2	2	2	2	2
TBBS	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
กำมะถัน	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

ทำการทดลองแบบเดียวกัน แต่ใส่สารตัวเติมเซมาด้า N-550 ปริมาณ 50 phr และน้ำมันสนฟีนิก ปริมาณ 10 phr

นำยางคอมปาวด์ที่ได้ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ ด้วยเครื่อง Oscillating Disk Rheometer ตามมาตรฐาน ASTM D2084 จากนั้นนำไปวัลคาไนซ์ขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบเพื่อทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่

- สมบัติการทนต่อแรงดึง
- สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตก และการขยายตัวของรอยแตก
- สมบัติการผิดรูปจากการกด
- สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน
- สมบัติการทนทานต่อโอโซน
- ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง (Crosslink density)

รายละเอียดของการดำเนินการทดสอบ แสดงในหัวข้อ 2.3.9

2.3.9 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลต่างๆของยางวัลคาไนซ์

2.3.9.1 สมบัติการทนต่อแรงดึง

การทดสอบทำโดยใช้ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลขนาด Die Type C ความยาว 115 มม. กว้าง 6 ± 0.4 มม. หนาไม่ต่ำกว่า 1.5 มม. และไม่เกิน 3 มม. หลังจากวัดความหนาแล้วนำชิ้นทดสอบไปดึงด้วยเครื่อง Tensile testing machine ที่อัตราการดึง 500 ± 50 มม./นาที ตามมาตรฐาน ASTM D 412 (2005) บันทึกแรงดึงที่ทำให้ชิ้นทดสอบยืดที่ 100, 300 และ 500 เปอร์เซ็นต์ แรงที่ดึงจนชิ้นทดสอบขาด และระยะที่ยางยืดจนขาด เพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าโมดูลัสที่ 100%, 300% และ 500% ค่าความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) และความสามารถในการยืด (Elongation at break)

2.3.9.2 สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตก และการขยายตัวของรอยแตก

การทดสอบความทนทานต่อการเกิดรอยแตกหรือความทนทานต่อการหักงอของยางวัลคาไนซ์ และการขยายตัวของรอยแตก ทำโดยใช้เครื่อง De Mattia flexing machine ตามมาตรฐาน ASTM D 430 Method B (Standard test methods for rubber deterioration-dynamic fatigue) และ ASTM D813 (Standard test methods for rubber deterioration-crack growth)

การทดสอบความทนทานต่อการหักงอทำโดยนำตัวอย่างยางที่เตรียมจากการอัดเบ้าซึ่งมีความกว้าง 25 ± 1 มม. ยาว 152 มม. หนา 6.3 ± 0.15 มม. ตรงกลางแผ่นมีร่องครึ่งวงกลมมีรัศมี 2.38 ± 0.03 มม. มาจับยึดให้ปลายด้านหนึ่งของยางยึดกับที่จับที่อยู่กับที่ส่วนอีกข้างยึดกับที่จับที่เคลื่อนไหวได้ โดยให้แกนยาวของยางขนานไปกับการเคลื่อนที่ขึ้นลงของที่จับนั้นและจัดให้ร่องที่อยู่บนยางอยู่กึ่งกลางระหว่างที่จับทั้งสองพอดี ระยะที่ยางพ้นออกมาจากที่จับทั้งสองเท่ากับ 76.2 ± 0.3 หรือ -0.0 มม. จากนั้นทำการเดินเครื่องและตรวจสอบความลึก ความยาวและจำนวนของรอยแตก ด้วยสายตา ประเมินผลเป็นจำนวนรอบที่ทำให้ยางเกิดรอยแตก

การทดสอบความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยแตกทำโดยนำตัวอย่างยางที่ได้จากการอัดเบ้ามาเจาะให้เป็นรูทะลุ โดยให้รูอยู่ที่ตรงกลางร่องของชิ้นยางพอดี ใส่ยางในเครื่องแล้วเดินเครื่องทดสอบ ประเมินผลโดยรายงานเป็นอัตราการขยายตัวของรอยแตก หรือจำนวนรอบที่ต้องใช้เพื่อให้รอยแตกขยายตัวเพิ่มขึ้น 1 มม.

2.3.9.3 สมบัติการผิดรูปจากการกด

การทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 395 ใช้ชิ้นทดสอบที่มีลักษณะเป็นแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 29.0 ± 0.5 มม. และหนา 12.5 ± 0.5 มม. มาวางไว้บนแผ่นโลหะซึ่งมีโลหะกั้นระยะหนาเท่ากับ 9.38 ± 0.01 มม. หรือเท่ากับ 25% ของความหนาของยาง วางคั่นระหว่างแผ่นโลหะไว้ วางแผ่นโลหะด้านบนแล้วค่อยๆ ชันสกรูลงไปพร้อมๆ กันทุกด้านจนกระทั่งแผ่นโลหะสัมผัสกับโลหะกั้นระยะ เมื่อขันสกรูได้ที่แล้ว นำชุดทดสอบไปใส่ในตู้อบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาตามกำหนดแล้ว ถอดสกรูออก แล้วนำตัวอย่างยางมาวางไว้บนแผ่นไม้ เป็นเวลา 30 นาที ก่อนที่จะวัดความหนา เพื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์การผิดรูปเนื่องจากการกด

$$\text{Compression set} = (t_0 - t_t) / (t_0 - t_n) \times 100$$

โดยที่ t_0 = ความหนาเดิมก่อนการทดสอบ

t_t = ความหนาภายหลังอบด้วยความร้อน

t_n = ความหนาของแผ่นกั้น

2.3.9.4 สมบัติการบ่มแรงในตู้อบอากาศร้อน

การทดสอบทำโดยนำชิ้นทดสอบรูปดัมเบลไปบ่มแรงในตู้อบอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 22 ชั่วโมงตามมาตรฐาน ASTM D 573 หลังจากครบเวลาแล้วนำยางออกจากตู้อบและวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 16 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำชิ้นตัวอย่างไปทดสอบสมบัติการทนต่อแรงดึงตามหัวข้อที่ 2.3.9.1 คำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติดังนี้

$$\text{เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติ} = (O - A) / O \times 100$$

เมื่อ O คือ สมบัติก่อนการบ่มแรง

A คือ สมบัติหลังการบ่มแรง

2.3.9.5 สมบัติการทนทานต่อโอโซน

การทดสอบความทนทานต่อโอโซนตามมาตรฐาน ISO 1431-Part 1 ทำโดยใช้ชิ้นตัวอย่างยางที่ตัดจากแผ่นยางวัลคาไนซ์ที่มีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร ให้เป็นแถบกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 8 เซนติเมตร นำมาจับยึดกับที่จับตัวอย่างแล้วยึดออกที่เปอร์เซ็นต์การยืด 20% จากนั้นนำไปแขวนไว้ในตู้อบที่มีความเข้มข้นของโอโซน 50 ppm ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นระยะเวลา 96 ชั่วโมง บันทึกลักษณะการแตกและจัดเก็ตรอยแตกของยางเนื่องจากโอโซน ดังนี้

เกรด	จำนวนของรอยแตก	ขนาดและความลึกของรอยแตก
A	มีจำนวนรอยแตกจำนวนน้อย	-1 ไม่สามารถมองเห็นรอยแตกด้วยตาเปล่าแต่เห็นได้เมื่อใช้แว่นขยาย 10 เท่า -2 สามารถเห็นรอยแตกได้ด้วยตาเปล่า
B	มีรอยแตกจำนวนมาก	-3 รอยแตกมีความลึกและยาวเพิ่มขึ้นแต่น้อยกว่า 1 มม. -4 รอยแตกลึกและยาว 1-3 มม.
C	มีรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน	-5 รอยแตกมีขนาดยาวกว่า 3 มม.

2.3.9.6 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density)

วิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงด้วยวิธีวัดการบวมพองจนสมดุลในตัวทำละลายโดยใช้ชิ้นตัวอย่างหนักประมาณ 0.2 กรัม กว้างประมาณ 8 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 15 มิลลิเมตร และหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร แช่ในตัวทำละลายโทลูอีน โดยใช้ตัวทำละลายปริมาตร 30 มิลลิลิตร แช่เป็นเวลา 7 วัน ซึ่งน้ำหนักยางก่อนและหลังจากการแช่ในตัวทำละลาย จากนั้นนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงตามสมการของ Flory-Rehner

$$v = -[\ln(1 - V_r) + V_r + k.V_r^2] / 2(V_r^{1/3} - 0.5V_r)D.V_c$$

$$V_r = [(W_d - W_f)/D] / \{[(W_d - W_f)/D] + \{(W_s - W_d)/p_s\}\}$$

เมื่อ

- v = ปริมาณพันธะเชื่อมโยง (mol/cm³)
- V_r = สัดส่วนปริมาตรของเนื้อยางในยางที่พองตัว(cm³)
- D = ความหนาแน่นของยาง (g/cm³)
- k = ดัชนีความเข้ากันได้ของยางและตัวทำละลาย ($k = 0.39$ สำหรับ NR ในโทลูอีน)
- V_c = ปริมาตรของตัวทำละลาย 1 โมล ($V_c = 106.37$ cm³/mol สำหรับโทลูอีน)

บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 สมบัติเบื้องต้นของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มที่ใช้ในการศึกษา

3.1.1 สมบัติการแปรรูปเบื้องต้นของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มที่ใช้

3.1.1.1 ความหนืดมูนี้

ความหนืดมูนี้เริ่มต้นของยางธรรมชาติ (STR 20) เท่ากับ 88 ML 1+4 (125 °C) และของยางอีพิตีเอ็ม (Keltan 512) เท่ากับ 50 ML 1+4 (125 °C) ดังนั้นก่อนที่จะนำยางทั้งสองมาเบลนด์เข้าด้วยกัน จำเป็นต้องปรับความหนืดของยางธรรมชาติให้ใกล้เคียงกับยางอีพิตีเอ็ม จากผลการนำยางธรรมชาติมาผ่านลูกกลิ้ง 10 ครั้ง เพื่อให้ยางนุ่มลง และสามารถผ่านลูกกลิ้งได้ จากนั้นให้ยางผ่านลูกกลิ้งและบดบนลูกกลิ้งที่มีระยะห่างระหว่างลูกกลิ้ง (Nip) กว้าง 1 มิลลิเมตร นานเป็นระยะเวลา 1, 2, 3 และ 4 นาที เมื่อนำยางที่ได้ไปหาความหนืดมูนี้ ได้ค่าความหนืดดังตารางที่ 3.1

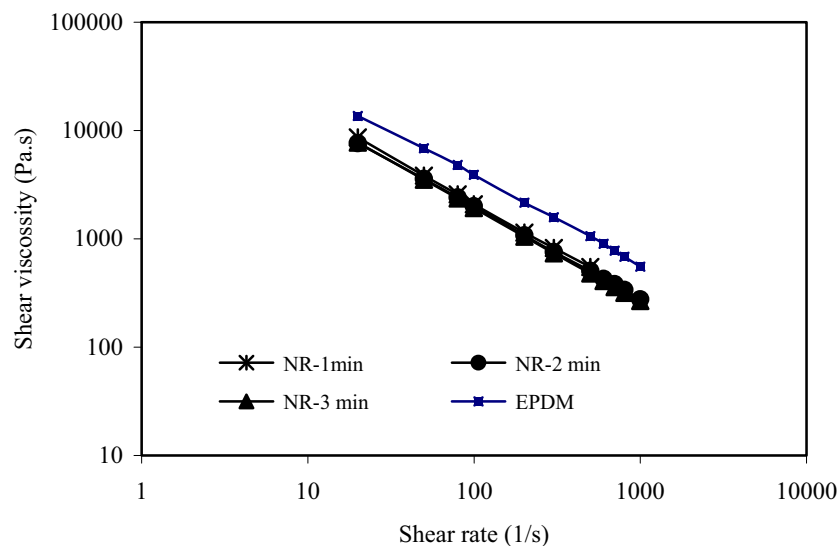
ตารางที่ 3.1 ค่าความหนืดมูนี้ของยาง STR 20 ที่บดด้วยเวลาต่างกัน

Mastication time (min)	1	2	3	4
ML1+4 (125 °C)	63	48	40	38

การบดยางนาน 2 นาทีทำให้ได้ยาง STR20 ที่มีความหนืด 48 ML 1+4 (125 °C) ใกล้เคียงกับยางอีพิตีเอ็ม

3.1.1.2 สมบัติการไหลของยาง ทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี (Capillary rheometer)

เมื่อนำยางธรรมชาติที่ผ่านการบดที่เวลาต่างๆ ไปหาค่าความหนืดเฉือน (Shear viscosity) เพื่อดูพฤติกรรม การไหลของยางโดยใช้เครื่อง Rosand capillary rheometer มีมุมเข้าของตาย (Die angle) 90 องศา ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 มิลลิเมตร ยาว 16 มิลลิเมตร อุณหภูมิทดสอบ 125 °C ได้ผลดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ค่าความหนืดเฉือนของยาง STR 20 ที่บดนาน 1, 2 และ 3 นาที เปรียบเทียบกับยางอีพิตีเอ็ม

ค่าความหนืดเฉือนของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มลดลงเมื่ออัตราการเฉือนเพิ่มขึ้นดังรูปที่ 3.1 โดยยางอีพิตีเอ็มมีค่าความหนืดเฉือนสูงกว่ายางธรรมชาติที่บดด้วยเวลาต่างกัน และผลของค่าความหนืดเฉือนไม่สอดคล้องกับผลการทดสอบค่าความหนืดมูนี้ที่ได้ การบดยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มบนลูกกลิ้งจะให้ผลแตกต่างกัน คือ ยาง

ธรรมชาติมีปริมาณพันธะคู่สูงและทำให้สายโซ่โมเลกุลถูกตัดขาดจากผลของแรงเฉือน ในขณะที่ยางอีพิตีเอ็มมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นพันธะคู่ที่มีในโครงสร้างก็เป็นพันธะคู่ในตำแหน่งที่เป็นโซ่กิ่ง ทำให้ยางชนิดนี้ไม่ตอบสนองต่อการบดหรือแรงเฉือนที่กระทำ การทดสอบในเครื่องรีโอมิเตอร์ทำให้ยางถูกกระทำด้วยแรงเฉือนสูงกว่าในกระบวนการแปรรูปยางทั่วไป และทำให้ยางธรรมชาติแสดงค่าความหนืดเฉือนต่ำกว่ายางอีพิตีเอ็มทุกกรณีแม้ว่าจะมีค่าความหนืดมูโนที่สูงกว่าก็ตาม ในงานวิจัยนี้จึงถือเอาค่าความหนืดมูโนเป็นเกณฑ์ในการปรับความหนืดของยางทั้งสองชนิดให้ใกล้เคียงกันก่อนที่จะเบลนด์เพื่อลดความไม่เข้ากันทางด้านความหนืด

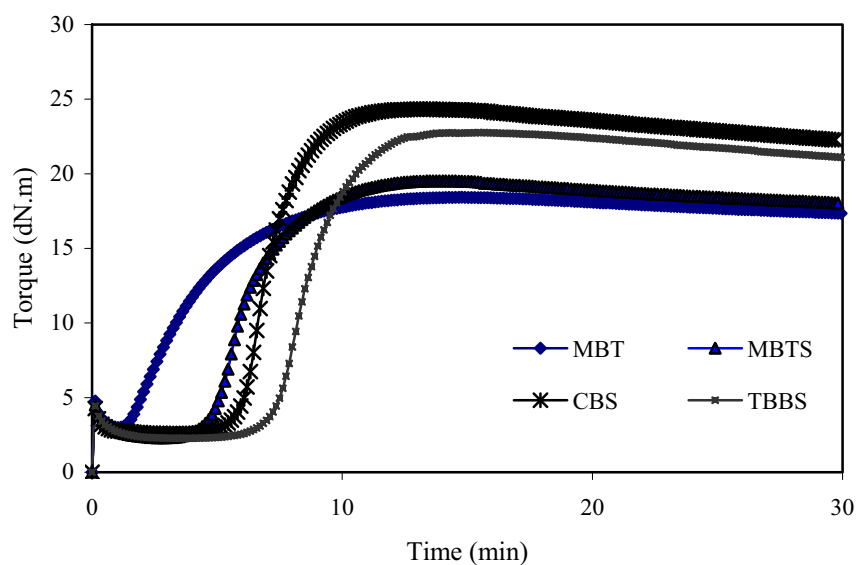
3.1.2 สมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มที่ใช้

3.1.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็ม

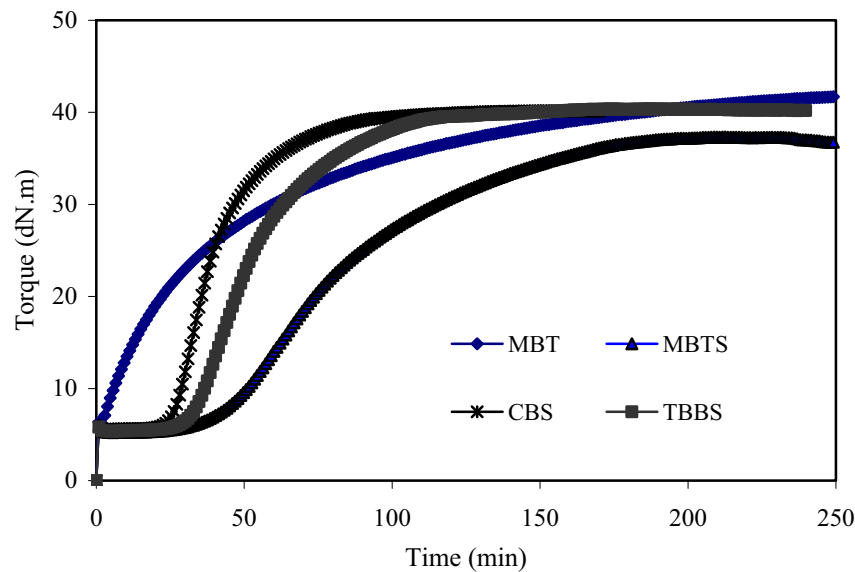
ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT, MBTS, CBS และ TBBS และสูตรการทดลองเช่นเดียวกับยางเบลนด์ ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นดังแสดงในตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.2-3.3

ตารางที่ 3.2 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ (STR 20) และยางอีพิตีเอ็ม (Keltan 512)

Rubber type	Accelerator type	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
NR (STR 20)	MBT	2.99	18.43	15.44	1.80	8.50	14.93
	MBTS	2.30	19.53	17.23	4.60	9.50	20.41
	CBS	2.57	24.33	21.76	5.72	10.00	23.36
	TBBS	2.27	22.76	20.49	6.80	11.50	21.28
EPDM (Keltan 512)	MBT	6.19	41.70	35.51	3.78	143.00	0.72
	MBTS	5.21	37.33	32.12	34.68	148.00	0.88
	CBS	5.54	40.17	34.63	25.49	67.00	2.41
	TBBS	5.33	40.37	35.04	30.35	91.00	1.65



รูปที่ 3.2 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 150 °C



รูปที่ 3.3 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางอีพียูรีเทน ที่อุณหภูมิ 150 °C

ค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) ของยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติ (STR 20) ในทุกชนิดสารตัวเร่งที่ใช้มีค่าต่ำกว่ายางอีพียูรีเทน (Keltan 512) ซึ่งเป็นผลมาจากความหนืดของยางคอมปาวด์อีพียูรีเทนสูงกว่าคอมปาวด์ยางธรรมชาติ ในกรณีของยางธรรมชาติเมื่อถูกกระทำด้วยพลังงานกลจากการบดจะทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการขาดออกจากกันจึงส่งผลให้ความหนืดลดลง แต่สำหรับยางอีพียูรีเทนนั้นเมื่อถูกกระทำด้วยพลังงานกลจากการบดพบว่าความหนืดไม่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากเป็นยางที่มีสายโซ่หลักอ้อมตัวและไม่ตอบสนองต่อการบด เมื่อพิจารณาค่าแรงบิดสูงสุด (M_H) พบว่ายางอีพียูรีเทน (Keltan 512) ให้ค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ (STR 20) เนื่องจากยางอีพียูรีเทนเป็นยางสังเคราะห์ที่มีลักษณะการวัลคาไนซ์แบบ Marching คือหลังจากวัลคาไนซ์แล้วค่าโมดูลัสของยางก็ยังคงสูงขึ้นต่อไปเรื่อยๆ ซึ่งส่งผลต่อไปถึงค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$)

จากรูปที่ 3.2 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่า Scorch time ของยางธรรมชาติ (STR 20) ที่ใช้สารตัวเร่ง TBBS มีค่ามากที่สุด รองลงมาคือ CBS, MBTS และ MBT ตามลำดับ เพราะเมื่อสารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิโนไมต์ได้รับความร้อนก็จะแตกตัวให้ MBT และเบสออกมา ซึ่ง MBT นี้จะเป็นตัวไปก่อให้เกิดการวัลคาไนซ์และเบสจะทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นให้สารตัวเร่งทำงานได้เร็วขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบสารตัวเร่งในกลุ่มซัลฟิโนไมต์ด้วยกันแล้วพบว่า TBBS ให้ช่วง Scorch time ที่ยาวกว่า CBS เนื่องจาก TBBS มีความเป็นเบสที่สูงกว่า CBS คือ TBBS มีค่า pK_b ของอะมีนเท่ากับ 4.2 และ CBS มีค่า pK_b ของอะมีนเท่ากับ 3.7 ซึ่งถ้าหากอะมีนมีความเป็นเบสสูงการแตกตัวของอะมีนจาก MBT ก็จะเป็นไปได้อย่างขึ้น (พรพรรณ, 2528) ทำให้ Scorch time ยาวขึ้นและส่งผลให้ Cure time ช้าลงอีกด้วย และเมื่อเปรียบเทียบสารตัวเร่งในกลุ่มไฮดรอกไซด์ด้วยกัน จะเห็นได้ว่า MBTS แตกตัวด้วยความร้อนเป็น MBT ทำให้เกิดการเลื่อนช่วง Scorch time ให้ยาวออกไป ซึ่งทำให้มีความปลอดภัยในการแปรรูปมากกว่า MBT แต่การใช้สารตัวเร่ง MBTS ในยางอีพียูรีเทนให้ผลแตกต่างจากการใช้ในยางธรรมชาติคือ MBTS จะให้ Scorch time ยาวที่สุดรองลงมาคือ TBBS, CBS และ MBT ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาค่า Cure time พบว่า เวลาในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเร็วกว่ายางอีพียูรีเทนมาก เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่ที่ว่องไวอยู่ในโมเลกุลมากกว่ายางอีพียูรีเทน ทำให้กัมมันต์ที่เป็นสารวัลคาไนซ์เกิดการเชื่อมโยงได้มากกว่า ส่งผลให้เวลาในการขึ้นรูปของยางธรรมชาติน้อยกว่ายางอีพียูรีเทน โดยลักษณะการวัลคาไนซ์ของ

ยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นแบบ Reversion ในขณะที่ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางอีพดีเอ็มมีลักษณะเป็นแบบ Marching

3.1.2.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็ม

สมบัติการดึงของยางวัลคาไนซ์ตามเวลา 90% cure time ที่อุณหภูมิ 150 °C เมื่อทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยใช้ชิ้นทดสอบรูปดัมเบล Die Type C ด้วยอัตราการดึง 500 ± 50 มม./นาที ได้ผลดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สมบัติการดึงของยางธรรมชาติ (STR 20) และยางอีพดีเอ็ม (Keltan 512)

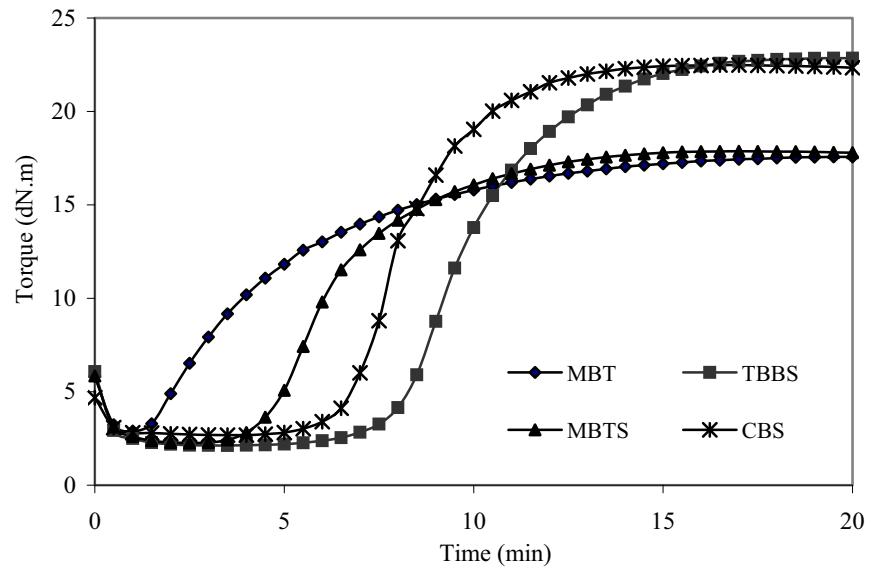
Rubber type	Accelerator type	Modulus (MPa) at					T.S. (MPa)	E.B. (%)
		100%	200%	300%	400%	500%		
NR (STR 20)	MBT	0.70	1.09	1.57	2.21	3.45	20.14	748
	MBTS	0.77	1.18	1.70	2.45	3.76	21.10	758
	CBS	0.98	1.65	2.52	3.93	7.82	22.00	629
	TBBS	0.97	1.55	2.33	3.54	6.09	22.35	656
EPDM (Keltan 512)	MBT	1.24	-	-	-	-	1.78	201
	MBTS	1.16	1.59	-	-	-	1.81	246
	CBS	1.42	-	-	-	-	1.79	187
	TBBS	1.27	-	-	-	-	1.75	192

ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการดึงได้มากกว่ายางอีพดีเอ็มเนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติมีความสม่ำเสมอจึงมีความสามารถในการตกผลึกได้ดีกว่ายางอีพดีเอ็ม เมื่อศึกษาผลของสารตัวเร่งในยางธรรมชาติพบว่า TBBS ให้ค่า Tensile strength มากที่สุดรองลงมาคือ CBS, MBTS และ MBT โดยค่าที่ได้จากการใช้สารตัวเร่งทั้ง 4 ชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก ส่วนยางอีพดีเอ็มพบว่าค่า Tensile strength มีค่าต่ำมากและใกล้เคียงกัน โดยยางอีพดีเอ็มเป็นยางที่มีความแข็งแรงต่ำเมื่อไม่ใส่สารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพเนื่องจากเป็นเทอร์พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลไม่สม่ำเสมอและไม่สามารถตกผลึกได้เมื่อยืด เมื่อเปรียบเทียบโมดูลัสของการใช้สารตัวเร่ง MBT, TBBS, MBTS และ CBS ในยางอีพดีเอ็ม พบว่า CBS ให้ค่าโมดูลัสสูงที่สุดรองลงมาคือ TBBS, MBT และ MBTS ตามลำดับ ส่วนในยางธรรมชาติพบว่า CBS ให้ค่าโมดูลัสสูงที่สุดรองลงมาคือ TBBS, MBTS และ MBT ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับค่าผลต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดกับแรงบิดต่ำสุดจากกราฟการวัลคาไนซ์ และยางที่มีค่าโมดูลัสสูงจะมีสมบัติการต้านการผิดรูปสูงจึงทำให้มีความสามารถในการยืดต่ำด้วย

3.2 สมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพดีเอ็มโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

3.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

ลักษณะกราฟการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ STR20/EPDM ที่อัตราส่วน 70/30 ที่ไม่ใส่สารตัวเติม ซึ่งเตรียมได้โดยการเบลนด์แบบทั่วไป (Simple blend) หรือ การผสมแบบปกติโดยใช้สารตัวเร่งกลุ่มโซลไซล คือ MBT, MBTS และสารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิโนไมด์ คือ CBS, TBBS ที่ทดสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน (Oscillating disk rheometer, ODR) ตามมาตรฐาน ASTM D2084 อุณหภูมิ 150 °C เป็นดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไปและใช้สารตัวเร่งต่างชนิด

สมบัติการวัลคาไนซ์ (Cure characteristics) ได้แก่ เวลาการสก็อช (Scorch time, T_{s_1}) เวลาการวัลคาไนซ์ (Cure time, $T_{c_{90}}$) และดัชนีการวัลคาไนซ์ (Cure rate index, CRI) รวมทั้งค่าแรงบิดต่ำสุด แรงบิดสูงสุด ผลต่างของค่าแรงบิด สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

Accelerator Type	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	Scorch time (min)	Cure time (min)	CRI (min^{-1})
MBT	2.81	17.57	14.76	1.79	11.00	10.86
MBTS	2.26	17.79	15.53	4.32	10.50	16.18
CBS	2.69	22.34	19.65	6.36	11.00	21.51
TBBS	2.12	22.85	20.73	7.40	13.50	16.39

จากลักษณะกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 3.4 และผลในตารางที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่าสารตัวเร่ง 4 ชนิดที่ใช้ ทำให้อยางเบลนด์ที่ได้มีเวลาสก็อชแตกต่างกันชัดเจน โดยมีลำดับ คือ $MBT < MBTS < CBS < TBBS$ ในขณะที่เวลาการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่ใช้ MBT, MBTS และ CBS มีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่ TBBS ใช้เวลาในการวัลคาไนซ์นานที่สุด ส่วนอัตราการวัลคาไนซ์ของ $MBT < MBTS \sim TBBS < CBS$

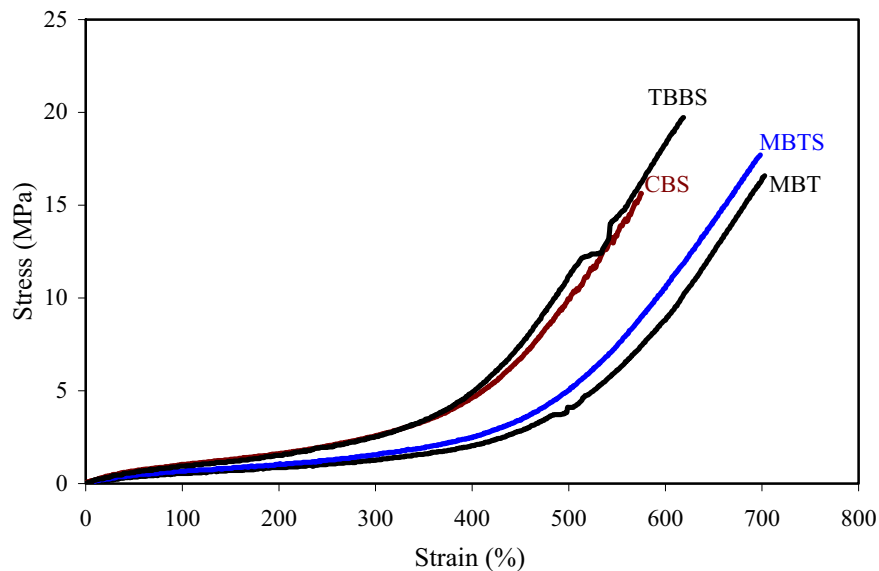
ผลต่างของค่าแรงบิดสูงสุดกับต่ำสุดของยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่งซัลฟิโนไมด์ CBS และ TBBS มีค่าสูงกว่าการใช้สารตัวเร่งไฮอะโซล MBT และ MBTS อย่างชัดเจน บ่งชี้ถึงความแตกต่างในด้านความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงและโมดูลัสของยางวัลคาไนซ์ที่ได้

3.2.2 สมบัติการดึง (Tensile properties)

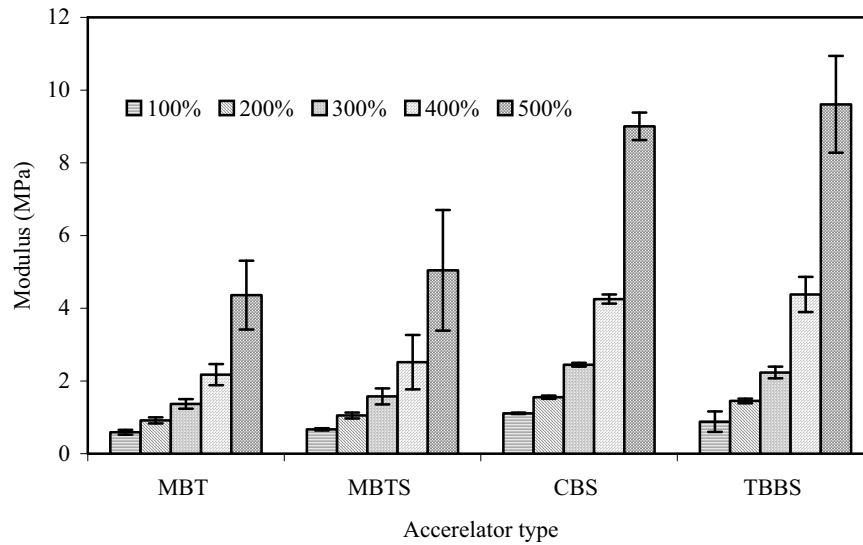
ยางเบลนด์ STR 20/EPDM ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 70/30 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีการผสมแบบทั่วไป มีสมบัติการดึงได้แก่ โมดูลัสที่ระยะยืด 100%, 200% และ 300% ความทนทานต่อแรงดึงจนขาด (tensile strength) และ ระยะยืดจนขาด (elongation at break) ซึ่งทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 ดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

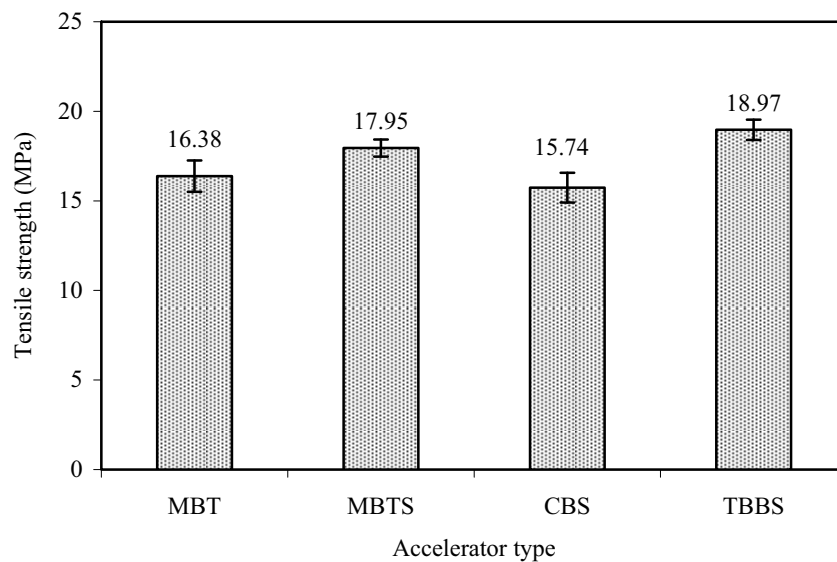
Accelerator type	Moduli (MPa) at					T.S. (MPa)	E.B. (%)
	100%	200%	300%	400%	500%		
MBT	0.59	0.92	1.37	2.17	4.36	16.38	701
MBTS	0.67	1.05	1.58	2.55	5.04	17.95	695
CBS	1.11	1.55	2.45	4.25	9.00	15.74	592
TBBS	0.88	1.45	2.23	4.38	9.61	18.97	631



รูปที่ 3.5 Stress-strain curves ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) โดยเทคนิคการเบลนด์แบบทั่วไป

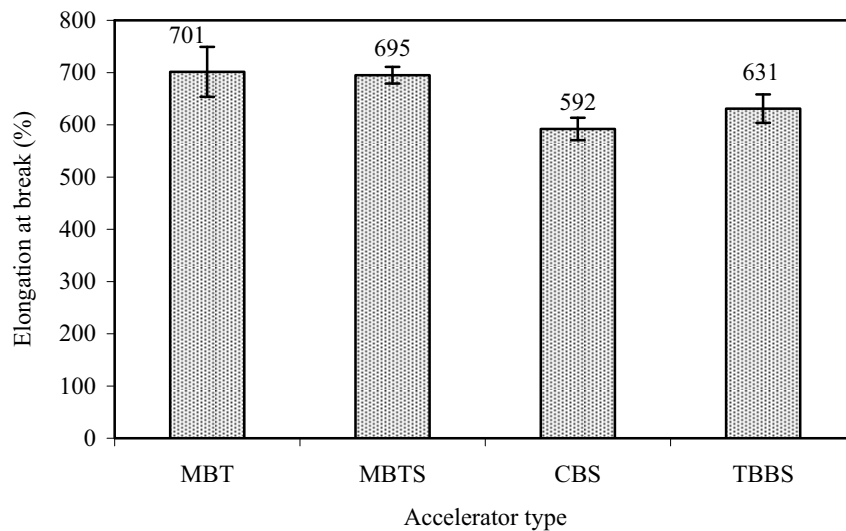


รูปที่ 3.6 โมดูลัสที่เปอร์เซ็นต์การยัดต่างๆของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป



รูปที่ 3.7 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไปและใช้สารตัวเร่งต่างชนิด

จากรูปที่ 3.6 จะเห็นว่าโมดูลัสของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้สารตัวเร่ง CBS และ TBBS มีค่าสูงกว่ายางเบลนด์ที่ใช้ MBT และ MBTS อย่างชัดเจน สอดคล้องกับค่าแรงบิดสูงสุด และผลต่างของค่าแรงบิดดังแสดงในรูปที่ 3.4 ยางที่มีค่าโมดูลัสสูงนี้ส่งผลให้ความสามารถในการยืดลดลงดังรูปที่ 3.8 สำหรับสมบัติความทนทานต่อแรงดึง พบว่ายางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้สารตัวเร่ง MBT และ CBS มีค่าความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน และมีค่าต่ำกว่าการใช้สารตัวเร่ง MBTS และ TBBS ตามลำดับ เป็นที่น่าสังเกตว่ายางเบลนด์ที่ใช้ MBTS และ TBBS มีอัตราการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกันมาก



รูปที่ 3.8 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

สมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ที่อัตราส่วน STR20/EPDM เท่ากับ 70/30 เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มล้วนซึ่งคอมปาวด์โดยใช้สูตรเดียวกัน เป็นดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 สมบัติการดึงของยางเบลนด์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มเต็ม

Accelerator type	STR 20		STR 20/EPDM 70/30		EPDM	
	T.S. (MPa)	E.B. (%)	T.S. (MPa)	E.B. (%)	T.S. (MPa)	E.B. (%)
MBT	20.14	738	16.38	701	1.78	201
MBTS	21.12	758	17.95	695	1.81	246
CBS	22.00	629	15.74	592	1.79	186
TBBS	22.35	656	18.97	631	1.75	192

จะเห็นได้ว่ายางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบ 70 ส่วนโดยน้ำหนักยังคงมีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดในระดับที่ดีถึงแม้ว่ายางอีพดีเอ็มจะมีความแข็งแรงต่ำมาก ทั้งนี้เนื่องจากยางเบลนด์ยังคงมีเฟสยางหลักเป็นยางธรรมชาติที่มีความแข็งแรงเชิงกลสูง

3.2.3 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density)

เมื่อนำยางเบลนด์วัลคาไนซ์ไปทดสอบหาความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการบวมพองในตัวทำละลาย โทลูอีนพบว่าการใช้สารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิनाไมต์ให้ยางที่มีความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงสูงกว่าการใช้สารตัวเร่งกลุ่มไฮดรอกซิล สอดคล้องกับค่าโมดูลัส และผลต่างของค่าแรงบิดจากกราฟการวัลคาไนซ์

ตารางที่ 3.7 ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์จากวิธีการผสมแบบทั่วไป

Accelerator type	MBT	MBTS	CBS	TBBS
Crosslink density (mol/m^3)	123	137	173	175

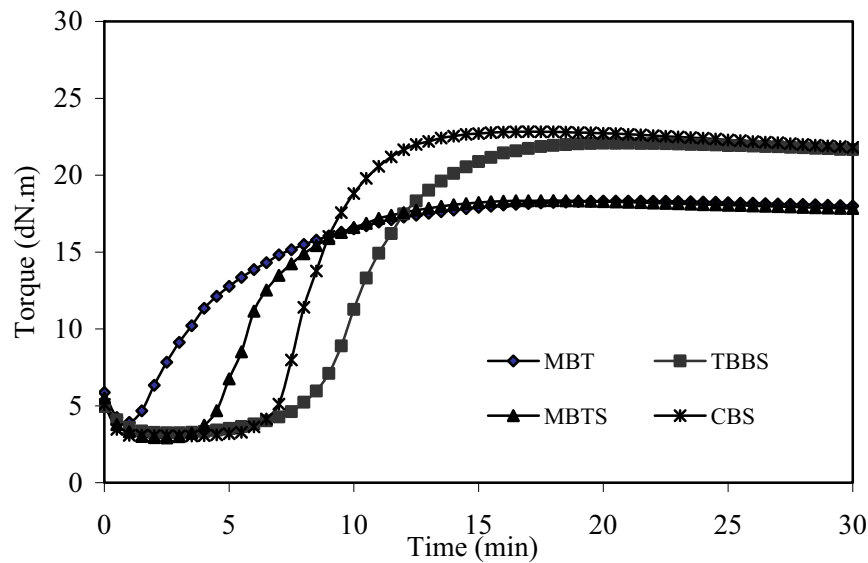
3.3 สมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้วิธีการผสมแบบลำดับขั้นและควบคุมความเข้มข้นของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมในยางต่างชนิด

3.3.1 ยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติม (Gum blends)

เตรียมยางเบลนด์โดยใช้วิธีการผสมแบบลำดับขั้นหรือแบบมาสเตอร์แบทให้ได้ยางเบลนด์ที่มีองค์ประกอบสุดท้ายเช่นเดียวกับยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป โดยทดลองเตรียมยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติมก่อน และใช้การเตรียม 2 ลักษณะคือ 1) เตรียมยางอีพิตีเอ็มมาสเตอร์แบทที่ประกอบด้วยสารเคมีทั้งหมดในสูตรยกเว้นยางธรรมชาติ จากนั้นนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาติล้วนที่ปรับความหนืดแล้ว และ 2) เตรียมยางมาสเตอร์แบทที่มีองค์ประกอบของซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก กำมะถัน ยกเว้นสารตัวเร่ง ของยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มแยกกัน จากนั้นใส่สารตัวเร่งในยางทั้งสองให้มีอัตราส่วนความเข้มข้นโดยน้ำหนักในยางอีพิตีเอ็มต่อยางธรรมชาติ เท่ากับ 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 และ 100/0 ก่อนที่จะนำมาเบลนด์เข้าด้วยกัน ซึ่งการเตรียมแบบที่สองนี้จะเตรียมโดยเลือกใช้สารตัวเร่งเพียงชนิดเดียวคือ TBBS

3.3.1.1 ยางเบลนด์ที่ได้จากการใช้มาสเตอร์แบทอีพิตีเอ็มที่ประกอบด้วยสารเคมีทั้งหมดก่อนเบลนด์กับยางธรรมชาติ

ลักษณะกราฟการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้ยางอีพิตีเอ็มมาสเตอร์แบทที่ประกอบด้วยสารเคมีทั้งหมดในสูตรก่อนที่จะนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาติล้วนที่ปรับความหนืดแล้ว ที่อุณหภูมิ 150 °C มีลักษณะดังรูปที่ 3.9 และสมบัติการวัลคาไนซ์สรุปได้ดังตารางที่ 3.8



รูปที่ 3.9 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบท

ตารางที่ 3.8 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบท

Accelerator type	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	Scorch time (min)	Cure time (min)	CRI (min^{-1})
MBT	3.91	18.31	14.4	1.65	11.00	10.70
MBTS	2.91	18.35	15.4	4.13	10.50	15.70
CBS	2.99	22.81	19.8	6.50	11.50	20.00
TBBS	3.24	22.08	18.8	6.88	14.00	14.04

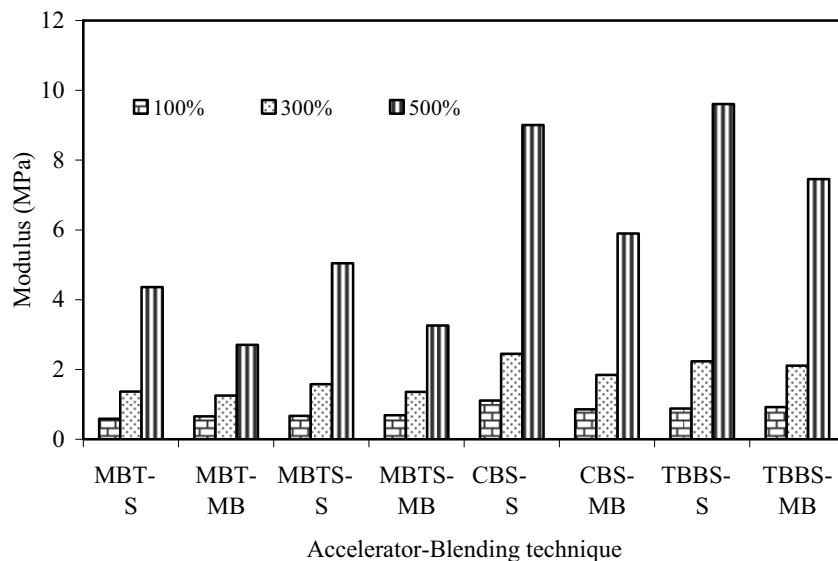
ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มแบบมาสเตอร์แบทดังรูปที่ 3.9 ให้ผลที่สอดคล้องกับการเบลนด์แบบทั่วไป (Simple blend) นั่นก็คือช่วง Scorch time ของ TBBS มากที่สุด รองลงมา คือ CBS, MBTS และ MBT ตามลำดับ และการเพิ่มขึ้นของค่าแรงบิด (M_H-M_L) ของ CBS มีค่ามากที่สุด รองลงมา คือ TBBS, MBTS และ MBT ตามลำดับ โดยค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดในยางเบลนด์แบบปกติและแบบมาสเตอร์แบทมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดเดียวกัน

ผลการทดสอบสมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทยางอีพิตีเอ็มที่มีสารเคมีทั้งหมดในตอนเริ่มต้น เป็นดังนี้

ตารางที่ 3.9 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้ยางอีพิตีเอ็มมาสเตอร์แบท

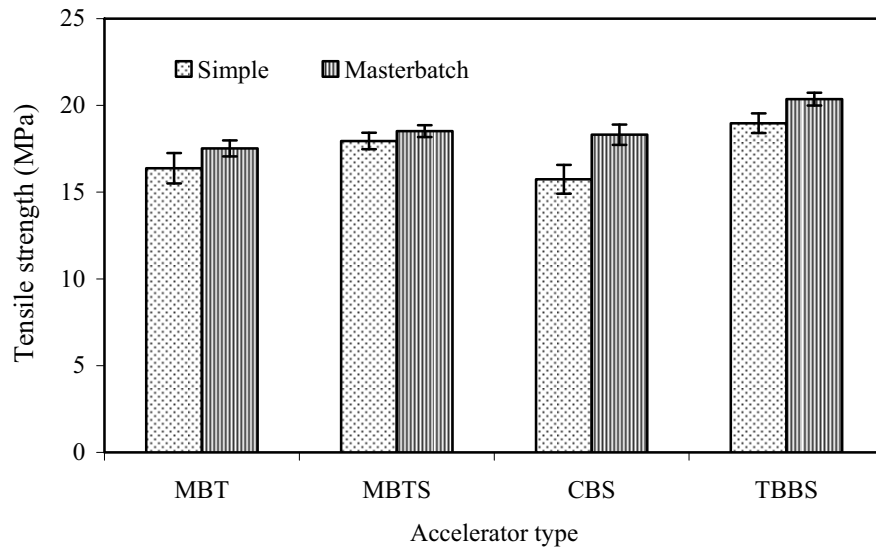
Accelerator Type	Moduli (MPa) at					T.S. (MPa)	E.B. (%)
	100%	200%	300%	400%	500%		
MBT	0.66	0.94	1.25	1.71	2.70	17.52	805
MBTS	0.69	1.00	1.36	1.95	3.26	18.52	777
CBS	0.86	1.28	1.85	2.89	5.90	18.31	681
TBBS	0.92	1.41	2.11	3.44	7.46	20.36	663

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไปกับการเตรียมโดยใช้ยางอีพิตีเอ็มมาสเตอร์แบท ได้ผลดังนี้

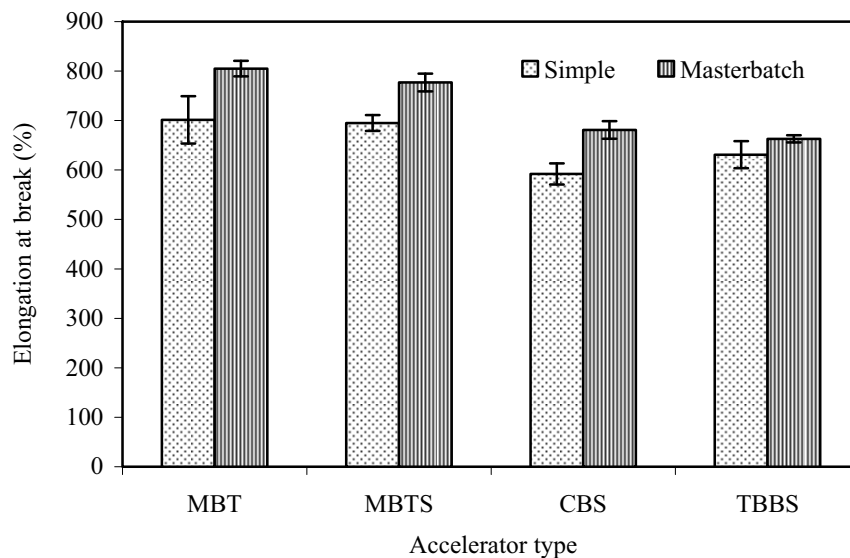


รูปที่ 3.10 โมดูลัสที่เปอร์เซ็นต์การยืด 100%, 300% และ 500% ของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบท (MB) เปรียบเทียบกับยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป (S)

โมดูลัสของยางเบลนด์ที่เตรียมจากการใช้มาสเตอร์แบทอีพิตีเอ็มผสมกับยางธรรมชาติมีค่าต่ำกว่าโมดูลัสของยางเบลนด์ที่ได้จากวิธีการผสมแบบทั่วไป โดยที่ระยะยืดต่ำคือ 100% และ 300% ค่าโมดูลัสไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ที่ระยะยืดสูงคือ 500% ค่าโมดูลัสของยางเบลนด์ที่ได้จากวิธีมาสเตอร์แบทมีค่าต่ำกว่ายางเบลนด์ที่ได้จากการผสมแบบปกติอย่างเห็นได้ชัด



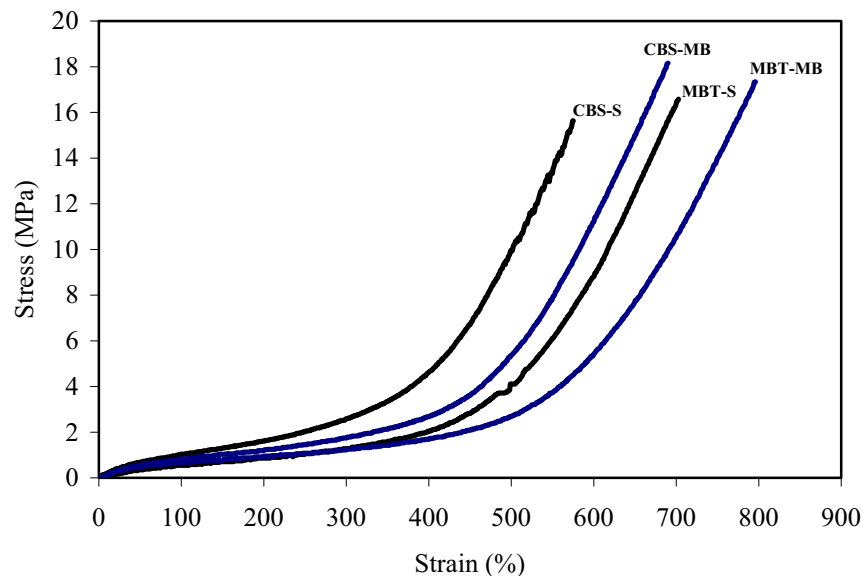
รูปที่ 3.11 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบท เปรียบเทียบกับยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป



รูปที่ 3.12 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบท เปรียบเทียบกับยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

สมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีมาสเตอร์แบทมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีการผสมแบบทั่วไปในทุกชนิดสารตัวเร่งที่ใช้แต่มีการเพิ่มขึ้นไม่มากนัก โดยการเพิ่มขึ้นของสมบัติเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS เห็นได้ชัดที่สุด ทั้งนี้จะเห็นว่ายางเบลนด์ที่ได้ยังคงรักษาสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยมของยางธรรมชาติไว้ได้มาก เนื่องจากที่อัตราส่วนการเบลนด์ STR/EPDM เท่ากับ 70/30 เมื่อยางทั้งสองมีความหนืดเริ่มต้นเท่ากันหรือใกล้เคียงกันจะทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นเฟสต่อเนื่องและยางอีพดีเอ็มเป็นเฟสกระจาย ดังนั้นยางเบลนด์จึงยังแสดงสมบัติส่วนใหญ่ของยางธรรมชาติไว้ และแสดงให้เห็นว่าการใส่ยางอีพดีเอ็มซึ่งมีความแข็งแรงต่ำมากในปริมาณ 30 ส่วนนั้น ไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของยางมากนัก

การเพิ่มขึ้นของสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบปกติ แสดงได้ดังกราฟความเค้น-ความเครียด ดังรูปที่ 3.13 โดยเลือกแสดงสมบัติของยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่ง MBT และ CBS เป็นตัวอย่าง



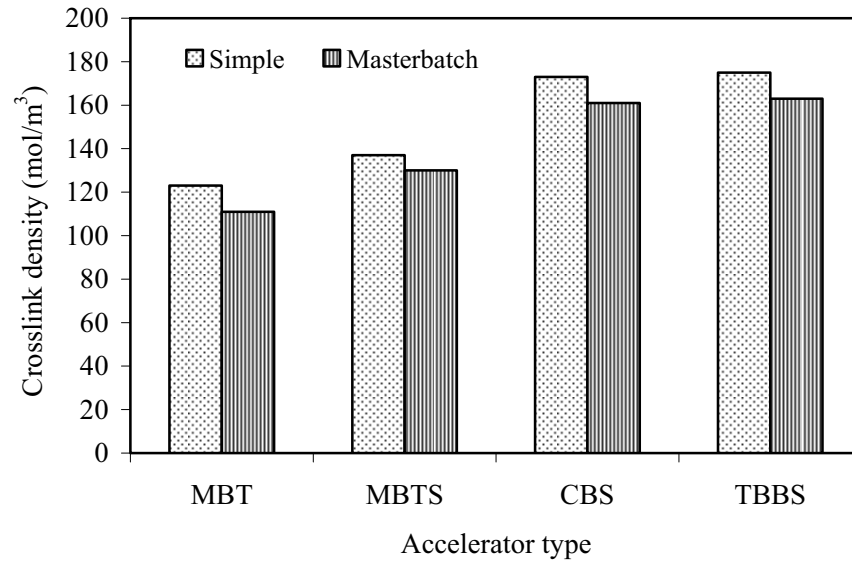
รูปที่ 3.13 Stress-strain curves ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) ที่เตรียมโดยเทคนิคการเบลนด์แบบทั่วไป (S) เปรียบเทียบกับการเบลนด์แบบมาสเตอร์แบท (MB) เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และ CBS

ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทฟิฟตีเอ็มผสมกับยางธรรมชาติ ซึ่งทดสอบโดยวิธีการบวมพองในโทลูอีน เป็นดังแสดงในตารางที่ 3.10

ตารางที่ 3.10 ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์จากวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบท

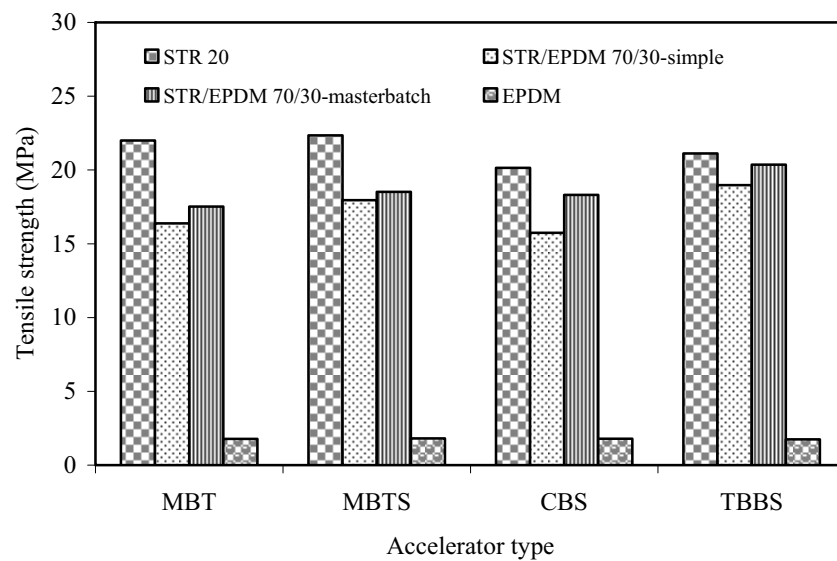
Accelerator type	MBT	MBTS	CBS	TBBS
Crosslink density (mol/m^3)	111	130	161	163

เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไปเมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดเดียวกันพบว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทมีค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงต่ำกว่ายางเบลนด์แบบทั่วปดังแสดงในรูปที่ 3.14 ทั้งที่ยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบปกติ ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าในการเบลนด์แบบทั่วไป หากมีการเคลื่อนย้ายของสารวัลคาไนซ์ไปยังเฟสยางธรรมชาติซึ่งเป็นเมทริกซ์หรือเป็นเฟสใหญ่ต่อเนื่องทำให้มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้นทำให้ยางเบลนด์วัลคาไนซ์บวมพองในตัวทำละลายน้อยกว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทซึ่งน่าจะมีการกระจายตัวของสารเคมีต่างๆ โดยเฉพาะสารวัลคาไนซ์สม่ำเสมอมากกว่าและทำให้เกิดการเชื่อมโยงได้สม่ำเสมอมากขึ้น ซึ่งวิธีการทดสอบความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการบวมพองนี้ไม่สามารถบอกถึงระดับการเชื่อมโยงในแต่ละเฟสของยางเบลนด์ได้ อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทมีค่าโมดูลัสและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงน้อยกว่า แต่มีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป

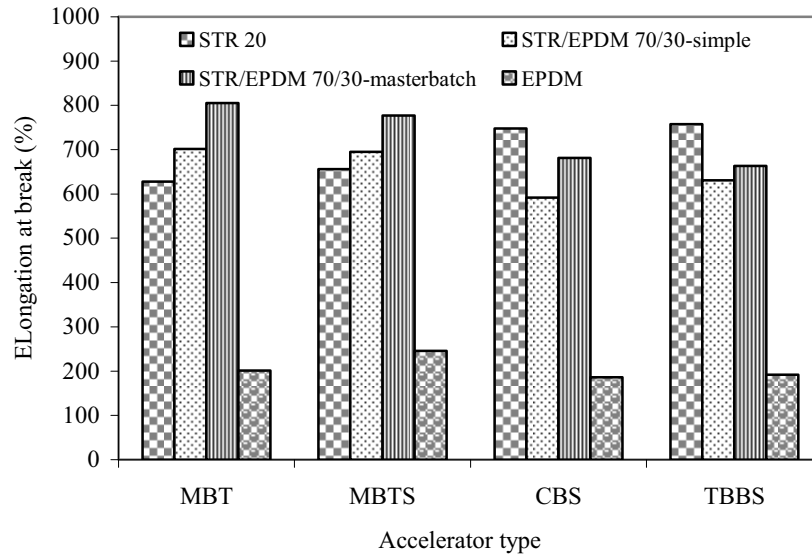


รูปที่ 3.14 ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและมาสเตอร์แบท

สมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 70/30 เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของยางธรรมชาติและยางอีพียดีเอ็มล้วน แสดงได้ดังรูปที่ 3.15 และ 3.16



รูปที่ 3.15 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางอีพียดีเอ็มล้วน

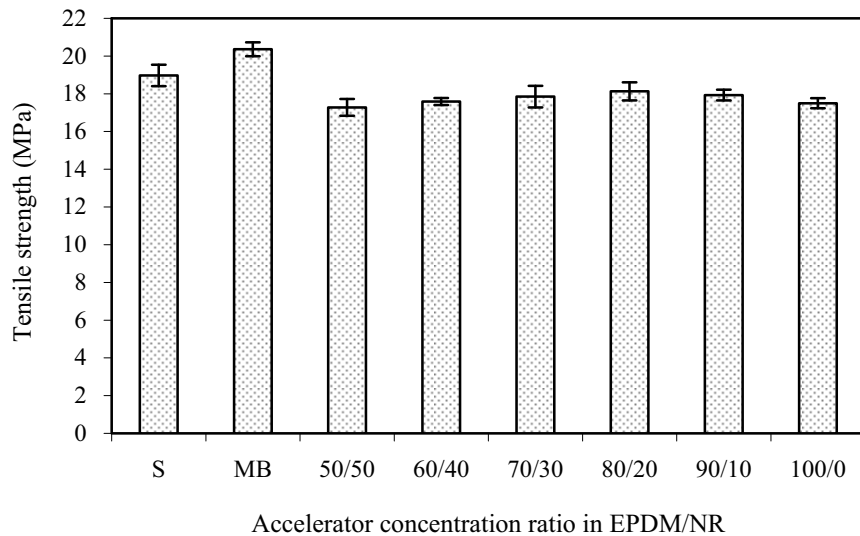


รูปที่ 3.16 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางอีพียีเอ็มล้วน

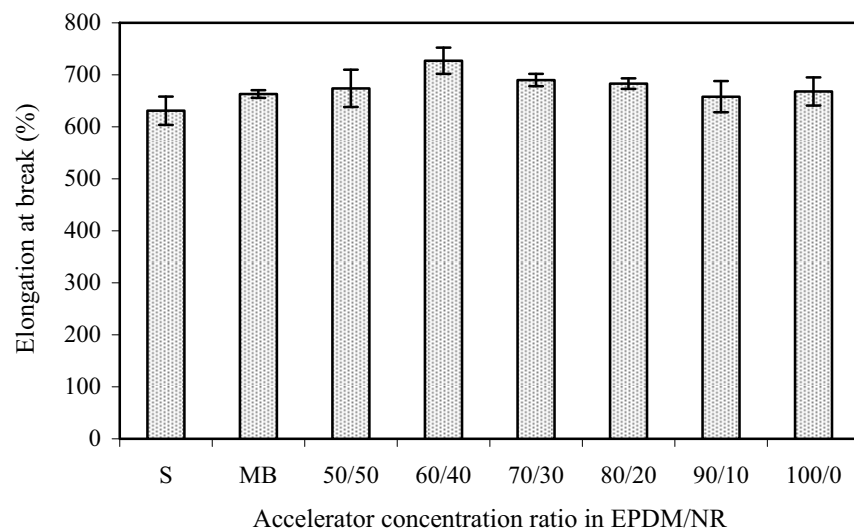
จากรูปที่ 3.15 และ 3.16 พบว่ายางเบลนด์ที่อัตราส่วน NR/EPDM เท่ากับ 70/30 ที่ได้ยังคงรักษาสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางธรรมชาติไว้ได้เป็นส่วนใหญ่ และการปรับปรุงสมบัติจากการเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทเห็นได้ชัดเจนมากที่สุดเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS

3.3.1.2 ยางเบลนด์ที่ได้จากการใช้มาสเตอร์แบทของยางอีพียีเอ็มและยางธรรมชาติที่มีความเข้มข้นของสารตัวเร่งเริ่มต้นต่างกัน

จากผลการทดลองที่ผ่านมา พบว่าการใช้สารตัวเร่ง TBBS ให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุด จึงเลือกสารตัวเร่งชนิดนี้เพื่อใช้ในการเตรียมยางเบลนด์ด้วยวิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบทโดยมีการควบคุมความเข้มข้นของสารตัวเร่งในยางทั้งสอง เตรียมมาสเตอร์แบทของยาง STR 20 และ EPDM ซึ่งประกอบด้วยสารกระตุ้นและก้ำมะถันก่อนที่จะนำมาใส่สารตัวเร่งให้มีความเข้มข้นของสารตัวเร่งในยางอีพียีเอ็มตอนเริ่มต้นสูงกว่าในยางธรรมชาติโดยคำนวณให้ความเข้มข้นของสารตัวเร่งในเฟสยางอีพียีเอ็มเริ่มต้นสูงกว่าในเฟสยางธรรมชาติเป็นสัดส่วน 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 และ 100/0 เมื่อนำยางมาสเตอร์แบทมาเบลนด์เข้าด้วยกันแล้วทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ พบว่ายางเบลนด์ที่ได้จากการใช้มาสเตอร์แบทที่มีความเข้มข้นของสารตัวเร่งเริ่มต้นต่างกัน ให้ยางเบลนด์สุดท้ายที่มีค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) ค่าแรงบิดสูงสุด (M_H) เวลาสก็อช (Scorch time) และเวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time) ใกล้เคียงกันเนื่องจากในสูตรยางเบลนด์สุดท้ายแล้วยังคงมีปริมาณสารตัวเร่งปริมาณเท่ากัน เมื่อนำยางเบลนด์ไปวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ตามเวลา 90% cure time แล้วทดสอบสมบัติการดึง ได้ผลการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.17-3.18



รูปที่ 3.17 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้วิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบทที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นในยาง EPDM/NR ต่างๆ เปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป (S) และแบบที่ใช้ยางอีพดีเอ็มมาสเตอร์แบท (MB)



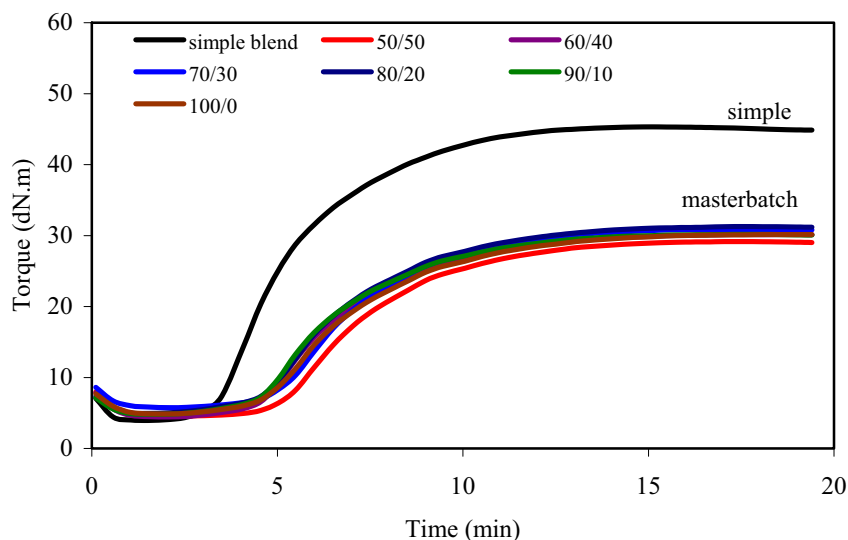
รูปที่ 3.18 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้วิธีการผสมแบบมาสเตอร์แบทที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นในยาง EPDM/NR ต่างๆ เปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป (S) และแบบที่ใช้ยางอีพดีเอ็มมาสเตอร์แบท (MB)

จากการทดลองปรับเปลี่ยนความเข้มข้นเริ่มต้นในเฟสของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะนำมายางทั้งสองมาเบลนด์เข้าด้วยกัน พบว่าไม่มีผลปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ที่ได้ โดยพบว่าค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำกว่าการผสมแบบทั่วไปและการผสมโดยใช้มาสเตอร์แบทยางอีพดีเอ็มตามลำดับ แต่ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ายางเบลนด์ที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ลำดับการผสมแตกต่างกันสามแบบนี้ให้ผลแตกต่างกันไม่มากนัก ซึ่งน่าจะเป็นผลจากความแข็งแรงของเมทริกซ์ยางธรรมชาติเอง ประกอบกับการใช้ระบบการวัลคาไนซ์แบบกัมมันตกตึงซึ่งมีปริมาณสารตัวเร่งเพียง 4 มิลลิโมล คิดเป็นน้ำหนักได้เท่ากับ 0.67, 0.95, 1.06 และ 1.33 phr สำหรับสารตัวเร่ง MBT, TBBS, CBS MBTS ตามลำดับ

จากผลการทดลองกับยางที่ไม่ใส่สารตัวเติมซึ่งเตรียมแบบมาสเตอร์แบทช์นั้นพบว่าการใส่สารเคมีทั้งหมดในสูตรซึ่งประกอบด้วยสารกระตุ้น (ซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริก) สารตัวเร่ง และกำมะถัน ลงในยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะเบลนด์ร่วมกับยางธรรมชาติให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดที่ดีที่สุด จึงเลือกวิธีนี้ในการเตรียมยางสูตรที่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำและน้ำมันต่อไป ศึกษาโดยใช้สารตัวเร่ง TBBS

3.3.2 ยางเบลนด์ที่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำ (Carbon black filled blends)

สมบัติของยางเบลนด์ที่มีปริมาณเขม่าดำ N-550 50 phr และน้ำมันแนฟทีนิก 10 phr ที่เตรียมได้โดยวิธีการผสมแบบทั่วไปซึ่งทำโดยเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะใส่กรดสเตียริก ซิงค์ออกไซด์ สารตัวเร่ง เขม่าดำ สลับกับน้ำมัน และกำมะถันตามลำดับ เปรียบเทียบกับยางเบลนด์ที่เตรียมโดยการใส่เขม่าดำและน้ำมันลงในมาสเตอร์แบทช์ยางอีพดีเอ็ม (ที่มีสารเคมีอื่นๆทั้งหมดอยู่ก่อนแล้ว) และใส่ลงในยางธรรมชาติให้มีอัตราส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของเขม่าดำในเฟสยางอีพดีเอ็มสูงกว่าในเฟสยางธรรมชาติเป็นสัดส่วน 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 และ 100/0 ก่อนที่จะนำมาสเตอร์แบทช์ทั้งสองมาเบลนด์กันให้ได้อัตราส่วนของยาง STR/EPDM เท่ากับ 70/30 ตามต้องการ เมื่อนำยางเบลนด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.19 และตารางที่ 3.11



รูปที่ 3.19 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์แบบทั่วไปเปรียบเทียบกับแบบมาสเตอร์แบทช์ที่ใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยาง EPDM/NR ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 150 °C

จากรูปที่ 3.19 พบว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมีช่วงเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้และเวลาการวัลคาไนซ์สั้นกว่า แต่มีค่าแรงบิดสูงสุดและค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) สูงกว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทช์ซึ่งเตรียมโดยใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำต่างกันอย่างชัดเจน โดยที่ยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทช์ที่สัดส่วนสารตัวเติมเขม่าดำเริ่มต้นต่างกันให้ Scorch time, Cure time และ $M_H - M_L$ ที่ใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เนื่องจากการผสมแบบทั่วไปที่มียางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มรวมกันตั้งแต่เริ่มต้น เมื่อผสมกับสารเคมีต่างๆรวมทั้งสารตัวเติมทำให้อุณหภูมิของยางสูงขึ้น ซึ่งมีผลลด Scorch time และ Cure time ได้เมื่อเปรียบเทียบกับเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทช์ซึ่งสารวัลคาไนซ์ทั้งหมดถูกใส่ไว้ในยางอีพดีเอ็มก่อนและการผสมเขม่าดำลงในยางทั้งสองนั้นกระทำแยกกันก่อนที่จะนำมาเบลนด์เข้าด้วยกันในตอนสุดท้าย ทำให้เวลาที่ส่วนของยางธรรมชาติถูกผสมกับสารวัลคาไนซ์สั้นลงและทำให้การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทช์ต่ำกว่าแบบปกติ เนื่องจากการทดลองได้ควบคุมให้เวลาในการผสมบนลูกกลิ้งโดยรวมของการเตรียมยางเบลนด์ทั้งสองเทคนิคมีเวลาเท่าๆกันเพื่อให้ระดับของการตัดสายโซ่

โมเลกุลเนื่องจากการบิดไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นการที่ยางเบลนด์ทั้งสองมีค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดต่างกัน น่าจะเป็นผลมาจากความไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของสารตัวเติมเขม่าดำ ซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการผิวดรูปหรือการต้านทานต่อการหมุนของโรเตอร์ ซึ่งการปรับปรุงการกระจายตัวของสารตัวเติมในยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบททำให้โมดูลัสของยางลดลงได้

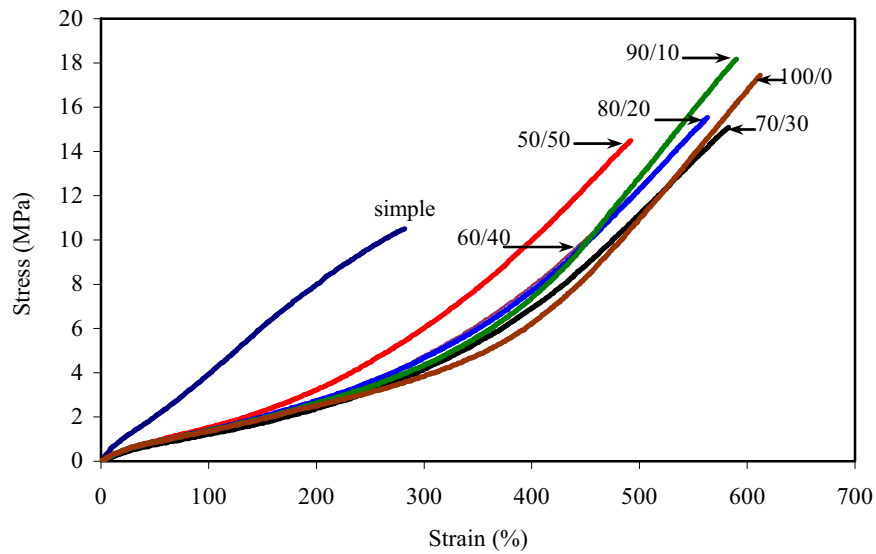
ตารางที่ 3.11 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์แบบทั่วไปและมาสเตอร์แบทที่ใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยางทั้งสองต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 °C

Blend type	Filler conc. ratio EPDM/NR	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
Simple Masterbatch	-	3.95	45.32	41.37	3.03	9.50	15.46
	50/50	4.57	29.15	24.58	4.72	11.50	14.75
	60/40	4.41	30.14	25.73	4.18	11.00	14.66
	70/30	5.76	30.87	25.11	4.33	11.00	14.99
	80/20	4.94	32.27	27.33	3.79	12.00	12.18
	90/10	4.81	30.16	25.35	3.89	11.00	14.06
	100/0	4.85	31.15	26.30	4.03	12.00	12.55

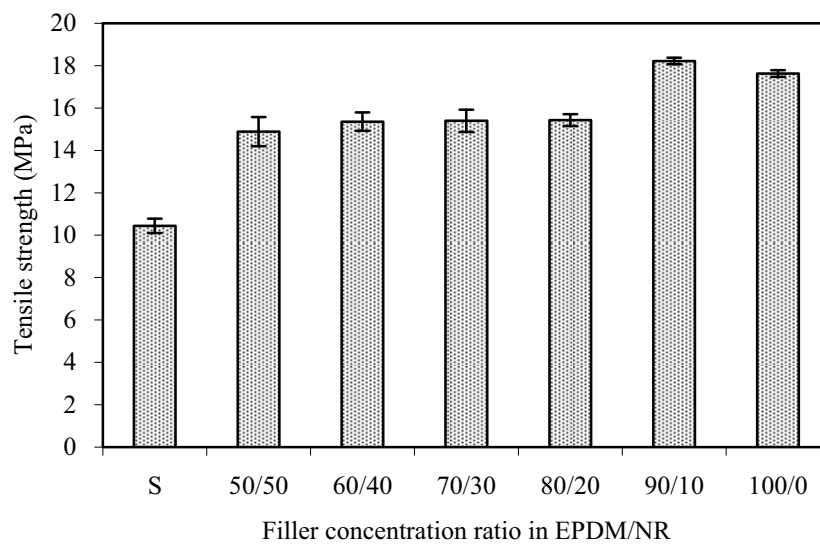
เมื่อนำยางเบลนด์วัลคาไนซ์ที่ได้จากการเตรียมทั้งแบบทั่วไปและแบบมาสเตอร์แบทไปทดสอบสมบัติการดึงได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3.12 และรูปที่ 3.20-3.23

ตารางที่ 3.12 สมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบมาสเตอร์แบทที่ใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยาง EPDM/NR ต่างกัน

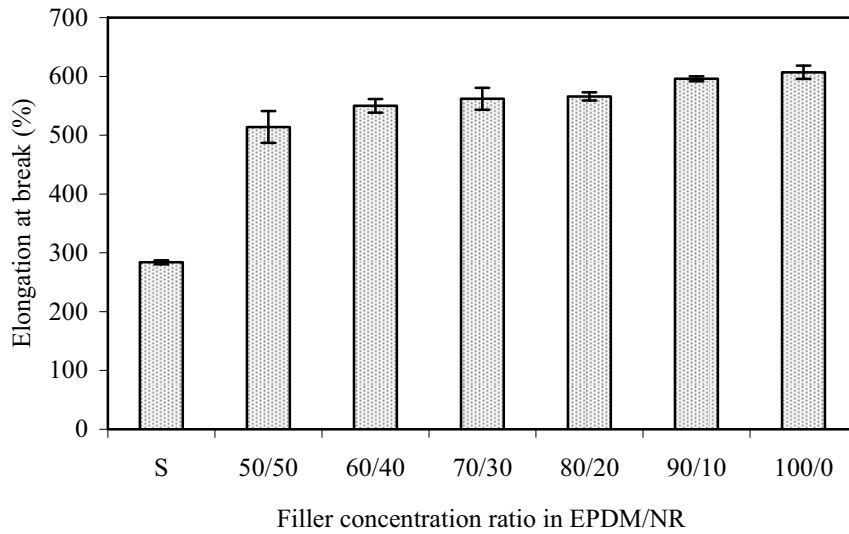
Blend type	Filler conc. ratio EPDM/NR	Moduli (MPa) at					T.S. (MPa)	E.B. (%)
		100%	200%	300%	400%	500%		
Simple Masterbatch	-	3.69	7.70	-	-	-	10.44	284
	50/50	1.49	3.09	5.71	9.42	13.76	14.89	514
	60/40	1.40	2.79	5.03	8.29	12.91	15.36	550
	70/30	1.35	2.66	4.66	7.68	12.26	15.40	562
	80/20	1.36	2.64	4.51	7.46	12.04	15.43	566
	90/10	1.38	2.63	4.40	7.48	12.43	18.22	596
	100/0	1.41	2.62	4.04	6.52	11.37	17.63	607



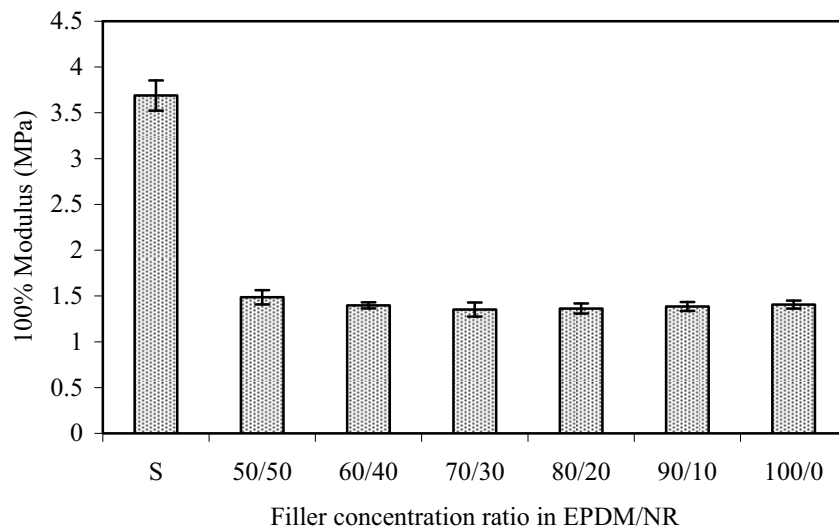
รูปที่ 3.20 Stress-strain curves ของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบมาสเตอร์แบทที่ใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำ (N-550) ในเฟสยาง EPDM/NR ต่างกัน



รูปที่ 3.21 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์สูตรที่มีเขม่าดำ N550 ปริมาณ 50 phr เตรียมโดยวิธีมาสเตอร์แบทเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป (S)



รูปที่ 3.22 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์สูตรที่มีเขม่าดำ N550 ปริมาณ 50 phr เตรียมโดยวิธีมาสเตอร์แบท เปรียบเทียบกับการเบลนด์แบบทั่วไป (S)



รูปที่ 3.23 โมดูลัสที่ 100 % ของยางเบลนด์สูตรที่มีเขม่าดำ N550 ปริมาณ 50 phr เตรียมโดยวิธีมาสเตอร์แบท เปรียบเทียบกับการเบลนด์แบบทั่วไป (S)

จากรูปที่ 3.20-3.23 พบว่าการเบลนด์ยางโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป ให้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติการดึงสุดท้าย (Ultimate tensile properties) นั้นคือความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดขาดต่ำกว่ายางเบลนด์ที่เตรียมโดยวิธีมาสเตอร์แบท ซึ่งบ่งชี้ว่ายางที่เตรียมจากการเบลนด์ทั้งสองแบบมีความสม่ำเสมอของเขม่าดำที่กระจายตัวในยางเบลนด์แตกต่างกัน เมื่อเปรียบเทียบที่สัดส่วนสารตัวเติมเขม่าดำเริ่มต้นต่างกัน พบว่าที่สัดส่วน 90/10 ให้ความทนทานต่อแรงดึงสูงสุด รองลงมาคือที่สัดส่วน 100/0, 80/20, 70/30, 60/40 และ 50/50 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาค่าโมดูลัสจะพบว่าการเบลนด์แบบทั่วไปให้ยางเบลนด์ที่มีโมดูลัสสูงกว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทมากทั้งที่เป็นยางเบลนด์ที่มีปริมาณเขม่าดำและน้ำมันรวมถึงองค์ประกอบอื่นๆเท่ากันซึ่งสอดคล้องกับค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดในกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 3.19

ในการผสมแบบมาสเตอร์แบท ยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มถูกนำมาผสมเข้าด้วยกันในตอนหลังสุดทำให้การเคลื่อนย้ายของสารเคมีระหว่างการผสมเกิดขึ้นได้น้อยลง และการปรับให้ความเข้มข้นของสารตัวเติมเข้ามาดำในยางอีพดีเอ็มสูงกว่าในยางธรรมชาติก่อนที่จะเบลนด์เพื่อชดเชยการเคลื่อนย้ายไปยังเฟสของยางธรรมชาติ ทำให้ความเข้มข้นของสารตัวเติมในยางทั้งสองเฟสในยางเบลนด์ที่ได้ในตอนสุดท้ายมีระดับใกล้เคียงกันมากขึ้น ในขณะที่การผสมแบบทั่วไป สารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมสามารถเคลื่อนย้ายไปยังเฟสที่ชอบมากกว่าได้ในระหว่างการผสมและระหว่างการวัลคาไนซ์ ทำให้สุดท้ายแล้วยางเบลนด์ที่ได้มีการกระจายตัวของสารเคมีในยางทั้งสองเฟสแตกต่างกันมากกว่าการเบลนด์ยางแบบทั่วไปทำให้การกระจายตัวของสารตัวเติมในเฟสยางทั้งสองและระหว่างเฟสดี้อยกว่าการเบลนด์แบบมาสเตอร์แบท ทำให้ยางมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนรูปสูงกว่า

การทดสอบความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการบวมพองของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบมาสเตอร์แบทชนิดที่มีสารตัวเติม ได้ผลดังตารางที่ 3.13

ตารางที่ 3.13 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบมาสเตอร์แบทที่ใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเข้ามาดำ (N-550) ในเฟสยาง EPDM/NR ต่างกัน

Filler concentration ratio EPDM/NR	Crosslink density (mol/m ³)
Simple blend	517
50/50	268
60/40	268
70/30	268
80/20	268
90/10	231
100/0	249

แม้ว่าวิธีการทดสอบหาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการบวมพองกับยางที่มีสารตัวเติมจะไม่สามารถบอกค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลยางได้อย่างแท้จริง เพราะการใส่สารตัวเติมลงในยางทำให้ลดการบวมพองของยางในโทลูอีน เนื่องจากอนุภาคของสารตัวเติมและผลจากอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติม ทำให้ค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่คำนวณได้สูงกว่าความเป็นจริง อย่างไรก็ตามจากค่าที่ได้จะเห็นว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบท ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าโมดูลัสและการเพิ่มขึ้นของแรงบิดจะเห็นว่ามีค่าสูงเช่นเดียวกัน จึงเป็นไปได้ว่าการที่ยางธรรมชาติซึ่งเป็นเมทริกซ์มีความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงและปริมาณสารตัวเติมมากกว่ายางอีพดีเอ็มซึ่งเป็น Dispersed phase จะทำให้ยางเบลนด์เกิดการบวมพองได้น้อยลงในโทลูอีน

3.4 สมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ

การเบลนด์ยางโดยกระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำได้โดยใช้ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนให้เริ่มเกิดปฏิกิริยาขั้นต้นของปฏิกิริยารวกลาไนซ์ก่อนที่จะนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ ในขั้นตอนการให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มก่อนนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อให้เกิดการกราฟต์ของสารตัวเร่งบนโมเลกุลยางอีพดีเอ็ม (Accelerator grafted EPDM) ในขั้นเริ่มต้นของปฏิกิริยารวกลาไนซ์ก่อนที่จะเกิดการเชื่อมโยง เพื่อลดปัญหาความแตกต่างของอัตราการรวกลาไนซ์ระหว่างยางทั้งสองชนิดและความไม่สม่ำเสมอของการกระจายตัวของสารตัวเร่งเนื่องจากการเคลื่อนย้าย (migration) ในการศึกษายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟนี้ จะศึกษาทั้งกรณีที่ใช้และไม่ใช้สารตัวเติมเข้ามาดำในสูตรยางคอมปาวด์

3.4.1 ยางเบลนด์ NR/EPDM ที่อัตราส่วน 70/30 แบบรีแอกทีฟชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

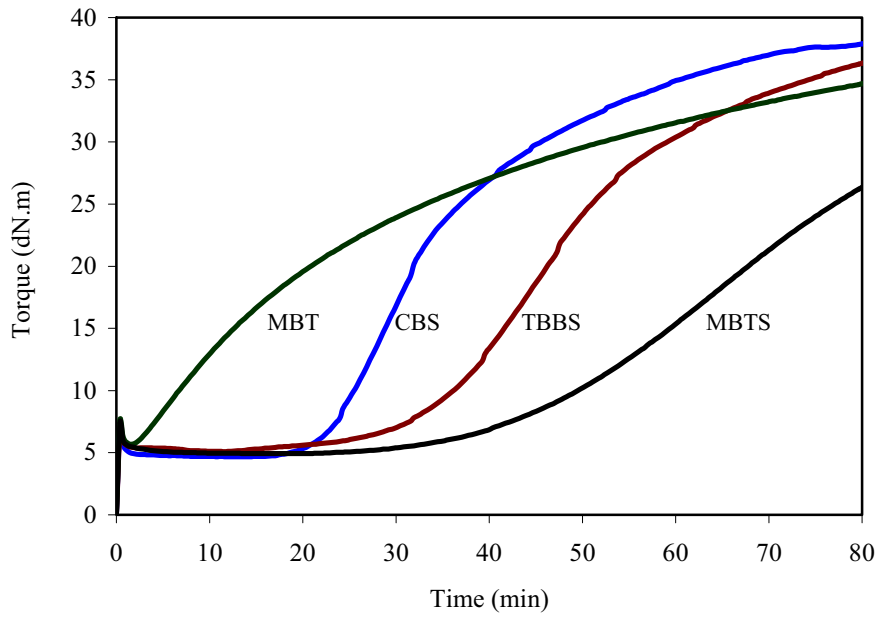
3.4.1.1 ลักษณะการรวกลาไนซ์ของยางคอมปาวด์อีพดีเอ็ม และการเตรียม Preheated EPDM

เตรียมคอมปาวด์ของยางอีพดีเอ็มโดยใส่สารเคมีต่างๆในสูตรทั้งหมดยกเว้นยางธรรมชาติลงในยางอีพดีเอ็ม (ยางอีพดีเอ็ม 30 phr, ซิงค์ออกไซด์ 4 phr, กรดสเตียริก 2 phr, กำมะถัน 2.5 phr และสารตัวเร่ง 4 มิลลิโมล) ทำการบดผสมยางกับสารเคมีบนเครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง แล้วนำยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ได้มาหาค่าเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้หรือเวลาสกอช (Scorch time) ที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C เพื่อที่จะกำหนดเวลาที่ต้องใช้ในการให้ความร้อนก่อนที่จะนำไปเบลนด์ ค่า Scorch time และค่าแรงบิดต่ำสุดของยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ใช้สารตัวเร่งแต่ละชนิดมีค่าดังแสดงในตารางที่ 3.14 ซึ่งลักษณะกราฟการรวกลาไนซ์ของยางอีพดีเอ็มที่อุณหภูมิทั้งสองเป็นดังรูปที่ 3.24 และ 3.25

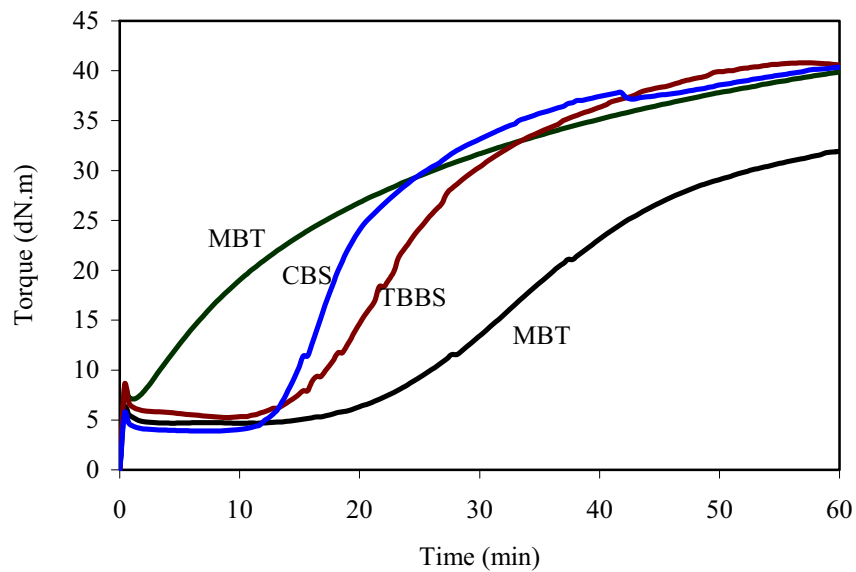
ตารางที่ 3.14 ค่าแรงบิดต่ำสุดและเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C ของยางคอมปาวด์อีพดีเอ็ม เมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดต่างๆ

Accelerator type	140 °C		150 °C	
	M _L (dN.m)	Scorch time (min)	M _L (dN.m)	Scorch time (min)
CBS	4.67	21.00	3.91	12.10
TBBS	5.09	25.42	5.25	13.51
MBT	5.68	3.27	7.11	2.21
MBTS	4.92	35.00	4.68	18.21

การเพิ่มอุณหภูมิจาก 140 °C เป็น 150 °C มีผลให้ค่า Scorch time ของยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มสั้นลงประมาณ 1.5 -2 เท่า พบว่าการใช้สารตัวเร่ง MBT ในยางอีพดีเอ็มทำใหยางมี Scorch time สั้นกว่าการใช้สารตัวเร่งชนิดอื่นๆมาก ซึ่งให้ผลในลักษณะเดียวกับการใช้สารตัวเร่งชนิดนี้ในการเตรียมยางรวกลาไนซ์ของยางอีพดีเอ็ม

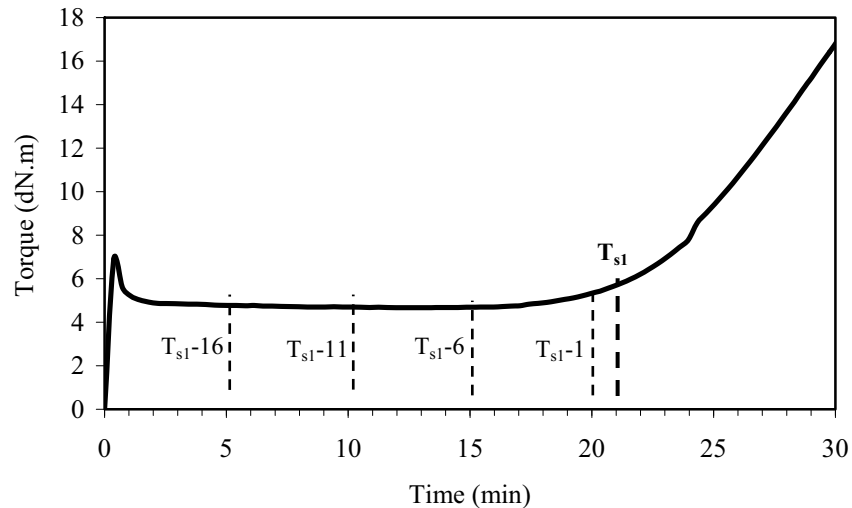


รูปที่ 3.24 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มเมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 140 °C



รูปที่ 3.25 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์อีพดีเอ็ม เมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 150 °C

ตัวอย่างการกำหนดเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ หรือ เพื่อเตรียม Preheated EPDM โดยยืดเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้เป็นหลัก และทำการให้ความร้อนเป็นระยะเวลา ต่างๆที่สั้นกว่า Scorch time ดังแสดงในรูปที่ 3.26 เพื่อให้ยาง Preheated EPDM ยังคงสามารถแปรรูปได้



รูปที่ 3.26 ตัวอย่างการกำหนดเวลาที่ใช้ในการเตรียม Preheated EPDM เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS ที่อุณหภูมิ 140 °C

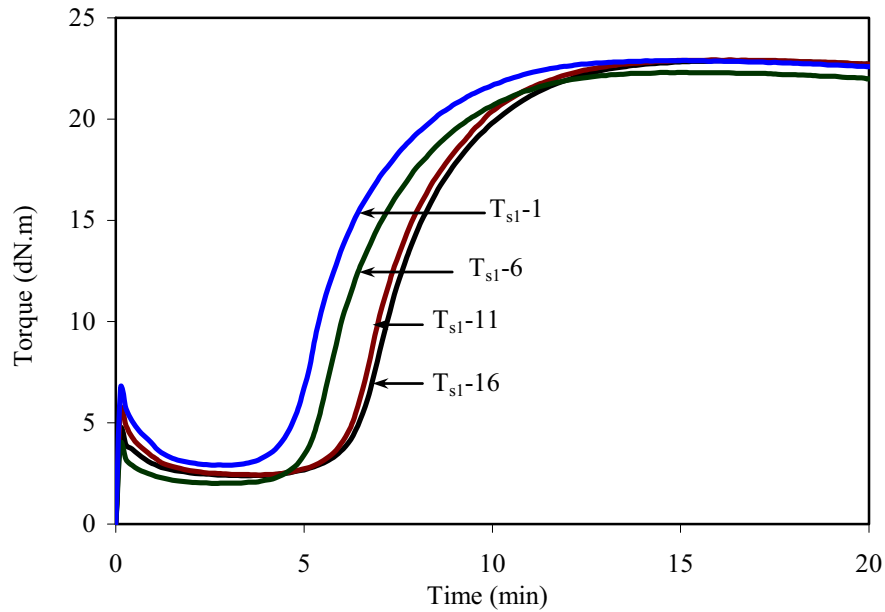
3.4.1.2 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชนิดไม่ใส่สารตัวเติม เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS

นำยางธรรมชาติมาเบลนด์กับยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C แล้วให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนยาง NR/EPDM เท่ากับ 70/30 และมีองค์ประกอบสุดท้ายเช่นเดียวกับยางเบลนด์ที่เตรียมแบบ Simple blend เมื่อนำยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ได้ไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C และสมบัติการดึง ได้ผลดังตารางที่ 3.15

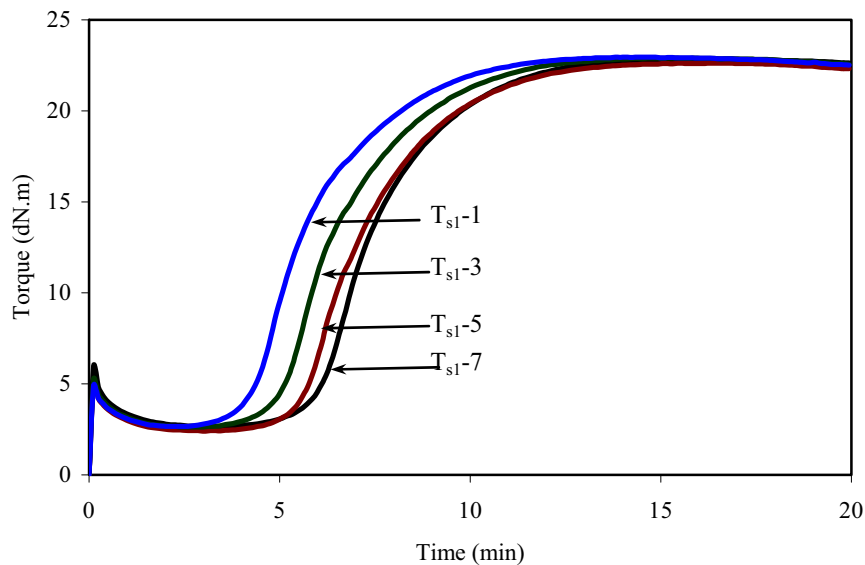
ตารางที่ 3.15 สมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และอุณหภูมิการ Preheat ที่ 140 °C และ 150 °C

Preheating temp. (°C)	Preheating time (min)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	90% Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
140 °C (T _{s1} = 21 min)	T _{s1} -16	2.38	22.89	20.51	5.91	15.10	10.88
	T _{s1} -11	2.42	22.93	20.51	5.70	10.30	21.74
	T _{s1} -6	2.01	22.30	20.29	4.85	9.20	22.99
	T _{s1} -1	2.90	22.90	20.00	4.35	8.85	22.22
150 °C (T _{s1} = 13 min)	T _{s1} -7	2.66	22.85	20.19	5.59	10.41	20.75
	T _{s1} -5	2.41	22.62	20.21	5.21	10.05	20.66
	T _{s1} -3	2.63	22.90	20.27	4.68	9.45	20.96
	T _{s1} -1	2.66	22.94	20.28	3.90	8.70	20.83

ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์สุดท้ายที่ได้จากการใช้ยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C มีลักษณะเหมือนกันดังรูปที่ 3.27-3.28 นั่นคือการให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มนานขึ้นมีผลให้เวลาการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์สั้นลง



รูปที่ 3.27 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และอุณหภูมิการ Preheat 140 °C



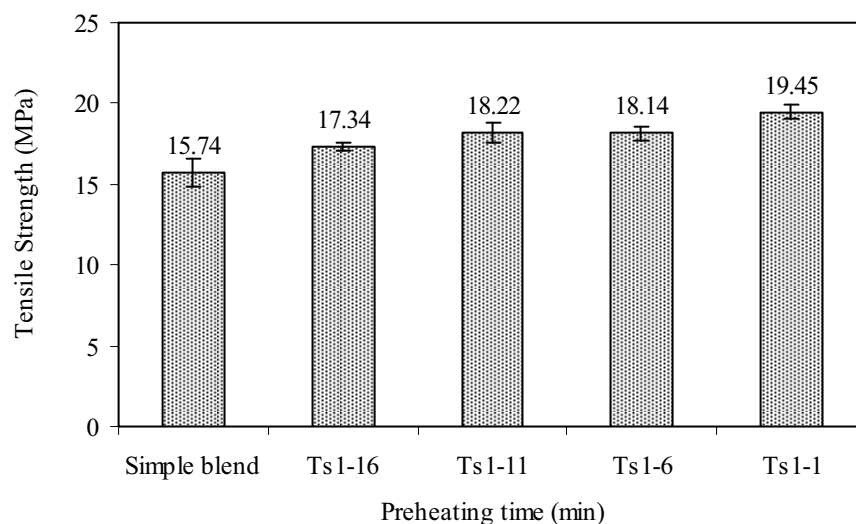
รูปที่ 3.28 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และอุณหภูมิการ Preheat 150 °C

การเพิ่มเวลาในการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มให้มากขึ้น ทำให้เวลาการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์มีค่าลดลงเรื่อยๆ ทั้งนี้เพราะ การ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็ม เป็นการให้ความร้อนแก่ยางเพื่อทำให้สารเคมีต่างๆ ในยางได้แก่ สารวัลคาไนซ์ สารตัวเร่งและสารกระตุ้น เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เรียกว่าแอกทีฟซัลเฟอร์เรติคูลเอชัน (Active sulphurating agent) แล้วเกิดปฏิกิริยาต่อกับโมเลกุลของยางอีพดีเอ็ม เกิดเป็น Rubber – bound intermediate การให้ความร้อนกับยางเป็นระยะเวลาต่างๆกัน ทำให้ระดับการดำเนินไปของปฏิกิริยาแตกต่างกันด้วย ในระยะแรกเป็นการทำให้สารตัวเร่งเกิดปฏิกิริยากับกำมะถันในสภาวะที่มีซิงค์ออกไซด์เป็นตัวกระตุ้นได้เป็นแอกทีฟซัลเฟอร์เรติคูลเอชัน

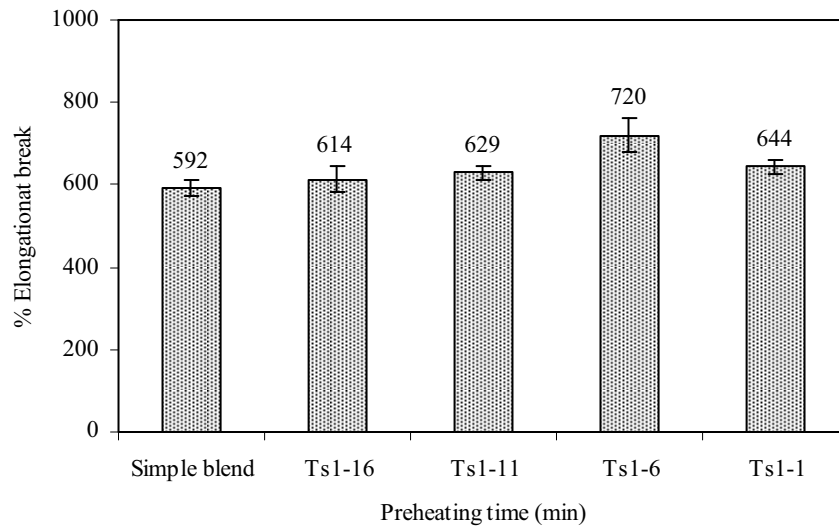
เจนต์ ระยะต่อมาเอกทีฟซัลเฟอร์เติมเอเจนต์ทำปฏิกิริยากับยางอีพดีเอ็มได้เป็นยางที่มีส่วนของสารตัวเร่งและกำมะถันกราฟต์อยู่บนโมเลกุล (Rubber – bound intermediate) หลังจากนั้นหากให้ความร้อนต่อไปจะทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยง (Crosslink) ระหว่างโมเลกุลยาง การให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มนี้จะต้องหยุดก่อนที่ยางจะเกิด Crosslink ขึ้น นั่นคือจะต้องหยุดก่อนที่ยางจะสกอซ เพื่อให้ยางอีพดีเอ็มยังคงสามารถนำไปผสมกับยางธรรมชาติได้ การให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มนานเท่ากับ $T_{s1}-1$ หรือเวลาเท่ากับ 1 นาทีก่อน Scorch time ทำให้อย่างเบลนด์มีเวลาการวัลคาไนซ์ลดลงเท่ากับของยางธรรมชาติ แสดงให้เห็นว่าการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มก่อนเป็นการลดเวลาในการวัลคาไนซ์ในส่วนของการเฟสยางอีพดีเอ็มแล้วนั่นเอง ทำให้อย่างเบลนด์สามารถวัลคาไนซ์ได้เร็วขึ้น โดยการวัลคาไนซ์แบบนี้จะเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกัน ทั้งยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ใช้อุณหภูมิในการ Preheat ที่ 140 °C และ 150 °C สมบัติการตั้งของยางเบลนด์วัลคาไนซ์ที่ได้เป็นดังแสดงในตารางที่ 3.16 และรูปที่ 3.29-3.32

ตารางที่ 3.16 สมบัติการตั้งของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีเอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS

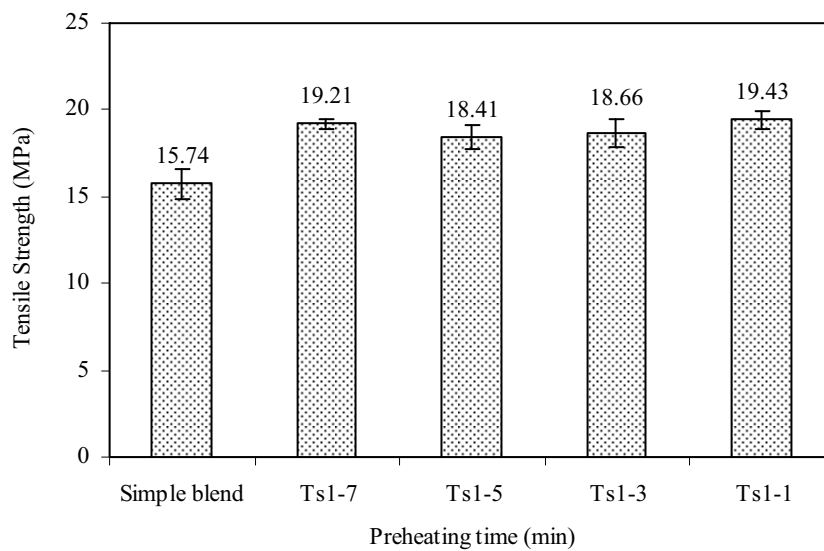
Preheating Temp.	Preheating Time (min)	Modulus (MPa)			Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	300 %	500 %		
140 °C (T_{s1} = 21 min)	$T_{s1}-16$	0.90	2.31	8.78	17.34	614
	$T_{s1}-11$	0.89	2.08	8.27	18.22	666
	$T_{s1}-6$	0.81	1.74	6.34	18.14	720
	$T_{s1}-1$	0.87	2.01	6.97	19.45	644
150 °C (T_{s1} = 13 min)	$T_{s1}-7$	0.87	2.02	6.99	19.21	664
	$T_{s1}-5$	0.83	2.10	6.17	18.41	676
	$T_{s1}-3$	0.86	2.00	6.94	18.66	660
	$T_{s1}-1$	0.89	1.98	6.87	19.43	647



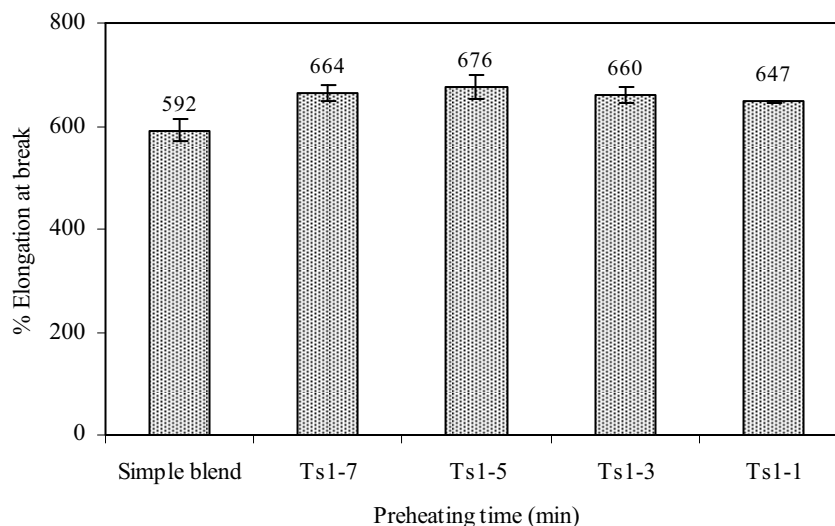
รูปที่ 3.29 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีเอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และอุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.30 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบบริแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และ อุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.31 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบบริแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C



รูปที่ 3.32 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C

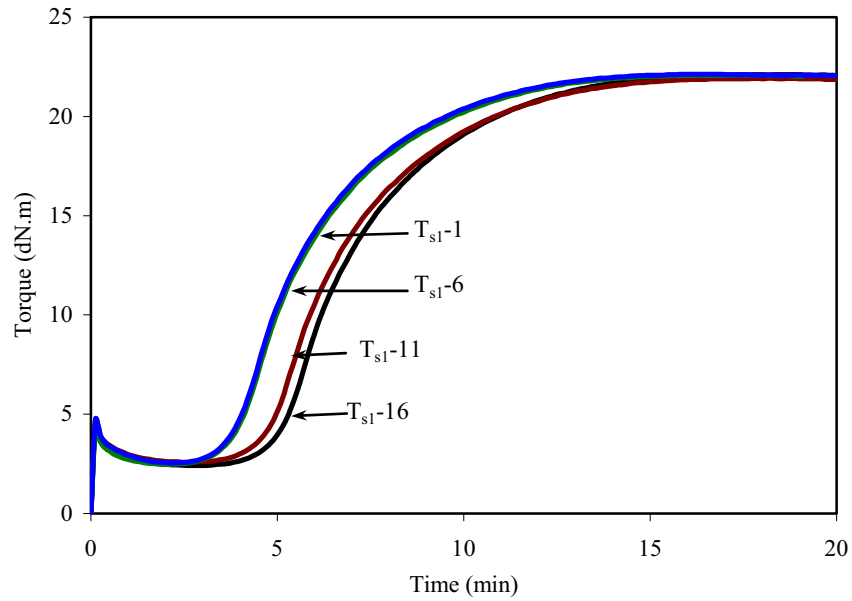
จากรูปที่ 3.29-3.32 ซึ่งแสดงสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS โดยได้แปรอุณหภูมิการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ 140 °C และ 150 °C และระยะเวลาการ Preheat จะเห็นได้ว่าค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ที่ได้โดย Preheat ที่เวลาต่างๆก่อนถึงเวลา Scorch time มีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไป ประมาณ 2-4 MPa เช่นเดียวกับความสามารถในการยืดพบว่ายางเบลนด์ที่เตรียมแบบรีแอกทีฟมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป การให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มก่อนการเบลนด์ คาดว่ามีผลให้เพิ่มปริมาณพันธะเชื่อมโยงในเฟสของยางอีพดีเอ็มให้มากขึ้น

3.4.1.3 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชนิดไม่ใส่สารตัวเติม เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS

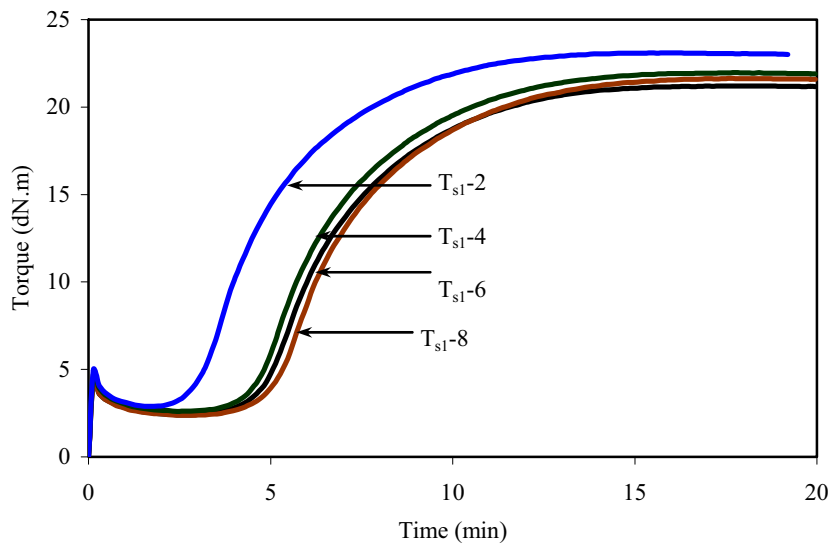
นำยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนเป็นระยะเวลาต่างๆกันไปผสมกับยางธรรมชาติที่ได้ผ่านการปรับความหนืดแล้วนำยางเบลนด์ที่ได้สุดท้ายไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกล ได้ผลดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.17 สมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และ อุณหภูมิการ Preheat ที่ 140 °C และ 150 °C

Preheating temp. (°C)	Preheating time (min)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	90% Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
140 °C (T _{s1} = 26 min)	T _{s1} -16	2.41	22.11	19.70	4.77	11.08	15.85
	T _{s1} -11	2.58	21.92	19.34	4.50	10.69	16.16
	T _{s1} -6	2.47	22.09	19.62	3.60	9.92	15.82
	T _{s1} -1	2.54	22.12	19.58	3.60	9.65	16.53
150 °C (T _{s1} = 14 min)	T _{s1} -8	2.39	21.20	18.81	4.75	10.67	16.89
	T _{s1} -6	2.37	21.64	19.27	4.49	11.04	15.27
	T _{s1} -4	2.61	21.96	19.35	4.36	10.53	16.21
	T _{s1} -2	2.88	23.10	20.22	2.81	8.87	16.50



รูปที่ 3.33 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และอุณหภูมิการ Preheat 140 °C



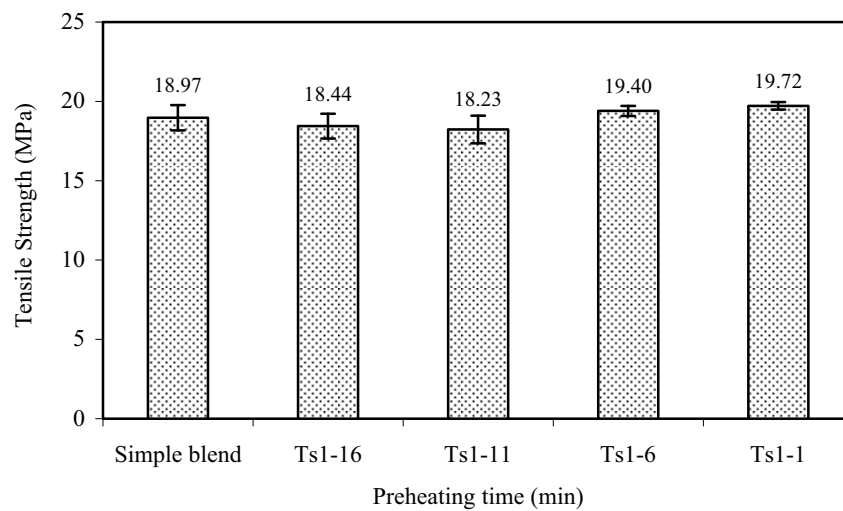
รูปที่ 3.34 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และอุณหภูมิการ Preheat 150 °C

จากรูปที่ 3.33-3.34 พบว่าลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่เตรียมด้วยเทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ โดยใช้สารตัวเร่ง TBBS มีลักษณะการวัลคาไนซ์เช่นเดียวกับยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่ง CBS นั่นคือยิ่งเพิ่มเวลาในการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพ็อกซีเอ็มนานขึ้นโดยเฉพาะการเพิ่มเวลาให้ความร้อนจนเข้าใกล้ scorch time จะทำให้เวลาการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่ได้มีค่าลดลงอย่างชัดเจน

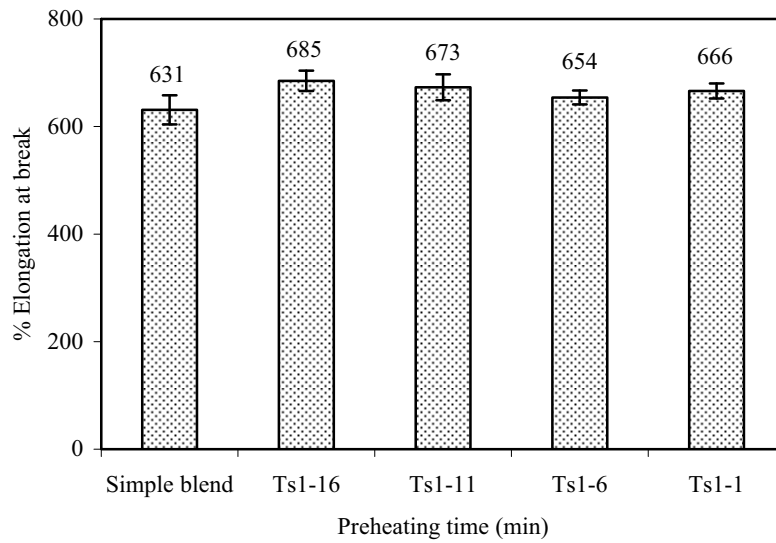
สมบัติการดึงของยางเบสตันด์วัลคาไนซ์ที่ได้จากการใช้สารตัวเร่ง TBBS เป็นดังแสดงในตารางที่ 3.18 และรูปที่ 3.35-3.38

ตารางที่ 3.18 สมบัติการดึงของยางเบสตันด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS

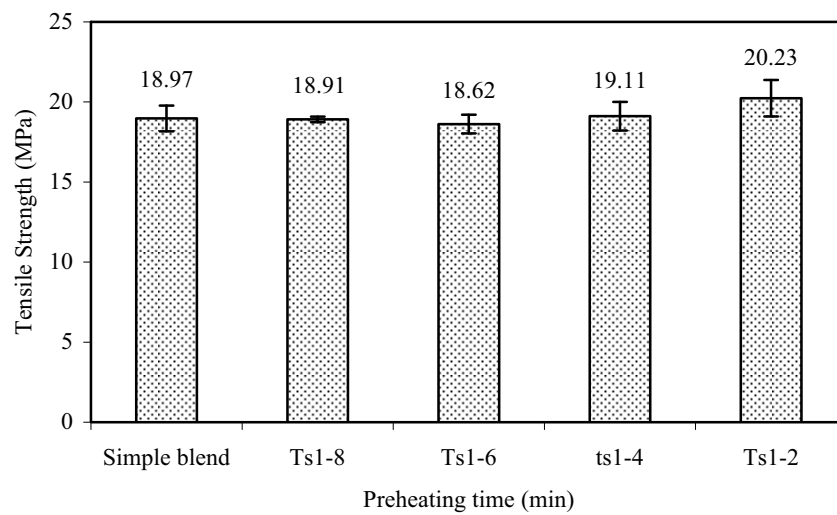
Preheating Temp.	Preheating Time	Modulus (MPa)			Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	300 %	500 %		
140 °C (Ts1= 26 min)	T _{s1} -16	0.85	1.96	6.38	18.44	685
	T _{s1} -11	0.84	1.90	6.24	18.23	673
	T _{s1} -6	0.87	2.09	7.66	19.40	654
	T _{s1} -1	0.87	2.09	7.21	19.72	666
150 °C (Ts1= 14 min)	T _{s1} -8	0.83	2.01	6.88	18.91	669
	T _{s1} -6	0.84	2.04	7.52	18.62	674
	T _{s1} -4	0.86	1.93	6.20	19.11	690
	T _{s1} -2	0.87	2.06	7.33	20.23	660



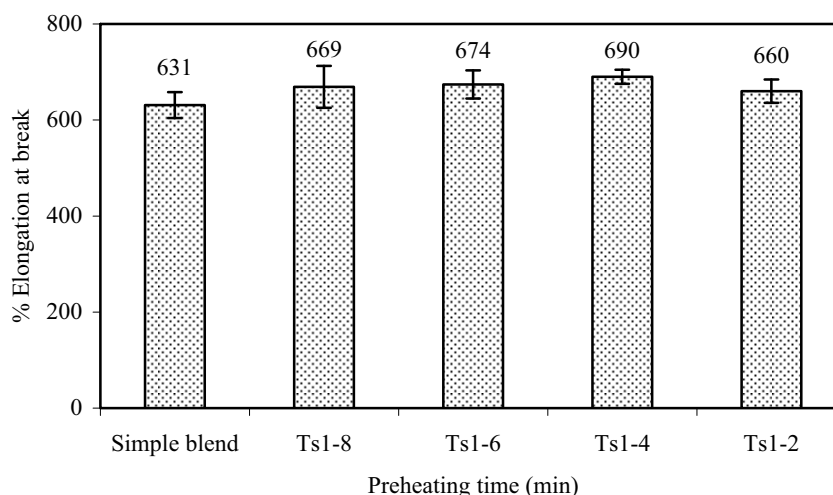
รูปที่ 3.35 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบสตันด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และอุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.36 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และ อุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.37 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C



รูปที่ 3.38 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C

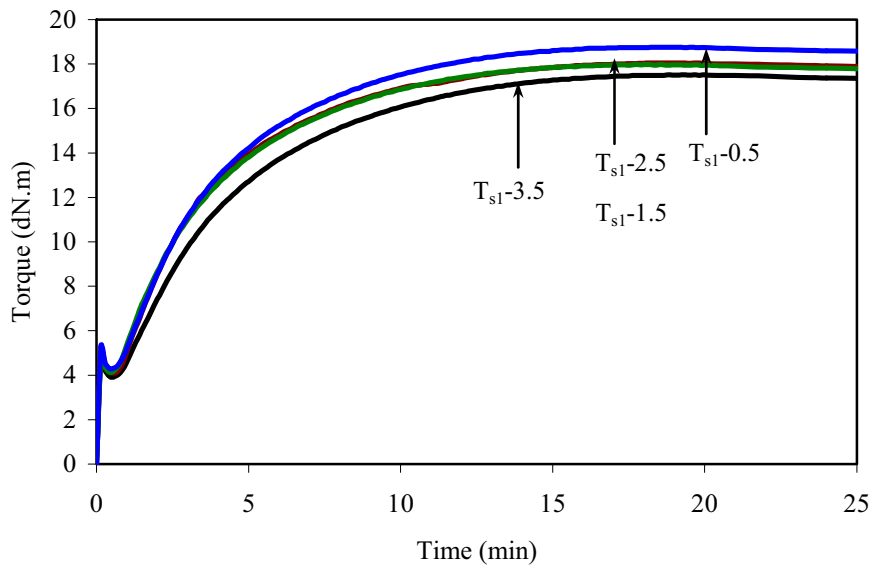
จากรูปที่ 3.35-3.38 จะเห็นได้ว่าการ Preheat ที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C ไม่มีผลต่อสมบัติของยางเบลนด์ที่ได้ อย่างมีนัยสำคัญ พบว่าสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาการให้ความร้อน โดยการให้ความร้อนจนกระทั่งเกือบถึง Scorch time จะให้สมบัติดีขึ้น ซึ่งเป็นไปในลักษณะเดียวกับกรณีที่ใช้สารตัวเร่ง CBS สมบัติด้านการดึงของยางเบลนด์ที่ได้เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS มีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใช้สารตัวเร่ง CBS และมีค่าดีกว่าสมบัติด้านการดึงของยางเบลนด์แบบทั่วไป (Simple blends) เพียงเล็กน้อย

3.4.1.4 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชนิดไม่ใส่สารตัวเติม เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT

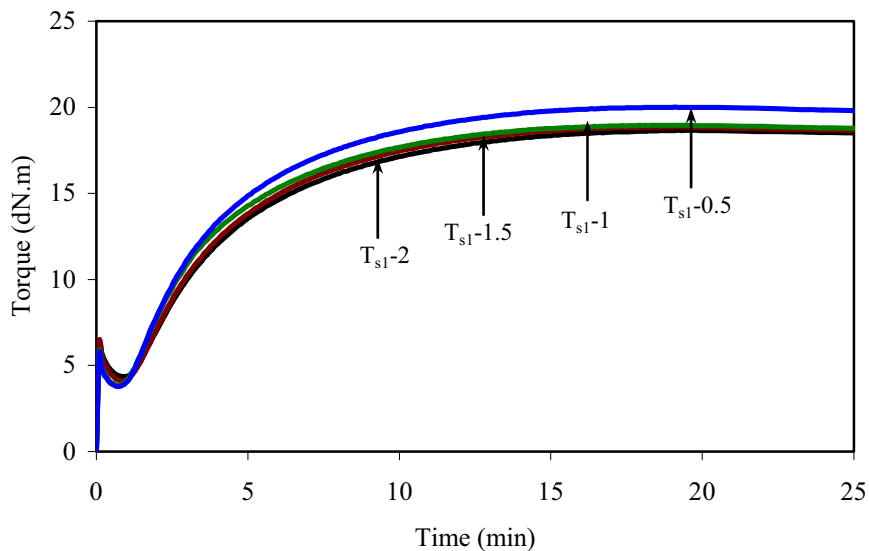
นำยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนเป็นระยะเวลาต่าง ๆ กันไปผสมกับยางธรรมชาติที่ได้ผ่านการปรับความหนืดแล้วนำยางเบลนด์ที่ได้สุดท้ายไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกล ได้ผลดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.19 สมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และอุณหภูมิการ Preheat ที่ 140 °C และ 150 °C

Preheating temp. (°C)	Preheating time (min)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	90%Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
140 °C (T _{s1} = 4.5 min)	T _{s1} -3.5	3.91	17.51	13.60	1.98	10.23	12.12
	T _{s1} -2.5	4.09	18.04	13.95	1.91	9.34	13.46
	T _{s1} -1.5	4.14	17.97	13.83	1.10	9.30	12.20
	T _{s1} -0.5	4.29	18.75	14.46	1.00	9.21	12.18
150 °C (T _{s1} = 2.5 min)	T _{s1} -2	4.35	18.65	14.30	1.53	10.26	11.45
	T _{s1} -1.5	4.11	18.87	14.76	1.44	9.80	11.96
	T _{s1} -1	3.86	18.96	15.10	1.27	9.42	12.27
	T _{s1} -0.5	3.78	20.01	16.23	1.27	9.50	12.15



รูปที่ 3.39 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และอุณหภูมิการ Preheat 140 °C

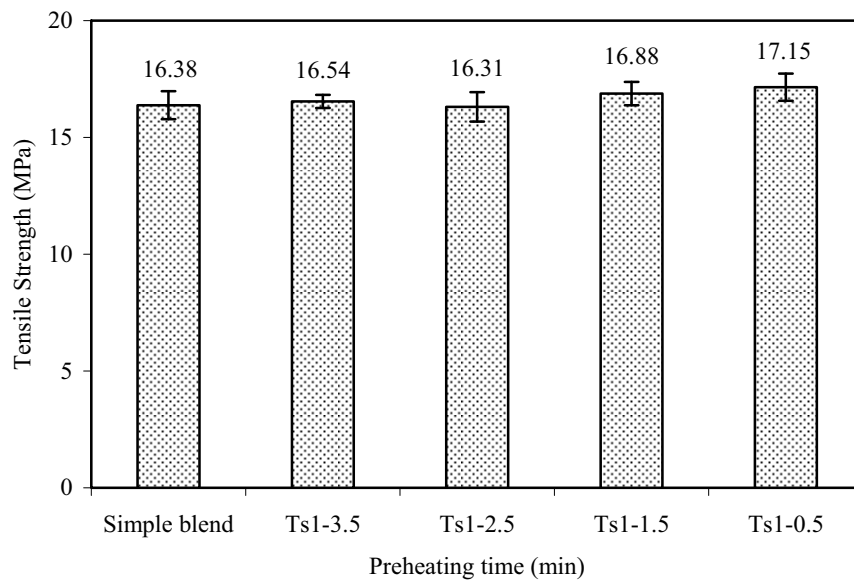


รูปที่ 3.40 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และอุณหภูมิการ Preheat 150 °C

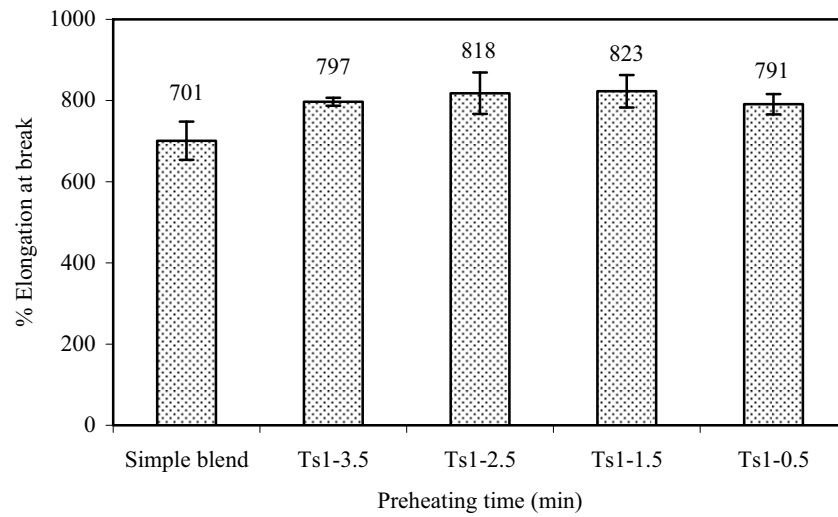
การเพิ่มเวลาในการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพิดีเอ็มมากขึ้น ไม่มีผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้และเวลาวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่ชัดเจน เนื่องจากการใช้ MBT ทำให้ยางคอมปาวด์อีพิดีเอ็มมีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ค่อนข้างสั้น ทำให้การแปรรูปเวลาการ Preheat ทำได้ในช่วงใกล้เคียงกัน จึงทำให้ไม่ส่งผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์มากนัก

ตารางที่ 3.20 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT

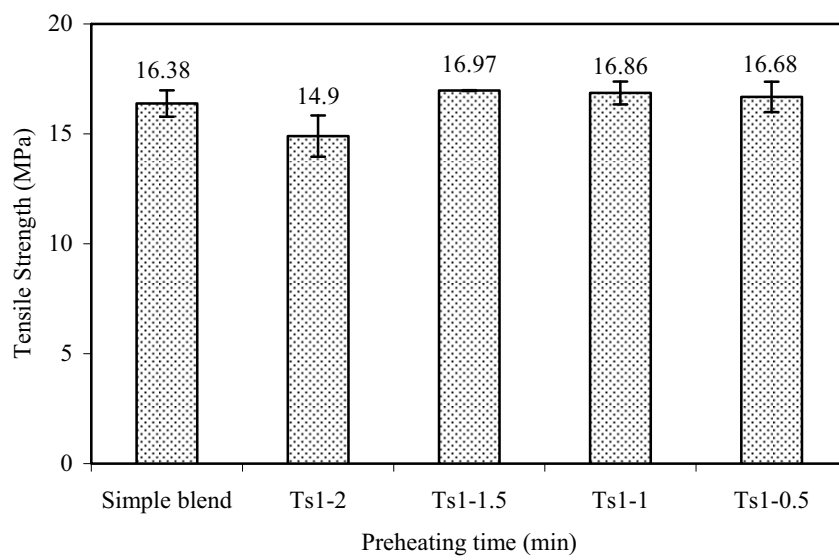
Preheating Temp.	Preheating Time	Modulus (MPa)			Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	300 %	500 %		
140 °C (T _{s1} = 4.5 min)	T _{s1} -3.5	0.64	1.23	3.09	16.54	797
	T _{s1} -2.5	0.61	1.15	2.39	16.31	818
	T _{s1} -1.5	0.62	1.20	2.48	16.88	823
	T _{s1} -0.5	0.64	1.25	2.70	17.15	791
150 °C (T _{s1} = 2.5 min)	T _{s1} -2	0.70	1.38	3.05	14.90	758
	T _{s1} -1.5	0.74	1.48	3.19	16.97	762
	T _{s1} -1	0.76	1.46	2.97	16.86	787
	T _{s1} -0.5	0.74	1.56	3.64	16.68	735



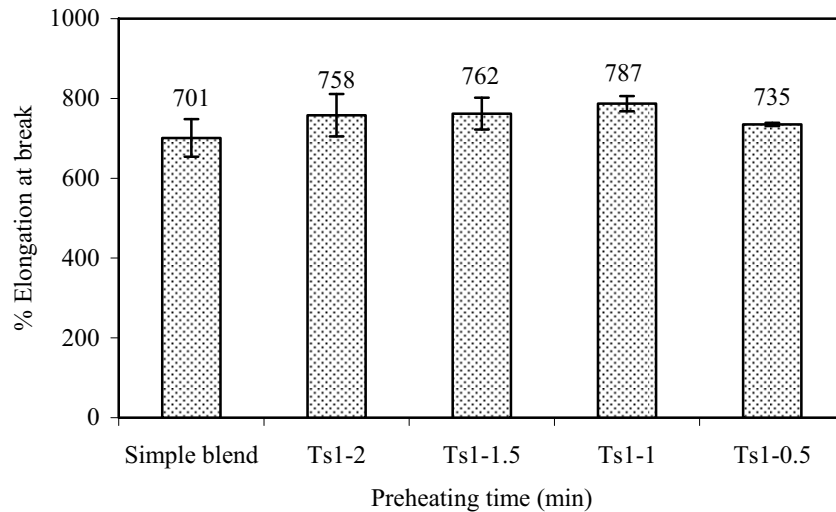
รูปที่ 3.41 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และ อุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.42 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และ อุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.43 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C



รูปที่ 3.44 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBT และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C

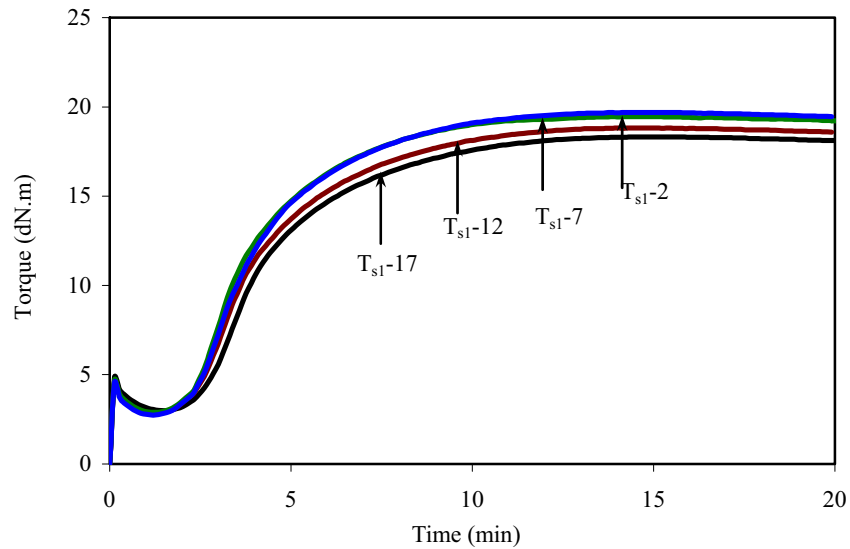
จากรูปที่ 3.41-3.44 แสดงสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่ง MBT จะเห็นได้ว่าสมบัติความทนทาน ต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดมีค่าใกล้เคียงกัน โดยสมบัติของยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่ง MBT มีค่าต่ำกว่า ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใช้สารตัวเร่งในกลุ่มซัลฟิनाไมด์ การใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟโดยใช้สารตัวเร่ง MBT ซึ่งมีเวลาการสก๊อชสั้นมีผลในการปรับปรุงสมบัติของยางเบลนด์น้อยมาก ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการที่ยางเริ่ม เกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เร็วทำให้การเคลื่อนย้ายของสารวัลคาไนซ์ต่างๆระหว่างเฟสยางเกิดขึ้นได้น้อยลงจึงทำให้ ยางเบลนด์ที่ได้จากเทคนิคการเตรียมแบบปกติและแบบรีแอกทีฟมีสมบัติในระดับเดียวกัน

3.4.1.5 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชนิดไม่ใส่สารตัวเติม เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS

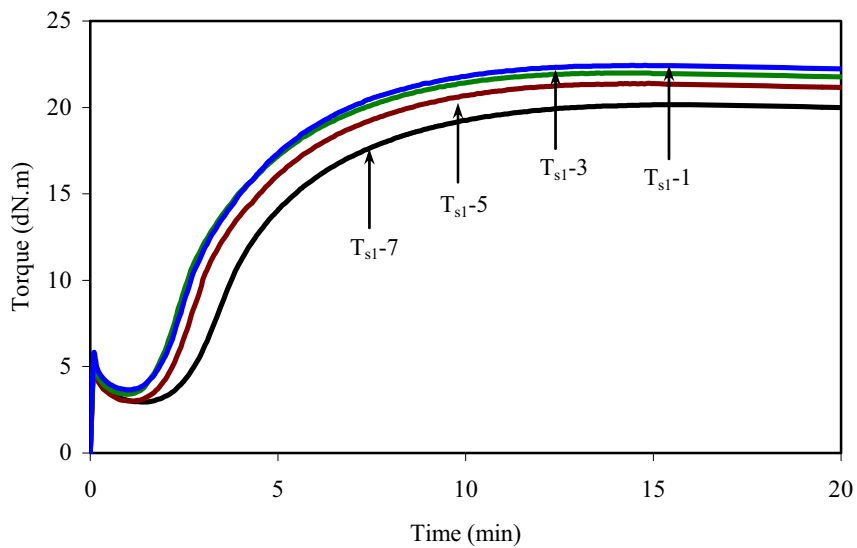
นำยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนเป็นระยะเวลาต่างๆกันไปผสมกับยางธรรมชาติที่ได้ผ่านการปรับ ความหนืดแล้วนำยางเบลนด์ที่ได้สุดท้ายไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกล ได้ผลดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.21 สมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และ อุณหภูมิการ Preheat ที่ 140 °C และ 150 °C

Preheating temp. (°C)	Preheating time (min)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	90%Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
140 °C (T _{s1} = 32 min)	T _{s1} -17	2.99	18.31	15.32	2.54	8.36	17.18
	T _{s1} -12	2.86	18.82	15.96	2.29	8.22	16.86
	T _{s1} -7	2.89	19.45	16.56	2.10	7.57	18.28
	T _{s1} -2	2.74	19.69	16.95	2.20	7.83	17.76
150 °C (T _{s1} = 17 min)	T _{s1} -7	2.96	20.15	17.19	2.41	8.46	16.53
	T _{s1} -5	3.01	21.39	18.38	1.96	7.86	16.95
	T _{s1} -3	3.40	21.99	18.59	1.66	7.45	17.27
	T _{s1} -1	3.66	22.43	18.77	1.74	7.45	17.51



รูปที่ 3.45 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และอุณหภูมิการ Preheat 140 °C



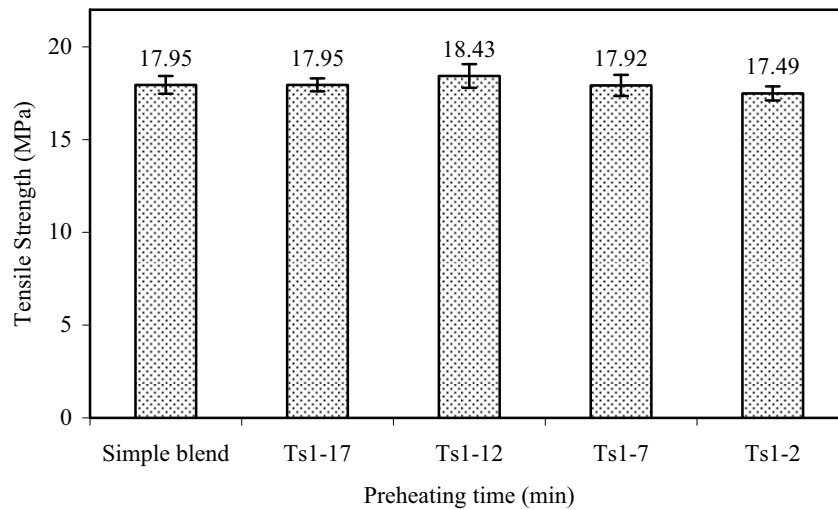
รูปที่ 3.46 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และอุณหภูมิการ Preheat 150 °C

จากรูปที่ 3.45-3.46 แสดงลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM จากการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ โดยใช้สารตัวเร่ง MBTS จะเห็นได้ว่ายางคอมปาวด์มีพฤติกรรมการณ์การวัลคาไนซ์ลักษณะเดียวกันกับยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่ง CBS, TBBS และ MBT นั่นคือการเพิ่มเวลาในการให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็ม จะทำให้ยางเบลนด์มีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้และเวลาการวัลคาไนซ์ลดลง จากผลของการให้ความร้อนกับยางอีพิตีเอ็มเพื่อกระตุ้นปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ขึ้นต้นให้เกิดขึ้นในยางอีพิตีเอ็มก่อนที่จะนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาตินั่นเอง

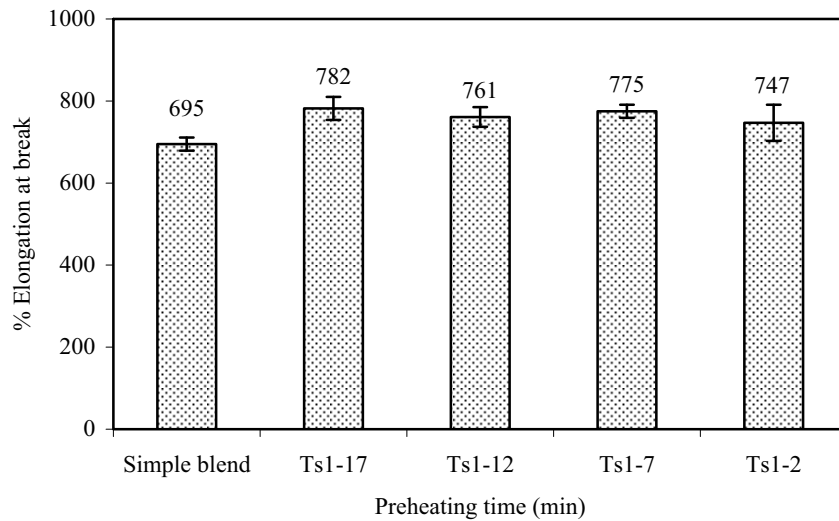
สมบัติโมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการยืดของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใช้สารตัวเร่ง MBTS แสดงดังตารางที่ 3.22 และรูปที่ 3.47-3.50

ตารางที่ 3.22 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS

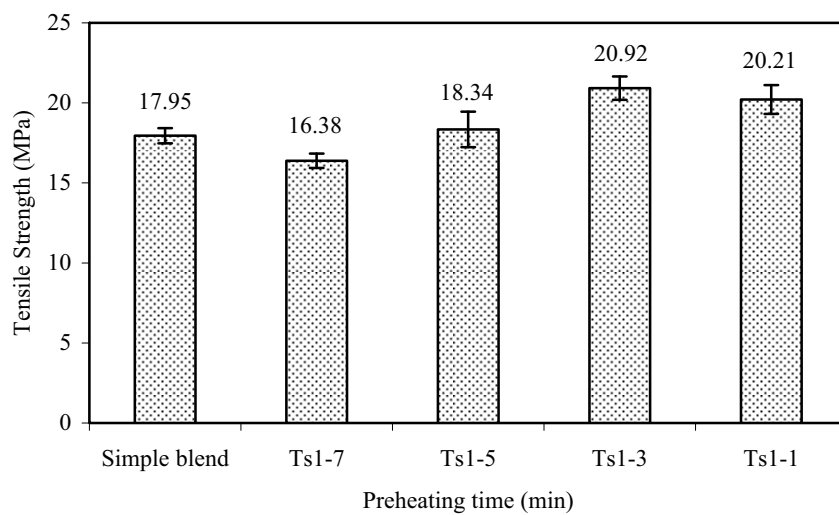
Preheating Temp.	Preheating Time (min)	Modulus (MPa)			Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	300 %	500 %		
140 °C (T _{s1} = 32 min)	T _{s1} -17	0.64	1.25	2.93	17.95	782
	T _{s1} -12	0.64	1.34	3.40	18.43	761
	T _{s1} -7	0.66	1.32	3.22	17.92	775
	T _{s1} -2	0.69	1.38	3.58	17.49	747
150 °C (T _{s1} = 17 min)	T _{s1} -7	0.80	1.77	5.10	16.38	672
	T _{s1} -5	0.81	1.77	4.59	18.34	714
	T _{s1} -3	0.83	1.82	4.68	20.92	724
	T _{s1} -1	0.82	1.82	4.85	20.21	683



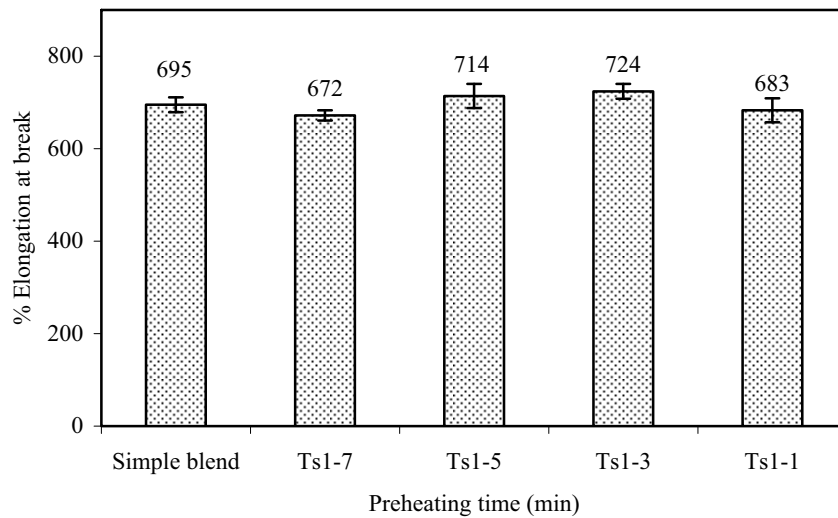
รูปที่ 3.47 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และ อุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.48 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และ อุณหภูมิในการ Preheat 140 °C



รูปที่ 3.49 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และ อุณหภูมิในการ Preheat 150 °C



รูปที่ 3.50 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และอุณหภูมิในการ Preheat 150 °C

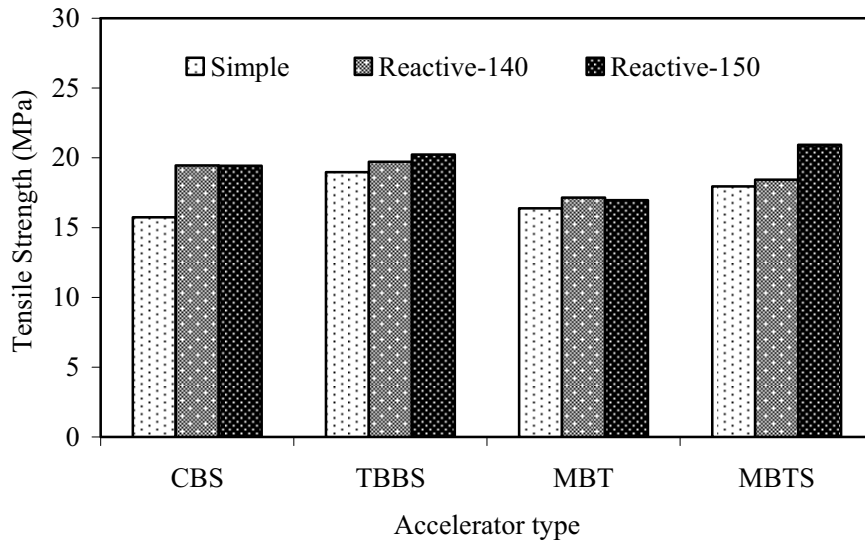
จากรูปที่ 3.47-3.50 จะเห็นได้ว่าการใช้อุณหภูมิ 150 °C ในการให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มให้ยางเบลนด์ที่มีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่าการใช้อุณหภูมิ 140 °C และสูงกว่าสมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไป สมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใช้ MBTS มีค่าสูงกว่าการใช้สารตัวเร่ง MBT ซึ่งเป็นสารตัวเร่งในกลุ่มเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของ MBTS เองที่มีส่วนของ MBT อยู่สองหมู่ในโมเลกุล เมื่อสารตัวเร่ง MBTS หนึ่งโมเลกุลแตกตัวทำให้ได้ MBT สองโมเลกุลที่ว่องไวทำให้สามารถเกิด Active sulphurating agent ในปริมาณที่สูงกว่า

3.4.1.6 เปรียบเทียบสมบัติของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปกับแบบรีแอกทีฟที่ใช้สารตัวเร่ง CBS, TBBS, MBT และ MBTS

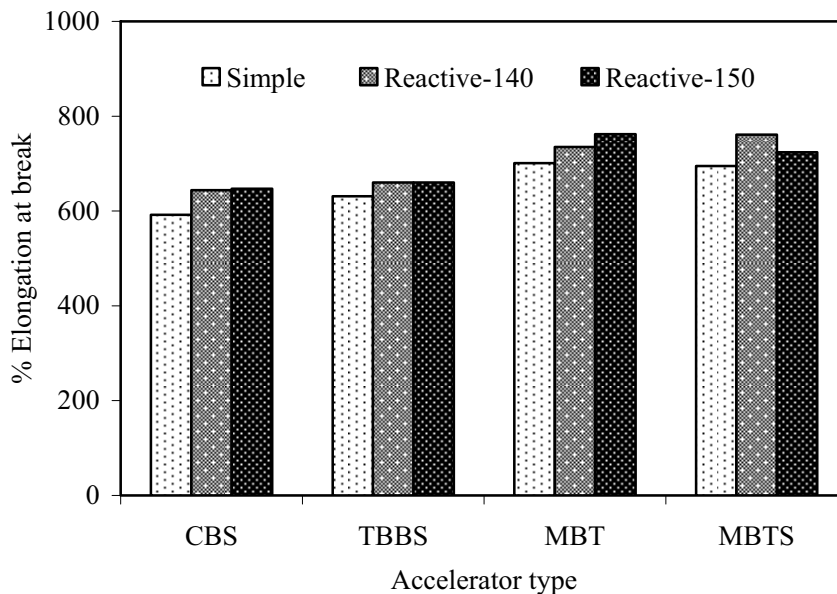
จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.4.1.2-3.4.1.5 เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่เตรียมโดยใช้สารตัวเร่ง CBS, TBBS, MBT และ MBTS ที่สภาวะการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่อุณหภูมิ 140 °C และ 150 °C ที่ให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงสุด กับยางเบลนด์แบบทั่วไป ได้ผลดังตารางที่ 3.23 และรูปที่ 3.51-3.52

ตารางที่ 3.23 เปรียบเทียบสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดต่างๆ

Property	Type of Blend	Preheating Temp (°C)	Type of Accelerator			
			CBS	TBBS	MBT	MBTS
Tensile Strength (MPa)	Simple	-	15.74	18.97	16.38	17.95
	Reactive	140	19.45	19.72	17.15	18.43
	Reactive	150	19.43	20.23	16.97	20.93
Elongation at break (%)	Simple	-	592	631	701	695
	Reactive	140	644	666	735	761
	Reactive	150	647	610	762	724



รูปที่ 3.51 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่ใช้อุณหภูมิการให้ความร้อนยางอีพียีเอ็มที่ 140 °C และ 150 °C เมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดต่างๆ



รูปที่ 3.52 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่ใช้อุณหภูมิการให้ความร้อนยางอีพียีเอ็มที่ 140 °C และ 150 °C เมื่อใช้สารตัวเร่งชนิดต่างๆ

จากตารางที่ 3.23 และรูปที่ 3.51-3.52 จะเห็นได้ว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปในทุกชนิดสารตัวเร่งที่ใช้ ยางเบลนด์แบบทั่วไปที่ใช้สารตัวเร่ง TBBS มีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุด รองลงไปที่ MBTS, CBS และ MBT ตามลำดับ ในขณะที่ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อใช้ TBBS, MBTS และ CBS เป็นสารตัวเร่งภายใต้สภาวะการให้ความร้อนกับยางอีพียีเอ็มก่อนที่จะเบลนด์กับยางธรรมชาติที่เหมาะสมที่สุด มีค่าความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน แต่มีค่าสูงกว่าการใช้ MBT อย่างเห็นได้ชัด ในกรณีของการใช้สารตัวเร่ง MBT พบว่าไม่มีผลในการปรับปรุงสมบัติที่ชัดเจน ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลมาจากยางอีพียีเอ็มที่ใช้สารตัวเร่ง MBT มีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) สั้นมากเมื่อเทียบกับสารตัวเร่งชนิดอื่นที่ใช้ ดังจะเห็น

ได้ชัดเจนจากกราฟการวัลคาไนซ์ในรูปที่ 3.24 และ 3.25 ทำให้ขั้นตอนการเกิด rubber-bound-intermediate และพันธะเชื่อมโยงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ประสิทธิภาพการเกิดกราฟต์ของสารตัวเร่งบนโมเลกุลยางด้อยลงและไม่เป็นผลดีต่อการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ

การใช้สารตัวเร่ง CBS, MBTS และ TBBS ในการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ยางเบลนด์มีสมบัติเพิ่มขึ้น 23.6%, 16.6% และ 6.6% ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป ในขณะที่การใช้ MBT ให้ยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน จะเห็นได้ว่ายางเบลนด์ที่ได้มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงค่อนข้างสูงอยู่แล้วแม้ว่าจะเบลนด์แบบทั่วไปก็ตาม เนื่องจากอัตราส่วนในการเบลนด์ยางธรรมชาติต่อยางอีพิตีเอ็มเท่ากับ 70/30 ซึ่งมีส่วนของยางอีพิตีเอ็มเพียง 30 phr เท่านั้น ทำให้ความแข็งแรงของยางเบลนด์ที่ได้ยังได้รับอิทธิพลจากความแข็งแรงของยางธรรมชาติซึ่งเป็นเฟสยางเมทริกซ์อยู่

เมื่อนำยางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุดมาหาความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการบวมพองในตัวทำละลายโทลูอีน ได้ผลแสดงดังตารางที่ 3.24

ตารางที่ 3.24 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟ

Type of blend	Crosslink density (mol/m^3)			
	CBS	TBBS	MBT	MBTS
Simple blend	159.02	168.96	106.69	131.53
Reactive blend	175.54	181.23	121.99	146.44

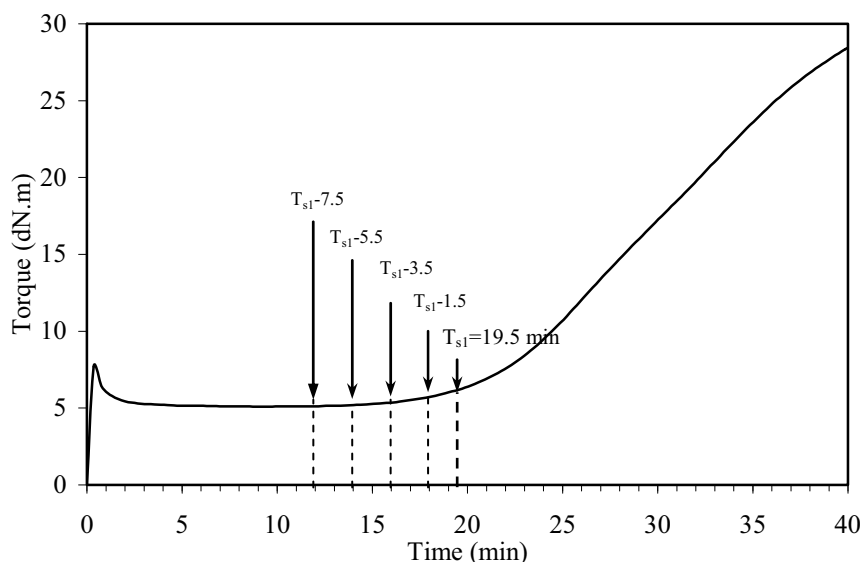
จากตารางที่ 3.24 จะเห็นได้ว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป เนื่องจากยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มที่นำมาเบลนด์แบบรีแอกทีฟนั้นได้ผ่านการให้ความร้อนก่อนตามระยะเวลาที่กำหนด เมื่อให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มที่ประกอบด้วยสารวัลคาไนซ์และสารกระตุ้นจะทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนแอกทีฟซัลเฟอเรตติ้ง (Active sulphurating agent) จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตัวเร่งและกำมะถันภายใต้การกระตุ้นจากซิงค์ออกไซด์ ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางอีพิตีเอ็มขึ้น ผ่านพันธะ C-S และได้เป็นยางที่เกาะด้วยหมู่จากแอกทีฟซัลเฟอเรตติ้ง (Rubber-bound pendent group fragment) หรือเรียกว่า Rubber-bound intermediate (R-S Y -X) โดยที่ X ได้มาจากสารตัวเร่งหรือสารให้กำมะถัน และหมู่ที่เกาะอยู่ (Pendent group) ซึ่งจะเป็ตัวกลางที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงต่อไปได้ ดังนั้นในยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนแล้วนั้นจะมีส่วนของ Rubber-bound intermediate อยู่ด้วย เมื่อนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติทำให้ส่วนของ Rubber-bound intermediate เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงกับโมเลกุลยางได้มากขึ้นด้วย ทำให้ปริมาณพันธะเชื่อมโยงในยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีมากกว่าแบบทั่วไปซึ่งไม่ได้ผ่านการให้ความร้อนมาก่อน เนื่องจากยางทั้งสองชนิดมีความไวต่อการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแตกต่างกัน การเบลนด์โดยวิธีทั่วไปจะมีผลให้ปฏิกิริยาเกิดในส่วนของยางธรรมชาติก่อนและมากกว่าส่วนของยางอีพิตีเอ็ม การเปลี่ยนมาใช้การเบลนด์แบบรีแอกทีฟจะทำให้ส่วนของยางอีพิตีเอ็มสามารถเกิดการเชื่อมโยงได้มากขึ้น และจะลดความแตกต่างของปริมาณพันธะเชื่อมโยงในเฟสยางทั้งสอง ซึ่งจะส่งผลดีต่อสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์วัลคาไนซ์ที่ได้

นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในยางเบลนด์ที่ใช้สารตัวเร่งต่างชนิดกันมีค่าแตกต่างกัน โดยสารตัวเร่งในกลุ่มซัลไฟน์ไมด์จะให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงกว่าสารตัวเร่งกลุ่มไฮโดรอกไซด์ทั้งแบบทั่วไปและรีแอกทีฟ ซึ่งสอดคล้องกับค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดจากกราฟการวัลคาไนซ์ ค่าโมดูลัส และความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ที่ได้

3.4.2 ยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟที่อัตราส่วน NR/EPDM เท่ากับ 50/50

การเบลนด์ยาง NR/EPDM ที่อัตราส่วนการเบลนด์เท่ากับ 70/30 ซึ่งมีการควบคุมความหนืดของยางทั้งสองให้ใกล้เคียงก่อนการเบลนด์ ทำให้ยางที่มีสัดส่วนมากกว่าคือยางธรรมชาติกลายเป็นเฟสหลักต่อเนื่อง (Matrix phase) และยางที่มีสัดส่วนน้อยกว่าหรือยางอีพิตีเอ็มเป็นเฟสที่กระจาย (Dispersed phase) ยางเบลนด์ที่ได้จึงยังคงรักษาสสมบัติของยางธรรมชาติซึ่งเป็นเฟสหลักไว้ได้มาก ทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดค่อนข้างสูงถึงแม้จะใช้เทคนิคการเบลนด์แบบทั่วไป โดยที่การเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีผลให้ความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS, TBBS และ MBTS แต่การเพิ่มขึ้นของสมบัติไม่เด่นชัดมากนัก จึงได้ทำการเบลนด์ยาง NR/EPDM ที่อัตราส่วนการเบลนด์เท่ากับ 50/50 ทั้งแบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟเพิ่มเติมเพื่อศึกษาผลของการปรับปรุงสมบัติของยางเบลนด์ของ NR/EPDM โดยกระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ โดยเลือกใช้สารตัวเร่งชนิด TBBS ซึ่งให้สมบัติการดึงที่ดีที่สุด และใช้อุณหภูมิในการให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มที่ 150 °C สำหรับการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ

ยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มที่มียาง 50 ส่วน ผสมกับสารวัลคาไนซ์และสารเคมีอื่นๆทั้งหมดในสูตร มีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time, T_{s1}) ที่อุณหภูมิ 150 °C นาน 19.5 นาที จึงได้กำหนดเวลาการ Preheat เป็นระยะเวลาต่างๆก่อนถึง Scorch time คือ $T_{s1}-1.5$, $T_{s1}-3.5$, $T_{s1}-5.5$ และ $T_{s1}-7.5$ นาที ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 3.53

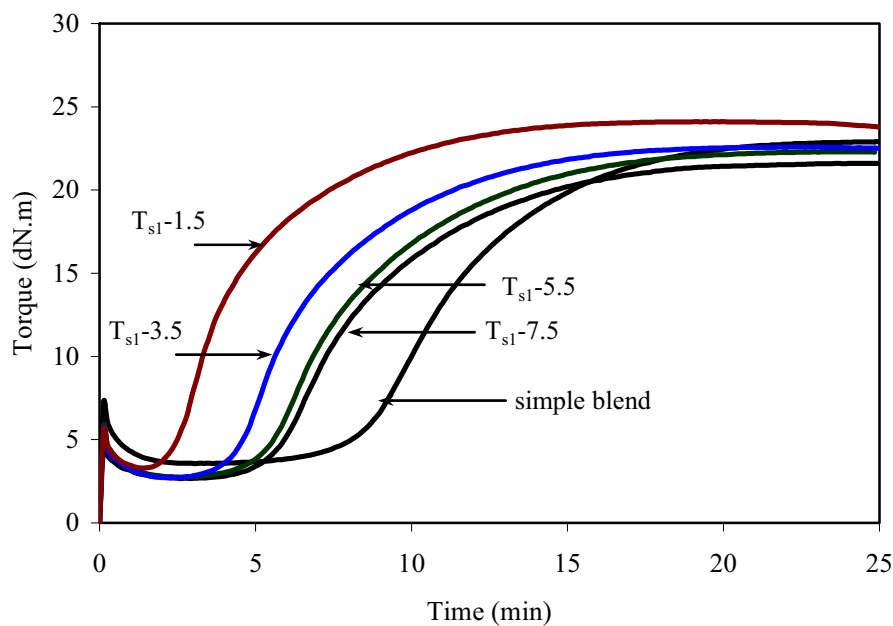


รูปที่ 3.53 เวลาที่ยางอีพิตีเอ็มสามารถแปรรูปได้และการกำหนดเวลาการให้ความร้อนกับยางก่อนที่จะใช้ในการเบลนด์เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS

เมื่อนำยางอีพิตีเอ็มคอมปาวด์ที่ผ่านการให้ความร้อนตามระยะเวลาที่กำหนดแล้วไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ ได้ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่มีสมบัติการวัลคาไนซ์ดังตารางที่ 3.25 และรูปที่ 3.54

ตารางที่ 3.25 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (50/50) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS

Preheating time (min)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	Scorch time (min)	90% Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
Simple blend	3.57	22.91	19.34	7.60	16.31	11.48
$T_{s1}-7.5$	2.68	21.59	18.91	5.30	14.01	11.48
$T_{s1}-5.5$	2.75	22.29	19.54	4.93	13.77	11.31
$T_{s1}-3.5$	2.72	22.57	19.85	4.08	12.20	12.32
$T_{s1}-1.5$	3.29	24.11	20.82	2.28	9.78	13.33



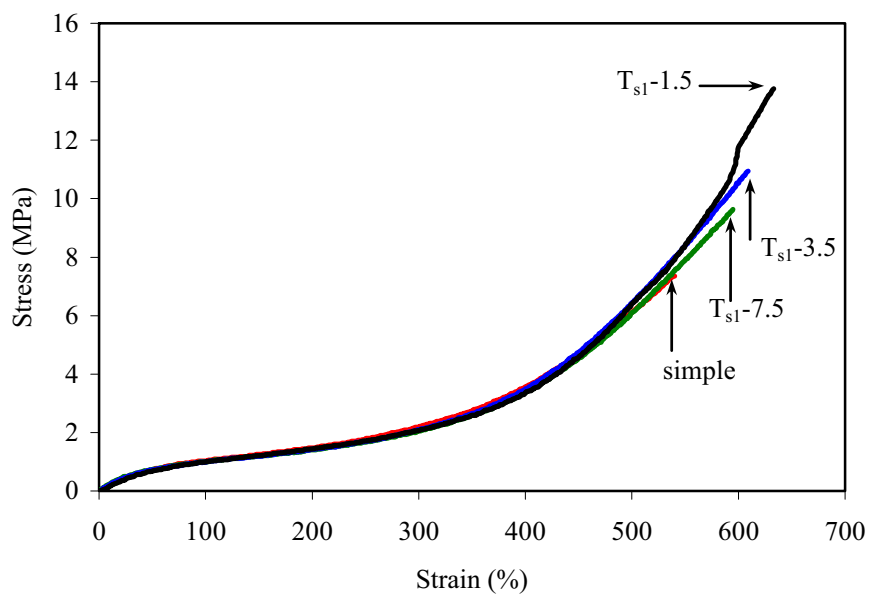
รูปที่ 3.54 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (50/50) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟที่มีเวลาการ Preheat ยางอีพดีเอ็มแตกต่างกัน ที่อุณหภูมิ 150 °C เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS

จากตารางที่ 3.25 และรูปที่ 3.54 จะเห็นได้ว่าค่า Scorch time และ Cure time ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟ มีค่าลดลงเรื่อยๆ เมื่อเพิ่มเวลาในการ Preheat มากขึ้น ทั้งนี้เพราะการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มเป็นการทำให้ สารเคมีต่างๆ ในยางเกิดปฏิกิริยาระหว่างกันแล้วเกิดการเชื่อมต่อกับโมเลกุลของยางอีพดีเอ็ม และเมื่อนำมาเบลนด์กับ ยางธรรมชาติ จะทำให้ Scorch time และ Cure time ของยางเบลนด์มีค่าลดลง เนื่องจากขั้นตอนการ Preheat ทำให้ ลดเวลาในการวัลคาไนซ์ในส่วนของเฟสยางอีพดีเอ็มลง โดยจะเห็นได้ว่าการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็ม นาน เท่ากับ $T_{s1}-1.5$ หรือที่เวลา 1.5 นาทีก่อน Scorch time จะให้เวลาการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์น้อยที่สุด ดรรชนี การวัลคาไนซ์ที่สูงที่สุด และมีการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) มากที่สุด ซึ่งแตกต่างจากยางเบลนด์แบบทั่วไปอย่าง ชัดเจน

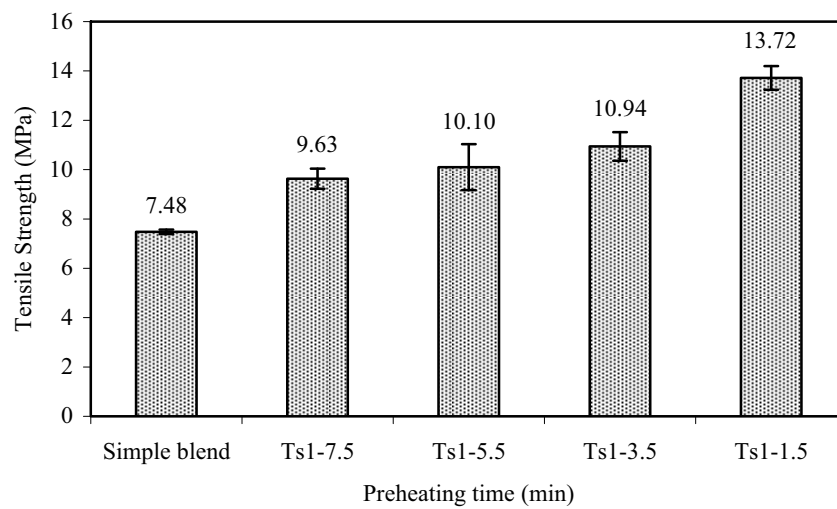
สมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ได้ แสดงดังตารางที่ 3.26 และรูปที่ 3.55-3.57 เปรียบเทียบระหว่างยางเบลนด์ แบบทั่วไปกับแบบรีแอกทีฟ

ตารางที่ 3.26 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (50/50) แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟ

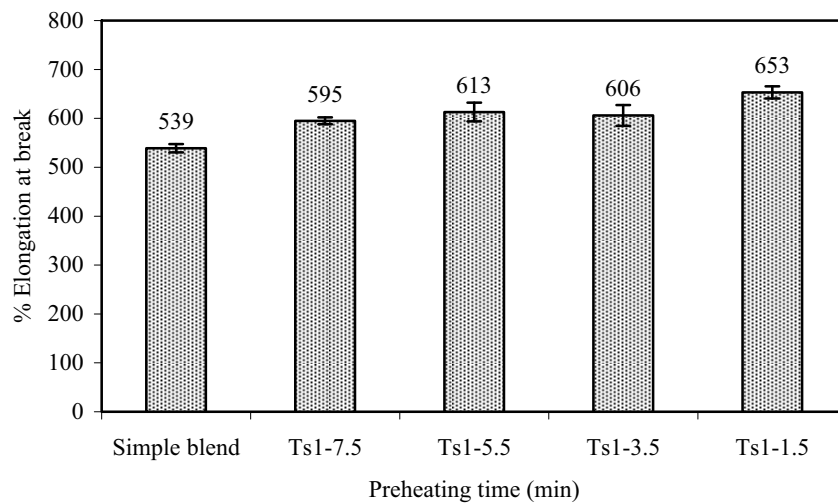
Type of blend	Preheating Time (min)	Modulus (MPa)			Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	300 %	500 %		
Simple Reactive	-	1.03	2.17	6.19	7.48	539
	T _{s1} -7.5	0.99	2.03	5.92	9.63	595
	T _{s1} -5.5	0.96	1.94	5.83	10.10	613
	T _{s1} -3.5	1.02	2.13	6.58	10.94	606
	T _{s1} -1.5	1.02	2.13	6.32	13.72	653



รูปที่ 3.55 Stress-strain curves ของยางเบลนด์ NR/EPDM (50/50) แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟ



รูปที่ 3.56 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (50/50) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS



รูปที่ 3.57 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (50/50) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS

จากตารางที่ 3.26 และรูปที่ 3.55-3.57 แสดงสมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนการเบลนด์ 50/50 โดยเปรียบเทียบระหว่างยางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไปและรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และทำการ Preheat ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่อุณหภูมิ 150 °C พบว่าการใช้เวลา Preheat เท่ากับ $T_{s1}-1.5$ นาที จะให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าสูงที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 13.72 MPa และ 653% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมาก ในกรณีของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟพบว่าการเพิ่มเวลาการ Preheat ยางอีพดีเอ็มทำให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงเพิ่มสูงขึ้น และที่ทุกเวลาการ Preheat ที่ทดสอบทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติการดึงสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป เมื่อเปรียบเทียบสมบัติการดึงของเบลนด์ NR/EPDM ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 70/30 และ 50/50 พบว่า เมื่อยางเบลนด์มีส่วนของยางอีพดีเอ็มมากขึ้น การเบลนด์แบบทั่วไปจะทำให้ได้สมบัติเชิงกลที่ด้อยลงมากเนื่องจากความแตกต่างกันของอัตราการวัลคาไนซ์ในเฟสยางทั้งสอง แต่การใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ลดปัญหาดังกล่าวและเพิ่มความสม่ำเสมอของความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงในเฟสยางทั้งสองทำให้สมบัติดีขึ้นได้ การเพิ่มเฟสของยางอีพดีเอ็มมากขึ้นจะทำให้สมบัติของยางเบลนด์ที่ได้เป็นผลมาจากเฟสของอีพดีเอ็มที่มีความแข็งแรงต่ำมากขึ้น การใช้อัตราส่วนเบลนด์ 50/50 ทำให้ได้ยางที่มีลักษณะเป็นเฟสรวมซึ่งแตกต่างจากกรณีที่มีส่วนของยางอีพดีเอ็มน้อยเช่นที่สัดส่วน 70/30 ซึ่งทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติส่วนใหญ่ยังเป็นผลมาจากเฟสของยางธรรมชาติ จึงทำให้เห็นความแตกต่างของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟกับแบบทั่วไปได้น้อย

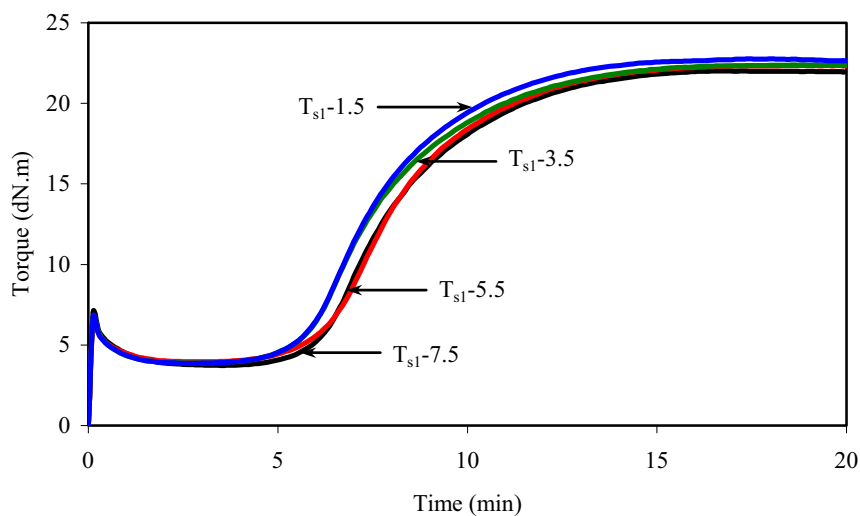
3.4.3 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ไม่ใส่สารตัวเติม เมื่อใช้อัตราส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่ง TBBS ในยาง EPDM/NR เท่ากับ 80/20

ในการทดลองข้อ 3.4.1 และ 3.4.2 สารวัลคาไนซ์และสารเคมีอื่นๆทั้งหมดในสูตรยางคอมปาวด์ถูกใส่ลงในเฟสของยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะนำไปให้ความร้อนตามเวลาที่กำหนดแล้วนำไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ เมื่อพิจารณาผลการทดลองเตรียมยางเบลนด์แบบมาตรฐานแบบที่กำหนดให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่งในเฟสยางอีพดีเอ็มมากกว่าในเฟสยางธรรมชาติ เมื่อยางเบลนด์ยาง NR/EPDM ที่สัดส่วนการเบลนด์ 70/30 พบว่าการใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่งในเฟสยางอีพดีเอ็มต่อยางธรรมชาติเท่ากับ 80/20 ให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงสูงที่สุด ดังผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.1.2 ในกรณีนี้ยางอีพดีเอ็มและยางธรรมชาติประกอบด้วยซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก และ

กำหนดในความสัมพันธ์ต่อเนื้อยางที่เท่ากัน แต่มีเฉพาะสารตัวเร่งที่ได้แบ่งใส่ลงในยางทั้งสองให้มีความเข้มข้นในเฟสยางอีพิตีเอ็มสูงกว่ายางธรรมชาติ

วิธีการเตรียมยางเบลนด์เริ่มจากการเตรียมยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มให้มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่งเท่ากับ 4 เท่าของความเข้มข้นเริ่มต้นในเฟสยางธรรมชาติ (คิดเทียบความเข้มข้นของสารตัวเร่งในปริมาณยางเท่ากัน) แล้วนำไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ ซึ่งพบว่ายางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มมีค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) 7.66 dN.m แรงบิดสูงสุด (M_H) 38.04 dN.m ผลต่างของค่าแรงบิด ($M_H - M_L$) 30.38 dN.m และเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) เท่ากับ 20.87 นาที

เมื่อนำยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นระยะเวลาต่างๆ ได้แก่ $T_{s1}-1.5$, $T_{s1}-3.5$, $T_{s1}-5.5$ และ $T_{s1}-7.5$ นาที) ก่อนที่จะนำไปเบลนด์กับมาสเตอร์แบทของยางธรรมชาติที่มีความเข้มข้นของสารตัวเร่งน้อยกว่า แล้วจึงนำยางเบลนด์สุดท้ายที่ได้ไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ ซึ่งมีลักษณะการวัลคาไนซ์ ดังรูปที่ 3.58 และตารางที่ 3.27



รูปที่ 3.58 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีเอกทีฟ เมื่อมีสัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่ง TBBS ในยาง EPDM/NR เท่ากับ 80/20 ที่อุณหภูมิ 150 °C

ตารางที่ 3.27 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีเอกทีฟ เมื่อมีสัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่ง TBBS ในยาง NR/EPDM เท่ากับ 20/80

Preheating time (min)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	Scorch time (min)	90% Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
$T_{s1}-7.5$	3.73	22.01	18.28	5.77	11.78	16.64
$T_{s1}-5.5$	3.96	22.35	18.39	5.65	11.78	16.31
$T_{s1}-3.5$	3.88	22.38	18.50	5.30	11.54	16.03
$T_{s1}-1.5$	3.87	22.75	18.88	5.30	11.19	16.98

เมื่อทดสอบสมบัติการดึงของยางเบลนด์วัลคาไนซ์ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.28 เปรียบเทียบกับสมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและยางเบลนด์แบบรีเอกทีฟชนิดที่ใส่สารเคมีทั้งหมดลงในยางอีพิตีเอ็มดังหัวข้อ 3.4.1.3 เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และอุณหภูมิการ Preheat ที่ 150 °C เหมือนกัน

ตารางที่ 3.28 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อมีสัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่ง TBBS ในยาง EPDM/NR เท่ากับ 80/20 เปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใส่สารเคมีทั้งหมดในเฟสยางอีพดีเอ็ม และยางเบลนด์แบบทั่วไป

Blend type	Preheating Time	Modulus (MPa)			Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100 %	300 %	500 %		
Simple	-	0.88	2.23	9.61	18.97	631
Reactive All in EPDM (T _{s1} = 14 min at 150 °C)	T _{s1} -8	0.83	2.01	6.88	18.91	669
	T _{s1} -6	0.84	2.04	7.52	18.62	674
	T _{s1} -4	0.86	1.93	6.20	19.11	690
	T _{s1} -2	0.87	2.06	7.33	20.23	660
Reactive Acc.Conc. Ratio (T _{s1} = 21.8 min at 150 °C)	T _{s1} -7.5	0.89	2.09	6.98	15.00	630
	T _{s1} -5.5	0.99	2.45	8.76	15.14	564
	T _{s1} -3.5	0.94	2.35	8.85	15.76	588
	T _{s1} -1.5	0.93	2.37	9.37	17.68	612

จากตารางที่ 3.28 แสดงสมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟซึ่งใช้สารตัวเร่ง TBBS โดยกำหนดให้มีความเข้มข้นเริ่มต้นในเฟสยางอีพดีเอ็มสูงกว่าในเฟสยางธรรมชาติในอัตราส่วน 4/1 หรือ 80/20 จะเห็นได้ว่าค่า Tensile strength สูงสุดมีค่าเท่ากับ 17.68 MPa ซึ่งยังมีค่าต่ำกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป และแบบรีแอกทีฟที่ใส่สารตัวเร่งและสารเคมีอื่นๆทั้งหมดลงในยางอีพดีเอ็มก่อนการ Preheat ซึ่งมีค่า Tensile strength เท่ากับ 18.97 และ 20.23 MPa ตามลำดับ สาเหตุที่ทำให้เมื่อแปรความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่งแล้วสมบัติการดึงของยางเบลนด์มีค่าต่ำลงคาดว่าเป็นผลมาจากขั้นตอนการเตรียมยางเบลนด์ซึ่งจะต้องเตรียมมาสเตอร์แบทของยางอีพดีเอ็มและมาสเตอร์แบทของยางธรรมชาติ พบว่าเมื่อนำยางธรรมชาติมาผสมสารเคมีจะทำให้ยางมีความหนืดลดลงไปมากและมีค่าแตกต่างกันกับความหนืดของมาสเตอร์แบทยางอีพดีเอ็ม อีกทั้งการที่จะปรับลดความหนืดของมาสเตอร์แบทยางอีพดีเอ็มให้มีค่าเท่ากับยางมาสเตอร์แบทของยางธรรมชาตินั้นทำได้ยาก ดังนั้นเมื่อความหนืดของยางเบลนด์ทั้งสองมีค่าที่แตกต่างกันมากจะทำให้เกิดผลเสียต่อสมบัติของยางเบลนด์ นอกจากนี้การใช้มาสเตอร์แบทของยางอีพดีเอ็มและยางธรรมชาติที่มีความเข้มข้นของซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก และกำมะถัน เท่ากัน แต่มีความเข้มข้นของสารตัวเร่งต่างกัน ทำให้เมื่อนำยางอีพดีเอ็มไปให้ความร้อน จะมีผลต่อปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ขึ้นต้นที่จะเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้มากเท่ากับในกรณีที่ใช้สารวัลคาไนซ์รวมทั้งสารกระตุ้นทั้งหมดลงในยางอีพดีเอ็มก่อน

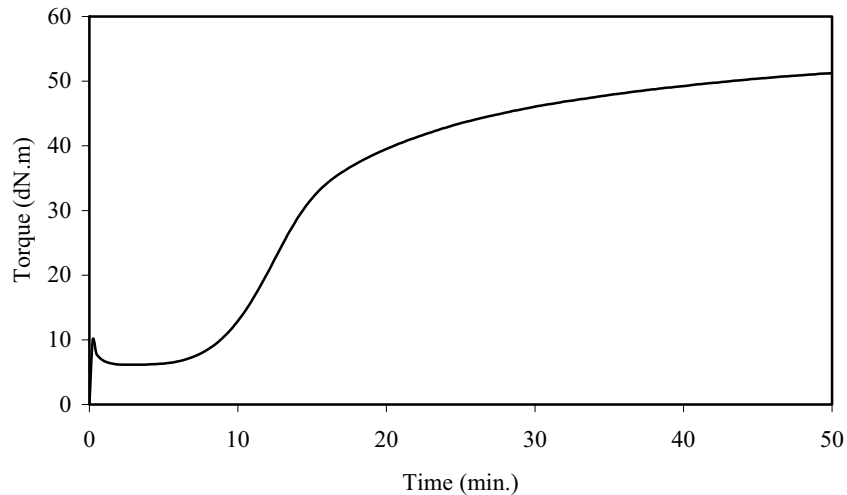
ดังนั้นการเตรียมยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟในขั้นตอนต่อไปจะใช้การใส่สารกระตุ้นและสารวัลคาไนซ์ทั้งหมดในยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะนำไปให้ความร้อน ซึ่งให้สมบัติเหนือกว่าวิธีการแยกสารเคมีใส่ลงในยางทั้งสองโดยให้สารตัวเร่งมีความเข้มข้นต่างกัน

3.4.4 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชนิดใส่สารตัวเติม เมื่อให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเขม่าดำในเฟสยางทั้งสองเท่ากัน

เตรียมยางเบลนด์ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NR/EPDM เท่ากับ 70/30 ทั้งแบบทั่วไปและรีแอกทีฟโดยใส่สารตัวเติมเขม่าดำชนิด N-550 ปริมาณ 50 phr ร่วมกับน้ำมันแนฟทิก 10 phr โดยในขั้นตอนของการเบลนด์แบบรีแอกทีฟจะต้องเตรียมมาสเตอร์แบทของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มที่ใส่ N-550 และน้ำมันก่อน จากนั้นจึงนำมาสเตอร์แบท

ของยางอีพดีเอ็มมาใส่สารวัลคาไนซ์และสารเคมีอื่นๆทั้งหมดลงไป ก่อนที่จะนำไปหา Scorch time แล้วนำยางไปให้ความร้อน ก่อนที่จะเบลนด์กับมาสเตอร์แบทของยางธรรมชาติเพื่อให้ได้ยางเบลนด์ที่มีองค์ประกอบตามที่ต้องการ

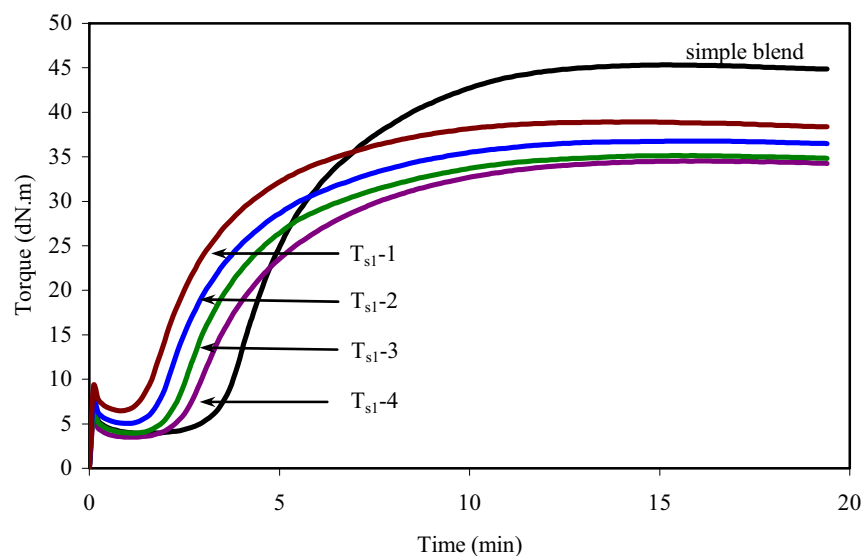
ลักษณะการวัลคาไนซ์ของมาสเตอร์แบทยางอีพดีเอ็ม (มียาง 30 ส่วน) ที่ใช้ในการเตรียมยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟ แสดงดังรูปที่ 3.59



รูปที่ 3.59 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของมาสเตอร์แบทยางอีพดีเอ็มชนิดที่มีสารตัวเติมเคมีมาดำสำหรับการเตรียม Preheated EPDM ที่อุณหภูมิ 150 °C

จากรูปที่ 3.59 ยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มมีค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) 6.15 dN.m แรงบิดสูงสุด (M_H) 52.16 dN.m ผลต่างของค่าแรงบิด ($M_H - M_L$) 46.01 dN.m และเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) 6.84 นาที

หลังจากนำ Preheated EPDM ไปเบลนด์กับยางธรรมชาติแล้วนำยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ได้ไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.60 และตารางที่ 3.29 เปรียบเทียบลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ได้กับยางเบลนด์แบบทั่วไป



รูปที่ 3.60 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และมีสารตัวเติมเคมีมาดำ N-550 ปริมาณ 50 phr ที่อุณหภูมิ 150 °C

ตารางที่ 3.29 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และมีสารตัวเติมเคมีดำ N-550 ปริมาณ 50 phr

Blend type	Preheating time (min)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	90% Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
Simple	-	3.94	45.32	41.38	2.91	9.11	16.13
Reactive	T _{s1} -4	3.52	34.54	31.02	2.10	8.64	15.29
	T _{s1} -3	3.96	35.14	31.18	1.87	8.17	15.87
	T _{s1} -2	5.05	36.78	31.73	1.60	7.79	16.16
	T _{s1} -1	6.46	38.92	32.46	1.28	7.03	17.39

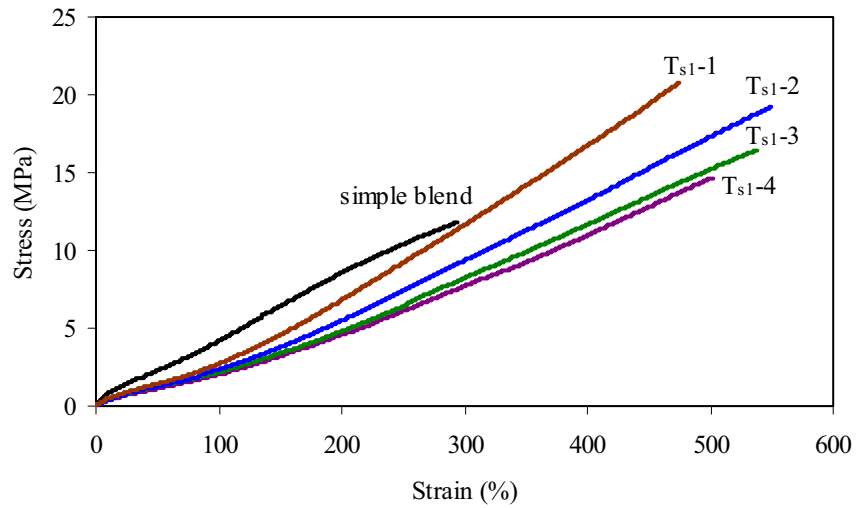
หมายเหตุ T_{s1} = 7 นาที ที่อุณหภูมิ 150 °C

จากตารางที่ 3.29 และรูปที่ 3.60 พบว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมีค่าแรงบิดสูงสุดและค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) สูงกว่ารวมทั้งมีเวลาที่ยาวนานกว่าที่สามารถแปรรูปได้และเวลาการวัลคาไนซ์ยาวกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟ โดยการเพิ่มเวลาการ Preheat มีผลให้เวลาที่ยาวนานกว่าที่สามารถแปรรูปได้และเวลาการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ลดลง แต่ไม่มีผลต่อค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด

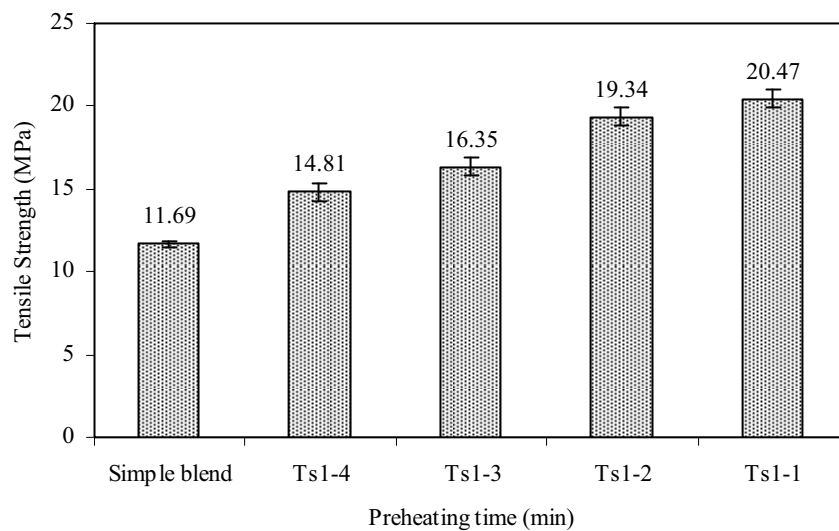
สมบัติการดึงของยางเบลนด์วัลคาไนซ์ที่ได้ เป็นดังตารางที่ 3.30 และรูปที่ 3.61-3.63

ตารางที่ 3.30 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และสารตัวเติมเคมีดำ N-550 ปริมาณ 50 phr

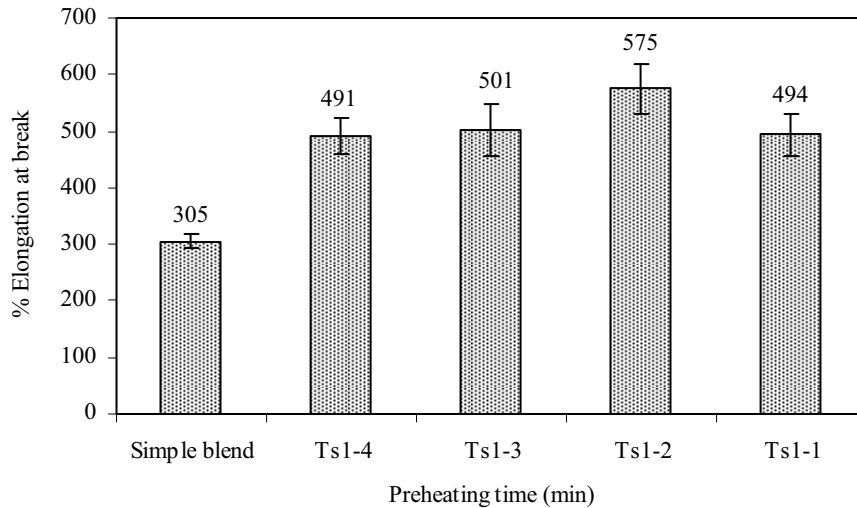
Blend type	Preheating time (min)	Modulus (MPa)			Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
		100%	300%	500%		
Simple	-	4.19	11.34	-	11.69	305
Reactive	T _{s1} -4	2.23	8.16	14.65	14.81	491
	T _{s1} -3	2.42	8.90	15.50	16.35	501
	T _{s1} -2	2.17	8.70	16.63	19.34	575
	T _{s1} -1	2.68	11.20	19.03	20.47	494



รูปที่ 3.61 Stress-strain curves ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและรีเอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และสารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr



รูปที่ 3.62 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและรีเอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และสารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr



รูปที่ 3.63 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบทั่วไปและรีแอกทีฟเมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และสารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr

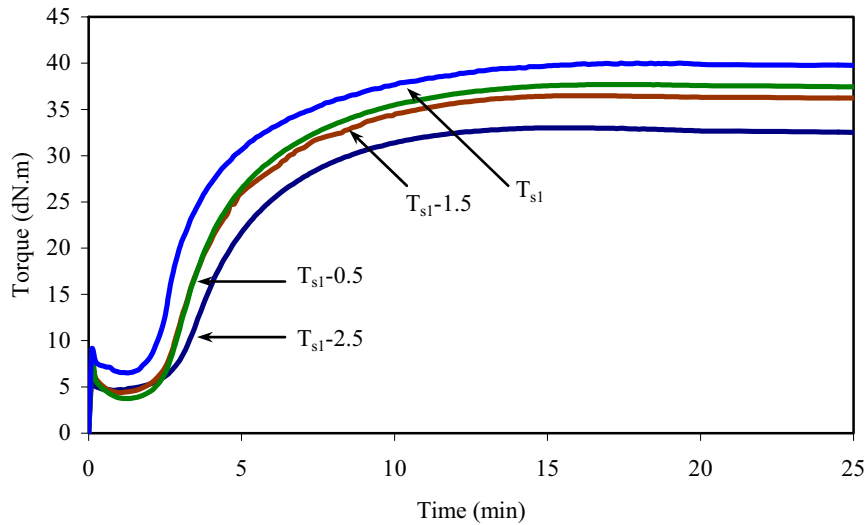
จากตารางที่ 3.30 และรูปที่ 3.61-3.63 ซึ่งแสดงสมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่มีสัดส่วนการเบลนด์ NR/EPDM เท่ากับ 70/30 เมื่อใช้สารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr จะเห็นได้ว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีสมบัติ Tensile strength และ Elongation at break ดีกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมาก โดยเฉพาะที่เวลาในการ Preheat เท่ากับ T_{s1-1} นาที ซึ่งเป็นเวลาก่อนถึง Scorch time นั้นจะให้สมบัติการดึงที่ดีที่สุด ส่วนสมบัติด้านโมดูลัส พบว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมีค่าโมดูลัสสูงกว่า ดังจะเห็นได้ชัดเจนจากความชันของกราฟ Stress-Strain ในรูปที่ 3.61 การเพิ่มขึ้นของสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดนี้คาดว่าเป็นผลมาจากการปรับปรุงความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของสารตัวเติมในเฟสยางทั้งสอง รวมทั้งผลของการให้ความร้อนกับยางอีพิตีเอ็มก่อนที่จะเบลนด์กับยางธรรมชาติมีผลให้ยางทั้งสองมีระดับการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกันมากขึ้น

3.4.5 ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชนิดใส่สารตัวเติม เมื่อให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเขม่าดำในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10

เตรียมยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30 โดยให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำในยาง NR/EPDM คิดเป็นสัดส่วนเท่ากับ 10/90 เมื่อเทียบต่อปริมาณยางเท่ากัน ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ให้สมบัติการดึงดีที่สุดจากผลการทดลองเตรียมยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทโดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเขม่าดำในยางอีพิตีเอ็มสูงกว่ายางธรรมชาติดังผลในหัวข้อ 3.3.2 โดยในขั้นตอนแรกจะเตรียมมาสเตอร์แบทของยางอีพิตีเอ็มที่ใส่สารเคมีต่างๆทั้งหมดลงไปก่อน ยกเว้นเขม่าดำกับน้ำมัน จากนั้นจึงนำมาสเตอร์แบทของยางอีพิตีเอ็มและยางธรรมชาติล้วนมาใส่สารตัวเติมเขม่าดำในสัดส่วนความเข้มข้น 10/90 แล้วนำมาสเตอร์แบทของยางอีพิตีเอ็มไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ เพื่อหา Scorch time จากนั้นนำยางไปให้ความร้อนเป็นระยะเวลาที่ต้องการ ก่อนที่จะนำมาเบลนด์กับมาสเตอร์แบทของยางธรรมชาติ

จากผลการทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางอีพิตีเอ็มมาสเตอร์แบทเพื่อใช้ในการ Preheat ที่อุณหภูมิ 150 °C พบว่ายางอีพิตีเอ็มมีค่าแรงบิดต่ำสุด (M_L) 16.36 dN.m แรงบิดสูงสุด (M_H) 64.55 dN.m ผลต่างของค่าแรงบิด ($M_H - M_L$) 48.19 dN.m และเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) เท่ากับ 4.50 นาที

จากเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้จึงกำหนดเวลาการ Preheat ยางอีพิตีเอ็มที่เวลา $T_{s1-0.5}$, $T_{s1-1.5}$ และ $T_{s1-2.5}$ นาที แล้วไปเบลนด์กับยางธรรมชาติ ได้สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ดังแสดงในรูปที่ 3.64 และตารางที่ 3.31



รูปที่ 3.64 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ ซึ่งใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10 ที่อุณหภูมิ 150 °C

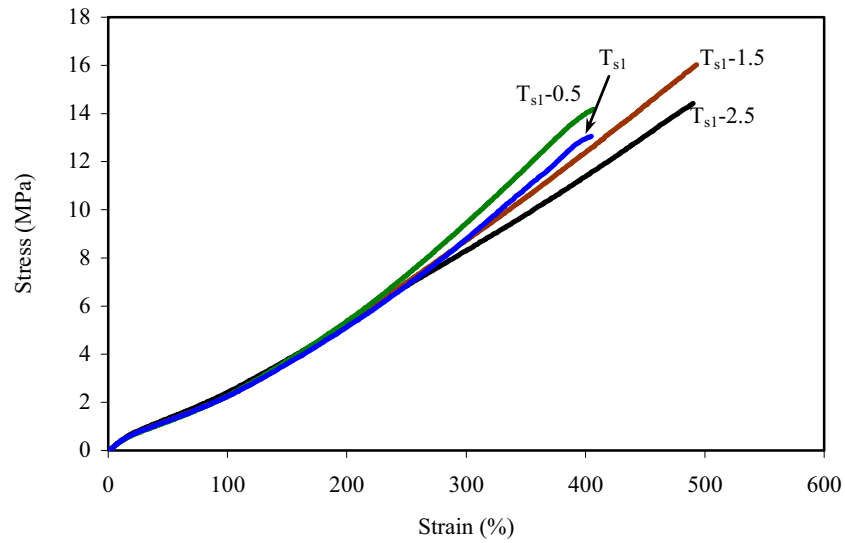
ตารางที่ 3.31 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ ซึ่งใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10 ที่อุณหภูมิ 150 °C

Preheating time (min)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	90% Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
T _{s1} -2.5	4.64	33.00	28.36	2.26	8.72	15.48
T _{s1} -1.5	4.39	36.48	29.75	2.03	8.84	14.68
T _{s1} -0.5	3.76	37.69	33.93	2.02	8.84	14.66
T _{s1}	6.52	39.99	33.47	1.89	8.72	14.64

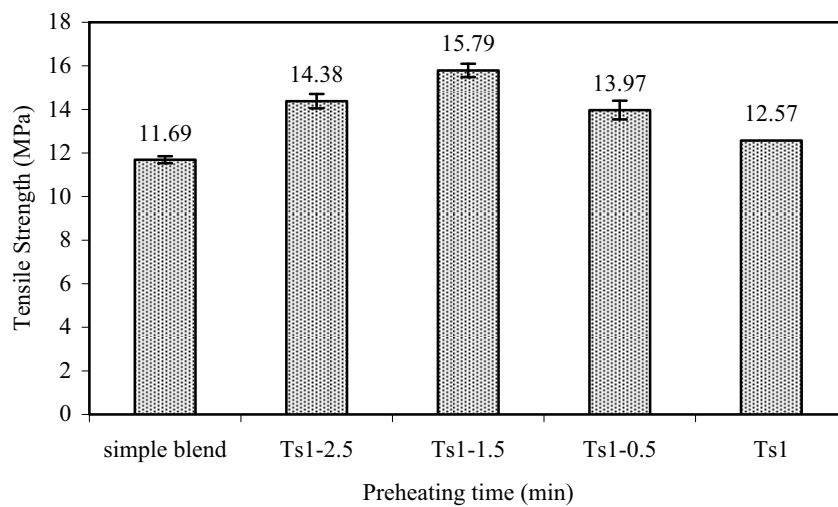
การเพิ่มเวลา Preheat ยางมาสเตอร์แบทชีพีดีเอ็มทำให้ Scorch time ของยางเบลนด์ลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่ค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิดมากขึ้น ทั้งนี้เพราะการ Preheat ยางอีพีดีเอ็มก่อนหน้านี้เป็นการลดเวลาวัลคาไนซ์ในส่วนของเฟสยางอีพีดีเอ็มลงทำให้ลดความแตกต่างของเวลาการวัลคาไนซ์ในยางทั้งสอง ทำให้ยางเบลนด์มีความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของพันธะเชื่อมโยงและมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงมากขึ้นโดยเฉพาะในส่วนของยางอีพีดีเอ็มจึงส่งผลให้ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้น เมื่อทดสอบสมบัติการตั้งของยางเบลนด์วัลคาไนซ์ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.32 และรูปที่ 3.65-3.67

ตารางที่ 3.32 สมบัติการตั้งของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10

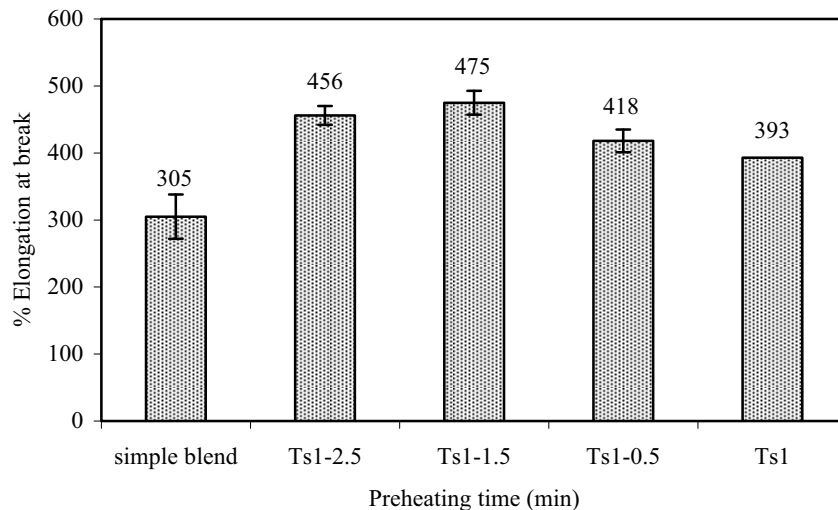
Preheating time (min)	Modulus (MPa)			Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
	100%	300%	500%		
T _{s1} -2.5	2.71	9.08	-	14.38	456
T _{s1} -1.5	2.50	9.39	-	15.79	475
T _{s1} -0.5	2.37	9.05	-	13.97	418
T _{s1}	2.46	8.60	-	12.57	393



รูปที่ 3.65 Stress-strain curves ของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10



รูปที่ 3.66 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10



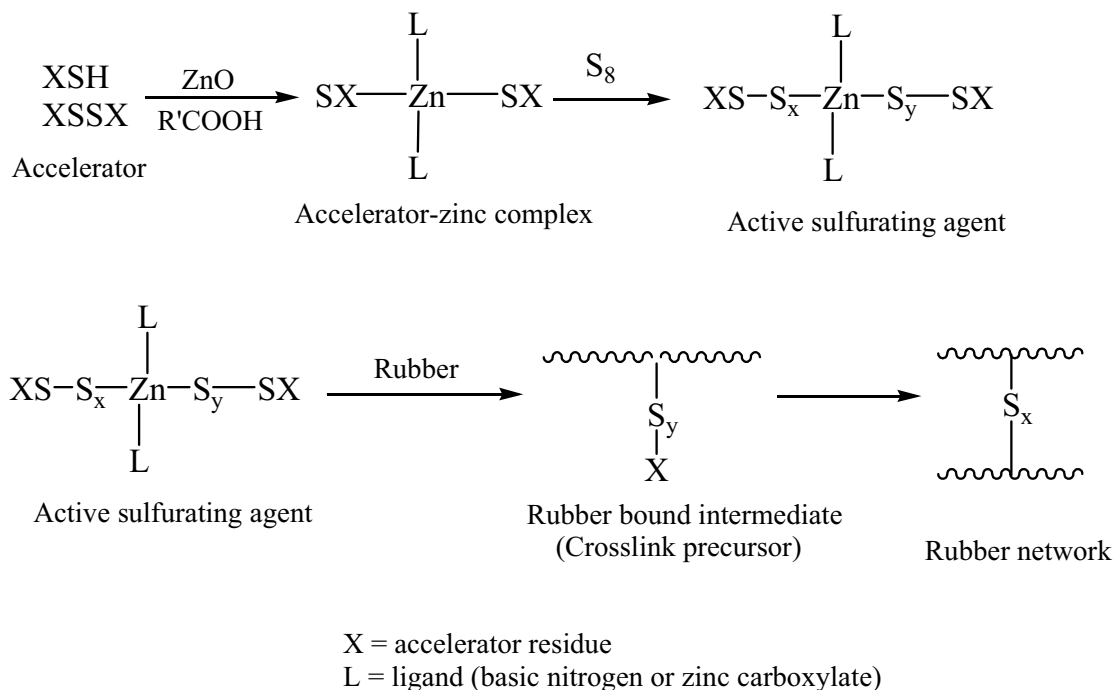
รูปที่ 3.67 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) แบบรีแอกทีฟ เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และใช้สัดส่วนความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง EPDM/NR เท่ากับ 90/10

จากตารางที่ 3.32 แสดงสมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟซึ่งใช้สารตัวเร่ง TBBS และให้มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยางธรรมชาติต่ำกว่าเฟสยางอีพิตีเอ็มที่สัดส่วนเท่ากับ 10/90 จะเห็นได้ว่ายางที่ Preheat เป็นเวลา $T_{s1}-1.5$ นาทีให้สมบัติ Tensile strength สูงที่สุดเท่ากับ 15.79 MPa แต่ยังคงมีค่าน้อยกว่าสมบัติการดึงที่ได้จากหัวข้อ 3.4.4 ซึ่งใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของเขม่าดำในเฟสยางทั้งสองเท่ากันก่อนที่จะนำส่วนของยางอีพิตีเอ็มไปให้ความร้อน ทั้งนี้อาจเนื่องจากว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยางอีพิตีเอ็มมีสูงกว่ายางธรรมชาติมาก เมื่อยางอีพิตีเอ็มผ่านการ Preheat ซึ่งมีผลให้ยางเริ่มเกิดการเชื่อมโยงหรืออยู่ในลักษณะที่มีกึ่งกัน ซึ่งจะขัดขวางการเคลื่อนย้ายของสารตัวเติมจากเฟสยางอีพิตีเอ็มไปยังเฟสยางธรรมชาติ ทำให้สุดท้ายแล้วได้ยางเบลนด์ที่มีการกระจายตัวของสารตัวเติมไม่สม่ำเสมอ ทำให้สมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ได้มีค่าต่ำกว่าการที่ให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง NR/EPDM เท่ากับ 50/50 ในหัวข้อที่ 3.4.4 ซึ่งค่า Tensile Strength ที่สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ 20.47 MPa เมื่อสังเกตสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ให้ความร้อนกับยางอีพิตีเอ็มเป็นเวลานานเท่ากับ $T_{s1}-0.5$ และ T_{s1} จะเห็นได้ว่าสมบัติการดึงมีค่าลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากตอนที่ทำการ Preheat มาสเตอร์แบทยางอีพิตีเอ็ม เป็นเวลาเท่ากับ T_{s1} ได้ทำให้ยาง Scorch และเมื่อนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติก็จะไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ จึงทำให้สมบัติการดึงลดลง

จากผลการทดลองในข้อที่ 3.4.4 และ 3.4.5 จะเห็นได้ว่าการเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีผลในการปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ NR/EPDM อย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป โดยที่วิธีการที่ให้ผลดีที่สุดคือใช้ยางคอมปาวด์อีพิตีเอ็มที่มีสารวัลคาไนซ์และสารกระตุ้นทั้งหมด และมีสารตัวเติมเขม่าดำเริ่มต้นในเฟสยางอีพิตีเอ็มคิดเป็นสัดส่วน 50/50 เมื่อเทียบกับเฟสยางธรรมชาติ นั่นคือให้ยางทั้งสองมีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเท่ากันก่อนที่จะให้ความร้อนกับยางอีพิตีเอ็ม

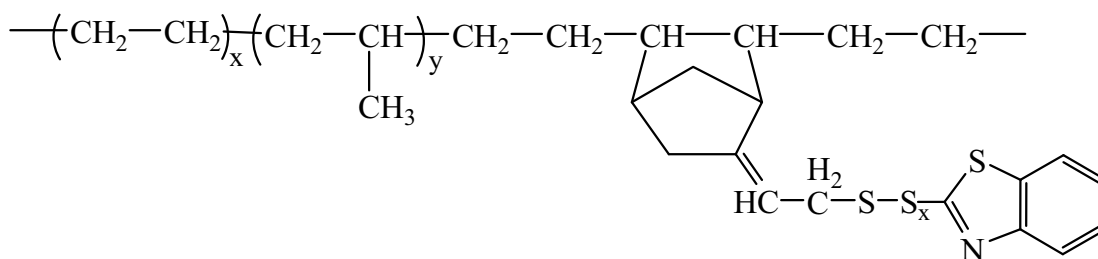
3.5 การวิเคราะห์ยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การเตรียมยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟใช้หลักการกระตุ้นปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ในส่วนของยางอีพดีเอ็มก่อนที่จะเบลนด์กับยางธรรมชาติ ซึ่งทำโดยให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ประกอบด้วยสารที่จำเป็นในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ทั้งหมด ได้แก่ สารตัวเร่ง กำมะถัน และสารกระตุ้น เป็นระยะเวลาก่อนที่จะเกิดการสกอช (Scorch) ทั้งนี้เพื่อให้เกิด Rubber bound intermediate ซึ่งมีลักษณะเหมือนการกราฟต์ส่วนของสารตัวเร่งบนโมเลกุลยางอีพดีเอ็ม (Accelerator grafted EPDM) หรือได้ยางอีพดีเอ็มที่มีส่วนของกำมะถันกับสารตัวเร่งเป็น Pendent side group จากนั้นหากเราให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์ต่อไปอีก Rubber bound intermediate นี้จะเกิดการเชื่อมโยงกับโมเลกุลยางอื่นทำให้เกิดเป็นโครงร่างตาข่าย (Network) ซึ่งยางจะไม่สามารถแปรรูปได้อีกต่อไป ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ในยางเมื่อใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบกำมะถัน สรุปได้ดังแสดงในรูปที่ 3.68



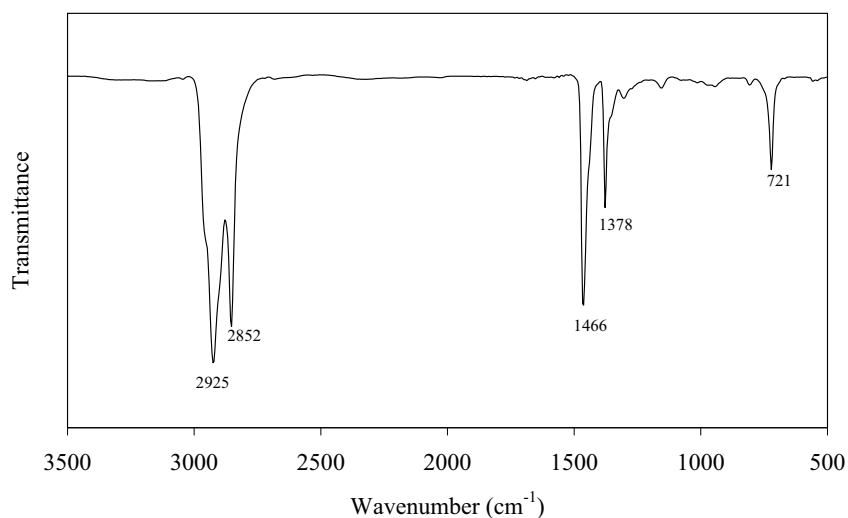
รูปที่ 3.68 ลำดับการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ในยางที่วัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถันและสารตัวเร่งในระบบที่มีซิงค์ออกไซด์ (ดัดแปลงจาก AKiba and Hashim, 1997)

จากรูปที่ 3.68 การให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพดีเอ็มที่ใช้สารตัวเร่งในกลุ่มไฮโดรอะโซล (MBT และ MBTS) และซัลฟีนามิด (CBS และ TBBS) ในกระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟนั้นคาดหวังว่าจะได้ Rubber bound intermediate ของยางอีพดีเอ็ม ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 3.69 จากโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวเร่งทั้ง 4 ชนิดที่ใช้แสดงในหัวข้อ 2.1.6 – 2.1.9 นั้นเมื่อสารตัวเร่งแตกตัวด้วยความร้อนแล้วจะได้โครงสร้างพื้นฐานเป็น MBT เหมือนกันหมด โดยกรณีของ CBS และ TBBS จะได้เบสที่มีฤทธิ์ในการเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ให้เร็วขึ้นด้วย ดังนั้นการใช้สารตัวเร่งต่างกัน 4 ชนิดดังกล่าวนี้จะทำให้ได้ Rubber bound intermediate ที่มีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกัน



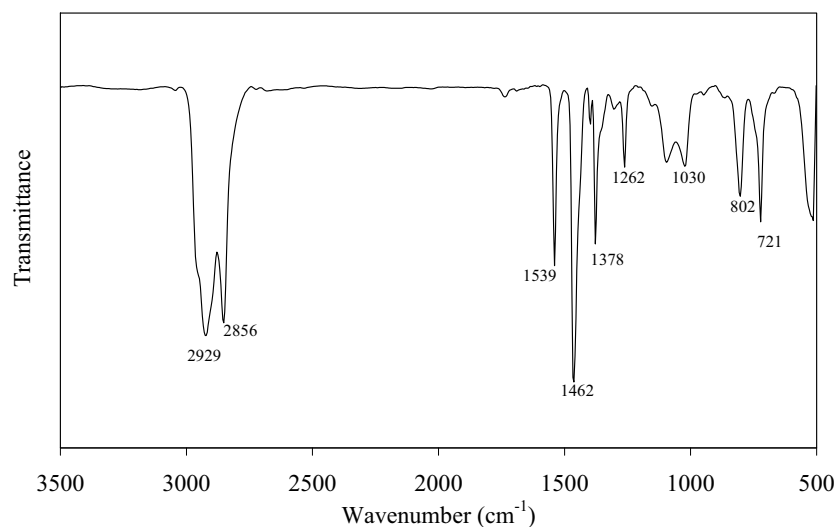
รูปที่ 3.69 ลักษณะของ Rubber bound EPDM ที่คาดว่าจะได้หลังจากขั้นตอนการ Preheating

การพิสูจน์โครงสร้างของยางอีพดีเอ็มหลังจากขั้นตอนการให้ความร้อนทำได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR) ซึ่งก่อนการวิเคราะห์จะต้องนำยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อนแล้วมากำจัดเอาสารตัวเร่งที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกให้หมดก่อน ซึ่งทำได้โดยนำยางมาละลายในโทลูอีนแล้วตกตะกอนในตัวทำละลายอะซิโตนล้างด้วยอะซิโตนซ้ำหลายๆครั้ง ทำให้แห้ง แล้วจึงนำไปละลายในคลอโรฟอร์ม หยดบนแผ่นเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ระเหยเอาตัวทำละลายออก แล้วจึงบันทึกสเปกตรัมในช่วงเลขคลื่น 4000-500 cm^{-1} ได้สเปกตรัมอินฟราเรดของยางอีพดีเอ็มบริสุทธิ์ที่ใช้และยางอีพดีเอ็มคอมปาวด์ที่ผ่านการให้ความร้อนเป็นระยะเวลา T_{s1} -2 นาที ดังรูปที่ 3.70 และ 3.71 ตามลำดับ



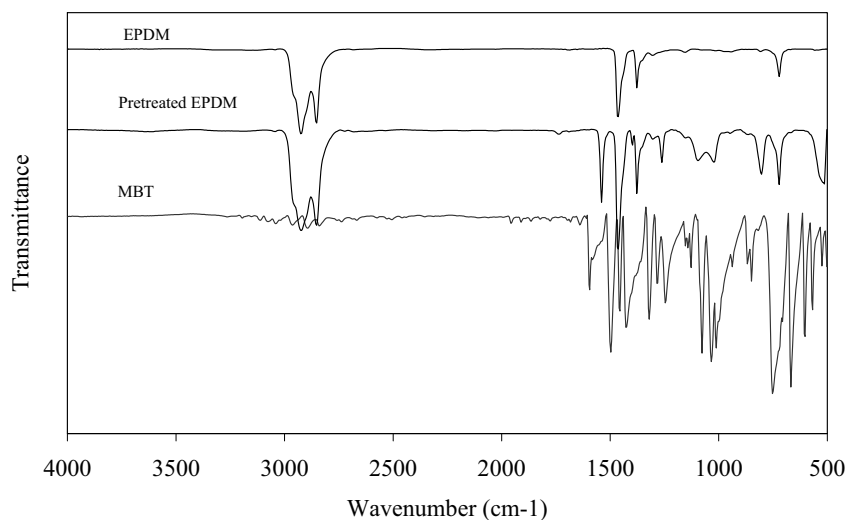
รูปที่ 3.70 สเปกตรัมอินฟราเรดของยางอีพดีเอ็ม

สเปกตรัมอินฟราเรดของยางอีพดีเอ็มไม่ซับซ้อนเนื่องจากมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นพันธะ C-H ของส่วนที่เป็นเอทิลีนและโพรพิลีน และการที่มีส่วนของไดอีนเพียง 4.3 %wt หรือประมาณ 2%mol ในโมเลกุล จึงไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนของพันธะ C=C บนส่วนของ Ethylidene norbornene จากสเปกตรัมในรูปที่ 3.70 แถบการดูดกลืนที่ 2925 และ 2852 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ของหมู่ ---CH_2 และ ---CH_3 ส่วนแถบการดูดกลืนที่ 1466 และ 1378 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบงอของพันธะ C-H และปรากฏแถบการดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของยางอีพดีเอ็มที่เลขคลื่น 720 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบโคลง (Rocking) ของพันธะ C-H บนสายโซ่ที่มีคาร์บอนต่อกันมากกว่า 4 อะตอม

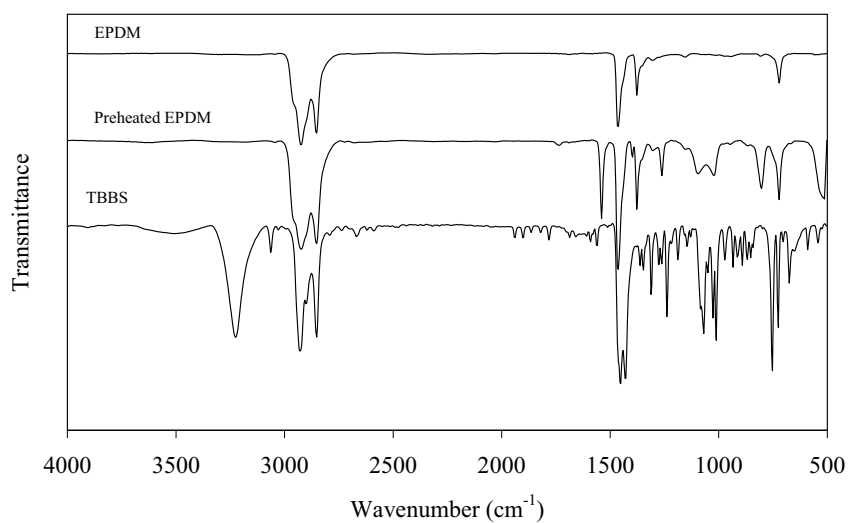


รูปที่ 3.71 สเปกตรัมอินฟราเรดของยางอีพดีเอ็มที่ผ่านการให้ความร้อน (Preheated EPDM) เมื่อใช้สารตัวเร่ง TBBS และ Preheat เป็นระยะเวลา T_{s1} -2 นาที

การให้ความร้อนกับยางอีพดีเอ็มที่มีสารกระตุ้นและสารวัลคาไนซ์เพื่อให้เกิดเป็น Rubber bound intermediate ดังแสดงโครงสร้างโมเลกุลในรูปที่ 3.69 ทำให้มีส่วนของโมเลกุลของสารตัวเร่งเชื่อมต่อกับโมเลกุลยางอีพดีเอ็ม ซึ่งสารตัวเร่งทั้งสองชนิดที่ใช้ให้โครงสร้างโมเลกุลเหมือนกัน และแสดงสเปกตรัมลักษณะเดียวกันดังรูปที่ 3.71 ซึ่งมีแถบการดูดกลืนเพิ่มขึ้นมาสเปกตรัมของยางอีพดีเอ็มเดิม คือที่เลขคลื่น 1539 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของพันธะ C=N ในส่วนของไรอาโซล แถบการดูดกลืนที่เลขคลื่นที่ 1262 cm^{-1} และ 1080 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-N นอกจากนี้ยังมีแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 802 cm^{-1} ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากการสั่นแบบงอของพันธะ C-H บนส่วนของวงแหวนของสารตัวเร่ง ส่วนพันธะ C-S และ S-S นั้น เป็นที่ทราบกันดีว่ายากแก่การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรด โดยมักปรากฏในย่านเลขคลื่นต่ำและมีความเข้มของแถบการดูดกลืนไม่แน่นอนซึ่งจากสเปกตรัมในรูปที่ 3.71 พบว่ามีแถบการดูดกลืนปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ 530 cm^{-1} เมื่อนำสเปกตรัมของยางอีพดีเอ็ม ยาง Preheated EPDM มาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารตัวเร่ง MBT และ TBBS ซึ่งใช้ในการเตรียมยางคอมปาวด์โดยไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ จะได้ดังรูปที่ 3.72 และ 3.73 ตามลำดับ



รูปที่ 3.72 สเปกตรัมอินฟราเรดของ Preheated EPDM เปรียบเทียบกับยาง EPDM และสารตัวเร่ง MBT

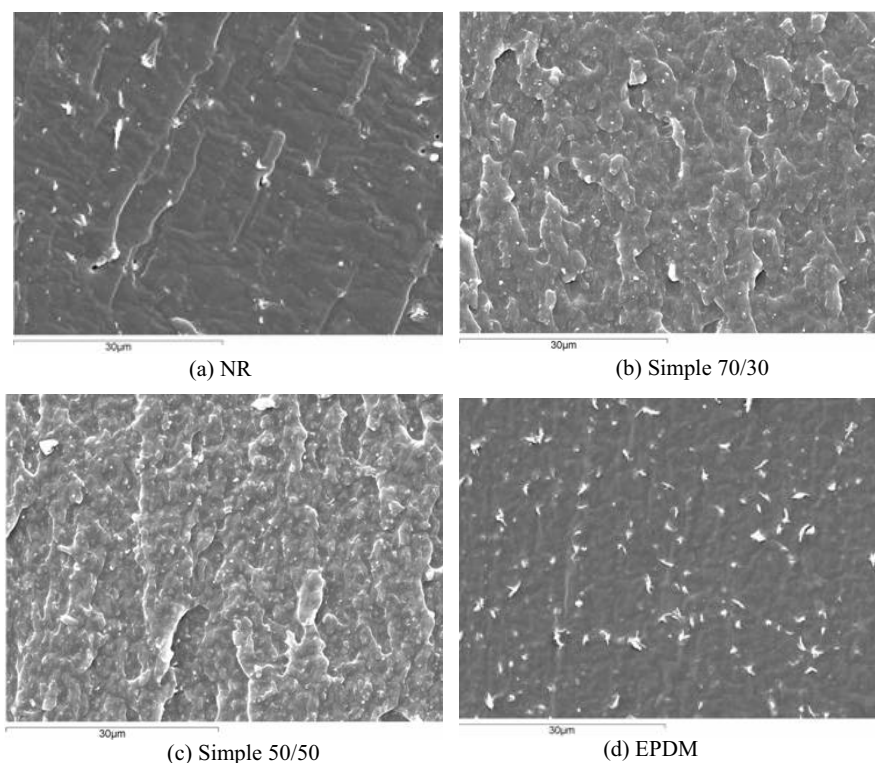


รูปที่ 3.73 สเปกตรัมอินฟราเรดของ Preheated EPDM เปรียบเทียบกับยาง EPDM และสารตัวเร่ง TBBS

สเปกตรัมอินฟราเรดของ TBBS ปรากฏแถบการดูดกลืนที่เกิดจากการสั่นของพันธะ N-H อย่างชัดเจนที่เลขคลื่น 3230 cm^{-1} ซึ่งจะหายไปเมื่อเกิดปฏิกิริยาเพราะจะแตกตัวออกเป็น MBT เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันและยาง ส่วนของเอมีนจะมีผลเร่งปฏิกิริยา และถูกสกัดออกในขั้นตอนการล้างยาง Preheated EPDM ด้วยอะซิโตน

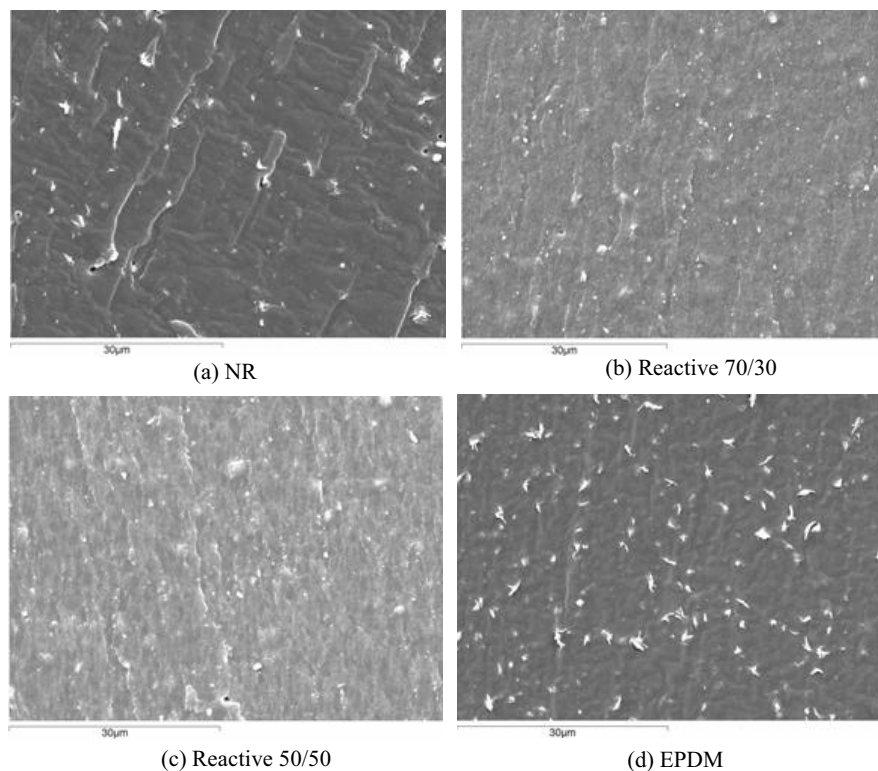
3.6 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์ที่ได้จากการเตรียมแบบทั่วไป และแบบรีแอกทีฟ

เนื่องจากยางเบลนด์ประกอบด้วยยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มซึ่งถึงแม้จะเป็นยางที่มีระดับความเป็นขั้ว (Polarity) ใกล้เคียงกันแต่มีระดับความไม่อิ่มตัว (Unsaturation level) แตกต่างกัน ทำให้ส่งผลต่อความเข้ากันได้ระหว่างเฟสยางและมีผลต่อการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมในยางเบลนด์ ส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางเบลนด์ที่ได้ เพื่อที่จะอธิบายผลของการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์ที่ได้จากกระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป จึงได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์ที่ได้โดยใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง (Scanning Electron Microscope, SEM) โดยได้เตรียมผิวตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์สองแบบ คือ การใช้ชิ้นตัวอย่างที่ขาดจากการดึงทดสอบ และชิ้นตัวอย่างที่หักหลังจากแช่ในไนโตรเจนเหลว ผลการวิเคราะห์ชิ้นตัวอย่างที่ได้จากการเบลนด์โดยใช้สารตัวเร่ง TBBS และใช้เวลาการให้ความร้อนนาน $T_{s1}-1.5$ นาทีสำหรับยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟซึ่งเป็นสภาวะที่ให้ความทนทานต่อแรงดึงสูงสุด ผลการวิเคราะห์ เป็นดังนี้



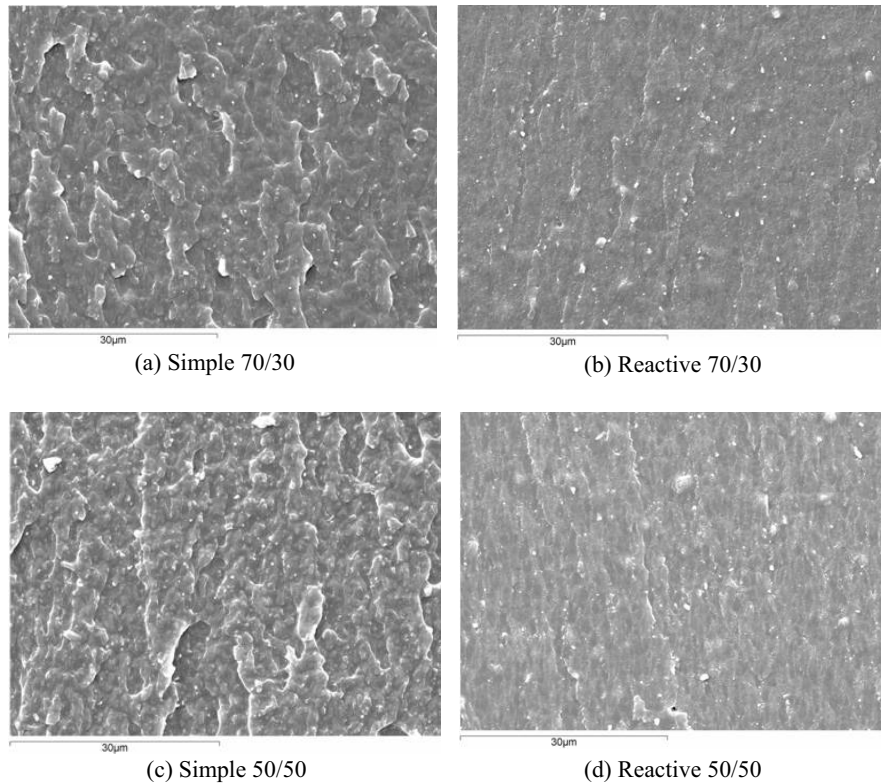
รูปที่ 3.74 SEM micrographs ของผิวที่ขาดจากการดึงของยาง (a) NR; (b) simple NR/EPDM 70/30; (c) simple NR/EPDM 50/50 และ (d) EPDM ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

ลักษณะผิวของยางที่ขาดออกจากกันหลังการทดสอบสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไปมีลักษณะแตกต่างกับผิวของยางธรรมชาติล้วนและยางอีพิตีเอ็มล้วนดังแสดงในรูปที่ 3.74 ยางเบลนด์ทั้งสองสัดส่วนแสดงพื้นผิวขรุขระในขณะที่ยางที่มีเพียงองค์ประกอบเดียวมีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบ ลักษณะผิวที่ขรุขระแสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของยางเบลนด์ที่ได้ เมื่อวิเคราะห์ยางเบลนด์ที่เตรียมแบบรีแอกทีฟแล้วเปรียบเทียบกับผิวของยางธรรมชาติล้วนและยางอีพิตีเอ็มล้วน แสดงได้ดังรูปที่ 3.75



รูปที่ 3.75 SEM micrographs ของผิวที่ขาดจากการดึงของยาง (a) NR; (b) reactive NR/EPDM 70/30; (c) reactive NR/EPDM 50/50 และ (d) EPDM ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีลักษณะพื้นผิวแตกต่างจากยางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไป จากรูปที่ 3.75 จะเห็นว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบใกล้เคียงกับลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็ม บ่งชี้ว่าการเตรียมยางเบลนด์โดยใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หรือทำให้ยางทั้งสองชนิดเข้ากันได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟของยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30 และ 50/50 แสดงได้ดังรูปที่ 3.76



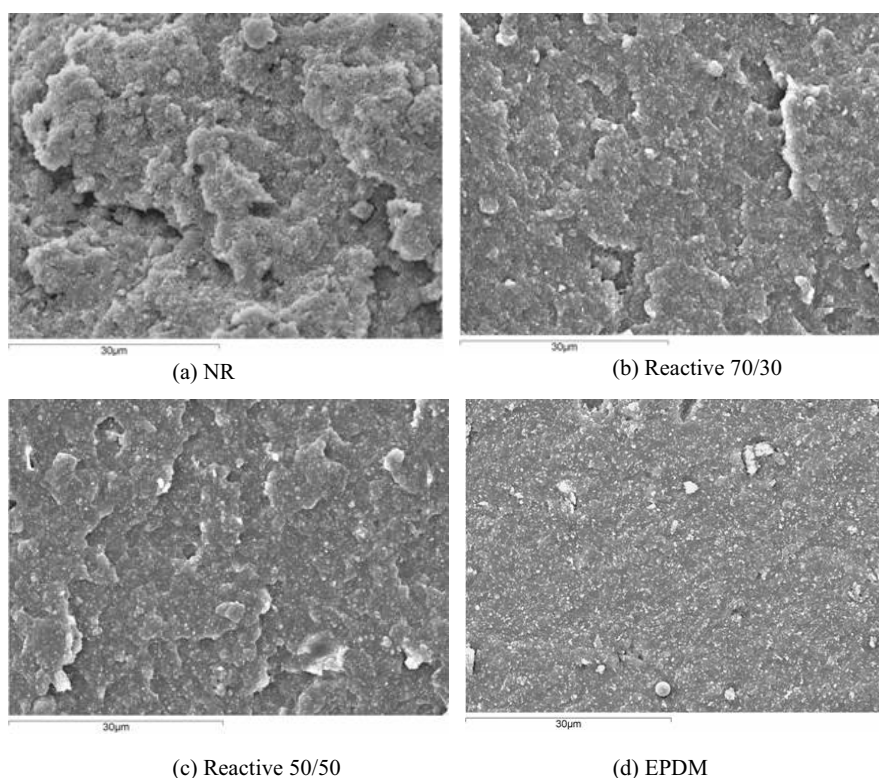
รูปที่ 3.76 SEM micrographs ของผิวที่ขาดจากการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปเปรียบเทียบกับแบบรีแอกทีฟ ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30 และ 50/50 ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

ลักษณะผิวของตัวอย่างยางที่ขาดออกจากกันเนื่องจากการดึง (Tensile fractured surface) ของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีผิวที่เรียบกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไปและให้ผลสอดคล้องกันทั้งที่สัดส่วนเบลนด์ NR/EPDM 70/30 และ 50/50 ซึ่งอธิบายได้เช่นเดียวกับที่กล่าวไว้ข้างต้น คือ วิธีการเตรียมยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ยางธรรมชาติและยางอีพิตีเอ็มมีความเข้ากันได้ดีขึ้น ยางเบลนด์มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น เนื่องจากยางเบลนด์ในรูปแบบที่ 3.76 เป็นยางที่ไม่ได้ใส่สารตัวเติม (Gum blends) การที่ยางเบลนด์มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นน่าจะเป็นผลมาจากการที่ยางเบลนด์มีระดับการเชื่อมโยงในแต่ละเฟสใกล้เคียงกันมากขึ้น ทำให้ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น ดังจะเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป

ลักษณะผิวของตัวอย่างยางที่ขาดออกจากกันเนื่องจากการดึงที่มีลักษณะเรียบ และแสดงถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟนี้ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์กรณีอื่นๆ เช่น จากผลการทดลองของ Ghosh *et al.* (2001) ที่แสดงให้เห็นว่า ยางเบลนด์ NR/EPDM ที่ใช้ Bis (diisopropyl) thiophosphoryl disulfide หรือ DIPDIS เพื่อเป็นสารช่วยปรับปรุงการวัลคาไนเซชันร่วม (Covulcanization) และการใช้ Two-stage vulcanization ทำให้ยางเบลนด์มีลักษณะผิวของรอยขาดจากการดึงที่เรียบขึ้น ซึ่งได้อธิบายว่ายางเบลนด์แสดงถึง homogeneity และ coherency ระหว่าง NR กับ EPDM หรือจากผลการศึกษาของ El-Sabbash (2003) ที่แสดงให้เห็นว่าการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่น ยางอีพิตีเอ็มที่กราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรต์ หรือ EPDM-g-MAH

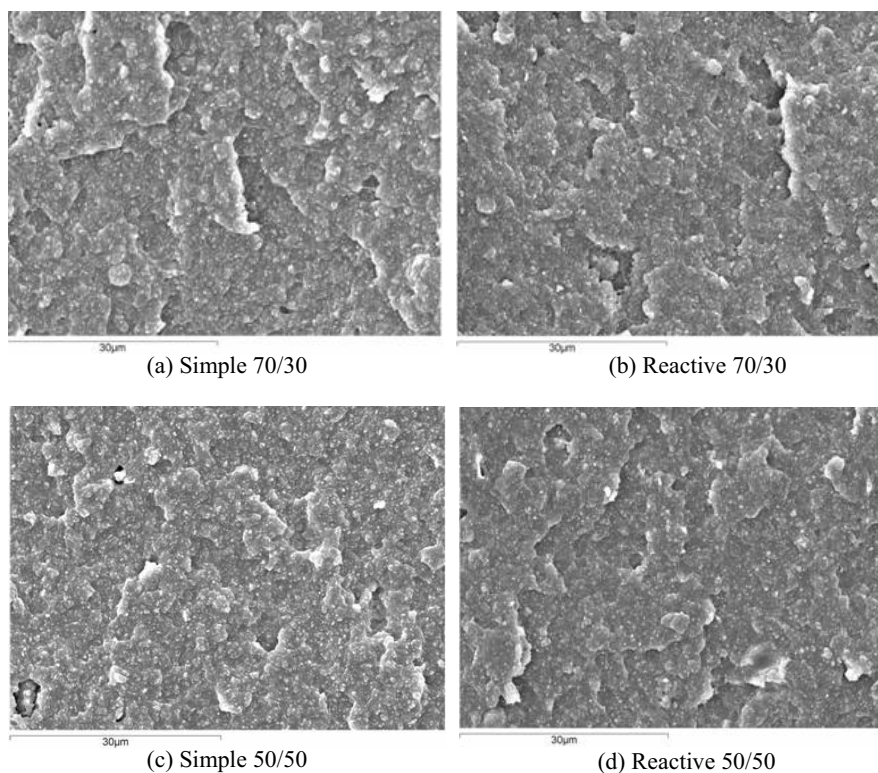
ในการเบลนด์ยาง NR/EPDM ทำให้ SEM micrographs ของยางเบลนด์มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น และผิวจากรอยขาดมีลักษณะเรียบมากขึ้นเช่นเดียวกัน

ยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มล้วนที่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำแสดงลักษณะของผิวรอยขาดจากการดึงแตกต่างกับยางที่ไม่ใส่สารตัวเติมอย่างชัดเจน จากรูปที่ 3.77 จะเห็นว่ายางธรรมชาติมีลักษณะผิวขรุขระมากกว่ายางอีพดีเอ็ม ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีความแข็งแรงสูงและเกิดอันตรกิริยากับเขม่าดำได้ดีทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างยางกับอนุภาคสารตัวเติมสูงกว่า ส่งผลให้พื้นผิวของยางธรรมชาติขรุขระกว่ายางอีพดีเอ็มเมื่อยางถูกดึงให้ขาดออกจากกัน



รูปที่ 3.77 SEM micrographs ของผิวที่ขาดจากการดึงของยาง (a) NR; (b) reactive NR/EPDM 70/30; (c) reactive NR/EPDM 50/50 และ (d) EPDM ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

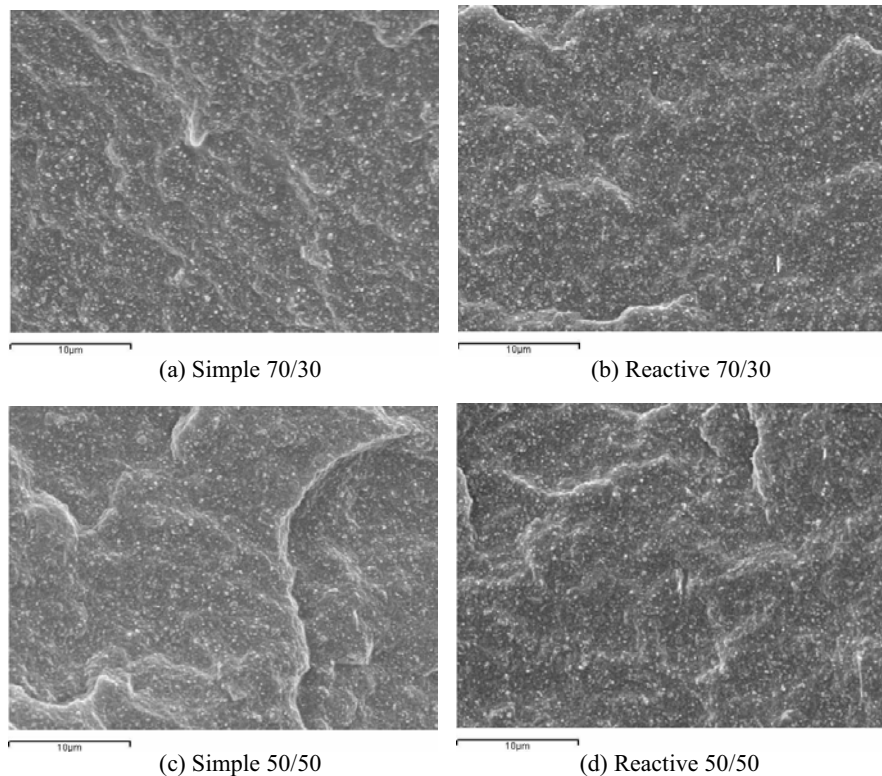
ลักษณะ Tensile fractured surfaces ของยางเบลนด์มีความเรียบหรือขรุขระอยู่กึ่งกลางระหว่างยางธรรมชาติล้วนและยางอีพดีเอ็มล้วนโดยยางเบลนด์ทั้งสองสัดส่วนแสดงลักษณะพื้นผิวคล้ายคลึงกัน เมื่อเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบรีแอกทีฟ จะได้ดังรูปที่ 3.78



รูปที่ 3.78 SEM micrographs ของผิวที่ขาดจากการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปเปรียบเทียบกับแบบรีแอกทีฟ ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30 และ 50/50 ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr ที่กำลังขยาย 2000 เท่า

ลักษณะ Tensile fractured surfaces ของยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟที่มีเขม่าดำปริมาณ 50 phr ในรูปที่ 3.78 มีลักษณะคล้ายคลึงกัน ซึ่งแตกต่างกับกรณีของยางที่ไม่ใส่สารตัวเติม การใส่เขม่าดำลงไปในยางทำให้ลักษณะการขาดของยางมีความซับซ้อนมากขึ้นเนื่องจากอนุภาคของเขม่าดำที่กระจายตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลยางและอันตรกิริยาระหว่างยางกับเขม่าดำ อย่างไรก็ตามจาก SEM micrographs ของยางเบลนด์ที่สัดส่วน 50/50 จะเห็นได้ว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟแสดงลักษณะพื้นผิวที่เรียบและสม่ำเสมอมากกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป

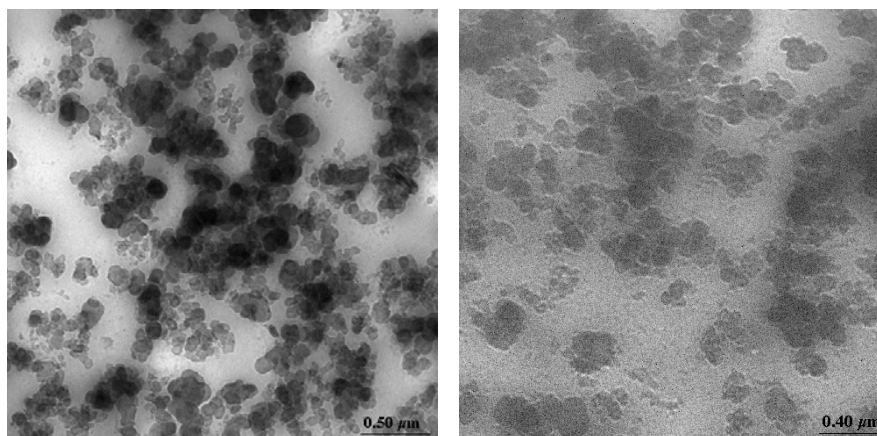
การวิเคราะห์ SEM micrographs ของยางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำ ได้ทำโดยใช้ชิ้นตัวอย่างที่หักเปิดผิวใหม่หลังจากแช่ยางในไนโตรเจนเหลวเพื่อให้ยางอยู่ในสถานะแข็งคล้ายแก้วด้วยเพื่อที่จะดูการกระจายตัวของอนุภาคเขม่าดำ ผลการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 3.79



รูปที่ 3.79 SEM micrographs ของผิวยางที่หักหลังจากแช่ในไนโตรเจนเหลวของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไป เปรียบเทียบกับแบบรีแอกทีฟ ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30 และ 50/50 ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr ที่ กำลังขยาย 3500 เท่า

ลักษณะพื้นผิวของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่ทั้งสองสัดส่วนเบลนด์มีลักษณะคล้ายคลึงกัน เช่นเดียวกับผลการวิเคราะห์โดยใช้ผิวยางที่ขาดจากการดึง จะเห็นได้ว่าอนุภาคของเขม่าดำกระจายอยู่ทั่วไปในยางและไม่สามารถบอกความแตกต่างของการกระจายตัวในยางต่างเฟสกันได้

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM) เป็นเทคนิคที่ใช้กันแพร่หลายแต่เป็นเทคนิคที่ทำได้ยากโดยเฉพาะในขั้นตอนการเตรียมชิ้นตัวอย่างให้มีความบางต่ำกว่า 100 นาโนเมตร ในงานวิจัยนี้ได้วิเคราะห์เฉพาะยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนเบลนด์ NR/EPDM เท่ากับ 50/50 กรณีที่ใส่เขม่าดำ ซึ่งได้ TEM micrographs แสดงดังรูปที่ 3.80



(a) Simple 50/50

(b) Reactive 50/50

รูปที่ 3.80 TEM micrographs ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟ ที่สัดส่วนเบลนด์ 50/50 ชนิดใส่สารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr ที่กำลังขยาย 6000 เท่า

เมื่อเปรียบเทียบสัณฐานวิทยาของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบรีแอกทีฟในรูปที่ 3.80 จะเห็นได้ว่าเขม่าดำกระจายตัวในยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟได้ดีกว่าโดยไม่เกิดการกระจุกตัวกันชัดเจนเหมือนเช่นในกรณีของยางเบลนด์แบบทั่วไป สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ TEM แสดงให้เห็นว่าการเบลนด์ยาง NR/EPDM แบบรีแอกทีฟทำให้ยางเบลนด์มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นซึ่งบ่งชี้ว่ายางมีความเข้ากันได้มากขึ้น รวมทั้งทำให้สารตัวเติมเขม่าดำกระจายตัวในยางเบลนด์ได้สม่ำเสมอมากขึ้น

3.7 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์ เปรียบเทียบระหว่างสูตรยางธรรมชาติที่มีสารด้านการเสื่อม สูตรยางเบลนด์ที่ใส่สารด้านการเสื่อม และสูตรยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารด้านการเสื่อม

จากผลการทดสอบสมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมได้โดยใช้ชนิดสารตัวเร่งแตกต่างกันพบว่าการใช้สารตัวเร่ง TBBS ให้สมบัติการดึงของยางเบลนด์ดีที่สุด จึงได้เตรียมยางเบลนด์ที่อัตราส่วนการเบลนด์ระหว่าง NR กับ EPDM เท่ากับ 70/30 โดยใช้เทคนิคการเบลนด์ทั้งแบบปกติและรีแอกทีฟทั้งแบบที่ไม่ใส่สารด้านการเสื่อมใดๆ (สูตร 5 และ 6) และใส่สารด้านการเสื่อม (สูตร 3 และ 4) ดังสูตรในตารางที่ 2.3 โดยในการเบลนด์แบบรีแอกทีฟนั้นกำหนดระยะเวลาการให้ความร้อน (Preheating) ที่อุณหภูมิ 150 °C นานเท่ากับ $T_{90}-1.5$ นาที

นำคอมปาวด์ของยางธรรมชาติล้วนและยางเบลนด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ จากนั้นนำไปวัลคาไนซ์ขึ้นรูปเพื่อเตรียมชิ้นทดสอบต่างๆ ที่อุณหภูมิ 150 °C โดยใช้เวลาการวัลคาไนซ์ที่ 90% cure time ผลการทดสอบสมบัติต่างๆ เป็นดังต่อไปนี้

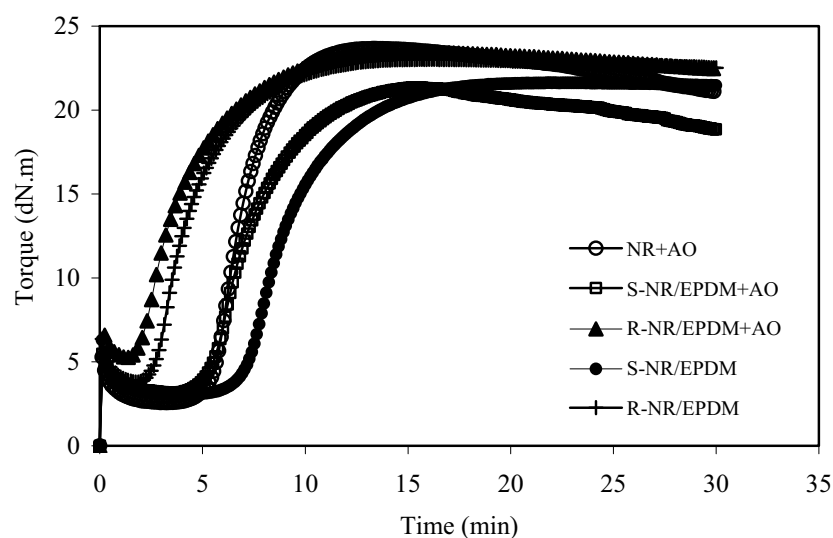
3.7.1 ลักษณะการวัลคาไนซ์

ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ต่างๆ ดังสูตรในตารางที่ 2.3 เมื่อทดสอบด้วยเครื่อง ODR ตามมาตรฐาน ASTM D2084 ที่อุณหภูมิ 150 °C แสดงดังตารางที่ 3.33

ตารางที่ 3.33 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/EPDM (70/30) ที่อุณหภูมิ 150 °C

Recipe no.	Rubber type	Filler/Oil	AO ₂ /AO ₃	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H -M _L (dN.m)	Scorch time (min)	Cure time (min)	CRI (min ⁻¹)
1	NR	-	+	2.57	23.67	21.10	5.32	9.36	24.75
2	NR	+	+	2.90	35.00	32.10	3.50	8.00	22.22
3	Simple NR/EPDM	-	+	3.14	21.35	18.21	5.27	10.99	17.48
	Reactive NR/EPDM	-	+	5.26	23.30	18.17	2.07	8.48	15.60
4	Simple NR/EPDM	+	+	6.63	36.07	29.44	2.86	9.30	15.53
	Reactive NR/EPDM	+	+	5.10	36.41	31.31	2.16	8.30	14.01
5	Simple NR/EPDM	-	-	3.08	21.63	18.55	6.82	13.33	15.36
	Reactive NR/EPDM	-	-	3.79	23.03	19.24	2.75	8.38	17.76
6	Simple NR/EPDM	+	-	6.79	39.60	32.81	3.61	10.30	14.95
	Reactive NR/EPDM	+	-	6.28	37.21	30.93	1.42	8.30	14.53

หมายเหตุ + หมายถึงใส่ และ - หมายถึงไม่ใส่



รูปที่ 3.81 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางเบลนด์ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม (สูตร 1, 3, 5) ที่อุณหภูมิ 150 °C

เส้นโค้งการวัลคาไนซ์ของยางไม่ใส่สารตัวเติมในรูปที่ 3.81 แสดงให้เห็นว่าลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์แบบทั่วไปที่ใส่สารต้านการเสื่อมมีระยะเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) ใกล้เคียงกันแต่ยางธรรมชาติมีอัตราการวัลคาไนซ์สูงกว่ายางเบลนด์อย่างชัดเจน การใส่สารต้านการเสื่อม 6PPD และ TMQ มีผลให้ยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและรีแอกทีฟมีเวลาสกอชและเวลาวัลคาไนซ์ลดลง เนื่องจากสารทั้งสองมีสภาพเป็นต่างจึงทำให้มีผลในการเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ เมื่อเปรียบเทียบค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด ($M_H - M_L$) พบว่ายางธรรมชาติมีค่า