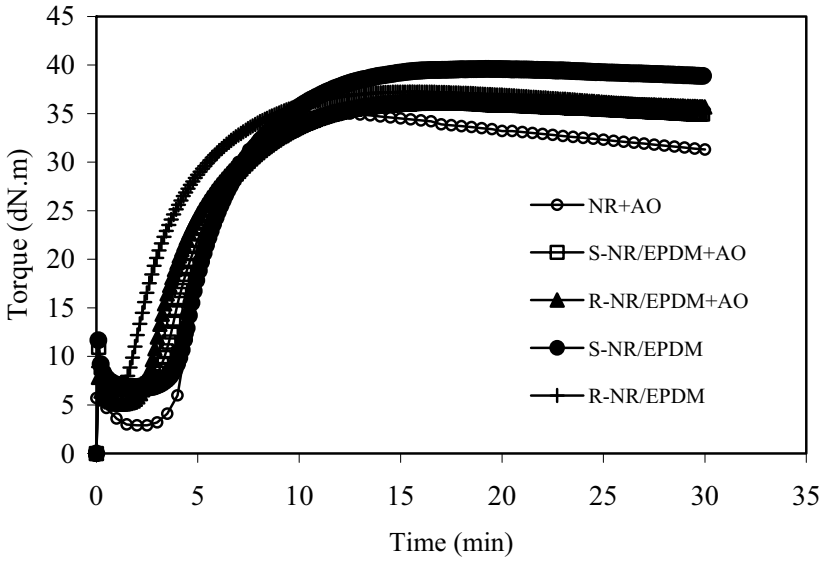
การเพิ่มขึ้นของแรงบิดสูงกว่ายางเบลนด์ซึ่งแสดงว่ายางธรรมชาติมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงสูงกว่า นอกจากนี้จากรูปจะเห็นว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีเวลาสก๊อชและเวลาวัลคาไนซ์สั้นกว่ายางธรรมชาติและยางเบลนด์แบบทั่วไปอันเป็นผลมาจากขั้นตอนการ Preheat ยางอีพีดีเอ็มก่อนจะนำมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ

ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางเบลนด์เมื่อมีเขม่าดำในปริมาณ 50 phr แสดงดังรูปที่ 3.82



รูปที่ 3.82 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางเบลนด์ชนิดใส่สารตัวเติมเขม่าดำ (สูตร 2, 4, 6) ที่อุณหภูมิ 150 $^{\circ}$C

ยางธรรมชาติและยางเบลนด์ที่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำซึ่งสามารถนำความร้อนได้ดีทำให้ยางคอมปาวด์ที่ได้มีเวลาสก๊อชและเวลาวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกันดังรูปที่ 3.82 โดยที่ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟยังคงเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็วที่สุด จากรูปจะเห็นว่ายางธรรมชาติแสดงลักษณะการลดลงของแรงบิดหลังจากการวัลคาไนซ์ (Reversion) มากที่สุดในขณะที่ยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและรีแอกทีฟยังคงรักษาระดับของค่าแรงบิดไว้ได้ดีหลังจากผ่านจุด optimum cure

3.7.2 สมบัติการดึง

สมบัติการทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ทั้งชนิดที่ใส่และไม่ใส่สารตัวเติม และชนิดที่ใส่และไม่ใส่สารต้านการเสื่อม สรุปได้ดังตารางที่ 3.34

ตารางที่ 3.34 สมบัติการดึงของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30

Recipe no.	Rubber type	Filler/ Oil	AO_2/ AO_3	Modulus (MPa)		T.S. (MPa)	E.B. (%)
				100 %	300 %		
1	NR	-	+	0.81± 0.04	2.18±0.16	24.00±1.80	640±36
2	NR	+	+	2.35±0.13	9.92±0.54	21.10±0.82	504±24
3	Simple NR/EPDM	-	+	0.86±0.05	2.10±0.11	18.10±0.68	656±31
	Reactive NR/EPDM	-	+	1.04±0.03	2.19±0.10	20.04±1.39	709±30
4	Simple NR/EPDM	+	+	3.69±0.57	10.33±0.44	11.79±0.50	321±32
	Reactive NR/EPDM	+	+	2.59±0.09	6.59±0.52	19.85±1.03	467±36
5	Simple NR/EPDM	-	-	0.88±0.09	1.90±0.15	16.80±1.67	670±14
	Reactive NR/EPDM	-	-	0.95±0.01	1.98±0.03	20.31±1.60	715±26
6	Simple NR/EPDM	+	-	3.29±0.03	10.13±0.06	10.53±0.63	316±21
	Reactive NR/EPDM	+	-	2.10±0.06	8.68±0.12	16.08±1.30	498±3

จากผลที่ได้ในตารางที่ 3.34 แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติที่ไม่ใส่สารตัวเติมมีความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดและการใส่เขม่าดำชนิด N-550 ปริมาณ 50 phr ทำให้ยางธรรมชาติมีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นมากแต่ความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดลดลง

ยางเบลนด์แบบทั่วไปมีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดต่ำกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟทุกกรณี โดยการใส่เขม่าดำ N-550 มีผลให้สมบัติเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับยางธรรมชาติ นอกจากนี้พบว่าในยางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำจะมีความแตกต่างของค่าความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดระหว่างยางเบลนด์แบบทั่วไปกับยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟชัดเจนมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์ที่ไม่ใส่เขม่าดำ ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของสารตัวเติมในยางเบลนด์ที่เกิดเพิ่มขึ้นมานอกเหนือจากปัญหาของการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์ในยางเบลนด์ที่มีอยู่แล้ว ส่วนผลของการใส่สารต้านการเสื่อมในยางเบลนด์พบว่าไม่มีผลต่อสมบัติการดึงที่ชัดเจน

3.7.3 สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตก

ผลการทดสอบสมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตกด้วยเครื่องทดสอบแบบ De Mattia โดยรายงานผลเป็นจำนวนรอบที่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดรอยแตกและอัตราการขยายตัวของรอยแตกในรูปของจำนวนรอบที่ทำให้รอยแตกขยายตัวเพิ่มขึ้น 1 มม. เป็นดังตารางที่ 3.35

จากผลการทดสอบพบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ใส่สารตัวเติมมีความทนทานต่อการล้าหรือความทนทานต่อการเกิดรอยแตกสูงสุดแต่เมื่อใส่สารตัวเติมเขม่าดำกลับทำให้ยางมีความทนทานต่อการเกิดรอยแตกลดลงอย่างมากเนื่องจากยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่น ยางเบลนด์มีความทนทานต่อการเกิดรอยแตกต่ำกว่ายางธรรมชาติทุกกรณี โดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความทานทานต่อการล้าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปซึ่งเป็นผลมาจากยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีการกระจายตัวของพันธะเชื่อมโยงและสารตัวเติมดีกว่าดังผลการวิเคราะห์ในข้อ 3.6 นอกจากนี้พบว่ายางเบลนด์ที่ใส่สารต้านการเสื่อมมีความทนทานต่อการล้าดีกว่ายางที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อมมากซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากสารต้านการเสื่อมชนิด 6PPD ซึ่งมีสมบัติปรับปรุงความทนทานต่อการล้าด้วยนอกเหนือจากการเป็นแอนตีออกซิแดนซ์และแอนตีโอโซแนนซ์ จากตารางที่ 3.35 พบว่ายางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำและไม่ใส่สารต้านการเสื่อมใด ๆมีความทนทานต่อการล้าต่ำที่สุด

ตารางที่ 3.35 สมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตกของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30

Recipe no.	Rubber type	Filler/Oil	AO_2/AO_3	Flex fatigue resistance (Kilocycles)	Crack growth resistance (Kilocycles/1mm)
1	NR	-	+	319.00±12.73	5.35±0.35
2	NR	+	+	153.50±12.02	6.65±0.49
3	Simple NR/EPDM	-	+	185.75±13.08	10.70±0.44
	Reactive NR/EPDM	-	+	195.50±10.61	11.41±0.31
4	Simple NR/EPDM	+	+	128.25±12.37	11.80±0.42
	Reactive NR/EPDM	+	+	132.50±10.61	25.11±0.36
5	Simple NR/EPDM	-	-	146.50±12.02	18.81±0.44
	Reactive NR/EPDM	-	-	151.50±12.02	16.35±0.21
6	Simple NR/EPDM	+	-	56.50±10.61	18.50±0.42
	Reactive NR/EPDM	+	-	73.25±11.67	28.05±0.28

เมื่อพิจารณาอัตราการขยายตัวของรอยแตกของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางเบลนด์ พบว่าให้ผลแตกต่างกับความทนทานต่อการเกิดรอยแตก โดยยางเบลนด์แสดงความทนทานต่อการขยายตัวของรอยแตกสูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วน 70/30 มีสองเฟสโดยยางอีพีดีเอ็มที่มีสัดส่วนน้อยกว่าจะเป็นเฟสที่กระจายตัวในยางธรรมชาติ ซึ่งคาดว่าจะมีผลขัดขวางการขยายตัวของรอยแตกได้ จากผลการวิจัยของ Van Duin *et al.* (1993) ซึ่งศึกษาการวัลคาไนซ์ร่วมและการทนต่อโอโซนของยางเบลนด์ NR/EPDM ที่อัตราส่วน 70/30 ได้แสดงให้เห็นว่าเฟสของยาง EPDM กระจายอยู่ในเมทริกซ์ของยางธรรมชาติโดยมีขนาดเล็กกว่า 3 ไมครอน

เมื่อเปรียบเทียบยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติมกรณีที่ใส่และไม่ใส่สารต้านการเสื่อม พบว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟมีอัตราการขยายตัวของรอยแตกใกล้เคียงกัน แต่เมื่อยางเบลนด์มีสารตัวเติมในสูตรยางพบว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟจะมีสมบัติความทนทานต่อการขยายตัวของรอยแตกเหนือกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมากซึ่งเป็นผลมาจากสารตัวเติมเกิดการกระจายตัวได้สม่ำเสมอมากกว่า ทำให้รอยแตกในยางขยายตัวได้ช้าลง

3.7.4 สมบัติการผิดรูปจากการกด

สมบัติการผิดรูปจากการกด (Compression set) แสดงความสามารถในการคืนรูปของยางวัลคาไนซ์หลังจากถูกกระทำให้ผิดรูปภายใต้อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาหนึ่ง ผลการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D395 ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ทั้ง 6 สูตร ที่อุณหภูมิ 70 $^{\circ}$C เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 100 $^{\circ}$C ระยะเวลา 22 ชั่วโมง แสดงดังตารางที่ 3.36

ตารางที่ 3.36 สมบัติการผิดรูปจากการกดของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30

Recipe no.	Rubber type	Filler/Oil	AO_2/AO_3	Compression set (%)	
				70 °C	100 °C
1	NR	-	+	41.28±2.11	62.30±7.93
2	NR	+	+	39.13±2.41	53.25±3.75
3	Simple NR/EPDM	-	+	37.64±1.52	57.68±4.79
	Reactive NR/EPDM	-	+	37.17±2.07	50.51±5.78
4	Simple NR/EPDM	+	+	38.66±1.99	45.30±4.55
	Reactive NR/EPDM	+	+	34.58±1.29	45.54±1.87
5	Simple NR/EPDM	-	-	38.89±2.05	43.14±1.19
	Reactive NR/EPDM	-	-	43.14±1.19	42.95±3.24
6	Simple NR/EPDM	+	-	37.17±3.37	40.62±2.39
	Reactive NR/EPDM	+	-	36.37±3.95	40.97±4.19

ผลการทดสอบในตารางที่ 3.36 พบว่าที่อุณหภูมิ 70 °C ยางธรรมชาติมีค่า Compression set ใกล้เคียงกับยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟ ในขณะที่อุณหภูมิสูง 100 °C ยางธรรมชาติจะมีค่า Compression set สูงขึ้นกว่าเดิมมากเนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่มากทำให้เกิดการเสื่อมที่อุณหภูมิสูงได้เร็วส่งผลให้สมบัติ Compression set ด้อยลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า Compression set ทั้งของยางเบลนด์และยางธรรมชาติจะมีค่ามากขึ้น แสดงถึงสมบัติที่ด้อยลงจากผลของความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้เกิดการทำลายพันธะการเชื่อมโยงของยาง ทำให้สายโซ่โมเลกุลยางขาดและไหลได้ง่ายขึ้น เมื่อถูกกดนานๆ ยางจึงคืนตัวกลับได้น้อยลงเมื่อเอาแรงกดออก

3.7.5 สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน

หลังจากนำชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ไปบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 70 °C และ 100 °C แล้วนำไปทดสอบสมบัติการดึงเพื่อเปรียบเทียบกับสมบัติก่อนบ่มเร่ง ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติดังแสดงในตารางที่ 3.37

ตารางที่ 3.37 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C และ 100 °C ของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30

Recipe no.	Rubber type	Filler/ Oil	AO_2/ AO_3	% Change of property at 70 °C			% Change of property at 100 °C		
				100% Mod.	T.S.	E.B.	100% Mod.	T.S.	E.B.
1	NR	-	+	+17.28	-0.46	+1	+24.69	-1.50	-10
2	NR	+	+	+15.32	-1.61	-4	+25.53	-9.62	-12
3	Simple NR/EPDM	-	+	+11.63	-12.25	-8	+15.12	-72.81	-47
	Reactive NR/EPDM	-	+	+13.33	-13.10	-13	+21.11	-71.62	-45
4	Simple NR/EPDM	+	+	+18.45	-7.68	-31	+37.80	-13.35	-43
	Reactive NR/EPDM	+	+	+16.71	-7.24	-14	+48.07	-11.08	-15
5	Simple NR/EPDM	-	-	+14.46	-10.09	-7	+30.12	-71.95	-27
	Reactive NR/EPDM	-	-	+35.62	-9.42	-20	+17.81	-75.64	-42
6	Simple NR/EPDM	+	-	+48.09	-10.24	-25	+65.85	-26.68	-45
	Reactive NR/EPDM	+	-	+25.39	-12.69	-19	+31.71	-25.30	-38

ยางธรรมชาติและยางเบลนด์มีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นหลังการบ่มเร่งแสดงว่ายางมีความแข็งเพิ่มขึ้นทำให้สามารถต้านทานการผิดรูปมากขึ้น ส่วนค่าความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดลดลงดังจะเห็นได้จากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติในตารางที่ 3.37 การบ่มเร่งที่ 70 °C ทำให้สมบัติของยางมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าการบ่มเร่งที่ 100 °C โดยการบ่มเร่งที่ 70 °C ทำให้ความทนทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ลดลงน้อยกว่า 15 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อบ่มเร่งที่ 100 °C พบว่ายางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติมมีการเปลี่ยนแปลงของความทนทานต่อแรงดึงมากถึงประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ โดยยางเบลนด์ที่มีเขม่าดำจะทนทานต่อความร้อนได้มากขึ้นทำให้มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติน้อยกว่า ข้อสังเกตที่น่าสนใจคือหลังการบ่มเร่งที่ 100 °C ยางเบลนด์มีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากกว่ายางธรรมชาติล้วนทั้งที่ยางเบลนด์มีองค์ประกอบของยางอีพีดีเอ็มซึ่งมีความทนทานต่อความร้อนสูง แสดงให้เห็นว่าการใช้งานของยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบหลัก (มากกว่า 50 ส่วนโดยน้ำหนัก) ยังคงเหมาะกับการใช้งานในช่วงอุณหภูมิเดียวกับยางธรรมชาติ การใส่สารต้านการเสื่อมมีผลให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าการไม่ใส่เพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงอาจไม่จำเป็นต้องใส่สารต้านการเสื่อมในยางเบลนด์แต่อย่างใด

3.7.6 สมบัติการทนทานต่อโอโซน

การทดสอบความทนทานต่อโอโซนของยางวัลคาไนซ์ตามมาตรฐาน ISO 1431 ทำโดยใช้ชิ้นทดสอบขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร นำมายืดออกเป็นระยะเท่ากับ 20% strain จากนั้นนำไปแขวนในห้องทดสอบที่มีความเข้มข้นของโอโซน 50 pphm อุณหภูมิ 40 °C เป็นระยะเวลา 96 ชั่วโมง การทดสอบนี้เป็นการทดสอบความทนทานต่อโอโซนในสภาวะสแตติก (Static ozone resistance) ซึ่งได้ผลการทดสอบดังตารางที่ 3.38

ตารางที่ 3.38 ความทนทานต่อการแตกเนื่องจากโอโซนของยางธรรมชาติและยางเบลนด์ NR/EPDM ที่สัดส่วนเบลนด์ 70/30

Recipe no.	Rubber type	Filler/ Oil	AO_2/ AO_3	ลักษณะการเกิดรอยแตก
1	NR	-	+	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
2	NR	+	+	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
3	Simple NR/EPDM	-	+	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตก 1-3 มม.
	Reactive NR/EPDM	-	+	ไม่ปรากฏรอยแตก
4	Simple NR/EPDM	+	+	ไม่ปรากฏรอยแตก
	Reactive NR/EPDM	+	+	ไม่ปรากฏรอยแตก
5	Simple NR/EPDM	-	-	ไม่ปรากฏรอยแตก
	Reactive NR/EPDM	-	-	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
6	Simple NR/EPDM	+	-	ไม่ปรากฏรอยแตก
	Reactive NR/EPDM	+	-	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.

ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อโอโซนต่ำกว่ายางเบลนด์ NR/EPDM ยกเว้นผลการทดสอบของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อมใดๆ จากผลการทดสอบในตารางที่ 3.37 จะเห็นว่ายางธรรมชาติทั้งที่ไม่ใส่และใส่เขม่าดำซึ่งมีสารแอนตีโอโซแนนซ์ในสูตรยางคือ 6PPD และขี้ผึ้งเกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วนและมีความยาวของรอยแตกมากกว่า 3 มม. ในขณะที่ยางเบลนด์ที่ทดสอบส่วนใหญ่ไม่ปรากฏรอยแตก โดยยางเบลนด์ที่ใส่สารต้านการเสื่อมมีความทนทานต่อโอโซนดีกว่ายางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อม และยางเบลนด์แบบทั่วไปให้สมบัติความทนทานต่อการแตกเนื่องจากโอโซนดีกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟ กลไกการเพิ่มความทนทานต่อโอโซนของยางธรรมชาติโดยใช้ยางอีพีดีเอ็มนั้นได้มีการอธิบายไว้โดย Doyle (1996) ซึ่งกล่าวว่าเฟสของยางอีพีดีเอ็มขนาดเล็กที่กระจายตัวในเฟสของยางธรรมชาติทำให้ขัดขวางการขยายตัวของรอยแตกที่เกิดขึ้นในเฟสของยางธรรมชาติ โดยส่วนของยางธรรมชาติยังคงมีรอยแตกเกิดขึ้นอยู่เพราะมีพันธะคู่ปริมาณมาก แต่เมื่อรอยแตกขนาดเล็ก (Microscopic cracks) ในยางธรรมชาติขยายตัวมาชนกับเฟสยางอีพีดีเอ็มที่กระจายตัวอยู่จะทำให้รอยแตกขนาดเล็กดังกล่าวไม่เกิดการรวมตัวเป็นรอยแตกขนาดใหญ่ (Macroscopic cracks) ทำให้ลดปัญหาการล้มเหลว (Failure) ของยางได้ ในกรณีของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อมซึ่งยังคงแสดงการแตกเนื่องจากโอโซนอยู่ในระดับเดียวกับยางธรรมชาตินั้นอาจจะเป็นผลมาจากยางทั้งสองเฟสมีความเข้ากันค่อนข้างดีทำให้รอยแตกอาจเกิดการขยายตัวต่อเนื่องไปได้บ้างซึ่งการใส่สารต้านการเสื่อมเพิ่มเติมจะทำยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความทนทานต่อโอโซนมากขึ้น

3.8 สมบัติของยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับอีพีดีเอ็มแตกต่างกัน

เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มที่มีต่อสมบัติต่างๆของยางเบลนด์ที่เตรียมได้โดยกระบวนการเบลนด์แบบปกติและแบบรีแอกทีฟ จึงทำการเตรียมยางเบลนด์ที่อัตราส่วน NR/EPDM เท่ากับ 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 และ 50/50 โดยใช้สารตัวเร่ง TBBS และทดสอบยางเบลนด์ทั้งชนิดที่ไม่ใส่และใส่สารตัวเติมเขม่าดำชนิด N-550 ได้ผลการทดสอบดังนี้

3.8.1 ลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติของยางเบลนด์ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม (Gum blends)

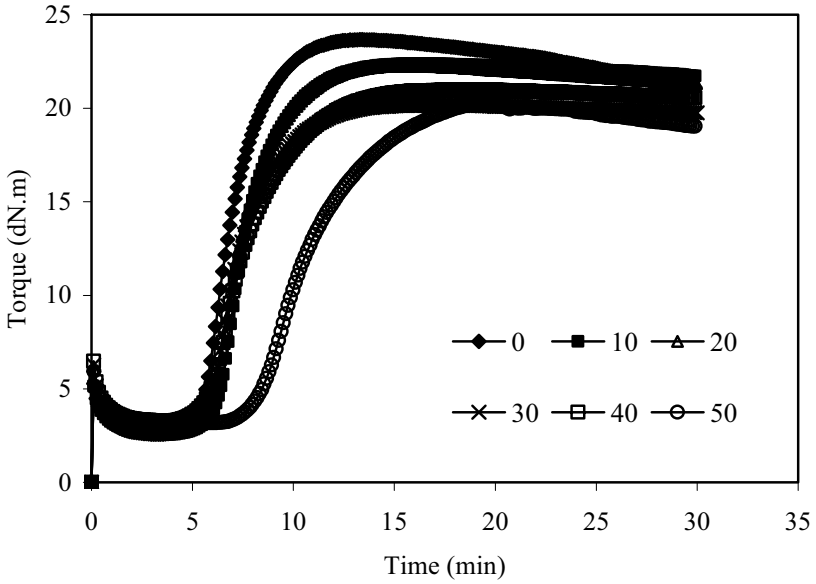
3.8.1.1 ลักษณะการวัลคาไนซ์

นำยางเบลนด์ที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ มาทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง ODR ที่อุณหภูมิ 150 °C ได้ผลดังตารางที่ 3.39

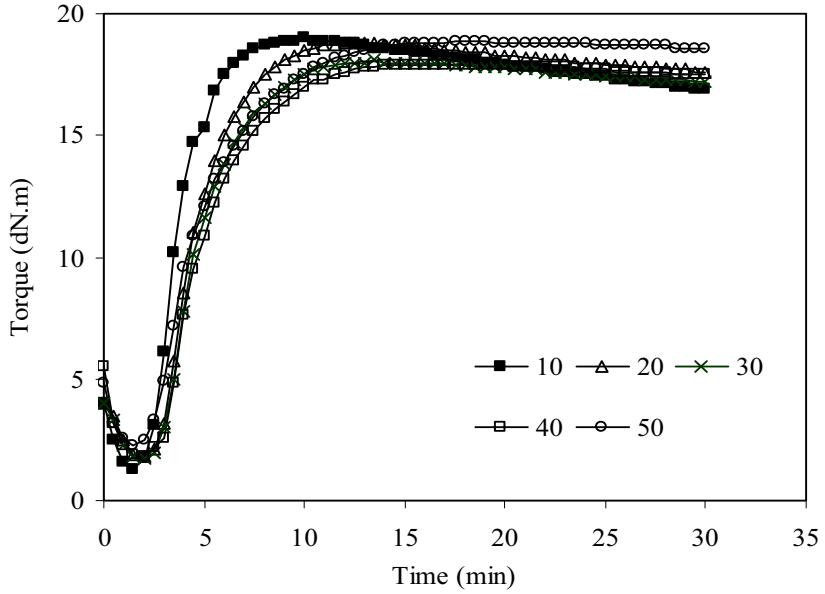
ตารางที่ 3.39 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	Blend type	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	Scorch time (min)	90%Cure time (min)	CRI (min^{-1})
100/0	-	2.57	23.67	21.10	5.32	9.36	24.75
90/10	Simple	2.56	22.38	19.72	5.94	10.36	22.62
	Reactive	1.30	19.00	17.70	2.50	6.00	28.57
80/20	Simple	3.17	22.26	19.09	5.79	11.41	21.65
	Reactive	1.80	18.8	17.00	3.00	8.00	20.00
70/30	Simple	2.93	20.17	17.24	5.66	10.32	21.46
	Reactive	1.70	18.00	16.30	3.00	8.50	18.18
60/40	Simple	3.26	20.99	17.73	5.69	11.29	17.86
	Reactive	1.80	17.90	16.10	3.50	9.00	18.18
50/50	Simple	3.18	20.44	17.26	8.08	15.45	13.57
	Reactive	2.30	18.90	16.60	3.50	9.50	14.28

จากข้อมูลในตารางที่ 3.39 แสดงให้เห็นว่ายางเบลนด์ที่มีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมากขึ้นจะมีอัตราการวัลคาไนซ์ช้าลงดังจะเห็นได้จากค่า Cure rate index ของยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและรีแอกทีฟ โดยการใช้สัดส่วนยางอีพีดีเอ็ม 50 phr ในยางเบลนด์แบบทั่วไปมีผลให้ยางเบลนด์มีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้และเวลาวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นมากเมื่อเทียบกับยางเบลนด์ที่สัดส่วนอื่นๆ นอกจากนี้การเพิ่มสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมีผลให้ค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) ลดลงซึ่งบ่งชี้ว่ายางเบลนด์มีระดับการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลลดลง ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ทุกสัดส่วนเบลนด์มีค่าแรงบิดต่ำสุด แรงบิดสูงสุดและการเพิ่มขึ้นของแรงบิดต่ำกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป ลักษณะเส้นโค้งการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟแสดงดังรูปที่ 3.83 และ 3.84 ตามลำดับ ซึ่งยางธรรมชาติล้วนแสดงลักษณะการลดลงของแรงบิดหลังจากยางผ่านจุดที่วัลคาไนซ์สูงสุดแล้วหรือมีลักษณะการวัลคาไนซ์แบบรีเวอร์ชัน (Reversion) ในขณะที่ยางเบลนด์ยังคงรักษาระดับของแรงบิดไว้ได้ดีกว่าโดยยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมากขึ้นจะมีลักษณะกราฟการวัลคาไนซ์แบบ Plateau หรือ Flat cure มากขึ้น

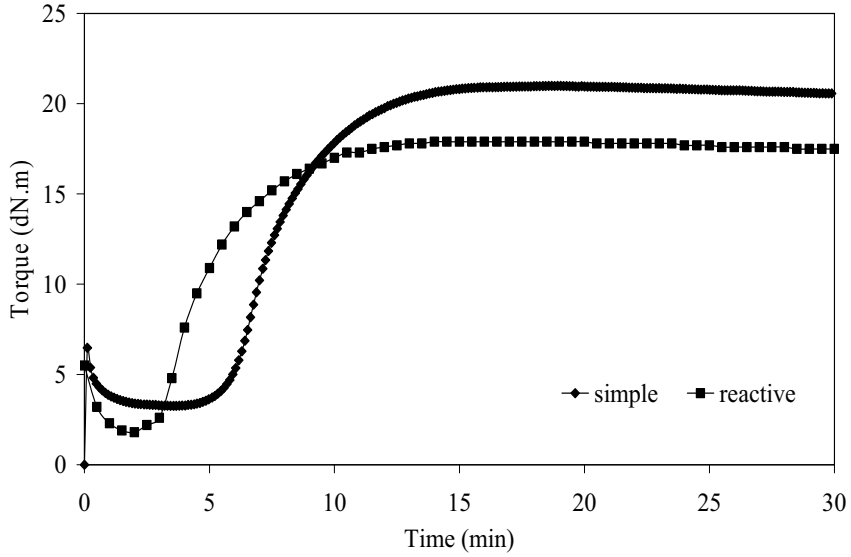


รูปที่ 3.83 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของยางอีพีดีเอ็มต่างๆกัน ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม



รูปที่ 3.84 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบรีแอกทีฟที่มีสัดส่วนโดยน้ำหนักของยางอีพีดีเอ็มต่างๆกัน ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบรีแอกทีฟที่สัดส่วนเบลนด์ 60/40 จะได้ดังรูปที่ 3.85



รูปที่ 3.85 เปรียบเทียบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ 60/40

จากรูปที่ 3.85 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ (Scorch time) ลดลงมากในขณะที่ยางยังคงวัลคาไนซ์ด้วยอัตราใกล้เคียงกันซึ่งจะเห็นได้จากลักษณะการเปลี่ยนแปลงของความชันของกราฟ การ Preheat ยางอีพีดีเอ็มทำให้ลดเวลาในการเริ่มต้นปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ลงแต่จากผลของยางอีพีดีเอ็มทำให้ยางเบลนด์ยังคงมีอัตราการวัลคาไนซ์ค่อนข้างต่ำ เมื่อพิจารณาค่าแรงบิดพบว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าแรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุดต่ำกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปซึ่งอาจจะเป็นผลมาจากยางเบลนด์ที่ได้มีความสม่ำเสมอในเนื้อยางมากกว่าดังจะเห็นได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

3.8.1.2 ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง

ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงในยาง โดยวิธีการบวมพองจนสมดุล (Equilibrium swelling) ในตัวทำละลายโทลูอีน คำนวณสัดส่วนโดยปริมาตรของยางที่พองตัวจนเข้าสู่สภาวะสมดุลและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงโดยใช้ Flory-Rehner equation ได้ผลดังตารางที่ 3.40

ตารางที่ 3.40 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงในยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	Crosslink density (mol/m^3)	
	Simple	Reactive
100/0	184	-
90/10	164	181
80/20	168	184
70/30	165	178
60/40	154	169
50/50	155	162

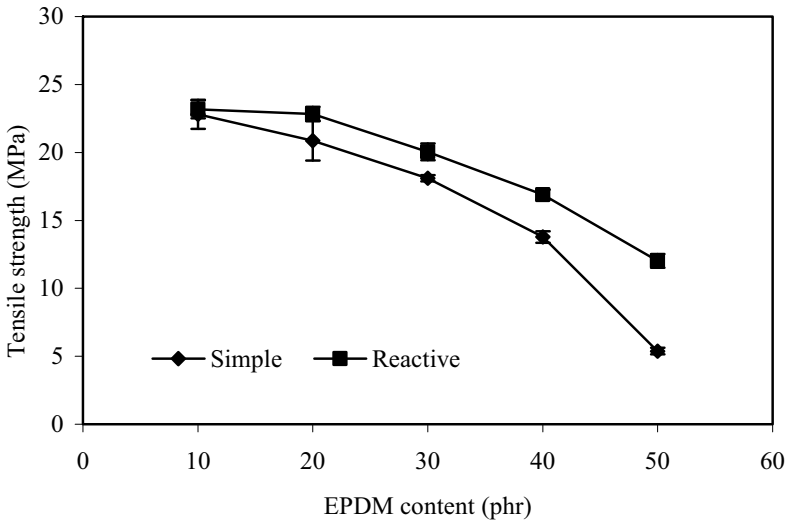
จากผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 3.40 แสดงให้เห็นว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงในยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป และการเพิ่มสัดส่วนของยางธรรมชาติในยางเบลนด์ที่ไม่มีสารตัวเติมทำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากมีตำแหน่งบนสายโซ่โมเลกุลยางที่สามารถเกิดการเชื่อมโยงด้วยกำมะถันมากขึ้น

3.8.1.3 สมบัติการทนต่อแรงดึง

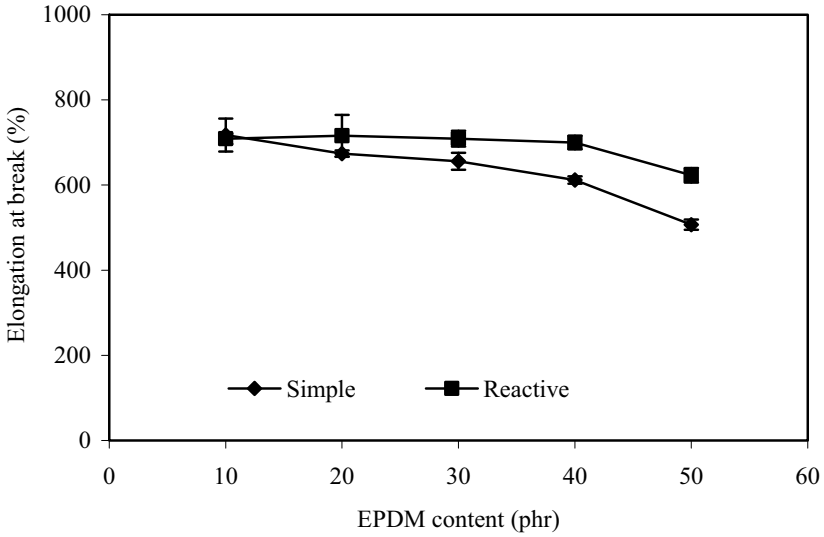
ผลการทดสอบสมบัติการดึงได้แก่ค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% ความทนทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์ที่สัดส่วนเบลนด์ต่างๆ สรุปได้ดังตารางที่ 3.41

ตารางที่ 3.41 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	100% Modulus (MPa)		300% Modulus (MPa)		Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)	
	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive
100/0	0.95	-	2.31	-	23.50	-	613	-
90/10	0.83	1.01	2.03	2.29	22.81	23.17	718	709
80/20	0.88	1.01	2.13	2.22	20.86	22.82	673	716
70/30	0.86	1.04	2.15	2.20	18.10	20.04	656	709
60/40	0.81	1.05	1.99	2.21	13.77	16.89	612	700
50/50	0.83	1.00	1.80	2.09	5.38	12.02	508	623



รูปที่ 3.86 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม



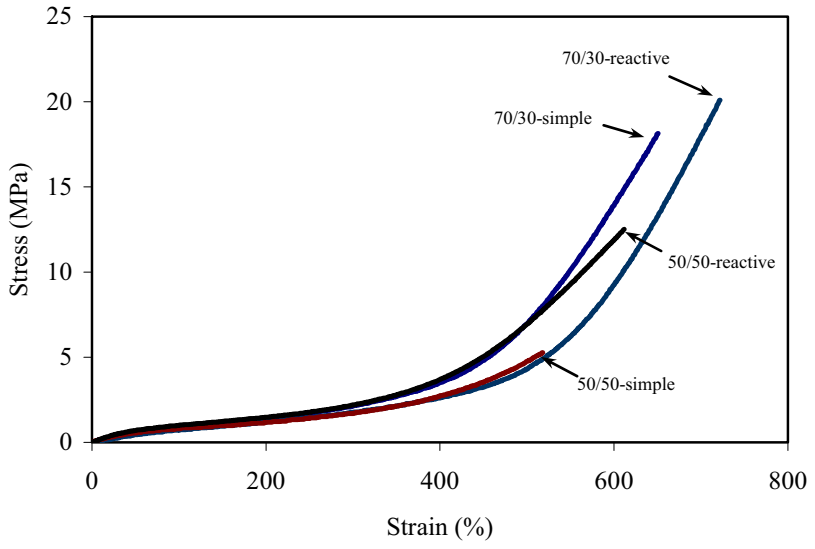
รูปที่ 3.87 ระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

จากสมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่สัดส่วนการเบลนด์ NR/EPDM ต่างๆ กัน ดังแสดงในตารางที่ 3.41 และรูปที่ 3.86-3.87 พบว่าค่าโมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป โดยสมบัติของยางเบลนด์แบบปกติและแบบรีแอกทีฟนั้นมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนมากที่สุดที่สัดส่วนการเบลนด์เท่ากับ 50/50 และความแตกต่างจะน้อยลงเรื่อยๆเมื่อลดปริมาณยางอีพี

ดีเอ็มในยางเบลนด์ลง ในยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มอยู่มาก เมื่อเกิดความไม่เข้ากันของอัตราการวัลคาไนซ์แล้วทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มีระดับการวัลคาไนซ์แตกต่างกัน โดยเฟสยางอีพีดีเอ็มที่วัลคาไนซ์ช้ากว่ายางธรรมชาติทำให้ได้เฟสยางอีพีดีเอ็มที่มีระดับการวัลคาไนซ์ต่ำกว่ารวมกับการที่ยางอีพีดีเอ็มมีความแข็งแรงต่ำกว่ายางธรรมชาติอยู่แล้ว ทำให้ส่วนของยางอีพีดีเอ็มแสดงอิทธิพลต่อสมบัติของยางเบลนด์ได้ชัดเจนมากขึ้น โดยเฉพาะเมื่อใช้เทคนิคการเบลนด์แบบทั่วไปจะเห็นว่าทำให้ได้สมบัติของยางเบลนด์ด้อยกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟอย่างชัดเจน จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าการใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟในกรณีที่มีส่วนของยางอีพีดีเอ็มมากขึ้นทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติของยางเบลนด์ได้อย่างมาก ส่วนในกรณีที่มียางธรรมชาติในปริมาณมากคือที่สัดส่วน NR/EPDM เท่ากับ 80/20 และ 90/10 เนื่องจากยางธรรมชาติที่มีความแข็งแรงสูงเป็นเฟสหลักต่อเนื่องทำให้ความแข็งแรงของยางเบลนด์ที่ได้ส่วนใหญ่มีผลมาจากยางธรรมชาติ จึงทำให้สมบัติของยางเบลนด์จากทั้งสองเทคนิคไม่แตกต่างกันมากนัก

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของยางเบลนด์ที่สัดส่วนการเบลนด์ต่างๆ จะเห็นได้ว่าการเพิ่มสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมีผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ลดลงอย่างชัดเจน ในขณะที่ค่าระยะยืดจนขาดนั้นมีการเปลี่ยนแปลงน้อยหากมีปริมาณยางอีพีดีเอ็มไม่เกิน 40 phr ส่วน ในขณะที่ค่าโมดูลัสที่ 100% มีระดับใกล้เคียงกันและค่าโมดูลัสที่ 300% มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึง

เมื่อเปรียบเทียบเส้นโค้ง Stress-strain ของยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ 50/50 และ 70/30 จะได้ดังรูปที่ 3.88



รูปที่ 3.88 Stress-strain curves ของยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟชนิดไม่ใส่สารตัวเติมที่อัตราส่วนเบลนด์ 50/50 และ 70/30

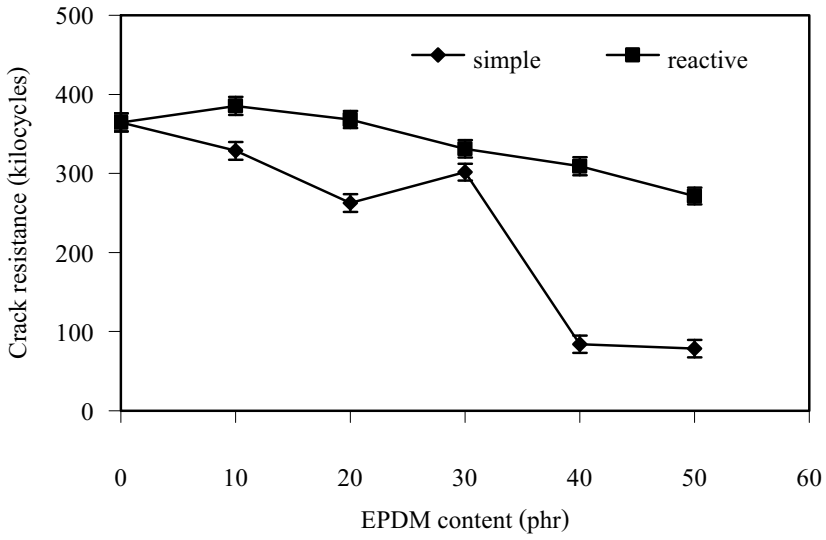
3.8.1.4 สมบัติความทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตก

ผลการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตก ด้วยเครื่องทดสอบแบบ De Mattia โดยรายงานผลเป็นจำนวนรอบ (Kilocycles, KC) ที่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดรอยแตก และอัตราการขยายตัวของรอยแตกในรูปของจำนวนรอบที่ทำให้รอยแตกขยายตัวยาวเพิ่มขึ้น 1 มม. สรุปได้ดังตารางที่ 3.42

ตารางที่ 3.42 สมบัติความทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตกของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	Flex fatigue resistance (KC)		Crack growth resistance (KC/1mm)	
	simple	reactive	simple	reactive
100/0	364.66±11.37	-	7.50±0.49	-
90/10	328.58±11.03	385.46±11.35	3.75±0.42	4.10±0.51
80/20	262.61±11.25	368.21±10.74	1.63±0.37	2.89±0.28
70/30	301.57±10.62	331.20±11.03	0.98±0.54	1.32±0.61
60/40	84.00±11.03	309.15±11.38	3.57±0.46	3.67±0.49
50/50	78.58±11.02	271.32±10.62	0.79±0.53	1.26±0.39

จากผลการทดลองในตารางที่ 3.42 พบว่ายางเบลนด์มีความทนทานต่อการล้าต่ำกว่ายางธรรมชาติดังจะเห็นได้จากค่าความทนทานต่อการหักงอซึ่งรายงานเป็นจำนวนรอบในการทำให้เกิดรอยแตกขึ้นในยางและอัตราการขยายตัวของรอยแตกซึ่งได้ทำให้ชิ้นทดสอบมีรอยแตกเริ่มต้นยาว 2 มิลลิเมตร ยางเบลนด์มีสององค์ประกอบทำให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันเหมือนกับการใช้ยางธรรมชาติล้วนทำให้เกิดการสะสมความเค้นและความร้อนมากกว่าจนกระทั่งเกิดการแตกขึ้นได้เร็วกว่า การเพิ่มปริมาณของยางอีพีดีเอ็มในยางเบลนด์ทำให้ยางมีความทนทานต่อการหักงอลดลง ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติความยืดหยุ่นและสมบัติพลวัตเหนือกว่ายางอีพีดีเอ็มทำให้ยางสามารถหักงอได้ตามแรงที่กระทำหรือสามารถตอบสนองต่อแรงที่กระทำได้ดีกว่า โดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟจะใช้จำนวนรอบมากกว่าหรือมีความทนทานต่อการล้าดีกว่าเมื่อเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป เนื่องจากยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความเข้ากันได้ดีขึ้นระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มจึงส่งผลให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า การเพิ่มปริมาณยางอีพีดีเอ็มทำให้ยางเบลนด์มีความแข็งเพิ่มขึ้นและยางเบลนด์แบบทั่วไปมีค่าโมดูลัสสูงกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ลดสมบัติความยืดหยุ่นและความทนทานต่อการหักงอของยาง



รูปที่ 3.89 ความทนทานต่อการเกิดรอยแตกของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

3.8.1.5 สมบัติการผิดรูปจากการกด

สมบัติการผิดรูปจากการกดหรือ Compression set เป็นสมบัติที่แสดงถึงความสามารถในการคืนรูปของยางวัลคาไนซ์หลังจากถูกกระทำให้ผิดรูปเป็นระยะเวลานาน 22 ชั่วโมงภายใต้อุณหภูมิ 100 °C ค่าที่ได้จะบ่งบอกถึงความเป็นอิลาสติกของยาง (Rubber elasticity) โดย ผลการทดสอบสมบัติการผิดรูปจากการกด ตามมาตรฐาน ASTM D395 ของยางเบลนด์ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นดังตารางที่ 3.43

ตารางที่ 3.43 สมบัติการผิดรูปจากการกดของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	Compression set (%)	
	simple	reactive
100/0	50.26±3.72	-
90/10	41.67±1.53	46.90±6.01
80/20	46.15±1.68	53.53±6.00
70/30	52.00±5.40	52.89±1.68
60/40	56.00±3.54	55.56±4.26
50/50	53.85±1.86	57.34±5.01

สมบัติการผิดรูปจากการกดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยางอีพีดีเอ็ม และยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีเปอร์เซ็นต์การผิดรูปใกล้เคียงกับยางเบลนด์แบบทั่วไป ซึ่งสมบัติการผิดรูปเนื่องจากการกดนี้ได้รับอิทธิพลจากชนิดและปริมาณพันธะเชื่อมโยงในยาง การเพิ่มสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มทำให้ยางมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงลดลงทำให้ยางวัลคาไนซ์เกิดการไหลไปตามแรงกดได้มากกว่าและเกิดการคืนตัวได้ยากกว่า

3.8.1.6 สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน

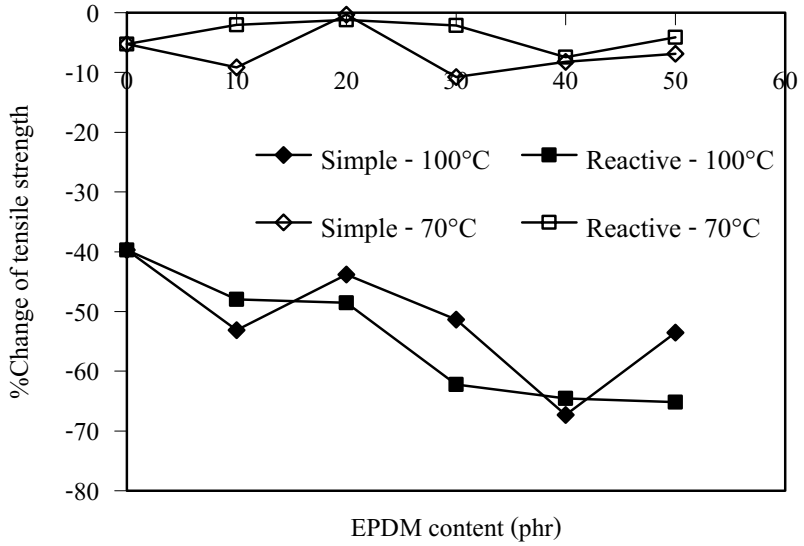
ยางธรรมชาติมีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อการถูกออกซิเดชันปริมาณมากในขณะที่ยางอีพีดีเอ็มซึ่งไม่มีพันธะคู่ในสายโซ่โมเลกุลหลักมีสมบัติทนทานต่อสภาพแวดล้อม เมื่อนำยางเบลนด์ที่สัดส่วนเบลนด์ต่างๆไปบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C และ 100 °C แล้วทดสอบสมบัติการดึงของยางหลังบ่มเร่งเปรียบเทียบกับสมบัติก่อนบ่มเร่ง ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติดังตารางที่ 3.44 และ 3.45

ตารางที่ 3.44 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C นาน 72 ชั่วโมง ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

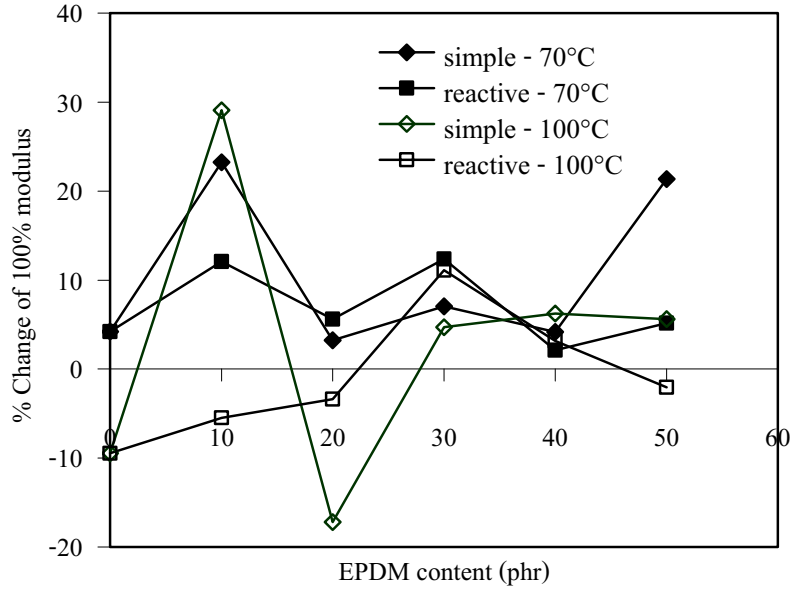
NR/EPDM ratio	%Change of 100%mod.		%Change of T.S.		%Change of E.B.	
	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive
100/0	+4.21	-	-5.24	-	-1	-
90/10	+23.26	+12.10	-9.15	-2.04	-6	-1
80/20	+3.23	+5.62	-0.34	-1.21	-3	-3
70/30	+7.06	+12.35	-10.74	-2.14	-5	-8
60/40	+4.16	+2.11	-8.19	-7.44	-4	-6
50/50	+21.35	+5.15	-6.85	-4.09	-6	-10

ตารางที่ 3.45 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 22 ชั่วโมง ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	%Change of 100%mod.		%Change of T.S.		%Change of E.B.	
	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive
100/0	-9.47	-	-39.73	-	-28	-
90/10	+29.10	-5.50	-53.12	-48.00	-24	-9
80/20	-17.20	-3.37	-43.85	-48.57	-5	-22
70/30	+4.71	+11.11	-51.36	-62.23	-38	-36
60/40	+6.25	+3.16	-67.29	-64.58	-38	-25
50/50	+5.26	-2.10	-53.55	-65.19	-36	-10



รูปที่ 3.90 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม



รูปที่ 3.91 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสที่ 100% ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

จากข้อมูลในตารางที่ 3.44 และรูปที่ 3.90 พบว่าสมบัติหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C ของยางเบลนด์มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยโดยยางมีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นในขณะที่มีค่าความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดลดลง ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติของยางส่วนใหญ่ต่ำกว่า 10% แสดงว่ายางธรรมชาติและยางเบลนด์

ยังคงสามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิ 70 °C อย่างไรก็ตามเมื่อทำการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 22 ชั่วโมงพบว่าความทนทานต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของยางธรรมชาติและยางเบลนด์มีค่าลดลงอย่างมากโดยยางเบลนด์มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากกว่ายางธรรมชาติล้วน เมื่ออุณหภูมิในการบ่มเร่งสูงขึ้นยางจะมีความทนทานต่อแรงดึงลดลง เนื่องจากความร้อนจะไปเร่งให้เกิดการออกซิเดชันและทำลายโมเลกุลของยางทำให้เกิดการเสื่อมสภาพ โดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟและแบบทั่วไปมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติไม่แตกต่างกันมากนัก จากการทดลองพบว่ายางอีพีดีเอ็มล้วนมีสมบัติทนต่อความร้อนและมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติน้อยมาก แต่ยางเบลนด์กลับมีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากทั้งที่การเบลนด์ยางอีพีดีเอ็มกับยางธรรมชาติมีผลให้ปริมาณพันธะคู่น้อยลงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติล้วนแสดงให้เห็นว่าระดับการเสื่อมสภาพในยางเบลนด์ที่อุณหภูมิสูงไม่ได้ขึ้นกับปริมาณของสัดส่วนที่ไม่อิ่มตัวในโครงสร้างหลักของยางแต่เพียงอย่างเดียว แต่อาจมีปัจจัยอื่นๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ชนิดของพันธะเชื่อมโยงในยาง หรือจำนวนอะตอมของกำมะถันระหว่างจุดเชื่อมโยง และความแข็งแรงของการติดกันระหว่างผิวรอยต่อระหว่างเฟสยาง เป็นต้น ส่วนผลการเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสที่ 100% ในรูปที่ 3.91 พบว่าไม่มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนการเบลนด์ที่ชัดเจน

3.8.1.7 สมบัติความทนทานต่อโอโซน

การทดสอบความทนทานต่อโอโซนของยางวัลคาไนซ์ตามมาตรฐาน ISO 1431 ทำโดยใช้ชิ้นทดสอบขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร นำมายืดออกเป็นระยะเท่ากับ 20% strain จากนั้นนำไปแขวนในห้องทดสอบที่มีความเข้มข้นของโอโซน 50 pphm อุณหภูมิ 40 °C เป็นระยะเวลา 96 ชั่วโมง การทดสอบนี้เป็นการทดสอบความทนทานต่อโอโซนในสภาวะสแตติก (Static ozone resistance) ซึ่งได้ผลการทดสอบดังนี้

ตารางที่ 3.46 ความทนทานต่อโอโซนของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม

NR/EPDM ratio	Blend type	ลักษณะการเกิดรอยแตก
100/0	-	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
90/10	simple	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
	reactive	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
80/20	simple	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
	reactive	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
70/30	simple	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
	reactive	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
60/40	simple	ไม่ปรากฏรอยแตก
	reactive	ไม่ปรากฏรอยแตก
50/50	simple	ไม่ปรากฏรอยแตก
	reactive	ไม่ปรากฏรอยแตก
0/100	-	ไม่ปรากฏรอยแตก

ผลการทดสอบความทนทานต่อโอโซนของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่มีสารตัวเติมและไม่ใส่สารต้านการเสื่อมใดๆดังตารางที่ 3.46 พบว่ายางเบลนด์ที่มีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มในยางธรรมชาติตั้งแต่ 40 ส่วนโดยน้ำหนักเป็นต้นไปมีความ

ต้านทานต่อการเสื่อมเนื่องจากโอโซนได้ดีเยี่ยม ซึ่งหลังการทดสอบเป็นเวลานาน 96 ชั่วโมง พบว่าไม่มีรอยแตกเกิดขึ้นบนผิวยางเบลนด์แต่อย่างใด ในขณะที่ยางธรรมชาติล้วนที่ใส่สารแอนตีโอโซแนนซ์ทั้ง 6PPD และขี้ผึ้งพาราฟินดังผลการทดสอบในตารางที่ 3.38 เกิดรอยแตกเช่นเดียวกับยางธรรมชาติที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อมและยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนของยางธรรมชาติสูง

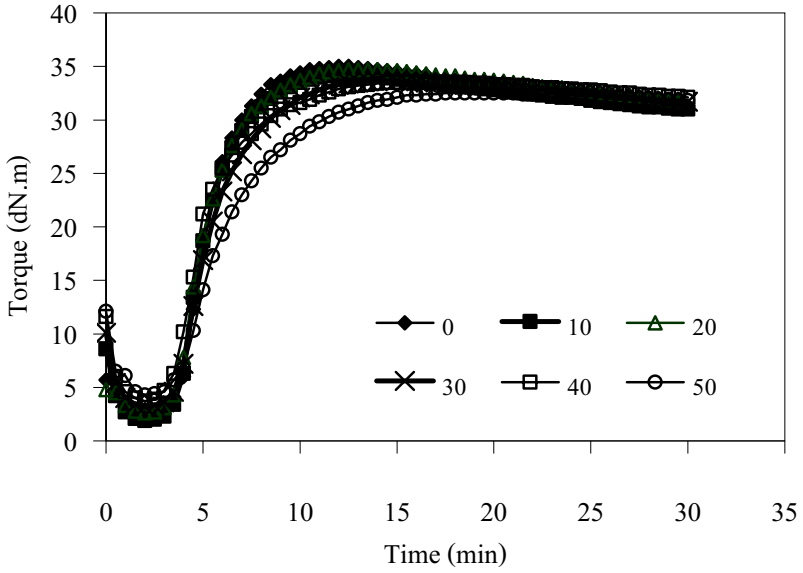
3.8.2 ลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติของยางเบลนด์ชนิดใส่สารตัวเติมเขม่าดำ (Carbon black filled blends)

3.8.2.1 ลักษณะการวัลคาไนซ์

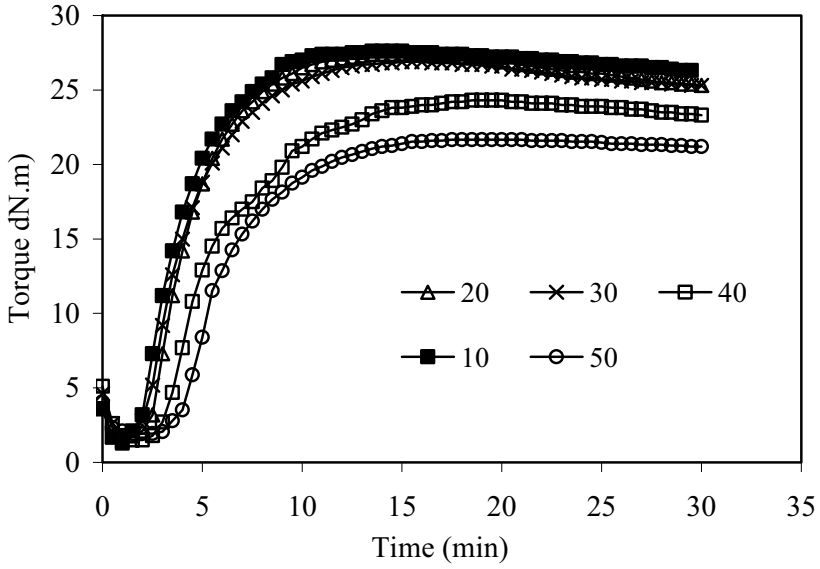
นำยางเบลนด์ที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ มาทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง ODR ที่อุณหภูมิ 150 ^{o}C ได้ผลดังตารางที่ 3.47

ตารางที่ 3.47 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 ^{o}C ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	Blend type	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	Scorch time (min)	90%Cure time (min)	CRI (min^{-1})
100/0	-	2.90	35.00	32.10	3.50	8.00	22.22
90/10	Simple	1.90	34.30	32.40	2.50	8.00	18.18
	Reactive	1.30	27.67	26.37	2.00	8.00	16.67
80/20	Simple	2.60	34.70	32.10	3.50	8.50	20.00
	Reactive	1.50	27.40	25.90	2.00	8.00	16.67
70/30	Simple	3.20	33.70	30.50	3.50	9.00	18.18
	Reactive	1.90	26.90	25.00	2.50	8.30	15.87
60/40	Simple	3.70	33.50	29.80	3.50	9.30	16.67
	Reactive	1.50	24.30	22.80	3.00	9.00	16.67
50/50	Simple	4.30	32.50	28.20	3.50	11.00	13.33
	Reactive	1.80	21.67	19.87	3.50	11.00	13.33

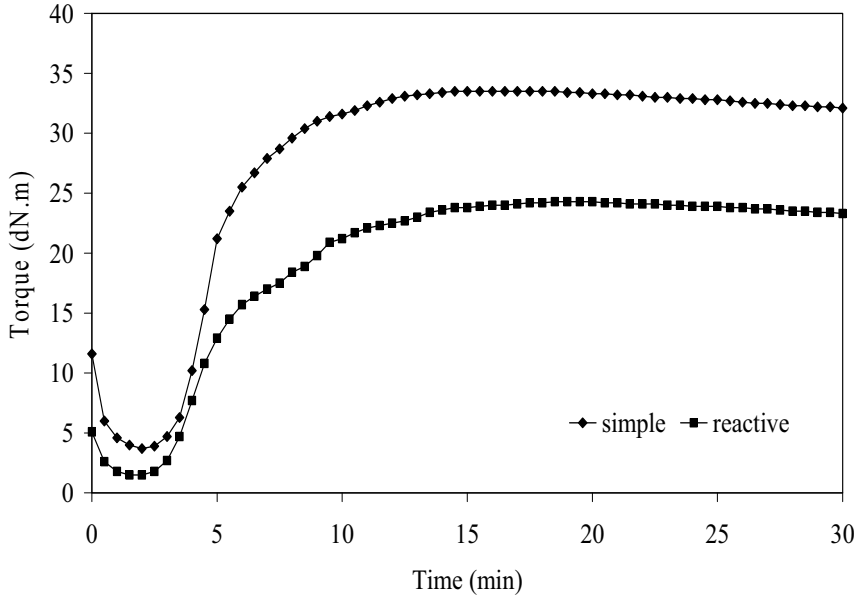


รูปที่ 3.92 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr



รูปที่ 3.93 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150 °C ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์แบบทั่วไปกับแบบรีแอกทีฟที่สัดส่วนเบลนด์ 60/40 จะได้ดังรูปที่ 3.94



รูปที่ 3.94 เปรียบเทียบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ 60/40 ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

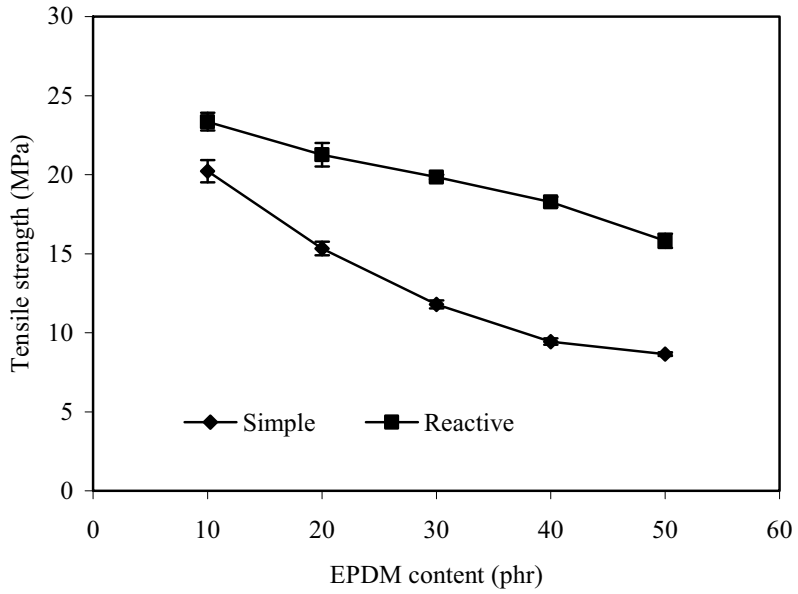
จากรูปที่ 3.92-3.93 พบว่าการเพิ่มปริมาณของยางอีพีดีเอ็ม มีผลทำให้ยางเบลนด์มีเวลาการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น ส่วนวิธีการเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีผลให้ยางเบลนด์มีเวลาสก๊อชและเวลาวัลคาไนซ์ลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไปซึ่งแตกต่างจากพฤติกรรมของยางเบลนด์ชนิดไม่ใส่สารตัวเติม การใส่เขม่าดำมีผลให้ยางนำความร้อนได้ดีขึ้นและทำให้เวลาในการวัลคาไนซ์ลดลง จากรูปที่ 3.94 จะเห็นว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ยางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำมีค่าแรงบิดต่ำสุดและสูงสุดลดลงมากเมื่อเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไปซึ่งน่าจะเป็นผลจากการกระจายตัวของเขม่าดำในยาง การเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้เขม่าดำกระจายตัวสม่ำเสมอในยางทั้งสองเฟสมากขึ้นและมีการขัดขวางการไหลของยางน้อยลง

3.8.2.2 สมบัติการทนต่อแรงดึง

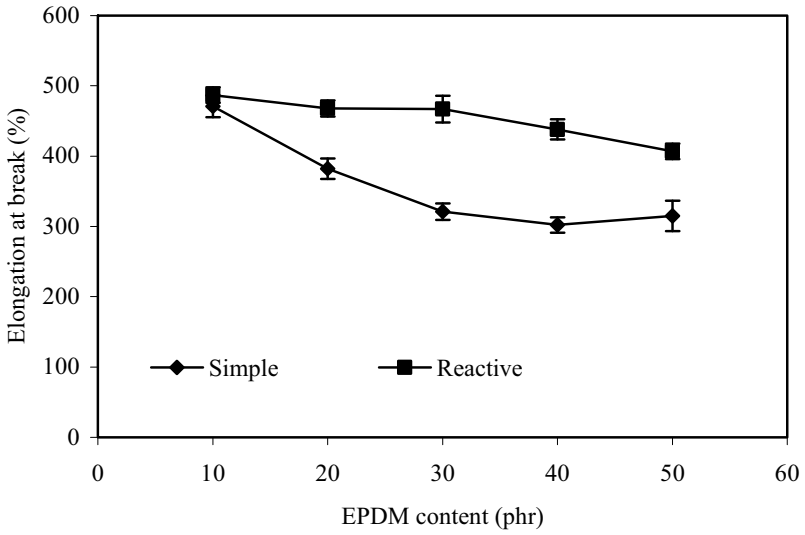
สมบัติการดึงได้แก่ โมดูลัสที่ระยะยืดต่างๆ ความทนทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์ที่สัดส่วนเบลนด์ต่างๆ สรุปได้ดังตารางที่ 3.48

ตารางที่ 3.48 สมบัติการดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	100% Modulus (MPa)		300% Modulus (MPa)		Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)	
	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive
100/0	2.71	-	12.83	-	22.62	-	465	-
90/10	3.28	2.57	10.24	11.72	20.21	22.34	471	487
80/20	3.79	2.43	10.38	10.67	15.32	21.26	382	468
70/30	3.69	2.59	10.18	11.21	11.79	19.85	321	467
60/40	3.15	2.27	9.16	10.94	9.44	18.27	302	438
50/50	3.14	2.40	8.27	10.93	8.64	15.82	315	407



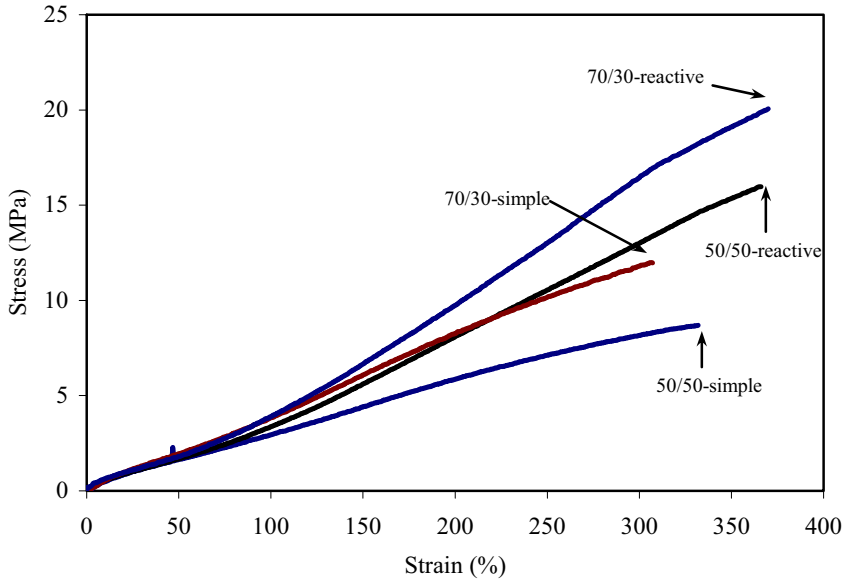
รูปที่ 3.95 ความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr



รูปที่ 3.96 ระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

จากสมบัติการดึงของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่สัดส่วนการเบลนด์ NR/EPDM ต่างๆ กันที่มีสารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr ดังแสดงในตารางที่ 3.48 และรูปที่ 3.95-3.96 จะเห็นได้ว่าสมบัติความทนทานต่อการดึงและระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปอย่างชัดเจน โดยสมบัติของยางเบลนด์แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟนั้นมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนที่สัดส่วนการเบลนด์ 50/50, 60/40 และ 70/30 และ 80/20 ซึ่งความแตกต่างนี้จะลดลงเมื่อปริมาณยางอีพีดีเอ็มน้อยลง ทั้งนี้เป็นเพราะเมื่อยางเบลนด์มีปริมาณยางธรรมชาติสูงขึ้น สมบัติความแข็งแรงของยางเบลนด์ที่ได้ส่วนใหญ่จะมีผลมาจากยางธรรมชาติมากขึ้น ทำให้ส่วนของเฟสยางอีพีดีเอ็มที่ถึงแม้อาจจะมีระดับการเชื่อมโยงและระดับของสารตัวเติมต่ำกว่า แสดงผลต่อสมบัติโดยรวมของยางเบลนด์น้อยลง เมื่อเพิ่มสัดส่วนของยางธรรมชาติในยางเบลนด์ทำให้ยางเบลนด์มีความทนทานต่อการดึง ความสามารถในการยืด และค่าโมดูลัสที่ 300% เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าโมดูลัสที่ 100% มีค่าใกล้เคียงกัน

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติการดึงของยางเบลนด์ที่ใส่และไม่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำ จากผลที่ได้ในตารางที่ 3.41 และ 3.48 พบว่าการใส่สารตัวเติมเขม่าดำซึ่งเป็นสารตัวเติมชนิดกึ่งเสริมประสิทธิภาพ ทำให้ยางมีโมดูลัสสูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้ยางสามารถยืดได้น้อยลง เนื่องจากสารตัวเติมเขม่าดำจะแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลของยางจึงทำให้การดึงยางให้ยืดที่ 100% และ 300% ต้องใช้แรงดึงสูง ทำให้ค่าโมดูลัสสูงขึ้น ส่วนสมบัติด้านความทนทานต่อแรงดึงพบว่ายางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติม (Gum blends) แบบทั่วไปมีความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr ยกเว้นที่สัดส่วนการเบลนด์ 50/50 ทั้งนี้อาจจะเป็นผลจากการเบลนด์แบบทั่วไปทำให้สารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมกระจายตัวระหว่างเฟสยางทั้งสองแตกต่างกัน จึงทำให้สมบัติของยางเบลนด์แบบทั่วไปที่ใส่สารตัวเติมด้อยลง ส่วนในกรณีของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟพบว่ายางเบลนด์ที่ใส่และไม่ใส่สารตัวเติม มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวเติมที่ใช้เป็นเกรดที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ซึ่งมีผลในการเสริมประสิทธิภาพต่ำ



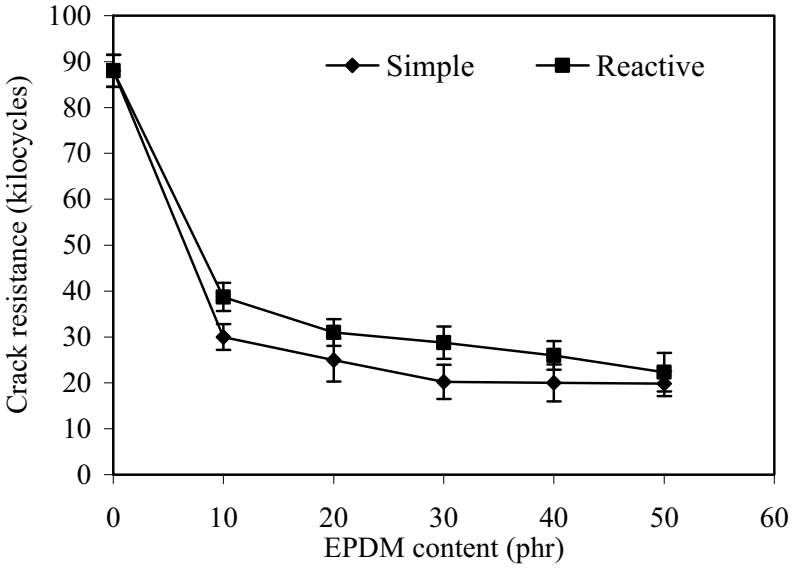
รูปที่ 3.97 Stress-strain curves ของยางเบลนด์แบบทั่วไปและรีแอกทีฟชนิดใส่สารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr ที่อัตราส่วนเบลนด์ 50/50 และ 70/30

3.8.2.3 สมบัติความทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตก

ผลการทดสอบสมบัติการทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตกด้วยเครื่องทดสอบแบบ De Mattia โดยรายงานผลเป็นจำนวนรอบที่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดรอยแตก และอัตราการขยายตัวของรอยแตกในรูปของจำนวนรอบที่ทำให้รอยแตกขยายตัวยาวเพิ่มขึ้น 1 มม. แสดงดังตารางที่ 3.49

ตารางที่ 3.49 สมบัติความทนทานต่อการเกิดรอยแตกและการขยายตัวของรอยแตกของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	Flex fatigue resistance (KC)		Crack growth resistance (KC/1 mm)	
	simple	reactive	simple	reactive
100/0	88.00±3.50	-	3.64±0.72	-
90/10	30.00±2.80	38.72±3.07	1.06±0.14	1.95±0.23
80/20	25.00±4.70	30.98±2.90	1.06±0.23	1.77±0.24
70/30	20.24±3.70	28.74±3.50	1.36±0.22	2.24±0.25
60/40	20.00±4.00	25.98±3.10	1.03±0.24	1.33±0.35
50/50	19.80±2.70	22.35±4.20	0.82±0.26	1.21±0.36



รูปที่ 3.98 ความทนทานต่อการเกิดรอยแตกของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

จำนวนรอบที่ทำให้เกิดรอยแตกจะลดลงตามปริมาณของยางอีพีดีเอ็มที่เพิ่มขึ้น และยางเบลนด์มีความต้านทานต่อการหักงอต่ำกว่ายางธรรมชาติมาก เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติความยืดหยุ่นสูงทำให้สามารถหักงอได้ตามแรงที่กระทำและตอบสนองต่อแรงที่กระทำได้ดี เมื่อเป็นยางเบลนด์ซึ่งมีองค์ประกอบและมีผิวประจัญ (Interface) ทำให้การตอบสนองต่อแรงที่กระทำเป็นไปได้ยากขึ้น ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟจะใช้จำนวนรอบมากกว่าเมื่อเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไปแสดงว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความต้านทานต่อการหักงอดีขึ้น ทั้งนี้คาดว่าเนื่องจากมีพันธะเชื่อมโยงระหว่างเฟสมากขึ้นและสม่ำเสมอกว่า รวมทั้งเขม่าดำสามารถกระจายตัวได้สม่ำเสมอมากกว่าจึงส่งผลให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า

3.8.2.4 สมบัติการผิดรูปจากการกด

สมบัติการผิดรูปจากการกดหรือ Compression set เป็นสมบัติที่แสดงถึงความสามารถในการคืนรูปของยางวัลคาไนซ์หลังจากถูกกระทำให้ผิดรูปเป็นระยะเวลานาน 22 ชั่วโมงภายใต้อุณหภูมิ 100 °C ค่าที่ได้จะบ่งบอกถึงความเป็นอิลาสติกของยาง (rubber elasticity) โดย ผลการทดสอบสมบัติการผิดรูปจากการกด ตามมาตรฐาน ASTM D395 ของยางเบลนด์ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นดังตารางที่ 3.50

ตารางที่ 3.50 สมบัติการผิดรูปจากการกดของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	Compression set (%)	
	simple	reactive
100/0	50.87±4.31	-
90/10	54.70±4.56	54.60±5.02
80/20	60.67±2.43	63.44±4.18
70/30	63.22±3.88	65.87±4.77
60/40	62.90±6.22	71.25±7.94
50/50	68.97±5.41	75.56±3.59

จากผลในตารางที่ 3.50 พบว่าสมบัติการผิดรูปเนื่องจากการกดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยางอีพีดีเอ็ม ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายางมีปริมาณพันธะการเชื่อมโยงลดลงทำให้ยางที่ถูกกดให้ผิดรูปอยู่ภายใต้อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลานานเกิดการไหลผิดรูปได้มากและเกิดการคืนตัวกลับหลังจากเอาแรงกดออกได้น้อย การใส่เขม่าดำในยางทำให้ยางวัลคาไนซ์เกิดการผิดรูปถาวรจากการกดมากขึ้นเนื่องจากเขม่าดำเป็นส่วนที่ไม่ยืดหยุ่น ดังจะเห็นได้จากการเปรียบเทียบค่าที่ได้ในตารางที่ 3.43 กับตารางที่ 3.50 ซึ่งแสดงสมบัติของยางไม่ใส่และใส่เขม่าดำตามลำดับ นอกจากนี้พบว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีเปอร์เซ็นต์การผิดรูปสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป

3.8.1.5 สมบัติการบ่มเร่งในตู้อบอากาศร้อน

ผลการทดสอบสมบัติการดึงของยางหลังบ่มเร่งเปรียบเทียบกับสมบัติก่อนบ่มเร่งในรูปเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังนำยางเบลนด์ที่สัดส่วนการเบลนด์ต่างๆไปบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 $^{\circ}$C และ 100 $^{\circ}$C เป็นดังตารางที่ 3.51-3.52 และ รูปที่ 3.99-3.100 ตามลำดับ

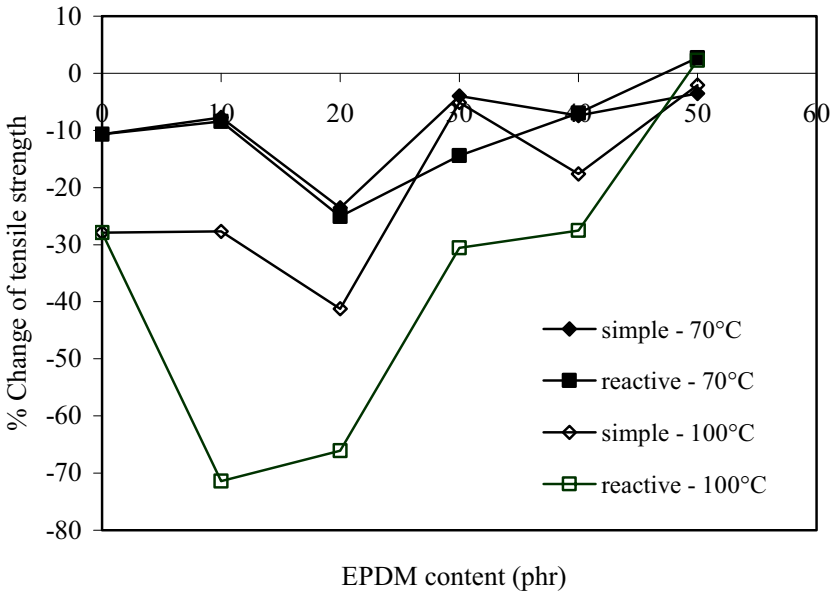
ตารางที่ 3.51 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 $^{\circ}$C นาน 72 ชั่วโมง ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	%Change of 100%mod.		%Change of T.S.		%Change of E.B.	
	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive
100/0	+14	+14	-11	-	-12	-12
90/10	+18	+14	-8	-8	-11	-17
80/20	+19	+12	-24	-25	-25	-23
70/30	+40	+46	-4	-14	-18	-33
60/40	+12	+12	-7	-7	-14	-37
50/50	+13	+14	-4	+3	-12	-1

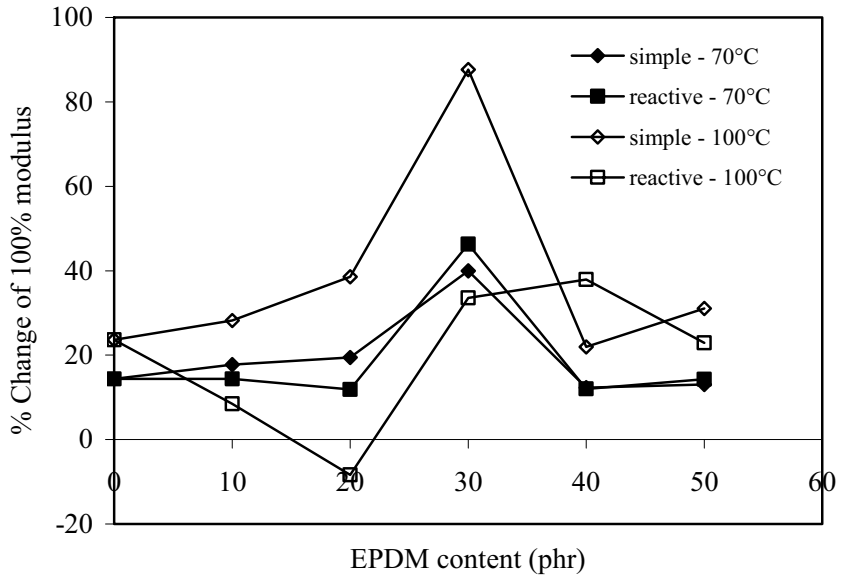
ตารางที่ 3.52 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 22 ชั่วโมง ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	%Change of 100%mod.		%Change of T.S.		%Change of E.B.	
	simple	reactive	simple	reactive	simple	reactive
100/0	+23	-	-28	-	-30	-
90/10	+28	+8	-28	-71	-32	-58
80/20	+38	-8	-41	-66	-48	-49
70/30	+87	+33	-5	-31	-41	-41
60/40	+22	+38	-18	-27	-30	-34
50/50	+31	+23	-2	+2	-20	-7

เมื่ออุณหภูมิการบ่มเร่งเพิ่มขึ้นจาก 70 °C เป็น 100 °C พบว่า ยางเบลนด์มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิจะเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ค่าโมดูลัสของยางเพิ่มขึ้นหลังการบ่มเร่งในขณะที่ยางมีค่าความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดลดลง เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและโมดูลัสที่ 100% ตามอัตราส่วนเบลนด์แสดงในรูปที่ 3.99 และ 3.100 ตามลำดับ



รูปที่ 3.99 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr



รูปที่ 3.100 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสที่ 100% ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

ยางเบลนด์มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อมีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมากขึ้น ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนตามสัดส่วนการเบลนด์ จากผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่ายางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบหลักยังคงเหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 70 $^{\circ}$C และไม่เหมาะกับการงานที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ยางวัลคาไนซ์ยังคงรักษาสมบัติเดิมไว้ได้

3.8.1.6 สมบัติความทนทานต่อโอโซน

ผลการทดสอบความทนทานต่อโอโซนของยางวัลคาไนซ์ตามมาตรฐาน ISO 1431 ทำโดยใช้ชิ้นทดสอบขนาดกว้าง 1 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร นำมายืดออกเป็นระยะเท่ากับ 20% strain จากนั้นนำไปแขวนในห้องทดสอบที่มีความเข้มข้นของโอโซน 50 pphm อุณหภูมิ 40 $^{\circ}$C เป็นระยะเวลา 96 ชั่วโมง ได้ผลการทดสอบดังนี้

ตารางที่ 3.53 ความทนทานต่อโอโซนของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ต่างๆ ชนิดใส่สารตัวเติม N-550 ปริมาณ 50 phr

NR/EPDM ratio	Blend type	ลักษณะการเกิดรอยแตก
100/0	-	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
90/10	simple	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
	reactive	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
80/20	simple	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
	reactive	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
70/30	simple	ไม่ปรากฏรอยแตก
	reactive	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มม.
60/40	simple	ไม่ปรากฏรอยแตก
	reactive	ไม่ปรากฏรอยแตก
50/50	simple	ไม่ปรากฏรอยแตก
	reactive	ไม่ปรากฏรอยแตก
0/100	-	ไม่ปรากฏรอยแตก

จากผลการทดลองพบว่ายางเบลนด์ที่มีปริมาณยางอีพีดีเอ็มมากกว่า 30 phr มีความทนทานต่อโอโซนดีเยี่ยม ซึ่งไม่พบรอยแตกบนผิวยางแต่อย่างใดหลังทดสอบครบ 96 ชั่วโมง ส่วนยางเบลนด์แบบทั่วไปที่สัดส่วน 70/30 ไม่ปรากฏรอยแตกแต่ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีรอยแตกจำนวนน้อยเกิดขึ้น ในกรณีที่ไม่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำดังผลในตารางที่ 3.46 นั้นแสดงให้เห็นว่าหากต้องการยางเบลนด์ที่มีความทนทานต่อโอโซนดีโดยไม่ต้องใส่สารแอนตีโอโซแนนซ์จะต้องใส่ยางอีพีดีเอ็มตั้งแต่ 40 phr ขึ้นไป แต่ในสูตรยางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำนั้นปริมาณยางอีพีดีเอ็ม 30 phr ก็เพียงพอที่จะได้ยางเบลนด์ที่ทนทานต่อการเกิดรอยแตกบนผิวยางเนื่องจากโอโซน การเพิ่มความทนทานต่อการแตกเนื่องจากโอโซนของยางธรรมชาติด้วยวิธีการเบลนด์กับยางอีพีดีเอ็มโดยให้เฟสของยางอีพีดีเอ็มกระจายตัวอยู่ในยางธรรมชาติ Doyle (1996) ได้อธิบายว่าเฟสของยางอีพีดีเอ็มทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้รอยแตกเล็กๆที่เกิดขึ้นในเฟสของยางไดอีนมารวมตัวกันเป็นรอยแตกใหญ่ได้หรือเปรียบเฟสของยางอีพีดีเอ็มเสมือนตัวที่หยุดการแตก (Crack stopper) เพราะมีผลทำให้พลังงานที่ปลายของรอยแตกลดลง

บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

4.1 สรุปผลการทดลอง

4.1.1 สมบัติเบื้องต้นของยางธรรมชาติและยางอีพีดีเอ็ม

ความหนืดมูนนี่เริ่มต้นของยางธรรมชาติ (STR 20) เท่ากับ 88 ML 1+4 (125 ^{0}C) และของยางอีพีดีเอ็ม (Keltan 512) เท่ากับ 50 ML 1+4 (125 ^{0}C) ก่อนการเบลนด์ยางเข้าด้วยกันต้องทำการปรับความหนืดของยางธรรมชาติให้ใกล้เคียงกับยางอีพีดีเอ็ม ผลการทดสอบสมบัติการไหลด้วยเครื่องคะปิลลารีรีโอมิเตอร์พบว่าความหนืดเฉือนของยางธรรมชาติและยางอีพีดีเอ็มลดลงเมื่ออัตราการเฉือนเพิ่มขึ้นโดยยางอีพีดีเอ็มมีความหนืดเฉือนสูงกว่ายางธรรมชาติที่มีความหนืดมูนนี่เริ่มต้นเท่ากัน

ยางธรรมชาติมีเวลาที่ยางสามารถแปรรูปได้ เวลาวัลคาไนซ์ และอัตราการวัลคาไนซ์ที่เร็วกว่ายางอีพีดีเอ็มมาก ลักษณะกราฟการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเป็นแบบ Reversion และของยางอีพีดีเอ็มเป็นแบบ Marching หลังการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางอีพีดีเอ็ม

4.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพีดีเอ็มโดยวิธีการผสมแบบทั่วไป

ชนิดของสารตัวเร่งที่ใช้ในยางเบลนด์ NR/EPDM มีผลต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ โดยการใช้สารตัวเร่งกลุ่มซัลฟีนาไมด์ได้แก่ CBS และ TBBS ให้ค่าแรงบิดที่เพิ่มขึ้น (M_H-M_L) เวลาการแปรรูป (Scorch time) และเวลาการวัลคาไนซ์ (Cure time) ของยางเบลนด์มากกว่าการใช้สารตัวเร่งกลุ่มไธอาโซลชนิด MBT และ MBTS

ยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้สารตัวเร่ง CBS และ TBBS มีค่าโมดูลัสสูงกว่าและมีระยะยืดจนขาดต่ำกว่ายางเบลนด์ที่ใช้ MBT และ MBTS อย่างชัดเจน สำหรับสมบัติความทนทานต่อแรงดึงพบว่ายางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้สารตัวเร่ง MBT และ CBS มีค่าความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกันและมีค่าต่ำกว่าการใช้สารตัวเร่ง MBTS และ TBBS ตามลำดับ โดยยางเบลนด์แบบทั่วไปที่ใช้สารตัวเร่ง TBBS มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงสูงสุด

4.1.3 สมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้วิธีการผสมแบบลำดับขั้นและควบคุมความเข้มข้นของสารวัลคาไนซ์และสารตัวเติมในยางต่างชนิด

ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ NR/EPDM แบบมาสเตอร์แบทให้ผลสอดคล้องกับยางเบลนด์แบบทั่วไป โดยสารตัวเร่ง TBBS ให้เวลาที่ยางแปรรูปได้และเวลาการวัลคาไนซ์ยาวที่สุด รองลงมาคือ CBS, MBTS และ MBT ตามลำดับ หลังการวัลคาไนซ์พบว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปมีค่าโมดูลัสสูงกว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบท และการใช้สารตัวเร่ง CBS ให้ค่าโมดูลัสสูงสุด ส่วนความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปโดยการใช้สารตัวเร่ง TBBS ให้ความทนทานต่อแรงดึงและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงสุด

ยางเบลนด์ที่ใช้สัดส่วนความเข้มข้นของสารตัวเร่ง TBBS เริ่มต้นในเฟสยาง EPDM/NR ต่างกัน คือที่ 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 และ 90/10 มีลักษณะการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกัน และยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีค่าโมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงใกล้เคียงกัน โดยที่สัดส่วนความเข้มข้นของสารตัวเร่งเริ่มต้น 80/20 ให้ค่า Tensile strength เฉลี่ยมากที่สุด แต่ยังมีค่าต่ำกว่าการใช้มาสเตอร์แบทที่ใส่สารวัลคาไนซ์ทั้งหมดในเฟสยางอีพีดีเอ็มก่อนที่จะเบลนด์

ยางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทที่ใช้สารตัวเร่ง TBBS และใช้สัดส่วนสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยาง EPDM/NR ต่างกัน มีค่า Scorch time และ Cure time ยาวกว่า แต่มีค่าแรงบิดสูงสุดและผลต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดและต่ำสุดต่ำ

กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไป โดยการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของสารตัวเติมเขม่าดำเริ่มต้นต่างกันให้ยางเบลนด์ที่มีลักษณะการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกัน และเมื่อวัลคาไนซ์พบว่ายางเบลนด์แบบมาสเตอร์แบทมีค่าโมดูลัสต่ำกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปแต่มีความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่าอย่างชัดเจน โดยการใช้สัดส่วนความเข้มข้นของเขม่าดำเริ่มต้นที่ 90/10 ให้ความทนทานต่อแรงดึงมากที่สุด

4.1.4 สมบัติของยางเบลนด์ที่เตรียมโดยใช้กระบวนการเบลนด์แบบรีแอกทีฟ

ยางเบลนด์ที่เตรียมแบบรีแอกทีฟซึ่งให้ความร้อนกับยางคอมปาวด์อีพีดีเอ็มที่ประกอบด้วยสารวัลคาไนซ์ทั้งหมดในช่วงก่อน Scorch time ที่เวลาต่างๆ เพื่อกระตุ้นให้ยางอยู่ในรูปของ Rubber bound intermediate ก่อนที่จะเบลนด์กับยางธรรมชาติ มีเวลาในการวัลคาไนซ์สั้นกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป ผลการแปรเวลาการ Preheat พบว่า ที่เวลา Preheat เท่ากับ T_{s1}-1.5 นาที (เวลาก่อน Scorch time ในช่วง 1.5 นาที) จะให้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดสูงสุด ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่อัตราส่วนเบลนด์ 70/30 มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปโดยการใช้สารตัวเร่ง CBS, MBTS และ TBBS ในการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ยางเบลนด์มีสมบัติเพิ่มขึ้น 23.6%, 16.6% และ 6.6% ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์แบบทั่วไปในขณะที่การใช้ MBT ให้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงใกล้เคียงกัน การใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟจะเห็นผลการปรับปรุงสมบัติการดึงเด่นชัดขึ้นเมื่อใช้ยางเบลนด์ที่มีอัตราส่วนเบลนด์ 50/50 โดยใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง

เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเร่ง TBBS ในเฟสยางอีพีดีเอ็มสูงกว่าในเฟสยางธรรมชาติที่อัตราส่วน 4/1 หรือ 80/20 โดยที่มีความเข้มข้นของสารเคมีอื่นๆในเฟสยางทั้งสองเท่ากัน ก่อนที่จะให้ความร้อนกับส่วนของยางอีพีดีเอ็ม ทำให้ได้ยางเบลนด์ที่มีสมบัติการดึงต่ำกว่าการเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใส่สารวัลคาไนซ์รวมทั้งสารกระตุ้นทั้งหมดลงในยางอีพีดีเอ็มก่อน

การเบลนด์ยาง NR/EPDM แบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟชนิดที่ใส่สารตัวเติมเขม่าดำชนิด N-550 ปริมาณ 50 phr ร่วมกับน้ำมันแนฟทินิก 10 phr ซึ่งเตรียมโดยใช้มาสเตอร์แบทของยางกับเขม่าดำกับน้ำมันที่มีความเข้มข้นของสารตัวเติมเริ่มต้นในเฟสยางทั้งสองเท่ากัน พบว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีสมบัติ Tensile strength และ Elongation at break เด่นกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปอย่างชัดเจน โดยการใช้เวลาในการ Preheat ยางอีพีดีเอ็มเท่ากับ T_{s1}-1 นาที จะให้สมบัติการดึงที่ดีที่สุด แต่เมื่อเบลนด์ยาง NR/EPDM ที่สัดส่วนการเบลนด์ 70/30 แบบรีแอกทีฟโดยให้มีความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมในยาง NR/EPDM เท่ากับ 10/90 พบว่าให้สมบัติ Tensile Strength ด้อยกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวเติมเขม่าดำในเฟสยางทั้งสองเท่ากัน

4.1.5 การวิเคราะห์ยางอีพีดีเอ็มที่ผ่านการกระตุ้นด้วยความร้อนด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

การให้ความร้อนกับยางอีพีดีเอ็มที่มีสารกระตุ้นและสารวัลคาไนซ์เพื่อให้เกิดเป็น Rubber bound intermediate ทำให้มีส่วนของโมเลกุลของสารตัวเร่งเชื่อมต่อกับโมเลกุลยางอีพีดีเอ็มซึ่งสารตัวเร่งทั้งสี่ชนิดที่ใช้ให้โครงสร้างโมเลกุลเหมือนกันและแสดงสเปกตรัมลักษณะเดียวกัน สเปกตรัมอินฟราเรดแสดงแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1539 cm^{-1} จากการสั่นแบบยืดของพันธะ C=N ในส่วนของไธอาโซล แถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1262 cm^{-1} และ 1080 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-N นอกจากนี้ยังมีแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 802 cm^{-1} ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากการสั่นแบบงอของพันธะ C-H บนส่วนของวงแหวนของสารตัวเร่ง

4.1.6 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางเบลนด์ที่ได้จากการเตรียมแบบทั่วไป และแบบรีแอกทีฟ

ลักษณะผิวของยางที่ขาดออกจากกันหลังการทดสอบสมบัติการดึง (Tensile fractured surfaces) ของยางเบลนด์เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค SEM มีลักษณะแตกต่างกับผิวของยางธรรมชาติล้วนและยางอีพีดีเอ็มล้วน และยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีลักษณะพื้นผิวแตกต่างจากยางเบลนด์ที่เตรียมแบบทั่วไปโดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบใกล้เคียงกับลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติและยางอีพีดีเอ็มซึ่งบ่งชี้ว่าการเตรียมยางเบลนด์โดยใช้เทคนิคการเบลนด์แบบรีแอกทีฟทำให้ยางเบลนด์ที่ได้มีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หรือทำให้ยางทั้งสองชนิดเข้ากันได้ดีขึ้น

ลักษณะ Tensile fractured surfaces ของยางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำมีลักษณะอยู่กึ่งกลางระหว่างยางธรรมชาติล้วนและยางอีพีดีเอ็มล้วนโดยยางเบลนด์ที่สัดส่วน 70/30 และ 50/50 แสดงลักษณะพื้นผิวคล้ายคลึงกัน นอกจากนี้พบว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟแสดงลักษณะพื้นผิวที่เรียบและสม่ำเสมอมากกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าเขม่าดำกระจายตัวในยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟได้ดีกว่าโดยไม่เกิดการกระจุกตัวกันชัดเจนเหมือนเช่นในกรณีของยางเบลนด์แบบทั่วไปสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ที่ได้

4.1.7 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์เปรียบเทียบระหว่างสูตรยางธรรมชาติที่มีสารต้านการเสื่อม สูตรยางเบลนด์ที่ใส่สารต้านการเสื่อม และสูตรยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อม

ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีเวลาสก๊อชและเวลาวัลคาไนซ์สั้นกว่ายางธรรมชาติและยางเบลนด์แบบทั่วไป และการใส่สารต้านการเสื่อม 6PPD และ TMQ มีผลให้ยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและรีแอกทีฟมีเวลาสกอชและเวลาวัลคาไนซ์ลดลง หลังการวัลคาไนซ์พบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ใส่สารตัวเติมมีความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดและการใส่เขม่าดำชนิด N-550 ปริมาณ 50 phr ทำให้ยางธรรมชาติมีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นมากแต่ความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดลดลงเช่นเดียวกับยางเบลนด์

ยางธรรมชาติที่ไม่ใส่สารตัวเติมมีความทนทานต่อการล้าหรือความทนทานต่อการเกิดรอยแตกสูงสุดแต่เมื่อใส่สารตัวเติมเขม่าดำกลับทำให้ยางมีความทนทานต่อการเกิดรอยแตกลดลง ส่วนยางเบลนด์มีความทนทานต่อการเกิดรอยแตกต่ำกว่ายางธรรมชาติทุกกรณี โดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความทานทานต่อการล้าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป นอกจากนี้พบว่ายางเบลนด์ที่ใส่สารต้านการเสื่อมมีความทนทานต่อการล้าดีกว่ายางที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อม โดยยางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำและไม่ใส่สารต้านการเสื่อมใด ๆมีความทนทานต่อการล้าต่ำที่สุด

ยางธรรมชาติมีค่า Compression set ใกล้เคียงกับยางเบลนด์ทั้งแบบทั่วไปและแบบรีแอกทีฟเมื่อทดสอบที่อุณหภูมิ 70 °C แต่เมื่อใช้อุณหภูมิสูง 100 °C ยางธรรมชาติจะมีค่า Compression set สูงขึ้นกว่าเดิมมาก

ยางธรรมชาติและยางเบลนด์มีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นหลังการบ่มเร่ง แต่ค่าความทนทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดลดลง โดยการบ่มเร่งที่ 70 °C ทำให้สมบัติของยางมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าการบ่มเร่งที่ 100 °C และยางเบลนด์ที่มีเขม่าดำจะทนทานต่อความร้อนได้มากขึ้น นอกจากนี้หลังการบ่มเร่งที่ 100 °C ยางเบลนด์มีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากกว่ายางธรรมชาติล้วน และการใส่สารต้านการเสื่อมมีผลให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าการไม่ใส่เพียงเล็กน้อย

ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อโอโซนต่ำกว่ายางเบลนด์ NR/EPDM โดยยางเบลนด์ที่ใส่สารต้านการเสื่อมมีความทนทานต่อโอโซนดีกว่ายางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารต้านการเสื่อม และยางเบลนด์แบบทั่วไปให้สมบัติความทนทานต่อการแตกเนื่องจากโอโซนดีกว่ายางเบลนด์แบบรีแอกทีฟ

4.1.8 ผลของอัตราส่วนเบลนด์ NR/EPDM ต่อสมบัติของยางเบลนด์ทั้งชนิดที่ไม่ใส่และใส่สารตัวเติมเขม่าดำ N-550

ในกรณีที่ไม่ใส่เขม่าดำ ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟที่ทุกสัดส่วนเบลนด์มีค่าแรงบิดต่ำสุด แรงบิดสูงสุดและการเพิ่มขึ้นของแรงบิดต่ำกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป โดยยางเบลนด์ที่มีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมากขึ้นจะมีอัตราการวัลคาไนซ์ช้าลงและมีค่าการเพิ่มขึ้นของแรงบิด (M_H-M_L) ลดลง ยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป และการเพิ่มสัดส่วนของยางธรรมชาติในยางเบลนด์ทำให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงมีแนวโน้มสูงขึ้น

ค่าโมดูลัส ความทนทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาดของยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปโดยสมบัติของยางเบลนด์แบบปกติและแบบรีแอกทีฟนั้นมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนมากที่สุดที่สัดส่วนเบลนด์เท่ากับ 50/50 และความแตกต่างจะน้อยลงเมื่อปริมาณยางอีพีดีเอ็มในยางเบลนด์ลดลง การเพิ่มสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มมีผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ลดลงในขณะที่ค่าระยะยืดจนขาดนั้นมีการเปลี่ยนแปลงน้อยหากมีปริมาณยางอีพีดีเอ็มไม่เกิน 40 phr ส่วน ในขณะที่ค่าโมดูลัสที่ 100% มีระดับใกล้เคียงกัน การเพิ่มปริมาณของยางอีพีดีเอ็มในยางเบลนด์ทำให้ยางมีความทนทานต่อการหักงอลดลง โดยยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีความทนทานต่อการล้าดีกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไป สมบัติการผิดรูปจากการกดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยางอีพีดีเอ็มและยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟมีเปอร์เซ็นต์การผิดรูปใกล้เคียงกับยางเบลนด์แบบทั่วไป

สมบัติหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C ของยางเบลนด์มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยโดยยางมีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นในขณะที่มีค่าความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืดจนขาดลดลง เมื่อทำการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 °C นาน 22 ชั่วโมงพบว่า ความทนทานต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของยางธรรมชาติและยางเบลนด์มีค่าลดลงอย่างมากโดยยางเบลนด์มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติมากกว่ายางธรรมชาติล้วนและยางเบลนด์แบบรีแอกทีฟและแบบทั่วไปมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติใกล้เคียงกัน ในด้านความทนทานต่อโอโซนพบว่ายางเบลนด์ที่ไม่มีสารตัวเติมและไม่ใส่สารต้านการเสื่อมใดๆ ที่มีสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มในยางธรรมชาติตั้งแต่ 40 phr เป็นต้นไปมีความทนทานต่อโอโซนได้ดีเยี่ยม ซึ่งภายใต้สภาวะการทดสอบเดียวกันพบว่ายางธรรมชาติล้วนที่ใส่สารแอนตีโอโซแนนซ์ทั้ง 6PPD และขี้ผึ้งพาราฟินเกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน

ยางเบลนด์ NR/EPDM แบบรีแอกทีฟที่สัดส่วนเบลนด์ต่างๆซึ่งใส่สารตัวเติมเขม่าดำ N-550 ปริมาณ 50 phr มีความทนทานต่อการดึงและความสามารถในการยืดสูงกว่ายางเบลนด์แบบทั่วไปอย่างชัดเจนโดยความแตกต่างของสมบัติจะลดลงเมื่อปริมาณยางอีพีดีเอ็มในยางเบลนด์น้อยลงเช่นเดียวกับกรณีที่ไม่ใส่สารตัวเติม เมื่อเพิ่มสัดส่วนของยางอีพีดีเอ็มในยางเบลนด์ทำให้ยางเบลนด์มีความทนทานต่อการดึง ความสามารถในการยืด และค่าโมดูลัสที่ 300% ลดลง ในขณะที่ค่าโมดูลัสที่ 100% มีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังทำให้ความต้านทานต่อการหักงอลดลงและยางเกิดการผิดรูปถาวรหลังการกดมากขึ้นเช่นเดียวกับยางเบลนด์ที่ไม่ใส่สารตัวเติม ส่วนผลการทดสอบความทนทานต่อโอโซนพบว่ายางเบลนด์ที่ใส่เขม่าดำและมีปริมาณยางอีพีดีเอ็มตั้งแต่ 30 phr ขึ้นไปมีความทนทานต่อโอโซนดีเยี่ยม

4.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

ควรมีการวิเคราะห์การกระจายตัวของพันธะเชื่อมโยงและการกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสยางเพิ่มเติมโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูง เช่น ใช้เทคนิค Solid-sate NMR ในการวิเคราะห์ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงในแต่ละเฟสของยางเบลนด์ และวิเคราะห์สัณฐานวิทยาเพิ่มเติมโดยใช้เทคนิค TEM และ AFM ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเหล่านี้ต้องการความเชี่ยวชาญเป็นพิเศษและต้องมีความพร้อมของเครื่องมือซึ่งประเทศไทยเองยังขาดสิ่งเหล่านี้อยู่

เอกสารอ้างอิง

Akiba M. and Hashim A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Prog. Polym. Sci*., 1997; 22: 475-521.

Baranwal K. C. and Son P. N. Co-curing of EPDM and diene rubbers by grafting accelerators onto EPDM. *Rubber Chem. Technol*., 1974; 47: 88-99.

Chang Y. W., Shin Y. S., Chun H. and Nah C. Effects of trans-polyoctylene rubber (TOR) on the properties of NR/EPDM blends. *J. Appl. Polym. Sci*., 1999; 73: 749-756.

Chapman A. V. and Tinker A.J. Vulcanization of blends-crosslink distribution and its effect on properties. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2004; 56 (10): 533-544.

Coran A. Y. Blends of dissimilar polymers-cure rate incompatibility. *Rubber Chem. Technol*., 1988; 61: 281-292.

Cook S. *Chapter 14-Solutions to the basic problems of poor physical properties of NR/EPDM blends in Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers*, Edited by Tinker A. J. and Jones K.P. Chapman and Hall, London. 1998: 169-183.

Doyle M. J. A mechanism of ozone crack initiation in blends of natural rubber with saturated hydrocarbon elastomers, *International Tire Exhibition and Conference*, 1996; September 10-12: Akron, Ohio.

El-Sabbagh S. H. Compatibility study of natural rubber and ethylene-propylene-diene rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci*., 2003; 90: 1-11.

Ghosh A. K., Debnath S. C., Naskar N. and Basu D. K. NR-EPDM covulcanization: a novel approach. *J. Appl. Polym. Sci*., 2001; 81: 800-808.

Ghosh A. K. and Basu D. K. Natural rubber-Ethylene-propylene-diene rubber covulcanization: effect of reinforcing fillers. *J. Appl. Polym. Sci*., 2002; 84: 1001-1010.

Ghosh A. K., Das A. and Basu D. K. Effect of bis(diisopropyl)thiophosphoryl disulfide on the covulcanization of styrene-butadiene rubber and ethylene-propylene-diene (monomer) blends. *J. Appl. Polym. Sci*., 2004; 92: 1231-1242.

Guillaumond F.X. The influence of the solubility of accelerators on the vulcanization of elastomer blends. *Rubber Chem. Technol*., 1976; 49: 105-111.

Hopper R. J. Improved cocure of EPDM-polydiene blends by conversion of EPDM into macromolecular cure retarder. *Rubber Chem. Technol*., 1976; 49: 341-352.

Hopper R. J. Chlorothio-sulfonamide-modified rubbery terpolymers and their blends. 1976: *U.S. Pat 3,970,133* (to Goodyear Tire & Rubber Co.).

Hopper R. J. Modification of rubber with N-chlorothio-sulfonamide. 1989: *U.S. Pat 4,820,780* (to Goodyear Tire & Rubber Co.).

Hopper R. J. Process for preparation of N-halothiosulfonamide modified terpolymers. 1998: *U.S. Pat 5,756,590* (to Goodyear Tire & Rubber Co.).

Ignatz-Hoover F., To B. H., Datta R. N., de Hoog A. J. Huntink N. M. and Talma A. G. Chemical additives migration in rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 2003; 76: 747-767.

Layer R.W. and Lattimer R.P. Protection of rubber against azone. *Rubber Chem. Technol.*, 1990; 63: 426-450.

Lewis C., Bunyung S. and Kiatkamjornwong S. Rheological properties and compatibility of NR/EPDM and NR/Brominated EPDM blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003; 89: 837-847.

Mangaraj D. ELastomer blends. *Rubber Chem. Technol.*, 2002; 75: 365-427.

Noordermeer J. W. M. and Spit R. S. H. *Industrial Elastomers.* Faculty of Science and Technology, University of Twente. 2005.

Sahakaro K., Naskar N., Datta R. N. and Noordermeer J.W.M. Reactive blending, reinforcement and curing of NR/BR/EPDM compounds for tire sidewall applications. *Rubber Chem. Technol.*, 2007; 80: 115-138.

Sandstrom P. H. and Lal J. Tire with sidewall composition. 1977: *U.S. Pat 4,003,420* (to Goodyear Tire & Rubber Co.).

Suma N., Joseph R. and George K. E. Improved mechanical properties of NR/EPDM and NR/butyl blends by precuring EPDM and butyl. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1993; 49: 549-557.

Van de Ven P. M. And Noordermeer J. W. M. Design of EPDM for blends with NR/BR for tire sidewalls: influence of molecular structure and carbon black distribution on properties. *Rubber World*, 2000; 222 (6): 55-60.

Van Duin M., Krans J.C.J. and Smedinga J. Covulcanization and ozone resistance of NR/EPDM blends. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1993; 46 (6): 445-451.

Waddell W.H. Tire black sidewall surface discoloration and non-staining technology: a review. *Rubber Chem. Technol.*, 1998; 71: 590-618.

Output จากโครงการวิจัย

รหัสโครงการ MRG4980043

ชื่อโครงการ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางอีพีดีเอ็มเพื่อการใช้งานที่ทนทานต่อสภาพแวดล้อมและไม่ตกสี

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)

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. 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.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
   - เชิงสาธารณะ

     การทำงานวิจัยด้านเทคโนโลยียางโดยเฉพาะการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มในโครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งที่ก่อให้เกิดความร่วมมือต่อเนื่องกับผู้เชี่ยวชาญต่างประเทศ (Prof. J. W. M. Noordermeer, University of Twente) และได้รับทุนสนับสนุนเต็มจำนวนสำหรับนักศึกษาระดับปริญญาเอกจาก Dutch Natural Rubber Foundation จำนวน 3 ทุน เพื่อทำงานวิจัยในสาขาเทคโนโลยียางโดยเน้นยางธรรมชาติ
   - เชิงวิชาการ

     งานวิจัยนี้ใช้ในการพัฒนาการเรียนการสอนวิชายางสังเคราะห์ ยางเบลนด์ และการวิจัยทางเทคโนโลยียาง ของนักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาเทคโนโลยียาง ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3. อื่นๆ
   - คาดว่าจะมีการนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติอย่างน้อย 1 ครั้ง

Improved Mechanical Properties of NR/EPDM Blends by Controlling the Migration of Curative and Filler via Reactive Processing Technique

Journal:	*Journal of Applied Polymer Science*
Manuscript ID:	APP-2008-03-0877.R1
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Keywords:	blends, mechanical properties, reactive processing

scholarONE™ Manuscript Central

For Peer Review

Improved Mechanical Properties of NR/EPDM Blends by Controlling the Migration of Curative and Filler via Reactive Processing Technique

Kannika Sahakaro*, Chararat Pongpaiboon and Charoen Nakason

Center of Excellence in Natural Rubber Technology (CoE-NR)

Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology,

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

* Correspondence to: K. Sahakaro (skannika@bunga.pn.psu.ac.th)

For Peer Review

ABSTRACT

Simple blending of NR/EPDM generally results in inferior mechanical properties due to curative migration and their differences for filler affinity. In this work, the 70/30 and 50/50 NR/EPDM blends prepared by reactive processing techniques were investigated and compared with the simple, non-reactive blends. The reactive blend compounds were prepared by preheating EPDM containing all curatives to a predetermined time related to their scorch time prior to blending with NR. For the 70/30 gum blends, 4 types of accelerators; MBT, MBTS, CBS and TBBS, were studied. When compared with the simple blends, the reactive blends cured with CBS and MBTS showed a clearly improved tensile strength whereas the increase of tensile strength in the blends cured with TBBS and MBT was marginal. However, a dramatic improvement of ultimate tensile properties in the reactive 50/50 NR/EPDM blends cured with TBBS was observed when compared to the simple blend. For the N-550 filled blends at the blend ratios of 70/30 and 50/50, the reactive filled blends prepared under the optimized preheating times demonstrated superior tensile strength and elongation at break

over the simple blends. The improved crosslink and/or filler distribution between the two rubber phases in the reactive blends accounts for such improvement in their mechanical properties. This is shown in the SEM micrographs of the tensile fracture surfaces of the reactive blends which indicate a more homogeneous blend.

Key Words: blends; NR; EPDM; mechanical properties; reactive processing

For Peer Review

INTRODUCTION

Blending of natural rubber (NR) and ethylene propylene diene rubber (EPDM) is done to combine the good mechanical and dynamic properties of NR and the heat and ozone resistance of EPDM for a broader range of applications. It has been demonstrated that inclusion of sufficient amount of EPDM into NR or other unsaturated commodity rubbers such as BR and SBR improved their heat and ozone resistance[1-3]. The finely dispersed phase of EPDM in highly unsaturated rubbers provides an effective internal antiozonant equivalent to or even superior to conventional antiozonants such as N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6PPD)[1, 4-6]. However, it is well recognized that blending of highly unsaturated NR and highly saturated EPDM generally leads to inferior mechanical properties of the blend vulcanizates caused by uneven distribution of crosslink or reinforcing filler or both[7-9]. The differences in unsaturation levels lead to cure incompatibility especially in sulfur vulcanization systems. Moreover, highly polar accelerators preferentially partition in high unsaturated NR phase and promote a maldistribution of accelerator concentration and, as a consequence, the NR phase contains more crosslinks than the EPDM in the NR/EPDM blends[10]. Utilization of different types of accelerators has been demonstrated to have an influence on mechanical properties of the simple NR/EPDM blends[11]. Various approaches have been adopted to overcome the cure incompatibility in blends of EPDM with diene

rubbers as well as to get better filler distribution in such blends in order to optimize the blend properties. Those approaches included use of blend compatibilizers[12-13], modified EPDM[14-16], two-stage vulcanization[17-18] and a reactive blending technique[5, 19]. The latter technique has been proven to work very well with NR/BR/EPDM blends aimed to use for tire sidewall applications[5]. In this work, the reactive processing technique was employed to prepare the blends cured with sulfur vulcanization systems. Four different types of commonly used primary accelerators; MBT, MBTS, CBS and TBBS, were investigated in 70/30 NR/EPDM gum blends in order to determine the effectiveness of the technique. The TBBS which produced the optimum tensile properties in the gum blends was later employed for further investigation in the carbon black filled blends at the same blend ratio, as well as in both gum and filled blends at the blend ratio of 50/50. The cure characteristics, mechanical properties and surface topography of tensile fractured surfaces of all the reactive blends were assessed in comparison with those of the simple blends.

For Peer Review

EXPERIMENTAL

Materials

NR (STR20) manufactured by Chana Latex Co., Ltd. (Songkhla, Thailand) and EPDM (Keltan 512) manufactured by DSM Elastomers B.V.(The Netherlands) were used for blend preparation. The EPDM rubber contains 4.3 wt% of ethylidene norbonene (ENB) as a third monomer and 55wt% of ethylene. Four different types of accelerators were employed, i.e. 2,2-Mercaptobenzothiazole (MBT), 2,2-Dithiobis- (benzothiazole) (MBTS), N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide (CBS) and N-tert-Butyl-2-benzothiazolesulfenamide (TBBS). All were manufactured by Flexsys (USA). The other compounding ingredients used were zinc oxide (Global Chemical, Thailand), stearic acid (Imperial Chemical, Thailand) and sulfur

(Siam Chemical, Thailand). All elastomers and compounding ingredients were used as received.

Preparation of blend compounds

Initial Mooney viscosities, ML1+4 (125^{o}C) of EPDM and NR tested according to ASTM D 1646 using Mooney Viscometer (SPRI, England) were 50 and 88, respectively. Prior to blending, NR was masticated on a two-roll mill in order to reduce its viscosity to be similar to that of EPDM. All the blend compounds were prepared by using a 6″x14″ two-roll mill with a friction ratio of 1:1.21. The simple and reactive blends of NR/EPDM were prepared with the same ingredients for comparison purposes.

***Preparation of simple gum blend compounds*:** The simple 70/30 NR/EPDM blends with various accelerator types were prepared using the formulations given in Table 1, and the simple 50/50 NR/EPDM blend cured with TBBS was compounded using the formulation shown in Table 2. The pre-masticated NR was mixed with EPDM, then stearic acid, ZnO, accelerator and sulfur were sequentially added, respectively. Total mixing time was 12 minutes. The blend compound was finally made into a 2-3 mm thick sheet by a two-roll mill.

***Preparation of reactive gum blend compounds*:** The procedures employed for preparing the reactive NR/EPDM blend compounds in this work were adapted from the reactive processing technique reported for NR/BR/EPDM blends elsewhere[19]. The reactive 70/30 NR/EPDM blends using the four accelerator types, and the reactive 50/50 NR/EPDM blend cured with TBBS were prepared using the formulations given in Tables 1 and 2, respectively. The entire amounts of stearic acid, ZnO, accelerator and sulfur were first sequentially incorporated into the EPDM only using a two roll mill operated at room temperature. The EPDM compounds were tested for their scorch times at 150 ^{o}C using an Oscillating Disk Rheometer (ODR 2000, Monsanto) according to ASTM D 2084. Different preheating times for the EPDM were then assigned using scorch time as a reference point, as

For Peer Review

demonstrated in Figure 1. Preheating times assigned were in a range of few minutes prior to scorch time and would not exceed the scorch time in order to keep the preheated EPDM processable. The EPDM compound was then preheated in a compression molding machine at 150 ^{o}C for a pre-determined time. The resulting preheated EPDM sheet was immediately removed from the mold, left to cool down to room temperature in open atmosphere, and later blended with premasticated NR to a final required blend ratio.

***Preparation of filled compounds*:** Two masterbatches of NR and EPDM with carbon black and oil were prepared. Each masterbatch consisted of rubber 100 parts, carbon black N-550 50 parts and naphthenic oil 10 parts. For the simple filled blends, the NR and EPDM masterbatches were mixed to the assigned final NR/EPDM blend ratios, i.e. 70/30 and 50/50 prior to adding stearic acid, ZnO, TBBS and sulfur, respectively. For the reactive filled blends, the EPDM masterbatch containing N-550 and oil was initially mixed with the entire amounts of stearic acid, ZnO, TBBS and sulfur. The EPDM compound was made into a 2 mm thick sheet, tested for its scorch time at 150 ^{o}C, preheated to a time assigned related to the scorch time using a compression molding, and finally cross-blended with the masterbatch of NR to make up a final blend compound having all ingredients as shown in Table 2.

Determination of curing characteristics and vulcanization

All blend compounds were tested for their curing characteristics, i.e. scorch time (T_{s1}), optimum cure time (T_{C90}), minimum torque (M_L) and maximum torque (M_H), using Oscillating Disk Rheometer according to ASTM D 2084 at 150 ^{o}C. The compounds were subsequently press vulcanized to their optimum cure times and the resulting vulcanizates were left at room temperature for at least 16 hours prior to being tested for their mechanical properties.

For Peer Review

Determination of blend vulcanizate properties

Tensile properties

The blend vulcanizates were tested for their tensile properties, i.e. modulus at 100% elongation, tensile strength and elongation at break according to ASTM D 412 at a crosshead speed of 500 mm/min, using Hounsfield Tensile Tester (H10KS, Hounsfiled Test Equipment, England).

Crosslink density

Crosslink density of the vulcanizates was determined by equilibrium swelling method through Flory-Rehner equation[20]. The samples were immersed in toluene at room temperature until swelling equilibrium occurred, i.e. until the swollen samples' weight remained constant. Prior to weighing, the samples were removed from the bottle and blotted with filter paper to remove excess toluene from the surface.

Morphological studies by SEM and TEM

Scanning electron microscopy (SEM) studies were carried out on the gold coated tensile fractured surfaces of the blend vulcanizates by JSM 5410, JEOL. The magnification for all samples was at X3500. For the transmission electron microscopy (TEM) studies, 60 nm thin sections of the blend vulcanizates were cryogenically cut using an RMC model MTX ultramicrotome at -120 ^{o}C. The non-stained sections were characterized using TEM (JEM 2010, JEOL) at a magnification of 6000.

RESULTS AND DISCUSSION

Curing characteristics and tensile properties of simple and reactive 70/30 NR/EPDM gum blends

The EPDM compounds with four different types of accelerators, i.e. CBS, TBBS, MBT and MBTS, displayed different scorch times at 150 ^{o}C and hence preheating times for

For Peer Review

each compound were assigned differently. Four different preheating times were assigned for each EPDM compound. For example, the EPDM compound cured with the TBBS had a scorch time of 14 min so the preheating times assigned were 12 (T_{s1}-2), 10 (T_{s1}-4), 8 (T_{s1}-6) and 6 (T_{s1}-8) min, respectively. The EPDM compound cured with the MBT had a scorch time of 2.5 min, therefore the preheating times assigned were 2 (T_{s1}-0.5), 1.5 (T_{s1}-1), 1 (T_{s1}-1.5) and 0.5 (T_{s1}-2) min, respectively. Different preheating periods were evaluated in order to find a preheating time which gave optimum tensile strength. Curing characteristics of the final blend compounds prepared with simple and reactive techniques are compared in Table 3. For the reactive blends, the curing characteristics of only one representative blend compound are demonstrated here. The scorch times at 150 ^{o}C of the EPDM cured with TBBS, CBS, MBT and MBTS which were used as reference points were 14, 12, 2.5 and 18 min, respectively.

The reactive blends clearly exhibited shorter scorch times and cure times in comparison with those of the simple blends for all accelerator types as shown in Table 3. This was the result of the pre-activated EPDM component during the preheating step. It is generally accepted that torque difference (M_H-M_L) from the cure curve is proportional to the extent of crosslinking in the rubber vulcanizate[11]. From the results shown in Table 3, the reactive blends tended to show torque differences higher than those of the simple blend counterparts. So, this implies a higher crosslink density in the reactive blends in relation to the simple blends.

Tensile properties of the reactive gum blend vulcanizates cured with different types of accelerators were investigated in comparison with the properties of the simple blends. For each accelerator type, the reactive blends prepared by using the preheated EPDMs which had been subjected to various preheating times prior to blending with NR were tested. It was found that the tensile strength of the reactive blends varied with varying preheating times, as

For Peer Review

typically shown in Figure 2 for the blends cured with the MBTS. It can be clearly seen from Figure 2 that the optimum tensile strength of the MBTS cured reactive 70/30 NR/EPDM blends was obtained when the preheating time of T_{s1}-3 min was used. We found that the optimum preheating times for the EPDM compounds cured with CBS, TBBS, MBT and MBTS were T_{s1}-1, T_{s1}-2, T_{s1}-1.5 and T_{s1}-3 min, respectively. The tensile strength and elongation at break of the reactive blends prepared by using the EPDM compounds preheated to their optimum preheating times are shown in Figures 3 and 4, and compared with those of the simple blends. It was found that the reactive blends cured with MBTS and CBS showed significant improvement in tensile strength whereas there was only a marginal increase in tensile strength when MBT and TBBS were used. The increase of ultimate tensile stress in the reactive blends does suggest an improved crosslink distribution in the blends prepared through reactive technique. This improvement in mechanical property could be attributed to a reduced curative migration and hence a better crosslink distribution, in agreement with the work reported for the ternary blends of NR/BR/EPDM cured with the CBS accelerator[5, 19]. The preheating step of EPDM compounds resulted in accelerator fragments attaching to the EPDM rubber chains, and thereafter the curative migration from the EPDM phase towards the higher unsaturated NR phase was restricted, resulting in a more homogeneous curative distribution between the two rubber phases.

It is clear that the reactive technique was effective for such blends cured with CBS and MBTS, but less pronounced in the blends cured with MBT and TBBS, as exhibited in Figure 3. The TBBS was reported to provide the NR/EPDM blends with rather good cure compatibility [11] in agreement with our results for the simple blend. It can be seen in Figure 3 that the simple blend cured with TBBS depicted higher tensile strength than those cured with MBTS, MBT and CBS, respectively. In Figure 3, the CBS was found to give the lowest tensile strength for the simple blends, among the four types of accelerators studied. This is

For Peer Review

believed to be caused mainly by its high cure rate, low melting temperature (97 ^{o}C) and high polarity which resulted in a greater amount of accelerator migration and hence maldistribution of accelerator concentration between the NR and EPDM phases .

The crosslink density of the simple and reactive blends with an optimum tensile strength determined by equilibrium swelling method in toluene is shown in Table 4. This reveals that the reactive blends contain more crosslinks than the simple blends, except the blends with MBT where both types of blends showed similar crosslink density. The increased crosslink density could be attributed to more crosslinks in the EPDM phase which lead to an improvement in crosslink distribution between each blend component. Characterization of crosslink distribution in rubber blends is not a simple task and has no absolute method. The similar solubility parameters of NR and EPDM (16.5 and 16.1 $MPa^{1/2}$, respectively) introduce even more difficulties. Some of the techniques such as swollen-state NMR and differential swelling methods applied for polar/non-polar rubber blend[21] require the difference in solubility of each blend component in each selected solvent so that the techniques are not applicable to the NR/EPDM blends. Sophisticated solid-state NMR is probably the most suitable technique, however the technique is complicated and requires expertise. We expect to implement such technique, in order to get more insight about local crosslink distribution in the blends, and the outcome shall be reported in our future publications.

The TBBS was found to provide the best overall tensile properties in the 70/30 NR/EPDM blends prepared by both simple and reactive techniques, as indicated in Figure 3. The blends demonstrated good mechanical strength since the blends are composed of 70 parts of NR. To further evaluate the effectiveness of reactive processing technique on such blends, the blends with lower content of NR, i.e. higher content of EPDM, were also worth considering. The NR/EPDM blends at the blend ratio of 50/50 cured with TBBS were therefore investigated.

For Peer Review

Curing characteristics and tensile properties of simple and reactive 50/50 NR/EPDM gum blends

The blend compounds were prepared following the formulation given in Table 2 utilizing both simple and reactive blending techniques. The reactive blends were prepared by using the EPDM which was preheated to various times pre-determined in reference to its scorch time. The reactive blends showed shorter scorch and cure times than those of the simple blends, as shown in Table 5. A reduction of scorch and cure times of the reactive blend was due to the utilization of the pre-activated EPDM, as previously discussed for the case of the 70/30 NR/EPDM blends.

Figure 5 clearly shows that the EPDM preheating time has an influence on the tensile strength of the 50/50 NR/EPDM reactive blends. This behavior was previously observed for the 70/30 NR/EPDM blends, as demonstrated in Figure 2. For the 50/50 NR/EPDM gum reactive blend, the optimum preheating time was found to equal to T_{s1}-1.5 min. On comparing the tensile strength of the 70/30 and 50/50 NR/EPDM blends cured with the TBBS as shown in Figures 3 and 5, respectively, it is clear that increasing the EPDM contents from 30 to 50 parts in the blends resulted in a significant reduction in tensile strength of the blend vulcanizates. This is obviously due to a poor strength of the unfilled EPDM vulcanizate. However, as illustrated in Figures 5 and 6, it was found that the utilization of the reactive processing technique remarkably improved the tensile properties of the NR/EPDM blends,

When the two blend components have similar viscosities, the blending of NR with EPDM at the blend ratio of 50/50 could result in a co-continuous blend morphology[22]. At this 50/50 blend ratio, the curative migration from highly saturated EPDM to highly unsaturated NR could lead to very inferior mechanical properties since the high strength NR would no longer act as a matrix. The results shown in Figure 6 revealed that both tensile strength and elongation at break of the simple 50/50 NR/EPDM blend are very much lower than those of

For Peer Review

the reactive blend prepared under the optimum preheating condition. Such improvement is inevitably influenced by a better crosslink distribution in the reactive blends. The reactive blend also displayed more crosslinks in comparison with the simple blend, as indirectly indicated by the torque differences in Table 5.

Tensile properties of N-550 filled simple and reactive NR/EPDM blends at the blend ratios of 70/30 and 50/50.

The improvement of ultimate tensile properties by the reactive processing technique has so far been demonstrated in the non-filled or gum blend vulcanizates. In order to evaluate the effectiveness of the technique, the carbon black filled blends of NR/EPDM having the blends ratios of 70/30 and 50/50 were prepared according to the formulations given in Table 2. The preheating time of the filled EPDM compound which gave the optimum ultimate tensile properties was found at T_{s1}-1.5 min. The tensile properties of the 70/30 and 50/50 NR/EPDM blends filled with 50 phr of N-550, prepared by simple and reactive techniques, are compared in Figures 7 and 8, respectively.

As demonstrated in Figures 7 and 8, the reactive blends at both blend ratios revealed a great improvement in ultimate tensile properties. The improved mechanical properties are attributed to a better crosslink distribution, as discussed earlier for the results of gum blend vulcanizates. In addition, the EPDM bound intermediate, and possibly a few crosslinks formed after the preheating step would retard migration of carbon black towards the NR phase and result in a better balance of filler distributed between the two phases.

Morphological studies of the simple and reactive NR/EPDM blends

The improved ultimate tensile properties of the gum and N-550 filled NR/EPDM blends at the blend ratios of 70/30 and 50/50 prepared by reactive processing technique are in

For Peer Review

good agreement with the results observed in SEM studies. Figures 9 and 10 show SEM micrographs of the tensile fractured surfaces of the NR/EPDM blends at the blend ratios of 70/30 and 50/50 containing no (gum) and 50 phr of carbon black N-550, respectively. The reactive blend specimens subjected to this characterization were those of the blends prepared under the optimum preheating times which gave the best tensile strength. The fracture surfaces of the reactive gum blends at both blend ratios, as illustrated in Figure 9, show a more smooth and homogeneous pattern in comparison with those of the simple blends. The better blend homogeneity in the reactive blends indicates the coherence of the two rubber phases and hence results in higher tensile strength or improved mechanical properties. These SEM results of the tensile fracture surfaces are in good agreement with results reported by Ghosh *et al.* [23] and Suma *et al.* [17] for the same type of blends.

The fracture surfaces of the N-550 filled blends prepared by simple and reactive processing techniques at both blend ratios, as illustrated in Figure 10, show quite similar patterns. The better coherency of the rubber matrix and carbon black dispersion in the reactive blends were marginally visible in the SEM micrographs when compared with those of the simple blends. However, the TEM micrographs of the simple and reactive filled NR/EPDM blends at the blend ratio of 50/50, as shown in Figure 11, demonstrate that the carbon black was better distributed throughout the reactive blend in comparison with the simple blend. The dramatic improvement of tensile strength and elongation at break observed for the filled blends, as shown in Figures 7 and 8, should result from the improvement in both crosslink and filler distributions between the two rubber phases. For our NR/EPDM blends where both rubber phases showed very close glass transition temperature (Tg) and damping peaks are well overlapped, a quantitative analysis of filler distribution in the blends based on damping studies[24-25] was not applicable.

For Peer Review

CONCLUSIONS

The reactive processing technique applied to prepare the blends of NR/EDPM in order to reduce the migration of curatives and filler towards a higher reactive NR phase was proved to be very effective, as demonstrated by the improvement in ultimate tensile properties. For the gum blends at the blend ratio of 70/30, a significantly improved tensile strength of the reactive blends in comparison with that of the simple blends was observed when the CBS and MBTS were used. The increase of tensile strength in the reactive blends cured with the TBBS and MBT was marginal. The use of TBBS resulted in good mechanical properties in both simple and reactive 70/30 NR/EPDM blends. However, a dramatic improvement in ultimate tensile properties of the blends cured with the TBBS was observed when the NR/EPDM blend ratio was at 50/50. For the N-550 filled blends at the blend ratios of 70/30 and 50/50, the reactive filled blends prepared under the optimized preheating times demonstrated superior tensile strength and elongation at break over the simple blends. The reactive technique employed preheating of EPDM compound containing the entire amount of curatives in order to generate the rubber bound intermediate prior to the crosslinking process. This results in less curative migration towards the NR phase, more crosslinks in the EPDM phase, and less partition of carbon black in the highly unsaturated NR phase in the case of filled blends. The improvement of the blend vulcanizate properties therefore accounted for an improved crosslink and/or filler distribution between the two rubber phases, leading to more homogeneous blends as illustrated by the SEM and TEM micrographs.

For Peer Review

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge financial support from the Thailand Research Fund (TRF) and Higher Education Commission through contract grant number MRG4980043.

REFERENCES

1. Layer, R.W.; Lattimer, R. P. Rubber Chem Technol 1990, 63, 426.
2. van Duin, M.; Krans, J. C. J.; Smedinga, J. Kautsch Gummi Kunst 1993, 46, 445.
3. Zaharescu, T.; Meltzer, V.; Vîlcu, R. Polym Degrad Stab 2000, 70, 341.
4. Doyle, M. J. Presented at the International Tire Exhibition and Conference, Akron, Ohio, September 10-12, 1996.
5. Sahakaro, K.; Naskar, N.; Datta, R. N.; Noordermeer, J. W. M. Rubber Chem Technol 2007, 80, 115.
6. Sahakaro, K.; Datta, R. N.; Baaij, J.; Noordermeer J. W. M. J Appl Polym Sci 2007, 103, 2555.
7. Mangaraj, D. Rubber Chem Technol 2002, 75, 365.
8. Chapman, A.V.; Tinker, A. J. Kautsch Gummi Kunst 2003, 56, 533.
9. Hess, W. M.; Scott, C. E.; Callan, J. E. Rubber Chem Technol 1967, 40, 371.
10. Cook, S. In Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers, Tinker, A. J.; Jones, K. P., Eds.; Chapman and Hall: London, 1998; Chapter 14.
11. Sae-oui, P.; Sirisinha, C.; Thepsuwan, U.; Thapthong, P. Polym Test 2007, 26, 969.
12. van Duin, M.; Krans, J. C. J.; Smedinga, J. Kautsch Gummi Kunst 1993, 46, 445.
13. Chang, Y. W.; Shin, Y. S.; Chun, H.; Nah, C. J Appl Polym Sci 1999, 73, 749.
14. Baranwal, K. C.; Son, P. N. Rubber Chem Technol 1974, 47, 88.
15. Hashimoto, K.; Miura, M.; Takagi, S.; Okamoto, H. Int Polym Sci Technol 1976, 3, T84.
16. Hopper, R. J. Rubber Chem Technol 1976, 49, 341.
17. Suma, N.; Joseph, R.; George, K. E. J Appl Polym Sci 1993, 49, 549.
18. Ghosh, A. K.; Basu, D. K. J Appl Polym Sci 2002, 84, 1001.

For Peer Review

19. Sahakaro, K.; Naskar, N.; Datta R. N.; Noordermeer, J. W. M. J Appl Polym Sci 2007, 103, 2538.

20. Flory, P. J.; Rehner J. J Chem Phys 1950, 11, 521.

21. Wootthikanokkhan, J.; Tunjongnawin, P. Polym Test 2003, 22, 305.

22. Hess, W. M.; Herd, C. R.; Vegvari, P. C. Rubber Chem Technol 1993, 66, 329.

23. Ghosh, A. K.; Debnath, S. C.; Naskar, N.; Basu, D. K. J Appl Polym Sci 2001, 81, 800.

24. Maiti, S.; De, S. K.; Bhowmick, A. K. Rubber Chem Technol 1992, 65, 293.

25. Sirisinha, C.; Prayoonchatphan, N. J Appl Polym Sci 2001, 81, 3198.

For Peer Review

TABLE I

Compound formulations of various accelerator types

Ingredient	Part by weight			
	A	B	C	D
STR 20	70	70	70	70
Keltan 512	30	30	30	30
ZnO	4	4	4	4
Stearic acid	2	2	2	2
MBT*	0.67	-	-	-
MBTS*	-	1.33	-	-
CBS*	-	-	1.06	-
TBBS*	-	-	-	0.95
Sulfur	2.5	2.5	2.5	2.5

* accelerator contents equal to 4 mmol

For Peer Review

TABLE II

Compound formulations using TBBS as an accelerator

Ingredient	Part by weight		
	E	F	G
STR 20	50	50	70
Keltan 512	50	50	30
ZnO	4	4	4
Stearic acid	2	2	2
TBBS	0.95	0.95	0.95
N-550	-	50	50
Naphthenic oil	-	10	10
Sulfur	2.5	2.5	2.5

For Peer Review

TABLE III

Cure characteristics at 150 ^{o}C of the 70/30 NR/EPDM gum blend compounds

Accelerator type	Blend type	Preheating time* (min)	M_L (dN.m)	M_H - M_L (dN.m)	Scorch time, T_{s1}(min)	Cure time, T_{c90} (min)
CBS	Simple	-	2.69	19.65	6.36	11.00
	Reactive	T_{s1}-1	2.66	20.28	3.90	8.70
TBBS	Simple	-	2.12	20.73	7.40	13.50
	Reactive	T_{s1}-2	2.88	20.22	2.81	8.87
MBT	Simple	-	2.81	14.76	1.79	11.00
	Reactive	T_{s1}-1.5	4.11	14.76	1.44	9.80
MBTS	Simple	-	2.26	15.53	4.32	10.50
	Reactive	T_{s1}-3	3.40	18.59	1.66	7.45

* Preheating times which gave an optimum tensile strength of the blend vulcanizates

For Peer Review

TABLE IV

Crosslink density in the simple and optimum reactive 70/30 NR/EPDM gum blends

Blend type	Crosslink density (mol/m^3)			
	CBS	TBBS	MBT	MBTS
Simple	173±6	175±4	123±3	137±2
Reactive	176±5	181±3	122±2	146±2

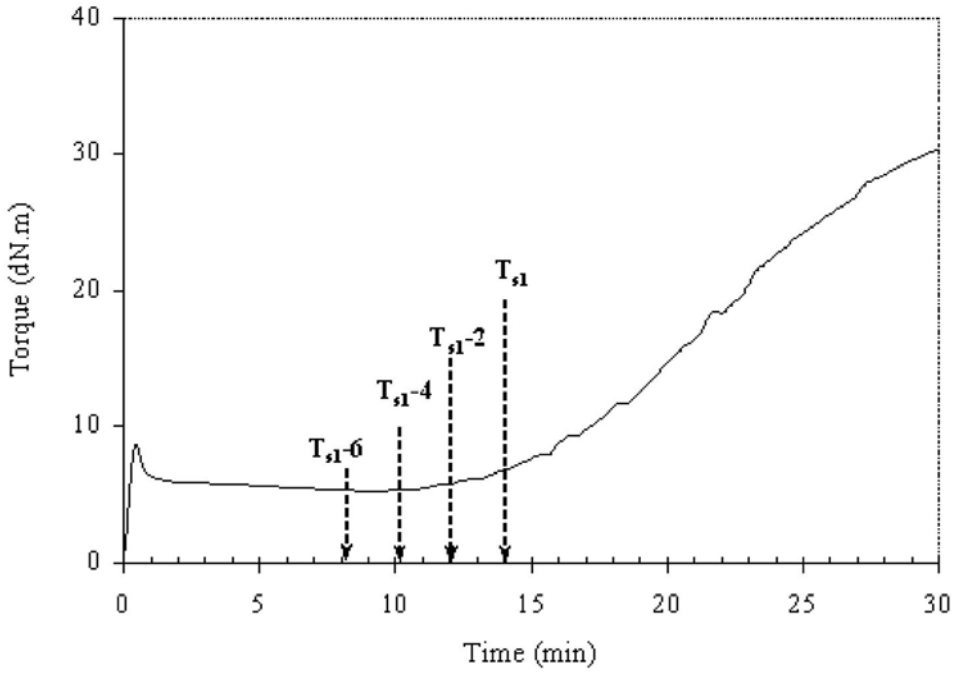
For Peer Review

TABLE V

Cure characteristics of the simple and reactive 50/50 NR/EPDM gum and filled blends with TBBS accelerator (The EPDM preheating time = T_{s1}-1.5 min for the reactive blends).

Blend type	Cure property at 150 °C				
	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H - M_L (dN.m)	Scorch time (min)	Cure time (min)
Gum-Simple	3.57	22.91	19.34	7.60	16.31
Gum-Reactive	3.29	24.11	20.82	2.28	9.78
Filled-Simple	5.93	39.44	33.51	4.00	12.50
Filled-Reactive	5.44	36.19	30.75	1.75	10.50

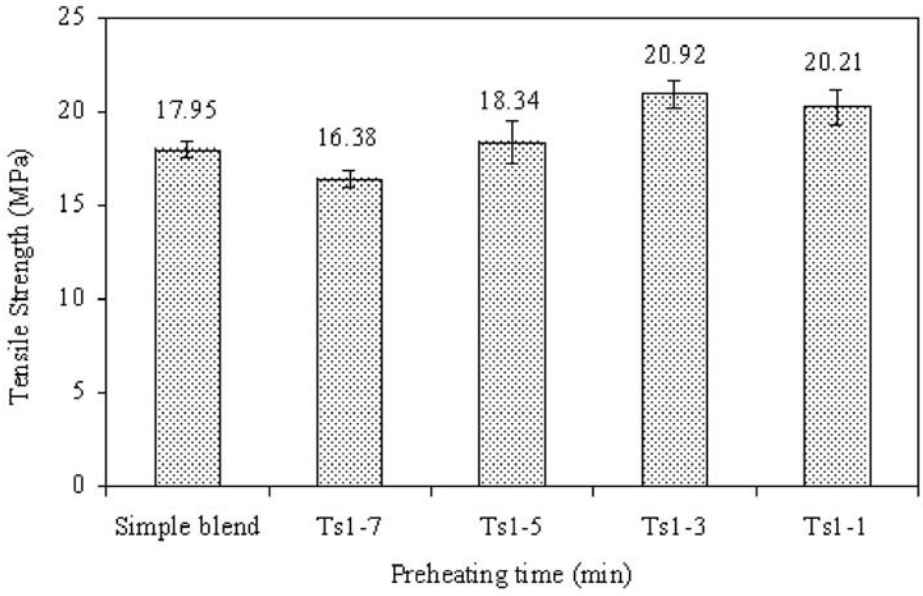
For Peer Review



Example of preheating times assigned in reference to the scorch time of EPDM compound containing TBBS accelerator at 150 C.

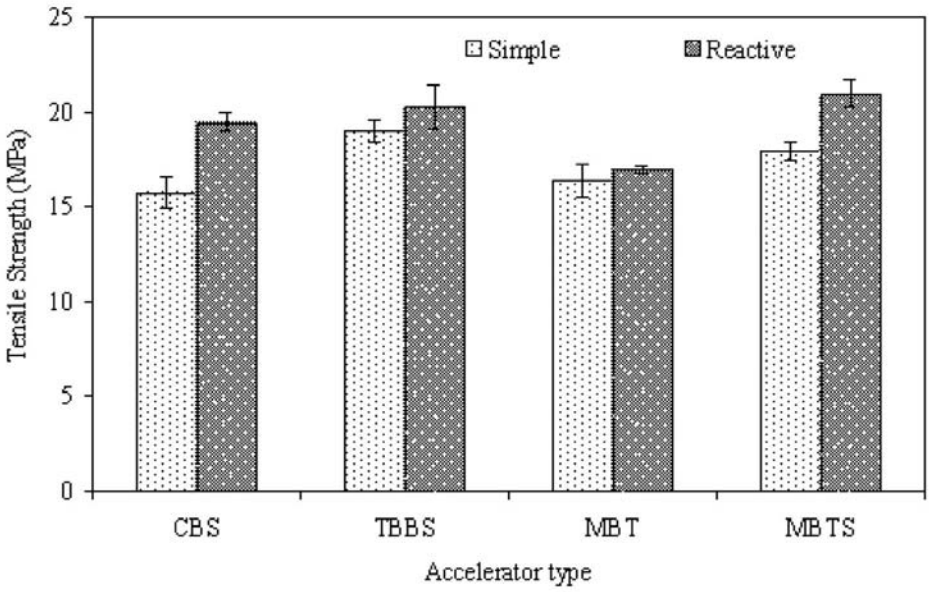
62x44mm (600 x 600 DPI)

Review



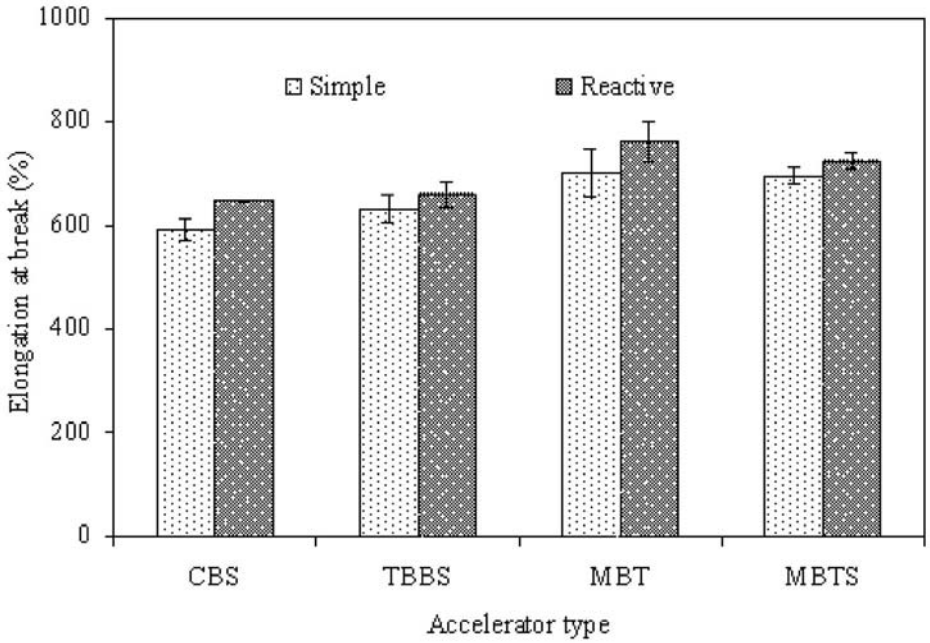
Tensile strength of the simple and reactive 70/30 NR/EPDM blends of varying EPDM preheating times cured with MBTS.
61x42mm (600 x 600 DPI)

Review



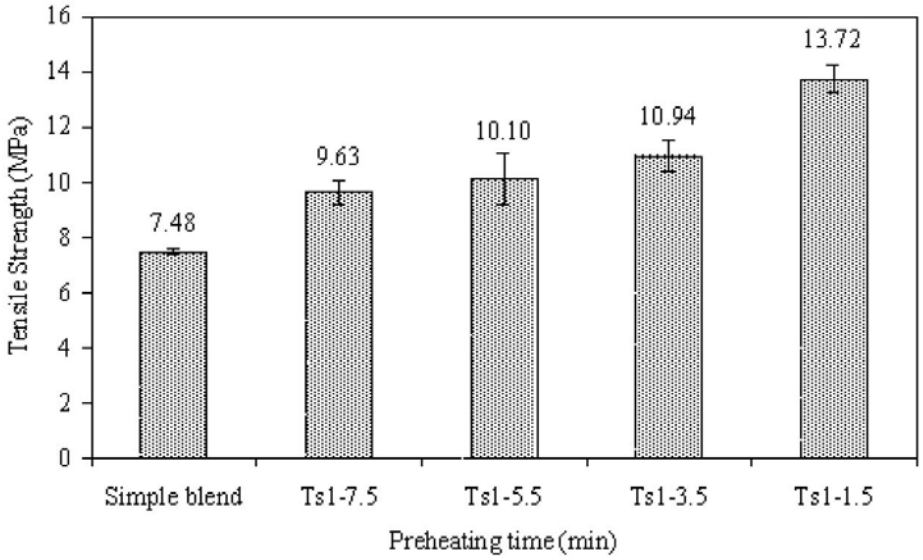
Tensile strength of the simple and optimum reactive 70/30 NR/EPDM blends.
59x39mm (600 x 600 DPI)

Review



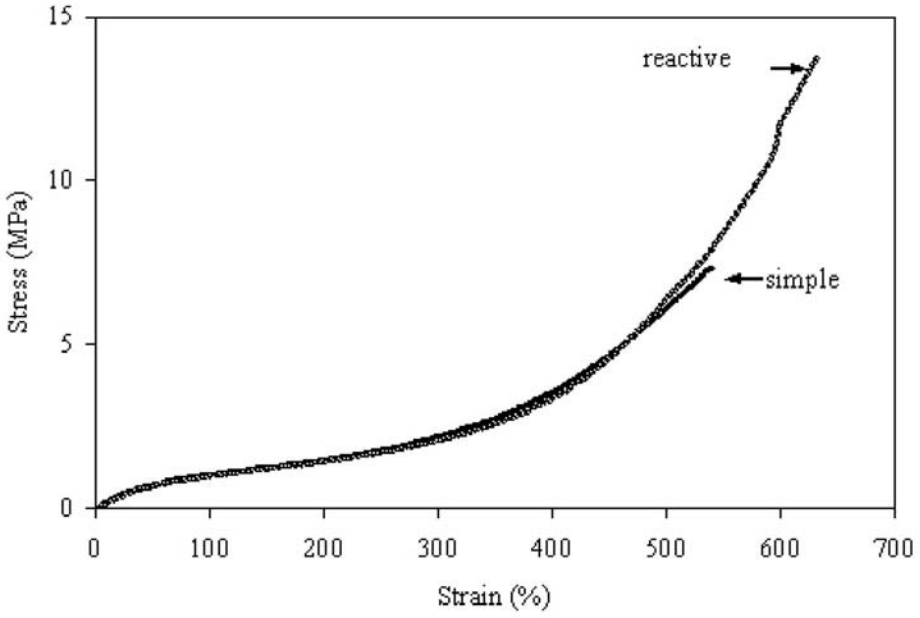
Elongation at break of the simple and optimum reactive 70/30 NR/EPDM blends.
62x44mm (600 x 600 DPI)

Review



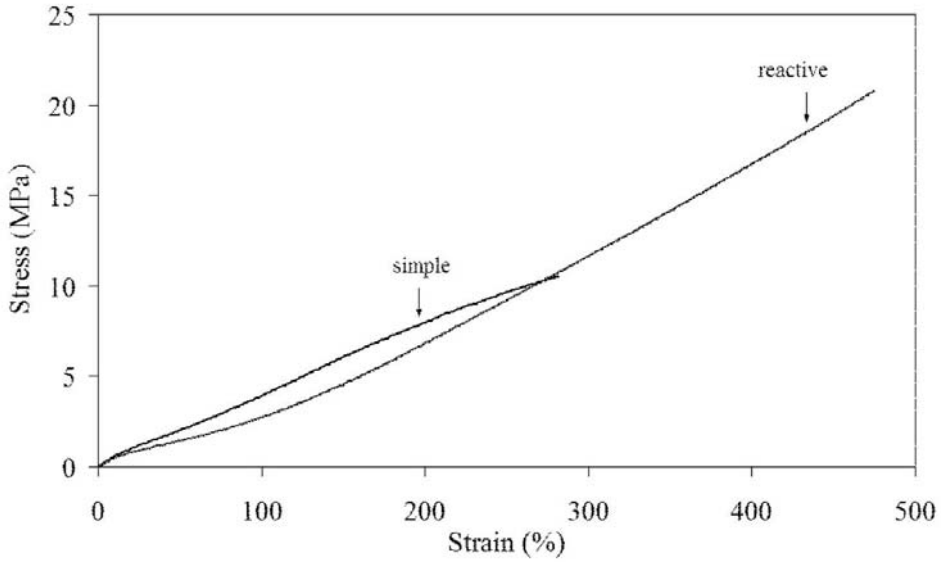
Tensile strength of the simple and reactive 50/50 NR/EPDM gum blends of varying EPDM preheating times cured with TBBS.
55x35mm (600 x 600 DPI)

Review



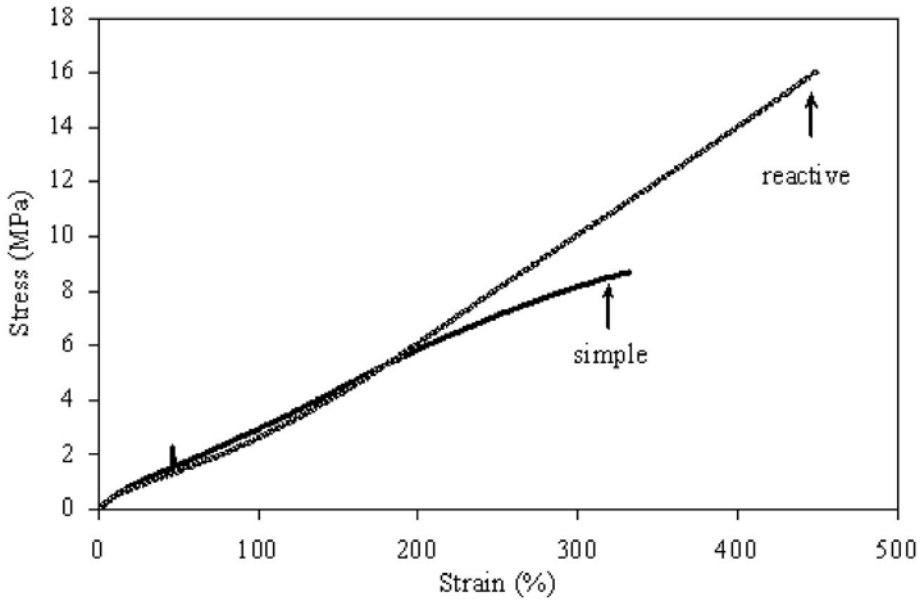
Stress-strain curves of the simple and reactive (Ts1-1.5) 50/50 NR/EPDM gum blends with TBBS accelerator.
61x42mm (600 x 600 DPI)

Review



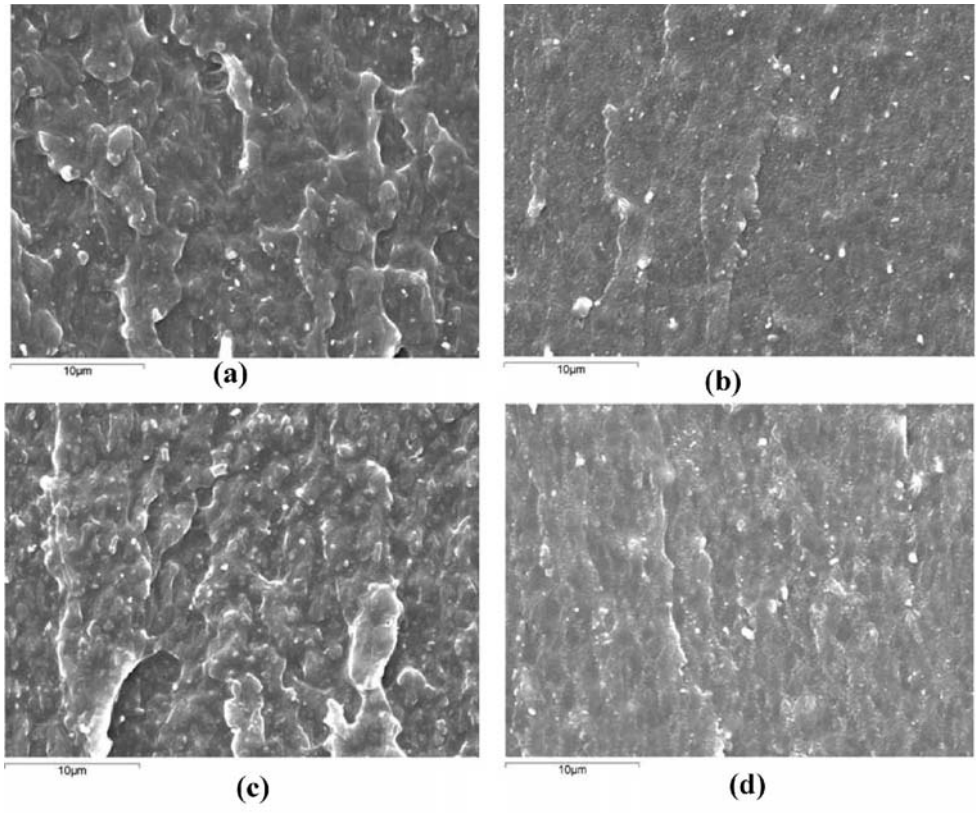
Stress-strain curves of the simple and reactive (Ts1-1.5) 70/30 NR/EPDM blends filled with 50 phr of N-550.
54x33mm (600 x 600 DPI)

For Review

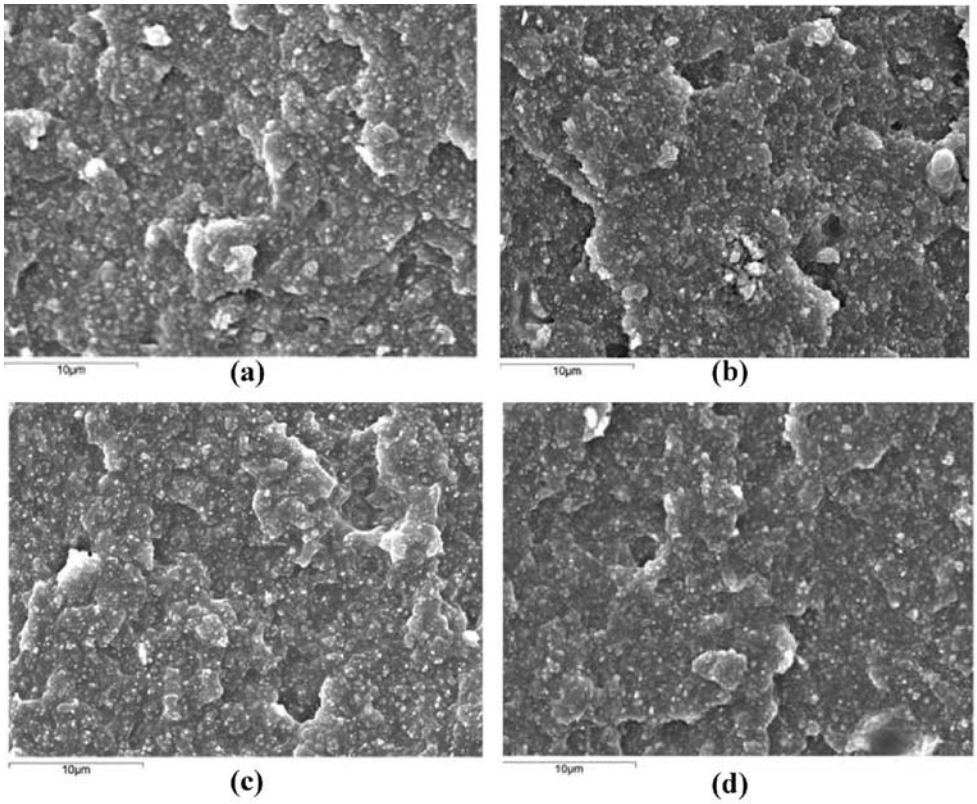


Stress-strain curves of the simple and reactive 50/50 (Ts1-1.5) NR/EPDM blends filled with 50 phr of N-550.
58x38mm (600 x 600 DPI)

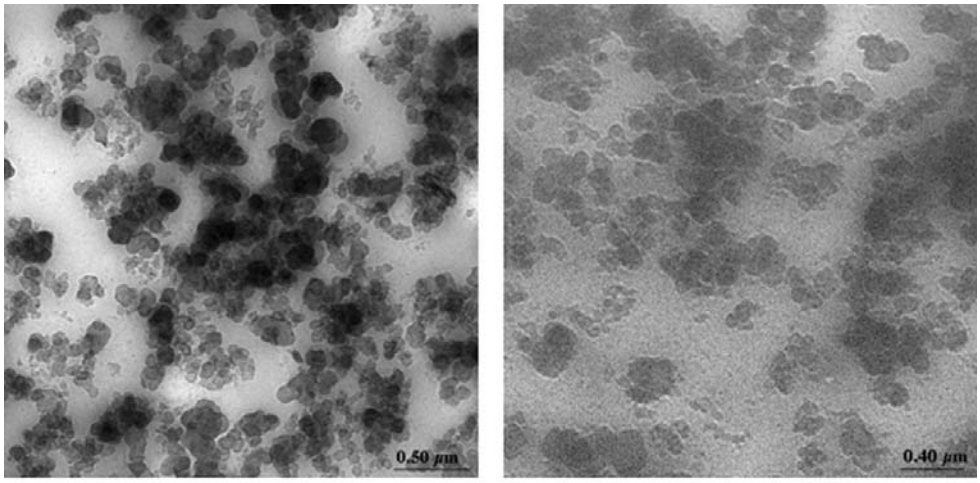
For Review



SEM micrographs of the tensile fractured surfaces of the gum blend vulcanizates at the magnification of X3500: (a) 70/30 NR/EPDM-simple; (b) 70/30 NR/EPDM-reactive; (c) 50/50 NR/EPDM-simple; (d) 50/50 NR/EPDM-reactive.
88x74mm (600 x 600 DPI)



SEM micrographs of the tensile fractured surfaces of the blend vulcanizates filled with 50 phr of N-550 at the magnification of X3500: (a) 70/30 NR/EPDM-simple; (b) 70/30 NR/EPDM-reactive; (c) 50/50 NR/EPDM-simple; (d) 50/50 NR/EPDM-reactive.
88x73mm (600 x 600 DPI)



TEM micrographs of the blend vulcanizates filled with 50 phr of N-550 at the magnification of X6000: (a) 50/50 NR/EPDM-simple; (b) 50/50 NR/EPDM-reactive.
50x28mm (600 x 600 DPI)

For Review