



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยหลังปริญญาเอก

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการไหลกับ

ขนาดอนุภาคยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมระหว่าง

ยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์

โดย นาย ชาคritt สิริสิงห และคณะ

มิถุนายน 2544

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยหลังปริญญาเอก

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการไหลกับ

ขนาดอนุภาคยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมระหว่าง

ยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์

คณะผู้วิจัย

สังกัด

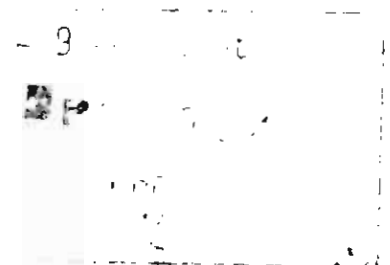
1. ผศ. ดร. ชาครีต สิริสิงห

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

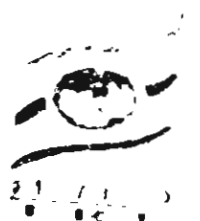
2. ศ. ดร. เสาวรภย์ ลิ้มเจริญ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย



ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป



บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: PDF/16/2542

ชื่อโครงการ: การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการไหลกับขนาดอนุภาคยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์

ชื่อนักวิจัย: ผศ. ดร. ชาศริต สิริสิงห
ศ. ดร. เสาวรภย์ ลิ้มเจริญ

E-mail Address: sccsr@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 1 กค. 2542 – 30 มิย. 2544

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ สัดส่วนของยางผสม (blend ratio) สภาวะการผสม (mixing conditions) สัดส่วนความหนืด (viscosity ratio) สารตัวเติม (filler) และสารช่วยให้เข้ากัน (compatibiliser) จากนั้นเป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่าง ขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสมกับสมบัติด้านต่างๆ โดยเฉพาะด้านความคงทนต่อน้ำมัน (oil resistance) ของยางผสมที่เตรียมได้ จากผลการทดลองพบว่าขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมที่ทำการศึกษา จะมีขนาดเล็กลงเมื่อ (ก) ทำการลดสัดส่วนของยางธรรมชาติที่กระจายตัว (ข) ทำการผสมที่เวลาการผสมมากขึ้น แต่ไม่เกิน 25 นาที (ค) ใช้ระบบยางผสมที่มีสัดส่วนความหนืดต่ำ และ (ง) มีการเติมสารตัวเติมลงในระบบยางผสม ส่วนสารช่วยให้เข้ากันที่ศึกษา อันได้แก่ maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (EOR-g-MA) หรือ maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (EPDM-g-MA) ทำให้อนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ในกรณีทั่วไปความทนน้ำมันของยางผสมที่เตรียมได้จะสูงขึ้น เมื่ออนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมมีขนาดเล็กลง ยกเว้นในระบบยางผสมที่มีการเติม liquid natural rubber (LNR) เพื่อปรับสัดส่วนความหนืด พบว่ามีการทนน้ำมันลดลง แม้ว่าจะมีอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมขนาดเล็กลง

ส่วนงานวิจัยในอนาคตที่คาดว่าจะทำคือศึกษาระบบพอลิเมอร์ผสมระบบอื่นที่เน้นการทนน้ำมันและความร้อนโดยอาศัยความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ ซึ่งงานวิจัยในอนาคตนี้จะเน้นการใช้ยางธรรมชาติมาช่วยผสมเพื่อลดต้นทุนของการใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์

คำหลัก: ความทนน้ำมัน สัณฐานวิทยา ยางผสม ยางธรรมชาติ ยางไนไตรล์

ABSTRACT

Project Code: PDF/16/2542

Project Title: A study of relationships between physical properties, rheological properties and phase size of rubber dispersed in NR/NBR blend

Investigators: Assistant Professor Chakrit SIRISINHA, Department of Chemistry,
Faculty of Science, Mahidol University
Professor Sauvarop LIMCHAROEN, Department of Chemistry,
Faculty of Science, Mahidol University

E-mail Address: sccsr@mahidol.ac.th

Project Period: 1 July 1999 – 30 June 2001

The research project aims to investigate factors controlling phase size in the blend of natural rubber and nitrile rubber (NR/NBR blend), where NR is a dispersed phase in NBR matrix. The factors to be studied include blend ratio, mixing conditions, viscosity ratio, the additions of fillers and compatibilisers. Thereafter, the relationships between NR phase size and properties, particularly oil resistance are to be drawn. The morphological results obtained show that the NR dispersed phase size decreases with (i) decreasing NR content, (ii) increasing mixing time up to 25 minutes, (iii) decreasing viscosity ratio and (iv) adding filler. By contrast, it has been found that neither maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (EOR-g-MA) nor maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (EPDM-g-MA) could function as a compatibiliser in the blend system studied, and both cause an increase in phase size. The relationship between NR phase size and properties of the blends reveals an increase in oil resistance as NR phase size decreased, with an exception in the case where liquid natural rubber (LNR) is used for controlling the viscosity ratio, i.e. a reduction in phase size does not increase oil resistance of the blend.

Further work of the present research project is a control of blend morphology in other blend system where NR is used to reduce the production cost, based on the knowledge obtained from the present research project.

Keywords: oil resistance, phase morphology, rubber blend, natural rubber, nitrile rubber

EXECUTIVE SUMMARY

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่ายางแต่ละชนิดจะมีคุณสมบัติเด่นเฉพาะตัวที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดได้แก่ ยางธรรมชาติซึ่งเป็นยางที่มีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical properties) สูง แต่มีความคงทนต่อน้ำมัน (oil resistance) ต่ำ ในขณะที่ยางไนไตรล์ (nitrile rubber) ซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่มีความเป็นขั้ว (polarity) สูง จะมีความคงทนต่อน้ำมันที่ดี แต่มีความแข็งแรงเชิงกลค่อนข้างต่ำ ดังนั้นวิธีหนึ่งที่สามารถใช้ในการที่จะทำการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่มีคุณสมบัติที่ดีทั้งในด้านความแข็งแรงเชิงกลและด้านความคงทนต่อน้ำมัน คือการนำเอายางทั้ง 2 ชนิดมาทำการผสมกัน (rubber blending)

อย่างไรก็ตามปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกลของระบบยางผสมได้แก่ ขนาดของอนุภาคเม็ดยาง (particle size) ที่กระจายตัวอยู่ในยางผสม ซึ่งในทางปฏิบัติแล้วการตรวจสอบขนาดของอนุภาคเม็ดยางอย่างเป็นระบบนี้มักถูกมองข้ามไป แต่จะใช้วิธีการลองผิด-ลองถูกอย่างไม่เป็นระบบในการที่จะผลิตยางผสมขึ้นมา ซึ่งจะเป็นการสิ้นเปลืองวัตถุดิบและเวลาค่อนข้างมาก

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของโครงการวิจัยหลังปริญญาเอก PDF 16/2542 นี้จะเป็นการศึกษาระบบยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ โดยจะเน้นไปที่ปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวอยู่ในยางผสม อันได้แก่ เวลาที่ใช้ในการผสม (mixing time) ความเร็วรอบของการผสม (rotor speed) อัตราส่วนความหนืดของยาง (viscosity ratio) การเติมสารตัวเติม (filler) และสารเคมีที่ช่วยในการเข้ากันของยางผสม (compatibiliser) จะเห็นได้ว่าเมื่อเราสามารถเข้าใจถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์แล้ว นั่นก็หมายถึงการใช้ผลการทดลองที่ได้เป็นแนวทางในการทำนาย และควบคุมสมบัติด้านต่างๆของยางผสม อาทิเช่น ความคงทนต่อน้ำมัน โดยอาศัยการควบคุมขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสม

ผลการทดลองที่ได้ พบว่าขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมที่ทำการศึกษาจะเล็กลงเมื่อ (ก) ทำการลดสัดส่วนของยางที่กระจายตัว (ข) ทำการผสมที่เวลาการผสมมากขึ้น แต่ไม่เกิน 25 นาที (ค) ใช้ระบบยางผสมที่มีสัดส่วนความหนืดต่ำ และ (ง) มีการเติมสารตัวเติมลงในระบบยางผสม ส่วนการใช้ maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (EOR-g-MA) หรือ maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (EPDM-g-MA) พบว่าทำให้ยางผสมมีขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมใหญ่ขึ้น ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างความทนน้ำมันกับขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสม พบว่า ในกรณีทั่วไปความทนน้ำมันของยางผสมที่เตรียมได้จะสูงขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคของ

เมื่อยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมเล็กลง ยกเว้นในระบบยางผสมที่มีการเติม liquid natural rubber (LNR) เพื่อปรับสัดส่วนความหนืด พบว่ามีการหน่น้ำมันที่ลดลง แม้ว่าจะมีอนุภาคของเมื่อยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมขนาดเล็กลง

ผลการทดลองที่ได้จากโครงการนี้ ก่อให้เกิดความสนใจที่จะศึกษาต่อไปในเรื่องความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติด้านการหน่น้ำมันและคว เวิร์น กับขนาดอนุภาคของเมื่อยางที่กระจายตัวในระบบพอลิเมอร์ผสมระบบอื่น โดยเน้นการใช้อย่างรวบรวมซึ่เดิมมาช่วยผสมเพื่อลดต้นทุนของการใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีราคาแพง

เนื้อหางานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาระบบยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ โดยจะเน้นไปที่ปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวอยู่ในยางผสม อันได้แก่ เวลาที่ใช้ในการผสม (mixing time) ความเร็วรอบของการผสม (rotor speed) อัตราส่วนความหนืดของยางแต่ละชนิด (viscosity ratio) และ สารเคมีที่ช่วยในการเข้ากันของยางผสม (compatibiliser) นอกจากนี้เมื่อเราสามารถควบคุมขนาดอนุภาคของเม็ดยางให้มีขนาดตามต้องการแล้ว เราจะทำการศึกษาผลของขนาดอนุภาคของเม็ดยางต่อสมบัติด้านต่างๆของระบบยางผสมที่ทำการศึกษา อาทิเช่น ความแข็งแรงเชิงกล หรือ ความคงทนต่อน้ำมัน

วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ศึกษาถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์
2. ศึกษาเพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่าง ขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสมกับสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ความคงทนต่อน้ำมัน (oil resistance) และสมบัติด้านการไหล (rheological properties) ของยางผสม
3. ศึกษาผลของสารตัวเติม (filler) ชนิดต่างๆที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดอนุภาคของเม็ดยาง ที่กระจายตัวในยางผสม ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ความคงทนต่อน้ำมัน (oil resistance) และสมบัติด้านการไหล (rheological properties) ของยางผสม
4. นำผลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้มาใช้เป็นแนวทางในการทำนาย และควบคุมสมบัติเชิงกล ความคงทนต่อน้ำมัน และสมบัติด้านการไหล โดยอาศัยการควบคุมขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสม

สารเคมี เครื่องมือ และสูตรยางที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี เครื่องมือ และสูตรยางที่ใช้ในงานวิจัยแสดงไว้ในตารางที่ 1 ถึง 3 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

Chemical name	Grade/Supplier
Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR)	N230S (35% Bound Acrylonitrile content)/Japan Synthetic Rubber (JSR) Co., Ltd., Japan
Natural Rubber (NR)	STR 5,Thailand (ML1+4 @ 100 °C = 94, 72 [*])
Liquid Natural Rubber (LNR)	In-house preparation; $\overline{M}_v = 8,413$
Epoxidised Liquid Natural Rubber (ELNR)	In-house preparation; % Epoxide content = 24.46; $\overline{M}_v = 9,772$
Maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (EOR-g-MA)	In-house preparation; % MA $\approx$ 0.5
Maleic anhydride grafted ethylene-propylene diene rubber (EPDM-g-MA)	ROYALTUF 490 (% MA $\approx$ 1)/ Uniroyal company Inc.
Dicumyl peroxide (DCP)	Percumyl D/ Chemmin Co., Ltd., Thailand
Carbon black	N660, N330, N220 /Thai carbon product Co., Ltd., Thailand
Silica	HiSil 255/PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand
Commercial silane-treated silica	Ciptane 255LD /PPG Industries Inc., Thailand
Osmium tetroxide (OsO ₄)	E.M. (1% in aqueous) / BecThai Co., Ltd., Thailand
Hydraulic oil	TELLUS 100 / Shell Co., Ltd., Thailand (ASTM oil No.5)

* = Use in the study of viscosity, filler and compatibiliser effects

ตารางที่ 2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

Apparatus	Supplier/Trade Mark
Internal Mixer	Local – made Banbury internal mixer, Haake Rheomix 90
Two-Roll Mill	Labtech model LRM 150, Nishimura NS76
Oscillating Disc Rheometer	Monsanto model 100S
Mooney Viscometer	Monsanto model 1500
Hydraulic Hot Press	Wabash Genesis Series Model G30H
Tensile Tester	Instron Universal Tester model 4301
Hardness Tester	Zwick D-7900 Durometer (Shore A)
Optical Microscope	Olympus model SC-35

ตารางที่ 3 สูตรยางที่ใช้ในการทดลอง

Ingredients	Part per hundred of rubber (phr)
Rubber ^a	100.0
DCP	1.5
LNR	0.0, 5.0 ^b
ELNR	0.0, 5.0 ^b
Carbon Black	0.0, 20.0 ^c
Silica	0.0, 20.0 ^c
EOR-g-MA	0.0, 3.0 ^d , 5.0 ^d , 7.0 ^d
EPDM-g-MA	0.0, 3.0 ^d , 5.0 ^d , 7.0 ^d

a = Blend ratios of NR/NBR used for this study were 100/0, 80/20, 50/50, 30/70, 80/20, 0/100.

b = Used in the study of viscosity effect

c = Used in the study of filler effect

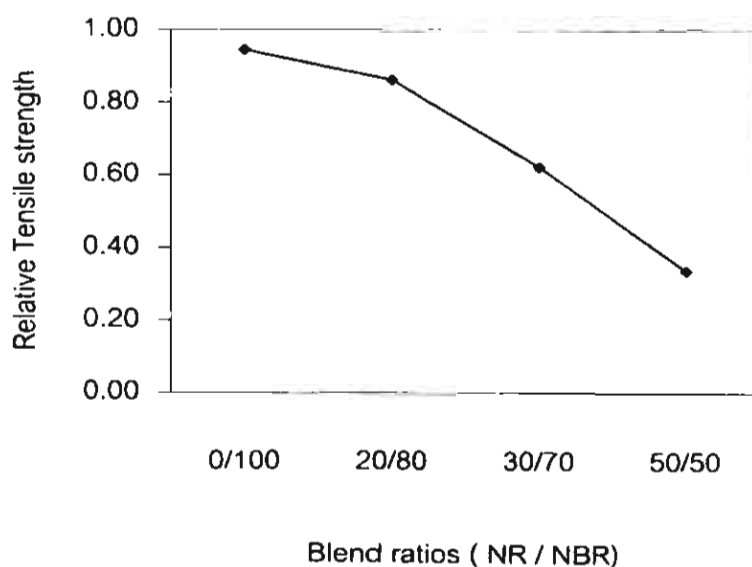
d = Used in the study of compatibiliser effect

ผลงานวิจัยที่ได้รับ

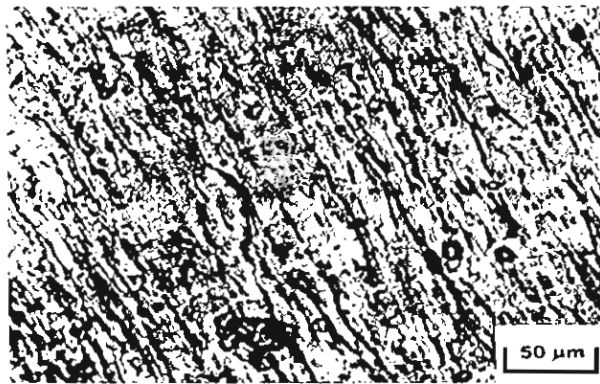
1 การเลือกสัดส่วนของยางผสมที่เหมาะสม

เนื่องจากการทดลองนี้จะเน้นถึงความทนน้ำมันของยางผลิตภัณฑ์ ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกใช้ค่าเปรียบเทียบ Tensile strength ก่อนและหลังการแช่น้ำมัน (Relative tensile strength) แทนการใช้ค่า Absolute tensile strength เนื่องจากค่า Relative tensile strength เป็นค่าที่ไม่ขึ้นกับตัวแปรต่างๆ โดยเฉพาะน้ำหนักโมเลกุลที่เปลี่ยนไป เนื่องจากการแปรเปลี่ยนสภาวะของการผสม (mixing conditions) ซึ่งค่า Relative tensile strength จะหาได้จากอัตราส่วนระหว่างค่า tensile strength ภายหลังและก่อนการแช่น้ำมัน

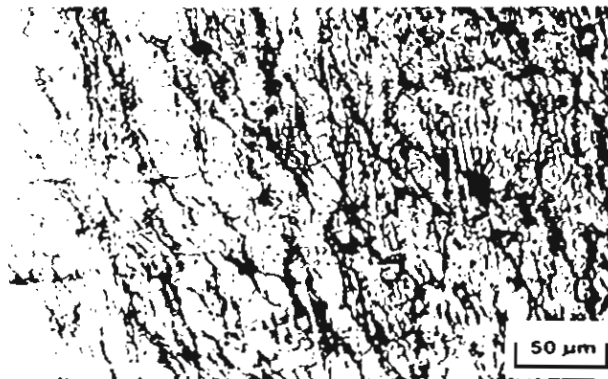
จากผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่าที่ blend ratio ของ NR/NBR blend เท่ากับ 20/80 ให้ค่า Relative tensile strength ที่สูงใกล้เคียงกับค่าของยาง NBR โดยเป็นผลจากการที่ยางไนไตรล์จะเป็น matrix phase โดยมียางธรรมชาติเป็น dispersed phase ดังแสดงในรูปที่ 2 จากรูปที่ 2 จะเห็นได้ว่าขนาดของ NR dispersed phase จะเล็กลงเมื่อปริมาณของ NR ในยางผสมมีค่าสูงขึ้น ในขั้นตอนเบื้องต้นของการวิจัยนี้ผู้วิจัยจึงเลือกใช้สัดส่วน NR/NBR เท่ากับ 20/80 เพื่อใช้ในการศึกษาในขั้นตอนถัดไป



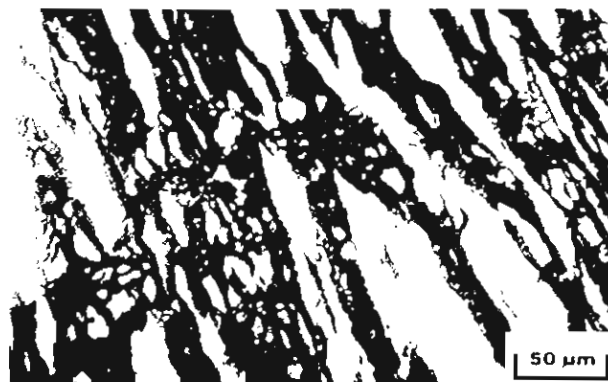
รูปที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Relative tensile strength กับ Blend ratio



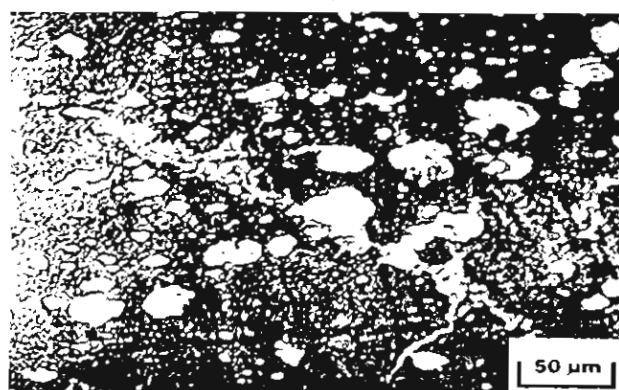
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 2

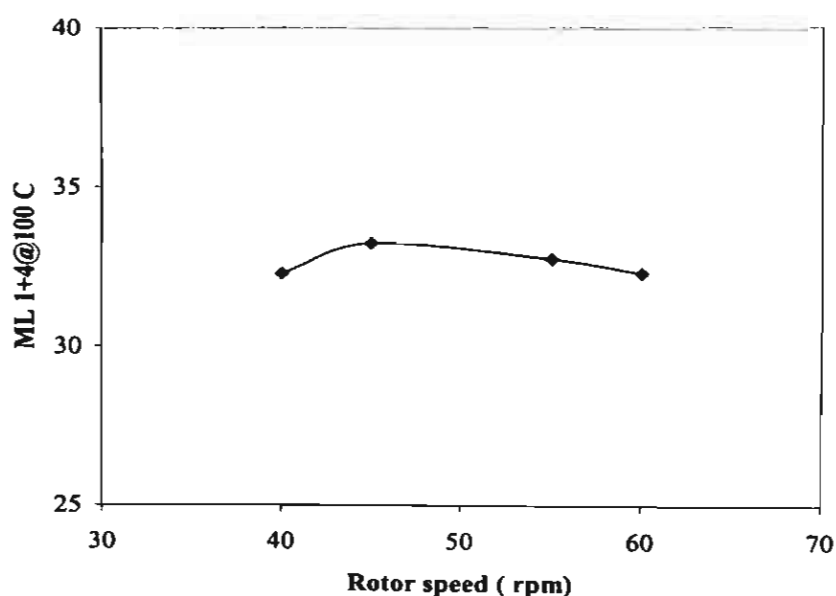
Blend morphology ของยางผสมของ NR/NBR ที่สัดส่วนต่างๆ: (a) 10/90; (b) 20/80; (c) 50/50; (d) 80/20

2 การศึกษาผลของ mixing conditions ที่มีต่อ Mooney viscosity, relative tensile strength และ phase morphology

2.1 ผลของ rotor speed

รูปที่ 3 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Mooney viscosity กับ rotor speed ที่ใช้ในการผสม จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลง rotor speed ไม่ส่งผลต่อค่า Mooney viscosity เท่าใดนัก ซึ่งตามปกติการเพิ่ม rotor speed ควรจะส่งผลให้เกิด mastication ที่มากขึ้น ทำให้อย่างผสมมี Mooney viscosity ที่ลดลง แต่จากการวิจัยนี้คาดว่า การเพิ่ม rotor speed ให้สูงขึ้นทำให้ shear heating สูงขึ้นและส่งผลให้ความร้อนของระบบ (heat build-up) สูงขึ้น ซึ่งอุณหภูมิของยางที่สูงขึ้นนี้จะทำให้ shear viscosity ของยางลดลง และนั่นก็หมายถึงการลดลงของ shear stress ในเครื่องผสม ซึ่งผลที่เกิดขึ้นจะไปหักล้างกับผลของ mastication ทำให้ผลการทดลองที่ได้มีค่า Mooney viscosity ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน

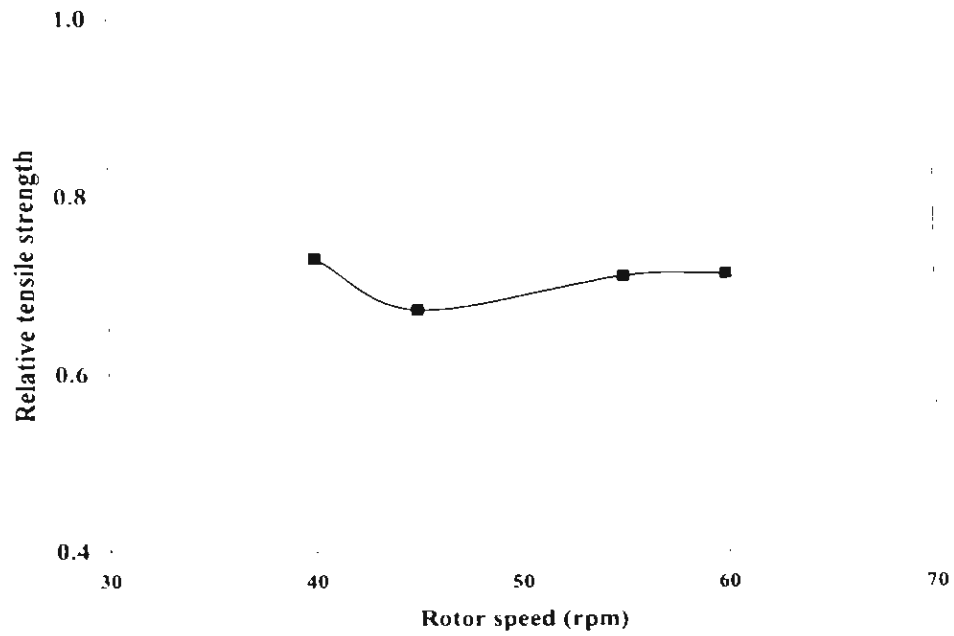
ในการเพิ่ม rotor speed ให้สูงขึ้นนี้ นอกจากจะก่อให้เกิด shear heating แล้ว ยังส่งผลให้เกิดการลดลงของ shear viscosity และเกิดการเพิ่มขึ้นของ elasticity ของพอลิเมอร์ เนื่องจากสมบัติ viscoelasticity ของพอลิเมอร์ ซึ่งจะขัดขวางการลดลงของขนาดของ dispersed phase เมื่อทำการเพิ่ม rotor speed (ดังจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป)



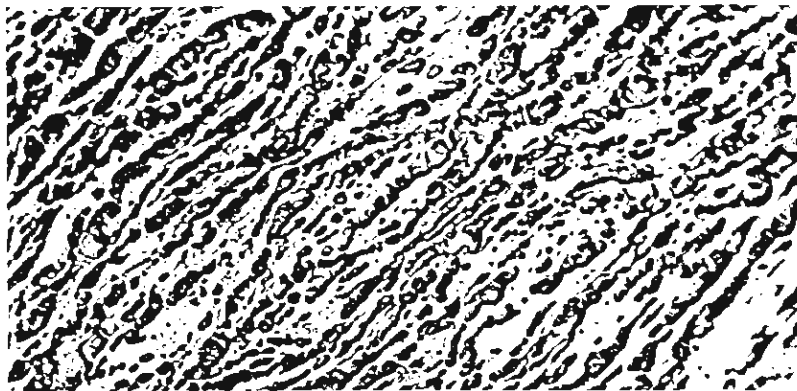
รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Mooney viscosity กับ rotor speed

รูปที่ 4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง relative tensile strength กับ rotor speed ที่ใช้ในการผสม จากการทดลองพบว่าการเพิ่ม rotor speed ในช่วง 40 ถึง 60 rpm มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า relative tensile strength เพียงเล็กน้อย เมื่อพิจารณา phase morphology ของยางผลิตภัณฑ์ที่ผสมโดยใช้ rotor speed ต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่า NR phase กระจายตัวอยู่ใน NBR matrix โดยลักษณะของ dispersed NR จะอยู่ในลักษณะของ elongated structure แทนที่จะเป็นลักษณะ droplet ที่คาดไว้แต่แรก ซึ่งการเกิด elongated structure คาดว่าเกิดจากการที่ NBR matrix มีความหนืดที่ต่ำเกินไป และ/หรือ ความหนืดของ NR dispersed phase สูงเกินไปทำให้ shear stress ที่เกิดขึ้นภายใน NBR matrix ไม่มากพอที่จะทำให้ elongated NR phase ขาดออกเป็น droplet ได้ (รายละเอียดจะขอล่าถึงภายหลังในหัวข้อของการศึกษาผลของ viscosity ratio ระหว่าง NR และ NBR) นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงของ rotor speed พบว่ามีผลต่อลักษณะของ phase morphology น้อยมาก อย่างไรก็ตามที่ rotor speed 60 rpm ลักษณะของ phase morphology ที่เกิดขึ้นจะมีความเป็น droplet มากกว่าตัวอย่างที่เตรียมโดย rotor speed ที่ต่ำ เนื่องจากการใช้ rotor speed สูงจะทำให้ shear rate ที่เกิดขึ้นสูงตามไปด้วยซึ่งจะส่งผลให้ความหนืดของระบบขณะทำการผสมลดลงเพราะยางมีสมบัติ pseudoplastic สำหรับเครื่องผสมที่ใช้ rotor speed สูงสุดที่ทำได้คือ 60 rpm แต่เพื่อเป็นการป้องกันความเสียหายที่อาจเกิดขึ้น ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ rotor speed ที่ 55 rpm ในการทดลองขั้นต่อไป

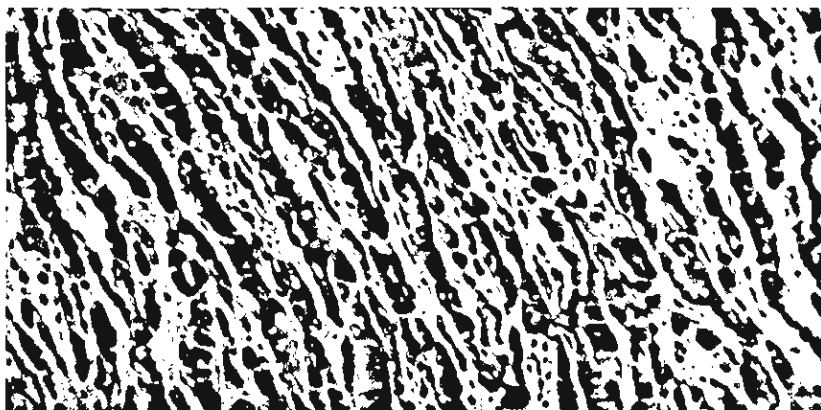
เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง phase morphology ที่เกิดขึ้น และค่า relative tensile strength (ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการทนน้ำมันของผลิตภัณฑ์) พบว่ามีความสัมพันธ์กัน กล่าวคือเมื่อเพิ่ม rotor speed ขนาดของ NR dispersed phase ในยางผสมจะไม่เปลี่ยนแปลง และค่า relative tensile strength ก็ไม่เปลี่ยนแปลงเช่นกัน หรือในอีกนัยหนึ่งค่าความทนน้ำมันของยางผสมน่าจะเกี่ยวข้องกับขนาดของ NR dispersed phase



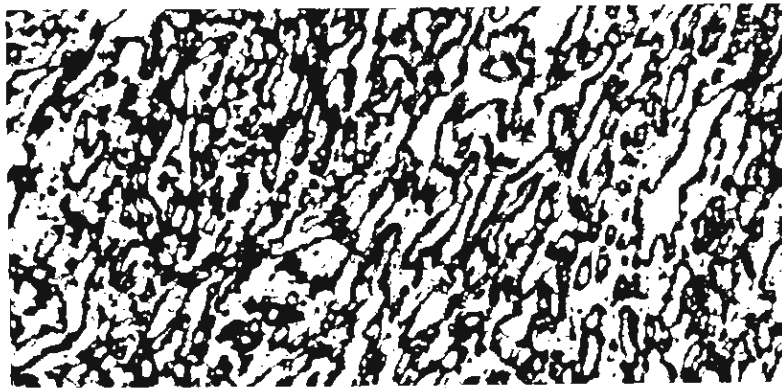
รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Relative tensile strength กับ rotor speed



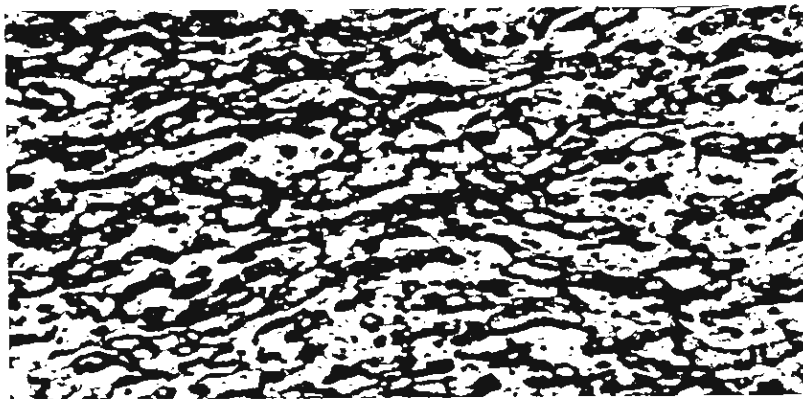
รูปที่ 5a Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ rotor speed 40 rpm (กำลังขยาย 200 เท่า)



รูปที่ 5b Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ rotor speed 45 rpm (กำลังขยาย 200 เท่า)



รูปที่ 5c Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ rotor speed 55 rpm (กำลังขยาย 200 เท่า)



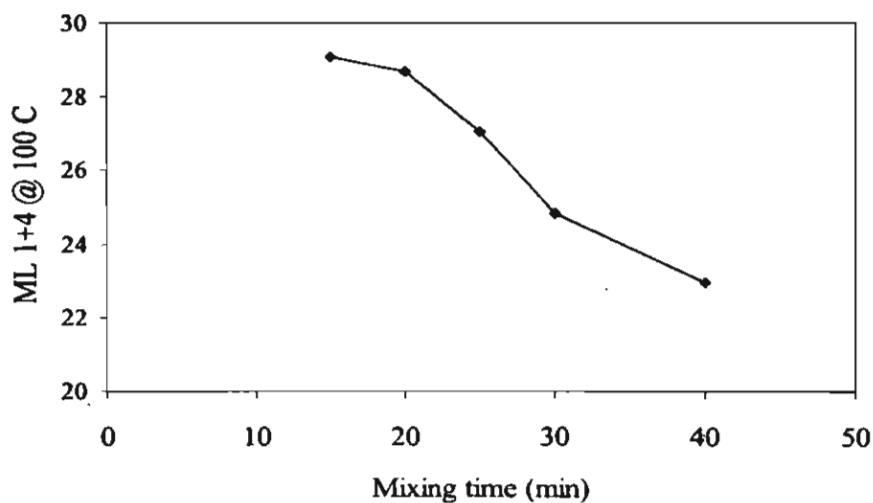
รูปที่ 5d Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ rotor speed 60 rpm (กำลังขยาย 200 เท่า)

2.2 ผลของ mixing time

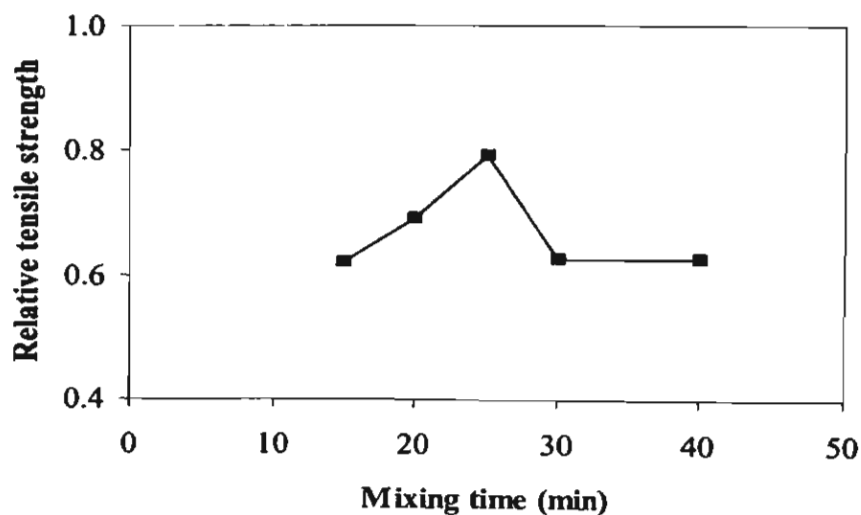
รูปที่ 6 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่าง Mooney viscosity กับ mixing time จะเห็นได้ว่า Mooney viscosity ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเพิ่ม mixing time การลดลงของ Mooney viscosity นี้เป็นผลมาจากการขาดของสายโซ่โมเลกุลอันเนื่องมาจาก mastication effect ในส่วนของอิทธิพลผลของ mixing time ที่มีต่อ relative tensile strength ดังแสดงในรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าในช่วงแรกการเพิ่ม mixing time จะทำให้ค่า relative tensile strength เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดเมื่อ mixing time เท่ากับ 25 นาที การเพิ่ม mixing time หลังจากนั้นจะทำให้ค่า relative tensile strength ลดลงและเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อ mixing time มากกว่า 30 นาที ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับผลของ phase morphology ของยางผสมอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 8 จากรูปที่ 8 จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่ม mixing time ให้มากขึ้น ขนาดของ NR dispersed phase จะเล็กลงเรื่อยๆจนมีขนาดเล็กที่สุดเมื่อ mixing time เท่ากับ 25 นาที จากนั้น NR dispersed phase จะเริ่มเกิด coalescence ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น จากผลทาง morphology จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า phase size ของ NR dispersed phase จะมีผลต่อค่า relative tensile strength เป็นอย่างมาก ในขณะที่ mastication effect จะไม่ส่งผลต่อค่า relative tensile strength ด้วยเหตุผลดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 1 หรือในอีกแง่หนึ่ง phase morphology ของยางผสมมีผลต่อ

ความคงทนต่อน้ำมันเป็นอย่างมาก โดยยางผลิตภัณท์จะมีความคงทนต่อน้ำมันเพิ่มขึ้น เมื่อขนาดของ NR dispersed phase มีขนาดเล็กลง

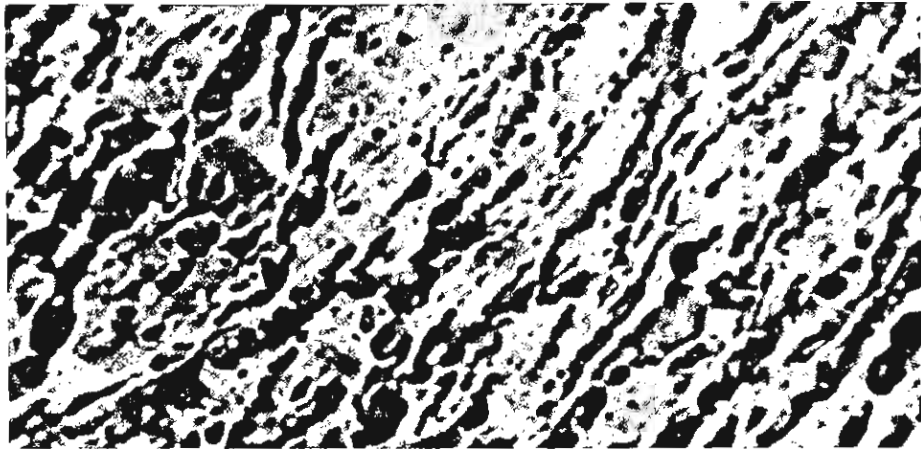
ส่วนคำอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของ NR dispersed phase กับความทนน้ำมัน ที่พบว่ายางผลิตภัณท์จะมีความคงทนต่อน้ำมันเพิ่มขึ้น เมื่อขนาดของ NR dispersed phase มีขนาดเล็กลงนั้น สามารถดูได้จาก model ในรูปที่ 9 ซึ่งจาก model จะเห็นได้ว่าเมื่อยางผลิตภัณท์ถูกจุ่มลงในน้ำมัน NR dispersed phase จะเกิดการบวมตัว (swell) และ failure ก็เกิดขึ้นใน NR phase ที่เกิดการบวมตัวนี้ ในกรณีที่ขนาดของ NR dispersed phase มีขนาดเล็กนั้น surface area ของ NR dispersed phase ที่ถูกห้อมล้อมไว้ด้วย NBR matrix จะมีมาก ส่งผลให้การบวมตัวที่เกิดขึ้นใน NR phase ถูกยับยั้งไว้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อเทียบกับในกรณีที่ขนาดของ NR dispersed phase มีขนาดใหญ่



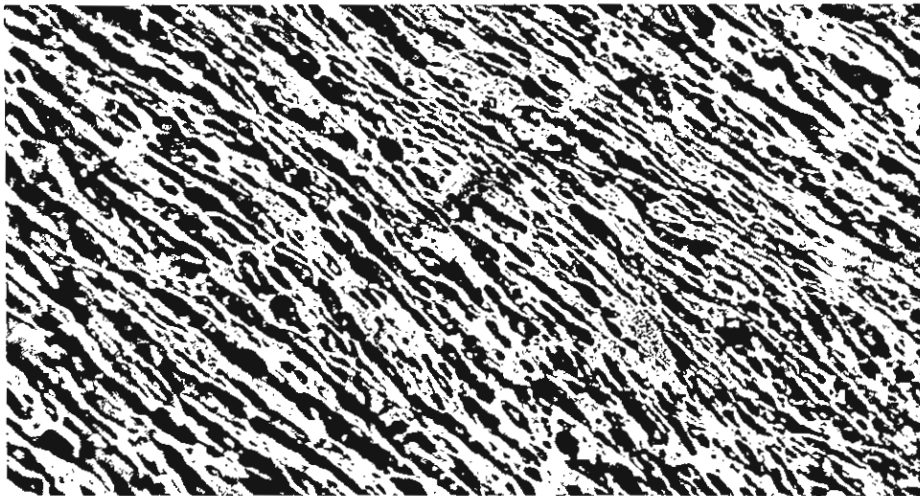
รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Mooney viscosity กับ mixing time



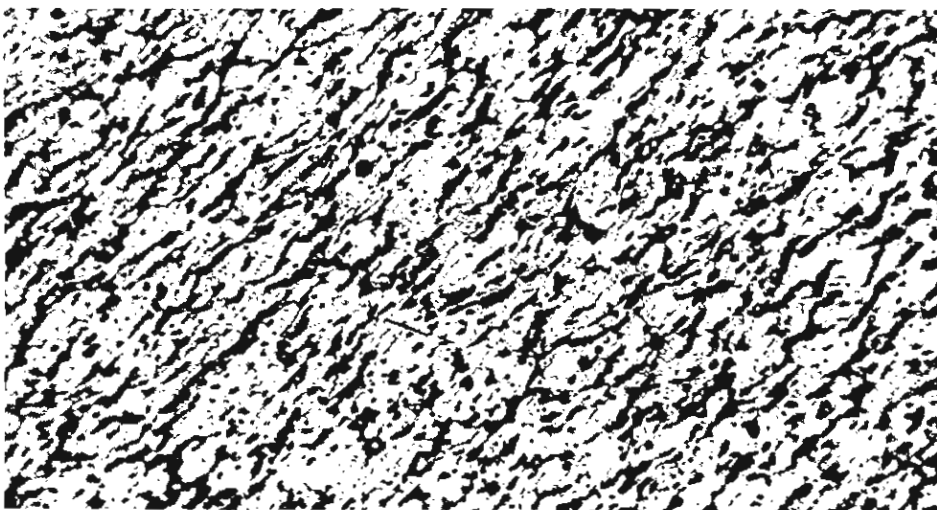
รูปที่ 7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Relative tensile strength กับ mixing time



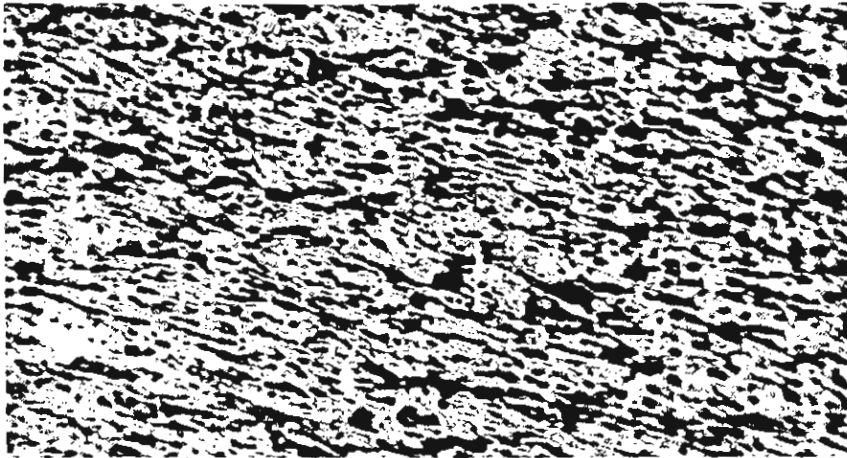
รูปที่ 8a Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ Mixing time 15 นาที (กำลังขยาย 400 เท่า)



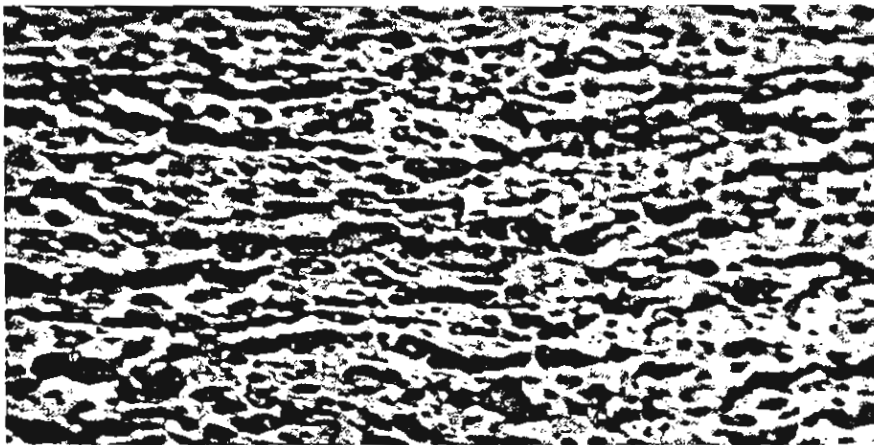
รูปที่ 8b Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ Mixing time 20 นาที (กำลังขยาย 400 เท่า)



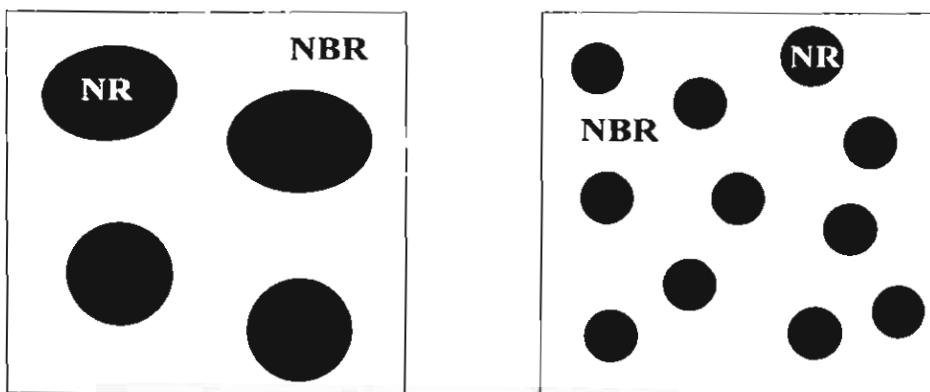
รูปที่ 8c Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ Mixing time 25 นาที (กำลังขยาย 400 เท่า)



รูปที่ 8d Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ Mixing time 30 นาที (กำลังขยาย 400 เท่า)



รูปที่ 8e Micrographs ของชิ้นงานที่ได้จากการผสมที่ Mixing time 40 นาที (กำลังขยาย 400 เท่า)

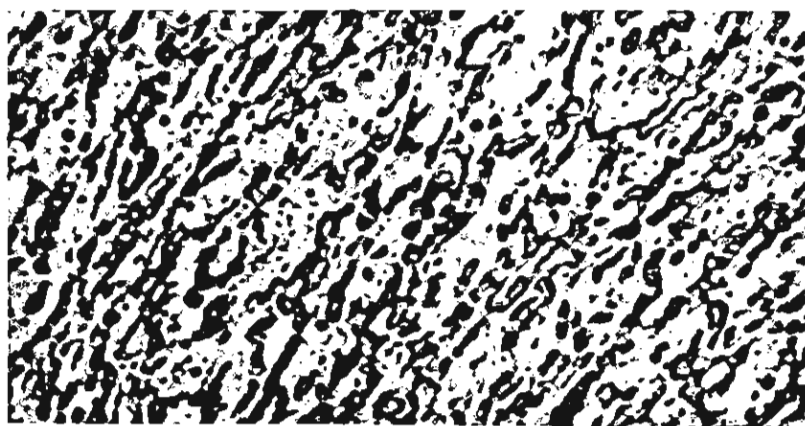


รูปที่ 9

Model ที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของ NR dispersed phase กับความหนืดในยางผสมที่มี NR เป็น dispersed phase ใน NBR matrix

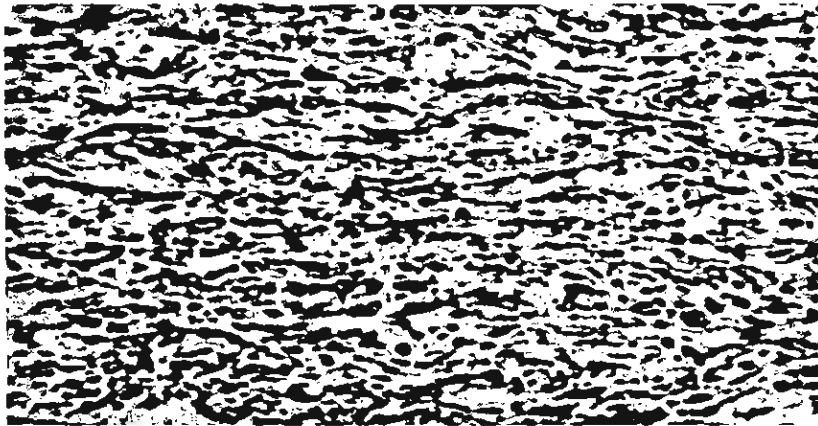
2.3.3 การศึกษาผลของ viscosity ratio ที่มีต่อ relative tensile strength และ phase morphology

จากการทดลองพบว่าสัดส่วนความหนืด (viscosity ratio) ที่มีค่าสูง (ซึ่งหมายถึงการที่ความหนืดของ NR dispersed phase มีค่าสูงกว่าความหนืดของ NBR matrix) ส่งผลให้ขนาดของ NR dispersed phase มีขนาดใหญ่ เนื่องจากการที่ shear stress ที่เกิดขึ้นใน matrix มีค่าไม่เพียงพอที่จะทำให้ dispersed phase แยกออกจากกัน ดังแสดงในรูปที่ 10 จากนั้นเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง phase morphology กับความทนน้ำมันในรูปของ relative tensile strength ดังแสดงในรูปที่ 11 พบว่าผลที่ได้ไม่สอดคล้องกับที่คาดไว้ กล่าวคือ ในระบบยางผสมที่มี viscosity ratio = 0.5 จะมีค่า relative tensile strength ต่ำกว่า และมี phase morphology ที่ประกอบไปด้วย NR dispersed phase ที่มีขนาดเล็กกว่า ในระบบที่มี viscosity ratio = 2.0 โดยคาดว่าจะเกิดจาก dilution effect กล่าวคือในการเตรียมยางผสมที่มี viscosity ratio = 0.5 นั้น จะต้องมีการเติม liquid natural rubber (LNR) ลงไป ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า LNR เป็นยางที่ทนน้ำมันได้ต่ำมากเนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ประกอบกับเป็นยางที่ไม่มีขั้ว (non-polar rubber) ในทางตรงกันข้ามในการเตรียมยางผสมที่มี viscosity ratio = 2.0 นั้น จะต้องมีการเติม epoxidised liquid natural rubber (ELNR) ซึ่งเป็นยางที่มีขั้วลงไป จึงทำให้ระบบที่มี viscosity ratio = 2.0 ทนน้ำมันดีกว่าในระบบที่มี viscosity ratio = 0.5

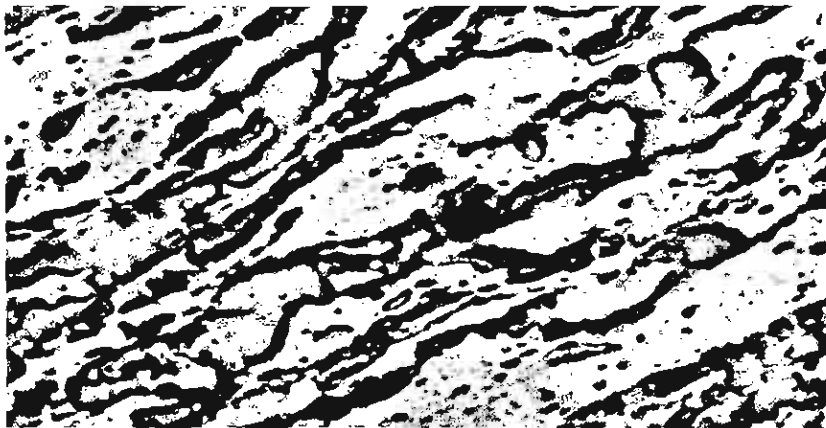


รูปที่ 10a

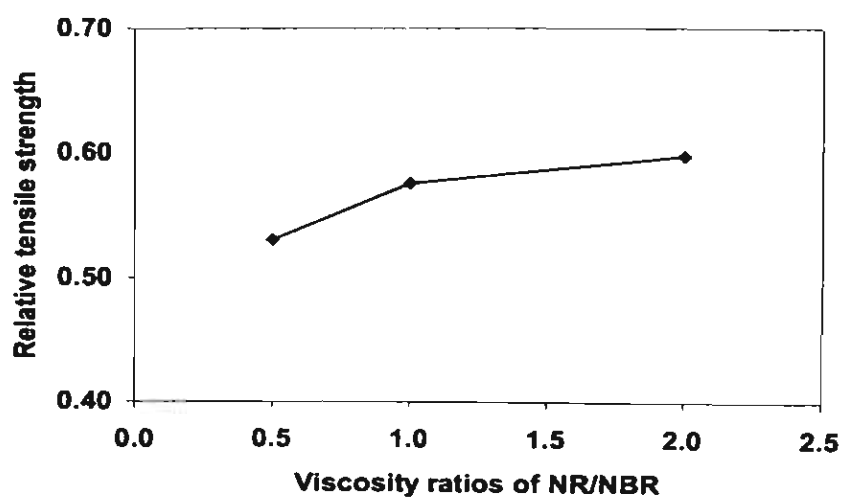
Phase morphology ที่ viscosity ratio = 0.5



รูปที่ 10b Phase morphology ที่ viscosity ratio = 1.0



รูปที่ 10c Phase morphology ที่ viscosity ratio = 2.0

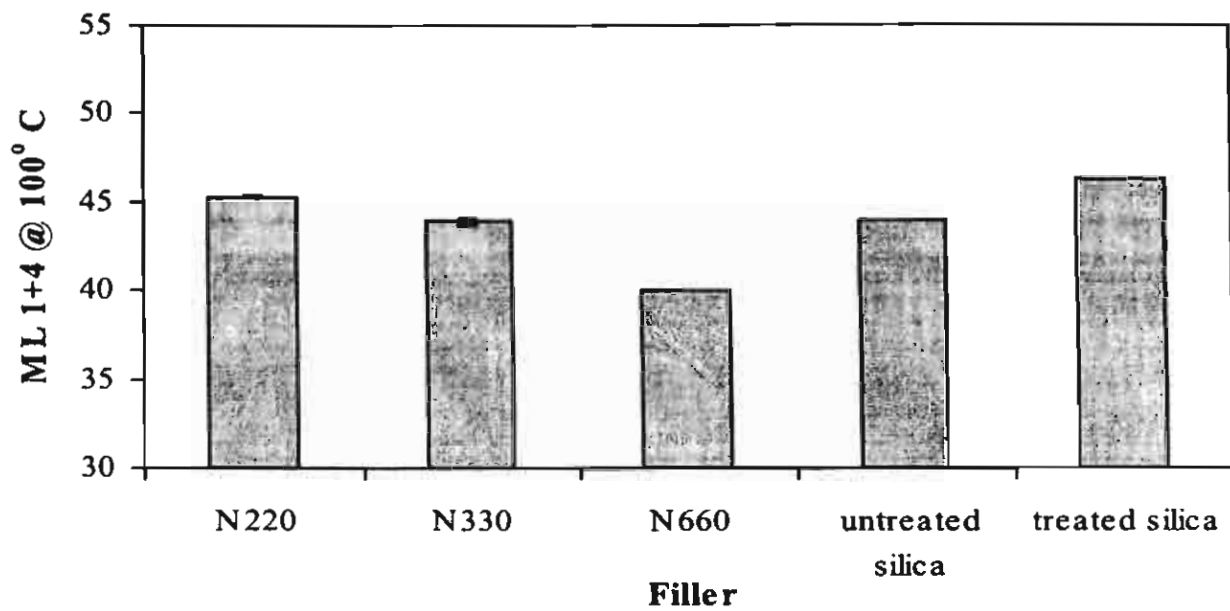


รูปที่ 11 ผลของ viscosity ratio ที่มีต่อ relative tensile strength

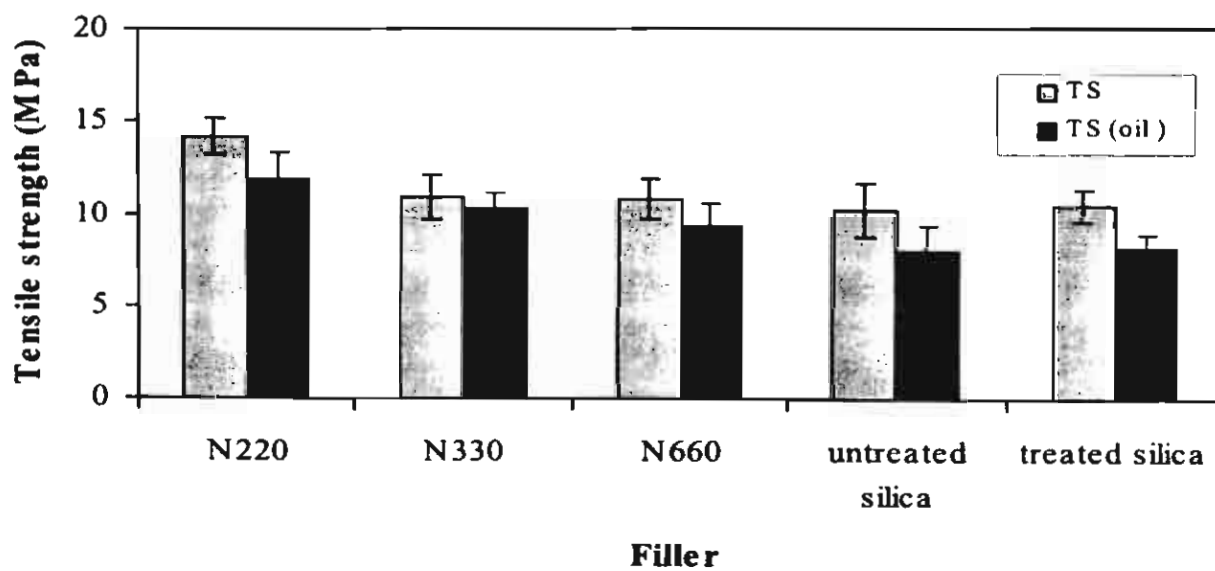
3. การศึกษาผลของสารตัวเติม (filler) ที่มีต่อ Mooney viscosity, relative tensile strength และ phase morphology

จากรูปที่ 12 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า carbon black ชนิดที่มีขนาดอนุภาคเล็ก (N220) จะมี Mooney viscosity สูงที่สุด เนื่องจากว่า N220 มี surface area มาก ดังนั้นจึงสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวกับยางได้ในปริมาณมาก ในทางกลับกัน N660 ซึ่งมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่จะให้ยางผสมที่มี Mooney viscosity ที่ต่ำที่สุด ถ้าเปรียบเทียบในกรณีของ silica ที่เป็น polar filler จะพบว่าการปรับผิว (surface treatment) ด้วย silane coupling agent จะทำให้ยางผสมมีค่า Mooney viscosity ที่สูงขึ้น เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวที่มากขึ้นจากการที่ silane coupling agent ช่วยทำหน้าที่เชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางกับหมู่ silanol บนผิวของ silica

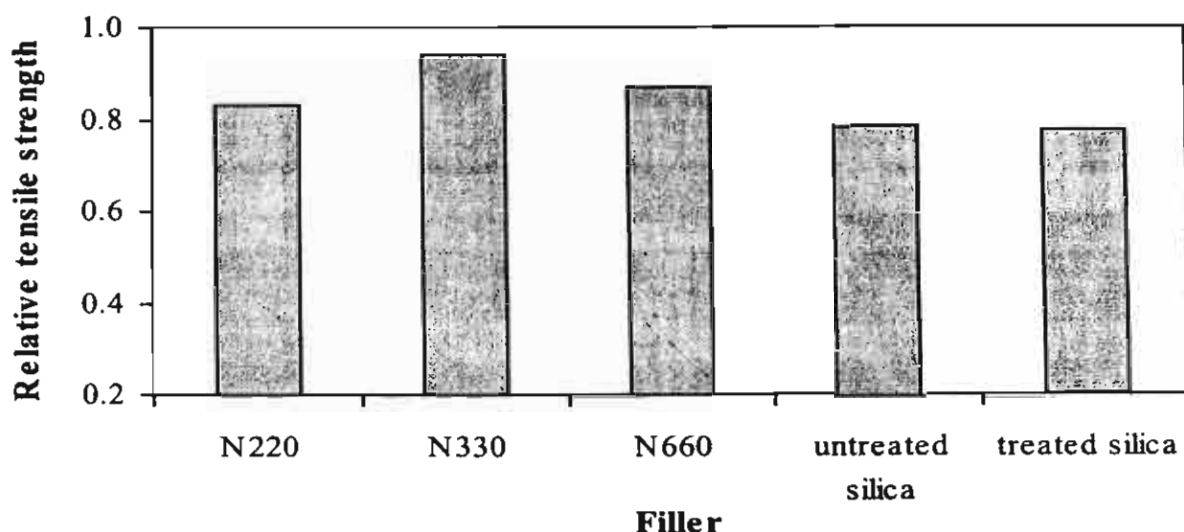
ถ้าพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง tensile strength กับชนิดของ filler ที่เติมลงในยางผสม ดังแสดงในรูปที่ 13 จะพบว่าในกรณีของ carbon black นั้น ค่า tensile strength จะสูงที่สุดในกรณีที่ขนาดอนุภาคของ carbon black มีขนาดเล็กที่สุด โดยเราจะเรียกผลนี้ว่า reinforcing effect ในกรณีของ silica จะพบว่าการที่ทำ silane treatment บนผิวของ silica ไม่ได้ช่วยให้ tensile strength สูงขึ้นเลย และเมื่อนำยางผสมเหล่านี้มาทำการแช่ในน้ำมันจะพบว่าเกิดการลดลงของค่า tensile strength ของยางทุกคอมพาวด์ และเมื่อพิจารณาถึงค่าการทนน้ำมันในรูปของ relative tensile strength ดังแสดงในรูปที่ 14 จะพบว่า carbon black ชนิด N330 จะให้ค่า relative tensile strength สูงที่สุด ซึ่งเรายังไม่สามารถหาเหตุมาอธิบายได้ในขณะนี้ เนื่องจากเราไม่สามารถเห็นความแตกต่างของ phase morphology (ดังจะกล่าวต่อไป) นอกจากนี้จะเห็นได้ว่ายางผสมที่มีการเติม silica จะมีความทนน้ำมันต่ำกว่ายางที่เติม carbon black ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ silica surface มีความเป็นกรดสูง จึงทำให้ประสิทธิภาพการ vulcanisation ต่ำลง ส่งผลให้ปริมาณ crosslink density ลดลง



รูปที่ 12 Mooney viscosity ของยางผสมที่เติม filler ชนิดต่างๆ

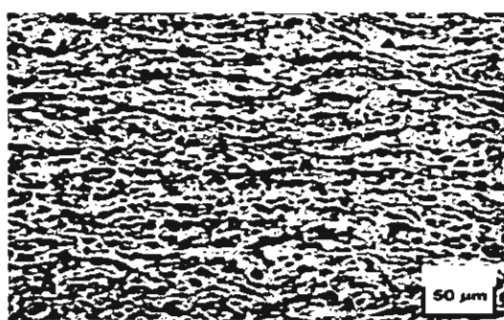


รูปที่ 13 Tensile strength ของยางผสมที่มีการเติม filler ชนิดต่างๆทั้งก่อนและหลังการแช่น้ำมัน



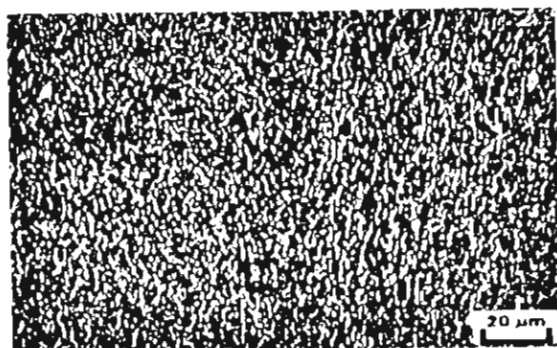
รูปที่ 14 Relative tensile strength ของยางผสมที่มีการเติม filler ชนิดต่างๆ

ถ้าพิจารณาการเปลี่ยนแปลง phase morphology ของยางผสมที่มีการเติม filler ชนิดต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 15 จะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเติม filler ลงในยางผสม phase morphology ของยางผสมจะมีขนาดเล็กลงมาก ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ shear viscosity ของยางผสมมีค่าสูงขึ้นเมื่อใส่ filler นั้นหมายความว่า shear stress ก็จะมีค่าสูงขึ้นด้วย ดังนั้น shear stress ที่เกิดจากการที่มี bulk viscosity ของระบบสูงขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพในการทำให้ dispersed phase แยกออกมีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเนื่องจากข้อจำกัดทางด้านกำลังขยายของ optical microscope เราไม่สามารถบอกความแตกต่างของ phase size ของยางผสมแต่ละระบบที่มี filler ต่างชนิดกันได้ (ผู้วิจัยได้ลองปรับเปลี่ยนไปใช้ Scanning electron microscope แล้ว แต่ผลที่ได้ก็ยังไม่เป็นที่พอใจ)

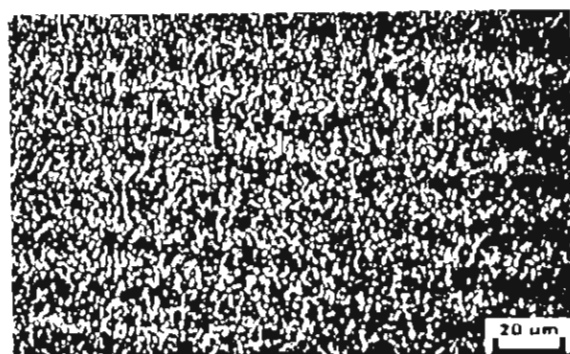


(a) unfilled blend

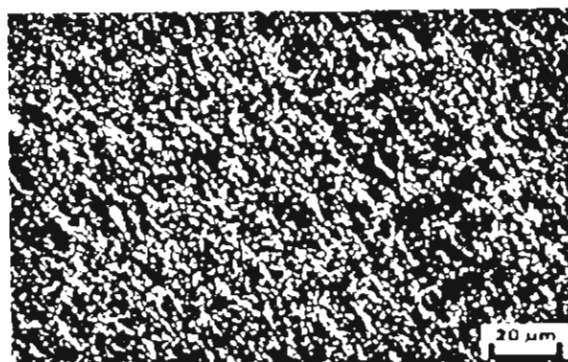
รูปที่ 15 Phase morphology ของยางผสมที่เติมสารตัวเติมชนิดต่างๆ: (a) unfilled blend; (b) N220 carbon black; (c) N330 carbon black; (d) N660 carbon black; (e) silane-untreated silica; (f) silane-treated silica



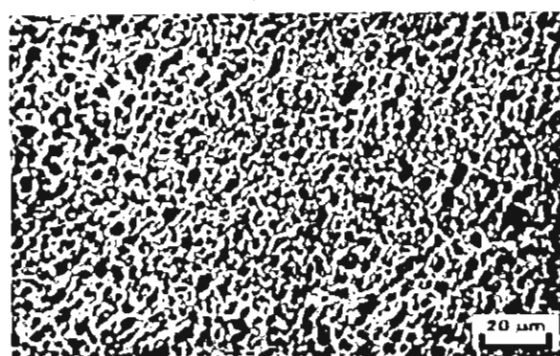
(b) N220



(c) N330

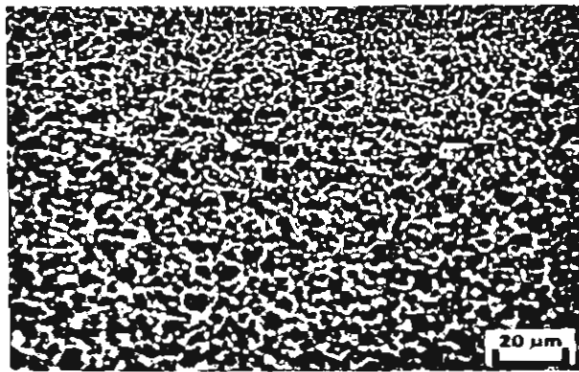


(d) N660



(e) silane-untreated silica

รูปที่ 15 (ต่อ) Phase morphology ของยางผสมที่เติมสารตัวเติมชนิดต่างๆ: (a) unfilled blend; (b) N220 carbon black; (c) N330 carbon black; (d) N660 carbon black; (e) silane-untreated silica; (f) silane-treated silica



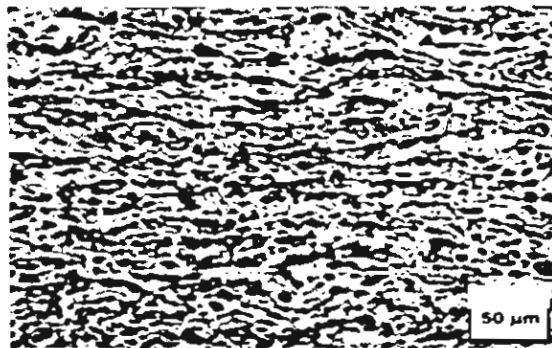
(f) silane-treated silica

รูปที่ 15 (ต่อ) Phase morphology ของยางผสมที่เติมสารตัวเติมชนิดต่างๆ: (a) unfilled blend; (b) N220 carbon black; (c) N330 carbon black; (d) N660 carbon black; (e) silane-untreated silica; (f) silane-treated silica

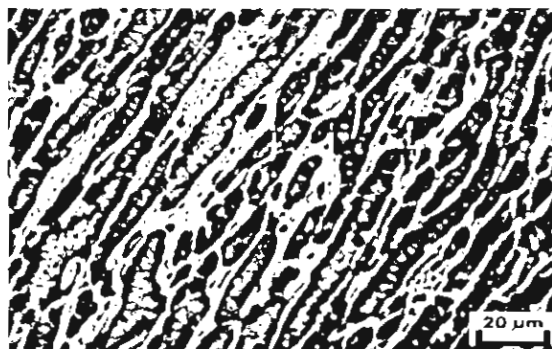
4. การศึกษาผลของ EOR-g-MA และ EPDM-g-MA ที่มีต่อ Phase morphology และ Relative tensile strength

รูปที่ 16 และ 17 แสดง phase morphology ที่ได้จากการเติม EOR-g-MA และ EPDM-g-MA ลงไปในยางผสม ตามลำดับ พบว่าทั้ง EOR-g-MA และ EPDM-g-MA ส่งผลต่อ phase morphology ในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน กล่าวคือ ทั้งคู่จะทำให้ยางผสมที่ได้มี phase size ที่ใหญ่ขึ้นมาก ซึ่งจะเห็นได้ชัดมากในกรณีที่เติมลงไป 7 phr ซึ่งผลที่ได้เป็นหลักฐานที่แสดงว่าทั้ง EPDM-g-MA และ EOR-g-MA ไม่ได้ทำหน้าที่เป็น compatibilisers ในระบบยางผสมที่ศึกษา แต่กลับทำให้ยางผสมที่มีความเข้ากันได้ลดลง (ดังที่เห็นได้จาก phase size ที่ใหญ่ขึ้น) จากสิ่งที่เกิดขึ้นทางผู้วิจัยได้พยายามหาคำอธิบายผลการทดลองที่ได้ โดยขั้นต้นได้เสนอว่าการเติม EPDM-g-MA และ EOR-g-MA ลงไปในยางผสมทำให้ viscosity ratio เปลี่ยนแปลงไป โดยอาจจะไปลด shear viscosity ของ NBR matrix และ/หรือ เพิ่ม shear viscosity ของ NR dispersed phase จากนั้นจึงได้ทำการพิสูจน์โดยการวัดค่า mixing torque ของยางก่อนและหลังการเติม EPDM-g-MA หรือ EOR-g-MA ลงไปในยางผสม ซึ่งผลการทดลองทดลองที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4 จากตารางจะเห็นได้ว่าการเติม EOR-g-MA ลงใน NR ส่งผลให้ mixing torque ของ NR มีค่าสูงขึ้นถึง 28 % ส่วน EPDM-g-MA ทำให้ mixing torque ของ NR สูงขึ้น 5 % ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทั้ง EPDM-g-MA หรือ EOR-g-MA ต่างทำให้ความหนืดของ NR สูงขึ้น โดยความหนืดที่สูงขึ้นจะเห็นได้ชัดในกรณีของ EOR-g-MA ส่วนการเติม EPDM-g-MA หรือ EOR-g-MA ลงในยาง NBR ไม่ได้ทำให้ความหนืดสูงขึ้น แต่กลับจะทำให้ความหนืดลดลง 9% ในกรณีของ EOR-g-MA และเมื่อพิจารณา mixing torque ของยางผสม จะเห็นได้ว่า mixing torque สูงขึ้น 17 % ในกรณีของ EOR-g-MA และสูงขึ้น 6 % ในกรณีของ EPDM-g-MA ซึ่งจากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเติม EPDM-g-MA หรือ EOR-g-MA ลงไปในยางผสมระหว่าง NR/NBR จะทำให้ระบบมี viscosity ratio สูงขึ้น เนื่องจากความหนืดของ NR dispersed phase

มีค่าสูงขึ้น ในขณะที่ของ NBR matrix มีค่าเท่าเดิมหรือลดลง ดังนั้น phase size ที่ได้จึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นอย่างชัดเจน



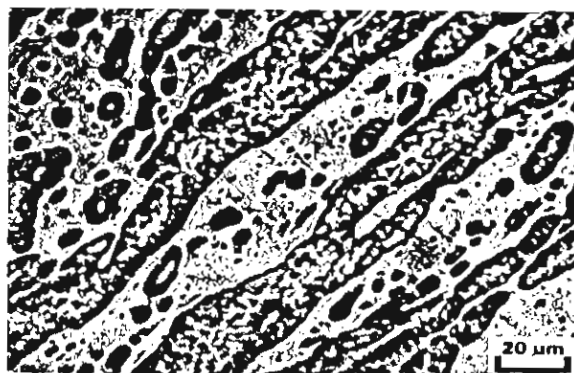
a) 0 phr EOR-g-MA



b) 3 phr EOR-g-MA



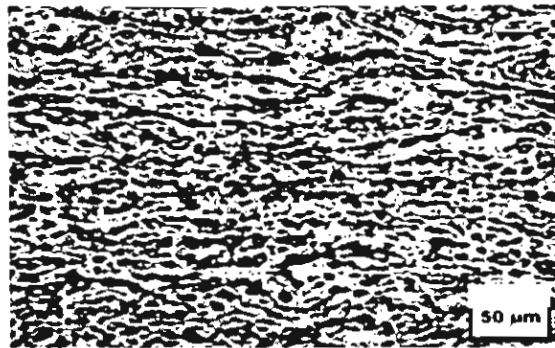
c) 5 phr EOR-g-MA



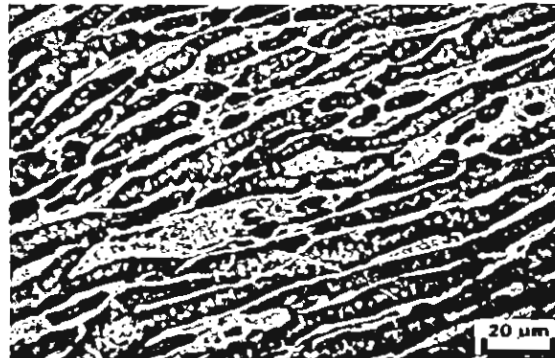
d) 7 phr EOR-g-MA

รูปที่ 16

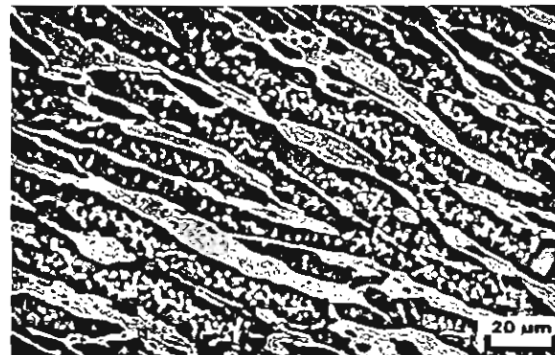
Optical micrographs ของ NR/NBR blend ที่เติม EOR-g-MA: a) 0 phr; b) 3 phr; c) 5 phr; d) 7 phr



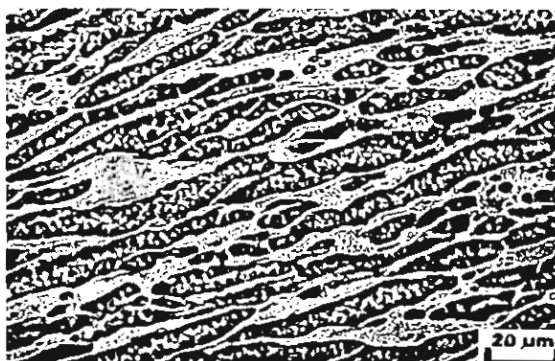
a) 0 phr EPDM-g-MA



b) 3 phr EPDM-g-MA



c) 5 phr EPDM-g-MA



d) 7 phr EPDM-g-MA

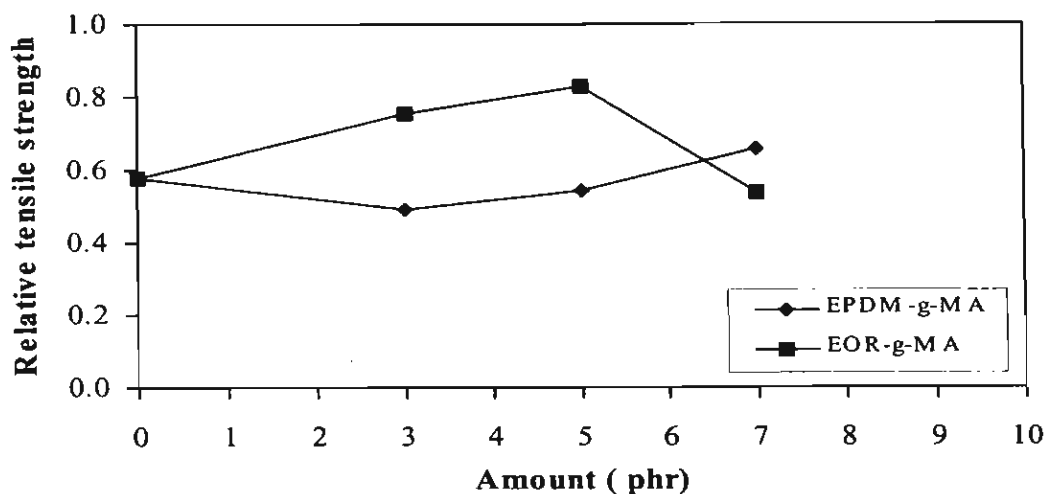
รูปที่ 17

Optical micrographs ของ NR/NBR blend ที่เติม EPDM-g-MA: a) 0 phr; b) 3 phr; c) 5 phr; d) 7 phr

ตารางที่ 4 ผลของ EOR-g-MA and EPDM-g-MA ที่มีต่อ mixing torque ในระบบยางเดี่ยวและยางผสม

Compounds	Torque of uncompatibilised rubber (Nm)	EOR-g-MA (7 phr)		EPDM-g-MA (7 phr)	
		Torque (Nm)	Δ Torque increased (%)	Torque (Nm)	Δ Torque increased (%)
NR	9.2	11.7	+27.7	9.7	+5.4
NBR	21.0	19.2	-8.6	21.0	0.0
NR/NBR (20/80)	13.0	15.2	+17.0	13.8	+6.0

เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง Relative tensile strength กับปริมาณของ EPDM-g-MA และ EOR-g-MA ดังแสดงรูปที่ 18 พบว่าในกรณีของ EPDM-g-MA ความสามารถในการทนน้ำมันในรูปของ relative tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ EPDM-g-MA สูงขึ้นจาก 3 phr เป็น 7 phr แม้ว่าขนาดของ phase size จะใหญ่ขึ้น ซึ่งอธิบายได้จากผลของ polarity ของยางผสมที่เพิ่มขึ้นจากปริมาณ maleic anhydride ที่สูงขึ้น หรือในอีกนัยหนึ่งสามารถกล่าวได้ว่าผลของ blend polarity จะมีผลมากกว่าผลของ blend morphology ในกรณีของ EOR-g-MA จะพบแนวโน้มคล้ายกับผลของ EPDM-g-MA แต่ที่ปริมาณ EOR-g-MA 7 phr พบว่าความทนน้ำมันจะตกลงไปอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งอธิบายได้จาก phase morphology ที่ใหญ่มาก (มีขนาดใหญ่กว่าในกรณีของ EPDM-g-MA) หรืออาจกล่าวได้ว่า EOR-g-MA ทำให้ relative tensile strength สูงขึ้นในช่วงแรก เนื่องจากผลของ blend polarity จากนั้นเมื่อปริมาณของ EOR-g-MA เพิ่มขึ้นเป็น 7 phr ผลของ blend morphology จะมีบทบาทมากกว่าผลของ blend polarity ทำให้มีการทนน้ำมันลดลงอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่าง Relative tensile strength กับปริมาณของ EPDM-g-MA และ EOR-g-MA

จากผลการทดลองที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถสรุปได้ว่า ขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมที่ทำการศึกษาคือ จะเล็กลงเมื่อ (ก) ทำการลดสัดส่วนของยางที่กระจายตัว (ข) ทำการผสมที่เวลาการผสมมากขึ้น แต่ไม่เกิน 25 นาที (ค) ใช้ระบบยางผสมที่มีสัดส่วนความหนืดต่ำ และ (ง) มีการเติมสารตัวเติมลงในระบบยางผสม ส่วนการใช้ maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (EOR-g-MA) หรือ maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (EPDM-g-MA) พบว่าทำให้ยางผสมมีขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมใหญ่ขึ้น ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดน้ำมันกับขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสม พบว่า ในกรณีทั่วไปความหนืดน้ำมันของยางผสมที่เตรียมได้จะสูงขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมเล็กลง ยกเว้นในระบบยางผสมที่มีการเติม liquid natural rubber (LNR) เพื่อปรับสัดส่วนความหนืด พบว่ามีการหนืดน้ำมันลดลง แม้ว่าจะมีขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมเล็กลง

หนังสืออ้างอิง

1. D'Orazio, L.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Polato, F. *Polymer* 1991, 32, 1186
2. Holz, N.; Goizueta, G.S.; Capiati, N.J. *Polym Eng Sci* 1996, 36, 2765.
3. Koklas, S.N.; Sotiropoulou, D.D.; Kallitsis, J.K.; Kalfoglou, N.K. *Polymer* 1991, 32, 66.
4. Abdullah, I.; Ahmad, S.; Sulaiman, C.S. *J Appl Polym Sci* 1995, 58, 1125.
5. Oommen, Z.; Groeninckx, G.; Thomas, S. *J Appl Polym Sci* 1997, 65, 1245.
6. Fortelny, I.; Kamenicka, D.; Kovar, J. *Angew Makro Chem* 1988, 164, 125.
7. Favis, B.D. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39, 285.
8. Favis, B.D.; Therrien, D. *Polymer*, 1991, 32, 1474.
9. Elmendorp, J.J.; Van Der Vegt, A.K. *Polym Eng Sci*, 1986, 26, 1332.

OUTPUT ที่ได้จากโครงการ

Research Output ที่ได้จากโครงการมีดังต่อไปนี้

1. Publication ในวารสาร

1.1 งานตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Polymer Science .ในหัวข้อเรื่อง of “On relationships between blending conditions, size of the dispersed phase and oil resistance in NR/NBR blends” ซึ่งขณะนี้ได้ส่ง Revised manuscript ไปให้ทางวารสารแล้ว และอยู่ระหว่างรอการตีพิมพ์

1.2 งานตีพิมพ์ในวารสาร Plastics, Rubber and Composites .ในหัวข้อเรื่อง of “Changes in Morphology and properties of NR/NBR blends: effect of viscosity ratio modified by LNR and ELNR” ซึ่งขณะนี้ได้ส่ง Manuscript ไปให้ทางวารสารแล้ว และอยู่ระหว่างรอการตอบรับ

2. งานเสนอผลงานวิจัยในการประชุมนานาชาติ 8th International Seminar on Elastomer ณ ประเทศฝรั่งเศส ที่จัดขึ้นระหว่างวันที่ 9-11 พฤษภาคม 2544

3. การนำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรม โดยร่วมกับบริษัทสยามไพโอเนียร์ รับเบอร์ จำกัด ในการผลิตแผ่นยางทนน้ำมัน

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่ได้จากโครงการนี้มีดังต่อไปนี้

1. งานตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Polymer Science .ในหัวข้อเรื่อง of "On relationships between blending conditions, size of the dispersed phase and oil resistance in NR/NBR blends" ซึ่งขณะนี้ได้ส่ง Revised manuscript ไปให้ทางวารสารแล้ว และอยู่ระหว่างรอการตีพิมพ์
2. งานตีพิมพ์ในวารสาร Plastics, Rubber and Composites .ในหัวข้อเรื่อง of "Changes in Morphology and properties of NR/NBR blends: effect of viscosity ratio modified by LNR and ELNR" ซึ่งขณะนี้ได้ส่ง Manuscript ไปให้ทางวารสารแล้ว และอยู่ระหว่างรอการตอบรับ
3. งานเสนอผลงาน (oral presentation)ในงานประชุมนานาชาติ 8th International Seminar on Elastomer ณ ประเทศฝรั่งเศส ที่จัดขึ้นระหว่างวันที่ 9-11 พฤษภาคม 2544

Manuscript.ในหัวข้อเรื่อง

"On relationships between blending conditions, size of the dispersed phase and oil resistance in NR/NBR blends"

ที่อยู่ระหว่างรอการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Polymer Science

**ON RELATIONSHIPS BETWEEN BLENDING CONDITIONS, SIZE OF THE
DISPERSED PHASE AND OIL RESISTANCE IN NR/NBR BLENDS**

Chakrit SIRISINHA^{*a,b} , Sauvarop BAULEK-LIMCHAROEN^a

and Jarunee THUNYARITTIKORN^a

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

**^bThe Polymer Technology Research and Development Center, Institute
of Science and Technology for Research and Development, Salaya
Campus, Nakorn Pathom 73170 Thailand.**

*** To whom correspondence should be addressed**

FAX: +662-247-7050, e-mail: sccsr@mahidol.ac.th

Abstract

Rheological properties, morphology and oil resistance in NR/NBR blends has been investigated as functions of blending conditions. It has been found that Mooney viscosity of the blends depends more strongly on blending time than rotor speed. Size of the NR dispersed phase is approximately independent of rotor speed, but decreases with increasing blending time up to 25 minutes. Further increase in blending time, NR dispersed phase size decreases. Results of relative tensile strength which is an indicator for oil resistance in the present study are in agreement with those of the blend morphology, indicating that the oil resistance in 20/80 NR/NBR blend depends strongly on phase morphology of the blend. The smaller the size of NR dispersed phase, the higher the resistance to oil of the blend.

Key words: rubber blend, morphology, oil resistance, relative tensile strength, mixing conditions, Mooney viscosity

1. INTRODUCTION

Each polymer possesses its own advantages and disadvantages in properties. For example, natural rubber (NR) has excellent mechanical properties but relatively poor oil resistance, whilst nitrile rubber (NBR) possesses those properties in an opposite trend. As a consequence, blending these two rubber together is one of the best solution to achieve good both mechanical properties and oil resistance.

Physical properties of polymer blends are generally controlled by many factors including nature of the polymer, blend composition¹⁻³ and blend morphology.⁴⁻¹² It has also been known that the blend morphology can be used as an indicator for determining the blend compatibility. Generally, the smaller phase size of the dispersed phase indicates the better blend compatibility of the system, resulting in the improved mechanical properties of the blends.¹³⁻¹⁹ Speri and Patrick¹³ suggested that the relatively high impact resistance of PP/EPR blends could be achieved in the blends with small and narrow particle size and particle size distribution, respectively. In the similar system, D'Orazio and co-workers¹⁴ reported that the EPR particle sizes ranging between 0.1 and 1.0 micron with an average diameter of 0.4 micron are more effective for toughening PP than those between 0.1 and 0.5 micron. The effect of average particle size on impact strength was found to be more significant at low temperature. In CPE/PVC blends, the addition of epoxidized natural rubber (ENR) could improve blend compatibility and thus mechanical

properties.¹⁶ Likewise, tensile properties of LLDPE/NR blends have been reported to be improved by the addition of liquid natural rubber (LNR).¹⁷ Oommen and Thomas¹⁸ revealed that the optimum values of mechanical properties in NR/PMMA blends are obtained at the smallest domain size of NR. Fortelny et al.¹⁹ found that the notched impact strength of PP/EPDM blends at rubber content lower than 15 % does not depend strongly on the rubber particle size. At higher rubber concentration, the impact strength decreases with increasing particle size. It is obvious that most of the previous work deals mainly with tensile and impact properties. Therefore, in the present study, the relationships between blending conditions (i.e. blending time and rotor speed), phase size of the dispersed phase and oil resistance in NR/NBR blend will be investigated qualitatively.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Natural rubber (STR 5, Thailand) and nitrile rubber with an acrylonitrile content of 35% (N230S, JSR), having Mooney viscosity (ML1+4 @ 100C) of 80 and 57 respectively, were used. Peroxide curing system was chosen in order to minimise the possibility of non-uniform curative distribution in the blends. In the present study, dicumyl peroxide (DCP) was used as a curing agent.

2.2 Mixing procedure

The NR/NBR blend ratio by weight of 20/80 were chosen to ensure the morphology with NR dispersed phase in NBR matrix. Before blending, NR must be masticated to reduce the Mooney viscosity from 80 to 56 using a Banbury-type internal mixer with a fill factor of 0.6, a circulating water of 40 °C and a rotor speed of 55 rpm for 15 minutes. Thereafter, the masticated NR and raw NBR were blended in the internal mixer with various mixing times of 15, 20, 25, 30, 40 minutes and rotor speeds of 40, 45, 55 and 60 rev min⁻¹. DCP was charged to a mixer at a mixing time of 11 minutes after blending. The mix was then sheeted on the cooled 2-roll mill and finally, compression moulded into 2-mm thick sheets. Cure time used was 16 minutes (which gives about 94 % cure calculated from half-life of DCP).

2.3 Rheological measurement

Rheological properties of the compounds were measured using Mooney viscometer (Monsanto model 1500) with a large rotor at the test temperature of 100 °C. The values of Mooney viscosity (ML 1+4 @100 °C) were determined according to ASTM D1646-87 and reported in Mooney Unit. At least 5 samples for each formula were used for a measurement.

2.4 Morphological study

The vulcanisate samples were cryogenically microtomed using glass knives. The morphology of thin-sectioned samples was then observed using an optical microscope that was connected to the image analyzer.

2.5 Oil resistance measurement

The dumbbell-shape (punched out using Die C - ASTM D412-92) test specimens were immersed in oil (Grena DX, Bangjak Petroleum, Co. Ltd., Thailand) at room temperature for 70 hours. Thereafter, the specimens were removed from the oil and quickly dipped in acetone and blotted lightly with filter paper in order to eliminate the excess oil on the specimen surfaces. Changes in tensile strength of specimens after oil immersion were used to determine oil resistance. In this study, the relative tensile strength, which is calculated from the ratio of tensile strength of specimens after oil immersion to that before oil immersion, was used in order to eliminate the mastication effect caused by varying mixing time and rotor speed.

Tensile properties were measured using an Instron 4301 tensile tester with a crosshead speed of 500 mm/min and a full scale load cell of 100 kg in accordance with ASTM D638.