



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษารีเอกตีฟเบลนด์ของแป้งมันสำปะหลังกับ
ยางธรรมชาติในสภาวะหลอม

Reactive Blending of Cassava Starch and
Natural Rubber in Molten State

หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร. เจริญ นาคะสรรค์

ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.เมือง จ.ปัตตานี

ที่ปรึกษาที่ปรึกษา ศ.ดร.สุดา เกียรติคำจรวงศ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เดือน ปี ที่เสร็จโครงการ

มิถุนายน 2544



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษารีเอกตีฟเบลนด์ของแป้งมันสำปะหลังกับ
ยางธรรมชาติในสภาวะหลอม
Reactive Blending of Cassava Starch and
Natural Rubber in Molten State

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร. เจริญ นาคะสรรค์ ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
อ.เมือง จ.ปัตตานี
2. นาย อาชีชัย แกสมาน ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
อ.เมือง จ.ปัตตานี
3. ศ.ดร.สุตา เกียรติกำจรวงศ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 5 ส.ย. 2546	
วันที่	00029
เลขทะเบียน	PDF
เลขเรียกหนังสือ	42

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

0044

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
ชั้น 14 อาคาร เอส เอ็ม ทาวเวอร์
เลขที่ 979/17-21 ถนนพหลโยธิน แขวงสามเสนใน
เขตพญาไท กรุงเทพฯ 10400
โทร. 298-0455 โทรสาร 298-0476
Home page : <http://www.trf.or.th>
E-mail : trf-info@trf.or.th



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่อง "การศึกษาริเอกต์ไฟเบลนด์ของแป้งมันสำปะหลังกับยางธรรมชาติในสภาวะ
หลอม" สำเร็จตามแผนงานวิจัย ที่กำหนดไว้ เนื่องจากความช่วยเหลือของหน่วยงาน ผู้ร่วมงาน และ
นักศึกษาหลายท่าน ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์ ที่รับเป็นนักวิจัยที่ปรึกษา ขอ
ขอบคุณภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขล
านครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี ที่อนุญาตให้ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ตลอดงานวิจัย ขอขอบคุณ อาจารย์
อาชีวัน แกสมาน ที่เป็นผู้ร่วมวิจัย โดยเฉพาะงานในส่วนเรื่องการผสมและการทดสอบยางคอมปาวด์
นอกจากนี้ ขอขอบคุณ ภาควิชาฯ ที่จัดสรรคิให้นักศึกษาวิจัย ระดับปริญญาตรี สาขาเทคโนโลยียาง 3
คน คือ นายทินรัตน์ วงศ์กุล นางสาวสมลักษณ์ หอมสิน และ นายชาอีมีง สาเมาะ ทำหน้าที่เป็นผู้ช่วย
วิจัย ซึ่งนักศึกษาทั้ง 3 คนปฏิบัติหน้าที่ได้อย่างดีเยี่ยม

เจริญ นาคะสรรค์

กรกฎาคม 2544

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : PDF/44/2542

ชื่อโครงการ : การศึกษาเอนทิฟเบลนด์ของแป้งมันสำปะหลังกับยางธรรมชาติในสภาวะหลอม

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. เจริญ นาคะสรรค์

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

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

ได้ทำการเตรียมและศึกษาเอนทิฟเบลนด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์และยางธรรมชาติมาลีเอตกับแป้งมันสำปะหลัง โดยการบดผสมในสภาวะหลอม โดยเริ่มต้นจากการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์และยางธรรมชาติมาลีเอต เตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ โดยทำปฏิกิริยากับกรดเพอร์ฟอริกกับน้ำยางชั้นแอมโมเนียสูง ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60°C พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณหมู่อิพอกไซด์สูงเกิดที่อุณหภูมิสูง (50 และ 60°C) แต่ที่ 60°C น้ำยางจับตัวเป็นก้อนก่อนสิ้นสุดปฏิกิริยา จึงเลือกอุณหภูมิ 50°C ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ นอกจากนี้พบว่าปริมาณหมู่อิพอกไซด์ที่เกิดขึ้นบนโมเลกุลยางธรรมชาติแปรผันโดยตรงกับระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังเปรียบเทียบกับยาง STR 5L และ ADS พบว่ายางธรรมชาติอิพอกไซด์ ให้ค่าความหนืดมูนี ความเค้นเฉือน และความหนืดเฉือน สูงที่สุด รองลงมาได้แก่ยาง STR 5L และ ADS ที่ใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และยางธรรมชาติ (STR 5L และ ADS) จะให้ค่าต่ำที่สุด เป็นผลเนื่องจากการเกิดพันธะเคมีของหมู่อิพอกไซด์กับหมู่ไฮดรอกซิลในแป้งมันสำปะหลัง และความเข้ากันได้ของการเบลนด์โดยใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ โดยใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งพบว่าได้กราฟของการวัลคาไนซ์ที่มี delay action ยาวประมาณ 10 นาทีในช่วงต้นของการวัลคาไนเซชัน และเส้นกราฟมีลักษณะ marching กล่าวคือความแข็งแรงของยางเพิ่มขึ้นตามเวลาการทดสอบ นอกจากนี้ยังพบว่าที่ปริมาณการผสมแป้งมันสำปะหลังเท่ากันคอมปาวด์ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ให้ค่าทอร์กสูงสุดสูงที่สุด รองลงมาได้แก่คอมปาวด์ยาง STR 5L และ ADS ที่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ การใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่งในการวัลคาไนซ์แทน MBT ทำให้ได้กราฟของการวัลคาไนเซชันที่มี delay action สั้นกว่าและมีค่าทอร์กสูงสุดเข้าสู่สมดุล และเกิด reversion เล็กน้อยในกรณีที่ใช้แป้งมันสำปะหลังในปริมาณสูง (40 และ 60 phr)

ยางธรรมชาติมาลีเอต เตรียมจากการบดผสมยาง STR 5L หรือ ADS กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่อุณหภูมิ 135°C ภายใต้บรรยากาศปรกติและบรรยากาศไนโตรเจน กรณีใช้ยาง STR 5L เป็น

สารตั้งต้นพบว่าหมู่ซัคซินิคแอนไฮไดรน์ที่กราฟด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นตามปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรน์ที่อยู่ในช่วง 0-6 phr การใช้มาเลอิกแอนไฮไดรน์มากกว่านี้ทำให้เกิดการกราฟด์น้อยลง ส่วนการใช้ยาง ADS เป็นสารตั้งต้นพบว่าหมู่ซัคซินิคแอนไฮไดรน์เพิ่มขึ้นตามปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรน์ที่อยู่ในช่วง 0-8 phr การใช้มาเลอิกแอนไฮไดรน์มากกว่านี้ทำให้เกิดการกราฟด์ในปริมาณค่อนข้างคงที่ จึงเลือกใช้ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรน์ 6 phr (STR 5L) และ 8 phr (ADS) ในการเตรียมรีเอกทีฟเบลนด์ เปรียบเทียบค่าความหนืดมูนี ความเค้นเฉือน และความหนืดเฉือน พบว่ายางธรรมชาติมาเลอิกที่เตรียมจากยาง ADS มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติมาเลอิกที่เตรียมจากยาง STR 5L การเบลนด์ยางธรรมชาติมาเลอิกกับแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้ยาง (STR 5L หรือ ADS) เป็นสารผสมด้วยในอัตราส่วน NR (STR 5L หรือ ADS)/MNR = 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 พบว่าความหนืดมูนี ความเค้นเฉือน ความหนืดเฉือน ของยางเบลนด์ในอัตราส่วน NR/MNR ในช่วง 40/60 ถึง 50/50 จะให้ค่าสูงที่สุด เนื่องจากเกิดการเบลนด์ที่เข้ากันได้ของส่วนประกอบต่างๆ โดยมีปริมาณเฟสต่างๆที่มีปริมาณเหมาะสมและมียางธรรมชาติอียเอตเป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ซัคซินิคแอนไฮไดรน์ หรือหมู่ซัคซินิคเอซิดกับหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งมันสำปะหลัง พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติมาเลอิก พบว่ามี delay action ถ้าเป็นยางธรรมชาติมาเลอิกที่ไม่ได้ผสมยางชนิดอื่นๆและแป้งมันสำปะหลัง แต่ถ้าผสมแป้งมันสำปะหลังจะทำให้ช่วง delay action สั้นลงเนื่องจากแป้งมันสำปะหลังจะทำปฏิกิริยากับซัคซินิคแอนไฮไดรน์ ซัคซินิคเอซิด หรือมาเลอิกแอนไฮไดรน์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นสารต้นเหตุที่ทำให้เกิดการหน่วงปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชัน

คำหลัก : ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ยางธรรมชาติมาเลอิก ความหนืดมูนี สมบัติการไหลแบบเฉือน พอลิเมอร์ที่ถูกย่อยสลายได้โดยชีวภาพ

ABSTRACT

Project Code : PDF/44/2542

Project Title : Reactive Blending of Cassava Starch and Natural Rubber in Molten State

Investigator : Assistant Professor Dr. Charoen Nakason

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

Project Period : 2 years

Reactive blending of natural rubber and cassava starch was prepared during a melting stage. Two types of modified natural rubber (i.e., epoxidized natural rubber and maleated natural rubber) were used in this work. Epoxidized natural rubber (ENR) was first prepared using performic acid and high ammonia concentrated natural rubber latex at 30, 40, 50 and 60°C. Higher epoxidation and epoxide content were found at high reaction temperature (i.e. 50 and 60°C). However, the latex was completely coagulated before the end of epoxidation at 60°C. The reaction temperature used through out this work was therefore at 50°C. Mooney viscosity, shear stress and shear viscosity of ENR blended with cassava starch were the highest compared with blends of STR 5L or ADS with the same level of cassava starch. ENR was also used as a blend compatibilizer for STR 5L or ADS blends with cassava starch. We found that Mooney viscosity, shear stress and shear viscosity of the later type of blend were higher than those of blends without an compatibilizer but lower than that of the blend of pure ENR. Long delay action was observed for the curing behavior of ENR compound using MBT as an accelerator. Moreover, stiffness of ENR compound increased with testing time (i.e. marching). The maximum torque for cure curves of various compounds was ranked as follow: pure ENR > STR 5L or ADS with ENR as a compatibilizer > pure STR 5L or ADS. TBBS was also used as an accelerator instead of MBT. We found the cure curve with a shorter delay action and equilibrium at a maximum torque with a slight reversion at high content of cassava starch (i.e. 50 and 60 phr) for the later type of an accelerator.

Maleated natural rubber was prepared by blending ADS or STR 5L with maleic anhydride at 135°C under normal and nitrogen atmosphere. The resulted MNR was called as MNR-ADS and MNR-STR, respectively. We found that succinic anhydride content in NR molecules increased with increasing levels of maleic anhydride in the range of 0-6 phr for the

system using ADS as a raw material. Adding higher concentration of maleic anhydride caused lowering content of grafted succinic anhydride groups. For the system using STR 5L as a raw material, the level of grafted succinic anhydride groups increased in the range of maleic anhydride added at 0–8 phr. The constant level of grafted succinic anhydride was observed for the higher concentration of maleic anhydride added. The suitable level of maleic anhydride used was therefore 6 phr (for the system using ADS) and 8 phr (for the system using STR 5L). It was found that Mooney viscosity, shear stress and shear viscosity of MNR-ADS were higher than those of MNR-STR. Reactive blending of MNR was later prepared with cassava starch using natural rubber (STR 5L or ADS) at blend ratio of NR/MNR = 100/0, 90/10/75/25, 50/50, 25/75 and 0/100. We found that Mooney viscosity, shear stress and shear viscosity for the range of blend ratio 40/40 to 50/50 were the highest. This may be attributed to the blend compatibility at a suitable level of blend components with MNR acts as a blend compatibilizer. Delay action was also found for the curing behavior of MNR compound with MBT as an accelerator. However, a shorter delay action was observed upon adding cassava starch. This may be attributed to the reaction between cassava starch and succinic anhydride, succinic acid and free maleic anhydride. For the compound of ENR without cassava starch, these chemicals react to MBT and retard the vulcanization process.

Keywords : Epoxidized natural rubber, maleated natural rubber, Mooney viscosity, shear property, biodegradable polymer

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	I
บทคัดย่อ	II
ABSTRACT	IV
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ขงธรรมชาติ	4
2.2 แป้งมันสำปะหลัง	6
2.3 ปฏิกริยาอิพอกซิเดชันขงธรรมชาติ	8
2.4 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ขงมัลลิกแอคไรด์	8
2.5 พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายโดยทางชีวภาพ	11
2.6 การเกิดพันธะเคมีระหว่างพอลิเมอร์กับแป้ง	12

บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง	14
3.1 สารเคมี	14
3.2 อุปกรณ์	15
3.3 วิธีการทดลอง	20
3.3.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)	20
3.3.2 ยางธรรมชาติมาลีเอต (Maleated Natural Rubber, MNR)	27
 บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	 32
4.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (<i>Epoxidised natural rubber</i>)	32
4.1.1 การศึกษาปริมาณสารเคมีที่มีผลต่อการเกิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์	32
4.1.2 การศึกษาสภาวะของปฏิกิริยา	34
4.1.3 การทดสอบสมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์	35
4.1.4 สมบัติยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสมแป้งมันสำปะหลัง	45
4.2 ยางธรรมชาติมาลีเอต (<i>Maleated natural rubber, MNR</i>)	65
4.2.1 ผลของปริมาณมาลีอิกแอนไฮไดรด์ต่อสมบัติยางธรรมชาติมาลีเอต	65
4.2.2 การศึกษารีโอโลยีของยางเบลนด์	71
4.2.3 รีโอโลยีของยางเบลนด์ผสมแป้งมันสำปะหลัง	75
4.2.4 สมบัติการวัลคาไนซ์	81
4.2.5 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางคอมปาวด์	91

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	100
5.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์	100
5.2 สมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลัง	100
5.3 สมบัติการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลังโดยใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง	101
5.4 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลังโดยใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง	101
5.5 สมบัติการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลังโดยใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง	102
5.6 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลังโดยใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง	102
5.7 การเตรียมยางธรรมชาติมาลิเอต	103
5.8 สมบัติของยางธรรมชาติมาลิเอต	103
5.9 สมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติมาลิเอตเบลนด์แป้งมันสำปะหลัง	104
5.10 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติมาลิเอตเบลนด์แป้งมันสำปะหลัง	104
5.11 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางธรรมชาติมาลิเอตเบลนด์แป้งมันสำปะหลัง	105
เอกสารอ้างอิง	106
ภาคผนวก 1	109
ภาคผนวก 2	118
ภาคผนวก 3	132
ภาคผนวก 4	150
ภาคผนวก 5	153

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ปัจจุบันมีการใช้แป้งจากพืชหลายชนิด เช่น ข้าวสาลี มันฝรั่ง และ ข้าวโพด ในการผลิตพอลิเมอร์กลุ่มใหม่ที่เรียกว่า พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้โดยชีวภาพ (biodegradable polymers) วิธีการผลิตทำได้โดยใช้พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ชนิดต่างๆ เช่น พอลิเอธิลีน พอลิสไตรีน และพอลิเมอร์ร่วมระหว่างเอธิลีนและไวนิลอะซิเตท เป็นต้น บดผสมกับแป้งในอัตราส่วนที่เหมาะสม ในการบดผสมโดยทั่วไปจะทำให้โมเลกุลของแป้งและโมเลกุลของพอลิเมอร์บางส่วนเกิดพันธะเคมีระหว่างกัน เรียกการบดผสมในลักษณะนี้ว่า รีเอกทีฟเบลนดิง (reactive blending)

พอลิเมอร์ในกลุ่มที่ย่อยสลายได้โดยชีวภาพ ได้รับการพัฒนาจนสามารถผลิตในเชิงพาณิชย์ได้แล้วตั้งแต่ปี พ.ศ. 2536 และในขณะนี้ได้รับความนิยมอย่างสูงในยุโรป อเมริกาเหนือ และ ประเทศญี่ปุ่น เนื่องจากเป็นกลุ่มพอลิเมอร์ที่ไม่ทำลายสภาวะแวดล้อม

ในปัจจุบันการวิจัยและพัฒนาพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้โดยชีวภาพ ยังมีการกระทำกันอย่างกว้างขวางและต่อเนื่อง โดยทั่วไปจะเป็นการพัฒนากระบวนการผสม การใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดใหม่ๆ แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานการวิจัยในการใช้ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ในการผสม และยังไม่มียางธรรมชาติใช้แป้งมันสำปะหลังในการผสมเช่นกัน ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่ง ซึ่งในระดับโมเลกุลไม่สามารถเกิดการผสมกันได้ดีกับโมเลกุลของแป้ง เนื่องจากธรรมชาติทางเคมีที่แตกต่างกันมาก กล่าวคือโมเลกุลยางธรรมชาติมีสมบัติที่ชอบน้ำมัน (hydrophobicity) แต่โมเลกุลแป้งมีสมบัติที่ชอบน้ำ (hydrophilicity) ทำให้หลังจากผสมพอลิเมอร์ธรรมชาติทั้งสองชนิดนี้เข้าด้วยกันแล้ว จะเกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกล และไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ใดๆ ได้เลย แต่สามารถแก้ไขข้อด้อยนี้ได้ โดยการการปรับเปลี่ยนโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีลักษณะชอบน้ำมากขึ้น หรือปรับเปลี่ยนโมเลกุลแป้งให้มีลักษณะชอบน้ำมันมากขึ้น ดังนั้นต้องกระทำอย่างใดอย่างหนึ่งก่อนที่จะนำองค์ประกอบทั้งสองชนิดมาผสมเข้าด้วยกัน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งคือเพิ่มหมู่ฟังก์ชันทางเคมีบางหมู่ลงไปเพื่อให้พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเกิดพันธะเคมีกันได้

กรณีที่ต้องการปรับเปลี่ยนโมเลกุลยางธรรมชาติเพื่อให้สามารถผสมกับโมเลกุลของแป้งได้ดีขึ้นสามารถทำได้โดย

1. การทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ไรซ์ (graft copolymerization) ของโมเลกุลยางธรรมชาติกับโมเลกุลของสารเคมีบางชนิด เช่น มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MA) หรือสารเคมีชนิดอื่น ๆ ที่มีธรรมชาติทางเคมีคล้ายคลึงกัน โดยใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator) เช่น dicumyl peroxide (DCP) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คือ อนุพันธ์ของยางธรรมชาติ ที่เรียกว่า ยางธรรมชาติมาเลเอต (maleated natural rubber) ซึ่งในโมเลกุลมีหมู่ฟังก์ชัน แอนไฮไดรด์ (anhydride functional groups) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันชนิดนี้มีความสามารถในการเกิดพันธะเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้งได้ดี

2. การนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) ซึ่งทำให้เกิดวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide rings) จำนวนมากในโมเลกุลยางธรรมชาติ ได้ผลิตภัณฑ์คืออนุพันธ์ยางธรรมชาติที่เรียกว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber) วงแหวนอีพอกไซด์สามารถแตกออกได้ง่ายและสามารถเกิดพันธะเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้งได้ดี

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการบดผสมยางธรรมชาติกับแป้ง จะเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่ ที่มีสมบัติพิเศษ กล่าวคือจะเป็นพอลิเมอร์ที่ถุกย่อยสลายได้โดยชีวภาพ จึงน่าจะเป็นพอลิเมอร์ที่มีอนาคตในการใช้งานเป็นของใช้ที่มีการใช้งานในระยะสั้น และ ใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง เช่น บรรจุภัณฑ์อาหารและสินค้าทางการเกษตร และ พอลิเมอร์ที่ใช้ทางการแพทย์ เป็นต้น

แป้งที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้เป็นแป้งมันสำปะหลัง เนื่องจากเป็นผลิตภัณฑ์หลักทางการเกษตรของประเทศ นอกจากนี้งานวิจัยนี้จะใช้ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์หลัก นับเป็นการวิจัยเพื่อพัฒนาผลผลิตทางเกษตรกรรมของประเทศ เพื่อเพิ่มมูลค่าของผลผลิตทางการเกษตรทั้งสองชนิดนี้ ซึ่งมีราคาตกต่ำและเป็นปัญญาระดับประเทศตลอดเวลา

องค์ความรู้ใหม่ที่จะได้จากงานวิจัยนี้ คือความรู้เกี่ยวกับสภาวะและกรรมวิธีที่เหมาะสมในการผลิตพอลิเมอร์เบลนด์ จากบดผสมยางธรรมชาติกับของแป้งมันสำปะหลัง สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตยางธรรมชาติมาเลเอตและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้ยังสามารถทราบสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ compatibilizers ในการบดผสมแป้งมันสำปะหลังกับยางธรรมชาติเข้าด้วยกัน องค์ความรู้ใหม่อื่นๆ คือ ทราบเทคโนโลยีในการผลิตพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้โดยชีวภาพจากยางธรรมชาติ เทคโนโลยีการแปรรูปพอลิเมอร์เบลนด์ชนิดนี้ สมบัติด้านต่างๆของพอลิเมอร์เบลนด์ เช่น สมบัติเชิงฟิสิกส์ สมบัติเชิงเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติการไหล (rheological property) และความสามารถในการถูกย่อยสลาย (biodegradability) เป็นต้น จากองค์ความรู้ใหม่เหล่านี้ จะนำไปสู่การพัฒนาความก้าวหน้าเชิงวิชาการในสาขาพอลิเมอร์เทคโนโลยี โดยเฉพาะการผลิตพอลิเมอร์ชนิดใหม่จากพอลิเมอร์ธรรมชาติ กล่าวคือ ยางธรรมชาติและแป้งมันสำปะหลัง

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 เพื่อผลิตพอลิเมอร์เบลนด์ (reactive blends) ชนิดใหม่ จากการบดผสมแป้งมันสำปะหลังและยางธรรมชาติ โดยใช้เทคนิคการบดผสม 3 เทคนิค คือ 1.การใช้ยางธรรมชาติมาเลเอต 2.การใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และ 3.การใช้ compatibilizers
- 1.2.2 เพื่อทดสอบหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ โดยใช้เทคนิคทั้ง 3 เทคนิค
- 1.2.3 เพื่อทดสอบหาเทคนิคที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์
- 1.2.4 เพื่อทดสอบสมบัติเชิงเคมี ฟิสิกส์ เชิงกล และ สมบัติการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้
- 1.2.5 เพื่อทดสอบความสามารถในการแปรรูปพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ (processability) โดยการ เอกซ์ทรูด (extrusion) การฉีดเข้าแบบ (injection moulding) และ การอัดแบบ (compress moulding)

- 1.2.6 เพื่อทดสอบการเสื่อมสภาพ (degradation) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ผลิตได้
- 1.2.7 เพื่อเพิ่มมูลค่าผลิตผลทางการเกษตรของประเทศ กล่าวคือ ยางพารา และ มันสำปะหลัง

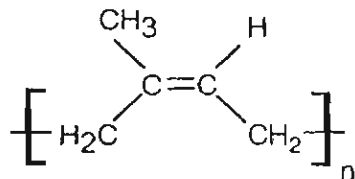
บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ

2.1.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังนี้



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (cis-1,4-polyisoprene)

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูงถึงร้อยละ 94 โดยน้ำหนักที่เหลือเป็นโปรตีน ไชมัน quebrachitol (monomethyl ether ของ hexahydroxycyclohexane) และกลีโอสินทรีย์อื่นๆ โดยที่ไชมัน และกลีโอสินทรีย์เหล่านี้ จัดว่าเป็นสารปนเปื้อน ยางธรรมชาติสามารถนำมาทำให้บริสุทธิ์ (เพื่อให้ได้ยางไฮโดรคาร์บอนเพียงอย่างเดียว) โดยการตกตะกอนแบบลำดับส่วนจากสารละลายที่เจือจางของยาง วิธีที่นิยมใช้ได้แก่ การใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายซึ่งยางธรรมชาติสามารถละลายในโทลูอีนได้ดี ถ้าเติมเมทานอลลงในสารละลายยาง จะได้ยางไฮโดรคาร์บอนตกตะกอนออกมา ยางธรรมชาติประกอบด้วยโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000-3,000,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุลเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1,300,000 (ชัยวัฒน์, 2526)

2.1.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ

2.1.2.1 ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength)

เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นสารประกอบของไอโซพรีนมาต่อกันอย่างเป็นระเบียบ มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การนำยางแห้งมาใช้งานจึงต้องทำการบด (masticate) เพื่อให้โมเลกุลมีขนาดเล็กลงและทำให้ง่ายในการผสมและแปรรูป เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงทำให้ยางธรรมชาติเกิดผลึกได้ง่ายเมื่อถูกแรงดึง ผลึกที่เกิดขึ้นเป็นตัวเสริมความแข็งแรงของยาง การแปรรูปยางธรรมชาติอาจจะใช้สารตัวเติมเสริมที่มีประสิทธิภาพไม่สูงมากปนกับสารตัวเติมทั่วไป เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นสูงและทนทาน

การออกสูตรยางธรรมชาติโดยไม่ผสมสารตัวเติมใดๆ ได้ยางที่มีความสามารถในการยืดได้สูงและมีโมดูลัสต่ำ ความสามารถในการยืดสูงประมาณ 700-800% และความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength) ประมาณ 4,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

2.1.2.2 ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear Strength)

เนื่องจากการเกิดผลึกของยางธรรมชาติ ทำใหยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาดได้สูงมาก โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง

2.1.2.3 ความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion Resistance)

ยางธรรมชาติมีความต้านทานในการสึกหรอดีพอใช้ แต่ยังด้อยกว่ายางสังเคราะห์ เช่น ยาง SBR (Styrene Butadiene Rubber) เล็กน้อย ยางธรรมชาติจัดอยู่ในกลุ่มยางที่มีความต้านทานการสึกหรอสูง

2.1.2.4 ความเป็นฉนวนไฟฟ้า

ยางธรรมชาติมีความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะสูงมากถึง 10^{16} ohm cm เหมาะสำหรับการทำผลิตภัณฑ์ที่เป็นฉนวนไฟฟ้า

2.1.2.5 ความต้านทานในการบ่มเร่ง (Ageing)

เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล และมีหมู่เมทิล (methyl, -CH_3) เป็นหมู่แทนที่ ซึ่งเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนกับพันธะคู่ อยู่ในตำแหน่งที่ติดกับคาร์บอนที่มีพันธะคู่ จึงทำใหยางธรรมชาติที่เป็นชั้นบาง ๆ ถูกออกซิไดส์ได้ง่าย จึงจำเป็นต้องผสมแอนติออกซิแดนท์เพื่อช่วยป้องกันการถูกออกซิไดส์ นอกจากนี้ผิวของยางยังไม่ต้านทานต่อโอโซน ทำให้เกิดรอยแตกง่ายเมื่อยืดยาง แต่สำหรับยางหนา ๆ การออกซิเดชันเข้าไปไม่ถึงส่วนข้างในของยาง ทำใหยางภายใต้ผิว 2-3 มิลลิเมตร ยังคงสภาพดีอยู่เมื่อใช้งานนาน ๆ

2.1.2.6 ความทนทานต่อสารเคมี

ยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนจึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียม แต่มีความทนทานต่อของเหลวที่มีขั้ว เช่น อะซีโตน หรือ แอลกอฮอล์ดี ยางธรรมชาติทนต่อกรด หรือด่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อกรดในตริกเข้มข้น และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น

2.1.2.7 อุณหภูมิที่ใช้งาน

ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -70 ถึง 70 องศาเซลเซียส โดยที่ยางทั่วไปจะแข็งตัวเมื่อเย็นจนไม่สามารถยืดได้ เมื่ออุณหภูมิใกล้ค่า T_g และเมื่ออุณหภูมิสูงเกินไป ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength) จะต่ำลง

2.1.2.8 ความกระด้างตัว (Resilience)

ยางธรรมชาติมีความกระด้างตัวสูง มีความร้อนสะสมในยางต่ำ (Heat build up) ทำใหยางธรรมชาตินิยมใช้ในการทำยางรถบรรทุก และยางรถยนต์

2.1.2.9 ความสามารถในการติด (Tack)

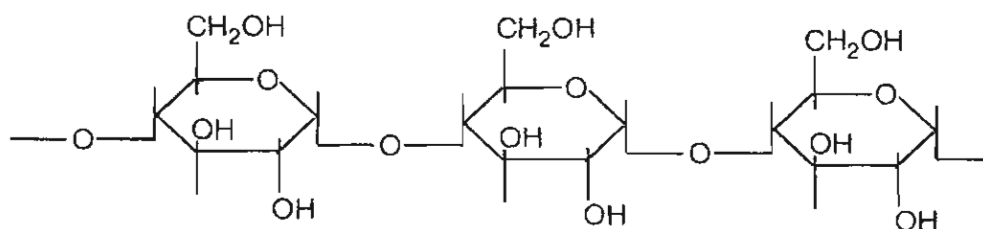
ยางธรรมชาติมีสมบัติติดกันเองได้ดี ทำใหสามารถทำผลิตภัณฑ์ที่มีหลายชิ้นส่วนประกอบกันได้ดี เช่น ผลิตภัณฑ์ยางรถยนต์ (บุญธรรม, 2530)

2.2 แป้งมันสำปะหลัง

2.2.1 โครงสร้างโมเลกุลของแป้งมันสำปะหลัง

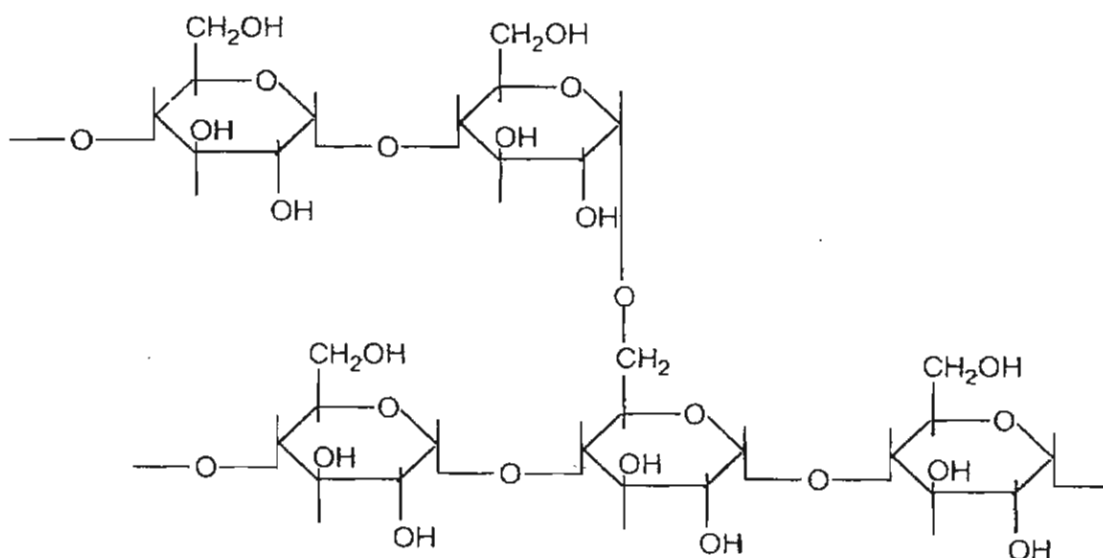
แป้งโดยทั่วไป เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี หรือ แป้งมันสำปะหลัง ประกอบไปด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ในอัตราส่วน 6 : 10 : 5 ($C_6H_{10}O_5$)_n เป็นพอลิเมอร์ของหน่วยกลูโคส ที่เชื่อมเข้าด้วยกันด้วยพันธะโควาเลนต์ ระหว่างอะตอมออกซิเจนที่ติดกับคาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของกลูโคสหน่วยหนึ่ง กับอะตอมคาร์บอนตำแหน่งที่ 4 ของกลูโคสหน่วยถัดไป พันธะโควาเลนต์ที่เชื่อมอยู่ระหว่างโมเลกุลนี้เรียกว่า กลูโคไซด์ หรือ พันธะกลูโคซิดิก (glucoside หรือ glucosidic bond) แป้งจึงจัดเป็นคาร์โบไฮเดรตที่เป็นพอลิเมอร์ของอะไมโลส (amylose) และ อะไมโลเพกติน (amylopectin) ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลแป้งแสดงดังรูปที่ 2.2 และ 2.3

อะไมโลสเกิดจากหน่วยกลูโคสที่เรียงต่อกันเป็นสายโซ่ตรงเชื่อมด้วยพันธะ α -D(1-4) glucosidic มีหน่วยกลูโคส (anhydroglucose unit : AGU) ประมาณ 200-2,000 หน่วย และพอลิเมอร์ของอะไมโลส มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ระหว่าง 1,000-1,000,000 สามารถดูดความชื้นและกระจายตัวในน้ำได้ดี เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายแป้งจนอุณหภูมิอิ่มตัวเต็มที่ โมเลกุลอะไมโลสจะละลายออกมาจากอนุภาคของแป้งที่มีความหนืดต่ำ เมื่ออุณหภูมิลดลงโมเลกุลอะไมโลสจะรวมตัวกัน



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างของอะไมโลส (อำพล, 2532)

อะไมโลเพกติน เป็นพอลิเมอร์ที่มีกิ่งก้านสาขามาก หน่วยกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -D(1-6) glucosidic แต่ละสาขาก่อประกอบด้วย AGU ประมาณ 15-25 หน่วย เนื่องจากอะไมโลเพกตินเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ มีกิ่งก้านสาขามาก ดังนั้นโอกาสที่โมเลกุลจะจับกันเองเกิดน้อยลง เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายแป้งที่มีปริมาณอะไมโลเพกตินสูง สารละลายที่ได้จะมีสีขุ่นและมีความหนืดสูง เมื่ออุณหภูมิลดลงโมเลกุลอยู่แบบคละกัน การรวมตัวจึงเป็นไปได้ยาก และมีการคืนตัวน้อย



รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของอะไมโลเพกติน (อำพล, 2532)

2.2.2 ขนาดและรูปร่างอนุภาคของแป้ง

แป้งมันสำปะหลังเมื่อนำมาตรวจด้วยกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา และชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ พบอนุภาคของแป้งมันสำปะหลังมีขนาดตั้งแต่ 5-35 ไมโครเมตร เฉลี่ยประมาณ 20 ไมโครเมตร รูปร่างอนุภาคของแป้งมันสำปะหลัง ส่วนใหญ่เป็นรูปไข่ ปลายด้านหนึ่งตัด ผิวบริเวณที่ตัดเว้าเข้าข้างใน ส่วนใหญ่ปรากฏรอยบุ๋ม และวงแหวนบนเม็ดแป้งอย่างชัดเจน และอาจเกิดรอยแตกขึ้นในกระบวนการผลิตแป้ง เนื่องจากการล้าง การแยกแป้ง และการทำให้แห้ง

2.2.3 การพองตัวและการละลาย

แป้งมันสำปะหลังไม่ละลายในน้ำเย็น แต่จะดูดซับน้ำไว้ได้ ประมาณร้อยละ 25-30 และพองตัวน้อยมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้ เนื่องจากการจัดเรียงตัวกันระหว่างโมเลกุลของ อะไมโลส และอะไมโลเพกตินภายในอนุภาคแป้งมันสำปะหลัง โมเลกุลส่วนใหญ่เป็นผลึก (crystalline) อยู่กันหนาแน่นและแข็งแรง เป็นไมเซลล์ (micelle) ทำให้ไม่เกิดการกระจายตัวและไม่ละลายในน้ำเย็น ส่วนอสัณฐานซึ่งเป็นส่วนที่เกาะกันอยู่อย่างหลวมๆ ไม่เป็นระเบียบอยู่ระหว่างไมเซลล์ ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก จึงสามารถดูดน้ำเย็นได้ แต่เมื่อทำให้น้ำแป้งมีอุณหภูมิสูงขึ้นตั้งแต่ 60 องศาเซลเซียสขึ้นไป ส่วนที่เป็นอสัณฐานจะดูดซับน้ำได้มากขึ้น และผลึกของโมเลกุลที่จับกันจะคลายความหนาแน่นลง โมเลกุลส่วนที่เริ่มคลายตัวออกจากกันมีการดูดซับน้ำได้ทำให้เม็ดแป้งพองตัวเพิ่มขึ้น โมเลกุลในส่วนผลึกที่เหลืออยู่เกิดสภาพคล้ายร่างแหเรียกว่า micelle network ซึ่งยึดเหนี่ยวกันไว้ทำให้เม็ดแป้งยังคงสภาพอยู่ได้ แต่อาจมีโมเลกุลอะไมโลสและอะไมโลเพกติน ที่มีขนาดเล็ก และเป็นอิสระกระจายตัวออกมาจากอนุภาคของแป้งมันสำปะหลัง ทำให้เกิดสภาพการละลายขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโมเลกุลในส่วนผลึกที่เหลืออยู่จะคลายตัว ทำให้เม็ดแป้งพองตัวเต็มที่จนแตกในที่สุด เกิดสภาพการละลายมาก ที่อุณหภูมิสูงอนุภาคของแป้งได้รับความร้อนโมเลกุลของแป้งแยกตัวออกจากกัน พันธะไฮโดรเจนที่มีอยู่เดิมในโมเลกุลแยกออก และเกิดเป็นพันธะ

ไฮโดรเจนกับน้ำ จึงทำให้เกิดการพองตัวในน้ำ ดังนั้นความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนจึงเป็นตัวกำหนดความเร็วในการพองตัวของแป้งมันสำปะหลังในน้ำ (สมศักดิ์, นลินี และ วินิจ, 2543)

2.3 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติ

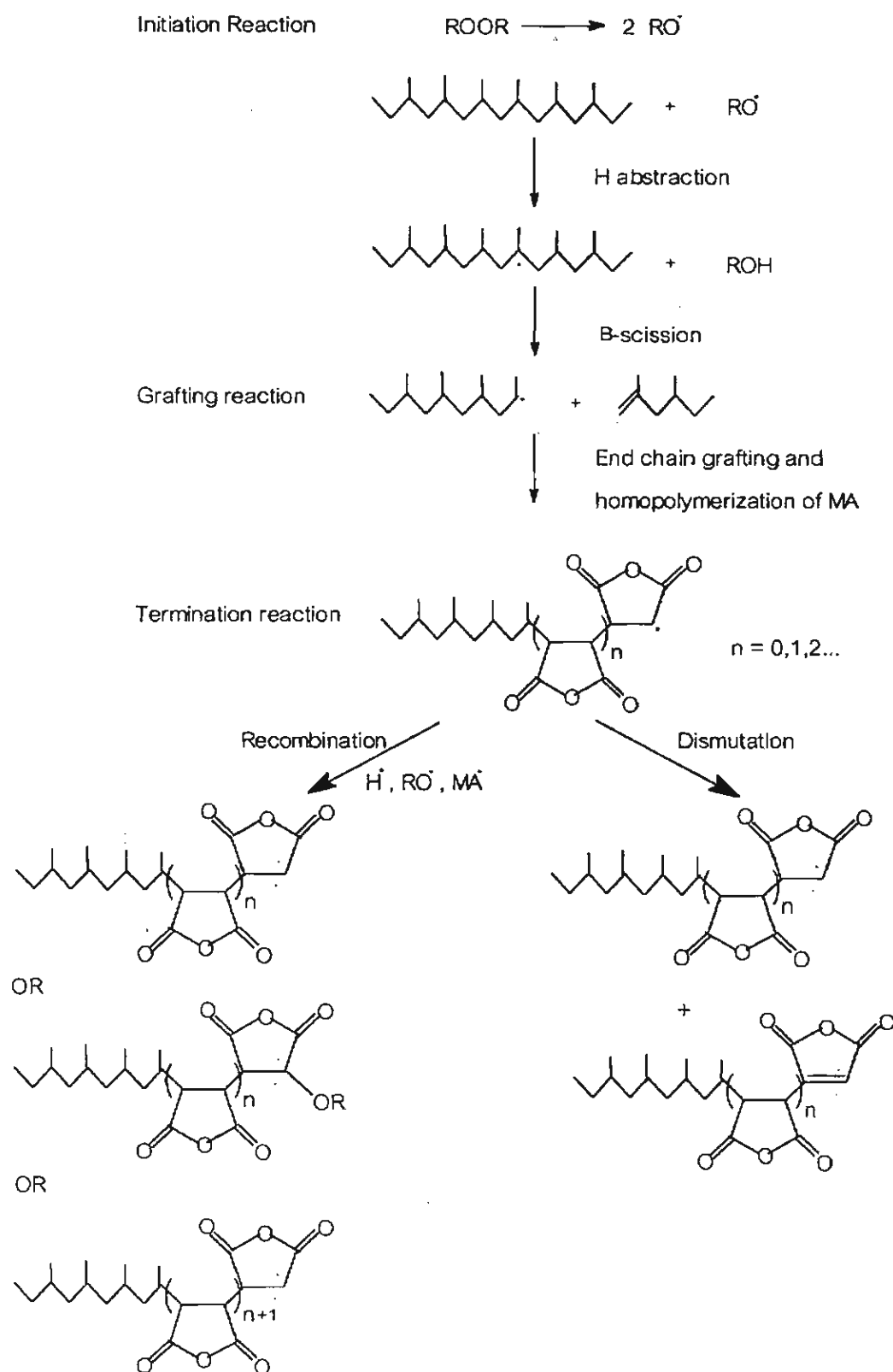
ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติและยางพอลิไดอิน ชนิดอื่นๆ สามารถทำได้ในสภาวะที่เป็นน้ำยาง (latex stage) และสภาวะสารละลาย (solution state) โดยละลายในตัวทำละลาย เช่น คลอโรฟอร์ม เบนซีน หรือ โทลูอิน เป็นต้น มักจะใช้ peracids หรือ peroxides เป็นสารอีพอกซิไดซ์ (epoxidizing agent) นอกจากนี้อาจจะใช้ peroxy carboxylic acid (เช่น เตรียมจากกรดอะซิติกผสมกับกรดฟอร์มิก) เป็นสารอีพอกซิไดซ์ในการเตรียมผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ สารอีพอกซิไดซ์ ที่สำคัญมีดังนี้

1. สารเคมีในกลุ่ม peroxide และ hydroperoxide เช่น benzoyl peroxide และ *t*-butyl hydroperoxide ใช้เป็นสารอีพอกซิไดซ์ของพอลิไอโซพรีน (polyisoprene) และ ยางบิวทาไดอิน เป็นต้น
2. สารเคมีกลุ่ม peracid เป็นสารอีพอกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูง มักจะใช้เป็นสารอีพอกซิไดซ์ของยางไดอิน (diene rubber) ในสภาวะน้ำยางและสภาวะสารละลาย เช่น ใช้ peroxybenzoic acid เป็นสารอีพอกซิไดซ์ของยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอิน เป็นต้น
3. กลุ่ม peracid ที่เตรียมจากการผสมเพอร์ออกไซด์กับกรดพร้อมๆ กัน (*In situ* generated peracids) ใช้ hydrogen peroxide ผสมกับ carboxylic acid เป็นสารอีพอกซิไดซ์ ในขณะทำการเตรียมยางอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติ เช่น

- 3.1 Peracid เตรียมจากกรดอะซิติกผสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
ผลิตผลจากปฏิกิริยาของกรดอะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คือ peracetic acid ซึ่ง
จะเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันในยางธรรมชาติที่อุณหภูมิสูงกว่า 40°C
- 3.2 Peracid ที่เตรียมจากกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
ผลิตผลจากปฏิกิริยาของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คือ performic acid
ซึ่งมักจะใช้เป็นสารอีพอกซิไดซ์พอลิไดอินอิลาสโตเมอร์ หรือ ยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80°C

2.4 การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของมาลิคแอนไฮไดรน์

Roover et al. (1995) ทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน พอลิโพรพิลีนกับมาลิคแอนไฮไดรน์ในเครื่องผสมแบบบราเบนเดอร์ ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เวลาในการผสม 4 นาที แปรควมเข้มข้นของมาลิคแอนไฮไดรน์ และสารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ จากการทดลองได้
เสนอลักษณะของหมู่แอนไฮไดรน์ ที่เกิดขึ้นบนสายโซ่พอลิโพรพิลีน และเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรซ์ แสดงดังรูปที่ 2.4



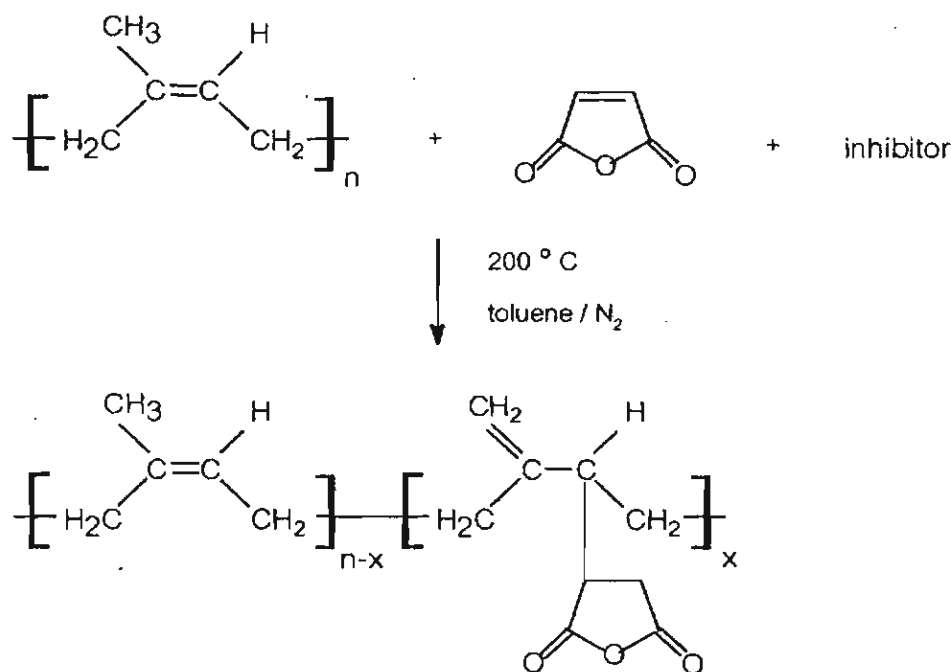
รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคโพลิเมอร์ไรซ์ของพอลิโพรพิลีนและมาลิกแอนไฮไดรน์ (Roover et al., 1995)

Slavovs et al. (1996) ศึกษากราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิโพรพิลีนกับมาลิกแอนไฮไดรด์ที่ขายในทางการค้า โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) โดยวิเคราะห์หาปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์ที่หายไปในกระบวนการให้ความร้อน การล้างรวมไปถึงการกำจัดผลิตภัณฑ์ที่ไม่เกิดการกราฟต์โดยการทำให้บริสุทธิ์ พบว่ามีลักษณะการกราฟต์ของหมู่แอนไฮไดรด์อยู่ 2 ลักษณะ คือ succinic anhydride และ polymaleic anhydride และได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บนพอลิโพรพิลีน ทำนองเดียวกับ Roover et al., (1995)

Slavovs et al., (1999) ได้วิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บนพอลิโพรพิลีน โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) โดยสังเกตการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1792 cm^{-1} ซึ่งแสดงค่าการดูดกลืนของหมู่ succinic anhydride symmetric C=O stretching และการดูดกลืนที่เลขคลื่น 1784 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่ polymaleic anhydride symmetric C=O stretching แล้วนำมาเทียบเป็นอัตราส่วนกับการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่น 1100 cm^{-1} (ลักษณะเฉพาะของ Isotactic polypropylene) นอกจากนี้ได้วิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์ของมาลิกแอนไฮไดรด์ ด้วยวิธีการไทเทรต พบว่าผลการทดลองสอดคล้องกัน Bettini and Agnelli (1999) ศึกษาผลของปริมาณเปอร์ออกไซด์ และปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์ต่อการกราฟต์ของมาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลของพอลิโพรพิลีน พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์ทำให้ มาลิกแอนไฮไดรด์เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ได้ดีขึ้น และ การเพิ่มความเข้มข้นของมาลิกแอนไฮไดรด์ที่ปริมาณสูง เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ตรงตำแหน่ง tertiary carbon ของพอลิโพรพิลีน

Yao et al. (1996) ได้ทำการศึกษาวิธีการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของมาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลพอลิสไตรีนโดยการทำปฏิกิริยาแบบ Semicontinuous thermal bulk copolymerization นอกจากนี้ Wang et al (1994) ได้ทำเตรียมศึกษาโครงสร้างและสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์มาลิกแอนไฮไดรด์บนพอลิเอทิลีน (HDPE) พบว่า อุณหภูมิหลอม (T_m) และอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) มีค่าลดลง ตามอัตราการผลิตโคพอลิเมอร์ไรเซชัน

Pinyocheep (1995) ได้ศึกษาการเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์ของมาลิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติ โดยใช้ยางธรรมชาติเหลว (LNR) ทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรซ์กับมาลิกแอนไฮไดรด์ และเสนอรูปแบบปฏิกิริยาการเกาะติดของมาลิกแอนไฮไดรด์ ดังนี้



รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาการกราฟต์ของมาลิกแอนไฮไดรน์บนยางธรรมชาติเหลว (LNR)
(Phinyocheep , 1995)

นอกจากนี้ มนัสและคณะ (2538) ได้ทดลองเตรียมยางธรรมชาติมาลิตในสภาวะหลอมโดยใช้อุณหภูมิ 145–165 °C เปรียบเทียบการใช้กับไม่ใช้สารเปอร์ออกไซด์ พบว่าอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 165 °C การไม่ใช้และสารเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่ำ (0.05 phr) ทำให้เกิดการกราฟต์ในปริมาณสูง แต่การใช้สารเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้เกิดเจล (gel) ในปริมาณสูงกว่า จึงสรุปว่าระบบที่ไม่ใช้สารเปอร์ออกไซด์น่าจะเหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติมาลิตมากกว่า

2.5 พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายโดยทางชีวภาพ

พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นพอลิเมอร์ และส่วนที่สามารถถูกย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ มีการศึกษาสมบัติการเบลนด์ของแป้งและพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีหมู่มาลิกแอนไฮไดรน์ เปรียบเทียบกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ไม่มีหมู่มาลิกแอนไฮไดรน์ (Vaidya and Bhattacharaya, 1994) ใช้แป้งข้าวโพดผสมกับโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและมาลิกแอนไฮไดรน์ เอทิลีน-โพรพิลีนกราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรน์ พอลิสไตรีน และพอลิเอทิลีน-โพรพิลีน ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันมาลิกแอนไฮไดรน์ โดยแปรปริมาณแป้งข้าวโพดอยู่ระหว่าง 50–80 % โดยน้ำหนัก เมื่อทำการเปรียบเทียบผลระหว่างพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมาลิกแอนไฮไดรน์ และพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันมาลิกแอนไฮไดรน์ พบว่าพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมาลิกแอนไฮไดรน์มีค่าทอร์กสูงกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่มาลิกแอนไฮไดรน์ การเพิ่มปริมาณแป้งข้าวโพด ทำให้พอลิเมอร์ดูดซับน้ำมากขึ้น ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile

strength) ของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมาลิกแอนไฮไดรน์ มีค่ามากกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันมาลิกแอนไฮไดรน์ จากการทดลองชิ้นตัวอย่างทั้งหมด พบว่ามีการเจริญเติบโตของสิ่งมีชีวิตเล็กๆเพิ่มขึ้น ตามการเพิ่มปริมาณแป้งข้าวโพด

Vaidya et al (1996) ได้มีศึกษาสมบัติการแปรรูปโดยการฉีดแป้งที่ผสมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์เข้าเบ้า (Injection moulding) โดยผสมแป้งข้าวโพดกับเอทิลีนไวนิลอะซิเตดที่กราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรน์ และพอลิเอทิลีนกราฟต์ด้วยมาลิกแอนไฮไดรน์ ให้ชิ้นงานที่ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength), Break energy และ ระยะยืดเมื่อขาดต่ำ

Karlsson et al. (1998) ได้ให้คำจำกัดความของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายโดยชีวภาพ ว่าเป็นพอลิเมอร์ที่ถูกทำให้เสื่อมสภาพจากการย่อยสลายด้วยสิ่งมีชีวิตเล็กๆ หรือเอนไซม์ อัตราการย่อยสลายโดยชีวภาพ อาจอยู่ในช่วงชั่วโมงจนถึงปี ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลของพอลิเมอร์ พอลิเอทิลีนจะถูกย่อยสลายได้ช้า ขณะที่พอลิแอนไฮไดรน์สามารถย่อยสลายได้เร็วกว่า โครงสร้างและการเรียงตัวของโมเลกุล รวมถึงพื้นผิว จะมีผลต่อการย่อยสลายทางชีวภาพ

2.6 การเกิดพันธะเคมีระหว่างพอลิเมอร์กับแป้ง

เนื่องจากแป้งและพอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่มีสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกันมาก กล่าวคือ แป้งมีสมบัติที่เข้าได้ดีกับน้ำ (hydrophilicity) แต่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่เข้าได้ดีกับน้ำมัน (hydrophobicity) จึงจำเป็นต้องมีเทคนิคพิเศษในการทำให้สารทั้งสองชนิดนี้เข้ากันได้ กล่าวคือ ต้องมีการเติมหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมี (reactive functional group) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาในขณะบดผสม ซึ่งสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิเมอร์หรือโมเลกุลของแป้ง แต่อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์บางกลุ่มที่มีหมู่ที่ว่องไวอยู่ในโมเลกุลสามารถผสมกับแป้งได้โดยตรง เช่น การผสมแป้งกับพอลิเมอร์ไวนิลแอลกอฮอล์ (Reis et al., 1997 , Simmons et al., 1998 , Reis et al., 1996 , Shohren et al., 1998 , Sagar et al., 1996 , Stenhouse et al., 1997 and Sagar et al., 1996) และพอลิเอสเทอร์ (Bhattacharya et al., 1997) เป็นต้น แต่พอลิเมอร์สังเคราะห์ชนิดอื่นๆ จะต้องอาศัยเทคนิคพิเศษในการผสม คือ ต้องมีการปรับเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิเมอร์เพื่อให้มีหมู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งได้ คือ เกิดพันธะไฮโดรเจนหรือพันธะโควาเลนต์ในพอลิเมอร์ผสม การปรับเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมกันมากคือการนำเอาพอลิเมอร์ที่ต้องการผสมกับแป้ง มาทำกราฟโคพอลิเมอร์ไรซ์ (Vaidya et al., 1996 , Ramkumar et al., 1997 , Chandra et al., 1997 , Bhattacharya et al., 1995 , Hakkarainen et al., 1997 , Scidenstcker et al., 1998 , Bhattacharya et al., 1994 and Bhattacharya et al., 1997) การปรับเปลี่ยนโมเลกุลของแป้ง เพื่อให้มีสมบัติชอบน้ำมัน (Bikiaris et al., 1998 , Kang et al., 1996 and Thiebaud et al., 1997) การใช้สารเคมีบางกลุ่มเป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างโมเลกุลที่มีสมบัติแตกต่างกัน คือ ระหว่างส่วนที่ชอบน้ำกับส่วนที่ชอบน้ำมัน เรียกสารเคมีที่ใช้งานในลักษณะดังกล่าวว่าเป็น compatibilizer หรือ compatibilizing agent ตัวอย่างสารเคมีในกลุ่มนี้ เช่น พอลิเมอร์ร่วมของมาลิกแอนไฮไดรน์กับพอลิเมอร์หลักที่ใช้ในการผสม (Bikiaris and Pamayiotou , 1998 and

Bikiaris et al., 1998) น้ำมันพืช โมโนอีเทอร์ของกลีเซอรอลและ fatty alcohols (Zuchowsha et al., 1998) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการใช้การฉายรังสีในการเพิ่มประสิทธิภาพในการผสมได้ดีอีกวิธีหนึ่ง เช่น การใช้รังสีอิเล็กตรอน (electron beam irradiation) (Sagar et al., 1996 and Sagar et al., 1996) เป็นต้น

จากเอกสารที่ค้นคว้าไม่พบว่ามีรายงานการวิจัยในการผลิตพอลิเมอร์ผสมของแป้งโดยใช้ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์หลักมีเพียงการใช้ยางสังเคราะห์อีพอกไซด์ (epoxidized rubber) เป็นสาร compatibilizer ในการผสมพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีนกับแป้งสาลี นอกจากนี้ยังไม่พบรายงานการใช้แป้งมันสำปะหลังในการวิจัยสาขานี้ด้วย

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

1. น้ำยางชั้น ชนิดแอมโมเนียสูง (ปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 60 %) ผลิตโดยบริษัท ปัตตานีอุตสาหกรรม จำกัด
2. อีมัลวิน ดับบลิว (Emulvin W) เป็นสารเคมีในกลุ่มพอลิไกลคอลชนิดอะโรมาติก (aromatic polyglycol) ผลิตโดยบริษัท Bayer ประเทศเยอรมัน ใช้เป็นอีมัลซิไฟเออร์ในการเตรียม ยางธรรมชาติอีพอกไซด์
3. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen ประเทศเยอรมัน
4. กรดฟอร์มิก (Formic acid) เข้มข้น 98 % ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemie ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์
5. คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (Carbon tetrachloride) ใช้เป็นตัวทำละลายยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen ประเทศเยอรมัน
6. ยางธรรมชาติชนิดยางแห้ง STR 5 L ผลิตโดยบริษัทถาวรอุตสาหกรรม จำกัด
7. ยางธรรมชาติชนิดยางแผ่นผึ่งแห้ง (Air dry sheet, ADS) ผลิตโดย บริษัท การยาง สงขลา จำกัด
8. กำมะถัน สูตรเคมี S_8 ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ ผลิตโดย บริษัท Ciech S.A. ประเทศโปแลนด์
9. ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ชนิด white seal ใช้เป็นสารกระตุ้น (activator) ในปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน ผลิตโดย China National Construction Ltd ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน
10. กรดสเตียริก (Stearic acid) ใช้เป็นสารกระตุ้น ผลิตโดย Imperial Industry Chemical Co., Ltd, ประเทศไทย
11. เมอร์แคปโตเบนโซไทอาโซล (2-Mercaptobenzothiazole, MBT) ใช้เป็นสารตัวเร่ง (accelerator) ในการวัลคาไนซ์ยาง ENR และยาง MNR ผลิตโดย Shanxian Chemical Co., Ltd. ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีน
12. เบนโซไธโอเอซิลซัลฟิโนไมด์ (N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulphenamide, TBBS) ใช้เป็นสารตัวเร่ง (accelerator) ในการวัลคาไนซ์ยาง ENR ผลิตโดยบริษัท Bayer ประเทศเยอรมัน
13. แป้งมันสำปะหลัง ผลิตโดยบริษัท ไทยวา (ประเทศไทย) จำกัด

14. มาลิกแอนไฮไดรน์ (Maleic anhydride) ชนิด AR-Grade ความบริสุทธิ์ 99.8% ลักษณะเป็นเกล็ดสีขาวขุ่น จุดหลอมเหลวประมาณ 110.6°C ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Haen ประเทศเยอรมัน

15. โทลูอีน (Toluene) ใช้เป็นตัวทำละลายยางธรรมชาติมาลิเอต และยางธรรมชาติผลิตโดย บริษัท Labscan ประเทศสาธารณรัฐไอร์แลนด์

16. อะซีโตน (Acetone) ใช้ในการตกตะกอนสารละลายยางธรรมชาติมาลิเอต และตัวทำละลายของมาลิกแอนไฮไดรน์อิสระ ผลิตโดย บริษัท Labscan ประเทศสาธารณรัฐไอร์แลนด์

17. เมทานอล เป็นชนิด AR-grade ใช้เป็นตัวทำละลายร่วมกับเบนโซอิลแอลกอฮอล์ ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Merk ประเทศเยอรมัน

18. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) ใช้เตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen ประเทศเยอรมัน

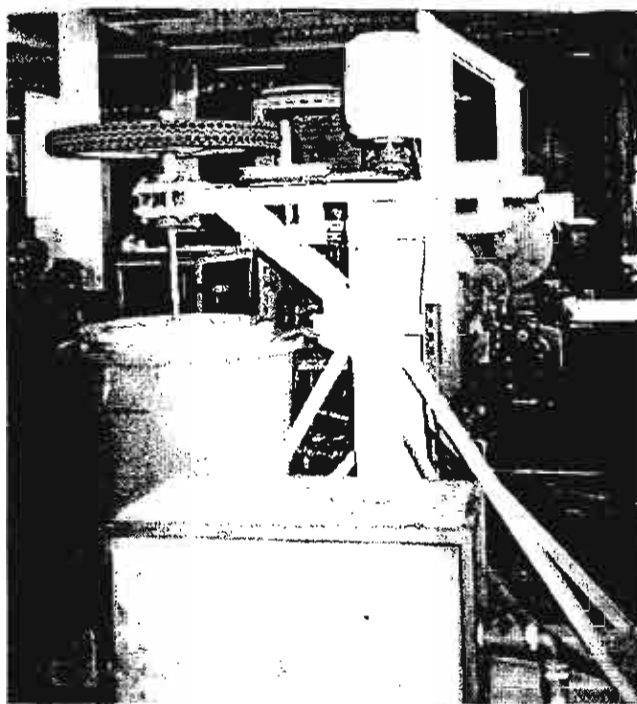
19. เบนโซอิลแอลกอฮอล์ (Benzoyl alcohol) มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ เป็นชนิด AR-grade ใช้เป็นตัวทำละลายร่วมกับเมทานอล ในการเตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Riedel-deHaen ประเทศเยอรมัน

20. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthaleine) มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตสารละลายยางมาลิเอตด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ผลิตโดยบริษัท Merk ประเทศเยอรมัน

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 อุปกรณ์ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

การทดลองเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เริ่มต้นทำในขวดก้นกลมปากกว้าง (reaction kettle) ขนาด 1 ลิตร แต่มีความจำเป็นต้องใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในปริมาณ ชุดการทดลองละประมาณ 10 กิโลกรัม ดังนั้น หลังจากศึกษาจนได้สภาวะการเตรียมที่เหมาะสมแล้ว มีความจำเป็นที่จะต้องผลิตยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในปริมาณสูง กล่าวคือน้ำหนักประมาณ 20-30 กิโลกรัมต่อการผลิต 1 ครั้ง จึงได้ออกแบบและสร้างอุปกรณ์เพื่อใช้เตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 3.1 ซึ่งประกอบด้วยถังทำปฏิกิริยาแบบสองชั้น โดยถังชั้นนอกเป็นพลาสติก ขนาดความจุ 75 ลิตร ส่วนถังชั้นในจะเป็นพลาสติกที่มีขนาดความจุ 50 ลิตรพร้อมฝาปิด อุณหภูมิของปฏิกิริยากำหนดและควบคุมโดยใช้ตัวให้ความร้อนแบบน้ำไหลเวียน โดยใช้ปั๊มเป็นตัวทำให้น้ำเกิดแรงดันและเกิดการไหลเวียนโดยมีตัวให้ความร้อนเป็นตัวควบคุมอุณหภูมิ นอกจากนี้ภายในถังจะมีใบพัดกวนสำหรับกวนของผสม ต่อกับมอเตอร์ผ่านสายพานไปหมุนแกนเหล็ก ซึ่งสัมผัสกับล้อรถจักรยานยนต์ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวทวนรอบ โดยให้มีความเร็วรอบในการหมุนใบพัดกวนประมาณ 50 รอบต่อนาที และเพิ่มกำลังในการเคลื่อนในขณะหมุนน้ำยางและสารเคมีที่มีความหนืดค่อนข้างสูง



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

3.2.2 เครื่องผสมยางสองลูกกลิ้ง (Two Roll Mills)

ใช้สำหรับบดผสมยางกับสารเคมี มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 นิ้ว ความยาว 20 นิ้ว อัตราส่วนความเร็วผิวของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (Friction Ratio) เท่ากับ 1:1.25 ผลิตโดย บริษัท ชัยเจริญการช่าง ประเทศไทย จำกัด

3.2.3 เครื่องผสมยางแบบปิด (Internal Mixer)

ใช้โรเตอร์เป็นตัวบดผสมยางกับสารเคมีในห้องเสื้อ ที่มีขนาดความจุ 2 ลิตร อัตราส่วนความเร็วของโรเตอร์หน้าต่อโรเตอร์หลัง (Friction Ratio) เท่ากับ 1:1.25 ผลิตโดย บริษัท ชัยเจริญการช่าง ประเทศไทย จำกัด

3.2.4 เครื่องผสมบราเบนเดอร์ (Brabender Plasticorder)

ลักษณะเป็นเครื่องบดผสมยางกับสารเคมี ประกอบด้วยโรเตอร์ 2 โรเตอร์ หมุนเข้าหากันทำให้เกิด Friction ระหว่างปีกของโรเตอร์ ห้องผสมมีปริมาตร 80 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถควบคุมอุณหภูมิได้โดยใช้น้ำมันร้อนไหลเวียนเข้าไป ในบริเวณห้องผสม ความเร็วของโรเตอร์สามารถปรับได้

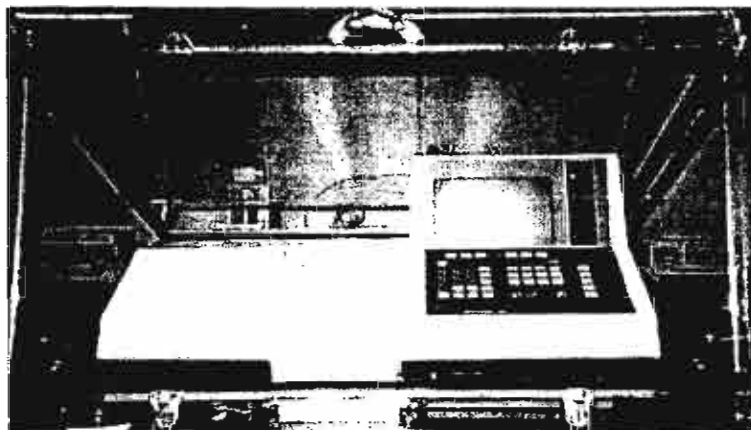
3.2.5 เครื่องวัดอุณหภูมิ

เป็นเครื่องวัดอุณหภูมิ รุ่น Digicon DP-50 ใช้วัดอุณหภูมิของยางผสมสารเคมีหลังจากผสมเสร็จ เครื่องมือชนิดนี้ สามารถวัดได้ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ -50 ถึง 750 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Digicon ประเทศญี่ปุ่น

3.2.6 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared

Spectrophotometer, FTIR)

เป็นเครื่องรุ่น 1600 series ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้ศึกษาโครงสร้างของสารเคมี โดยอาศัยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอินฟราเรด ที่ความยาวคลื่น 0.8 - 200 ไมโครเมตร หรือรังสีที่มีเลขคลื่น $12500 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ลักษณะของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

3.2.7 เครื่องบีบยางแบบสองลูกกลิ้ง

เป็นเครื่องชนิดที่มีผิวลูกกลิ้งเป็นลวดลาย ซึ่งเป็นเครื่องรีดยางแผ่นชนิดที่ใช้ในการผลิตยางแผ่นของชาวสวน

3.2.8 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี ซีห์โรซาน (Rosand Capillary Rheometer)

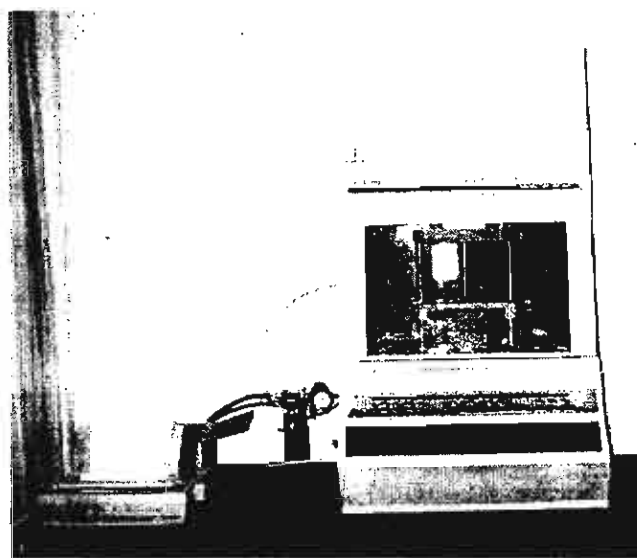
เป็นเครื่องวัดสมบัติการไหลของพอลิเมอร์หลอม มีส่วนประกอบหลัก คือ กระบอกโลหะ ซีห์โรฮัมด้วยตัวให้ความร้อน 3 ชุด ซึ่งสามารถตั้งโปรแกรมได้ ที่บริเวณตรงกลางของกระบอกจะเจาะรูที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 16 มิลลิเมตร จำนวน 1 รู ให้มีความยาวตลอดแนวของกระบอก ส่วนปลายกระบอกจะมีร่องเกลียวที่สามารถติดตั้งหัวตายได้ ส่วนบนของเครื่องมีส่วนประกอบหลัก คือ ระบบขับเคลื่อนลูกสูบ ทำหน้าที่กดพอลิเมอร์หลอมด้วยอัตราเร็วที่โปรแกรมได้ ในหน่วย cm/min นอกจากนี้ความเร็วในการทดลองจะแปรผันโดยตรงกับอัตราเฉือนที่ใช้ในการทำให้พอลิเมอร์หลอมไหล ในการทดลองนี้ใช้สายที่มีความยาว 32 มิลลิเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร และมีมุมไหลเข้า 180° โดยกำหนดค่าอัตราการเฉือนในช่วง $25 - 1500 \text{ s}^{-1}$ ตั้งอุณหภูมิที่กระบอก ที่ 100°C ลักษณะของเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี ยี่ห้อโรซาน (Rosand Capillary Rheometer)

3.2.9 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน (Oscillating Disk Rheometer, ODR)

เป็นเครื่อง รุ่น ODR 2000 ผลิตโดยบริษัท Monsanto เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง (cure behaviour) ประกอบด้วยโรเตอร์ (rotor) หมุนในยางที่ต้องการศึกษา โดยจะหมุนกลับไปมา ทำมุม 1° ลักษณะเครื่องแสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน (Oscillating Disk Rheometer, ODR 2000)

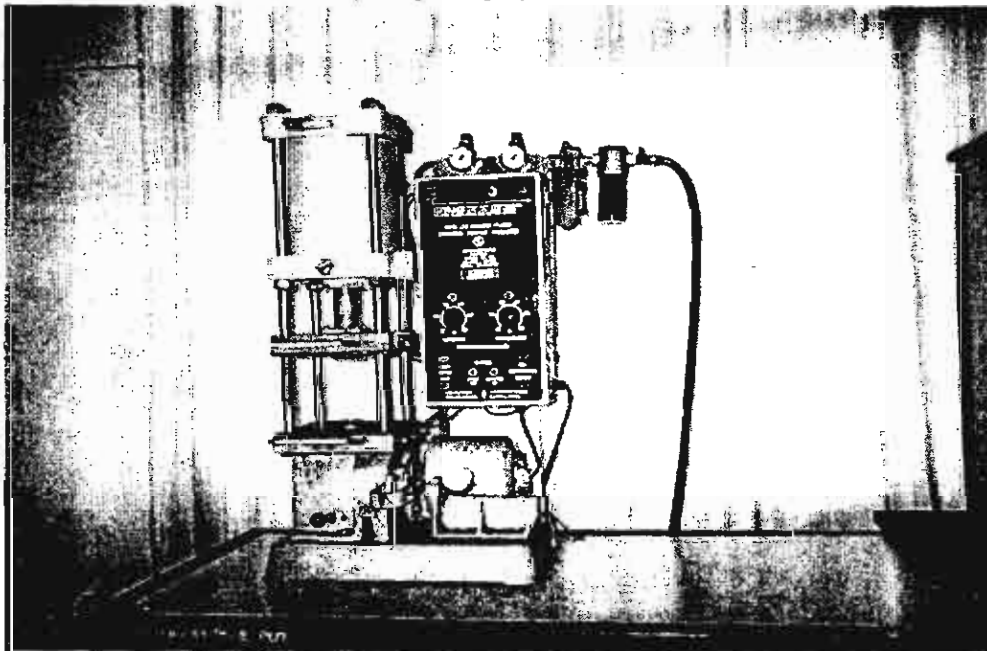
3.2.10 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensometer)

เป็นเครื่องทดสอบแบบ Universal Tensile Testing Machine รุ่น 5,000 N ผลิตโดย Tensometric Co.,Ltd. ประเทศอังกฤษ มี load cell เป็นตัวแปลงสัญญาณจากค่าแรงที่ได้ ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์เป็นค่าแรงดึงหรือแรงกดในหน่วย นิวตัน สามารถดึงหรือกดได้ด้วยแรงตั้งแต่

0.04 ถึง 5,000 นิวตัน ระยะที่สามารถเคลื่อนที่ได้สูงสุด คือ 1000 มิลลิเมตร ความเร็วในการกดหรือดึงสามารถปรับได้จาก 0.01-499.99 มิลลิเมตรต่อนาที

3.2.11 เครื่องมูนีวิสโคมิเตอร์ (Mooney Viscometer)

เป็นเครื่องมือที่วัดความหนืดของยางในสถานะหลอม ประกอบด้วยแผ่นโลหะที่หมุนได้บรรจุอยู่ในช่องบรรจุตัวอย่างซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิที่ทำการทดสอบได้ การทดสอบทำการวัดแรงบิดที่เกิดขึ้น โดยการหมุนแผ่นโลหะด้วยความเร็วคงซึ่งฝังตัวอยู่ในยางตัวอย่าง ประมาณ 2 รอบต่อนาที โดยที่เครื่องสามารถตั้งอุณหภูมิได้สูงสุด 180 °C



รูปที่ 3.5 เครื่องมูนีวิสโคมิเตอร์ (Mooney Viscometer)

3.2.12 เครื่องอัดเข้าไฮดรอลิค แบบสองชั้น ผลิตโดยบริษัท ชัยเจริญการช่าง จำกัด

3.2.13 ตู้อบ (Oven) ผลิตโดยบริษัท Memmert ประเทศเยอรมัน ขนาด 40×60×48 มีพัดลมภายในช่วยในการรักษาอุณหภูมิให้คงที่ สามารถตั้งอุณหภูมิได้สูงสุด 220 °C และตั้งเวลาได้ 24 ชั่วโมง

3.2.14 เครื่องชั่งไฟฟ้า (Electronic Balance) ผลิตโดยบริษัท A & D Company Limited ประเทศญี่ปุ่น ในการทดลองนี้ใช้เครื่องชั่ง 2 ชนิด คือ

1. ER-120A มีตศนิยม 4 ตำแหน่ง น้ำหนักสูงสุด 120 กรัม
2. FX-5,000 มีตศนิยม 2 ตำแหน่ง น้ำหนักสูงสุด 5,000 กรัม

3.2.15 อ่างน้ำร้อน (Water bath) ผลิตโดยบริษัท Memmert ประเทศเยอรมัน

ขนาด 30×37×13 เซนติเมตร



3.2.16 เครื่องกวน (Mechanical stirrer) ยี่ห้อ Sted Fast™ Stirrer รุ่น SL 2400

ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศญี่ปุ่น

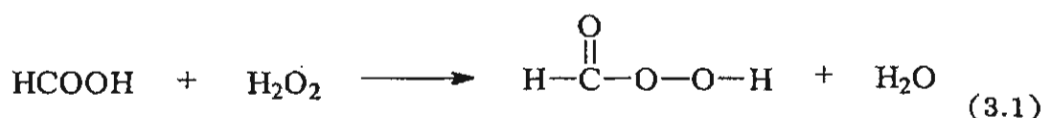
พญาไท กรุงเทพฯ 10400
โทร. 298-0455 โทรสาร 298-0476
Home page : <http://www.trf.or.th>
E-mail : trf-info@trf.or.th

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)

3.3.1.1 การเตรียมกรดเพอร์ฟอร์มิก (Performic acid)

เตรียมกรดเพอร์ฟอร์มิกจากปฏิกิริยาของกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้สารเคมีในอัตราส่วนแสดงดังในตารางที่ 1 ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 3.1 ทำการเตรียมกรดเพอร์ฟอร์มิกก่อนที่จะผสมลงในถังทำปฏิกิริยา



3.3.1.2 การศึกษาปริมาณสารเคมีที่มีผลต่อการเกิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์

นำน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia concentrated latex, HA) มาเจือจางให้มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง (dry rubber content, DRC) ดังในตารางที่ 3.1 ซึ่งให้มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้งเป็น 10, 15 และ 20 % ปรับอุณหภูมิของผสมให้ได้ 30°C เติม Emulvin W เพื่อให้อนุภาคของน้ำยางเสถียร แล้วนำไปผ่านก๊าซไนโตรเจนตลอดเวลา กวนประมาณ 5 นาที แล้วเติมกรดเพอร์ฟอร์มิก (เตรียมในหัวข้อ 3.3.1.1) อย่างช้าๆ ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ตามเวลาที่กำหนด (กล่าวคือ ที่เวลา 6, 10, 24, 30, 48, 54, 70 และ 80 ชั่วโมง) โดยจับตัวน้ำยางด้วยเมทานอล หลังจากนั้นนำไปรีดให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วยเครื่องบีบยาง ล้างน้ำให้สะอาดเพื่อกำจัดกรดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C ภายใต้แรงดันสุญญากาศ จนกระทั่งยางแห้ง หลังจากนั้นนำตัวอย่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ไปละลายในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ โดยใช้เครื่อง FT-IR (รายละเอียดในหัวข้อที่ 3.3.1.4)

ในการทดลองนี้ทำการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ที่อุณหภูมิประมาณ 30°C เก็บตัวอย่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ตามเวลาที่กำหนด จนกระทั่งน้ำยางเกิดการเสียสภาพจับตัวเป็นก้อน

ตารางที่ 3.1 การแปรปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ชุดที่ 1	ชุดที่ 2	ชุดที่ 3	ชุดที่ 4
Latex dry weight (g)	115.6	74.8	74.8	30
Mol. repeating unit of NR (l^{-1})	1.7	1.1	1.1	0.4
Hydrogen peroxide(M)	2.6	1.7	1.7	0.34
Formic acid (M)	0.9	0.5	0.5	0.8
10 % Emulwin W (g/l)	13	13	13	10
Reaction DRC (%)	20	20	10	15

3.3.1.3 การศึกษาสภาวะของการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

การทดลองในตอนนี้ ทำการเลือกชุดการทดลองที่ให้ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติสูงที่สุดและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นที่สุดจากการทดลองในหัวข้อ 3.3.12 มาทำการแปรอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา แปรอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 30, 40, 50 และ 60°C ตามลำดับ โดยทุกการทดลองทำการเก็บตัวอย่างแล้วจับตัวด้วยเมทานอล เวลา 6, 10, 24, 30, 48, 54, 70 และ 80 ชั่วโมง ตามลำดับ จนกระทั่งน้ำยางเกิดการเสียสภาพจับตัวเป็นก้อน น้ำยางที่จับตัวแล้วไปรีดเป็นแผ่นบาง ด้วยเครื่องบีบยาง ล้างน้ำด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายได้แรงดันสุญญากาศนำตัวอย่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่แห้งแล้วไปละลายในคาร์บอนเตตราคลอไรด์ แล้ววิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

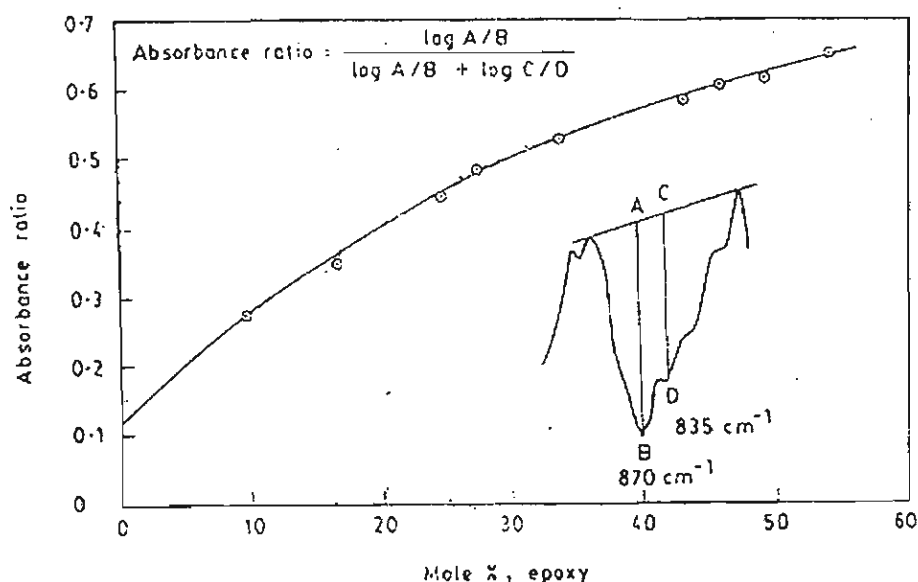
3.3.1.4 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์

น้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมได้ มาเตรียมเป็นตัวอย่างสำหรับการทดสอบ โดยการนำตัวอย่างยางที่อบแห้งแล้วประมาณ 2 กรัม ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วละลายในคาร์บอนเตตราคลอไรด์ โดยใช้หลอดทดลองขนาดกลาง หลังจากนั้นนำสารละลายยางที่ได้ไปทาเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ บนแผ่นโซเดียมคลอไรด์ แล้วนำไปอบที่ 50°C จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด หลังจากนั้นนำไปหาอินฟราเรดสเปกตรัม

จากสเปกตรัมอินฟราเรด สามารถนำไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์การเกิดหมู่อีพอกไซด์ (% epoxidation) โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} (แสดงถึงการมีหมู่อีพอกไซด์) และ 835 cm^{-1} (แสดงถึง =C-H ของ cis-1,4-polyisoprene) คำนวณหาค่า absorbance ratio (Ar) เพื่อเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในหน่วยโมลเปอร์เซ็นต์ สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้ (Kuriacose , 1984)

$$Ar = a_{870} / (a_{870} + a_{835}) \quad (3.2)$$

กราฟมาตรฐานปริมาณหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ได้จากผลงานการวิจัยของ Davey and Loadman (1984) ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 กราฟมาตรฐานของการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลยางธรรมชาติ

3.3.1.5 ทดสอบสมบัติทางรีโอโลยี

นำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสมกับแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้เครื่องผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (Two-rolls mill) ตั้งอุณหภูมิการผสมที่ 60°C โดยให้ลำดับในการผสม คือ บดยาง 5 นาที เติมแป้งมันสำปะหลัง แล้วบดผสมต่ออีก 5 นาที

ในการทดลองนี้ ทำการเปรียบเทียบรีโอโลยีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมได้กับยางธรรมชาติ 2 ชนิดคือ ยางแท่ง STR 5 L และยางแผ่นผึ่งแห้ง (ADS) นอกจากนี้ยังมีการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ในการผสมยางธรรมชาติทั้งสองชนิดกับแป้งมันสำปะหลัง ทำการแปรปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่ใช้ในการผสมกับยางชนิดต่าง ๆ คือ 20, 40 และ 60 phr ตามลำดับ เปรียบเทียบผลการทดลองกับยางที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง

3.3.1.5.1 ความหนืดมูนนี่ (Mooney Viscosity)

ทำการทดสอบหาค่าความหนืดโดยใช้สภาวะ ML (1 +4) 100°C ซึ่งเป็นการทดสอบโดยใช้เครื่อง Mooney Viscometer โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 100°C ใช้โรเตอร์ (rotor) ขนาดใหญ่ โดยใช้เวลาในการอุ่นยาง 1 นาทีและใช้ในการเดินเครื่องทดสอบเวลา 4 นาทีสอบ แล้วอ่านค่าที่ได้ ซึ่งเป็นทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 1646: 89 (2000)

3.3.1.5.2 สมบัติการไหลแบบเฉือน (Shear Properties)

ทำการทดสอบสมบัติการไหลแบบเฉือน ทำโดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี ชนิดกระบอกเดี่ยว ยี่ห้อโรซาน (Rosand single bore capillary rheometer) โดยใช้สายที่มีความยาว 32 มม และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มม และมีมุมไหลเข้า 180° ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 100°C และตั้งค่าอัตราการเฉือน (shear rate) อยู่ในช่วง $25\text{--}1500\text{ s}^{-1}$

การคำนวณสมบัติการไหลแบบเฉือน ใช้สมการดังต่อไปนี้ (Cogswell, 1972).

$$\text{Wall shear stress (Pa):} \quad \tau_w = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (3.3)$$

$$\text{Apparent wall shear rate (s}^{-1}\text{):} \quad \dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (3.4)$$

$$\text{Apparent shear viscosity (Pa.s):} \quad \eta_s = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_{app}}, \quad (3.5)$$

เมื่อ ΔP เป็นความดันตกคร่อม (pressure drop) (Pa), Q เป็นอัตราการไหล ($\text{m}^3\text{ s}^{-1}$), R เป็นรัศมีของคาปิลลารี (m)

เพื่อแก้ไขความผิดพลาดจากการไหลเข้า (entrance correction) และการไหลออก (exit correction) ของการไหล จึงใช้หลักการแก้ไขของแบกเลย์ (Bagley correction) ดังสมการที่ 3.6 ได้ค่าความเค้นเฉือนจริง (true shear stress) ซึ่งในที่นี้จะเรียกว่า ความเค้นเฉือน นอกจากนี้ยังแก้ไขค่าอัตราเฉือน โดยใช้หลักการแก้ไขของราบิโนวิทช์ (Rabinowitch correction) ซึ่งจะได้ค่าอัตราเฉือนจริง ดังสมการที่ 3.7 ในที่นี้จะเรียกว่า อัตราเฉือน

$$\text{True shear stress (Pa):} \quad \tau_{True} = \frac{R(P_L - P_0)}{2L} \quad (3.6)$$

$$\text{True wall shear rate (s}^{-1}\text{):} \quad \dot{\gamma}_{true} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{app} \quad (3.7)$$

$$\text{True shear viscosity (Pa.s):} \quad \eta_{True} = \frac{\tau_{True}}{\dot{\gamma}_{True}} \quad (3.8)$$

เมื่อ P_L เป็นความดันตกคร่อมดวยยาว ($L/D=16$) (Pa), P_0 เป็นความดันตกคร่อมดวยที่มีความยาวน้อยมาก (zero length die) ($L/D \cong 0$) (Pa).

3.3.1.6 การคอมปาวด์ยางธรรมชาติฟอกโซลด์ผสมแป้งมันสำปะหลัง

ทำการคอมปาวด์ยางธรรมชาติฟอกโซลด์กับแป้งมันสำปะหลัง โดยใช้สารเคมีในการคอมปาวด์ตามมาตรฐาน ASTM D 3184-89 (2000) สารเคมีที่ใช้แสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.2 และ 3.3 (ยางธรรมชาติฟอกโซลด์ที่ใช้มีปริมาณหมู่ฟอกโซลด์ เท่ากับ 33.6 โมลเปอร์เซ็นต์)

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการคอมปาวด์ยาง STR 5L ผสมกับยาง MNR-

สาร (phr)	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5
ENR	100	-	-	25	25
STR 5 L	-	100	-	75	-
ADS	-	-	100	-	75
ZnO	6	6	6	6	6
Stearic Acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MBT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sulphur	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
แป้งมันสำปะหลัง	*	*	*	*	*

* แปรปริมาณ แป้งมันสำปะหลังเป็น 0, 20, 40 และ 60 phr

ตารางที่ 3.3 สารเคมีที่ใช้ในคอมปาวด์ยาง ADS ผสมกับยาง MNR-ADS

สาร (phr)	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5	สูตร 6	สูตร 7
ENR	100	90	75	50	25	10	0
ADS	0	10	25	50	75	90	100
ZnO	6	6	6	6	6	6	6
Stearic acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TBBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sulphur	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Cassava starch	*	*	*	*	*	*	*

* แปรปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 0, 20, 40 และ 60 phr

ทำการผสมยางโดยใช้เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งโดยตั้งอุณหภูมิที่ 60°C ทำการบดผสมยาง 5 นาที แล้วเติมแป้งมันสำปะหลัง บดต่ออีก 5 นาที หลังจากนั้นเติม ZnO บดต่ออีก 2 นาทีแล้วเติม MBT (หรือ TBBS) กรดสเตียริกและกำมะถัน ซึ่งหลังจากการเติมสารเคมีทั้ง 3 ชนิด บดต่ออีก 2 นาทีแล้วจึงเติมสารเคมีชนิดต่อไป หลังจากนั้นม้วนแล้วผ่านลูกกลิ้ง 10 รอบ (ลำดับและเวลาของการผสมแต่ละขั้นตอนแสดงในตารางที่ 3.4) นำยางคอมปาวด์ที่ได้ไปตัดเป็นชิ้นเล็กๆ แล้วทดสอบสมบัติดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.4 ลำดับและเวลาการผสมสารเคมีแต่ละชนิด

ขั้นตอนผสม	เวลา (นาที)
Rubber mastication	5
Cassava starch	5
ZnO	2
Accelerator (MBT)/TBBS	2
Stearic acid	2
Sulphur	2
Compound finishing	5

3.3.1.7 ทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์

ทำการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบ ODR 2000 โดยตั้งอุณหภูมิการทดสอบที่ 150°C บันทึกค่าของแรงบิด (torque) ที่เกิดจากการเฉือนระหว่างยางกับโรเตอร์ ค่าสูงสุดของแรงบิดที่เกิดจากการเฉือนระหว่างยางกับโรเตอร์สูงสุด (Maximum torque, MH) หาช่วงเวลาที่ยังสามารถทำการแปรรูปยางคอมปาวด์ได้ (Scorch time) ซึ่งหลังจากนั้นยางจะเริ่มเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (cross-linking) มากขึ้นทำให้ไม่สามารถทำการแปรรูปได้ และหาเวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time) โดยจะคิดจากเวลาที่ยางมีค่าโมดูลัส 90 เปอร์เซนต์ของค่าโมดูลัสสูงสุด (t_{90})

3.3.1.8 ทดสอบสมบัติเชิงฟิสิกส์

นำยางคอมปาวด์ที่เตรียมได้มาทำการอัดแบ้าเพื่อเตรียมชิ้นทดสอบ ด้วยเครื่องอัดแบ้าแบบไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 150°C หลังจากนั้นนำชิ้นทดสอบที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติ ดังต่อไปนี้

3.3.1.8.1 ทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength)

การทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D412 (2000) โดยการนำยางคอมปาวด์ที่ได้มาเตรียมชิ้นทดสอบโดยการอัดแบ้าด้วยเครื่องอัดแบ้าความร้อนแบบไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 150°C ความดัน 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตามระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ ที่ได้จากการทดสอบตามหัวข้อ 3.3.1.7 ยางที่เตรียมได้จะตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนการทดสอบ หลังจากนั้น ตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ (dumbbell) หนาไม่น้อยกว่า 1.5 มม และไม่เกิน 3 มม ตัดตามความยาว (grain) ของการเรียงตัวของโมเลกุลยาง (คือทิศทางของการที่รีดยางคอมปาวด์ออกมาจากลูกกลิ้ง) ใช้ด้ายในการตัดชนิดที่ 1 (die type 1) แสดงดังรูปที่ 3.7 การขีดเส้นบนตัวอย่างยาง (gauge length)ให้นำตัวอย่างมาวางบนพื้นเรียบ ขีดเส้น 2 เส้นบนชิ้นทดสอบบริเวณตรงกลาง ให้ระยะห่าง 20 มม การวัดความหนาให้วัด 3 จุด คือบริเวณกลางชิ้นทดสอบและบริเวณปลายขีดทั้งสอง การดึงชิ้นทดสอบใช้ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที

การคำนวณ

$$\text{Tensile strength} = F/A \quad (3.9)$$

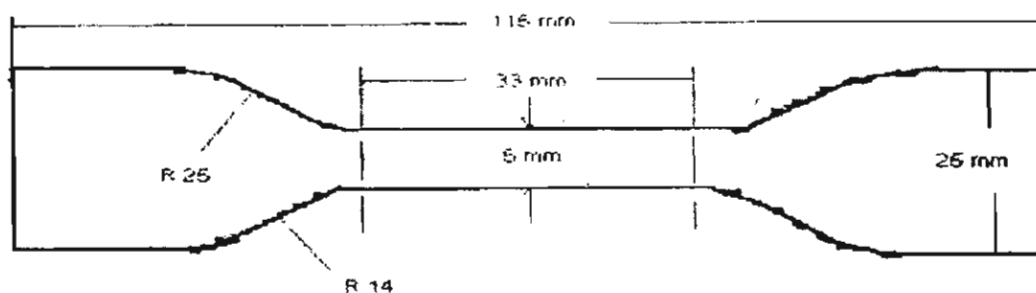
เมื่อ F = แรงที่ยึดจนยางขาด (นิวตัน)
 A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยึด (ตารางมิลลิเมตร)

$$\text{Elongation at break} = 100 \times (L - L_0)/L_0 \quad (3.10)$$

เมื่อ L = ระยะห่างระหว่างเส้นที่ขีดบนยางเมื่อยึดจนยางขาด (เซนติเมตร)
 L_0 = ระยะห่างระหว่างเส้นเริ่มต้น ก่อนทำการทดสอบ (เซนติเมตร)

$$300\% \text{ Modulus} = F/A \quad (3.11)$$

เมื่อ F = แรงยึดของยางที่ระยะยืด 300% (นิวตัน)
 A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบขณะยังไม่ยึด (ตารางมิลลิเมตร)



รูปที่ 3.7 ลักษณะชิ้นทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง รูปดัมเบลชนิดที่ 1 (Type 1)

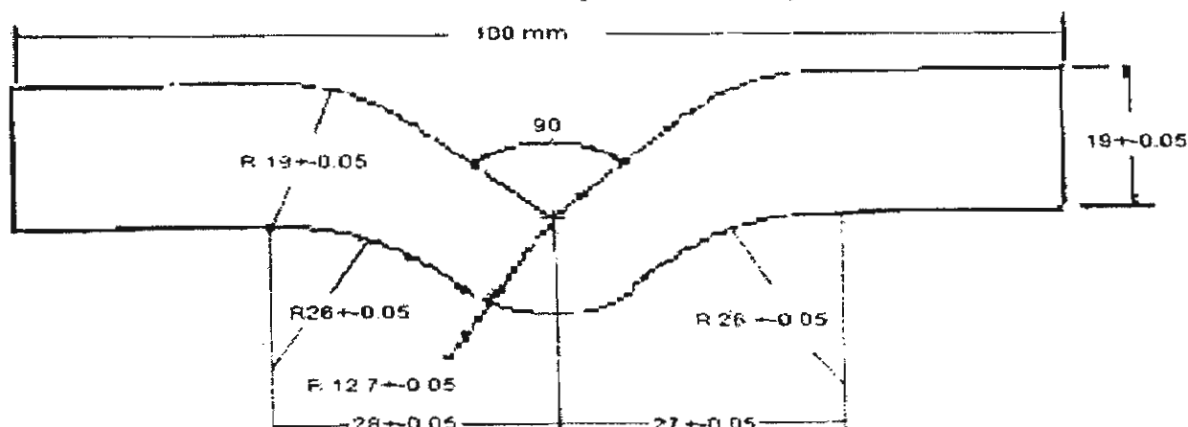
ข. ทดสอบความต้านทานในการฉีกขาด (Tear strength)

ตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปมุม จากดาบ B ตามมาตรฐาน ASTM D624-86 (2000) ดังรูปที่ 3.8 ชิ้นทดสอบมีความหนา 2 ± 0.2 มิลลิเมตร ตัดตามแนวเกรนของการรีดยาง นำชิ้นทดสอบไปดึงด้วยเครื่องดึงโดยใช้ความเร็วในการดึง 500 มิลลิเมตรต่อนาที ใช้ชิ้นทดสอบ 5 ชิ้นในแต่ละตัวอย่าง การคำนวณความต้านทานต่อการฉีกขาด ทำได้ดังนี้

$$TS = F/D \quad (3.12)$$

เมื่อ TS = ความต้านทานต่อการฉีกขาด (นิวตันต่อมิลลิเมตร)

F = แรงดึงจนขาด (นิวตัน)
D = ความหนาของชิ้นทดสอบ (มิลลิเมตร)



รูปที่ 3.8 ลักษณะชิ้นทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดแบบมุม ตามมาตรฐาน ASTM D624-86

3.3.1.8.2 ทดสอบความแข็ง (Hardness)

เตรียมชิ้นทดสอบให้มีความหนาไม่น้อยกว่า 8 มิลลิเมตร วัดความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งแบบ Shore A โดยกดหัวอินเดนเตอร์ (Indenter) บนชิ้นทดสอบนาน 30 นาที แล้วอ่านค่าความแข็งที่ได้

3.3.1.9 การทดสอบการเสื่อมสภาพ

นำยางคอมปาวด์ที่ได้จากการอัดเบ้าและตัดเป็นชิ้นทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงในหัวข้อที่ 3.3.1.8.1 มาเก็บไว้ใน 3 สภาวะ คือ ที่อุณหภูมิห้องในร่ม ตากแดดทั้งวัน และฝังดิน แล้ววัดความต้านทานต่อแรงดึง เมื่อระยะเวลาผ่านไป 1, 2, 3 และ 4 เดือน ตามลำดับ

3.3.2 ยางธรรมชาติมาลีเอต (Maleated Natural Rubber, MNR)

3.3.2.1 อิทธิพลของปริมาณมาลิกแอนไฮไดรน์ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติมาลีเอต

วัตถุประสงค์เพื่อศึกษาหาปริมาณมาลิกแอนไฮไดรน์ที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติมาลีเอต ทำการทดลอง 2 สภาวะ คือ ภายใต้บรรยากาศ และภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน (N_2) ทำการทดลองโดยนำยาง STR 5L และยาง ADS ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ มีน้ำหนักประมาณ 400 กรัม อบไล่ความชื้นในตู้อบอุณหภูมิ $40^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้สูตรในการผสมดังนี้

ตารางที่ 3.5 สูตรที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติมาลิเอตโดยการแปรปริมาณมาลิอิกแอนไฮไดรน์

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
STR 5L/ADS	100
Maleic Anhydride	แปรปริมาณ 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12

ผสมยาง STR 5L หรือ ADS กับมาลิอิกแอนไฮไดรน์ในเครื่องผสมแบบปิด (Internal Mixer) โดยใช้ Fill Factor เท่ากับ 0.8 อุณหภูมิการผสม 135°C ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ใช้เวลาผสม 10 นาที ในแต่ละการทดลองมีขั้นตอนการผสมดังนี้

เริ่มต้น ใส่ยางธรรมชาติลงในห้องผสมยาง แล้วบดต่อจนครบ 2 นาที

นาทีที่ 2 เติลมมาลิอิกแอนไฮไดรน์

นาทีที่ 10 นำยางออกจากห้องผสม บันทึกลักษณะและวัดอุณหภูมิของยาง

การศึกษาอิทธิพลของปริมาณมาลิอิกแอนไฮไดรน์ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติมาลิเอต ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ทำการทดลองเช่นเดียวกับที่ได้อธิบายมาแล้ว แต่ก่อนจะผสมตามขั้นตอนข้างต้นทำการผ่านก๊าซไนโตรเจน เข้าไปในห้องผสมในขณะที่ทำการผสม

3.3.2.2 การเตรียมยางเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณการเกาะติดของมาลิอิกแอนไฮไดรน์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ

นำยางที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.2.1 มาทำให้บริสุทธิ์ (re-crystallisation) โดยการกำจัดมาลิอิกแอนไฮไดรน์ที่ไม่เกิดการกราฟต์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติออก โดยนำยางมาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ซึ่งน้ำหนักประมาณ 3 กรัม (ละเอียดยกตัวอย่าง 2 ตำแหน่ง) นำไปอบไล่ความชื้นในตู้อบลดความดัน ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาละลายในโทลูอีน ปริมาตร 400 มิลลิลิตร นำไปรีฟลักซ์ (reflux) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อให้แน่ใจว่ายางสามารถละลายได้หมด หลังจากนั้นนำสารละลายมาตกตะกอนด้วยอะซิโตนที่มากเกินไป กรอง แล้วนำยางที่ตกตะกอนได้มาล้างด้วยอะซิโตน 5 ครั้ง ครั้งละ 50 มิลลิลิตร นำยางที่ตกตะกอนได้ทำให้เป็นแผ่นแล้วนำไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์

3.3.2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์ของมาลิอิกแอนไฮไดรน์บนโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

นำยางที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.2.2 ซึ่งน้ำหนักแน่นอนประมาณ 0.10 กรัม (ละเอียดยกตัวอย่าง 4 ตำแหน่ง) นำมาละลายด้วยโทลูอีน ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ในที่มืด 48 ชั่วโมง (เพื่อไม่ให้สารละลายยางเกิดปฏิกิริยากับแสง) นำสารละลายยางมาหยดลงบนแผ่นเซลล์ NaCl ระเหยตัวทำละลาย นำมาทดสอบหาอินฟราเรดสเปกตรัม แล้วคำนวณหาอัตราส่วน

ความสูงจากค่าการดูดกลืน (Absorbance ratio) ที่ตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงของมาลิอิกแอนไฮไดรน์ ที่เลขคลื่น 1792 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่ succinic anhydride หรือที่เลขคลื่น 1784 cm^{-1} แสดงถึงการมีหมู่ polymeric anhydride กับค่าการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งเลขคลื่น 834 cm^{-1} (C-H stretching ของพันธะ C-H ที่เกาะอยู่กับ C=C) ใช้สูตรในการคำนวณหาอัตราส่วนความสูงของการดูดกลืนได้ดังนี้

$$\text{อัตราส่วนของการดูดกลืนแสง} = T_C / T_S \quad \text{---(3.1)}$$

เมื่อ T_C = ความสูงจากค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 1792 cm^{-1} หรือ 1784 cm^{-1}

T_S = ความสูงจากค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 834 cm^{-1}

3.3.2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณการเกาะติดของมาลิอิกแอนไฮไดรน์บนโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยวิธีการไทเทรต

นำยางที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.2.2 น้ำหนักแน่นอนประมาณ 1 กรัม (ละเอียดทศนิยม 1 ตำแหน่ง) ไปรีฟลักซ์ในตัวทำละลายโทลูอินปริมาตร 100 มิลลิลิตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เติมน้ำกลั่น 0.20 มิลลิลิตร เพื่อให้ succinic anhydride เกิดการเปิดวงแหวนเป็น succinic acid แล้วรีฟลักซ์ต่อไปอีก 2 ชั่วโมง ทำการไทเทรตทันทีด้วยสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) (ในตัวทำละลาย เมทานอลต่อเบน-โซอิลแอลกอฮอล์ อัตราส่วน 1:9 ปริมาตรต่อปริมาตร) เข้มข้น 0.025 นอร์มอล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1% ละลายในเมทานอล เป็นอินดิเคเตอร์ ใช้ปริมาณ 5 หยด ไทเทรตจนกระทั่งเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูและไม่เปลี่ยนสีเมื่อตั้งทิ้งไว้ 1 นาที คำนวณหาความเข้มข้นของกรดมาลิอิกในยางธรรมชาติมาลิเอตจากปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

3.3.2.5 ทดสอบหาความหนืดมูนนี่ (Mooney Viscosity) ของยางธรรมชาติมาลิเอต

นำยางที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.2.1 มาทดสอบหาค่าความหนืดมูนนี่ ด้วยเครื่อง Mooney Viscometer โดยใช้วิธีการทดสอบเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.1.5.1

3.3.2.6 สมบัติการไหลแบบเฉือน (Shear Properties)

นำยางที่เตรียมได้จากหัวข้อ 3.3.2.1 มาทดสอบสมบัติการไหลแบบเฉือนด้วยเครื่อง Rosand capillary rheometer โดยใช้วิธีการทดสอบเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.1.5.2

3.3.2.7 การเตรียมยางเบลนด์ของยางธรรมชาติมาลิเอตผสมแป้งมันสำปะหลัง

จุดประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติทางรีโอโลยีของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติมาลิเอตกับแป้งมันสำปะหลัง และเปรียบเทียบอัตราส่วนการผสม ระหว่างยางธรรมชาติ

กับยางธรรมชาติมาลีเอตที่มีปริมาณแป้งมันสำปะหลังระดับต่าง ๆ และแปรอัตราส่วนของยางธรรมชาติต่อยางธรรมชาติมาลีเอตดังนี้

ตารางที่ 3.6 แสดงอัตราส่วนการผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติมาลีเอต

STR 5L/ ADS(phr)	MNR (phr)
100	0
90	10
75	25
50	50
25	75
0	100

โดยที่แต่ละอัตราส่วนของยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติมาลีเอตจะแปรปริมาณแป้งมันสำปะหลังดังนี้ คือ 20, 40, 60 phr และไม่ผสมแป้งมันสำปะหลัง ผสมยางและแป้งมันสำปะหลังบนเครื่องผสมยางสองลูกกลิ้ง (Two Rolls Mills) ที่อุณหภูมิ 60°C โดยมีลำดับในการผสมดังนี้ คือ บดยางธรรมชาติและยางธรรมชาติมาลีเอตให้เข้ากันใช้เวลา 5 นาที หลังจากนั้นเติมแป้งมันสำปะหลังลงไป ผสมต่อไปจนครบ 10 นาที หลังจากนั้นนำไปทดสอบเพื่อวัดความหนืดมูนี (ดังหัวข้อ 3.3.2.5) และสมบัติการไหลแบบเฉือน (ดังหัวข้อ 3.3.2.6)

3.3.2.8 การเตรียมยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติมาลีเอต

จุดประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์ และสมบัติทางฟิสิกส์ของยางคอมปาวด์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติมาลีเอตและแป้งมันสำปะหลัง โดยการใช้สารเคมีในการคอมปาวด์ตามมาตรฐาน ASTM D3184-89 (2000) ดังแสดงรายละเอียดของสูตรในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 สารเคมีที่ใช้ในการคอมปาวด์ยางธรรมชาติมาลีเอตที่ผสมแป้งมันสำปะหลังที่ปริมาณต่าง ๆ

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
Rubber blend	100
Zinc Oxide	6
Stearic Acid	0.5
Mercaptobenzothiazole (MBT)	0.5
Sulphur	3.5
Cassava Starch	แปรปริมาณที่ 20, 40, และ 60

ทำการผสมด้วยเครื่องผสมยางสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยมีลำดับในการผสมดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 ขั้นตอนการผสมยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติมาลีเอต

เวลา (นาที)	ขั้นตอน
เริ่มต้น	บดยางธรรมชาติและยางธรรมชาติมาลีเอตให้เข้ากัน
5	ผสมแป้งมันสำปะหลัง
10	ใส่ซิงค์ออกไซด์
13	ใส่สารตัวเร่ง MBT
15	ใส่กรดสเตียริก
17	ใส่กำมะถัน
19	ม้วนผ่านลูกกลิ้ง 10 รอบ

ตั้งยางคอมปาวด์ไว้ 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ (ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.3.1.7) อัดเป็นชิ้นทดสอบสมบัติทางฟิสิกส์ (ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.3.1.8) และทดสอบการเสื่อมสภาพในสภาวะต่าง ๆ ดังในหัวข้อ 3.3.1.9

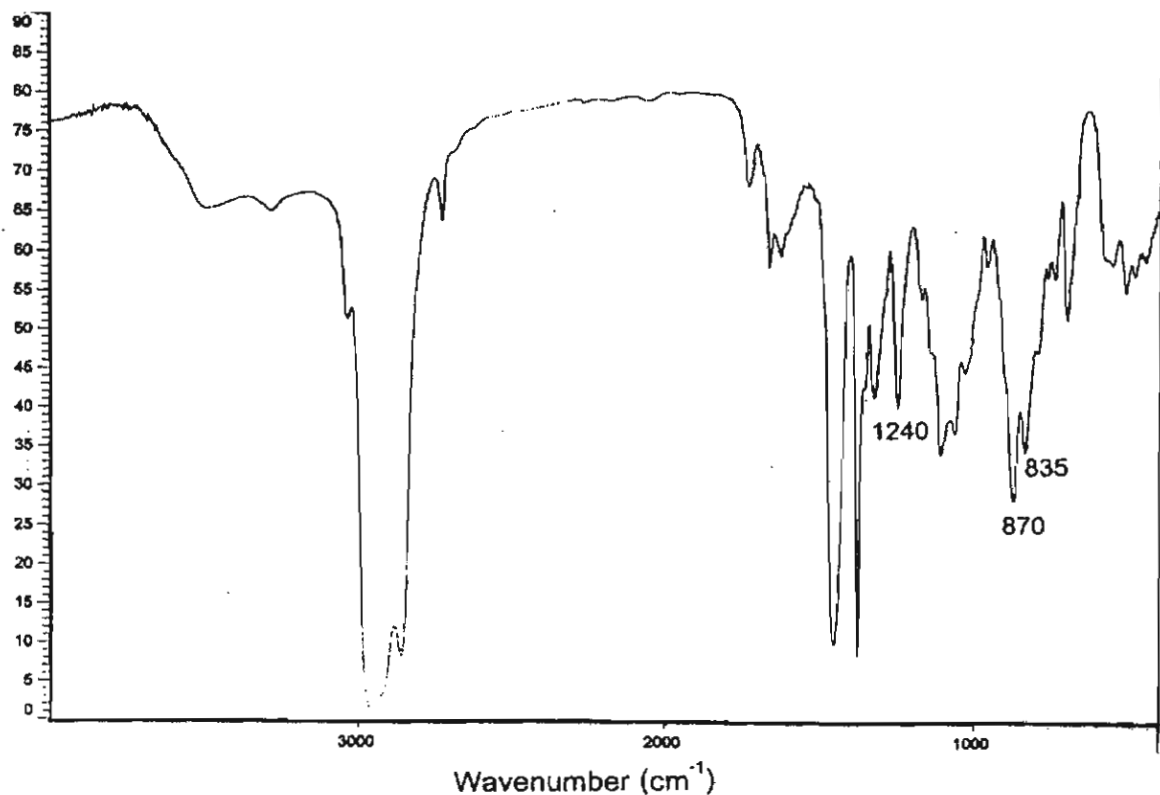
บทที่ 4

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidised natural rubber)

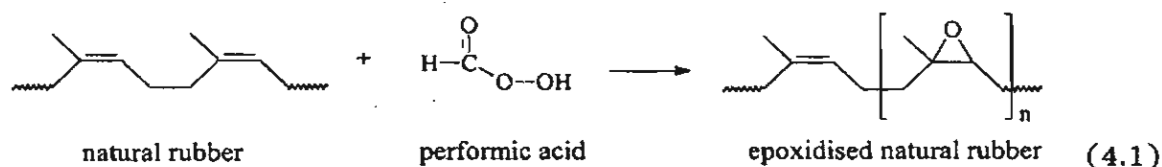
4.1.1 การศึกษาปริมาณสารเคมีที่มีผลต่อการเกิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์

จากการทดลองในหัวข้อ 3.3.1.2 ทำการเก็บตัวอย่างน้ำยางที่เวลาของการทำปฏิกิริยา 1, 3, 6, 10, 24, 30, 48, 54, 70 และ 80 ชั่วโมง ตามลำดับ นำน้ำยางจับตัวด้วยเมทานอลล้างให้สะอาด อบแห้ง แล้ววิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้ ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ได้สเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ แสดงตัวอย่าง ในกรณีสารเคมีในชุดที่ 1 (ตารางที่ 3.1) ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.1

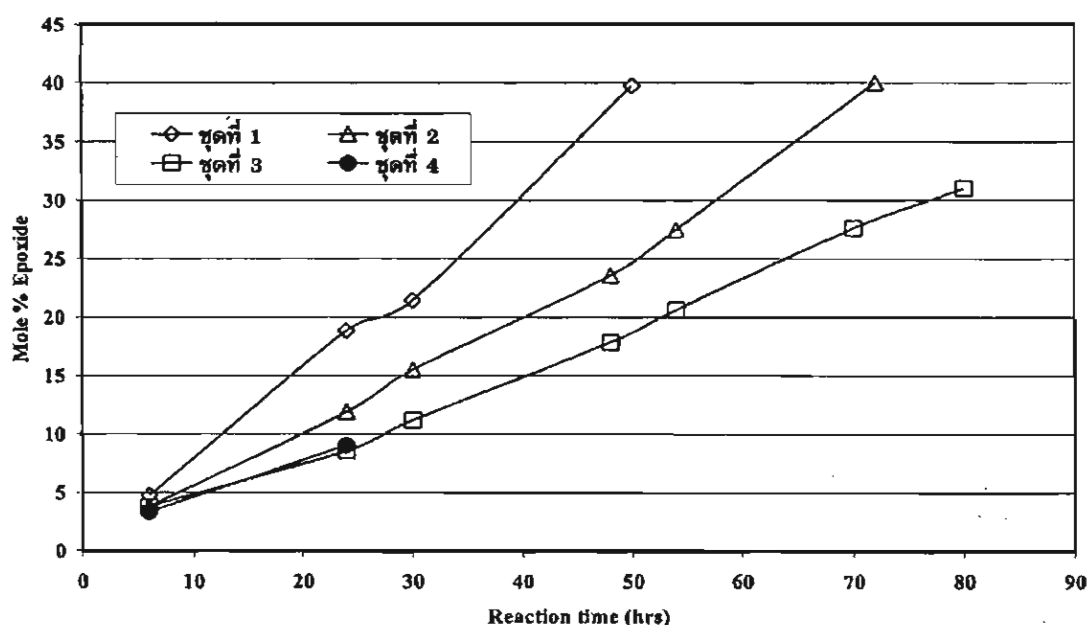


รูปที่ 4.1 สเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ที่ได้จากการใช้สารเคมีชุดที่ 1 (ตารางที่ 3.1) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.1 พบว่ามีตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่อีพอกไซด์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 และ 1240 cm^{-1} ไม่พบแถบการดูดกลืนแสงของหมู่คาร์บอนิลและไฮดรอกซิล ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ ดังนั้นโมเลกุลยางธรรมชาติจะเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันกับกรดเพอร์ฟอมิก ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



หลังจากนั้นคำนวณหาค่า Absorbance ratio ของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} กับ 835 cm^{-1} (แสดงถึง $=\text{C}-\text{H}$ ของ cis-1,4-polyisoprene) แล้วคำนวณหาปริมาณหมู่เอพอกไซด์ โดยใช้กราฟมาตรฐานของ Davey and Loadman (1984) ได้ผลจากการทดลองดังรูปที่ 4.2

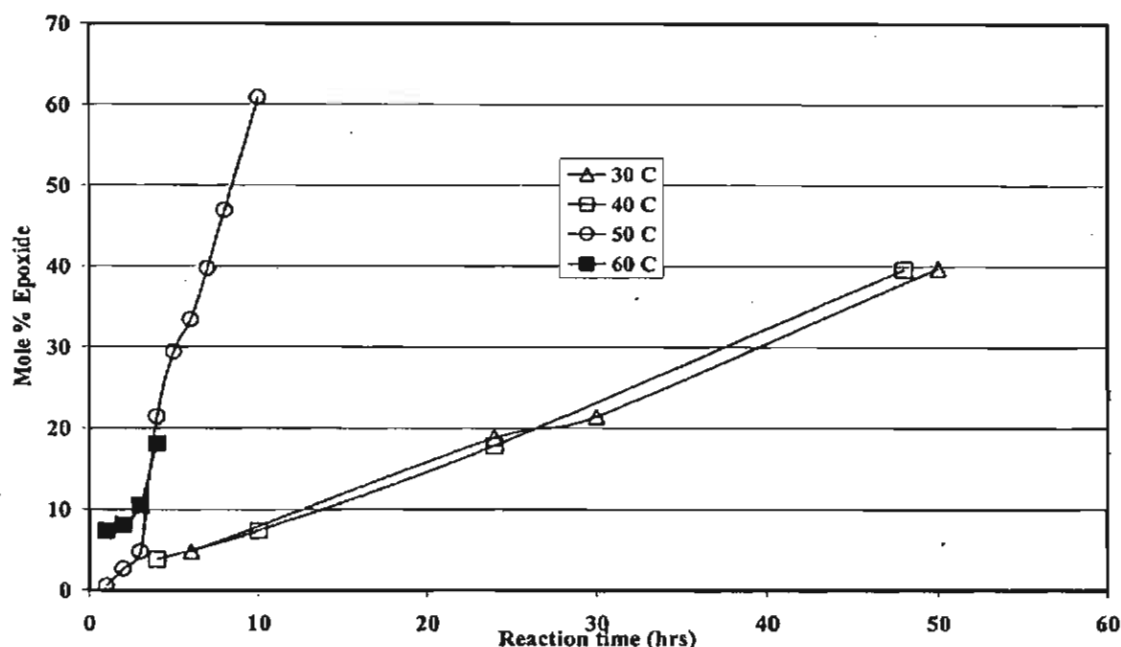


รูปที่ 4.2 โมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่เอพอกไซด์ของการใช้สารเคมีชุดที่ 1-4 (ตารางที่ 3.1) ที่ระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา 1-80 ชั่วโมง

ผลการการใช้สารเคมีชุดที่ 1-4 (ตารางที่ 3.1) ต่อปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 30°C สารเคมีชุดที่ 1 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด และที่เวลาของการทำปฏิกิริยาเดียวกัน (กล่าวคือ ที่ 6, 24, 30, 48, 54, 70 และ 80 ชั่วโมง) การใช้สารเคมี ชุดที่ 1 จะเกิดวงแหวนเอพอกไซด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติในปริมาณสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากมีปริมาณส่วนประกอบของยางธรรมชาติ ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิคสูงที่สุด นอกจากนี้ปริมาณเนื้อยางในขณะทำปฏิกิริยาสูง ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกใช้สารเคมีในชุดที่ 1 ในการเตรียมยางธรรมชาติเอพอกไซด์ในการทดลองต่อไป ถึงแม้ว่าสารเคมีในชุดนี้จะเกิดการจับตัวที่เวลาของการทำปฏิกิริยาประมาณ 50 ชั่วโมง ซึ่งเร็วกว่าเวลาการจับตัวของสารเคมี ชุดที่ 2 (จับตัวที่เวลาของปฏิกิริยา 80 ชั่วโมง) และชุดที่ 3 (จับตัวที่เวลาของปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง) แต่สารเคมีในชุดที่ 1 ให้ปริมาณหมู่เอพอกไซด์สูงที่สุดที่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่เท่ากัน ปัญหาการจับตัวของน้ำยางสามารถแก้ได้โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสบู่ที่ใช้

4.1.2 การศึกษาสภาวะของปฏิกิริยา

จากการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 พบว่าสารเคมีชุดที่ 1 มีความเหมาะสมมากที่สุด เพราะใช้เวลาในการอีพอกซิเดชันน้อยและเกิดหมู่อีพอกไซด์ในปริมาณสูงที่สุด ดังนั้นจึงนำสารเคมีชุดที่ 1 มาทำการทดลองที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ได้ผลการทดลองแสดงรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 โมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่อีพอกไซด์ของการใช้สารเคมีชุดที่ 1 โดยการแปรเวลาและอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา

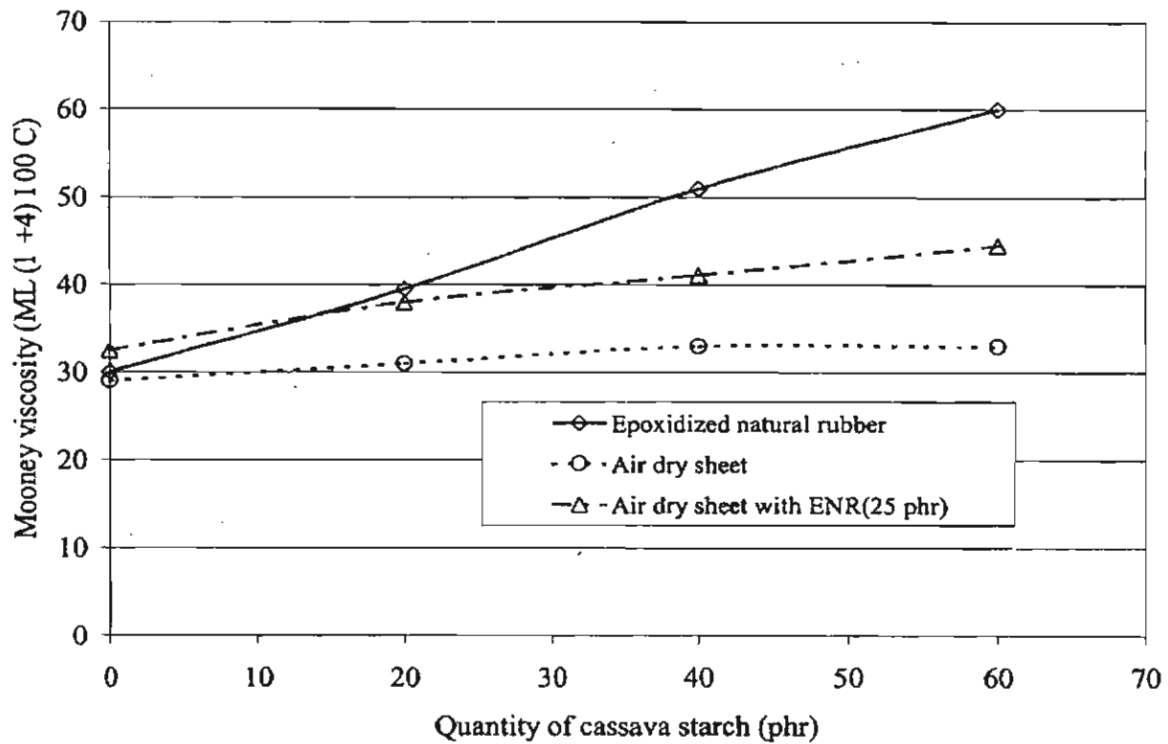
รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับปริมาณหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ เมื่อใช้สารเคมีชุดที่ 1 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำให้น้ำยางเกิดการเสียสภาพได้เร็วกว่า แต่มีแนวโน้มของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาคือ 50°C เนื่องจากได้ยางธรรมชาติที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่สูงและยางเกิดการเสียสภาพที่เวลาของการทำปฏิกิริยาประมาณ 10 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลานานพอที่จะทำให้เกิดหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติในปริมาณสูงได้ แม้ว่าที่อุณหภูมิ 60°C จะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาใกล้เคียงกับที่ 50°C แต่น้ำยางจะเกิดการเสียสภาพเร็วกว่ามาก กล่าวคือ ใช้เวลาของการทำปฏิกิริยาเพียงแค่ 4 ชั่วโมงเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมินี้ จะมีค่าใกล้เคียงกับจุดขุ่น (cloud point) ของ Emulwin W ซึ่งใช้เป็นสารเพิ่มความเสถียรของน้ำยาง ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง Emulwin W ไม่สามารถทำหน้าที่ในการป้องกันการจับตัวของอนุภาคยางได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 50°C เป็นสภาวะในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เพื่อนำมาทดสอบสมบัติอื่นๆ และนำมาทำการเบลนด์และคอมปาวด์ต่อไป

4.1.3 การทดสอบสมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติอิพอกไซด์

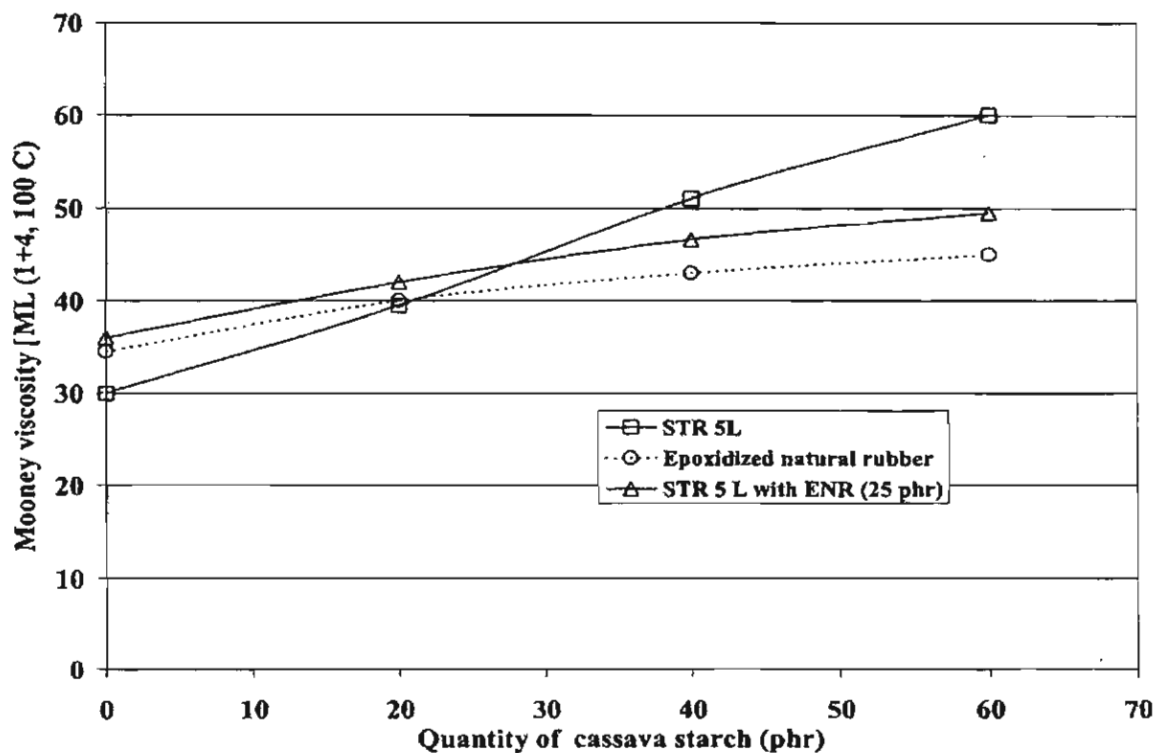
4.1.3.1 ความหนืดมูนนี่ (Mooney Viscosity)

ในการทดสอบหาค่าความหนืดมูนนี่ จะทำการเปรียบเทียบค่าความหนืดของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ ยางธรรมชาติ (STR5L และ ADS) และการใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) โดยผสมกับแป้งมันสำปะหลังในปริมาณต่างๆ กันคือ 0, 20, 40 และ 60 phr ตามลำดับ ได้ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลัง จะทำให้ค่าความหนืดมูนนี่ของยางเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นสูงที่สุด ส่วนยางแท่ง STR5L และยางแผ่นผึ่งแห้ง (ADS) จะมีค่าความหนืดเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง โดยที่ยางแผ่นผึ่งแห้งจะมีค่าความหนืดต่ำกว่ายางแท่ง STR5L ยางธรรมชาติทั้งสองชนิดนี้จะมีอัตราการเพิ่มค่าความหนืดใกล้เคียงกัน แต่ต่ำกว่าอัตราการเพิ่มความหนืดของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ การใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ของยางธรรมชาติทั้งสองชนิด (STR5L และ ADS) จะทำให้ยางที่ได้มีความหนืดเพิ่มขึ้นที่ปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลังเดียวกัน และเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังก็จะทำให้ยางมีค่าความหนืดเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าค่าความหนืดมูนนี่ของยางที่มีการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้จะมีค่าสูงกว่าการใช้ยางธรรมชาติเพียงอย่างเดียว

ดังนั้นจะเห็นว่าค่าความหนืดมูนนี่ของยางทุกชนิดเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง แต่ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังเท่ากัน (มากกว่า 40 phr ในกรณียาง STR 5L) ยางธรรมชาติอิพอกไซด์แสดงค่าความหนืดมูนนี่สูงที่สุด ในขณะที่ยางธรรมชาติ (ADS และ STR 5L) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (25 phr) แสดงค่าความหนืดมูนนี่ระหว่างยางธรรมชาติกับความหนืดมูนนี่ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ นอกจากนี้พบว่า เกรเดียนต์ (gradient) ของเส้นกราฟของความหนืดมูนนี่ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีค่าสูงสุด และของยาง STR 5L และ ยาง ADS มีค่าต่ำสุด ซึ่งสรุปได้ว่าระดับแรงดึงดูดระหว่างแป้งมันสำปะหลังกับยางธรรมชาติชนิดต่างๆ แตกต่างกัน ความเป็นขั้วของวงแหวนอิพอกไซด์ในโมเลกุลยาง ENR น่าจะทำให้เกิดพันธะเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลที่มีอยู่ในโมเลกุลแป้งมันสำปะหลัง จึงส่งผลให้กรณี ยาง ENR ผสมแป้งมันสำปะหลังมีค่าความหนืดมูนนี่สูงที่สุด นอกจากนี้สามารถใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเบลนด์ยาง STR 5 L หรือ ADS กับแป้งมันสำปะหลัง โดยที่จะเกิดพันธะเคมีระหว่างหมู่ที่มีขั้วของยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลัง และส่วนที่ไม่มีขั้วของยาง ENR น่าจะเข้ากันได้ดีกับยาง STR 5L หรือ ยาง ADS ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ยางเบลนด์ที่ใช้ ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จึงมีค่าความหนืดมูนนี่สูงกว่ายาง STR 5L และ ADS แต่มีระดับของแรงดึงดูดทางเคมีต่ำกว่ายาง ENR ผสมแป้งมันสำปะหลัง



รูปที่ 4.4 ค่าความหนืดมูนนี่ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับ ยาง ADS ที่ปริมาณ แป้งมันสำปะหลังต่างๆ



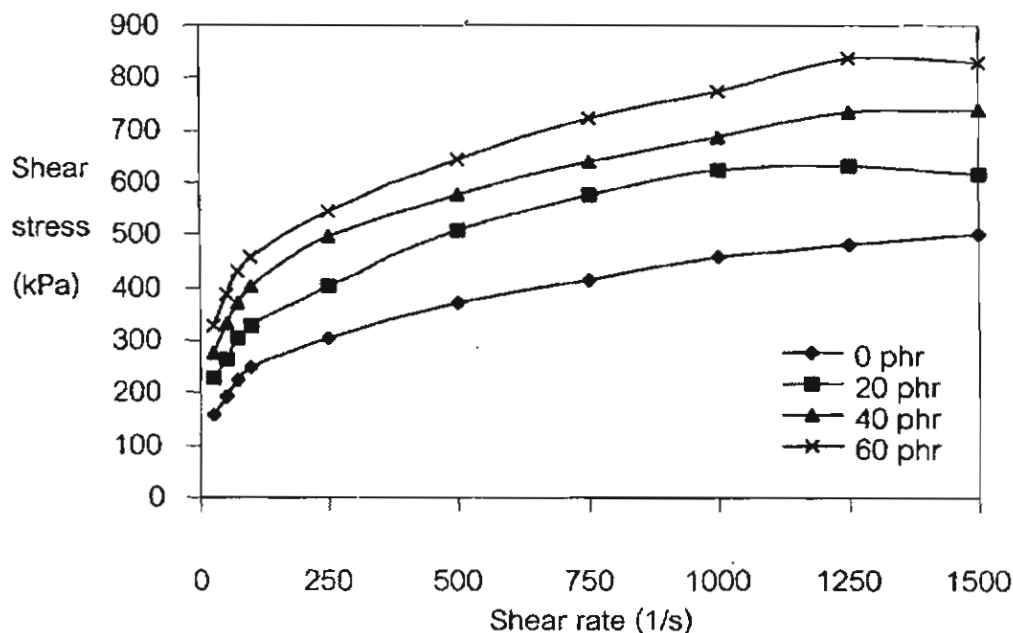
รูปที่ 4.5 ค่าความหนืดมูนนี่ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับ ยาง STR 5L ที่ปริมาณ แป้งมันสำปะหลังต่างๆ

4.1.3.2 สมบัติการไหลแบบเฉือน (Shear Properties)

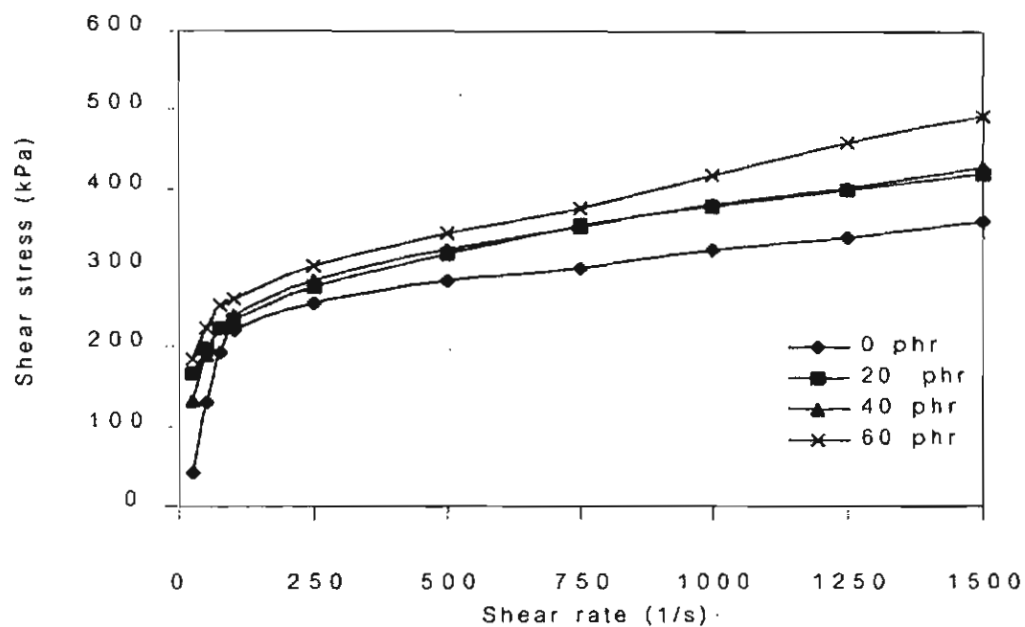
ในการทดลองนี้ทำการเปรียบเทียบสมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ยางธรรมชาติ (STR5L และ ADS) และการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ โดยการแปรปริมาณน้ำมันสำปะหลังที่ 20, 40 และ 60 phr แล้วศึกษาผลของการเพิ่มปริมาณน้ำมันสำปะหลังต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการไหลแบบเฉือน

4.1.3.2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือน (shear rate) กับ ความเค้นเฉือน (shear stress)

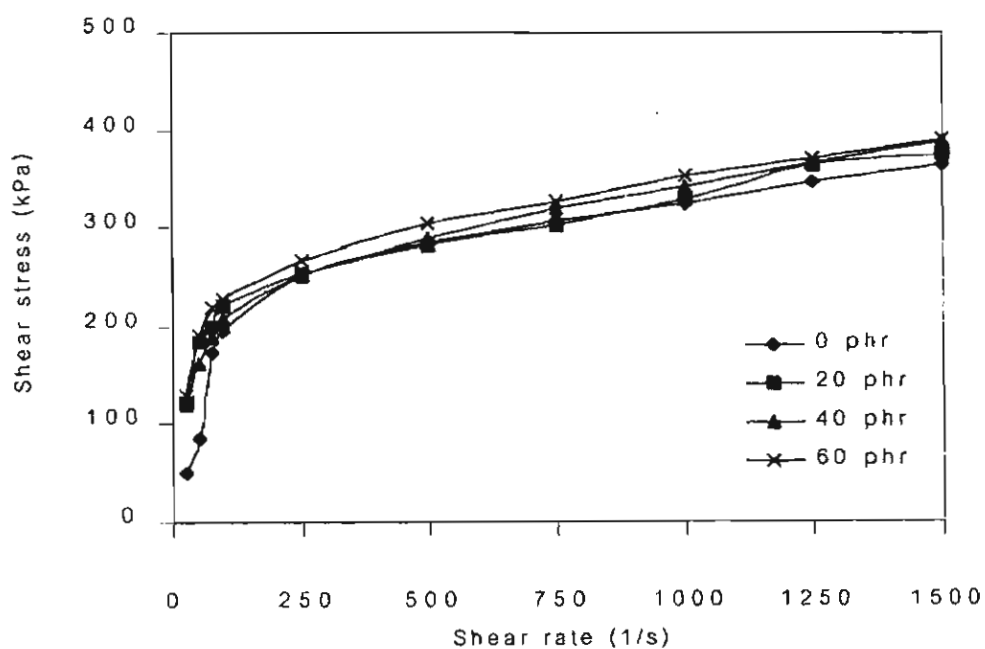
นิยมเรียกความสัมพันธ์นี้ว่า เส้นโค้งของการไหล (flow curve) ผลจากการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.6-4.8



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือน ของยาง ENR เบลนด์กับน้ำมันสำปะหลังที่ 100°C



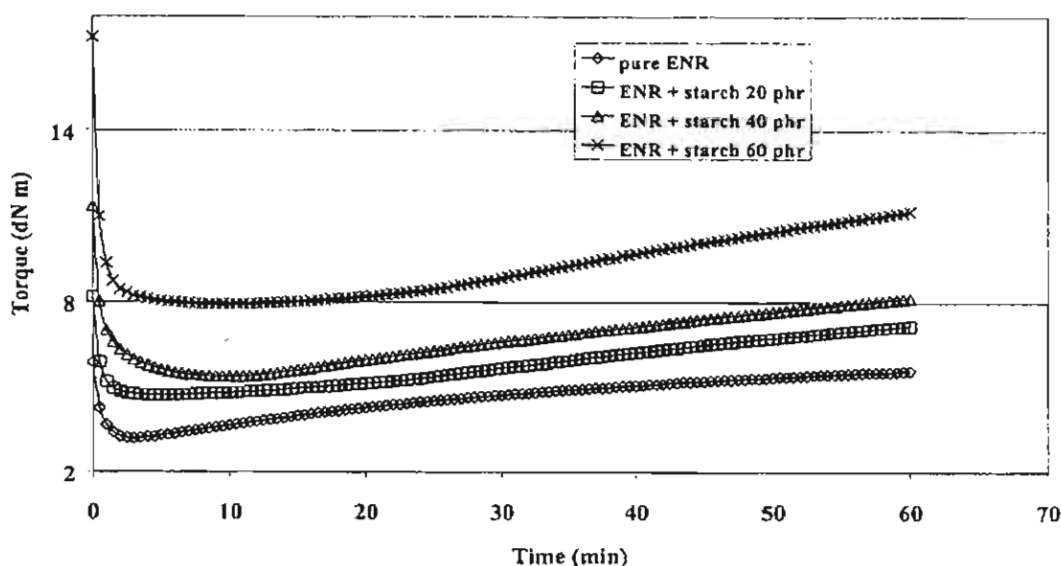
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความเค้นเฉือน ของยาง STR 5L เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่ 100°C



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความเค้นเฉือน ของยาง ADS เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่ 100°C

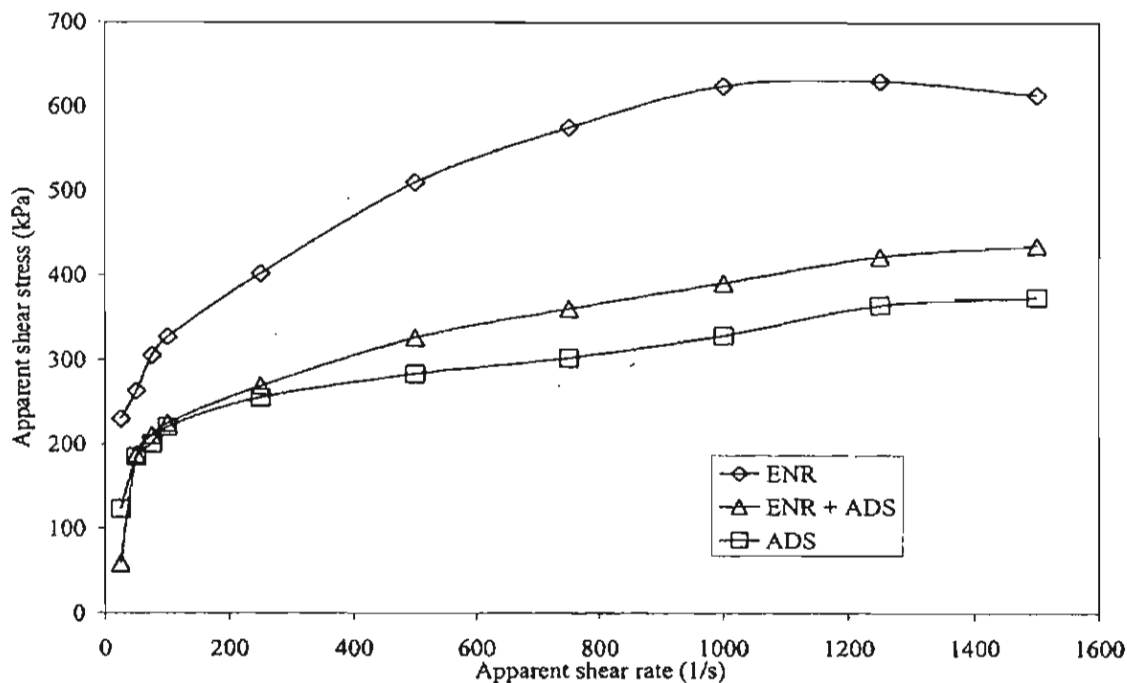
จากรูปที่ 4.6-48 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการเฉือนทำให้ยางทุกชนิดมีค่าความเค้นเฉือนเพิ่มขึ้นและเมื่อเพิ่มปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลังทำให้ยางทุกชนิดมีค่าความเค้นเฉือนเพิ่มขึ้นเช่นกัน หรืออาจจะกล่าวได้ว่าเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือนกับความเค้นเฉือน หรือเส้นโค้งของการไหล (Flow curve) ของการใช้แป้งมันสำปะหลังในยางทุกชนิดที่ 60 phr มีค่าสูงที่สุด รองลงมาได้แก่ที่ปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลัง 40, 20 phr และในยางที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง ตามลำดับ นอกจากนี้ ถ้าเปรียบเทียบค่าความเค้นเฉือนที่อัตราการเฉือนเดียวกัน พบว่าค่าความเค้นเฉือนยางเบลนด์ ADS และ STR 5L เพิ่มขึ้นไม่มากกับการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง แต่ในกรณียาง ENR เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลัง ค่าความเค้นเฉือนจะเพิ่มขึ้นมากกับการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง พบว่าค่าความเค้นเฉือนสูงสุดของยาง ENR ที่ผสมกับแป้งมันสำปะหลัง 60 phr มีค่าสูงมากกล่าวคือ ประมาณ 800 KPa แต่ในกรณียาง ADS และ ยาง STR 5L มีค่าความเค้นเฉือนสูงสุดแค่ 390 และ 490 KPa เท่านั้น ดังนั้นจึงน่าจะเกิดพันธะเคมีระหว่างหมู่ที่มีขั้วของยาง ENR กับ แป้งมันสำปะหลัง ดังได้อธิบายมาแล้วในหัวข้อ 4.3.1

เพื่อพิสูจน์การเกิดแรงดึงดูด และการเกิดพันธะเคมี ของหมู่ไฮดรอกไซด์ในยาง ENR และ หมู่ไฮดรอกซิลของแป้งมันสำปะหลัง ได้ทำการทดลองโดยใช้ยาง ENR ผสมกับแป้งมันสำปะหลัง ที่ 0, 20, 40 และ 60 phr แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง ODR 2000 ที่อุณหภูมิ 150°C ได้ผลการทดลองความสัมพันธ์ระหว่างค่า ทอร์กกับเวลาการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่าหลังจากเวลาการทดสอบประมาณ 2 นาที ค่าทอร์กของยางเบลนด์ทุกชนิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และที่เวลาการทดสอบเดียวกันพบว่าค่าทอร์กของยาง ENR มีค่าต่ำที่สุด และค่าทอร์กจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง การเพิ่มขึ้นของค่าทอร์กตามเวลาการทดสอบเป็นการยืนยันการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างหมู่ที่มีสภาพขั้วของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด และการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังทำให้ระดับของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความแข็งแรง (stiffness) ของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าสูงขึ้นด้วย

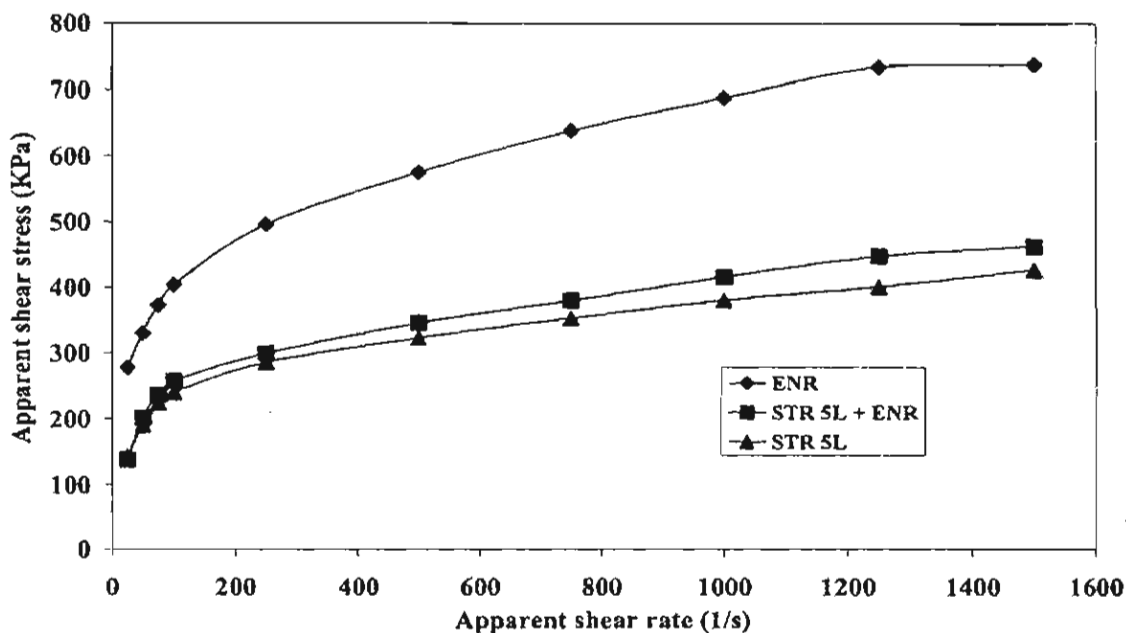


รูปที่ 4.9 รีโอกราฟของยาง ENR เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่ 150°C

การใช้ยาง ENR เป็นตัวช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ในการเบลนดฺยาง ADS และ STR 5L กับแป้งมันสำปะหลัง ได้ผลการทดลองเปรียบเทียบค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นเฉือนกับอัตราการเฉือนที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ดังในรูปที่ 4.10 และ 4.11



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความเค้นเฉือน ของยาง ADS เบลนดฺกับแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ที่ 100°C



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความเค้นเฉือน ของยาง STR 5L เบลนดฺกับแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ที่ 100°C

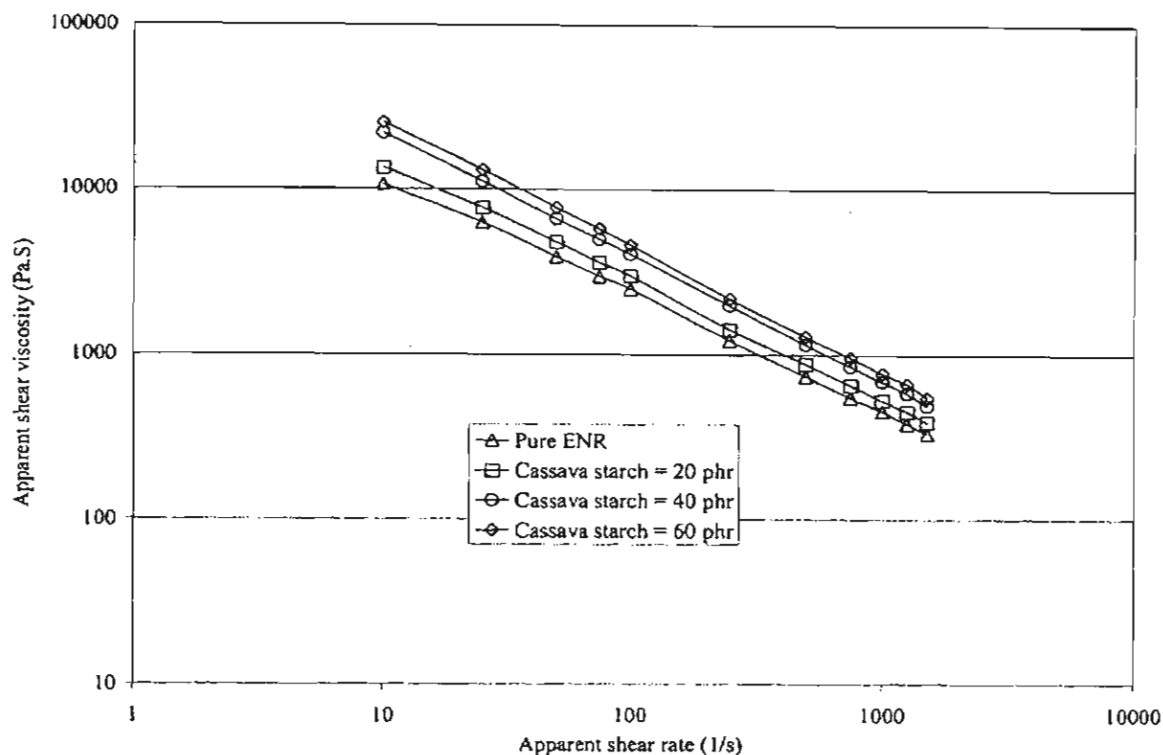
จากรูปที่ 4.10 และ 4.11 พบว่าที่อัตราเฉือนเดียวกันยาง ENR แสดงค่าความเค้นเฉือนสูงสุด ยาง ADS และ STR 5 L ที่ใช้ยาง ENR 25 phr เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้มีค่าอยู่ระหว่างค่าความเค้นเฉือนของยาง ENR และ ยาง ADS และ STR 5L ที่ไม่ได้ผสมยาง ENR ผลการทดลองสอดคล้องกับค่าความหนืดมูนนี้ ในรูปที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ ดังนั้นความเป็นขั้วของยาง ENR และแป้งมันสำปะหลังจึงเป็นสาเหตุของการเกิดพันธะเคมี จึงทำให้ต้องใช้แรงสูง ในการดันพอลิเมอร์หลอมของยางเบลนด์ของยาง ENR หรือที่มียาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ผ่านหัวตายแบบคาปิลลารีซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มม ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังอธิบายในรูปที่ 4.9

4.1.3.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือน (shear rate) กับ ความหนืดเฉือน(shear stress)

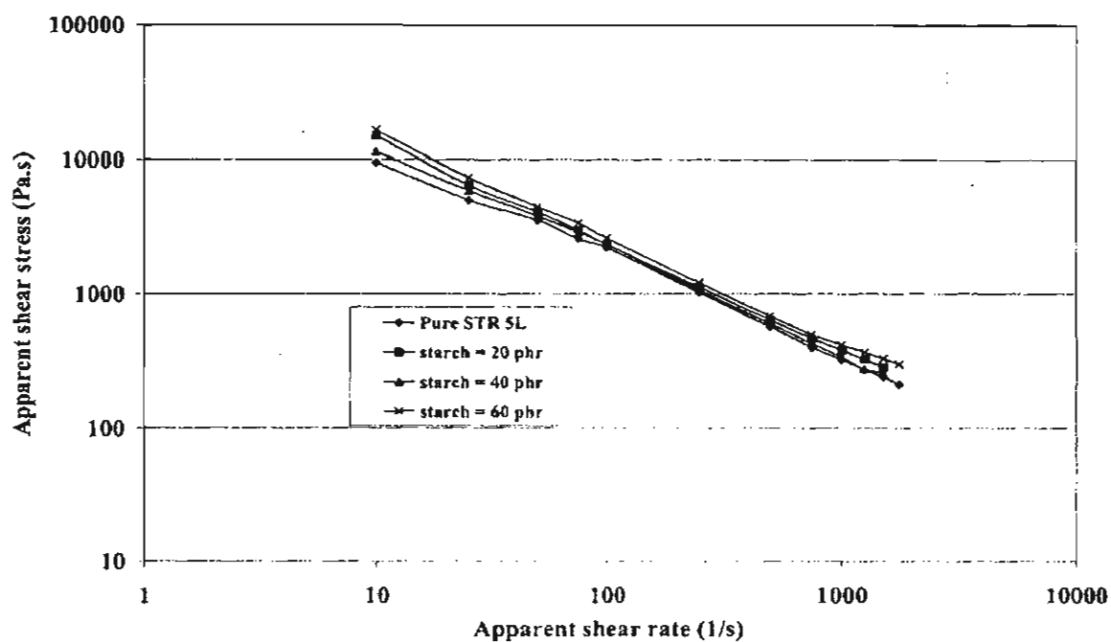
มักจะเรียกความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับอัตราการเฉือนว่า เส้นโค้งความหนืด (viscosity curve) ซึ่งผลการทดลองที่สภาวะการทดลองเดียวกับเส้นโค้งการไหล ดังแสดงในรูปที่ 4.12-4.14 ซึ่งพบว่าลักษณะการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของค่าความหนืดเฉือนของยางเบลนด์ทุกชนิด มีแนวโน้มคล้ายกับกรณีความเค้นเฉือน ยกเว้นกรณีการเพิ่มอัตราการเฉือนจะทำให้ยางเบลนด์ทุกชนิดมีค่าความหนืดเฉือนลดลง หรือมีพฤติกรรมการไหลแบบ shear-thinning behavior เช่นเดียวกับพอลิเมอร์หลอมโดยทั่วไป การเพิ่มปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลังที่อัตราเฉือนเดียวกัน จะทำให้ยางเบลนด์ทุกชนิดมีค่าความหนืดเฉือนเพิ่มขึ้น ดังนั้นเส้นโค้งความหนืดของการใช้แป้งมันสำปะหลังในยางทุกชนิดที่ 60 phr มีค่าสูงที่สุด รองลงมาได้แก่การใช้แป้งมันสำปะหลังที่ระดับ 40, 20 phr และในยางที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง ตามลำดับ

นอกจากนี้การเปรียบเทียบค่าความหนืดเฉือนที่อัตราการเฉือนเดียวกัน พบว่าค่าความหนืดเฉือนของยาง ADS และ STR 5L เบลนด์ เพิ่มขึ้นไม่มากกับการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง แต่ในกรณียาง ENR เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลัง ค่าความเค้นหนืดเฉือนเพิ่มขึ้นมากกับตามปริมาณการเพิ่มแป้งมันสำปะหลัง พบว่าค่าความหนืดเฉือนสูงสุดของยาง ENR ที่ผสมกับแป้งมันสำปะหลัง 60 phr มีค่าสูงมากกล่าวคือ ประมาณ 25,360 Pa.S แต่ในกรณียาง ADS และ ยาง STR 5L มีค่าความหนืดเฉือนสูงสุดแค่ 9,700 และ 16,500 Pa.S เท่านั้น ดังนั้นจึงเป็นการยืนยันได้ว่าเกิดพันธะเคมีระหว่างหมู่ที่มีขั้วของยาง ENR กับ แป้งมันสำปะหลัง

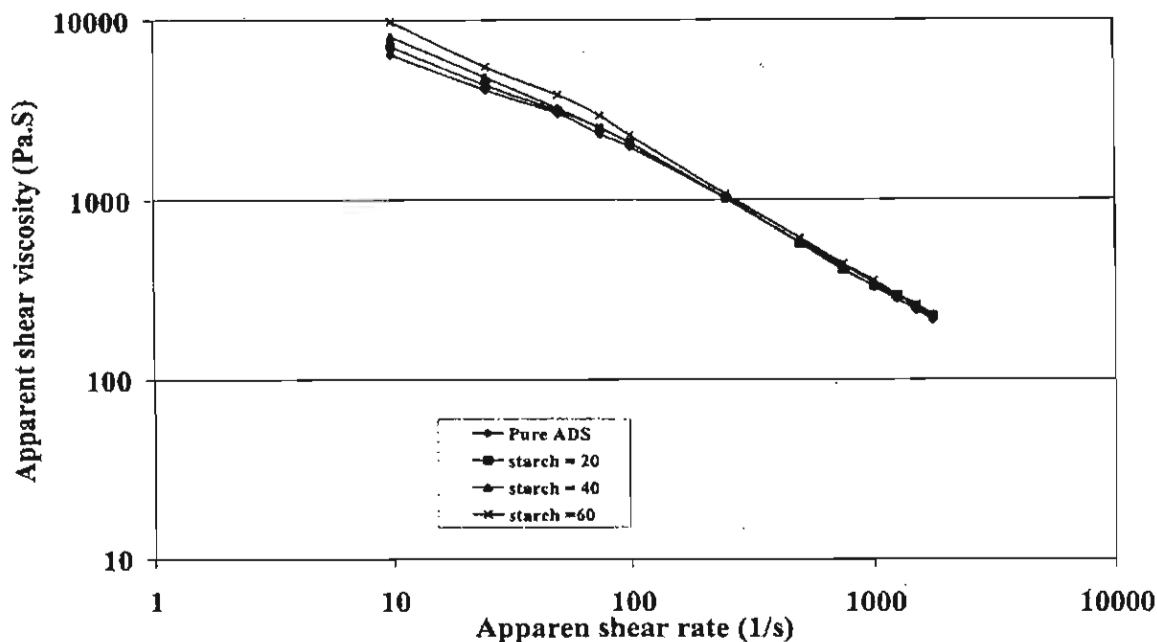
การใช้ยาง ENR เป็นตัวช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ในการเบลนด์ของ ADS และ STR 5L กับแป้งมันสำปะหลัง ได้ผลการทดลองเปรียบเทียบค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดเฉือนกับอัตราการเฉือนที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ดังในรูปที่ 4.15 และ 4.16



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความหนืดเฉือน ของยาง ENR เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่ 100°C



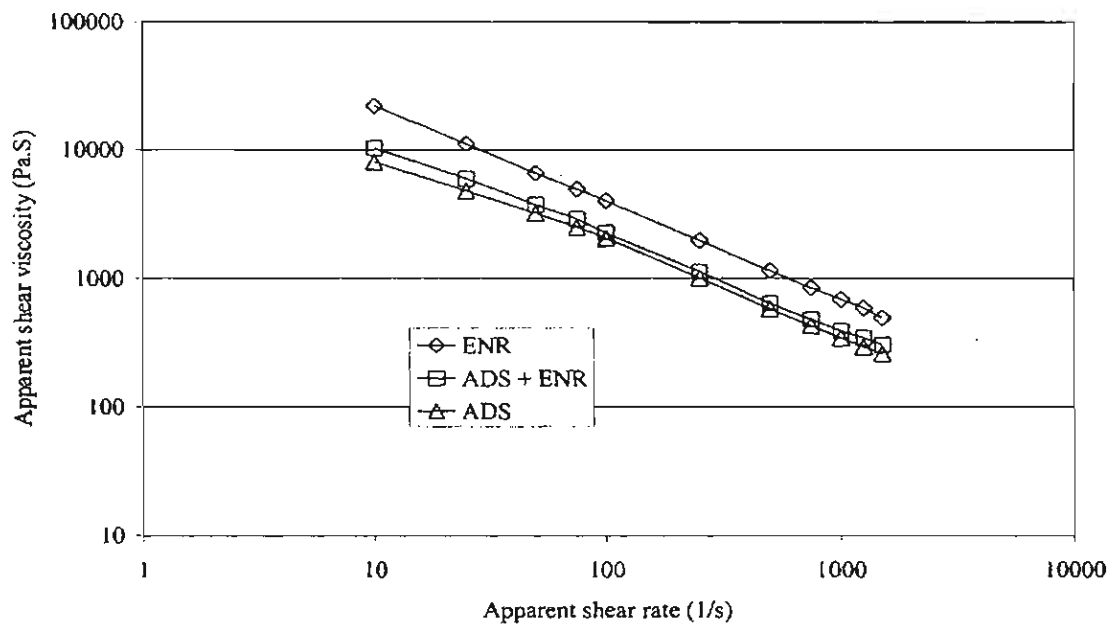
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความหนืดเฉือน ของยาง STR 5L เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่ 100°C



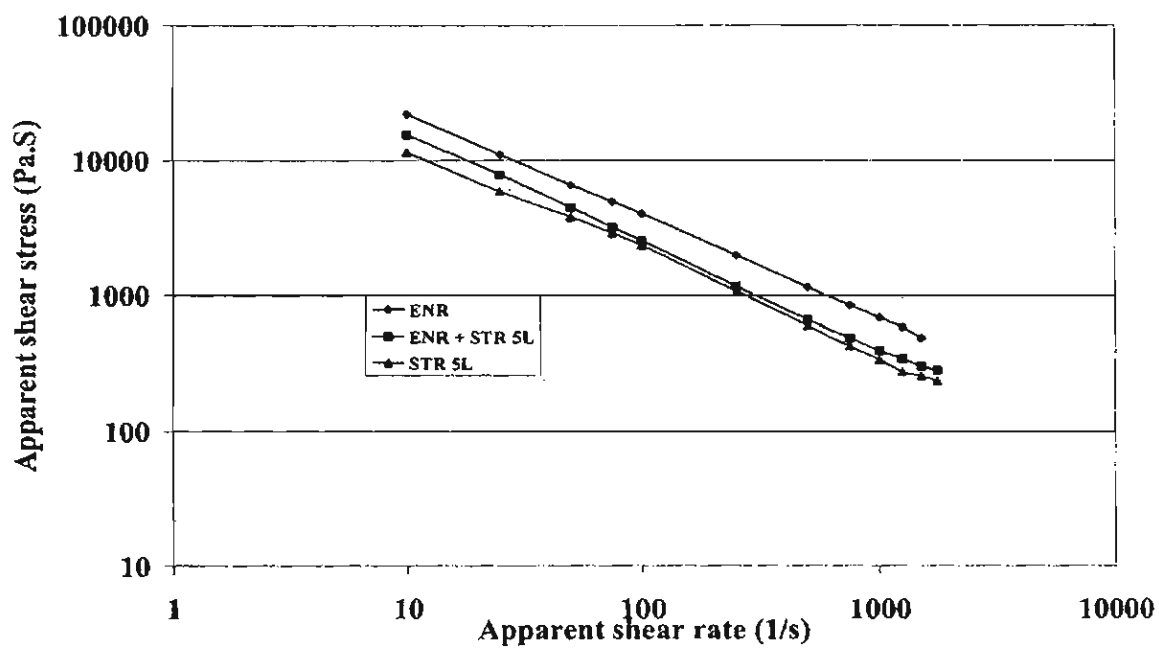
รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความหนืดเฉือน ของยาง ADS เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่ 100°C

จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 พบว่าที่อัตราเฉือนเดียวกันยาง ENR แสดงค่าความหนืดเฉือนสูงสุด ยาง ADS และ STR 5 L ที่ใช้ยาง ENR 25 phr เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้มีค่าความหนืดเฉือนอยู่ระหว่างความหนืดเฉือนของยาง ENR และ ยาง ADS และ STR 5L ที่ไม่ได้ผสมยาง ENR ผลการทดลองสอดคล้องกับค่าความหนืดมูนี ในรูปที่ 4.4 และ 4.5 และค่าความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือนกับความเค้นเฉือนในรูปที่ 4.10 และ 4.11 ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดพันธะเคมี ดังอธิบายในรูปที่ 4.9

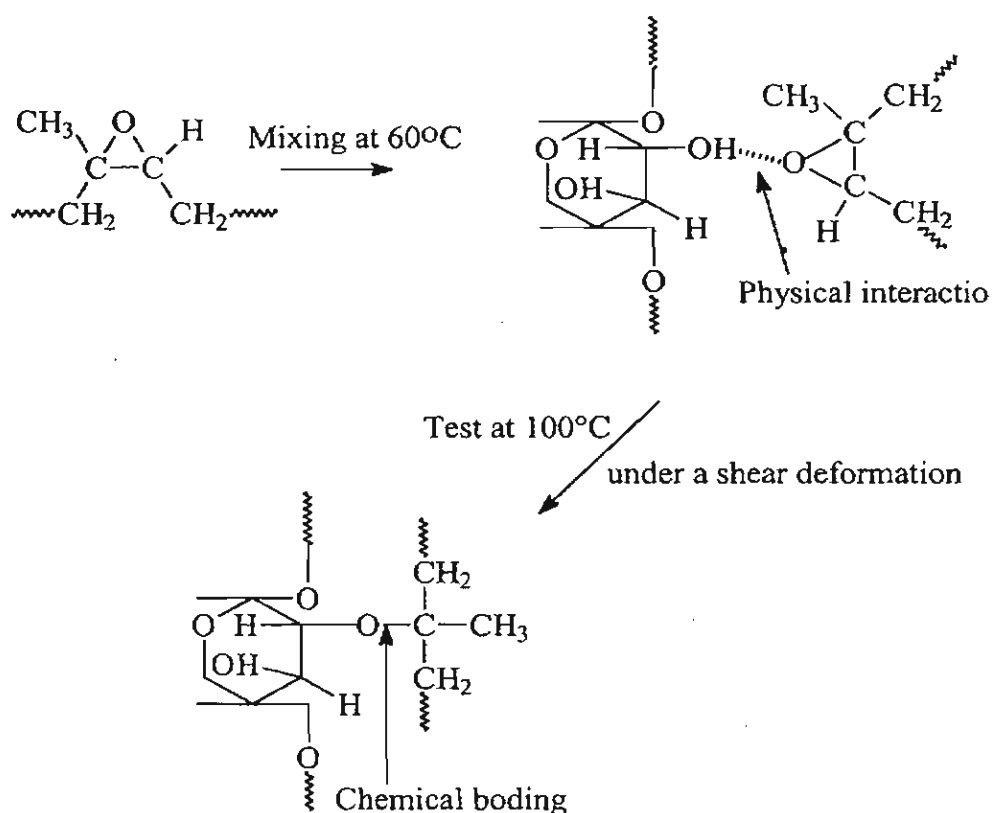
ดังนั้นพันธะเคมีที่น่าจะเกิดจากการผสมยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลัง ที่อุณหภูมิสูง ดังในรูปที่ 4.17 ซึ่งจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีระหว่างยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลังในขณะที่ทำการบดผสมที่อุณหภูมิ 60°C หลังจากนั้นพอลิเมอร์เบลนด์จะถูกเฉือนในเครื่องทดสอบที่อุณหภูมิ 100°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลัง ส่งผลให้เกิดพันธะโควาเลนต์ ทำให้พอลิเมอร์หลอมไหลได้ยากขึ้น



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความหนืดเฉือนของยาง ADS เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ที่ 100°C



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตรากับความหนืดเฉือนของยาง STR 5L เบลนด์กับแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ที่ 100°C



รูปที่ 4.17 กลไกของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของการเกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุล ENR กับ แป้งมันสำปะหลัง

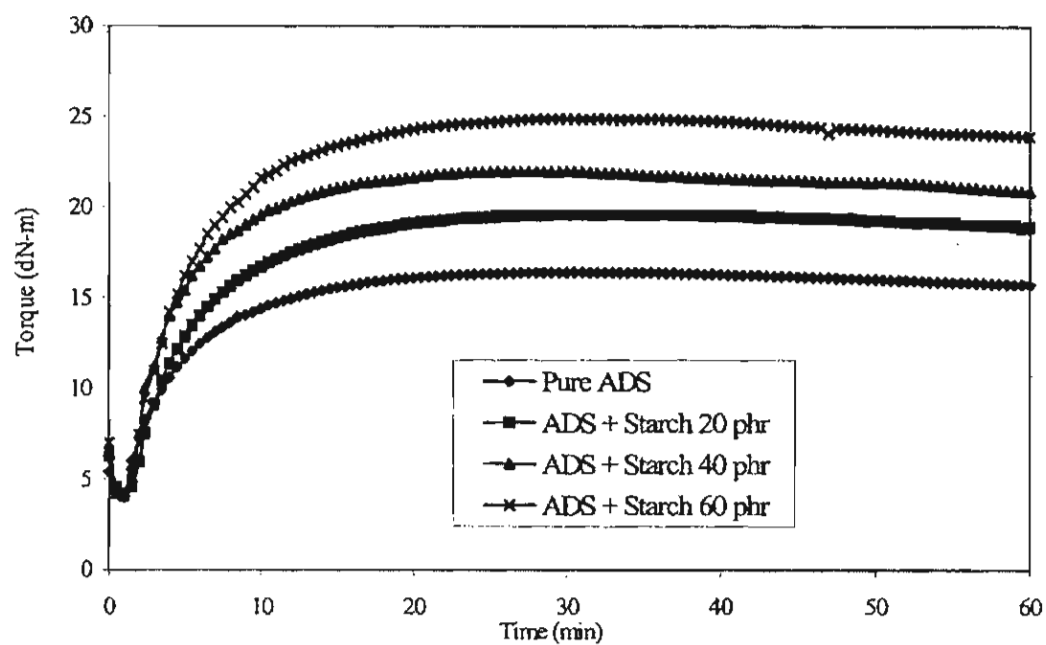
4.1.4 สมบัติยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ผสมแป้งมันสำปะหลัง

ทำการผสมยางตามสูตรมาตรฐาน ASTM D 3184-89 (2000) ด้วยเครื่องผสมแบบ สองลูกกลิ้ง โดยตั้งอุณหภูมิที่ 60 °C ทำการบดยางก่อนด้วยผสมแป้งมันสำปะหลังปริมาณ 0, 20, 40 และ 60 phr ตามลำดับ เปรียบเทียบสมบัติของยางธรรมชาติอิพอกไซด์กับยางธรรมชาติและการใช้ยาง ENR ปริมาณ 25 phr เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้

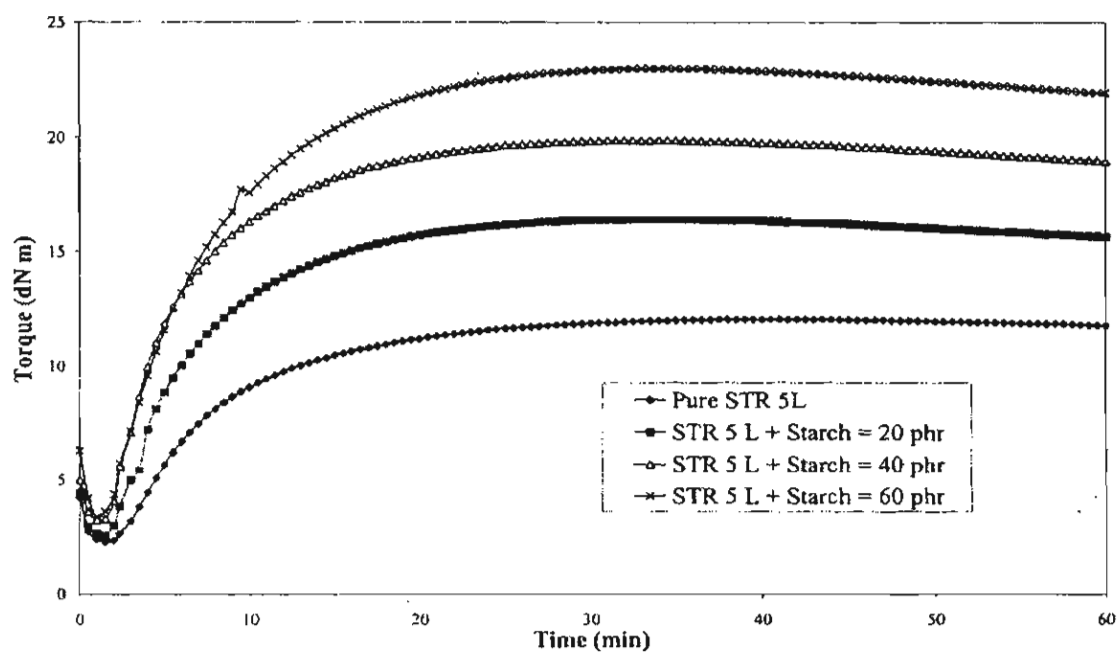
4.1.4.1 ยางคอมปาวด์ที่ใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง

4.1.4.1.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

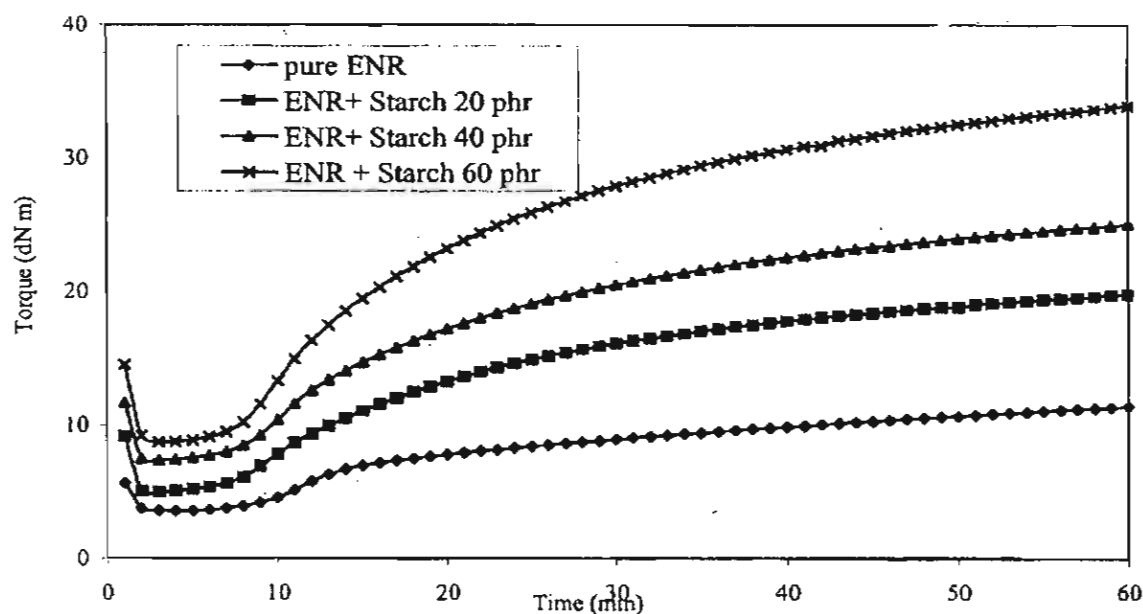
ทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางโดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบแผ่นหมุน (ODR 2000) โดยตั้งอุณหภูมิของการทดสอบที่ 150 °C ได้ผลการทดลอง cure curves ของยาง ADS, STR 5L และ ENR แสดงดังรูปที่ 4.18-4.20 ตามลำดับ



รูปที่ 4.18 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ



รูปที่ 4.19 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง STR 5L ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ

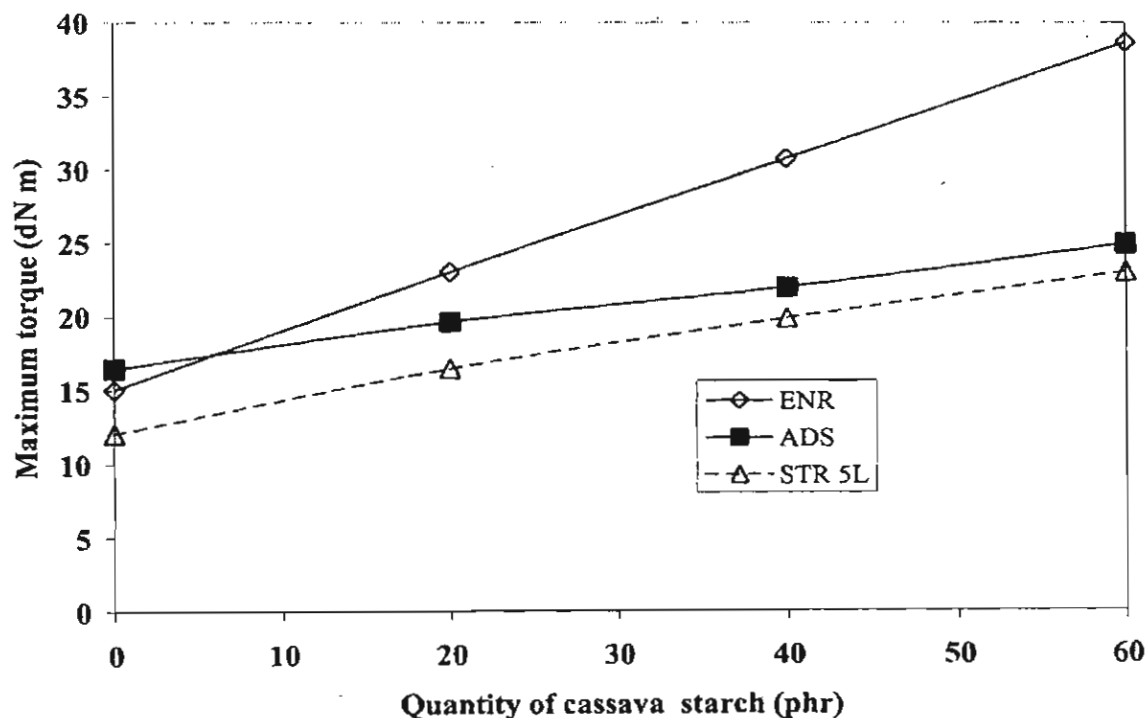


รูปที่ 4.20 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ENR ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ

ค่าทอร์กที่ใช้ในการบิดแผ่น disc ของเครื่อง ODR ที่เวลาในการทดสอบตั้งแต่ 1-60 นาที เป็นค่าที่แสดงถึงค่า shear modulus หรือค่า ความแข็งแรง (stiffness) ของยางเบลนด์ที่อุณหภูมิ 150°C จะเห็นว่าการทดสอบยางทุกชนิดค่า stiffness จะลดลงในช่วงแรก (ประมาณ 1-2 นาทีแรก) ของการทดสอบ หลังจากนั้นค่า stiffness จะเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิด vulcanization อัตราการเพิ่มของ stiffness จะขึ้นกับชนิดของยางและสารเคมีที่ใช้ในการผสม ในการทดลองนี้พบว่าอัตราการเพิ่มของ stiffness ของคอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L (รูปที่ 4.18 และ 4.19) เร็ว แต่อัตราการเพิ่ม stiffness ของยาง ENR ค่อนข้างช้า นอกจากนี้พบว่าลักษณะ cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L จะเป็นแบบ reversion เล็กน้อย กล่าวคือ เมื่อเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์จนถึงค่า stiffness สูงที่สุด (หรือค่า maximum torque) แล้ว ค่า stiffness จะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการหมุนของโรเตอร์ของเครื่องรีโอมิเตอร์และอิทธิพลของอุณหภูมิทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างร่างแห (network structure) ของโมเลกุลยางคอมปาวด์ นอกจากนี้พบว่าค่า stiffness ของยาง ADS และ STR 5L จะแปรผันโดยตรงกับปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดการเสริมแรง (reinforcing effect) ของแป้งมันสำปะหลังซึ่งทำหน้าที่คล้ายสารตัวเติมผง (particulate filler) ในกรณีนี้

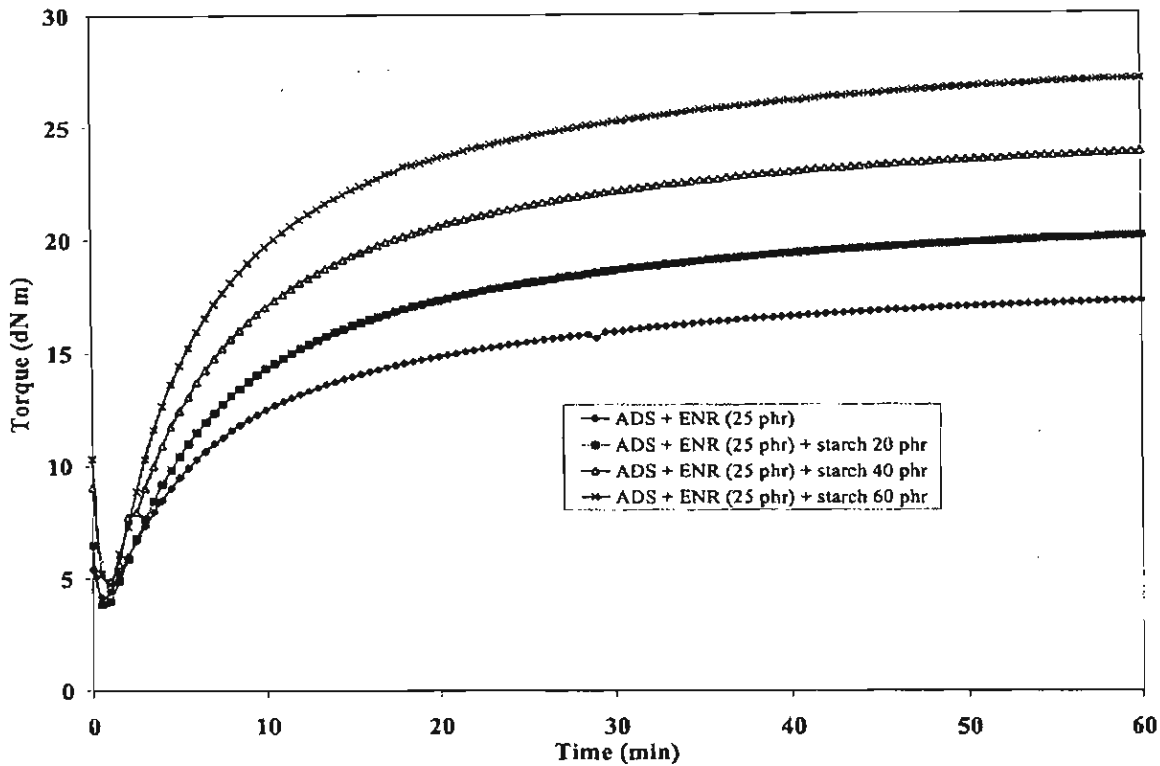
พฤติกรรมของการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของ ENR จะแตกต่างจากคอมปาวด์ของยาง ADS และ STR 5L กล่าวคือ ในช่วงแรกของการทดสอบ หลังจากค่าทอร์กลดลงแล้วจะมีค่าคงที่ประมาณ 10 นาที ก่อนจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ลักษณะปรากฏการณ์นี้เรียกว่าเกิด delay action พบว่าคอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L มีช่วง delay action ที่สั้นกว่าคอมปาวด์ของ ENR นอกจากนี้ พบว่า cure curve ของคอมปาวด์ของยาง ENR จะไม่เข้าสู่สมดุล

เช่นเดียวกับ ADS และ STR 5L กล่าวคือ ค่าทอร์กยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นกับเวลาการทดสอบ หรือเรียกว่าเกิด marching ในทำนองเดียวกันกับการขึ้นของคอมปาวด์ของ ADS และ STR 5L ค่า stiffness ของคอมปาวด์ยาง ENR เพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง พบว่าค่าทอร์กสูงสุด (maximum torque) (รูปที่ 4.21) ของการวัลคาไนซ์คอมปาวด์ของยาง ENR ที่การผสมแป้งมันสำปะหลังทุกระดับมีค่าสูงที่สุด ที่เป็นเช่นนี้เป็นผลเนื่องมาจากการเกิดพันธะเคมีระหว่างหมู่ไอพอกไซด์กับหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้คอมปาวด์ของยาง ENR มี stiffness สูงกว่ายางที่ไม่เกิดพันธะเคมีดังกล่าว

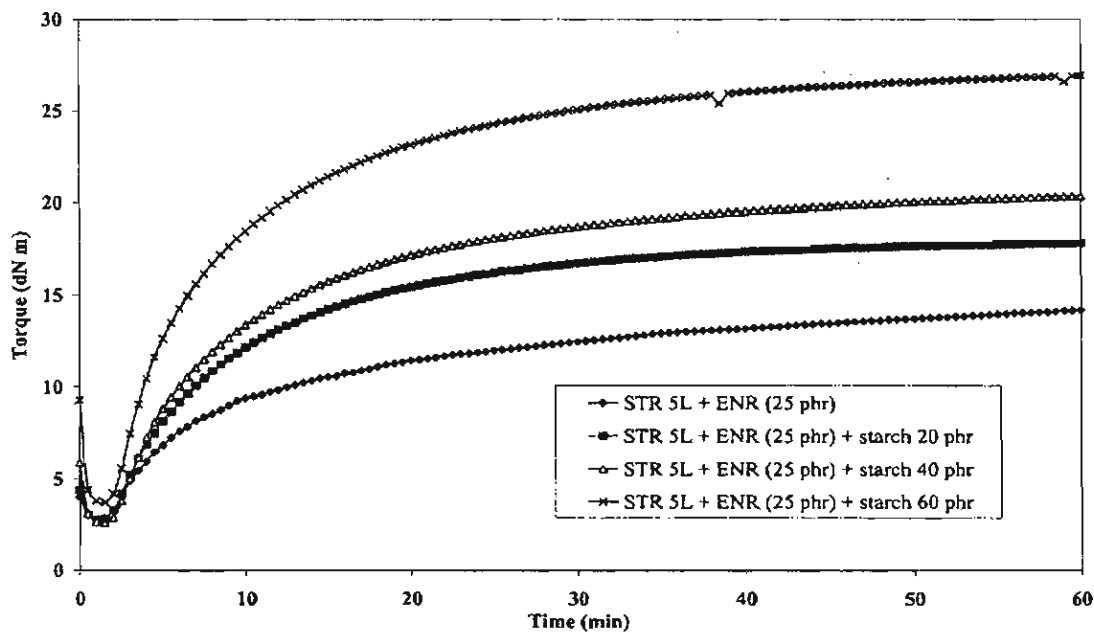


รูปที่ 4.21 Maximum torque ของคอมปาวด์ยางชนิดต่าง ๆ

การใช้ยางธรรมชาติไอพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ในยาง ADS และ STR 5L แสดงผลดังรูปที่ 4.22 และ 4.23 ตามลำดับ cure curve ของยางคอมปาวด์ทั้งสองชนิดมีลักษณะ delay action คล้ายกับคอมปาวด์ของยาง ADS และ STR 5 L ตามลำดับ แต่การใช้ยาง ENR ผสมลงในยางทั้งสองชนิดให้พฤติกรรมการณ์การวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์ทุกชนิดแบบไม่เกิดการ reversion นอกจากนี้พบว่าระดับของ stiffness จะเพิ่มตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง เช่นเดียวกับกรณีอื่น ๆ



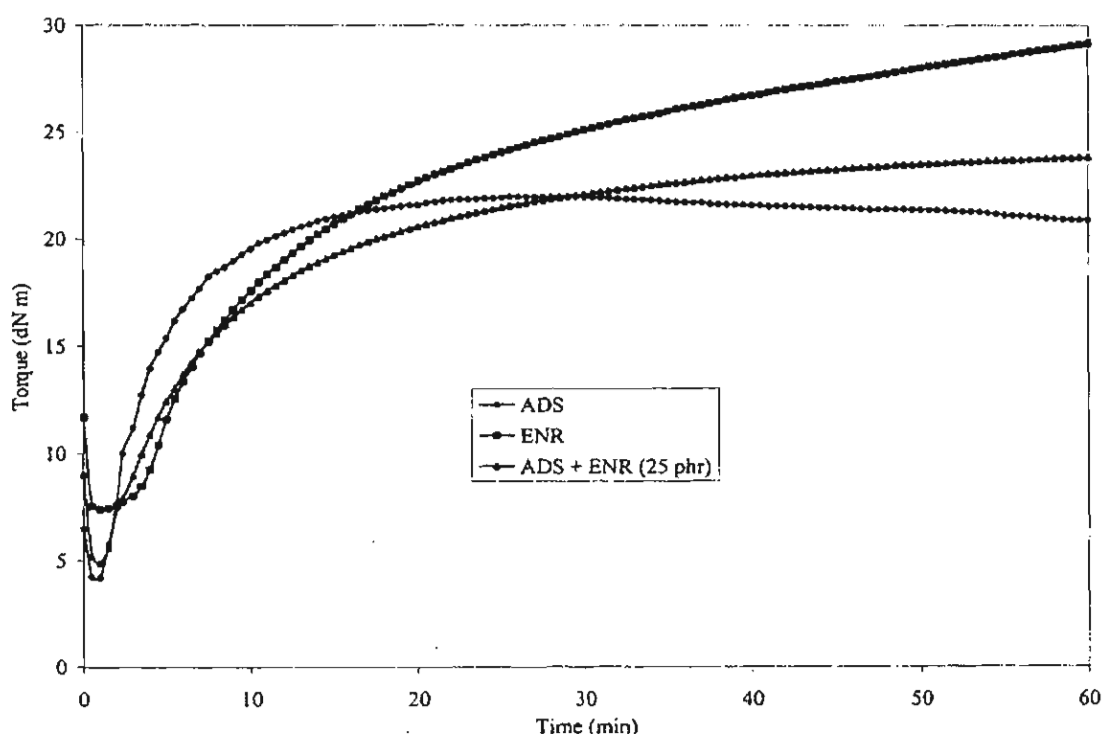
รูปที่ 4.22 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS โดยใช้ยาง ENR 25 phr เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้



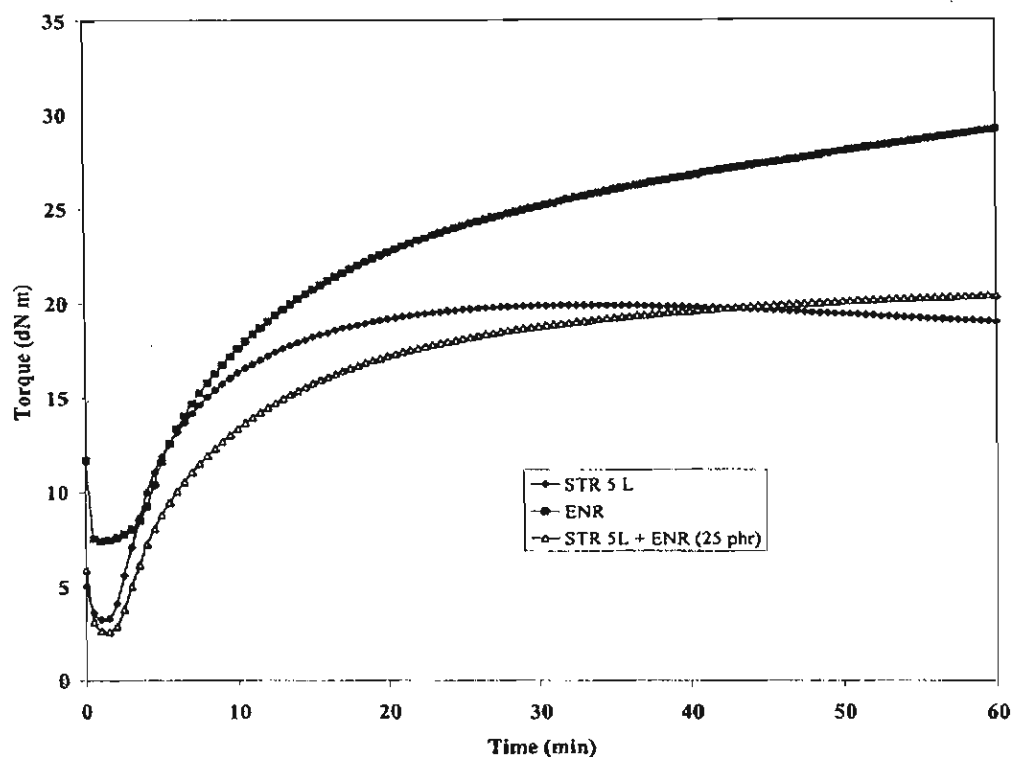
รูปที่ 4.23 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS โดยใช้ยาง ENR 25 phr เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

รูปที่ 4.24 และ 4.25 แสดง cure curves ของคอมปาวด์ของยาง ADS และ STR 5L เปรียบเทียบกับคอมปาวด์ของยาง ENR และ การใช้ยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ โดย

เปรียบเทียบที่ระดับการใช้แป้งมันสำปะหลัง 40 phr จะเห็นว่าลักษณะ cure curve ของยางคอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L ที่มียาง ENR 25 phr เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ มีลักษณะผสมระหว่าง cure curve ของคอมปาวด์ยาง ENR กับคอมปาวด์ยาง ADS หรือ ยาง STR 5L ทั้งระยะเวลาของการเกิด delay action ค่า maximum torque และ อัตราการเพิ่มของค่าทอร์ก กล่าวคือยางคอมปาวด์ที่ใช้ยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ มีลักษณะ delay action คล้ายกับคอมปาวด์ยาง ADS หรือ STR 5L ลักษณะของ cure curve ของคอมปาวด์ยาง ENR เป็นแบบ marching ส่วนของคอมปาวด์ยาง ADS และ ยาง STR 5L เป็นแบบ reversion และยางคอมปาวด์ที่มียาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้เป็นแบบเข้าสู่สมดุลย์

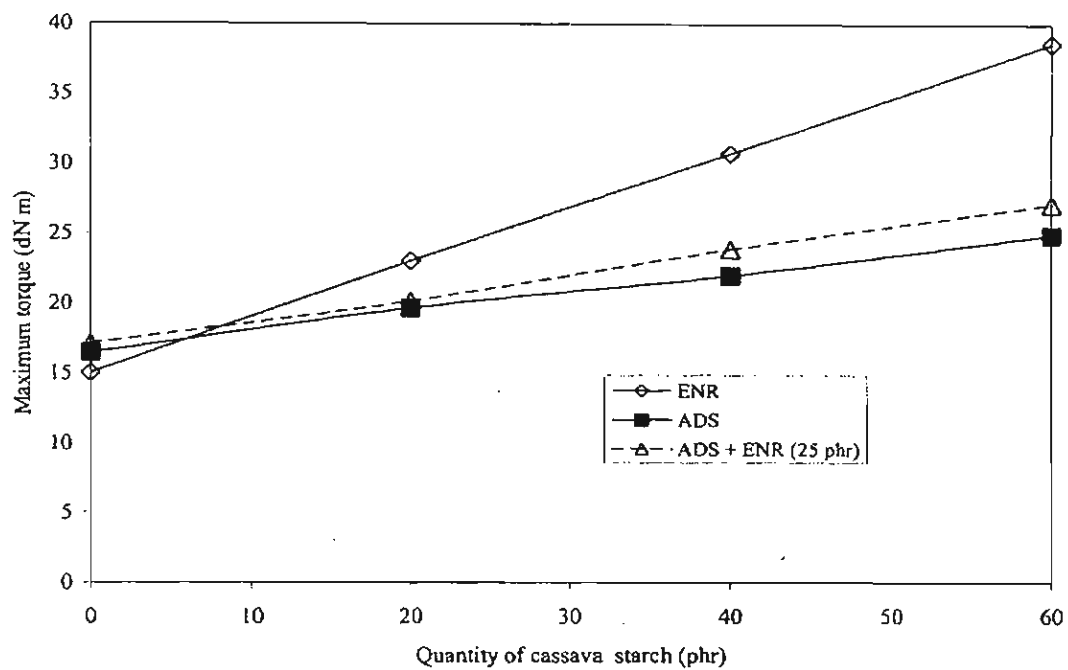


รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบ cure curves ของ ENR, ADS และ ENR-ADS ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 40 phr

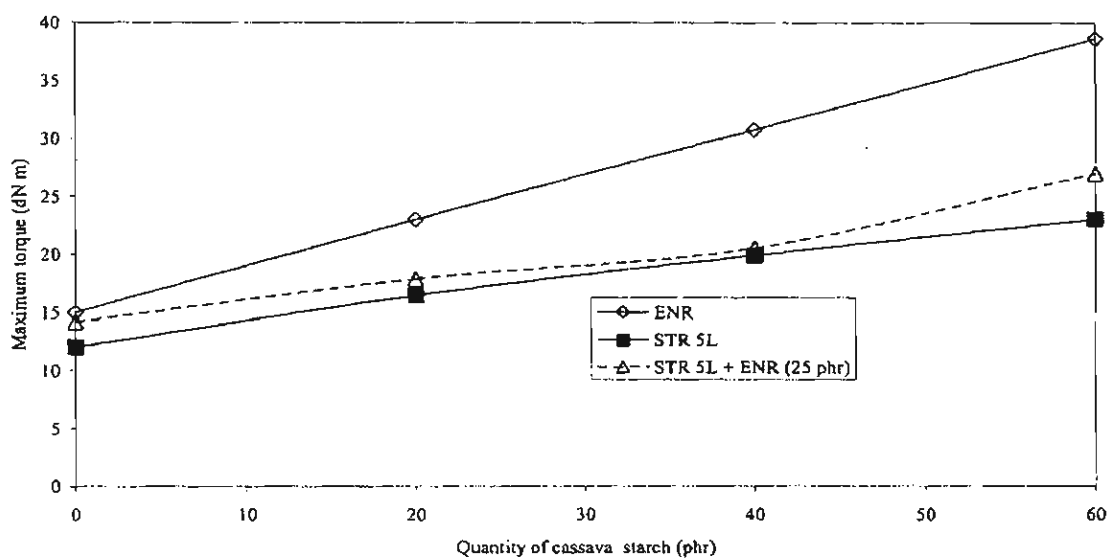


รูปที่ 4.25 เปรียบเทียบ cure curves ของ ENR, STR 5L และ ENR-STR 5L ที่ปริมาณ แป้งมันสำปะหลัง 40 phr

รูปที่ 4.26 และ 4.27 แสดงค่า maximum torque ของคอมปาวด์ของยาง ADS และ STR 5L เปรียบเทียบกับคอมปาวด์ของยาง ENR และ การใช้ยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าการใช้ยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ ในทุกระดับของการใช้แป้งมันสำปะหลัง ทำให้ค่า maximum torque ของการวัลคาไนเซชันของยางเบลนด์ทั้งสองชนิด มีค่าสูงกว่าของยางที่ไม่ได้ผสมยาง ENR แต่มีค่าต่ำกว่าคอมปาวด์ของยาง ENR ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดพันธะเคมี ระหว่างยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้ส่วนที่ไม่มีหัวของยาง ENR สามารถผสมเข้ากันได้ดีกับยางธรรมชาติทั้งสองชนิด

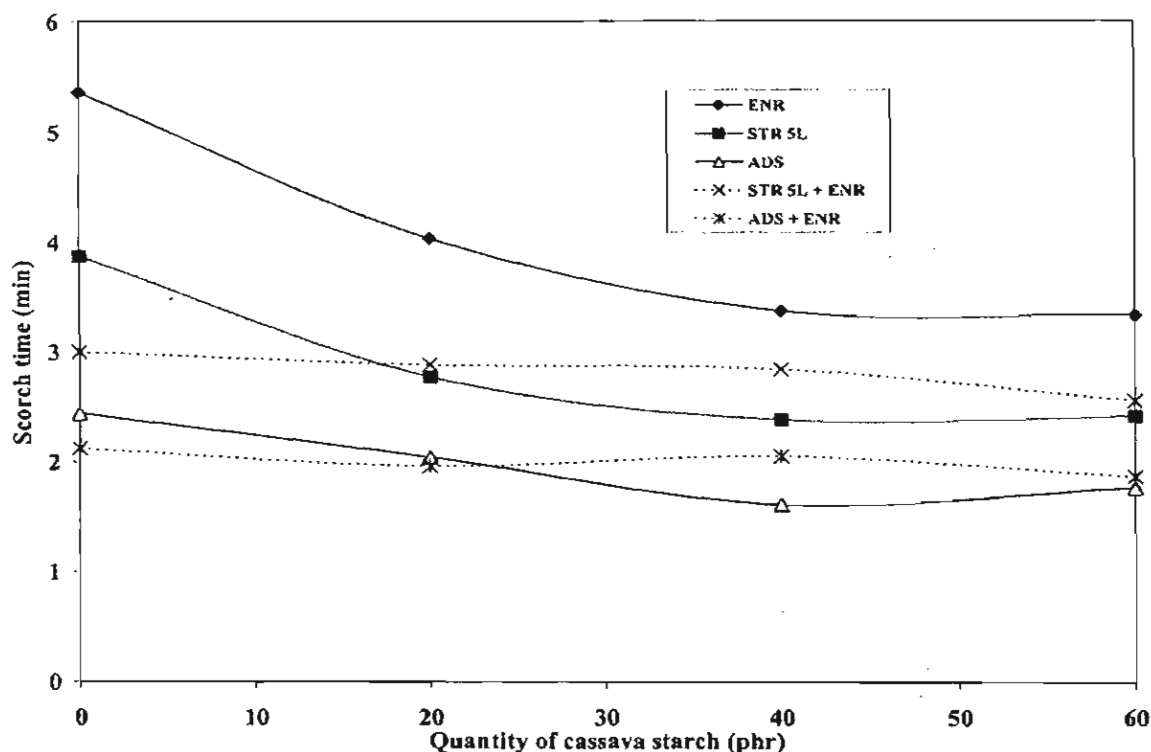


รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบ maximum torque ของคอมปาวด์ยาง ADS และ ENR



รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบ maximum torque ของคอมปาวด์ยาง STR 5L และ ENR

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.18-4.20 และ รูปที่ 4.22 และ 4.23 สามารถคำนวณหาค่า เวลาที่สามารถทำการแปรรูปยางได้ (scorch time) ก่อนที่ยางจะเริ่มมีพันธะเชื่อมโยงระหว่าง โมเลกุล มากขึ้นกับปริมาณแป้งมันสำปะหลัง แสดงผลดังรูปที่ 4.28

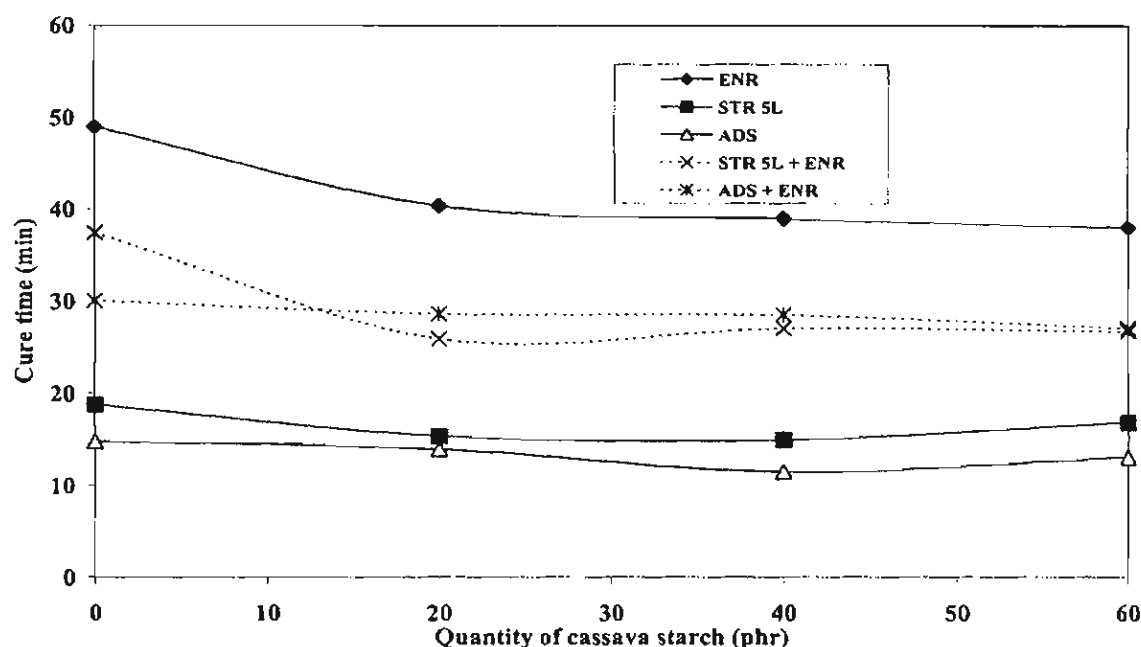


รูปที่ 4.28 Scorch time ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

พบว่าในการผสมแป้งมันสำปะหลังในยางคอมปาวด์ของยาง ENR, ADS และ STR 5L ทำให้เวลาที่สามารถทำการแปรรูปยางได้ (scorch time) สั้นลง แต่เมื่อผสมแป้งมันสำปะหลังมากกว่า 20 phr มีผลต่อค่าการลดลงของ scorch time เล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลังเท่ากัน ยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะมี scorch time นานที่สุด รองลงมาได้แก่ยาง STR 5L และ ยาง ADS ตามลำดับ ส่วนการใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ ในยางธรรมชาติทั้งสองชนิด (ADS และ STR 5L) พบว่าค่า scorch time ไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงตาม ปริมาณการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง โดยที่ยางคอมปาวด์ของยาง STR 5L-ENR ให้ค่า scorch time สูงกว่า ยางคอมปาวด์ ADS-ENR

เวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time) ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 4.29 มี ลักษณะคล้ายกับ scorch time กล่าวคือ กรณียางคอมปาวด์ของยาง ENR, ADS และ STR 5L มีค่า cure time มีแนวโน้มลดลงเมื่อผสมแป้งมันสำปะหลัง 0 และ 20 phr แต่การเพิ่มปริมาณแป้งมากกว่านี้จะมีผลต่อค่า cure time น้อย ลำดับของค่า cure time ของยางคอมปาวด์ทั้งสามชนิดก็ เหมือนกับ scorch time กล่าวคือ ENR > STR 5L > ADS ส่วนค่า cure time ของยางคอมปาวด์ที่ใช้

ยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ ไม่ค่อยมีผลเนื่องจากการผสมแป้งมันสำปะหลัง เช่นเดียว กับ scorch time แต่ในกรณีนี้ cure time ยางคอมปาวด์ที่ผสมยาง ENR มีค่าสูงกว่า cure time ของ ADS และ STR 5L



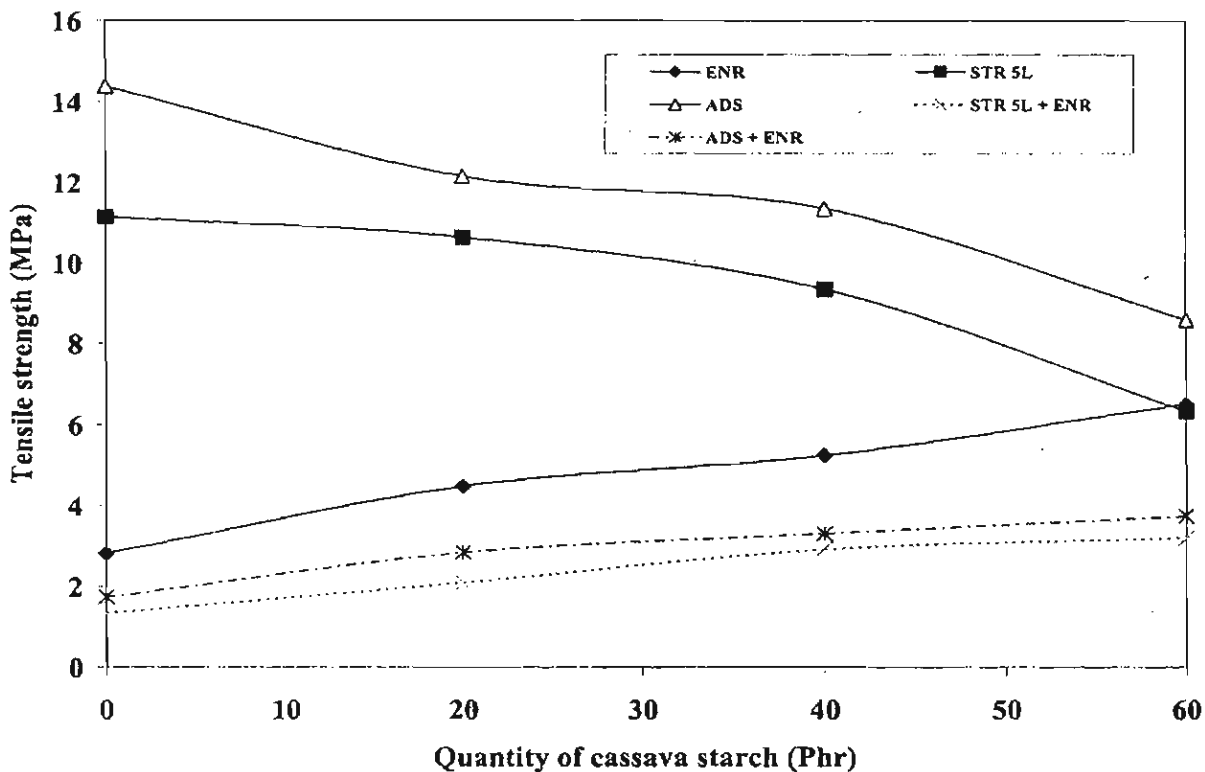
รูปที่ 4.29 Cure time ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

4.1.4.1.2 สมบัติเชิงฟิสิกส์ (Physical Properties)

4.1.4.1.2.1 ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Properties)

ผลการทดลองการต้านทานต่อแรงดึง แสดงดังรูปที่ 4.30 พบว่ามีแนวโน้มของค่าความต้านทานต่อแรงดึงมี 2 แบบ คือ ลดลง(คอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L) และเพิ่มขึ้น (คอมปาวด์ยาง ENR และยางธรรมชาติที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้) ตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง คอมปาวด์ของยาง ADS และ STR 5L มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด โดยเฉพาะยางคอมปาวด์ที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง การเพิ่มปริมาณแป้งทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางทั้งสองชนิดมีแนวโน้มลดลง ในทางกลับกันคอมปาวด์ของยาง ENR และ ADS + ENR และ STR 5L + ENR มีค่าการต้านทานต่อแรงดึงค่อนข้างต่ำ แต่ค่าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ถ้าเปรียบค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ระดับแป้งมันสำปะหลังเดียวกันของยางในกลุ่มหลัง พบว่ามีลำดับดังนี้ $ENR > ADS + ENR > STR 5L + ENR$ การเพิ่มขึ้นของค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่มียาง ENR เป็นส่วนประกอบ อาจจะมีผลเนื่องมาจากการเกิดแรงดึงดูดทางเคมีดังได้กล่าวมาแล้ว การที่ยาง ENR มีความต้านทานต่อแรงดึงต่ำกว่ายาง ADS และ STR 5L มาก อาจเป็นผลเนื่องมาจากยาง ENR ที่เตรียมขึ้นมีความยาวของโซ่โมเลกุลสั้นกว่าของยาง ADS และ STR 5L เนื่องจากอิทธิพลของสารเคมีและสภาวะของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน นอกจากนี้อาจเป็นไปได้ว่าระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้เหมาะกับยางธรรมชาติ (ADS และ STR 5L) มากกว่าจึงทำ

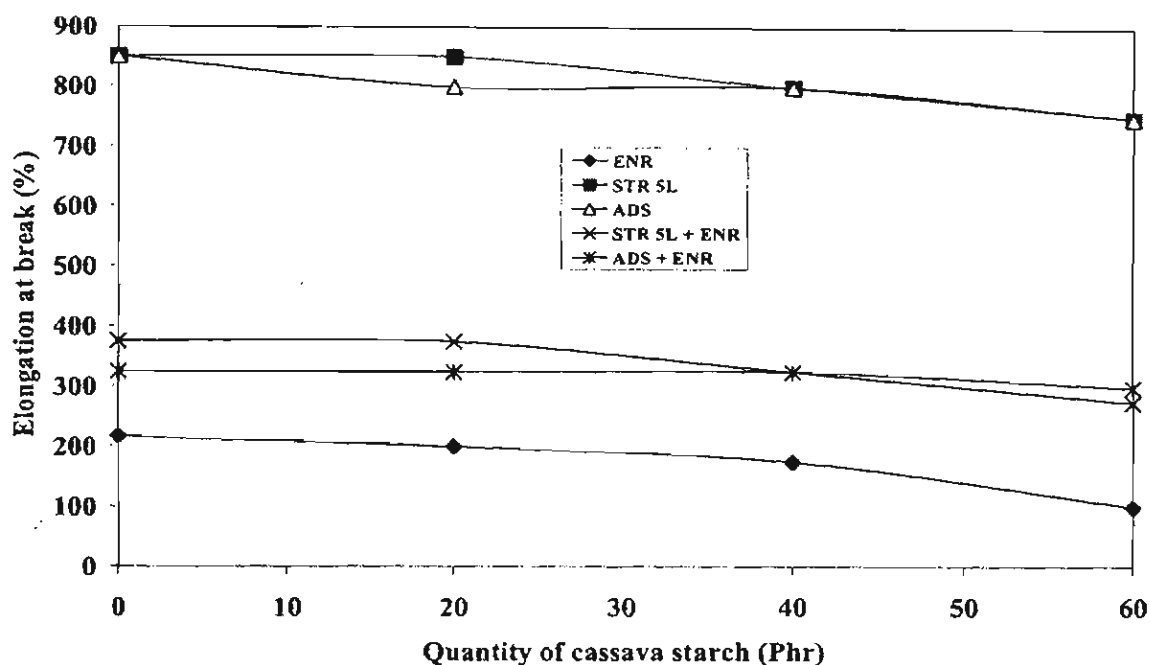
ให้ได้โครงร่างแหของยางที่สมบูรณ์กว่า นอกจากนี้ การที่ยางที่ใช้ ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุด เป็นผลเนื่องมาจากระบบการวัลคาไนซ์ที่ไม่เหมาะสมกับยาง เบลนด์ชนิดนี้ และอาจจะเป็นไปได้ว่าการผสมยางทั้งสองชนิดนี้เข้ากันไม่ดีในขณะทำวัลคาไนเซชัน (พบว่าก่อนการวัลคาไนซ์เข้ากันได้ดี) หรืออาจจะมีเหตุผลอื่นที่ต้องทำการค้นคว้าวิจัยหาเหตุผลต่อไป



รูปที่ 4.30 Tensile strength ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

4.1.4.1.2.2 ระยะยืดที่จุดขาด (Elongation at break)

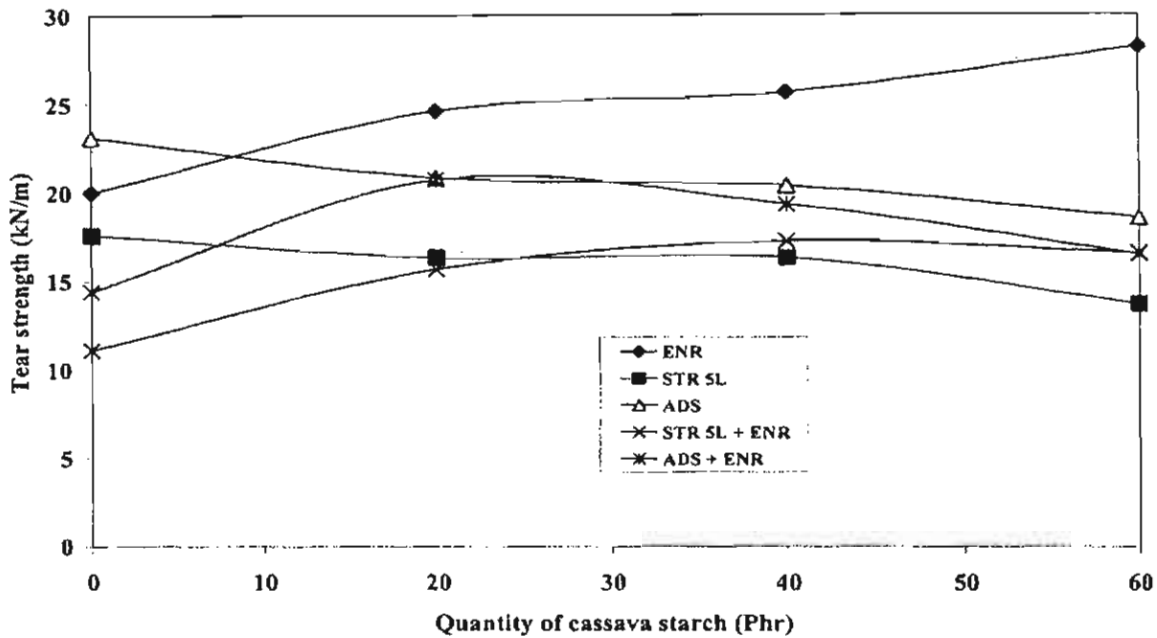
รูปที่ 4.31 แสดงค่า elongation at break ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ พบว่ายาง ADS และ STR 5L มีระยะยืดที่จุดขาดสูงที่สุด กล่าวคือ อยู่ในช่วง 750-850% การเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังมีผลต่อการลดลงของระยะยืดที่จุดขาดเล็กน้อย ในกรณียาง ENR มีค่าระยะยืดที่จุดขาดน้อยมาก กล่าวคือ อยู่ในช่วง 100-229% เท่านั้น ซึ่งอาจจะมีผลเนื่องจากการมีความยาวของโซ่โมเลกุลหรือการมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำกว่ายาง ADS และ STR 5L ดังได้กล่าวมาแล้ว แต่สิ่งที่สำคัญที่สุดคือ การมีหมู่อพอกไซด์อยู่ในโครงสร้างในปริมาณค่อนข้างสูง ทำให้ยาง ENR มีสมบัติของยาง เช่น ความสามารถในการยืดลดลงอย่างมาก การผสมยาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ในยาง ADS และ STR 5L ทำให้ค่าระยะยืดที่จุดขาดสูงกว่า ยาง ENR ไม่มากนัก กล่าวคือ ประมาณ 280-380% ความสามารถในการยืดที่มากขึ้นมีผลเนื่องมาจากการยืดของยาง ADS และ STR 5L ตามลำดับ



รูปที่ 4.31 Elongation at break ของยางคอมปาวด์ชนิดต่างๆ

4.1.4.1.2.3 ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)

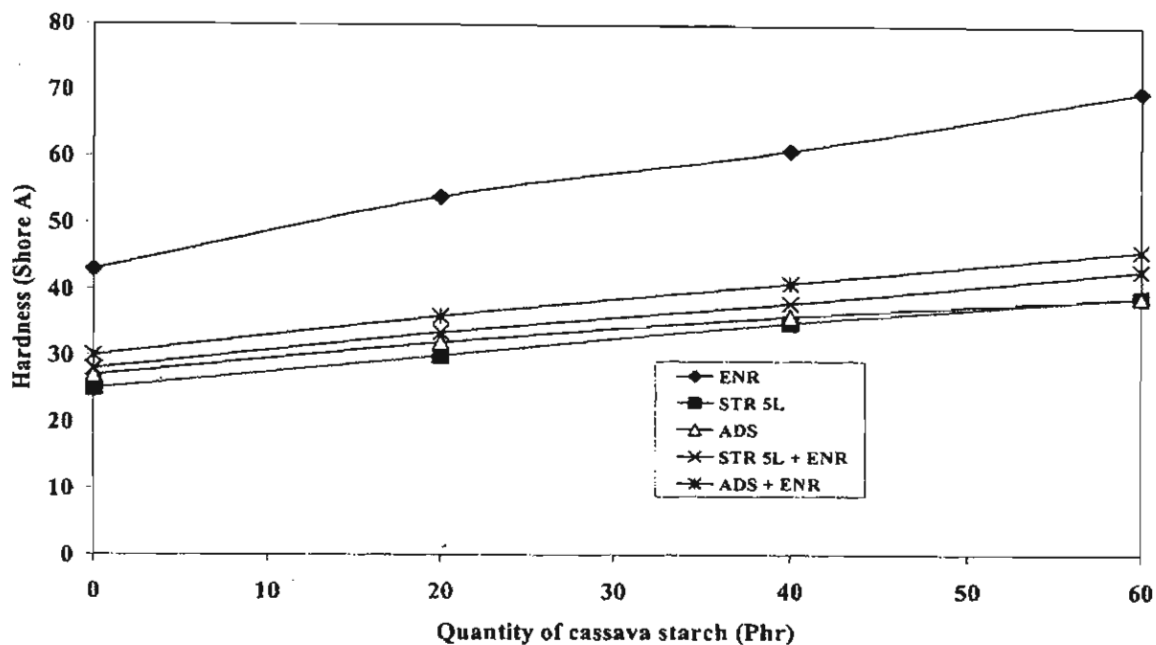
ผลการทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด แสดงดังรูปที่ 4.31 พบว่าแนวโน้มของความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางชนิดต่างๆ มีลักษณะที่คล้ายกับความต้านทานต่อแรงดึง คือ กล่าวคือเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังจะทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มแป้งมันสำปะหลังเข้าไปในยางธรรมชาติ (STR 5L และ ADS) จะทำให้ยางที่ได้มีความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง ส่วนการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ ความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณการใช้แป้งมันสำปะหลัง 20 phr ถ้าเปรียบเทียบค่าต้านทานต่อการฉีกขาดพบว่ายาง ENR มีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงที่สุด รองลงมาได้แก่ ADS, ADS-ENR, STR 5L และ STR 5L-ENR ตามลำดับ



รูปที่ 4.32 Tear strength ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

4.1.4.1.2.4 ความแข็ง (Hardness)

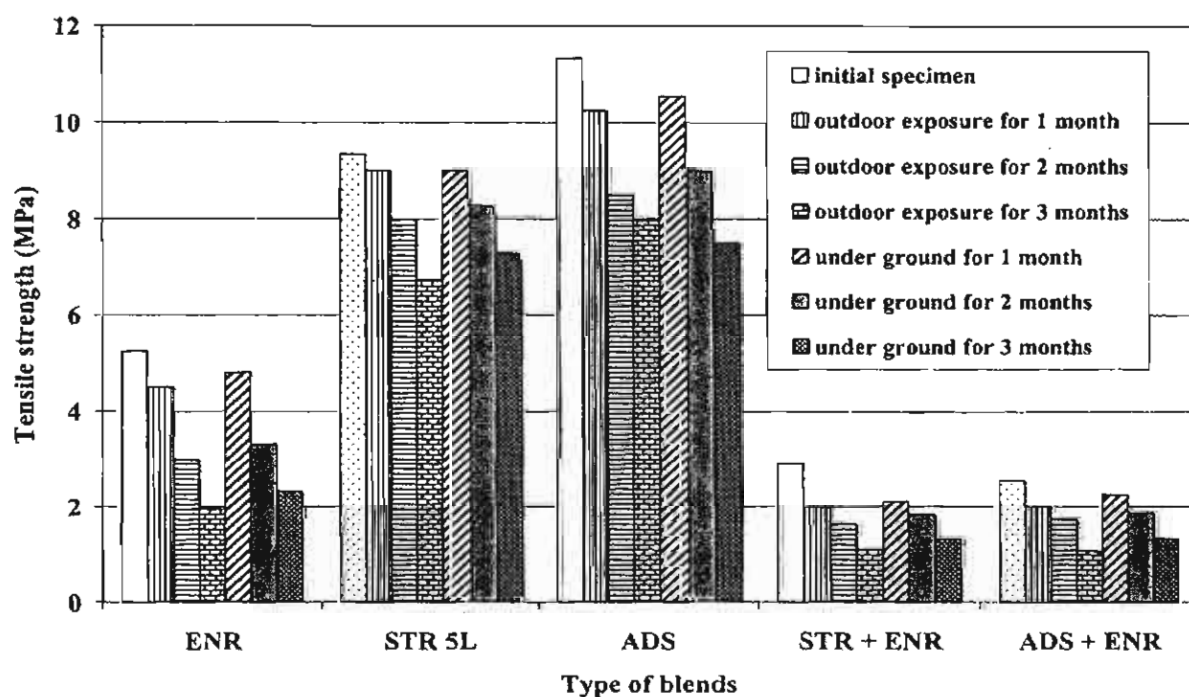
ผลการทดสอบค่าความแข็งของยางชนิดต่างๆ แบบ Shore A แสดงในรูปที่ 4.32 พบว่ายางทุกชนิดมีความแข็งเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง โดยเฉพาะยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีอัตราการเพิ่มขึ้นของความแข็งมากที่สุด ส่วนการใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ใยางยางSTR 5L และ ADS ทำใหยางคอมปาวด์มีค่าความแข็งสูงกว่าการใช้ยางธรรมชาติเพียงอย่างเดียว โดยที่ยาง ADS มีค่าความแข็งสูงกว่ายางแห่ง STR 5L นอกจากนี้อัตราการเพิ่มขึ้นความแข็งกับการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังของยาง STR5L-ENR, ADS-ENR, STR5L และ ADS มีอัตราที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.33 Hardness (shore A) ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

4.1.4.1.3 การเสื่อมสภาพของยางคอมปาวด์

ทำการทดลองศึกษาการเสื่อมสภาพของยางคอมปาวด์ ตามการทดลองในหัวข้อ 3.3.1.9 ตัวอย่างผลการทดลอง ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ที่สภาวะการเก็บกลางแดด และการฝังดินเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานต่อแรงดึงในตอนเริ่มต้นการทดลอง ดังในรูปที่ 4.34



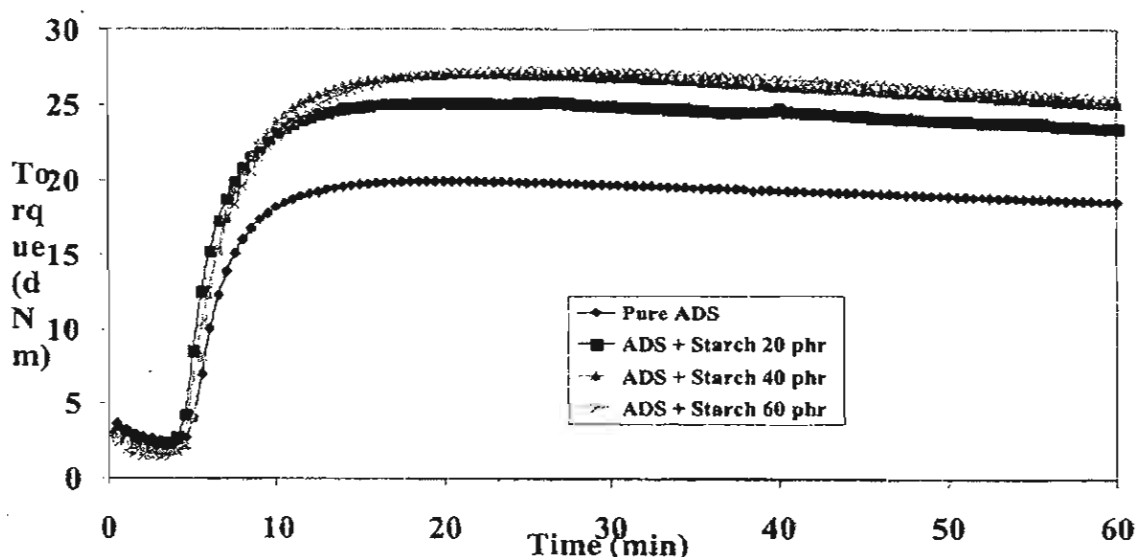
รูปที่ 4.34 การเสื่อมสภาพของคอมปาวด์ยาง ENR ที่สภาวะต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.34 พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางคอมปาวด์ทุกชนิดมีค่าลดลงจากค่าเริ่มต้นเมื่อเวลาผ่านไป โดยที่เวลาการทดลอง 3 เดือนให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุด ทั้งการเก็บตัวอย่างที่มีการตากแดดและฝังดิน แต่การเก็บตัวอย่างโดยการตากแดดทิ้งไว้ 1-3 เดือนทำให้การลดลงของค่าความทนทานต่อการดึงลดลงมากกว่าการฝังดินทิ้งไว้ที่ระยะเวลาเท่ากัน นอกจากนี้พบว่าอัตราการลดลงของการลดค่าความต้านทานต่อแรงดึงของคอมปาวด์ยาง ENR จะเร็วกว่ายาง STR 5L และ ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ การลดลงของความต้านทานต่อแรงดึง มีอิทธิพลเนื่องมาจากแสงอัลตราไวโอเลต ความร้อน และน่าจะเกิดจากการย่อยสลายแป้งมันสำปะหลังของจุลินทรีย์ กรณีการฝังดินไม่มีการเสื่อมสภาพเนื่องจากแสง จึงทำให้เกิดการลดลงของค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำกว่า

4.1.4.2 ยางคอมปาวด์ที่ใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง

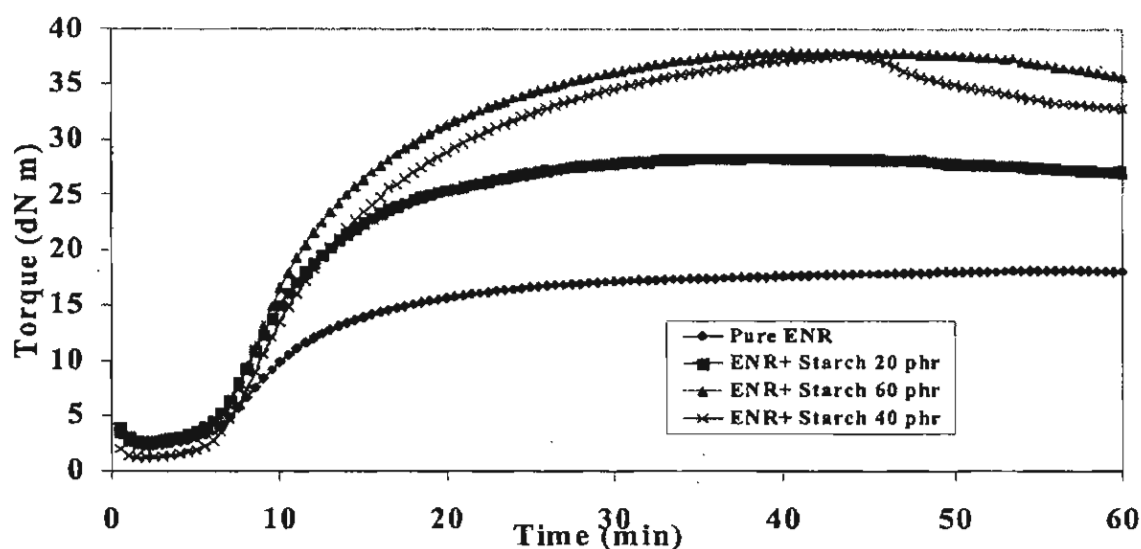
4.1.4.2.1 สมบัติการวัลคาไนซ์

ทำการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์โดยแปรปริมาณแป้งมันสำปะหลังเป็น 0, 20, 40 และ 60 phr ตั้งอุณหภูมิทดสอบที่ 150°C ใช้ระยะเวลา 60 นาที ทำนองเดียวกับกรณีการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง ได้ผลการทดลอง cure curves ของยาง ADS แสดงดังรูปที่ 4.35 พบว่าลักษณะของ cure curve ของยาง ADS คล้ายคลึงกับการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง (รูปที่ 4.18) กล่าวคือ การวัลคาไนซ์มีการเพิ่ม stiffness ถึงจุดสูงสุด (maximum torque) หรือเป็นการวัลคาไนซ์ที่เข้าสู่สมดุล ในช่วงเวลาของการทดสอบในช่วง 10-20 นาที หลังจากนั้นเส้นกราฟจะมีลักษณะ reversion กล่าวคือ ค่าทอร์กลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทดสอบ นอกจากนี้พบว่า stiffness ของยางคอมปาวด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังเช่นเดียวกันกับกรณีใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง แต่สิ่งที่แตกต่างกับกรณีการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง คือ การเกิด delay action ในช่วงแรกของการทดสอบของการใช้ TBBS มีค่ายาวกว่าการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง กล่าวคือ ใช้เวลาประมาณ 3-5 นาที ก่อนที่จะเริ่มเกิดการวัลคาไนซ์



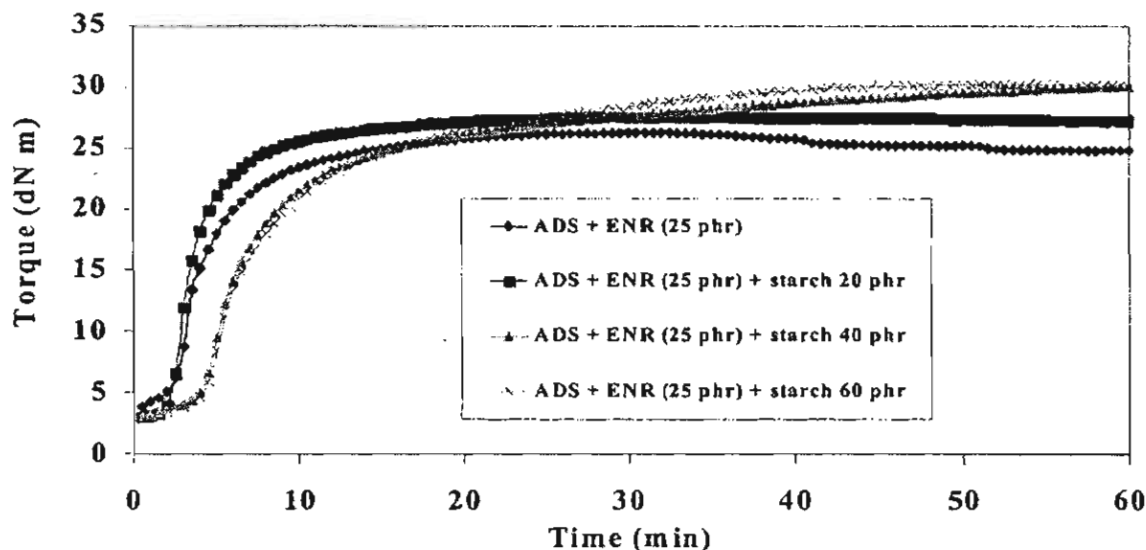
รูปที่ 4.35 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ

ลักษณะกราฟการวัลคาไนซ์ ของยาง ENR แสดงในรูปที่ 4.36 พบว่ามีลักษณะ delay action ค่อนข้างยาว แต่สั้นกว่ากรณีการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง (รูปที่ 4.20) ลักษณะอื่นๆ ของเส้นกราฟการวัลคาไนซ์ แตกต่างจากกรณีการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งโดยสิ้นเชิง กล่าวคือ ยาง ENR ที่ไม่ผสมแป้งมันสำปะหลัง และผสมแป้งมันสำปะหลังปริมาณ 20 phr มี cure curves ที่มีค่าทอร์กเข้าสู่สมดุลย์ แต่การใช้แป้งมันสำปะหลังในปริมาณสูง (40 และ 60 phr) จะทำให้เกิดการ reversion ที่เวลาการทดสอบนานกว่า 50 นาที นอกจากนี้หากพิจารณาค่า maximum torque ของการใช้สารตัวเร่ง MBT และ TBBS พบว่ากรณีหลังให้ค่าสูงกว่า จึงสรุปได้ว่า TBBS น่าจะเป็นสารตัวเร่งในการวัลคาไนซ์ยาง ENR ที่เหมาะสมกว่า MBT



รูปที่ 4.36 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ENR ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่างๆ

การใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในยาง ADS ได้ cure curve ดังในรูปที่ 4.37 ซึ่งพบว่าทำให้การ delay action น้อยลง และยางคอมปาวด์ที่ไม่ผสมแป้งมันสำปะหลัง ได้ cure curve ที่ค่าทอร์กเข้าสู่สมดุลย์ ที่เวลาการทดสอบประมาณ 20-30 นาที แล้วเกิดการ reversion เล็กน้อย ส่วนคอมปาวด์ที่ผสมแป้งมันสำปะหลังที่ 20 phr ให้เส้นกราฟของการวัลคาไนซ์ ที่ค่าทอร์กเข้าสู่สมดุลย์ที่เวลาการทดสอบ 30-60 นาที แต่ที่การผสมแป้งมันสำปะหลังในปริมาณสูง (40 และ 60 phr) ทำให้ได้เส้นกราฟของการวัลคาไนซ์มีลักษณะ marching เล็กน้อย

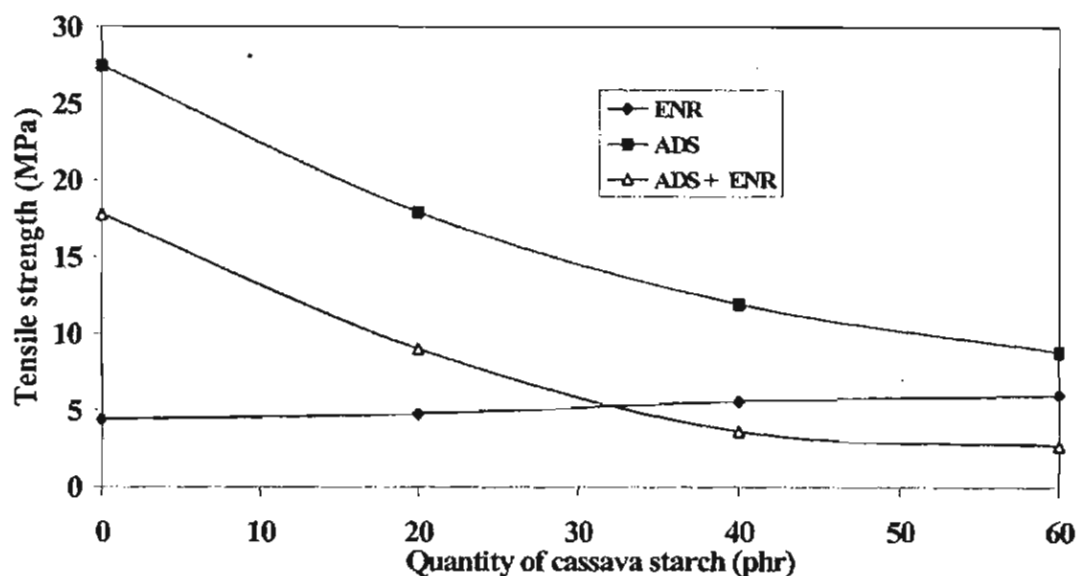


รูปที่ 4.37 Cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS โดยใช้ยาง ENR 25 phr เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

4.1.4.2.2 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางคอมปาวด์

4.1.4.2.2.1 ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength)

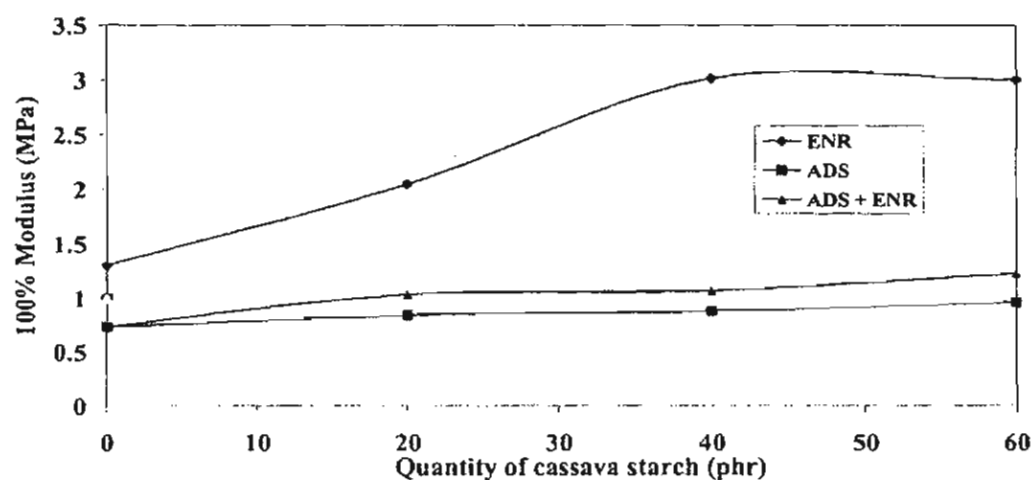
ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง แสดงดังในรูปที่ 4.38 พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางคอมปาวด์ของ ENR มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ทั้งนี้มีสาเหตุมาจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับแป้งมันสำปะหลัง ส่วนยางคอมปาวด์ของยางแผ่นผึ่งแห้ง มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้จะพบว่าการใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่งทำให้การใช้ ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ จะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางคอมปาวด์ มีค่าลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง



รูปที่ 4.38 Tensile strength ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

4.1.4.2.2.2 โมดูลัสที่ระยะยืด 100% (100% Modulus)

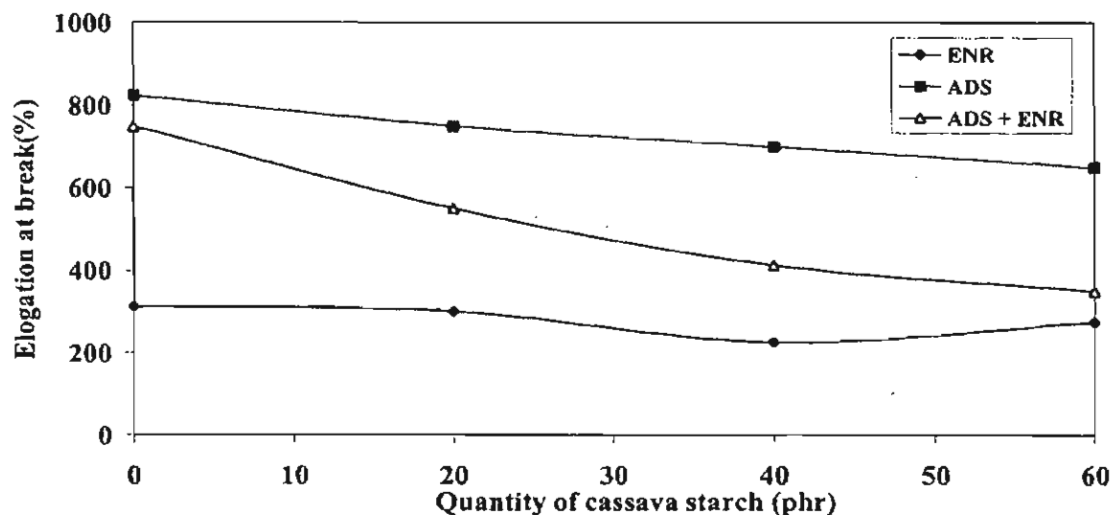
ผลการทดลองค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 100% แสดงดังในรูปที่ 4.39 พบว่าค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 100% ของยางคอมปาวด์ ENR มีค่าสูงที่สุด รองลงมาได้แก่คอมปาวด์ยาง ADS ที่ใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และคอมปาวด์ยาง ADS มีค่าต่ำที่สุด ค่าโมดูลัสแสดงถึงความแข็งแรงของยางคอมปาวด์ ซึ่งคอมปาวด์ยาง ENR มีค่าสูงที่สุด และมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ส่วนยางคอมปาวด์ชนิดอื่นๆ มีค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง



รูปที่ 4.39 100% Modulus ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

4.1.4.2.2.3 ระยะยืดที่จุดขาด (Elongation at break)

ผลการทดลองค่าระยะยืดที่จุดขาด (Elongation at break) ของยางคอมปาวด์ชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.40

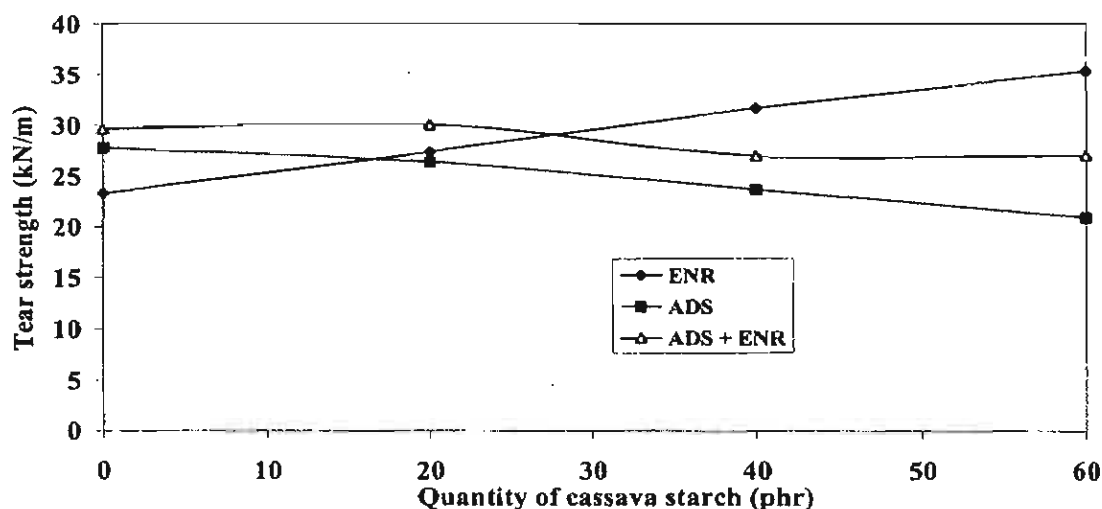


รูปที่ 4.40 Elongation at break ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

รูปที่ 4.40 พบว่ายางคอมปาวด์ทุกชนิดมีแนวโน้มการลดลงของค่าระยะยืดที่จุดขาดเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้พบว่า ยาง ADS มีระยะยืดที่จุดขาดสูงที่สุด รองลงมาได้แก่ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และคอมปาวด์ของยาง ENR มีค่าระยะยืดที่จุดขาดต่ำที่สุด ซึ่งผลการทดลองนี้ มีแนวโน้มคล้ายกับผลการทดลองใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง ในรูปที่ 4.30

4.1.4.2.2.4 ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear Strength)

ผลการทดลองความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) แสดงในรูปที่ 4.41

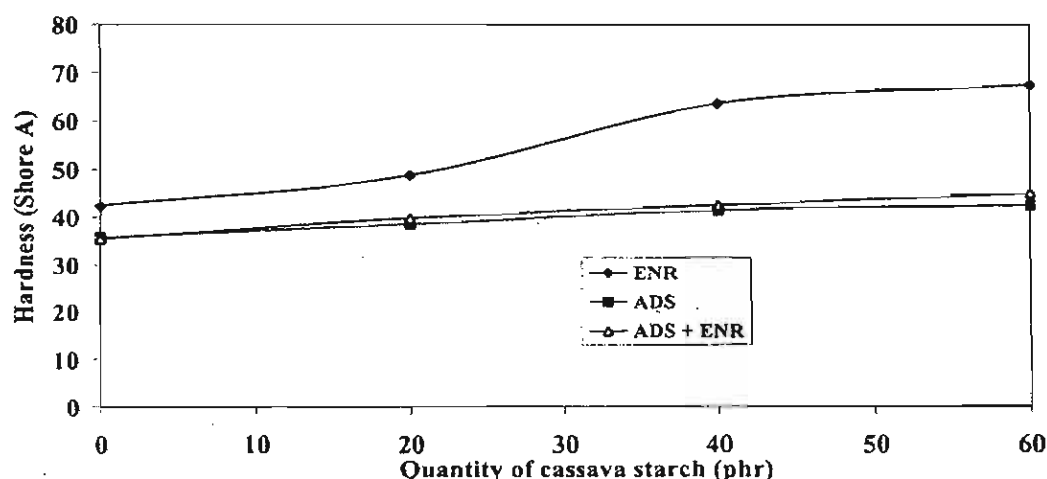


รูปที่ 4.41 Tear strength ของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.41 สามารถแบ่งพอลิเมอร์ออกเป็นสองกลุ่ม กลุ่มแรกคือยางคอมปาวด์ของยาง ENR มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแป้งมันสำปะหลังเพิ่มขึ้น กลุ่มที่สองเป็นยางที่ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงเมื่อปริมาณแป้งมันสำปะหลังเพิ่มขึ้น คือ ยางคอมปาวด์ของยาง ADS และ และยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ยางคอมปาวด์ที่มีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง อาจจะเป็นเพราะยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถเกิดพันธะเคมีกับแป้งมันสำปะหลังได้ดี เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองกับการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง (ในรูปที่ 4.31) พบว่า มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นและลดลงของความต้านทานต่อการฉีกขาด ในทำนองเดียวกัน แต่การใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่งจะให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดสูงกว่า

4.1.4.2.2.5 ความแข็ง (Hardness)

ผลการทดสอบค่าความแข็งของยางคอมปาวด์ แสดงดังในรูปที่ 4.42



รูปที่ 4.42 ความแข็งของยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ

รูปที่ 4.42 พบว่าค่าความแข็งของคอมปาวด์ทุกชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ทำนองเดียวกับการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง (รูปที่ 4.32) กล่าวคือคอมปาวด์ยาง ENR มีความแข็งสูงที่สุด รองลงมาได้แก่คอมปาวด์ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ และคอมปาวด์ยาง ADS ตามลำดับ

4.2 ยางธรรมชาติมาลีเอต (Maleated natural rubber, MNR)

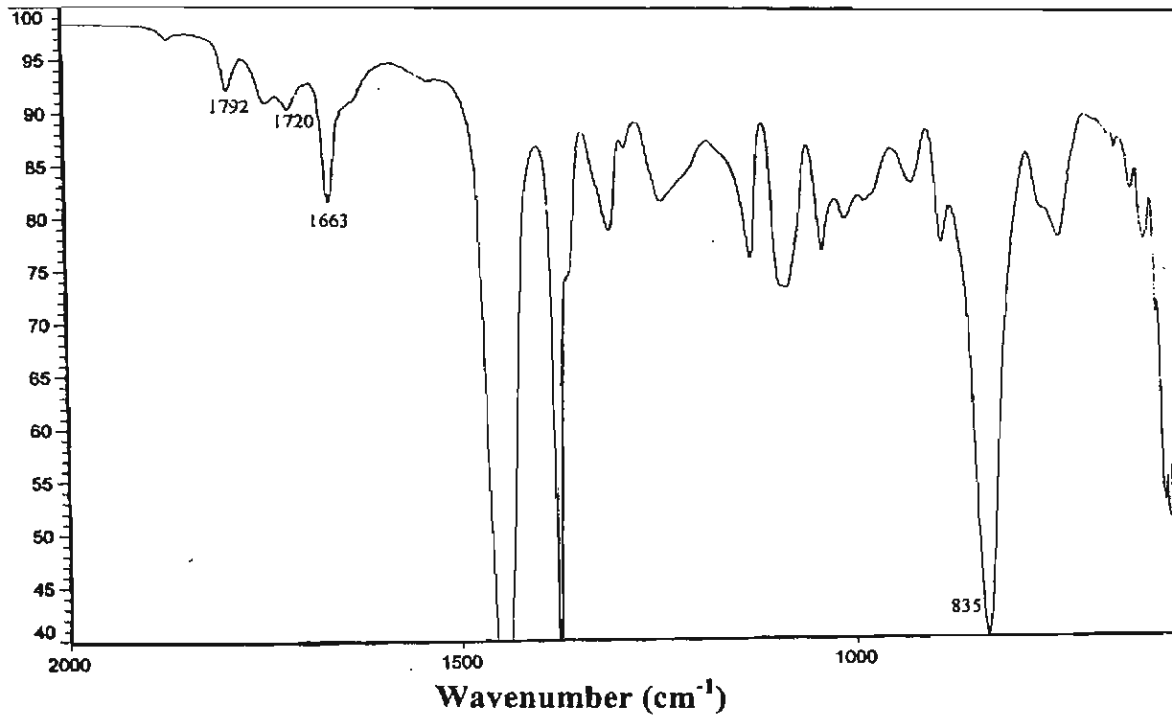
4.2.1 ผลของปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์ต่อสมบัติยางธรรมชาติมาลีเอต

จากการทดลองผสมมาลิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 135°C ในเครื่องผสมแบบภายในเป็นเวลา 10 นาที ทั้งในอากาศปกติและบรรยากาศของไนโตรเจน ได้ยางที่มีลักษณะเป็นก้อนมีลักษณะเหนียว มีสีน้ำตาล วัดอุณหภูมิในเนื้อยางพบว่าอุณหภูมิในช่วง $150\text{--}178^{\circ}\text{C}$ นำยางธรรมชาติมาลีเอตที่ได้วิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์ของมาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยใช้วิธีการต่อไปนี้

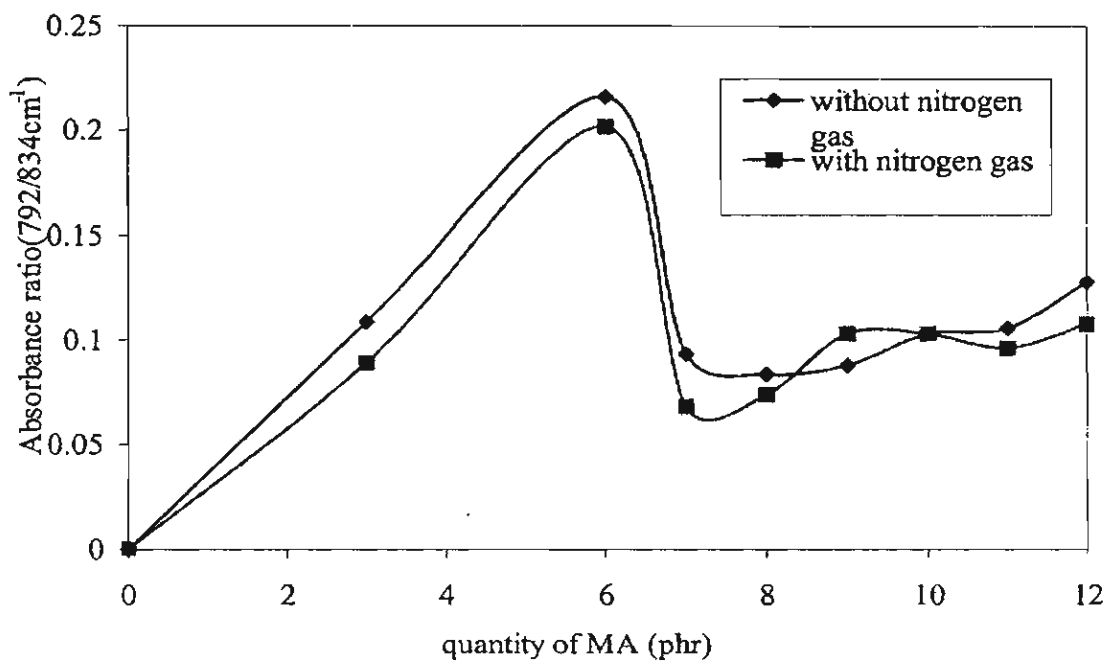
4.2.1.1 การวิเคราะห์ปริมาณการกราฟต์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

ตัวอย่างสเปกตรัมอินฟราเรด ของยาง MNR ที่เตรียมจากยาง STR 5L แสดงดังในรูปที่ 4.43 ซึ่งเป็นผลจากการโฟกัสในช่วงเลขคลื่น $800\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ พบว่าพีคที่แสดงลักษณะของแอนไฮไดรด์ ที่ 1850 และ 1780 cm^{-1} หายไปซึ่งแสดงว่าเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน (ring opening reaction) ที่อุณหภูมิ 135°C ในระบบที่ใช้อากาศปกติ นอกจากนี้พบพีคเดี่ยวที่เลขคลื่น 1720 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่คาร์บอนิลที่เกิดจากปฏิกิริยาของหมู่แอนไฮไดรด์กับความชื้นในอากาศ พบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1792 cm^{-1} ซึ่งถึงหมู่ --C=O ที่มีใน succinic anhydride ระดับของการกราฟต์ของหมู่มาลิกบนโมเลกุลยางธรรมชาติ สามารถประเมินจากการคำนวณอัตราส่วนการดูดกลืนของพีคที่เลขคลื่น $1792/835\text{ cm}^{-1}$ ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.44 (เตรียม MNR จากยาง STR 5L) และ 4.45 (เตรียม MNR จากยาง ADS)

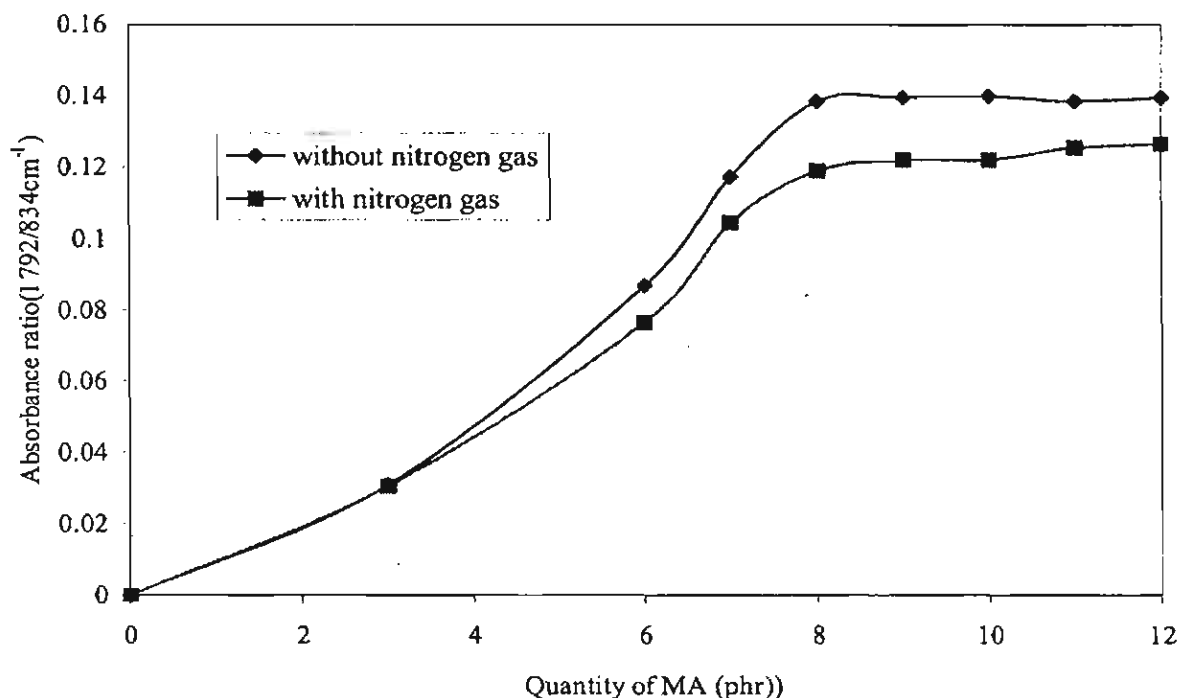
% Transmittance



รูปที่ 4.41 ตัวอย่างสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติมาลิเอตที่เตรียมโดยใช้ปริมาณมาลิอิกแอนไฮไดรน์ 6 phr (เตรียมจากยาง STR 5L)



รูปที่ 4.44 Absorbance ratio ของพีคที่ $1792/835 \text{ cm}^{-1}$ ของยางธรรมชาติมาลิเอตที่เตรียมจากยาง STR 5L

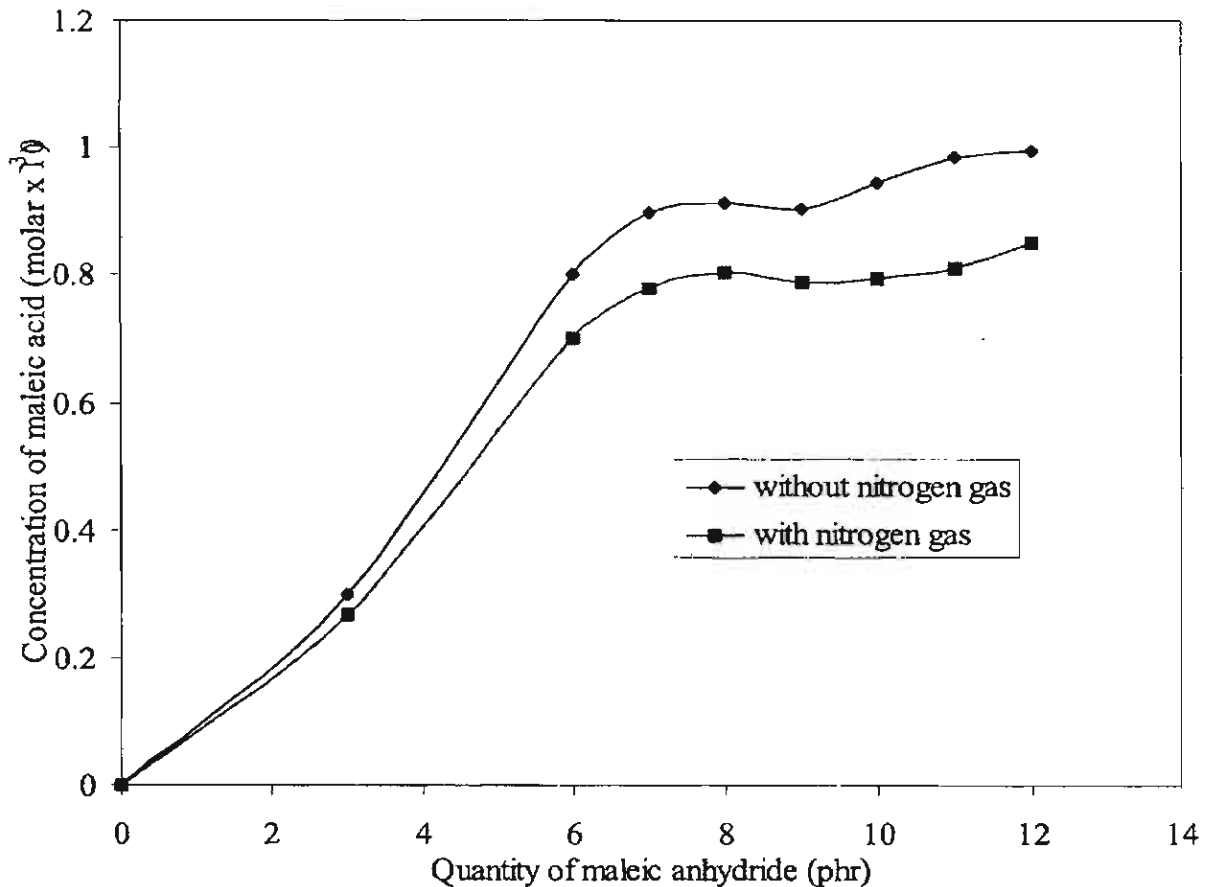


รูปที่ 4.45 Absorbance ratio ของพีคที่ $1792/835\text{ cm}^{-1}$ ของยางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมจากยาง ADS

พบว่า การเตรียมยางธรรมชาติมาลีเอต จากยางธรรมชาติทั้งสองชนิดคือ STR 5L และ ADS ที่เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติจะให้ค่าอัตราส่วนพีคสูงกว่ายางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมได้ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน แสดงว่ามีปริมาณ -C=O ของ succinic anhydride สูงกว่า สาเหตุของการเกิดปริมาณหมู่มาลีอิกแอนไฮไดรน์ในสภาวะภายใต้บรรยากาศที่สูงกว่าภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ไม่เข้าใจแน่ชัด เนื่องจากในสภาวะอากาศปกติจะมีทั้งความชื้นและออกซิเจนคอยขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระ จึงน่าจะเกิดการเกาะติดบนโมเลกุลยางธรรมชาติได้ต่ำกว่า นอกจากนี้พบว่า การใช้ยาง STR 5L จะได้ปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดที่ปริมาณการใช้ มาเลอิกแอนไฮไดรน์ 6 phr ส่วนการใช้ยาง ADS พบว่าปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดเกิดที่ปริมาณการใช้ มาเลอิกแอนไฮไดรน์ประมาณ 8 phr

4.2.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณการกราฟต์ด้วยวิธีการไทเทรต

นำยางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมได้ วิเคราะห์หาปริมาณการเกาะติดของหมู่มาลีอิกแอนไฮไดรน์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ ตามขั้นตอนในหัวข้อที่ 3.3.2.4 โดยคำนวณปริมาณกรดซัคซินิกในสารละลายตัวอย่างจากปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.46 (แสดงตัวอย่างผลการทดลองเฉพาะกรณี การใช้ยาง STR 5L)



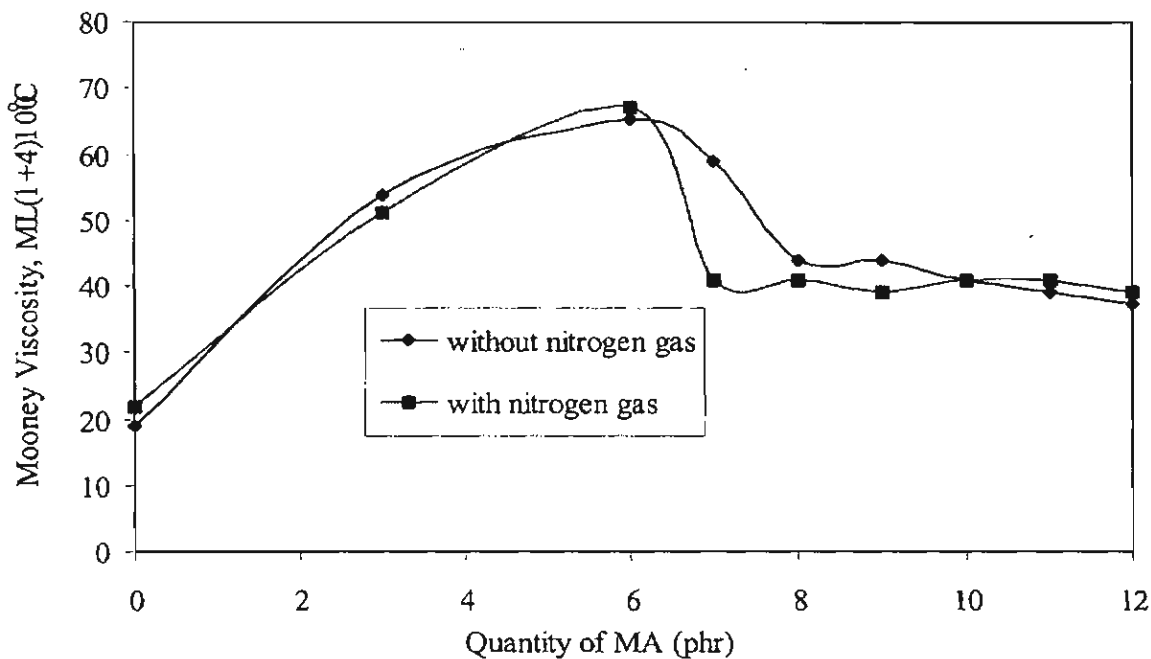
รูปที่ 4.46 ปริมาณความเข้มข้นของกรดมาลิกในยางธรรมชาติมาลีโอต ที่ใช้ปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์ต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.46 พบว่าการใช้ยาง ADS ในการเตรียมยาง MNR (เรียกว่า MNR-ADS) ค่าความเข้มข้นของหมู่กรดซัคซินิคในยางธรรมชาติมาลีโอตทั้งที่เตรียมที่บรรยากาศปกติและบรรยากาศไนโตรเจน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นโดยเฉพาะในช่วงที่ใช้มาลิกแอนไฮไดรด์ในช่วง 0-8 phr แต่เมื่อเพิ่มปริมาณมาลิกแอนไฮไดรด์มากกว่า 8 phr พบว่ากรดซัคซินิคมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยทั้งสองสภาวะการทดลอง เมื่อเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดระหว่างยางธรรมชาติมาลีโอตที่เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติกับยางธรรมชาติมาลีโอตที่เตรียมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนปรากฏว่ายางธรรมชาติมาลีโอตที่เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติให้ค่าที่สูงกว่ายางธรรมชาติมาลีโอตที่เตรียมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรด ในรูปที่ 4.44

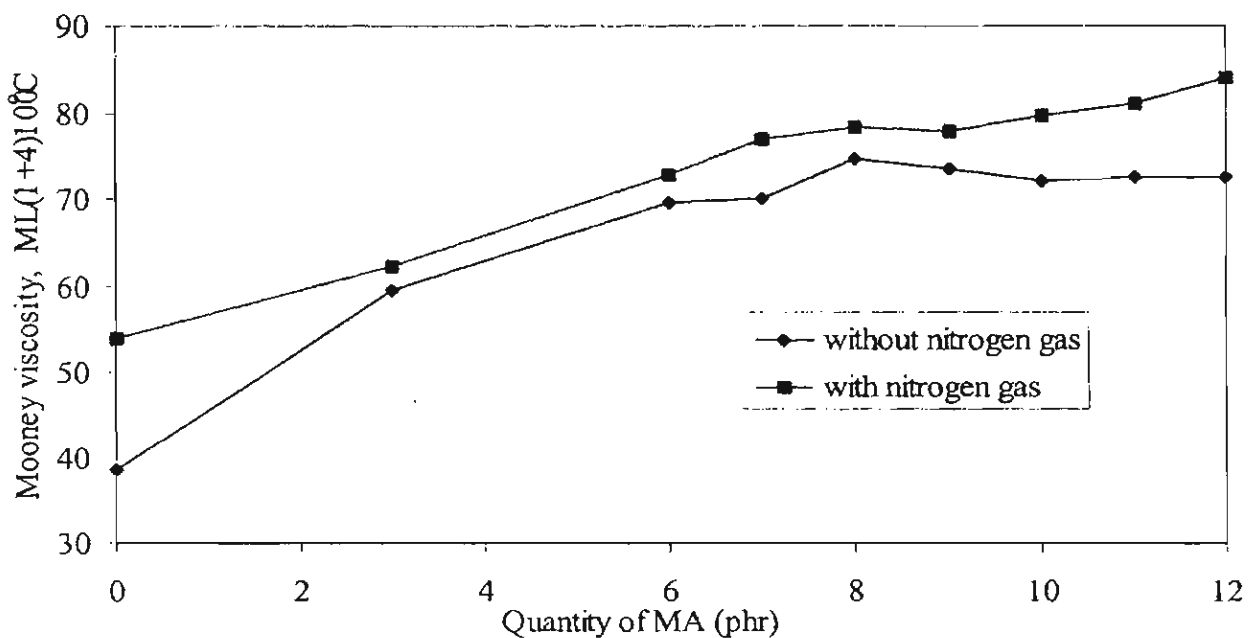
4.2.13. ผลของปริมาณมาลิกแอนไฮไดรน์ต่อค่าความหนืดมูนนี่

(Mooney Viscosity)

นำยางธรรมชาติมาลิกเอตที่เตรียมได้ทั้งบรรยากาศปกติ และบรรยากาศไนโตรเจน ทดสอบหาค่าความหนืดมูนนี่ ที่อุณหภูมิ 100°C ได้ผลการทดลองดังและรูปที่ 4.47 (STR 5L) และ 4.48 (ADS)



รูปที่ 4.47 ความหนืดมูนนี่ของยางธรรมชาติมาลิกเอตที่เตรียมจากยาง STR 5L



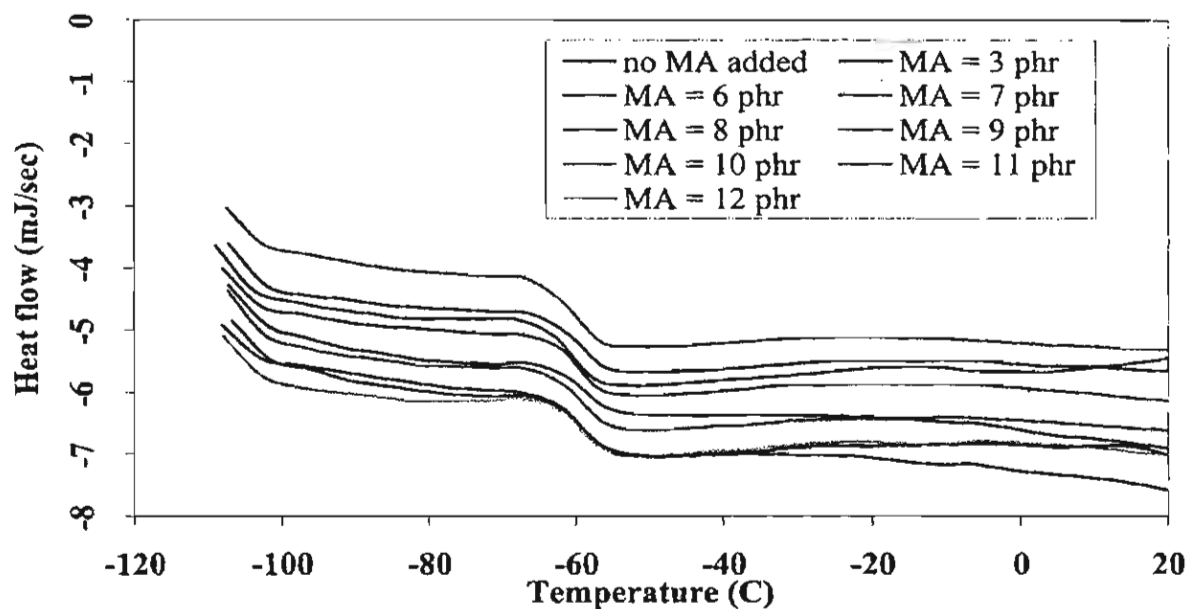
รูปที่ 4.48 ความหนืดมูนนี่ของยางธรรมชาติมาลิกเอตที่เตรียมจากยาง ADS

จากรูปที่ 4.47 พบว่าค่าความหนืดมูนี ML(1+4)100°C ของยางธรรมชาติมาลีเอต (MNR-ADS) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ปริมาณมาลีอิกแอนไฮไดรน์ในช่วง 0-6 phr และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ MA มากกว่า 6 phr สอดคล้องกับผลการทดลองวัดค่า absorbance ratio ของพิกอินฟราเรดที่เลขคลื่น $1792/835\text{ cm}^{-1}$ ในรูปที่ 4.44 การใช้ยาง ADS เป็นสารตั้งต้น ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.48 ซึ่งมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดมูนี ในช่วงการใช้ MA ในปริมาณ 0-8 phr การเพิ่ม MA มากกว่านี้จะทำให้ได้ค่าความหนืดมูนีค่อนข้างคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองการวิเคราะห์หาปริมาณ MA ที่กราฟดบนโมเลกุลยาง โดยการวัดค่า absorbance ratio ของพิกที่ $1792/835\text{ cm}^{-1}$ ในรูปที่ 4.45 และ การวิเคราะห์หาปริมาณกรดซัคซินิคโดยวิธีการไทเทรต ในรูปที่ 4.46 แต่ถึงแม้ผลการวิเคราะห์ทั้งสองวิธี (รูปที่ 4.45 และ 4.46) พบว่าปริมาณหมู่ซัคซินิคแอนไฮไดรน์ ในกรณีการใช้บรรยากาศปรกติมีค่าสูงกว่าการใช้บรรยากาศของไนโตรเจน แต่กรณีหลังจะให้ค่าความหนืดมูนีที่สูงกว่า เข้าใจว่าน่าจะมีผลมาจากการมีออกซิเจนมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดพันธะ -C-O หรือ -O-O- เกิดขึ้นบนโครงสร้างบางส่วนของโมเลกุลยางมาลีเอต ทำให้เป็นจุดอ่อนบนโมเลกุล ซึ่งส่งผลให้เกิดการแตกหักได้ง่ายเนื่องจากพันธะทั้งสองชนิดมีพลังงานพันธะต่ำ จึงทำให้ยางชนิดนี้เกิดการไหลได้ง่ายกว่า ดังนั้นในการทดลองในตอนต่อไปจึงเลือกใช้สภาวะที่มีการใช้บรรยากาศของไนโตรเจน และใช้ MA 6 phr ในกรณีที่ใช้ยาง STR 5L เป็นสารตั้งต้น และใช้ MA ปริมาณ 8 phr ในกรณีที่ใช้ยาง ADS เป็นสารตั้งต้น

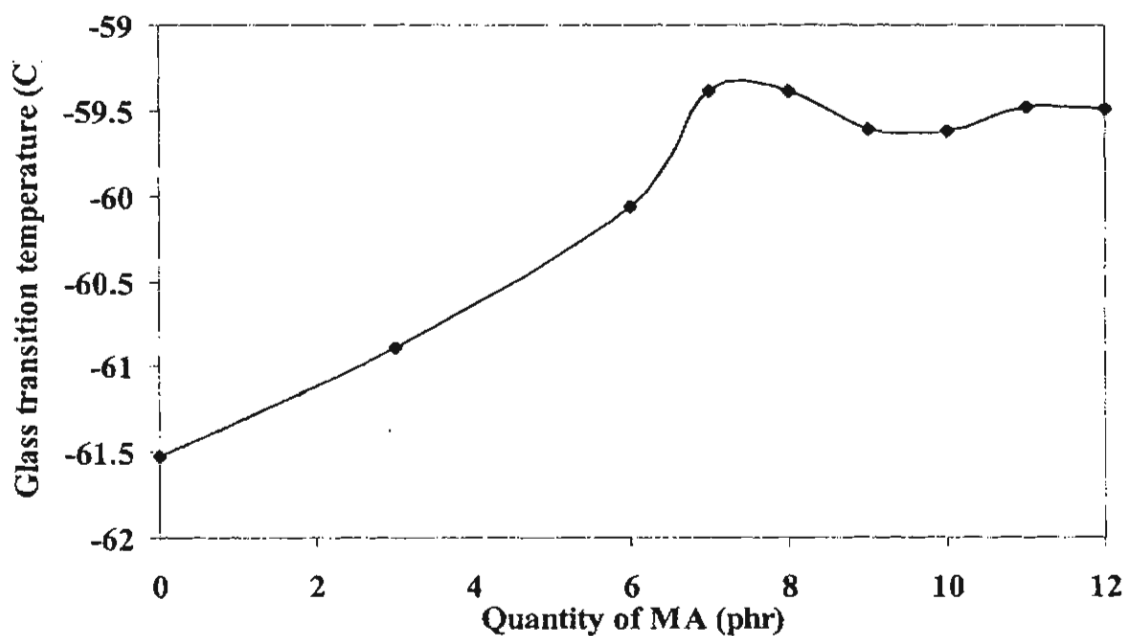
4.2.1.4 ผลของปริมาณมาลีอิกแอนไฮไดรน์ต่อค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน

(Glass transition temperature)

นำยางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมจากยาง ADS (MNR-ADS) และเตรียมภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน วิเคราะห์สมบัติทางความร้อน โดยใช้เครื่อง DSC ที่อัตราการเพิ่มความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ ได้เทอร์โมแกรมแสดงดังรูปที่ 4.49 และสรุปค่า Tg ที่ระดับการใช้มาลีอิกแอนไฮไดรน์ต่าง ๆ ดังในรูปที่ 4.50 พบว่ามีการ transition เพียงค่าเดียวที่ประมาณ -60°C สรุปค่า Tg ของยางธรรมชาติมาลีเอตที่ระดับการใช้ MA ในช่วง 0-12 phr พบว่าค่า Tg ของยางธรรมชาติมาลีเอต เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ซัคซินิค แอนไฮไดรน์ที่กราฟดบนโมเลกุลยางธรรมชาติ กล่าวคือ Tg ที่ปริมาณการใช้ MA ในช่วงที่ 7-8 phr ให้ค่า Tg สูงที่สุด



รูปที่ 4.49 เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติมาลีเอตที่ปริมาณมาลิกแอนไฮไดรน์ 0-12 phr

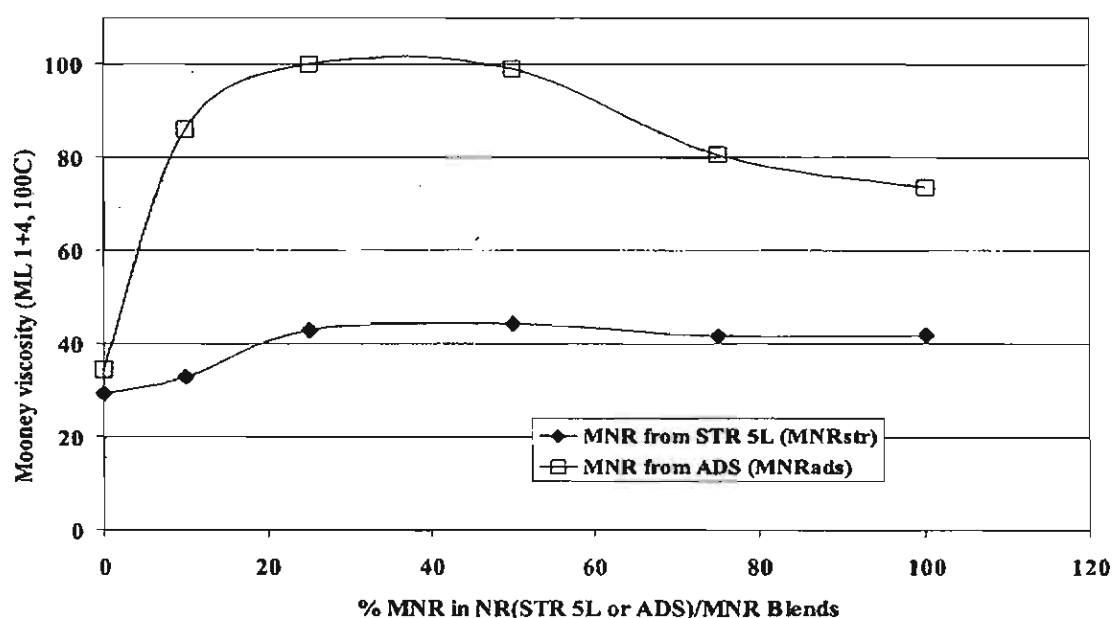


รูปที่ 4.50 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยางมาลีเอตที่ระดับมาลิกแอนไฮไดรน์ 0-12 phr

4.2.2 การศึกษาโอโลยีของยางเบลนด์

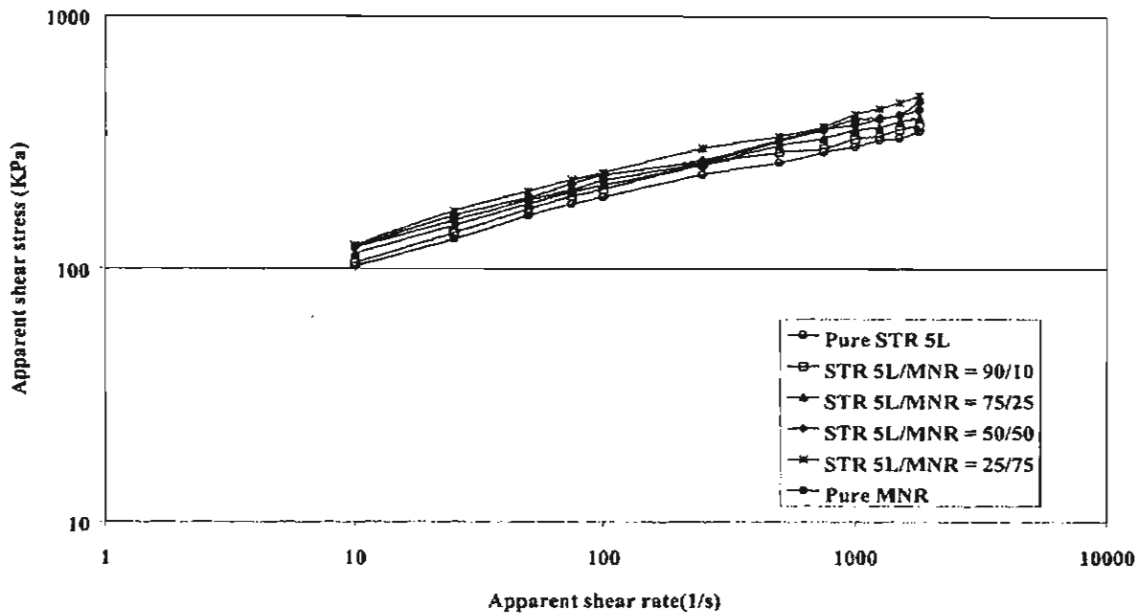
ทำการผสมยางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมจากยาง ADS (MNR-ADS) กับยาง ADS และผสมยางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมจากยาง STR 5L (MNR-STR) กับยาง STR 5L โดยผสมในเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ที่อุณหภูมิ 60°C รายละเอียดของการผสมแสดงดังตารางที่ 3.6 ทำการบดยาง NR (STR 5L หรือ ADS) ประมาณ 5 นาที ก่อนที่จะผสมยาง MNR (MNR-STR หรือ MNR-ADS) แล้วบดผสมต่ออีก 5 นาที หลังจากนั้นนำมาทำเป็นแผ่นแล้วตัดออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ

รูปที่ 4.51 เปรียบเทียบความหนืดมูนีของยางธรรมชาติมาลิเอต 2 ชนิด พบว่าความหนืดมูนีของยาง MNR-ADS มีค่าสูงกว่าของ MNR-STR พิจารณาในยางเบลนด์ชุดเดียวกัน พบว่า การเพิ่มปริมาณ MNR ทำให้ค่าความหนืดมูนีเพิ่มขึ้น จนถึงปริมาณ MNR ประมาณ 50% ถ้าผสม MNR ในปริมาณมากกว่านี้จะทำให้ค่าความหนืดมูนีลดลง พบค่าสูงสุดของความหนืดมูนีอยู่ในช่วงการผสม MNR/NR อยู่ในช่วง 25/75 ถึง 50/50

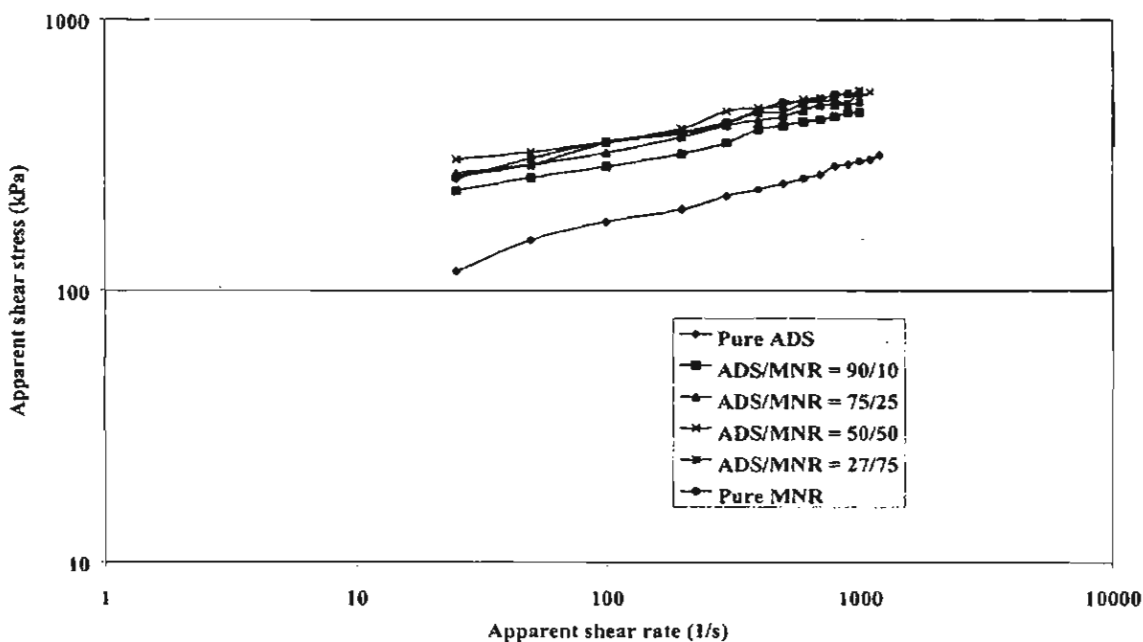


รูปที่ 4.51 ความหนืดมูนีของยางเบลนด์

ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือน (เส้นโค้งการไหล) ในสเกล log-log ของยางเบลนด์ ของยาง STR 5L กับ MNR-STR และ ADS กับ MNR-ADS แสดงในรูปที่ 4.51 และ 4.53 ตามลำดับ พบว่าได้กราฟเป็นเส้นตรง ซึ่งสอดคล้องกับสมการกำลัง (power law equation) ($\tau = K(\dot{\gamma})^n$) เมื่อ n คือ ดัชนีสมการกำลัง และ K คือ consistency index

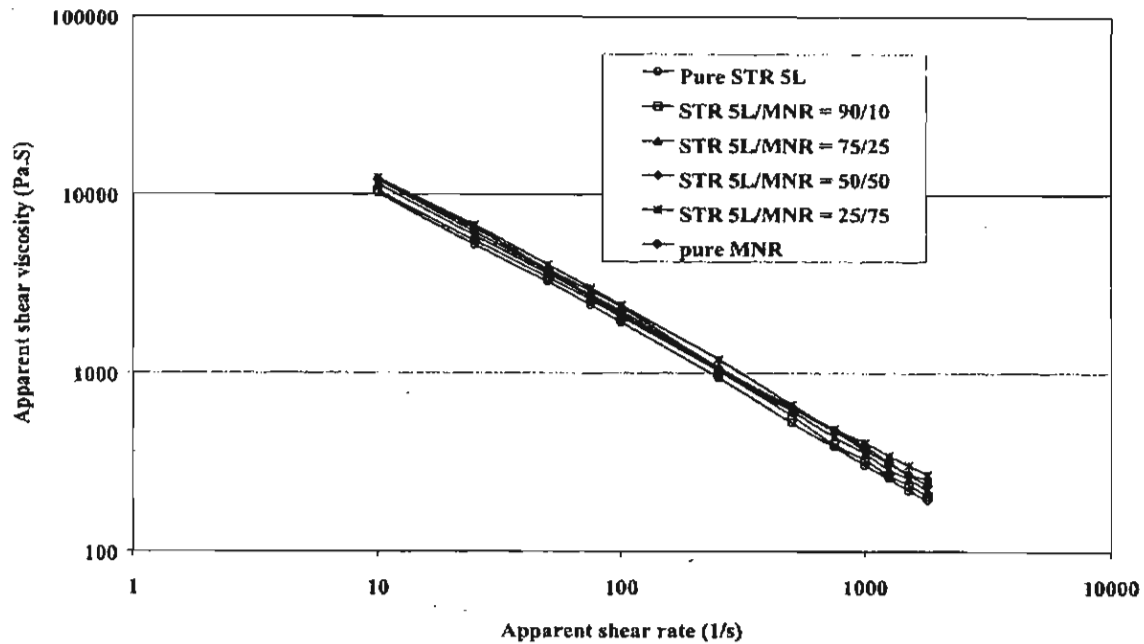


รูปที่ 4.52 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือนของยาง MNR-STR เบลนด์กับยาง STR 5L.

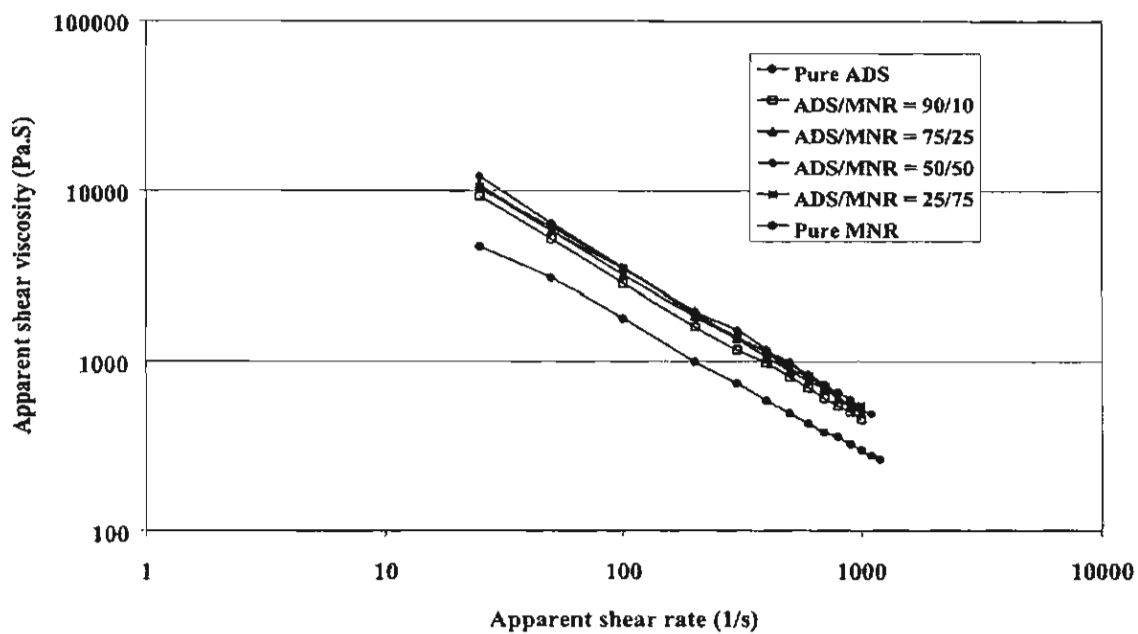


รูปที่ 4.53 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือนของยาง MNR-ADS เบลนด์กับยาง ADS.

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับอัตราเฉือน (เส้นโค้งความหนืด) ในสเกล log-log ของยางเบลนด์ ของยาง STR 5L กับ MNR-STR และ ADS กับ MNR-ADS แสดงในรูปที่ 4.54 และ 4.55 ตามลำดับ พบว่าค่าความหนืดเฉือนลดลงเมื่อเพิ่มอัตราเฉือน หรือเรียกว่ามีพฤติกรรมการไหลแบบซูโดพลาสติก (Pseudoplastic behaviour)

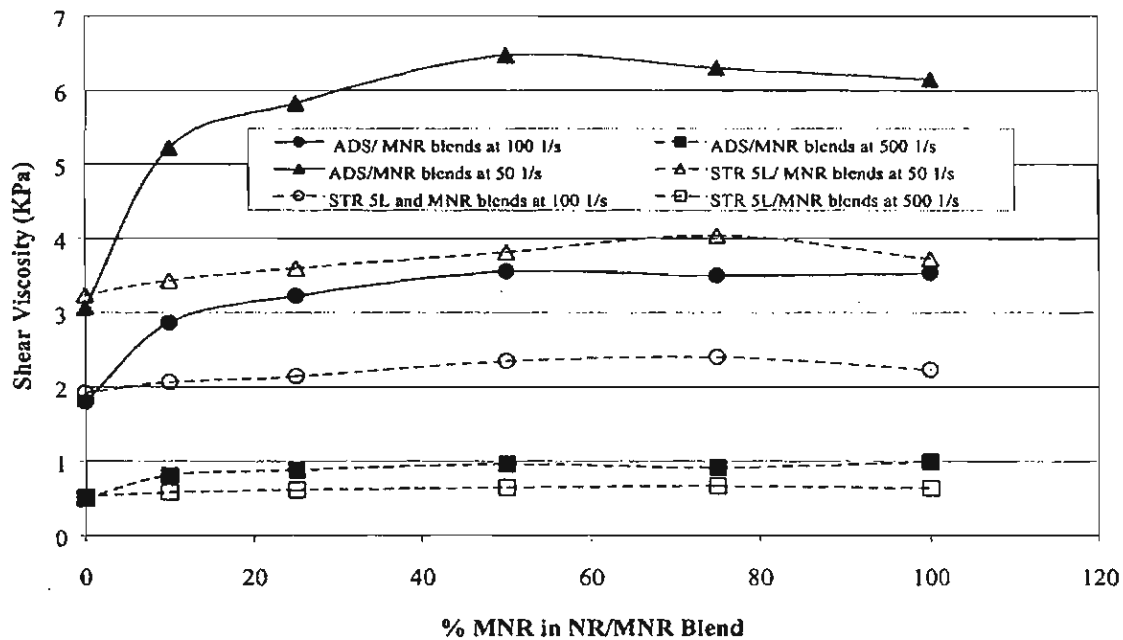


รูปที่ 4.54 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับอัตราเฉือนของยาง MNR-STR เบลนด์กับยาง STR 5L.



รูปที่ 4.55 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับอัตราเฉือนของยาง MNR-ADS เบลนด์กับยาง ADS.

รูปที่ 4.56 เปรียบเทียบความหนืดเฉือนของยางเบลนด์ 2 ชนิด ที่อัตราเฉือน 50, 100 และ 500 s^{-1} พบว่าสามารถมองเห็นผลการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจนในกรณีการไหลที่ค่าอัตราเฉือนต่ำ กล่าวคือ ที่ 50 และ 100 s^{-1} ซึ่งพบค่าความหนืดสูงสุดอยู่ในช่วงการเบลนด์ NR/MNR ที่ 25/75 ถึง 50/50 ซึ่งอยู่ในช่วงเดียวกับกรณีความหนืดมูนนี้ ในรูปที่ 4.51



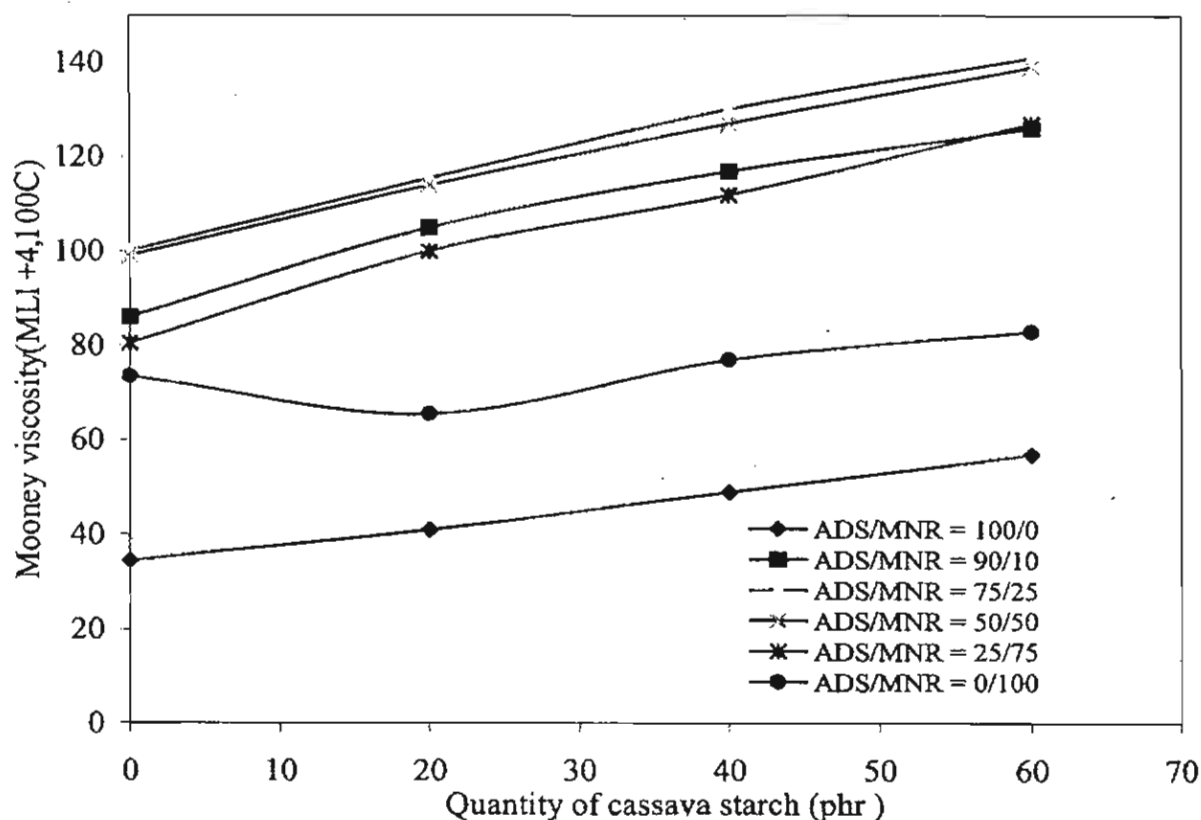
รูปที่ 4.56 เปรียบเทียบค่าความหนืดเฉือนที่ค่าอัตราเฉือน 50, 100 and 500 s^{-1} ของ MNRads และ MNRstr เบลนด์กับ ADS และ STR 5L, ตามลำดับ.

4.2.3 รีโอโลยีของยางเบลนด์ผสมแป้งมันสำปะหลัง

จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.2.7 ผสมยางธรรมชาติ (ADS หรือ STR 5L) กับยางธรรมชาติมาลีเอต (MNR-ADS หรือ MNR-STR) ดังรายละเอียดส่วนผสมในตารางที่ 3.6 ทำการผสมและแปรปริมาณแป้งมันสำปะหลัง เป็น 0, 20, 40 และ 60 phr นำยางเบลนด์ที่เตรียมได้ ทดสอบสมบัติทางรีโอโลยี ดังนี้

4.2.3.1 ความหนืดมูนี

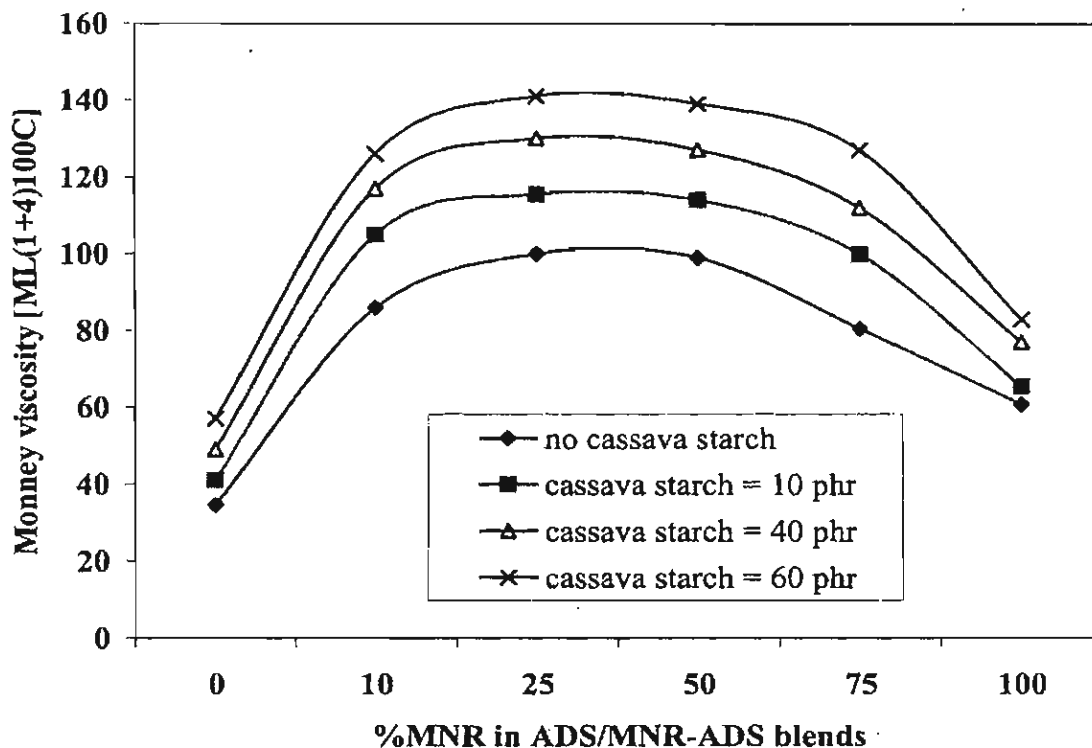
การผสมธรรมชาติมาลีเอต (MNR-ADS) ผสมกับยางธรรมชาติ (ADS) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และแปรปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 0, 20, 40 และ 60 phr ได้ค่าความหนืดมูนี (ML (1+4)100°C) แสดงในรูปที่ 4.57



รูปที่ 4.57 ความหนืดมูนนี่ของยาง ADS ผสมกับ MNR-ADS ที่อัตราส่วนต่างๆ และแปรปริมาณแป้งมันสำปะหลังเป็น 0, 20, 40, 60 phr

จากรูปที่ 4.57 พบว่าค่าความหนืดมูนนี่ที่อัตราส่วนของยาง ADS/MNR-ADS เป็น 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น การเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังในยาง ADS (100/0) ให้ค่าความหนืดมูนนี่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีอนุภาคของแป้งขัดขวางการไหล ทำให้ยางหลอมเกิดการไหลยากขึ้น จึงทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น แต่ในกรณียาง ADS ที่มีการผสมยาง MNR-ADS ค่าความหนืดมูนนี่สูงกว่ายาง ADS และยาง MNR-ADS (0/100) เนื่องจากผลของการผสม ทำให้เกิดพันธะเคมีเช่น พันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลยาง MNR-ADS และโมเลกุลแป้งมันสำปะหลัง เพื่อให้เกิดความเข้าใจว่าทำไม การใช้ยาง MNR-ADS 100% ผสมกับแป้งมันสำปะหลัง จึงได้ค่าความหนืดมูนนี่ต่ำกว่าของยางเบลนด์ที่อัตราส่วนต่างๆ จึงเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % MNR ใน ADS/MNR-ADS blend กับค่าความหนืดมูนนี่ ได้ผลดังรูปที่ 4.58 พบว่าค่าความหนืดมูนนี่ของยาง ADS/MNR-ADS blends ที่อัตราส่วนต่างๆ เมื่อปริมาณแป้งมันสำปะหลังคงที่ มีแนวโน้มค่าความหนืดมูนนี่เพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอต แต่หลังจากที่ปริมาณ MNR-ADS ประมาณ 50% ค่าความหนืดมูนนี่จะลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเบลนด์ระหว่างยาง ADS กับ MNR-ADS ที่ปริมาณการใช้ MNR-ADS

ประมาณ 40% จะให้ค่าความหนืดมูนนี่สูงที่สุดหรืออาจจะกล่าวได้ว่าการผสมที่เข้ากันได้ (compatibility) ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจากการผสมยาง MNR-ADS ในช่วงแรก ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของยาง ADS ยาง MNR-ADS และแป้งมันสำปะหลังดี จึงทำให้ค่าความหนืดเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงที่สุดที่ปริมาณการใช้ MNR-ADS ประมาณ 40% เมื่อเพิ่มปริมาณ MNR-ADS มากกว่านี้ จะทำให้แรงดึงดูดลดลง เนื่องจากมีเฟสของ MNR-ADS มากเกินไป และไม่สามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างเฟสได้ จึงพบว่าการมีเฟสใดมากจนเกินไปจะผลให้ค่าความหนืดมูนนี่ต่ำ

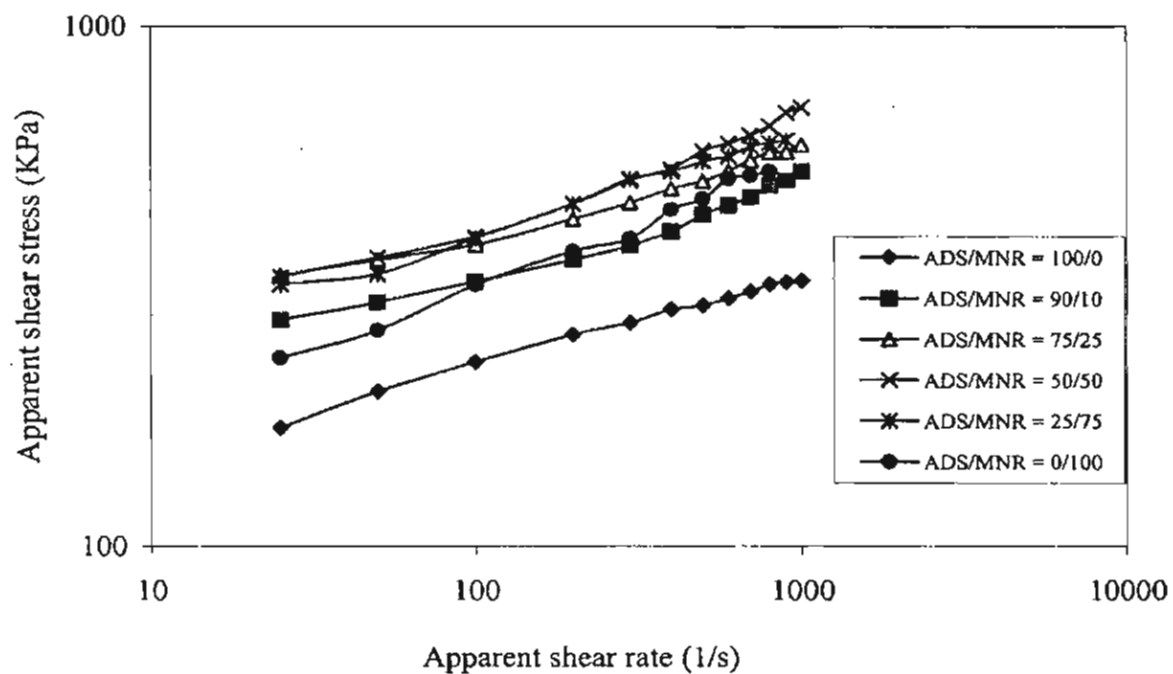


รูปที่ 4.58 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดมูนนี่กับปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ

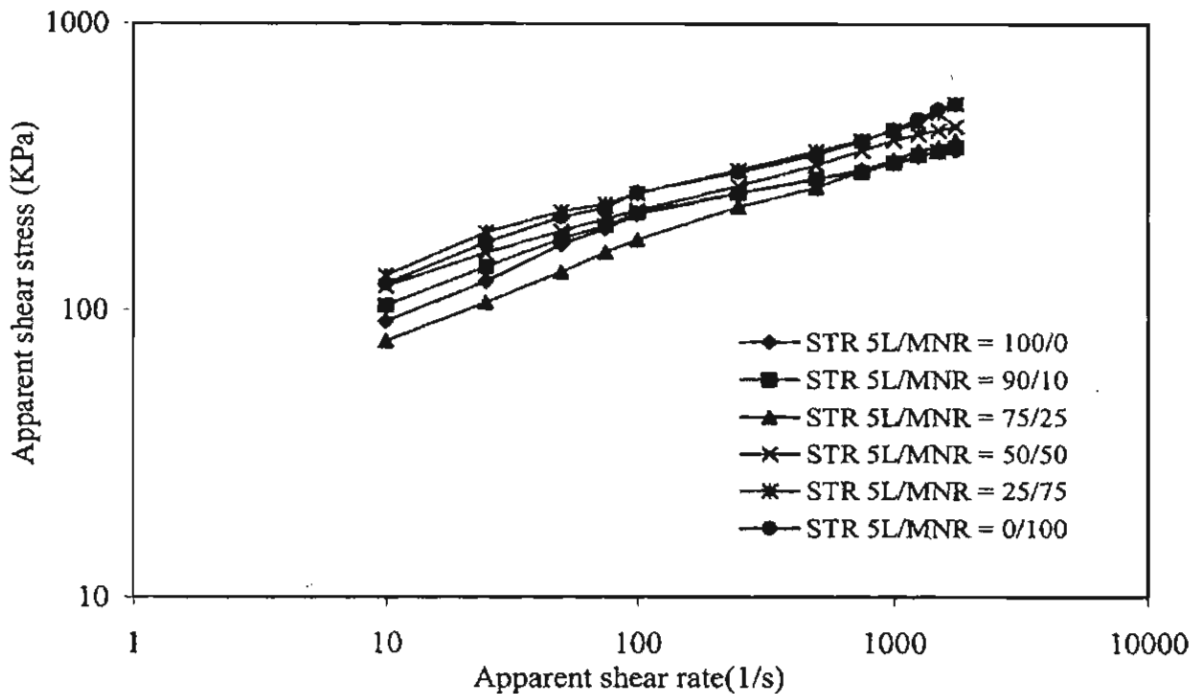
4.2.3.2 สมบัติการไหลแบบเฉือน

รูปที่ 4.59 และ 4.60 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือน (เส้นโค้งการไหล) ของ ADS/MNR-ADS blends และ STR 5L/MNR-STR blends โดยเลือกชุดการทดลองที่ผสมแป้งมันสำปะหลัง 20 phr ได้เส้นโค้งการไหลที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง โดยเฉพาะกรณี STR 5L/MNR-STR blends ลักษณะแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าความเค้นเฉือนที่อัตราเฉือนเดียวกันของยางเบลนด์ทั้งสองชนิดมีลักษณะแตกต่างกันคือในกรณี ADS/MNR-ADS blends ยาง ADS และ MNR-ADS มีค่าความเค้นเฉือนต่ำกว่ายางเบลนด์ที่อัตราส่วนผสมอื่น ๆ และที่อัตราส่วนผสมประมาณ 50/50 มีค่าความเค้นเฉือนสูงที่สุด ส่วนความเค้นเฉือนของยาง STR 5L/MNR-STR blends พบว่ามีลักษณะแตกต่างจากกรณีแรก กล่าวคือค่าความเค้นเฉือนของ ยางเบลนด์ที่อัตราส่วน STR 5L/MNR = 75/25 มีค่าต่ำสุดและที่

อัตราส่วน 25/75 และ 0/100 ให้ค่าความเค้นเฉือนสูงสุด ซึ่งอาจจะชี้บ่งว่า ยางทั้ง 2 ชนิดนี้มีความสามารถในการเบลนด์กับแป้งมันสำปะหลังที่แตกต่างกันและมีความเข้ากันได้ (compatibility) ที่แตกต่างกัน

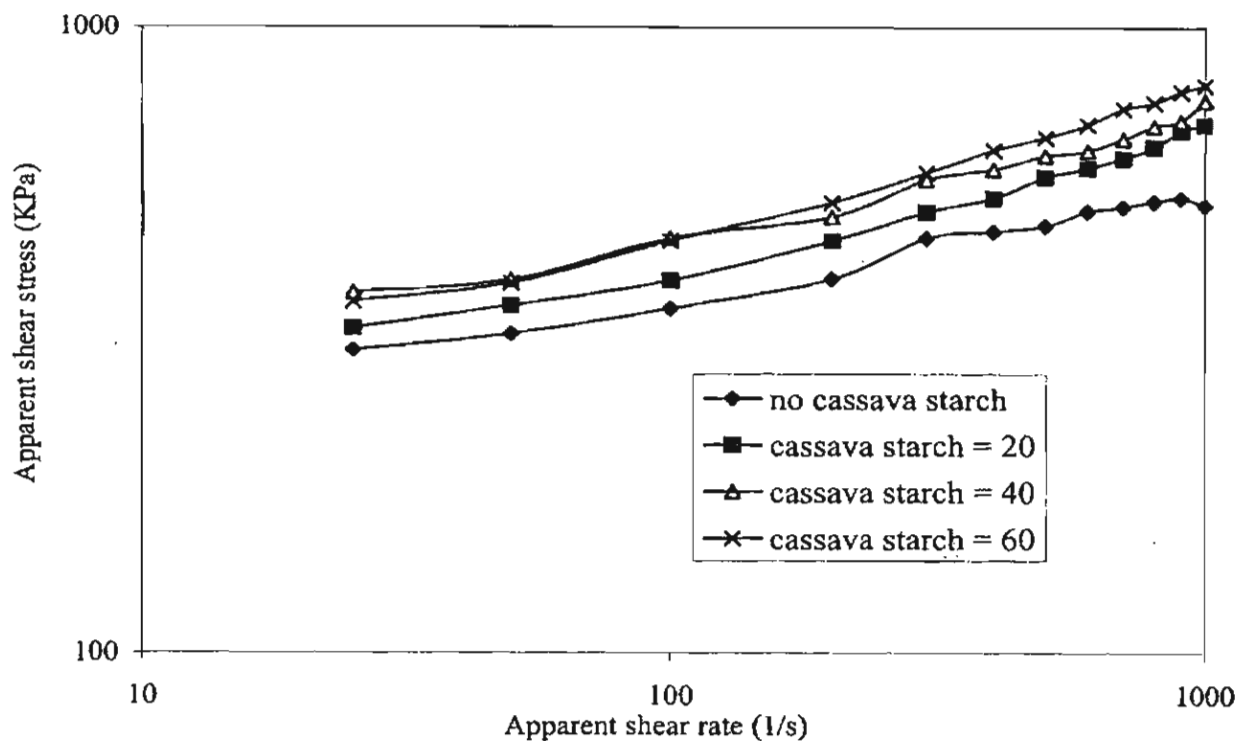


รูปที่ 4.59 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือนของยาง ADS/MNR-ADS blends ที่ปริมาณการผสมแป้งมันสำปะหลัง 20 phr

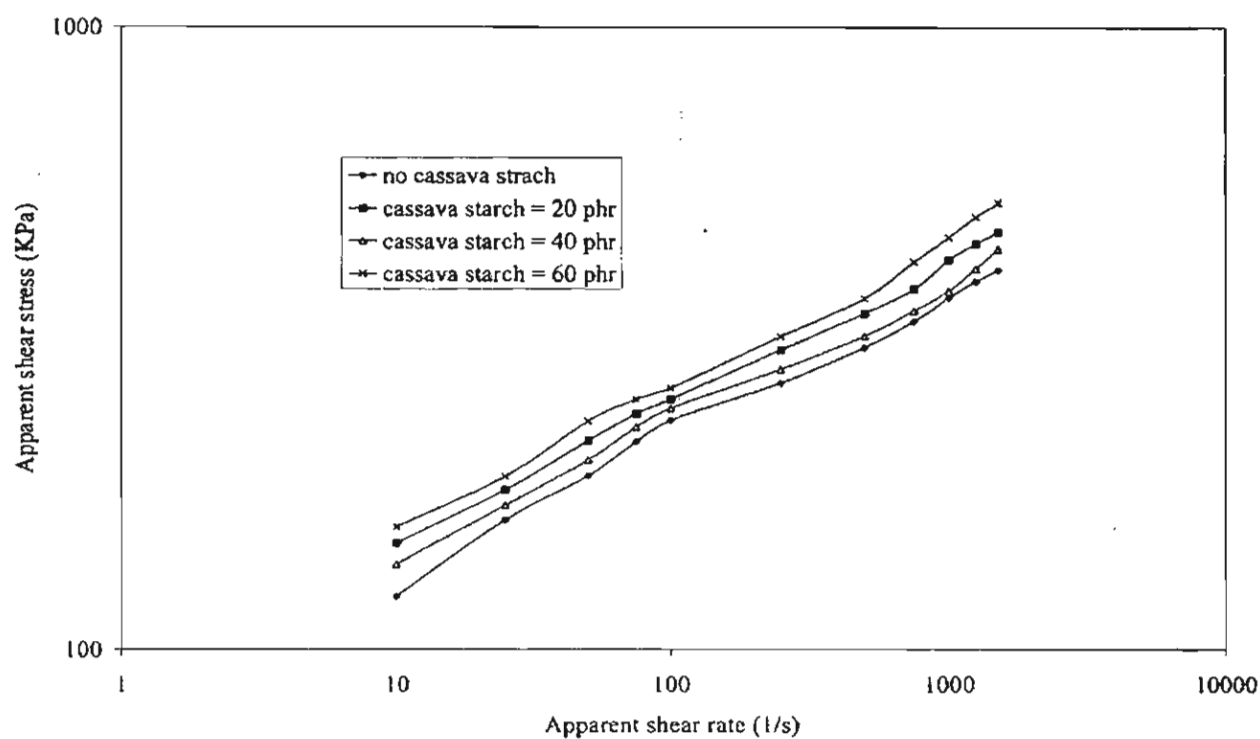


รูปที่ 4.60 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือนของยาง STR 5L/MNR-STR blends ที่ปริมาณการผสมแป้งมันสำปะหลัง 20 phr

อิทธิพลปริมาณแป้งมันสำปะหลังใน ADS/MNR-ADS และ STR 5L/MNR-STR blends ต่อความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือน ที่อัตราส่วน NR/MNR เท่ากับ 50/50 แสดงดังรูปที่ 4.61 และ 4.62 ตามลำดับ พบว่าค่าความเค้นเฉือนเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่ใช้ ทั้งนี้มีผลเนื่องมาจากการมีแรงดึงดูดทางเคมีระหว่างหมู่ที่มีขั้วของยาง MNR และ แป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้เนื่องจากแป้งมันสำปะหลังมีลักษณะเป็นอนุภาค (particulate) ก็มีผลต่อการขัดขวางการไหล ทำให้ต้องใช้แรงเฉือนเพิ่มขึ้นเพื่อผลักดันให้ยางไหลผ่านคาปิลลารีของเครื่องรีโอมิเตอร์

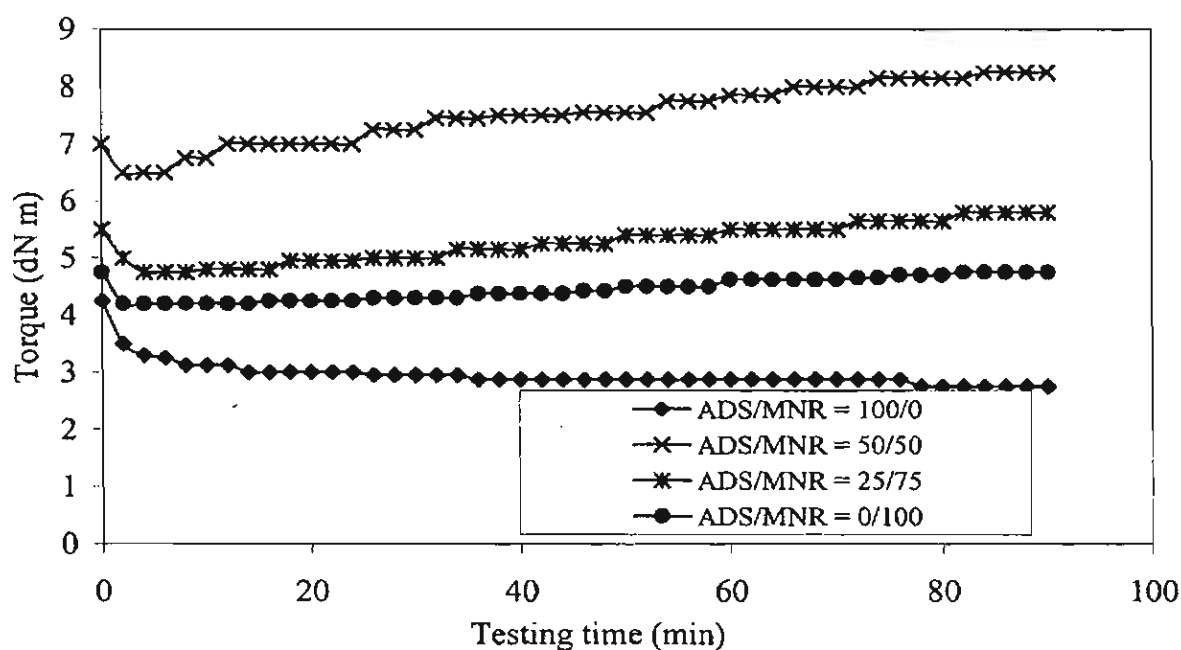


รูปที่ 4.61 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือนของ ADS/MNR-ADS blends ที่อัตราส่วน ADS/MNR = 50/50



รูปที่ 4.62 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือนของ STR 5L/MNR-STR blends ที่อัตราส่วน ADS/MNR = 50/50

เพื่อทดสอบการเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางเคมี ในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง ได้ทดลองนำยางเบลนด์ (ADS/MNR-ADS) มาทำการทดสอบในเครื่อง ODR 2000 ที่อุณหภูมิ 150°C โดยไม่ผสมสารวัลคาไนซ์ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.63

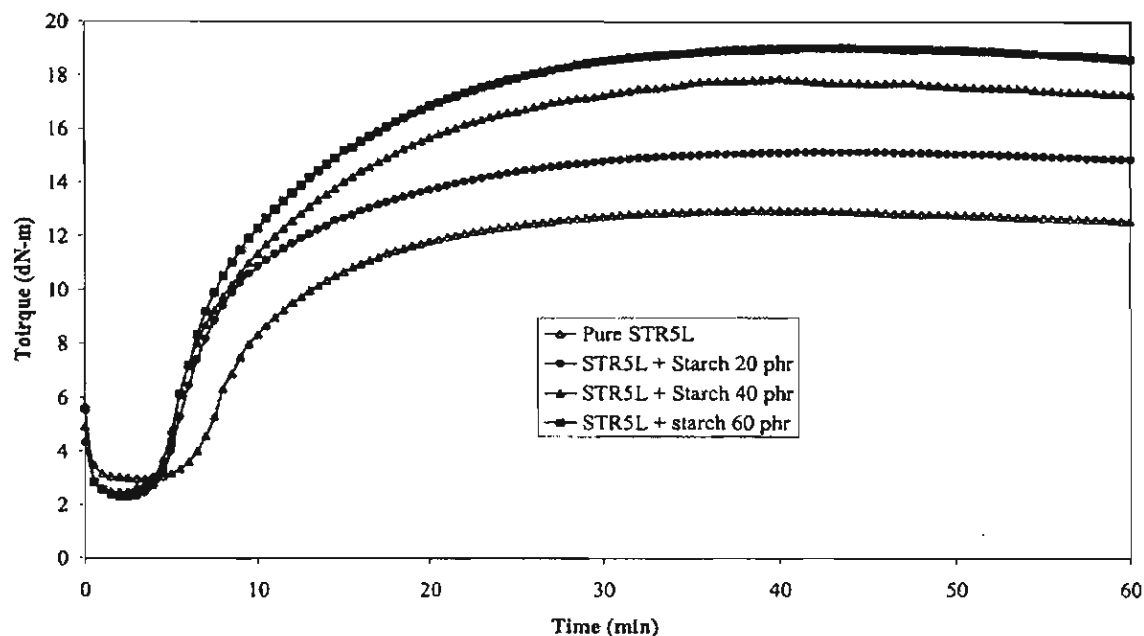


รูปที่ 4.63 ริโอกราฟของ MNR-ADS เบลนด์กับ ADS ที่ 150°C

จากรูปที่ 4.63 พบว่ายาง ADS ที่ไม่ได้ผสมยาง MNR มีค่าทอร์กค่อนข้างคงที่แล้วลดลงเล็กน้อยเมื่อเวลาการทดสอบนานขึ้น แต่ยางเบลนด์ที่อัตราส่วน ADS/MNR 50/50, 25/75 และยาง MNR 100% ให้ค่าทอร์กมีแนวโน้มสูงขึ้นตามเวลาการทดสอบ แสดงว่าเกิดแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีระหว่างส่วนประกอบต่างๆ ในยางเบลนด์ ผลการทดลองนี้สอดคล้องผลการทดลองหาค่าความหนืดมูนี (รูปที่ 4.57 และ 4.58) และความเค้นเฉือน (รูปที่ 4.59 และ 4.61) นอกจากนี้ระดับของทอร์กยังสอดคล้องกับความเข้ากันได้ (compatibility) ของการเบลนด์ซึ่งพบว่าการผสมที่อัตราส่วน ADS/MNR-ADS = 50/50 มีความเข้ากันได้สูงจึงทำให้มีค่าทอร์กสูง ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองหาค่าความหนืดมูนี และความเค้นเฉือน ตามลำดับ

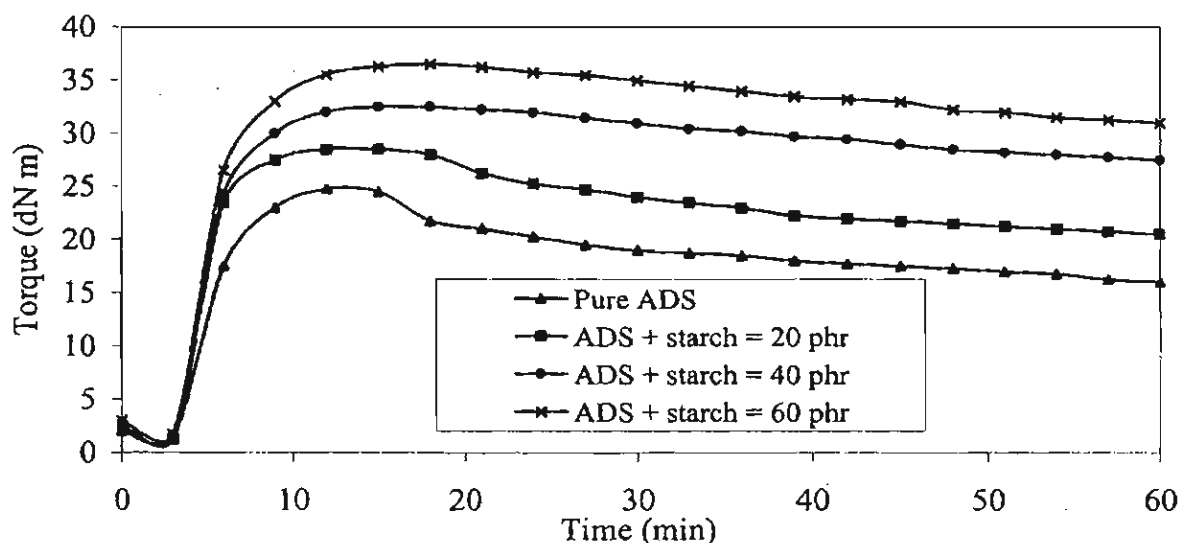
4.2.4 สมบัติการวัลคาไนซ์

นำยางเบลนด์ที่เตรียมได้ ผสมสารเคมีดังตารางที่ 3.7 แล้วนำไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง ODR 2000 ได้ cure curve ของยาง STR 5L และยาง ADS แสดงดังรูปที่ 4.64 และ 4.65 ตามลำดับ



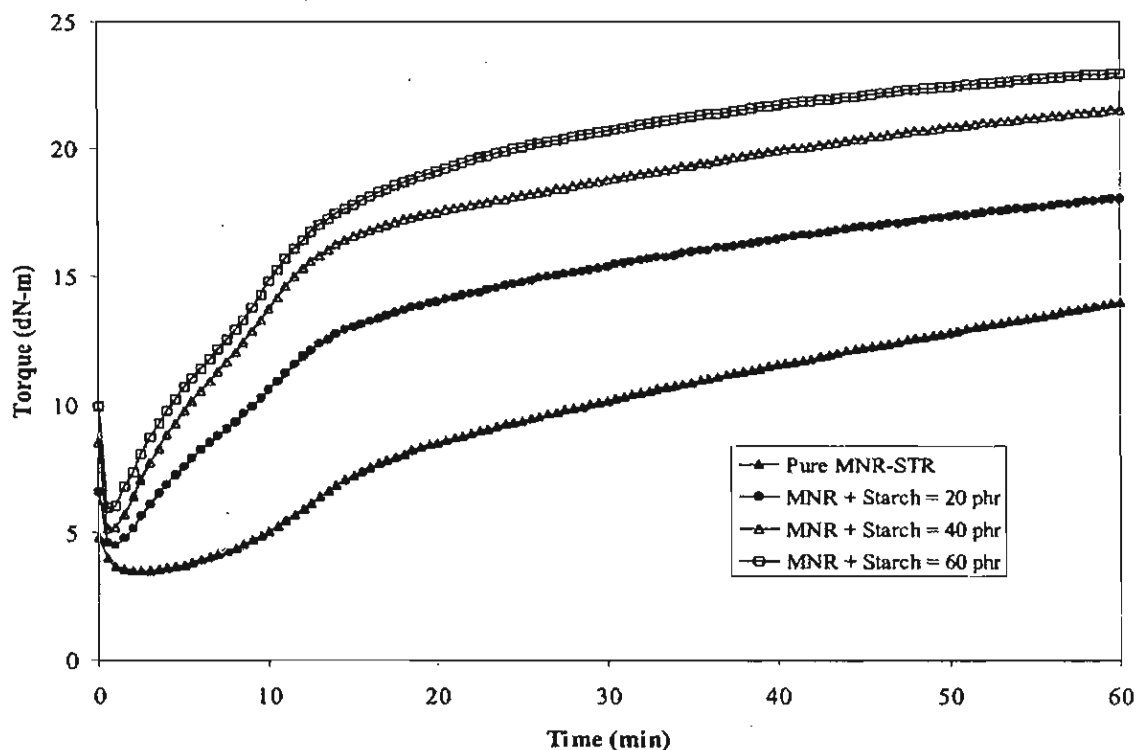
รูปที่ 4.64 Cure curve ของยางคอมปาวด์ยาง STR 5L ที่มีการผสมแป้งมันสำปะหลังในระดับต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.64 พบว่าค่าความแข็งแรง (stiffness) แปรผันโดยตรงกับค่าทอร์ก มีค่าลดลงในช่วง 3-4 นาทีแรกของการทดสอบ ซึ่งเรียกว่าเกิดการ delay action หลังจากนั้นค่าความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน จนถึงค่าทอร์กสูงสุด (maximum torque) ในช่วงเวลาของการทดสอบประมาณ 30-40 นาที หลังจากนั้นจะเกิดการลดลงของความแข็งแรงของยางคอมปาวด์เล็กน้อย หรือที่เรียกว่าเกิด reversion ซึ่งจะเกิดค่อนข้างน้อยในคอมปาวด์ที่ผสมแป้งมันสำปะหลังในปริมาณสูงกว่า นอกจากนี้พบว่าความแข็งแรงของยางคอมปาวด์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง



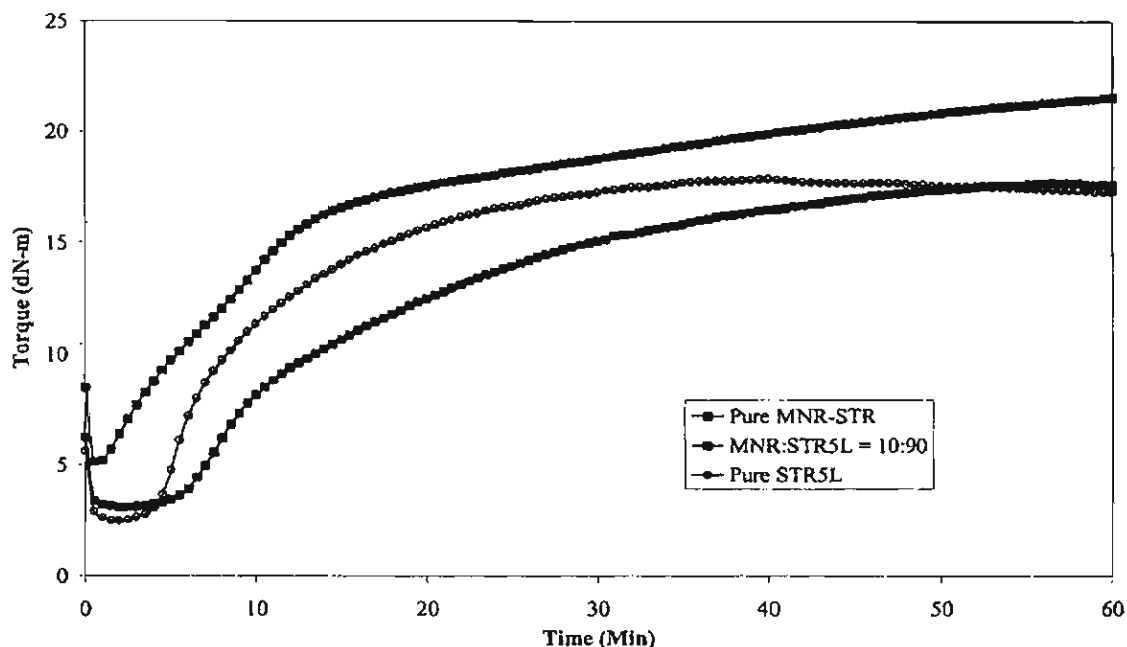
รูปที่ 4.65 Cure curve ของยางคอมปาวด์ยาง ADS ที่มีการผสมแป้งมันสำปะหลังในระดับต่าง ๆ

พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของยาง ADS ในรูปที่ 4.65 มีลักษณะแตกต่างจากยาง STR 5L หลายประการ กล่าวคือ มี delay action สั้นกว่า (ประมาณ 1-2 นาที) นอกจากนี้พบว่า การวัลคาไนเซชันจะเข้าสู่ค่าทอร์กสูงสุดเร็วมาก (ประมาณ 15-20 นาที) หลังจากนั้นจะเกิดการ reversion สาเหตุของความแตกต่างอาจจะมาจากระบวนการผลิตยางทั้งสองชนิดซึ่งใช้สารเคมีที่ไม่เหมือนกันจึงส่งผลต่อพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ที่ไม่เหมือนกัน แต่อย่างไรก็ตามความแข็งแรงของยางคอมปาวด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่ใช้เช่นเดียวกัน



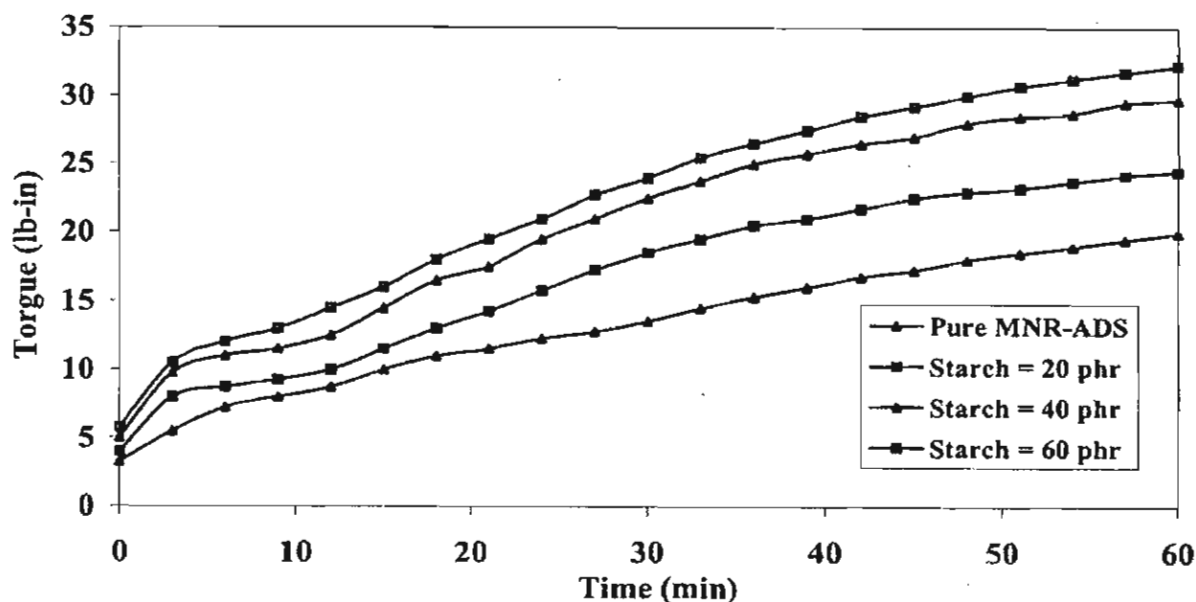
รูปที่ 4.66 Cure curve ของยางคอมปาวด์ของ MNR-STR ที่ระดับแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ

พฤติกรรมการณ์วัลคาไนซ์ของยาง MNR-STR ในรูปที่ 4.66 แตกต่างจากพฤติกรรมการณ์วัลคาไนซ์ของยาง STR พบว่ายาง MNR-STR ที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง มี delay action ค่อนข้างยาว (ประมาณ 10 นาที) ซึ่งน่าจะเกิดจากผลของการเกิดการหน่วงปฏิกิริยา (retardation) ของ MBT เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับกรดและแอนไฮไดรน์ ดังนั้นในกรณีนี้แทนที่ MBT จะเข้าไปมีส่วนในการเร่งการเกิดวัลคาไนซ์ในเซชัน แต่กลับไปทำปฏิกิริยากับ free MA หรือ succinic side group ทำให้การวัลคาไนซ์เกิดได้ช้าลง การผสมแป้งมันสำปะหลังทำให้เกิดการ delay action น้อยลง (เหลือประมาณ 1 นาที) เนื่องจาก free MA หรือ succinic side group เกิดปฏิกิริยาได้ดีกับหมู่ที่มีซ้ำของแป้งมันสำปะหลัง แต่อย่างไรก็ตามการมี free MA หรือ succinic side group ในระบบยังคงส่งผลต่อ cure curve กล่าวคือการวัลคาไนซ์ของยาง MNR-STR ผสมแป้งมันสำปะหลังให้กราฟที่ยังไม่ถึงจุดสมดุลในช่วงเวลาของการทดสอบ 1 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตาม ความแข็งแรงของยางคอมปาวด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังเช่นเดียวกับกรณีอื่น ๆ

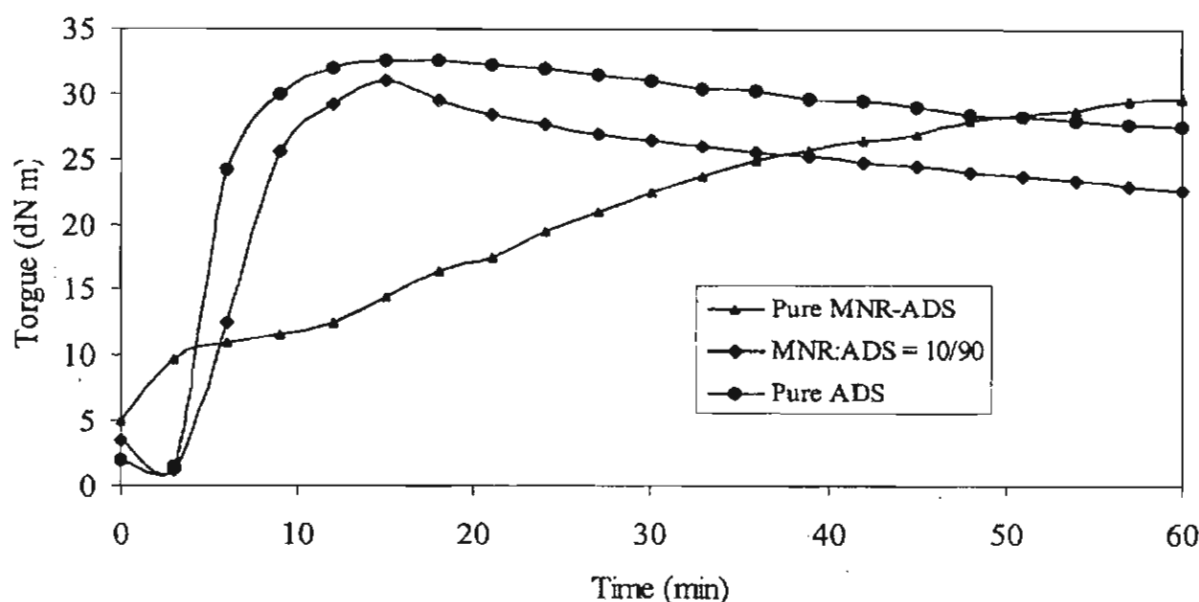


รูปที่ 4.67 เปรียบเทียบ cure curve ของ MNR-STR, STR5 L และ MNR/STR 5L blend ที่อัตราส่วน 10/90 ที่ระดับการผสมแป้งมันสำปะหลัง 40 phr.

เปรียบเทียบพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยาง STR 5L, MNR และ MNR/STR 5L blend (ในอัตราส่วน 10/90) ที่ระดับการผสมแป้งมันสำปะหลัง 40 phr ในรูปที่ 4.67 พบว่า คอมปาวด์ของ ENR มี delay action สั้นที่สุด ในขณะที่คอมปาวด์ยาง STR 5L และ MNR/STR5L blend ให้ cure curve ที่คล้ายกันในช่วงต้นๆของการทดสอบ แต่ที่ส่วนหลังของการทดสอบ คอมปาวด์ของยาง STR 5L มี cure curve ในลักษณะที่เข้าสู่สมดุล ที่เวลาการทดสอบประมาณ 30-40 นาที แล้วเกิดการ reversion เล็กน้อย ส่วนคอมปาวด์ของยาง MNR/STR 5L blend จะมีค่าทอร์กสูงสุดที่เวลาการทดสอบ 60 นาที ดังนั้นลักษณะของ cure curve ของ MNR/STR 5L มีลักษณะผสมผสานระหว่าง cure curve ของยาง MNR และ STR 5L



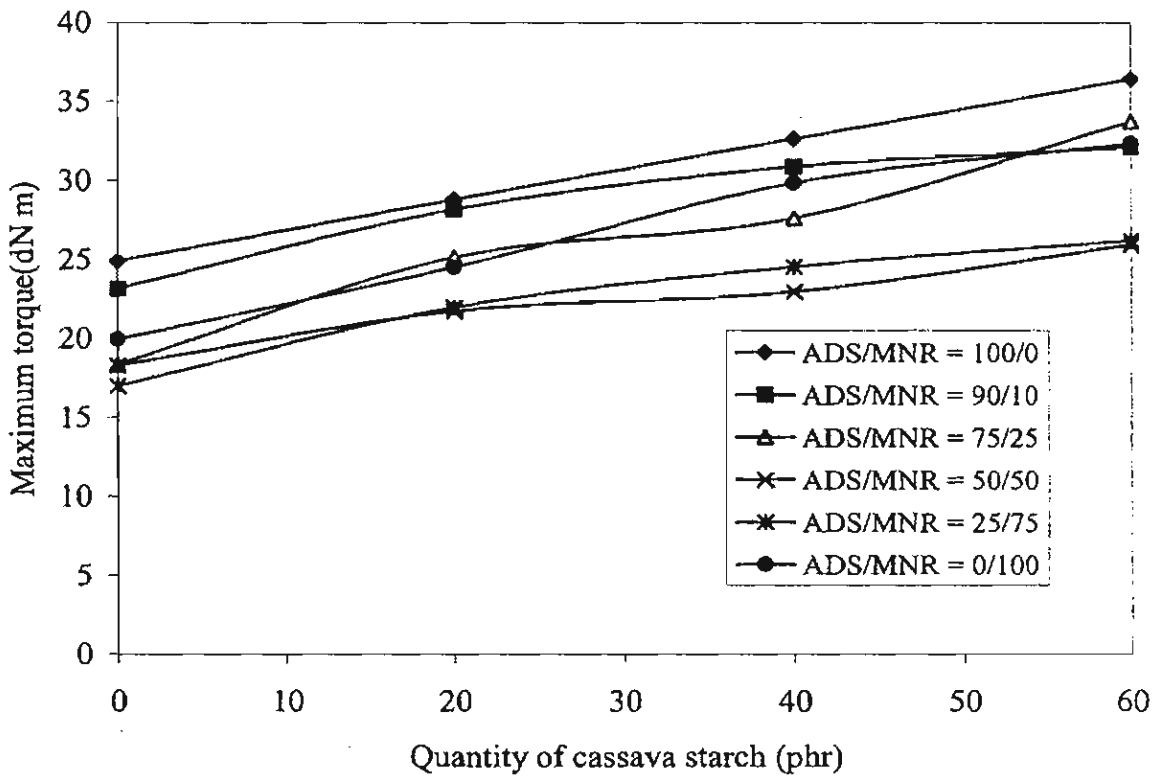
รูปที่ 4.68 Cure curve ของยางคอมปาวด์ของ MNR-ADS ที่ระดับแป้งมันสำปะหลังต่าง ๆ



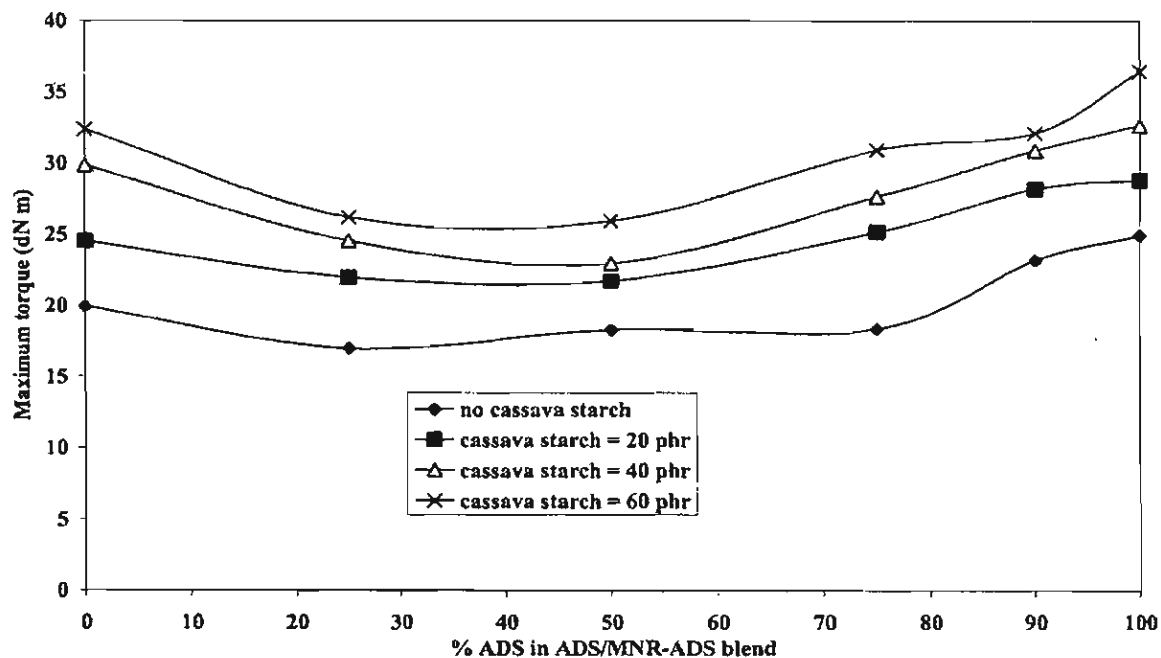
รูปที่ 4.69 เปรียบเทียบ cure curve ของ MNR-ADS, ADS และ MNR/ADS blend ที่อัตราส่วน 10/90 ที่ระดับการผสมแป้งมันสำปะหลัง 40 phr.

พฤติกรรมการณ์วัลคาไนซ์ของ MNR-ADS ในรูปที่ 4.68 แตกต่างจากพฤติกรรมการณ์ของ MNR-STR มาก กล่าวคือ อัตราการเพิ่มความแข็งแรงค่อนข้างคงที่ ดังนั้น เกิดการ retardation สูงมาก ถึงแม้มีการผสมแป้งมันสำปะหลังลงไป แต่ระดับการ retardation ไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้น cure curves ของยางคอมปาวด์ชนิดนี้จึงไม่เข้าสู่สมดุลย์ ถ้าเปรียบเทียบ cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS, MNR-ADS และ MNR/ADS blend (ในรูปที่ 4.69) พบว่า ยาง MNR/ADS blend มีพฤติกรรมการณ์วัลคาไนซ์คล้ายยาง ADS มากกว่ายาง MNR-ADS

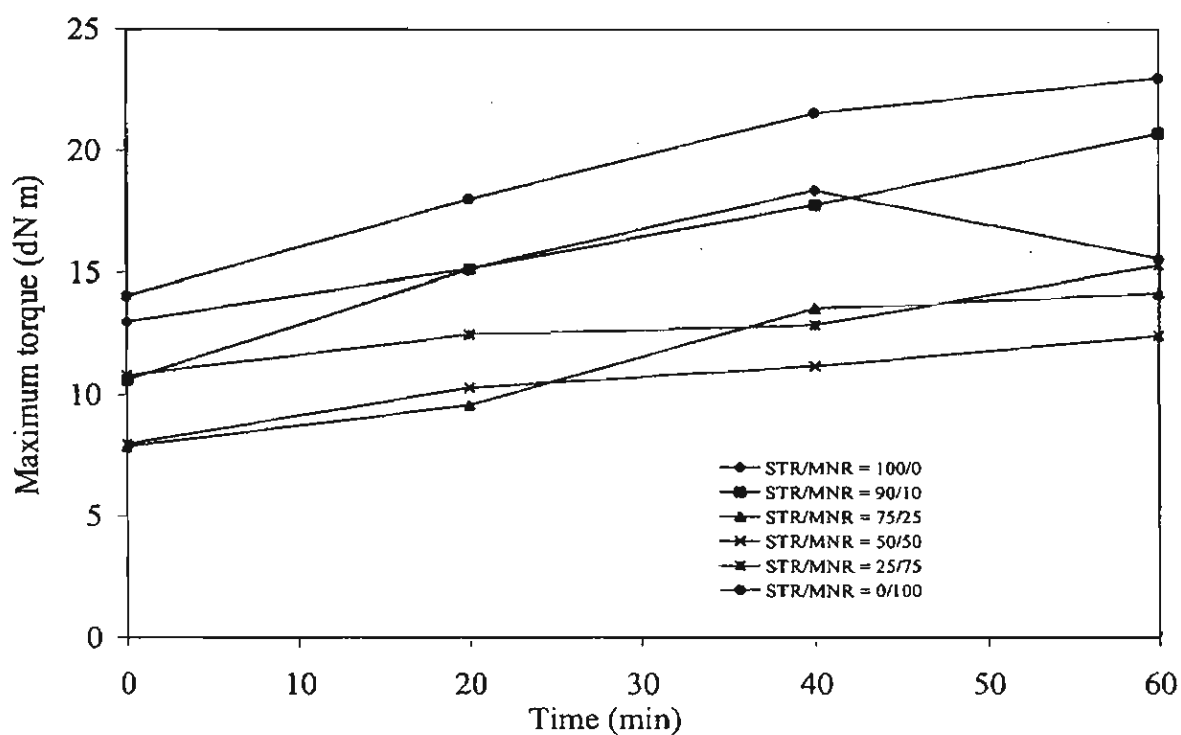
ค่าทอร์กสูงสุด (maximum torque) ของยางคอมปาวด์ที่การผสมแป้งมันสำปะหลัง ใน
 ช่วงเวลาการทดสอบ 60 นาที แสดงในรูปที่ 4.70-4.73 เป็นค่าทอร์กสูงสุดของยาง
 ADS/MNR-ADS blend และ STR 5L/MNR-STR blend ตามลำดับ



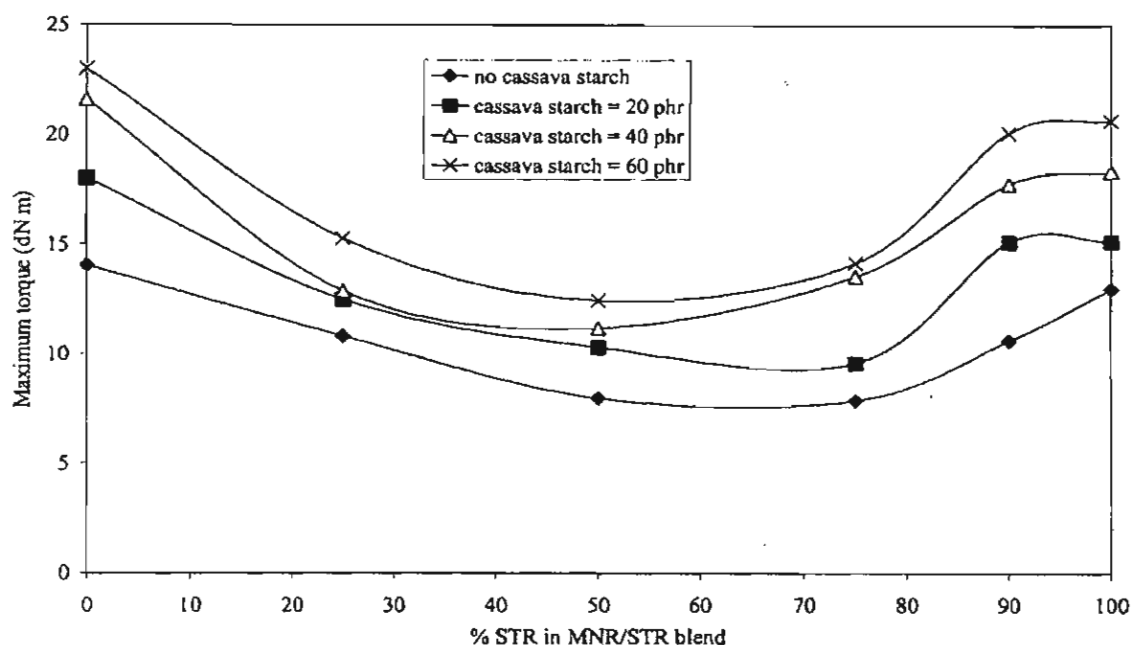
รูปที่ 4.70 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กสูงสุดกับปริมาณแป้งมันสำปะหลังใน
 ADS/MNR-ADS blends



รูปที่ 4.71 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กสูงสุดกับอัตราส่วนการเบลนด์ของ ADS/MNR-ADS blends



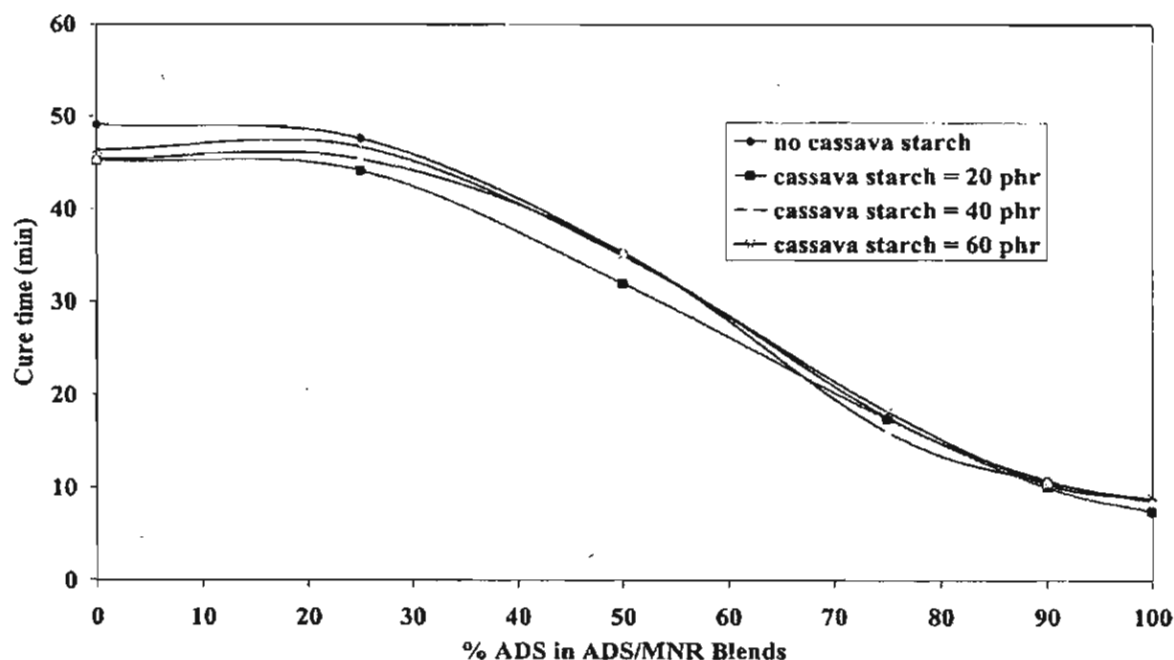
รูปที่ 4.72 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กสูงสุดกับปริมาณแป้งมันสำปะหลังใน STR/MNR-STR blends



รูปที่ 4.73 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กสูงสุดกับอัตราส่วนการเบลนด์ของ STR/MNR-STR blends

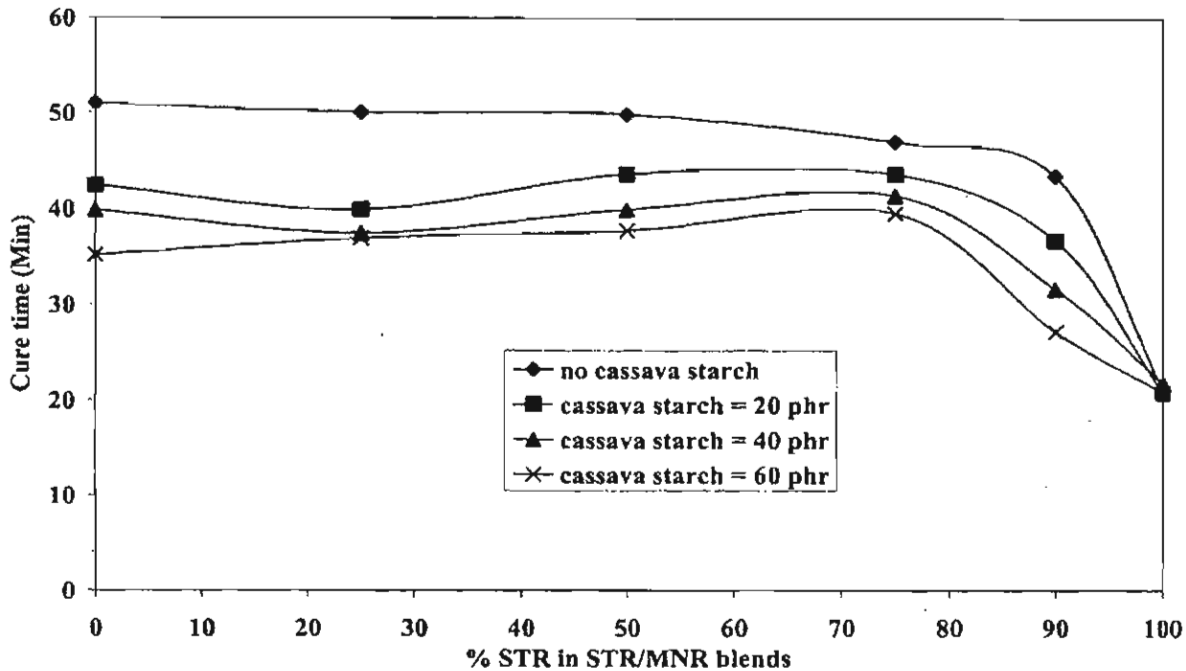
จากรูปที่ 4.70 และ 4.72 พบว่าค่าทอร์กสูงสุดของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติมาลีเอตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น คาดว่าอนุภาคของแป้งมันสำปะหลังซึ่งมีอนุภาคแข็งและมีแรงดึงดูดกับส่วนที่เป็นขี้ของยาง MNR จะแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางที่เชื่อมเข้าด้วยกันโดยการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลทำให้โมเลกุลของยางคอมปาวด์เคลื่อนไหวได้ยากขึ้น จึงทำให้ค่าทอร์กสูงขึ้น จากรูปที่ 4.71 พบว่าการเพิ่มปริมาณยาง ADS ในช่วง 0-40% ทำให้ค่าทอร์กสูงสุดลดลงแต่ถ้าเพิ่มยาง ADS ในปริมาณสูงกว่านั้นทำให้ค่าทอร์กสูงสุดเพิ่มขึ้น การเพิ่มปริมาณยาง STR 5L ในช่วง 0-60% ทำให้มีแนวโน้มการลดลงของค่าทอร์กสูงสุดเช่นกัน (รูปที่ 4.73) การเพิ่มปริมาณยาง STR 5L ในปริมาณสูงกว่านั้นทำให้เกิดการเพิ่มค่าทอร์กสูงสุด

ผลการทดลองค่าเวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time) ของยางคอมปาวด์ของยาง ADS เบลนด์กับ ยาง MNR-ADS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.73



รูปที่ 4.74 ความสัมพันธ์ระหว่าง cure time กับอัตราส่วนของ ADS/MNR-ADS blends

จากรูปที่ 4.74 พบว่ายางคอมปาวด์ทุกชนิดมีเวลาการวัลคาไนซ์ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยาง ADS ในส่วนผสมให้มีปริมาณมากกว่า 25% หรืออาจจะกล่าวได้ว่าเวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง MNR-ADS เนื่องจากการเกิด delay action ที่นานขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับที่ผสมแป้งมันสำปะหลังที่ปริมาณต่างกัน พบว่ายางที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลังและมีปริมาณ ADS/MNR อยู่ในช่วง 0/100-25/75 จะมีระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ยาวนานกว่ายางที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง การผสมแป้งมันสำปะหลังในกรณี ADS/MNR มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าเวลาในการวัลคาไนซ์เล็กน้อย



รูปที่ 4.75 ความสัมพันธ์ระหว่าง cure time กับอัตราส่วนของ STR/MNR-STR blends

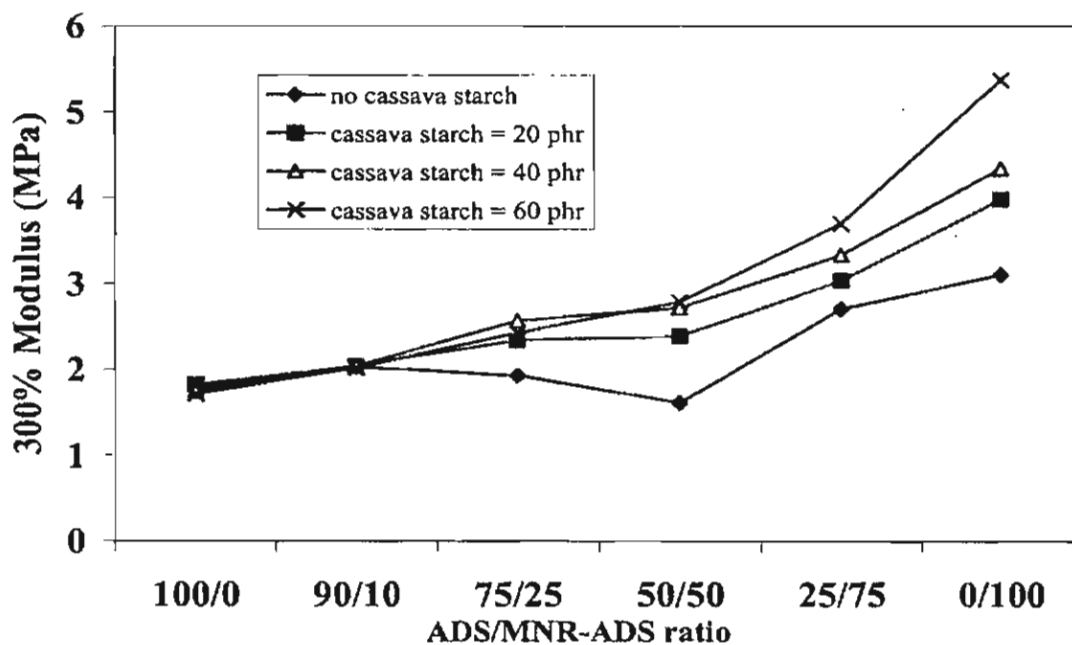
จากรูปที่ 4.75 พบว่ายางคอมปาวด์ที่มีปริมาณ MNR-STR ในปริมาณสูง (STR/MNR ในช่วง 0/100 ถึง 75/25) มีค่าเวลาการวัลคาไนซสูง เนื่องจากการเกิด delay action ดังได้อธิบายไปแล้ว แต่การเพิ่มปริมาณ STR 5L ให้มีปริมาณมากกว่า 75% ทำให้เวลาการวัลคาไนซลดลง นอกจากนี้พบว่ายางคอมปาวด์ที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลังมีเวลาการวัลคาไนซนานที่สุด การเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังทำให้เวลาการวัลคาไนซลดลงเนื่องจากแป้งมันสำปะหลังจะเกิดปฏิกิริยากับ free MA และ หมู่กรดซัคซินิก ที่มีอยู่ในระบบ

4.2.5 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางคอมปาวด์

นำยางคอมปาวด์ที่เตรียมได้จากวิธีการทดลอง ในหัวข้อการทดลองที่ 3.3.2.8 นำไปอัดเข้าขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบที่อุณหภูมิ 150°C ความดัน 1000 psi ตามระยะเวลาการวัลคาไนซที่ทดสอบได้ ในหัวข้อ 4.2.1.7 แล้วนำยางที่ได้จากการอัดเข้า ตัดเป็นชิ้นทดสอบ แล้วทดสอบสมบัติดังต่อไปนี้

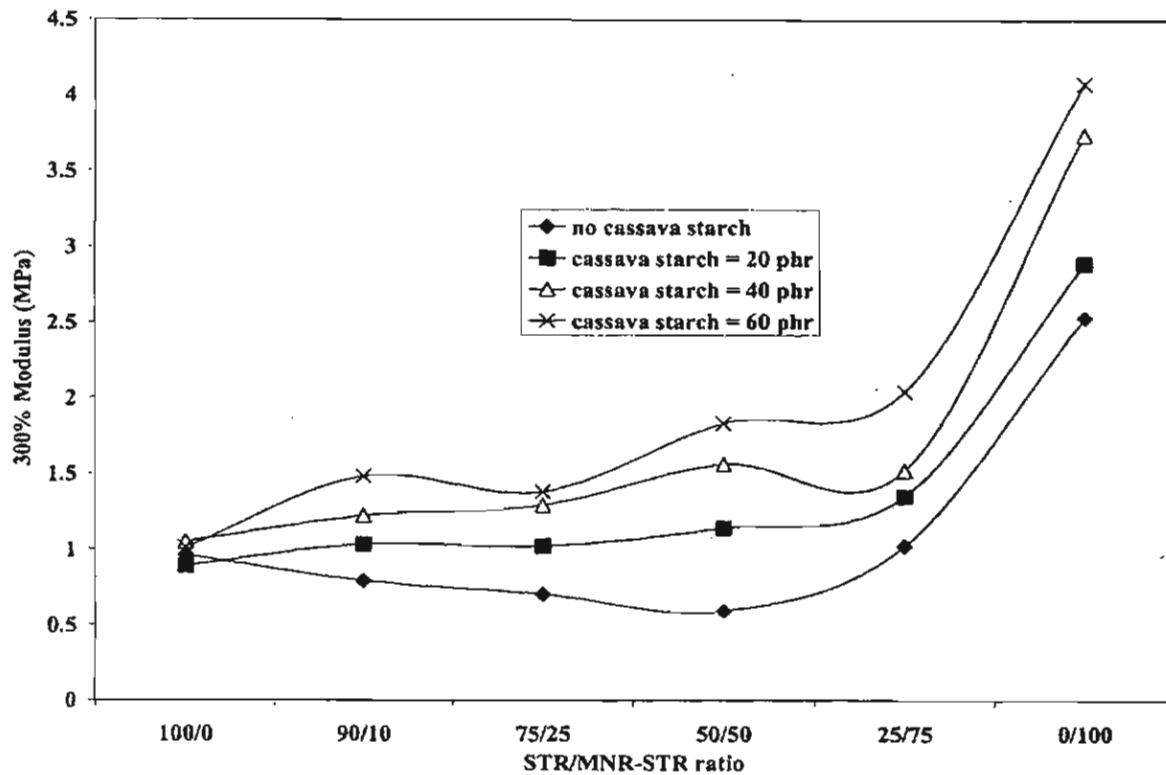
รูปที่ 4.76 แสดงค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300 % ของยางคอมปาวด์ของยาง ADS/MNR-ADS blends ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 0, 20, 40 และ 60 phr พบว่าค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตและแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น โดยที่คอมปาวด์ของยางธรรมชาติมาลีเอต (0/100) ให้ค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% สูงที่สุด เนื่องจากการที่มีปริมาณมาลีเอตไฮโดรเจนที่กราฟด้านบนโมเลกุลยางธรรมชาติสูงที่สุด ค่าโมดูลัสบ่งบอกถึงความแข็งแรงของยางคอมปาวด์ สาเหตุการมีค่าโมดูลัสสูงเนื่องจากการเพิ่มปริมาณยาง MNR และแป้งมันสำปะหลัง เนื่องจากเกิดเกิดพันธะเคมีระหว่างองค์ประกอบต่างๆที่ทำการเบลนด์ ทำ

ให้ยางเบสชนิดเข้ากับแป้งมันสำปะหลังได้ดี ซึ่งในกรณีนี้แป้งมันสำปะหลังทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ



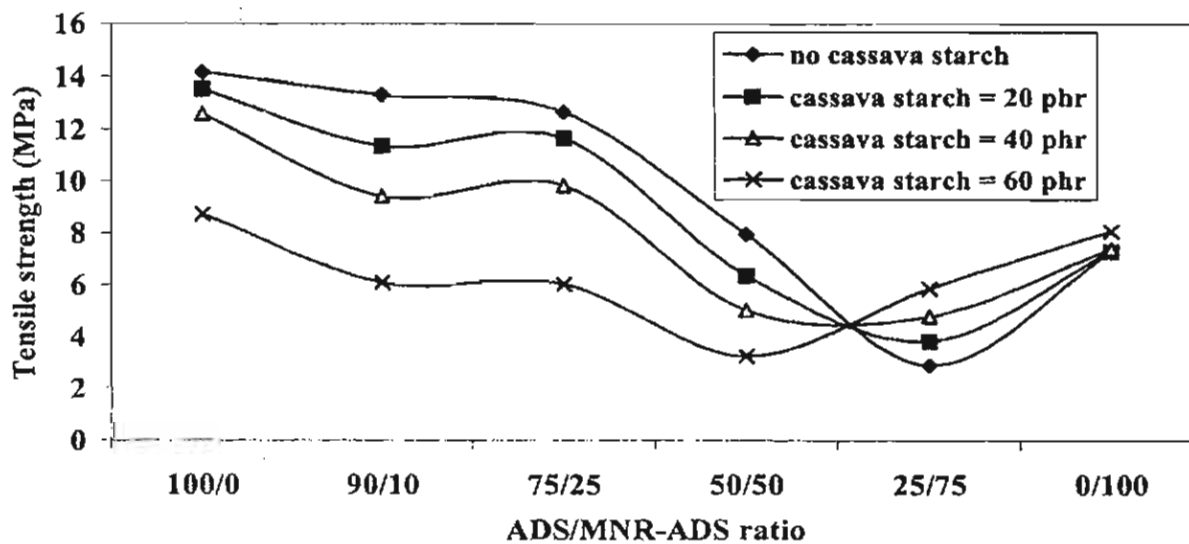
รูปที่ 4.76 โมดูลัสระยะยืดที่ 300% ของยางคอมปาวด์ ADS/MNR-ADS blends

รูปที่ 4.77 แสดงค่าโมดูลัสระยะยืดที่ 300 % ของยางคอมปาวด์ STR/MNR-STR blends พบแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัส คล้ายคลึงกับยางคอมปาวด์ของ ADS/MNR-ADS blends ในรูปที่ 4.76 กล่าวคือ ค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง MNR และแป้งมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากแรงยึดเหนี่ยวทางเคมีของเฟสที่มีความเป็นขั้วดังได้อธิบายไปแล้ว



รูปที่ 4.77 โมดูลัสระยะยืดที่ 300% ของยางคอมปาวด์ STR 5L/MNR-STR blends

ผลการทดสอบค่าความต้านทานต่อการดึง (Tensile strength) ของยางคอมปาวด์ระหว่างยาง ADS กับ MNR-ADS แสดงดังรูปที่ 4.78

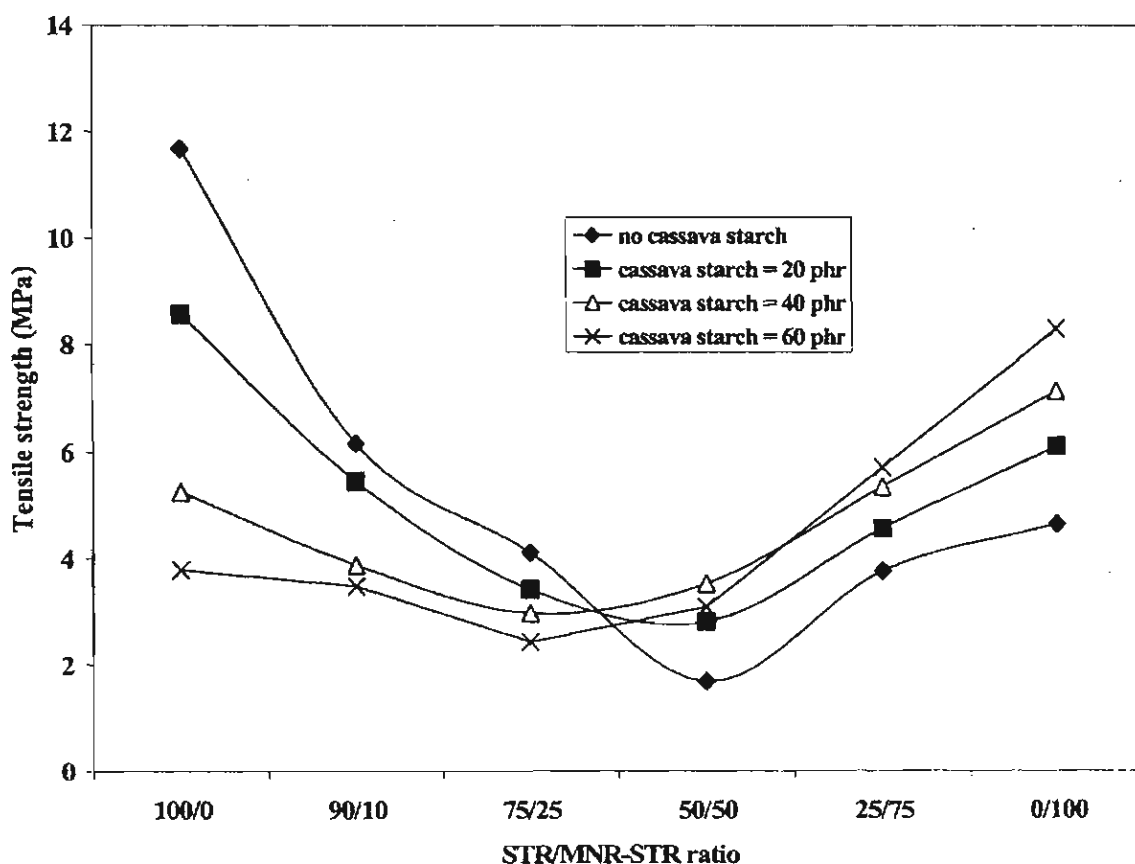


รูปที่ 4. 78 ความต้านทานต่อการยืดของยางคอมปาวด์ ADS/MNR-ADS blends

จากรูปที่ 4.78 พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติมาลีเอตที่อัตราส่วนต่าง ๆ มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังและยางมาลีเอตที่เพิ่มขึ้น ในช่วงการผสมยาง MNR 0-75% แต่การใช้ยาง MNR มากกว่าปริมาณนี้ทำให้ค่า

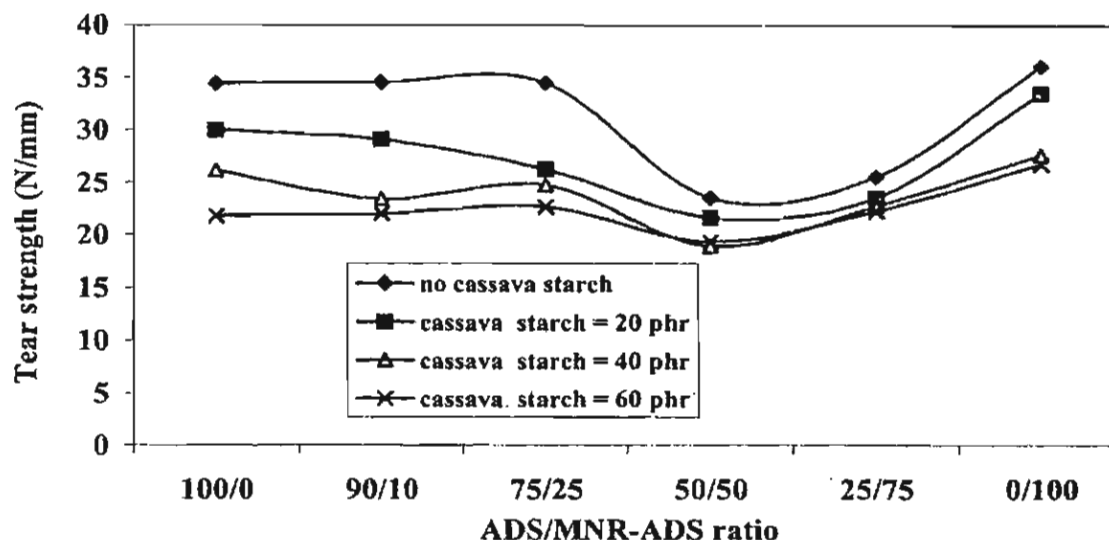
ความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง คาดว่าในคอมปาวด์ที่มียาง ADS ผสมอยู่อาจจะมีปัญหาเรื่องการเข้ากันได้ (compatibility) ระหว่างส่วนประกอบต่างๆ ถึงแม้ว่ายางธรรมชาติมาลีเอตสามารถเบลนด์เข้าได้ดีกับแป้งมันสำปะหลัง แต่ความเข้ากันได้ของยาง ADS กับส่วนประกอบอื่นๆ อาจจะไม่ดีพอ ดังนั้นเมื่อใช้เพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังในปริมาณมากเกินไป ทำให้แป้งมันสำปะหลังแผ่ตัวในยางคอมปาวด์ที่วัลคาไนซ์ซึ่งเป็นจุดอ่อนที่ดึงแล้วขาดได้ง่ายจึงทำให้ค่าความต้านทานต่อการยืดจนขาดลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น แต่ในกรณีการใช้ยาง MNR 100% ความเข้ากันได้กับแป้งมันสำปะหลังดีเนื่องจากสภาวะการเป็นขั้ว จึงทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสมากขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง

รูปที่ 4.79 แสดงค่าความต้านทานต่อการดึงของยางคอมปาวด์ที่เตรียมจากการเบลนด์ยาง STR 5L กับ MNR-STR พบว่าแนวโน้มการลดลงของความต้านทานต่อแรงดึงต่อการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังและปริมาณยาง MNR ในช่วงการผสม MNR-STR 0-40% แต่การเพิ่มปริมาณ MNR-STR มากกว่าปริมาณนี้ทำให้ความต้านทานต่อการดึงของยางคอมปาวด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง MNR-STR และแป้งมันสำปะหลัง



รูปที่ 4. 79 ความต้านทานต่อการยืดของยางคอมปาวด์ STR/MNR-STR blends

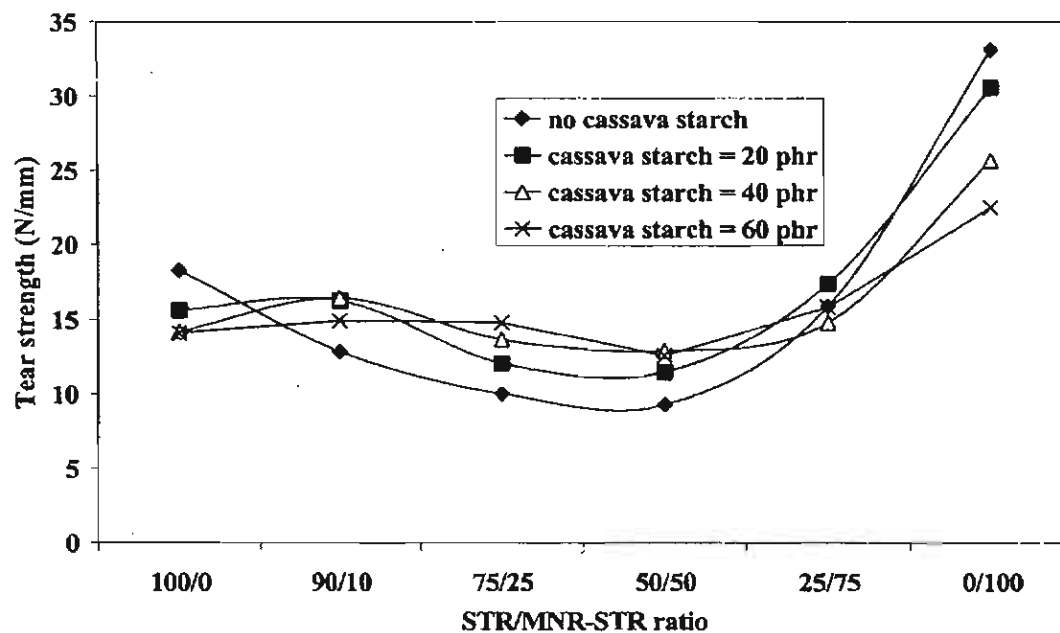
ผลการทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ของยางคอมปาวด์ของยางเบลนด์ ADS กับ MNR-ADS แสดงดังรูปที่ 4.80



รูปที่ 4.80 ความต้านทานต่อการฉีกขาด ของยางคอมปาวด์ ADS/MNR-ADS blends

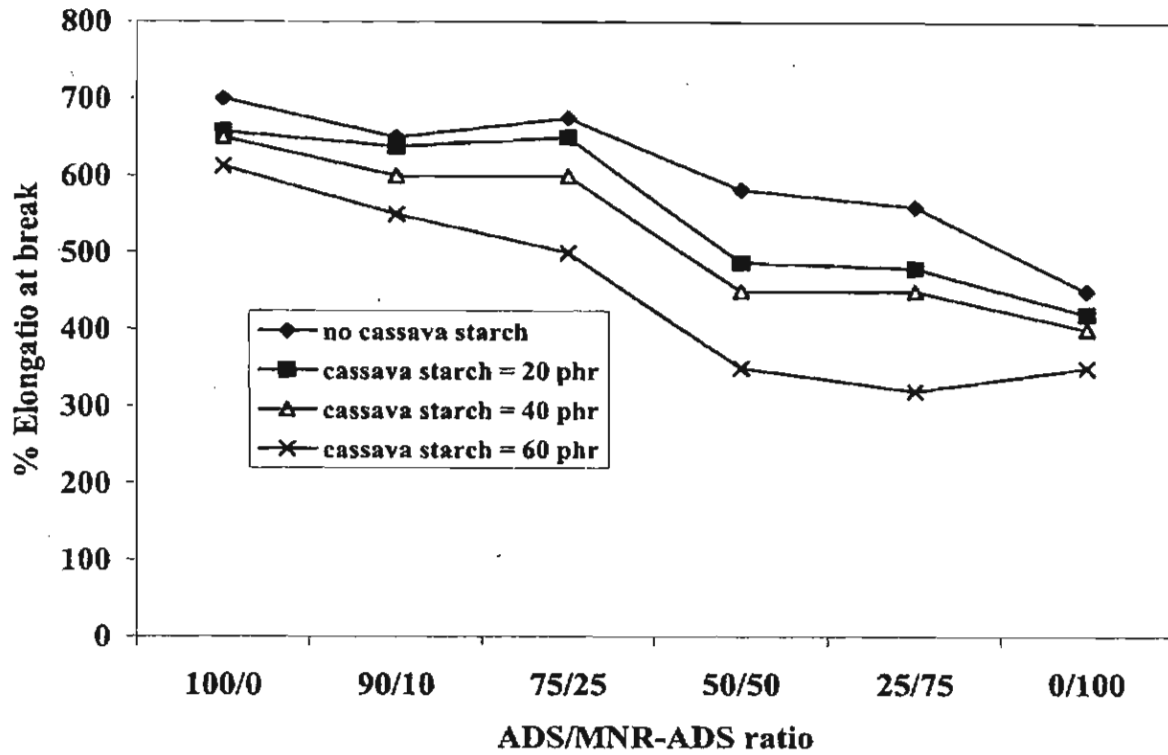
จากรูปที่ 4.80 พบว่าค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางเบลนด์ ADS/MNR-ADS มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าที่อัตราส่วนยางธรรมชาติต่อยางธรรมชาติมาลีเอต (ADS/MNR-ADS) ในช่วง 100/0 ถึง 50/50 ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของยางมาลีเอต แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยาง MNR-ADS เป็นอัตราส่วน 25/75 และ 0/100 ทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางเบลนด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยที่ยาง MNR-ADS 100% (อัตราส่วน 0/100) ให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงที่สุด เนื่องจากการมียางมาลีเอตเพียงอย่างเดียว ทำให้มีความเข้าได้ดีกับแป้งมันสำปะหลังเนื่องจากการเกิดพันธะทางเคมีระหว่างหมู่ซัคซินิค แอนไฮไดรด์กับโมเลกุลของยางธรรมชาติกับหมู่ไฮดรอกซิลทำให้เกิดความแข็งแรง ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง แต่การเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังปรากฏว่าค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงอาจเนื่องจากการเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังเกินพอทำให้ปริมาณอนุภาคแป้งมันสำปะหลังมีมากเกินไปที่จะเกิดปฏิกิริยากับยาง MNR จึงทำให้เกิดเป็นจุดอ่อนในขั้นตอนทดสอบขึ้นส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง

รูปที่ 4.81 แสดงผลการทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ของยางคอมปาวด์ของยางเบลนด์ STR กับ MNR-STR พบว่าความต้านทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มลดลงในช่วงอัตราส่วนผสม STR/MNR = 100/0 ถึง 50/50 กล่าวคือมีการเพิ่มปริมาณ MNR จาก 0 ถึง 50% แต่การเพิ่มปริมาณยาง MNR มากกว่า 50% ทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น ดังนั้นความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางคอมปาวด์ที่มีปริมาณยาง MNR มาก จะมีค่าสูง

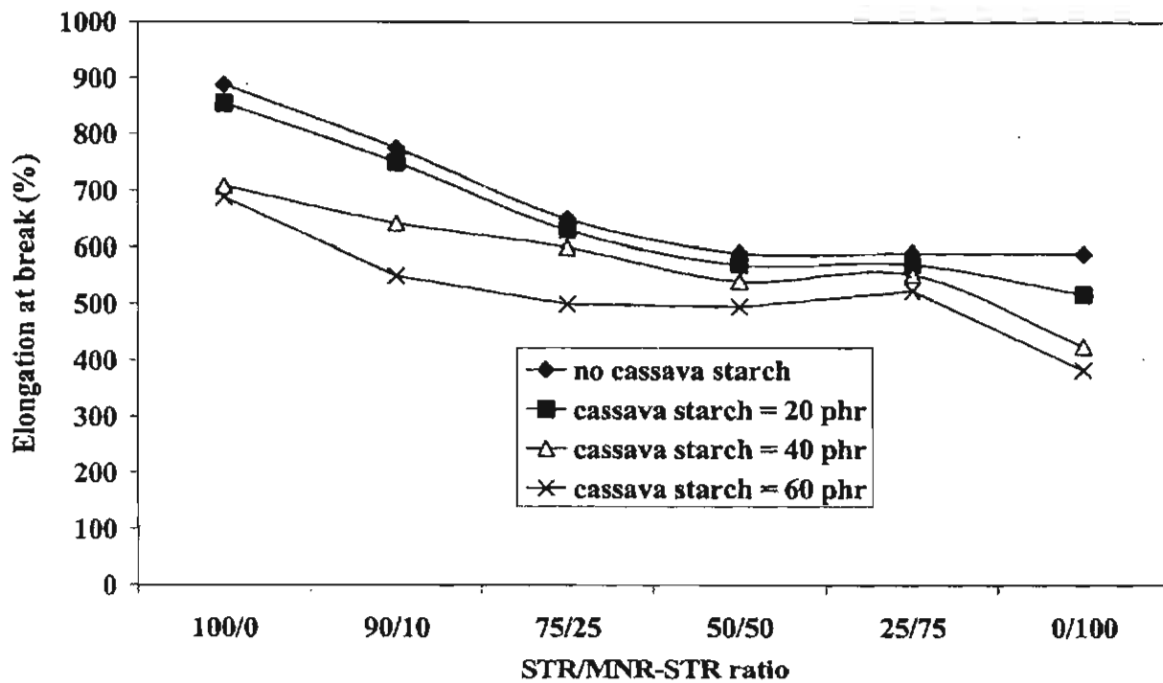


รูปที่ 4. 81 ความต้านทานต่อการฉีกขาด ของยางคอมปาวด์ STR/MNR-STR blends

ผลการทดสอบ % Elongating at break ของยางคอมปาวด์ของ ADS/MNR-ADS และ STR/MNR-STR แสดงดังรูปที่ 4.82 และ 4.83 ตามลำดับ พบว่า % Elongation at break ของยางเบสชนิดทั้งสองชนิด (ADS/MNR-ADS และ STR 5L/MNR-STR) ลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังและปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นความสามารถในการยืดของยางคอมปาวด์จะลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังและยาง MNR ที่เพิ่มขึ้น

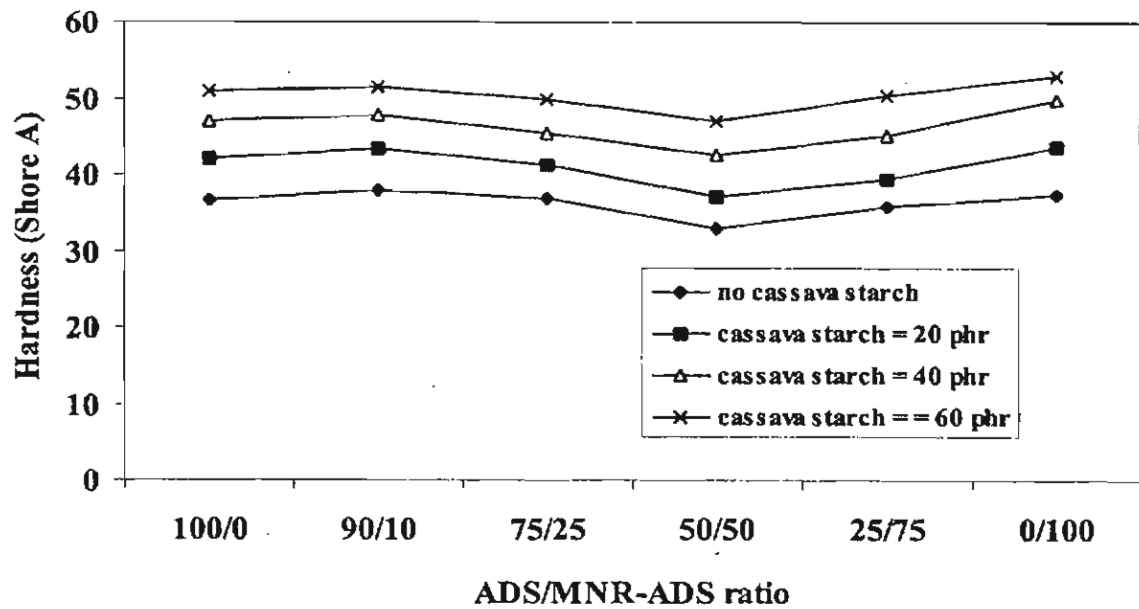


รูปที่ 4.82 % Elongation at break ของยาง ADS/MNR-ADS blends

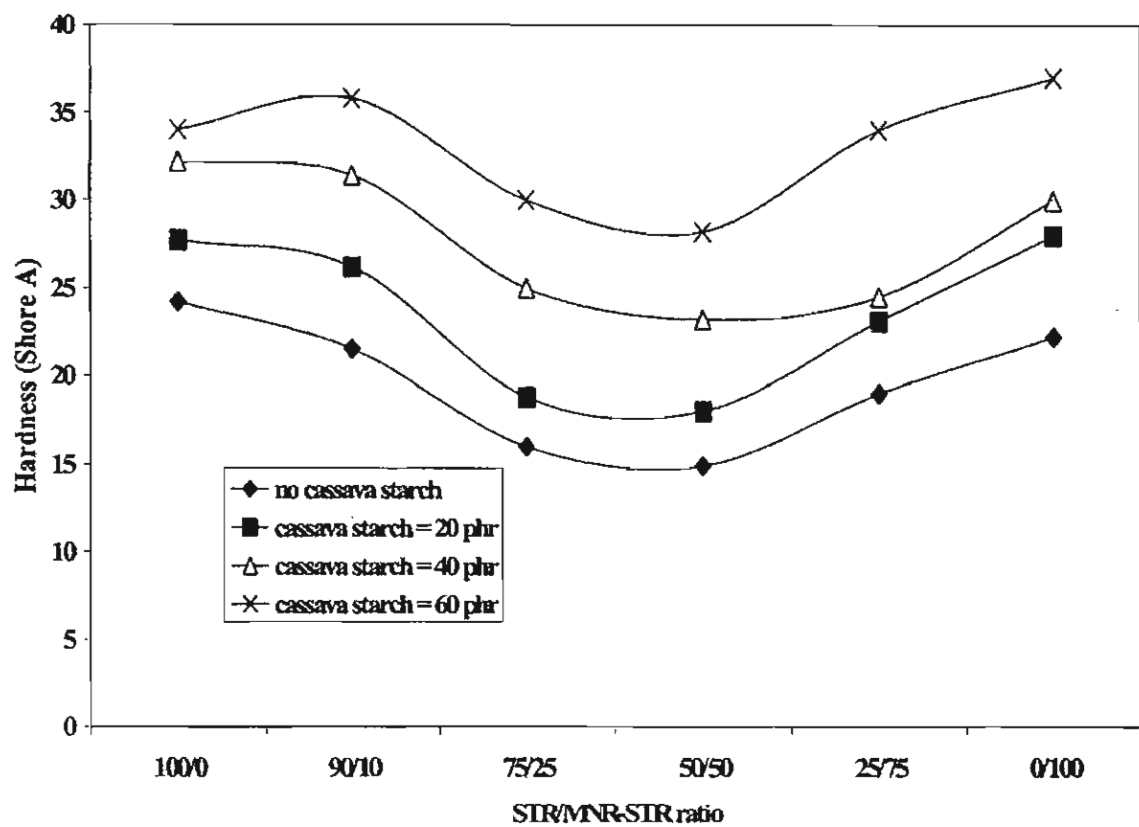


รูปที่ 4.83 % Elongation at break ของยาง STR 5L /MNR-STR blends

ผลการทดสอบวัดความแข็งแบบ Shore A ของยางคอมปาวด์ ADS/MNR-ADS และ STR 5L/MNR-STR แสดงดังในรูปที่ 4.84 และ 4.85 ตามลำดับ



รูปที่ 4.84 ความแข็งของยาง ADS/MNR-ADS blends



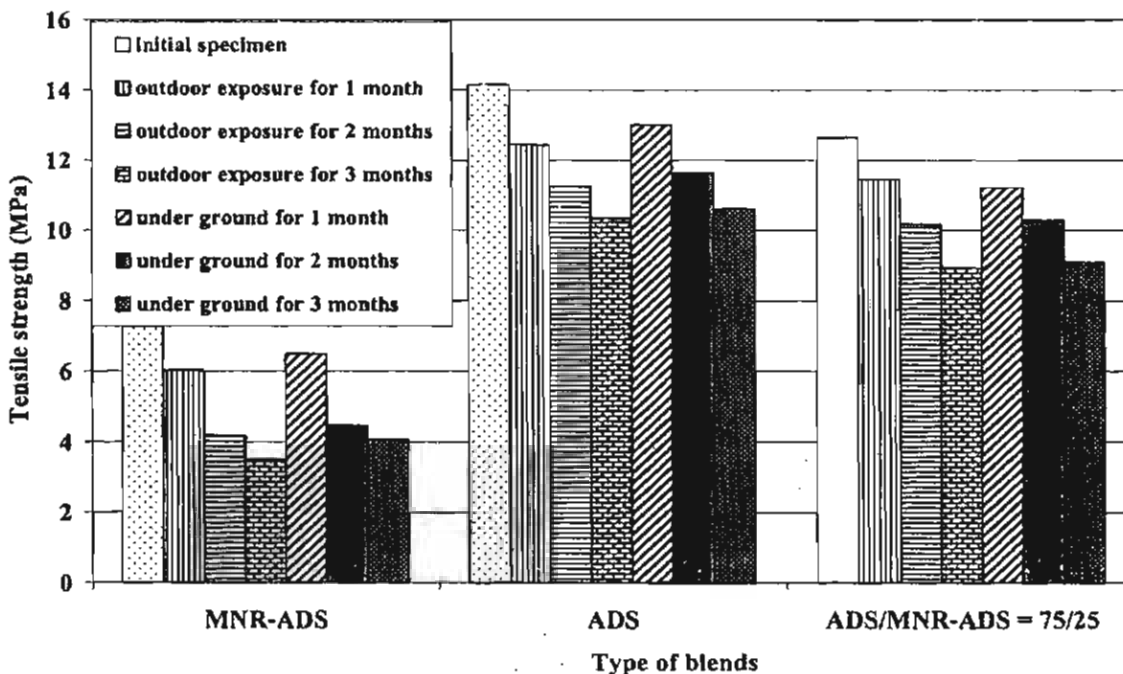
รูปที่ 4.85 ความแข็งของยาง STR/MNR-STR blends

จากรูปที่ 4.84 และ 4.85 พบว่าค่าความแข็ง (Shore A) ของยางคอมปาวด์ ADS/MNR-ADS และ STR 5L/MNR-STR มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง

นอกจากนี้พบว่าค่าความแข็งแรงมีแนวโน้มลดลงในช่วงที่มีการเพิ่มปริมาณ MNR ในช่วง 0-50 % แต่ความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นถ้าเพิ่มปริมาณ MNR มากกว่า 50%

4.2.1.9 การเสื่อมสภาพของคอมปาวด์ยางมาลิเอตเบลนด์กับแป้งมันสำปะหลัง

ทำการทดลองศึกษาการเสื่อมสภาพคอมปาวด์ของยางมาลิเอต ตามการทดลองในหัวข้อ 3.3.1.9 โดยติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ที่สภาวะการเก็บกลางแดดและการฝังดินเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานต่อแรงดึงในตอนเริ่มต้นการทดลอง แสดงผลการทดลองกรณีการเสื่อมสภาพของคอมปาวด์ยางมาลิเอต (MNR-ADS) เปรียบเทียบกับยาง ADS และยางเบลนด์ที่อัตราส่วน ADS/MNR-ADS = 75/25 ในรูปที่ 4.86



รูปที่ 4.86 การเสื่อมสภาพของคอมปาวด์ยาง MNR-ADS ที่สภาวะต่าง ๆ (เดิม 4.34)

พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางคอมปาวด์ทุกชนิดมีค่าลดลงจากค่าเริ่มต้นเมื่อเวลาผ่านไป โดยที่เวลาการทดลอง 3 เดือนให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุด ทั้งการเก็บตัวอย่างที่มีการตากแดดและฝังดิน ในทำนองเดียวกับการเสื่อมสภาพของคอมปาวด์ยางอิพอกไซด์ในรูปที่ 4.34 และการเก็บตัวอย่างโดยการตากแดดทิ้งไว้ 1-3 เดือน ทำให้การลดลงของค่าความทนทานต่อการดึงลดลงมากกว่าการฝังดินทิ้งไว้ที่ระยะเวลาเท่ากัน นอกจากนี้พบว่าอัตราการลดลงของการลดค่าความต้านทานต่อแรงดึงของคอมปาวด์ยาง MNR จะเร็วกว่ายาง ADS และ ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ การลดลงของความต้านทานต่อแรงดึง มีอิทธิพลเนื่องมาจากแสงอัลตราไวโอเลต ความร้อน และน่าจะเกิดจากการย่อยสลายแป้งมันสำปะหลังของจุลินทรีย์ กรณีการฝังดินไม่มีการเสื่อมสภาพเนื่องจากแสง จึงทำให้เกิดการลดลงของค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำกว่า

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

5.1.1 พบพีกของสเปกตรัมอินฟราเรดที่แสดงถึงการมีหมู่อิพอกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 และ 1240 cm^{-1} และใช้อัตราส่วนของพีกที่ตำแหน่ง $870/835\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C-H}$ ของ cis-1,4-polyisoprene) เป็นตัววัดปริมาณหมู่อิพอกไซด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ

5.1.2 อัตราการเกิดอิพอกซิเดชันจะเร็วขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา แต่พบว่าอุณหภูมิ 50°C เหมาะสมที่จะใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงกว่านี้ ทำให้น้ำยางเกิดการจับตัวในระยะเวลาอันสั้น เนื่องจากใกล้กับอุณหภูมิจุดขุ่นของ Emulwin W

5.1.3 ปริมาณหมู่อิพอกไซด์เพิ่มขึ้นตามเวลาของการทำอิพอกซิเดชัน

5.2 สมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลัง

5.2.1 ค่าความหนืดมูนี (Mooney viscosity) ความเค้นเฉือน (shear stress) และ ความหนืดเฉือน (shear viscosity) ของยางทุกชนิด (ENR, ADS, STR และ ยาง ADS และ STR 5L ที่มี ยาง ENR (25 phr) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้) เพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง

5.2.2 ที่ปริมาณแป้งมันสำปะหลังเท่ากันยางธรรมชาติอิพอกไซด์แสดงค่าความหนืดมูนีความเค้นเฉือน และ ความหนืดเฉือนสูงสุด ในขณะที่ยางธรรมชาติ (ADS และ STR 5L) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (25 phr) แสดงค่าระหว่างค่าของยางธรรมชาติกับความหนืดมูนีของยางธรรมชาติอิพอกไซด์

5.2.3 เกรเดียนต์ (gradient) ของเส้นกราฟของความหนืดมูนีของยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีค่าสูงสุด และของยาง STR 5L และ ยาง ADS มีค่าต่ำสุด

5.2.4 ระดับแรงดึงดูดระหว่างแป้งมันสำปะหลังกับยางธรรมชาติชนิดต่าง ๆ แตกต่างกันไป ความเป็นขั้วของวงแหวนอิพอกไซด์ในโมเลกุลยาง ENR น่าจะทำให้เกิดพันธะเคมีกับหมู่ไฮดร็อกซิลที่มีอยู่ในโมเลกุลแป้งมันสำปะหลัง จึงส่งผลให้กรณี ยาง ENR ผสมแป้งมันสำปะหลังมีค่าความหนืดมูนีสูงสุด

5.2.5 การใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเบลนด์ยาง STR 5 L หรือ ADS กับแป้งมันสำปะหลัง จะเกิดพันธะเคมีระหว่างหมู่ที่มีขั้วของยาง ENR กับแป้งมันสำปะหลัง และส่วนที่ไม่มีขั้วของยาง ENR น่าจะเข้ากันได้ดีกับยาง STR 5L หรือ ยาง ADS

5.3 สมบัติการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลัง โดยใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง

5.3.1 อัตราการเพิ่มของ stiffness ของคอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L เร็ว แต่อัตราการเพิ่ม stiffness ของยาง ENR ค่อนข้างช้า

5.3.2 ลักษณะ cure curve ของคอมปาวด์ยาง ADS และ STR5L จะเป็นแบบ reversion เล็กน้อย กล่าวคือ เมื่อเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์จนถึงค่า stiffness สูงที่สุด (หรือค่า maximum torque) แล้ว ค่า stiffness จะลดลง เนื่องจากการหมุนของโรเตอร์ของเครื่องรีโอมิเตอร์และอิทธิพลของอุณหภูมิทำให้เกิดการทำลายโครงสร้างร่างแห (network structure) ของโมเลกุลยางคอมปาวด์

5.3.3 ค่า stiffness ของยาง ADS และ STR 5L จะแปรผันโดยตรงกับปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการเกิดการเสริมแรง (reinforcing effect)

5.3.4 พฤติกรรมการการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของ ENR แตกต่างจากคอมปาวด์ของยาง ADS และ STR 5L กล่าวคือ ในช่วงแรกของการทดสอบ หลังจากค่าทอร์กลดลงแล้วจะมีค่าคงที่ประมาณ 10 นาที ก่อนจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ (เกิด delay action)

5.3.5 cure curve ของคอมปาวด์ของยาง ENR ไม่เข้าสู่สมดุลย์ เช่นเดียวกับ ADS และ STR 5L กล่าวคือ ค่าทอร์กยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นกับเวลาการทดสอบ หรือเรียกว่าเกิด marching

5.3.6 คอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L มีช่วง delay action ที่สั้นกว่าคอมปาวด์ของ ENR นอกจากนี้

5.3.7 ลักษณะ cure curve ของยางคอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L ที่มียาง ENR 25 phr เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ มีลักษณะผสมระหว่าง cure curve ของคอมปาวด์ยาง ENR กับคอมปาวด์ยาง ADS หรือ ยาง STR 5L ทั้งระยะเวลาของการเกิด delay action ค่า maximum torque และอัตราการเพิ่มของค่าทอร์ก

5.4 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แป้งมันสำปะหลังโดยใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง

5.4.1 การเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลังทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยาง STR 5L และยาง ADS มีแนวโน้มลดลง ในทางกลับกันคอมปาวด์ของยาง ENR และ ADS + ENR และ STR 5L + ENR มีค่าการต้านทานต่อแรงดึงค่อนข้างต่ำ แต่ค่าจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง

5.4.2 เปรียบค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ระดับแ่งมันสำปะหลังเดียวกันของยางในกลุ่มหลัง พบว่ามีลำดับดังนี้ $ENR > ADS + ENR > STR\ 5L + ENR$

5.4.3 คอมปาวด์ยาง ADS และ STR 5L มีระยะยืดที่จุดขาดสูงสุด กล่าวคือ อยู่ในช่วง 750-850% การเพิ่มปริมาณแ่งมันสำปะหลังมีผลต่อการลดลงของระยะยืดที่จุดขาดเล็กน้อย ในกรณียาง ENR มีค่าระยะยืดที่จุดขาดน้อยมาก กล่าวคือ อยู่ในช่วง 100-229% เท่านั้น

5.4.4 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของคอมปาวด์ยาง ENR ที่ผสมแ่งมันสำปะหลัง มีค่าสูงที่สุด

5.4.5 ความแข็งแรงของยางคอมปาวด์ทุกชนิดเพิ่มขึ้นตามปริมาณแ่งมันสำปะหลัง

5.4.6 ยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีอัตราการเพิ่มขึ้นของความแข็งแรงมากที่สุด ส่วนการใช้ยางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ใยางยาง STR 5L และ ADS ทำให้ยางคอมปาวด์มีความแข็งแรงสูงกว่าการใช้ยางธรรมชาติเพียงอย่างเดียว โดยที่ยาง ADS มีความแข็งแรงสูงกว่ายางแห่ง STR 5L

5.5 สมบัติการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แ่งมันสำปะหลังโดยใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง

5.5.1 กราฟการวัลคาไนซ์ ของยาง ENR มีลักษณะ delay action ค่อนข้างยาว แต่สั้นกว่ากรณีการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง

5.5.2 ลักษณะอื่นๆ ของเส้นกราฟการวัลคาไนซ์ แตกต่างจากกรณีการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งโดยสิ้นเชิง กล่าวคือ ยาง ENR ที่ไม่ผสมแ่งมันสำปะหลัง และผสมแ่งมันสำปะหลังปริมาณ 20 phr มี cure curves ที่มีค่าทอร์กเข้าสู่สมดุลย์ แต่การใช้แ่งมันสำปะหลังในปริมาณสูง (40 และ 60 phr) จะทำให้เกิดการ reversion ที่เวลาการทดสอบนานกว่า 50 นาที

5.5.3 ค่า maximum torque ของการใช้สารตัวเร่ง MBT มีค่าต่ำกว่าการใช้ TBBS ดังนั้น TBBS น่าจะเป็นสารตัวเร่งในการวัลคาไนซ์ยาง ENR ที่เหมาะสมกว่า MBT

5.6 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของคอมปาวด์ของยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์แ่งมันสำปะหลังโดยใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง

5.6.1 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางคอมปาวด์ของ ENR มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแ่งมันสำปะหลัง ส่วนยางคอมปาวด์ของยางแผ่นผึ่งแห้งและยางผึ่งแห้งที่ผสมยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณแ่งมันสำปะหลัง

5.6.2 ค่าโมดูลัสที่ระยะยึด 100% ของคอมปาวด์ยาง ENR มีค่าสูงสุด รองลงมาได้แก่คอมปาวด์ยาง ADS ที่ใช้ยาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และคอมปาวด์ยาง ADS มีค่าต่ำที่สุด

5.6.3 ยางคอมปาวด์ทุกชนิดมีแนวโน้มการลดลงของค่าระยะยึดที่จุดขาดเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง

5.6.4 คอมปาวด์ยาง ADS มีระยะยึดที่จุดขาดสูงสุด รองลงมาได้แก่ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และคอมปาวด์ของยาง ENR มีค่าระยะยึดที่จุดขาดต่ำที่สุด

5.6.5 ยางคอมปาวด์ของยาง ENR มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ส่วนคอมปาวด์ยาง ADS และ ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง

5.6.6 ค่าความแข็งของคอมปาวด์ทุกชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ในทำนองเดียวกับยางคอมปาวด์ที่ได้จากการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง

5.6.7 ความแข็งของคอมปาวด์ยาง ENR สูงที่สุด รองลงมาได้แก่คอมปาวด์ยาง ADS ที่มียาง ENR เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้และคอมปาวด์ยาง ADS ตามลำดับ

5.7 การเตรียมยางธรรมชาติมาลีเอต

5.7.1 พิคในสเปกตรัมอินฟราเรดที่แสดงลักษณะของแอนไฮไดรด์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1850 และ 1780 cm^{-1} หายไปซึ่งแสดงว่าเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน (ring opening reaction) ที่อุณหภูมิ 135°C ในระบบที่ใช้อากาศปรกติ นอกจากนี้พบพีกเดี่ยวที่เลขคลื่น 1720 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่คาร์บอนิลที่เกิดจากปฏิกิริยาของหมู่แอนไฮไดรด์กับความชื้นในอากาศ พบพีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1792 cm^{-1} ซึ่งถึงหมู่ -C=O ที่มีใน succinic anhydride

5.7.2 พบว่าการเตรียมยางธรรมชาติมาลีเอต จากยางธรรมชาติทั้งสองชนิดคือ STR 5L และ ADS ที่เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติจะให้ค่าอัตราส่วนพีกสูงกว่ายางธรรมชาติมาลีเอตที่เตรียมได้ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน แสดงว่ามีปริมาณ -C=O ของ succinic anhydride สูงกว่า

5.7.3 พบว่าการใช้ยาง STR 5L จะได้ปริมาณการกราฟต์สูงที่สุดที่ปริมาณการใช้ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 6 phr ส่วนการใช้ยาง ADS พบว่าปริมาณการกราฟต์สูงที่สุด เกิดที่ปริมาณการใช้ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ประมาณ 8 phr

5.8 สมบัติของยางธรรมชาติมาลีเอต

5.8.1 ความหนืดมูนี ML(1+4)100°C ของยางธรรมชาติมาลีเอต (MNR-ADS) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในช่วง 0-6 phr และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ

MA มากกว่า 6 phr สอดคล้องกับผลการทดลองวัดค่า absorbance ratio ของพีคอินฟราเรดที่เลขคลื่น $1792/835\text{ cm}^{-1}$

5.8.2 การใช้ยาง ADS เป็นสารตั้งต้น มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดมูนนี้ ในช่วงการใช้ MA ในปริมาณ 0-8 phr การเพิ่ม MA มากกว่านี้จะทำให้ได้ค่าความหนืดมูนนี้ค่อนข้างคงที่ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองการวิเคราะห์หาปริมาณ MA ที่กราฟดบนโมเลกุลยาง โดยการวัดค่า absorbance ratio ของพีคที่ $1792/835\text{ cm}^{-1}$

5.8.3 การวัดอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) พบว่ามีเพียงค่าเดียวที่ประมาณ -60°C ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ซัคซินิคแอนไฮไดรน์ที่กราฟดบนโมเลกุลยางธรรมชาติ

5.8.4 ความหนืดมูนนี้ของยาง MNR-ADS มีค่าสูงกว่าของ MNR-STR

5.8.5 การเพิ่มปริมาณ MNR ทำให้ค่าความหนืดมูนนี้เพิ่มขึ้น จนถึงปริมาณ MNR ประมาณ 50% ถ้าผสม MNR ในปริมาณมากกว่านี้จะทำให้ค่าความหนืดมูนนี้ลดลง พบค่าสูงสุดของความหนืดมูนนี้อยู่ในช่วงการผสม MNR/NR อยู่ในช่วง 25/75 ถึง 50/50

5.9 สมบัติทางรีโอโลยีของยางธรรมชาติมาลีเอตเบลนด์แป้งมันสำปะหลัง

5.9.1 ค่าความหนืดมูนนี้ที่อัตราส่วนการเบลนด์ของยาง ADS/MNR-ADS เป็น 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง

5.9.2 เมื่อใช้ปริมาณแป้งมันสำปะหลังคงที่ ความหนืดมูนนี้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอต แต่หลังจากที่ผสมยางปริมาณ MNR ประมาณ 50% ค่าความหนืดมูนนี้จะลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตที่เพิ่ม

5.9.3 ค่าความเค้นเฉือน และความหนืดเฉือนที่อัตราเฉือนเดียวกัน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่ใช้

5.10 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติมาลีเอตเบลนด์แป้งมันสำปะหลัง

5.10.1 ยางคอมปาวด์ MNR-STR ที่ไม่ได้ผสมแป้งมันสำปะหลัง มี พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ที่มี delay action ค่อนข้างยาว (ประมาณ 10 นาที) ซึ่งเกิดจากผลของการเกิดการหน่วงปฏิกิริยา (retardation) ของ MBT เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับกรดและแอนไฮไดรน์ที่มีในยาง MNR

5.10.2 การผสมแป้งมันสำปะหลังในคอมปาวด์ยาง ENR ทำให้เกิดการ delay action น้อยลง (เหลือประมาณ 1 นาที) เนื่องจาก free MA หรือ succinic side group เกิดปฏิกิริยาได้ดีกับหมู่ที่มีซัลฟของแป้งมันสำปะหลัง แต่การมี free MA หรือ succinic side group ในระบบยังคงส่งผลต่อ cure curve กล่าวคือการวัลคาไนซ์ของยาง MNR-STR ผสมแป้งมันสำปะหลังให้กราฟที่ยังไม่ถึงจุดสมดุลย์ในช่วงเวลาของการทดสอบ 1 ชั่วโมง

5.10.3 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของ MNR-ADS แตกต่างจากพฤติกรรมของ MNR-STR มาก กล่าวคือ อัตราการเพิ่มความแข็งแรงก่อนช่วงคงที่ ดังนั้น เกิดการ retardation สูงมาก ถึงแม้การผสมแป้งมันสำปะหลัง แต่ระดับการ retardation ไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้น cure curves ของยางคอมปาวด์ชนิดนี้จึงไม่เข้าสู่สมดุล

5.11 สมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางธรรมชาติมาลีเอตเบลนด์แป้งมันสำปะหลัง

5.11.1 ค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตและแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น โดยที่คอมปาวด์ของยางธรรมชาติมาลีเอต (0/100) ให้ค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 300% สูงที่สุด เนื่องจากการที่มีปริมาณมาลีเอตไฮโดรเจนที่กราฟต์บนโมเลกุลยางธรรมชาติสูงที่สุด

5.11.2 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางธรรมชาติมาลีเอตที่อัตราส่วนต่าง ๆ มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังและยางมาลีเอตที่เพิ่มขึ้น ในช่วงการผสมยาง MNR 0-75% แต่การใช้ยาง MNR มากกว่าปริมาณนี้ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น

5.11.3 ความต้านทานต่อการฉีกขาดที่อัตราส่วนยางธรรมชาติต่อยางธรรมชาติมาลีเอต (ADS/MNR-ADS) ในช่วง 100/0 ถึง 50/50 มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของยางมาลีเอต แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยาง MNR-ADS เป็นอัตราส่วน 25/75 และ 0/100 ทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางเบลนด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยที่ยาง MNR-ADS 100% (อัตราส่วน 0/100) ให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงที่สุด

5.11.4 % Elongation at break ของยางเบลนด์ทั้งสองชนิด (ADS/MNR-ADS และ STR 5L/MNR-STR) ลดลงตามปริมาณแป้งมันสำปะหลังและปริมาณยางธรรมชาติมาลีเอตที่เพิ่มขึ้น

5.11.5 ความแข็ง (Shore A) ของยางคอมปาวด์ ADS/MNR-ADS และ STR 5L/MNR-STR มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้พบว่าค่าความแข็งมีแนวโน้มลดลงในช่วงที่มีการเพิ่มปริมาณ MNR ในช่วง 0-50 % แต่ความแข็งจะเพิ่มขึ้นถ้าเพิ่มปริมาณ MNR มากกว่า 50%

เอกสารอ้างอิง

1. ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์. (2526). เคมีพอลิเมอร์ (Basic Polymer Chemistry). สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์. กรุงเทพมหานคร.
2. บุญธรรม นิธิอุทัย. (2530). ยางธรรมชาติยางสังเคราะห์และคุณสมบัติ. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. ปัตตานี. 2-6 ถึง 2-8
3. มนัส แซ่ด่าน ธรนิศ นาวาร์ตัน และ อภิชัย สมบัติ (2538). การเกาะติดโมโนเมอร์มาลิกแอนไฮไดรด์บนโซโพลิเมอร์ยางธรรมชาติในสภาวะหลอม. รายงานการวิจัยของสภาวิจัยแห่งชาติ.
4. สมศักดิ์ ดำรงเลิศ, นลินี อุดมเทวี และ วินิจ ชำวีวรรณ (2543). การดัดแปลงแป้งมันสำปะหลังโดยปฏิกิริยาการแทนที่. ว. ราชบัณฑิตยสถาน. 148-152
5. อำพล ลักษมีวานิชย์. (2532). ชีววิทยา เล่ม 1 . มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. ปัตตานี, 48-49
6. ASTM D 412. (2000). *Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension*. Annual Book of ASTM Standards, 9.01. Habor Drive, American Society for Testing and Materials.
7. ASTM D 624. (2000). *Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers*. Annual Book of ASTM Standards, 9.01. Habor Drive, American Society for Testing and Materials
8. ASTM D 1646. (2000). *Standard Test Methods for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscosity)*. Annual Book of ASTM Standards, 9.01. Habor Drive, American Society for Testing and Materials.
9. Bhattacharya, M. and Vaidya, U. (1994). *Structure of Starch/Plastic Polymers*., Annual Report, <http://gaia.bae.umn.edu/annrpt/1994/research/food1.html>
10. Bhattacharya, M., Utpal, R., Zhang, D. and Narayan, R., (1995). *Properties of Blends of Starch and Synthetic Polymers Containing Anhydride Groups.II.Effect of Amylopectin to Amylose Ratio in Starch.*, J. Appl. Polymer Sci., 61, 139-155
11. Bhattachry, M., Ruan, R., Mani, R. and Scheider, M. (1997). *Injection Molding of Plastics from Agricultural Material.*, Annual Report HYPERLINK, <http://gaia.bae.umm.edu/annrpt/1997/research/vap5.html>
12. Bikiaris, D., and Panayiotou, C.(1998). *LDPE/Starch Blends Compatibilized with PE-g- Copolymers*, J. Appl. Polymer Sci., 70,8,1503-1520
13. Bikiaris, D., Prinos, J., Koutsopoulos, K., Bouroutzis, N., Pavidou, E., Frangis and Panayiotou, C.(1998). *LDPE/Plasticized Starch Blends Containing PE-g-MA Copolymer as Compatibilizer*, Polym. Deg. Stab., 59(1-3), 278-291.

19. Chandra, R. and Rustgi, R. (1997). *Biodegradation of Maleatec Linear Low-density Polyethylene and Starch Blends*, Polym. Deg. Stab., 56, 2, 185-202.
20. Cogswell, F.N. (1972). *Polymer Melt Rheology, A Guide for Industrial Practice*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
21. Davey, J.E. and Loadman, J.R. (1984). *A Chemical Demonstration of the Randomness of Epoxidation of Natural Rubber*. Brit. Polym. J., 16, 134-138.
14. Kang, B.G., Yoon, S.H., Lee, S.H., Yie, J.E. Yoon, B.S. and Suh, M.H. (1996). *Studies on the Physical Properties of Modified Starch-Filled HDPE Film*, J. Appl. Polymer Sci., 60, 11, 503-521.
22. Kuriacose, J.C. and Rajaram, J. 1984. *Chemistry in Engineering and Technology* p. 555, 592 – 595.
23. Burfield, D.R., Lim, K.L. and Law, K.S. (1984) *Epoxidation of Natural Rubber Latexes : Methods of Preparation and Properties of Modified Rubbers*, J. Appl. Polymer Sci., 29, 1661 - 1673
24. Hakkarainen, M., Albertsson, A.C. and Karlsson, S. (1997). *Susceptibility of Starch Filled and Starch-Based LDPE to Oxygen in Water and Air*, J. Appl. Polymer Sci., 66, 959-967.
25. Ramkumar, D.H.S., Bhattacharya, M. and Vaidya, U.R. (1997). *Properties of injection Moulded Starch/Synthetic Polymer Blends-II.Evaluation of Mechanical Properties*, Eur. Polym. J., 33, 5, 729-742.
26. Reis, R.L., Cunha, A.M., Allan, P.S., and Bevis, M.J., (1996). *Mechanical Behavior of Injection-Molded Starch-based Polymers.*, Polym. Adv. Tech., 7, 10-18.
27. Reis, R.L., Cunha, A.M., Allan, P.S., and Bevis, M.J., (1997). *Structure Development and Control of Injection Molded Hydroxylapatite-reinforced/EVOH composites.*, Adv. Polym. Tech., 16(4), 263-277.
28. Sagar, A.D., Villar, M.A., Thomas, E.L., Armstrong, R.C. and Merrill, E.W. (1996). *Irradiation-Modification of Starch-Containing Thermoplastic Blends.I.Modification of Properties and Microstructure.*, J. Appl. Polymer Sci., 61, 139-155.
29. Sagar, A.D., Villar, M.A., Thomas, E.L., Armstrong, R.C. and Merrill, E.W. (1996). *Irradiation-Modification of Starch-Containing Thermoplastic Blends.II.Rheological Studies.*, J. Appl. Polymer Sci., 61, 139-155.
30. Seidenstcker, T. and Fritz, H.G. (1998). *Innovative Biodegradable Materials*

- Based on Starch and Thermoplastic Poly(ester-urethane)(TPU).*, Polym. Deg. Stab. 59(1-3), 279-285.
31. Shohren, R., Lawton, J.W., Tiefenbacher, K.F., Chen, L. (1998). *Starch-Poly (vinyl alcohol) Foamed Articles Prepared by a Banking Process.*, J. Appl. Polym. Sci., 68(11), 2129-2140.
 32. Simmons, S. and Thomas, L. (1998). *The Use of Transmission Electron Microscopy to Study the Blend Morphology of Starch/Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Thermoplastics.*, Polym. J., 39(23), 5587-5599.
 33. Roover, De., Sclavons, M., Carlier, V., Legras, R. and Momtaz, A. (1995). *Molecular Characterization of Maleic Anhydride-Functionalized Polypropylene.* J. Appl. Polym. Sci., 33, 829-842
 34. Sclavons, M., Carlier, V., Roover, B.D., Franqinet, P., Devanx, J. and Legras, R. (1996). *The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA : FTIR and Titration.* J. Appl. Polym. Sci, p. 1025-1210
 35. Thiebaud, S., Aburto, J., Borredon, E., Bikiaris, D., Prinios, J. and Panayiotou, C. (1997). *Properties of Fatty-Aci Ester of Starch and Their Blends with LDPE.*, J. Appl. Polymer Sci. 65, 705-721.
 36. Vaidya, U.R., Bhattacharya, M., Ramkumar, D.H.S., Hakkarainen, M., Albertsson, and Karisson, S. (1996). *Properties of Injection Moulded Starch/Synthetic Polymers Blends I. Effect of Processing Parameters on Physical Properties*, Eur. Polym. J., 32, 999-1010.
 37. Wang, Y., Ji, D., Yang, C., Zhang, H., Qin, C. and Huang, B. (1994). *Structure and Properties of Maleated High-Density Polyethylene*. J. Appl. Polymer Sci., 61, 1411-1417
 38. Yao, Z., Li, B-G., Cao, K and Pan, Z-R (1998). *Semi-continuous Thermal Bulk Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride : Experiments and Reactor and Reactor Model*. J. Appl. Polym. Sci, 72, 1905-1912.
 39. Zuchowsha, D., Steller, R. and Meisser, W., (1998). *Structure and Properties of Degradable Polyolefin-Starch Blends*, Polym. Deg. Stab., 60(2-3), 471-480.

ภาคผนวก 1

Nakason, C. Kaesaman, A., Wongkul, T and Kiatkamjonwong, S.
(2001). *Rheological and Curing Properties of Reactive Blending Products of Epoxidised Natural Rubber and Cassava Strach*. *Plast. Rubb. & Comp.*, 30(4), 154-161

Rheological and curing properties of reactive blending products of epoxidised natural rubber and cassava starch

C. Nakason, A. Kaesaman, T. Wongkul, and S. Kiatkamjornwong

Epoxidised natural rubber (ENR) has been prepared and used as a blending ingredient together with a compatibiliser for blending of natural rubber (air dry sheet, ADS) and cassava starch. Mooney viscosities of the blends were quantified at 100°C and rheological properties in terms of shear stress and shear viscosity were plotted against shear rates. The results showed that pure ENR gave a lower Mooney viscosity, shear stress, and shear viscosity than blends with cassava starch. Mooney viscosity, shear stress, and shear viscosity for the blends increased with increasing levels of starch. At the same level of cassava starch blended, the highest values of these quantities were observed for the blends with ENR. The blend of ADS with ENR as a compatibiliser showed lower values than those of the first type of rubber blend but higher than those of the blend of ADS with ENR. The results are described in terms of the level of chemical interaction between polar groups in ENR and in cassava starch. Curing behaviour for compounds of ENR, ADS, and ADS with ENR as a compatibiliser were studied. The results found that ENR exhibited a long delay (~10 min) before the vulcanisation took place compared with 1 min for ADS compounds. In the curing curve for ENR, an equilibrium value at maximum torque was not found indicating that the stiffness of the ENR compounds still increased with increasing testing time until 60 min. Stiffness of the ENR compounds also increased with increasing levels of cassava starch.

PRC/1692

© 2001 IoM Communications Ltd. Assistant Professor Nakason, Mr Kaesaman, and Mr Wongkul are in the Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000, Thailand; Professor Kiatkamjornwong is in the Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand. Manuscript received 15 September 2000; accepted in final form 4 April 2001.

INTRODUCTION

Epoxidised natural rubber (ENR) is a relatively new rubber material. Various methods have been used for the preparation of ENR.^{1,2} A method using performic acid involve very low secondary reactions (producing carboxy or hydroxy pendent groups and saturated furan rings) and offer good vulcanisate properties.^{1,3,4} Such ENR vulcanisates are potentially useful materials, which exhibit low gas permeability, high oil resistance, an increased glass transition temperature T_g , and improved wet skid resistance.^{5,6} Extensive work has been performed using ENR as a reactive blending component based on the polar nature of the epoxide rings. This was carried out using another polar blending ingredient, such as poly(vinyl chloride),⁷⁻¹⁰ silica,¹¹⁻¹³ carbon black,^{13,14} chlorosulphonated polyethylene,^{10,15} sulphonated EPDM,¹⁶ or rice husk ash.¹⁷ However, there are no reports on the use of starch as a blending ingredient of ENR. Various types of starch have been widely used to produce biodegradable blends with polymers, such as low density polyethylene (LDPE),¹⁸⁻²¹ high density polyethylene (HDPE),²² polypropylene (PP),²¹ polystyrene (PS),²³ copoly(ethylene/propylene),²³ and copoly(ethylene/vinyl acetate).²⁴ Generally, a reactive blending of starch and the polymer was performed by incorporating polar functional groups into hydrocarbon polymer molecules or by using a compati-

biliser.^{18-20,22-24} However, there has been some work on modifying starch molecules to increase the hydrophobicity.^{21,25}

In the present work, the reactive blending of ENR and cassava starch was investigated by studying rheological and curing properties of the blends. Raw, unmodified, dry natural rubber (ADS) with or without a compatibiliser was also blended and studied. The results are compared with the results from the ENR compounds.

EXPERIMENT

Materials

The rubber used was air dry sheet (ADS), manufactured and supplied by Karn Yang Co. Ltd, Songkla, Thailand. High ammonia, concentrated natural rubber latex was used as a raw material for preparation of ENR, manufactured by Pattani Industry Co. Ltd, Pattani, Thailand. The cassava starch used as a blending ingredient was manufactured by Thaiwa Co. Ltd, Rayong, Thailand. The non-ionic surfactant used was Emulwin W (aromatic polyglycol), manufactured by Bayer, Leverkusen, Germany. The formic acid used as a reactant for preparation of ENR was manufactured by Fluka Chemie, Buchs, Switzerland. The hydrogen peroxide used as a co-reactant for preparation of ENR was manufactured by Riedel-

DeHaen, Seelze, Germany. The sulphur used as a vulcanising agent was manufactured by Ajax Chemical Co. Ltd, Samutprakan, Thailand. The zinc oxide used as an activator was manufactured by Global Chemical Co. Ltd, Bangkok, Thailand. The stearic acid used as an activator was manufactured by Petthai Chemical Co. Ltd, Bangkok, Thailand. The 2-mercaptobenzothiazole used as an accelerator was manufactured by Shanxian Chemical Co. Ltd, Shandong Province, China.

Preparation of ENR

The ENR latex was prepared using high ammonia, concentrated latex with a dry rubber content of ~60%. The latex was first stabilised against coagulation by adding 10 wt-% of a non-ionic surfactant Emulwin W, hydrogen peroxide, and formic acid were then added to form *in situ* performic acid. Reaction conditions were kept at 50°C and the reaction time was 24 h. The mol-% of the epoxide content in the ENR product was later characterised by IR spectroscopy via a calibration curve.

Blending of ENR and cassava starch

The ENR and cassava starch were mixed using a two roll mill at a mixing temperature of 60°C. Mastication of 100 pphr ENR was first performed for 5 min before incorporating cassava starch. Mixing was then continued for 5 min. The ENR-cassava starch compound was sheeted out and cut into small pieces. Various quantities of cassava starch (i.e. 0, 20, 40, and 60 pphr) were each blended. ENR was also used as a compatibiliser for a blend of unmodified natural rubber (ADS) and cassava starch. The blend was prepared using 25 pphr ENR mixed with 75 pphr ADS together with the same quantities of cassava starch as stated above. The last set of blends was prepared using 100 pphr of ADS mixed with various quantities of cassava starch.

Rheological characterisation

Two types of rheological techniques were exploited to characterise the flow properties of rubber melts. They used a Mooney viscometer and a capillary rheometer. Mooney viscosities were determined at 100°C, using a large rotor, a preheating time of 1 min and a testing time of 4 min, according to ASTM D 1646:89. Shear properties, namely shear stress and shear viscosity, were also measured using a Rosand single bore capillary rheometer. Testing conditions were set at 100°C and at a wide range of shear rates (10 to 1500 s⁻¹). The capillary die used was 2 mm diameter and 32 mm length. The pressure drop across the capillary channel was recorded as was melt temperature. Shear properties of the polymer melts were calculated using rheometric equations, as shown below

$$\tau_w = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_{app}} \quad (3)$$

where τ_w is the wall shear stress (Pa); R is the capillary radius (m); ΔP is the pressure drop across the channel (Pa); L is length of die; $\dot{\gamma}_{app}$ is the apparent wall shear rate (s⁻¹); Q is the volumetric flow rate (m³ s⁻¹); and η_a is the apparent shear viscosity (Pa s).

Curing behaviour of rubber blends

The ENR compounds were prepared using a standard formulation according to ASTM D 3184:89, as given in Table 1. The ENR was first masticated using a two roll mill at 60°C for 5 min. Other compounding ingredients were then mixed according to the time schedule given in Table 2. Cassava starch was added to the compound at each level of 0, 20, 40, and 60 pphr, respectively. ENR at 25 pphr was also used as a compatibiliser for the blending of ADS (75 pphr) and cassava starch. In addition, ADS was also compounded for comparison. The curing behaviour was determined at 160°C using a Monsanto oscillating disc rheometer (Model ODR 2000) at a 1° arc (ASTM D 2084:88).

Blend compatibility using rheological technique and Molau test

To investigate the compatibility of ENR blended with ADS and cassava starch, the true shear viscosity was calculated based on Bagley corrected shear stress and Rabinowitch corrected shear rate, as shown below

$$\tau_{true} = \frac{R(P_L - P_0)}{2L} \quad (4)$$

$$\dot{\gamma}_{true} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{app} \quad (5)$$

$$\eta_{true} = \frac{\tau_{true}}{\dot{\gamma}_{true}} \quad (6)$$

where τ_{true} is the true shear stress (Pa); P_L is the pressure drop across the channel of the long die ($L/D = 16$) (Pa); P_0 is the pressure drop across the zero length die ($L/D \approx 0$) (Pa); $\dot{\gamma}_{true}$ is the true wall shear rate (s⁻¹); n is ... to be supplied...; and η_{true} is the true shear viscosity (Pa s). The true shear viscosity of the blends at true shear rates of 25, 50, 100, and 250 s⁻¹ was then plotted against the percentage ENR in the blend compositions.

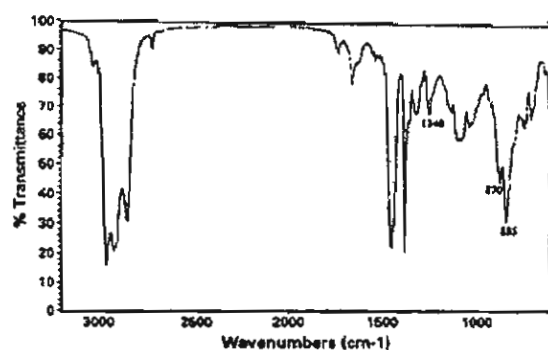
Chemical interaction of blends using Molau test

A Molau solubility test was used to verify the interaction between the blend composition. Toluene (100 cm³) was used to dissolve four sets of rubber blends (2 g each), i.e. ENR blended with ADS, ENR blended with cassava starch, ADS blended with cassava starch, and ENR blended with ADS and cassava starch. Each mixture was then warmed to 50°C and shaken vigorously for 24 h. Each mixture was then left for 2 months. Changes in the toluene solvent of each sample were observed.

Table 1 Compounding formulations

Ingredients	Compound 1, pphr	Compound 2, pphr	Compound 3, pphr
ENR	100	...	25
ADS	...	100	75
Zinc oxide	6	6	6
Sulphur	3.5	3.5	3.5
Stearic acid	0.5	0.5	0.5
Mercaptobenzothiazole (MBT)	0.5	0.5	0.5
Cassava starch	Various*	Various*	Various*

* 0, 20, 40, and 60 pphr cassava starch.



1 IR spectrum of ENR

RESULTS AND DISCUSSION

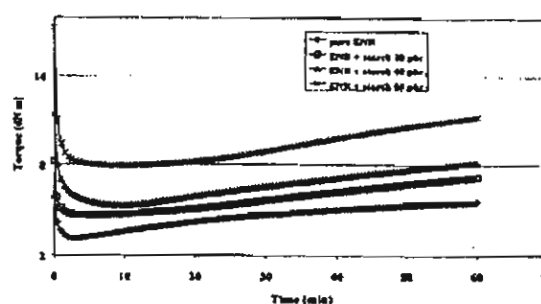
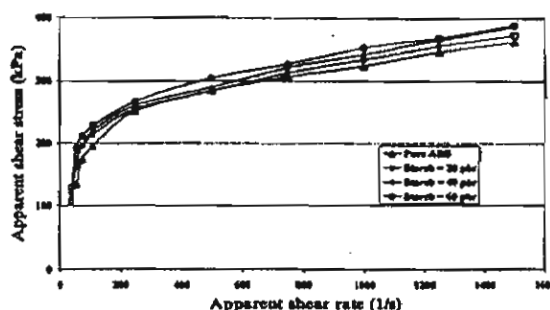
Figure 1 shows the IR spectrum of epoxidised cis-polyisoprene (ENR). Characteristic bands of the epoxide group at 870 cm^{-1} together with an absorption peak at 1240 cm^{-1} were observed. The product was found to be free from secondary ring opened structures. This is evidenced by the lack of absorption due to hydroxy groups at $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$. The extent of epoxidation was estimated by comparing the transmission peak at 870 cm^{-1} with that at 835 cm^{-1} (*cis* C=C) and using a calibration curve. The ENR prepared in this work contained 34 mol-% epoxide.

Rheological properties of blends

In the rubber industry, the flow behaviour of a rubber melt is generally assessed using a Mooney viscometer. The Mooney viscometer is normally proportional to the true shear viscosity at a very low shear rate ($\sim 1\text{--}2\text{ s}^{-1}$). The characteristic of torque for curing curves (stiffness) comes from a combination of sources, i.e. the crosslinking reaction between ENR molecules, the reaction between ENR and cassava starch molecules, and also the stiffness of the cassava molecule (acting as a reinforcing filler). Evidence of crosslinking

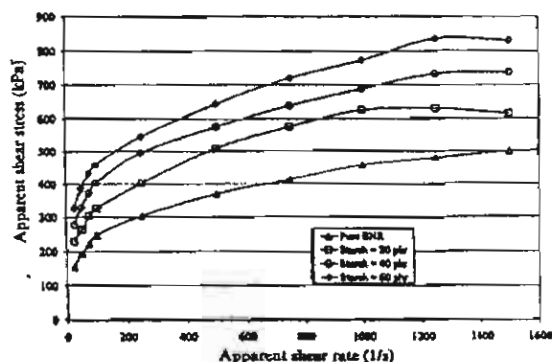
Table 2 Mixing starch

Descriptions	Mixing time, min
Rubber mastication	5
Cassava starch	5
ZnO	2
Accelerator (MBT)	2
Stearic acid	2
Sulphur	2
Compound finishing	5

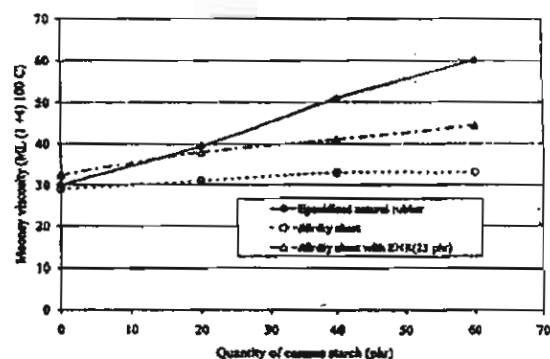
2 Rheographs of ENR-cassava starch blends at 150°C 3 Shear stress v. shear rate of pure ADS-cassava starch blends at 100°C

has been given elsewhere: rheometer curves of ENR without curative were carried out. The same rheometer tests were performed in the present work and the results are shown in Fig. 2. For the reaction of ENR and cassava starch molecules, it is difficult to analyse the IR spectrum scientifically. Many tests using IR (MIR) were carried out, but all the tests failed to provide any information about the chemical bonding. However, if rheological data (plot of shear stress v. shear rate) of pure ADS blends (Fig. 3) are compared with pure ENR blends (Fig. 4) with various quantities of cassava starch (0, 20, 40, and 60 pphr) it can be seen that at a given shear rate, the shear stresses gradually increase with increasing quantity of cassava starch in all the pure ADS blends. However, abrupt changes in shear stress with increasing shear rates were found for ENR blends. The maximum shear stress for the blend of ENR and 60 pphr of starch was as high as 800 kPa compared with 390 kPa for the ADS blend. This is definite evidence of inter-

4 Nakason et al. Properties of reactive blending products of ENR and cassava starch



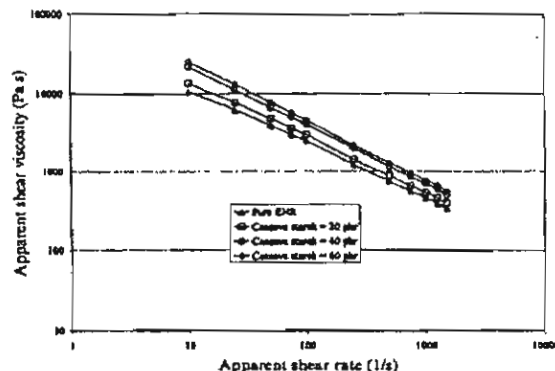
4 Shear stress v. shear rate of ENR-cassava starch blends at 100°C



5 Mooney viscosity of rubber blends for various quantities of cassava starch

action between ENR and cassava starch molecules. The reinforcement of ENR-cassava starch blends is also obvious. Based on the work of Ng and Chee,²⁶ it could be concluded that there was no compatibility between ENR and NR, since two separated T_g values were obtained from the blends (ENR and NR). However, results obtained in the present work (Figs. 5, 7, 8, 14, and 15) showed that the rheological values of the rubber blends lie between those of pure ENR and ADS, suggesting that compatibility of the components (ENR-ADS-cassava starch) occurred with a realisation of partial compatibility or incompatibility between ENR and NR. More interestingly, greater compatibility was observed when the third component of the blend (cassava starch) was added.

To verify this observation, the Mooney viscosity was tested and plotted against the quantity of cassava starch, as shown in Fig. 5. It is clear that the Mooney viscosity for all types of rubber blends increased with increasing levels of cassava starch. However, at the same level of starch added, a blend of ENR shows the highest Mooney viscosity, while a blend of ADS with ENR as a compatibiliser shows a value between blends of pure ADS and ENR. Moreover, the highest gradient of the Mooney viscosity curve was observed for the blend of ENR, while the blend of ADS shows the lowest gradient. This reveals a different level of chemical interaction between natural rubber and cas-

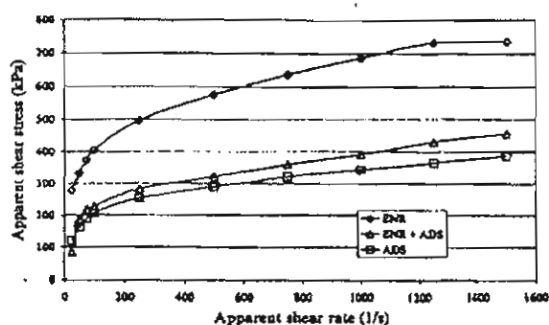


6 Shear viscosity v. shear rate for ENR-cassava starch blends at 100°C

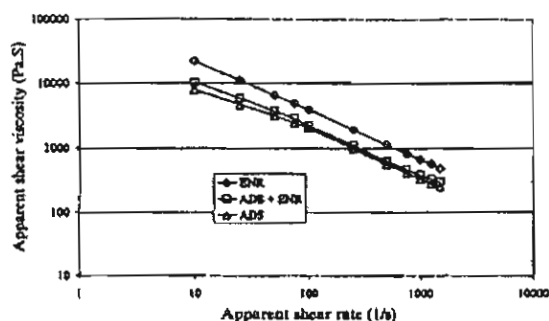
sava starch. The polar nature of the epoxide ring in the ENR molecules probably causes chemical bonding between ENR and hydroxy groups of cassava starch molecules. The blend of pure ENR therefore exhibits the highest chemical attraction between those groups. Apparently, ENR could be used as a compatibiliser for blends of natural rubber with cassava starch, because of the formation of chemical bonds between polar groups in ENR molecules and polar groups in the cassava starch molecules. The non-polar part of the ENR molecules is then presumably compatible with the natural rubber molecules. Therefore, the Mooney viscosity for the blend of ADS with ENR as a compatibiliser was higher than that of the blend of pure ADS.

Measurement of flow behaviour with the Mooney viscometer is most valid at very low shear rates, as stated above. A capillary rheometer was therefore used to characterise the flow behaviour of rubber melts for a wide range of shear rates (10 to 1500 s^{-1}) at 100°C. A plot of shear stress v. shear rate (i.e. the flow curve) for the blends of ENR is shown in Fig. 4. It was found that at a given shear rate, the shear stress increased with increasing levels of cassava starch, hence a higher flow curve was obtained upon increasing the level of starch in the blends. The relationship between the shear viscosity and shear rate is plotted in Fig. 6. As expected, a shear thinning behaviour of the rubber melt flow was observed. At a given shear rate, the shear viscosity of pure ENR was the lowest, while the shear viscosity of the ENR blended with cassava starch increased with increasing levels of starch.

Figures 7 and 8 show the plots of shear stress and shear viscosity v. shear rates for the blends of cassava starch at 40 phr. At a given shear rate, the ENR blend gives the highest shear stress and shear viscosity, while the blends of ADS with ENR as a compatibiliser show values between those for blends of pure ENR and pure ADS. These comparisons corresponded to the trend of Mooney viscosities in Fig. 4. As stated previously, the polar nature of the epoxy groups in ENR and the hydroxy groups in cassava starch molecules produced a chemical interaction between different types of materials. Consequently, higher pressure (in a capillary rheometer) or higher mechan-



7 Shear stress v. shear rate for various blends with 40 pphr cassava starch at 100°C



8 Shear viscosity v. shear rate for various blends with 40 pphr cassava starch at 100°C

ical torque (in a Mooney viscometer) is needed to facilitate the flow of molten materials. Evidence for this was found from the highest Mooney viscosity, shear stress, and shear viscosity for the blend of pure ENR and cassava starch. A chemical interaction for the blend of ADS with ENR as a compatibiliser also existed, but it was not as strong as in the case of pure ENR. Therefore, the Mooney viscosity, shear stress, and shear viscosity were higher than those of the blends of pure ADS but lower than those of the blends of pure ENR. A possible reaction mechanism between ENR and cassava starch is shown in Fig. 9. Physical interaction between the polar groups is first established during the mixing operation on the two roll mill at 60°C. Chemical bonding occurs later during the rheological tests at the higher temperature (100°C) under shear deformation in the rheometer.

More rheometric tests on ADS and ENR blends at 20 pphr cassava starch were carried out. The result of shear viscosity at various shear rates is shown in Fig. 10. Kundu *et al.*²⁷ indicated that the compatibility of blends leads to positive deviation of rheological properties in terms of shear viscosity. However, the results in Fig. 10 show a negative deviating blend. When this principle is applied to the present ENR-ADS-cassava starch blend systems, it suggests that the blends are incompatible. Another frequently employed method of solubility test of components cannot confirm compatibility. The technique of SEM was used to characterise the morphology of the blends of pure ENR and ENR with cassava starch as shown in Fig. 11. Compatibilisation was found in both cases

in as much as no separated white powder of cassava starch could be seen in the electron micrographs. The microscopic observation of ADS-ENR-cassava starch blends is underway.

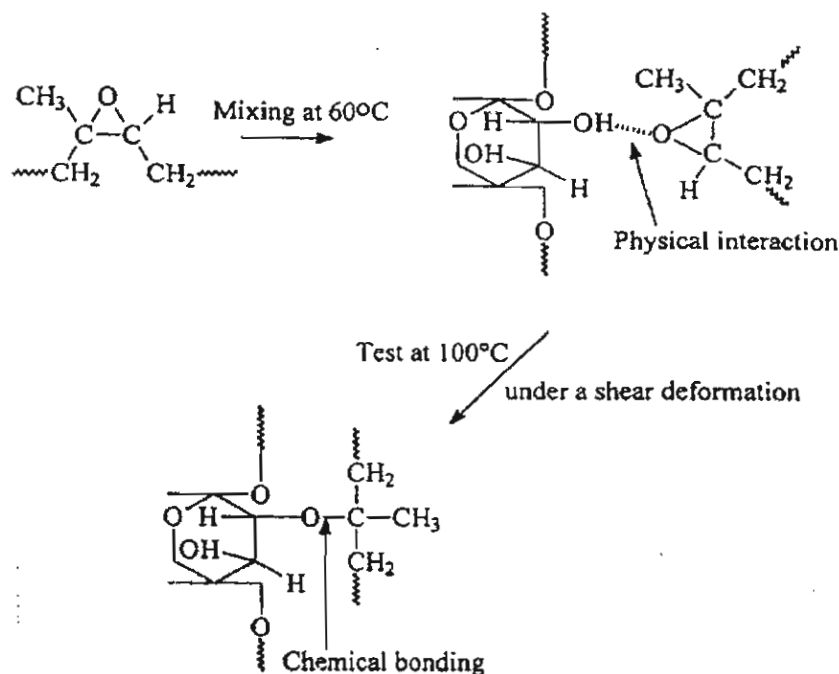
Interaction between components in ENR, ADS and cassava starch blends

The Molau test was used to confirm the formation of chemical interaction between the polar groups on ENR and cassava starch. A yellowish gel was found in the upper fraction and a yellowish solution in the bottom fraction of the test tube for the ENR-ADS blend. In the ENR-cassava starch blends, precipitated white powder (cassava starch) was observed in the bottom fraction. The yellowish solution was also observed. These two systems gave negative results in the Molau test. However, a milky white emulsion was observed for the ENR-cassava starch blend, despite the precipitated white powder in the bottom fraction. Moreover, a similar but lighter milky white emulsion and more precipitated cassava starch powder were also observed for the ENR-ADS-cassava starch blend. It was therefore concluded that a strong interaction between ENR and cassava molecules could possibly occur and also that a partial interaction between ENR-ADS-cassava starch components exists.

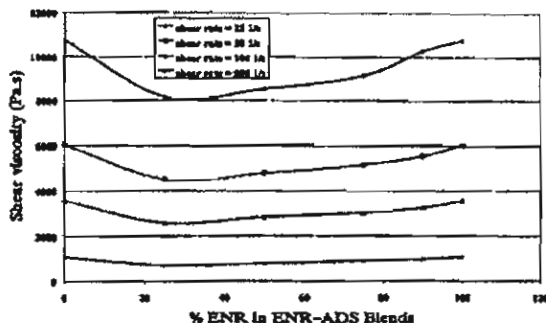
Curing characteristics of blends

Figure 12 shows rheometer curves or curing curves (from ODR 2000) for the ADS compound mixed without and with various quantities of cassava starch. The force required to oscillate the disc was recorded as a function of time. This force is proportional to the shear modulus (i.e. stiffness) of the test specimen at 160°C. The stiffness of the blends first decreased during the specimen warm up time. After ~1 min, the stiffness increased owing to vulcanisation. The characteristics of the curing curve for the ADS compound with cassava starch include a maximum torque and a slight reversion, i.e. the curing was maximised and some crosslinking structures were later destroyed by thermal energy under the continuous rotor oscillation. The stiffness of the ADS compound was also found to be proportional to the level of cassava starch added to the compounding formulation.

Curing curves for the compounds of ENR are shown in Fig. 13. Different curing behaviours were observed and compared with those of ADS compounds. First, at the beginning of the test, the stiffness of the compound decreased and became almost constant for ~10 min before increasing because of vulcanisation. Probably the delayed action occurred ~10 min before the vulcanisation took place. Second, the curing curves were not in equilibrium at the maximum torque, i.e. the stiffness still increased with increasing testing time until 60 min. Stiffness of the compound also increased with increasing levels of cassava starch. Furthermore, the maximum torque for the curve of ENR was higher than those for ADS compounds both with and without the compatibiliser (Fig. 14). The maximum torque of the ADS compounds with ENR was the compatibiliser was higher



9 Possible reaction mechanism for chemical bonding between ENR and cassava starch



10 Shear viscosity v. wt-% ENR in ENR-ADS blends at 100°C

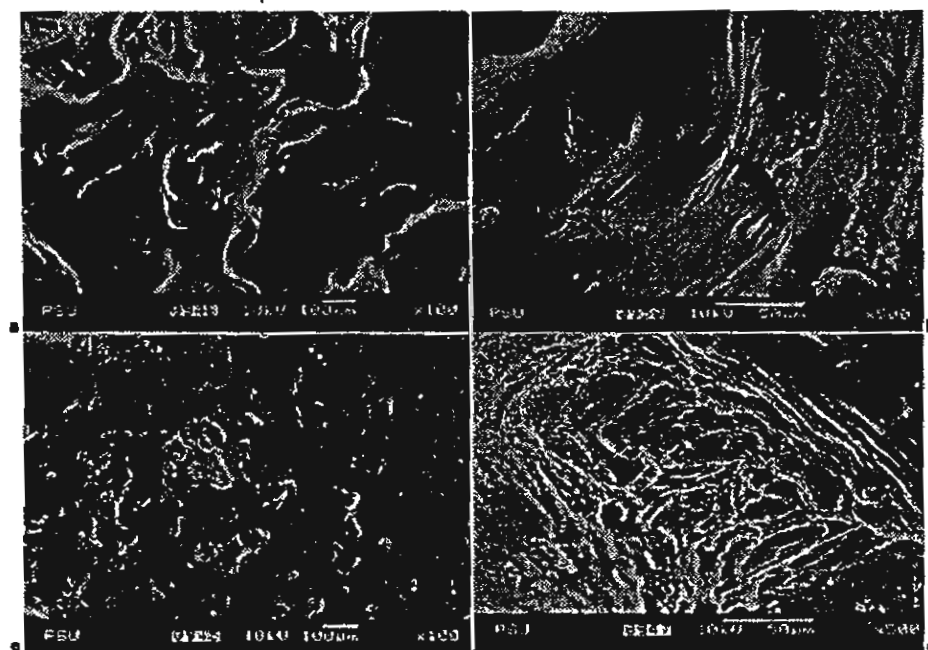
than that of the pure ADS compound, but lower than that of the pure ENR compound.

Figure 15 compares the curing curves for compounds of ENR, ADS, and ADS with ENR as the compatibiliser at a level of cassava starch of 40 pphr. The curing curve of ADS exhibits the same delayed action as the curve of ADS with ENR as the compatibiliser, i.e. the stiffness of the compounds decreased for ~1 min before increasing owing to vulcanisation. However, reversion was not observed for the compound of ADS with ENR as the compatibiliser, because the network structure of the compound is tougher than that of the ADS compound, owing to chemical interaction. This type of curing curve can be classified as a curve for the curing due to an equilibrium torque. The curing behaviour is therefore a combination of the behaviour of ENR and ADS.

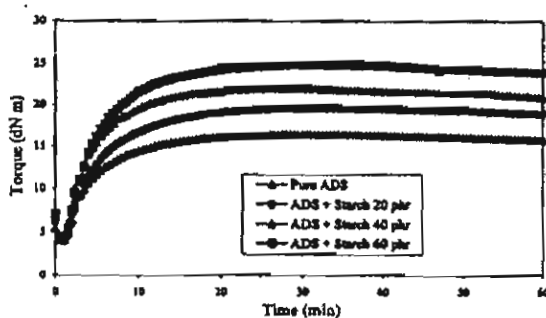
The curing curve for the ENR compound gave a long delayed action without equilibrium. However, after a testing time of 20 min, the ENR compound gave the highest torque (stiffness). This is described as the influence of chemical bonding, as shown in Fig. 7. The results also corresponded to the maximum torque in Fig. 13.

CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

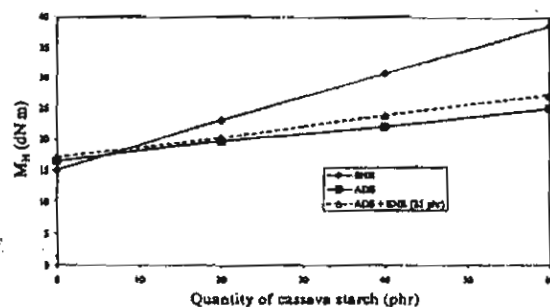
Epoxidised natural rubber (ENR) was successfully used as a blending ingredient and a compatibiliser for reaction blending of natural rubber (air dried sheet (ADS)) and cassava starch. A strong interaction is believed to occur between the two types of natural polymers via the polar groups in the epoxide ring and hydroxy groups in cassava molecules. The Molau test indicates a partial interaction between ENR-ADS-cassava starch, and ENR-NR-cassava starch blends. This was supported by rheological tests of the blends using a Mooney viscometer and a capillary rheometer. The Mooney viscosity, shear stress, and shear viscosity of the ENR blended with cassava starch gave the highest values at a given level of cassava starch. Rheological measures of blends of ADS and ENR as the compatibiliser, at a given level of starch, were lower than those of the blends of ENR but higher than those of the blends of ADS. Curing behaviour of the blended compound was also used to confirm the establishment of chemical bonds, i.e. the maximum torque of the ENR compound was the highest. Curing characteristics of the ENR compound were also different from those of the compounds of ADS and ADS with the compatibiliser. A long delayed action took ~10 min and a typical type of curing



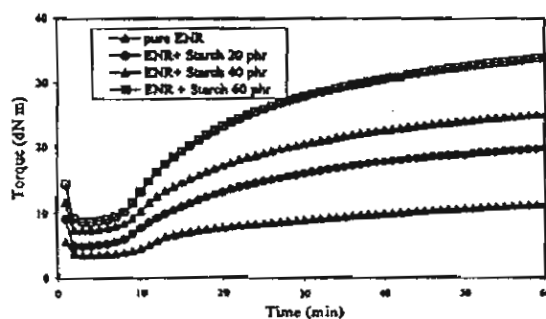
11 Scanning electron micrographs of a pure ENR $\times 100$; b pure ENR $\times 500$; c ENR-60 pphr cassava starch $\times 100$; d ENR-60 pphr cassava starch $\times 500$



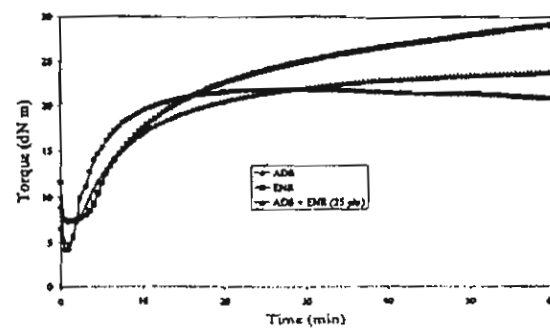
12 Cure curves of ADS at various quantities of cassava starch



14 Maximum torque for ENR, ADS, and ENR-ADS at various levels of cassava starch



13 Cure curves of ENR at various quantities of cassava starch



15 Comparison of cure curves for ENR, ADS, and ENR-ADS at 40 pphr cassava starch

curve with no equilibrium torque was observed. The curing behaviour of ADS with ENR as the compatibiliser was found to be a combination of the curing behaviours of ENR and ADS compounds.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) for research grant contract no. PDF/44/2542.

REFERENCES

1. D. R. BURFIELD, K.-L. KIM, and K. S. LAW: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1661-1673.
2. D. S. CAMPBELL and P. S. FARLEY: *J. Nat. Rubber Res.*, 1995, 10, (4), 242-254.
3. I. R. GELLING: *Rubber Chem. Technol.*, 1985, 58, 86-91.
4. C. S. L. BAKER, I. R. GELLING, and I. NEWELL: *Rubber Chem. Technol.*, 1985, 58, 67-73.
5. I. R. GELLING: 'Epoxidised cis-1,4-polyisoprene rubber', UK Pat. 2 113 692 A; 1982.
6. T. JOHNSON and S. THOMAS: *Polymer*, 1999, 40, 3223-3228.
7. A. MOUSA, U. S. ISHIAKU, and Z. A. M. ISHAK: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 69, (7), 1357-1366.
8. U. S. ISHIAKU, H. ISMAIL, and Z. A. M. ISHAK: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 73, (1), 75-83.
9. C. T. RATNAM and K. ZAMAN: *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 65, (1), 99-105.
10. N. YAMADA, S. SHOJI, H. SASAKI, A. NAGATANI, K. YAMAOUCHI, S. KOHJIMA, and A. S. HUAHIM: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, (3), 855-863.
11. H. ISMAIL and H. H. CHIA: *Polym. Test.*, 1998, 17, (3), 199-210.
12. A. K. MANNA, M. BHATTACHARYA, P. P. DE, D. K. TRIPATHY, S. K. DE, and G. PFEIFFER: *Polymer*, 1998, 39, (26), 7113-7117.
13. B. T. POH, M. F. CHEN, and B. S. DING: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60, (10), 1569-1574.
14. A. K. MANNA, P. P. DE, D. K. TRIPATHY, and S. K. DE: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, (4), 723-730.
15. A. ROYCHOUDHURY and P. P. DE: *Rubber Chem. Technol.*, 1993, 66, (2), 230-241.
16. N. R. MANOI, P. P. DE, S. K. DE, and D. G. PFEIFFER: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, 53, 361-370.
17. U. S. ISHIAKU, Z. A. M. ISHAK, A. A. BAKER, A. S. HASHIM, and B. AZAHARI: *Polym. Degrad. Stab.*, 1997, 33, (1), 73-79.
18. D. BIKIARIS and C. PANAYIOTOU: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 70, (8), 1503-1521.
19. D. BIKIARIS, J. PRINOS, K. KOUTSOPOULOS, N. VOYRUTZIS, E. PAVLIDOU, N. FRANOIS, and C. PANAYIOTOU: *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 59, (1-3), 287-291.
20. R. CHANDRA and R. RUSTGI: *Polym. Degrad. Stab.*, 1997, 56, (2), 185-202.
21. D. ZUCHOWSKA, R. STELLER, and W. MEISSNER: *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 60, (2-3), 471-480.
22. B. O. KANG, S. H. YOON, S. H. LEE, J. E. YIE, B. S. YOON, and M. H. SUH: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60, (11), 1839-1845.
23. M. BHATTACHARYA, U. R. VAIDYA, D. ZHANG, and R. NARAYAN: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 57, 539-554.
24. U. R. VAIDYA, M. BHATTACHARYA, D. RAMKUMAR, M. HAKKARAINEN, A. C. ALBERTON, and S. KARLSSON: *Eur. Polym. J.*, 1996, 32, 999-1010.
25. S. THIEBAUD, J. ABURTO, I. ALRIC, E. BORREDON, D. BIKIARIS, J. PRINOS, and C. PANAYIOTOU: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 65, (4), 705-721.
26. S. C. NG and K. K. CHEE: *Rubber Chem. Technol.*, 1999, 62, 585-590.
27. P. P. KUNDU, A. K. BHATTACHARYA, and D. K. TRIPATHY: *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66, 1759-1765.

ภาคผนวก 2

Nakason, C. Kaesaman, A., Homsin, S., and Kiatkamjonwong, S.
(2001). *Rheological and Curing Behavior of Reactive Blending. I.
Maleated Natural Rubber-Cassava Starch*. J. Appl. Polym Sc., 81(11),
2803-2813.

Online ISSN: 1097-4628 Print ISSN: 0021-8995

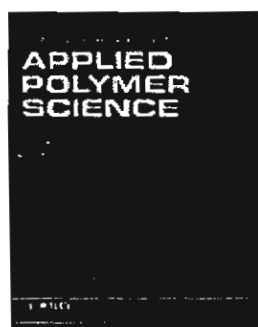
Journal of Applied Polymer Science

Volume 81, Issue 11, 2001. Pages: 2803-2813

Wiley InterScience
EarlyView®

Articles Available Online in Advance of Print
Published Online: 19 Jun 2001

Copyright © 2001 John Wiley & Sons, Inc.



ADD HOT
ARTICLE

ENHANCED
ABSTRACT

PDF
FULL TEXT

HTML
FULL TEXT

Rheological and curing behavior of reactive blending. I. Maleated natural rubber-cassava starch

C. Nakason¹, A. Kaesman¹, S. Homsin¹, S. Kiatkamjornwong^{2*}

¹Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand

²Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

*Correspondence to S. Kiatkamjornwong, Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

Funded by:

• Thailand Research Fund; Grant Number: PDF/44/2542

Keywords

rheological properties; curing behavior; reactive blending; maleated natural rubber, cassava starch

Abstract

Maleated natural rubber (MNR) was prepared and used as a blending composition and a compatibilizer for blending of natural rubber (STR 5L) and cassava starch. The melt rheological behavior in terms of Mooney viscosity, apparent shear stress, and shear viscosity at 100°C were quantified. We found that the pure MNR gave the lower apparent shear stress, shear viscosity than did those of the blends with cassava starch. The rheological data of the MNR blends increased with increasing quantity of cassava starch. The highest value was observed for the blend of MNR. The rheological value was as follows: MNR > STR 5L with MNR (as the compatibilizer) > STR 5L compounds. Furthermore, rheological properties increased with increasing the levels of compatibilizer (MNR). The rheological results were described in terms of intermolecular interaction between the polar groups in the natural rubber and cassava starch molecules. Each rubber blend was compounded, and their curing characteristics were studied. The pure MNR compounds exhibited a long delayed onset of vulcanization for approximately 10 min. The retardation was found, because the accelerator (MBT) reacted with the anhydrides in the compound instead of acting as an accelerator. The retardation was not observed for the compound with the cassava starch. The curing curves for all MNRs were not in equilibrium at a maximum torque, while the pure STR 5L compound gave a curing curve with a maximum torque and a slight reversion. The curing curve for the compound with MNR as the compatibilizer was a combination of the curing curves of MNR and STR 5L. That is, the curve was in equilibrium at the maximum torque and the short delayed action. © 2001 John Wiley & Sons, Inc. *J Appl Polym Sci* 81: 2803-2813, 2001

Received: 6 October 2000; Accepted: 19 January 2001

Digital Object Identifier (DOI)

10.1002/app.1728 [About DOI](#)

References are available in the Enhanced Abstract

Rheological and Curing Behavior of Reactive Blending. I. Maleated Natural Rubber—Cassava Starch

C. NAKASON,¹ A. KAESMAN,¹ S. HOMSI,¹ S. KIATKAMJORNWONG²

¹ Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand

² Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

Received 6 October 2000; accepted 19 January 2001

Published online 00 Month 2001

ORIGINAL
ARTICLE

ABSTRACT: Maleated natural rubber (MNR) was prepared and used as a blending composition and a compatibilizer for blending of natural rubber (STR 5L) and cassava starch. The melt rheological behavior in terms of Mooney viscosity, apparent shear stress, and shear viscosity at 100°C were quantified. We found that the pure MNR gave the lower apparent shear stress, shear viscosity than did those of the blends with cassava starch. The rheological data of the MNR blends increased with increasing quantity of cassava starch. The highest value was observed for the blend of MNR. The rheological value was as follows: MNR > STR 5L with MNR (as the compatibilizer) > STR 5L compounds. Furthermore, rheological properties increased with increasing the levels of compatibilizer (MNR). The rheological results were described in terms of intermolecular interaction between the polar groups in the natural rubber and cassava starch molecules. Each rubber blend was compounded, and their curing characteristics were studied. The pure MNR compounds exhibited a long delayed onset of vulcanization for approximately 10 min. The retardation was found, because the accelerator (MBT) reacted with the anhydrides in the compound instead of acting as an accelerator. The retardation was not observed for the compound with the cassava starch. The curing curves for all MNRs were not in equilibrium at a maximum torque, while the pure STR 5L compound gave a curing curve with a maximum torque and a slight reversion. The curing curve for the compound with MNR as the compatibilizer was a combination of the curing curves of MNR and STR 5L. That is, the curve was in equilibrium at the maximum torque and the short delayed action. © 2001 John Wiley & Sons, Inc. *J Appl Polym Sci* 00: 000–000, 2001

Key words: rheological properties; curing behavior; reactive blending; maleated natural rubber, cassava starch

INTRODUCTION

In recent years, the anhydride grafted polymer has been widely studied. The main interest was

originated in the graft copolymer as the main compositions in a reactive blend,^{1–3} blend compatibilizers^{4–11} or as composite matrices.¹² Thermoplastics, such as polyethylene,^{1,4,6} polystyrene,^{2,3} and polypropylene^{6–12} are the main groups of the materials used as backbones of the graft copolymer.

Reactive blends for various types of starch and synthetic polymers are one of main interesting areas. They are used to produce degradable poly-

Correspondence to: S. Kiatkamjornwong.

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund; contract grant number: PDF/44/2542.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 00, 000–000 (2001)
© 2001 John Wiley & Sons, Inc.

mers. Compatibility of the two different types of polymer is the main concern for the on-going work. There are many approaches used to improve the blend compatibility. One of which is to prepare graft copolymer of vinyl monomers on the starch backbone,¹³ that is, the hydrophobic nature of the starch was increased. An alternative approach is to blend the starch with polymers containing polar functional groups. The special types of the polymer therefore are used as a blend composition or a compatibilizer. Generally, reactive blending of the two polymer takes place by the interaction of the polar functional groups and hydroxyl groups of starch molecules. The physical properties of the blends are therefore improved. There are various types of functional polymer used to prepare polymer blend of starch, for example poly(ethylene-co-acrylic acid),¹⁴ styrene maleic anhydride copolymer,^{2,3} ethylene maleic anhydride copolymer,^{1,4,5} and epoxidized natural rubber.¹⁵ In this work, natural rubber molecules were modified to be a copolymer of natural rubber-maleic anhydride or a maleated natural rubber (MNR). The graft copolymer was then used to prepare reactive blends of natural rubber and cassava starch. Rheological and curing properties of the blends were then investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

The rubber used was the standard Thai natural rubber, STR 5L, manufactured by Thavorn Rubber Industry Co., Ltd., Songkla, Thailand. The maleic anhydride used to prepare maleated natural rubber was manufactured by Riedel-deHaen, Seelze, Germany. The cassava starch used as a blending ingredient was manufactured by Thaiwa Co., Ltd., Rayong, Thailand. The sulphur used as a vulcanising agent was manufactured by Ajax Chemical Co., Ltd, Samutprakan, Thailand. The zinc oxide used as an activator, was manufactured by Global Chemical Co., Ltd, Bangkok, Thailand. The stearic acid used as an activator was manufactured by Petthai Chemical Co., Ltd. The 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) used as an accelerator, manufactured by Shanxian Chemical Co., Ltd, Shandong Province, China.

Preparation of Maleated Natural Rubber

Copolymerization of maleic anhydride and polymer backbone has been normally accomplished

using the free radical initiators, such as peroxide^{1,16-19} and thermal initiation.²⁰ The previous work carried out in our laboratory could be claimed that the higher grafted anhydride on the natural molecules was observed for the system without using peroxide.¹⁹ Therefore, the grafting reaction in this work was performed without a chemical initiator, only shearing action was exploited to generate the free radicals.

The graft copolymer of natural rubber and maleic anhydride was prepared by blending natural rubber and maleic anhydride in an internal mixer at 135°C. Small pieces of the natural rubber, STR 5L, were first dried in a vacuum oven at 40°C for 24 h. The internal mixer was then used to masticate STR 5L at 135°C with a rotor speed of 60 rpm for 2 min. A predetermined quantity of maleic anhydride was then incorporated into the internal mixer. The mixing was continued for 10 min at 135°C. The blended product was then dumped out onto the two-roll mill, sheeted out and cut into small pieces. Various quantities of maleic anhydride (i.e., 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, and 12 phr) were each used to prepare a graft copolymer in this work.

The presence of the anhydride group grafted on the natural rubber backbone was determined using a Perkin-Elmer FTIR spectrometer model 1600. However, unreacted maleic anhydride was first removed by the following procedures. Small pieces of the blended product about 3–4 g were dried at 40°C for 24 h. The sample was then dissolved in 400 mL of toluene and refluxed for 6 h. The mixture was then separated by means of filtration. The filtrate was then reprecipitated by adding excess amount of acetone. The precipitant product was then sheeted out and dried in the vacuum oven at 40°C for 24 h. The sample was redissolved in toluene. A thin film was then coated on an NaCl cell surface. After the toluene was evaporated, FTIR spectra were recorded.

Blending of Maleated Natural Rubber and Cassava Starch

MNR and cassava starch were mixed using a two-roll mill at a mixing temperature of 60°C. Mastication of 100 phr of MNR was first performed for 5 min before incorporating the cassava starch. Mixing was then continued for 5 min. The MNR-cassava starch compound was sheeted out and cut into small pieces. Various quantities of cassava starch (i.e., 0, 20, 40, and 60 phr) were each blended. MNR was also used as a compatibilizer

tapraid5/8e-polyapp/8e-polyapp/8e-orig/8e5115-01a	royerl	S=4	4/9/01	13:17	Art: 9113	Input-cjb(cjb)
---	--------	-----	--------	-------	-----------	----------------

CURING BEHAVIOR OF REACTIVE BLENDING. I 3

Table I Compounding Formulations

Ingredients	Compound 1 (phr)	Compound 2 (phr)	Other Compounds (phr)
Maleated NR	100	—	90/75/50/25/10
STR 5L	—	100	10/25/50/75/90
Zinc oxide	6	6	6
Sulphur	3.5	3.5	3.5
Stearic acid	0.5	0.5	0.5
Mercaptobenzothiazole (MBT)	0.5	0.5	0.5
Cassava starch	0, 20, 40, and 60	0, 20, 40, and 60	0, 20, 40, and 60

for a blend of unmodified natural rubber (STR 5L) and cassava starch. The blend was each prepared using the blending ratio of MNR (phr) to STR 5L (phr) of 90 : 10, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, and 10 : 90, together with various quantities of cassava starch, the same quantity as stated above. The last set of a blend was prepared using 100 phr of STR 5L mixed with various quantities of cassava starch.

Rheological Measurements

Two types of rheological technique were used to characterize the flow properties of rubber melts. They are an SPRI Mooney viscometer (model AC/684/FD) and a Rosand single bore capillary rheometer model RH7. The Mooney viscosities were tested at 100°C using a large rotor, a preheating time of 1 min, and a testing time of 4 min, according to ASTM D1646-89. The result of a typical viscosity was reported as ML(1 + 4, 100°C). Shear properties in terms of shear stress and shear viscosity were measured at a wide range of shear rates using the capillary rheometer. Testing conditions were set at 100°C and the ranges of shear rates of 10 to 1500 s⁻¹. Dimensions of a capillary die used were 2-mm diameter, 32 mm long and a 180° entry angle. Pressure drop across a capillary channel and melt temperature was captured via a data acquisition system. The values of the uncorrected apparent shear stress, apparent shear rate, and apparent shear viscosity were obtained using the derivation of the Poiseuille law for capillary flow²¹:

$$\text{Apparent shear stress (Pa); } \tau = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (1)$$

$$\text{Apparent wall shear rate (s}^{-1}\text{), } \dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\text{Apparent shear viscosity (Pa} \cdot \text{s); } \eta_s = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{\text{app}}} \quad (3)$$

where ΔP is the pressure drop across the channel (Pa), Q is the volumetric flow rate (m³ s⁻¹), R is the capillary radius (m), L is the length of the capillary (m). The value of R and L used in this work were 0.5 mm and 32 mm, respectively.

Curing Behavior of Reactive Blending Product of Maleated Natural Rubber and Cassava Starch

Maleated natural rubber and cassava starch blends were compounded using a standard formulation according to ASTM D3184-89, as shown in Table I. Natural rubber was first masticated using a two-roll mill at the temperature of 60°C for 5 min. Other compounding ingredients were then mixed according to the time schedule given in Table II. Cassava starch was added into the compound at each level of 0, 20, 40, and 60 phr, respectively. The MNR was also used as the compatibilizer. Each MNR and STR 5L at various weight ratios of 90 : 10, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, and 10 : 90 was blended. The blends were mixed with cassava starch and compounded followed by the chemicals and the time schedule given in Tables I and II, respectively. Moreover, the compounding

Table II Mixing Schedule

Descriptions	Mixing Time (min)
Rubber mastication	5
Cassava starch	5
ZnO	2
Accelerator (MBT)	2
Stearic acid	2
Sulphur	2
Compound finishing	5

4 NAKASON ET AL.

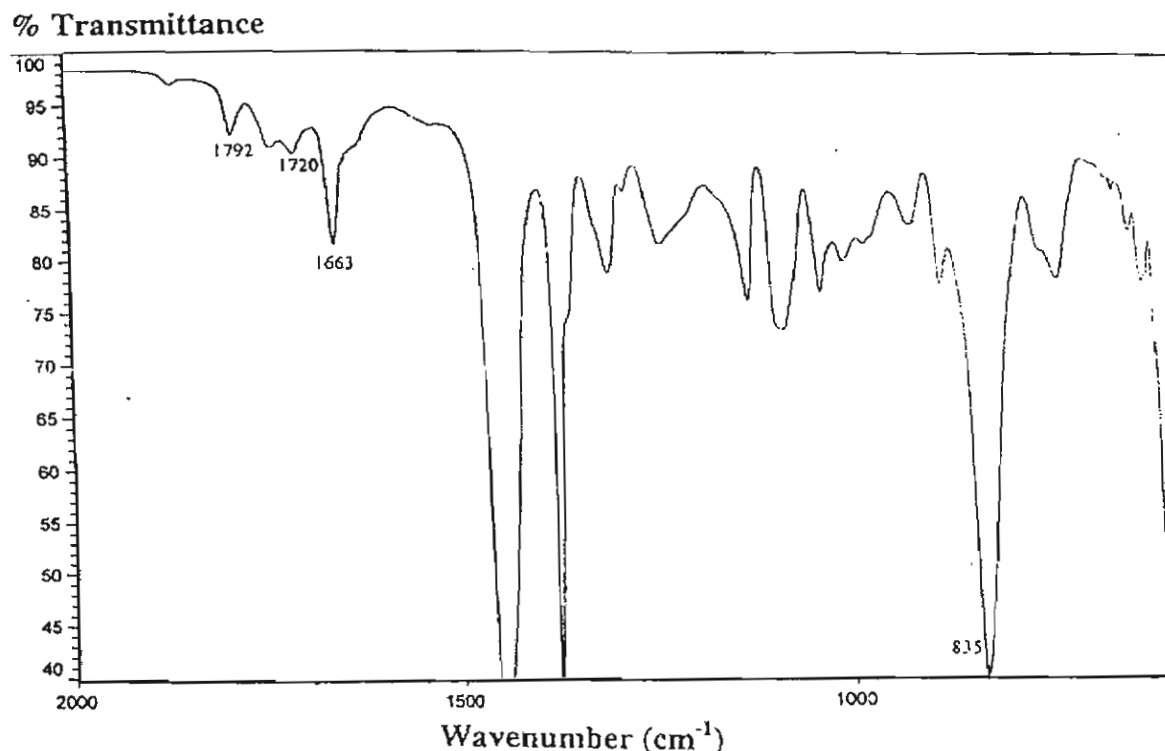


Figure 1 Infrared spectrum of MNR at a level of maleic anhydride of 6 phr.

of unmodified natural rubber, STR 5L, was also prepared for a comparison. Curing behavior was determined at 160°C using a Monsanto oscillating disk rheometer (Model ODR 2000) at 1° arc, according to ASTM D 2084-95.

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of Maleated Natural Rubber

Figure 1 shows the infrared spectrum of maleated natural rubber (MNR), focused on a range of wave numbers of 800 to 2000 cm^{-1} . The anhydride peaks at 1850 and 1780 cm^{-1} disappeared, which indicated that a ring opening reaction of the anhydride group took place at 130°C in the presence of moisture. There was a single peak at 1720 cm^{-1} attributed to the carbonyl group formed by the reaction of the anhydride functional group with moisture. This characteristic peak was unnoticeable when using a nitrogen atmosphere during mixing and blending. The characteristic band of succinic anhydride symmetrical C=O stretch was observed at 1792 cm^{-1} .²² The level of maleic anhydride grafted was determined using the absorbance ratio of the peaks at 1792 to 835 cm^{-1} (*cis*

C=C), as shown in Figure 2. The highest maleic acid content was observed at 6 phr of maleic anhydride used. Therefore, the natural rubber-maleic anhydride copolymer prepared at 6 phr maleic anhydride was used throughout this work without further purification.

Mooney Viscosity of the Blends

Mooney viscometer is commonly used to assess flow behavior of rubber melt in the rubber industry. The Mooney viscosity is proportional to the true shear viscosity at the very low shear rate (approximately 1 to 2 s^{-1}). Figure 3 shows the Mooney viscosities plotted against various quantities of cassava starch. The Mooney viscosity for all types of rubber blends increased with increasing concentrations of cassava starch. However, at the same concentration of starch added, the blend of MNR shows the highest Mooney viscosity, while the blend of MNR/STR 5L with the MNR as a compatibilizer shows the value between blends of pure STR 5L and MNR. Moreover, the highest gradient of Mooney viscosity curve for the blend of pure MNR was observed, while the blend of STR 5L show the lowest gradient. This may be attributed to the polar nature of anhydride groups pres-

tapraid5/8e-polyapp/8e-polyapp/8e-orig/8e5115-01a	royerl	S=4	4/9/01	13:17	Art: 9113	Input-cjb(cjb)
---	--------	-----	--------	-------	-----------	----------------

CURING BEHAVIOR OF REACTIVE BLENDING. 1 5

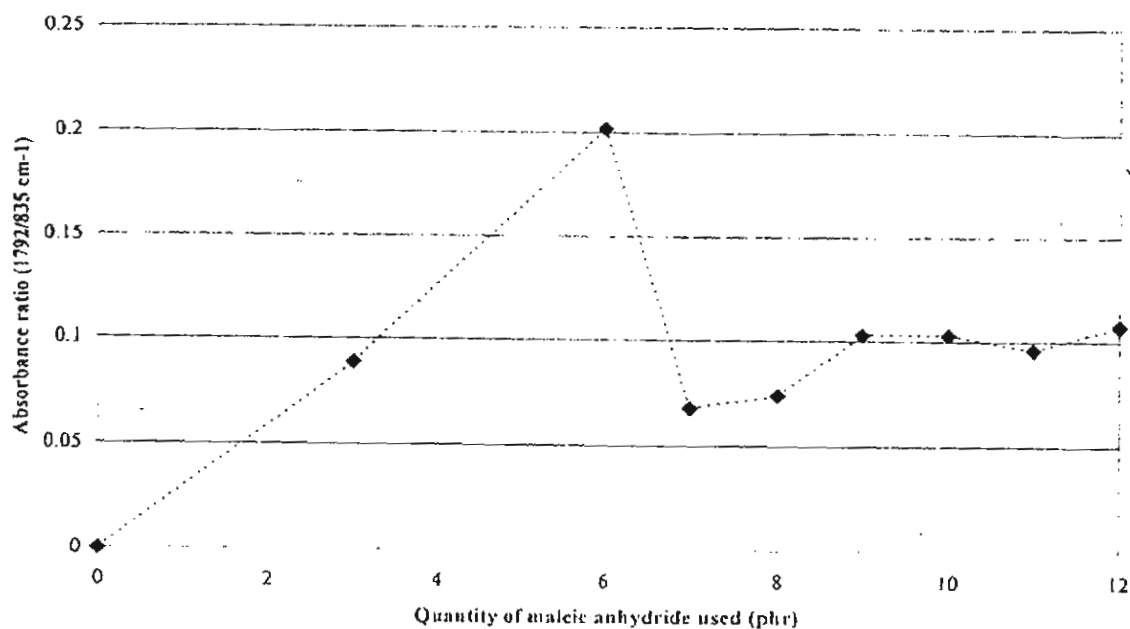


Figure 2 Absorbance ratio of the transmission peaks at 1792 to 835 cm⁻¹.

Figure 2 Please supply.

ence in the MNR molecules and hydroxyl groups in the cassava starch molecules. The formation of intermolecular forces between those polar groups

might occur. The blend of pure MNR, therefore, exhibits the highest chemical interaction between those groups, while pure STR 5L shows a poor

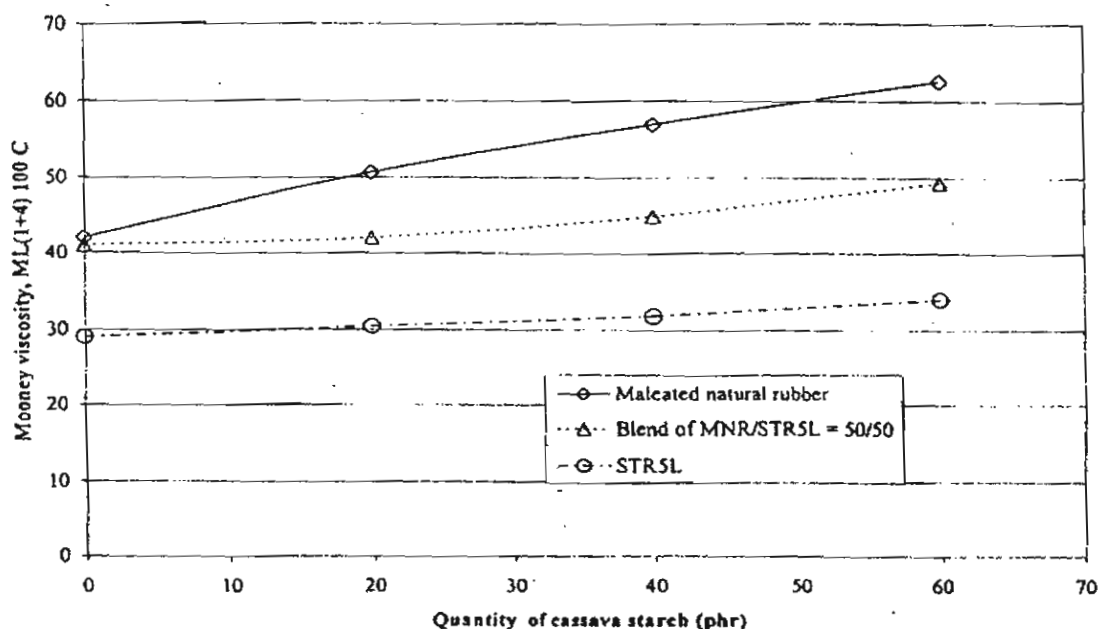


Figure 3 Mooney viscosity of rubber blends for various quantities of cassava starch.

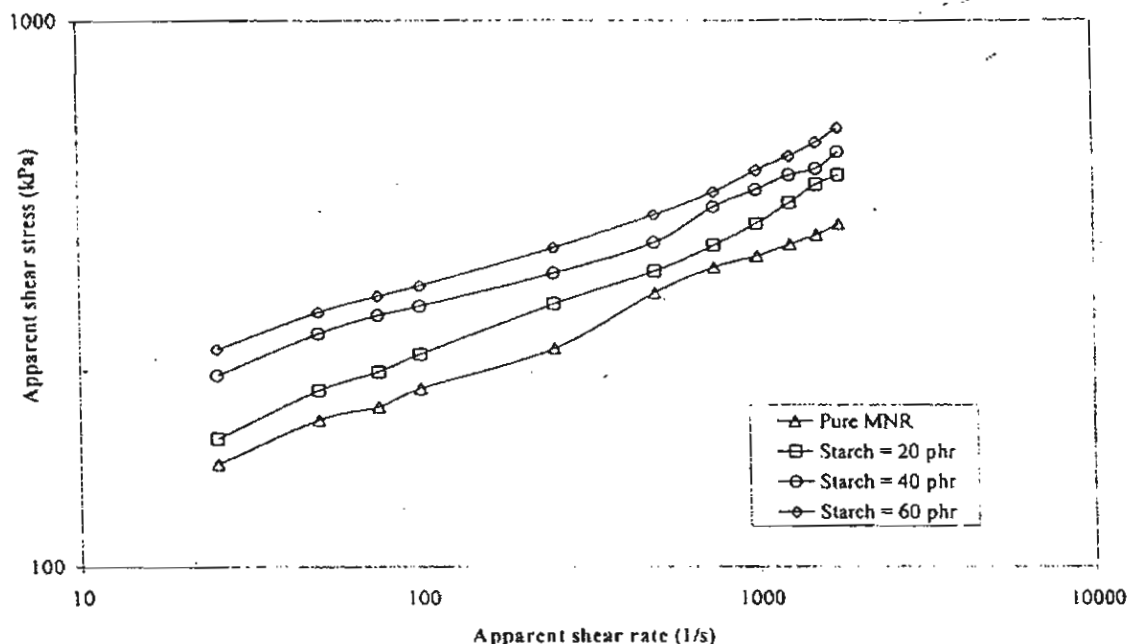


Figure 4 Relationship between apparent shear rate and apparent shear stress of MNR blended with various quantities of cassava starch.

interaction because of the difference in chemical natures. MNR is apparently used as the compatibilizer for the blends of natural rubber and cassava starch, because the formation of chemical interaction between polar groups in MNR molecules and polar groups in the cassava starch molecules was established. The nonpolar part of MNR molecules was presumably miscible with the nonpolar moieties of natural rubber molecules. Therefore, the Mooney viscosity for the blend of STR 5L with ENR as a compatibilizer was higher than those of the blends of pure STR 5L.

Effect of the Apparent Shear Rate on the Apparent Shear Stress and the Apparent Shear Viscosity

Figure 4 compares the effect of apparent shear rate on apparent shear stress for the blends of MNR at various levels of cassava starch, shown as a logarithmic plot. A linear flow curve (a plot of shear rate vs. shear stress) for all sets of test was observed. This corresponds to the power law equation proposed by Ostwald.²³ The apparent shear stress was apparently increased with the apparent shear rate. Moreover, at a given shear rate, the shear stress increased with increasing concentrations of cassava starch. That is, the higher flow curve was found when the increasing

concentration of cassava starch was incorporated into the blends. The addition of cassava starch also increased the apparent viscosity, as shown in Figure 5. This implies that a higher pressure was needed during a melt flow in the capillary. The shear thinning behavior of the flow was observed. That is, the apparent viscosity decreased with an increase in the apparent shear rate indicating a pseudoplastic behavior of the blend. Therefore, the shear stress was required to cause the flow to become smaller when the rate of shear increased. The increase in shear viscosity and shear stress might be due to the chemical interaction between the maleated natural rubber and cassava starch molecules. That is, MNR molecules probably cause the formation of a chemical bonding between the anhydride group and hydroxyl groups of cassava starch molecules. The formation of intermolecular forces is therefore expected to increase upon increasing the concentration of cassava starch. As a consequence, the polymer molecules could not be easily deformed under the shearing action for a capillary flow in the extruder. This observation is in agreement with the result reported earlier on the rheological properties of the polymer blend of epoxidized natural rubber (ENR) and cassava starch.¹⁵

tapraid5/8e-polyapp/8e-polyapp/8e-orig/8e5115-01a	royerl	S=4	4/9/01	13:17	Art: 9113	Input-cjb(cjb)
---	--------	-----	--------	-------	-----------	----------------

CURING BEHAVIOR OF REACTIVE BLENDING. I 7

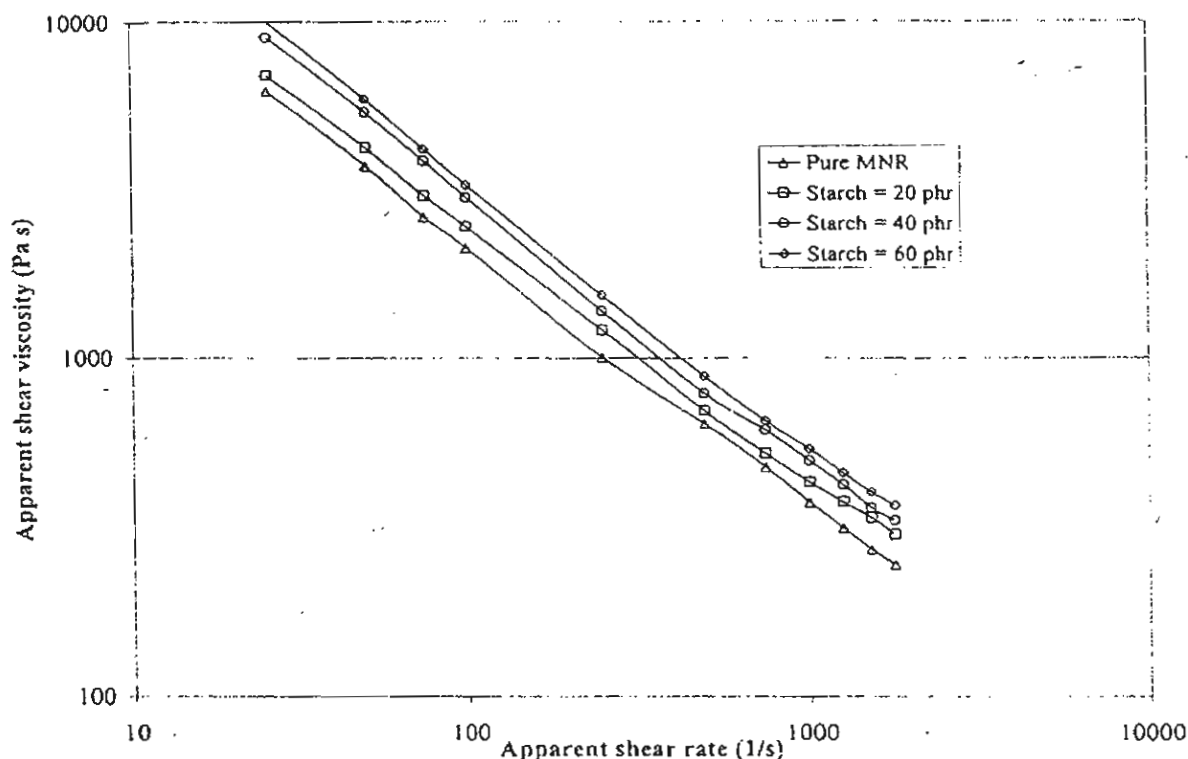


Figure 5 Relationship between apparent shear rate and apparent shear viscosity of MNR blended with various quantities of cassava starch.

Figure 6 shows the effect of apparent shear rate on apparent shear stress for the blends of MNR at 40 phr of cassava starch and at various ratios of MNR to STR 5L. The flow behavior according to the power law relationship was also observed. The blend of STR 5L exhibited the lowest flow curve, while the blend of pure MNR gave the highest flow curve. Furthermore, the apparent shear stress increased with increasing the concentrations of MNR as the compatibilizer. That is, the higher flow curve was found for the blend using higher concentrations of MNR. The chemical interaction between the polar groups of MNR and cassava starch molecules might be responsible for different level of shear stresses.

Curing Characteristics

Curing behavior for each set of rubber compound was investigated using Monsanto, oscillating disk rheometer, ODR 2000. Curing curves or rheometer curves were the plots of relationships for the force required to oscillate the disk as a function of time. The force (i.e., in this case a torque) is proportional to the stiffness or shear modulus of the rubber specimen. Figure 7 shows curing curves

for the STR 5L compound blended with various quantities of cassava starch. The stiffness of the blends first decreased during the specimen's warm up time, approximately 3 min. The stiffness then abruptly increased due to vulcanization. The curing curve of the STR 5L blended with cassava starch is a curing curve with the maximum torque and a slight reversion at the final stage of the test. The level of the reversion is seemingly less for the compound of higher cassava starch added. The reversion has been widely accepted that because some crosslink structures were destroyed by a continuous rotor oscillation after the maximum curing.²⁴ The vulcanization of the STR 5L compounds therefore consists of four reaction phases: the delayed onset of vulcanization (scorch), undercuring, optimum vulcanization, and overcuring with reversion tendencies. The stiffness of the STR 5L compound also found dependence on the concentrations of cassava starch added in the compounding formulation.

Different curing curves were observed for the MNR compounds as shown in Figure 8. The pure MNR compound exhibited a long delayed onset of vulcanization, that is, the stiffness decreased and

tapraid5/8e-polyapp/8e-polyapp/8e-orig/8e5115-01a	royer1	S=4	4/9/01	13:17	Art: 9113	Input-cjb(cjb)
---	--------	-----	--------	-------	-----------	----------------

8 NAKASON ET AL.

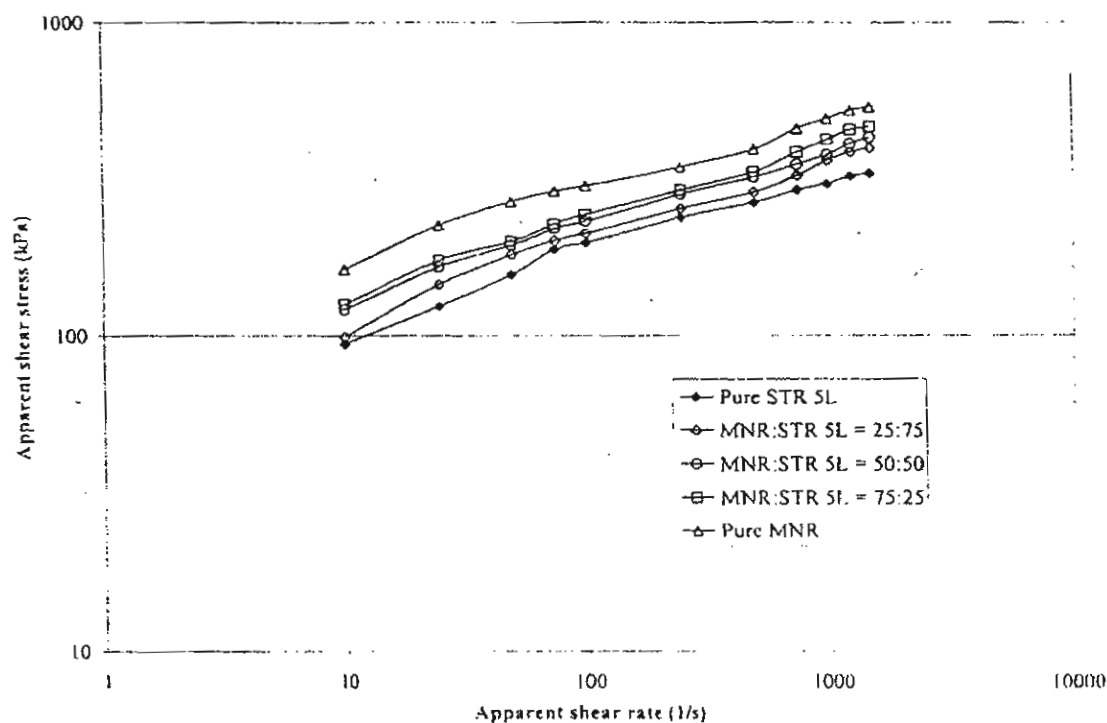


Figure 6 Relationship between apparent shear rate and apparent shear stress of rubber blends at the quantity of starch of 40 phr and different ratios of MNR to STR 5L.

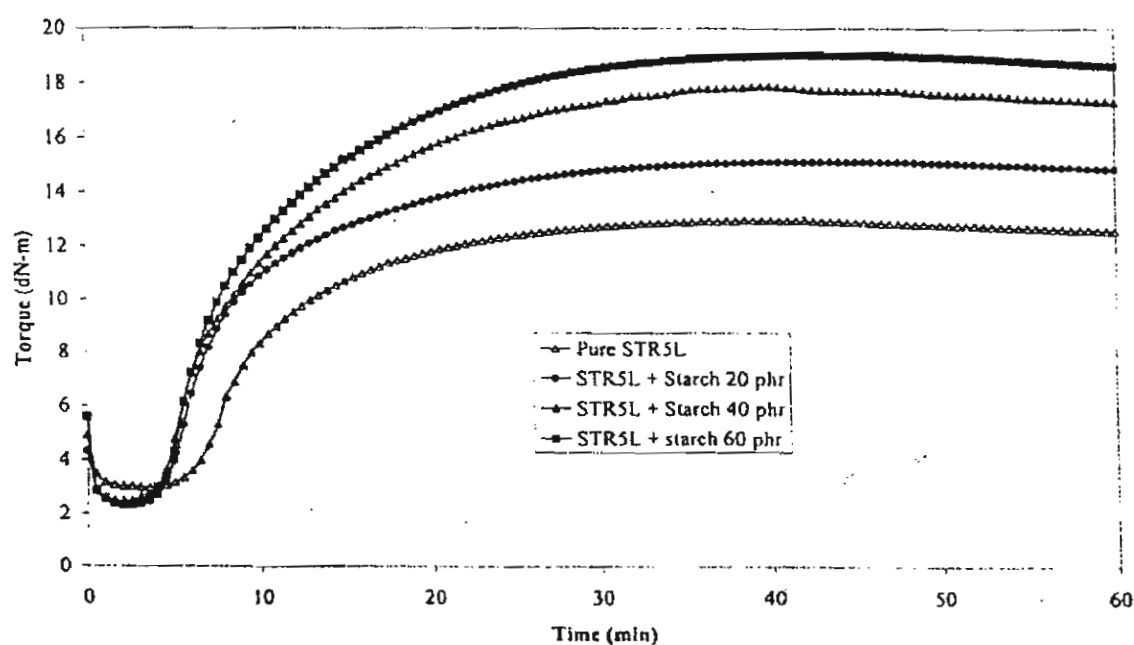


Figure 7 Cure curve of natural rubber (STR 5L) compounds with various quantities of cassava starch.

tapraid5/8e-polyapp/8e-polyapp/8e-orig/8e5115-01a	royer1	S=4	4/9/01	13:17	Art: 9113	Input-cjb(cjb)
---	--------	-----	--------	-------	-----------	----------------

CURING BEHAVIOR OF REACTIVE BLENDING. I 9

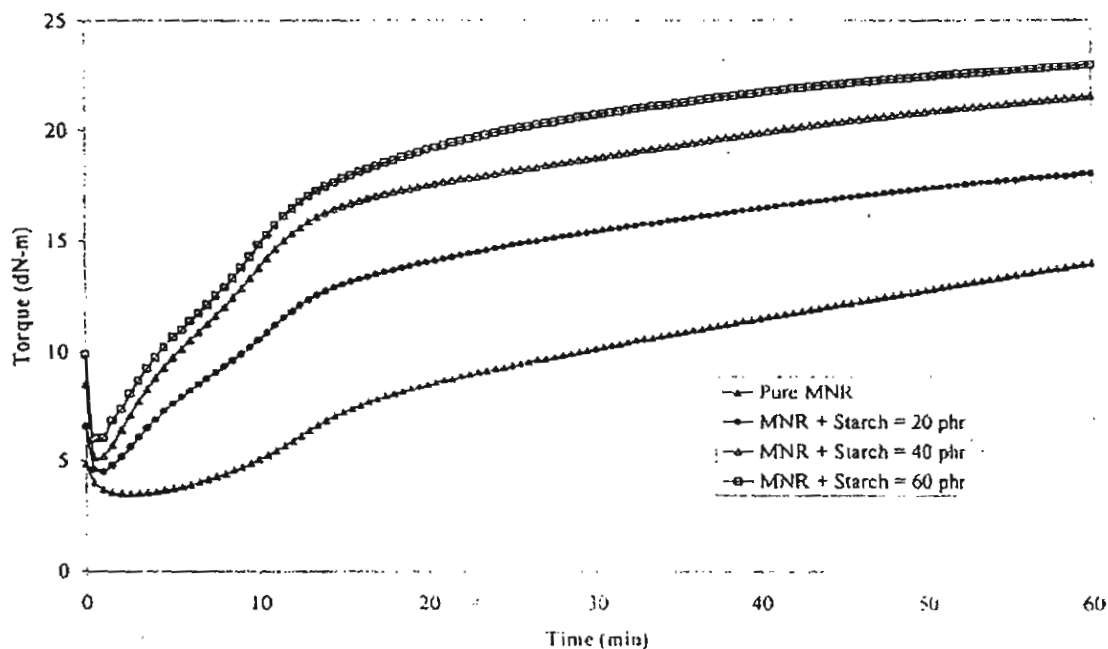


Figure 8 Cure curve of maleated natural rubber (MNR) compounds with various quantities of cassava starch.

became almost constant for approximately 10 min before an increase because of the onset of vulcanization. The intensive retardation for the curing of mercapto-accelerator (such as, MBT) was

widely accepted because of the presence of acids or anhydrides in the rubber compound.¹³ A reaction between MBT and free maleic anhydride molecules and/or succinic acid (from a ring-open-

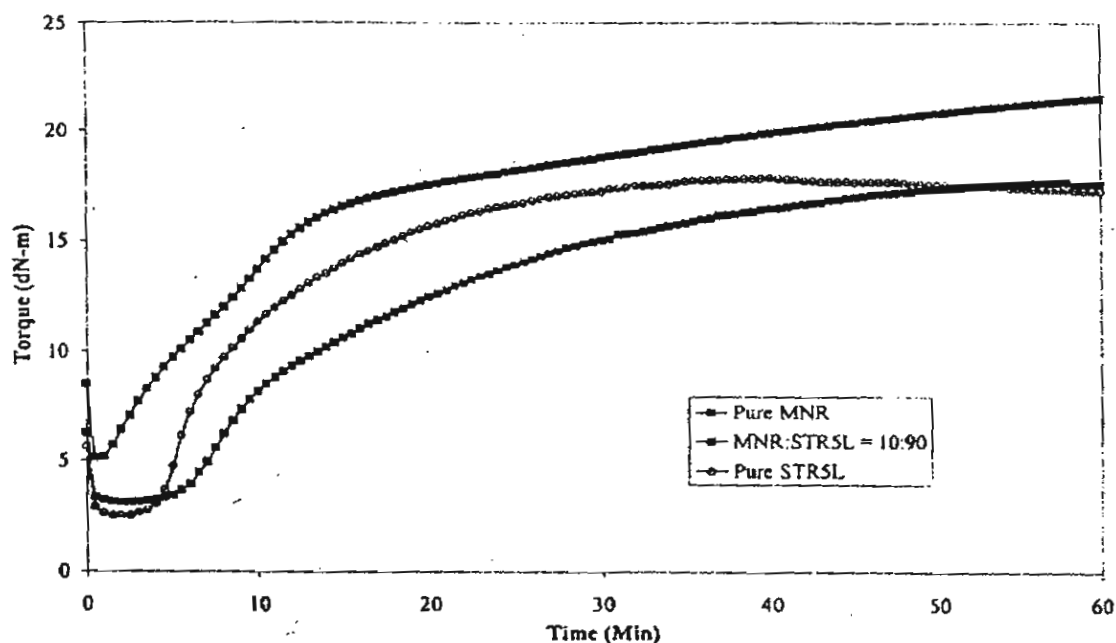


Figure 9 Comparison of the cure curve for MNR, STR5 L, and STR 5L with MNR as the compatibiliser at a level of cassava starch of 40 phr.

ing reaction of the grafted maleic anhydride) was the main reason for the delayed onset of vulcanization. However, incorporation of cassava starch shortened the delay action time from approximately 1 to 10 min, because some parts of the free maleic anhydride and the grafted succinic acid reacted with the cassava starch molecules. The MBT, therefore, played a significant role as an accelerator in the vulcanization process. Nonetheless, succinic side groups and free maleic anhydride still influenced the curing characteristics of MNR compounds. Consequently, all curing curves in Figure 8 were not in equilibrium at the maximum torque. The stiffness still increased with increasing testing times. The higher stiffness rubber compounds was also observed when increasing the concentrations of cassava starch. This may be attributed to different levels of the chemical interaction between the polar groups of the two types of polymer.

Comparison of curing curves at 40 phr of cassava starch is shown in Figure 9. The compound of MNR exhibited the shortest delayed onset of vulcanization, while the STR 5L and STR 5L with MNR as the compatibilizer (10 phr) gave the similar curing curve at the beginning stage. The curing curve for MNR at 40 phr of cassava starch was not in equilibrium at the maximum torque even the highest torque was observed at the testing time of 60 min. Also, the curing curve of the STR 5L blended with 40 phr of cassava starch gave a maximum torque and a slight reversion, as stated previously. The curing curve of STR 5L with MNR as the compatibilizer (10 phr) exhibited a combination characteristic between the curing curves of MNR and STR 5L compound. It is certain that the curve is in equilibrium at the maximum torque.

CONCLUSION

Natural rubber-maleic anhydride graft copolymer was successfully prepared and used as blending compositions and compatibilizers. The chemical interaction between the polar groups in the NR graft copolymer and cassava molecules is responsible for the characteristics of the Mooney viscosity, apparent shear stress, and shear viscosity of the blends. The Mooney viscosity, apparent shear stress, and shear viscosity of the MNR blended were highest at a given concentration of cassava starch. The blends with MNR as the compatibilizers, at a given level of cassava starch,

exhibited the rheological behavior between the blends of pure STR 5L and pure MNR. Curing characteristic was also related to the chemical interaction between the polar groups presence in the compound. The curing curve of pure MNR without cassava starch gave the long delayed onset of vulcanization (10 min), but it was shortened by adding the cassava starch. The reaction of the accelerator (MBT) with the free maleic anhydrides, and grafted succinic acid were the reason of the long delayed action. The equilibrium at the maximum torque was not observed for the curing of MNR compounds with and without cassava starch. However, the short delayed onset of vulcanization and the equilibrium at the maximum torque were found in the blend of STR 5L with MNR at 10 phr of the compatibilizer. It is concluded that the curing curve was apparently a combination between the curves of the pure STR 5L and pure MNR compounds.

The authors thank the Thailand Research Fund for the research grant as a postdoctoral fellowship, contract number PDF/44/2542.

REFERENCES

- Chandra, R.; Rustgi, R. *Polym Degrad Stabil* 1998, 60, 471.
- Bhattacharya, M.; Vaidya, U. R.; Zhang, D.; Narayan, R. *J Appl Polym Sci* 1995, 57, 539.
- Vaiya, U. R.; Bhattacharya, M. *J Appl Polym Sci* 1994, 52, 617.
- Bikiaris, D.; Panayiotou, C. *J Appl Polym Sci* 1998, 70, 1503.
- Bikiaris, D.; Prinos, J.; Koutsopoulos, K.; Vouroutzis, N.; Pavlidou, E.; Frangis, N.; Panayiotou, C. *Polym Degrad Stabil* 1998, 59, 287.
- Chen, X.; Guo, Q.; Mi, Y. *J Appl Polym Sci* 1997, 69, 1891.
- Oksman, K.; Clemons, C. *J Appl Polym Sci* 1998, 67, 1503.
- Rana, A. K.; Mandal, A.; Mitra, B. C.; Jacobson, R.; Rowell, R.; Banerjee, A. N. *J Appl Polym Sci* 1998, 69, 329.
- Park, B.-D.; Balatinez, J. *Polym Comp* 1997, 18, 79.
- Amash, A.; Zugenmaier, P. *Polymer* 1999, 41, 1589.
- Oksman, K.; Clemons, C. *J Appl Polym Sci* 1997, 67, 1503.
- Mi, Y.; Chen, X.; Guo, Q. *J Appl Polym Sci* 1996, 64, 1267.
- Fanta, G. F. In *Block and Graft Copolymer*; Ceresa, R. J., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1973, p 1, vol. 1.

tapraid5/8e-polyapp/8e-polyapp/8e-orig/8e5115-01a	royerl	S=4	4/9/01	13:17	Art: 9113	Input-cjb(cjb)
---	--------	-----	--------	-------	-----------	----------------

CURING BEHAVIOR OF REACTIVE BLENDING. I 11

14. Otey, F. H.; Westhoff, R. P.; Doane, W. M. *Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1980, 19, 592.
15. Nakason, C.; Kaesaman, A.; Wongkul, T.; Kiatkamjornwong, S. *Plast Rubber Comp*, submitted.
16. Wang, Y.; Ji, D.; Yang, C.; Zhang, H.; Qin, C. *J Appl Polym Sci* 1994, 52, 1141.
17. De Roover, J.; Schlavens, M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A. *J Appl Polym Sci* 1995, 33, 829.
18. Severini, F.; Pegoraro, M.; Yuan, L.; Ricca, G.; Fanti, N. *Polymer* 1999, 40, 7059.
19. Saedan, M.; Navarat, T.; Sombat, A. Grafting of Maleic Anhydride on Natural Rubber Molecules in a Molten State; The National Research Council of Thailand (NRCT): Bangkok, 1997, p 49.
20. Yao, Z.; Li, B.-G.; Cao, K.; Pan, Z.-R. *J Appl Polym Sci* 1998, 67, 1905.
21. Cogswell, F. N. *Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice*; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 1981, p 24.
22. Schlavens, M.; Franquinet, P.; Carlier, V.; Verfaille, G.; Legras, R.; Laurent, M. *Polymer* 2000, 41, 1989.
23. Han, C. D. *Rheology in Polymer Processing*; Academic Press: New York, 1976, p 106.
24. Hofmann, W. *Rubber Technology Handbook*; Hanser Publishers: Munich, 1994, p 221.

ภาคผนวก 3

Nakason, C. Kaesaman, A., Samoh, Z., Homsin, S. and Kiatkamjonwong, S. (2001). *Rheological Properties of Maleated Natural Rubber Blends*, J. Polym. Sc., Part B: Polymer Physics, accepted.

Rheological Properties of Maleated Natural Rubber and Natural Rubber Blends.

C. Nakason^{1*}, A. Kaesaman¹, Z. Samoh¹, S. Homsin¹ and S. Kiatkamjornwong²

*Correspondence author, ¹Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand, ²Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.

Abstract

Two types of natural rubber (ADS and STR 5L) were used to prepare maleated natural rubber (MNR). Melt rheological properties of MNRs (i.e. MNR-ADS and MNR-STR) and their blends with the same type of natural rubber were quantified. We found that the Mooney viscosities of MNR-ADS/ADS blends were higher than those of MNR-STR/STR 5L blends. The log additive rule was applied to the Mooney viscosity data. Positive deviation blends (PDB) were observed. A power law model was also applied to the shear flow data at a wide range of shear rates. The pseudoplastic (shear-thinning) behavior for all sets of MNR/NR blends were observed with the power law index, n , lower than 1. According to the log additive rule, plots of the consistency index against MNR levels in the blends also indicated positive deviation blends. Shear viscosity data of the blends also confirmed the shear-thinning behavior and the positive deviation blends. From the rheological property point of view of rheological properties, we therefore concluded that the MNR/NR blends were compatible.

Keyword: natural rubber, maleated natural rubber, standard Thai rubber, STR 5L, air dried sheet (ADS), power law index, log additive rule.

INTRODUCTION

Graft copolymer of maleic anhydride with synthetic and natural polymers have been widely studied in recent years. The copolymer products have been used as the main component in reactive blends,¹⁻³ blend compatibilizers⁴⁻¹¹ or composite matrices.¹² Thermoplastic materials¹⁻¹² are widely used as backbones of the graft copolymers. However, elastomeric backbones, such as EPDM rubber¹³⁻¹⁶ and natural rubber^{17-19, 23, 25-26} have also been studied. Graft copolymerization of maleic anhydride onto the polymeric backbone has been prepared by a free radical initiator^{1, 20-23} or thermal initiator.²⁴ The graft copolymerization of maleic hydride onto the natural rubber molecules was carried out in molten^{19, 23, 25-26} or solution states.¹⁷⁻¹⁸ The initiation system used was peroxide initiator^{17-18, 23} or the shearing action^{19, 23, 25-26} of the materials in an internal mixer at high temperatures.

In this work, natural rubber was modified by grafting different contents of maleic anhydride using the shearing action. Two types of natural rubber were used as the backbones; standard Thai rubber, STR 5L and air-dried sheet (ADS). Rheological properties of maleated natural rubber products and their blends with the original type rubber were characterized.

EXPERIMENTAL

Materials

The rubber used were standard Thai natural rubber, STR 5L (manufactured by Thavorn Rubber Industry Co., Ltd., Songkla, Thailand), and air dried sheet, ADS (manufactured by Karn Yang Co., Ltd., Songkla, Thailand). The maleic anhydride used to prepare maleated natural rubber was manufactured by Riedel-de Haen, Seelze, Germany.

Preparation of maleated natural rubber

The grafting reaction of maleic anhydride has been prepared by a free radical initiator or thermal initiator. However, from previous work carried out in our laboratory, we found more grafted MA on NR molecules for the system without using peroxide as an initiator.²³ Moreover, the gel content of the MNR was very high for the system using the peroxide initiator. The gel content in MNR caused difficulties in characterization and further process operations. Carone et al.²⁵ also successfully prepared maleated natural rubber by mixing natural rubber and maleic anhydride in an internal mixer at high temperature. In this work, therefore shearing action was used to generate the free radicals. This accomplished by blending natural rubber (ADS or STR 5L) and maleic anhydride in an internal mixer at 135°C. The details of the process and characterization techniques of MNR products were described in a previous article.²⁶ Various quantities of maleic anhydride (i.e. 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11 and 12 phr) were used to prepare graft copolymers in this work. We refer to MNR prepared using ADS as MNR-ADS and that using STR 5L as MNR-STR.

Blending of maleated natural rubber and natural rubber

Two sets of rubber blends were prepared and blended with their respective natural rubber. The first set was MNR-ADS blended with ADS. Another was MNR-STR blended with STR 5L. The mixing was performed using a two-roll mill at a mixing temperature of 60°C. Details of blending compositions are given in Table 1. Mastication of NR was first performed for 5 minutes before incorporating the maleated natural rubber. Mixing was

then continued for 5 minutes. The NR-MNR compound was sheeted out and cut into small pieces for a rheological test.

Rheological measurements

Two types of rheological techniques were used to characterize the flow properties of the rubber blends. We used a SPRI Mooney viscometer (model AC/684/FD) and a Rosand single bore capillary rheometer, model RH7. The Mooney viscosities were tested at 100°C using a large rotor, a preheating time of one min and a testing time of four min. The tests were performed according to ASTM D1646-89 (2000). The typical viscosity was reported as ML (1+4, 100°C). A Rosand single bore capillary rheometer was used to characterize shear flow properties in terms of shear stress and shear viscosity. The tests were carried out at a wide range of shear rates (10 to 1500 s⁻¹) at a test temperature of 100°C. Dimensions of the capillary die used were a 2-mm diameter, 32-mm length and 180° entry angle with the aspect ratio (L/D) of 16:1. The material was first preheated in a barrel for 5 min under a pressure of approximately 3-5 MPa to get a compact mass. The excess material was then automatically purged until no bubbles were observed. The test was then carried out at a set shear rate in a program via a microprocessor. During the test, the pressure drop across a capillary channel and melt temperature was captured via a data acquisition system. The apparent values of shear stress, shear rate and shear viscosity were calculated using the derivation of the Poiseuille law for capillary flow:²⁷

$$\text{Apparent wall shear stress (Pa); } \tau = \frac{R\Delta P}{2L} \quad (1)$$

$$\text{Apparent wall shear rate (s}^{-1}\text{);} \quad \dot{\gamma}_{app} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\text{Apparent shear viscosity (Pa s);} \quad \eta_s = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{app}}, \quad (3)$$

where ΔP is the pressure drop across the channel (Pa), Q is the volumetric flow rate ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), R is the capillary radius (m), and L is the length of the capillary (m). The values of R and L used in this work were 1 mm and 32 mm, respectively.

The true wall shear stress was obtained via a Bagley correction. This was done by measuring the pressure drop (P_0) across a zero-length die ($L/D \approx 0$) with the same die diameter and entrance angle. The true shear stress was then calculated:²⁷

$$\text{True shear stress (Pa)} \quad \tau_{true} = \frac{(P_L - P_0)}{2L} R \quad (4)$$

where P_L is the pressure drop across the channel of long die ($L/D=16$) (Pa), P_0 is the pressure drop across the zero length die ($L/D \approx 0$) (Pa).

The true wall shear rate was obtained by applying the Rabinowitsch correction:

$$\text{True wall shear rate (s}^{-1}\text{)} \quad \dot{\gamma}_{true} = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_{app}, \quad (5)$$

where n is the power law index obtained from the slope of the line plots between $\log(\tau)$ and $\log(\dot{\gamma}_{app})$.

True shear viscosity was therefore calculated as follows:

$$\text{True wall shear viscosity (Pa s)} \quad \eta_{True} = \frac{\tau_{True}}{\dot{\gamma}_{True}} \quad (6)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Mooney viscosities

The Mooney viscosity is proportional to the true shear viscosity at very low shear rates (approximately 1 to 2 s⁻¹). Fig. 1 shows the Mooney viscosity plotted as a function of MNR level in the blend compositions. It was found that the Mooney viscosities of MNR-ADS blends were higher than those of MNR-STR blends for all blend compositions.

For the same set of blends, the Mooney viscosity first increased with increasing level of MNR, and then decreased after the MNR level higher than 50% by weight. The maximum Mooney viscosity values were therefore observed in the range of MNR/NR ratios at 25/75 to 50/50 for both sets of blends. The Mooney viscosities of the MNR and natural rubber blends indicate positive deviation blends (PDB), according to the following log additive rule:²⁸⁻³¹

$$\log \eta_B = \sum_i w_i \log \eta_i, \quad (7)$$

where η_i and η_B are the viscosity of the i -th component and that of the blend and w_i is the weight fraction of the i -th component.

Compatible blends lead to the positive deviation in rheological properties, such as the viscosity, die swell, etc., and are termed positive deviation blends (PDB).²⁹⁻³¹ It is therefore concluded that the blends of MNR-ADS/ADS and MNR-STR/STR were compatible blends.

Shear flow properties

Fig. 2 and Fig. 3 show the effect of the apparent shear rate on apparent shear stress for various blend compositions of MNR-ADS and MNR-STR, respectively, shown as logarithmic plots. Straight lines of the flow curve (shear rate versus shear stress) were observed for all sets of the test. The results corresponded to the power law equation proposed by Ostwald:³²

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n, \quad (8)$$

where n is the power law index or the flow behavior index, and K is the consistency or viscosity coefficient index.

From the linear relation in the log-log scale, one can get the slope (n) and intercept (K) result, which are given in Table 2. Plots of the n and K values against the level of MNR in the blend compositions are illustrated in Figs. 4 and 5, respectively. The n value was found to be quite constant over the shear rate ranges studied. Moreover, for all blend compositions, the flow behavior indices were lesser than 1, which indicated pseudoplastic (shear-thinning) behavior. It was also found that the values of n for MNR-ADS/ADS blends were all higher than those of MNR-STR/STR 5L blends. This indicated the greater pseudoplasticity in the flow of melts of MNR-

STR/STR 5L blends. The value of $n < 1$ also reflects the deviation of the flow profiles from uniform parabolic patterns (i.e., $n = 1$ for Newtonian flow) to plug-like flow profiles.³³ The MNR/NR blends in this work exhibited very low n value (i.e., $n < 0.25$). Therefore, the highly shear-thinning fluid flowed through the capillary almost as a plug moving at a uniform speed as the melt was sliding down against the channel wall. The consistency index, K , is a Newtonian viscosity if $n = 1$. By definition, the K value is related to the zero-shear viscosity (i.e., shear viscosity at shear rate of zero) of the flowing rubber blends. We found that pattern of the consistency index plotted against the level of MNR in the blend composition was very similar to that of Mooney viscosity (Fig. 1). That is, the K values of MNR-ADS/ADS blends were higher than those of MNR-STR/STR 5L blends. The log additive rule (Eq. 7) was also applicable to the plot of consistency index vs. level of MNR. The positive deviation blend (PDB) phenomenon was again observed. Therefore, the compatibility of blends of MNR and NR were confirmed.

Figure 6 compares the apparent shear stress of pure STR 5L, pure ADS and the corresponding types of MNR. It was found that, at a given shear rate, the pure STR 5L exhibited slightly higher shear stress than that of pure ADS. In contrast, the apparent shear stress of the MNR-ADS was 1.5 times higher than that of MNR-STR. This may be attributed to the difference in chemical and mechanical treatments in the raw rubber production processes. In production of an air-dried sheet (ADS), dilute solutions of formic acid and sodium metabisulphite were added in the coagulation process.³⁴ The rubber sheet was then made, followed by a drying process using a hot air oven. The formic acid and sodium metabisulphite were also used in the production of the block rubber (i.e., STR 5L). Furthermore, others chemical, such as

aromatic or castor oil and secondary preservatives were used to improve the quality of the block rubber products. These chemicals played significant roles in the retardation of the free radical reaction during the graft copolymerization of maleic anhydride and natural rubber. Therefore, at the same level of maleic anhydride, the quantity of grafted anhydride groups on the STR 5L molecules was lower than that for ADS. This proved by observing the absorbance ratio of the infrared spectra at the wave numbers of 1792 to 835 cm^{-1} , as described in detail in our previous article²⁶. We found that, for the system using maleic anhydride of 6 phr, the absorbance ratios were 0.20 for MNR-STR and 0.32 for MNR-ADS. Different mechanical treatments were an additional main reason for the lower shear stress and viscosity of MNR-STR. The production of STR 5L was performed under a number of shearing steps. Therefore, the molecular weight of natural rubber molecules in STR 5L might be lower than for ADS.

Figs 7 and 8 show the apparent shear viscosity at various apparent shear rates for MNR-STR/STR 5L and MNR-ADS/ADS blends, respectively. The pseudoplastic behavior in the flow of all types of blends was observed. That is, the apparent shear viscosity decreased with an increase in the apparent shear rate. Therefore, the shear stress was produced to cause the flow to become small when the rate of shear increased.

Fig. 9 compares true shear viscosities at the true shear rates of 50, 100 and 500 s^{-1} . According to the log additive rule, positive deviating blending (PDB) was observed, particular at a low shear rate. The results confirmed that the blends of MNR and NR (ADS or STR) were compatible. The positive deviation of the shear viscosity curves (Fig. 9) agrees with the plots of Mooney viscosity (Fig. 1) and the consistency index (Fig. 5). We therefore concluded that the true shear viscosity (Fig. 9), the Mooney

viscosity (Fig. 1) and the zero shear viscosity (Fig 5) for the MNR/NR blends could be applied to identify the blend compatibility.

CONCLUSIONS

Graft copolymers of natural rubber and maleic anhydride were successfully prepared. Mooney viscosity, shear stress and shear viscosity of MNR-ADS/ADS blends at a given blend composition were higher than the values obtained from MNR-STR/STR 5L blends. This related to the chemical reactions of some chemical species added during the production process of STR 5L. The log additive rule was applied to characterize the blend compatibility. We found that the plots of Mooney viscosity, true shear viscosity and consistency index against the blend composition indicated positive deviation blends. From a rheological point of view, we therefore concluded that the MNR/NR blends were compatible. According to the power law model, the entire sets of rubber blends exhibited very high pseudoplasticity ($n < 0.25$). Furthermore, the blends of MNR-STR/STR 5L showed lower n values, and higher pseudoplasticity, than those of the MNR-ADS/ADS blends. More plug-like flow profile was therefore obvious in the MNR-STR/STR 5L blends.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Thailand Research Fund for the research grant, post-doctoral fellowship contract number PDF/44/2542.

REFERENCES

1. Chandra, R.; Rustgi, R. *Polym Degrad Stab* 1998. 60, 471.
2. Bhattacharya, M.; Vaidya, U.R.; Zhang, D.; Narayan, R. *J Appl Polym Sci* 1995. 57, 539.

3. Vaiya, U.R.; Bhattacharya, M. *J Appl Polym Sci* 1994. 52, 617.
4. Bikiaris, D. ; Panayiotou, C. *J Appl Polym Sci* 1998. 70, 1503.
5. Bikiaris, D.; Prinos, J.; Koutsopoulos, K.; Vouroutzis, N.; Pavlidou, E.; Frangis, N.; Panayiotou, C. *Polym Degrad Stab* 1998. 59, 287.
6. Chen, X.; Cuo, Q.; Mi, Y.; *J Appl Polym Sci* 1997. 69, 1891.
7. Oksman, K. ; Clemons, C. *J Appl Polym Sci* 1998. 67,1503.
8. Rana, A.K.; Mandal, A.;Mitra, B.C.; Jacobson, R.; Rowell, R.; Banerjee, A.N. *J Appl Polym Sci* 1998. 69, 329.
9. Park, B-D. ; Balatinecz, J. *Polym Comp* 1997. 18, 79 .
10. Amash, A. ; Zugenmaier, P. *Polymer* 1991. 41, 1589.
11. Oksman, K. ; Clemons, C. *J Appl Polym Sci* 1997. 67, 1503.
12. Mi, Y.; Chen, X.; Guo, Q. *J Appl Polym Sci* 1996. 64, 1267.
13. Phan, T.T.M.; DeNicola, A.J.; Schadler, L. *J Appl Poly Sci* 1998. 68, 1451.
14. Ghosh, S.K.; De, P.P.; Khasigir, K.; De, S.K. *J Appl Polym Sci* 2000. 78, 743.
15. Antony, P.; De, S.K. *J Appl Polym Sci* 1999. 40, 1478.
16. Oshinski, A.J.; Keskkula, H.; Paul, D.R., *J Appl Polym Sci* 1998. 61, 623.
17. Visconte, L.L.Y.; Andrade, C.T.; Azuma, C. *J Appl Polym Sci* 1997. 69, 907.
18. Visconte, L.L.Y., Andrade, C.T.; Azuma, C., *Polym. Bull.* 1991. 25, 217.
19. Pyke, J.B.; Bauer, R.G.; Cohen, M.P.; Handa, P.K., US Patent 4,996,263, 1991.
20. Wang, Y.; Ji, D.; Yang, C.; Zhang, H. ; Qin, C. *J Appl Polym Sci* 1994. 52, 1141.

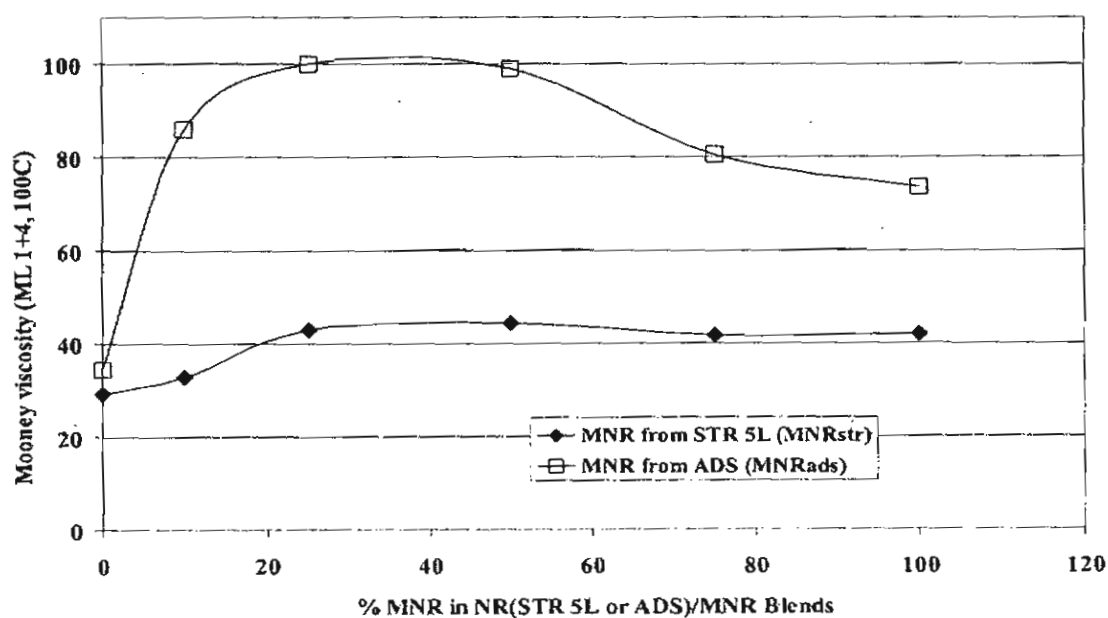
21. De Roover, S. M.; Carlier, V.; Devaux, J.; Legras, R.; Momtaz, A., J Appl Polym Sci 1995. 33, 829.
22. Severini, F.; Pegoraro, M.; Yuan, L.; Ricca, G; Fanti, N. Polymer 1999.40, 7059.
23. Saedan, M.; Navarat, T. ; Sombat, A. Grafting of Maleic Anhydride on Natural Rubber Molecules in a Molten State, The National Research Council of Thailand (NRCT), Bangkok, 1997, pp. 49-60.
24. Yao, Z.; Li, B-G.; Cao, K.; Pan, Z-R. J Appl Polym Sci 1998. 67, 1905.
25. Carone, E. Jr.; Kopcak, U.; Concalves, M.C.; Nunes, S.P. Nunes. Polymer 2000. 41, 5929.
26. Nakason, C.; Kaesman, A.; Homsin, S.; Kiatkamjornwong, S. J Appl Polym Sci 2001. In press.
27. Cogswell, F.N. Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 1981, pp. 24-34.
28. Ultracki, L.A. Polym Eng Sc 1982. 22, 96.
29. Kundu, P.P.; Tripathy, D.K. Polymer 1998. 39, 1869.
30. Kundu, P.P.; Tripathy, D.K.; Gupta, B.R. J Appl Polym Sci 1997. 63, 187.
31. Kundu, P.P.; Bhattacharya, A.K.; Tripathy, D.K., J Appl Polym Sci 1997. 66, 1759.
32. Han, C.D. Rheology in Polymer Processing, Academic Press, New York, 1976, pp. 106-108.
33. McCrum, M.G.; Buckley, C.P.; Bucknall, C.B. Principles of Polymer Engineering, Oxford University Press, 1997. pp. 308-309.
34. Verhaar, G. Processing of Natural Rubber, Agricultural Service Bulletin, 1973, PP 50-51.

Table 1 Blend components of MNR and NR (ADS, STR 5L)

Blend Code	ADS	MNR-ADS	Blend Code	STR5L	MNR-STR
A	100	0	H	100	0
B	90	10	I	90	10
C	75	25	J	75	25
D	50	50	K	50	50
E	25	75	K	25	75
F	90	10	M	90	10
G	0	100	N	0	100

Table II power law index (n) and consistency index (K) for various blend compositions.

Blend Code	n	K (Pa.s ⁿ)	Blend Code	n	K (Pa.s ⁿ)
A	0.20	72145	H	0.23	64582
B	0.19	122780	I	0.23	67902
C	0.18	147857	J	0.23	70969
D	0.17	172536	K	0.24	74513
E	0.19	140993	K	0.25	74787
F	0.19	140253	M	0.24	73205
G	0.20	138670	N	0.24	72122

**Fig. 1. Mooney viscosity of rubber blends**

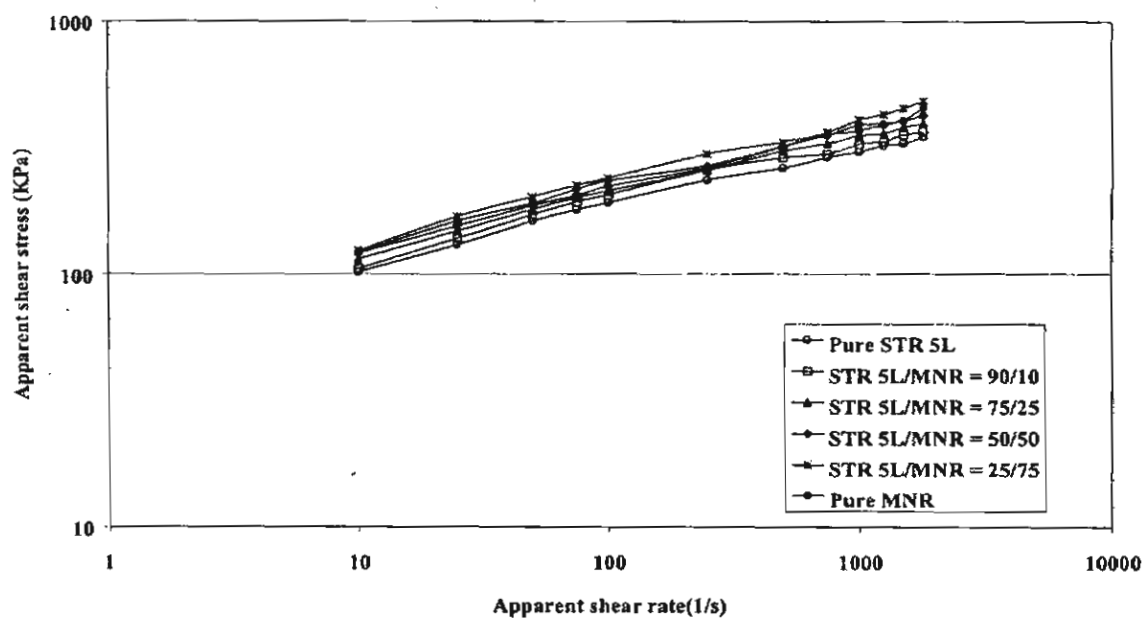


Fig. 2. Plots of apparent shear stress versus apparent shear rate for MNRstr blended with various quantities of STR 5L.

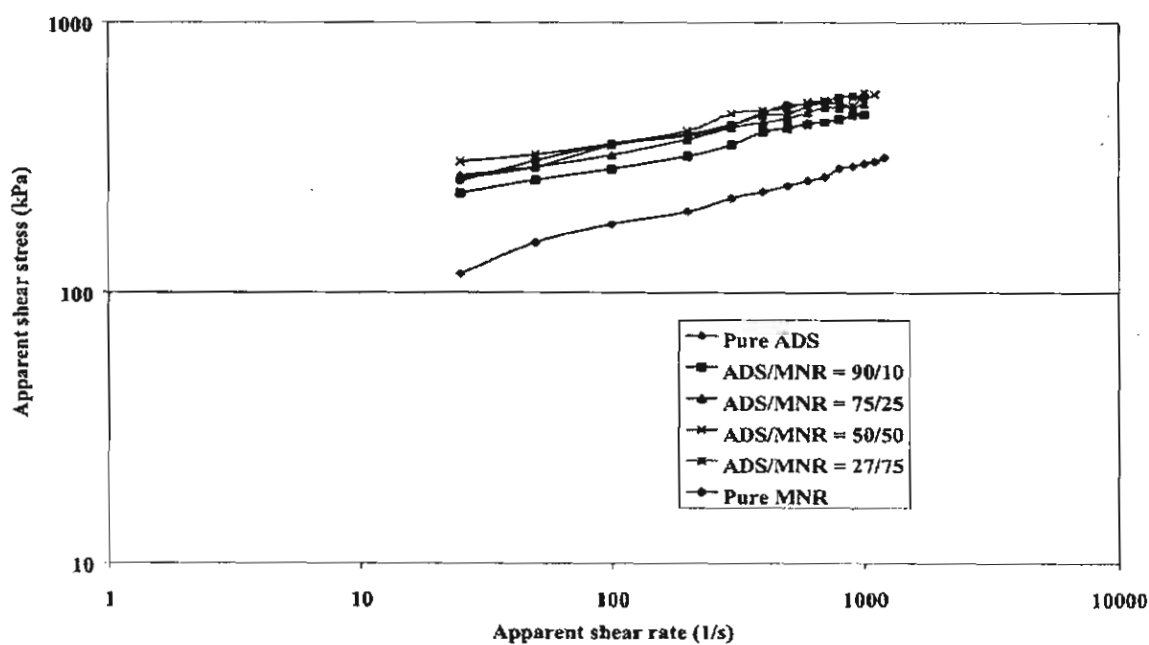


Fig. 3. Plots of apparent shear viscosity versus apparent shear rate for MNRads blended with various quantities of ADS.

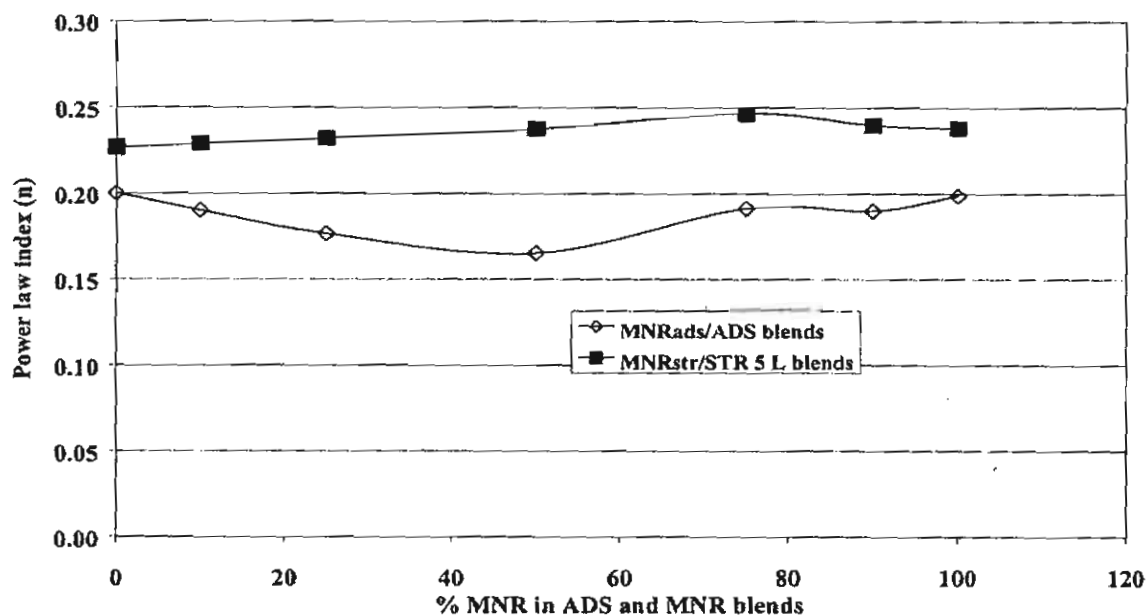


Fig. 4. Power law index (n) for MNRads and MNRstr blended with various quantities of ADS and STR 5L, respectively.

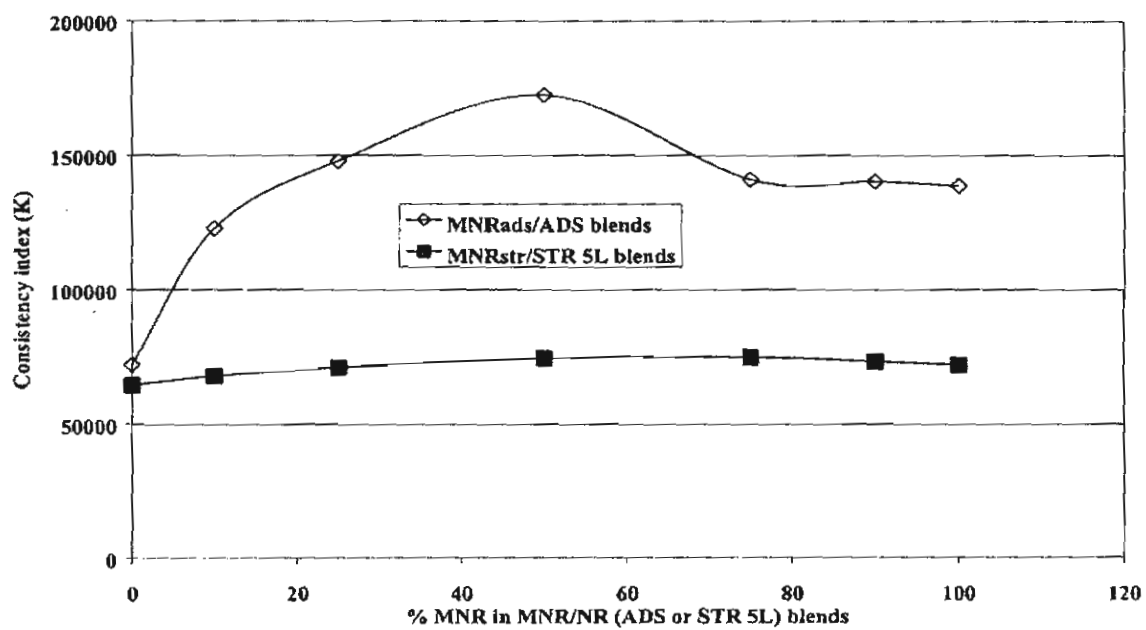


Fig. 5. Consistency index (K) for MNRads and MNRstr blended with various quantities of ADS and STR 5L, respectively.

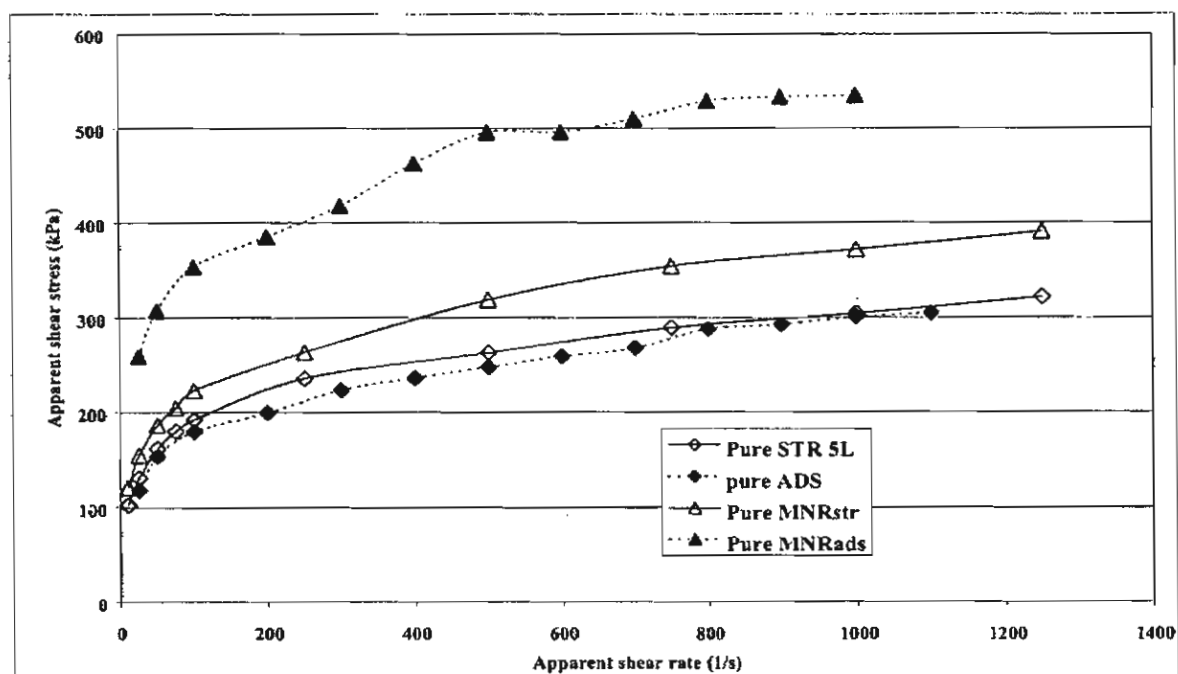


Fig. 6. Comparison of apparent shear stress for pure STR 5L, pure ADS and pure MNR.

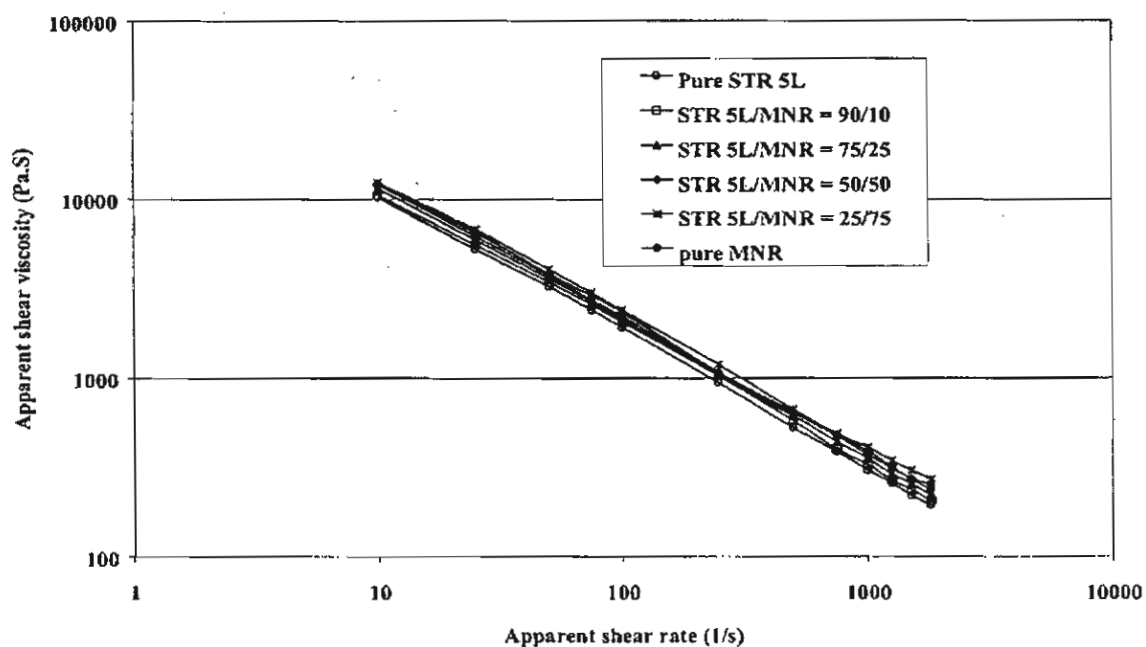


Fig. 7. Plots of apparent shear viscosity versus apparent shear rate for MNRstr blended with various quantities of STR 5L.

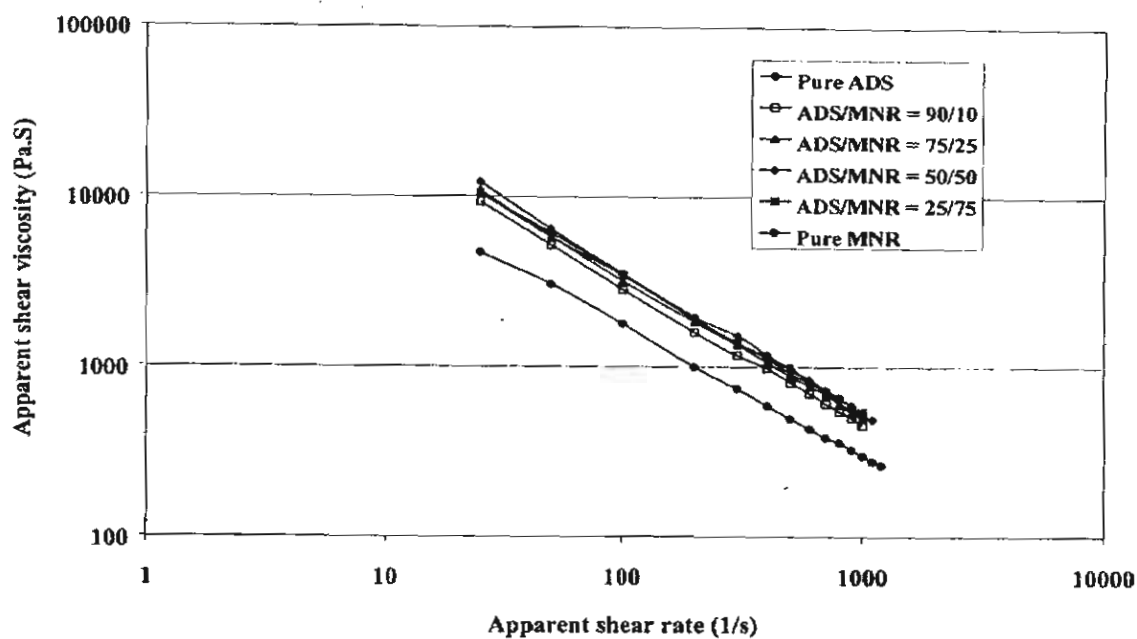


Fig. 8. Plots of apparent shear viscosity versus apparent shear rate for MNRads blended with various quantities of ADS.

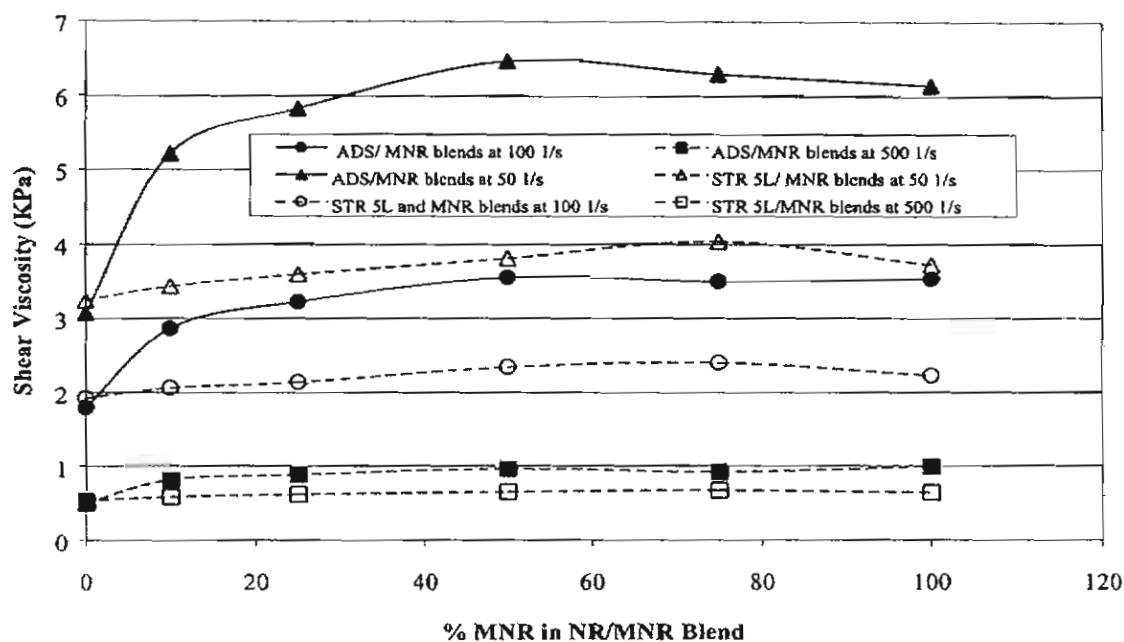


Fig. 9. Comparison apparent shear viscosity at apparent shear rate of 50, 100 and 500 s^{-1} for MNRads and MNRstr blended with various quantities of ADS and STR 5L, respectively.

ภาคผนวก 4

Nakason, C. Kaesaman, A., Wongkul, T., and Kiatkamjonwong, S.
(2000). *Rheological Properties for Polymer Blends of Natural Rubber and Cassava Starch*. International Symposium in The Challengers of Polymer Science and Technology in the 21st Century, 18-20 October, Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok, Thailand. P 722.

การวัดสมบัติการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ของยางธรรมชาติและแป้งมันสำปะหลัง

Rheological Properties for Polymer Blends of Natural Rubber and Cassava Starch

เจริญ นาคะสวน^{๑*}, อาซิซัน แกสมาน^๑, ทินรัตน์ วงศ์กุล^๑, และ สุดา เกียรติกำจornวงศ์

Charoen Nakason^{๑*}, Azizon Kaesman^๑, Tinarat Wongkul^๑, Suda Kiatkamjornwong^๑

^๑ Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand, * Department of Photographic Science and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand; e-mail address: ncharoen@bunga.pn.psu.ac.th

บทคัดย่อ: ใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) เป็นองค์ประกอบหลักในการเบลนด์กับแป้งมันสำปะหลัง และเป็นตัวประสานสำหรับการเบลนด์ยางธรรมชาติ ชนิด ยางแท่ง STR5L กับแป้งมันสำปะหลัง ผลการวัดสมบัติการไหลด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาร์ปิลลารี พบว่า ยาง ENR ที่ผสมแป้งมันจะมีค่าความเค้นและความหนืดเฉือนสูงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ผสมแป้งมัน นอกจากนี้ค่าความเค้นและความหนืดเฉือนจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งมันที่เพิ่มขึ้น ในกรณีการเบลนด์แป้งมันกับยางแท่ง STR5L เพียงอย่างเดียว และยางแท่ง STR5L ที่ใช้ยาง ENR เป็นตัวประสาน แนวโน้มการเพิ่มขึ้นจะมีลักษณะเดียวกัน แต่ถ้าเปรียบเทียบผลการใช้ยาง 1 ENR ยางแท่ง STR5L เพียงอย่างเดียว และยางแท่ง STR5L ที่มียาง ENR เป็นตัวประสาน ที่ผสมกับแป้งมันในปริมาณเท่ากัน พบว่าค่าความเค้นและความหนืดเฉือนของระบบที่ใช้ยาง ENR เพียงอย่างเดียวมีค่าสูงที่สุด รองลงมาได้แก่ระบบที่ใช้ยาง ENR เป็นตัวประสาน และ ระบบที่ใช้ยาง STR5L เพียงอย่างเดียวจะมีค่าต่ำที่สุด ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเป็นผลจากการมีสภาพขั้วของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ทำให้สามารถเกิดพันธะเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งมันสำปะหลังได้ดี นอกจากนี้การใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวประสานโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะใช้ส่วนที่มีสภาพขั้วในการยึดเหนี่ยวกับโมเลกุลของแป้ง และใช้ส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนในการเข้าผสมกับยางธรรมชาติ

Abstract: Epoxidized natural rubber (ENR) was used as a blending ingredient and a compatibilizer for blending of natural rubber (STR5L) and cassava starch. Rheological properties in terms of shear stress and shear viscosity were plotted against shear rate. The results showed that pure ENR gave lower values than that of the blends of ENR with the starch. Moreover, both shear stress and shear viscosity increased with increasing with amount of starch. Comparison of shear stress and shear rate, at the same level of cassava starch, the blends of ENR showed the highest values, while the blends of STR5L with a compatibiliser showed the lower values than that of the first type of rubber blend but higher than the values for the blends of STR5L. This may be attributed to the polar nature of epoxide ring present in the ENR molecules. Chemical bond between the polar group of ENR and hydroxyl groups in the cassava starch molecules was established. For the blends of STR5L with ENR as an compatibilizer, chemical bonding between polar groups in the ENR molecules and starch molecules was also formed, while the non-polar parts of ENR molecules compatibilized to the natural rubber molecules.

Experimental Procedure: ENR was used as a blending components with cassava starch and as a compatibiliser for polymer blends of natural rubber and cassava starch. The first set of polymer blends were prepared using 100 phr of ENR mixed with various quantities of cassava

starch, i.e. 0, 20, 40 and 60 phr, respectively. ENR (25 phr) was also used as compatibilisers for blending of natural rubber (100 phr of STR5L) with the same quantities of cassava starch stated above. The last set were prepared using STR5L and cassava starch with various quantities of cassava starch. Two-roll mill was used as a mixing machine for a preparation of the blends. Mixing conditions were 60 °C and mixing time of 5 minutes for pre-masticating of rubber and 5 minutes after incorporation of cassava starch. Rheological properties of the blends were characterized using Rosand single bore capillary rheometer.

Results, Discussion and Conclusion: Plots of shear stress versus shear rate (flow curves) and shear viscosity versus shear rate (viscosity curve) for ENR were lower than that of ENR blended with cassava starch. It was also found that both curves increased with increasing the quantities of cassava starch. Shear stress and shear viscosity for the blends of STR5L and STR5L with ENR as an compatibilizer also showed increasing trends with increasing the quantities of cassava starch. However, at the same level of starch, blends of pure ENR showed the highest values, while the blends of STR5L with ENR as an compatibilizer showed the lower values but higher than that of the values obtained from the blends of STR5L. The polar nature of epoxide ring in the ENR molecules caused the formation of chemical bonding between ENR and hydroxyl groups of cassava starch molecules. ENR could be used as compatibilizers for the blends of natural rubber and cassava starch. This is because the formation of chemical bonds between polar groups in ENR molecules and polar groups in the cassava starch molecules, while the non-polar part of ENR molecules compatibilized to the natural rubber molecules.

References: (1) Campbell, D.S. and Farley, P.S. (1995). *J. Nat. Rub. Res.*, 10(4), 242-254
 (2) Wongkul, T. (2000). Senior Project in Rubber Technology, Faculty of Science and Technology,
 Prince of Songkla University, Thailand

Keywords: Epoxidized natural rubber, Cassava starch, shear stress, shear viscosity, polymer blends, compatibilizer

ภาคผนวก 5

Nakason, C. Kaesaman, A., Homsin, S., and Kiatkamjonwong, S.
(2000). *Rheological Properties and Cure Properties of Reactive Blending of Maleated Natural Rubber and Cassava Starch*. The Third Regional IMT-GT UNINET Conference, IMT-GT 2000. Land Development and Sustainable Bio Resources, 10-12 October, Medan, Indonesia. P.94.

Rheological and Cure Properties of Reactive Blending Product of Maleated Natural Rubber and Cassava Starch

C. Nakason, A. Kaesman, S. Homsin, S. Kiatkamjornwong*

Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand, *Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand.

ABSTRACT

Graft copolymer of maleic anhydride and natural rubber or maleated natural rubber (MNR) was prepared in a molten state using internal mixer at 135°C. The products were then used as a blending composition and a compatibiliser for blending of natural rubber (STR 5L) and cassava starch. The melt rheological behaviour in terms of Mooney viscosity, apparent shear stress and shear viscosity at 100°C were measured. The results found that pure MNR gave the lower apparent shear stress, shear viscosity than those of the blends with cassava starch. The rheological data of the MNR blends increased with increasing quantity of cassava starch. The highest values was observed for the blend of MNR. The rheological values, at the same level of cassava starch, were as follows: MNR > STR 5L with MNR as the compatibilisers > STR 5L compounds. Furthermore, rheological properties increased with increasing the levels of compatibiliser (MNR). The trends of rheological results were describes in terms of intermolecular interaction between the polar groups in the natural rubber and cassava starch molecules. Each rubber blend was later compounded and cure characteristics were studied. Pure MNR compounds exhibited long delayed onset of vulcanisation, approximately 10 minute. The retardation was described in terms of the higher chemical reactivity of accelerator (MBT) toward the anhydrides presence in the compound. Therefore, the accelerator lost the ability to perform a function as an accelerator. The retardation was not observe for the compound with the cassava starch. The cure curve for all of MNR were not in equilibrium at the maximum torque, while the pure STR 5L compound gave a cure curve with the maximum torque and a slight reversion. The cure curve for the compound with MNR as the compatibiliser was a combination of the cure curves of MNR and STR 5L. That is, the curve was in equilibrium at the maximum torque and short delayed action.
