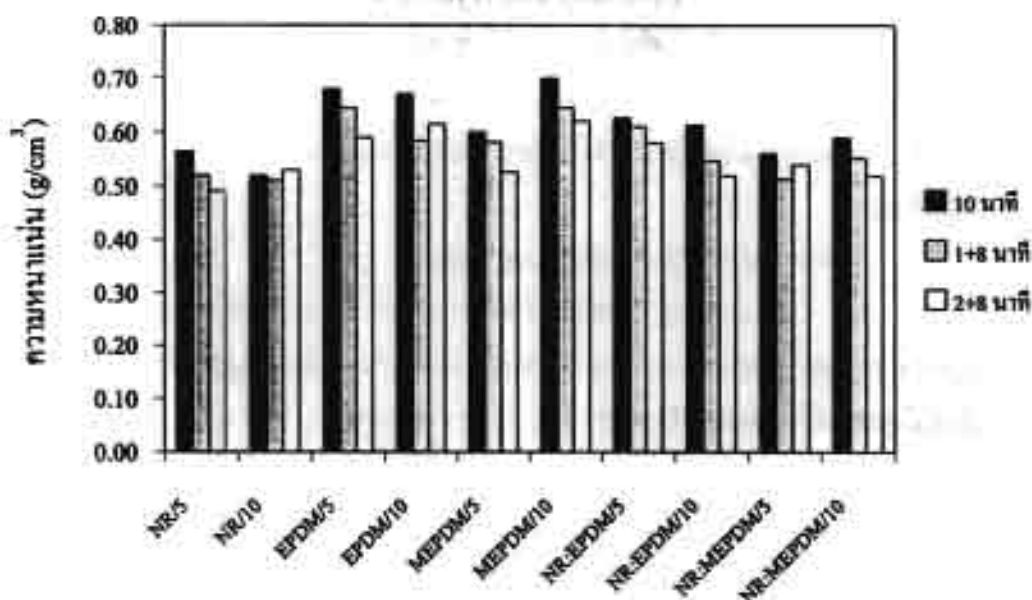
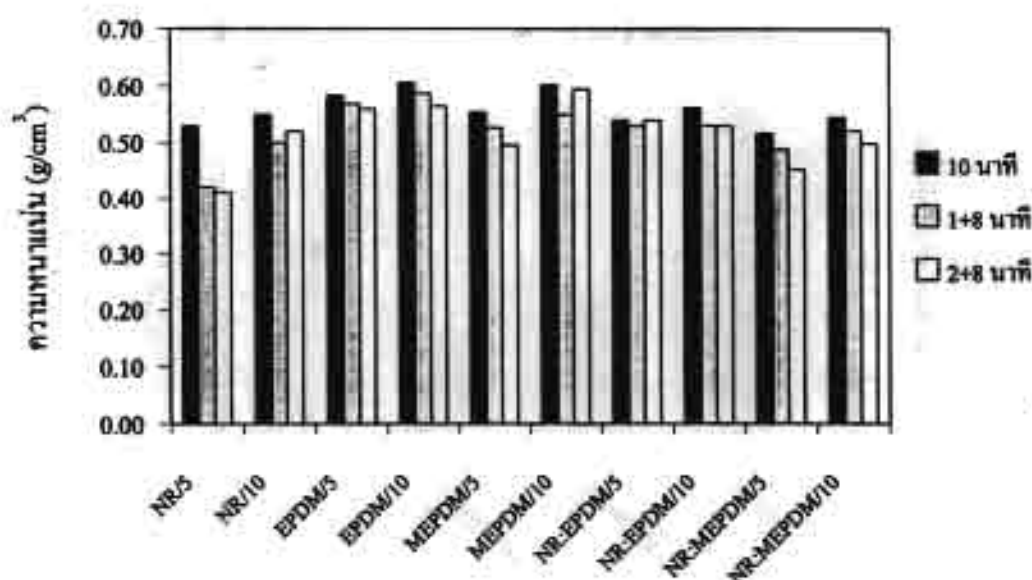




รูปที่ 4.80 ความหนาแน่นของยางชนิดต่างๆ ใช้สาย 4.0 มิลลิเมตร อบโดยใช้ไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C ที่เวลาอบทั้งหมดใกล้เคียงกันคือ 10 นาที



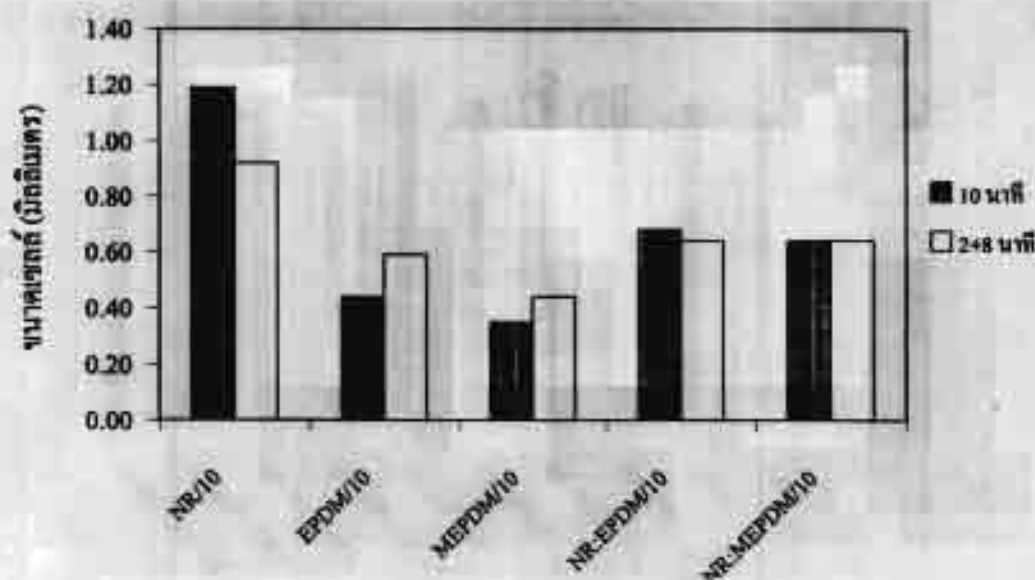
รูปที่ 4.81 ความหนาแน่นของยางชนิดต่างๆ ใช้สาย 6.5 มิลลิเมตร อบโดยใช้ไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 180 °C ที่เวลาอบทั้งหมดใกล้เคียงกันคือ 10 นาที

จากรูปที่ 4.80 และรูปที่ 4.81 พบว่าความหนาแน่นของโพลิเมอร์ยางธรรมชาติมีค่าน้อยที่สุดส่วนยางชนิดอื่นมีค่าใกล้เคียงกัน ในทางตรงกันข้ามพบว่าการใช้ไมโครเวฟอบร่วมกับตู้อบอากาศร้อนจะทำให้โพลิเมอร์ยางมีความหนาแน่นต่ำกว่า การใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว การอบยางด้วยเครื่องไมโครเวฟ 2 นาที มีแนวโน้มทำให้ความหนาแน่นต่ำกว่าการอบโดยใช้

ไมโครเวฟ 1 นาที และการอบโดยไม่ใช้ไมโครเวฟ ทั้งนี้เนื่องจากการใช้ไมโครเวฟจะทำให้สารฟูในยางคอมปาวด์เริ่มสลายตัว หรือแตกตัวให้ก๊าซออกมาบางส่วน ทำให้เมื่อนำเข้าอบด้วยตู้อบอากาศร้อนทำให้สารฟูแตกตัวต่อ ทำให้ขนาดเซลล์ของโฟมยางเมื่ออบด้วยไมโครเวฟก่อนอบด้วยตู้อบอากาศร้อนมีขนาดใหญ่มากกว่าการใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว ความหนาแน่นของโฟมยางจึงต่ำกว่า

4.6.4 ขนาดเซลล์และลักษณะเซลล์

เลือกสูตรยางคอมปาวด์ที่ใช้เขม่าดำ 10 phr ใช้ด้ายขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6.5 มิลลิเมตร อบโดยไม่โครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน และอบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อนนำไปวัดขนาดเซลล์ได้ผลดังรูปที่ 4.82



รูปที่ 4.82 ขนาดเซลล์ของยางใช้ด้าย 6.5 มิลลิเมตร อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที และเครื่องไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที

จากรูปที่ 4.82 เปรียบเทียบขนาดเซลล์ของยางที่อบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อน 10 นาที กับ โฟมยางที่อบด้วยไมโครเวฟ 2 นาที และตู้อบอากาศร้อน 8 นาที พบว่ายางธรรมชาติมีขนาดเซลล์ใหญ่ที่สุด และยางมาลเอดอีพีดีเอ็มมีขนาดเซลล์เฉลี่ยเล็กที่สุด เมื่อเปรียบเทียบขนาดเซลล์กับความหนาแน่นของยางแต่ละชนิดพบว่า ยางที่มีความหนาแน่นสูงที่สุดคือยางมาลเอดอีพีดี

เอ็มมีขนาดเซลล์เล็กที่สุด ส่วนยางที่มีความหนืดมนน้อยที่สุดคือ ยางธรรมชาติจะมีขนาดเซลล์ใหญ่ที่สุด เมื่อเปรียบเทียบขนาดเซลล์เฉลี่ยของยางแต่ละชนิดที่อบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อน กับอบโดยใช้ไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนที่เวลาเท่ากัน การอบโดยใช้ไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนมีแนวโน้มที่มีขนาดเซลล์ใหญ่กว่าสำหรับยางอีพิตีเอ็ม ยางมาลีเอตอีพิตีเอ็ม และยางเบลนด์



รูปที่ 4.83 ลักษณะเซลล์ของยางธรรมชาติอบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 180 °C



รูปที่ 4.84 ลักษณะเซลล์ของยางธรรมชาติอบโดยใช้ไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที ที่อุณหภูมิ 180 °C



รูปที่ 4.85 ลักษณะเซลล์ของยางอีพิตีเอ็ม อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 180 °C



1 mm

รูปที่ 4.86 ลักษณะเซลล์ของยางอีพิตีเอ็ม อบโดยใช้ไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C



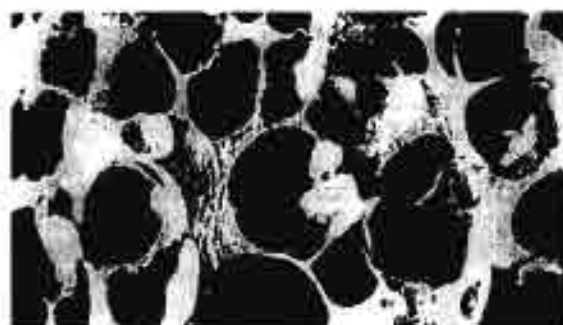
1 mm

รูปที่ 4.87 ลักษณะเซลล์ของยางมาลีเอคอีพิตีเอ็ม อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C



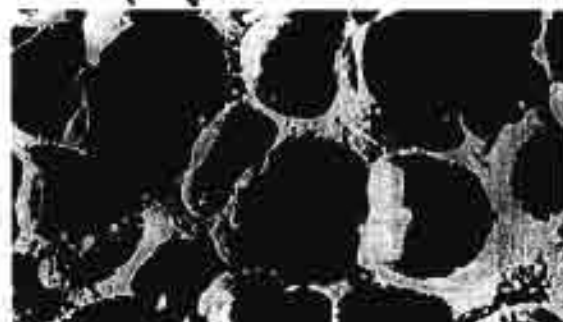
1 mm

รูปที่ 4.88 ลักษณะเซลล์ของยางมาลีเอคอีพิตีเอ็ม อบโดยใช้ไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C



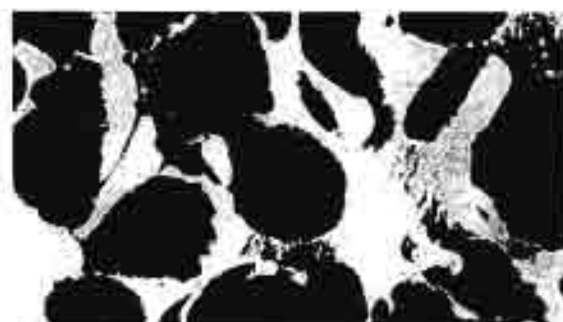
1 mm

รูปที่ 4.89 ลักษณะเซลล์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C



1 mm

รูปที่ 4.90 ลักษณะเซลล์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม อบโดยใช้ไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C



1 mm

รูปที่ 4.91 ลักษณะเซลล์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C

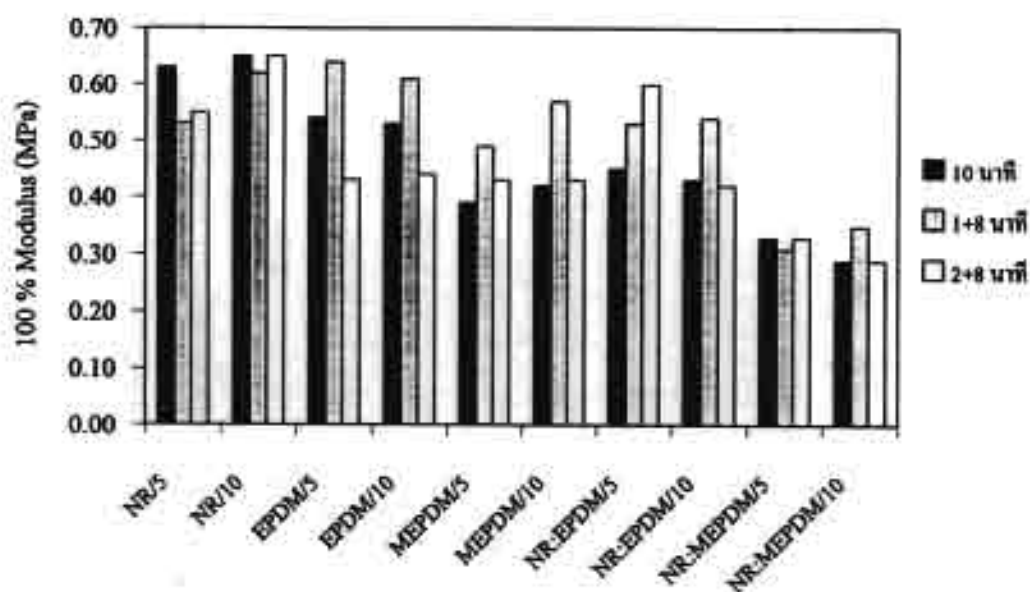


รูปที่ 4.92 ลักษณะเซลล์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม อบโดยใช้ไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที ที่อุณหภูมิ 180°C

จากรูปที่ 4.83 - 4.92 แสดงลักษณะเซลล์ของยางธรรมชาติ ยางอีพีดีเอ็ม ยางมาลี-เอตอีพีดีเอ็ม ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มและยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม โดยเปรียบเทียบลักษณะเซลล์ของโฟมยาง ที่อบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว 10 นาที กับลักษณะเซลล์ของโฟมยางที่อบด้วยเครื่องไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที จะเห็นได้ว่าเซลล์ของยางทุกชนิดที่เวลาอบเท่ากัน เป็นเซลล์ปิด มี rib ขนาดใหญ่ ผนังเซลล์หนา การอบโฟมยางโดยใช้เครื่องไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนได้โฟมยางที่ขนาดเซลล์ใหญ่กว่าการอบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว โฟมยางธรรมชาติมีขนาดใหญ่ที่สุดรองลงมาเป็นโฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ ยางอีพีดีเอ็มและยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม ยางอีพีดีเอ็ม และยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มตามลำดับ ทั้งนี้จะเห็นได้ว่าขนาดเซลล์ของโฟมยางจะขึ้นอยู่กับความหนืดของสูตรยางแต่ละชนิด โดยยางที่มีความหนืดสูงจะมีขนาดเซลล์เล็กกว่ายางที่ความหนืดต่ำ ได้โฟมที่มีความหนาแน่นสูงกว่านั่นเอง

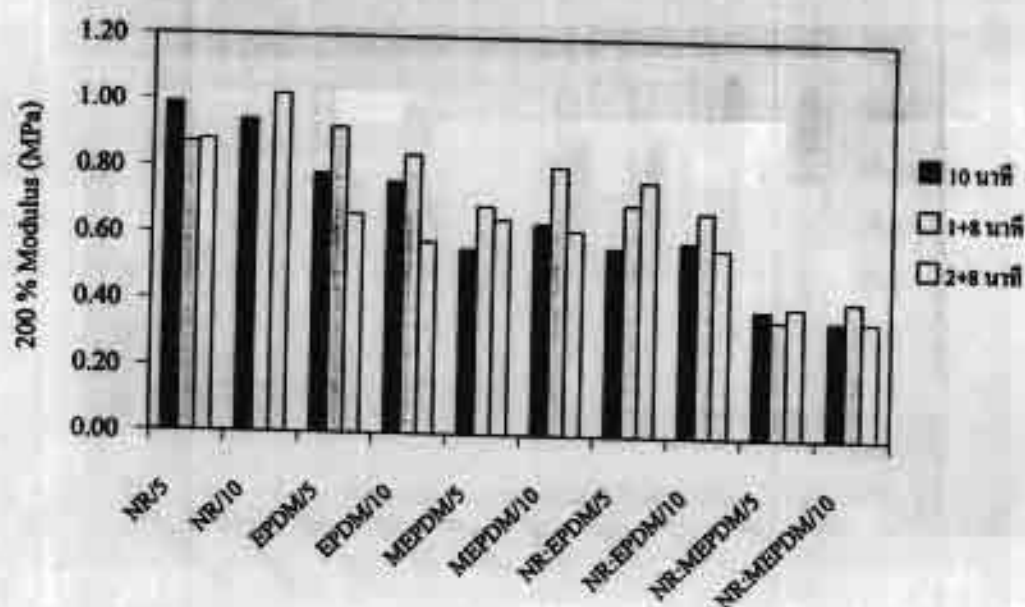
4.6.4 การทดสอบสมบัติมอดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถยืดจนขาดของโฟมยาง

เลือกโฟมยางจากตายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.5 มิลลิเมตร เพื่อทดสอบสมบัติมอดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถยืดจนขาดของโฟมยางตามวิธีการทดลองในข้อ 3.3.6.5 ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.93-4.97



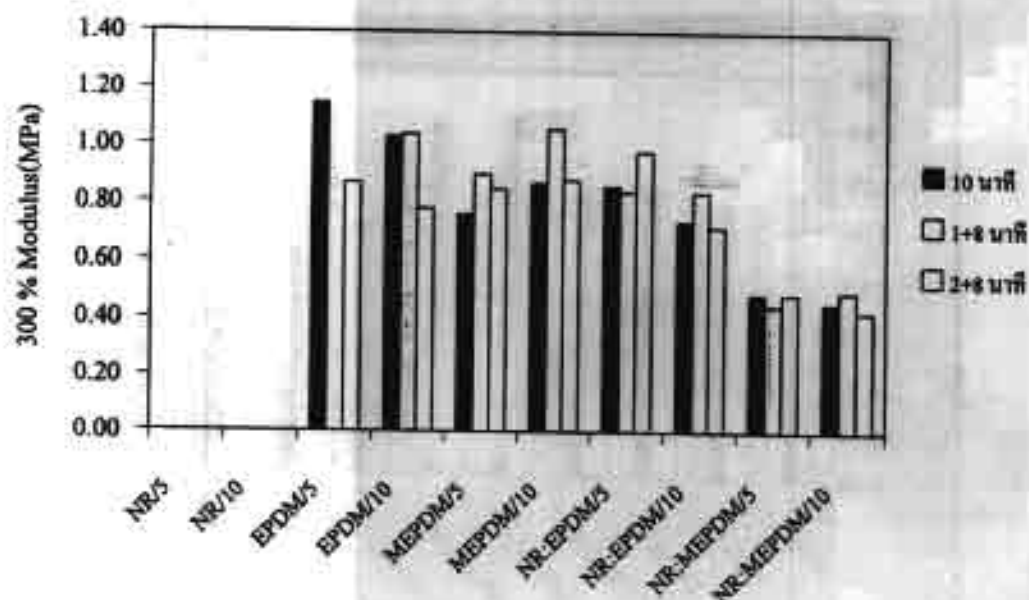
รูปที่ 4.93 มอดุลัสที่ระยะยืด 100 % ของโฟมยางอบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ไมโครเวฟ 1 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที และไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที

จากรูปที่ 4.93 แสดงค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100 % ของโฟมยางอบโดยใช้เวลาใกล้เคียงกันคือใช้ตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ใช้ไมโครเวฟ 1 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที และใช้ไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที พบว่ายางชนิดเดียวกันใช้เวลาดำต่างกัน 5 phr ให้ค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100 % ไม่ต่างกัน แต่ชนิดยางมีผลต่อค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100 % มากกว่าคือ ยางธรรมชาติมีค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100 % มากที่สุด เนื่องจากความต้านทานต่อแรงดึงที่ดีของยางธรรมชาติ ส่วนยางแบลนด์ของยางธรรมชาติกับยาง มาลีเอคอีพีดีเอ็มให้ค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100 % น้อยที่สุด การใช้ไมโครเวฟทำให้ค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100 % ของยางอีพีดีเอ็ม ยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มและยางแบลนด์ เพิ่มขึ้น



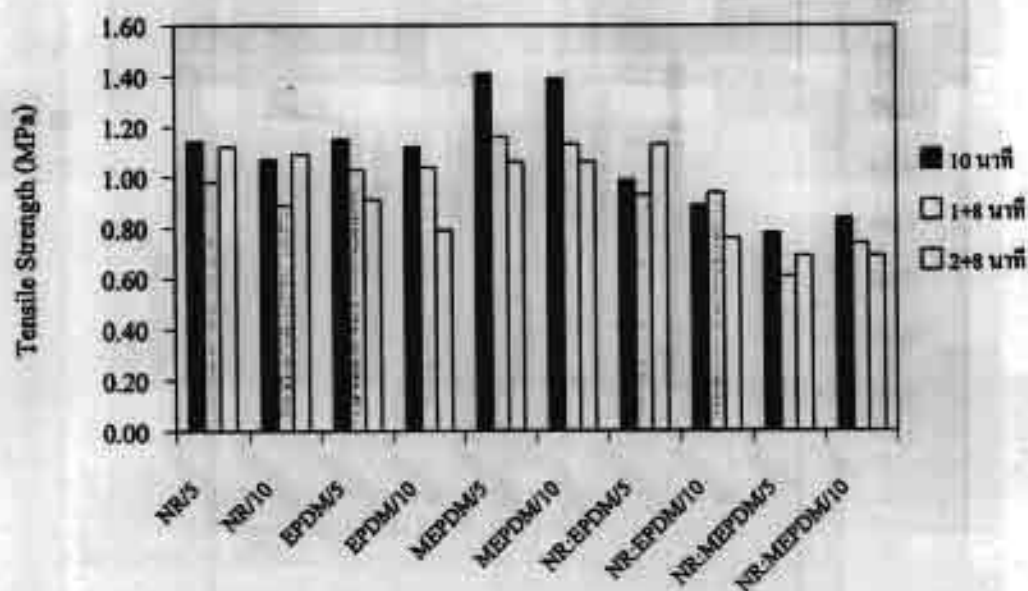
รูปที่ 4.94 มอดูลัสที่ระยะยืด 200 % ของโฟมยางอบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ไมโครเวฟ 1 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที และไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที

จากรูปที่ 4.94 แสดงค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 200 % ของโฟมยางที่อบโดยใช้เวลาอบใกล้เคียงกันพบว่ามอดูลัสที่ระยะยืด 200 % ของยางธรรมชาติมีค่ามากที่สุด ที่ทุกสภาวะการอบรองลงมาคือ ยางอีพีดีเอ็ม ยางมาลีเอคอีพีดีเอ็ม ยางเบลนค์ระหว่างยางอีพีดีเอ็มและยางธรรมชาติ ยางเบลนค์ระหว่างยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มและยางธรรมชาติตามลำดับ การใช้ไมโครเวฟอบยาง 1 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อนทำให้ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 200 % สูงขึ้น ยกเว้นในสูตรยางธรรมชาติ



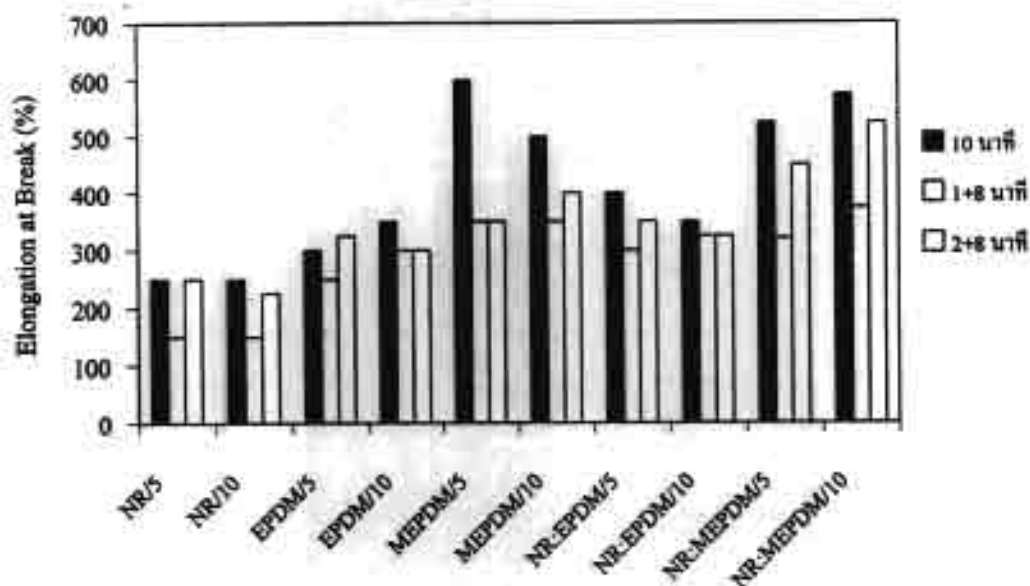
รูปที่ 4.95 มอดูลัสที่ระยะยืด 300 % ของโฟมยาง อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ไมโครเวฟ 1 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที และไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที

จากรูปที่ 4.95 แสดงค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 300 % ของโฟมยางพบว่ายางธรรมชาติไม่สามารถยืดได้ถึง 300 % อาจเนื่องจากพันธะเชื่อมขวางที่มากกว่า ส่วนยางอีพิตีเอ็ม ยางมาลิตีเอ็ม ยางบลอนด์ระหว่างยางอีพิตีเอ็มและยางธรรมชาติมีค่าใกล้เคียงกันส่วนยางบลอนด์ระหว่างธรรมชาติกับยางมาลิตีเอ็มให้ค่า มอดูลัสที่ระยะยืด 300 % น้อยที่สุดทั้งนี้เนื่องจากยางมีความหนาแน่นต่ำนั่นเอง



รูปที่ 4.96 ความต้านทานต่อแรงดึงของโพลียาเอทิลีนด้วยตัวเชื่อมอากาศร้อน 10 นาที ไมโครเวฟ 1 นาทีร่วมกับตัวเชื่อมอากาศร้อน 8 นาที และไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตัวเชื่อมอากาศร้อน 8 นาที

จากรูปที่ 4.96 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึง พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของโพลียาเอทิลีนด้วยตัวเชื่อมมีค่าสูงที่สุด ส่วนความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติ ยางอีพดีเอ็ม และยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพดีเอ็มมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีนีเอทิลีนให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงน้อยที่สุด โดยจะสังเกตได้ว่าความต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของโพลียาเอทิลีนคือ โพลียาเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูงจะมีแนวโน้มให้ความต้านทานต่อแรงดึงสูง



รูปที่ 4.97 ความสามารถยืดจนขาด (%) ของโฟมยางอบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที ไมโครเวฟ 1 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที และไมโครเวฟ 2 นาทีร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที

จากรูปที่ 4.97 พบว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดี-เอ็มให้ค่าความสามารถยืดจนขาด (%) สูงที่สุด รองลงมาคือ ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม ยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม ยางอีพีดีเอ็มและยางธรรมชาติตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณการเกิดพันธะเชื่อมโยงของยางธรรมชาติมากที่สุดและลักษณะเซลล์ใหญ่มีผนังเซลล์บางกว่าจึงทำให้สามารถยืดได้ไ้บ่อย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 การเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็ม

5.1.1 การเตรียมยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็ม

นำยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มวิเคราะห์ด้วยเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ พบ เคมีคัลลิกซ์ที่ของโปรตอน ที่ตำแหน่ง 4.506 ppm แสดงว่าโพรเมทิลเข้าไปในโครงสร้างยางที่ตำแหน่งพันธะคู่

5.1.2 สมบัติทางรีโอโลยีของยาง

ความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนของยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มที่เตรียมได้มีค่าสูงกว่ายางอีทีดีเอ็มและยางธรรมชาติ และยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็ม เกิดความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนที่สูงกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีทีดีเอ็มทุกอัตราส่วนการเบลนด์

5.1.3 อุณหภูมิสภาพแก้ว

ยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มที่เตรียมได้มีค่าอุณหภูมิสภาพแก้ว ที่สูงกว่ายางอีทีดีเอ็มเล็กน้อยและเมื่อนำยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ พบว่า อุณหภูมิสภาพแก้วของยางเบลนด์มีสองค่า เช่นเดียวกับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีทีดีเอ็ม

5.1.4 ลักษณะการวัลคาไนซ์และพลังงานการกระตุ้น

ยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็ม มี Scorch time และ Cure time ต่ำกว่ายางอีทีดีเอ็ม คือ วัลคาไนซ์ได้เร็วกว่ายางอีทีดีเอ็ม และเมื่อนำยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มมาเบลนด์กับยางธรรมชาติพบว่า ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 75/25 และ 50/50 มีค่า Scorch time และ Cure time ใกล้เคียงกับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีทีดีเอ็ม แต่เมื่อปริมาณของยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มเพิ่มขึ้น คือ ที่อัตราส่วน 25/75 ค่า Scorch time และ Cure time ต่ำกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีทีดีเอ็ม

ยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มมีค่าพลังงานการกระตุ้นน้อยที่สุด รองลงมาคือยางธรรมชาติชนิด STR20, STR 5L, RSS NO.3 และยางอีทีดีเอ็ม ตามลำดับ

5.1.5 การกระจายความเข้มข้นในแต่ละเฟสยาง

การกระจายความเข้มข้นของยางในแต่ละเฟสของยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มดีกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีทีดีเอ็ม

5.1.6 ความทนต่อแรงดึงและความสามารถยึดเหนี่ยว

ความทนต่อแรงดึงและความสามารถยึดเหนี่ยวของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโพรเมทิลอีทีดีเอ็มมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีทีดีเอ็มทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งในทุกอัตราส่วนการเบลนด์ อันเนื่องมาจาก การกระจายตัวของความเข้มข้นของยางแต่ละเฟสในยางเบลนด์ที่ดีขึ้น

5.1.7 ความทนต่อความร้อน

ยางโบรมิเนตอีพิตีเอ็มสามารถทนความร้อนได้ต่ำกว่ายางอีพิตีเอ็ม แต่ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรมิเนตอีพิตีเอ็มสามารถทนความร้อนได้ดีกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มในทุกสัดส่วนการเบลนด์ ทั้งยางดิบและยางวัลคาไนซ์

5.1.8 ความต้านทานต่อโอโซน

ความต้านทานต่อโอโซนของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรมิเนตอีพิตีเอ็มเทียบเท่ากับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มที่ทุกอัตราส่วนการเบลนด์

5.2 การเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพิตีเอ็ม

5.2.1 การเตรียมยางมาลีเอตอีพิตีเอ็ม

เมื่อใช้มาลีอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มมากขึ้นในการเตรียมยางมาลีเอตอีพิตีเอ็มจะทำให้เปอร์เซ็นต์เจลเพิ่มมากขึ้น เมื่อใช้เวลาและอุณหภูมิในการผสมเพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์เจลเพิ่มมากขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิผสมมีผลต่อการเพิ่มของเปอร์เซ็นต์เจลมากกว่าเวลาในการผสม เปอร์เซ็นต์เจลของยางมาลีเอตอีพิตีเอ็มสูตร 5m-200 มากที่สุด รองลงมาเป็น 3m-200, 5m-180 และ 3m-180 ตามลำดับ

เมื่อนำยางมาลีเอตอีพิตีเอ็มมาหาปริมาณการกราฟต์ด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าการเพิ่มปริมาณมาลีอิกแอนไฮไดรด์ไม่ทำให้ปริมาณการกราฟต์เพิ่มขึ้น การแปรปริมาณมาลีอิกแอนไฮไดรด์จะให้ปริมาณการกราฟต์มากที่สุดเมื่อใช้มาลีอิกแอนไฮไดรด์ 2 phr รองลงมาเป็น สูตรที่ใช้มาลีอิกแอนไฮไดรด์ 4 phr, 3 phr และ 1 phr ตามลำดับ การแปรสภาวะในการผสมได้ปริมาณการกราฟต์มาลีอิกแอนไฮไดรด์มากที่สุด เมื่อใช้เวลาการผสม 3 นาที ที่อุณหภูมิ 180 °C รองลงมาคือ ใช้เวลาผสม 5 นาที ที่อุณหภูมิ 180 °C, ใช้เวลาผสม 5 นาที ที่อุณหภูมิ 200 °C และใช้เวลาผสม 3 นาที ที่อุณหภูมิ 200 °C ตามลำดับ การหาปริมาณการกราฟต์ด้วยวิธีการไตเตรต พบว่าปริมาณการกราฟต์มีแนวโน้มเกี่ยวกับการหาปริมาณการกราฟต์โดยใช้เครื่อง FT-IR สภาวะที่ให้ปริมาณการกราฟต์มากที่สุดคือ สภาวะที่ใช้ปริมาณมาลีอิกแอนไฮไดรด์ 2 phr ผสมที่อุณหภูมิ 180 °C เวลาผสม 3 นาที โดยให้ปริมาณกราฟต์เท่ากับ 0.154% โดยน้ำหนัก

5.2.2 การศึกษาสมบัติทางรีโอโลยีของยางดิบ

ความเหนียว และความหนืดเหนียวของยางมาลีเอตอีพิตีเอ็มที่เตรียมได้มีค่าสูงกว่ายางอีพิตีเอ็มและยางธรรมชาติ ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพิตีเอ็มเกิดความเหนียวและความหนืดเหนียวที่สูงกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มทุกอัตราส่วนการเบลนด์

5.2.3 อุณหภูมิสภาพแก้ว

ยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มที่เตรียมได้มีอุณหภูมิสภาพแก้วที่ใกล้เคียงกับยางอีพีดีเอ็ม และอุณหภูมิสภาพแก้วของยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับมาลีเอคอีพีดีเอ็มมีสองค่า เช่นเดียวกับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม

5.2.4 ลักษณะการวัลคาไนซ์ และพลังงานกระตุ้นการวัลคาไนซ์

ยางมาลีเอคอีพีดีเอ็ม มีค่า Scorch time สั้นลงและ Cure time มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อนำยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มมาเบลนด์กับยางธรรมชาติพบว่า ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NR/MEPDM 75/25 , 50/50 และ 25/75 ค่า Scorch time มีค่าน้อยลง และค่า Cure time มีค่ามากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มที่สัดส่วนเดียวกัน

ยางมาลีเอคอีพีดีเอ็ม มีพลังงานกระตุ้นการวัลคาไนซ์ที่สูงกว่ายางอีพีดีเอ็มเล็กน้อย โดยยางธรรมชาติมีค่าต่ำกว่า โดยที่ยาง RSS No.3 มากที่สุด รองลงมาคือ STR 5L และ STR 20 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติใช้พลังงานในการกระตุ้นให้เกิดการวัลคาไนซ์ที่ต่ำกว่ายางอีพีดีเอ็ม และยางมาลีเอคอีพีดีเอ็ม

5.2.5 ความเข้มพันธะของยาง

ความเข้มพันธะของยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มมีค่าน้อยกว่ายางอีพีดีเอ็ม และเมื่อนำยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มมาเบลนด์กับยางธรรมชาติ ทำให้การกระจายความเข้มพันธะของยาง ในแต่ละเฟสดีกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม

5.2.6 ความทนต่อแรงดึงและความสามารถยืดจนขาด

ความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการยืดของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม ทั้งก่อนและหลังบ่มแรงในทุกสัดส่วนการเบลนด์ อันเนื่องมาจาก การกระจายตัวของความเข้มพันธะของยางแต่ละเฟสในยางเบลนด์ที่ดีขึ้น

5.2.7 ความทนต่อความร้อน

ยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มสามารถทนความร้อนต่ำกว่ายางอีพีดีเอ็ม ส่วนยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอคอีพีดีเอ็ม พบว่าที่สัดส่วนยางมาลีเอคมาก (50 และ 75%) มีความทนต่อความร้อนสูงกว่ายางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม แต่ที่อัตราส่วนยางธรรมชาติกับยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มเท่ากับ 75/25 มีค่าต่ำกว่า

5.2.8 ความต้านทานต่อโอโซน

ความต้านทานต่อโอโซนของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอคอีพีดีเอ็มเทียบเท่ากับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มในทุกสัดส่วนการเบลนด์ ยกเว้นเฉพาะในยางเบลนด์ NR/MEPDM ที่อัตราส่วน 75/25 มีค่าที่ต่ำกว่ายางเบลนด์ NR/EPDM ที่อัตราส่วนเดียวกัน

5.3 การเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางโบรโมปิวไทล์

5.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์

เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดปริมาณหมู่อิพอกไซด์ในยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น การเตรียมยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 และ 50 (ENR-25 และ ENR-50) โดยการทำให้ปฏิกิริยาของน้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูงกับกรดเปอร์ฟอร์มิกที่อุณหภูมิ 50°C โดยที่ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 4.5 ชั่วโมง และยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 50 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 7.5 ชั่วโมง

5.3.2 สมบัติทางรีโอโลยีของยางเบลนด์

ค่าความต้านเค้นและค่าความหนืดเค้นของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 50 มีค่าสูงสุด รองลงมาคือ ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 ยางโบรโมปิวไทล์ และยางธรรมชาติ ตามลำดับ

ยางเบลนด์ระหว่างยางโบรโมปิวไทล์กับยางธรรมชาติทำให้ค่าความต้านเค้นและค่าความหนืดเค้นอยู่ระหว่างยางโบรโมปิวไทล์และยางธรรมชาติเดี่ยวทุกอัตราส่วนการเบลนด์ โดยที่อัตราส่วน 25/75 มีค่าสูงสุด รองลงมาคือที่อัตราส่วน 25/75 และ 50/50 ตามลำดับ

ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสานทำให้ค่าความต้านเค้นและความหนืดเค้นทุกอัตราส่วนการเบลนด์ต่ำกว่ายางเบลนด์ที่ไม่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์เล็กน้อย

สำหรับยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรโมปิวไทล์ที่มีเติมเขม่าดำทำให้ค่าความต้านเค้นและความหนืดเค้นทุกอัตราส่วนการเบลนด์สูงกว่ายางเบลนด์ที่ไม่เติม

ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรโมปิวไทล์พบว่าไม่มีความเข้ากันได้ ขณะที่อัตราส่วน 50/50 และ 45/45/10 มีแนวโน้มเข้ากันได้เล็กน้อย และยางเบลนด์ที่เติมเขม่าดำมีความเข้ากันได้ทุกอัตราส่วน

5.3.3 อุณหภูมิสภาพแก้ว

อุณหภูมิสภาพแก้วของยางธรรมชาติและยางโบรโมปิวไทล์มีค่าเท่ากับ -59.33 และ -58.00°C ตามลำดับ ยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีอุณหภูมิสภาพแก้วสูงกว่ายางธรรมชาติ และสูงขึ้นตามปริมาณหมู่เปอร์เอินต์อิพอกไซด์ นั่นคือยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 และ 50 มีค่าเท่ากับ -38.17 และ -27.50°C ตามลำดับ

อุณหภูมิสภาพแก้วของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรโมปิวไทล์มีเพียงค่าเดียวคือเท่ากับ -59.5°C ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 และ 50 เป็นตัวเชื่อมประสานมีค่าเดียวเช่นกัน คือมีอุณหภูมิสภาพแก้วเท่ากับ -59.17 และ -59.33°C ตามลำดับ ซึ่งทั้งยางเบลนด์และยางเดี่ยวมีอุณหภูมิสภาพแก้วที่ใกล้เคียงกัน

5.3.4 ลักษณะการวัลคาไนซ์

ยางโบรโมปิวไทล์มีลักษณะการวัลคาไนซ์เป็นแบบ Marching cure ยางธรรมชาติมีลักษณะการวัลคาไนซ์เป็นแบบ Flat cure ขณะที่ยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีลักษณะการวัลคาไนซ์เป็นแบบ Reversion cure

ลักษณะการวัดคาบของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโพรโมบิวไทล์ที่อัตราส่วน 75/25 และ 50/50 เป็นแบบ Reversion cure ขณะที่อัตราส่วน 25/75 เป็นแบบ Marching cure

สำหรับยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสานเปรียบเทียบกับยางเบลนด์อัตราส่วนใกล้เคียงกันพบว่ามีการวัดคาบในซีเช่นเดียวกับยางเบลนด์ที่ไม่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์

5.3.5 สมบัติทางฟิสิกส์ของยางเบลนด์วัดคาบในซี

การเพิ่มปริมาณยางโพรโมบิวไทล์ในยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโพรโมบิวไทล์และยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสาน ทำให้ค่าโมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด ความกระด้างตัว และ Compression set (%) ลดลง ขณะที่ค่าความแข็งเพิ่มขึ้น

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ มีค่าโมดูลัสและความแข็งสูงกว่ายางธรรมชาติและสูงขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ขณะที่ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด ความกระด้างตัว และ Compression set (%) ต่ำกว่ายางธรรมชาติและต่ำลงตามปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติ

5.3.6 สมบัติความทนความร้อน

ยางวัดคาบในซีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 50 สามารถทนต่อความร้อนได้ดีที่สุด รองลงมาคือ ยางโพรโมบิวไทล์ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 25 และยางธรรมชาติ ตามลำดับ

ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโพรโมบิวไทล์สามารถทนต่อความร้อนได้ดีกว่ายางธรรมชาติเดี่ยวทั้งยางดิบและยางวัดคาบในซี ความสามารถด้านความทนต่อความร้อนของยางเบลนด์ดิบ และวัดคาบในซีอยู่ระหว่างยางเดี่ยว

สำหรับยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสาน พบว่าความสามารถทนต่อความร้อนดีขึ้นกว่ายางเบลนด์ที่ไม่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์

5.3.7 สมบัติเชิงพลวัตของยางเบลนด์

ยางโพรโมบิวไทล์มีค่า $\tan \delta$ สูงกว่ายางธรรมชาติ ขณะที่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีค่า $\tan \delta$ ต่ำกว่ายางธรรมชาติ โดยที่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 25 และ 50 มีค่าที่ใกล้เคียงกัน

ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโพรโมบิวไทล์มีค่า $\tan \delta$ ต่ำกว่ายางธรรมชาติและยางโพรโมบิวไทล์เดี่ยว

สำหรับยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสานมีค่า $\tan \delta$ ต่ำกว่ายางเบลนด์ที่ไม่มียางธรรมชาติอีพอกไซด์

5.4 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของยางวัลคาไนซ์

5.4.1 ยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางโบรโมบิวไทล์

ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 50 มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด รองลงมาคือ ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 ยางธรรมชาติ และยางโบรโมบิวไทล์ ตามลำดับ

ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรโมบิวไทล์ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกอยู่ระหว่างยางธรรมชาติและยางโบรโมบิวไทล์เดี่ยว

ยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสาน มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่ายางเบลนด์ที่ไม่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์ และการเพิ่มอัตราส่วนยางธรรมชาติอิพอกไซด์ทำให้ยางเบลนด์มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงขึ้นและเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อิพอกไซด์

5.4.2 ยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็ม

ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของยางจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ปริมาณขมำค่าเพิ่มขึ้น ที่ปริมาณขมำค่า 5 phr ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของยางมาลิเอตอีพิตีเอ็มมีค่ามากที่สุด รองลงมาเป็น ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็ม ยางอีพิตีเอ็ม ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลิเอตอีพิตีเอ็ม และยางธรรมชาติ ตามลำดับ เมื่อใช้ขมำค่า 10 phr ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของยางธรรมชาติมากที่สุด รองลงมาเป็น ยางมาลิเอตอีพิตีเอ็ม ยางอีพิตีเอ็ม ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลิเอตอีพิตีเอ็ม และยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็ม ตามลำดับ

5.5 อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของยางที่ผ่านการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟ

5.5.1 ยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางโบรโมบิวไทล์

ยางคอมเปอร์ที่ผ่านการอบด้วยคลื่นไมโครเวฟ พบว่ายางโบรโมบิวไทล์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงที่สุด รองลงมาคือ ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 50 ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 25 และยางธรรมชาติ ตามลำดับ

ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรโมบิวไทล์มีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอยู่ระหว่างยางธรรมชาติและยางโบรโมบิวไทล์เดี่ยว

สำหรับยางเบลนด์ที่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์เป็นตัวเชื่อมประสานมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่ายางเบลนด์ที่ไม่มียางธรรมชาติอิพอกไซด์ และการเพิ่มอัตราส่วนยางธรรมชาติอิพอกไซด์ทำให้ยางเบลนด์มีอุณหภูมิสูงขึ้นและเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อิพอกไซด์

5.5.2 ยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็ม

ยางเบลนด์ของยางมาลิเอตอีพิตีเอ็มและยางมาลิเอตอีพิตีเอ็ม มีอุณหภูมิสูงที่สุด เนื่องจากความเป็นฉนวนของยาง ปริมาณขมำค่ามากขึ้นทำให้ยางมีอุณหภูมิสูงขึ้น

5.6 การเตรียมโฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม และสมบัติของโฟมยางที่ได้

5.6.1 การเตรียมโฟมยาง

สูตรยางที่ใช้ทำโฟมเมื่อผสมที่สภาวะเดียวกันและปริมาณเข้าเท่ากัน ยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มมีค่าความหนืดสูงในมากที่สุด รองลงมาเป็นยางอีพีดีเอ็ม ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ กับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม ยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม และยางธรรมชาติ ตามลำดับ

เมื่อนำยางที่อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที อบด้วยเครื่องไมโครเวฟ 1 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที และอบด้วยเครื่องไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที มาเปรียบเทียบกัน พบว่าเปอร์เซ็นต์การขยายตัวของยางจะขึ้นอยู่กับความหนืดของคอมปาวด์ ส่วนสภาวะการอบมีผลต่อเปอร์เซ็นต์การขยายตัวคือ การอบโดยใช้เครื่องไมโครเวฟจะได้ยางที่มีเปอร์เซ็นต์การขยายตัวสูงกว่า

5.6.2 ความหนาแน่นของโฟมยาง

ความหนาแน่นของโฟมยางจะลดลงเมื่อเพิ่มเวลาอบ และจะเริ่มคงที่เมื่ออบ 6 นาที เปรียบเทียบความหนาแน่นของโฟมยางแต่ละชนิดที่ใช้เวลาอบใกล้เคียงกัน พบว่าความหนาแน่นจะขึ้นอยู่กับความหนืดของคอมปาวด์ โดยที่โฟมยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มมีความหนาแน่นมากที่สุด รองลงมาคือโฟมยางอีพีดีเอ็ม โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม และโฟมยางธรรมชาติ ตามลำดับ โดยสภาวะการอบยางที่ใช้เครื่องไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนทำให้ความหนาแน่นของโฟมยางมีค่าน้อยกว่าการอบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว

5.6.3 ลักษณะและขนาดเซลล์ของโฟมยาง

ขนาดเซลล์ของโฟมยางที่อบด้วยตู้อบอากาศร้อน 10 นาที กับยางที่อบด้วยเครื่องไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที พบว่าการใช้เครื่องไมโครเวฟร่วมกับตู้อบอากาศร้อนทำให้ขนาดเซลล์ของโฟมยางมีแนวโน้มที่จะโตกว่าการอบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว

โฟมยางที่ได้จากยางทุกชนิดมีลักษณะเป็นเซลล์ปิด มีผนังเซลล์หนาโดยเฉพาะยางที่มีความหนืดสูงคือยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม และยางอีพีดีเอ็ม การอบยางที่เวลา 12 และ 14 นาที จะทำให้เซลล์ของโฟมยางบางเซลล์แตกออก โดยเฉพาะในโฟมยางธรรมชาติ โฟมยางธรรมชาติมีขนาดเซลล์ใหญ่ที่สุด รองลงมาคือโฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม โฟมยางอีพีดีเอ็ม และโฟมยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม ตามลำดับ

5.6.4 มอดูลัสของโฟมยาง

มอดูลัสของโฟมยางที่ระยะยืด 100%, 200% และ 300% ของโฟมยางที่ใช้เวลาอบใกล้เคียงกัน พบว่าโฟมยางธรรมชาติมีค่ามอดูลัสมากที่สุด รองลงมาเป็นโฟมยางอีพีดีเอ็ม โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม โฟมยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม และโฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบสภาวะการอบ พบว่าการอบโดยใช้ไมโครเวฟ 1 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที ให้ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100%, 200% และ 300% มีแนวโน้มสูงที่สุด ส่วนการอบโดยใช้เครื่องไมโครเวฟ 2 นาที ร่วมกับตู้อบอากาศร้อน 8 นาที กับการอบโดยใช้ตู้อบอากาศร้อนเพียงอย่างเดียว ให้ค่ามอดูลัสใกล้เคียงกัน

5.6.5 ความต้านทานต่อแรงดึงของโฟมยาง

โฟมยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด รองลงมาเป็นโฟมยางธรรมชาติ ยางอีพีดีเอ็ม โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม และโฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ กับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม ตามลำดับ

5.6.6 ความสามารถยืดจนขาดของโฟมยาง

โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มมีความสามารถยืดจนขาดสูงสุด รองลงมาเป็นโฟมยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม โฟมยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็ม และยางธรรมชาติ ตามลำดับ

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

1. ควรมีการศึกษาสมบัติทางพลวัตของยางเบลนด์ NR/BIIR/ENR ให้ละเอียด เพราะมีอนาคตในการนำไปใช้ในงานด้านยางรับแรงสั่นสะเทือน และยางล้อรถยนต์
2. จากอัตราการวัลคาไนซ์ที่ขึ้นของยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม และยางโบรมิเนตอีพีดีเอ็ม การทำโฟมยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางมาลีเอตอีพีดีเอ็มหรือยางโบรมิเนตอีพีดีเอ็ม น่าจะเป็นอนาคตที่ดีในการวิจัยในระดับอุตสาหกรรม ที่การแปรรูปด้วยเครื่องเอ็กซ์ทรูด สามารถทำได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าที่ห้องปฏิบัติการมาก จะทำให้สามารถแปรรูปยางมาลีเอตอีพีดีเอ็ม และยางเบลนด์ได้ง่ายขึ้น และตู้อบไมโครเวฟระดับอุตสาหกรรมมีกำลังที่สูงกว่า การออกสูตรโฟมยางทำได้ง่ายขึ้นเพื่อให้ได้โฟมยางที่มีความหนาแน่นต่ำ และมีสมบัติที่ดี

เอกสารอ้างอิง

- เจริญ นาคะสรรค์. 2542. กระบวนการแปรรูปพลาสติก. สำนักพิมพ์นิติธรรม. กรุงเทพมหานคร.
บุญธรรม นิธิอุทัย และปรีชา ป้องภัย. 2534. คู่มือปฏิบัติการเทคโนโลยียาง I. คณะวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยี. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- พรพรรณ นิธิอุทัย. 2540. ยาง เทคนิคการออกสูตร. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- พิมพ์จิต ดามพวรรณ และวัชรินทร์ รุกขไชยศิริกุล. 2539. สเปกโตรสโกปีของสารอินทรีย์.
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. สงขลา.
- อดิศักดิ์ รุ่งวิชานีวัฒน์. 2542. เอกสารประกอบการเรียนวิชา 741-411การวิเคราะห์ยางและสารเคมี
ผสมยาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี.
- Alex, R., De, P.P. and De, S.K. 1989. Self-vulcanizable rubber blend system based on
Epoxidized Natural rubber and carboxylated nitrile rubber, *J. Polym Sci : Part C: Polym Let.*, 27 : 361-367.
- Boey, F.Y.C. and Rath, Santosh Kumar. 2000. Microwave Radiation Curing of Polymers
: Using a Temperature Equivalent Method for Cure Reaction Analysis. *Advances in Polymer Technology*, 19(3) : 194-202.
- Booth, D.A., Brown, P.P. and Mayor, L. 1965. Selection of Component for Anti-vibration
and Shock Absorption. *Rubber and Plastics Age*. Febuary : 173
- Brazier, D.W. 1980. *Rubber Chemistry and Technology*. 53(3) : 438
- Brown, P.S., Loadman, M. J. R. and Tinker, A. J. 1992. Applications of FT-NMR to
Crosslink Density Determinations in Natural Rubber Blend Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 65(4) : 744-760.
- Brown, P.S. and Tinker, A.J. 1996. "Effect of Modifying EPDM on the Crosslink
Distribution in NR/EPDM Blends". *Journal of Natural Rubber Research*, 11(4) :
227-239.
- Brydson, J.A. 1988. "Rubber materials and their compounds". Elsevier Applied Science.
London. : 82
- Coran, A.Y. 1988. Blends of Dissimilar rubber-cure-rate Incompatibility. *Rubber Chemistry and Technology*, 61 : 281.
- Coran, A.Y. 1991. Anisotropy of Ultimate Properties in Vulcanize of EPDM/High-Diene-
Rubber Blends. *Rubber Chemistry and Technology*, 64 : 801-812.
- Carone, E., Kopcak, U., Goncalves, M.C. and Nunes, S.C. 1999. In Situ

Compatibilization of Polyamide 6/Natural Rubber Blends with Maleic Anhydride. *Polymer*, **41** : 5929-5935.

Davey, J.E. and Loadman, M.J.R. 1984. *Br. Polym.* **16** : 134-138.

David, B.R., Lim, K.L. and Law, K.S. 1984. Epoxidation of natural rubber latices : Methods of Preparation and properties of modified rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* **29** :1661-1673.

Garcia-Martinez, J.M., Laguna, O., Areso, S. and Collar, E.P. 1999. FTIR Quantitative Characterization of Chemically Modified Polypropylene Containing Succinic Grafted Groups. *Journal of Applied Polymer Science*, **73** : 2837-2847.

Gelling, I.R. 1984. Modification of natural rubber latex with peracetic acid. *Rubber Chem. Technol.* **57** : 86-96

Grigoryeva Olga, P. and Karger-Kocsis, Jozsef. 2000. Melt Grafting of Maleic Anhydride onto an Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM). *European Polymer Journal*, **36** : 1419-1429.

Grigoryeva Olga, P., and Jozsef Karger-Kocsis. 2000. "Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-Propylene-diene terpolymer (EPDM)". *European Polymer Journal*, **36**: 1419-1429.

Hanna, F.F., Abdel-Nour, K.N. and Abd-El-Messieh, S.L. 1992. *Polymer Degradation and Stability*, **35** : 49-52.

Hofmann, W. 1989. *Rubber Technology Handbook*. Hanser Publishers. Munich.

Klemper, Daneil and Frisch, C. 1991. "Polymeric Foam". Hanser, New York.

Kundu, P.P. Tripathy, D.K. and Gupta, B.R. 1996. Effect of Rheological Parameters on the Miscibility and Black-Filled Blends of EVAc and CR. *J. Appl. Polym. Sci.* **61** : 1971- 1975

Kundu, P.P. Bhattacharya, A.K. and Tripathy, D.K. 1997. Rheological properties of the Blends of Polycholoprene with Poly [ethylene (vinyl acetate)] . *J. Appl. Polym. Sci.* **66** : 1759-1765.

Luccese, Laurence, Liauw, C.M., Allen, N.S., Edge, M., Thomson, F. and Whitehouse, R.S. 2000. Use of Microwave Dielectric Loss Spectroscopy for Characterisation of Natural Rubber/Carbon Black Composites. *Polymer Bulletin*, **44** : 187-194.

Rizza, E., Loken, C., Bliton, M., Roettiger, K., Burns, J.O. and Owen, F.N. "X-ray and Radio Interactions In the Cores of Cooling Flow Clusters". University of Missouri. USA.

- Sengundid, A. and Konar, B. D. 1997. "Cure characteristics of ethylene propylene diene rubber-polypropylene blends.1.Calculation of state of cure in blends containing conventional sulfur curing system under variable time-temperature conditions". *Journal of Polymer Science*, **66(7)** : 1231-1236.
- Sudhin, D. and Davis, L. J. 1996. "Polymeric compatibilizers use's and benefits in polymer blends". Hanser Publishing., Cincinnati.
- Schnieder, W.C., Carter, W.C., Margat, M. and Smyth, C.F. 1945. *Journal of American Chemical Society*, **67** : 49-52.
- Tinker, A.J., 1995. "Distribution of crosslink in vulcanized blends". *Rubber Chemistry and Technology*, **68** : 461-479.
- Tsai, C., Huang, C. and Tsiang, R.C. 1999. "Preparing A Functionalized Thermoplastic Elastomer-Bromination and Synthesis of Poly (p-methylstyrene-co-styrene)-block-poly (ethylene-co-butene)-block-poly(p-methylstyrene-co-styrene)". *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, **37** : 4108-4116.
- Ultraki, L. A. and Kamal, M. R. 1982. *Polym. Eng. Sci.*, **22** : 96.
- Wake, W.C., Tido, B.K. and Loadman, M.J.R. 1983. "Analysis of rubber and rubber like polymer", Applied Science Publisher. England.
- Yoon, J.R., Hashim, A.S., Kawabata, N. and Kohjiya, S. 1996. "Blends of Brominated EPDM and NR". *Rubber World*, **213(4)** : 20-24.
- Younan, A.F., Chonrim, A.M., Tawfik, A.A.A. and Abdel-Nour, K.N. 1995. *Polymer Degradation and Stability*, **49** : 215-222.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ในเชิงวิชาการ โดยมีการพัฒนาในการเรียนการสอน ในการวิจัยของนักศึกษา ทำให้นักศึกษาได้พัฒนากระบวนการเรียนรู้ ค้นคว้าหาความรู้ใหม่เพิ่มเติม

3. อื่น ๆ

ได้เสนอผลงานในที่ประชุม International Polymer Symposium 2001 ในการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย วทท.27 16-18 ตุลาคม 2544 ณ โรงแรมลีการ์เดนส พลาซ่า หาดใหญ่ สงขลา ในหัวข้อเรื่อง Rheological Properties Behaviour and Compatibility of NR/Brominated EPDM and NR/EPDM Blends

ภาคผนวก

บทความที่เตรียมสำหรับตีพิมพ์

1. RHEOLOGICAL PROPERTIES BEHAVIOUR AND COMPATIBILITY OF NR/EPDM AND NR/BROMINATED EPDM BLENDS
2. EFFECT OF RUBBER RATIO, CARBON BLACK AND ACCELERATOR LEVEL ON NR/BIIR BLEND PROPERTIES

RHEOLOGICAL PROPERTIES BEHAVIOUR AND COMPATIBILITY OF NR/EPDM AND NR/BROMINATED EPDM BLENDS

Chonlada Lewis^{1*}, Sunsanee Bunyung² and Suda Kiatkumjornwong³

^{1,2}Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000 Thailand, ³Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ABSTRACT

EPDM was modified by bromination reaction in this study. Blending the resulted brominated EPDM with natural rubber (STR5L) and the original EPDM with STR5L at various compositions were carried out. The rheological properties of the blends were investigated by using a capillary extrusion. Shear flow curves of the pure rubbers and their blends illustrated their pseudoplastic (shear-thinning) behaviour with the power law index, n , as lower than one. True shear viscosity of all blends showed negative deviation in relation to their additive values. Glass transition temperature of the blends was also measured by a Differential Scanning Calorimetry. Rheological sense and two T_g s found from the DSC thermograms at any blend composition indicated blend incompatibility for both set of blends.

INTRODUCTION

In the rubber industry, rubber blends have been widely used in order to obtain the best characteristics of each single rubber. It has been known that natural rubber vulcanisates have good elasticity and strength properties while showing poor heat and ozone resistance. Blending a suitable amount of low unsaturated ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) into a diene rubber has been found to improve both heat and ozone resistance.¹⁻⁵ However, the difference in olefin concentration of EPDM and natural rubber resulted in a cure rate incompatible blend. This has been recognised as causing both inferior static and dynamic mechanical properties such as poor tensile strength, fatigue resistance and high hysteresis in the rubber blend.⁶ Consequently, many attempts to improve the properties have been reported in order to achieve an equivalent cure rate between the two rubbers.⁶⁻¹⁵ For example, grafting of the vulcanisation inhibitor, PVI groups, onto the EPDM was found to reduce the access of

the NR to the cure system.⁷ Improvement of crosslink distribution and tensile strength were then achieved.^{7,8} Grafting of accelerators onto EPDM has also been reported as being effective to provide cure compatibility.⁶ Maleic anhydride was grafted and then provided a metal chelating group on the EPDM by Coran.^{9,10} Carboxylated EPDM and halogenated EPDM were found to increase the number of cure sites resulting in cure compatibility.¹¹⁻¹⁵ Most attempts clearly showed a significant improvement in overall properties. However, the properties of blends are also closely related to the state of mixing. The rheological behavior of individual gum rubbers and blends play an important role in the quality of mixing and compounding which influence the final product quality. It is therefore important to clarify the miscibility behavior of the rubber blend which has mostly been studied based on viscoelastic and the glass transition measurements.^{16,17} It was also found that not enough attention has been given to the rheological properties and miscibility of the modified EPDMs and their blends with natural rubber. In this paper, we have therefore evaluated the rheological properties and compatibility of the modified brominated EPDM (BEPDM) blend with natural rubber (STR5L) and those blends of the original EPDM with STR5L.

METHODOLOGY

Raw Materials

The raw materials used in this study were NR, STR5L, produced by Tavorn Industrial Co., Ltd. Thailand and EPDM namely Keltan 714 with a high ethylidene norbornene content of 8 % manufactured by DSM Elastomers.

Preparation of Brominated EPDM

Bromination of the EPDM was carried out by following reported literature with little modification as follows.¹⁵ The EPDM (180 g) was first dissolved in 3600 ml of chloroform. After stirring for 24 hours at room temperature, 2-vol. % solution of bromine in chloroform was added. The mixture solution was then stirred to proceed the reaction for 2 hours at room temperature. The brominated EPDM (BEPDM) product was coagulated in methanol and reprecipitated by toluene/methanol to remove traces of bromine. Finally, it was dried in a vacuum oven at 50 °C for 72 hours. ¹H NMR spectra of the EPDM rubber before and after bromination were later recorded on a Varian Unity Inova 500 liquid NMR spectrometer using tetramethylsilane (TMS) as an inner

standard. If the molecular weight of the virgin polymer is known, we can calculate the bromination percentage by combining with the ^1H NMR data. It is also easy to analyse bromine by elemental analysis. Unfortunately, we did not have the high temperature GPC and oxygen combustion flask (Schoniger flask) to conduct the experiments at this time. However, from the reported literature that we followed, the bromine content (by elemental analysis) was 2.4-2.5 % by weight.

Brominated EPDM/NR and EPDM/NR Blends Preparation

Blending of BEPDM/NR and EPDM/NR were carried out in a laboratory-sized two roll mill at a mixing temperature of 60 °C. At any blend composition, the rubber that has the higher amount was masticated first and banded on the mill for 2 minutes. After that the second rubber was mixed and allowed to blend for a further 6 minutes. Finally, the rubber blend was sheeted out and cut into small pieces ready for rheological and DSC measurements.

Rheological Measurements

Rheological properties in terms of shear stress and shear viscosity were studied by using a Rosand single bore capillary rheometer (model RH7). A capillary die of diameter 2 mm, length 32 mm and 180° entry angle with a length-to-radius ratio (L/R) of 32 was used as a long die. The small pieces of the rubber blends were put into a barrel and initially preheated for 5 minutes under pressure at approximately 4 MPa to get a compact mass. The excess rubber was then automatically purged and extruded at shear rates in the range of 10 to 1500 s^{-1} and test temperature of 100 °C 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 and yields: ¹⁸

$$\text{Apparent wall shear stress (Pa),} \quad (1)$$

$$\text{Apparent wall shear rate (s}^{-1}\text{),} \quad (2)$$

$$\text{Apparent shear viscosity (Pa.s),} \quad (3)$$

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 true wall shear stress was obtained using the Bagley correction. This was done by measuring the pressure drop (P_0) on the zero length die ($L/R = 0$) with the same die diameter and entrance angle. The true shear stress was then calculated:

$$\text{True wall shear stress (Pa),} \quad (4)$$

where ΔP_L is the pressure drop across the channel of the long die ($L/R = 32$) (Pa) and P_0 is the pressure drop across the zero length die (Pa).

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

$$\text{True wall shear rate (s}^{-1}\text{),} \quad (5)$$

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

True shear viscosity was therefore calculated:

$$\text{True shear viscosity (Pa s),} \quad (6)$$

DSC Measurement

Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were made by DSC (QC) 085 Apparatus (Rheometric Scientific) in nitrogen atmosphere at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. The inflection point of the specific heat change was taken as the glass transition temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

^1H NMR spectra in 10 % (w/v) CDCl_3 solution of the original EPDM and after bromination are shown in Figure 1 and 2 respectively. The spectrum of the original EPDM shows two pairs of complex shaped signals between δ 4.9 and 5.7 ppm attributable to the olefinic proton of the ENB diene monomer unit.¹⁹ Signals characteristic of C(5)-C(6) olefinic hydrogen atoms (Figure 3) of the original ENB

monomer between δ 6.0 and 6.2 ppm cannot be observed. This suggests that ENB has been incorporated into the EPDM through the cyclic C(5)-C(6) double bond. After the bromination, the modified EPDM spectrum does not exhibit the two signals between δ 4.9 and 5.3 ppm but the other two signals between δ 5.5 and 5.7 ppm can still be observed with less intensity. This spectrum also shows an addition signal at δ 4.5 ppm, which indicates bromine attached C-C single bond hydrogen atom.²⁰ It is therefore concluded that during the bromination reaction, the bromine agent can attack the double bond or substitute hydrogen in the allylic position or the other positions. The possible reaction shown in Figure 3.

Rheological properties and compatibility

The log-log plots of apparent shear stress verses apparent shear rate for STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM blends with various blend compositions are shown in Figure 4 and 5 respectively. Flow curves of all blends show reasonable straight lines whose intercept K and slope n corresponding to the power law equation (the Ostwald-de Waele equation):²¹

$$(7)$$

where n is the power law index or the flow behaviour index and K is the consistency of flow or viscosity coefficient index. Table 1 shows the power law index and the consistency of flow of STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM blends. The values of n dictate the pseudoplastic nature of STR5L, EPDM, BEPDM and their blends since n values are less than one. Hence, the apparent viscosity of the two sets of blends decreased as shear rate increased as shown in Figure 6 and Figure 7. It also can be seen that for the pure rubbers, BEPDM had the lowest n value and STR5L obtained the highest n value. This accounts for the high pseudoplasticity, the highly shear thinning fluid in the modified BEPDM and the more plug-like profile.²² Consequently, blends of STR5L/BEPDM tended to have a lower n value at a given blend composition which increased with increasing level of STR5L.

Figure 8 shows the plot of apparent shear stress versus apparent shear rate of pure STR5L, EPDM and BEPDM. It can be seen that the modified EPDM by bromination reaction affect the shear flow property. That is, at a given shear rate, a

higher apparent shear stress of pure BEPDM relative to EPDM and STR5L was found. The highest shear viscosity of BEPDM was therefore observed at a given apparent shear rate (Figure 9). It indicates that the Br substituent on the rubber main chain may increase the chain rigidity of the rubber, consequently increasing the ability to resist flow. While STR5L gave the lowest apparent shear viscosity due to its easy molecular weight break down with mastication during sample preparation and shear force during the capillary flow test.

Figure 10 compares the apparent shear viscosity with the level of EPDM or BEPDM in the blend composition at the apparent shear rates of 50, 150 and 500s⁻¹. It was found that the apparent shear viscosity of the blends tended to increase with increasing level of EPDM or BEPDM due to the higher apparent shear viscosity of EPDM and BEPDM. However, at high apparent shear rates, less difference in the apparent shear viscosity of the blends with increasing quantity of EPDM and BEPDM was noticed.

Generally, the true shear viscosity of a polymeric blend follows log additive rule:²³⁻²⁶

$$\log \eta = \sum w_i \log \eta_i \quad (8)$$

where η_i and η are the true shear viscosity of i -th component and that of the blend, w_i is the weight fraction of the i -th component. For the miscible blends, rheological properties such as viscosity, die swell, etc. show positive deviation from their additive values.²⁵ While the immiscible blends give negative deviation in rheological properties.

²⁵ In this work, the true shear viscosity of STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM blends in all blend compositions were evaluated and found to be negative deviations relating to their additive values. It is therefore indicated that the blends of STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM were the immiscible blends. It means that there is no specific interaction between the two components of both blends. This may be attributed to the dissimilar low unsaturated structure of EPDM and the polarity of the Br substituent on the BEPDM compared to the unsaturated non polar structure of natural rubber.

The miscibility behavior of the blends was also investigated based on the glass transition measured by thermal analyses. Figure 11 and Figure 12 illustrate the DSC thermograms of both blends with various blend compositions. The glass transition temperature measurements confirmed the rigidity of pure BEPDM as it had a higher

glass transition temperature than the unmodified EPDM. A higher glass transition temperature of both pure EPDM and BEPDM relative to STR5L also supports their high ability to resist flow as discussed above. Two glass transitions were observed at most blend compositions but that appeared less distinct at the composition of 75/25 for both STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM blends. The glass transition at the higher temperature side is related to EPDM for STR5L/EPDM blends and to BEPDM for that of STR5L/BEPDM blends. The blends of STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM are therefore considered to be immiscible because of two glass transition temperatures in the DSC thermograms.²⁷

CONCLUSIONS

Brominated EPDM was successfully prepared and confirmed by ¹H NMR analysis. Rheological behavior of STR5L/EPDM and STR5L/BEPDM can be represented by a calculated power law index from the slope of log-apparent shear stress against log-apparent shear rate lines. The log-additive rule of polymeric blend viscosity and glass transition measurements was used to clarify the blend compatibility. True shear viscosity of the whole sets of blends showed negative deviation with respect to their additive values at all shear rates. The two T_g s from the DSC thermograms at any blend composition were also obtained. From rheological and thermal analysis points of view, it can therefore be concluded that both NR/EPDM and NR/BEPDM blends are thermodynamically incompatible.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to the Thailand Research Fund for the research grant.

REFERENCES

1. Davidson, J. A. and Woods, M.E., *Rubber Chem. Technol.*, 49, 112, 1976.
2. Shershnev, V.A., *Rubber Chem. Technol.*, 55, 537, 1982.
3. Whittington, W.H., *Rubber Ind.*, 9, 151, 1976.
4. Andrews, E. H., *Rubber Chem. Technol.*, 40, 635, 1967.
5. Spenadel, L. and Sutphin, R.L., *Rubber Age*, 102(12), 55, 1970.
6. Baranwal, K.C. and Son, P.N., *Rubber Chem. Technol.*, 46, 88, 1973.
7. Hopper, R.J., *Rubber Chem. Technol.*, 49, 347, 1976.
8. Brown, P.S. and Tinker, A.J., *J. Nat. Rubb. Res.*, 11(4), 227-239, 1996.

9. Coran, A.Y., Rubber Chem. Technol., 61, 281, 1988.
10. Coran, A.Y., Rubber Chem. Technol., 64, 801, 1991.
11. Donstov, A.A., Novitskaya, S.P. and Dogadkin, B.A., Rubber Chem. Technol., 44, 721, 1971.
12. Suma, A., Joseph, R. and Francis, D.J., Kautschuk. Gummi Kunst., 43, 1095, 1990.
13. Morrissey, R.T., Rubber Chem. Technol., 44, 1035, 1972.
14. Morrissey, R.T., Rubber Chem. Technol., 47, 353, 1975.
15. Yoon, J.R., Hashim, A.S., Kawabata, N. and Kohjiya, S., Rubber World, 213(4), 20, 1996.
16. Paul, D.R. and Newman, S., Eds., "Polymer Blends, I and II", Academic Press, New York, 1978.
17. Olabishi, Robesen L.M., and Shaw, M.T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
18. Cogswell, F.N. Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 24, 1981.
19. Heinen, W., Ballijns, L.N., Wittenburg, W.J.A., Winters, R., Lugtenburg, J. and van Duin, M., Polymer, 40, 4353-4363, 1999.
20. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. AND Morrill, T.C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th ed., John WILEY & Sons, New York, 1981.
21. Brydson, J.A. Flow Properties of Polymer Melts, Published for the Plastics Institute, London, 12, 1970.
22. McCrum, M.G., Buckley, C.P. and Bucknall, C.B., Principles of Polymer Engineering, Oxford University Press, pp.308-309, 1997.
23. Utracki, L.A. Polym. Eng. Sc., 22(2), 96, 1982.
24. Kundu, P.P. and Tripathy, D.K., Polymer, 39(10), 1869, 1998.
25. Kundu, P.P., Tripathy, D.K. and Gupta, B.R., J. Appl. Polym. Sci., 63, 187, 1997.
26. Kundu, P.P., Bhattacharya, A.K. and Tripathy, D.K., J. Appl. Polym. Sci., 66, 1759, 1977.
27. Yamada, K. and Funayama, Y., Rubber Chem. Technol., 63, 669, 1990.

Table 1 The power law index (n) and consistency of flow (K) for various blend compositions.

NR/EPDM Blends	n	K (KPa)	NR/BEPDM Blends	n	K (KPa)
0/100	0.14	293.0	0/100	0.10	444.6
25/75	0.15	149.9	25/75	0.14	169.0
50/50	0.20	88.7	50/50	0.16	124.5
75/25	0.21	85.1	75/25	0.20	81.8
100/0	0.22	86.8	100/0	0.22	86.8

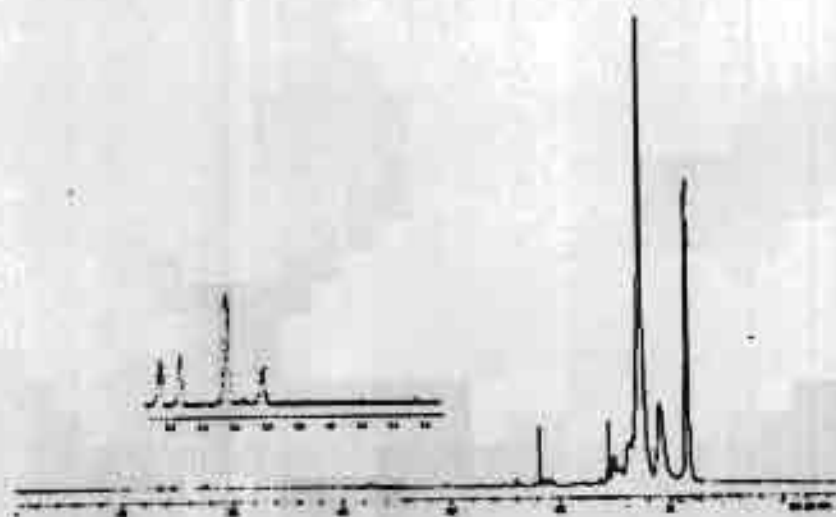


Figure 1 ^1H -NMR Spectrum of the original EPDM

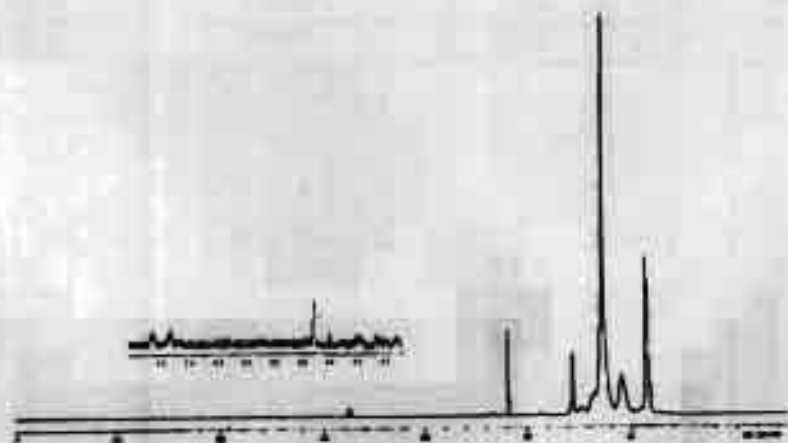


Figure 2 ^1H -NMR Spectrum of the brominated EPDM

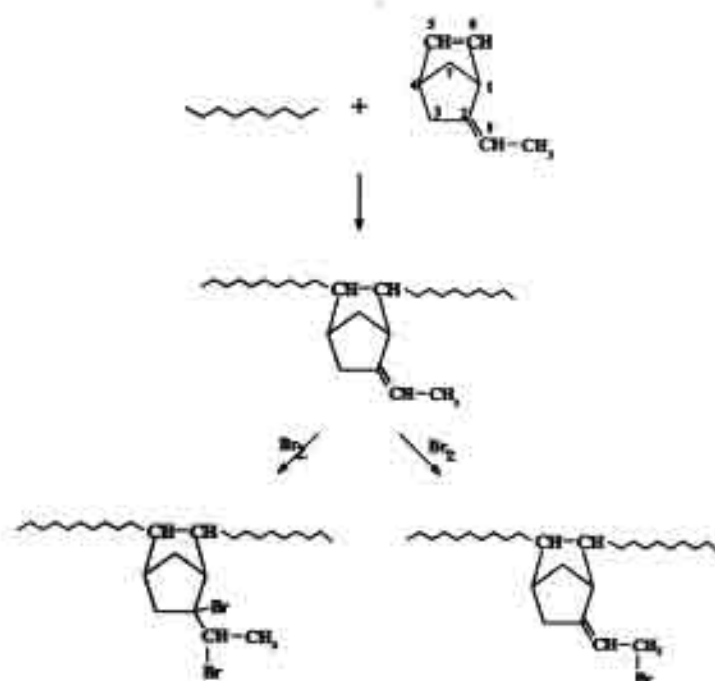


Figure 3 Possible bromination reaction of EPDM

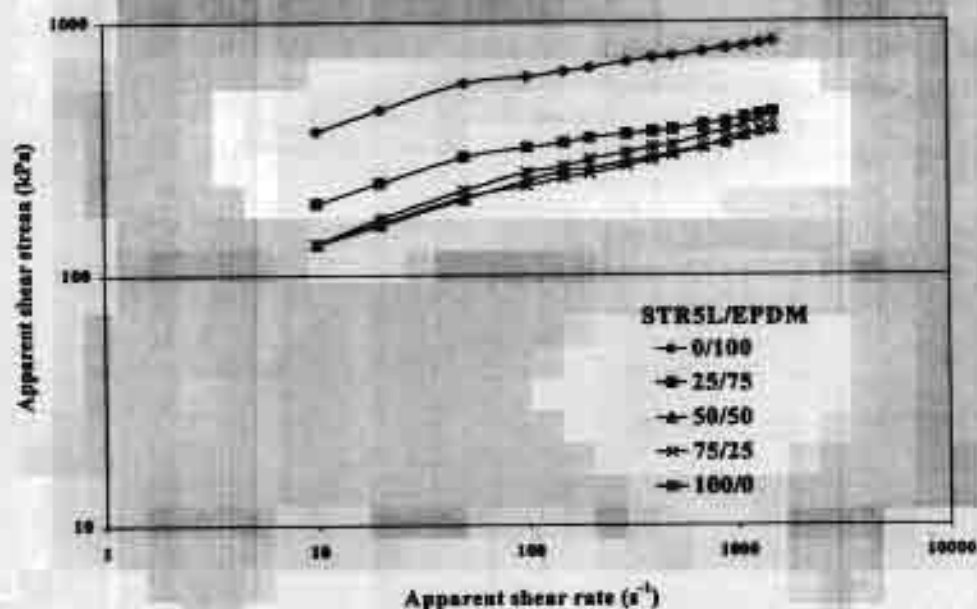


Figure 4 The effect of apparent shear rate and apparent shear stress of STR5L/EPDM blends at various blend compositions

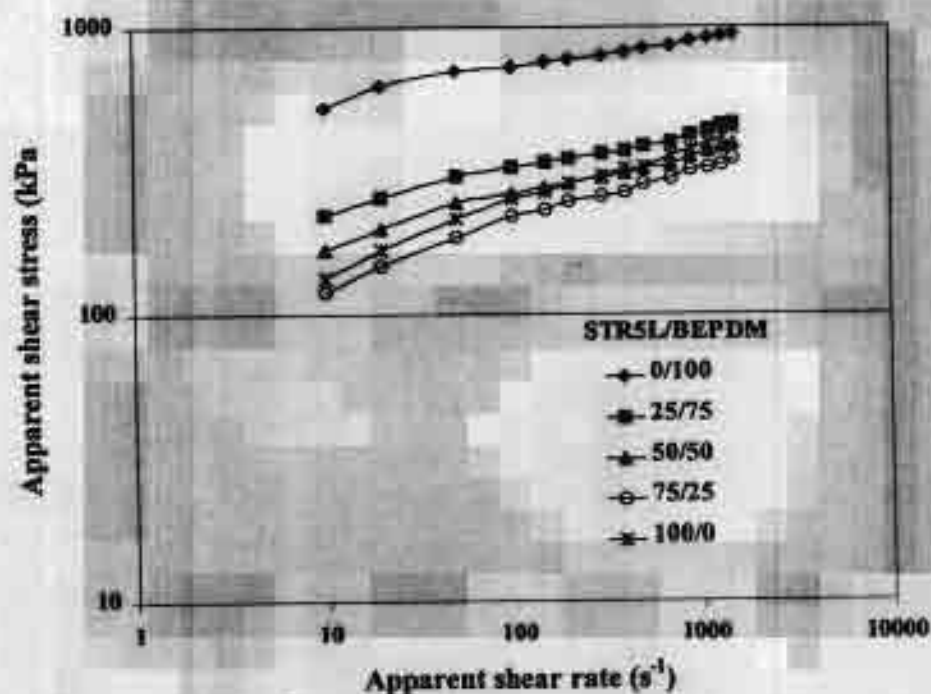


Figure 5 The effect of apparent shear rate on the apparent shear stress of STR5L/BEPDM blends at various blend compositions

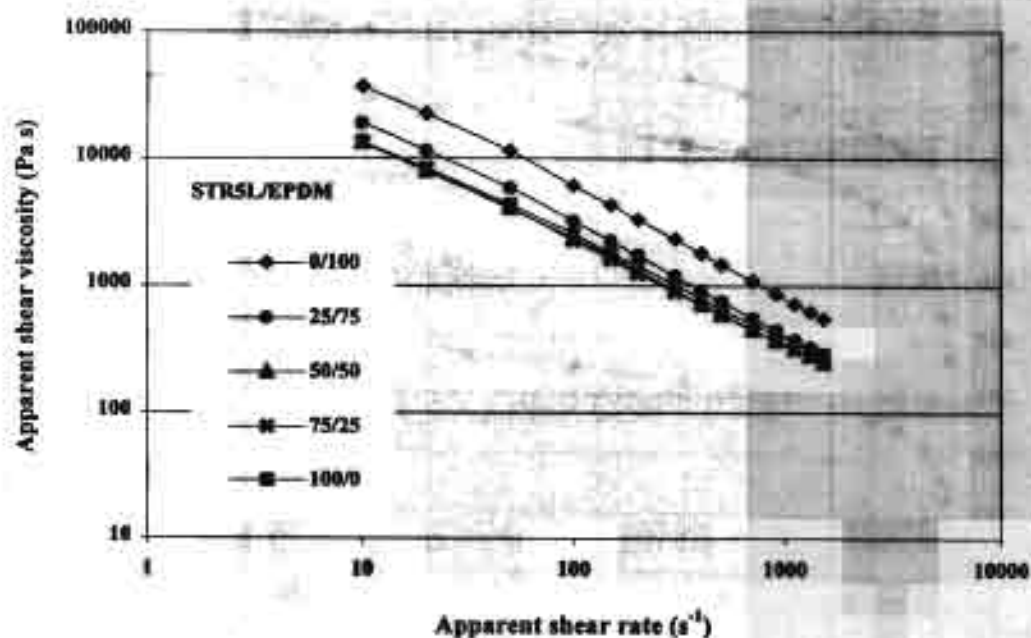


Figure 6 The effect of apparent shear rate on apparent shear viscosity of STR5L/EPDM blends at various blend compositions

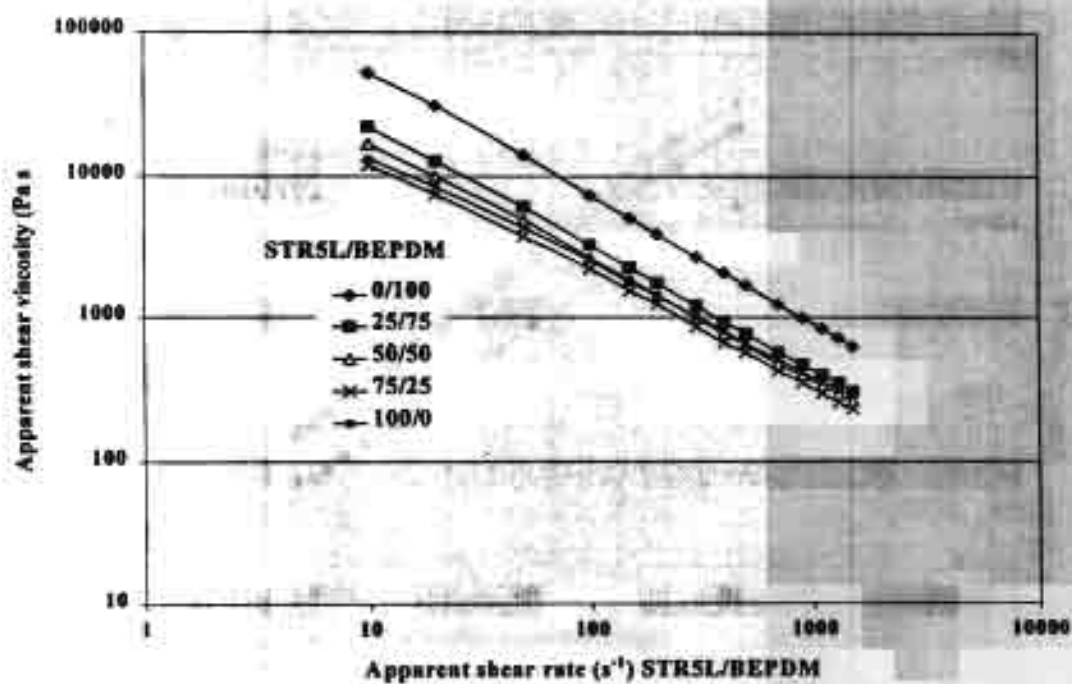


Figure 7 The effect of apparent shear rate on apparent shear viscosity of STR5L/BEPDM blends at various blend compositions

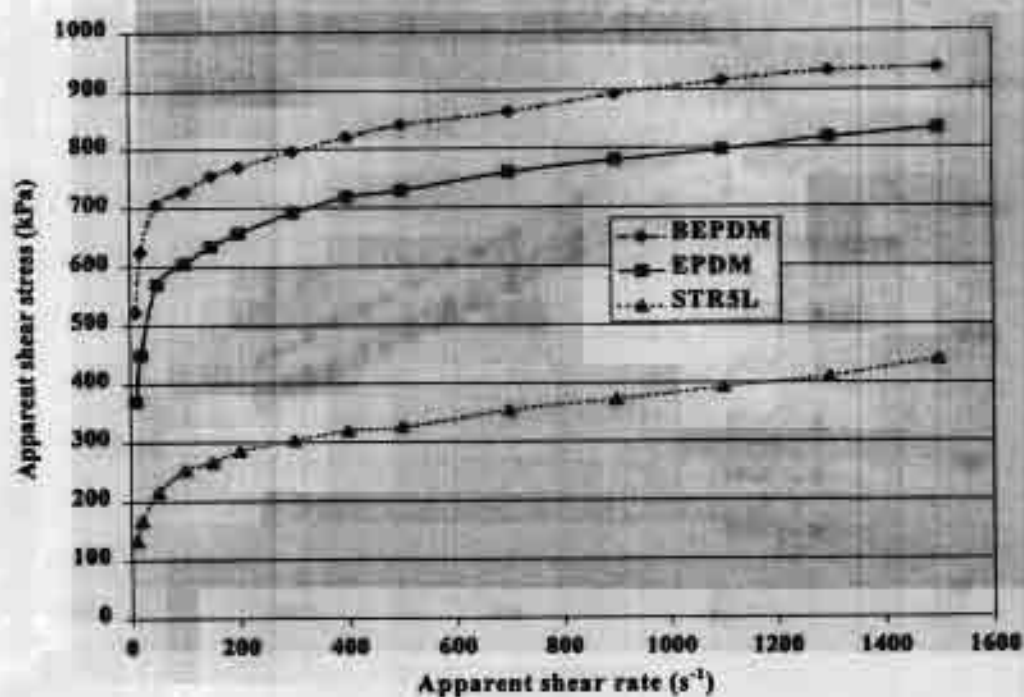


Figure 8 Apparent shear stress of pure STR5L, EPDM and BEPDM as a function of apparent shear rate

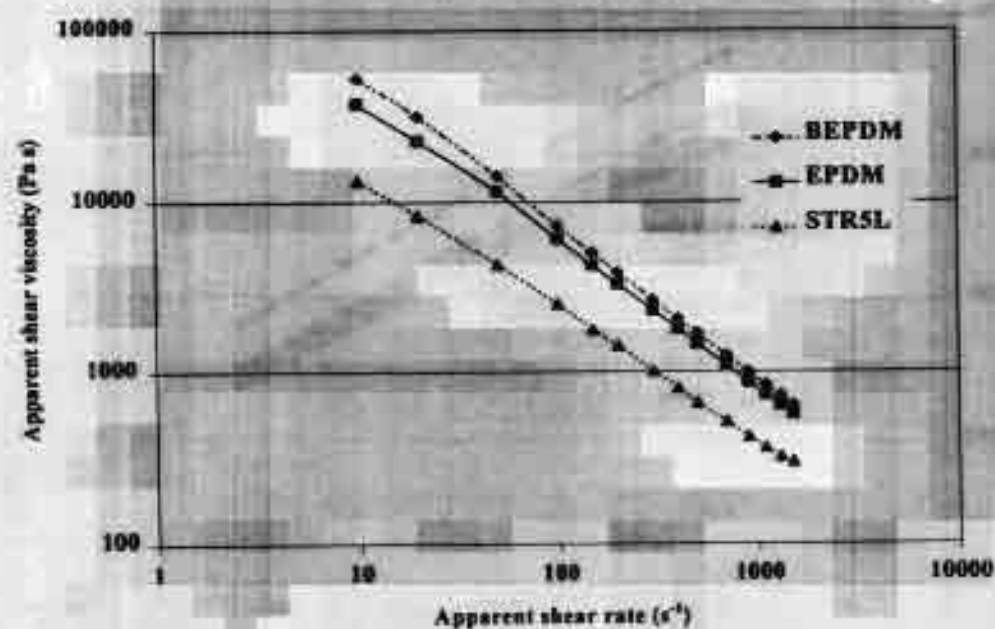


Figure 9 Relationship between apparent shear rate and apparent shear viscosity of pure STR5L and EPDM and BEPDM

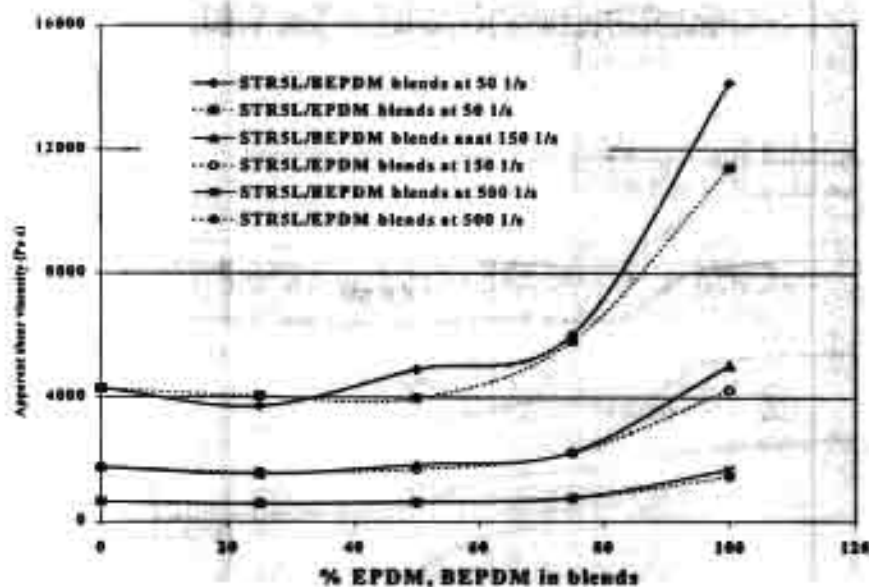


Figure 10 Comparison apparent shear viscosity at apparent shear rate of 50, 150 and 500 s⁻¹ for STR5L blended with various content of EPDM and BEPDM respectively

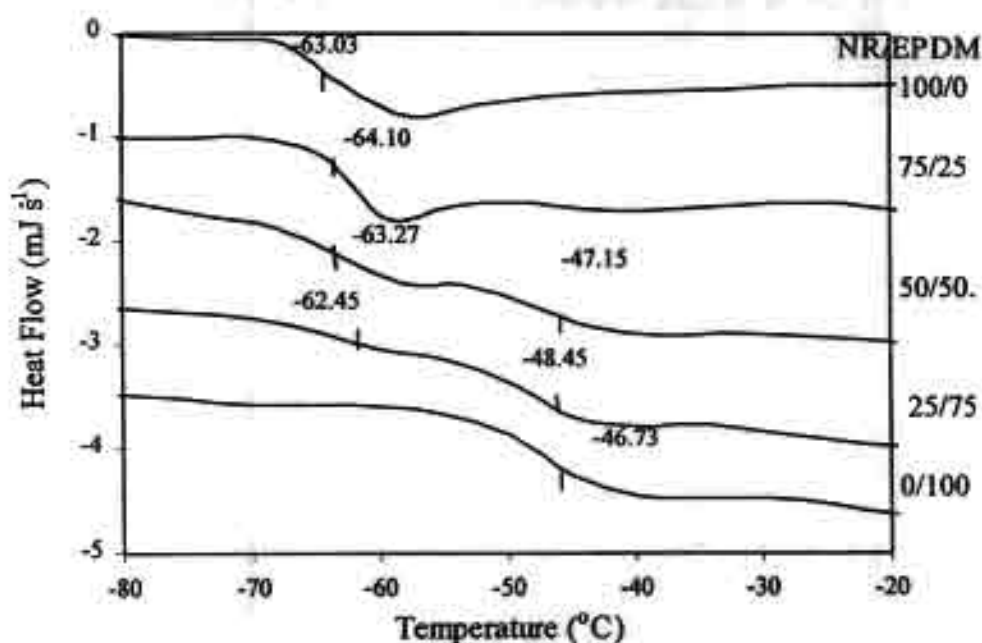


Figure 11 DSC thermograms obtained from NR/EPDM with various compositions.

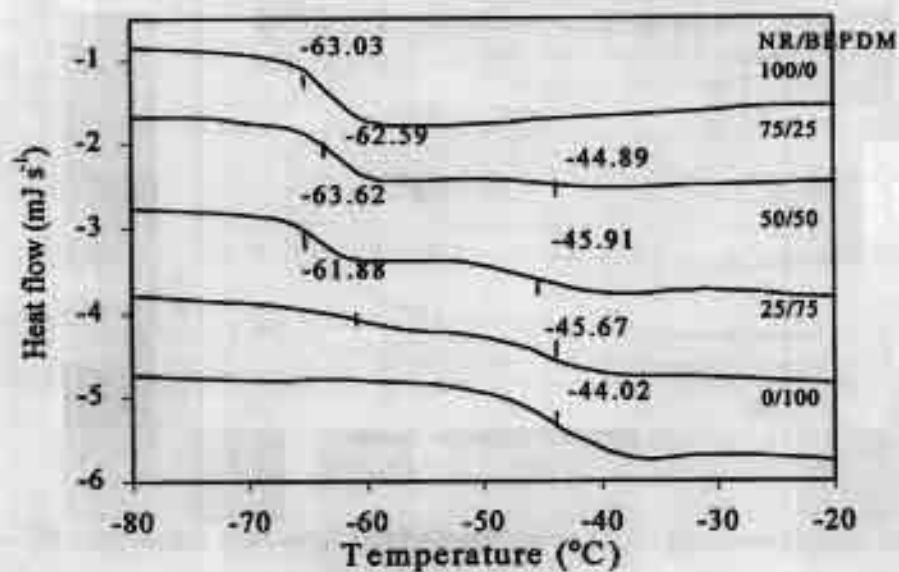


Figure 12 DSC thermograms obtained from NR/BEPDM with various compositions

Effect of rubber ratio, carbon black and accelerator level on NR/BIIR blend properties

Chonlada Lewis^{1*}, Radtapon Buanpa² and Suda Kiatkumjornwong³

^{1,2}Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000 Thailand

³Department of Imaging and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; e-mail address: kchonlada@bunga.pn.psu.ac.th

Abstract

Statistical experimental design, namely, response surface methodology was used to predict and explain the effect of rubber ratio, carbon black and accelerator level on the cure characteristics and physical properties of NR/BIIR blends. With the three independent variables named above, twenty designed compounds were mixed by a two-roll mill and the scorch time, cure time, cure rate index, together with physical properties: hardness, tensile property and compression set were all determined by one operator. Multiple linear regression analysis was used to obtain response equations. The contour plots of the fit equations were then set to illustrate the effect of the three independent variables on each property. The contour plots show in detail the diversity of interactions between independent factors and each property. It was found that carbon black level is the most significant influential factor on most properties. The difference in reactivity towards sulfur vulcanization of NR and BIIR caused cure behavior and physical properties dependent on cross link density of vulcanizates to be dominated by NR content in the rubber ratio factor. The confirmation of the accuracy of the resulting response equations was finally made to predict the required properties.

Introduction

Blends of natural rubber (NR) with other synthetic rubbers have been widely studied.¹⁻¹⁰ The main reason is understandably the desire to achieve a balance of unique properties and cost. Bromobutyl rubber (BIIR) is a modified butyl rubber (IIR, isobutylene isoprene rubber). It is the bromine attached to the carbon bond, which is allylic to the double bond, which gives BIIR greater cure versatility than the unmodified one.¹¹ Its cure compatibility with other rubbers enables the development of interesting blends. For example, BIIR has been blended with NR producing a higher damping and thermal stability compound.¹²⁻¹⁴ However there is no report of using a systematic experimental design to measure the systematic change on this blend compound and general physical properties brought about by varying various factors. A statistically designed experiment has been one of the useful tools with which quantitative relationships may be defined by a mathematical equation. Many informative articles have been published on experimental designs.¹⁵⁻²⁵ Krakowski and Tinker's work²⁴⁻²⁵ is one such example that has given an excellent introduction and discussion on using a central composite rotatable designed experiment examining NR/BR blends. The issuing article uses the same designed experiment method, but rather than going into the details of the statistical method used, namely response surface methodology, it will investigate the effect of a wide range of NR/BIIR ratios, carbon black and accelerator level on cure characteristics and general physical blend properties.

Experimental

The central composite rotatable designs are based on a complete two-level factorial design, which is then supplemented by additional points to enable the curvature of the response surface and the experimental error to be estimated. The experimental points are identified by code values, which assign five levels to each variable. The coded five levels

are $-a$, -1 , 0 , $+1$ and $+a$ in which $a = 2^{k/4}$ and k is the number of independent variables in the experiment. In this work, three variables were investigated, namely, rubber blend ratio, carbon black and accelerator level. The range of selected data was defined as 0.25 to 4, 0 to 60 and 0.75 to 1.50 for rubber blend ratio, carbon black and accelerator level respectively. The real values are related to the assigned coded experimental points and scale of variable (S) according to equation 1 and 2.

$$S = \text{Range} / (2 \times a) \quad \dots(1)$$

$$R = (S \times \text{code}) + \text{Mean} \quad \dots(2)$$

Table 1 shows the real values in relation to the code values and an example of calculation is shown as follow;

$$\begin{aligned} \text{Scale of NR/BIIR ratio} &= (4.00-0.25) / (2 \times 2^{(3/4)}) \\ &= 1.115 / \text{coded unit} \end{aligned}$$

for -1 on the coded scale,

$$\begin{aligned} \text{Real NR/BIIR ratio} &= (-1) (1.115) + 2.125 \\ &= 1.01. \end{aligned}$$

Table 2 gives the full experimental design and real value for each point. The design provides for eight factorial compounds (mix number 1-8), which enables modeling of linear and second order interactive effects, seven star points (9-14), which allow for modeling of quadratic curvature, and replication of the center point six times (15-20), which provides an assessment of error and model adequacy. Through the use of multi-variable linear regression analysis, the data is fit to a second order response surface equation of the general form below:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k b_{ij} X_i X_j \quad \dots(3)$$

in which Y is a response or dependent variable to be fitted, X_i and X_j are independent variables, b_0 is the constant term, b_i is the linear coefficient, b_{ii} is the quadratic coefficient, b_{ij} is the interaction coefficient ($i \neq j$) and k is the number of variables.

Therefore, for three variables experimental design, the equation is as below:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \dots (4)$$

An estimate of the variance was obtained from the center points and the usual formulation for standard deviation, SD; that is

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots (5)$$

where n is the number of center points. A test of significance was made on each term in the regression equation using the following standard errors (SE) ¹⁸

$$SE.(b_i) = 0.271(SD) \dots (6)$$

$$SE.(b_{ii}) = 0.263(SD) \dots (7)$$

$$SE.(b_{ij}) = 0.354(SD) \dots (8)$$

where $SE.(b_i)$ is the standard error of b_1 , b_2 and b_3 , $SE.(b_{ii})$ is the standard error of b_{11} , b_{22} and b_{33} , and $SE.(b_{ij})$ is the standard error of b_{12} , b_{13} and b_{23} .

From Table 2, twenty compounds were prepared based on formulation in Table 3. The rubbers used in this study were NR (STR5L) manufactured by Tavorn Manufacturing Ltd. and BIIR (Polysar Bromobutyl X2, Bayer, with 1.89 % bromine content). Rubber chemicals were standard commercial grade materials. Compounding was performed by mixing in a laboratory-sized two roll mill at room temperature. Two rubbers were first masticated and blended for 5 minutes. The order of adding and mixing time for the remaining ingredients were zinc oxide, antioxidant (6PPD), accelerator (TBBS), carbon

black (HAF N330), stearic acid and sulphur for 2, 2, 2, vary depend on adding level, 2 and 2 minutes respectively.

After thorough mixing to ensure good dispersion, the compound was taken off the mill and stored at room temperature for 24 hours before testing. The cure behavior of the compounds was determined at 160 °C by a Monsanto oscillating disc rheometer (Model ODR 2000) at 1° arc (ASTM D 2084:88). Tensile properties, hardness, compression set were carried out according to the ASTM D 412-98, ASTM D 2240-97 and ASTM D 395-98 respectively.

Statistical results were analyzed via multiple linear regression analysis as detailed in reference number 18. Contour curves were shown using Maple V Release 4 software.

Results and Discussion

Cure Behavior

Table 4 shows the calculated response equations for the parameters measured in the entire experiment. An example response equation for scorch time property for the three variables is here presented in Equation 9.

$$T_{s2} = 3.109 + 0.018(\text{NR/BIIR}) - 1.540(\text{HAF}) - 0.057(\text{TBBS}) - 0.083(\text{NR/BIIR})^2 + 0.867(\text{HAF})^2 - 0.104(\text{TBBS})^2 + 0.073(\text{NR/BIIR})(\text{HAF}) + 0.030(\text{NR/BIIR})(\text{TBBS}) + 0.090(\text{HAF})(\text{TBBS}) \quad \dots (9)$$

where NR/BIIR, HAF and TBBS can be any value of NR/BIIR ratio, HAF and TBBS level in coded terms respectively.

The coefficients for the rubber ratio, HAF level and TBBS level are comparatively relative magnitude at 0.018, -1.540 and -0.057 respectively. They indicate the comparative effect of each of those factors on the scorch time response, together with the direction of the effect. That is, the carbon black (HAF) level is the most significant factor affecting the scorch time of the compound followed by the level of TBBS and the NR/BIIR ratio respectively. Figure

1 clearly illustrates the contour plot of the fitted equation indicating the effect of HAF and NR/BIIR ratio on the scorch time of the compound (where ratio of TBBS is constant at coded 0, 1.12 phr). An increase in amount of HAF up to 30 phr resulted in a decrease on scorch time possibly due to the basicity of carbon black. However, increasing the level of HAF higher than 66 phr increased the higher content of filler in the low volume of rubber that retarded the curing.

The effect of increasing the TBBS level up to 0.9 phr delayed the scorch, while higher levels than 1.3 phr caused a decrease in scorch time (Figure 2). TBBS is a delayed action accelerator in a benzothiazole sulfenamide group. The accelerator became active as the tertiary butyl amine split off during vulcanization.²⁶ The base activates 2 mercaptobenzothiazole as it is formed. Consequently TBBS produces a retarded vulcanization start. However, the high amount of TBBS that inversely decreased scorch time can be attributed to the high amount of both amine and MBT which, together, accelerate the vulcanization start. This stands in contrast to the lower amount. Figure 3 moreover however shows that at a fixed ratio of NR/BIIR, TBBS has little effect on the scorch time compared to the HAF level. The result also shows a shaped surface with maximum scorch time in the direction of low HAF, low TBBS and high HAF, high TBBS level.

Since every property is analyzed over identical ranges for variables, i.e., over the same grid, they can be superimposed. Two cure characteristics of 90 % cure time (T_{90}) and cure rate index (CRT) can be seen in Figure 4. The most influential factor affecting cure time in the linear coefficient is the carbon black level, followed by the rubber ratio and the TBBS level respectively. The coefficient for HAF is 1.3 and 4 times higher than that of the rubber ratio and the TBBS level respectively, while the NR/BIIR ratio has the greatest significance the quadratic coefficient. When the level of TBBS is constant at 1.12 phr, the

effect of increasing level of HAF on cure time (Figure 4) is interestingly very similar to that observed from the scorch time. An increase in HAF up to 30 phr resulted in a shorter cure time, but up from 66 phr longer cure time was observed possibly due to the same explanation. Increasing NR/BIIR ratio or increasing NR content causes a decrease in cure time because of the stronger reactivity of carbon double bonds on a natural rubber molecule toward the sulfur-accelerator vulcanization reaction. Figure 5 shows the dependence of cure time on NR/BIIR ratio and TBBS level with the HAF level at the center point of the design, 30 phr. The figure indicates that TBBS has little significant effect on cure time when the NR/BIIR ratio is less than 2.1 (NR/BIIR, 68/32) but it is a significant factor when the NR/BIIR ratio is more than 2.1. That is increasing the level of TBBS while increasing NR content resulted in a decrease in the cure time. As expected, high levels of both TBBS and NR content produce shortest cure time. It is also interesting to see clearly three different responses dependence of cure time on HAF and TBBS level with the NR/BIIR ratio at the center point of the design (Figure 6).

Cure rate index is the 100 times reciprocal T_{90} minus T_2 indicating the rate of cure of the compounds. A higher value means a higher rate of the vulcanization. It can be seen from Table 4 and Figure 4 to 6 that the NR/BIIR ratio has the greatest effect: it is approximately 1.7 and 3.5 times greater than TBBS and HAF level respectively. While, the TBBS level has greater effect approximately double the HAF level. Increasing the NR content and the TBBS level increased the cure rate index as expected, while increasing the HAF level resulted in little change.

Table 4 also shows the coefficients of response equations for minimum torque (M_L), maximum torque (M_H) and their difference ($M_H - M_L$) from the Monsanto oscillating disk rheometer data. The HAF level is the most significant factor affecting the minimum torque as it roughly indicates compound viscosity. As expected, an increase in M_L resulted from

increasing the HAF level. Figure 7 shows the effect of the rubber ratio and TBBS level on M_L when the HAF level is fixed at 30 phr. It can be seen that rubber ratio at low level ratio (high BIIR content) up to 2.1, M_L decreased with increasing NR content. This contributes to the lower viscosity of the NR, however after 3.5, M_L tended to slightly increase. TBBS vaguely affects M_L (compound viscosity). M_H-M_L also indicates the state of cure of the compound and the HAF level is the most influential factor followed by rubber ratio and TBBS respectively. Increasing the HAF level, rubber ratio (increase in NR content) and TBBS level all increase the M_H-M_L suggesting a higher modulus for the tested compounds.

Physical properties

Table 5 and Figure 8 indicates that the stress required to achieve 300 % strain, ultimate tensile strength and the elongation at break were all affected most significantly by the reinforcing carbon black HAF level. As expected, the significance of the HAF level on the elongation at break has opposite effect from the other properties: increasing HAF level produces the reduction of elongation at break. However, increasing HAF level up from 66 phr was seen lower the ultimate tensile strength. This was due to the reduction of rubber volume fraction. Increasing the NR content also serves to dramatically affect the ultimate tensile strength: the variable of the NR/BIIR ratio is 8.5 times greater than the TBBS level. It has an average increasing effect on ultimate tensile strength of approximately 29 % across the range used in the experiment (Figure 9). The strain crystallization of NR is contributed to the high tensile strength of the vulcanizates. The TBBS level itself has greater influence on 300%modulus than in ultimate tensile strength (compare the coefficient of 0.615 to 0.276). This is because the TBBS level greatly affects the cross-link density which is directly related to the stress required to achieve a specified strain. The

elongation at break was also found to be more affected by the TBBS level than the NR/BIIR ratio. This can be easily observed from the opposite directions of linear coefficient of -38.86 for TBBS level and 15.64 for NR/BIIR ratio. Increasing the level of TBBS serves to decrease the elongation at break due to the high level of cross-link density, while increasing the rubber ratio tended to increase the elongation at break especially at the high level of TBBS (Figure 9), possibly due to the high elasticity of natural rubber. However, the reverse point was observed after the rubber ratio reached about 2.8, the elongation at break lowering with increasing NR content. This can be related to the possibly greater cross-link density of the natural rubber.

Figure 10 shows the dependence of hardness and percentage of compression set of the formulations tested on the three variable factors. The hardness property similar to the 300% modulus was found to be affected most by the level of HAF, followed by the TBBS level and the NR/BIIR ratio respectively, due to the same explanation as previously discussed. The compression set property gives an insight ability of rubber compounds to retain elastic properties after the prolonged action of compressive stresses. The most influential factor affecting compression set was the HAF level. It has a greater influence of 2 and 2.5 times than the NR/BIIR ratio and the TBBS level respectively. The contour curve in Figure 10 interestingly reflects the response of compression set to the HAF level and the NR/BIIR ratio, when the TBBS is constant at the center point of 1.12 phr. It shows distinctly different response regions. Firstly, an increase in the carbon black level higher than 60 phr while increasing the NR content tended to produce a lower compression set. Because the high active surface of carbon black could interact more with the NR molecules to combine with a tight crosslink network due to the high reactivity of the double bond on the NR (at the same time, high load reinforcing the carbon black) will inherent the elastic ability to bear the loaded stresses and recover upon the stresses released. This will enable

desired low compression set formulations. Whilst the amount of HAF is lower than 60 phr, increasing the NR content resulted in an increase in the compression set. It indicates the poor heat resistance of NR with less tight crosslink network at a lower level of carbon black. The TBBS level is also expected to exercise a significant effect on compression set as shown in Figure 11. At a fixed amount of 30 phr carbon black, increasing amounts of TBBS up to the center point of 1.12 phr reduced the compression set possibly due to an increase in crosslink density, while increasing the rubber ratio tended to slightly increase the compression set. Increasing the level of TBBS higher than 1.4 phr inversely increased the compression set. This is because TBBS is also a sulfur donor accelerator, which at high level may produces more polysulphide crosslink network. Consequently, the network can be easily broken down by heat, causing poor elastic recovery and therefore increasing the compression set. However, at this high region level of TBBS a reduction trend with increasing rubber ratio was observed possibly due to the comparatively higher crosslink density of higher NR content.

Figure 12 illustrates the use of superimposing contour plots to determine compound composition with specific properties. The unshaded area provides many combinations of the rubber ratio and TBBS level at a constant HAF level of 30 phr in compounds that will give 5.5 MPa minimum 300% modulus, 19 MPa minimum tensile strength and 57% maximum compression set. Another operator compounded the two formulations of TBBS:NR/BIIR at 1.35: 2.1(68/32) and 1.13 : 2.5 (71.5/28.5) and determined all the properties. It was found that the resulting properties fitted the desired properties well, indicating useful prediction and accuracy of these study response equations.

Conclusions

Contour plots have been generated from response equations in this study and have been found very useful as an indication of the change in any particular property with change in any parameter. The most desirable situation to achieve required optimum properties with an acceptable degree of accuracy could be easily done by superimposing the contour plots. Most of the property responses to the variables presented herein, as we have already seen, are readily explained. Carbon black played the most significant influence on scorch and cure time and all of the physical properties.

As NR is more competitive to sulphur vulcanization and has a higher strength than BIIR it is strongly reflected in the response of cure behavior and most physical properties to the rubber ratio. Compression set is more dependent on crosslink density and type; increasing the TBBS level up to one point increases the crosslink density, but at a higher level may produce an increase in polysulphide crosslinks which in turn increases compression set.

Acknowledgements

The authors are thankful to the Thailand Research Fund for the research grant and Bayer Thai for BIIR supply.

References

1. A. J. Tinker and K.P. Jones, "Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers", Chapman & Hall, London, 1998.
2. A.Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 281 (1988).
3. Md. Aris bin Ahmad and M. A. Wheelans, *NR Technol.*, **15**(4), 78 (1984).
4. C. Nakason, A. Kaesaman, Z. Samoh, S. Homsin and S. Kiatkamjiornwong, *Polymer Testing*, **21**(4), 449-455, (2002).

5. U. N. Okwu and F.E. Okieimen, *European Polymer Journal*, **37** (11), 2253-2258 (2001).
6. S. H. Goh, *Thermochimica Acta*, **41**(2), 261-264 (1980).
7. T. Zaharescu, V. Meltzer and R. vilcu, *Polymer Degradation and Stability*, **70**(3), 341-345 (2000).
8. H. Ismail and H. C. Leong, *Polymer Testing*, **20**(5), 509-516 (2001).
9. A.J. Tinker, *Rubber Chem. Technol.*, **63**(4), 503-515 (1990).
10. J. K. Bhattacharyya and S. Chakraborty, *Tire Technology International*, **97**, 109-113 (1997).
11. J. A. Brydson, *Rubber Materials and their Compounds*, Elsevier Applied Science, London, 181, 1988.
12. K. A. Mazich, M. A. Samus, P. C. Killgoar, Jr., and H. K. Plummer, Jr., *Rubber Chem. Technol., Rubber REV.*, **59**, 623 (1986).
13. M. A. Lemicux and P. C. Killgoar, Jr., *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 792 (1984).
14. K. Ritchie and R. J. Weir, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 408 (1976).
15. W. E. Biles and J. J. Swain, "Optimization and Industrial Experimentation", John Wiley and Sons, New York, 1980.
16. W. G. Cochran and G. M. Cox, "Experimental Design", 2nd Ed, John Wiley and Sons, New York, 1957.
17. G.C. Derringer, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 377-421 (1988).
18. W. J. Diamond, "Practical Experimental Designs for Engineers and Scientists, Lifetime Learning Publications, California, 1981.
19. J. A. Cornell, "How To Apply Response Surface Methodology" and "How To Run Mixture Experiments for Product Quality", The American Society for Quality Control Basic References in Quality Control, Vol. 8 and 5, 1984.

20. P. F. Bertsch, *Rubber World*, June, 75-81 (1961).
21. J. Batchelor, P. K. Freakley, S. N. Ghafouri and D. W. Southwart, *Rubber World*, July, 18 (1989).
22. P. K. Freakley, "Rubber Processing and Product Organisation", Plenum Press, New York, 1985.
23. O. L. Davies and P. L. Goldsmith, "Statistical Methods in Research and Production", Oliver and Boyd, Edinburgh, 1972.
24. F. J. Krakowski and A. J. Tinker, *Elastomerics*, **22**(7), 24-30 (1990).
25. F. J. Krakowski and A. J. Tinker, *Elastomerics*, **22**(7), 31-35 (1990).

Table 1 Relationship between real and code values

Code value	STR5L/BIIR ratio	C-black level (phr)	TBBS level (phr)
-1.682	0.25 (20/80)	0	0.75
-1	1.01 (50/50)	12.16	0.90
0	2.12 (68/32)	30	1.12
+1	3.24 (76.4/23.6)	47.84	1.35
+1.682	4.00 (80/20)	60	1.50

Table 2 Experimental design

Mix No.		Code			Real value		
		NR/BIIR	C-Black	TBBS	NR/BIIR	C-Black (phr)	TBBS (phr)
Factorial points	1	-1	-1	-1	1.01	12.16	0.90
	2	+1	-1	-1	3.24	12.16	0.90
	3	-1	+1	-1	1.01	47.84	0.90
	4	+1	+1	-1	3.24	47.84	0.90
	5	-1	-1	+1	1.01	12.16	1.35
	6	+1	-1	+1	3.24	12.16	1.35
	7	-1	+1	+1	1.01	47.84	1.35
	8	+1	+1	+1	3.24	47.84	1.35
Star points	9	-1.682	0	0	0.25	30	1.12
	10	+1.682	0	0	4.00	30	1.12
	11	0	-1.682	0	2.12	0	1.12
	12	0	+1.682	0	2.12	60	1.12
	13	0	0	-1.682	2.12	30	0.75
	14	0	0	+1.682	2.12	30	1.50
Center-Point replicates	15-20	0	0	0	2.12	30	1.12

Table 3 Based Formulation

Ingredient	phr
STR5L/BIIR	Variable (0.25-4)
HAF N-330	Variable (0-60)
TBBS	Variable (0.75-1.5)
Zinc Oxide	3
Stearic acid	2
6PPD	1
Sulphur	1

- N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulphenamide (TBBS)
- N-phenyl-N'-1,3-dimethylbutyl-p-phenylenediamine (6PPD)

Table 4 Coefficients for response equations of cure characteristics

	T_{s2} (min)	T_{90} (min)	CRI (%)	M_L (lb-in)	M_H (lb-in)	$M_H - M_L$ (lb-in)
b_0	3.109	6.166	33.063	5.156	23.989	18.833
b_1	0.018	-1.283	6.326	-0.517	1.541	2.058
b_2	-1.540	-1.730	1.806	2.047	7.008	4.961
b_3	-0.057	-0.432	3.661	0.031	1.674	1.643
b_{11}	-0.083	0.987	-2.876	0.598	-0.268	-0.866
b_{22}	0.867	0.747	-0.454	0.271	0.818	0.546
b_{33}	-0.104	-0.309	0.445	-0.061	-0.280	-0.219
b_{12}	0.073	0.034	0.768	-0.062	0.181	0.244
b_{13}	0.030	0.081	0.768	-0.020	-0.341	-0.321
b_{23}	0.090	0.119	0.034	0.345	1.084	0.739
S.D.	0.1157	0.1949	1.5047	0.7921	1.1008	0.4118
S.E.(b_i)	0.0314	0.0528	0.4078	0.2147	0.2983	0.1116
S.E.(b_{ij})	0.0304	0.0513	0.3957	0.2083	0.2895	0.1083
S.E.(b_{ij})	0.0410	0.0690	0.5327	0.2804	0.3897	0.1458

* b_0 - constant, b_1 NR/BIIR, b_2 - HAF level, b_3 - TBBS level

Table 5 Coefficients of response equations for physical properties

	Hardness (Shore A)	300% modulus (MPa)	T.S. (MPa)	E.B. (%)	Com. Set (%)
b_0	45.398	5.902	20.775	642.749	54.091
b_1	1.115	0.428	2.410	15.644	2.574
b_2	11.122	4.252	2.576	-111.255	5.073
b_3	1.839	0.615	0.276	-38.860	-2.120
b_{11}	-0.619	-0.197	-0.450	-9.476	1.555
b_{22}	-0.708	0.647	-2.478	-13.896	-1.548
b_{33}	-0.354	0.099	0.046	3.786	2.419
b_{12}	-0.188	0.503	-0.356	7.813	-2.122
b_{13}	-0.438	-0.467	0.299	7.813	1.023
b_{23}	-0.188	0.636	-0.441	-17.188	-4.187
S.D.	1.1584	0.7414	0.8031	20.4157	8.4699
S.E.(b_j)	0.3139	0.2009	0.2176	5.5327	2.2953
S.E.(b_{ij})	0.3047	0.1950	0.2112	5.3693	2.2276
S.E.(b_{ij})	0.4101	0.2625	0.2843	7.2272	2.9983

* b_0 - constant, b_1 NR/BIIR, b_2 - HAF level, b_3 - TBBS level

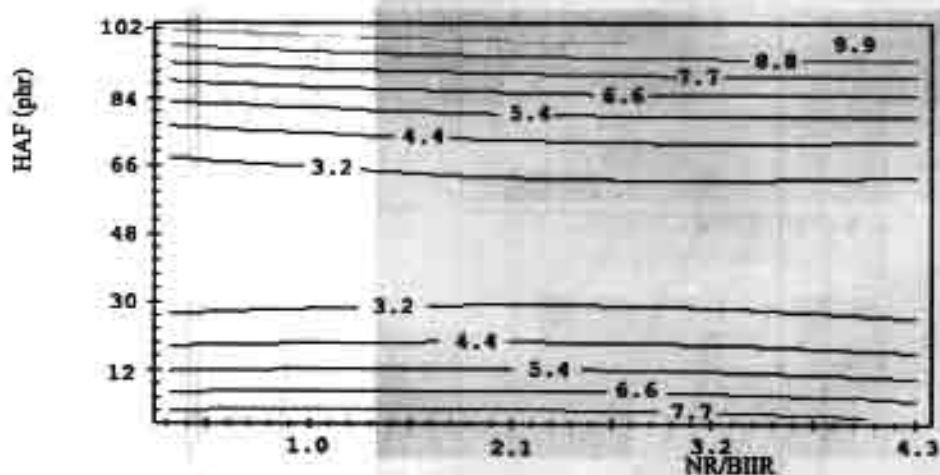


Figure 1 Effect of HAF level and NR/BIIR ratio on scorch time at TBBS coded 0 (1.12 phr).

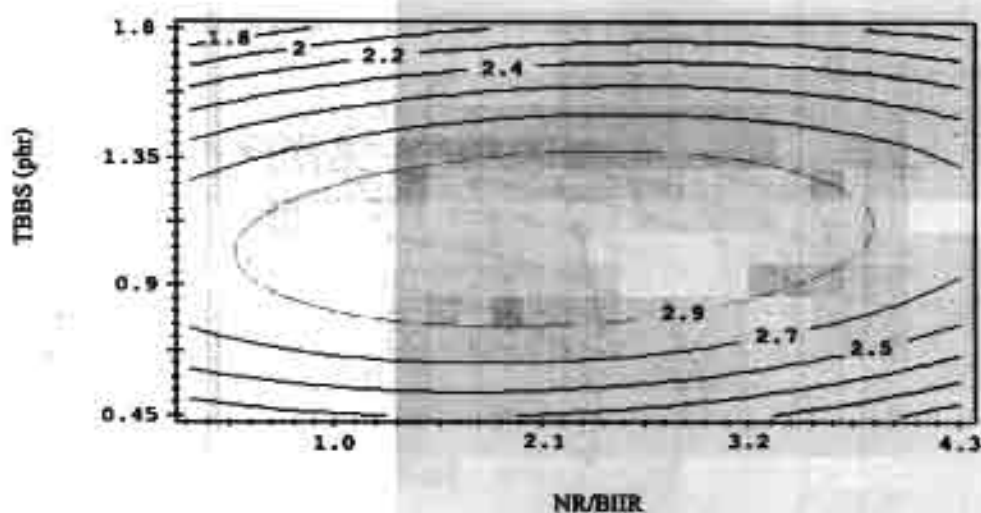


Figure 2 Effect of TBBS level and NR/BIIR ratio on scorch time at HAF coded 0 (30 phr).

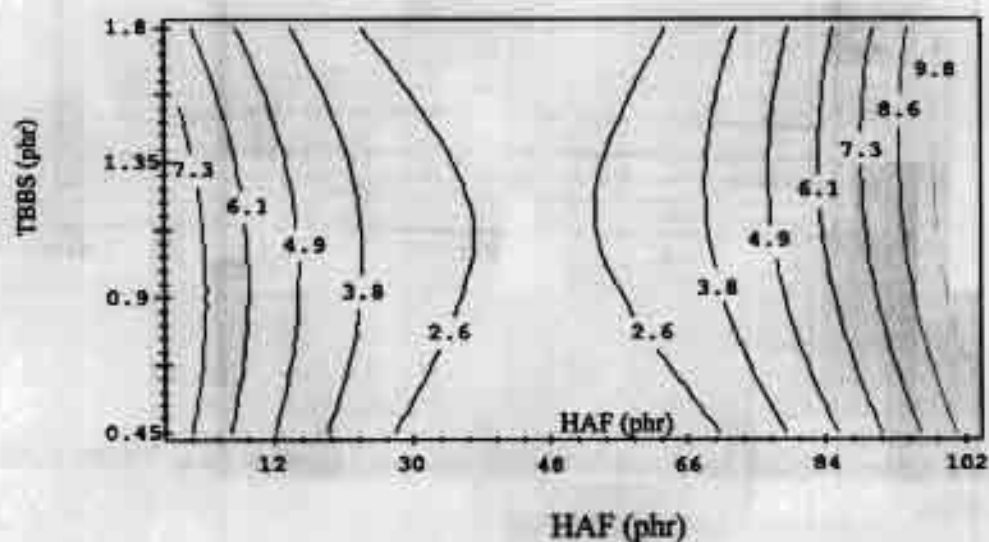


Figure 3 Effect of carbon black and TBBS level on scorch time at STR5L/BIIR coded 0 (68/32).

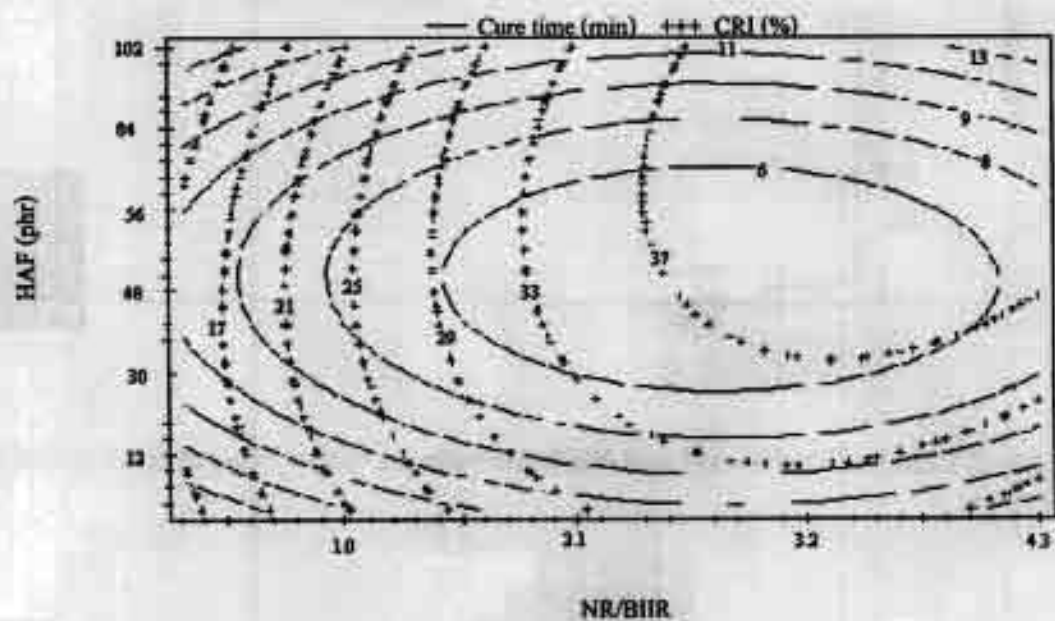


Fig 4 Effect of HAF level and NR/BIIR ratio on cure time and cure rate index at TBBS coded 0 (1.12 phr).

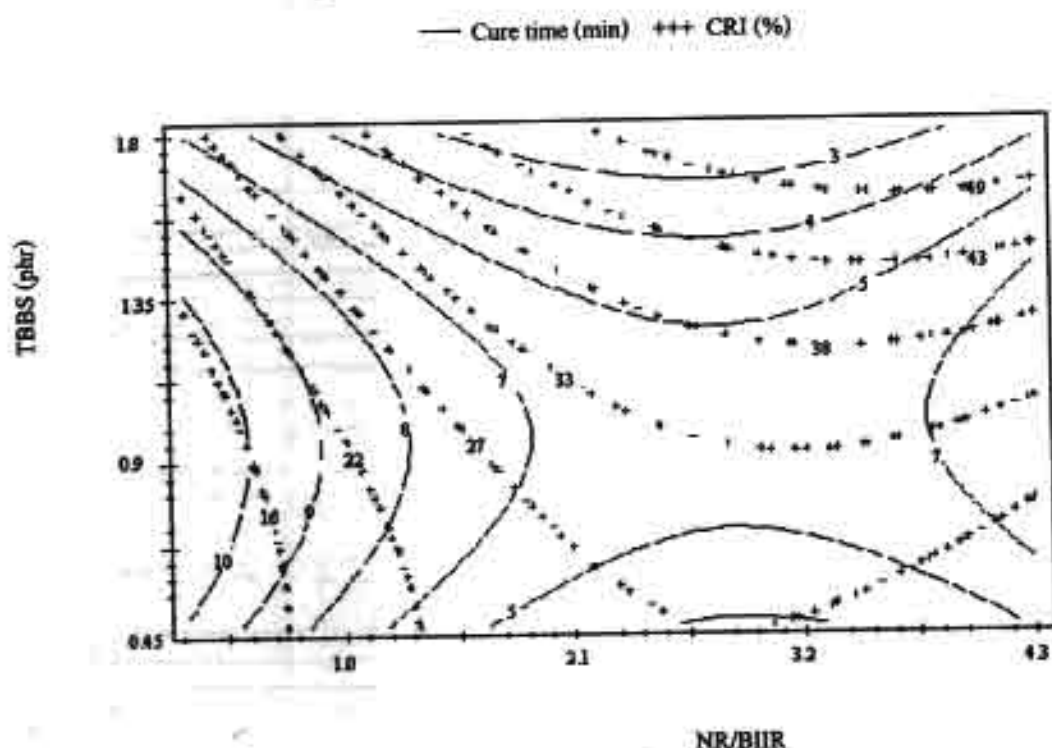


Figure 5 Effect of TBBS level and NR/BIIR ratio on cure time and cure rate index at HAF coded 0 (30 phr).

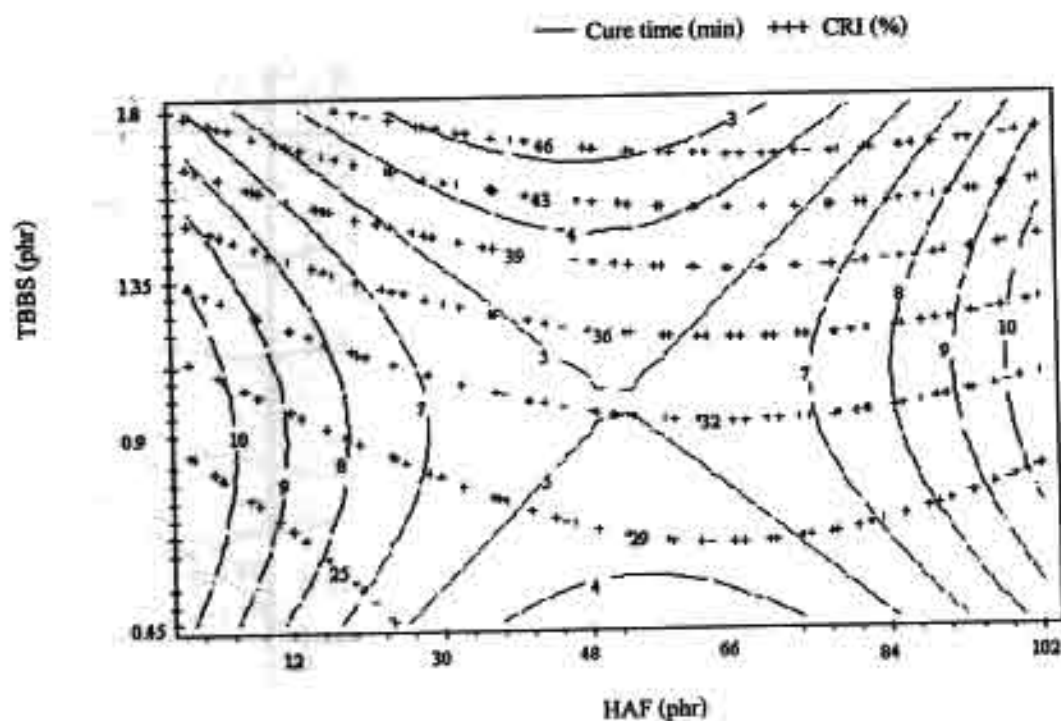


Figure 6 Effect of carbon black and TBBS level on cure time and cure rate index at STR5L/BIIR coded 0 (68/32).

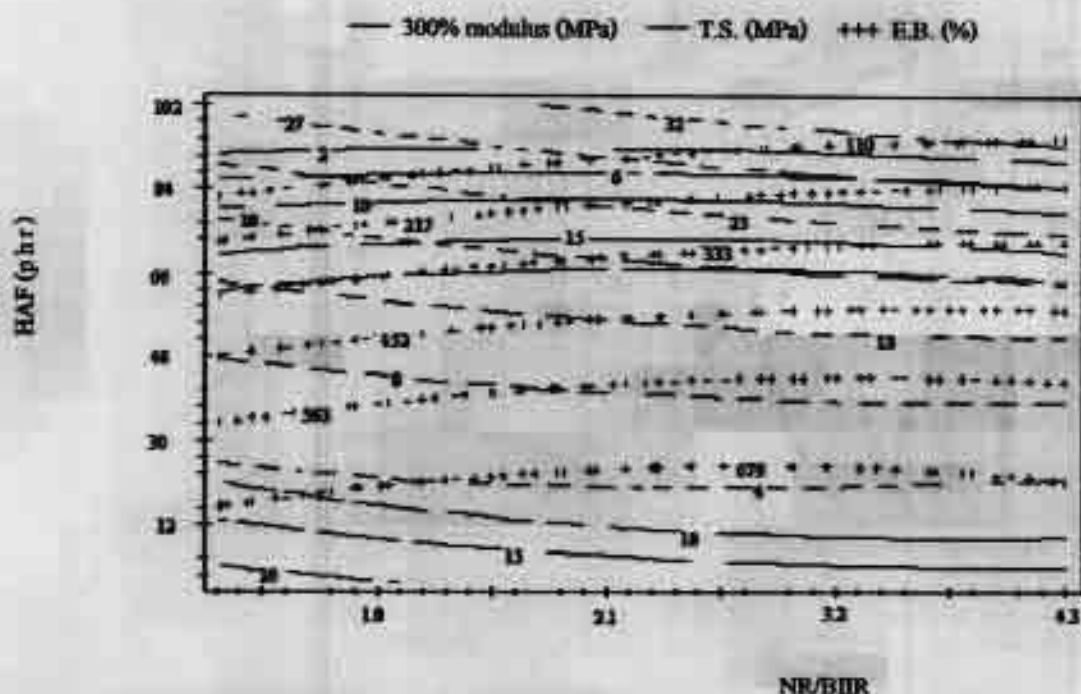


Figure 8 Effect of HAF level and NR/BIIR ratio on 300% modulus, tensile strength and elongation at break at TBBS coded 0 (1.12)

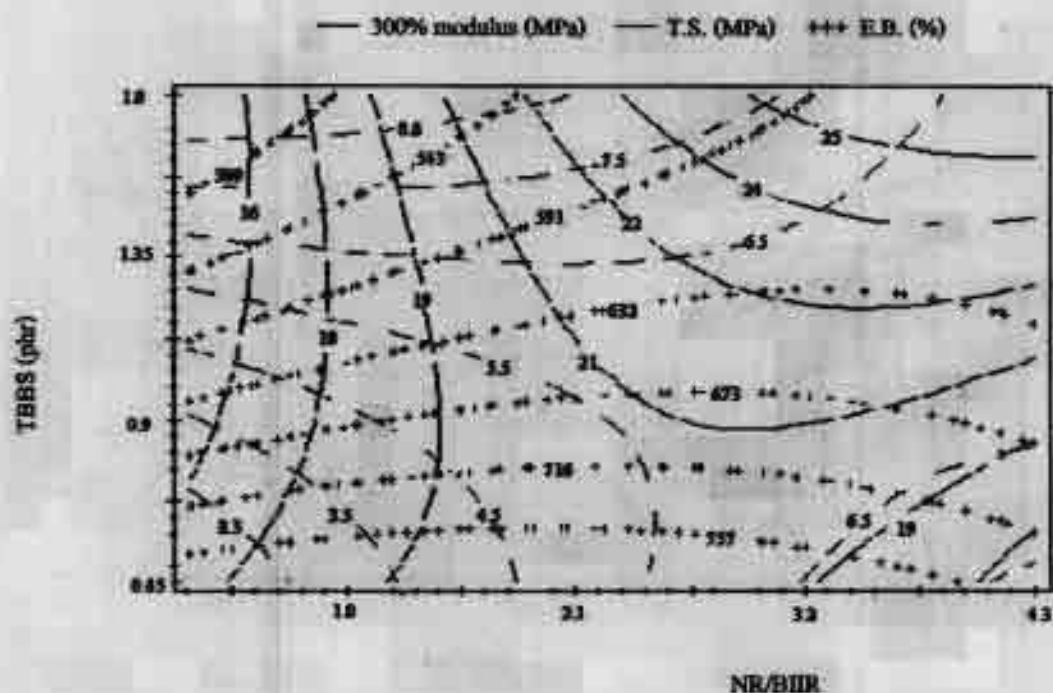


Figure 9 Effect of TBBS level and NR/BIIR ratio on 300% modulus, tensile strength and elongation at break at HAF coded 0 (30 ph)

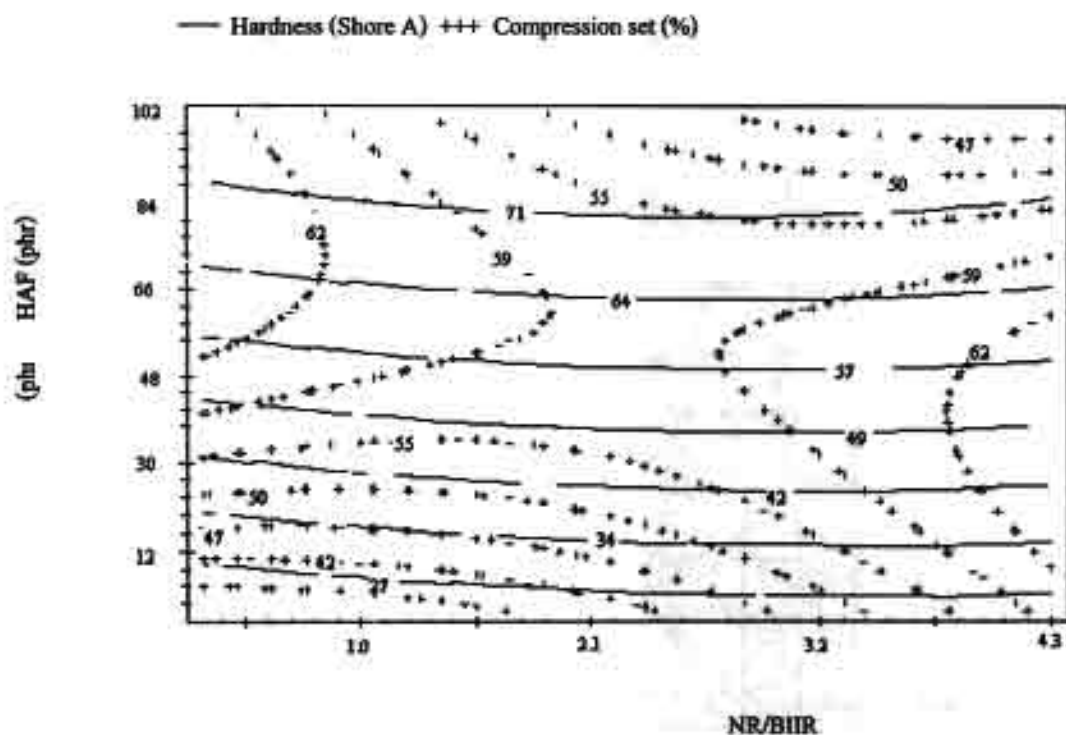


Figure 10 Effect of HAF level and NR/BIIR ratio on hardness and compression set at TBBS coded 0 (1.12 phr).

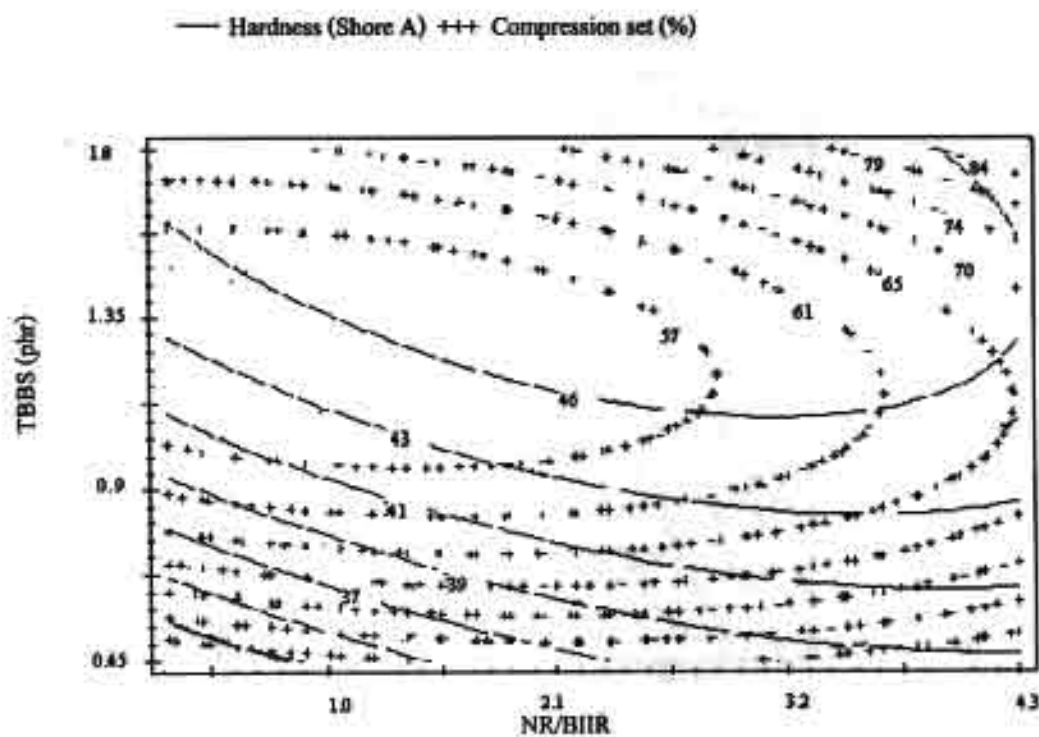


Figure 11 Effect of TBBS level and NR/BIIR ratio on hardness and compression set at HAF coded 0 (30 phr).

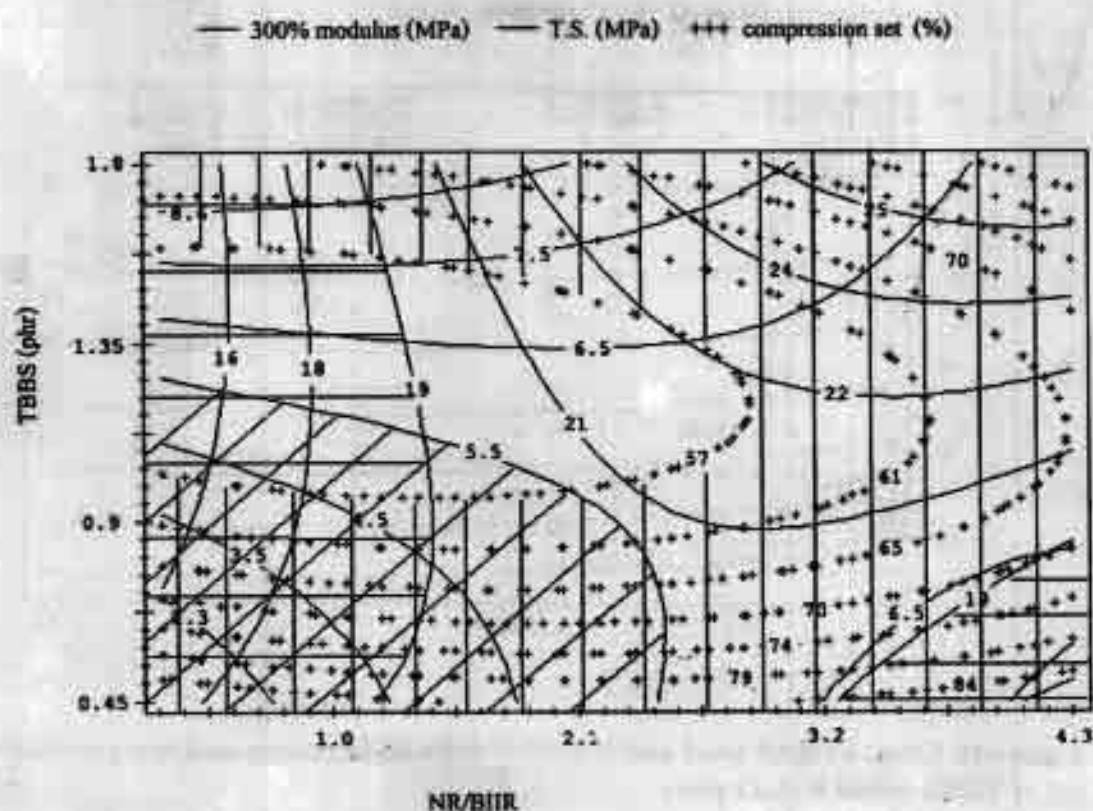


Figure 12 Unshaded area provides many combinations of the rubber ratio and TBBS level at a constant HAF level of 30 phr in an compound that will give 5.5 MPa minimum 300% modulus, 19 MPa minimum tensile strength and 57% maximum compression.

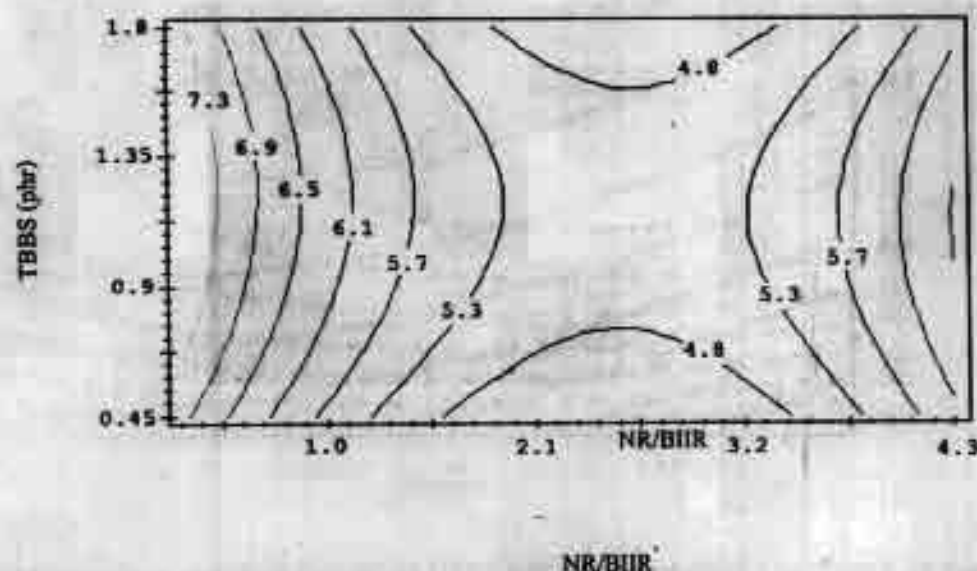


Figure 7 Effect of TBBS level and NR/BIIR ratio on minimum torque at HAF coded 0 (30 phr).

