



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อสมบัติเชิงกลของ
ยางธรรมชาติบริสุทธิ์และยางสังเคราะห์โพลีไอโซพรีนที่วัลคาไนซ์

โดย ดร. นิตยา รัตนโสม และคณะ

มิถุนายน 2546

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติบริสุทธิ์
และยางสังเคราะห์โพลีไอโซพรีนที่วัลคาไนซ์

ผู้วิจัย

1. ดร. นิตยา รัตนโสม

2. ผศ. ดร. กฤษฎา สุชีวะ

สังกัด

สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยมหิดล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้เตรียมยางวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (purified natural rubber; PNR) ยางธรรมชาติที่ไม่ได้เอาส่วนที่ไม่ใช่ยางออก (whole natural rubber; WNR) และ ยางสังเคราะห์ โพลีไอโซพรีน (synthetic cis-1, 4 polyisoprene vulcanizates; IR) โดยไม่ใช้ผงเขม่าดำ และใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสม และปรับสูตรให้ยางวัลคาไนซ์มีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห (crosslink density) ต่างๆ กัน โดยยางวัลคาไนซ์ของ WNR นี้เตรียมขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวอย่างควบคุมเปรียบเทียบ (control) กับยาง PNR งานวิจัยนี้ทำเพื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณโครงสร้างร่างแหที่มีต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ เช่น แรงดึงที่จุดขาด ความต้านทานการฉีกขาด ความต้านทานการสะสมความร้อนและความต้านทานการขยายขนาดของรอยแตกของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของ PNR, WNR และ IR ที่มีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกันด้วย ทั้งนี้เพื่อลดผลของความแตกต่างของปริมาณโครงสร้างร่างแหที่มีต่อสมบัติเชิงกล

ผลการศึกษาทั้งในระบบที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำและใช้ผงเขม่าดำแสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้สารวัลคาไนซ์ในปริมาณเท่ากันจะทำให้ได้ยาง PNR ที่มีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห ต่ำกว่า IR และ WNR นอกจากนี้ยังพบว่าแรงดึงที่จุดขาด และความต้านทานการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ทั้งสามชนิดจะเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุด (maximum) เมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น จากนั้นจึงลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าช่วง maximum ของยางที่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมนั้นกว้างกว่าช่วง maximum ของยางที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมมาก

การศึกษาสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ในระบบที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำพบว่า แรงดึงที่จุดขาดของ IR ลดลงเร็วกว่าของ PNR และ WNR หลังจากที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหผ่านช่วง maximum และเมื่อเตรียมให้ WNR, PNR และ IR มีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกันพบว่า PNR และ WNR มีแรงดึงที่จุดขาด และต้านทานการขยายขนาดของรอยแตกสูงกว่า IR

ส่วนการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ในระบบที่ใช้ผงเขม่าดำพบว่า แรงดึงที่จุดขาดที่จุด maximum ของยางทั้งสาม ชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน แต่กราฟที่ plot ระหว่างปริมาณโครงสร้างร่างแหกับสมบัติแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาดแสดงให้เห็นว่า IR มีช่วง maximum ของแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาดที่แคบกว่ายาง PNR และ WNR เล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบว่า PNR มีแรงดึงที่จุดขาด ความต้านทานการฉีกขาดและต้านทานการสะสมความร้อนได้ใกล้เคียงกับ IR เมื่อมีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน ดังนั้น PNR น่าจะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติที่ทำให้เกิดอาการแพ้ต่ำได้

ABSTRACT

Gum and black-filled rubber vulcanizates having various degree of crosslink density were prepared from 3 types of rubber, viz. purified natural rubber (PNR), whole natural rubber (WNR) and synthetic cis-1, 4 polyisoprene vulcanizates (IR). In this work, the whole natural rubber (WNR) vulcanizates were prepared for using as the control for the PNR counterparts. The objective of this work is to compare the mechanical properties of both gum and black-filled PNR and IR at various crosslink densities. The mechanical properties included tensile strength, tear strength, heat buildup and crack growth resistance. The samples of either gum or black-filled vulcanizates having comparable crosslink density were also prepared to reduce the effect of crosslink density variation on the mechanical properties.

For both gum and black-filled systems, PNR possessed a lower crosslink density than that of IR and WNR at a certain amount of curatives. Tensile and tear strength of all vulcanizates passed through a maximum with the crosslink density and then declined as crosslinking increased. In addition, the maximum region of black-filled vulcanizates was much broader than that of gum vulcanizates.

For gum vulcanizates, IR showed greater drop in tensile strength after the maximum than PNR and WNR. At a comparable crosslink density, both PNR and WNR exhibited higher tensile strength and crack growth resistance than those of IR.

For black-filled system, tensile strengths at the maximum of all vulcanizates were similar. Plots of tensile and tear strength as a function of crosslink density showed that IR had a little sharper maximum than those of PNR and WNR. When PNR and IR were prepared to have comparable crosslink density, their tensile strength, tear strength and heat buildup resistance were similar. Therefore, PNR might be an alternative raw material for producing low allergen NR products.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ที่ได้มอบทุนสำหรับทำวิจัยเรื่องนี้และขอขอบคุณ ดร. กฤษณา สุชีวะ ที่กรุณาให้คำแนะนำและเป็นนักวิจัยที่ปรึกษาในขณะที่ยังดำเนินการวิจัย นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัทโครมปีตัน สเปเชียลตี้ส์ จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี ‘N-isopropyl-N’-phenyl-p-phenylenediamine’ และบริษัท Reliance Technochem Co., Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี ‘N-tert-Butyl-2-Benzothiazolesulfenamide’ เพื่อใช้ในการงานวิจัยครั้งนี้

เนื้อหางานวิจัย

1. บทนำ (Introduction)

จากการที่มีรายงานว่า โปรตีนที่มีอยู่ในน้ำยางธรรมชาติมีผลทำให้ผู้ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ เช่น ถุงมือ เกิดอาการแพ้ [1] และทำให้ผู้บริโภคหันไปใช้ ผลิตภัณฑ์ยางที่ผลิตจากยางสังเคราะห์แทน แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ยางที่ผลิตจากยางสังเคราะห์ยังมีสมบัติเชิงกลบางอย่างไม่ดีเท่ากับยางธรรมชาติ ดังนั้น การเตรียมยางธรรมชาติให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นเพื่อลดส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยาง เช่น เติรียม deproteinized natural rubber ก่อนที่จะนำไปใช้วัตถุดิบสำหรับผลิต ผลิตภัณฑ์ยางจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ เพราะน่าจะช่วยให้ลดปัญหาการแพ้โปรตีนได้

โดยทั่วไปจะสามารถทำลายโปรตีนชนิดที่ละลายน้ำได้ ในน้ำยางธรรมชาติได้หลายวิธี เช่น การเติม เอนไซม์ ลงไปในน้ำยางเพื่อย่อยโปรตีนหรือการฉายรังสีแกมมา [2,3] มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่า แรงดึงที่จุดขาด (tensile strength) และ green strength ของยางธรรมชาติไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเตรียมเป็น deproteinized natural rubber ด้วยการย่อยโปรตีนด้วยเอนไซม์ แต่จะลดลงอย่างมากเมื่อทำ transesterification [4,5] ซึ่งชี้ให้เห็นว่าตัวแปรที่มีผลต่อการ crystallize ของยางธรรมชาติคือ กรดไขมัน (fatty acids) ไม่ใช่โปรตีน [4,6] และเนื่องจาก deproteinized natural rubber มี strength ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติเกรดธรรมดาทั่วไป ดังนั้น deproteinized natural rubber จึงน่าจะเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับการนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีโปรตีนต่ำซึ่งเหมาะสำหรับผู้แพ้โปรตีนที่มีในผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากยางธรรมชาติเกรดธรรมดา นอกจากนี้ยังพบว่า ถึงแม้ว่ายางทั้งสองชนิดจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่คล้ายกันมาก [7] แต่ deproteinized natural rubber ก็ crystallize ได้เร็วกว่า ยาง สังเคราะห์โพลิไอโซพรีน (synthetic cis-1,4-polyisoprene; IR) ซึ่งไม่มีโปรตีนอยู่เลย ดังนั้นความแตกต่างของความสามารถในการ crystallize ของยางทั้งสองชนิดน่าจะมาจากการที่ deproteinized natural rubber มี nucleating impurities และมี microstructure ที่สมบูรณ์กว่า IR [7] และเนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าปริมาณ โครงสร้างร่างแห (crosslink density) เป็นตัวแปรหนึ่งที่มีผล ต่อสมบัติต่างๆ เช่น แรงดึงที่จุดขาด โมดูลัส (modulus) และความสามารถในการบวมตัว (swelling capacity) ในตัวทำละลายของผลิตภัณฑ์ยางมาก [8-11] และค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหที่จะทำให้ได้สมบัติเชิงกลที่ดีของยางแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน โดยมีรายงานว่า ยางสังเคราะห์สไตรีนบิวตะไดอีน (Styrene butadiene rubber) ซึ่งเป็นยางที่ไม่สามารถเกิด strain crystallization ได้นั้นมีช่วง maximum ของค่า strength ที่แคบกว่ายางธรรมชาติและช่วง maximum ของค่า strength เกิดขึ้นที่ปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่าของยางธรรมชาติมาก [12]

ดังนั้นการศึกษาผลของค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (purified natural rubber; PNR) ซึ่งได้เตรียมโดยการย่อยโปรตีนในยางธรรมชาติด้วยเอนไซม์ และเปรียบเทียบกับ IR จึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ ถึงแม้ในปัจจุบันจะมีงานวิจัยที่ศึกษาสมบัติของ PNR ออกตีพิมพ์บ้าง แต่ก็ยังมีจำนวนน้อย

และยังไม่มีงานวิจัยใดที่ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อสมบัติเชิงกลของยาง PNR และเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลกับยาง IR ทั้งในระบบที่มีและไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม ซึ่งจะทำให้ทราบว่า PNR ที่เตรียมมาจากยางธรรมชาตินี้มีสมบัติเหมือนหรือแตกต่างไปจากยางสังเคราะห์โพลิไอโซพรีนอย่างไร และสามารถใช้ทดแทนกันได้หรือไม่ อีกทั้งในปัจจุบันมีการผลิต PNR จำหน่ายในรูปยางแท่งด้วย ดังนั้นผลของโครงการวิจัยที่เสนอมานี้ จะเป็นการสร้างองค์ความรู้ ใหม่ ให้แก่วิทยาศาสตร์การยางและสามารถนำความรู้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยางต่อไป

2. วิธีการทดลอง (Experimental)

2.1 การเตรียมยางวัตถุดิบ (Preparation of Raw Rubbers)

ทำการเตรียมยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (purified natural rubber; PNR) โดยการเจือจางน้ำยางข้นให้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 30% ด้วยสารละลาย sodium dodecyl sulphate 0.5% โดยน้ำหนัก/ปริมาตร แล้วเติมเอนไซม์ย่อยโปรตีน (proteolytic enzyme) 0.04% น้ำหนัก/ปริมาตร ลงในน้ำยางที่เจือจางไว้ และบ่มน้ำยางไว้ที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 15 ชั่วโมง จากนั้นจึงเซ็นตริฟิวส์น้ำยางดังกล่าว ด้วยความเร็ว 13,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที แล้วแยกเอาส่วนเนื้อคริมยางไป disperse ในสารละลาย sodium dodecyl sulphate 0.5% โดยน้ำหนัก/ปริมาตร จากนั้นจึงเซ็นตริฟิวส์น้ำยางนี้อีกครั้ง แล้วแยกเอาส่วนเนื้อคริมยางไป cast เป็นแผ่นบางๆ บนแผ่นกระจก และวางทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน

ทำการเตรียมยางธรรมชาติที่ไม่ได้เอาส่วนที่ไม่ใช่ยางออก (whole natural rubber; WNR) เพื่อใช้เป็นตัวควบคุมเปรียบเทียบ (control) สมบัติเชิงกลของยาง PNR ด้วยการ cast น้ำยางข้นบนแผ่นกระจก และวางทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน

หาปริมาณไนโตรเจนใน WNR และ PNR ด้วยวิธี micro-Kjeldahl ซึ่งพบว่า WNR และ PNR มีปริมาณไนโตรเจน (ซึ่งเป็นตัวชี้วัดปริมาณโปรตีน) เท่ากับ 0.35% and 0.02% โดยน้ำหนักตามลำดับ ส่วนยางสังเคราะห์โพลิไอโซพรีน (cis-1,4 synthetic polyisoprene; IR) ได้จัดซื้อเกรดที่ใช้มีกันในโรงงานทั่วไปคือ IR2200 (JSR IR2200)

2.2 การเตรียมยางคอมพาวด์

ตารางที่ 1 และ 2 แสดงสูตรยางคอมพาวด์ที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำและใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสม และเตรียมให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแห ($1/Q$) ต่างๆ กัน จากต่ำไปถึงสูง ซึ่งกำหนดให้ปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำคือปริมาณโครงสร้างร่างแหที่ให้ค่าแรงดึงที่จุดขาดต่ำกว่า maximum และปริมาณโครงสร้างร่างแหปานกลางคือปริมาณโครงสร้างร่างแหที่ให้ค่าแรงดึงที่จุดขาดอยู่ในช่วง maximum ส่วนปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงคือปริมาณโครงสร้างร่างแหที่ให้ค่าแรงดึงที่จุดขาดต่ำลงหลังจากผ่านช่วง maximum ส่วนตัวเลขในสูตรจะเป็นตัว

บ่งชี้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ (S และ TBBS) โดยสูตร 1.00x หรือ 1.0x ที่เตรียมจากยางต่างๆ จะเป็นสูตรพื้นฐาน เช่น หากเตรียมจากยาง PNR ก็จะเป็น PNR1.00x และหากตัวเลขมีค่ามากขึ้นแสดงว่าใช้สารช่วยในการวัลคาไนซ์มากขึ้น และจะได้ยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงขึ้น เช่น PNR2.00x ใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ เป็น 2 เท่าของ PNR1.00x อย่างไรก็ตามสัดส่วนของซัลเฟอร์ต่อตัวเร่ง (TBBS) เป็น 2.32-2.33 ในทุก ๆ สูตร

ทำการผสมสารที่ใช้ในส่วนผสมทุกตัว (ยกเว้นสารช่วยในการวัลคาไนซ์) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ขนาด 500 ซีซี (ความเร็ว 40 รอบ/นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและ fill factor = 0.7) โดยใช้เวลาดังกล่าว 8 นาทีเสร็จแล้วนำยางที่ผสมจากเครื่องผสมแบบปิดมาผสมต่อด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเติมสารช่วยในการวัลคาไนซ์เข้ากับยางและผสมต่อไปเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นจึงรีดผ่านลูกกลิ้งอีก 10 ครั้ง ก่อนที่จะรีดยางคอมพาวด์ให้เป็นแผ่นเพื่อเอาไว้ใช้เตรียมยางวัลคาไนซ์สำหรับทดสอบสมบัติเชิงกลต่อไป

ตารางที่ 1: สูตรยางคอมพาวด์ของ WNR, PNR และ IR ที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสม

Ingredient	ปริมาณสารที่ใช้ (ส่วนในหนึ่งร้อยส่วนของยาง; phr)									
	0.80x	0.95x	1.00x	1.05x	1.30x	1.34x	1.50x	2.00x	2.30x	3.00x
WNR	-	100	100	-	-	-	100	100	100	100
PNR	100	-	100	-	-	100	100	100	-	100
IR	-	-	100	100	100	-	100	100	-	100
Stearic acid	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
ZnO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
i-PPD ^a	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ ^b	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PVI ^c	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
S	1.40	1.66	1.75	1.84	2.28	2.35	2.63	3.50	4.03	5.25
TBBS ^d	0.60	0.71	0.75	0.79	0.98	1.01	1.13	1.50	1.73	2.25

^aN-(isopropyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, ^bPolymerized 2, 2, 4-trimethyl-1-2-dihydroquinoline,

^cN-(Cyclohexylthio) Phthalimide, ^dN-tert-Butyl-2-Benzothiazolesulfenamide

ตารางที่ 2: สูตรยางคอมพาวด์ของ WNR, PNR และ IR ที่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสม

Ingredient	ปริมาณสารที่ใช้ (ส่วนในหนึ่งร้อยส่วนของยาง; phr)						
	0.5x	0.7x	1.0x	1.3x	1.5x	2.0x	3.0x
WNR	100	100	100	-	100	100	100
PNR	100	100	100	100	100	100	100
IR	100	100	100	-	100	100	100
Carbon black (N330)	50	50	50	50	50	50	50
Stearic acid	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
ZnO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
i-PPD ^a	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ ^b	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PVI ^c	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
S	0.88	1.23	1.75	2.28	2.63	3.50	5.25
TBBS ^d	0.38	0.53	0.75	0.98	1.53	1.50	2.25

^aN-(isopropyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, ^bPolymerized 2, 2, 4-trimethyl-1-2-dihydroquinoline,

^cN-(Cyclohexylthio) Phthalimide, ^dN-tert-Butyl-2-Benzothiazolesulfenamide

2.3 การตรวจสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ (Cure Characterization)

ตรวจสอบลักษณะการวัลคาไนซ์หรือคงรูป (cure characteristics) ของยางคอมพาวด์ทั้งหมดที่ เตรียมขึ้นด้วยเครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) ตามมาตรฐาน ASTM D 2084-88 ที่ 140 องศาเซลเซียสและใช้ arc เท่ากับ 1 องศา และเวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์คือเวลาที่ ค่า torque สูงเป็น 90% ของ curve

2.4 การหาปริมาณโครงสร้างร่างแห (Crosslink Density Determination)

หาปริมาณโครงสร้างร่างแหของยางวัลคาไนซ์ด้วยวิธี swelling โดยแช่ตัวอย่างที่มีความหนาประมาณ 1.2 มม. และหนัก 0.8 กรัม ในโทลูอีน 80 มล แล้ววางไว้ที่อุณหภูมิห้องและในที่มืดเป็นเวลา 1 สัปดาห์ และคำนวณ swelling ratio (Q) ได้ดังนี้

$$Q = 100 \times (W_s - W_u) / W_u$$

โดย W_s = น้ำหนักของตัวอย่างหลังจากแช่ในโทลูอิน

W_u = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนแช่ในโทลูอิน

จากนั้นจึงใช้ส่วนกลับของ swelling ratio (Q) ซึ่งก็คือ $1/Q$ เป็นค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห ซึ่งค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหของยางวัลคาไนซ์แต่ละชนิด จะเป็นค่าเฉลี่ยจากตัวอย่าง 3 ชิ้น

2.5 การทดสอบสมบัติเชิงกล (Mechanical Properties Measurements)

เตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆ โดยใช้วิธีการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัด (compression molding) เตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาด มีความหนาประมาณ 1.2 มม. ทดสอบสมบัติแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาด ด้วยเครื่อง Instron Universal Tester (Model 4301) ตามมาตรฐาน ASTM D 412-89a และ ASTM D 624-98, ตามลำดับและทดสอบโดยใช้เครื่อง และใช้อัตราเร็วในการดึง 500 มม./นาทีระยะห่างระหว่างหัวจับ 65 มม.

ทดสอบหาค่าความแข็ง (hardness) ความต้านทานการขยายขนาดของรอยแตก (crack growth resistance) ความทนต่อการขัดสี (abrasion resistance) และความต้านทานการสะสมความร้อน (heat buildup resistance) ตามมาตรฐาน ASTM D 2240-97 (ใช้ Durometer Hardness tester, Type A; Zwick), ASTM D 813-95 (ใช้ Wallace De Mattia flexing machine), DIN 53516 (ใช้ Zwick Abrasion tester 6102), และ ASTM D 623-78 (Goodrich Flexometer) ตามลำดับ

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ (Results and discussion)

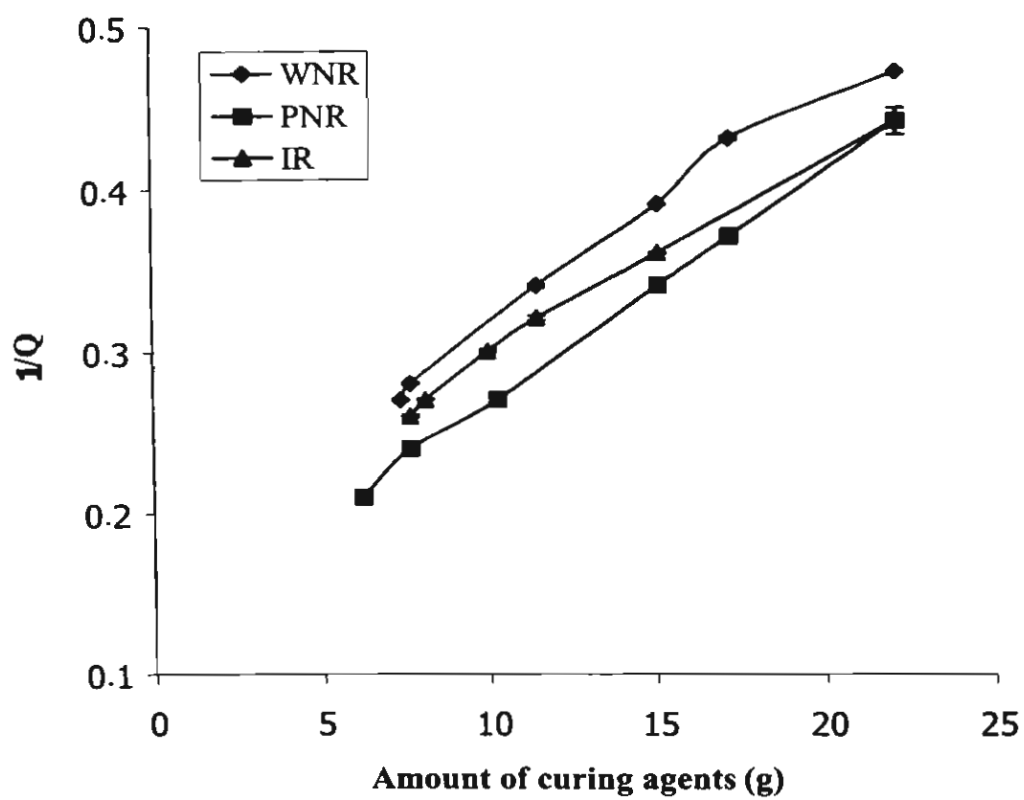
ยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (purified natural rubber; PNR) ที่เตรียมได้มีปริมาณไนโตรเจน (ซึ่งเป็นตัวชี้วัดปริมาณโปรตีน) เหลืออยู่เพียง 0.02% โดยน้ำหนัก และเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้เอาส่วนที่ไม่ใช่ยางออก (whole natural rubber: WNR) พบว่า PNR มีปริมาณไนโตรเจนต่ำกว่า WNR อย่างน้อย 17 เท่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโปรตีนที่มีอยู่ในยางธรรมชาติเกือบทั้งหมดได้ถูกกำจัดออกไปในการเตรียมยาง PNR ซึ่งทำให้ได้ PNR ที่มีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงยางสังเคราะห์โพลีไอโซพรีน (cis-1,4 synthetic polyisoprene; IR) มากขึ้น

3.1 ปริมาณโครงสร้างร่างแหและ สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำ (Crosslink Density and Mechanical Properties of Gum Vulcanizates)

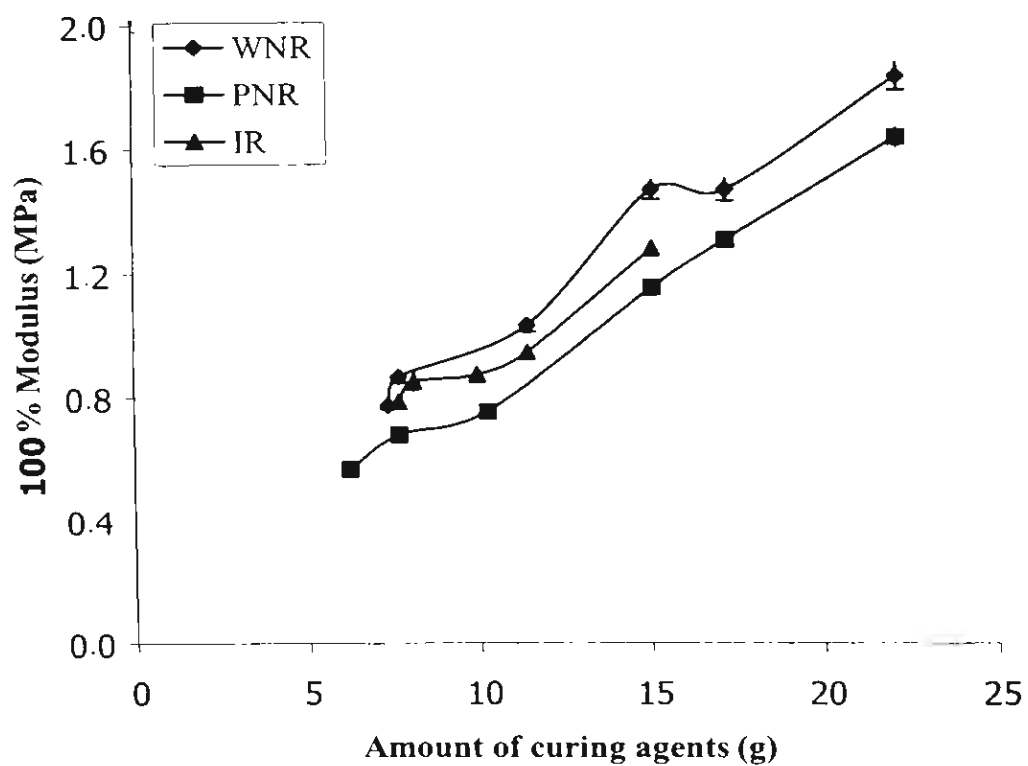
เตรียมยางวัลคาไนซ์ของ WNR, PNR และ IR โดยไม่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่างๆ กันโดยการปรับเปลี่ยนปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ แต่ในการทดลองนี้ไม่ได้เตรียมยางวัลคาไนซ์ให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำมาก เนื่องจากไม่สามารถหาแรงดึงที่จุดขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช้ผง

เขม่าดำ ที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำมากได้ด้วยเครื่องทดสอบที่ใช้ในปัจจุบันเพราะยางยืดได้มากเกินไปจนขีดจำกัดของเครื่องทดสอบ รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างร่างแหและปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ ซึ่งจะเห็นได้ว่า PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่า WNR และ IR เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เท่ากัน ซึ่งงานวิจัยในอดีตพบว่าส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยาง (non rubber substances) ใน WNR ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ในระบบที่วัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ [13] การที่ PNR มีส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยาง น้อยกว่าใน WNR ดังนั้นหากต้องการทำให้ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหเท่ากับ WNR จำเป็นที่จะต้องใส่ สารเคมีที่ทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ในปริมาณมากขึ้น ส่วนการที่ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่า IR นั้นไม่ทราบสาเหตุที่แน่ชัดแต่พบว่าปริมาณโครงสร้างร่างแหของ PNR และ IR จะใกล้เคียงกันเมื่อใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์สูงมากๆ รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า 100% โมดูลัส (modulus) และปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห คือ PNR มีค่า 100% โมดูลัสต่ำกว่า WNR และ IR เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เท่ากัน ส่วนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาดกับปริมาณโครงสร้างร่างแห ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ทุกชนิดเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุด (optimum) เมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น จากนั้นจึงลดลง แต่แรงดึงที่จุดขาดของ IR ลดลงเร็วกว่า PNR และ WNR หลังจากปริมาณโครงสร้างร่างแหผ่านจุด optimum นอกจากนี้รูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า IR มีช่วง optimum ของความต้านทานการฉีกขาดที่แคบกว่าของ PNR และ WNR และช่วง optimum ก็เกิดขึ้นที่ปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่า PNR และ WNR ปกติก็เป็นที่ยอมรับกันว่ายางธรรมชาติเกิด strain crystallization ได้สูงกว่า IR เนื่องจากมียางธรรมชาติ microstructure ที่สมบูรณ์กว่า IR [7] ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ายิ่งเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงกว่าจุด optimum ก็จะทำให้ IR เกิด crystallize ได้น้อยกว่า PNR และ WNR ในอดีตมีรายงานว่ายางสังเคราะห์สไตรีนบิวตะไดอิน (Styrene butadiene rubber) ซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่ไม่สามารถเกิด strain crystallization ได้นั้นมีช่วง optimum ของค่า strength ที่แคบกว่ายางธรรมชาติและช่วง optimum ของค่า strength ก็เกิดขึ้นที่ปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่าของยางธรรมชาติมาก [11]

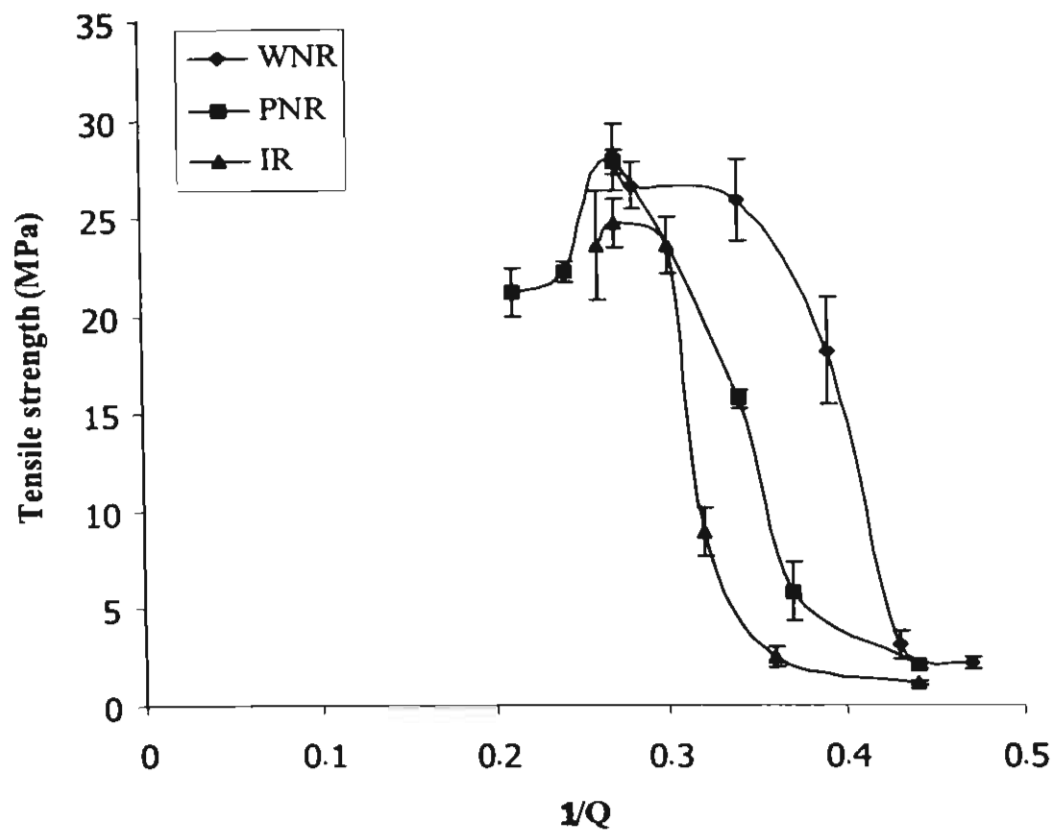
นอกจากนี้ในการทดลองนี้ยังพบว่าในระบบที่ไม่ใช่ผงเขม่าดำในส่วนผสมนี้ ไม่สามารถวัดสมบัติการทนต่อการเสียดสี (abrasion resistance) ของ PNR และ WNR เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างเกิดการกระดอนในขณะที่ทดสอบ ทำให้ผิวหน้าของชิ้นงานตัวอย่างไม่สัมผัสกับเครื่องมือทดสอบตลอดช่วงเวลาที่ทำการทดสอบ จึงทำให้ไม่สามารถนำผลการทดลองมาสรุปเปรียบเทียบกับของ IR ได้ แต่พบว่าสมบัติการทนต่อการเสียดสีของ IR เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น และขนาดของ debris (จากการดูลักษณะการประลัยเมื่อทดสอบการทนต่อการเสียดสี) ของ IR มีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น



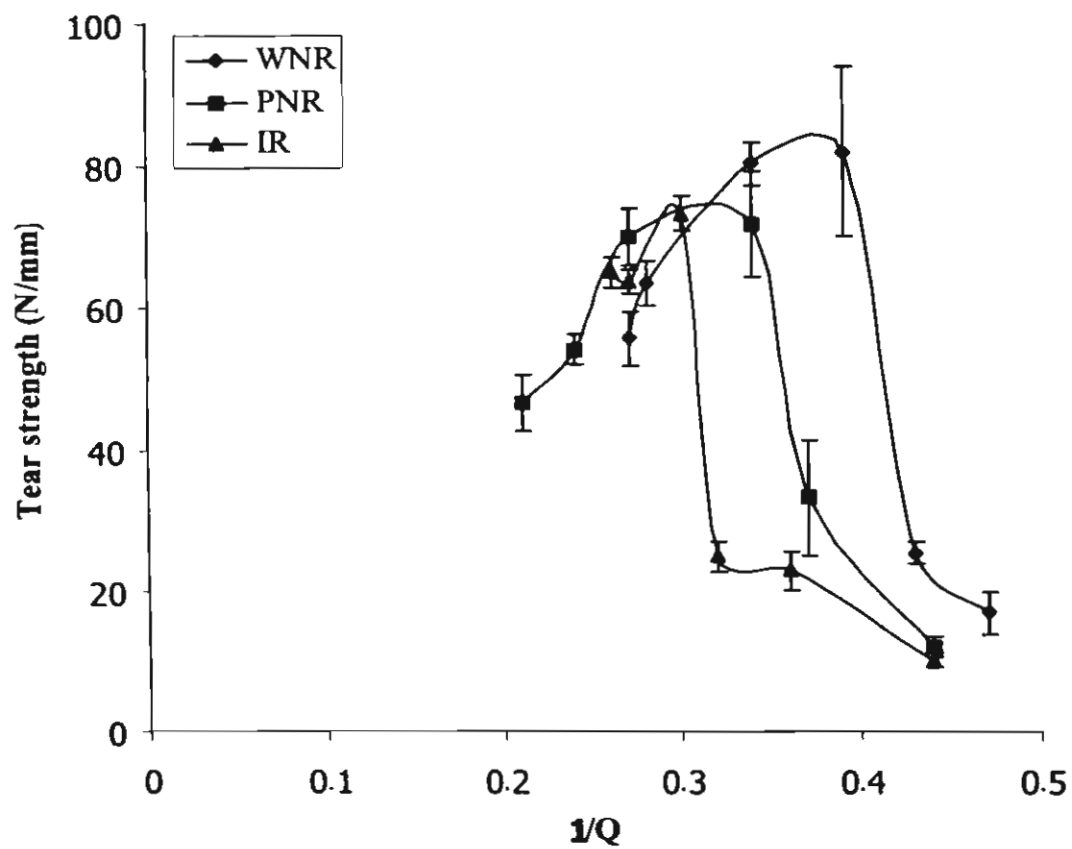
รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างร่างแหและสารช่วยในการวัลคาไนซ์ของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม



รูปที่ 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 100% โมดูลัสและสารช่วยในการวัลคาไนซ์ต่อของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงที่จุดขาดและปริมาณโครงสร้างร่างแหของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม



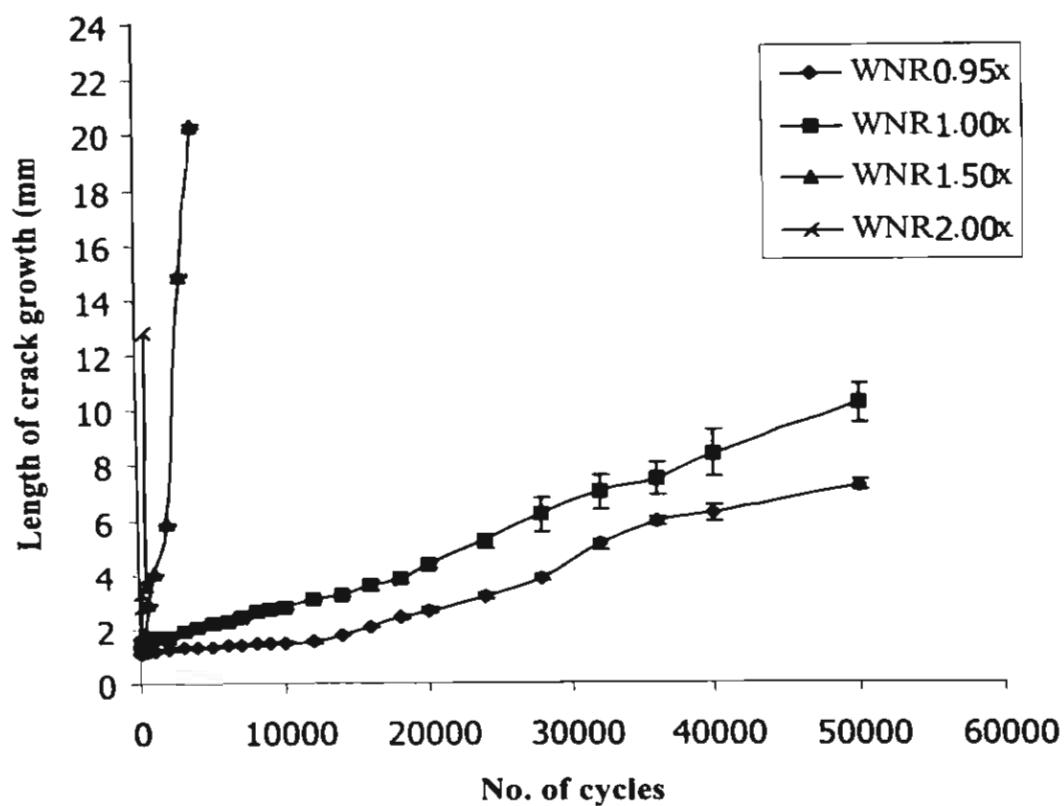
รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานการฉีกขาดและปริมาณโครงสร้างร่างแหของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม

รูปที่ 5-7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบการพับงอของยาง WNR, PNR และ IR ที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม ตามลำดับ และในแต่ละกราฟจะเปรียบเทียบเมื่อยางแต่ละชนิดมีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่าง ๆ กัน ซึ่งจะเห็นได้ว่ายางทั้งสามชนิดมีการขยายขนาดของรอยแตกเร็วขึ้นเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น ยกเว้น PNR1.34x ซึ่งมีการขยายขนาดของรอยแตกในช่วงแรกช้ากว่า PNR1.00x แต่เมื่อจำนวนรอบสูงขึ้นการขยายขนาดของรอยแตกของ PNR1.34x ก็เร็วกว่า PNR1.00x ในที่สุด นอกจากนี้จะเห็นว่ายาง IR1.00x และ IR1.05x มีการขยายขนาดของรอยแตกที่จำนวนรอบต่างๆ ใกล้เคียงกันมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่ IR1.00x และ IR1.05x มีปริมาณโครงสร้างร่างแหไม่ต่างกันมากนัก และหากปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงมาก (เช่น WNR3.00x, PNR3.00x และ IR3.00x) ก็จะมีการขยายขนาดของรอยแตกที่เร็วมากจนไม่สามารถนำค่ามา plot เปรียบเทียบได้ ทั้งนี้ยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูง จะต้องการแรง (load) มากขึ้นเพื่อที่จะเกิดการ deform ให้เท่ากับยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำ ดังนั้นยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงจะมี stress concentration ที่ crack tip สูงกว่ายางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำ และมีผลทำให้รอยแตกมีการขยายขนาดเร็ว

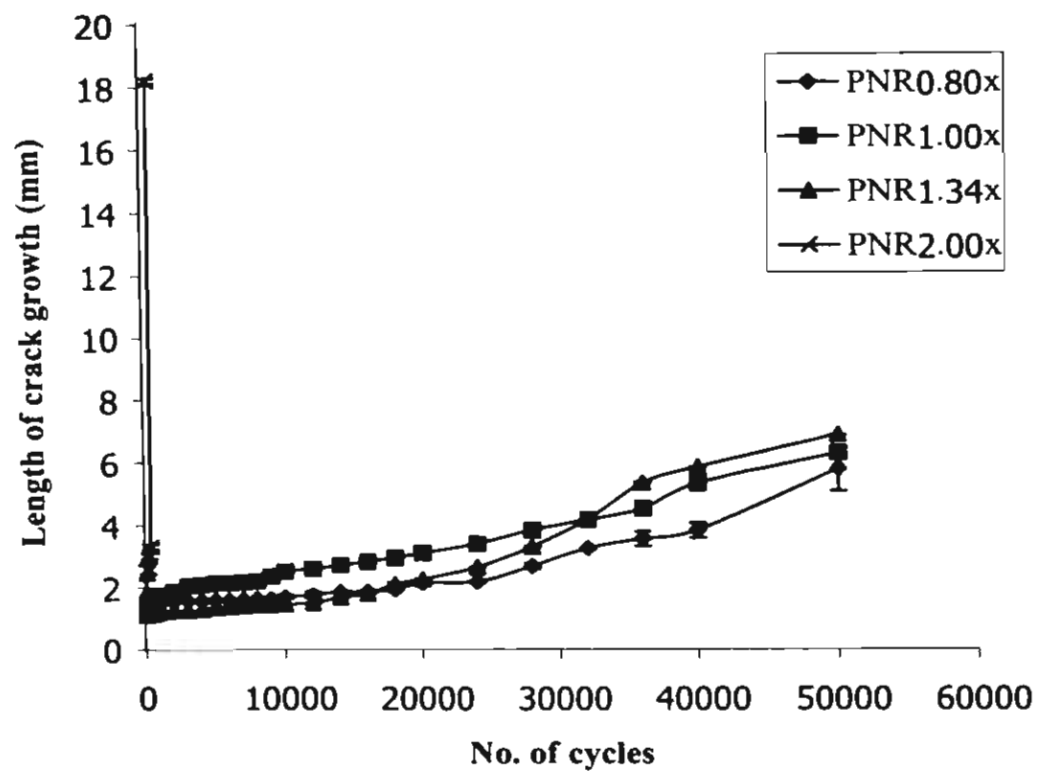
3.2 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมเมื่อมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน

เคียงกัน (Mechanical Properties of Gum Vulcanizates at Comparable Crosslink Density)

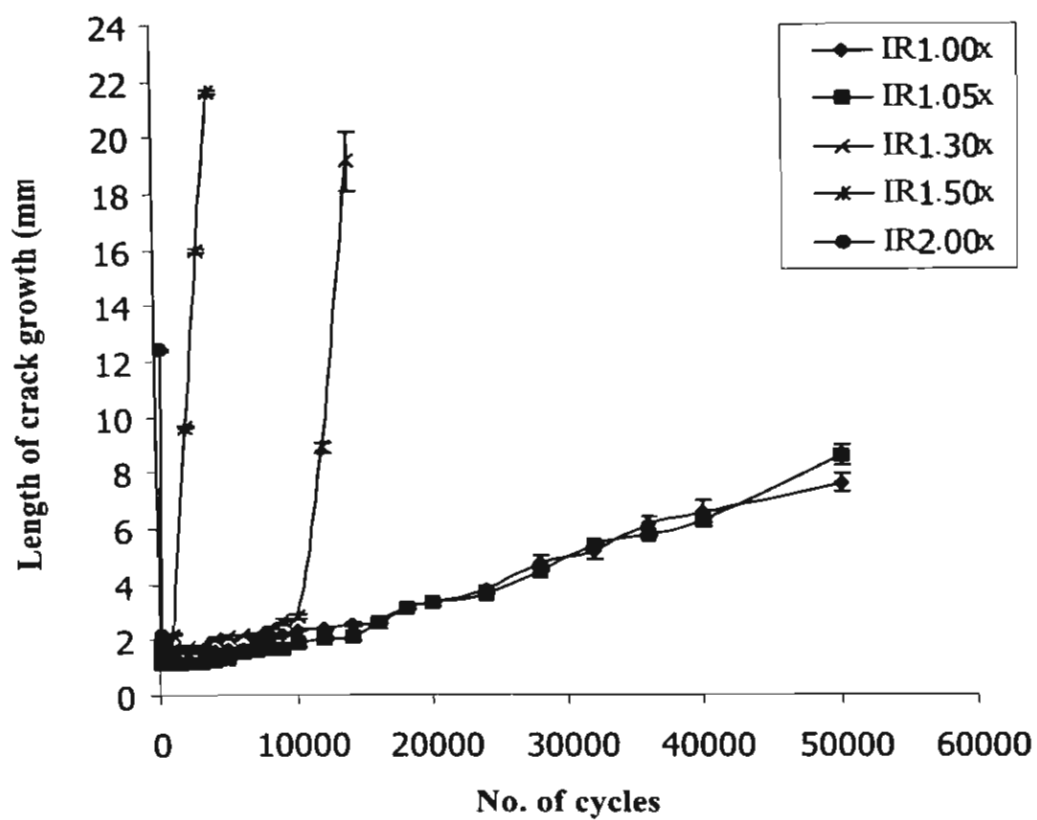
ในการทดลองนี้ได้เตรียมให้ WNR, PNR และ IR มีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกันเพื่อลดผลของความแตกต่างของปริมาณโครงสร้างร่างแหที่มีต่อสมบัติเชิงกล ในการนี้ได้เลือกค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหที่ให้ค่าแรงดึงที่จุดขาดอยู่ในช่วง maximum ของยางทั้งสามชนิด โดยเตรียมจากสูตร WNR0.95x, PNR1.34 x และ IR1.05x ซึ่งพบว่ายางทั้งสามสูตรมีปริมาณโครงสร้างร่างแหเท่ากับ 0.27 ทั้งหมด และสรุปได้ว่าการที่จะเตรียม PNR ให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงเท่ากับ IR และ WNR จำเป็นที่จะต้องใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์มากขึ้น จากการเปรียบเทียบค่า 100% โมดูลัสของยางทั้งสามชนิดในรูปที่ 8 พบว่า PNR มี 100% โมดูลัสใกล้เคียงกับ WNR แต่ต่ำกว่า IR ส่วนแรงดึงที่จุดขาดในรูปที่ 9 แสดงให้เห็นว่า PNR มีแรงดึงที่จุดขาดใกล้เคียงกับ WNR และสูงกว่าของ IR เล็กน้อย อย่างไรก็ตามรูปที่ 10 แสดงให้เห็นว่า ความต้านทานการฉีกขาดของ PNR สูงกว่าของ IR และ WNR ทั้งนี้หากดูรูปที่ 4 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อแรงดึงที่จุดขาดนั้น จะเห็นว่า ช่วง maximum ของค่าความต้านทานการฉีกขาดของยางเหล่านี้ไม่ได้มีปริมาณโครงสร้างร่างแหอยู่ที่ช่วง maximum เดียวกับค่าแรงดึงที่จุดขาด ส่วนรูปที่ 11 แสดงการเปรียบเทียบการขยายขนาดของรอยแตกที่ 50,000 รอบของการพับงอ ซึ่งจะเห็นได้ว่า PNR มีการขยายขนาดของรอยแตกใกล้เคียงกับ WNR และต่ำกว่าของ IR ทั้งๆที่ยางทั้งสามชนิดมีปริมาณโครงสร้างร่างแห ใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าการขยายขนาดของรอยแตกมีแนวโน้มไปในทางเดียวกับค่าโมดูลัส นั่นคือยางที่มีโมดูลัส ต่ำ จะมีความต้านทานการขยายขนาดของรอยแตกได้สูง



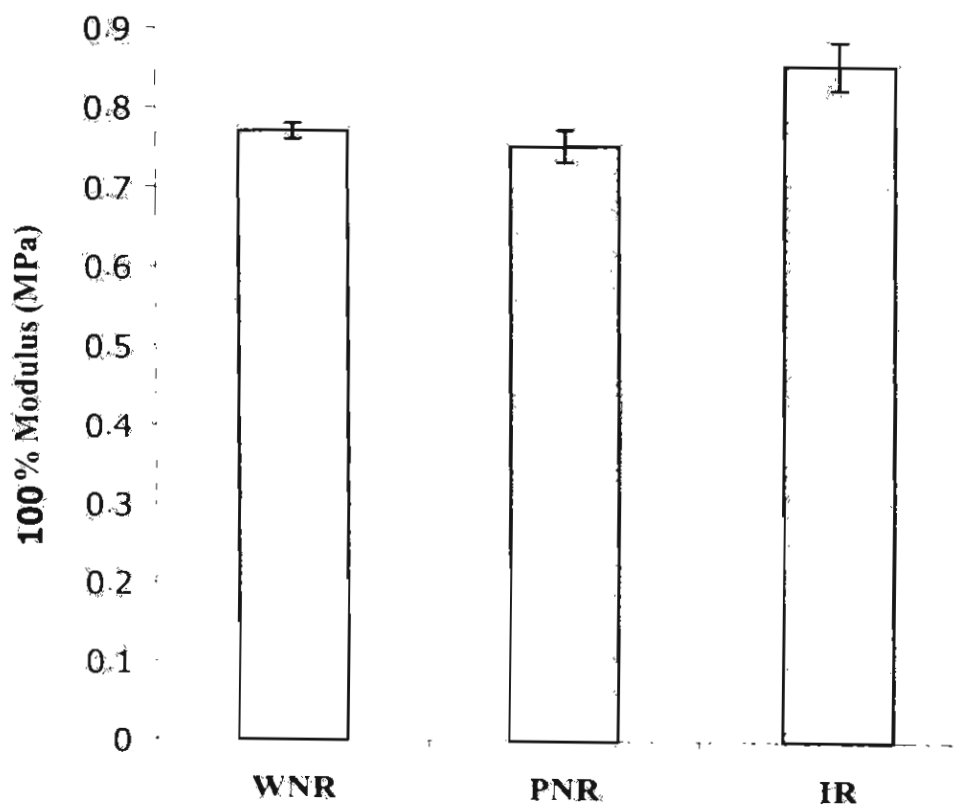
รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบของการปั๊มของยาง WNR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและเมื่อมีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่าง ๆ กัน



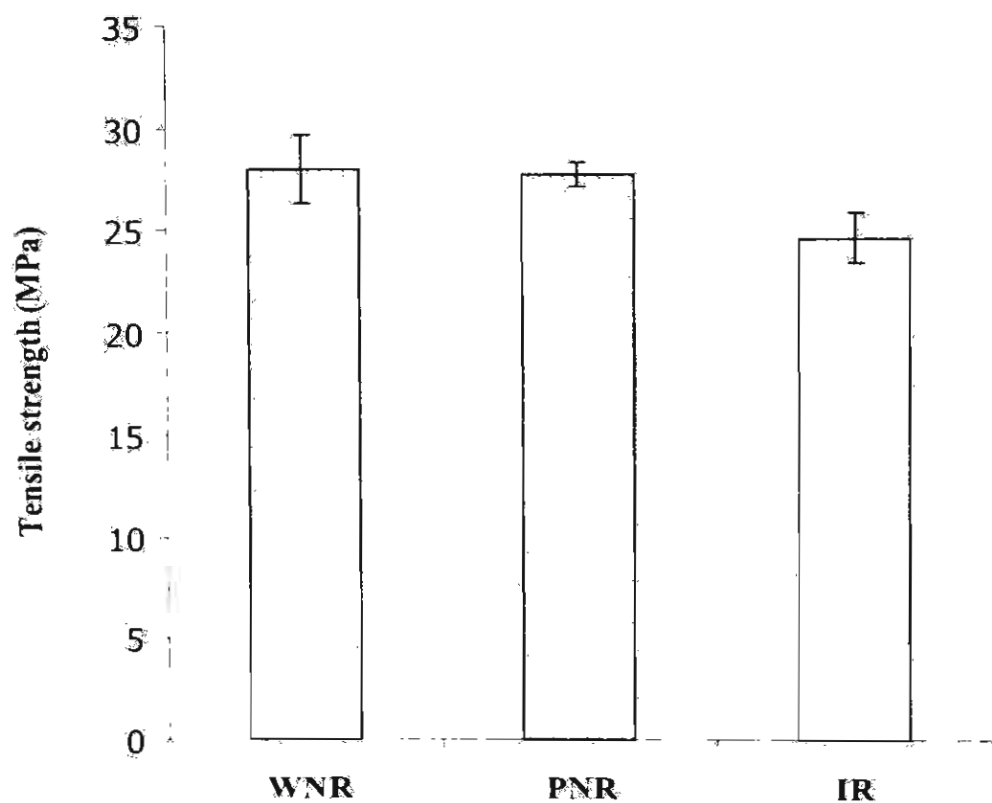
รูปที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบของการพิ้งของยาง PNR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและเมื่อมีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่าง ๆ กัน



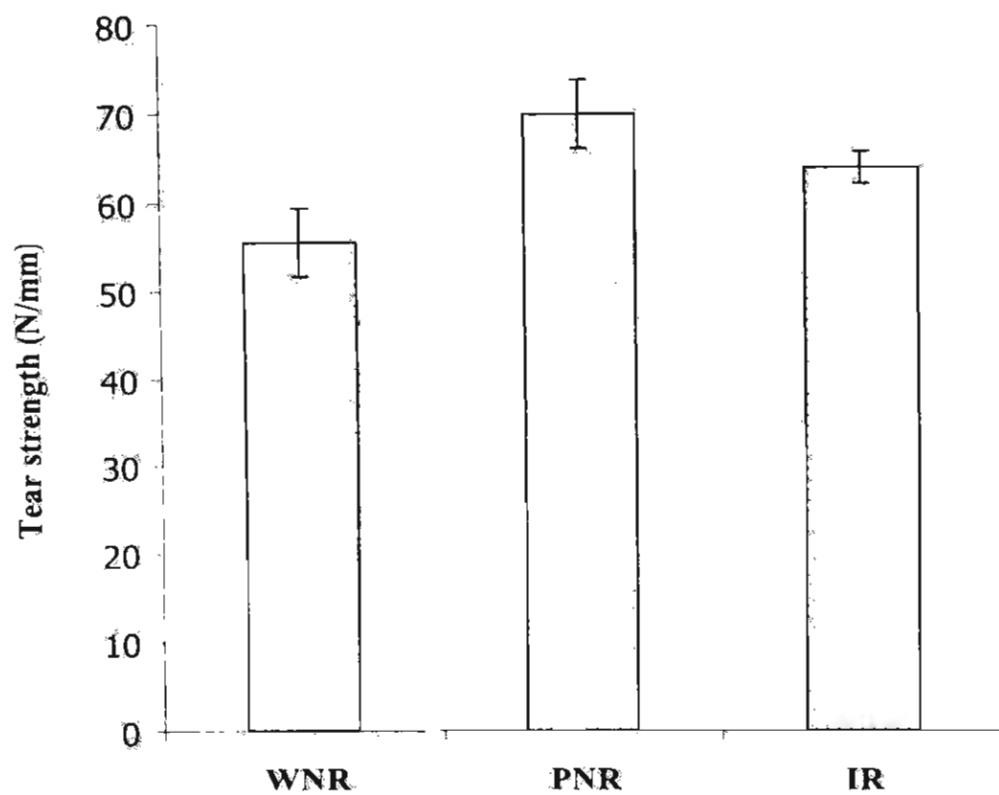
รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบของการพั้งของยาง IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและเมื่อมีปริมาณ โครงสร้างร่างแหต่าง ๆ กัน



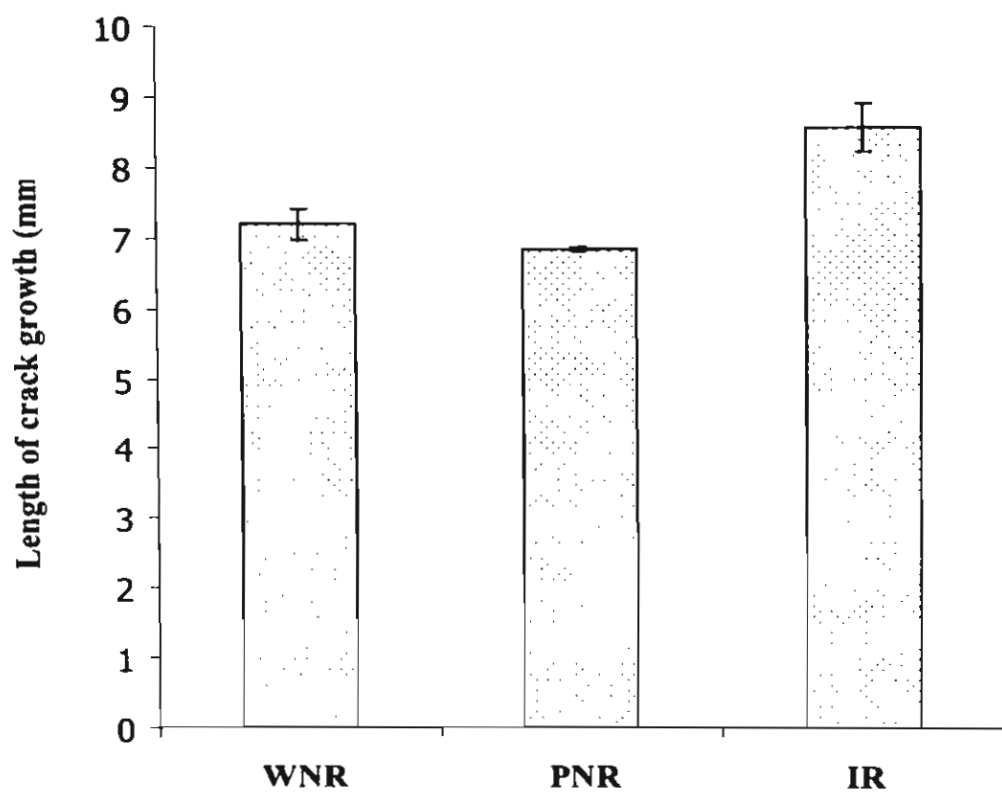
รูปที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบค่า 100% โมดูลัสของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเซม่าดำอยู่ในส่วนผสมเมื่อมีปริมาณ โครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



รูปที่ ๑ แสดงการเปรียบเทียบค่าแรงดึงที่จุดขาดของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำ อยู่ในส่วนผสมเมื่อกมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



รูปที่ 10 แสดงการเปรียบเทียบค่าความต้านทานการฉีกขาดของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าคาร์บอนในส่วนผสมเมื่อมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



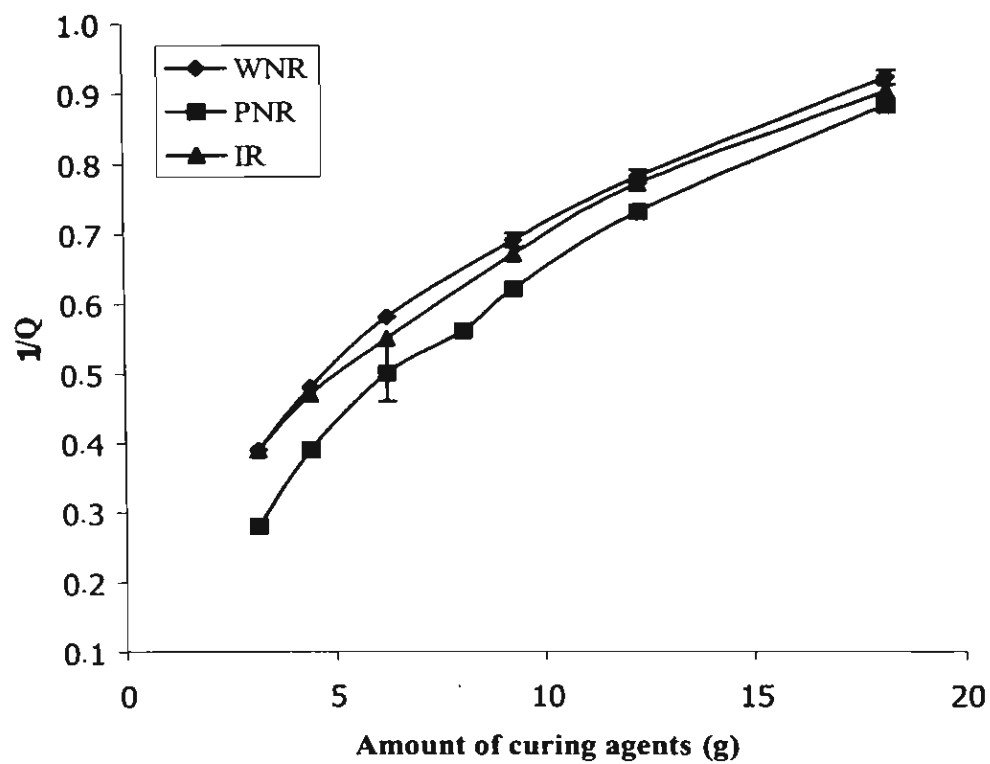
รูปที่ 11 แสดงการเปรียบเทียบการขยายขนาดของรอยแตกที่ 50,000 รอบของการพั้งของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่ไม่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมเมื่อมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการที่ยางชนิดหนึ่งๆ มีสมบัติเชิงกลอย่างหนึ่งดี เช่น มีแรงดึงที่จุดขาดสูง นั้น ไม่ได้หมายความว่า จะมีสมบัติเชิงกลอื่นๆ ดีด้วย ดังนั้นในการผลิตผลิตภัณฑ์แต่ละชนิดจะต้องคำนึงว่าสมบัติใด เป็นสมบัติที่สำคัญที่สุดในขณะใช้งานเพื่อที่จะได้เตรียมผลิตภัณฑ์ให้มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งาน และการทราบความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลต่างๆ กับปริมาณโครงสร้างร่างแหก็จะทำให้สามารถเตรียมผลิตภัณฑ์ นั้นๆให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแหที่เหมาะสมสำหรับสมบัติเชิงกลที่ต้องการมากที่สุด

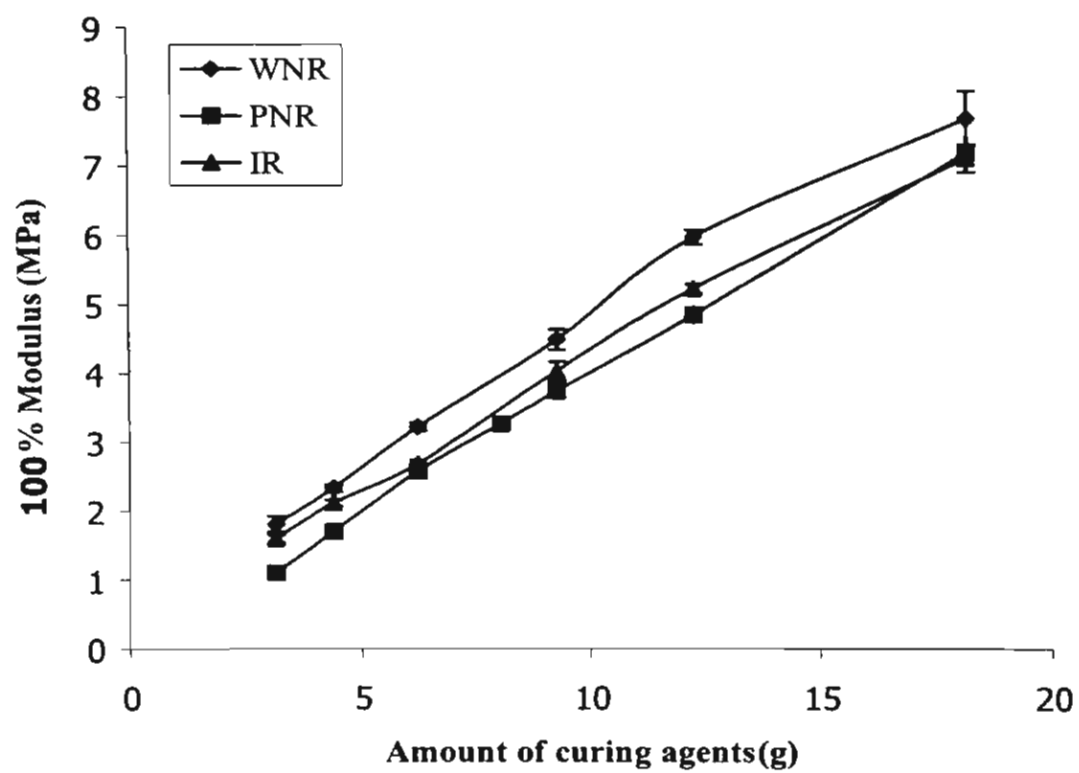
3.3 ปริมาณโครงสร้างร่างแหและสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ผงเขม่าดำ (Crosslink Density and Mechanical Properties of Black-Filled Vulcanizates)

ได้เตรียมยางวัลคาไนซ์ของ PNR, WNR และ IR โดยใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมและเตรียมให้มีปริมาณ โครงสร้างร่างแหต่างๆ กัน จากต่ำไปถึงสูง ($1/Q = 0.28-0.92$) รูปที่ 12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ โครงสร้างร่างแหของยางวัลคาไนซ์ต่างๆและปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ ซึ่งจะเห็นได้ว่า ยางวัลคาไนซ์ทั้งสาม ชนิดมีปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบที่ ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เท่ากัน พบว่า PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่า WNR และ IR อย่างเห็น ได้ชัด ในขณะที่ IR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหไม่แตกต่างไปจาก WNR มากนัก แต่อย่างไรก็ตามปริมาณโครง สร้างร่างแหของ PNR และ IR มีความแตกต่างกันน้อยลง เมื่อใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์มากขึ้นเช่นเดียว กับในระบบที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสม และการที่ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่า WNR น่าจะเป็น ผลมาจากการที่ WNR มีส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยาง (non rubber substances) ที่ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยให้เกิดการ ปฏิกริยาวัลคาไนซ์ในระบบที่วัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ เร็วขึ้น [13] ส่วนการที่ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำ กว่า IR เมื่อใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เท่ากันนั้นไม่ทราบสาเหตุที่แน่ชัด แต่ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า การที่จะทำให้ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหเท่ากับ WNR และ IR จำเป็นที่จะต้องใส่ สารเคมีที่ทำให้เกิดการ วัลคาไนซ์ในปริมาณมากขึ้น

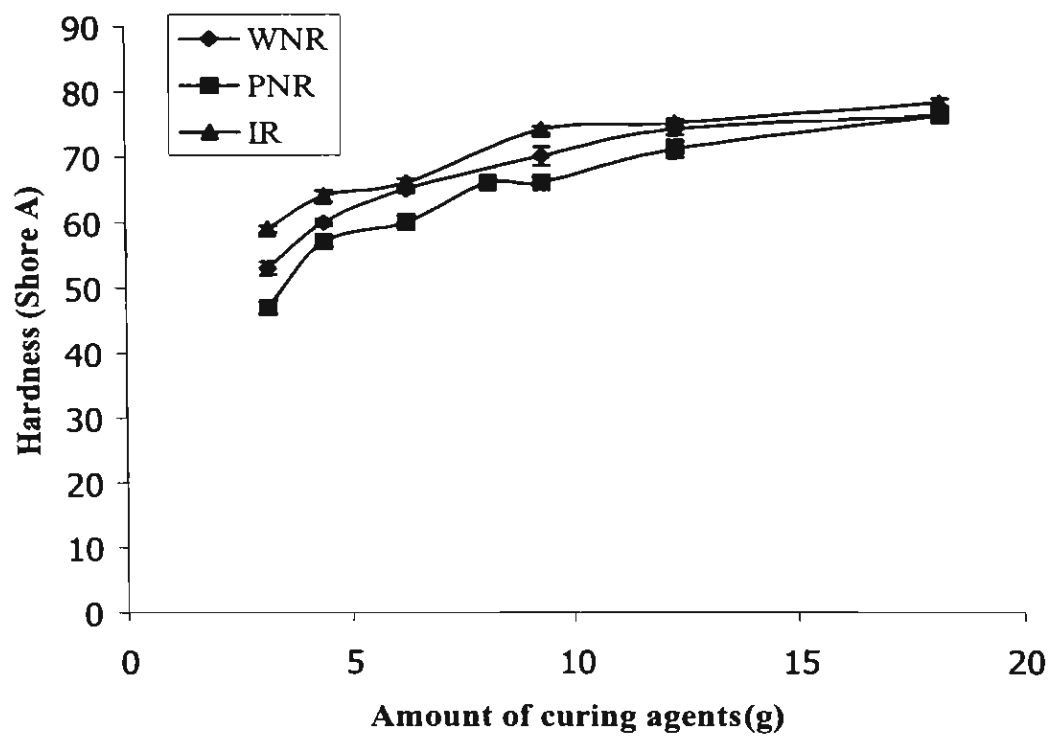
รูปที่ 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า 100% โมดูลัส (modulus) และปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ WNR, PNR และ IR ซึ่งพบว่า ยางวัลคาไนซ์ทั้งสามชนิดมีค่า 100% โมดูลัส เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารช่วยในการ วัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบในกรณีที่มีการใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เท่ากันจะพบว่า PNR มีค่า 100% โมดูลัสต่ำกว่า WNR อย่างชัดเจน แต่ต่ำกว่า IR เล็กน้อย ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยาง (non rubber substances) ที่มีอยู่ในยางธรรมชาติเป็นตัวแปรที่ทำให้ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหและโมดูลัส ต่ำกว่า WNR ส่วนรูปที่ 14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็ง (hardness) และปริมาณสารช่วยในการวัล คาไนซ์ของยางวัลคาไนซ์ WNR, PNR และ IR ซึ่งพบว่ายางวัลคาไนซ์ทั้งสามชนิดมีความแข็ง เพิ่มขึ้นเมื่อ ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นและเมื่อเปรียบเทียบในกรณีที่มีการใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ เท่ากันจะพบว่า PNR มีความแข็งต่ำกว่า WNR และ IR แต่ WNR มีความแข็งต่ำกว่า IR ทั้งๆที่ปริมาณโครงสร้าง



รูปที่ 12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างร่างแหและปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม



รูปที่ 13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง 100% โมดูลัสและปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม

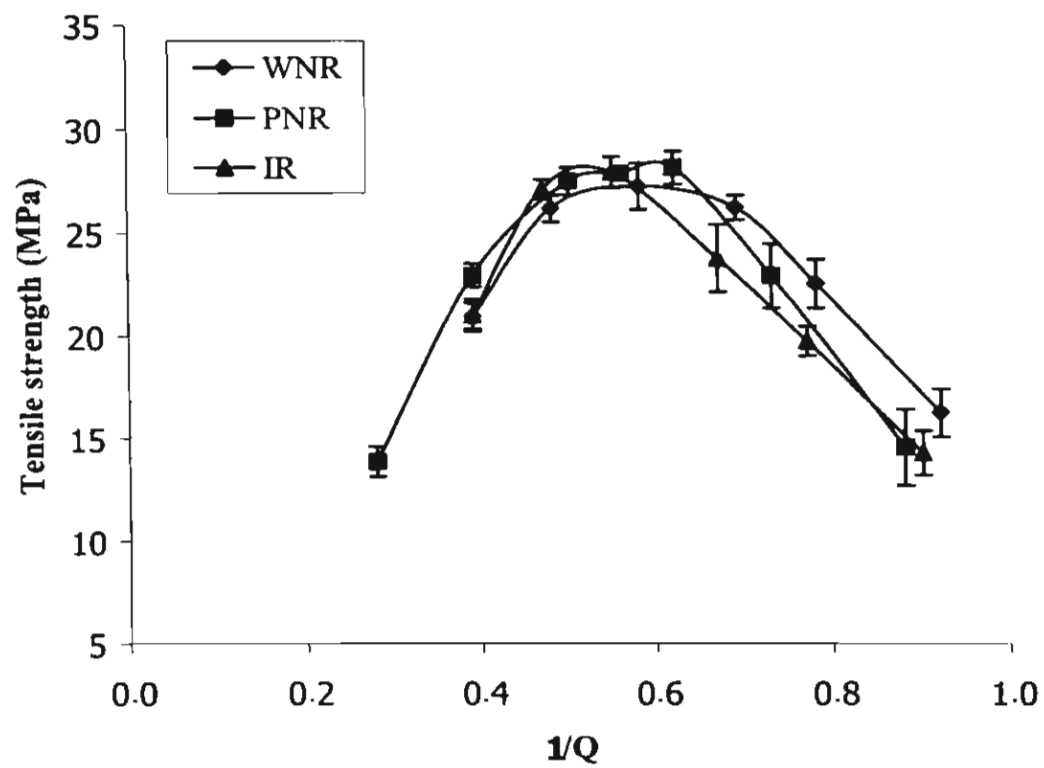


รูปที่ 14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งและปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์ของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม

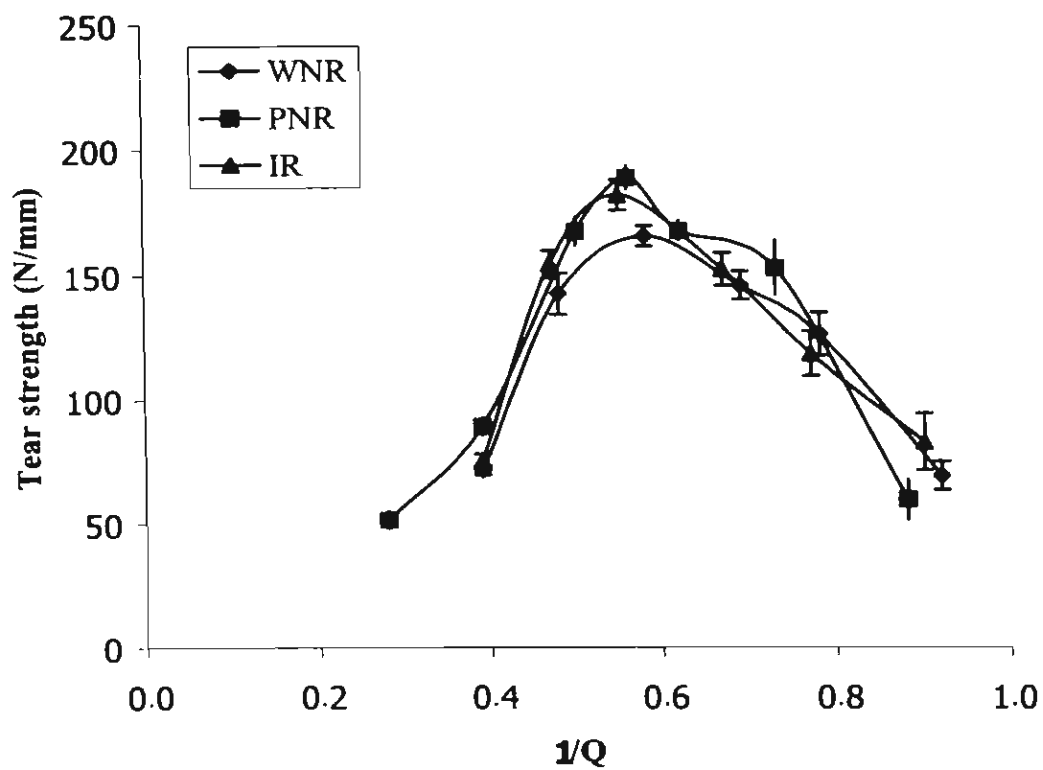
ร่างแหของ WNR สูงกว่า IR เล็กน้อย ซึ่งจำเป็นต้องหาสาเหตุต่อไป แต่อย่างไรก็ตามค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหดังกล่าวได้มาจากการทำ swelling test ของชิ้นงานทดสอบที่มีความหนาน้อยกว่าชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ ความแข็งซึ่งอาจมีผลทำให้ degree of vulcanization ต่างกันได้ แต่เมื่อใช้ปริมาณสารช่วยในการวัลคาไนซ์สูง มากๆ ยางทั้งสามชนิดมีความแข็งใกล้เคียงกันมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห

รูปที่ 15 และ 16 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาด กับปริมาณโครงสร้างร่างแห ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น ค่าแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาดของ WNR, PNR และ IR ก็เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุด (maximum) จากนั้นจึงลดลง และเมื่อเปรียบเทียบค่าแรงดึงที่จุดขาด ที่ช่วงค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำและปานกลางใดๆ พบว่า ค่าแรงดึงที่จุดขาดของ PNR, WNR และ IR ไม่แตกต่างกันมากนัก และถึงแม้จะเห็นว่า IR มีช่วง maximum ที่แคบกว่าของ PNR และ WNR ดังนั้นในการเตรียมยางคอมพาวด์ของ IR จะไม่สามารถ vary ปริมาณโครงสร้างร่างแหเพื่อปรับสมบัติเชิงกลอื่นๆ ได้มากเท่ากับ PNR และ WNR และเมื่อผ่านจุด optimum แล้ว แรงดึงที่จุดขาดของ IR จะเริ่มลดลงที่ค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำกว่าของ PNR และ WNR ทั้งนี้อาจมีผลมาจากการที่โดยปกติ IR เกิด crystallize ได้ต่ำกว่ายางธรรมชาติอยู่แล้วและเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงเกินไปก็จะทำให้ IR เกิด crystallize ได้ไม่ดีเท่า PNR และ WNR แต่อย่างไรก็ตาม แรงดึงที่จุดขาดของ IR ก็ไม่ได้ลดลงเร็วเท่ากับในกรณีที่ไม่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสม ทั้งนี้จะเป็นผลมาจากการที่ผงเขม่าดำช่วยเสริมแรง (reinforce) ให้แก่ยางทั้งสามชนิด จนทำให้เห็นความแตกต่างของความแข็งแรงของยางแต่ละชนิดได้มากขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบค่าความต้านทานการฉีกขาดที่ค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใดๆ พบว่าความต้านทานการฉีกขาดของ PNR, WNR และ IR ที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำ มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก และความต้านทานการฉีกขาดของ PNR และ IR มีค่าไม่แตกต่างกันมากนักที่ปริมาณโครงสร้างร่างแหปานกลาง แต่ IR มีช่วง maximum ที่แคบกว่าของ PNR ดังนั้นความต้านทานการฉีกขาดของ IR จึงต่ำกว่าของ PNR หลังจากผ่านจุด maximum (ยกเว้นที่ค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงสุด) นอกจากนี้ยังพบว่าความต้านทานการฉีกขาดของ PNR สูงกว่าของ WNR เล็กน้อยที่ปริมาณโครงสร้างร่างแหปานกลาง

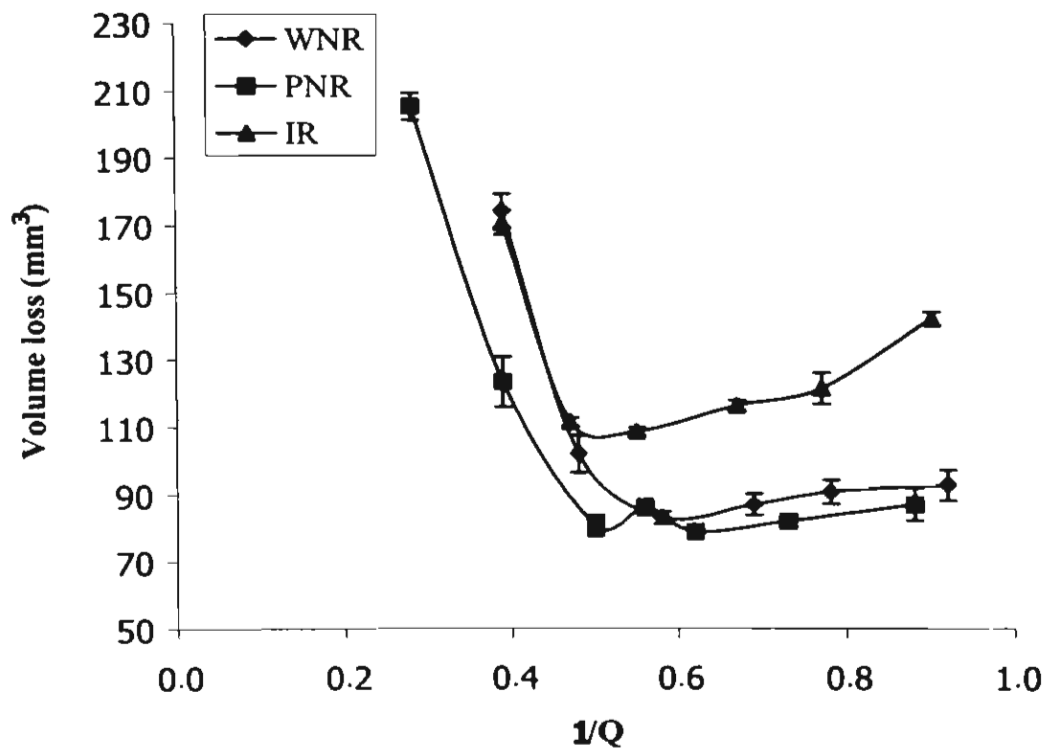
รูปที่ 17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณยางที่สูญเสียจากการขัดสี (ซึ่งแปรผกผันกับความทนต่อการขัดสี) และปริมาณโครงสร้างร่างแหของยางวัลคาไนซ์ WNR, PNR และ IR ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น ยางทั้งสามชนิดมีความทนต่อการขัดสีเพิ่มขึ้นแล้วค่อนข้างคงที่เมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหมีค่าปานกลางถึงสูง ทั้งนี้จะเกิดจากการที่ยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำที่สุดจะมีโมดูลัสต่ำที่สุด ดังนั้นทำให้ยางที่มีโมดูลัสต่ำนี้เกิด friction กับกระดาษทราย (ผิวขัด) สูงจึงทำให้มีปริมาณยางที่สูญเสียจากการขัดสีสูง แต่เมื่อยางมีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงถึงปานกลางทำให้ยางมีโมดูลัสหรือความแข็งที่สูงมากพอ จะทำให้ friction ที่เกิดกับผิวขัดไม่แตกต่างกันมากนักจึงทำให้มีปริมาณยางที่สูญเสียจากการขัดสีค่อนข้างคงที่ และเมื่อ



รูปที่ 15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงที่จุดขาดและปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าคาร์บอนในส่วนผสม



รูปที่ 16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานการฉีกขาดและปริมาณโครงสร้างร่างแหของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม

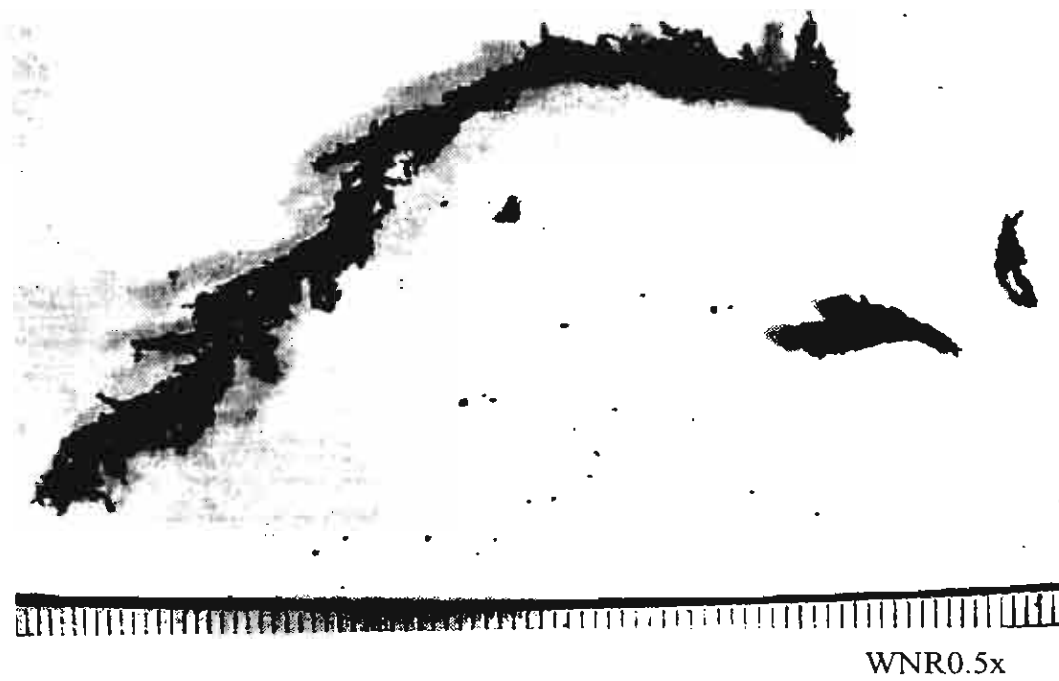


รูปที่ 17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณยางที่สูญเสียเมื่อถูกขัดสีและปริมาณโครงสร้างร่างแหของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม

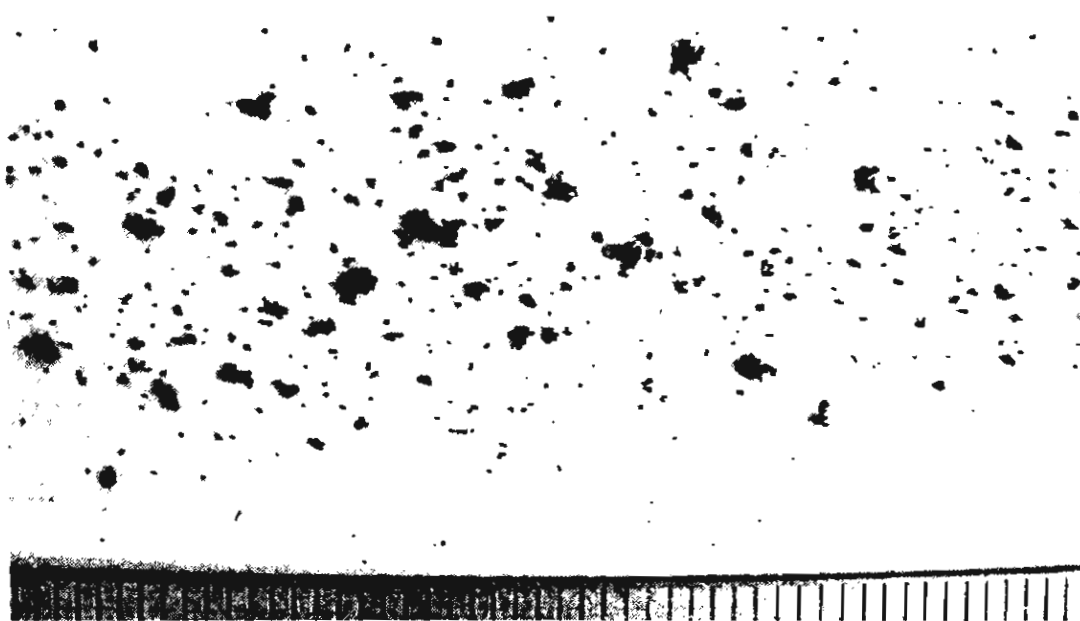
เปรียบเทียบค่าความทนต่อการขีดสีที่ค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใดๆ พบว่า PNR มีความทนต่อการขีดสีสูงกว่า IR ส่วนความทนต่อการขีดสีของ PNR และ WNR มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหมีค่าปานกลางถึงสูง แสดงว่าการเตรียมยางธรรมชาติในรูปแบบ PNR โดยการเอาโปรตีนและสารที่ไม่ใช่ยางอื่นๆ ออกจากยางธรรมชาติไม่ส่งผลต่อความทนต่อการขีดสี หากยาง PNR ที่มีผงเขม่าดำในส่วนผสม มีปริมาณโครงสร้างร่างแหที่เหมาะสม รูปที่ 18-20 แสดงลักษณะและขนาดของ debris (เศษยางที่หลุดออกมาจากตัวอย่างทดสอบเมื่อถูกขีดสี) ของ WNR, PNR และ IR ตามลำดับ และเป็นภาพที่ถ่ายด้วยกล้องวีดีโอดิจิทัล (JVC รุ่น GR-DVL9800) ส่วนสเกลที่อยู่ด้านล่างของแต่ละภาพมีขนาดช่องละ 1 มม. ซึ่งขนาดของ debris ที่ต่างกันนั้นเกิดจากการประลัยที่แตกต่างกันเมื่อยางมีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่างกัน ซึ่งพบว่าที่ปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำที่สุดจะได้ debris ที่มีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งจากการสังเกตได้เห็นว่าเศษยางที่หลุดออกมาจากผิวหน้าของตัวอย่างทดสอบก็ไม่หลุดล่อนออกจากตัวอย่างทดสอบทันทีแต่จะมีติดไปกับตัวอย่างทดสอบในขณะที่ตัวอย่างทดสอบเคลื่อนที่ไปบนกระดาษทราย และในที่สุดจึงหลุดออกจากตัวอย่างทดสอบอย่างสมบูรณ์และมีขนาดใหญ่ และจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงขึ้นจะได้ debris ที่มีขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่ขนาดของ debris จะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหมีค่าปานกลางถึงสูง ซึ่งก็สอดคล้องกับการที่ยางมีความทนต่อการขีดสีค่อนข้างคงที่เมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหมีค่าปานกลางถึงสูง การที่ขนาดของ debris เล็กลงเมื่อยางมีปริมาณโครงสร้างร่างแหมีค่าปานกลางถึงสูง และจากการสังเกตพบว่าเศษยางที่หลุดออกมาจากผิวหน้าของตัวอย่างทดสอบไม่เกาะไปกับผิวหน้าของตัวอย่างทดสอบแต่จะหลุดออกจากตัวอย่างทดสอบอย่างสมบูรณ์เร็วขึ้นด้วยขนาดของ debris ที่เล็กลง

รูปที่ 21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนสะสมที่เพิ่มขึ้น (ซึ่งแปรผกผันกับความต้านทานการสะสมความร้อน) และปริมาณโครงสร้างร่างแหของ WNR, PNR และ IR ซึ่งจะเห็นได้ว่าแนวโน้มของกราฟนี้คล้ายคลึงกับกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณยางที่สูญเสียจากการขีดสี และปริมาณโครงสร้างร่างแห คือเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น ยางทั้งสามชนิดมีความต้านทานการสะสมความร้อนเพิ่มขึ้น แล้วค่อนข้างคงที่เมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหมีค่าปานกลางและสูง (ยกเว้น 2 จุดสุดท้ายของ WNR ที่ความร้อนสะสมเริ่มสูงขึ้นอีกครั้ง) แต่เมื่อเปรียบเทียบค่าความต้านทานการสะสมความร้อนที่ค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห ณ จุดใดๆ ของค่า ปานกลางและสูง พบว่า ความต้านทานการสะสมความร้อนของยางทั้งสามชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก (ยกเว้นจุดสุดท้ายของ WNR ที่สูงกว่ายางอื่นๆ ซึ่งยังไม่ต้องศึกษาหาสาเหตุต่อไป)

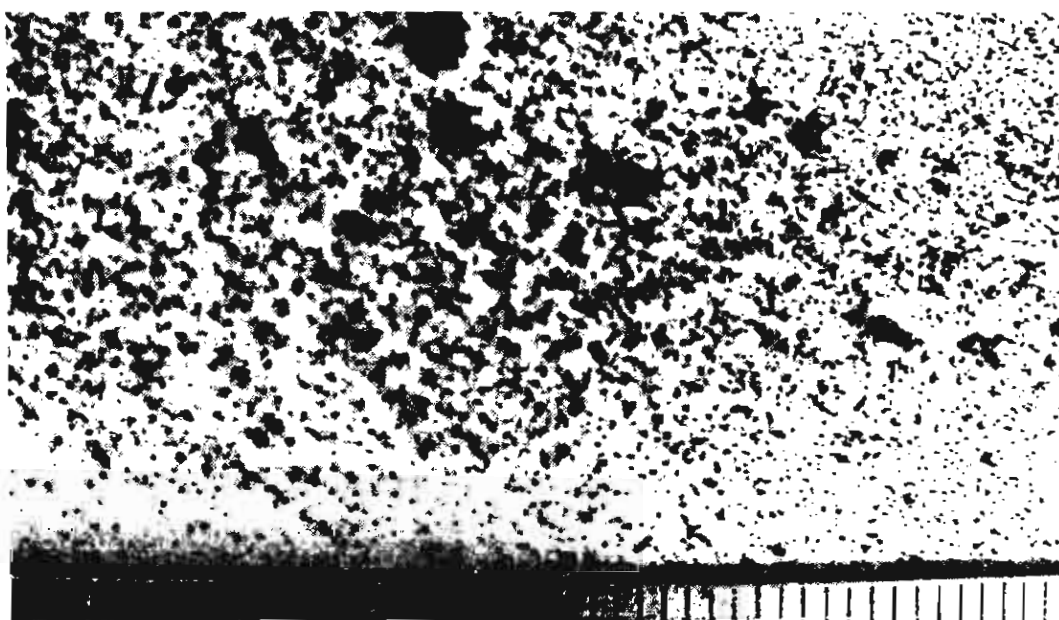
รูปที่ 22-24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบการพับงอของยาง WNR, PNR และ IR ที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม ตามลำดับ และในแต่ละกราฟจะเปรียบเทียบเมื่อยางแต่ละชนิด



รูปที่ 18(ก) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ WNR0.5x และ WNR0.7x

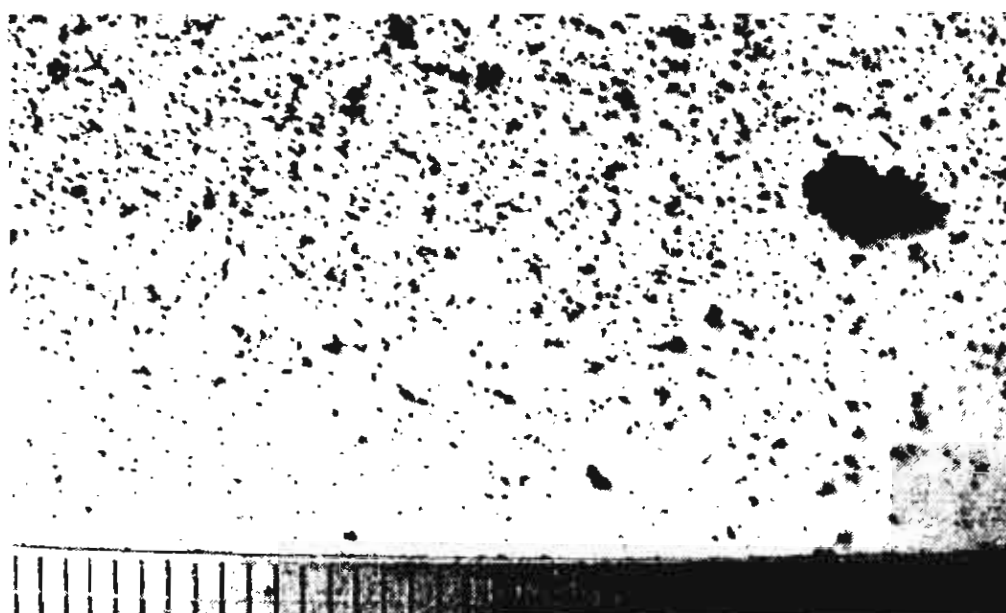


WNR1.0x

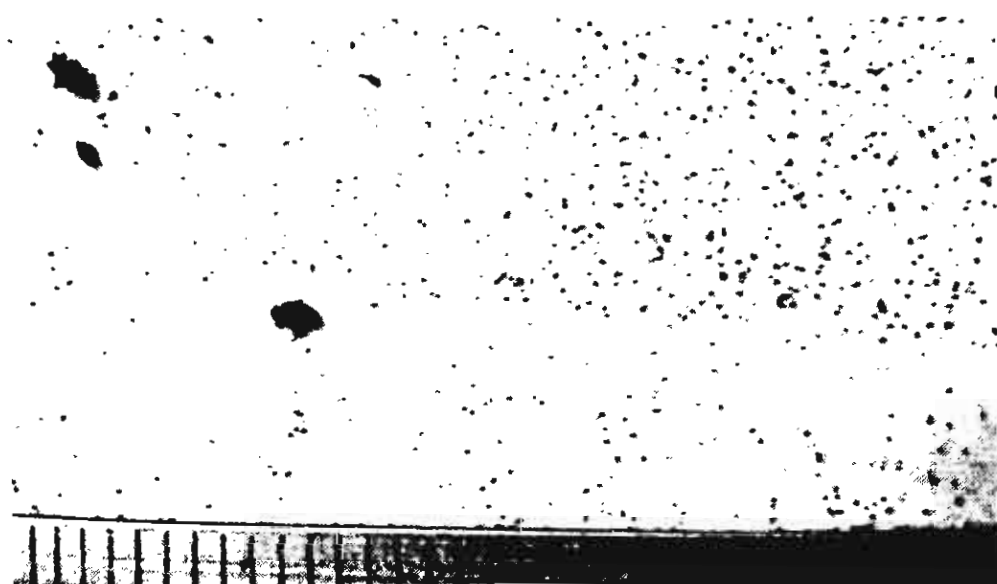


WNR1.5x

รูปที่ 18(ข) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ WNR1.0x และ WNR1.5x

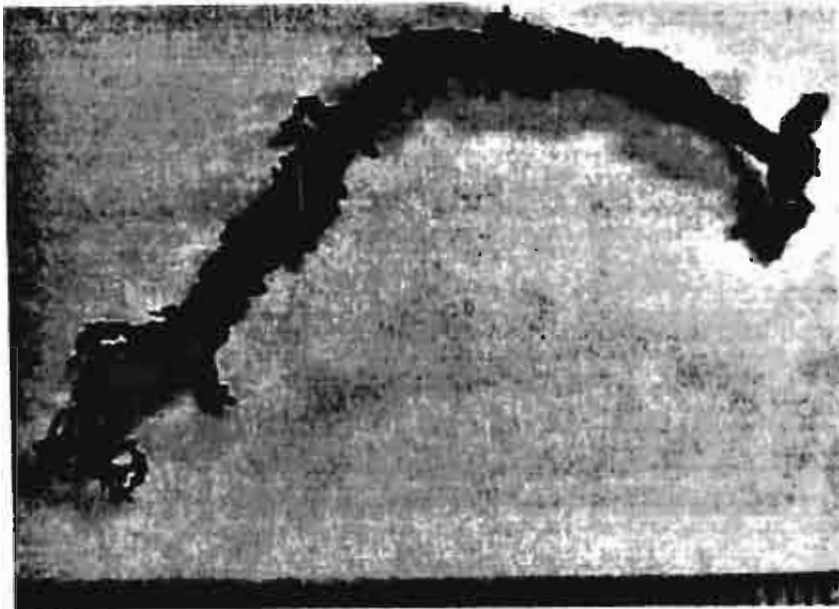


WNR2.0x



WNR3.0x

รูปที่ 18(ค) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ WNR2.0x และ WNR3.0x

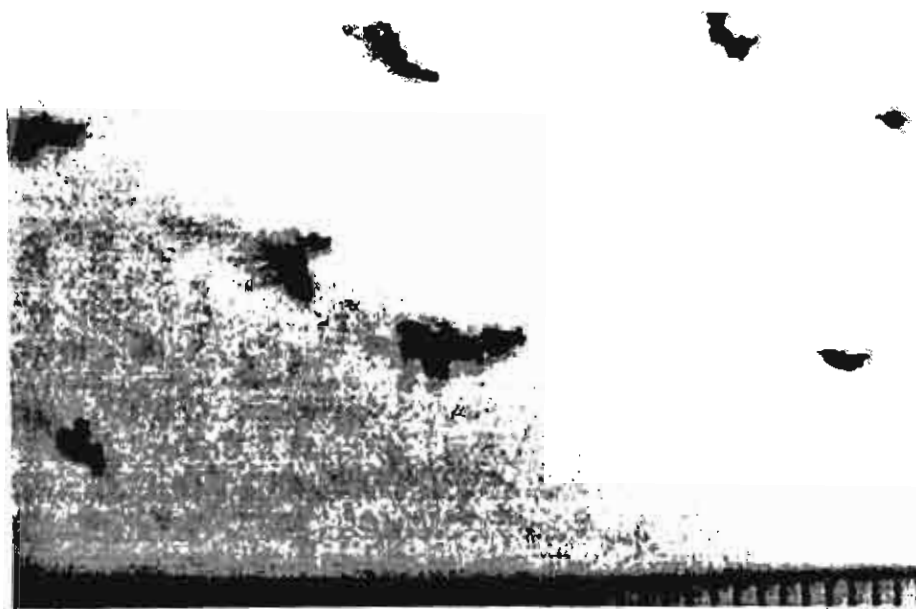


PNR0.5x

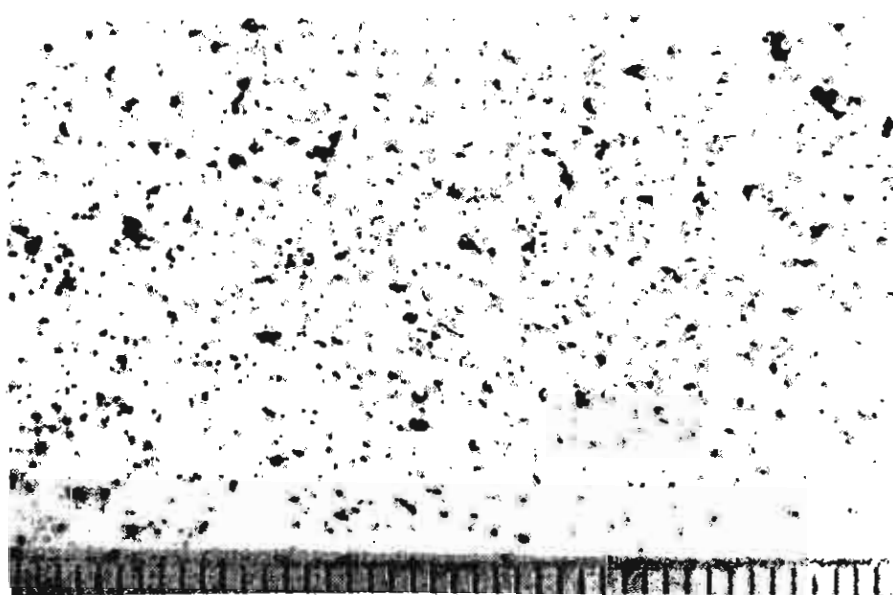


PNR0.7x

รูปที่ 19(ก) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ PNR0.5x และ PNR0.70x

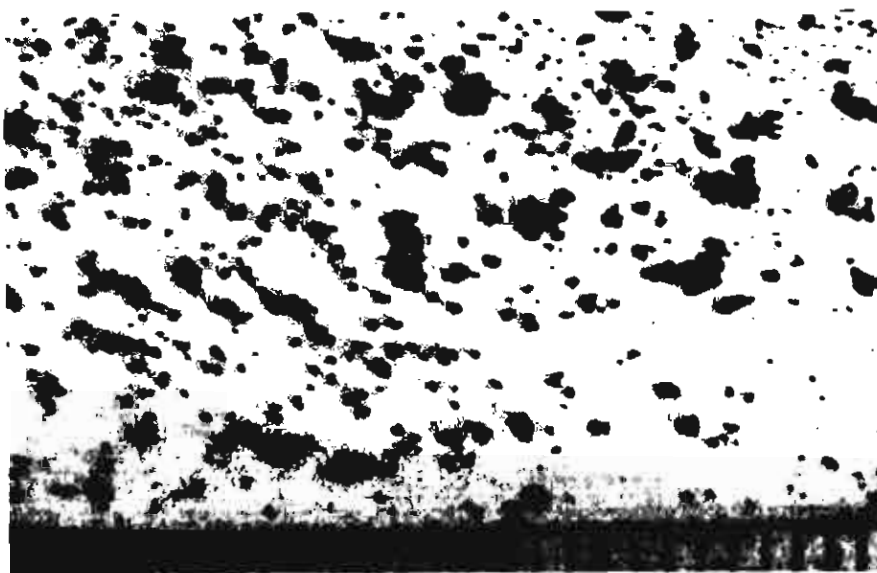


PNR1.0x

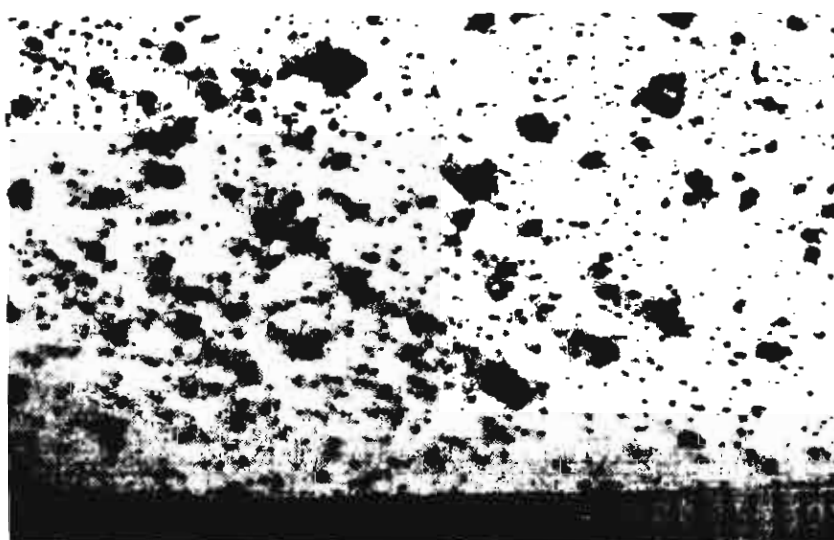


PNR1.3x

รูปที่ 19(ข) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ PNR1.0x และ PNR1.3x

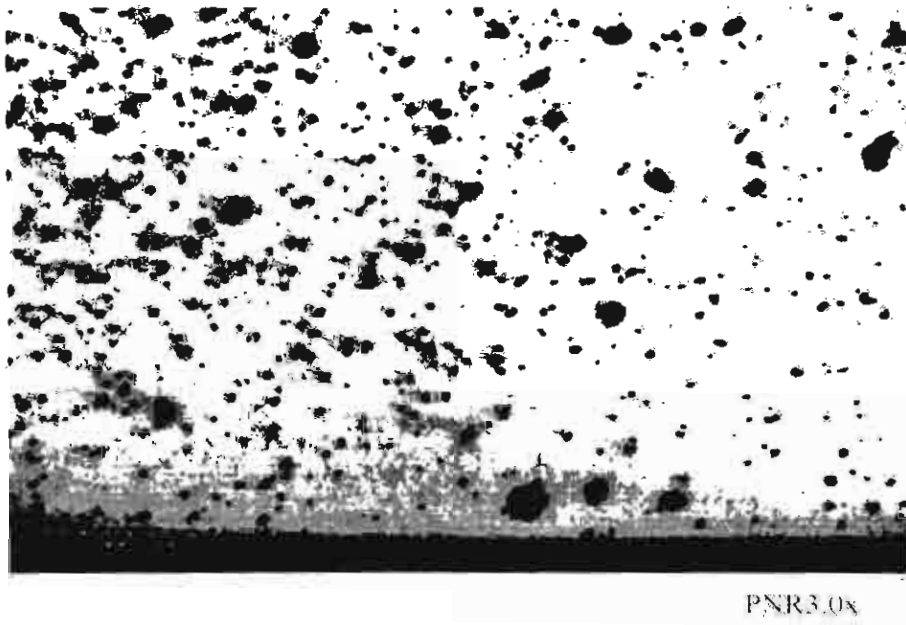


PNR1.5x



PNR2.0x

รูปที่ 19(ค) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ PNR1.5x และ PNR2.0x



รูปที่ 19(ง) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ PNR3.0x



IR0.5x

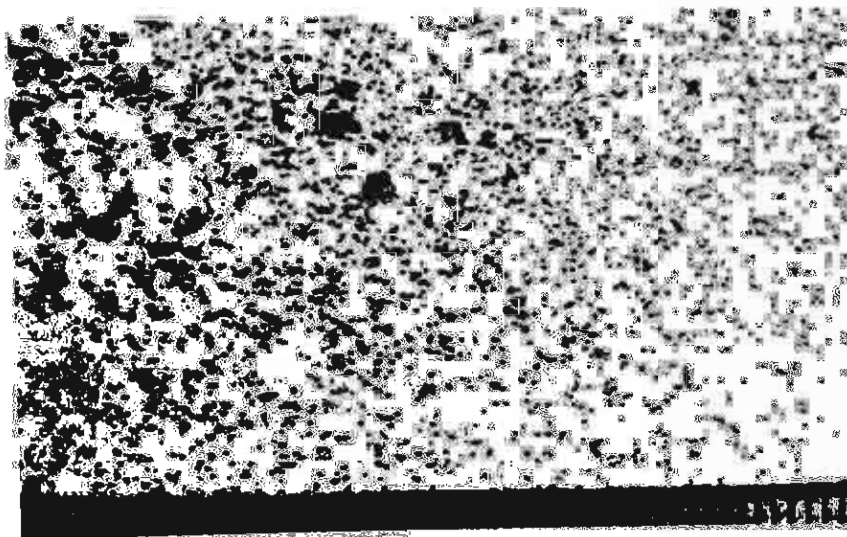


IR0.70x

รูปที่ 20 (ก) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ IR0.5x และ IR0.70x

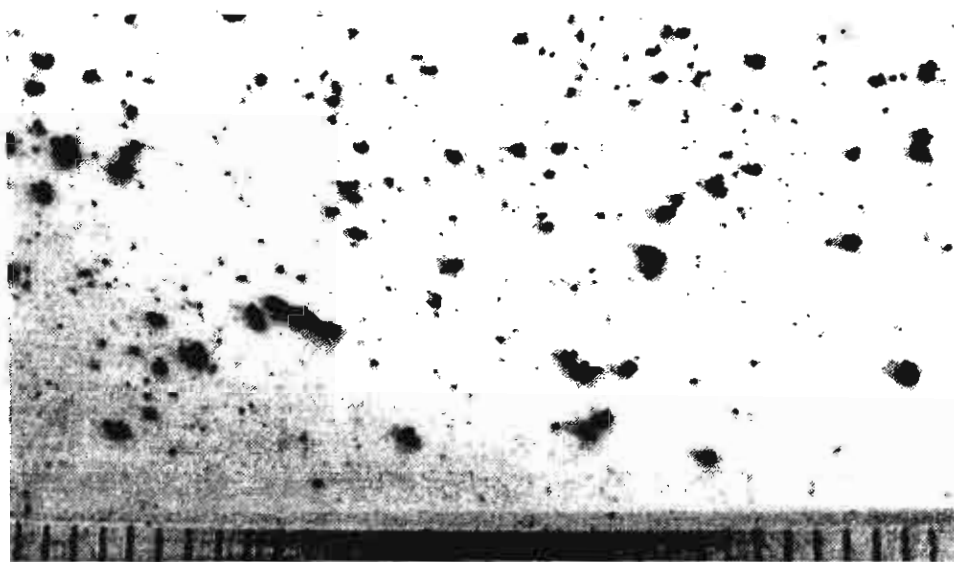


IR1.0x

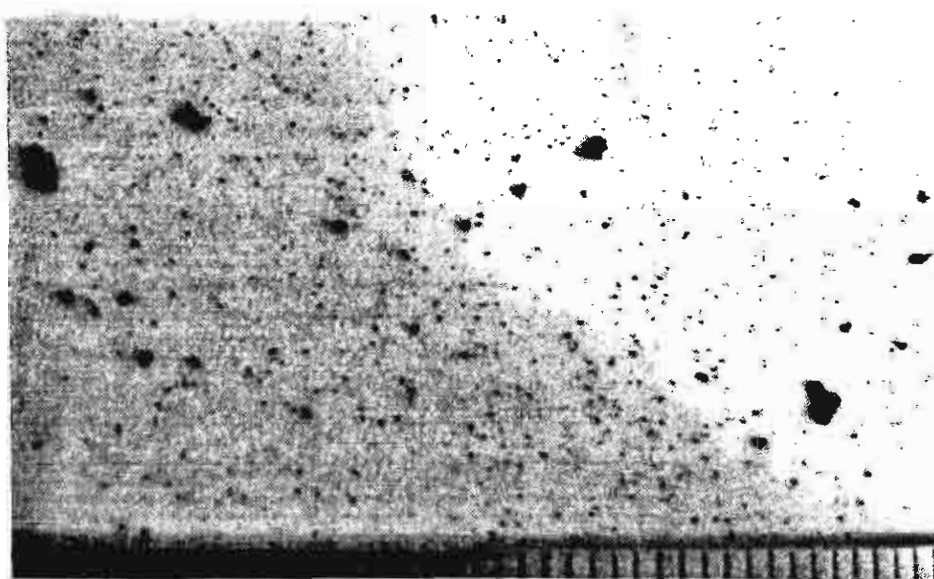


IR1.5x

Figure 2: Comparison of the IR1.0x and IR1.5x images of the same area.

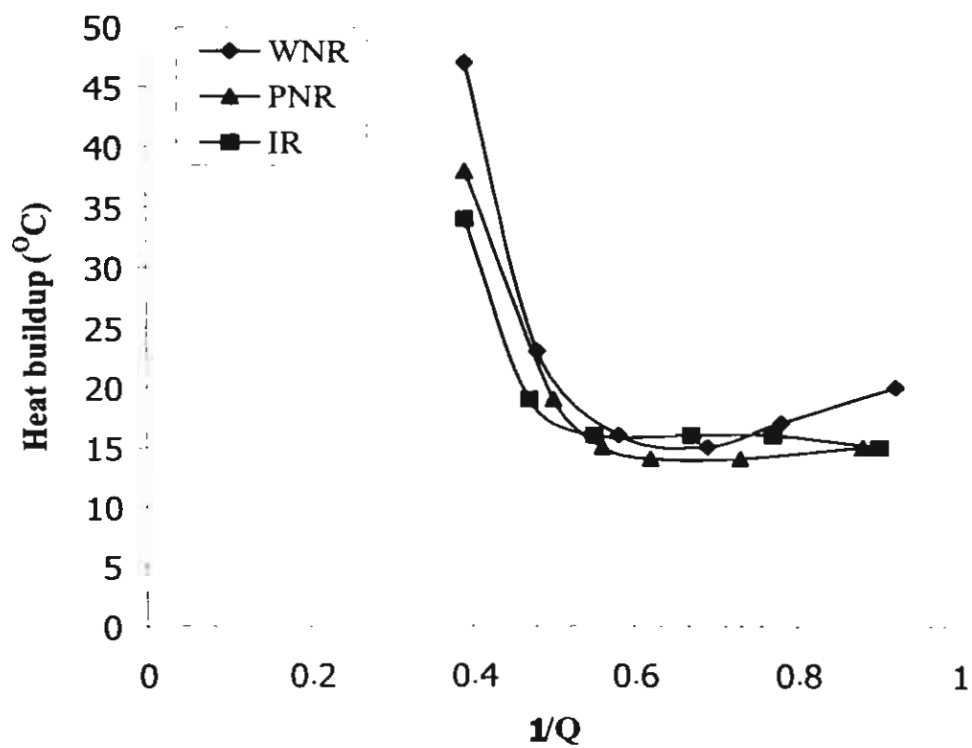


IR2.0x

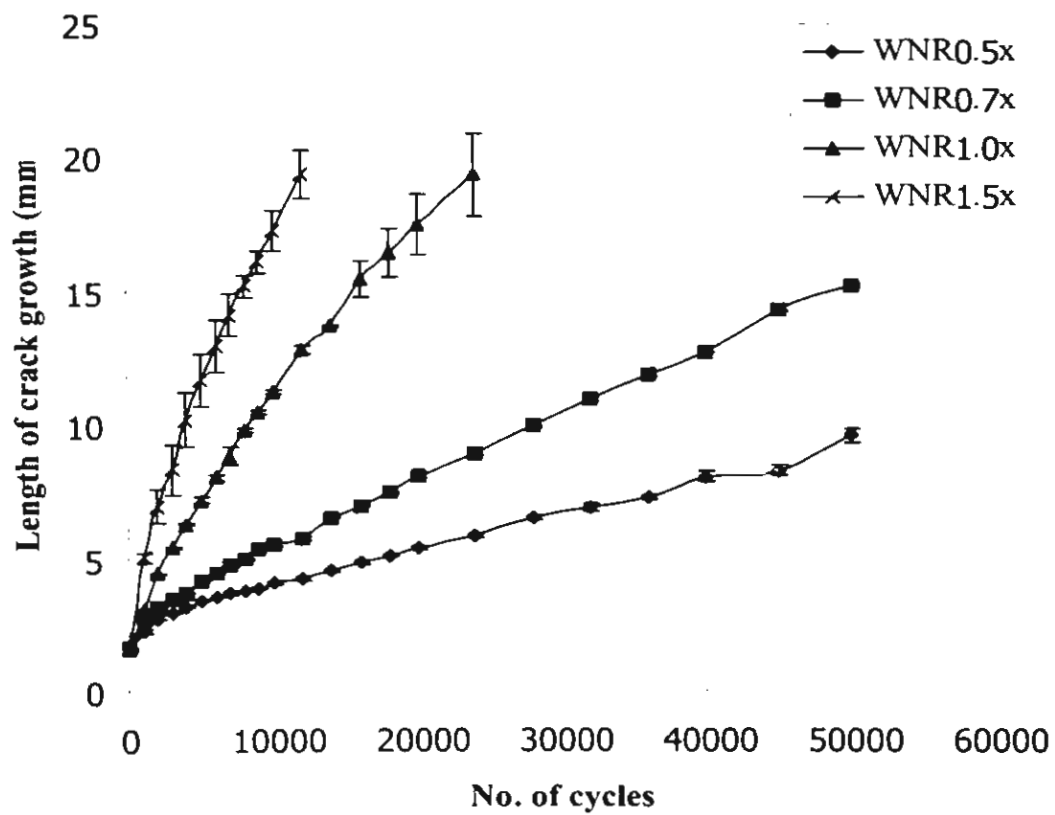


IR3.0x

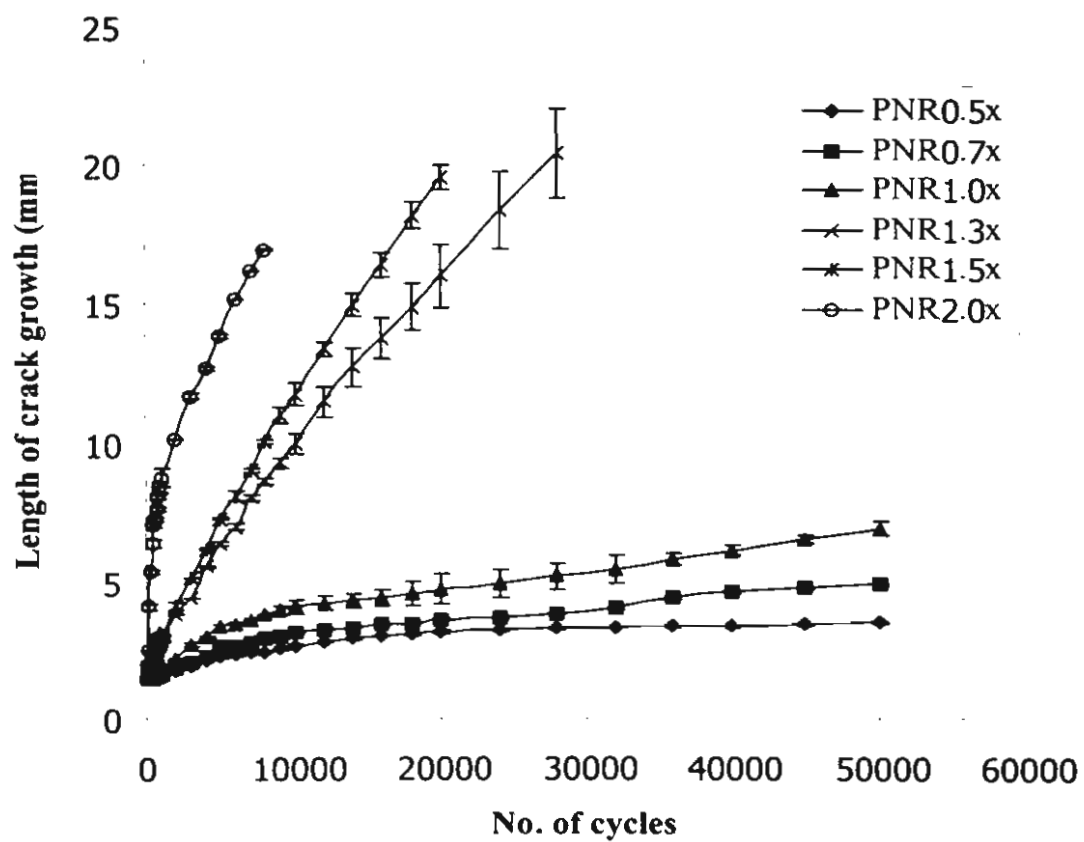
รูปที่ 20(ค) แสดงลักษณะและขนาดของ debris ของ IR2.0x และ IR3.0x



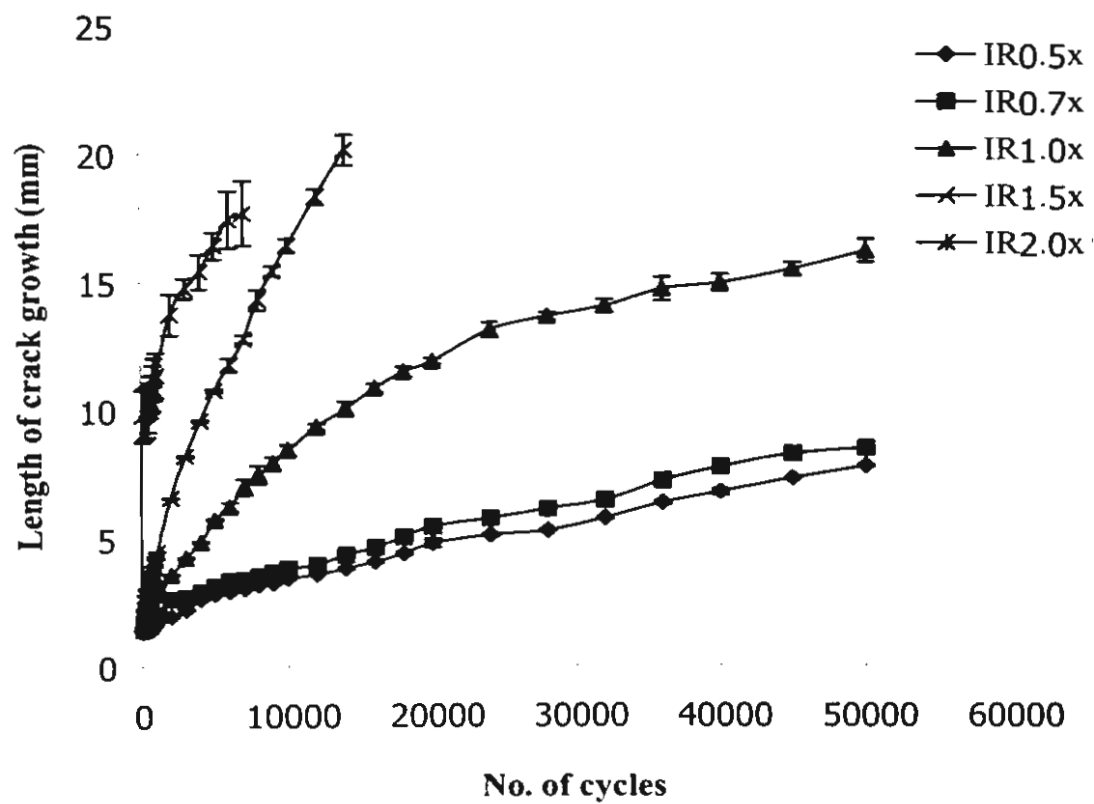
รูปที่ 21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างต่อความร้อนสะสมที่เพิ่มขึ้นและปริมาณโครงสร้างร่างแหของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสม



รูปที่ 22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบของการพังของ WNR ในระบบที่มีผงเขม่าคาร์บอนในส่วนผสมและมีปริมาณ โครงสร้างร่างแหต่างๆ กัน



รูปที่ 23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบของการพังของ PNR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่างๆ กัน



รูปที่ 24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการขยายขนาดของรอยแตกและจำนวนรอบของการพิ้งของ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่างๆ กัน

มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่าง ๆ กัน ซึ่งจะเห็นได้ว่ายางทั้งสามชนิดมีการขยายขนาดของรอยแตกเร็วขึ้นเมื่อปริมาณโครงสร้างร่างแหเพิ่มขึ้น และหากปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงมาก (เช่น WNR3.0x, PNR3.00x และ IR3.00x) ก็จะมีการขยายขนาดของรอยแตกที่เร็วมากจนไม่สามารถนำค่ามา plot เปรียบเทียบได้ ทั้งนี้ยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูง จะต้องการแรง (load) มากขึ้นเพื่อที่จะเกิดการ deform ให้เท่ากับยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำ ดังนั้นยางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหสูงจะมี stress concentration ที่ crack tip สูงกว่ายางที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำ และมีผลทำให้รอยแตกมีการขยายขนาดเร็ว

3.5 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมเมื่อมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียง

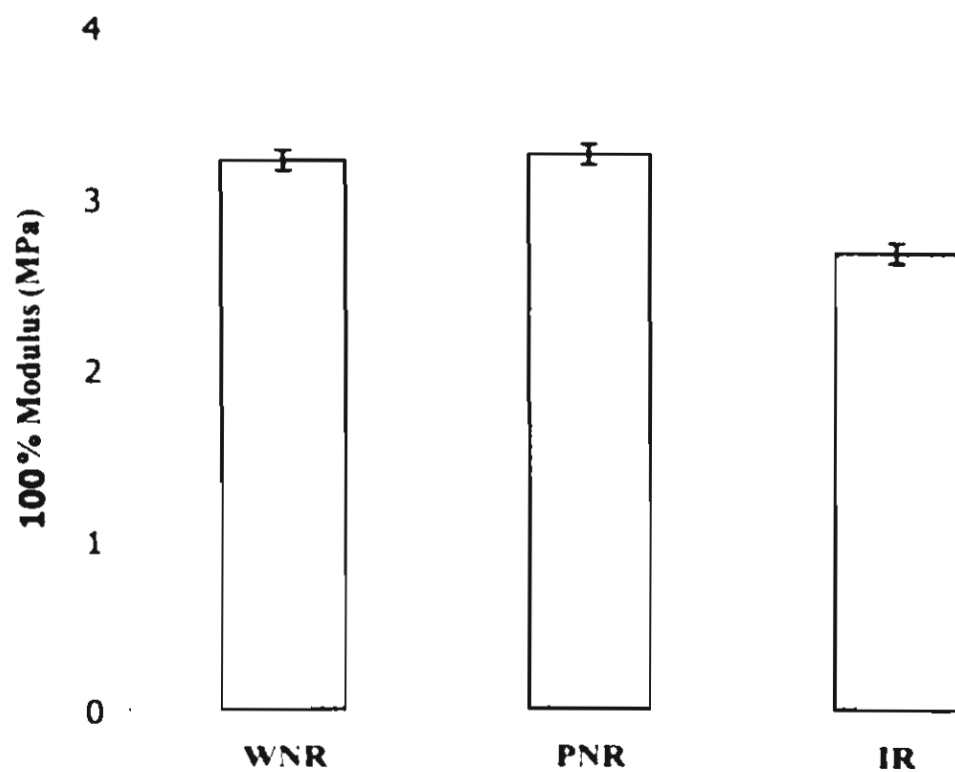
กัน (Mechanical Properties of Black-Filled Vulcanizates at Comparable Crosslink Density)

การศึกษาสมบัติเชิงกลของ WNR, PNR และ IR ที่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมเมื่อมีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกันเพื่อลดผลของความแตกต่างของปริมาณโครงสร้างร่างแหที่มีต่อสมบัติเชิงกลนี้ ได้เลือกเตรียมยางวัลคาไนซ์ของ WNR, PNR และ IR ให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแหอยู่ในช่วง maximum ของยางทั้งสามชนิดโดยใช้สูตร WNR1.0x, PNR1.3x และ IR1.0x ซึ่งมีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห ($1/Q$) เท่ากับ 0.58, 0.56 และ 0.55 ตามลำดับ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าจะต้องใช้สารช่วยในการวัลคาไนซ์ในยาง PNR ในปริมาณ 1.3 เท่าของ IR และ WNR เพื่อที่จะปรับให้ ยางทั้งสามชนิดมีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน ผลการทดลองในรูปที่ 25 แสดงให้เห็นว่า 100%โมดูลัส ของ PNR ก่อนข้างสูงกว่า IR แต่ใกล้เคียงกับ WNR อย่างไรก็ตามค่าความแข็งแรงของยางทั้งสามชนิด ซึ่งแสดงในรูปที่ 26 มีค่าใกล้เคียงกัน สาเหตุที่แนวโน้มของโมดูลัสและความแข็งแรงของยางทั้งสามชนิดมีความแตกต่างกันนั้นจะต้องศึกษาต่อไป ซึ่งอาจเป็นเพราะความแตกต่างของ mode ในการวัดที่แตกต่างกันคือโมดูลัสเป็นการวัดเมื่อยางมีการ deform ส่วนความแข็งแรงเป็นการวัดเมื่อยางไม่มีการ deform ส่วนค่าแรงดึงที่จุดขาดของยางทั้งสามชนิด ซึ่งแสดงในรูปที่ 27 มีค่าใกล้เคียงกันมาก นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานการฉีกขาดที่แสดงในรูปที่ 28 ของ PNR ไม่ต่างกับของ IR มากนัก และสูงกว่าของ WNR เล็กน้อย แต่ IR มีความทนต่อการขีดสี (ซึ่งเป็นค่าผกผันกับปริมาณยางที่สูญเสีย) ที่แสดงในรูปที่ 29 ต่ำกว่า PNR และ WNR ซึ่งสาเหตุที่ทำให้ IR มีความทนต่อการขีดสีต่ำ น่าจะเป็นผลมาจากการที่ IR มีโมดูลัสต่ำกว่า PNR และ WNR เพราะความทนต่อการขีดสีขึ้นอยู่กับ stiffness ที่เกี่ยวข้องทั้งกับปริมาณโครงสร้างร่างแห โมดูลัส และความแข็งแรง และยางทั้งสามชนิดนี้มีความแตกต่างกันที่ค่าโมดูลัสเท่านั้น ส่วนค่าความร้อนสะสมที่เพิ่มขึ้นของยางทั้งสามชนิดซึ่งแสดงในรูปที่ 30 มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าในระบบที่ใช้ผงเขม่าดำในส่วนผสมนี้ การที่ PNR และ IR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหและความแข็งแรงใกล้เคียงกัน แต่มีความแตกต่างของค่าโมดูลัส ไม่ส่งผลให้ความต้านทานการสะสมความร้อนของ PNR และ IR แตกต่างกัน ส่วนรูปที่ 31 แสดงการเปรียบเทียบ การขยายขนาดของรอยแตกของยาง เมื่อได้รับแรงแบบพัวงซึ่งพบว่า การขยายขนาดของรอยแตกของ PNR ก่อน

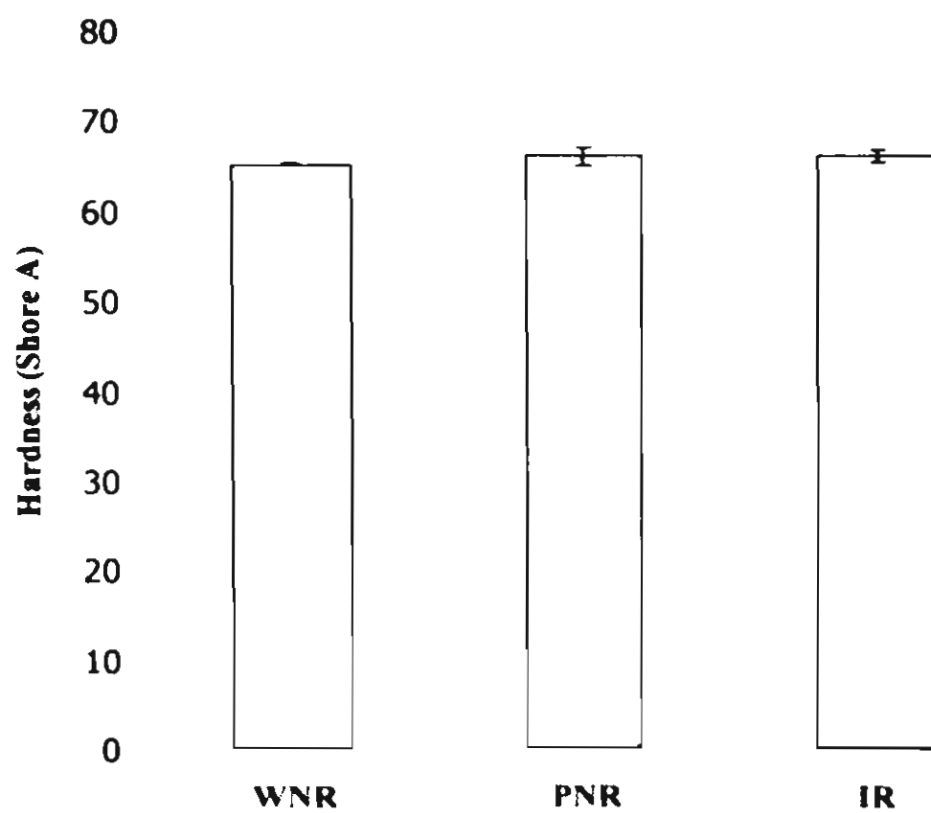
ข้างสูงกว่า IR แต่ใกล้เคียงกับ WNR และหากดูรูปที่ 25 ก็จะเห็นว่า PNR มีโมดูลัสที่ค่อนข้างสูงกว่า IR แต่ใกล้เคียงกับ WNR ดังนั้นอาจสรุปได้ว่ายางที่มีโมดูลัสต่ำกว่าจะมีความต้านทานการขยายขนาดของรอยแตกได้ดีกว่า และเนื่องจาก PNR มีช่วง maximum ของแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการฉีกขาดที่กว้างกว่า IR ดังนั้นเราจะสามารถปรับปรุงให้ PNR มีความต้านทานการขยายขนาดของรอยแตกดีขึ้นได้โดยการปรับให้ PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแหต่ำลง ซึ่งก็จะทำให้ PNR มีโมดูลัสต่ำลงโดยที่ยังมีสมบัติเชิงกลอื่นๆ ดีเช่นกัน

4. สรุปผลการทดลอง

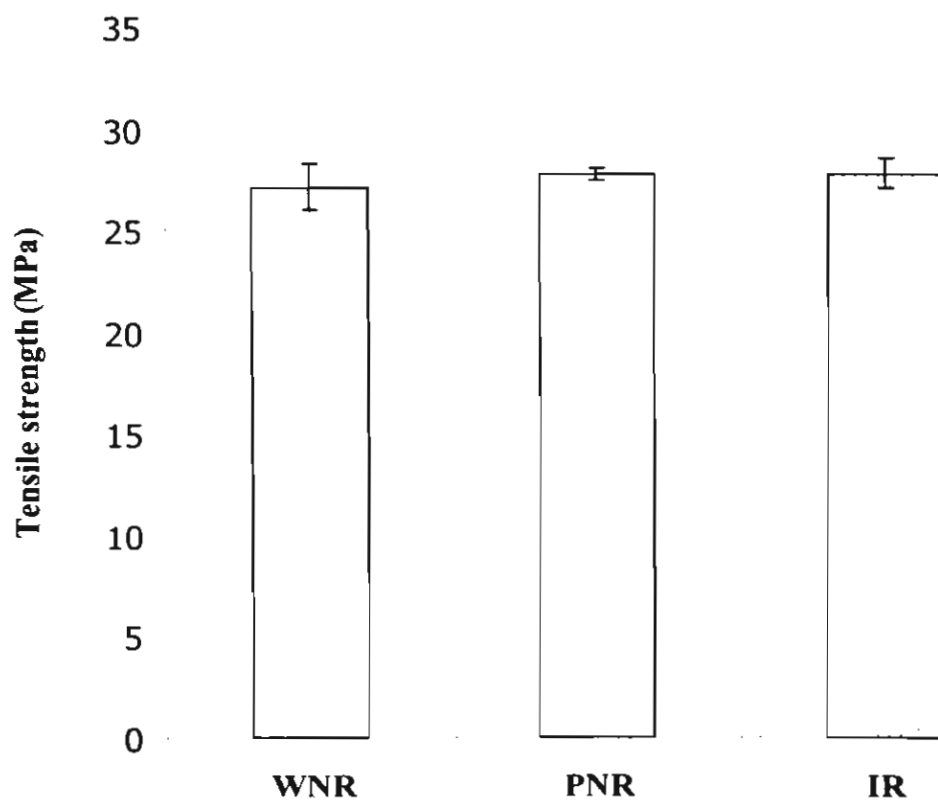
จากผลการทดลองข้างต้นทำให้สรุปได้ว่าการเตรียมยางธรรมชาติให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้นโดยการเอาโปรตีนและส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางออกไปทำให้ได้ PNR ที่มีความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกับยางสังเคราะห์โพลีไอโซพรีนมากขึ้น และมีสมบัติเชิงกลต่างๆ ส่วนใหญ่ดีกว่ายาง IR และไม่ด้อยไปกว่า WNR ดังนั้น PNR น่าจะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติที่ทำให้เกิดอาการแพ้ได้ต่ำ



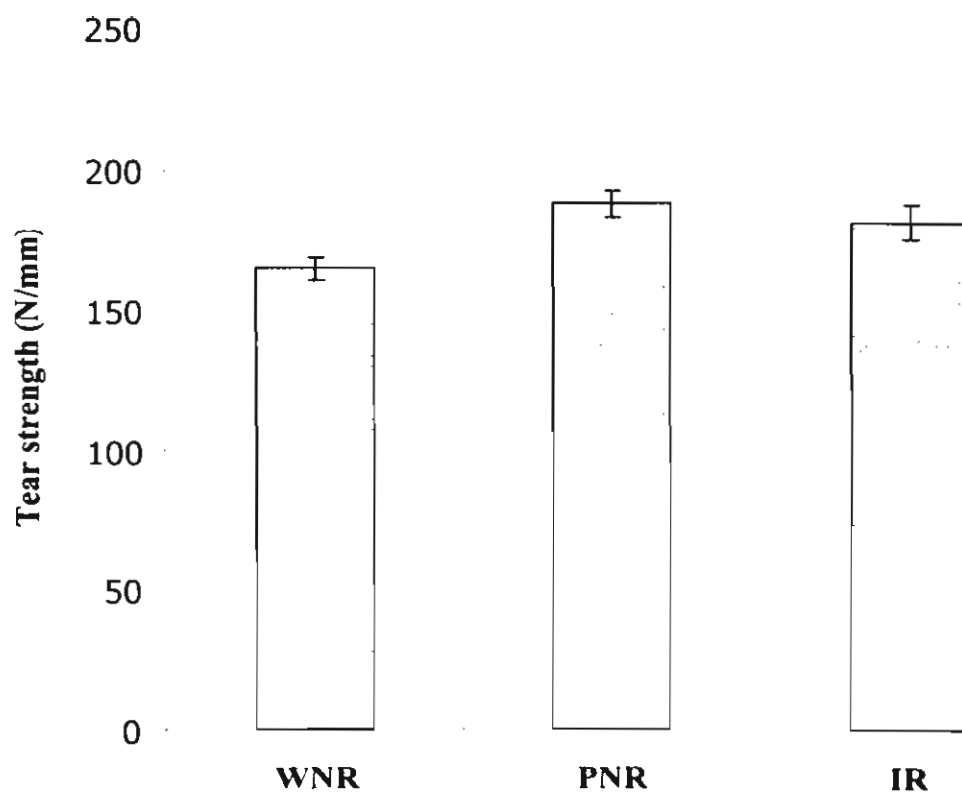
รูปที่ 25 แสดงการเปรียบเทียบค่า 100% โมดูลัสของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



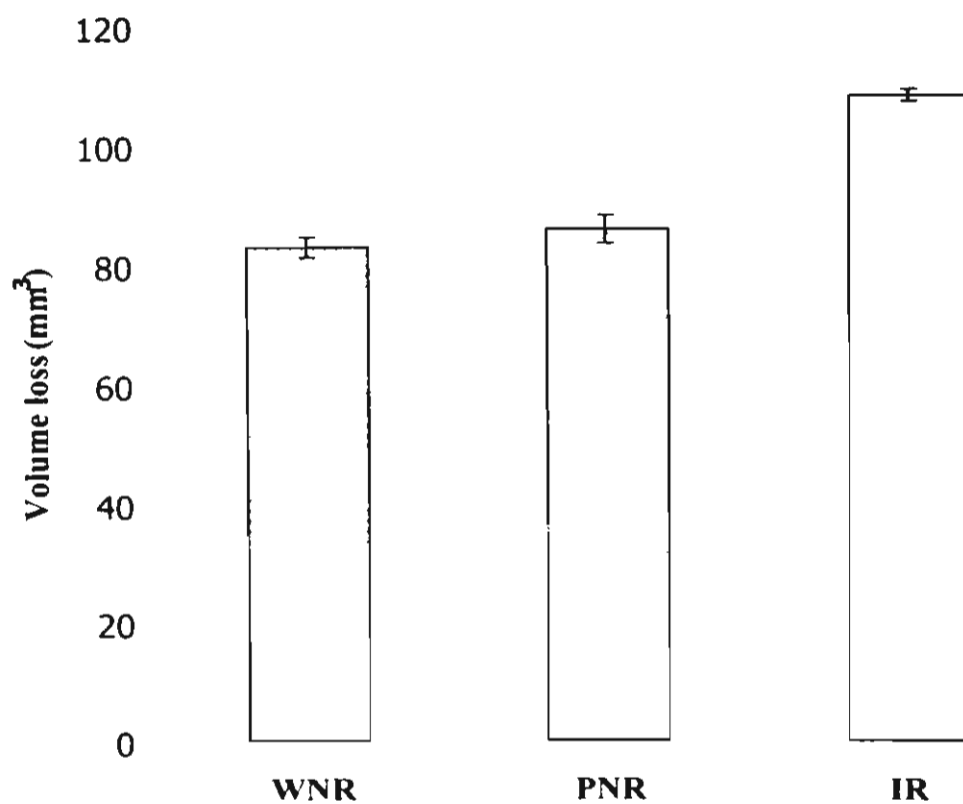
รูปที่ 26 แสดงการเปรียบเทียบค่าความแข็งของยาง WNR, PNR และ IR ที่วัดคาโนซีในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



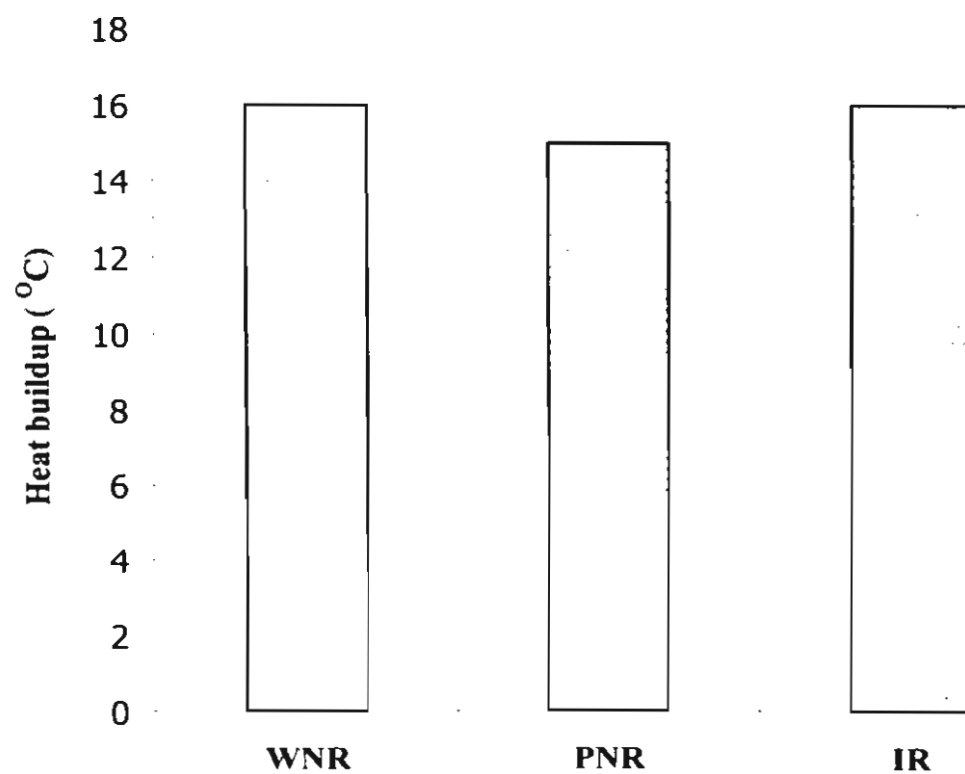
รูปที่ 27 แสดงการเปรียบเทียบค่าแรงดึงที่จุดขาดของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



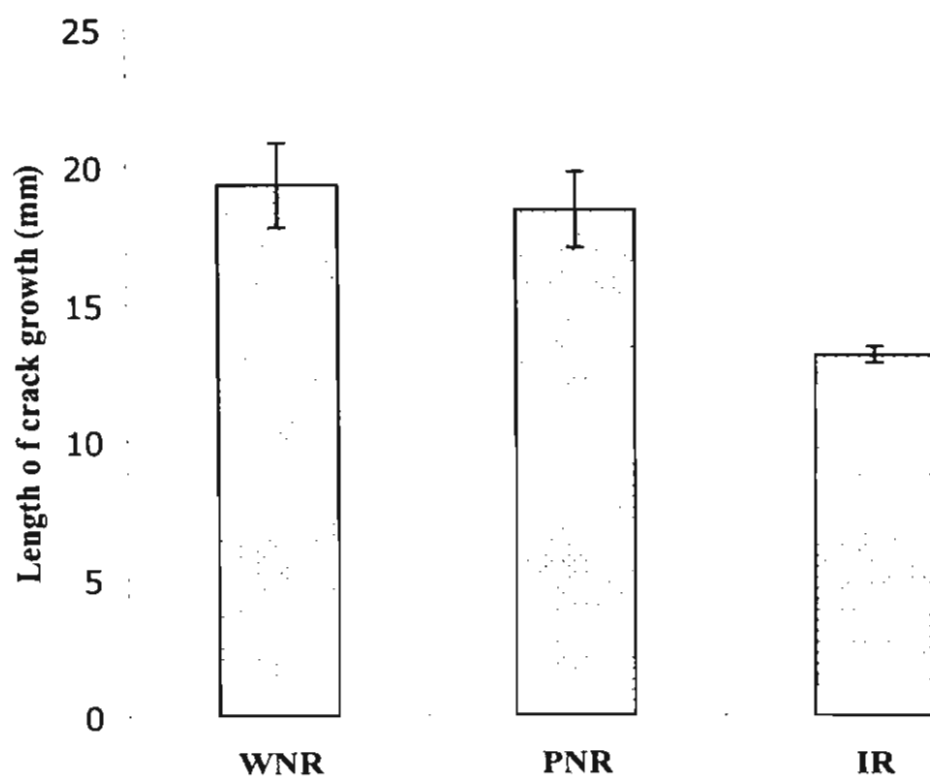
รูปที่ 28 แสดงการเปรียบเทียบค่าความต้านทานการฉีกขาดของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



รูปที่ 29 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณยางที่สูญเสียไปเมื่อถูกขัดสีของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



รูปที่ 30 แสดงการเปรียบเทียบค่าความร้อนสะสมที่เพิ่มขึ้นของยาง WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน



รูปที่ 31 แสดงการเปรียบเทียบการขยายขนาดของรอยแตกที่ 24,000 รอบของการพั้งของ WNR, PNR และ IR ในระบบที่มีผงเขม่าดำอยู่ในส่วนผสมและมีปริมาณโครงสร้างร่างแหใกล้เคียงกัน

หนังสืออ้างอิง

1. K. J. Kelly and C. M. W. Kelly, J. Emerg. Nurs., 24, 6, 1998
2. N. Nishiyama, S. Kawahara, T. Kakubo, A. H. Eng and Y. Tanaka, Rubber Chem. Tech., 69, 608, 1996
3. S. Vaghese, Y. Katsumura, K. Makuuchi and F. Yoshii, Rubber Chem. Tech., 73, 80, 2000
4. A. H. Eng, S. Ejiri, S. Kawahara, Y. Tanaka J. Appl Polym Sci Appl Polym Symp 53, 5, 1994
5. N. Ichikawa, S. Kawahara and Y. Tanaka Proc. Int Rubber Conf Kuala Lumpur, p.101,1993
6. S. Kawahara, T. Kakubo, M. Suzuki, Y. Tanaka, Rubber Chem. Tech., 72, 174, 1999
7. Burfield , Polymer, 28, 907,1987
8. L. G. Hernandez, A. R. Diez, J. L. de Beneto Gonzalez, I. F. Orasa and A. M. Fernandez, Kaut. Gummi. Kunst. 45, 1033, 1992
9. G. Gee, J.Polym. Sci., 2, 451, 1947
10. P.J. Flory, N. Rabjohn and M.C. Shaffer, J.Polym. Sci., 4, 435, 1949
11. G. R. Hamed, *Rubber World*, 211, 25, 1994
12. G.R.Taylor and S.R. Darlin, J.Polym. Sci., 17, 511, 1955
13. E. Schoenberg, H.A. Marsh, S. J. Walters and W. M. Saltman, Rubber Chem. Tech., 52, 526, 1979

OUTPUT ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

คาดว่าจะตีพิมพ์เรื่อง

1. “Mechanical properties of gum purified natural rubber and cis-1,4 polyisoprene vulcanizates at various crosslink densities” ในวารสาร ‘Rubber Chemistry and Technology’ หรือ ‘Journal of Applied Polymer Science’ ซึ่งขณะนี้กำลังอยู่ในระหว่าง proof reading (โปรดดู manuscript ในภาคผนวก)
2. “Mechanical properties of black-filled purified natural rubber and cis-1,4 polyisoprene vulcanizates at various crosslink densities” ในวารสาร ‘Rubber Chemistry and Technology’ หรือ ‘Journal of Applied Polymer Science’ ซึ่งขณะนี้กำลังอยู่ในระหว่างการเขียน

หมายเหตุ สาเหตุที่ไม่ตีพิมพ์เรื่อง “Mechanical properties of gum purified natural rubber and cis-1,4 polyisoprene vulcanizates at various crosslink densities” ได้ตามกำหนดเวลา เนื่องจากที่ผ่านมาได้ทำการทดลองซ้ำของผลการทดลองเก่า รวมทั้งทำการทดลองตามแผนงานปกติ และในบางช่วงเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองเสียหายทำให้งานวิจัยหยุดชะงัก

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

นำความรู้จากงานวิจัยไปประกอบการสอนวิชา ‘Rubber Science and Technology’ ให้แก่นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ ม. มหิดล

3. อื่นๆ (ได้นำความรู้บางส่วนไปประกอบการเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ)

- การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

นิตยา รัตนโสม และ อรพินท์ ชัยก่าพลเลิศ “ตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติบริสุทธิ์ที่วัลคาไนซ์” การประชุมวิชาการสมาคมวิศวกรรมเกษตรแห่งประเทศไทยครั้งที่ 3 ประจำปี 2545 เชียงใหม่ จัดโดย คณะวิศวกรรมและอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ. เชียงใหม่ 23-24 พฤษภาคม 2545 (โปรดดู manuscript ในภาคผนวก)

ภาคผนวก

Mechanical Properties of Gum Deproteinized Natural Rubber and Synthetic Cis-1, 4 Polyisoprene Vulcanizates at Various Crosslink Densities

N. RATTANASOM^{1,3}, K. SUCHIVA^{2,3}, U. THAMMASIRIPONG²

¹Institute of Science and Technology for Research and Development, Mahidol University,
Salaya, Nakhon Pathom 73170, Thailand

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Rama 6 Road, Mahidol University, Phyathai,
Bangkok 10400, Thailand

³Centre for Rubber Research and Development, Mahidol University, Salaya, Nakhon Pathom
73170, Thailand

ABSTRACT: Gum deproteinized natural rubber (DPNR) and synthetic cis-1, 4 polyisoprene vulcanizates (IR) having various degree of crosslink density were prepared. Gum whole natural rubber (WNR) vulcanizates contain the same amount of curatives as DPNR were used as the control for the DPNR. The influences of crosslink density on the mechanical properties such as tensile strength, tear strength, heat build-up and crack growth resistance of the vulcanizates were compared. Tensile strength of both DPNR and IR passed through an optimum with the crosslink density and then declined as crosslinking increased. However, IR showed an abrupt drop in tensile strength after the optimum resulting in a sharper maximum than DPNR and WNR. At the comparable crosslink density, DPNR exhibited rather higher tensile and tear strength, and crack growth resistance than those of IR. This might be due to crystallizability of IR was less than that of DPNR and WNR at highly crosslink density. Nevertheless IR gave better heat build-up resistance than both DPNR and WNR.

Key words: natural rubber; synthetic cis-1, 4 polyisoprene; crosslink density; mechanical properties

Correspondence to: N. Rattanasom. [stnrt@mahidol.ac.th]

Contract grant sponsor: The Thailand Research Fund (TRF)

INTRODUCTION

It has been reported that proteins naturally existing in natural rubber (NR) latex can cause allergy to the people using NR products [1]. Therefore, the deproteinized natural rubber (DPNR) might be a more suitable raw material for producing low allergen NR products. Generally, soluble proteins in NR latex can be removed by several methods such as deproteinization with a proteolytic enzyme and surfactant, and γ -radiation treatment [2,3]. It is found that the tensile strength and green strength of NR are not changed by deproteinized with a proteolytic enzyme and surfactant but they decrease dramatically after transesterification [4,5]. This means that crystallization behavior of NR is not originally promoted by proteins but by fatty acids [4,6]. Since the strength of DPNR is at the same level as the ordinary NR, it might be an alternative raw material for an industrial use. Compared to synthetic cis-1,4-polyisoprene (IR) which does not contain any proteins, DPNR crystallizes much more faster although their chemical constitution is closely alike [7]. It is known that the fatty acids are still remained in DPNR as in the case of ordinary NR. Thus the difference in the crystallization behavior of DPNR and IR should be due, at least, to the presence of nucleating impurities, and the more perfect microstructure in the DPNR [7]. In addition, crosslink density is another parameter influencing on various properties of rubber vulcanizates such as modulus, tensile strength and dynamic properties, etc [8]. It is well known that the strength of rubber passes through a maximum with crosslink density and then declines steadily as crosslink density increases [9,10]. However, the crosslink density level to achieve the optimum properties of different elastomers are not the same. Taylor and Darlin found that styrene butadiene rubber has a sharper maximum, which occur at a much lower crosslinking, and it is much weaker than NR [11]. In this paper, the effect of crosslink density on the mechanical properties of DPNR and IR were examined. The crosslink density of gum DPNR and IR having the same amount of curatives was compared. The properties of the DPNR and IR at the similar crosslink density were also discussed.

EXPERIMENTAL

Preparation of NR Samples

High ammonia (HA) concentrated latex (*Hevea brasiliensis* latex), purchased from Thai Latex Co., Ltd. (Rayong, Thailand), was diluted to 30% dry rubber content using 0.5% w/v sodium dodecyl sulphate solution. About 0.04%w/v of proteolytic enzyme was added into the diluted

latex. Subsequently, the mixture was incubated at 37°C for 15 h. The mixture was then centrifuged twice at the speed of 13,000 rpm for 30 min. The obtained rubber cream fraction was cast into thin film and dried at room temperature for 2 days. Consequently, PNR sample was obtained. For preparation of WNR sample, the HA concentrated latex was cast on the glass plates and left to dry at room temperature (ca. 30°C) for 2 days. The nitrogen content, which is an indication of the amount of proteins, was determined by micro-Kjeldahl method to be 0.35% and 0.02% by weight for WNR and DPNR, respectively. Synthetic cis-1,4 polyisoprene (JSR IR2200) was used as purchase.

Preparation of Compounds

Compound formulations are given in Table 1. The numbers “1.00” indicate the base level of curatives, while those with 2.00, for example, contain 2 times the level of curatives as the base. The rubber used were ‘WNR’, ‘DPNR’, or ‘IR’. If WNR was mixed with the base level of curatives, it was designated as WNR1.00x. The ratio of sulfur to TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazolesulfenamide) is about 2.32-2.33 in all cases.

All ingredients, except the curatives were mixed with rubbers in a water-cooled 500 mL internal mixer using a rotor speed of 40 rpm and a fill factor of 0.7. The total mixing time in the internal mixer was 8 min. After dumping, the compound was further mixed on a two roll-mill for 1 minute. Then, the curatives were added and mixed for 5 more minutes. Finally, 10 end-roll passes were made before sheeting off.

Table 1

Preparation of Cured NR Samples

Cure characteristics of rubber compounds were determined at 140°C with an oscillating disc rheometer (ODR), in accordance with ASTM D 2084-88. About 10 g of rubber compound were used with a 1° arc. The cure time was the time at which the rheometer torque increased to 90% of the total torque change on the cure curve.

Determination of Crosslink Density

The crosslink densities of NR samples were measured by swelling method. The thickness and weight of sample used were about 1.2 mm and 0.8 g, respectively. The sample was immersed in 80 ml of toluene in the dark for 1 week at room temperature. The swelling ratio (Q) was calculated: $Q = 100 \times (W_s - W_u)/W_u$, where W_s and W_u are weights of the swollen and unswollen samples. The reciprocal swell value, $1/Q$, was used as crosslink density. The value of crosslink density was the average of three samples.

Mechanical Properties Measurements

Compression molded sheets having thickness about 1.2 mm were used for tear and tensile testing. Tear and tensile properties of the specimens were measured according to ASTM D 412-89a and ASTM, respectively. The measurement was carried out by using Instron Universal Tester Model 4301. The crosshead rate was 500 mm/min with an initial clamp separation of 65 mm. The value of tear and tensile properties shown in Table 4 were averaged of 3-5 specimens.

Heat build up and crack growth resistance of the vulcanizates were measured, in accordance with ASTM D 623-78 (Goodrich Flexometer) and ASTM D 813-95 (using the Wallace De Mattia flexing machine), respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The Mechanical Properties DPNR, WNR and IR at Various Crosslink Densities

Gum vulcanizates of DPNR and IR having various crosslink densities were prepared by varying the amount of curing agents. To elucidate the effect of the nonrubber substances, esp. protein on the properties at various crosslink densities, gum vulcanizates of WNR were also prepared and used as the control. In this experiment, the gum vulcanizate containing lightly crosslink density was not prepared because its strain exceeded the limitation of the current universal tester. The sample with higher number had higher crosslink density. DPNR, IR and WNR with the similar crosslink density ($1/Q$) were also prepared for comparing their properties at the comparable crosslink density. Figure 1 shows relationship between the amount of curing agents and crosslink density of the vulcanizates. At a specific amount of curing agents, IR possessed a higher crosslink density than that of DPNR. However, at a very high level of curing agents, crosslink densities of DPNR and IR become similar. Compared to DPNR and IR, WNR had the highest

crosslink density. This is because WNR contains nonrubber substances which can act as vulcanization activators [12]. The absence of these natural activators in DPNR and IR results in a greater requirement for the curatives to achieve the same degree of crosslink density. Figure 2 shows 100% modulus at a variety of amount of curatives. Same as crosslinking, WNR exhibited the greatest 100% modulus, followed by that of IR and DPNR.

Figure 1

Figure 2

Tensile strength and tear strength as a function of crosslink density are plotted in Figures 3 and 4, respectively. As expected, tensile and tear strength of all vulcanizates passed through a maximum with crosslink density and then declined as crosslink density increased. DPNR, IR and WNR exhibited maximum tensile strength at the comparable crosslink density. This is when $1/Q$ equals to 0.27. However, when the crosslinking was further increased, IR showed greater drop in the tensile strength than that of DPNR and WNR. This might be due to crystallizability of IR was less than that of DPNR and WNR at highly crosslink density. Furthermore tensile strength of DPNR decreased faster than that of WNR at highly crosslink density. After the maximum value, tear strength of all vulcanizates drop rapidly when the crosslink density was further increased. The abrupt decrease of tear strength occurred in IR at a lower crosslink density than that of DPNR while tear strength of WNR dramatically decreased at the highest crosslink density. The results indicates that the range of crosslink density to achieve optimum tear strength of IR was narrower than those of DPNR and WNR. It is reported that styrene butadiene rubber, which is amorphous rubber, has a sharper maximum and the maximum occurs at a much lower crosslinking than NR [11].

Figure 3

Figure 4

The Mechanical Properties DPNR, WNR and IR at a Similar Crosslink Densities

Since DPNR, WNR and IR vulcanizates differently exhibited mechanical properties as a function of crosslink density therefore the gum vulcanizates of WNR, DPNR and IR having comparable crosslink density were prepared to eliminate the effect of crosslinking variation on their mechanical properties. All vulcanizates were prepared to have crosslink density of 0.27. This is because the crosslink density of 0.27 was at the maximum region of all vulcanizates. Figures 5 compares 100% modulus of all vulcanizates. Although the vulcanizates had similar crosslink density, there was a little difference in their 100% moduli. At this similar crosslink density, DPNR showed comparable 100% modulus to that of WNR but lower than that of IR.

Figure 5

Figure 6 shows the tensile strength of the vulcanizates. It was found that tensile strength of IR was rather lower than that of DPNR and WNR. This may due to the lower crystallizability of IR than DPNR and WNR. In addition, tear strength of DPNR, shown in Figure 7, was the highest followed by that of IR and WNR.

Figure 6

Figure 7

Crack growth resistance of the gum vulcanizates having comparable crosslink density was also determined. The length of crack growth at 50 kcycles all vulcanizates was plotted and shown in Figure 8. DPNR performed greater crack growth resistance than IR but similar to that of WNR. As shown earlier, although DPNR and IR had similar crosslink density, the modulus of

DPNR was lower than that of IR. It seems that modulus is the most important factor influencing on crack growth resistance of the vulcanizates. Since DPNR had the lowest modulus, the lowest load was needed to deform it to the same level as IR vulcanizates. Thus, stress concentration at the crack tip of DPNR was the lowest. As a result, crack propagation in DPNR was lower than IR.

Figure 8

CONCLUSIONS

DPNR needed higher amount of curatives to achieve the same level of crosslink density as that of IR and WNR. As the crosslinking increased, IR possessed greater decrease in tensile strength after the maximum than DPNR and WNR. After the maximum, IR exhibited an abrupt decrease in tear strength at a lower crosslinking than that of DPNR. In addition, DPNR yielded greater tensile and tear strength, and crack growth resistance than those of IR at a comparable optimum crosslink density. Therefore, DPNR might be an alternative raw material for producing low allergen products instead of IR.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the Thailand Research Fund (TRF). We would like to thank Crompton Specialty Co. Ltd.,(Thailand) for providing the antioxidant (i-PPD) using in this experiment.

REFERENCES

1. K. J. Kelly and C. M. W. Kelly, J. Emerg. Nurs., 24, 6, 1998
2. N. Nishiyama, S. Kawahara, T. Kakubo, A. H. Eng and Y. Tanaka, Rubber Chem. Tech., 69, 608, 1996
3. S. Vaghese, Y. Katsumura, K. Makuuchi and F. Yoshii, Rubber Chem. Tech., 73, 80, 2000
4. A. H. Eng, S. Ejiri, S. Kawahara, Y. Tanaka J. Appl Polym Sci Appl Polym Symp 53, 5, 1994
5. N. Ichikawa, S. Kawahara and Y. Tanaka Proc. Int Rubber Conf Kuala Lumpur p.101,1993
6. S. Kawahara, T. Kakubo, M. Suzuki, Y. Tanaka Rubber Chem. Tech., 72, 174, 1999
7. Burfield , polymer 28,907,1987
8. L. G. Hernandez, A. R. Diez, J. L. de Beneto Gonzalez, I. F. Orasa and A. M. Fernandez, Kaut. Gummi. Kunst. 45, 1033, 1992
9. G. Gee, J.Polym. Sci., 2, 451, 1947
10. P.J. Flory, N. Rabjohn and M.C. Shaffer, J.Polym. Sci., 4, 435, 1949
11. G.R. Taylor and S.R. Darlin, J.Polym. Sci., 17, 511, 1955
12. E. Schoenberg, H.A. Marsh, S. J. Walters and W. M. Saltman, Rubber Chem. Tech., 52, 526, 1979

Table 1 Compound Formulations

Ingredient	Amount (phr)									
	0.80x	0.95x	1.00x	1.05x	1.30x	1.34x	1.50x	2.00x	2.30x	3.00x
WNR	-	100	100	-	-	-	100	100	100	100
PNR	100	-	100	-	-	100	100	100	-	100
IR	-	-	100	100	100	-	100	100	-	100
Stearic acid	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
ZnO	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
i-PPD ^a	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ ^b	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Wax	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PVI ^c	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
S	1.40	1.66	1.75	1.84	2.28	2.35	2.63	3.50	4.03	5.25
TBBS ^d	0.60	0.71	0.75	0.79	0.98	1.01	1.13	1.50	1.73	2.25

^aN-(isopropyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine^bPolymerized 2, 2, 4-trimethyl-1-2-dihydroquinoline^cN-(Cyclohexylthio) Phthalimide^dN-tert-Butyl-2-Benzothiazolesulfenamide

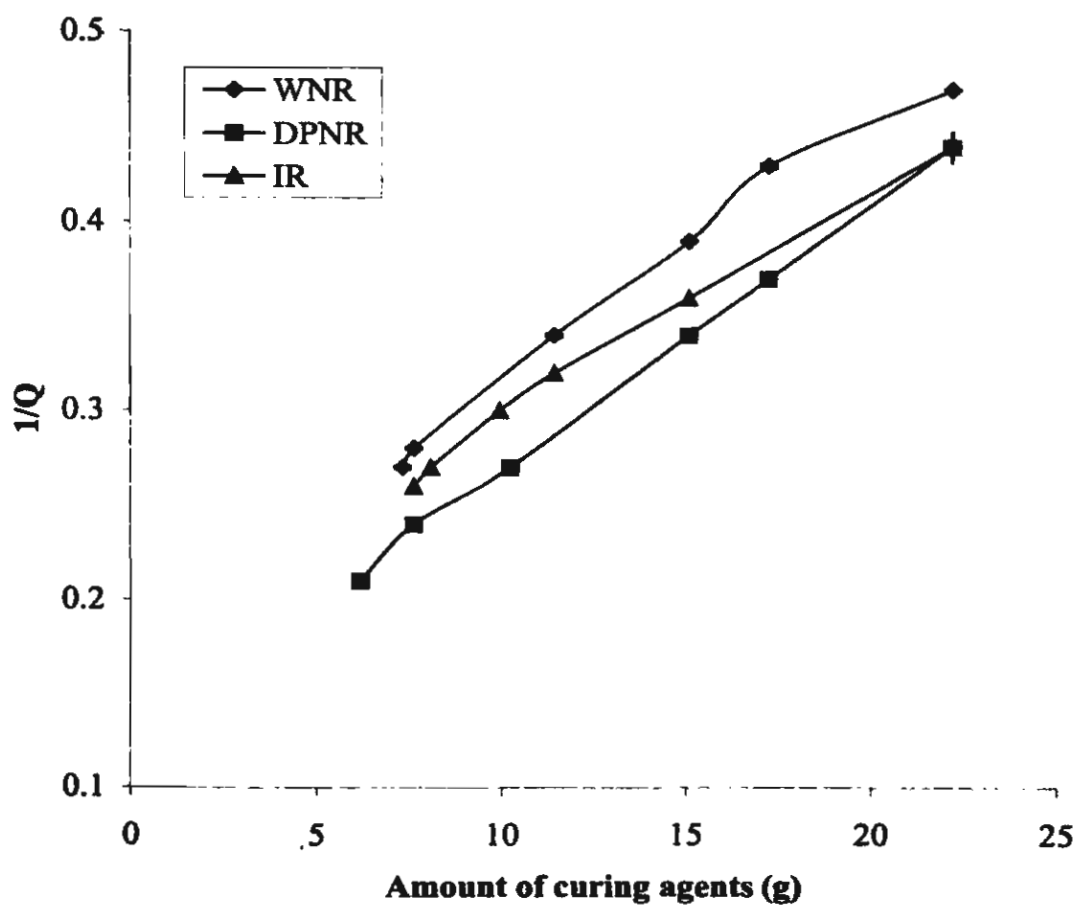


Figure 1 Relationship between crosslink density and the amount of curing agents of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates

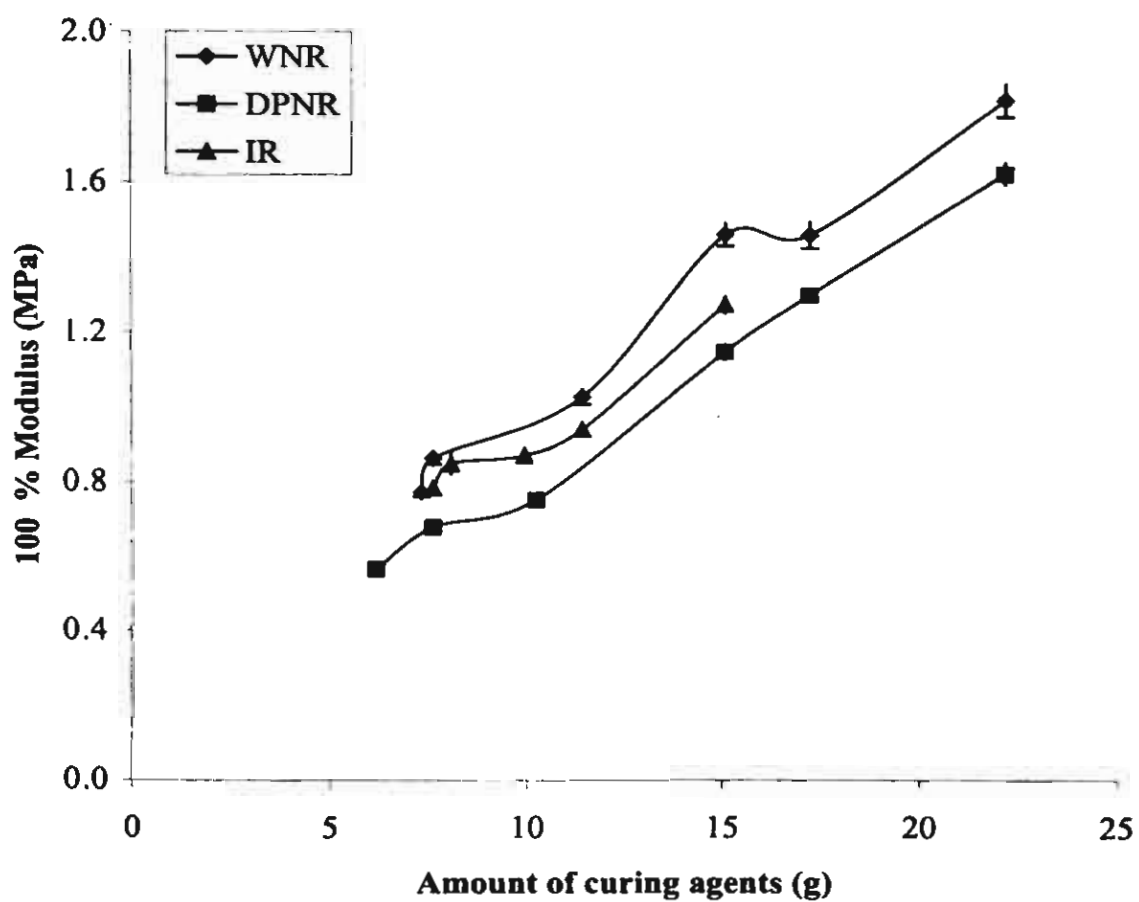


Figure 2 Relationship between 100% modulus and the amount of curing agents of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates

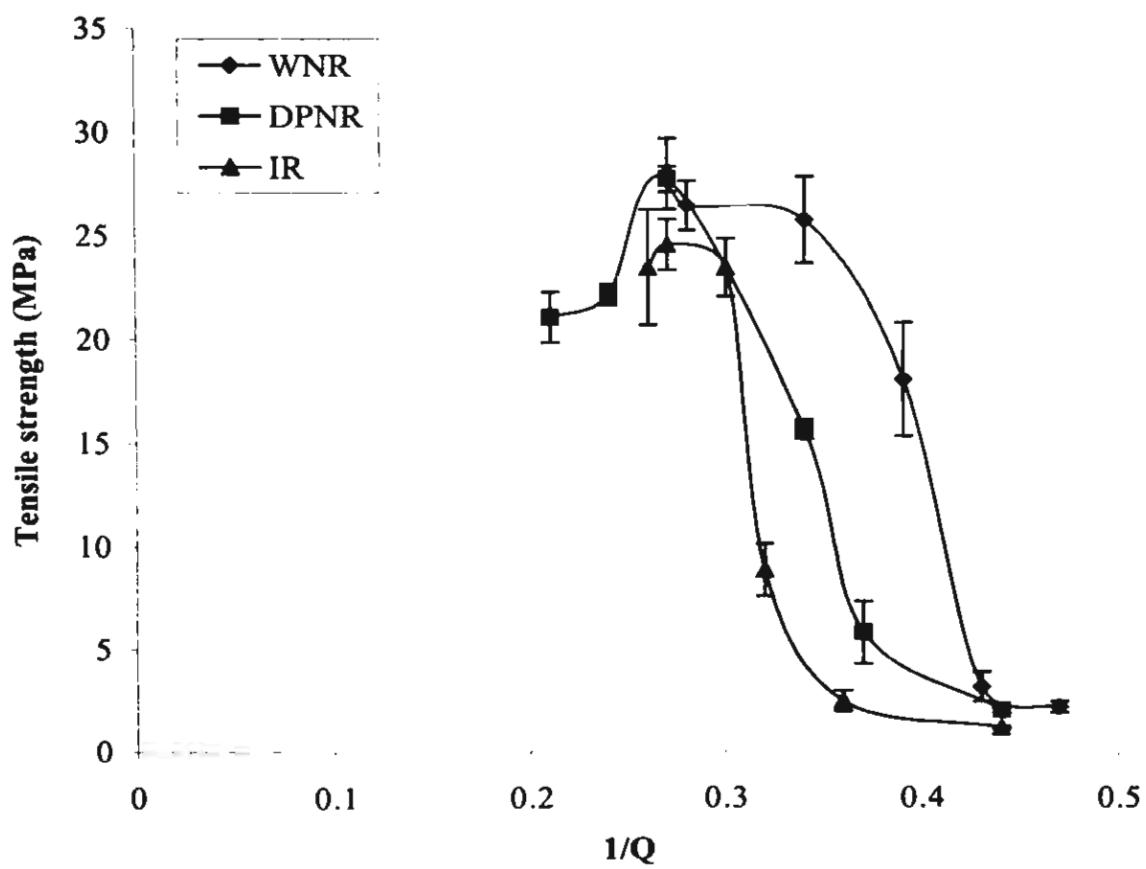


Figure 3 Tensile strength at various crosslink densities of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates

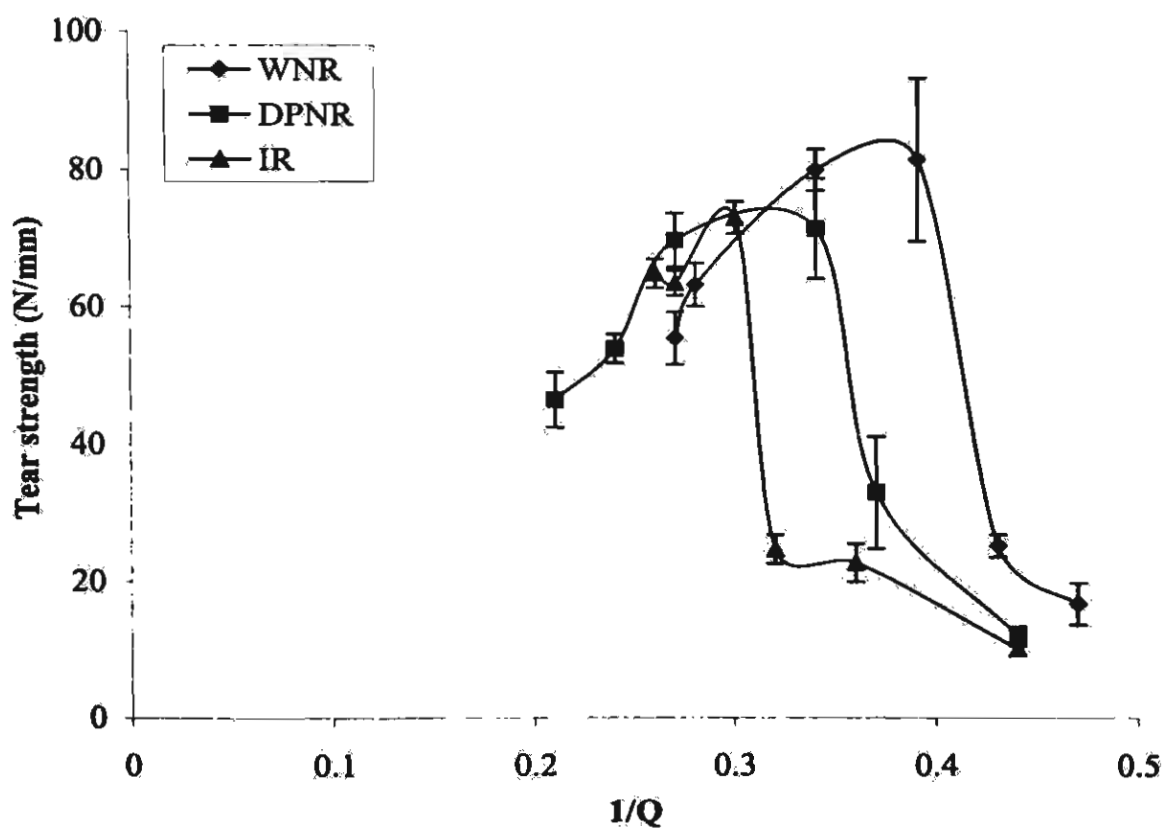


Figure 4 Tear strength at various crosslink densities of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates

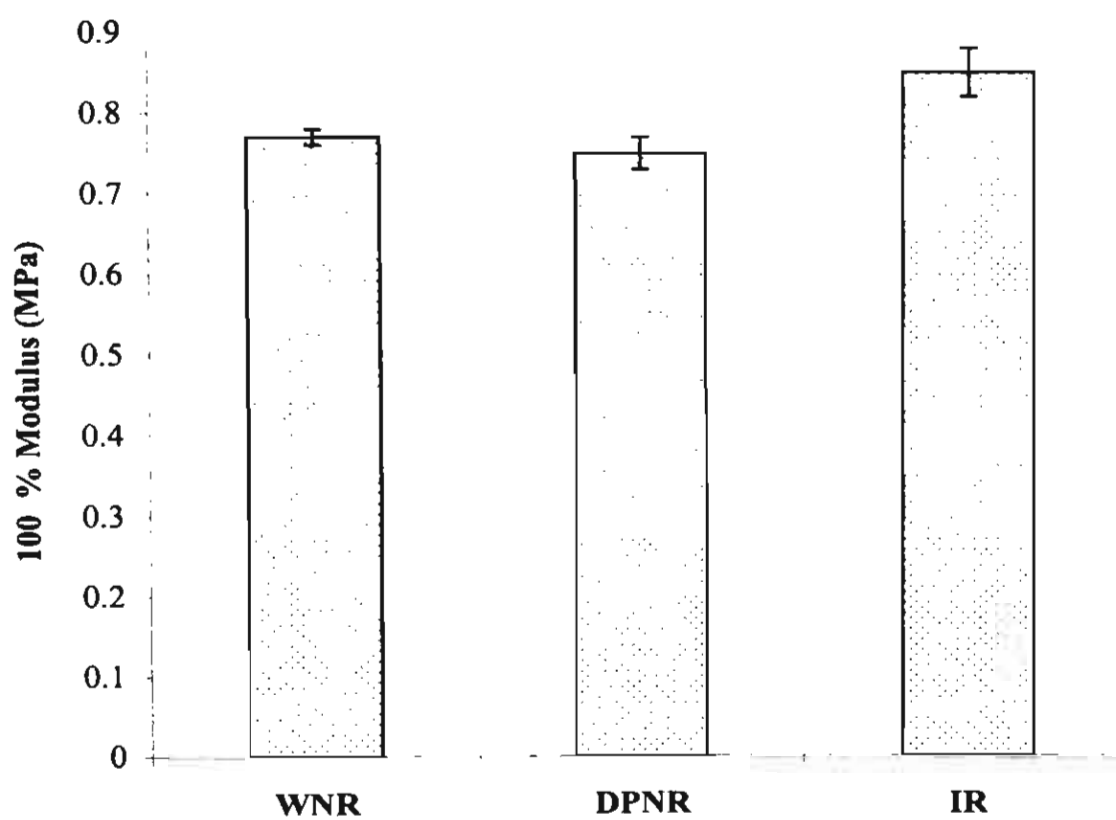


Figure 5 Modulus of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates at a comparable crosslink density

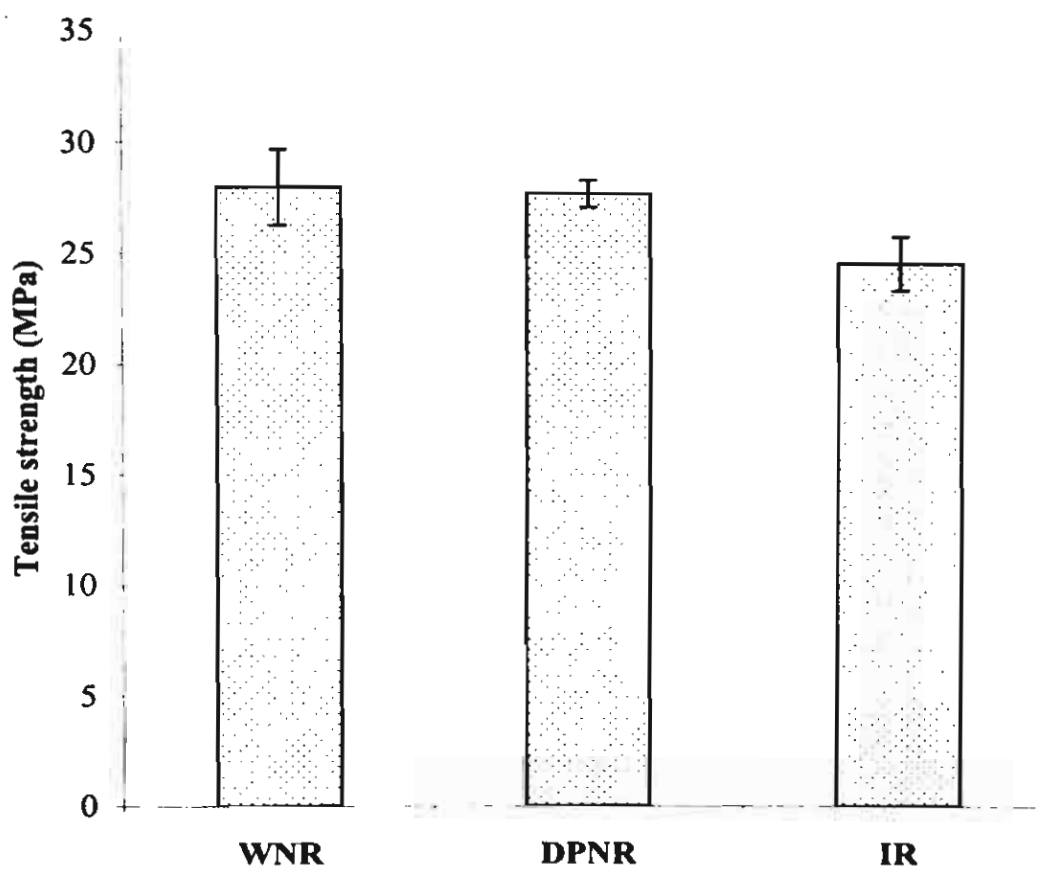


Figure 6 Tensile strength of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates at a comparable crosslink density

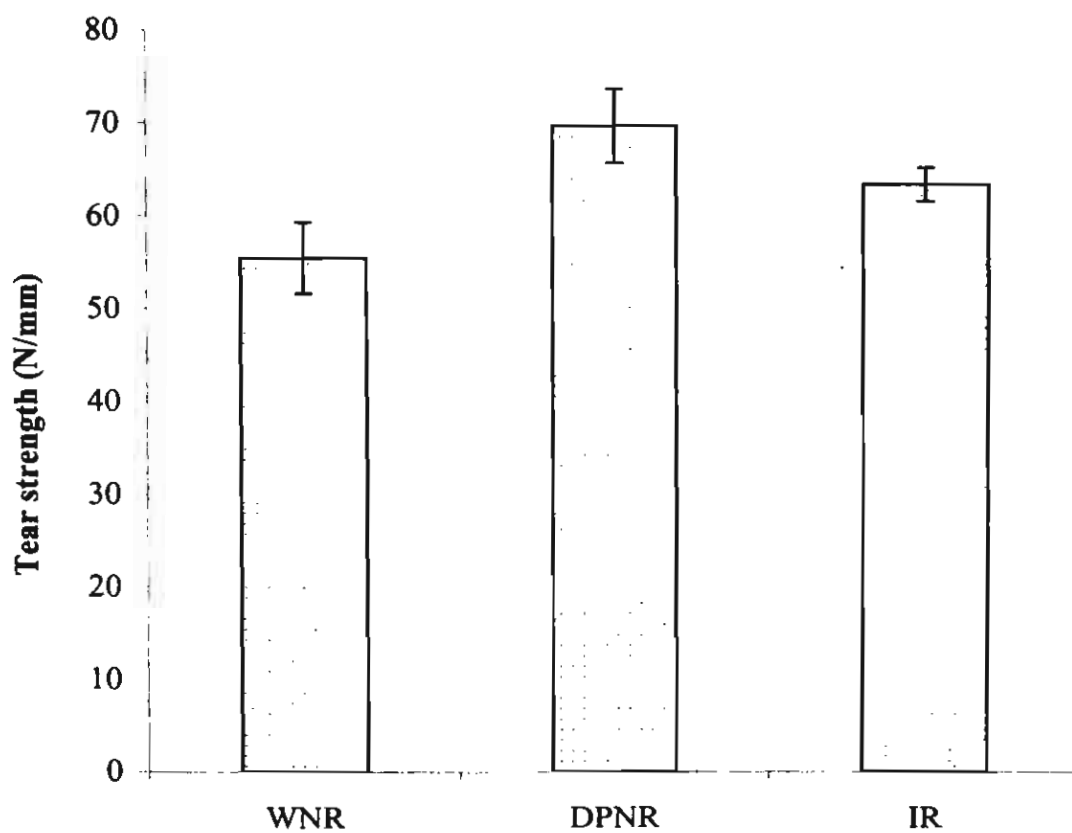


Figure 7 Tear strength of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates at a comparable crosslink density

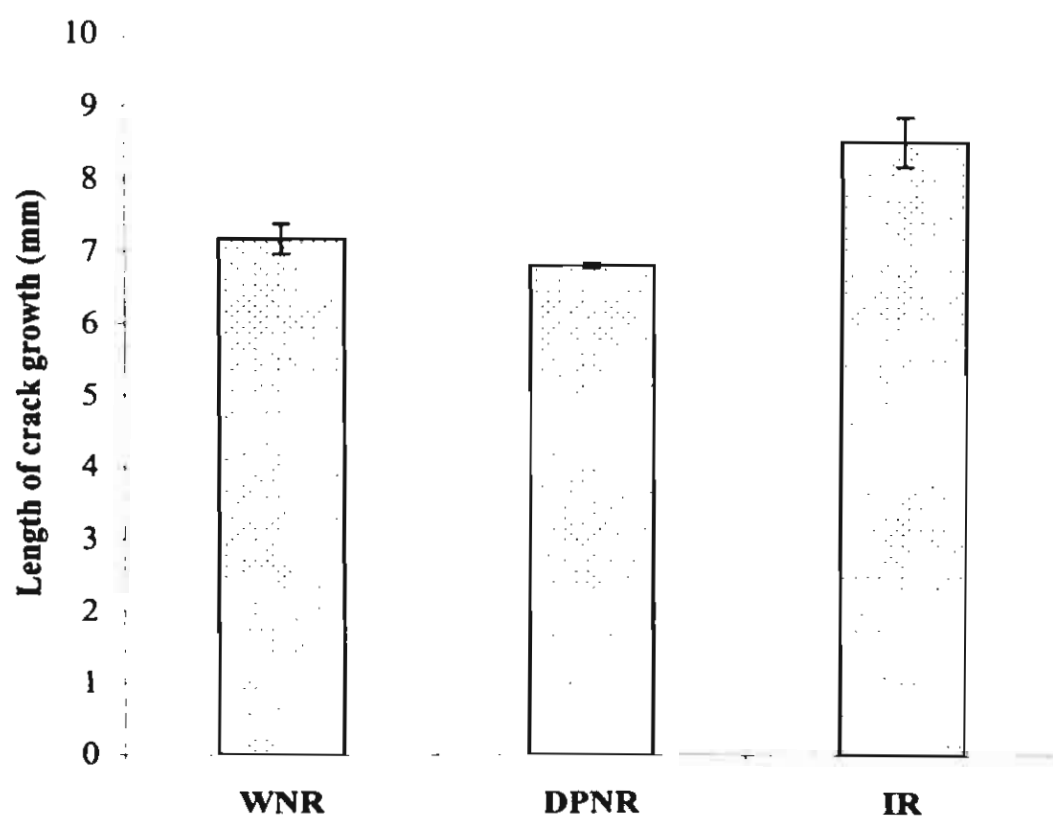


Figure 8 Length of crack growth of gum WNR, DPNR and IR vulcanizates at the comparable crosslink density

ตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติบริสุทธิ์ที่วัลคาไนซ์

Parameters Affecting the Mechanical Properties of Purified Natural Rubber Vulcanizates

นิตยา รัตนโสสม¹ และ อรพินท์ ชัยกำพลเลิศ²

¹นักวิจัย

โครงการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีโพลิเมอร์ สถาบันวิจัยและพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยมหิดล นครปฐม 73170

²นักศึกษาปริญญาตรี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพฯ 10400

บทคัดย่อ: งานวิจัยนี้ได้ทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น แรงดึงที่จุดขาด ความทนต่อการพับงอ และความต้านทานการเสียดสีของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (purified natural rubber; PNR) และยางธรรมชาติที่ไม่ได้เอาส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางออก (whole natural rubber; WNR) และได้ทำการปรับสูตรยางคอมพาวด์เพื่อเตรียม PNR ให้มีปริมาณโครงสร้างร่างแห (crosslink density) ความแข็ง (hardness) และโมดูลัส (modulus) ใกล้เคียงกับของ WNR ที่ใช้เป็นตัวแทนควบคุม เพื่อศึกษาให้เข้าใจถึงผลของตัวแปรเหล่านี้ต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติบริสุทธิ์

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการที่ PNR มีความทนต่อการพับงอ ดีกว่า WNR แต่มีความต้านทานการเสียดสีต่ำกว่า WNR ที่เตรียมจากสูตรยางคอมพาวด์เดียวกันนั้น มีผลมาจากการที่ปริมาณโครงสร้างร่างแห ความแข็ง และโมดูลัสของ PNR ต่ำกว่าของ WNR นอกจากนี้ยังพบว่า ความแตกต่างของปริมาณโครงสร้างร่างแหและโมดูลัสเพียงเล็กน้อย จะไม่ส่งผลให้ค่าแรงดึงที่จุดขาดและความต้านทานการเสียดสีของ WNR และ PNR แตกต่างกันมากนักแต่ทำให้มีความทนต่อการพับงอแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ABSTRACT: The mechanical properties such as tensile strength, flex-cracking and abrasion resistance of purified natural rubber vulcanizate as well as a whole natural rubber (WNR) vulcanizate counterpart were determined. Using WNR vulcanizate as the control, the compound formulation was varied to prepare PNR vulcanizates with a comparable crosslink density, hardness and modulus to that of the control in order to verify the effect of such parameters on the mechanical properties of PNR vulcanizates.

When using the same compound formulation, PNR vulcanizate exhibited superior flex-cracking resistance but inferior abrasion resistance than those of WNR vulcanizate due to its lower crosslink density, hardness and modulus. Besides, a small difference in crosslink density and modulus would not considerably affect tensile strength and abrasion resistance of WNR and PNR but it significantly influenced the flex-cracking resistance.

KEYWORDS: crosslink density, purified natural rubber, mechanical properties

For further details, contact Dr. Nittaya Rattanasom, E-mail: stnr1@mahidol.ac.th

1. บทนำ

ยางซึ่งผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ (*Hevea brasiliensis latex*) ประกอบด้วยส่วนที่เป็นยางหรือไฮโดรคาร์บอน และส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยาง (ประมาณ 3-5%) ได้แก่ ไขมัน โปรตีน กรดอะมิโน คาร์โบไฮเดรตและสารอนินทรีย์อื่นๆ [1, 2] ซึ่งส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางบางชนิดนี้มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของยางวัลคาไนซ์ การปั่นน้ำยางธรรมชาติ ด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูงเป็นวิธีหนึ่งที่สามารถแยกส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางออกเพื่อเตรียมยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (PNR) [2, 3, 4]

งานวิจัยที่มีมาก่อน ได้แสดงให้เห็นว่า PNR มีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ช้ากว่า WNR [3,4] และมีปริมาณของโครงสร้างร่างแหต่ำกว่า WNR แต่สมบัติการเพิ่มความร้อนหลังจากได้รับแรง (dynamic heat build-up property) และสมบัติการหักงอ (flex-cracking property) ของ PNR ดีกว่า WNR ซึ่งได้อธิบายว่า PNR ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ EV (efficient vulcanization) มีชนิดของโครงสร้างร่างแห ซึ่งได้แก่โครงสร้างร่างแหแบบโพลีซัลฟิดิก โคลซัลฟิดิกและโมโน-ซัลฟิดิกใกล้เคียงกัน [4] อย่างไรก็ตามยังไม่มียานวิจัยใด ที่ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ของ PNR และ WNR เมื่อ PNR และ WNR มีค่าแปรต่าง ๆ เช่น ปริมาณโครงสร้างร่างแห ความแข็ง หรือโมดูลัส ใกล้เคียงกัน

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาผลของส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางต่อสมบัติเชิงกลต่าง ๆ เช่น สมบัติการดึงยึด (tensile properties) สมบัติการหักงอ ความต้านทานการเสียดสี (abrasion resistance) และเพื่อศึกษาว่าเมื่อค่าแปรต่าง ๆ เช่น ปริมาณโครงสร้างร่างแห ความแข็งและโมดูลัส ของ PNR และ WNR มีค่าเท่ากันนั้นจะมีผลต่อสมบัติเชิงกลต่าง ๆ ของ PNR และ WNR อย่างไร

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียม WNR สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบ: เตรียมโดยนำน้ำยางชั้น ลงบนแผ่นกระจก แล้วดึงทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องและใช้หัตถลมเป่าเพื่อระบายอากาศภายในห้อง

2.2 การเตรียม PNR สำหรับใช้เป็นวัตถุดิบ: เตรียมโดยนำน้ำยางชั้นมาเจือจางด้วยสารละลาย sodium dodecyl sulphate และบ่มด้วยเอนไซม์สำหรับย่อยโปรตีน เป็นเวลาอย่างน้อย 15 ชั่วโมง จากนั้นนำมาเจือจางด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูง 2 ครั้งๆ ละ 30 นาที ด้วยความเร็ว 13,000 รอบ/นาที แล้วจึงเอายางที่ได้มาทำให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.3 การหาปริมาณไนโตรเจนใน WNR และ PNR

ปริมาณไนโตรเจนเป็นดัชนีบ่งชี้ปริมาณโปรตีนในยาง หากยางมีปริมาณไนโตรเจนสูง ปริมาณโปรตีนในยางก็จะสูงด้วย การทดลองนี้ได้หาปริมาณไนโตรเจนโดยใช้วิธี semi-micro Kjeldahl method [3]

2.4 การผสมยางคอมพาวด์ของ WNR และ PNR

ทำการผสมยาง (WNR หรือ PNR) และสารเคมีต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 1 (ยกเว้น sulfur และ TBBS) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่มีความจุ 500 ซีซี โดยใช้ fill factor 0.75 และความเร็วของ rotor 40 รอบ/นาที เป็นเวลา 8 นาที แล้วจึงเอายางที่ได้จากการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ไปผสมกับ sulfur และ TBBS ด้วยเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง โดยใช้เวลาผสมบนเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง 5 นาที

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมพาวด์ของ WNR และ PNR

Ingredient	ปริมาณที่ใช้ (phr)			
	WNR-I	PNR-I	PNR-A1	PNR-A3
WNR	100	-	-	-
PNR		100	100	100
Carbon black (N330)	50	50	50	50
stearic acid	1.8	1.8	1.8	1.8
ZnO	3.5	3.5	3.5	3.5
6-PPD ^a	1.5	1.5	1.5	1.5
TMQ ^b	1.0	1.0	1.0	1.0
wax	1.0	1.0	1.0	1.0
PVI ^c	0.1	0.1	0.1	0.1
S	1.75	1.75	2.10	2.30
TBBS ^d	0.75	0.75	0.90	0.99

^a N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, ^b Polymerized 2, 2, 4-trimethyl-1-2- dihydroquinoline

^c N-(Cyclohexylthio) Phthalimide, ^d N-tert-Butyl-2- Benzothiazolesulfenamide

2.5 การวัดลักษณะการวัลคาไนซ์ (vulcanization characteristics) ของยางคอมพาวด์

วัดลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางตามมาตรฐาน ASTM D2084-88 ด้วยเครื่อง Oscillating Disc Rheometer (ODR; Monsanto Model R-100) ที่อุณหภูมิ 140°C และ arc 1° เวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางสำหรับงานวิจัยนี้ คือ เวลาที่ torque มีค่าสูงสุด (t_c 100)

2.6 การหาปริมาณโครงสร้งร่างแห (crosslink density)

ทำโดยวิธี swelling test และใช้ไทลูอินเป็นตัวทำละลายแล้วคำนวณหาค่าปริมาณโครงสร้งร่างแห ด้วยสมการ Flory-Rehner [6-8]

2.7 การทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆ

นำยางวัลคาไนซ์แต่ละชนิดไปทดสอบสมบัติการดึงยึด (ตัดชิ้นงานด้วย die C และใช้ อัตราเร็วในการดึง 50 มม. ต่อนาที) ความแข็ง ความทนต่อการหักงอ และความต้านทานการเสียดสี ตามมาตรฐาน ASTM D 412, ASTM D 2240, ASTM D 813 และ ASTM D 5963 ตามลำดับ

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลการทดลองพบว่า การย่อยโปรตีนที่มีอยู่ในยางธรรมชาติด้วยเอนไซม์ แล้วเซ็นทรัลไฟซ์ด้วยความเร็วสูง สามารถแยกเอาส่วนที่ไม่ใช่ออกไปและทำให้ยางธรรมชาติมีความบริสุทธิ์มากขึ้นโดยปริมาณไนโตรเจนซึ่งเป็นดัชนีบ่งชี้ปริมาณโปรตีนลดลงจาก 0.28 % (ใน WNR) เหลือ 0.02 % (ใน PNR)

ตารางที่ 2 ปริมาณโครงสร้างร่างแหและค่าความแข็งของ WNR และ PNR ที่วัลคาไนซ์

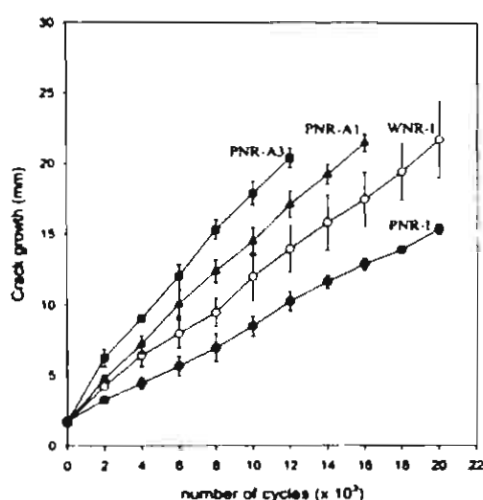
ยางวัลคาไนซ์	ปริมาณโครงสร้างร่างแห (mol/m ³)	ความแข็ง (shore A)
WNR-I	170.8 ± 2.4	65.5 ± 1.3
PNR-I	128.5 ± 1.3	57.0 ± 1.0
PNR-A1	153.8 ± 2.1	62.1 ± 0.9
PNR-A3	172.7 ± 0.8	64.1 ± 0.9

ตารางที่ 3 แสดงค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห และความแข็งของ WNR และ PNR ที่วัลคาไนซ์ ซึ่งสรุปได้ว่า PNR-I มีปริมาณโครงสร้างร่างแหและความแข็งต่ำกว่า WNR-I ที่เตรียมจากสูตรเดียวกัน ผลของสมบัติการดึงยึดในตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าโมดูลัส (50%, 100% และ 300% โมดูลัส) ของ PNR-I ก็มีแนวโน้มไปในทางเดียวกันคือต่ำกว่าของ WNR-I แต่อย่างไรก็ตามแรงดึงที่จุดขาด (tensile strength) ของ PNR-I ก็ใกล้เคียงกับของ WNR-I และของยางวัลคาไนซ์อื่นๆ ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ PNR-I ถูกดึงยึดได้มากกว่ายางวัลคาไนซ์อื่นๆ นั้น ทำให้ PNR-I มีความสามารถในการเกิด crystallize ใกล้เคียงกับของยางวัลคาไนซ์อื่นๆ ก่อนเกิดการขาด [5] จึงส่งผลให้ PNR-I มีแรงดึงที่จุดขาดใกล้เคียงกับของยางวัลคาไนซ์อื่นๆ และเมื่อพิจารณาการขยายขนาดของรอยแตก (crack growth) จากการทดสอบสมบัติการหักงอ ดังแสดงในรูปที่ 1 ก็พบว่าที่จำนวนรอบเท่ากันนั้น PNR-I มีการขยายขนาดของรอยแตกที่ต่ำกว่าของ WNR-I และของยางวัลคาไนซ์อื่นๆ ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ PNR-I มีปริมาณโครงสร้างร่างแหและค่าโมดูลัสต่ำกว่าของ WNR-I ทำให้ PNR-I ต้องการแรงน้อยกว่า WNR-I ในการที่จะทำให้เกิดการหักงอในระดับเดียวกัน ดังนั้นแรงที่ปลายของรอยแตก (crack tip) ที่ PNR-I ได้รับจึงต่ำกว่าของ WNR-I และมีผลทำให้รอยแตกใน PNR-I ขยายขนาดน้อยกว่าใน WNR-I

การทดลองนี้ยังพบว่าการปรับสูตรเป็น PNR-A1 นั้นถึงแม้จะได้ยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณโครงสร้างร่างแหและความแข็งต่ำกว่า WNR-I เล็กน้อย แต่โมดูลัส (50%, 100% และ 300% โมดูลัส) ของ PNR-A1 ก็ใกล้เคียงกับของ WNR-I มาก และเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติอื่นๆ ของ PNR-A1 และ WNR-I จะเห็นได้ว่า PNR-A1 มีแรงดึงที่จุดขาดใกล้เคียงกับ WNR-I แต่มี breaking strain ต่ำกว่า WNR-I เล็กน้อย และการขยายขนาดของรอยแตกของ PNR-A1 ก็สูงกว่าของ WNR-I เมื่อจำนวนรอบของแรงกระทำเท่ากัน ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการที่ PNR-A1 มีโมดูลัส มากขึ้นจนใกล้เคียงกับ WNR นั้น ทำให้มีการกระจาย (dissipate) แรงหรือพลังงานที่ได้รับได้มากขึ้น และในสถานะเช่นนี้ PNR อาจเกิดการเสื่อมสภาพ (degrade) ได้ง่ายกว่า WNR-I เมื่อได้รับแรงแบบต่อเนื่องนานๆ

ตารางที่ 3 สมบัติการดึงยึด (Tensile properties) ของ WNR และ PNR ที่วัลคาไนซ์

vulcanizate	Tensile properties*				
	50% Modulus (MPa)	100% Modulus (MPa)	300% Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Breaking strain (%)
WNR-I	1.86 ± 0.13	3.72 ± 0.22	20.1 ± 0.6	28.9 ± 0.4	415 ± 21
PNR-I	1.43 ± 0.08	2.80 ± 0.16	17.6 ± 0.4	28.1 ± 0.1	435 ± 16
PNR-A1	1.84 ± 0.04	3.73 ± 0.14	21.5 ± 0.3	27.6 ± 0.7	386 ± 13
PNR-A3	2.20 ± 0.04	4.15 ± 0.09	22.0 ± 0.5	28.4 ± 0.4	377 ± 8



รูปที่ 1 แสดงขนาดของรอยแตกที่จำนวนรอบต่างๆ จากการทดสอบสมบัติการพังอ

หมายเหตุ: ที่ 0 รอบ เป็นขนาดของรอยแตกที่เกิดจากการเจาะด้วยเครื่องมือและวัดก่อนเริ่มการทดลอง

เมื่อใช้สูตร PNR-A3 ทำให้ได้ PNR ที่วัลคาไนซ์แล้วมีค่าปริมาณโครงสร้างร่างแห ความแข็ง และแรงดึงที่จุดขาดใกล้เคียงกับของ WNR-I ในขณะที่โมดูลัสสูงกว่ายางวัลคาไนซ์อื่นๆ และการขยายขนาดของรอยแตกของ PNR-A3 นั้นสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ อื่นๆ ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลมาจากการที่ PNR-A3 มีโมดูลัสสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ อื่นๆ ทำให้ต้องการแรงมากขึ้นในการที่จะทำให้เกิดการพังอในระดับเดียวกันกับยางวัลคาไนซ์อื่นๆ ดังนั้นแรงที่ปลายของรอยแตกที่ PNR-A3 ได้รับจึงสูงที่สุดและมีผลทำให้รอยแตกใน PNR-A3 ขยายขนาดมากที่สุด

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติความต้านทานต่อการเสียดสีของ WNR และ PNR ซึ่งแสดงด้วยค่า volume loss ดังตาราง 5 พบว่า PNR-I มีความต้านทานต่อการเสียดสีต่ำที่สุดหรือมีค่า volume loss สูงสุด เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง WNR-I และ PNR-A1 ซึ่งมีโมดูลัสและแรงดึงที่จุดขาดใกล้เคียงกัน พบว่าความแตกต่างกันของปริมาณโครงสร้างร่างแหประมาณ 23 mol/m^3 ไม่ส่งผลให้ความต้านทานต่อการเสียดสี ของยางทั้งสองชนิดแตกต่างกันมากนัก และเมื่อเปรียบเทียบ

เทียบระหว่าง WNR-I และ PNR-A3 ซึ่งมีปริมาณโครงสร้างร่างแหและแรงดึงที่จุดขาดใกล้เคียงกัน พบว่าการที่ PNR-A3 มีโมดูลัสสูงกว่า WNR-I เล็กน้อย (ประมาณ 0.4 MPa) ก็ไม่ทำให้ความต้านทานต่อการเสียดสีของยางทั้งสองชนิดแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4 ปริมาตรยางที่สูญเสีย (volume loss) จากการทดสอบความต้านทานต่อการเสียดสี (abrasion resistance) ของ WNR และ PNR ที่วัลคาไนซ์

ยางวัลคาไนซ์	ปริมาตรยางที่สูญเสีย (ลูกบาศก์มิลลิเมตร)
WNR-I	98.7 ± 2.6
PNR-I	123.7 ± 2.2
PNR-A1	104.5 ± 1.3
PNR-A3	101.3 ± 2.8

4. สรุปผลการทดลอง

การเอาส่วนประกอบที่ไม่ใช่ ยางออกจากยางธรรมชาติ เพื่อเตรียมเป็นยางธรรมชาติบริสุทธิ์ (PNR) นั้นจะทำให้ได้ยางที่เมื่อนำไปวัลคาไนซ์แล้วมีแรงดึงที่จุดขาด ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้เอาส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางออก (WNR) ซึ่งเตรียมมาจากสูตรเดียวกัน แต่มีความต้านทานต่อการเสียดสีต่ำกว่า WNR และมีการขยายขนาดของรอยแตกจากการทดสอบสมบัติการพ้องที่ช้ากว่า WNR เนื่องจาก PNR มีปริมาณโครงสร้างร่างแห ความแข็งและโมดูลัส ต่ำกว่า WNR นอกจากนี้ยังพบว่า ความต้านทานต่อการเสียดสี เป็นสมบัติที่ไม่ค่อย sensitive ต่อความแตกต่างกันของค่าตัวแปรพื้นฐาน เช่น ความแตกต่างกันของปริมาณโครงสร้างร่างแหประมาณ 23 mol/m^3 ไม่ส่งผลให้ ความต้านทานต่อการเสียดสี ของยาง PNR และ WNR แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ทำให้มีความทนต่อการพ้องแตกต่างกันชัดเจน

หนังสืออ้างอิง

1. A. Subramaniam, Rubber Technology, 3rd Edn, Maurice Morton ed., Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 6, 1987.
2. A. B. Othman, C. Hepburn and H. Hasma, Influence of non-rubber constituents on elastic properties of natural rubber vulcanizates, *Plast. Rubb. Comp. Process Applications*, 19, p.185, 1993.
3. N. Rattanasom, Further study to improve variability of natural rubber', M.Sc. Thesis, Mahidol University, 1993.
4. K. Suchiva, T. Kowitkeerawut and L. Srichantamit, Structure properties of purified rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, p.1495-1504, 2000.
5. P.J. Flory, Effect of molecular structure on the physical properties of butyl rubber', *Ind. Eng. Chem.*, 38, p.417 (1946).
6. G. Kraus, Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method, *Rubber Chem. Technol.*, 30, p. 928, 1957.
7. G. M. Bristow and W. F. Watson, Cohesive energy density of polymers, *Trans. Faraday Soc.*, 54, p.1731-1741, 1958.
8. G. Kraus, Swelling of filled-reinforced vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, p.861-871, 1963.