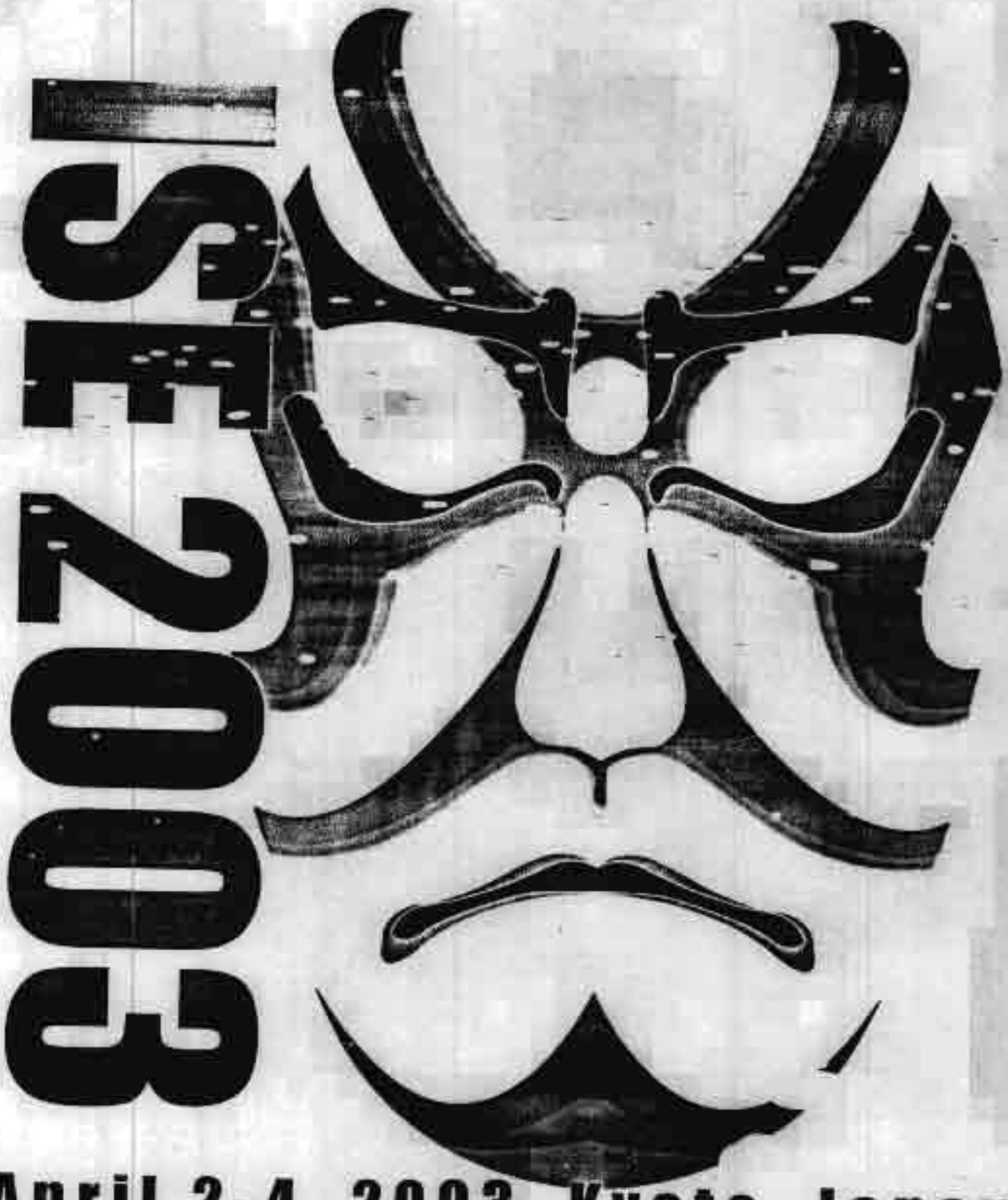
ภาคผนวก

9th International Seminar on Elastomers

Abstracts



ISE 9

2003

April 2-4, 2003 Kyoto, Japan

9th International Seminar on Elastomers

ISE 2003

April 2-4, 2003 _ Kyoto, Japan

Organized by

Institute for Chemical Research, Kyoto University
Faculty of Engineering, Kanazawa University
with
International Committee and Kansai Branch of the Society of Rubber Industry, Japan

Sponsored by

The Asahi Glass Foundation
Izumi Science and Technology Foundation
The Kao Foundation for Arts and Science
Foundation for Promotion of Material Science and Technology of Japan
Eno Scientific Foundation

Issued on April 1, 2003

Program

April 2, Morning **(Room A)**

9:30 - 10:10	PL-1	Formation of Branched Polymer Systems by Living Radical Polymerization *T. Fukuda (Japan)*
10:10 - 10:50	PL-2	Dynamically Vulcanized Blends of Oil Resistant Elastomer with HNBR *J. L. White (U. S. A.)*
10:50 - 11:10		*Coffee Break*
11:10 - 11:50	PL-3	Challenges and Future Trends in Rubber Technology *R. H. Schuster (Germany)*
11:50 - 12:30	PL-4	Recent Advances in Elastomeric Isolators for Seismic Protection of Buildings and Bridges in Japan *T. Nishi (Japan)*

April 2, Afternoon **(Room A)**

13:40 - 14:10	1A-21 (IL)	Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber *P. Phinyocheep (Thailand)*
14:10 - 14:40	1A-22	Hydrogenation of Unsaturated Rubbers Using Diimide as a Reducing Agent *J. Samran (Thailand)*
14:40 - 15:10	1A-23	Influence of Styrene on Grafting Efficiency of Maleic Anhydride onto Natural Rubber *J. Saelao (Thailand)*
15:10 - 15:40	1A-24 (IL)	Morphologies of Composite Latex Particles Synthesized from Natural Rubber Latex by Seeded Polymerization with Styrene *C. C. Ho (Malaysia)*
15:40 - 16:00		*Coffee Break*
16:00 - 16:30	1A-25	Chemical Modification of Polydienes in Latex Medium. Study of Epoxidation and Ring-Opening of Oxiranes *D. Derouet (France)*
16:30 - 17:00	1A-26	Toughness Enhancement of High-Impact Polystyrene Based on γ-Radiation Vulcanized Natural Rubber Latex by Using Block Copolymer *S. Sangribsub (Thailand)*
17:00 - 17:30	1A-27	Epoxidised Natural Rubber: Preparation and Its Application as a Toughening Agent for Poly(Ethylene Terephthalate) *Y. Tanassreeyanon (Thailand)*
17:30 - 18:00	1A-28	Direct Bonding Between Poly (Oxy-2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene) and Rubber with Peroxide Radicals *M. Mutsuda (Japan)*

April 2, Afternoon **(Room B)**

13:40 - 14:10	1B-21 (IL)	The Mechanics and Mechanism of the Carbon Black Reinforcement of Elastomers *Y. Fukahori (Japan)*
14:10 - 14:40	1B-22	Self-Curing of Epoxidized Natural Rubber and Carbon Black *C. Nakason (Thailand)*
14:40 - 15:10	1B-23	The Effect on Mt. Pinatubo Volcanic Ash on the Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates *E. L. Bedia (The Philippines)*
15:10 - 15:40	1B-24 (IL)	Rice Husk Ash Filled Natural Rubber-The Kinetics of Sulfur Vulcanization *C. R.-G. Furtado (Brazil)*
15:40 - 16:00		*Coffee Break*
16:00 - 16:30	1B-25	Effects of Rubber/Filler Interactions on the Structure Development and Mechanical Properties of NBR/Silica Composites *N. Suzuki (Japan)*
16:30 - 17:00	1B-26 (IL)	Friction of Short Fiber Reinforced Rubber on Wet Surfaces *Y. Uchiyama (Japan)*
17:00 - 17:30	1B-27	Effect of Mated Surface and Orientation of Filled Fibers on the Friction of Short Fiber Reinforced Rubber *N. Wada (Japan)*
17:30 - 18:00	IB-28	Studies on the Wear Mechanism of Silica-Filled and Carbon Black-Filled SBRs *N. Amino (Japan)*

April 4, Morning (Room A)

9:00 - 9:30	3A-11 (IL)	*In-Situ* Reinforcement of Thermoplastic Elastomer by Blending with Thermotropic Liquid Crystalline Polymer *S. Bualek-Limcharoen (Thailand)*
9:30 - 10:00	3A-12	Miscibility and Properties of Polypropylene and New Hydrogenated Styrene-Butadiene Copolymer Blends *K. Kodama (Japan)*
10:00 - 10:30	3A-13	Effect of Dynamic Vulcanization on Thermoplastic Vulcanizates (TPVs) from Miscible and Immiscible Natural Rubber/Plastic Blends *P. Laokijcharoen (Thailand)*
10:30 - 11:00	3A-14	Morphology and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomers (TPE) *T. Asami (Japan)*
11:00 - 11:30	3A-15	Melt Reaction in Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) Blends *J. B. Ismail (Malaysia)*
11:30 - 12:00	3A-16	Morphological Analysis of Physically Cross-linked Elastomers *Y. Ikeda (Japan)*
12:00 - 12:30	3A-17	Effective Blend of Fluoroelastomer and EPDM *Y. Kai (Japan)*

April 4, Morning (Room B)

9:00 - 9:30	3B-11 (IL)	Formation, Structure and Physical Properties of Liquid-Crystalline Polyurethane Networks *M. Ilavský (Czech Republic)*
9:30 - 10:00	3B-12	Contribution of Physical Crosslinkages to Rubber Elasticity of Polyurethanes *M. Furukawa (Japan)*
10:00 - 10:30	3B-13	Rheological Properties of Thermoplastic Polyurethanes of Various Hard Segment Lengthes *D. Lee (Korea)*
10:30 - 11:00	3B-14	Interchain Crosslinking in Low-Density Polyethylene (LDPE) Millable Polyurethane Elastomer Blends *C.-S. Ha (Korea)*
11:00 - 11:30	3B-15 (IL)	TEM Studies on Thin Films of Natural Rubber and Polychloroprene Crystallized under Molecular Orientation *M. Tsuji (Japan)*
11:30 - 12:00	3B-16	Effect of Non-Rubber Components on Storage Hardening and Gel Formation of Natural Rubber during Accelerated Storage Under Various Conditions *J. Yunyongwattanakorn (Thailand)*
12:00 -12:30	3B-17	Structural Developments in Synthetic Rubbers During Uniaxial Deformation by *In-Situ* Synchrotron X-Ray Diffraction *S. Toki (U.S.A.)*

2A-22

The Prediction of Dynamic Behaviour of the Oil-Swollen Natural Rubber under Pre-strain : The Effect of Non-Rubber in the Natural Rubber

C.Deeprasertkul[1,2a]

1. Polymer Technology Research Unit, Institute of Science and Technology for Research and Development, Mahidol University, Salaya, Nakhon Prathom, Thailand 73710
2. The Centre of Excellent for Rubber Science and Technology, Faculty of Science, Mahidol University, Salaya, Nakhon Prathom, Thailand 73710

a E-mail address : sicds@mahidol.ac.th

Introduction

In various industrial applications liquids, mainly oils are incorporated into elatomer to modify processing behaviour and mechanical properties. In tyres applications in particular the resulting temperature dependence of the dynamic loss (tanδ) is used as a predictor to aspects of tyre performance[1,2]. The viscoelastic behaviour of polymer-liquid system have of course been studied by many investigators[3,4] with the effect of liquid on the behaviour being a reduction in the dynamic storage modulus, a depression in T_g and an accompanying broadening of the tanδ peack[5]. For swollen rubber, many studied have been reported on the static mechanical behaviour but until recently few studied have been reported on the dynamic mechanical properties[6,7]. The prediction of the dynamic behaviour of swollen unfilled and carbon black filled natural elastomer under pre-strain have been investigated[8-10]. This prediction based on free volume theory which is illustrated in Equation 1.

$$E_s'' = E_0'' v_r(((1+kv_r(1-v_r)/f_0 v_r + f_L(1-v_r)+kv_r(1-v_r))-(1/f_0)) \qquad \textbf{Equation 1}$$

This theory could well predict the dynamic loss modulus of swollen and non-swollen synthetic rubber. However, it was not the case for natural rubber. The prediction of the dynamic loss modulus was lower than obtained from the experiment. The deviation from the theory may be accounted for by the presence of non-rubber such as protein. Therefore, the effect of non-rubber (protein) on the dynamic behaviour of swollen natural rubber under pre-strain was investigated.

Oscillating beam

In this study, the dynamic storage modulus (E') and dynamic loss modulus (E'') of swollen natural rubber could be determined by using oscillating beam as shown in Figure 1 This apparatus is capable of measuring the dynamic behaviour of soft materials.

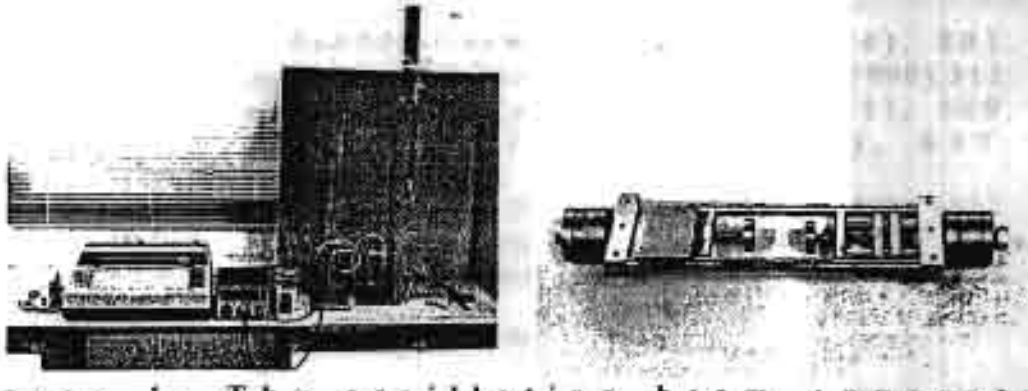


Figure 1. The oscillating beam apparatus

The dynamic behaviour of oil-swollen carbon black filled deproteinised natural rubber.

C.Deeprasertkul[1,2©] and K.Suchiva[2,3]

©Corresponding Author

1. Polymer Technology Research and Development unit, Institute of Science andTechnology for Research and Development. Mahidol University, Salaya, Nakorn-Pathom, Thailand ,73710. **(Contact Address)**
2. Excellent Centre of Rubber Research and Technology, Faculty of Science, Mahidol University, Rama VI, Payathai, Bangkok, Thailand, 10100.
3. Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University , Rama VI, Payathai, Bangkok, Thailand, 10100.

ABSTRACT

The oscillating beam which could accurately determine a low value of the dynamic loss modulus was employed to study the swollen unfilled DPNR and swollen carbon black filled DPNR in this study. Processing oil was introduced into the elastomer after the vulcanization in order to maintain the crosslinking density. At a very low pre-strain, the dynamic loss modulus of both unfilled and carbon black filled DPNR decreased with increasing amount of incorporated liquid. The dynamic loss modulus of the swollen unfilled DPNR showed a good agreement with the data predicted using the equation based on fractional free volume theory. The oils in the carbon black filled DPNR could be considered to dilute the effective quantities the carbon black filler and also reduce the internal viscosity of the elastomer matrix. The prediction equation was modified in this study to predict the dynamic loss modulus of swollen carbon black filled DPNR.

1. Introduction

The dynamic properties are often used to characterise commercial elastomers for specific applications. By varying the compounding, elastomers can be made with large variations of elastic modulus and tan δ. The presence of oil is a factor that governs the dynamic behaviour. Despite a great deal of empirical knowledge[1,2] on the general practical role of liquids in elastomer components, it appears that only a few scientific studies have been undertaken into the influence of liquids on dynamic visco-elastic behaviour of swollen elastomers.The effect of oil on the dynamic behaviour of elastomer had been worked by Davies et.al[3]. The dynamic behaviour of swollen-unfilled elastomers was studied for small oscillations superposed on a range of tensile pre-strains. The dynamic loss modulus decreased on increasing the extent of swelling and with increasing viscosity of swelling liquid. The dynamic loss modulus was found to be independent of pre-strain at small pre-strains. This decrease could be predicted using the equation 1 which based on the fractional free volume theory.

$$E_s'' = E_0'' v_r \exp\left[\frac{1 + kV_r(1 - V_r)}{f_0 v_r + f_L(1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_r}\right] \qquad \text{Equation 1}$$

Where E_s'' is the dynamic loss modulus of swollen rubber, E'' is the dynamic loss modulus of the rubber before swelling., v_r is the rubber volume fraction in the swollen rubber, f_0 is the fractional free volume of the rubber before swelling, f_L is the fractional free volume of the liquid before incorporation into the rubber k represents the non additivity of free volume terms.

For this present work, the deproteinised natural rubber was chosen to be the main material. Although natural rubber product is much more performed under the dynamic force, the non-rubber such as protein or lipid may introduce the difficulty to the analysis of the results. Therefore, the loss modulus of swollen DPNR was studied in order to predict based on the fractional free volume theory especially for the DPNR which had carbon black as a composition.

2. Experimental

2.1 Deproteinised Natural Rubber (DPNR)[4]

The high ammonia concentrate latex which had 60 % Dry Rubber Content (DRC) was diluted to 30% DRC with distilled water and stabilised with 0.5% w/v sodium dodecylsulphate (SDS). The 0.04% w/v photolytic enzyme was added. The mixture was allowed to stand at 37°C for 24 hours followed by centrifugation for 30 minutes at speed of 13,000 rpm. The cream fraction was separated from the liquid residue and redispersed in 0.5% w/v SDS. The redispersed was further centrifuged. The recovered DPNR was dried in the oven at 50 °C. The basic physical properties of DPNR was determined and showed in Table 1.

2.2 Sample preparation

The rubber samples were mixed following the formulation in Table 2. The rubber compounded was vulcanized at 160 °C into 1 mm. thick sheet. The vulcanization time was measured using Monsanto Oscillating Disc Rheometer(100S). Then, test piece of dimensions 100x5x1 mm^2 and dumbbell shape were prepared.

2.3 Swelling process

Swelling experiment was carried out by first weighing the rubber samples and then immersed them in an processing oil (viscosity = Pa.s) . A range of swelling was obtained by immersing the samples for various times. The samples were allowed enough time for a uniform distribution to be reached after removing from the oil. This uniform distribution time was assumed equivalent to that required for equilibrium swelling in the oil to be reached. The volume fraction of rubber vr in the swollen sample could be calculated using the following equations

$$v_r = \left(\frac{V_{rnet}}{V_{rnet} + V_{solv}} \right) \qquad \text{Equation 2}$$

$$V_{rnet} = \left(\frac{M_0}{\rho_{RH}} \right) \left(\frac{M_{rnet}}{M_{tf}} \right) \qquad \text{Equation 3}$$

where V_{rnet} is the volume fraction of the rubber network, M_0 is the mass of the rubber specimen, M_{rnet} is the mass of the rubber hydrocarbon, M_{tf} is the total weight of mix formulation and ρ_{RH} is the density of rubber hydrocarbon

2.3 De-swelling Process

The soxhlet extraction process was employed. The rubber was extracted with acetone for 72 hours under nitrogen atmosphere and dry under reduced pressure until a constant weight was reached.

2.3 Mechanical Testing

The tensile stress-strain was conducted on an Universal Extensometer (INSTRON) at crosshead speed of 1 mm/min. The dynamic behaviour of elastomer under strain could be measured using the oscillating beam apparatus shown in

Figure1. This apparatus can study the loss angle accurately for a soft material[3,5,6]. The details of apparatus were already published. Therefore, only brief detail of this apparatus is described here. A beam with end weights was supported by a knife-edge and clamped at centre of rubber specimen. As the beam oscillates, the period of oscillation and the decay in the oscillation amplitude were measured using capacitance transducer and record on X-t recorder. The dynamic storage behaviour could be determined using the following equations.

$$E' = \frac{\Lambda}{\pi}\frac{I\omega^2}{2r^2}\frac{l_{0h}}{A_0}\lambda^2 \qquad \text{Equation 4}$$

$$\Lambda = \ln\left(\frac{X_n}{X_{n+1}}\right) \qquad \text{Equation 5}$$

where I is the moment of inertia of the beam which was 2.622x10-3 kg.m2,ω is the angular displacement of the beam, λ is the pre-strain extension ratio for the test piece, r is the distance between the centre of the beam and the elastomer specimen which is 56 mm, A is the unstrained cross-section area, l_{oh} is the unstrained half length of the specimen, Λ is the logarithmic decrement, X_n is the amplitude of the nth cycle and X_{n+1} is the amplitude of the following successive cycle.

3. Results and discussion

3.1 The effect of oil on the crosslink density

The measured stress-strain relationship of DPNR was carried out. The results were analysed using Mooney equation as given in Equation 7 to study the effect of oil on the crosslink density of the swollen elastomer.

$$\Phi = \frac{F}{2A_0\left(\lambda - \lambda^{-2}\right)} = C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \qquad \text{Equation 6}$$

where Φ is known as the reduced stress term and F is the force per cross-sectional area of the undeformed specimen. The two coefficients C_1 and C_2 are known as the Mooney constants. The value of C_1 decrease as the amount of liquid incorporated into the elastomer was increased. From the Gaussian network theory for swollen elastomer, the value of C_1 is given by

$$C_1 = C_{1,dry}\, v_r^{1/3} \qquad \text{Equation 7}$$

where C_1 dry is the network parameter for the dry state. The double log plots between C_1 and v_r of swollen DPNR are shown in Figure 2. The slope for the swollen material relation was approximately 1/3. This suggested that the behaviour of the swollen network could be described by a simple statistical theory. The presence of oil did not affect the crosslink density of the elastomer.

3.2 The prediction of swollen DPNR based on fractional free volume theory

The dynamic loss modulus of swollen unfilled DPNR was studied at low strain (Extension ratio = 1.2) in order to compare the result which predicted from the fractional free volume theory stated in Equation1. The constants which used in Equation 1 is listed in Table 3. The dynamic loss modulus decreased with increasing amount of incorporated liquid. The predicted behaviour was compared with the experimentally derived data in Figure 3. It is apparent that the agreement between the experimental data and the theory is as good as reported by Davies et.al

The dynamic loss modulus of swollen carbon black filled DPNR at low strain was also studied. The formulation of the elastomer was also listed in Table 2. The reduction of the dynamic loss modulus by swelling is also observed in the carbon black filled natural rubber shown in Figure 4. The dependence of the dynamic loss modulus on swelling is much stronger, particularly for the more highly filled materials. This is perhaps to be expected, because when the material is swollen not only is the modulus of the matrix decreased but also the effective volume fraction of the carbon black filler is reduced. It is possible to check whether a combination of these two effects is sufficient to account for the observed changes. The ratio of the dynamic loss modulus of the swollen carbon black DPNR, (10-60 carbon black content) and the swollen unfilled DPNR, at equivalent amount of swelling in just the elastomer phase was calculated for a low applied pre-strains (Extension = 1.2). This dynamic ratio was plotted as a function of the carbon black, allowing for the decrease in the filler loading due to the swelling process. The carbon black reduction could be calculated using the Equation 8

$$phr_c = \left(\frac{phr_0}{1 + \left(\left(\frac{1}{v_r} - 1 \right) \times \frac{\rho_{oil}}{\rho_r} \right)} \right) \qquad \text{Equation 8}$$

Where phr_c is the part per hundred rubber unit of carbon black after swelling process, phr_0 is the part per hundred rubber unit of carbon black before swelling process , v_r is the rubber volume fraction after swelling . ρ_{oil} is density of the oil and ρ_r is density of the rubber.

The result shown in Figure 5 indicated that the data for the various degrees of swelling and filler loading were consistent with a single curve. It could be concluded that the combination of the effects of swelling suggested above are correct. Furthermore, the extraction process of swollen DPNR was performed. The result in Figure 6 indicated that the dynamic loss modulus of the extracted DPNR was not far from the dynamic loss modulus of unswollen NR after extraction process. Therefore, the oils in the elastomer could be considered to dilute the effective quantities the carbon black filler and also reduce the internal viscosity of the elastomer matrix. This result was also found in natural rubber.

The prediction equation of the dynamic loss modulus based on the fractional free volume then, can be modified to use with the DPNR-carbon black system. The calculation has been shown in Equation 9

$$E''_{\beta} = E''_{0}v_r \exp\left(\left(\frac{1+kv_r(1-v_r)}{f_0 v_r + f_L(1-v_r)+kv_r(1-v_r)} - \frac{1}{f_0}\right) + \left(a\left(\frac{phr_0}{1+\left(\left(\frac{1}{v_r}-1\right)\frac{\rho_{oil}}{\rho_r}\right)}\right)\right)\right)$$

Equation 9

a is the constant determined from the curve fitting and the value of a is 0.08 for DPNR. The prediction behaviour using Equation 9 compared with the experimental data is shown in Figure 7

Although at this stage, the value of a is calculated from the fitting curve. This value may be related with the type of elastomer or the size and structure of the carbon black

Conclusions

The dynamic behaviour of swollen DPNR was studied. The swelling process was conducted after the vulcanization in order to maintain the crosslinking density. At a very low strain the dynamic loss modulus of the swollen unfilled DPNR could be predicted using the equation based on fractional free volume theory. For the swollen carbon black filled DPNR, the oils in the elastomer could be considered to dilute the effective quantities the carbon black filler and also reduce the internal viscosity of the elastomer matrix. The prediction equation was modified to predict the dynamic loss modulus of swollen carbon black filled DPNR.

ACKNOLEDGEMENT

The author would like to express gratefully acknowledgment to Thailand Research Funded (TRF) for funding during this study.

REFERENCES

1. Ferry J.D., ***Viscoelastic Properties of Polymers***, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, (1970).
2. Treloar L.R.G., ***The Physics of Rubber Elasticity***, 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, (1980).
3. Davies C.K.L, Thomas A.G. and Akutagawa K., *Prog. Rubber and Plastic Technol.*, **12**(3), 174, (1996).
4. Tangpakdee J and Tanaka Y., *J.nat.Rubb. Res.*,**12**(2)112,(1997).
5. Pond T.J. and Thomas A.G., *J. Nat. Rubber Res.*, **4**(4), 288, (1989).
6. Busfield J.J.C., Deeprasertkul C. and Thomas A.G., *Polymer*,**41**,9129,(2000).

Figure 1 : The oscillating beam

Figure 2 The relationship between **log c_1** and **log v_r** of swollen **DPNR**

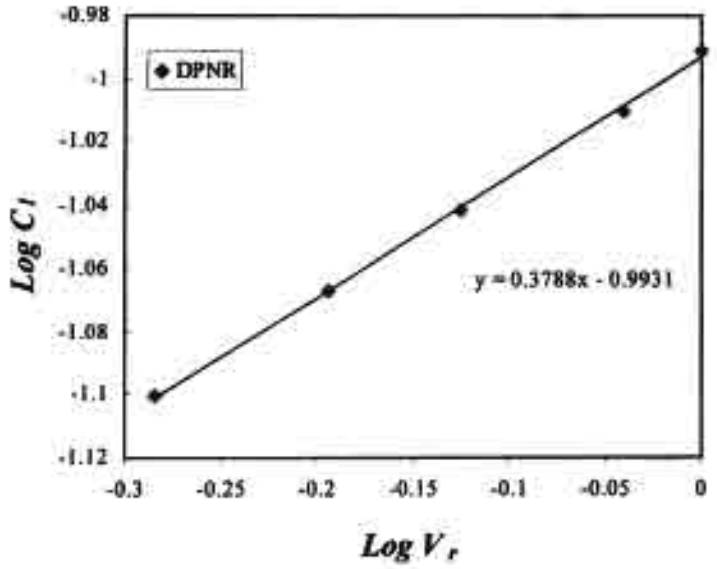


Figure 3 The comparison between the dynamic loss modulus determined from the prediction and experiment.

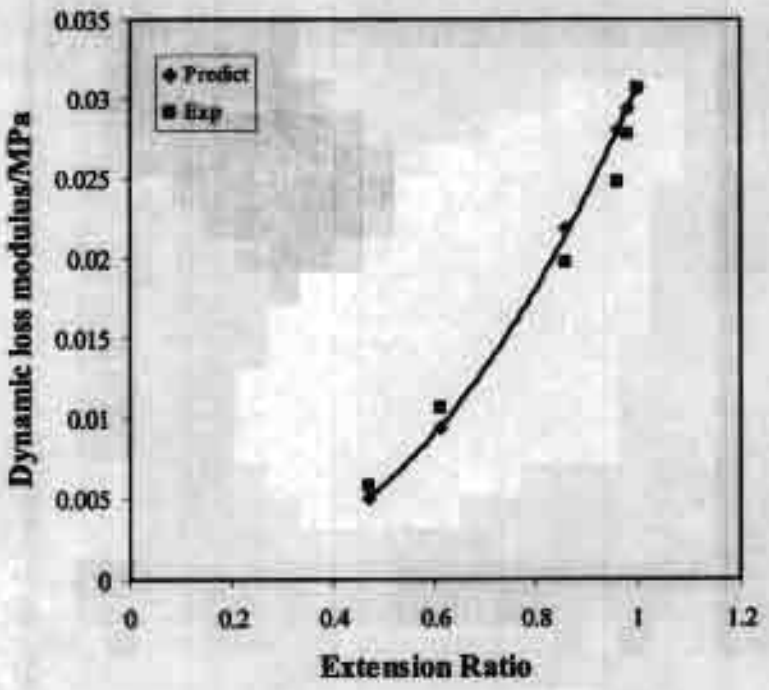


Figure 4 The dynamic loss modulus of DPNR at different amount of carbon black

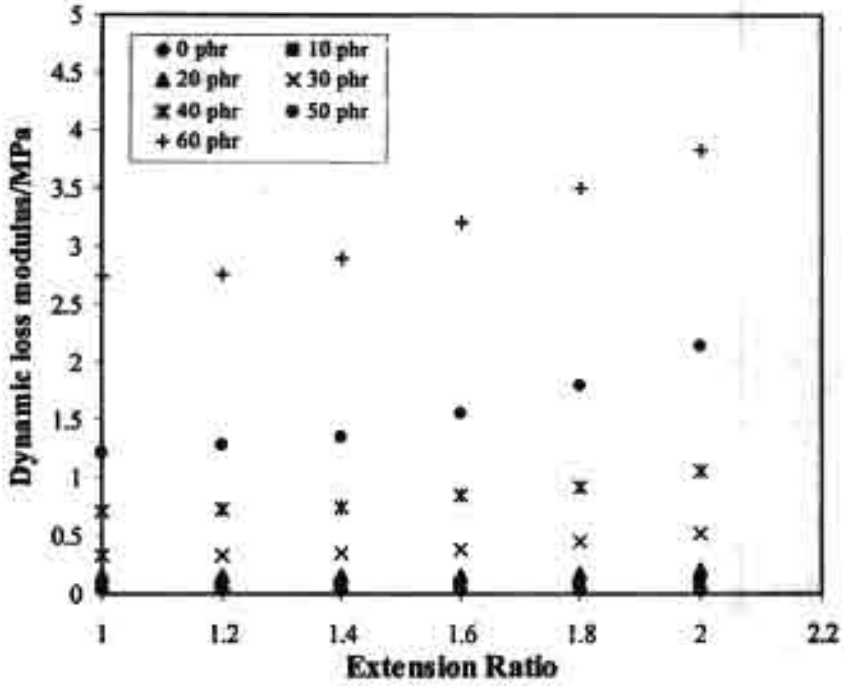


Figure 5 . The relationship between E_f'' / E"(Matrix swollen) and the amount of carbon black after swelling

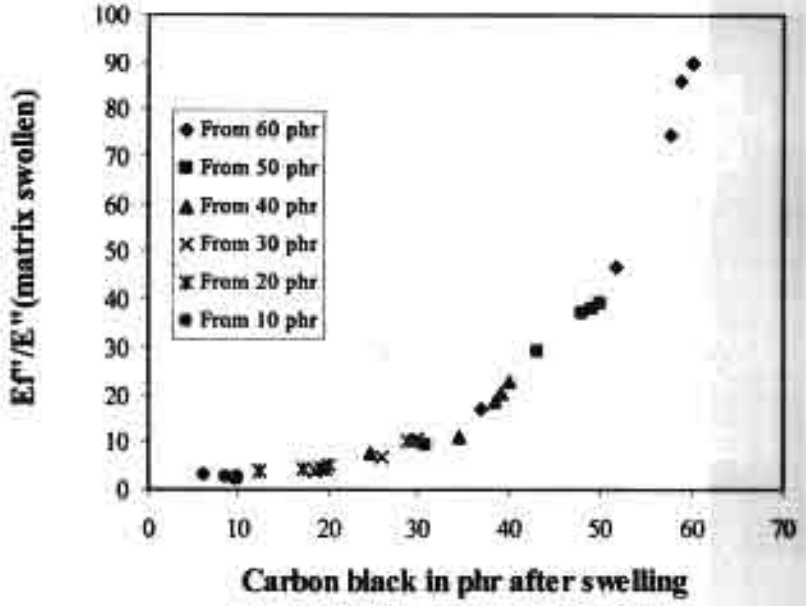


Figure 7 The dynamic loss modulus of swollen carbon blacke filled DPNR predicted from the modified equation based on fractional free volume theory

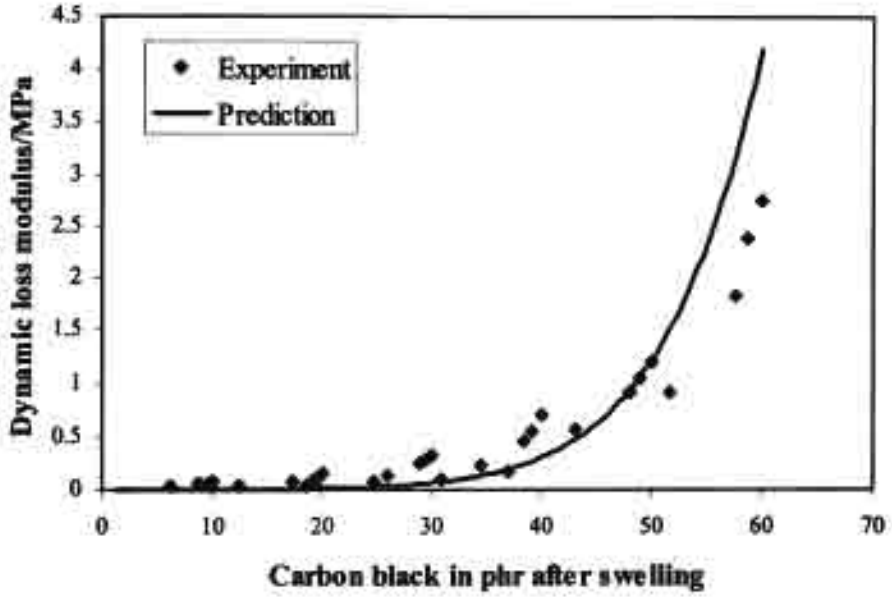


Table 1 The physical properties of DPNR

Physical properties	DPNR
Molecular Weight	$7.1x10^5$
N_2 content /%	0.025
Mooney Viscosity/(ML1+4)	54
Curing time at 160°c/min	60

Table 2 DPNR mixing formulation

Rubber and Chemicals	Phr
DPNR	100
Di-cumyl peroxide	1
Antioxidant	3
Carbon black N330	0-60

Table 3 Parameters used in the prediction equation based on fractional free volume theory[3]

DPNR	
Rubber Free Volume	0.08655
Oil Free Volume	0.1100
additional free volume	-0.0169

สัญญาเลขที่ PDF/67/2544

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะการดึงยืด

คณะผู้วิจัย

1. ดร.ชูเดช ดีประเสริฐกุล สถาบันวิจัยวิทย์ฯ ม.มหิดล
2. ผศ.ดร. กฤษฎา สุชีวะ คณะวิทยาศาสตร์ ม.มหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

กิตติกรรมประกาศ

ในการศึกษาวิจัยเรื่องการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะดึงยืด ตลอดระยะเวลา 2 ปีที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนที่ดีตลอดมาจากหน่วยงานต้นสังกัดทั้งในด้านสถานที่อุปกรณ์และความเข้าใจของผู้บริหาร

นอกเหนือจากนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยมหิดล ในการเกื้อหนุนการใช้เครื่องมือต่าง ๆที่จำเป็นในการวิจัยครั้งนี้ บุคลากรในหน่วยเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความร่วมมือในการอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย นักศึกษาระดับปริญญาตรีและโท ที่ทุ่มเทเวลาในการสนับสนุนการวิจัยชิ้นนี้ นอกจากนั้นผู้วิจัยต้องขอขอบคุณต่อคำแนะนำและความช่วยเหลือรวมทั้งเวลาจาก อ.กฤษฎา สุชีวะ รวมถึง Prof. A.G Thomas และ Dr. J.J.C.Busfield ในการศึกษาครั้งนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณในความเข้าใจในปัญหาและอุปสรรคในการเริ่มต้นอาชีพนักวิจัยของสำนักงานกองทุนสนันสนุนการวิจัย (สกว.) โดยการให้ทุนระดับหลังปริญญาเอกเพื่อสนับสนุนทางด้านการเงินตลอดการศึกษา ซึ่งการสนับสนุนนี้จะทำให้ผู้วิจัยสามารถเริ่มดำเนินงานวิจัย สร้างพื้นฐานอันดีต่อการพัฒนางานวิจัยต่อไปในอนาคต

ผู้วิจัยขอขอบคุณครอบครัวที่ให้การสนับสนุนและเข้าใจในระบบการดำเนินงานวิจัยจนทำให้ผู้วิจัยสามารถดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงตามที่มุ่งหวังไว้

Executive Summary

การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะดึงยืด

ในปัจจุบันการใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการทำนายสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางมีความจำเป็นมากในยุคสังคมที่มีการแข่งขัน ซึ่งการทำนายสมบัตินั้นขึ้นอยู่บนพื้นฐานสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งสรุปผลมาจากการทดลอง ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาสมการที่ใช้ในการทำนายสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะที่ยางถูกยืดออกไป ซึ่งเป็นสภาวะที่คล้ายคลึงการใช้งานวัสดุจริงทางวิศวกรรม โดยการศึกษานี้เลือกศึกษาการยางที่ผ่านการแช่น้ำมันหลังจากที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์เพื่อให้คล้ายคลึงกับการนำไปใช้งานจริงและป้องกันการเปลี่ยนแปลงปริมาณโครงสร้างตาข่ายของยาง ซึ่งพบว่าการผสมน้ำมันในยางก่อนการวัลคาไนซ์จะส่งผลอย่างมากต่อปริมาณโครงสร้างตาข่าย ซึ่งจะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางพลศาสตร์ของยาง การทำนายผลของสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบนั้นได้ใช้สมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งอยู่บนพื้นฐานทางทฤษฎีของ Free volume ซึ่งได้มีการศึกษามาก่อนหน้านี้โดยในการศึกษานี้เป็นการนำปรับปรุงใช้กับยางหลายชนิด โดยเน้นที่ยางธรรมชาติที่นำโปรตีนออก โดยสมการดังกล่าวสามารถใช้ทำนายผลทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบได้ค่อนข้างแม่นยำในยางส่วนใหญ่ที่ใช้ในการศึกษายกเว้นยางธรรมชาติซึ่งพบว่ามีสาเหตุมาจากโปรตีนที่มีอยู่ในยาง โดยโปรตีนจะมีส่วนอย่างมากในการยึดโครงสร้างของยางเมื่อน้ำมันอยู่ในยางในปริมาณมาก

จากการศึกษาผลของน้ำมันในยางที่มีเขม่าดำยังพบอีกว่าการที่น้ำมันเข้าไปในยางนั้นทำให้ปริมาตรยางทั้งระบบเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลทำให้เขม่าดำในยางของทั้งระบบลดลงเท่านั้นไม่ได้ส่งผลทางด้านปฏิกิริยาเคมีอื่นใด ทำให้สามารถพัฒนาสมการที่มีพื้นฐานอยู่บนทฤษฎี Free volume ดังกล่าวให้สามารถทำนายผลทางพลศาสตร์ของยางที่มีทั้งเขม่าดำและน้ำมันเป็นองค์ประกอบในสภาวะดึงยืดต่ำได้ด้วย เพียงแต่ต้องควบคุมความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายให้คงที่ในยางที่จะใช้ในการทำนายผล อย่างไรก็ตามค่าคงที่บางตัวที่ใช้ในการศึกษาซึ่งมาจากการ Fit Curve ยังไม่สามารถหาความหมายได้ ซึ่งอาจมาจากชนิดของยางหรือสาเหตุอื่นซึ่งเป็นหัวข้อที่น่าสนใจศึกษาต่อไปในอนาคต อย่างไรก็ดีสมการที่ได้น่าจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการพัฒนาการทำนายออกแบบผลิตภัณฑ์ยางโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับวัสดุที่ต้องการการรับแรงทางพลศาสตร์

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : PDF 67/2544

ชื่อโครงการ การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะการดึงยืด

ชื่อนักวิจัย ดร.ชูเดช ดีประเสริฐกุล สถาบันวิจัยวิทย์ฯ ม.มหิดล
ดร.กฤษฎา สุชีวะ คณะวิทยาศาสตร์ ม.มหิดล (Mentor)

E-mail address: stcds@mahidol.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะดึงยืดได้ศึกษาเพื่อใช้ในการทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์ที่มีพื้นฐานอยู่บนทฤษฎีของ Free volume ซึ่งในการศึกษานี้ได้ใช้เครื่อง Oscillating beam ที่สามารถศึกษายางที่มีความนิ่มตัวสูงและศึกษาในสภาวะดึงยืดได้อย่างถูกต้อง ซึ่งในการศึกษานี้จำลองการบวมน้ำมันของยางโดยการแช่น้ำมันหลังจากที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ โดยพบว่าการกระทำดังกล่าวจะไม่ทำให้โครงสร้างตาข่ายของยางธรรมชาติเปลี่ยนแปลง ซึ่งทฤษฎี Free volume สามารถใช้ทำนายได้ดีกับยางเกือบทุกประเภทในการศึกษายกเว้นยางธรรมชาติ ซึ่งน่าจะมาจากโปรตีนที่อยู่ภายในโดยจะเป็นส่วนที่ยึดเกาะให้ความแข็งแรงกับยางธรรมชาติเมื่อยางมีน้ำมันอยู่ในปริมาณมาก เมื่อนำมาศึกษาในระบบที่มีเขม่าดำพบว่าสมบัติทางพลศาสตร์ของยางลดลงเมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับการลดลงของเขม่าดำในระบบเมื่อปริมาตรของระบบเพิ่มขึ้น มิได้สัมพันธ์กับปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับโครงสร้างทางโมเลกุลของยาง โดยความรู้ดังกล่าวสามารถนำมาพัฒนาสมการที่มีพื้นฐานบนทฤษฎี Free volume ให้สามารถนำมาใช้ทำนายสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีทั้งน้ำมันและเขม่าดำเป็นองค์ประกอบได้ ถึงแม้จะมีค่าคงที่ในสมการที่ยังไม่สามารถหาที่จะหาความสัมพันธ์กับตัวแปรในการทดลองใดๆได้ แต่สมการดังกล่าวจะสามารถนำไปใช้ประโยชน์เบื้องต้นจริงในการทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์จริงในการออกแบบผลิตภัณฑ์ได้

คำหลัก : สมบัติทางพลศาสตร์ ยางที่มีเขม่าดำ การทำนายผล

ABSTRACT

Project Code : **PDF 67/2544**

Project Title : **A STUDY OF DYNAMIC BEHAVIOUR OF SWOLLEN RUBBER UNDER STRAIN**

Investigator : **Dr. Chudej Deeprasertkul**
Institute of Science and Technology for Research and Development, Mahidol University

Dr. Krisda Suchiva (Mentor)
Faculty of Science, Mahidol University

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

Project Period: **2 years**

The dynamic behaviour of swollen elastomer under strain was investigated in order to generalize equation that can be used to predict the dynamic behaviour in the designing computer programme. The oscillating beam was employed to study the dynamic behaviour. This apparatus gave accurate information at a very low value of dynamic loss modulus and can be used to determine the effect of the strain. The rubber specimen was swollen in the processing oil after the vulcanization process in order to keep the crosslink density constant throughout the experiment. The dynamic loss modulus of swollen rubbers could be predicted using the equation based on free volume theory except natural rubber. This was due to the presence of non-rubber in the natural rubber. The dynamic loss modulus of swollen carbon black filled elastomer was also studied. The reduction in dynamic behaviour was only due to the swollen in the elastomer matrix and the reduction in carbon black fraction. The prediction equation based on free volume theory was modified and could be used nicely with the carbon black filled elastomer.

KEYWORDS : Dynamic behaviour, Rubber, Prediction

สารบัญ

บทที่ 1
บทนำ

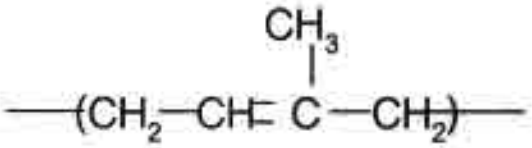
ในการนำไปใช้งานทางด้านวิศวกรรมของยางนั้น การรับแรงทางพลศาสตร์เป็นสมบัติข้อหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงอย่างยิ่ง ในการศึกษาสมบัติเบื้องต้นเพื่อเป็นตรรชนีในการเลือกชนิดของยางและระบบในการผสมที่ถูกต้อง ซึ่งการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในระยะเวลา 20-30 ปีที่ผ่านมา ปัจจุบันนอกเหนือจากการศึกษาสมบัติแล้วการทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์ โดยอาศัยหลักการที่มีอยู่และการพัฒนาของโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์เป็นสิ่งที่เข้ามามีบทบาทในวงการวิชาการและอุตสาหกรรมยาง อย่างไรก็ตามในการศึกษาทางด้านการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่ผ่านมา โดยเฉพาะอย่างยิ่งการที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วยนั้น ยังมีข้อมูลไม่เพียงพอที่จะใช้ในการทำนายผลขององค์ประกอบต่างๆต่อสมบัติทางพลศาสตร์ได้ การศึกษาผลของน้ำมันในยางสังเคราะห์ในการรับแรงทางพลศาสตร์จึงได้มีการศึกษาอย่างจริงจัง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษากับยางกายได้สภาวะดึงยืด เนื่องจากการนำยางไปใช้งานจริงนั้น ยางจะถูกดึงยืดไปบางส่วนซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะของผลิตภัณฑ์ การศึกษาและการทำนายผลนั้นอาศัยสมบัติพื้นฐานของทฤษฎี Free Volume นอกจากการศึกษากับยางสังเคราะห์แล้วการศึกษากับยางธรรมชาติก็ได้ผลเป็นที่น่าพอใจระดับหนึ่งแต่การทำนายผลนั้นยังติดปัญหา โดยการทำนายผลการสูญเสียพลังงานของการสั่นของยางธรรมชาติมีค่าต่ำกว่าที่วัดได้จริง เพื่อให้การทำนายสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง นำเป็นอย่างยิ่งจะต้องศึกษาถึงผลของตัวแปรอื่นเช่น ผลของตัวเสริมแรงต่อแต่ละชนิดของยาง ผลของความยางในการดึงยืด และผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ ซึ่งข้อมูลที่ได้จะสามารถช่วยให้ได้ข้อมูลที่สมบูรณ์เพียงพอที่จะสามารถปรับปรุงสมการพื้นฐานที่สามารถทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่ใช้ทั่วไปในด้านงานวิศวกรรม

ยางเป็นวัสดุที่โครงสร้างประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีความยาวและจากโครงสร้างดังกล่าวทำให้ยางมีสมบัติที่มีความยืดหยุ่นสูงซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของยาง โดยเฉลี่ยแล้วยางมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $10^5 - 10^6$ g/mol การนำยางไปใช้งานนั้นถ้านำยางดิบไปใช้โดยไม่ผ่านกระบวนการใดๆ โมเลกุลของยางจะเคลื่อนที่ผ่านกันได้เมื่อได้รับแรงจากภายนอก ทำให้เมื่อนองจากภายนอกจะเห็นยางไม่มีการคงรูปซึ่งไม่เหมาะสมอย่างยิ่งในการนำยางไปใช้งานทางวิศวกรรม ดังนั้นในการนำยางไปใช้ให้มีประสิทธิภาพ จึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการการเชื่อมโยงโมเลกุลเป็นโครงสร้างตาข่าย โดยเมื่อโมเลกุลอยู่ในสภาพที่เป็นโครงสร้างตาข่ายนั้นโมเลกุลสามารถที่จะเคลื่อนที่ผ่านกันได้บ้างซึ่งจะส่งผลให้ยางสามารถรักษาความแข็งแรงในขณะที่ยังคงรักษาความสมบัติความยืดหยุ่นอยู่ กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า วัลคาไนเซชั่น โดยสารที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ในกระบวนการดังกล่าวเพื่อให้เกิดโครงสร้างตาข่ายที่อุณหภูมิสูงคือ กำมะถัน (Sulphur) และ เปอร์ออกไซด์ (Peroxide)

ยางในปัจจุบันทั่วไปแบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ ยางที่ใช้ทั่วไปในงานวิศวกรรม (General Purpose Rubber), ยางที่ใช้ในงานที่ต้องการสมบัติการทนต่อการสึกกร่อน และยางชนิดพิเศษที่ต้องการสมบัติการรับแรงที่ดีในสภาพสิ่งแวดล้อมที่ต้องทนต่อความร้อนและการสึกกร่อน

1. ยางที่ใช้ในงานทั่วไปได้แก่ ยางธรรมชาติ (Natural Rubber) และ ยาง SBR (Styrene Butadiene-Rubber)
2. ยางที่ใช้ในงานที่ต้องการสมบัติทนต่อการสึกกร่อน ได้แก่ EPDM (Ethylene-Propylene Diene Rubber), CR (Chloropene Rubber), NBR (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)
3. ยางชนิดพิเศษ ได้แก่ Silicone Rubber และ Fluoro Rubber

ปัจจุบันยางธรรมชาติและยาง SBR เป็นยางที่ใช้ทั่วไปในทางอุตสาหกรรมคิดเป็นประมาณ 60% ของยางทั้งหมดที่ใช้ โดยยางธรรมชาติ (*Cis* -1,4-Polyisoprene) โดยโครงสร้างทางโมเลกุลของยางธรรมชาติแสดงไว้ในรูปที่ 1.1



Natural Rubber and Isoprene Rubber

รูปที่ 1.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Cis-1,4- Polyisoprene)[2]

ยางธรรมชาติมีสมบัติที่ไม่ทนต่อน้ำมันและOzone เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างหลักของโมเลกุลซึ่งง่ายต่อการเกิดปฏิกริยาทำให้ความยาวโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงทำให้ยาง EPDM, CR และ NBR ได้ถูกพัฒนาขึ้น สำหรับการใช้งานยางธรรมชาติในปัจจุบันนั้น ตลาดส่วนใหญ่คือ อุตสาหกรรมยางรถยนต์ ซึ่งการใช้งานยางธรรมชาติปัจจุบันผันแปรกับราคาที่ขึ้นลงทำให้ยาง SBR มีส่วนสำคัญในการแข่งขันกับยางธรรมชาติโดยยาง SBR จะมีสมบัติใกล้เคียงยางธรรมชาติเมื่อมีสารเสริมแรงเป็นองค์ประกอบ

ในชีวิตประจำวันปัจจุบันจะเห็นว่ายางมีส่วนร่วมในชีวิตประจำวัน โดยการใช้งานผลิตภัณฑ์ยางเริ่มมีการพัฒนาอย่างจริงจังในศตวรรษที่ผ่านมา การพัฒนาตั้งอยู่บนพื้นฐานความรู้ทางทฤษฎีซึ่งทฤษฎีพื้นฐานที่เป็นรากฐานของการพัฒนาเชิงวิศวกรรมของยางที่มีความสำคัญคือ Theory of rubber-like elasticity[3] ซึ่งประกอบไปด้วย thermodynamic theory of rubber elasticity และ statistical theory of rubber deformation

1.1 Theory of rubber like elasticity

ทฤษฎีนี้เป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างแรงและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยาง โดยทฤษฎีดังกล่าวเป็นการคิดค้นและพัฒนาของ TRELOAR[4], GEE[5] และ RIVLIN[6] โดยทฤษฎีนี้มีพื้นฐานอยู่บนข้อสมมุติฐานที่ยาง

จะถูกดึงกลับ (คืนตัว) เนื่องจากแรงที่เกิดจากความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของโครงสร้างตาข่ายในระหว่างการเปลี่ยนสภาพเนื่องจากแรงของยาง

Thermodynamic of rubber elasticity

สองปรากฏการณ์ที่พบในการรับแรงของยางที่สัมพันธ์กับทฤษฎี Thermodynamic คือ

1. เมื่อให้แรงในการยืดยาง ยางจะร้อนขึ้น
2. เมื่อให้แรงคงที่ในการเปลี่ยนรูปยาง ยางจะมีการหดตัวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

โดยกฎข้อแรกทางเทอร์โมไดนามิกส์สัมพันธ์กับปรากฏการณ์ดังกล่าวคือ

$$dU = dQ+dW$$

สมการที่ 1

เมื่อ dU คือการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดของพลังงานภายใน, dQ คือ ความร้อนในระบบ และ dW คืองานที่เกิดขึ้นเนื่องจากพลังงานภายนอก เริ่มต้นจากกฎข้อแรกดังกล่าวและสมมุติฐานหลายประการทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างแรง การดึงยืดและอุณหภูมิของยางสามารถเขียนได้ดังนี้

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$$

สมการที่ 2

เมื่อ F คือแรงที่กระทำจากภายนอก, l เป็นความยาวของยาง, T คืออุณหภูมิของทั้งระบบขณะนั้น และ S คือ Entropy หรือ ความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลของยาง

โดยในเทอมแรกของสมการนี้จะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของพลังงานภายในเนื่องจากการยืดของยาง และเทอมที่สองจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลง entropy เนื่องจากการยืดของยาง ซึ่งจากเทอร์โมไดนามิกส์พบว่า

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$$

สมการที่ 3

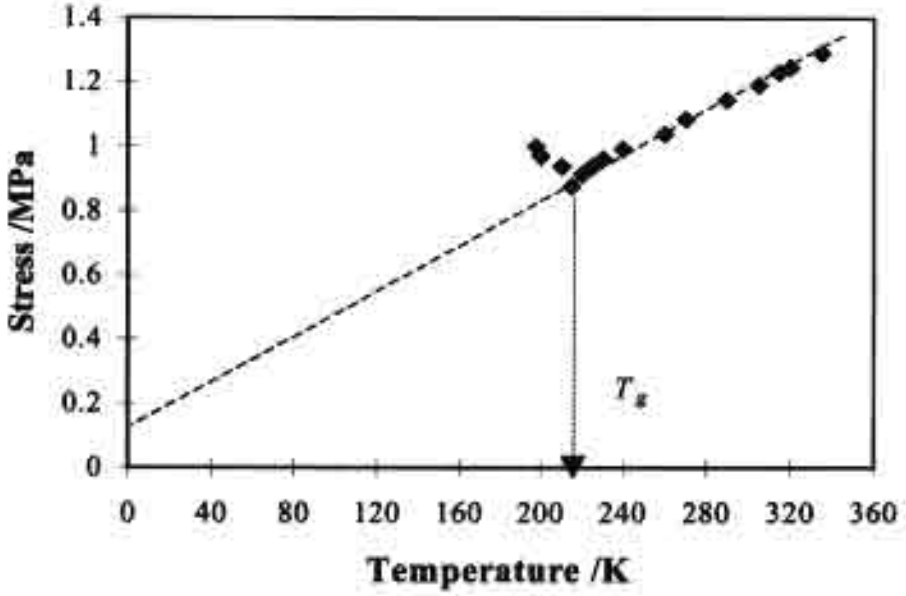
ซึ่งจะทำให้สมการที่ 2 สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l$$

สมการที่ 4

โดย TRELOAR[4] พบความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและแรงซึ่งผลการศึกษาแสดงในรูปที่ 1.2 โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงกว่า T_g ของยางความสัมพันธ์ดังกล่าวเป็นความสัมพันธ์เส้นตรงและสามารถหาค่าแรงดึงที่

เป็นศูนย์ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ที่ศูนย์เช่นกัน ซึ่งเป็นการแสดงว่าการเปลี่ยนแปลง Entropy เนื่องจากการดึงไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวอาจมีความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยมาจากการขยายตัวของยางเนื่องมาจากความร้อน



รูปที่ 1.2 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงและอุณหภูมิ

นอกเหนือจากทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วทฤษฎีที่ใช้ควบคู่กันเพื่อหาพารามิเตอร์พื้นฐานในการศึกษาทางวิศวกรรมของยางได้แก่ Statistical theory of rubber deformation ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเพื่อความง่ายและสะดวกต่อความเข้าใจจะขอกล่าวถึง Guassian statistical theory หรือ นีโอฮุคเคียน ทฤษฎีดังกล่าวจะสามารถใช้ได้ดีเมื่อยางถูกยืดไม่เกินหนึ่งในสามของความยาวของโมเลกุล

Statistical theory of rubber deformation

ทฤษฎี Statistical theory of rubber deformation ได้ถูกพัฒนาบนพื้นฐานทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยในเบื้องต้นได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่ออธิบายพฤติกรรมของโมเลกุลสายเดี่ยวที่มีความยาว โดยพื้นฐานของทฤษฎีนั้นใช้ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลตัวอย่างเป็นแบบ Random coil โดยพบว่า entropy ของระบบจะลดลงเนื่องจากการเพื่อขึ้นของการดึงยืดของยาง ซึ่งจากทฤษฎีดังกล่าวสามารถเขียนความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Delta S = -\frac{1}{2} N k_b \left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \right)$$

สมการที่ 5

ซึ่ง N คือ จำนวนของสายโมเลกุลใน 1 หน่วยปริมาตร, k_b คือ ค่าคงที่ Botzeman และ λ คือ ค่า Extension ratio สมการที่ 5 สามารถเขียนใหม่อยู่ในรูป

$$W = -\frac{1}{2}Nk_bT\left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3\right)$$

สมการที่ 6

โดย

$$W = -T\Delta S$$

สมการที่ 7

ซึ่งในกรณีที่การศึกษาเป็นแบบ uni-axial tension สามารถทำให้สมการอยู่ในรูปที่ง่ายขึ้นได้ดังนี้

$$F = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

สมการที่ 8

เมื่อ G คือค่า Shear Modulusซึ่งสมการดังกล่าวมีความสำคัญอย่างยิ่งในการหาความแข็งแรงของยางเมื่อถูกยืดยึด

1.2 Swelling of Elastomer

จากที่กล่าวมาแล้วว่าสมบัติของยางนอกจากจะขึ้นกับสูตรในการผสมยางแล้วยังขึ้นกับสภาวะในการใช้งานด้วย ในผลิตภัณฑ์บางชนิดจำเป็นต้องผสมน้ำมันลงในยาง Compound ด้วยโดยพบว่าในสภาวะที่ยางมีน้ำมันจะส่งผลต่อสมบัติเช่น สมบัติการรับแรง ความล้าของยางเนื่องจากการพับงอ สมบัติการนำไฟฟ้าโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณน้ำมันมีมากขึ้น โดยกระบวนการบวมน้ำมันของยางเป็นไปตามทฤษฎีของ FICK และ FOURIER' โดยกฎนั้นกล่าวว่า มวลสารในการเคลื่อนที่ผ่านกันนั้นขึ้นกับความแตกต่างของความเข้มข้นระหว่าง 2 จุดในการเคลื่อนที่ของสารละลาย

$$R_i = -D\frac{\partial c}{\partial x}$$

สมการที่ 9

โดย R_i คือ อัตราการเคลื่อนที่ของมวลสารผ่าน 1 หน่วยของพื้นที่, D คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่, c คือความเข้มข้นของสารละลาย และ x คือทิศทางในการแพร่ของสารละลาย

กฎข้อที่ 2 ในการแพร่นั้นตั้งอยู่บนสมดุลของมวลสารในระบบ ซึ่งในระบบที่มียางเป็นวัสดุเราสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

สมการที่ 10

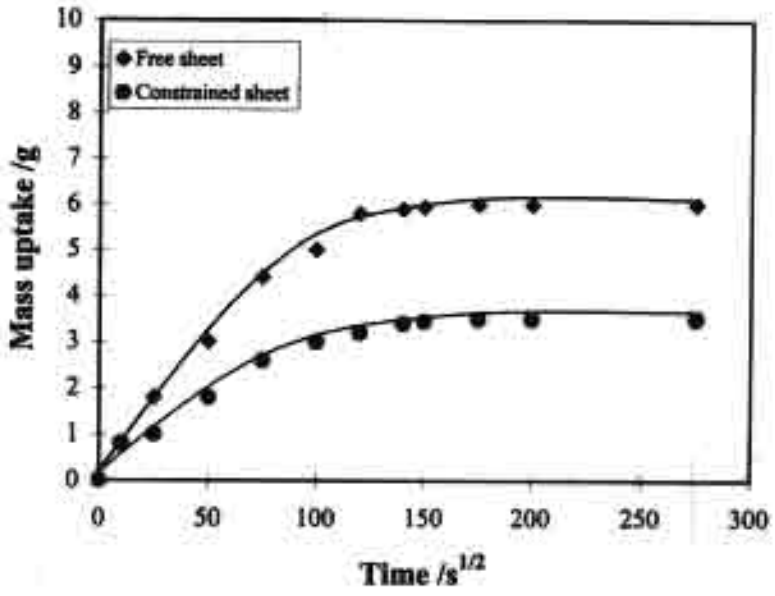
โดยกฎทั้ง 2 ข้อนี้ใช้อธิบายการแพร่ของสารละลายในยางเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_g ของยาง โดยเมื่อทำให้สมการง่ายขึ้นโดยใช้ตัวอย่างของยางแผ่นที่แช่อยู่ในสารละลายโดยในสถานะเริ่มต้นของการบวมนั้นสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{l_2}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}$$

สมการที่ 11

โดย M_t คือปริมาณของสารละลายที่เวลา t, M_∞ คือปริมาณของสารละลายที่ถูกดูดซึมที่สมดุลของการบวมของยาง และ l_2 คือ ความหนาครึ่งหนึ่งของยางแผ่นที่ทำการทดลอง

จากทฤษฎีดังกล่าวพบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายซึ่งความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในสมการที่ 11 เป็นค่าเฉลี่ยของความเข้มข้น ซึ่งสำหรับ good solvent อย่างเช่นน้ำมัน การดูดซึมน้ำมันของยางจะทำได้ในปริมาณที่ค่อนข้างมากซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของน้ำมันที่ดูดซึมในยางกับเวลาสามารถแสดงได้ในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำมันที่ดูดซึมกับเวลา[5]

จากการที่มีน้ำมันในองค์ประกอบของยางทำให้ทฤษฎี Statistical of rubber like elasticity เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการที่ยางรับแรงขณะที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ ยางจะถูกทำให้เปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากแรงภายนอกและน้ำมันที่เข้าไปแยกโมเลกุลของยางให้ออกจากกัน ทำให้ค่าพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเปลี่ยนไปดังนี้

$$W = -\frac{1}{2}Nk_bTv_r^{\frac{1}{3}}\left(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3\right)$$

สมการที่ 12

v_r คือ rubber volume fraction โดย ค่าโมดูลัสของยางที่บวมน้ำมัน (G_s)จะมีค่าเป็น

$$G_s = \frac{\rho RT}{M_c}v_r^{\frac{1}{3}}$$

สมการที่ 13

ยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในปริมาณมากพอสมควรคือ 10 – 30 phr (Oil-extended rubber) เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำอย่างเช่น ยางรถยนต์ในประเทศที่มีอากาศหนาวเพราะจะมีคุณสมบัติในการยึดเกาะถนนที่เปียกได้ดี ซึ่งสมบัติดังกล่าวของยางธรรมชาติมีค่าดีกว่าในยางสังเคราะห์ IR อยู่แล้วเมื่อใส่น้ำมันจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพมากขึ้นและยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตด้วยแต่อย่างไรก็ตามการใส่น้ำมันจะมีส่วนในการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Crosslking Density ของยางซึ่งจะทำให้การตรวจสอบค่าดังกล่าวมีความซับซ้อนในการตรวจสอบโดยวิธีมาตรฐาน

1.3 Dynamic Mechanical Properties

เมื่อกล่าวถึง Dynamic mechanical properties หรือสมบัติทางพลศาสตร์ จะหมายถึงสมบัติซึ่งเกิดจากการตอบสนองของวัสดุต่อแรงหรือการเปลี่ยนแปลงรูปร่างตลอดเวลา โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวมิได้ทำให้วัสดุถูกทำลายหรือเปลี่ยนสภาพไปอย่างถาวร โดยพบว่าในระบบที่เป็น Linear Viscoelastic นั้นขณะที่วัสดุถูกกระทำจากแรงที่มีช่วงความถี่หนึ่ง การเปลี่ยนแปลงรูปร่างจะเกิดขึ้นหลังจากวัสดุได้รับแรงเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลมาจากที่วัสดุใช้พลังงานส่วนหนึ่งในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโมเลกุลทำให้ตอบสนองต่อแรงที่เข้ามาช้าลง ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยางเนื่องจากการดึงยืด (Strain) ซึ่งแสดงในรูป 1.4 สามารถแสดงได้ว่า

$$e = e_0 \sin \omega t$$

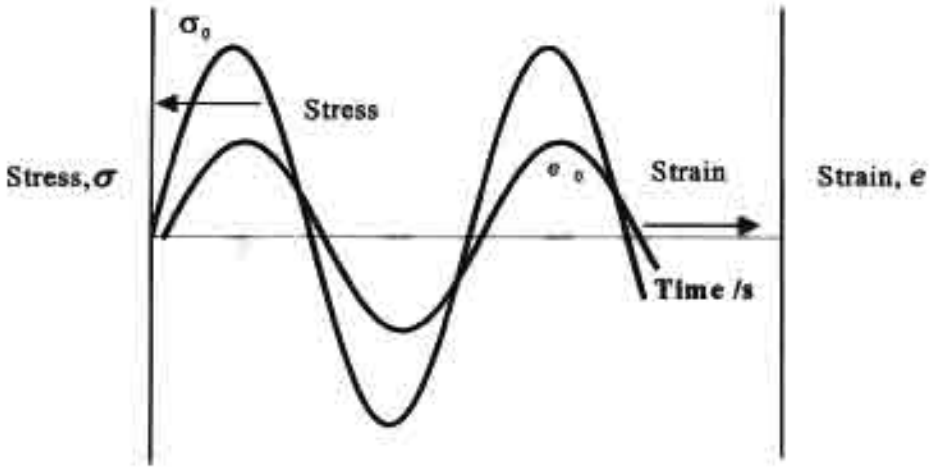
สมการที่ 14

ซึ่ง ω คือความถี่เชิงมุม และ t คือเวลา โดยแรง σ ที่ทำให้เกิด strain ดังกล่าวสามารถพิจารณาได้ดังสมการ

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

สมการที่ 15

โดย δ เป็น Phase angle ที่แตกต่างกันระหว่าง stress และ strain



รูปที่ 1.4 การเคลื่อนที่ของคลื่นทางพลศาสตร์

จากสมการที่ 14 และ สมการที่ 15 สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้อยู่ในรูป

$$\sigma = e_0\left(\frac{\sigma_0}{e_0}\cos\delta\sin\omega t + \frac{\sigma_0}{e_0}\sin\delta\cos\omega t\right)$$

สมการที่ 16

จากสมการดังกล่าวสามารถพิจารณาออกได้เป็นสองส่วนคือ ส่วนที่ In-phase กับแรง และส่วนที่ Out of Phase กับแรงซึ่งทำให้สมการที่ 16 สามารถเขียนได้อยู่ในรูป

$$E^* = E' + iE''$$

สมการที่ 17

ซึ่งทำให้

$$E' = \frac{\sigma_0}{e_0}\cos\delta$$ สมการที่ 18

สมการที่ 19

$$E'' = \frac{\sigma_0}{e_0}\sin\delta$$

โดย E^* คือ Complex Modulus , E' คือ dynamic storage modulus และ E'' คือ dynamic loss modulus ซึ่งค่าทั้งสองเป็นค่า Absolute ของแต่ละชนิดเมื่อต้องการเปรียบเทียบสมบัติทางพลศาสตร์ระหว่างวัสดุนิยมใช้ค่า tanδ ซึ่งสามารถหาได้จาก

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$ สมการที่ 20

ในการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์นั้นเครื่องมือที่ใช้ในปัจจุบันมีหลายชนิดแต่ยังไม่มีเครื่องมือใดเป็นมาตรฐานที่สามารถนำมาใช้งานกับวัสดุทุกประเภทเนื่องจาก Parameter ในการศึกษานั้นมีความแตกต่างกันมาก เช่น ความถี่ในช่วงที่ศึกษาหรือแอมปลิจูดในการศึกษาต่างกัน ซึ่งโดยทั่วไปเครื่องมือที่ศึกษาสามารถแบ่งออกเป็นสองพวกใหญ่ๆ ซึ่งตั้งอยู่บนพื้นฐานของลักษณะในการสั่นของวัสดุ[10] ซึ่งได้แก่ เครื่องมือในกลุ่ม Free Vibration และเครื่องมือในกลุ่ม Force Vibration

- Free Vibration

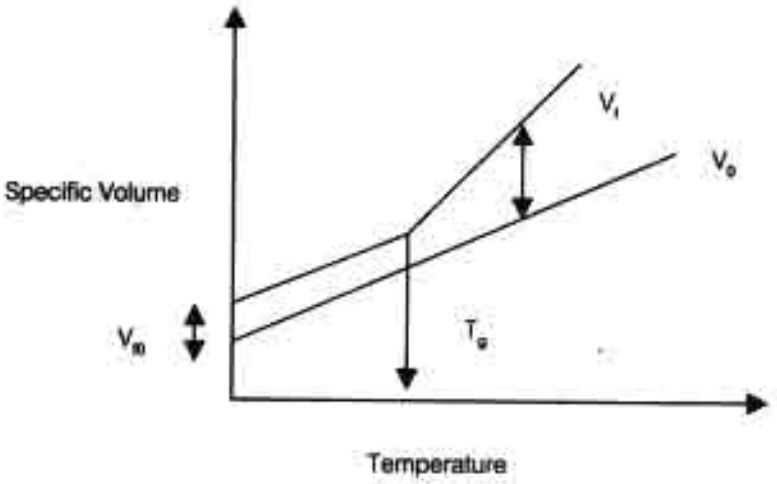
Free vibration เป็นลักษณะการสั่นเมื่อวัสดุถูกปล่อยให้สั่นด้วยความถี่ธรรมชาติและ Amplitude ของการสั่นลดลงกับเวลาเนื่องจากการสูญเสียพลังงาน(Damping)ของโมเลกุล โดย Torsion Pendulum เป็นตัวอย่างหนึ่งของเครื่องมือลักษณะดังกล่าว เครื่องมือประเภทนี้เป็นเครื่องมือที่โดยส่วนใหญ่ถูกสร้างขึ้นเพื่อวัตถุประสงค์ในการศึกษาพิเศษอย่างใดอย่างหนึ่งที่ไม่ได้ใช้ทั่วๆ ไป โดยเครื่องมือที่ใช้หลักการ Free vibration นี้ถูกเลือกใช้ในการวิจัยครั้งนี้เนื่องจากเหมาะสมสำหรับยางที่มีความยาวและสามารถศึกษาค่อนข้างดีในตัวอย่างที่มีค่า Damping ต่ำ

- Force Vibration

โดยทั่วๆไปเครื่องมือที่มีหลักการแบบ Force vibration ใช้ทั่วไปในการวิจัยและทางอุตสาหกรรม เครื่องมือที่รู้จักทั่วไปได้แก่ Servo-Hydraulic ซึ่งเป็นเครื่องมือที่สามารถให้แรงเป็นจังหวะและคลื่นได้สามารถศึกษาตลอบคลุมความถี่และอุณหภูมิค่อนข้างกว้างแต่มีปัญหาที่มีเสียงค่อนข้างดังและค่าใช้จ่ายในการใช้ค่อนข้างสูงเครื่องมืออีกชนิดที่นิยมใช้ได้แก่ DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) ซึ่งจะพบเครื่องมือประเภทนี้ในงานวิจัยในวงการวิชาการและหน่วยวิจัยและพัฒนาในภาคอุตสาหกรรม แต่เครื่องมือดังกล่าวไม่เหมาะสมสำหรับวัสดุที่มีความอ่อนตัวสูงและมีค่า Tan δ ต่ำ

1.4 Free Volume Theory[11]

Free volume เป็นทฤษฎีที่โดยทั่วไปสามารถใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทั่วไปของพอลิเมอร์อย่างเช่น Glass Transition Temperature (T_g) โดยหลักการนี้เป็นการจำลองการเคลื่อนไหวของโมเลกุลในลักษณะของของเหลวแต่นำมาปรับใช้กับกับพอลิเมอร์ Free volume เป็นที่ว่างในวัสดุพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งหรือของเหลวที่ไม่ได้ถูกจับจองโดยโมเลกุลของพอลิเมอร์ เช่น ส่วนที่ว่างระหว่างโมเลกุล ในสภาวะที่พอลิเมอร์ประพฤติตัวคล้ายของเหลว ส่วนที่เป็นที่ว่างจะมีค่ามากทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนไหวไปมาอย่างอิสระ แต่เมื่ออุณหภูมิลดลง จะส่งผลถึงพลังงานความร้อนที่จะแปรเปลี่ยนเป็นพลังงานในการเคลื่อนที่ลดลง และเมื่ออุณหภูมิลดลงมากๆ Free volume ก็จะลดลงจนกระทั่งมี Free volume ไม่เพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวกับอุณหภูมิสามารถนำมาใช้อธิบาย T_g ของพอลิเมอร์ได้



รูปที่ 1.5 ความสัมพันธ์ของ Specific Volume ของพอลิเมอร์กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ[12]

จากรูปที่ 1.5 เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงกว่า T_g ค่า Specific Volume ของพอลิเมอร์จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งค่า Free volume คือ ค่า V_{fo}-V_o และ Free volume ที่เกิดขึ้นไม่เพียงพอต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเมื่อได้รับพลังงานจากภายนอกทำให้พอลิเมอร์แสดงลักษณะแบบของแข็ง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณของ Free volume มากขึ้นและโมเลกุลก็มีพลังงานมากขึ้นในการเคลื่อนที่ทำให้โมเลกุลเริ่มเคลื่อนที่และประพฤติตัวคล้ายของเหลว โดยประมาณ Free volume สามารถคำนวนได้ดังสมการต่อไปนี้

$$f_g = 0.025 + \Delta\alpha(T - T_g)$$

สมการที่ 21

โดย f คือ ปริมาณ fractional free volume, f_g เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรของ Free volume ที่อุณหภูมินั้นเทียบกับปริมาตรทั้งหมดและ α_f เป็นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของพอลิเมอร์นั้นๆ

นอกเหนือจากการที่สามารถใช้ทฤษฎี Free volume อธิบาย Glass transition temperature ได้แล้ว K.Akutagawa ยังได้พัฒนาการนำทฤษฎีนี้มาใช้ในการทำนายการสูญเสียพลังงานเนื่องมาจากการรับแรงทางพลศาสตร์ภายในระบบของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ[13] การที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในยาง ทำให้เพิ่มปริมาณ Free volume แก่ระบบ ซึ่งโดยปกติในของเหลวจะมี Free volume มากกว่าของแข็งทำให้เมื่อใส่น้ำมันลงในยาง จะเป็นการเพิ่มปริมาตรของพื้นที่ว่าง ซึ่งทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่เข้าไปทำให้ค่าการสูญเสียพลังงานในการรับแรงทางพลศาสตร์ (Dynamic loss modulus) มีค่าลดลง โดยสามารถทำนายการลดลงเนื่องจากน้ำมันได้ดังสมการต่อไปนี้

$$E_r'' = E_0'' v_r \left(\frac{1 + k v_r (1 - v_r)}{f_0 v_r + f_L (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_0} \right)$$

สมการที่ 22

โดย E_r'' เป็นค่า Dynamic loss modulus ของยางที่ปริมาณน้ำมันเป็นส่วนผสมอยู่ E_0'' เป็นค่า Dynamic loss modulus ของยางที่ไม่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ V_r คือสัดส่วนของปริมาตรของยางในยางที่มีน้ำมัน f_0 เป็นปริมาณ Free volume ของยางและ f_L คือปริมาณ Free volume ของน้ำมัน

การศึกษาโครงการนี้เพื่อทำความเข้าใจและสามารถทำนายสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะที่ถูกดึงยืด โดยศึกษาตัวแปรต่างๆเช่น ชนิดของยาง ปริมาณเขม่าดำ และปัจจัยภายนอก เพื่อนำผลที่ได้มาประมวลเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวกับสมบัติทางพลศาสตร์

โดยวัตถุประสงค์สามารถแบ่งเป็นหัวข้อประเด็นศึกษาได้ดังนี้

1.1 ทำความเข้าใจผลของน้ำมันต่อโครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์

1.2 ศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบเพื่อนำผลมาประมวลหาสมการที่เหมาะสมในการทำนายสมบัติทางพลศาสตร์ของยาง โดยสนใจศึกษา

- ผลของปริมาณเขม่าดำ
- ผลของชนิดของเขม่าดำ
- ชนิดของยาง
- ปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย (Crosslink Density)
- ชนิดของน้ำมัน
- ผลของความยาวในการดึงยืด

บทที่ 2
วิธีทำการทดลอง

2.1 ยางคอมพาวด์

ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์หลายชนิดซึ่งสูตรยางและสารเคมีที่ใช้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1-2.4 ได้ถูกเลือกใช้ในการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์นี้ โดยยางและสารเคมีถูกนำมาผสมให้เข้ากันในเครื่องผสมระบบปิด (Internal Mixer) ที่มีความจุของห้องผสมเท่ากับ 1 ลิตร โดยปริมาณของยางและสารเคมีที่นำมาผสมมีสัดส่วนเป็นร้อยละ 70 ของความจุของห้องผสม นอกจากนี้ในการผสมได้ทำการควบคุมอุณหภูมิตลอดการผสมให้อยู่ในช่วง 40-50 องศาเซลเซียส นอกเหนือจากอุณหภูมิแล้ว ความเร็วรอบในการผสมซึ่งมีผลต่อการเข้ากันของสารเคมีและยาง รวมถึงการกระจายตัวของสารเคมีในยางได้ถูกควบคุมไว้ที่ 50 รอบต่อนาที ซึ่งความเร็วรอบของการผสมและอุณหภูมิที่ควบคุมนี้ได้ทำการศึกษามาก่อนสำหรับเครื่องผสมนี้แล้วว่าทำให้คุณภาพของยางทั้งในแง่การกระจายตัวของสารเคมีและสมบัติเชิงกลมีประสิทธิภาพสูงสุด

ตารางที่ 2.1 ยาง สารเคมี และสูตรที่ใช้ในการผสมยางเพื่อศึกษาผลของเขม่าดำต่อยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์รวมถึงผลของปริมาณน้ำมันต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยาง

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ*	100	0	0	0	0
ยาง SBR (Styrene Butadience rubber)	0	100	0	0	0
ยาง IR (Isoprene Rubber)	0	0	100	0	0
ยาง NBR (Acrylonitrile Butadience Rubber)	0	0	0	100	0
ยาง DPNR (Deproteinised Natural Rubber)	0	0	0	0	100
เขม่าดำ (N330)	0-60	0-60	0-60	0-60	0-60
Anticoxidant (6PPD)	3	3	3	3	3
Di-cumyl Peroxide (DCP)	1	1	1	1	1

*ในกรณีทั่วไปใช้ยาง STR 5L แต่ในการเปรียบเทียบกับ DPNR ใช้ยางที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติโดยตรง (wNR)

ตารางที่ 2.2 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษาผลของชนิดของเขม่าดำต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยางเมื่อมีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในสภาวะดึงยืด

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ (STR5L)	100	100	100	100	100
เขม่าดำ N220	30	0	0	0	0
เขม่าดำ N330	0	30	0	0	0
เขม่าดำ N550	0	0	30	0	0
เขม่าดำ N660	0	0	0	30	0
เขม่าดำ N776	0	0	0	0	30
Antioxidant (6PPD)	3	3	3	3	3
Di-cumyl Peroxide (DCP)	1	1	1	1	1

ตารางที่ 2.3 สูตรยางในการศึกษาผลของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่อสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ (STR5L)	100	100	100	100
Antioxidant (6PPD)	3	3	3	3
Di-cumyl Peroxide (DCP)	1	1.5	2	2.5

ตารางที่ 2.4 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษาผลของการใส่น้ำมันก่อนและหลังการผสมต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ (STR5L)	100	0	0
ยาง DPNR	0	100	0
ยาง NBR	0	0	100
Antioxidant (6PPD)	3	3	3
Di-cumyl Peroxide (DCP)	1	1	1

(กรณีที่ผสมน้ำมันในระหว่างการผสมใช้น้ำมันที่มีความหนืด 0.37 Pa.s ปริมาณ 0-25 phr)

ยางคอมพาวด์ที่ได้จะนำมาศึกษาเวลาในการขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสโดยใช้เครื่อง Oscillating Disc Rheometer MONSANTO 100S (ODR) ซึ่งขึ้นงานตัวอย่างตัวอย่างที่ทดสอบเวลาในการวัลคาไนซ์จะถูกนำมาวัด ความถ่วงจำเพาะและสมบัติการไหลเพื่อควบคุมปริมาณสารเสริมแรงที่ผสมในยางให้มีค่าเท่ากันตลอด เมื่อได้ยางที่มีสารเคมีผสมตามที่ต้องการแล้วจึงนำยางคอมพาวด์ไปขึ้นรูปซึ่งขนาดในการขึ้นรูปคือ 150x150x1 ลูกบาศก์มิลลิเมตรโดยใช้เครื่องอัดภายใต้แรงดัน โดยควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 160 องศาเซลเซียส และความดันในการอัด โดยเวลาในการอัดภายใต้อุณหภูมิใช้ตามผลที่หาได้จากการศึกษาโดยใช้เครื่อง ODR เมื่อได้ยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์แล้ว ยางส่วนหนึ่งจะถูกนำมาศึกษาโครงสร้างปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย (Crosslink Density) และของยาง เพื่อควบคุมให้มีความใกล้เคียงกันตลอดการศึกษาเพื่อป้องกันความแปรปรวนจาก crosslink density ที่ส่งผลต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของการศึกษา ยกเว้นการศึกษาผลของปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่อสมบัติทางพลศาสตร์

2.2 การเตรียมยาง Deprotinised NR จากน้ำยางธรรมชาติ[14]

นำยางผสมกับ Sodium dodecyl sylphate (SDS) ในอัตราส่วน 50:50 โดยเตรียม SDS ความเข้มข้น 0.1 w/v หลังจากนั้นผสม Emzyme X-100 ที่มีความเข้มข้น 0.04 w/v ลงในส่วนผสมของน้ำยางธรรมชาติ หลังจากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำน้ำยางที่ได้มาทำการปั่นแยก (Centrifuged) ที่ความเร็ว 13,000 รอบต่อนาที (rmp) เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำเนื้อยางที่แยกออกมาได้ละลายใน SDS ในอัตราส่วนเท่าเดิมแล้วนำไปปั่นแยกอีกครั้งที่ความเร็วรอบและระยะเวลาในการปั่นแยกเท่าเดิม นำเนื้อยางที่ได้จากการปั่นแยกทั้งสองครั้งนี้มาทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งยางแห้งแล้วนำยางดังกล่าวไปใช้ในการผสมต่อไป ในกรณีที่ต้องเก็บยางดังกล่าวเพื่อใช้จำเป็นต้องเก็บยางดังกล่าวไว้ในที่ที่ไม่มีแสงสว่างและที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 4 องศาเซลเซียส เพื่อให้แน่ใจว่าได้แยกเอาโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาตินั้น จึงได้ใช้การหาปริมาณไนโตรเจนเป็นการตรวจสอบปริมาณโปรตีน โดยการหาปริมาณ N_2 สามารถทำได้โดยใช้วิธี Kjeldahl ดังแสดงวิธีทำการทดลองดังนี้

2.3 วิธีการหาปริมาณไนโตรเจนโดย Kjeldahl method

ในการศึกษาปริมาณไนโตรเจนสำหรับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่แยกส่วนของโปรตีนออกมีการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างและการเติมสารเคมีที่แตกต่างกันดังนี้

สำหรับยางธรรมชาติเตรียมชิ้นงานยางที่มีน้ำหนัก 0.1 กรัมโดยละเอียดใส่ตัว Catalyst 0.65 กรัมซึ่งตัว Catalyst ประกอบไปด้วย K_2SO_4 15 ส่วน : $CuSO_4$ 2 ส่วน : Se Powder 1 ส่วน แล้วทำส่วนผสมทั้งหมดให้เป็นสารละลายโดยใช้ Conc. H_2SO_4 2.5 ml แล้วนำส่วนผสมทั้งหมดใส่ลงใน micro-kjeldahl flask สำหรับยางธรรมชาติที่ไม่มีโปรตีนเป็นองค์ประกอบนั้นเตรียมชิ้นงานยางที่มีน้ำหนัก 0.25 กรัมโดยละเอียดใส่ตัว Catalyst 0.80 กรัมซึ่งตัว Catalyst ประกอบไปด้วย K_2SO_4 15 ส่วน : $CuSO_4$ 2 ส่วน : Se Powder 1 ส่วน แล้วทำส่วนผสมทั้งหมดให้เป็นสารละลายโดยใช้ Conc. H_2SO_4 4.5 ml แล้วนำส่วนผสมทั้งหมดใส่ลงใน micro-kjeldahl

flask เมื่อได้สารละลายของยางตัวอย่างแล้วนำไปย่อยสลายยาง(digest) ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียสจนกระทั่งได้สารสีเขียวใสซึ่งใช้เวลาประมาณ 2-3 ชั่วโมงขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง นำสารที่ digest เสร็จแล้วเตรียมไว้สำหรับหาปริมาณไนโตรเจนโดยนำไปกลั่นโดยในการกลั่นนั้นมีวิธีการดังนี้คือ

เริ่มต้นด้วยการเติมน้ำกลั่นลงในเครื่องกลั่นแล้วให้ความร้อนจนกระทั่งน้ำเดือดแล้วทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้ไอน้ำผ่านเครื่องกลั่นแล้วควบแน่นออกมาเป็นหยดน้ำที่ปลาย Condenser เพื่อทำความสะอาดเครื่องกลั่นก่อนทำการทดลอง

หลังจากนั้นเตรียมสาร Boric acid โดยเตรียม 2% w/v 10 ml ลงใน Conical Flask ขนาด 125 ml เติม indicator 2-3 หยดแล้วนำ Flask ไปวางไว้ที่ปลาย Condenser โดยให้ปลาย Condenser จุ่มในสารละลาย Boric acid

เติม NaOH 67% w/v 10 ml ลงในเครื่องกลั่นแล้วเติมน้ำกลั่นเล็กน้อยลงไปเพื่อทำการล้างบริเวณที่เติม NaOH

เติมน้ำกลั่นลงในสารที่ digest ได้เล็กน้อยเพื่อละลายเกลือที่อาจเกิดขึ้นแล้วเติมสารละลายที่ digest แล้วลงในเครื่องกลั่นเพื่อทำปฏิกิริยากับ NaOH ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาไนโตรเจนจะเปลี่ยนรูปอยู่ในสภาพของ Gas NH_3 ซึ่งจะออกไปทำปฏิกิริยากับ Boric acid ที่รออยู่ที่ปลาย Condenser โดยปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นประมาณ 10 นาที

นำสารละลายที่เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นสีเขียวนำไป titrate กับ std H_2SO_4 โดยหาปริมาณของ H_2SO_4 ที่ใช้จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีม่วง

โดยในการปริมาณไนโตรเจนสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\%N = \frac{(V_2 - V_1)N \times 0.014 \times 100}{W}$$

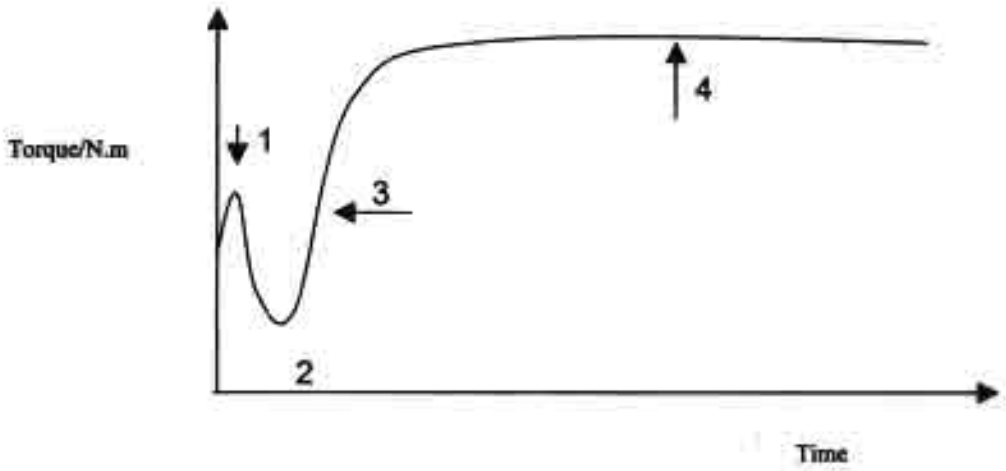
สมการที่ 21

โดย N คือ ความเข้มข้นของ std H_2SO_4, $V1_j$ คือปริมาตรของ std H_2SO_4ที่ใช้ในการ titrate ของ Blank, $V2_j$ คือปริมาตรของ std H_2SO_4ที่ใช้ในการ titrate ของ Sample และ W_j คือ น้ำหนักของชิ้นยางที่ใช้

2.4 การใช้เครื่อง Oscillating Disc Rheometer

เครื่อง Oscillating Disc Rheometer ถูกใช้ในการศึกษาครั้งนี้เพื่อหาระยะเวลาในการขึ้นรูปที่อุณหภูมิที่กำหนดโดยอาศัยหลักการของความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานยางเนื่องจากการเกิด Crosslink เมื่อเวลาผ่านไป โดยหลักการทำงานเป็นดังนี้ ชิ้นงานยางจะถูกวางอยู่บน Disc ขนาดเล็กซึ่งต่อโดยตรงกับตัววัดการเปลี่ยนไปของ

แรง โดย Disc ดังกล่าวจะสามารถเคลื่อนที่ไปกลับด้วยมุมองศาในการเคลื่อนที่ต่ำ เมื่อยางที่ควบคุมภายใต้อุณหภูมิค่าหนึ่งวางอยู่บน Disc ดังกล่าวจะทำให้ค่าแรงเหวี่ยง (Torque) ที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.1 ในจุดที่ 1 เมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิที่สูงก่อนที่ Curing Agent จะเกิดการแตกตัวจะทำให้โมเลกุลยางเริ่มเกิดการเคลื่อนที่ทำให้ความหนืดลดลง แรงที่ใช้ในการบิด Disc ลดลงดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.1 จุดที่ 2 เมื่อ Curing Agent เริ่มแตกตัวยางก็จะแข็งขึ้นทำให้แรงที่ต้องใช้ในการบิด Disc เพิ่มขึ้นดังที่แสดงให้เห็นในรูปที่ 2.1 ช่วงที่ 3 จนกระทั่งการแตกตัวสมบูรณ์ความแข็งของยางไม่เพิ่มขึ้นค่า Torque ก็จะคงที่ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.1 ช่วงที่ 4



รูปที่ 2.1 Curing curve ที่ได้จากเครื่อง Oscillating Disc Rheometer

โดยในการศึกษาครั้งนี้ใช้ตัวอย่างยางน้ำหนัก 10 g อย่างน้อย 5 ตัวอย่างต่อ 1 ชนิดของยางในการทดสอบ โดยตัวแปรในการทดสอบเป็นดังนี้

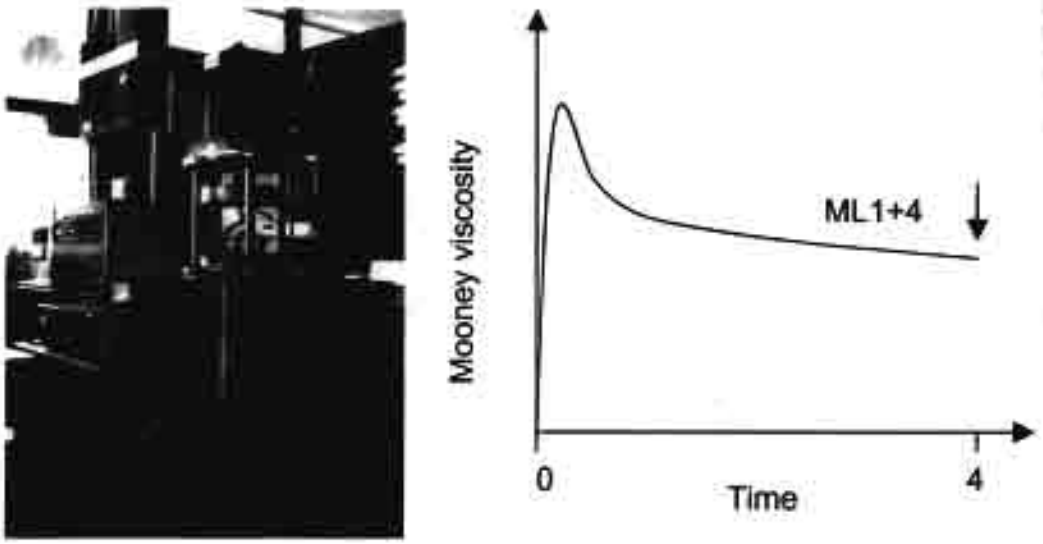
อุณหภูมิในการทดสอบ	160 ^{o}C
องศาในการVibrate ของ Disc	1^{o}

โดยจากการทดสอบจะใช้เวลาที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดการ Crosslink 100% (Torque สูงสุดมาเป็นเวลาในการขึ้นรูปของชิ้นงานยาง)

2.5 การใช้เครื่อง Mooney Viscometer

เครื่อง Mooney Viscometer ในการศึกษานี้ใช้ประโยชน์ในการเทียบความหนืดของยางที่เตรียมได้ทั้งสองชนิด เพื่อหาเวลาในการ Masticate ที่เหมาะสมเพื่อลดผลกระทบจากความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล โดยหลักการของเครื่อง Mooney Viscometer จะค่อนข้างใกล้เคียงกับ ODR แต่จะวัดความหนืดเนื่องจากการหมุน Rotor ไปโดยรอบ

ในการศึกษานี้ ทำการชั่งยางตัวอย่างน้ำหนัก 15 g จำนวน 2 ชิ้นประกบด้านบนและด้านล่างของ Rotor ก่อนที่จะนำไปวัดค่าความหนืดในเครื่อง Mooney Viscometer โดย Rotor ที่ใช้เป็น Rotor ขนาดใหญ่ทดสอบที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C โดยทิ้งในการทดสอบจะปล่อยให้ยางอยู่ในสภาวะอุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 1 นาทีก่อนที่ Rotor จะหมุน วัดค่าความหนืดหลังจาก Rotor หมุนไป 4 นาที (ML1+4) โดยลักษณะกราฟที่ได้เป็นดังรูป 2.2



รูปที่ 2.2 Curve Mooney viscosity ที่ได้จากเครื่อง Mooney Viscometer

2.6 การขึ้นรูปชิ้นงานยาง

ยางที่ได้จากการผสมจะนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานขนาด 150x150x2 mm^{3} ในแม่แบบภายในเครื่องอัดความดันที่ควบคุมความร้อน (Compression Moulding) โดยควบคุมความร้อนที่ 160 ^{o}C ใช้ระยะเวลาตามที่หาได้จากเครื่อง ODR โดยยางที่ทำการขึ้นรูปแล้วจะถูกเก็บไว้ในสถานที่ที่ไม่มีแสงเพื่อป้องกันการเกิด Degradation ถึงแม้จะมีการเติม Antioxidant ในยางแล้ว

2.7 การหาปริมาณ Crosslinking Density

ในการศึกษานี้เพื่อป้องกันผลที่จะเกิดจากความแตกต่างของปริมาณ Crossliking Density และผลของน้ำมันต่อ Crossliking density จึงจำเป็นต้องหาปริมาณ Crossliking Density ของยาง โดยปกติทั่วไปการหาปริมาณ Crosslinking density สามารถหาได้ 2 วิธีคือ วิธีการทางเคมี และ วิธีการทางฟิสิกส์ โดยในการศึกษาครั้งนี้ใช้ทั้ง 2 วิธี

วิธีการทางเคมี

หลักการในการหาปริมาณ Crossliking Density วิธีนี้คือยางที่มีปริมาณ Crosslink มากขึ้นเท่าไรการบวมสารละลายก็จะลดลงเท่านั้นเนื่องจากโมเลกุลจะถูกยึดมากขึ้นไม่สามารถเคลื่อนที่เนื่องจากแรงดันจากสารละลายที่ใส่ลงไปในยางได้โดยในการศึกษานี้สามารถหา Crosslinking Density ได้ดังนี้

ชั่งยางที่มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าประมาณ 0.5 g นำยางมาแช่ใน n-Decane แล้วหาความสัมพันธ์ระหว่างการดูดซึม n-Decane และเวลา และหาปริมาณ n-Decane ที่ยางสามารถบวมได้มากที่สุด(M_s) โดยในการศึกษาจะหาปริมาณของเนื้อยางที่อยู่ในยางที่บวมน้ำมัน(V_r)จากความสัมพันธ์

$$V_s = \frac{M_s}{\rho_{Decane}}$$

สมการที่ 22

เมื่อ V_s คือปริมาตรของ Decane ที่ดูดซับโดยยาง, ρ_{Decane} คือ ความหนาแน่นของ n-Decane ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.89g/cm^3

$$V_{rub} = \frac{M_{rub}}{\rho_r}$$

สมการที่ 23

เมื่อ V_{rub} คือปริมาตรของยางเริ่มต้น, M_{rub} คือน้ำหนักของยางเริ่มต้น และ ρ_r คือความหนาแน่นของยาง

$$V_r = \frac{V_{rub}}{V_{rub} + V_s}$$

สมการที่ 24

นำค่าอัตราส่วนของปริมาตรของเนื้อยางทั้งหมดในน้ำมัน (V_r)มาใช้ในสมการ Flory-Rehner equation เพื่อหาปริมาณ Crosslink density

$$ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2+2\rho_r V_0[x]V_r^{\frac{1}{3}} = 0$$

สมการที่ 25

เมื่อ V_0 คือ Molar volume ของ n-Decane ซึ่งมีค่า 195.88 cm^3, χ คือค่า interaction parameter ระหว่างยาง กับ n-Decane และ [X] คือค่า Crosslink Density

โดยทั่วไปในการแสดงปริมาณ Crosslink Density มักแสดงในรูปน้ำหนักโมเลกุลระหว่างจุด 2 จุดที่เกิด Crosslink (M_c) ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

$$M_c = \frac{1}{2[x]}$$

สมการที่ 26

วิธีการทางฟิสิกส์

ในการศึกษาหาปริมาณ Crosslink density โดยวิธีทางฟิสิกส์นั้น เป็นการหาความสัมพันธ์ระหว่างการต้านต่อแรงดึงของยางกับระยะที่ดึงยางชนิดนั้นออกไป Modulus ของยางจะสัมพันธ์กับปริมาณ Crosslink Density โดยอาศัย Mooney Equation ที่แสดงไว้ในสมการที่ 27 โดยในการศึกษานี้ใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง Stress กับ Strain ที่หาได้จากการดึงโดยใช้เครื่อง Instron ซึ่งจากกราฟดังกล่าวสามารถแปลงมาใช้สมการของ Mooney Equation ได้

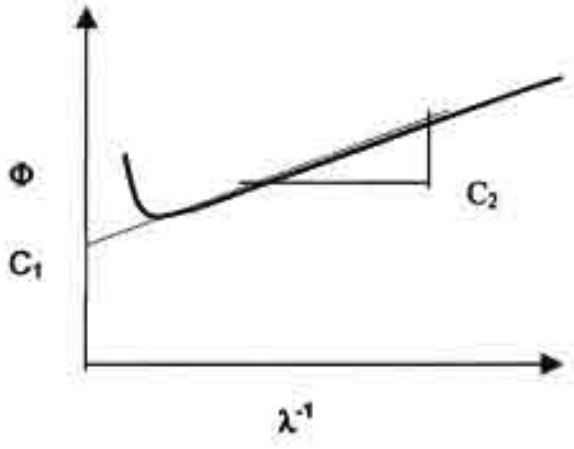
$$\Phi = \frac{F}{2A_0\left(\lambda-\lambda^{-2}\right)} = c_1 + \frac{c_2}{\lambda}$$

สมการที่ 27

โดย Φ เรียกว่า Reduced Stress, λ คือ ค่า Extension ratio, C_1และ C_2 เป็นค่าคงที่ของ Mooney ซึ่งค่า C_1 จะหาได้จากรูปที่ 2.3 และ มีความสัมพันธ์กับ Crosslink Density ดังสมการที่ 28

$$M_c = \frac{\rho RT}{2C_1}$$

สมการที่ 28



รูปที่ 2.3 Mooney plot สำหรับหาค่า Crosslink Density

2.8 การหาสมบัติการดูดซึมน้ำมัน

ลักษณะการหาสมบัติการดูดซึมน้ำมันเหมือนกับการหาปริมาณ Crosslink โดยใช้ธินิดของน้ำมันที่จะศึกษาเป็นสารละลายโดยในการศึกษานี้ นำยางน้ำหนัก 0.5 g ซึ่งมีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสมาชั่งน้ำหนักที่แน่นอนก่อนที่จะนำไปแช่ในน้ำมันที่เตรียมไว้ หลังจากนั้นจับเวลาโดยหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนไปกับเวลาเพื่อนำมาใช้เตรียมยางที่มีปริมาณน้ำมันต่างกัน โดยสมบัติของน้ำมันที่ใช้ในการศึกษานี้แสดงไว้ในตารางที่ 2.5 โดยจากการศึกษาจะได้ Equilibrium Swelling Curve ดังแสดงในรูปที่ 2.4

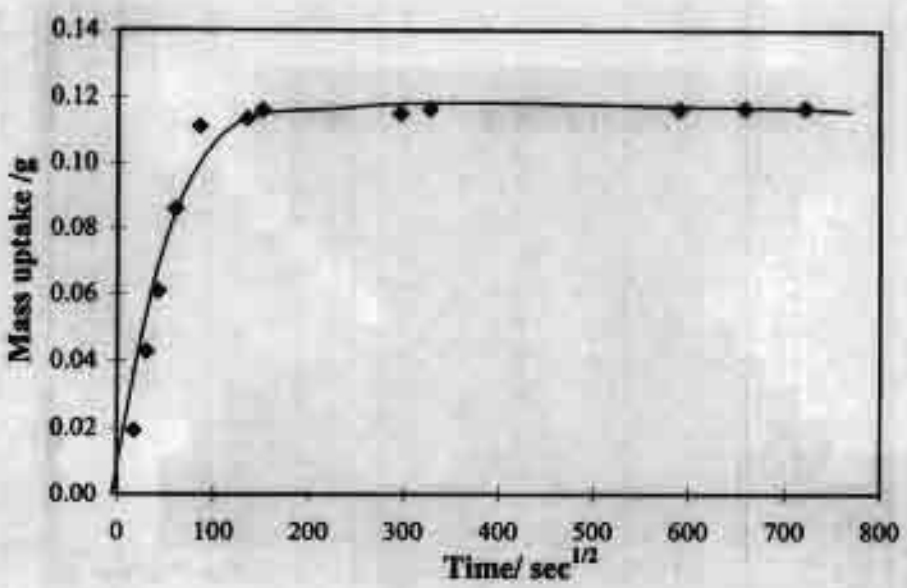
ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันที่ใช้ในการศึกษา

สมบัติของน้ำมัน	Aliphatic Oil
ASTM Type	103
Density 15°C, kg/l	0.901
Viscosity 100cc. CSI	3.7
Flash Point, °C	-42

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวเลือกเวลาที่เหมาะสมที่จะใช้ในการเตรียมยางที่มีปริมาณน้ำมันต่างๆกัน

2.9 การเตรียมยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ

ในการเตรียมยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบที่จะศึกษานั้นสามารถเตรียมได้โดย นำยางขนาด 75x75x1 mm^3 มาแช่ในอ่างที่มีน้ำมันตามระยะเวลาที่หาได้จากความสัมพันธ์ในหัวข้อที่ผ่านมา โดยชั่งน้ำหนักเริ่มต้นก่อนที่จะนำไปแช่น้ำมันและหลังจากที่แช่ตามระยะเวลาที่กำหนด นำยางมาซับกับกระดาษทิชชูแล้วเก็บไว้อย่างน้อย 3 วันก่อนที่จะนำมาชั่งน้ำหนักจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ และ Rubber Volume fraction สามารถหาได้โดยใช้สมการที่ 22-24



รูปที่ 2.4 Equilibrium Swelling ของยางในน้ำมัน

2.10 การหาสมบัติทางพลศาสตร์

สมบัติทางพลศาสตร์ในการศึกษาครั้งนี้เนื่องจากใช้ยางที่มีความนิ่มตัวสูงและมีน้ำมันเป็นองค์ประกอบทำให้ต้องใช้เครื่องมือทดสอบที่ต้องประดิษฐ์ขึ้นเอง โดยเครื่องมือที่สร้างขึ้นคือเครื่อง Oscillating Beam โดยลักษณะของเครื่องดังกล่าวแสดงไว้ในรูป ที่ 2.5

Oscillating beam

Oscillating beam เป็น Balance Beam ที่สร้างขึ้นเพื่อวัตถุประสงค์เพื่อให้สั่นด้วยความถี่ของส่วนยางที่ยึดเกาะติดอยู่กับ grip ด้านขวาของ beam ส่วนทางด้านขวาของ Beam เป็นแผ่นทองแดงซึ่งแผ่นทองแดงนี้ใช้เป็น reference สำหรับ inductive transducer เพื่อวัดระยะระหว่าง inductive transducer กับแผ่นทองแดงซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อยางสั่น ค่าความเฉื่อยของ Beam มีผลอย่างมากต่อการหาสมบัติทางพลศาสตร์ น้ำหนักที่ทั้งสองด้านของ Beam สามารถเปลี่ยนได้โดยมีน้ำหนักตั้งแต่ 0-100 g และความยาวจากกึ่งกลางของ Beam จนถึง Grip ที่ยางติดอยู่มีระยะ 56 mm

รูปที่ 2.5 เครื่องมือในการตรวจสอบสมบัติทางพลศาสตร์[13,15,16]

Power Generator (0-30 V)

Power Generator ใช้เปลี่ยนกระแสปกติ 220 V เป็นกระแสที่มีศักย์ไฟฟ้าประมาณ 12 V ซึ่งใช้สำหรับ Inductive Transducer

Inductive Transducer

เป็นเครื่องมือที่ใช้ตรวจจับโลหะ โดยระยะทางระหว่างโลหะทองแดงและ Inductive Transducer จะอยู่ในรูปกระแสไฟฟ้าโดย Output ที่ได้ก็จะเป็นกระแส แต่เนื่องจาก Recorder ที่ใช้จะรับ Input เป็น Voltage จึงต้องมีการเปลี่ยน Output ของ Transducer โดยใช้ตัวความต้านทานขนาด 500 โอห์มมาต่อไว้

Knife edge

Knife edge เป็นส่วนที่รองรับ Beam ให้อยู่ในสมดุล การออกแบบ Knife edge มีความสำคัญต่อการหาสมบัติทางพลศาสตร์มาก เนื่องจากอาจเป็นส่วนที่จะทำให้เกิดการ damping ได้ทำให้ค่าที่ได้อาจผิดพลาดไป โดย Knife edge ที่ใช้มีขนาด 0.7 x 20 x 60 mm^3 และมุมที่รองรับมีขนาด 60°

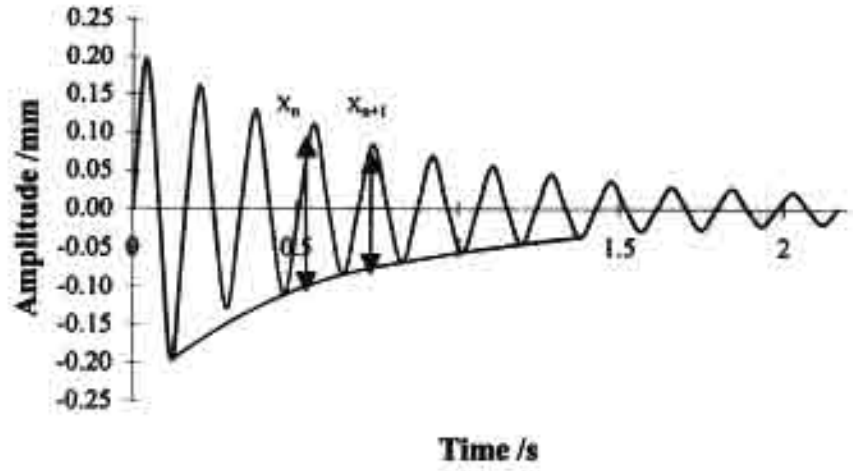
Recorder

เครื่อง Recorder เป็นเครื่องที่ในแกน Y รับค่าเป็น Voltage ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการสั่นของยางส่วนแกน X เป็นระยะทางที่เคลื่อนที่ ซึ่งเมื่อทราบความเร็วในการเคลื่อนที่ก็จะสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง Voltage ที่เปลี่ยนไปกับเวลาได้โดยค่า Sensitivity ในแกน Y อยู่ในช่วง 0.2 mV - 500 V ส่วนความเร็วของ Chat อยู่ในช่วง 0 - 60 mm/min

โดยหลักการเครื่องมือดังกล่าวจะอาศัยหลักของ Free vibration คือยางจะสั่นด้วยความถี่ของยางและ Amplitude จะลดลงตามเวลาในการสั่นเนื่องจากการสูญเสียของพลังงานในการสั่น ยางจะถูกยึดหัวท้ายเพื่อประโยชน์ในการยึดยาง ยางจะถูกยึดบริเวณกลางชิ้นงานด้วย Grip ด้านหนึ่งของ Beam ซึ่งตั้งสมดุลอยู่บน

Knife Edge ส่วนอีกด้านหนึ่งของ Beam จะเป็นแผ่นทองแดงซึ่งเป็นโลหะที่ใช้ในการวัดตำแหน่งระยะห่างของ Beam กับ Inductive Transducer ซึ่งเมื่อยางถูกทำให้สั่น Beam จะถูกทำให้สั่นขึ้นลงโดย Amplitude ในการสั่นค่อยๆลดลงซึ่งเราวัดสามารถวัดระยะและความถี่ในการเปลี่ยนแปลงได้จากกราฟที่วัดได้จาก Inductive Transducer

โดยในการศึกษาเตรียมชิ้นงานตัวอย่างขนาด 50x150x1 mm^3 หลังจากนั้นนำมาวัดการสั่นโดยใช้เครื่อง Oscillating Beam ซึ่งจะได้ลักษณะกราฟดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 โดย การวัดโดยใช้ Recorder มีตัวแปรในการวัดคือ ค่า Sensitivity เป็น 20V และความเร็วในการเคลื่อนที่ของกระดาษเป็น 60 mm/min



รูปที่ 2.6 Oscillating curve ที่ได้จากเครื่อง Oscillating beam

จากกราฟที่ได้จะได้ค่าความถี่ของการสั่นจากความยาวคลื่นของแต่ละลูกคลื่นซึ่งเมื่อคิดความสัมพันธ์กับความเร็วของกระดาษก็จะสามารถหาความถี่ได้ซึ่งจากความถี่(f) ที่ได้จะทำการเปลี่ยนเป็นความถี่เชิงมุม (ω) ดังสมการที่ 29

$$\omega = 2\pi f$$

สมการที่ 29

เราสามารถหาค่า Dynamic Storage Modulus ได้ดังสมการที่ 30-32

$$I\frac{\partial^2\theta}{\partial t^2} + 2\left(E' + iE''\right)\lambda^{-2}r^2\frac{A_0}{l_{ok}}\theta = 0$$

สมการที่ 30

$$\theta = \theta_0 e^{-\psi} e^{i\omega}$$

สมการที่ 31

$$E' = \frac{I\omega^2}{2r^2}\frac{l_{0A}}{A_0}\lambda^2$$

สมการที่ 32

โดย E' คือค่า Dynamic storage modulus, I คือ ค่า Moment of Inertia ของ Beam, r คือ ระยะทางระหว่างจุดกึ่งกลางของ Beam จนถึง Clamp ที่ยึดยางติดไว้, A_0 คือ พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของยาง, l_0 คือความยาวครึ่งหนึ่งของยาว และ λ คือ Extension Ratio

สำหรับค่า Dynamic loss modulus สามารถหาได้จากสัดส่วนการลดลงของแต่ละ Amplitude ในลูกคลื่นที่ต่อกันโดยหาค่าได้ดังนี้

$$\Lambda = ln\left(\frac{x_n}{x_{n+1}}\right)$$

สมการที่ 33

โดยค่า Λ คือค่า Logarithmic decrement เป็น Natural log ของอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงแอมปลิจูดของลูกคลื่นที่อยู่ติดกัน โดย X_n คือแอมปลิจูดเริ่มต้นและ X_{n+1} คือแอมปลิจูดของลูกคลื่นถัดไป

$$E'' = \frac{\Lambda}{\pi}E'$$

สมการที่ 34

ในบทต่อไปจะเป็นรายละเอียดเกี่ยวกับการใช้เครื่องมือ Oscillating beam, การหา Parameter ที่จำเป็นและการทดสอบเปรียบเทียบเพื่อความถูกต้องในการใช้ Oscillating beam วัดค่า dynamic mechanical properties

2.11 การวัดระยะ Linearity ของ Inductive transducer

ในการวัดสมบัติทางพลศาสตร์ของยางโดยใช้เครื่อง Oscillating beam นั้นจำเป็นอย่างยิ่งต้องใช้ตัววัดระยะที่ไม่มีการสัมผัสกับBeam เนื่องจากการสัมผัสจะทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานซึ่งทำให้การวัดการสูญเสียพลังงานของยางผิดพลาด โดย inductive transducer จะใช้ในการวัดระยะระหว่างตัวของมันเองกับแผ่นทองแดง ที่อยู่ทาง ด้านซ้ายของ Beam แต่ระยะในการวัดนั้นมีข้อจำกัด จึงจำเป็นต้องตรวจสอบก่อนว่าระยะห่างที่ยังคงทำ

$$F = \left(\frac{mg}{2}\right)\left(\frac{x}{l}\right)$$

สมการที่ 35

ซึ่ง m คือน้ำหนักของBeam, g เป็นค่าความเร่งเนื่องจากแรงโน้มถ่วง, x เป็นค่าการเคลื่อนที่ในแนวเส้นตรงของ beam หลังจากการสั่น, l เป็นความยาวของเชือก

โดยอัตราส่วนของ (x/l) จะให้ค่าของ $Tan\theta$ ถ้าการเคลื่อนที่เชิงมุมของ beam คือ (x/a) โดย a เป็นความยาวครึ่งหนึ่งของ Beam ดังนั้น Angular stiffness สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$K = \frac{Fa}{\theta} = \left(\frac{mg}{l}\right)a^2$$

สมการที่ 36

ซึ่งความถี่ในการสั่น (V) สามารถหาได้ดังนี้

$$2\pi v = \left(\frac{K}{I}\right)^{1/2} = \left(\frac{mga^2}{Il}\right)^{1/2}$$

สมการที่ 37

โดย I คือ Moment of inertia โดยสมการที่ 17 สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

$$I = \left(\frac{mga^2}{4l\pi^2 v^2}\right)$$

สมการที่ 38

ในการศึกษานี้ความยาวของเชือกทั้งสองเส้นที่แขวนปลายของBeamไว้คือ ระยะทางจากปลายที่แขวนเชือกด้านหนึ่งของBeamจนถึงจุดกึ่งกลางของBeam คือ น้ำหนักที่ปลายทั้งสองด้านของ Beam สามารถเปลี่ยนแปลงได้จาก 0-80g โดยในการศึกษาต้องใส่น้ำหนักให้สมดุลกันทั้งสองปลายของ Beam ซึ่งจะทำให้น้ำหนักของ Beam อยู่ในช่วงระหว่าง 0.2-0.28 kg ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ค่า Moment of inertia ที่หาได้แสดงอยู่ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ค่า Moment of inertia ของ oscillating beam ที่มีน้ำหนักที่ปลายทั้งสองข้างตั้งแต่ 0-80 g

น้ำหนักที่ปลายแต่ละข้างของ Beam / g	Moment of Inertia / kg.m^2
0	0.0006
20	0.0075
40	0.0084
60	0.0095
80	0.00105

ในการศึกษานี้เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของการใช้ oscillating beam ตรวจสอบสมบัติทางพลศาสตร์จึงใช้ค่า Moment of Inertia ที่มีค่าต่างกันในการทดสอบค่า Dynamic storage modulus เพื่อดูว่ามีผลอย่างไรต่อค่าที่ได้โดยทดสอบกับยางธรรมชาติที่ไม่ถูกดึงยืดซึ่งพบว่าค่า Dynamic storage modulus มีค่าค่อนข้างคงที่ไม่ขึ้นกับน้ำหนักที่อยู่ปลายทั้งสองข้างของ Beam ซึ่งในการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ตลอดการวิจัยครั้งนี้ใช้ค่า moment of inertia 0.0015 เนื่องจากยางที่ใช้มีความนิ่มตัวสูงการสั่นของยางจึงต่ำต้องใช้น้ำหนักของ Beam ช่วยเพื่อการแสดงผลที่ได้จาก Inductive transducer ที่มีความละเอียดมากขึ้น

2.13 การทดสอบความถูกต้องของ Oscillating Beam โดยใช้ steel spring

เพื่อความถูกต้องในการใช้เครื่อง Oscillating beam การหา stiffness ของ spring โดยใช้ Oscillating beam ถูกนำมาเปรียบเทียบกับการใช้วิธี Force-extension ซึ่งค่าของ Stiffness ที่หาได้จากสองวิธีนี้ควรจะมีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจาก steel spring มีพฤติกรรมที่เป็น linearity ภายใต้แรงดึง ซึ่ง spring สามตัวที่มีค่า stiffness แตกต่างกันถูกใช้ในการศึกษา โดยวิธี Force-extension นั้นใช้เครื่อง INSTRON Extensometer ในการทดสอบ โดยค่า k ของ spring สามารถหาได้จากการใช้ Oscillating beam ดังสมการที่ 39

$$I(2\pi v^2) = 2kr^2$$

สมการที่39

ซึ่ง I คือ ค่า Moment of inertia ซึ่งมีค่าเท่ากับ $kg.m^2$ ในการศึกษา, r คือระยะทางระหว่างจุดกึ่งกลางของ beam จนถึง grip ที่ยึด spring ไว้ซึ่งมีค่า mm และ V คือความถี่ของการสั่น ส่วนค่า stiffness ของ spring ที่หาได้จาก Force-extension นั้น ทำการศึกษาโดยการดึง spring แบบ one-dimension แล้วหาค่า stiffness ผ่านความสัมพันธ์ในสมการที่ 40 โดยหาความชันของความสัมพันธ์ระหว่างแรงและระยะทางในการยืดของspring ความชันที่ได้คือ stiffness ของ Spring

$$F = k'x$$

สมการที่ 40

โดย k' คือ stiffness ของ spring ที่หาได้จาก force-extension

ค่าที่ได้จากการศึกษารายงานไว้ในตารางที่ 2.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันทั้งสองวิธีดังนั้นจากการทำการทดลองที่ผ่านมาทั้งหมด Oscillating beam จึงสามารถใช้มาศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางได้

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบค่า k ที่ได้จาก oscillating beam และ ค่า k′ ที่ได้จาก Force-extension

ชนิดของ spring	K /N.m^{-1}	K′ /N.m^{-1}
No.1	187.52	186.95
No.2	302.14	302.01
No.3	23.18	23.13

บทที่ 3

การศึกษาผลของการใส่น้ำมันก่อนและหลังการผสมต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย

การศึกษาในบทนี้เป็นการศึกษาเพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างตาข่ายเนื่องจากน้ำมันของยาง ซึ่งในการศึกษาผลของน้ำมันต่อสมบัติทางพลศาสตร์นั้น ยางที่เป็นเป้าหมายคือผลิตภัณฑ์ยางที่อยู่ในสภาวะที่มีน้ำมันเป็นสภาพแวดล้อมเช่น ยางในห้องเครื่องรถยนต์ ดังนั้นน้ำมันจะถูกดูดซึมหลังจากได้ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชั่นไปแล้ว อย่างไรก็ดีในการผสมยางโดยทั่วไปนั้นเราสามารถเติมน้ำมันไปในระหว่างการผสมได้ซึ่งเรียกว่า (Oil-extended Rubber) ซึ่งนิยมใช้เช่นกันในการผลิตยางที่ต้องการลดสมบัติเชิงกลโดยมีน้ำมันเป็นตัวช่วยลดสมบัติดังกล่าวซึ่งโครงสร้างตาข่ายที่เกิดขึ้นจะถูกกระทบด้วยการที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วยและเพื่อเป็นการพิสูจน์ว่าโครงสร้างตาข่ายของยางที่นำไปบวมน้ำมันหลังจากผ่านกระบวนการ วัลคาไนซ์เซชั่นมิได้ถูกเปลี่ยนแปลง จึงเป็นสาเหตุในการศึกษาผลของการใส่น้ำมันก่อนและหลังการผสมต่อความความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย ในการศึกษานี้ใช้ peroxide เป็นสารวัลคาไนซ์เพื่อหลีกเลี่ยงผลการปรวนแปรที่จะเกิดจากการใช้ suphur เนื่องจากมีสารเคมีหลายชนิดมาเป็นองค์ประกอบ

3.1 การศึกษาผลของการใส่น้ำมันก่อนและหลังการผสมของยางธรรมชาติต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายในยาง ที่ใช้ peroxide ในการวัลคาไนเซชั่น

ยางที่ใช้ในการศึกษาเรื่องดังกล่าวจะแบ่งออกเป็นสองส่วน คือส่วนที่ผสมโดยไม่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบดังที่ระบุไว้ในตารางที่ 2.4 ซึ่งยางดังกล่าวเมื่อขึ้นรูปแล้วจะถูกนำมาแช่ไว้ในน้ำมันที่ใช้ในการศึกษา ที่ระยะเวลาต่างๆ เพื่อให้ดูดซึมน้ำมันในปริมาณที่ต่างกัน ก่อนจะนำมาตัดเป็น Dummbell shape เพื่อศึกษา Stess-strain โดยใช้เครื่อง INSTRON Extensometer ที่ความเร็ว 1 มิลิเมตรต่อนาที ความสัมพันธ์ของ Stess-strain ที่ได้สามารถหาความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายได้ตามสมการที่ 27-28 และเพื่อให้ง่ายต่อการติดตามจึงแสดงสมการดังกล่าวไว้ในบทนี้ดังที่แสดงไว้ในสมการที่ 41-42

$$\Phi = \frac{F}{2A_0\left(\lambda - \lambda^{-2}\right)} = c_1 + \frac{c_2}{\lambda}$$

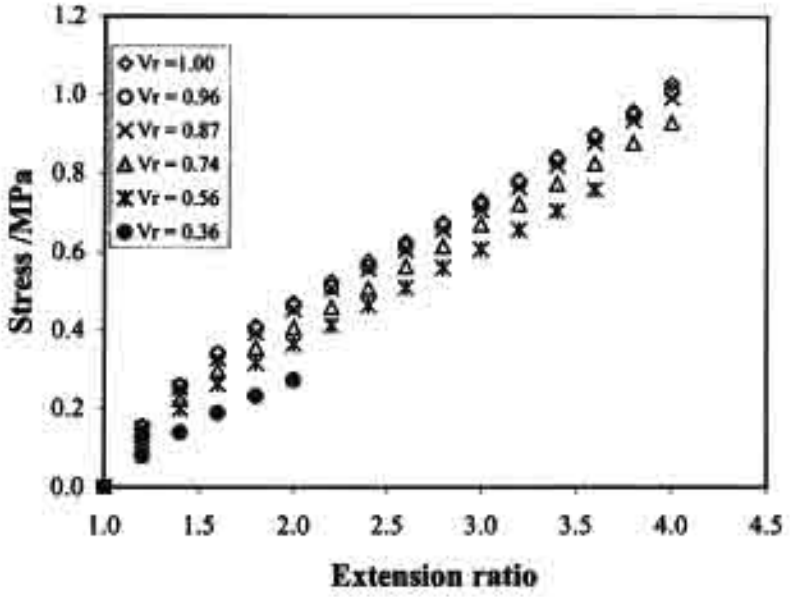
สมการที่ 41

โดย Φ เรียกว่า Reduced Stress, λ คือ ค่า Extension ratio, C_1และ C_2 เป็นค่าคงที่ของ Mooney และ มีความสัมพันธ์กับ Crosslink Density ดังสมการที่ 42

$$M_c = \frac{\rho RT}{2C_1}$$

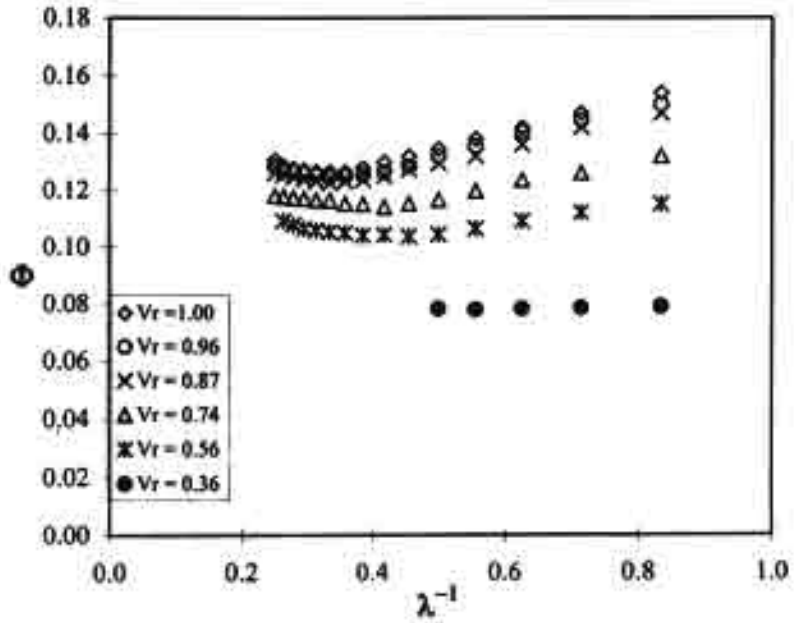
สมการที่ 42

ส่วนยางอีกส่วนหนึ่งจะถูกผสมน้ำมันไปเลยในปริมาณที่ต่างกัน (5-25 phr) ยางส่วนนี้หลังจากขึ้นรูปแล้วจึงนำไปศึกษา ความสัมพันธ์ของ Stess-strain เพื่อนำค่า C_1 ที่ได้มาเปรียบเทียบกับยางที่ผ่านการบวมน้ำมันซึ่งผลที่

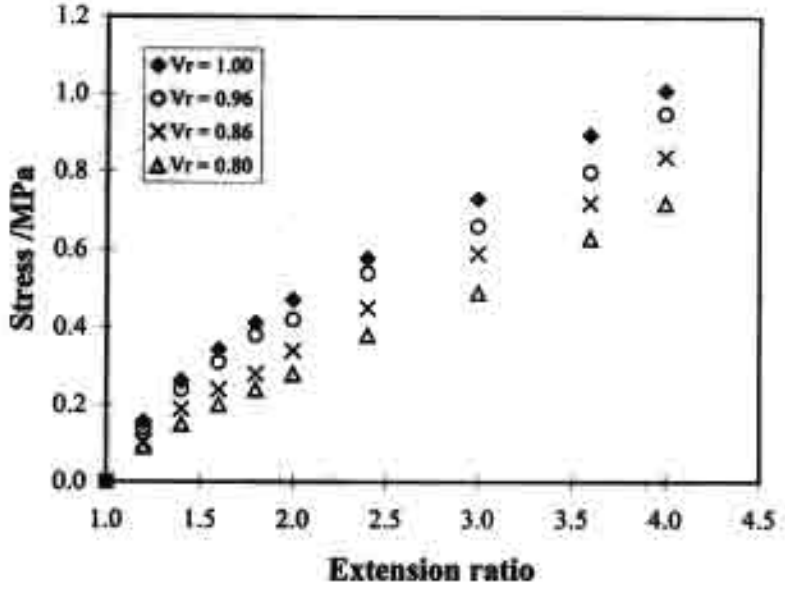


ได้จากการศึกษาดังกล่าวได้ถูกแสดงไว้ในรูปที่ 3.1-3.4

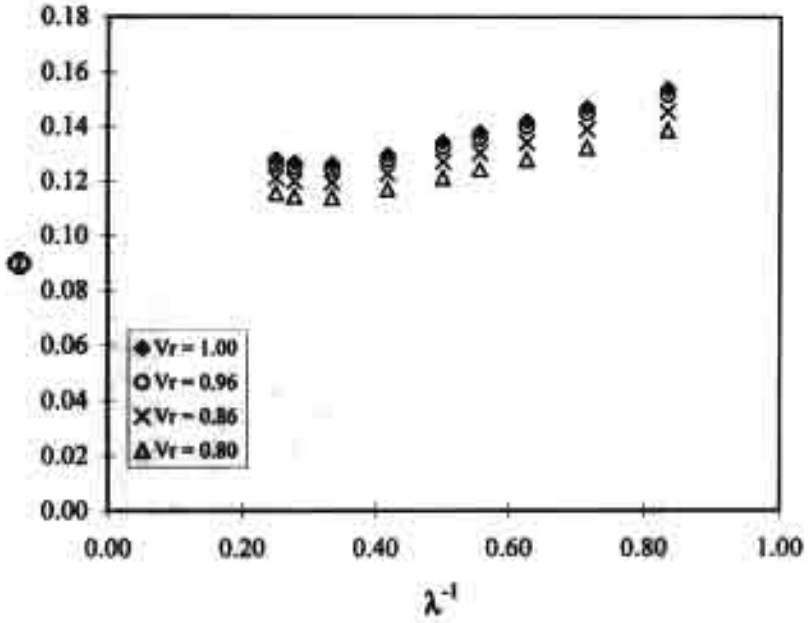
รูปที่ 3.1 stress-strain ของยางที่ผ่านกระบวนการบวมน้ำมัน



รูปที่ 3.2 Mooney plot ของยางที่ผ่านกระบวนการบวมน้ำมัน



รูปที่ 3.3 stress-strain ของยางที่ผ่านกระบวนการผสมน้ำมันก่อนวัลคาไนซ์



รูปที่ 3.4 Mooney plot ของยางที่ผ่านกระบวนการผสมน้ำมันก่อนวัลคาไนซ์

พบว่าจากรูปที่ 3.1-3.4 stiffness ของยางจะมีค่าลดลงเมื่อเราเพิ่มปริมาณน้ำมันทั้งในยางที่บวมน้ำมันและผสมน้ำมันลงไป ซึ่งจาก Mooney plot เราสามารถหาค่า C_1 ได้ดังแสดงในตารางที่ 3.1

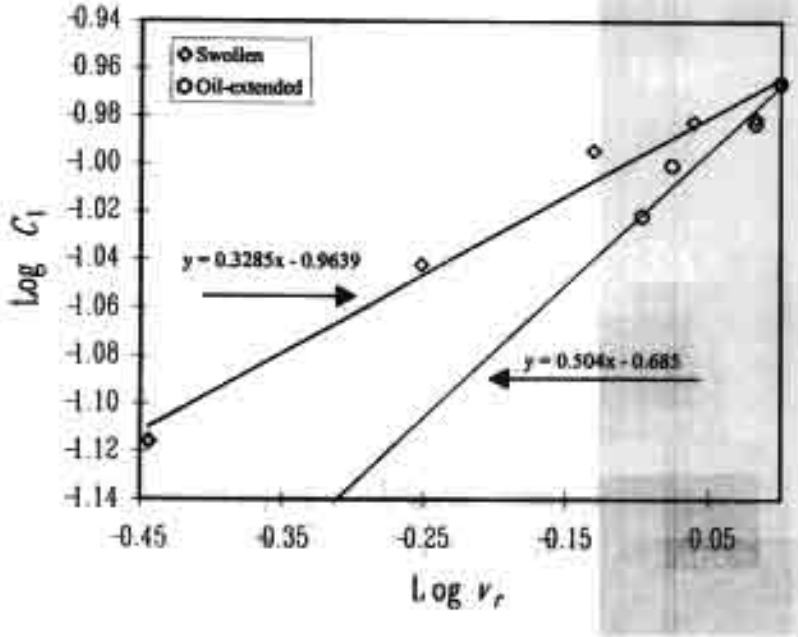
ตารางที่ 3.1 ค่า C_1 จาก Mooney plot ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ (จากการบวมน้ำมันและจากการผสม)

องค์ประกอบของยางในยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ (บวมน้ำมัน)	C_1 /MPa	C_2	องค์ประกอบของยางในยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ (ผสม)	C_1 /MPa	C_2
1.00	0.1082	0.0571	1.00	0.1082	0.0571
0.96	0.1046	0.0552	0.96	0.1041	0.0523
0.87	0.1042	0.0513	0.84	0.0989	0.0499
0.74	0.1013	0.0348	0.75	0.0952	0.0466
0.56	0.0908	0.0291			
0.36	0.0766	0.0027			

จากตารางที่ 3.1 พบว่า ค่า C_1 ลดลงเมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้นซึ่งจากทฤษฎี simple statistical ค่า ควรจะลดลงตามปริมาณน้ำมันเป็นไปดังสมการ

$$C_1 = C_{1,dry} v_r^{1/3} \qquad \text{สมการที่ 43}$$

ซึ่งเมื่อนำกราฟมาทำเป็น double log plot ระหว่าง และ ของทั้งยางที่บวมน้ำมันและที่ผสมน้ำมันพบว่ายางที่บวมน้ำมันมีความชันของความสัมพันธ์เท่ากับ 1/3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการบวมน้ำมันสามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎี simple statistical ซึ่งแสดงว่าความแข็งแรงที่ลดลงนั้นเกิดจากการบวมตัวของน้ำมันไม่ได้มีผลกระทบจากการลดลงของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายแต่อย่างใดดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.5 แต่สำหรับยางที่ผสมน้ำมันนั้นผลของความชันไม่เป็นไปตามทฤษฎี ซึ่งแสดงว่าการลดลงของค่า ไม่ได้เกิดจากการบวมตัวของโครงสร้างแต่เนื่องจากมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในของยางซึ่งอาจเกิดจากการรบกวนของน้ำมันต่อกระบวนการวัลคาไนเซชั่นทำให้ความหนาแน่นของการเกิดโครงสร้างร่างแหดังกล่าวลดลงไม่เป็นไปตามทฤษฎี



รูปที่ 3.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log c_1 และ log v_r ของยางที่แช่น้ำมันหลังการวัลคาไนซ์และยางที่ผสมน้ำมันในขณะผสม

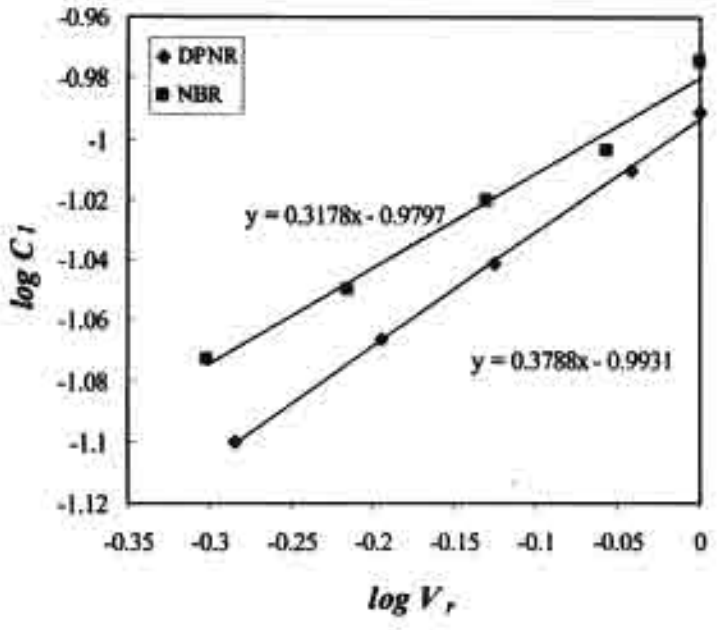
3.2การศึกษาผลของการใส่น้ำมันหลังผสมของยางต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายในยาง ที่ใช้ peroxide ในการวัลคาไนเซชัน

จากการศึกษาในข้อ 3.1 พบว่าเมื่อใส่น้ำมันในยางหลังจากการผสมจะไม่ส่งผลต่อปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย และเนื่องจากยางที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ประกอบไปด้วยยางหลายประเภท ดังนั้นเพื่อให้ผลที่ได้จากการศึกษาผลของน้ำมันต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายของยางธรรมชาติสามารถนำไปปรับใช้กับยางชนิดอื่นได้จึงทำการศึกษาผลดังกล่าวในยางอีกสองชนิดคือ ยาง deproteinised natural rubber และ ยาง nitrile

ยางทั้งสองชนิดผ่านกระบวนการเตรียมชิ้นงานเช่นเดียวกับที่แสดงไว้ในหัวข้อ 3.1 โดยศึกษาเฉพาะเมื่อเติมน้ำมันหลังจากการผสมเท่านั้นซึ่งผลการศึกษา Stress-strain behaviour ของยางทั้งสองชนิด เมื่อวิเคราะห์โดยใช้ Mooney plot ผลที่ได้ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 3.2 พบว่าการลดลงของความแข็งแรงของยางทั้งสองชนิดเป็นไปตามทฤษฎีซึ่งแสดงไว้ในสมการที่ 43 ซึ่งจะมีความชันของการลดลงในกราฟ double log plot เป็น 1/3 ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.6

ตารางที่ 3.2 ค่า c_1 ของยาง DPNR และ ยาง NBR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบซึ่งใช้วิธีแช่น้ำมันหลังกระบวนการวัลคาไนเซชั่น

องค์ประกอบของยางในยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ (DPNR) (บวมน้ำมัน)	C_1 /MPa	องค์ประกอบของยางในยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ(NBR) (บวมน้ำมัน)	C_1 /MPa
1.00	0.1082	1.00	0.1020
0.91	0.0977	0.88	0.0992
0.75	0.0909	0.74	0.0954
0.64	0.0858	0.61	0.0892
0.52	0.0794	0.50	0.0845



รูปที่ 3.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log c_1 และ log v_r ของยางDPNR และ ยางNBRที่แช่น้ำมันหลังการวัลคาไนซ์

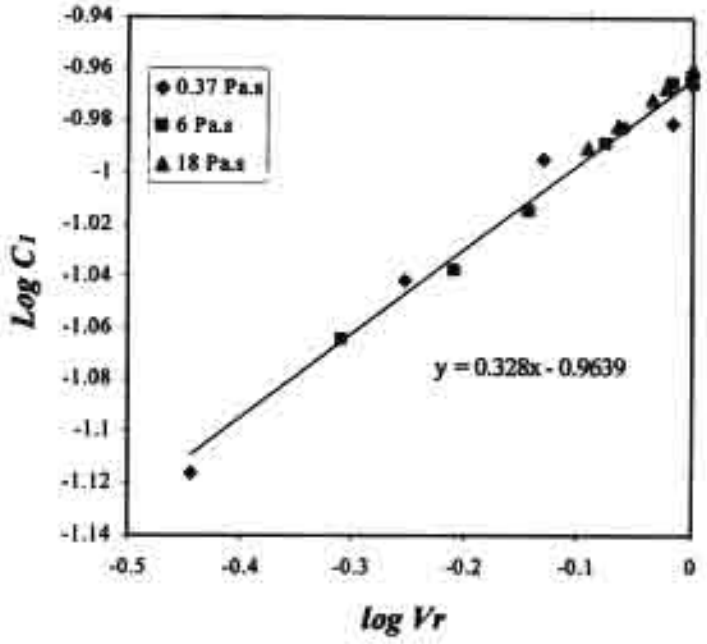
3.3 ผลของความหนืดของน้ำมันต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ

ในการศึกษานี้เพื่อดูผลของความหนืดของน้ำมันต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายของยางที่แช่ในน้ำมันหลังผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ โดยการศึกษาทำในยางสองชนิดคือ ยาง NR และ ยาง NBR โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเลือกใช้น้ำมันในการศึกษาครั้งนี้ น้ำมันที่มีความหนืดแตกต่างกัน 3 ชนิด ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.3 ถูกนำมาใช้ในการศึกษาเพื่อทำการเปรียบเทียบ โดยยางที่ใช้ในการศึกษานี้ผ่านการผสมตามสูตรในตารางที่ 2.4 และผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่างและแช่น้ำมันตามที่แสดงไว้ในหัวข้อ 3.1 หลังจากผ่านการศึกษา stess-strain behaviour และวิเคราะห์ด้วย Mooney equation แล้วนั้นผลของการลดลงของค่า C_1 ตาม double log plot ซึ่งแสดงในรูปที่ 3.7-3.8 พบว่าความหนืดของน้ำมันไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย ของยางธรรมชาติ การลดลงของค่า C_1 เป็นไปตามทฤษฎีในการศึกษากับน้ำมันทั้งสามชนิด แต่สำหรับยาง NBR นั้นพบว่าที่น้ำมันที่มีความหนืดต่ำการลดลงของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายเป็นไปตามทฤษฎี แต่เมื่อเพิ่มความหนืดของน้ำมันการลดลงมีการเปลี่ยนแปลงไปจากทฤษฎี ซึ่งสิ่งนี้เป็นตัวบ่งชี้ว่าการเป็นไปได้ในการเปลี่ยนแปลงค่า C_1 ของ NBR ขึ้นกับชนิดของน้ำมันโดยค่า C_1 จะขึ้นกับสมบัติหยุ่นหนืดของทั้งโครงสร้างของโมเลกุลของยางที่บวมน้ำมัน ซึ่งทั้งโครงสร้างจะตอบสนองต่อการรับแรงจากการดึงเป็นแบบ static จากการศึกษา stess-strain ที่ความเร็วต่ำในช่วงระยะเวลานั้นเมื่อระบบอยู่ในสภาพสมดุลของน้ำมันและยาง ซึ่งจะพบว่าเหตุการณ์ดังกล่าวจะเกิดขึ้นเมื่อน้ำมันมีความหนืดต่ำทำให้ระบบเข้าสู่สมดุลได้เร็วกว่าน้ำมันที่มีความหนืดสูง ดังนั้นในการศึกษาผลของน้ำมันต่อไปจึงเลือกใช้น้ำมันที่มีความหนืดต่ำในการศึกษา

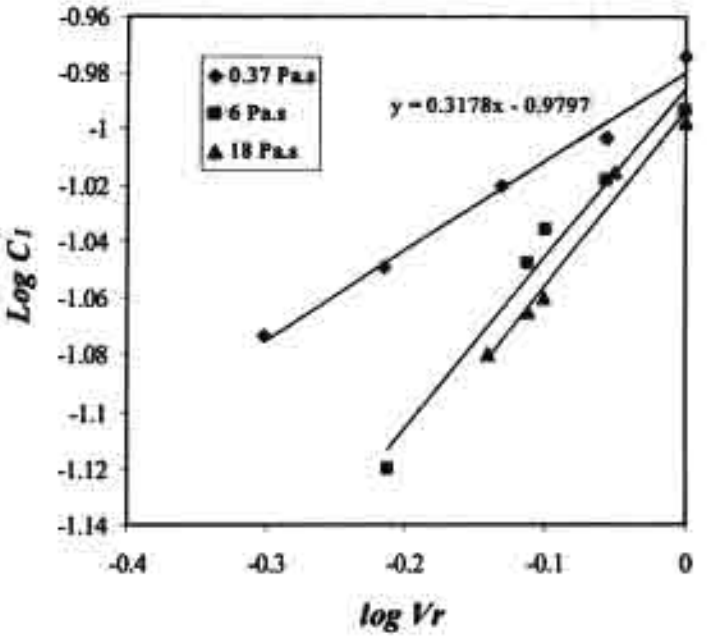
ตารางที่ 3.3 ความหนืดของน้ำมันที่ใช้ในการศึกษา

ชนิดของน้ำมัน	ความหนืด/Pa.s
Aliphatic oil	0.37
Aromatic oil	6.0
Aromatic oil	18.0

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า ในการศึกษาครั้งนี้เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายจึงจะใช้วิธีการแช่น้ำมันหลังจากวัลคาไนซ์ยางโดยน้ำมันที่ใช้นั้นจะใช้น้ำมันที่มีความหนืดต่ำเพื่อป้องกันการเกิดปัญหาการเข้าสู่สมดุลของน้ำมันในยางในขณะที่ทำการทดสอบการรับแรงทั้งในแง่ static และ dynamic



รูปที่ 3.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log c_1 และ log v_r ของยาง DPNR ที่แช่น้ำมันที่เปลี่ยนแปลงความหนืดหลังการวัลคาไนซ์



รูปที่ 3.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง log c_1 และ log v_r ของยาง nitrileที่แช่น้ำมันที่เปลี่ยนแปลงความหนืดหลังการวัลคาไนซ์

บทที่ 4
การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้การดึงยืด

ในบทนี้เป็นการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะการดึงยืด ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษานี้คือเครื่อง Oscillating beam โดยในการศึกษานี้ได้นำตัวอย่างที่มีขนาด 100*50*1 mm^3 ของยางที่ได้ผ่านกระบวนการแช่น้ำมันแล้วมาทดสอบสมบัติทางพลศาสตร์ โดยเมื่อปล่อยให้ยางสั่นด้วยความถี่ธรรมชาติ สิ่งที่ได้รับคือ ความถี่ในการสั่นซึ่งสัมพันธ์ความแข็งแรงของยาง (Dynamic storage modulus) และการลดลงของ Amplitude ของการสั่นซึ่งสัมพันธ์กับการดูดรับพลังงาน (Dynamic loss modulus) ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 32-34

$$E' = \frac{I\omega^2}{2r^2}\frac{l_{06}}{A_0}\lambda^2$$

สมการที่ 32

โดย E' คือค่า Dynamic storage modulus, I คือ ค่า Moment of Inertia ของ Beam, r คือ ระยะทางระหว่างจุดกึ่งกลางของ Beam จนถึง Clamp ที่ยึดยางติดไว้ , A_0 คือ พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้นของยาง, l_0 คือความยาวครึ่งหนึ่งของยาว และ คือ Extension Ratio

สำหรับค่า Dynamic loss modulus สามารถหาได้จากสัดส่วนการลดลงของแต่ละ Amplitude ในลูกคลื่นที่ต่อกันโดยหาค่าได้ดังนี้

$$\Lambda = ln\left(\frac{x_n}{x_{n+1}}\right)$$

สมการที่ 33

โดยค่า Λ คือค่า Logarithmic decrement เป็น Natural log ของอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงแอมปลิจูดของลูกคลื่นที่อยู่ติดกัน โดย X_n คือแอมปลิจูดเริ่มต้นและ X_{n+1} คือแอมปลิจูดของลูกคลื่นถัดไป

$$E'' = \frac{\Lambda}{\pi}E'$$

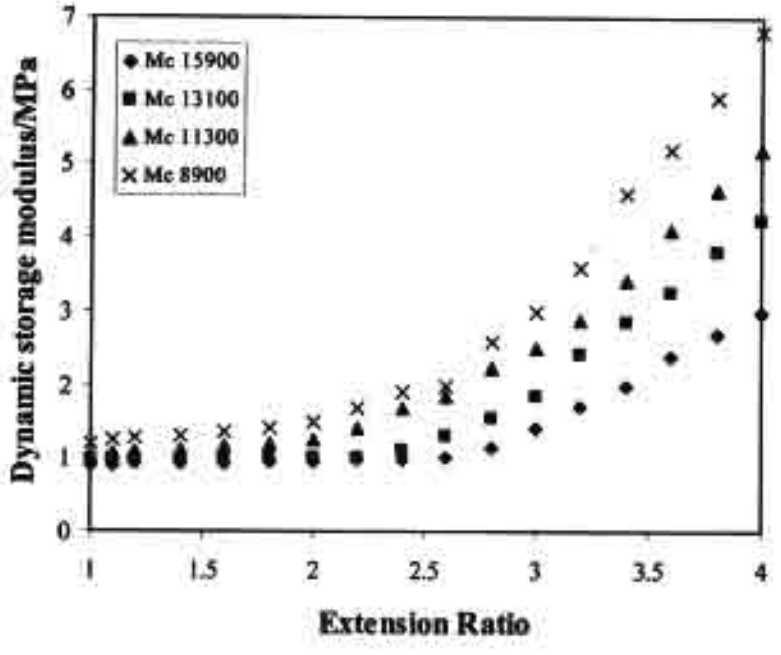
สมการที่ 34

4.1 การศึกษาผลของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยางธรรมชาติที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้การดึงยืด

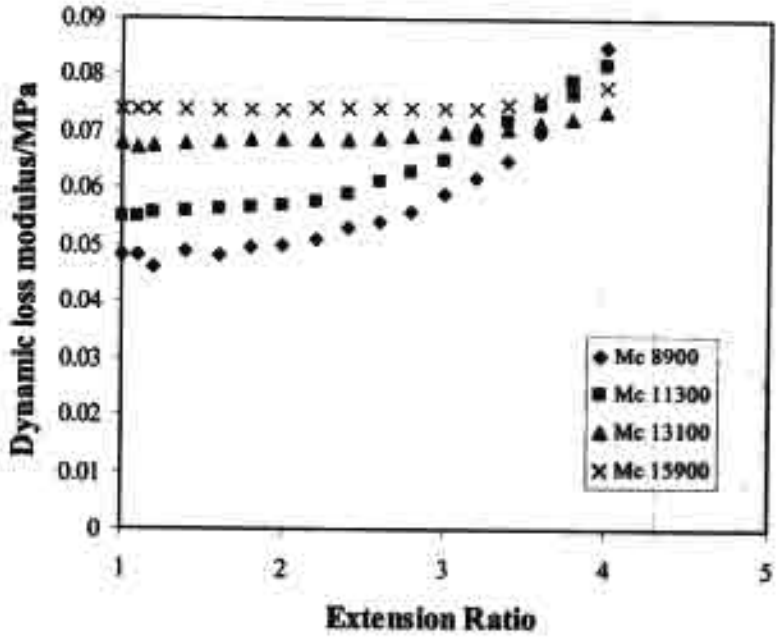
จากบทที่ 3 เราพบว่าเราสามารถควบคุมความหนาแน่นของปริมาณโครงสร้างตาข่ายด้วยกระบวนการแช่น้ำมันหลังจากการวัลคาไนซ์เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงซึ่งคาดว่าจะส่งผลต่อสมบัติทางพลศาสตร์ที่จะศึกษา ดังนั้นเพื่อให้เห็นชัดเจนขึ้นว่าการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายส่งผลอย่างไรกับสมบัติทางพลศาสตร์ จึงเป็นสาเหตุการศึกษานี้ ยางที่ใช้ในการศึกษาคือ Isoprene rubber IR ซึ่งผสมยางโดยใช้สูตรยางในตารางที่ 2.3 ยางที่มีความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายที่ได้นำมาขึ้นรูปและเตรียมเป็นชิ้นงานที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ดังที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น โดยค่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายของยางแต่ละตัวได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 โดยในการศึกษาใช้วิธีทางฟิสิกส์คือ ศึกษา stress-strain behaviour แล้ววิเคราะห์ด้วย Mooney equation โดยผลของการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1-4.2

ตารางที่ 4.1 สูตรยางและความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายของยางที่ใช้ในการศึกษา

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ (IR)	100	100	100	100
Antioxidant (6PPD)	3	3	3	3
Di-cumyl Peroxide (DCP)	1	1.5	2	2.5
Molecular Weight between Crosslink M_c	15,900	13,100	11,300	8,900

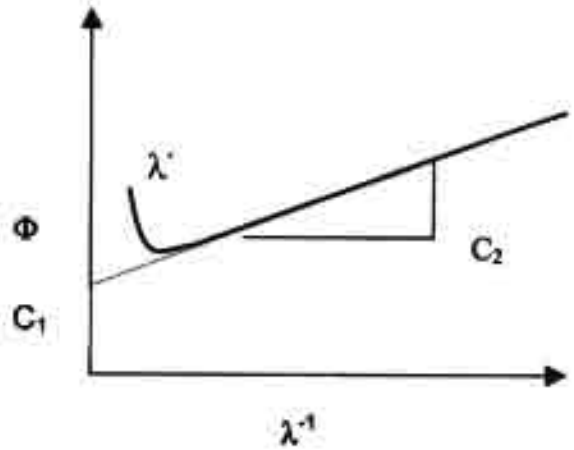


รูปที่ 4.1ความสัมพันธ์ระหว่าง Dynamic storage modulus และความยาวในการดึงยืดของยางธรรมชาติที่มี ความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่างกัน

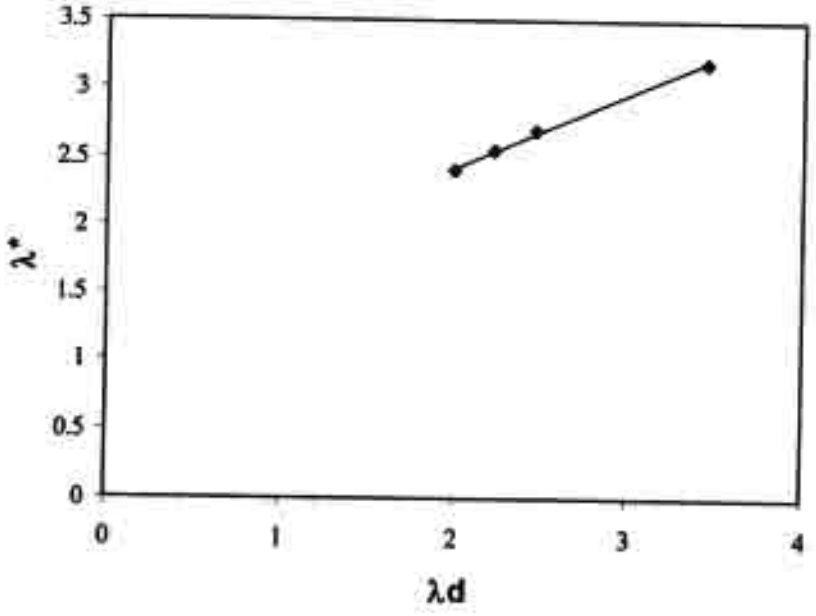


รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง Dynamic loss modulus และความยาวในการดึงยืดของยางธรรมชาติที่มี ความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่างกัน

จากการศึกษาพบว่าค่า Dynamic storage modulus ที่ค่าการดึงยืดต่ำๆ ค่าที่ได้ไม่ขึ้นกับการดึงยืดโดยจะเห็นว่ามีช่วงที่คงที่ แต่ค่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการดึงยืดมากขึ้นดังแสดงไว้ในรูป 4.1 โดยค่า Dynamic storage modulus จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อค่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่า Dynamic loss modulus ตามที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.2 จะถูกแบ่งออกเป็นสองส่วนโดยที่สภาวะการดึงยืดต่ำๆ ค่า Dynamic loss modulus จะไม่ขึ้นกับการดึงยืดโดยยางที่มีค่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายมากจะมีค่า Dynamic loss modulus ต่ำกว่าซึ่งเกิดจากโมเลกุลของยางถูกยึดเกาะเป็นโครงสร้างตาข่ายต่ำทำให้สามารถดูดซับพลังงานได้สูงกว่าเนื่องจากสามารถใช้พลังงานในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลได้มากขึ้น ซึ่งค่าการดึงยืดที่ทำให้ค่า dynamic loss modulus คงที่นี้ จะลดลงเมื่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายสูงขึ้นซึ่งสามารถพิสูจน์ได้ว่าเป็นจุดที่โมเลกุลเริ่มเบี่ยงเบนจากการอธิบายโดย Guasian Statistical theory โดยเป็นจุดที่โมเลกุลของยางบางส่วนเริ่มเกิด finite extensibility (λ^*) ซึ่งคือจุดที่แสดงในรูปที่ 4.3

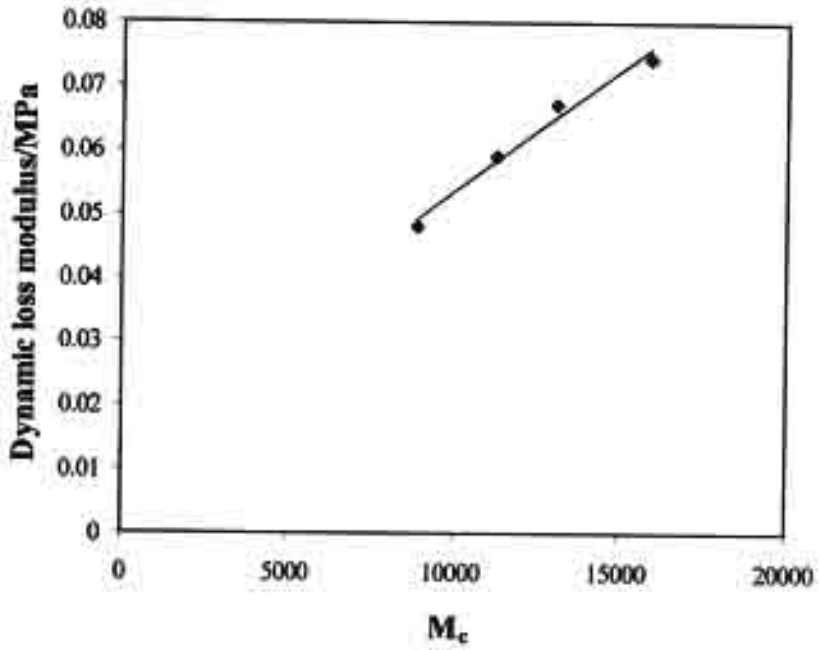


รูปที่ 4.3 λ^* ซึ่งหาได้จากการใช้ Mooney equaton วิเคราะห์ผลการศึกษา stress-strain behaviour



รูปที่ 4.4 **ความสัมพันธ์ระหว่าง** λ^* **ที่หาได้จาก** Mooney plot **และ** λ_d **ที่หาได้จากจุดที่ค่า** Dynamic loss modulus **เริ่มเปลี่ยนแปลงจากการไม่ขึ้นกับระยะที่ดึงยืด**

พบว่าสามารถหาความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่าค่า การดึงยืดที่เริ่มทำให้ค่า Dynamic loss modulus ของยางไม่คงที่ (λ_d)มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าการดึงยืดที่ทำให้โมเลกุลของยางเริ่มเกิด finite extensibility



รูปที่ 4.5 **ความสัมพันธ์ของค่า** Dynamic loss modulus **ในช่วงที่ไม่ขึ้นต่อระยะทางในการดึงยืดและความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย**

นอกจากนี้ยังพบว่าค่า Dynamic loss modulus ในช่วงที่การดึงยืดต่ำกว่า (λ_g) ขึ้นกับค่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายดังแสดงในรูปที่ 4.5

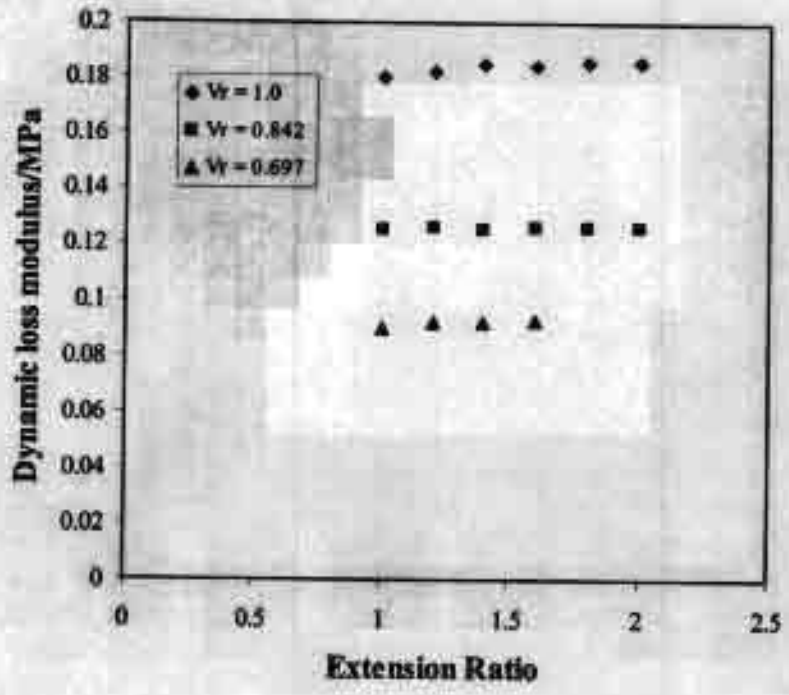
แต่เมื่อศึกษาในสภาวะดึงยืดที่สูงขึ้นจะพบว่าผลที่ได้เปลี่ยนแปลงไปโดยยางที่มีค่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายสูงจะมีค่า Dynamic loss modulus ที่สูงกว่ายางที่มีค่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่ำกว่า ซึ่งอาจเกิดมากจากเมื่อระยะทางที่ถูกดึงยืดมากขึ้นทิศทางในการเรียงตัวของโมเลกุลของยางเริ่มมีความสำคัญต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยางโดยมีการศึกษาแล้วพบว่าการเพิ่มขึ้นของการเรียงตัวของโมเลกุลในแนวทิศทางเดียวกันมากขึ้นเมื่อระบบถูกดึงยืดไปในระยะทางมากๆ จะส่งผลต่อการเพิ่มต่อการดูดรับพลังงานของโมเลกุลของยางซึ่งเมื่อพิจารณาจากผลดังกล่าวจึงสามารถอธิบายได้ว่ายางเมื่อถูกดึงยืดไปในทิศทางเดียวกันโดยมีการยึดติดกันของโมเลกุลจำนวนมากจะส่งผลต่อการดูดซับพลังงานที่มากขึ้นจึงทำให้ยางเมื่อมีปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายสูงขึ้นดูดรับพลังงานมากกว่ายางที่มีความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายที่ต่ำเมื่อดึงยืดในระยะทางที่เกินจุดที่เกิด finite extensibility

ดังนั้นจากการศึกษานี้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายมีผลต่อสมบัติทางพลศาสตร์ โดยขึ้นกับระยะทางที่ใช้ในการดึงยืด โดยพบว่าค่า Dynamic storage modulus จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายเพิ่มขึ้นในขณะที่ ค่า Dynamic loss modulus จะขึ้นกับความยาวในการดึงยืดซึ่งสัมพันธ์กับการยืดตัวของโมเลกุลและทิศทางการเรียงตัว โดยเมื่อระยะทางในการดึงยืดสั้นปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายเพิ่มขึ้นจะลดความสามารถในการดูดรับพลังงาน ดังนั้นในการศึกษาต่อไปจะสนใจศึกษาในช่วงการดึงยืดที่สั้นเพื่อให้ศึกษาอยู่ในช่วงที่ทฤษฎี Gaussian statistical ยังสามารถอธิบายได้เพื่อป้องกันการสับสนของหลายตัวแปรต่อการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์

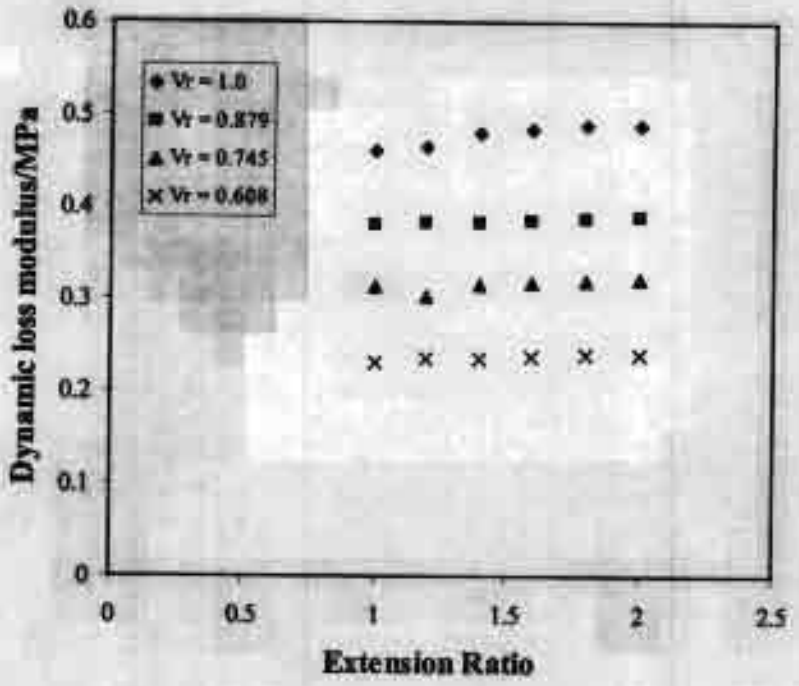
4.2การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้การดึงยืด

การศึกษานี้เป็นการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางหลายชนิดที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะการดึงยืดเพื่อศึกษาดูว่าภายใต้สภาวะที่มีน้ำมันยางสามารถต่อสนองอย่างไรต่อแรงที่เป็นพลศาสตร์นอกจากนี้ในบทนี้จะใช้ทฤษฎี Free volume เพื่อทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางชนิดต่างๆในการถูกดึงยืดที่ต่ำตามเหตุผลที่อธิบายในการศึกษาที่ผ่านมา

โดยยางที่ใช้ในการศึกษานี้ได้แก่ ยางธรรมชาติ ยาง DPNR ยาง Isoprene ยาง SBR ยาง NBR โดยใช้สูตรในการผสมจากตารางที่ 2.1 ซึ่งต้องนำมาปรับควบคุมปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายให้มีความใกล้เคียงกันอยู่ที่ Mc = 8,000-11,000 โดย NR และ DPNR สามารถเตรียมยางที่มี Mc อยู่ในช่วง 8000 ในขณะที่ IR, SBR และ NBR อยู่ในช่วงประมาณ 10,000-11,000 แล้วจึงนำมาขึ้นรูปและแช่ในน้ำมันตามกระบวนการที่อธิบายในบทที่ 3 แล้วจึงนำมาทดสอบทางพลศาสตร์ซึ่งผลการศึกษาสามารถแสดงได้ในรูปที่ 4.6-4.11



รูปที่ 4.10 ค่า Dynamic loss modulus ของยาง SBR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในการศึกษาที่ระยะการดึงยืดไม่เกิน Extension Ratio = 2



รูปที่ 4.11 ค่า Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในการศึกษาที่ระยะการดึงยืดไม่เกิน Extension Ratio = 2

ซึ่งจากการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมันเข้าไปในยาง ยางจะมีค่าการดูดซับพลังงานลดลงในยางทุกประเภทโดยตามทฤษฎีของ Free volume นั้นของเหลวมี Free volume มากกว่าของแข็งดังนั้นเมื่อเราเพิ่มปริมาณ Free volume ให้มากขึ้นโดยเพิ่มปริมาณน้ำมันทำให้ที่ว่างที่โมเลกุลของยางสามารถเคลื่อนที่มีมากขึ้นโดยไม่จำเป็นต้องดูดซับพลังงานจากภายนอกมาใช้ในการเคลื่อนไหวส่งผลต่อการลดลงของค่า Dynamic loss modulus ซึ่งจากการศึกษานี้พบว่าในยางทุกตัวเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมันยางจะมีค่า dynamic loss modulus ลดลง รวมถึงความปรวนแปรเนื่องจากการดึงยืดจะลดลงด้วย จะเห็นได้จากค่า dynamic loss modulus จะคงที่ไม่ขึ้นกับระยะการดึงยืดเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมันในระบบ ยางบางชนิดในที่นี้คือ SBR เมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้นความแข็งแรงลดลงทำให้ไม่สามารถรับการดึงยืดที่เพิ่มขึ้นได้ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 4.10

จากผลดังกล่าวที่ได้จะนำสมการที่ มาตรวจสอบว่าให้ค่าเดียวกันหรือไม่ โดยสมการที่ คือสมการที่ใช้ทำนายผลทางพลศาสตร์ของยางโดยใช้ความสัมพันธ์จากค่าเริ่มต้นของยางที่ยังไม่ได้ทำการบวมน้ำมัน

$$E_s'' = E_0'' v_r \exp\left(\frac{1 + k v_r (1 - v_r)}{f_0 v_r + f_L (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_0}\right)$$

สมการที่ 44

ซึ่ง ค่า E_s'' คือ ค่า dynamic loss modulus ของยางที่บวมน้ำมัน E_0''คือ ค่า Dynamic loss modulus ของยางปกติ V_rคือ ปริมาตรของยางในระบบของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ f_0คือ free volume ของยาง f_Lคือ free volume ของน้ำมัน และ k คือ additional free volume เกิดขึ้นจากการส่วนที่ผสมกันของยางกับน้ำมัน ซึ่งค่า f_0 เราสามารถหาได้ดังนี้

$$f_0 = 0.025 + \Delta\alpha(T - T_g)$$

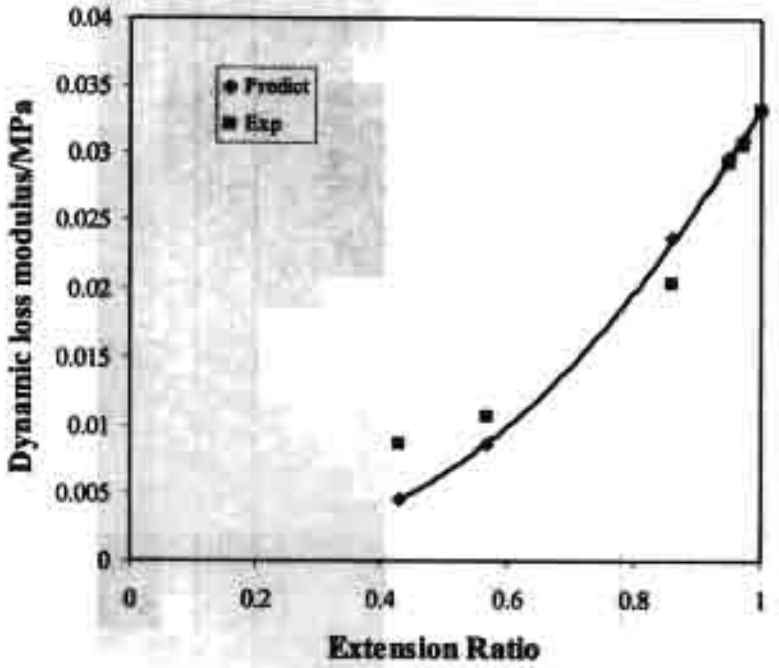
สมการที่ 45

ซึ่ง $\Delta\alpha$ คือความแตกต่างของ thermal expansion coefficient ที่อุณหภูมิที่ศึกษาและที่ T_gซึ่งเราสามารถศึกษาโดยใช้เครื่อง DSC (Differential Scanning Calorimeter) ส่วนค่า free volume ของน้ำมันนั้นสามารถหาได้จาก Simha-Cowie theory ซึ่งค่าคงที่ต่างๆที่ใช้ในการศึกษาได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.2

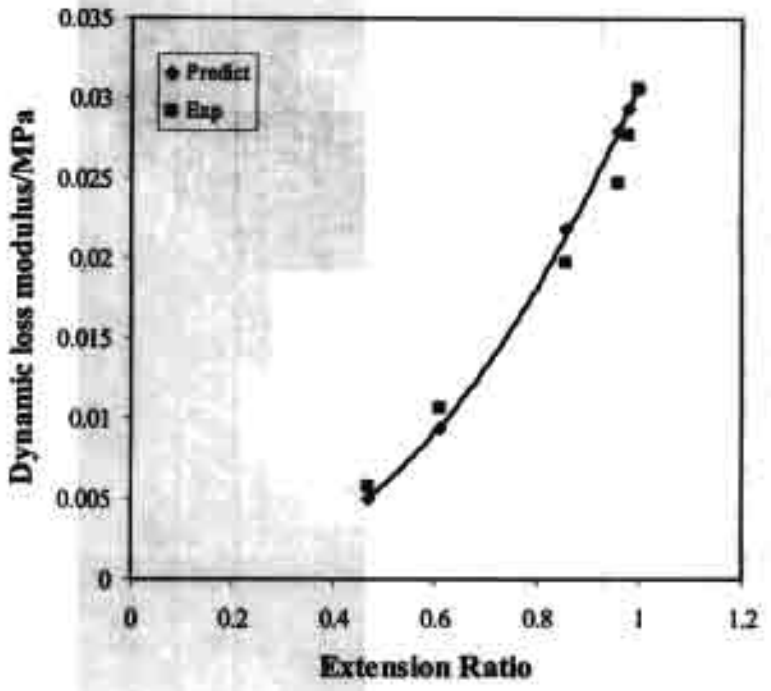
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ที่ใช้ในการทำนายผลค่า Dynamic loss modulus เมื่อยางมีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ[15]

ชนิดของยาง	Rubber Free Volume	Oil Free Volume	additional free volume
NR	0.08655	0.1100	-0.0169
DPNR	0.08655	0.1100	-0.0169
IR	0.08655	0.1100	-0.0169
SBR	0.06709	0.0755	-0.0060
NBR	0.04714	0.05	-0.034

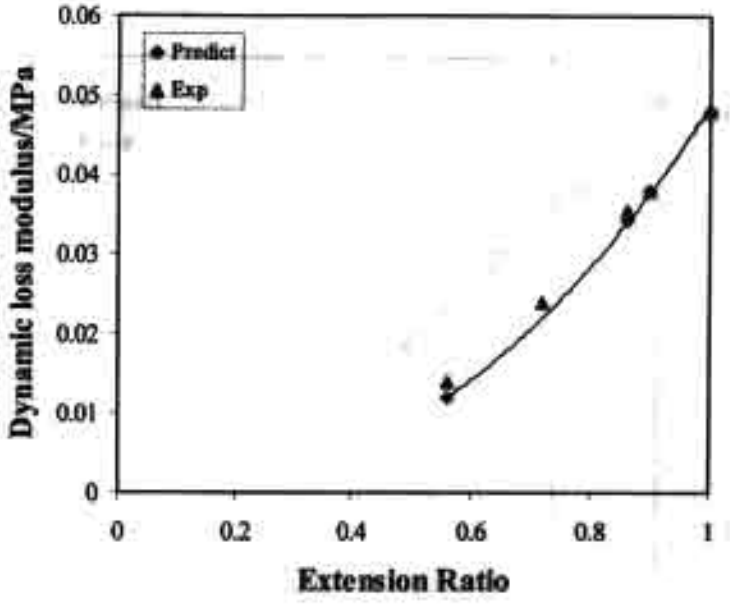
ซึ่งจากการศึกษาผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.12-4.16



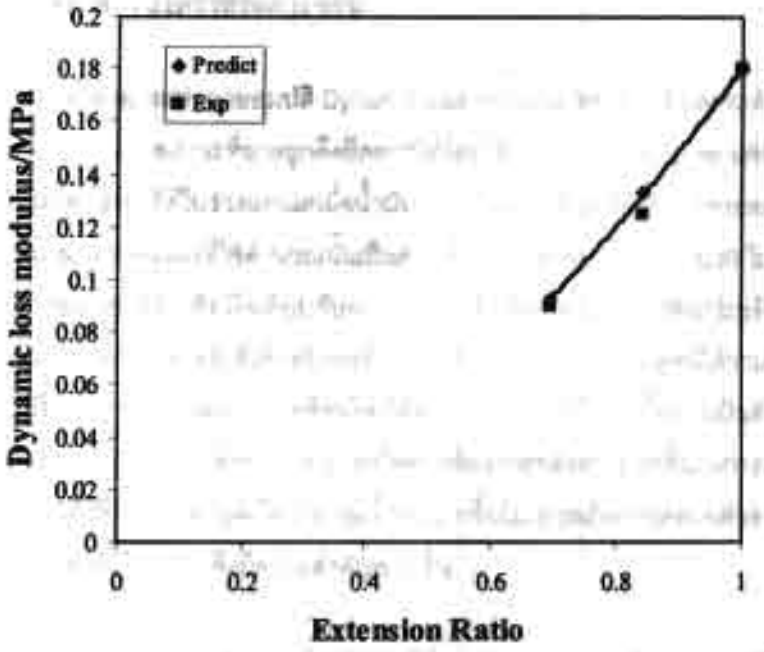
รูปที่ 4.12 การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทำนายและการศึกษาสมบัติ Dynamic loss modulus ของยางธรรมชาติที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆกัน



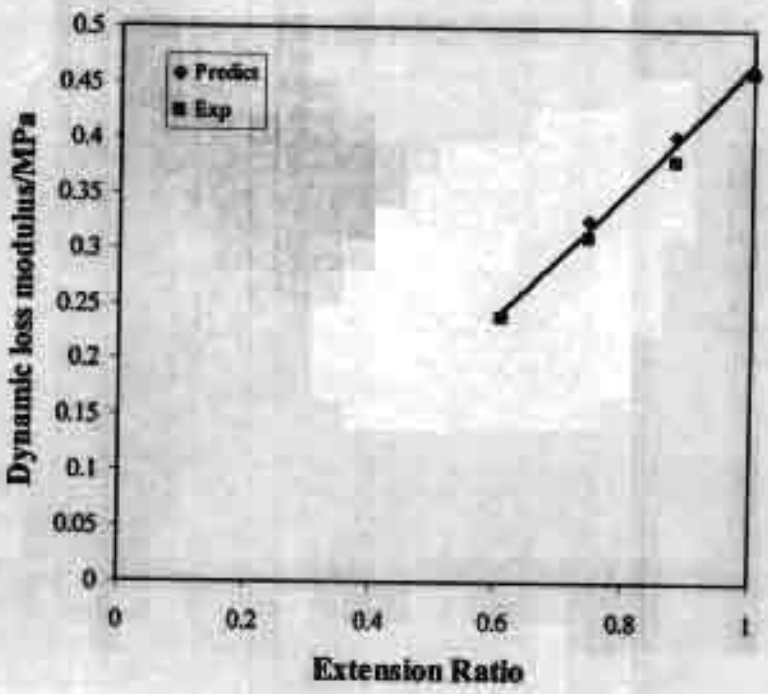
รูปที่ 4.13 การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทำนายและการศึกษาสมบัติ Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆกัน



รูปที่ 4.14 การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทำนายและการศึกษาสมบัติ Dynamic loss modulus ของยาง IR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆกัน



รูปที่ 4.15 การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทำนายและการศึกษาสมบัติ Dynamic loss modulus ของยาง SBR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆกัน



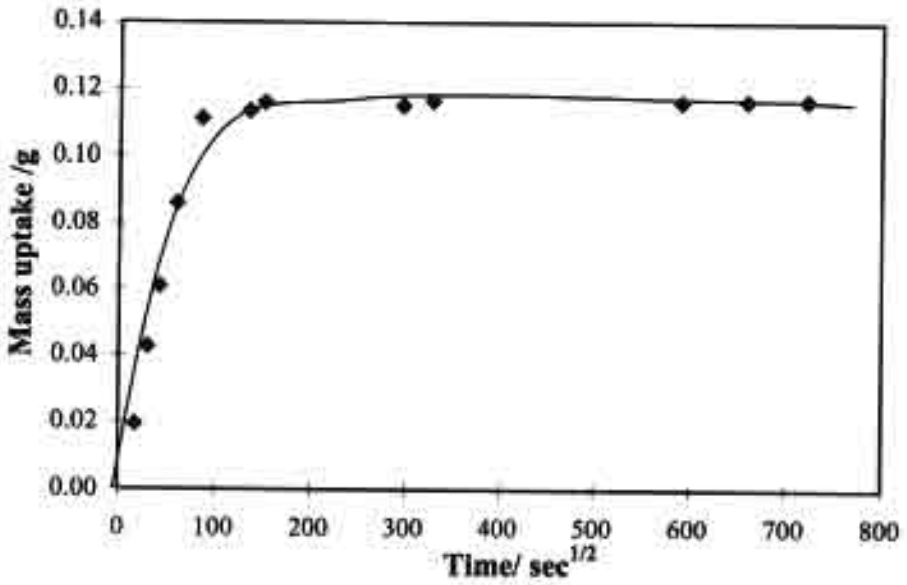
รูปที่ 4.16 การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทำนายและการศึกษาสมบัติ Dynamic loss modulus ของยาง NBR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วนต่าง ๆกัน

จากผลการศึกษาดังกล่าวพบว่าเราสามารถทำนายสมบัติ Dynamic loss modulus ของยางสังเคราะห์รวมถึงยาง DPNR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในสภาวะที่ยางถูกดึงยืดต่ำๆได้โดยใช้ทฤษฎี Free volume แต่สำหรับยางธรรมชาติจะพบว่าจะสามารถทำนายได้ดีในช่วงแรกแต่เมื่อน้ำมันมีปริมาณมากขึ้นผลที่ได้จากการทดลองมีค่ามากกว่าการทำนาย อาจเนื่องมาจากตัวแปรที่ใช้คำนวณนั้นเป็นค่าที่ศึกษามาจากยาง IR ซึ่งใน IR ไม่มีองค์ประกอบของส่วนที่ไม่ใช่เนื้อยางธรรมชาติอยู่ ซึ่งเมื่อเทียบกับยาง DPNR ซึ่งเป็นกระบวนการที่นำโปรตีนออกจากยางธรรมชาติแล้วเราจะพบว่าการทำนายได้ใกล้เคียงกับผลที่เกิดขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวอาจพิสูจน์ได้ว่าเมื่อยางมีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ ถึงแม้โมเลกุลของยางสามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้นแต่ส่วนที่ไม่ใช่เนื้อยางเป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลให้ยางลดความสามารถในการเคลื่อนไหวลงส่งผลให้ยางต้องการพลังงานมากขึ้นในการเคลื่อนไหว ซึ่งอาจเห็นไม่ชัดนักเมื่อน้ำมันมีปริมาณน้อย แต่เมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้นโมเลกุลเกิดการคลายตัวสามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้นการยึดติดกับส่วนที่ไม่ใช่ยางจึงมีความสำคัญมากขึ้น

ดังนั้นการปรับปรุงสมการในการทำนายจึงมีความสำคัญเพื่อปรับปรุงให้สามารถนำสมการดังกล่าวมาใช้ในการศึกษากับยางธรรมชาติได้ซึ่งต้องศึกษาเพิ่มเติมต่อไป ซึ่งการศึกษาดังกล่าวอาจต้องใช้ระยะเวลาและเครื่องมือที่ยังไม่มีอยู่ในขณะที่ทำการศึกษาเรื่องนี้จึงจำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติมในโอกาสต่อไป

4.4 การศึกษาผลของเขม่าดำต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยางธรรมชาติที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะการดึงยืด

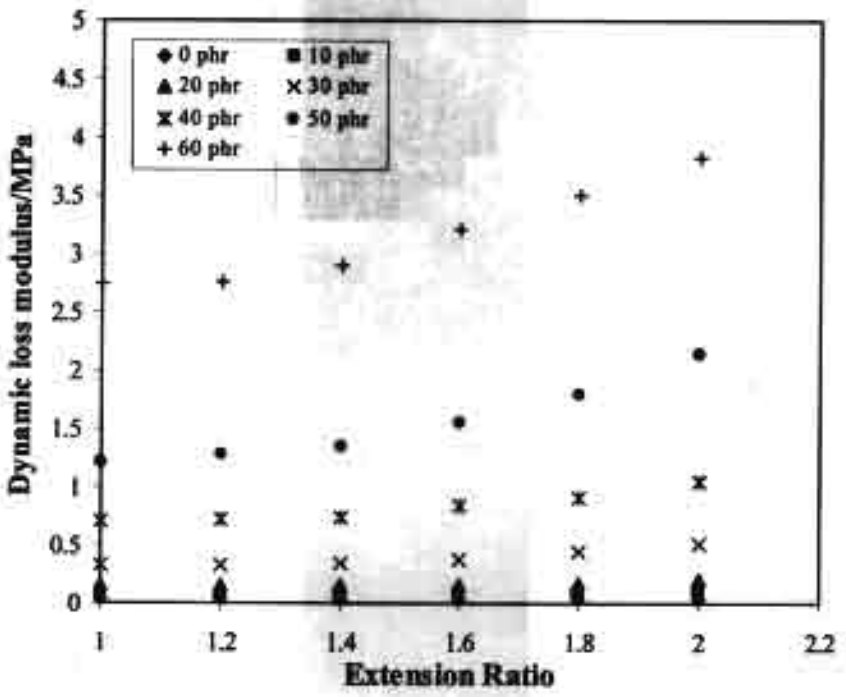
ในการนำยางไปใช้งานจริงทั่วๆไปนั้นนำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเติมสารเสริมแรงเพื่อสามารถจะนำไปใช้ประโยชน์ในการรับแรงที่มากขึ้นถึงแม้ว่ายางที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้คือ ยาง DPNR และ ยาง IR จะไม่ค่อยใช้ในการรับแรงมากนัก แต่ถือเป็นตัวอย่างที่ดีในการศึกษาเพื่อประยุกต์ใช้ในยางธรรมชาติซึ่งอาจจะมีผลมาจากส่วนที่ไม่ใช่เนื้อยางเช่นโปรตีนซึ่งจะส่งผลต่อการทำนายผลดังที่ได้แสดงไว้ในเบื้องต้น โดยยางจะถูกผสมโดยใช้สูตรยางในตารางที่ 2.1 นำมาผสมในเครื่องผสมขนาดระบบปิดขนาดเล็กเนื่องจากการทำยาง DPNR ผลิตในห้องทดลองจึงไม่สามารถผลิตได้ปริมาณมากพอที่จะผสมในเครื่องผสมขนาดใหญ่ ดังนั้นเครื่องผสม Haake Rheocord internal mixer ซึ่งมีขนาดห้องผสม 79 mm^3 จึงถูกใช้ในการศึกษาโดยควบคุมตัวแปรในการผสมเป็นเช่นในเครื่องผสมขนาดใหญ่ โดยในการศึกษานี้ได้พยายามควบคุมความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายของยาง DPNR และ ยาง IR ที่ ไม่มีเขม่าดำให้มีค่าใกล้เคียงกันที่ M_c = 8900 ส่วนยางที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบใช่ช่วง 10-60 phr นั้นเป็นการยากที่จะควบคุมเนื่องจากการเพิ่มปริมาณเขม่าดำจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างตาข่าย ในที่นี้จึงพยายามควบคุมสูตรในการผสมให้คงที่และควบคุมเวลาให้เกิดการวัลคาไนซ์สมบูรณ์
ตัวอย่างในการศึกษาได้ทำการเตรียมดังที่แสดงไว้ในบทที่ 3 และในเรื่องที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ ยางที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบจำเป็นต้องหาระยะเวลาสมดุลของน้ำมันในยาง ซึ่งหาจากระยะเวลาที่ไม่เพิ่มการดูดซับน้ำมันเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น โดยการศึกษาได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.17



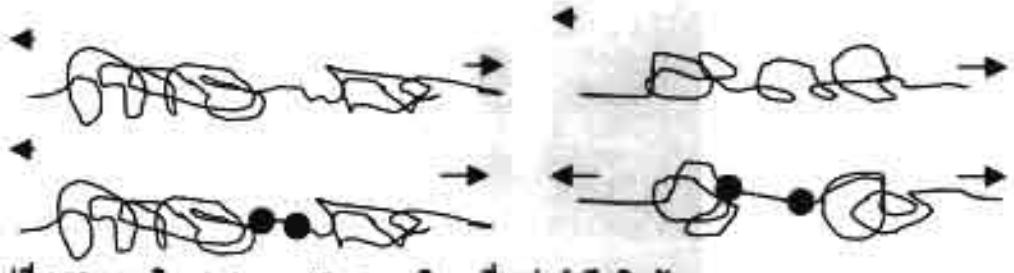
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและการดูดซึมน้ำมันของยางที่มีเขม่าดำ 30 phr ซึ่งใช้เวลาที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเป็นเวลาที่ทิ้งยางหลังจากแช่ยางเพื่อให้ระบบเข้าสู่สมดุล

เมื่อนำยางที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบในปริมาณต่างๆมาทดสอบสมบัติทางพลศาสตร์ ค่า Dynamic loss modulus ที่ได้ซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4.18 พบว่า การเพิ่มเขม่าดำส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของ ค่า Dynamic loss

modulus ซึ่งผลที่ได้เป็นไปตามทฤษฎีและที่ได้มีการค้นพบมาก่อนหน้านี้ ซึ่งผลดังกล่าวก็เกิดขึ้นเช่นเดียวกันในยาง IR ซึ่งการเพิ่มขึ้นมีผลมากจากการที่เขม่าดำเพิ่มแรงยึดเกาะให้แก่โมเลกุลยาง และบางส่วนขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเมื่อได้รับแรงทำให้ยางต้องการพลังงานเพิ่มขึ้นในการเคลื่อนที่ของโมเลกุล ส่งผลให้การดูดซับพลังงานจากภายนอกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมารเขม่าดำมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการไม่ขึ้นต่อระยะทางดึงยืดลดลงเมื่อปริมาณเขม่าดำมากขึ้นหรืออีกนัยหนึ่งคือค่า Dynamic loss modulus มีการเปลี่ยนแปลงจากค่าคงที่เมื่อระยะทางดึงยืดต่ำลงเมื่อปริมาณเขม่าดำสูงขึ้น ซึ่งแสดงว่าการเกิด finite extensibility ในยางเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นเมื่อปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการเกิด Strain amplification ซึ่งเกิดจากการที่เขม่าดำเข้าไปยึดอยู่ระหว่างโมเลกุลของยางไม่ว่าจะเป็นแบบกายภาพหรือเคมี แล้วทำให้บริเวณดังกล่าวเหมือนถูกได้รับแรงดึงอยู่ก่อนแล้วจากการยึดติดของเขม่าดำกับยางซึ่งเมื่อได้รับแรงจากภายนอกในบริเวณดังกล่าวจะถูกยืดไปมากกว่าค่าเฉลี่ยที่ทั้งระบบได้รับดังรูปที่ 4.19

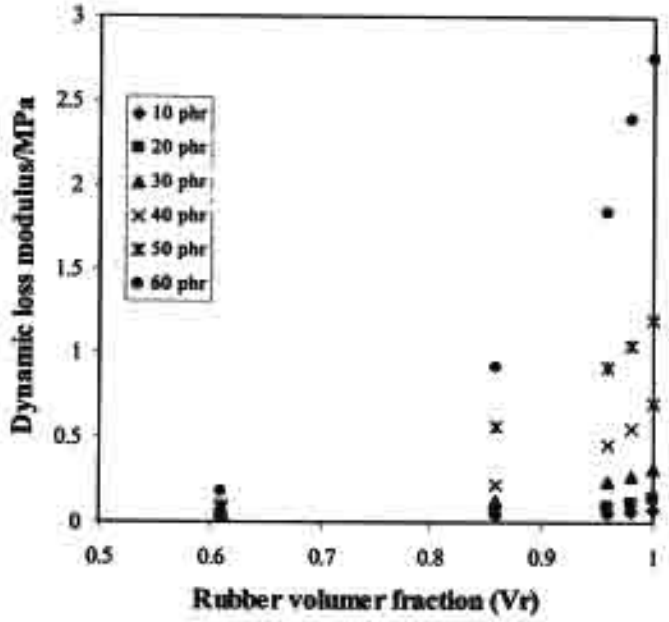


รูปที่ 4.18 ค่า Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบในปริมาณต่างๆกัน

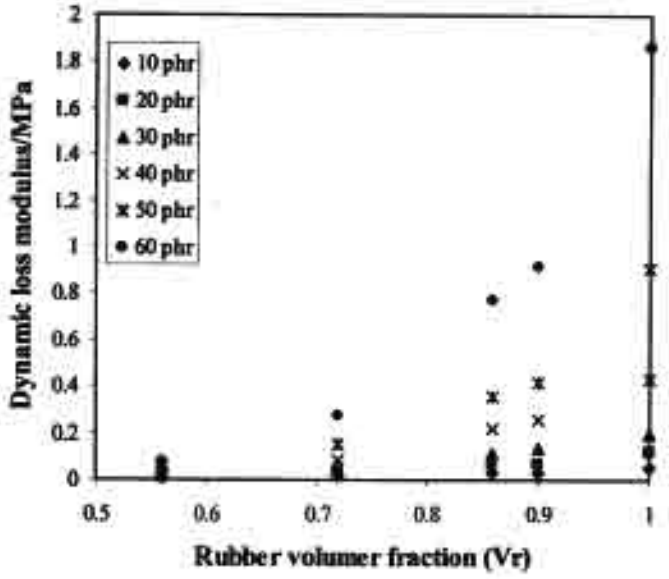


รูปที่ 4.19 การเกิด strain amplification บริเวณที่เขม่าดำยึดติดกับยาง

ดังนั้นในการศึกษานี้เพื่อให้สามารถอธิบายโดย statistical theory ได้จึงเลือกศึกษาที่บริเวณการดึงยืดต่ำๆ โดยศึกษาที่การดึงยืด 20 % ซึ่งค่า Dynamic loss modulus ยังไม่ขึ้นกับระยะทางดึงยืดคือมีค่าคงที่ โดยจากการศึกษาผลของน้ำมันในยางทั้งสองชนิดที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบ ซึ่งผลได้แสดงในรูปที่ 4.20 – 4.21



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบที่ค่า V_r ต่างๆ



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า Dynamic loss modulus ของยาง IR ที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบที่ค่า V_r ต่างๆ

ซึ่งจากการศึกษาพบเช่นเดียวกับในยางที่ไม่มีเขม่าดำคือ น้ำมันจะช่วยให้เกิดพื้นที่ว่างสำหรับโมเลกุลในการเคลื่อนที่มากขึ้น นอกจากนี้ยังอาจลดการยึดติดกันระหว่างเขม่าดำกับยางในกรณีที่พันธะเป็นแบบกายภาพทำให้ความต้องการในการดูดซับพลังงานเพื่อใช้ในการเคลื่อนที่ลดลง โดยเมื่อทำการศึกษาผลของน้ำมันต่อเขม่าดำโดยนำค่า Dynamic loss modulus ที่ได้จากยางที่มีเขม่าดำและน้ำมันเป็นองค์ประกอบมาทำการวิเคราะห์โดยการหักส่วนที่เป็นผลมาจากยางอย่างเดียวที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบเท่ากันซึ่งแสดงในตารางที่ ค่าที่ได้จะเป็นอัตราส่วนที่ของ Dynamic loss modulus ที่ส่งผลมากจากเขม่าดำที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในปริมาณต่างๆ E_r'' / E''(Matrix swollen)

ตารางที่ 4.3 การหาอัตราส่วนที่ส่งผลมาจากเขม่าดำต่อค่า Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่มีเขม่าดำ 60 phr

Rubber Volume fraction	Dynamic loss modulus ของยางที่มีเขม่าดำ 60 phr เมื่อนำไปบวมน้ำมัน	Dynamic loss modulus ของยางที่ไม่มีเขม่าดำ เมื่อนำไปบวมน้ำมัน	E_r'' / E''(Matrix swollen)
1	2.75	0.0306	89.87
0.98	2.39	0.0277	86.28
0.96	1.84	0.0247	74.49
0.86	0.92	0.0197	46.70
0.61	0.18	0.0160	16.98

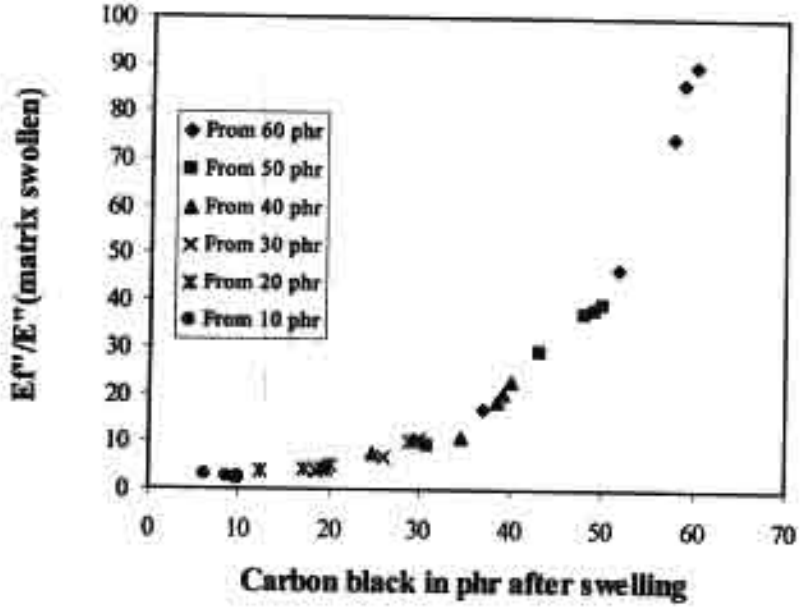
เมื่อนำค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ดังกล่าวมาหาความสัมพันธ์กับปริมาณเขม่าดำที่มีอยู่ในขณะที่ปริมาตรของระบบเพิ่มขึ้น โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อดูว่าผลที่เพิ่มขึ้นของ Dynamic loss modulus นี้มีความสัมพันธ์กับเขม่าดำจริงเท่าใด ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาก่อนในยางธรรมชาติพบว่าผลที่ทำให้เกิดขึ้นมาจากเขม่าดำโดยน้ำมันที่เข้าไปเพียงทำให้อัตราส่วนของเขม่าดำในระบบลดลง ไม่ได้เข้าไปทำให้เกิดปฏิกิริยาหรือปรากฏการณ์อย่างอื่นๆ เพื่อทำความเข้าใจมากขึ้นจึงเลือกศึกษาในระบบของยาง DPNR และ IR โดยการหาปริมาณเขม่าดำในหน่วย phr ที่ลดลงเนื่องจากปริมาตรของระบบเพิ่มขึ้นนั้น ได้คิดน้ำมันที่เพิ่มขึ้นในปริมาณยางที่เพิ่มขึ้นซึ่งสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 46

$$phr_c = \left(\frac{phr_0}{1 + \left(\left(\frac{1}{v_r} - 1 \right) \times \frac{\rho_{oil}}{\rho_r} \right)} \right)$$

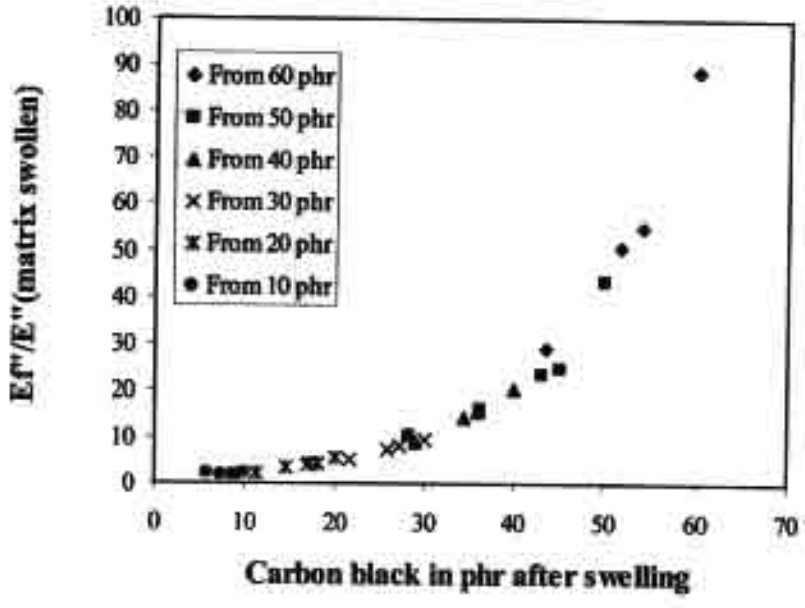
สมการที่ 46

ซึ่ง phr_c คือ ปริมาณของเขม่าดำในหน่วย phr หลังจากที่ยางบวมในน้ำมัน phr_0 คือ ปริมาณของเขม่าดำเริ่มต้นในหน่วย phr , v_r คือ ส่วนของยางที่มีในระบบ ρ_{oil} คือ ความหนาแน่นของน้ำมัน และρ_r คือความหนาแน่นของ

ยาง ซึ่งความสัมพันธ์ของ E_f'' / E''(Matrix swollen) และ phr_c ของยางทั้งสองชนิดได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.22-4.23

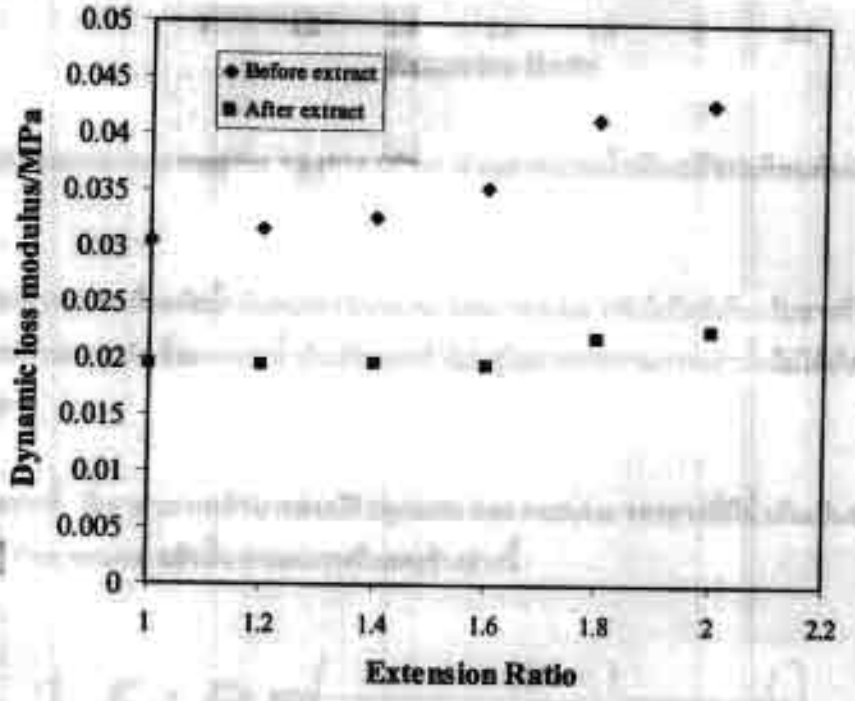


รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ของ E_f'' / E''(Matrix swollen) และ phr_c ของยาง DPNR

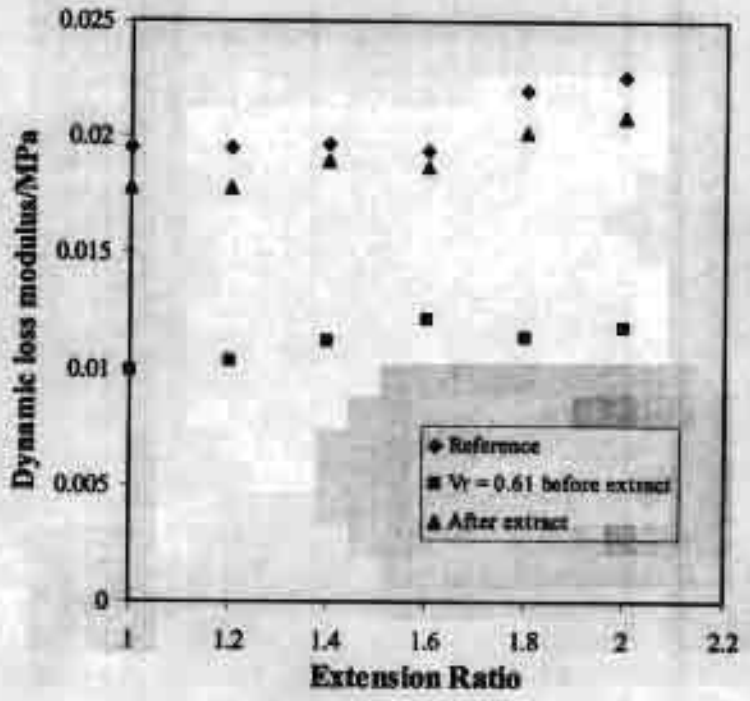


รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ของ E_f'' / E''(Matrix swollen) และ phr_c ของยาง IR

ซึ่งผลที่ได้สามารถสรุปได้ว่า E_f'' / E''(Matrix swollen) และ phr_c มีความสัมพันธ์ในลักษณะฟังก์ชั่นซึ่งแสดงว่าส่วนที่เป็นเขม่าดำที่ลดปริมาณลงเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาตรระบบมีส่วนสัมพันธ์กับการลดลงของค่า Dynamic loss modulus เมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้น ซึ่งอาจกล่าวอีกด้านหนึ่งได้ว่า น้ำมันที่เข้าไปในระบบที่ส่งผลต่อสมบัติของยางที่มีเขม่าดำนั้น ส่วนหนึ่งเกิดมากจากการลดลงของยางที่เป็น matrix ในระบบอีกส่วนนั้นเกิดขึ้นเนื่องจากเขม่าดำมีปริมาณคงที่ในขณะที่ปริมาตรของยางทั้งระบบเพิ่มขึ้นเนื่องจากน้ำมัน น้ำมันมิได้เข้าไปทำปฏิกิริยาอะไรอย่างอื่นที่ทำให้ค่า Dynamic loss ลดลง เช่นทำปฏิกิริยาเคมีกับเนื้อยาง ดังนั้นเพื่อพิสูจน์ผลของน้ำมัน ต่อสมบัติทางพลศาสตร์จึงได้ศึกษาการเปรียบเทียบผลของยางก่อนแช่น้ำมันและหลังจากการนำน้ำมันออกโดยนำยาง DPNR ที่ผ่านกระบวนการแช่น้ำมันมาทำการสกัดแยกน้ำน้ำมันออกโดยใช้ Soxhlet ภายใต้ Gas N_2 โดยใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลาย โดยทำการสกัดที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เมื่อผ่านกระบวนการนี้แล้วได้ทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 48 ชั่วโมงก่อนที่จะนำมาศึกษาเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการบวมน้ำมันแต่ทำการสกัด (เพื่อทำเป็นตัวเปรียบเทียบ) ผลจากการศึกษาแสดงไว้ในรูปที่ 4.23-4.24



รูปที่ 4.23 Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่ไม่ได้ผ่านการบวมน้ำมันที่ลดลงเนื่องจากกระบวนการสกัด



รูปที่ 4.24 Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ผ่านการบวมน้ำมันเปรียบเทียบกับเมื่อสกัดน้ำมันออก

จากผลดังกล่าวพบว่าเมื่อสกัดน้ำมันออกค่า Dynamic loss modulus กลับไปใกล้เคียงกับยางที่ไม่ได้บวมน้ำมัน แต่ผ่านกระบวนการสกัด ซึ่งแสดงว่าน้ำมันเพียงแต่เข้าไปอยู่ในยางทางกายภาพเท่านั้นไม่ได้เกิดปฏิกิริยาอันใดกับโมเลกุล

ซึ่งจากสมการที่ ที่เราสามารถทำนายสมบัติ Dynamic loss modulus ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบได้จากทฤษฎี Free volume แล้วนั้น ตามสมการที่แสดงข้างล่างนี้

$$E_c^* = E_0^* v_r \exp\left(\frac{1 + k v_r (1 - v_r)}{f_0 v_r + f_L (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_0}\right)$$

สมการที่ 47

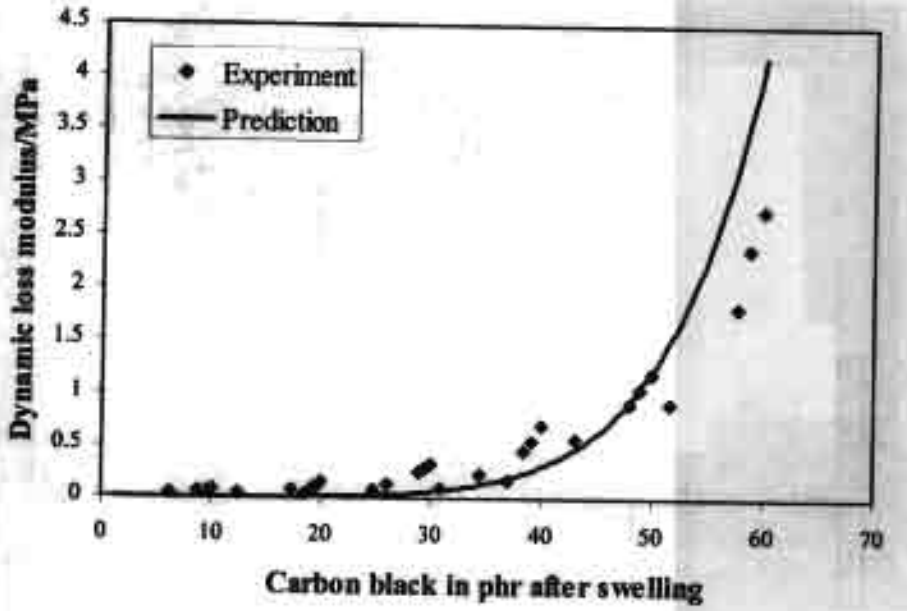
บัดนี้เราสามารถนำข้อมูลที่ได้จากการศึกษาผลต่อเรม่าดำมาปรับปรุงสมการดังกล่าว ซึ่งจะทำให้ได้สมการที่สามารถทำนายสมบัติ Dynamic loss modulus ของยางที่มีเรม่าดำเป็นองค์ประกอบเมื่อบวมน้ำมันได้ด้วย โดยสมการที่ได้ทำการปรับปรุงแสดงในสมการที่ 47

$$E''_{fs} = E''_0 v_r \exp\left(\left(\frac{1+kv_r(1-v_r)}{f_0 v_r + f_L(1-v_r)+kv_r(1-v_r)} - \frac{1}{f_0}\right) + \left(0.08\left(\frac{phr_0}{1+\left(\left(\frac{1}{v_r}-1\right)\frac{\rho_{oil}}{\rho_r}\right)}\right)\right)\right)$$

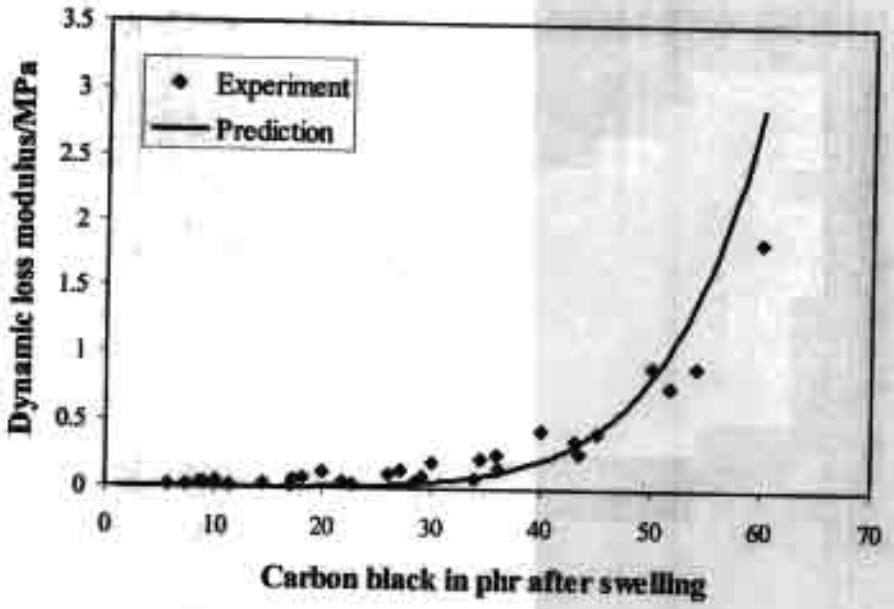
สมการที่ 48

ซึ่ง ค่า E_{fs}'' คือ ค่า dynamic loss modulus ของยางที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบบวมน้ำมัน E_0''คือ ค่า Dynamic loss modulus ของยางปกติ V_rคือ ปริมาตรของยางในระบบของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ f_0คือ free volume ของยาง f_Lคือ free volume ของน้ำมัน และ k คือ additional free volume เกิดขึ้นจากการส่วนที่ผสมกันของยางกับน้ำมัน , phr_0 คือ ปริมาณของเขม่าดำเริ่มต้นในหน่วย phr , ρ_{oil} คือ ความหนาแน่นของน้ำมัน และρ_r คือความหนาแน่นของยาง

ซึ่งผลการเปรียบเทียบการทำนายผลและการทดลองได้แสดงอยู่ในรูปที่ 4.25-4.26



รูปที่ 4.25 การเปรียบเทียบผล Dynamic loss modulus ที่ได้จากการศึกษาและจากการทำนายโดยใช้สมการที่ปรับปรุงขึ้น ในยาง DPNR



รูปที่ 4.26 การเปรียบเทียบผล Dynamic loss modulus ที่ได้จากการศึกษาและจากการทำนายโดยใช้สมการที่ปรับปรุงขึ้น ในยาง IR

ซึ่งจะพบว่าในการศึกษายางที่มีเขม่าดำปริมาณมากผลที่ได้จากการศึกษาต่ำกว่าที่ได้จากการทำนาย ซึ่งอาจเกิดมาจากการที่เมื่อเพิ่มปริมาณเขม่าดำส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.4 ซึ่งผลจากการศึกษาในระยะการยืดต่ำๆที่ผ่านมาจะพบว่าค่า Dynamic storage modulus จะมีค่าลดลงเมื่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายเพิ่มขึ้น

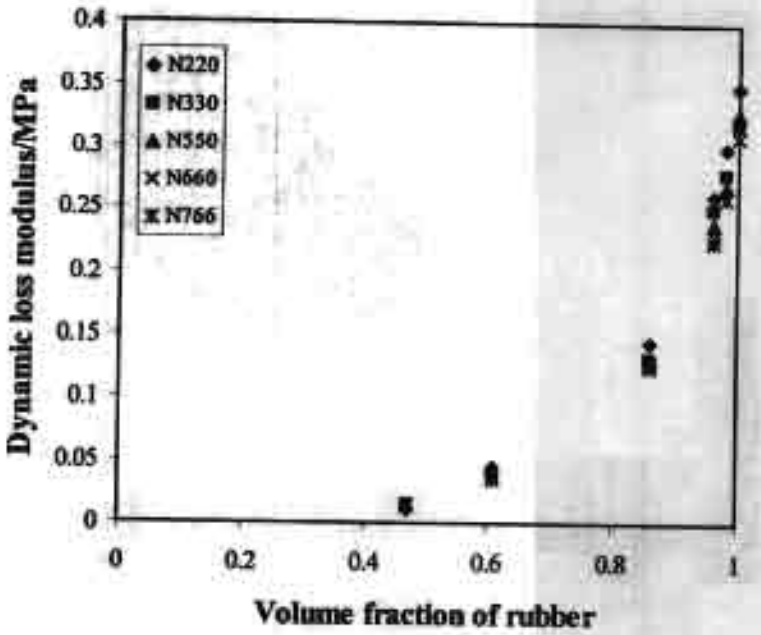
ตารางที่ 4.4 ค่าปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายและความถ่วงจำเพาะของยาง DPNR ที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบที่ปริมาณต่าง ๆ

ยาง DPNR ที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบ / phr	น้ำหนักโมเลกุลของยางที่อยู่ระหว่างจุด 2 จุดที่เกิดโครงสร้างตาข่าย (M_c) (ปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย)	ความถ่วงจำเพาะ (Density)
0	8900	0.927
10	8200	0.942
20	7905	1.002
30	7592	1.024
40	7318	1.036
50	6631	1.119
60	6560	1.128

ค่าคงที่ในสมการที่ ได้จากการทำ Curve fitting ซึ่งการหาความหมายว่าค่าคงที่ดังกล่าวจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างไรนั้น อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากชนิดของยาง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบระหว่างยาง DPNR และ IR ก็ไม่เห็นถึงความแตกต่างซึ่งอาจจะทำการเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ตัวอื่นซึ่งเป็นงานที่น่าสนใจที่จะทำต่อไปในอนาคต แต่ในการศึกษานี้ได้สนใจศึกษาผลของเขม่าดำว่าจะมีผลอย่างไรต่อค่าคงที่ดังกล่าว

4.5 การศึกษาผลของชนิดของเขม่าดำต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยางธรรมชาติที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ ภายใต้การดึงยืด

การศึกษานี้เป็นการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจว่าชนิดของเขม่าดำมีผลอย่างไรต่อค่าคงที่ในสมการที่ ซึ่งเขม่าดำที่มีขนาดอนุภาคต่างกันคือ N220, N330,N550, N660, N766 ได้ถูกใช้ในการศึกษาตามสูตรในตารางที่ 2.2 ซึ่งเมื่อทำการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่ถูกยืดไปในปริมาณต่างๆพบว่าค่า Dynamic loss modulus ของยางที่มีอนุภาคของเขม่าดำต่างๆกันนี้มีค่าที่ไม่ค่อยต่างกันนักดังรูปที่ 4.27 ดังนั้นผลของอนุภาคเขม่าดำจึงไม่น่าจะส่งผลต่อค่าคงที่ดังกล่าว



รูปที่ 4.27 ค่า Dynamic loss modulus ของยางที่มีเขม่าดำเกรดต่าง ๆเมื่อบวมน้ำมัน

บทที่ 5
สรุปผลการศึกษา

ในการศึกษาครั้งนี้สนใจศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีเขม่าดำและน้ำมันเป็นองค์ประกอบในสภาวะดึงยืดซึ่งเป็นสภาพที่คล้ายจริงในการนำยางไปใช้งาน ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าเราสามารถใช้ทฤษฎี Free volume ทำนายผลการลดลงของค่า Dynamic loss modulus ของยางได้เมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้นซึ่งงานดังกล่าวได้ศึกษาโดยใช้ยาง IR เป็นต้นแบบ ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้เพื่อให้การศึกษาครอบคลุมยางหลายประเภทและสามารถทำนายผลของยางที่มีเขม่าดำและน้ำมันเป็นองค์ประกอบได้ด้วย

การศึกษาครั้งนี้เริ่มต้นจากการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจถึงวิธีในการใส่น้ำมันเข้าไปในยางว่ามีผลอย่างไรต่อความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเข้าใจที่ผิดพลาดเนื่องจากตัวแปรดังกล่าวซึ่งจากการศึกษาในบทที่3 พบว่าเราควรใช้ยางที่ทำการบวมน้ำมันทีหลังกระบวนการวัลคาไนซ์แทนที่การใช้ยางที่เติมน้ำมันในขณะผสมเพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างตาข่ายอันจะส่งผลต่อค่า Dynamic loss modulus ซึ่งในระยะดึงยืดที่สั้น ความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายมากจะมีค่า Dynamic loss modulus ที่ต่ำกว่าความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายน้อย ซึ่งเกิดจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลมีมากไม่จำเป็นต้องใช้พลังงานภายนอก แต่เมื่อการดึงยืดยาวขึ้นทำให้ยางไม่สามารถอธิบายด้วยทฤษฎี Gausian Stastistic ได้ ผลของความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่อค่า Dynamic loss modulus ก็ให้ผลตรงข้ามเนื่องจากการเรียงตัวของโครงสร้างและแนวในการเรียงตัวมีผลต่อการดูดซับพลังงานของโมเลกุลของยาง

ดังนั้นจากผลของการดึงยืดที่แตกต่างกัน ในการศึกษาจึงเลือกการศึกษาที่ความดึงยืดต่ำเพื่อไม่ให้มีผลจากตัวแปรอื่นๆซึ่งจะทำให้การศึกษามีข้อยุ่งยากเกิดขึ้น โดยการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่ถูกดึงยืดนั้นจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า Oscillating beam เนื่องจากเครื่องมือดังกล่าวสามารถตรวจสอบค่า Dynamic loss modulus ได้ค่อนข้างแม่นยำในวัสดุที่มีความอ่อนตัวสูง และสามารถศึกษาในสภาพที่ถูกดึงยืดได้ ซึ่งในการศึกษาผลของน้ำมันต่อสมบัติพลศาสตร์นั้นพบเหมือนกันในยางทุกชนิดว่าเมื่อปริมาณน้ำมันมากขึ้น Dynamic loss modulus ของยางจะมีค่าลดลง ซึ่งสามารถทำนายการลดลงได้โดยใช้ทฤษฎี Free volume ในยางทุกชนิดที่ทำการศึกษาซึ่งสมการนั้นได้แก่

$$E_r^* = E_0^* v_r \exp\left(\frac{1 + k v_r (1 - v_r)}{f_0 v_r + f_L (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_0}\right)$$

โดยเมื่อศึกษาในยางธรรมชาติจะพบว่าสมการดังกล่าวไม่สามารถทำนายได้ในช่วงที่มีการบวมน้ำมันมากๆ แต่สมการดังกล่าวสามารถทำนายได้ถูกต้องในยาง DPNR ซึ่งแสดงว่าโปรตีนในยางมีผลต่อการยึดติดกันของโมเลกุลยาง โดยจะแสดงผลเมื่อโมเลกุลถูกทำให้แยกจากกันโดยน้ำมันในปริมาณมาก

เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบในสภาวะที่มีน้ำมันและถูกดึงยืดต่ำ พบว่าการลดลงของค่า Dynamic loss modulus มีส่วนสัมพันธ์กับยางและการลดลงของปริมาณเขม่าดำในเนื้อยางเมื่อปริมาตรเพิ่มขึ้นจากส่วนที่เป็นน้ำมันเท่านั้น โดยการศึกษานี้สามารถปรับปรุงสมการทั่วไปที่ใช้ทำนายค่า Dynamic loss modulus ของยางที่มีเขม่าดำและบวมน้ำมันโดยต้องการเพียงแค่ค่า Dynamic loss modulus ของยางเริ่มต้น ปริมาณน้ำมัน และปริมาณเขม่าดำ

$$E_{\beta}^{*} = E_{0}^{*}v_r \exp\left(\left(\frac{1+kv_r(1-v_r)}{f_0 v_r + f_L(1-v_r)+kv_r(1-v_r)} - \frac{1}{f_0}\right) + \left(0.08\left(\frac{phr_0}{1+\left(\left(\frac{1}{v_r}-1\right)\frac{\rho_{oil}}{\rho_r}\right)}\right)\right)\right)$$

ซึ่งสมการดังกล่าวจะเป็นประโยชน์ในการทำนายผลโดยใช้โปรแกรมทางคอมพิวเตอร์เพื่อการออกแบบวัสดุต่อไป แต่อย่างไรก็ตามค่าคงที่ในสมการดังกล่าวยังขาดการวิเคราะห์อย่างสมบูรณ์ โดยในการศึกษานี้เพียงแต่สนใจในขนาดอนุภาคของเขม่าดำเท่านั้นซึ่งหัวข้อดังกล่าวน่าจะเป็นงานที่น่าสนใจศึกษาต่อไป

บทที่ 6

งานต่อเนื่องที่น่าสนใจศึกษา

จากการศึกษาที่ผ่านมานั้นมีเรื่องที่น่าสนใจให้ศึกษาเพิ่มเติมดังนี้คือ

1. ความสัมพันธ์ของค่าคงที่กับตัวแปรอื่นๆเพื่อปรับปรุงสมการที่ใช้ทำนายสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีเขม่าดำและน้ำมันให้มีความใกล้เคียงมากขึ้น เช่น ชนิดของยาง และ ชนิดของเขม่าดำ
2. ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาซึ่งตั้งใจจะศึกษาในการศึกษาครั้งนี้แต่ไม่สามารถหาเครื่องควบคุมอุณหภูมิที่สามารถใช้ได้กับเครื่อง Oscillating beam
3. การปรับปรุงสมการให้สามารถใช้ได้อย่างถูกต้องกับยางธรรมชาติเมื่อมีปริมาณน้ำมันในยางมาก

หนังสืออ้างอิง

1. Robert A.D., Natural Rubber Science & Technology, Oxford University Press,(1988).
2. Elrich F.R., Science and Technology of Rubber, Academic Press, (1978).
3. Treloar L.R.G., The Physics of Rubber Elasticity, 3rd Ed., Clarendon Press, Oxford, (1980).
4. Treloar L.R.G., *Trans. Faraday Soc.*, 39,36,(1943).
5. Gee R., *Trans. Faraday Soc.*, 42, 585, (1946).
6. Rivlin R.S., *Trans. Faraday Soc.*, 43, 444, (1947).
7. Fick A., *Ann Phys.*, 94,59,(1855).
8. Southern E. and Thomas A.G., *J.Polym.Sci. A.*, 3, 641, (1963).
9. Medalia A.I., *Rubber Chem. Technol.*, 51, 437, (1978).
10. Thomson W.T., Theory of Vibration with Applications, Chapman & Hall, (1993).
11. Doolittle A.K., *J. Appl.Phys.*, 28, 901, (1957).
12. Young R.J. and Lovell P.A., Introduction to Polymer, 2nd Ed., Chapman & Hall, (1996).
13. Davies C.K.L., Thomas A.G. and Akutagawa K., *Prog. Rubber and Plastic Technol.*, 12(3),174,(1996).
14. Tankpakdee J and Tanaka Y., *J.nat.Rubb. Res.*,12(2),112,(1997).
15. Pond T.J. and Thomas A.G., *J. Nat. Rubber Res.*, 4(4), 288, (1989).
16. Busfield J.J.C., Deeprasertkul C. and Thomas A.G., *Polymer*,41,9129,(2000).

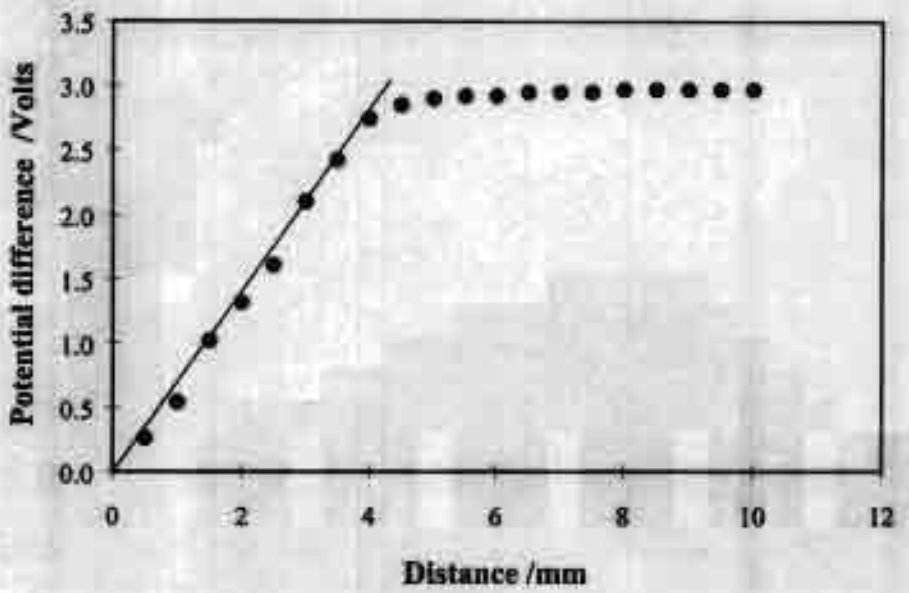
ผลงาน (Output)

1. การนำเสนอผลงาน(บรรยาย)ในการประชุมวิชาการ International Symposium of Elatomer (ISE 2003) ณ กรุงเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 2 เมษายน 2546 – 4 เมษายน 2546 โดยหัวข้อและรายละเอียดรวมถึงสไลด์ในการบรรยายได้แสดงไว้ในภาคผนวก
2. บทความที่จะส่งเพื่อตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ ซึ่งมีหัวข้อเรื่องคือ

   The prediction of dynamic behaviour of swollen DPNR

   ซึ่งบทความดังกล่าวอยู่ในระหว่างการรอการตอบรับของวารสาร Polymer ซึ่งรายละเอียดของเอกสารดังกล่าวได้แสดงไว้ในภาคผนวก

ให้ค่า Output ที่ได้เป็น linearity ในช่วงใด โดยทำการทดลองโดยตั้ง Transducer ข้างๆเครื่อง INSTRON Extensometer ในขณะที่วาง Beam ไว้บน INSTRON extensometer เมื่อบังคับให้เครื่อง INSTRON เคลื่อนที่ขึ้นเราสามารถควบคุมระยะได้อย่างแน่นอน แล้ววัด Output ที่ออกจาก inductive transducer นำมา plot กับระยะทางดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.7

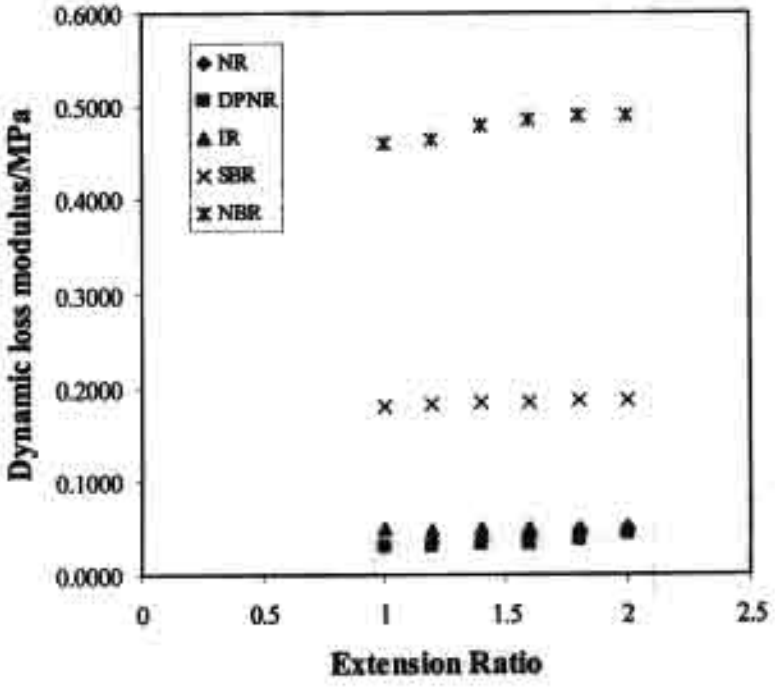


รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างกระแส Output และระยะทางระหว่างแผ่นทองแดงและinductive transducer

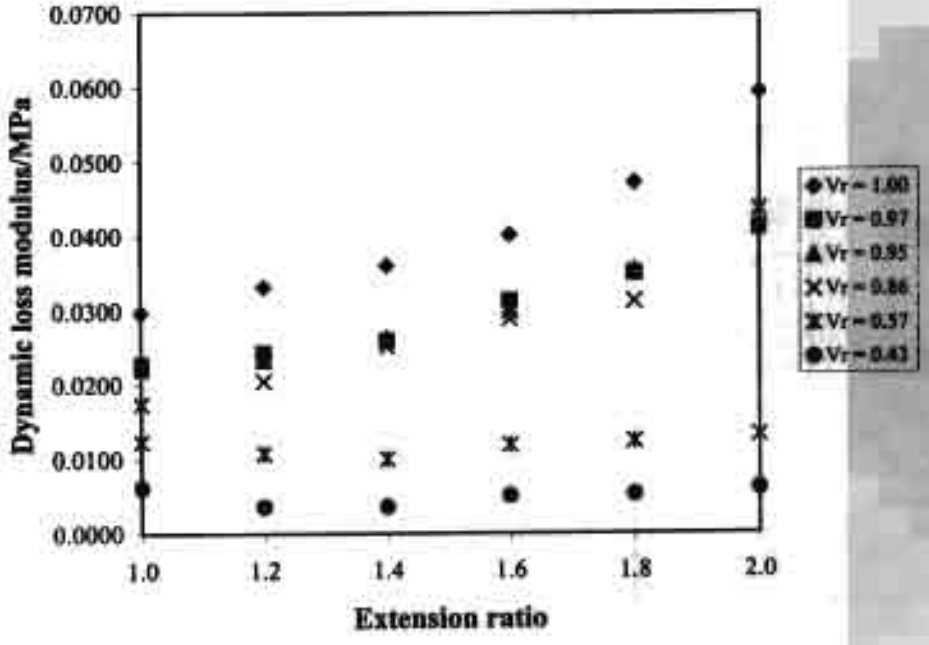
ซึ่งจากการศึกษาพบว่าความสัมพันธ์จะเป็นเส้นตรงอยู่ในช่วงระยะห่างระหว่างแผ่นทองแดงและ Inductive transducer ในช่วง 0- 4 มิลลิเมตร ดังนั้นในการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางจึงไม่ควรจัดระยะห่างให้เกิน 4 มิลลิเมตร แต่อย่างไรก็ตามเพื่อให้การศึกษามีลภาพเหมือนกันตลอดการศึกษาจึงควบคุมระยะทางให้อยู่ที่ประมาณ 3 มิลลิเมตร

2.12 การวัดค่า Moment of Inertia ของ Beam

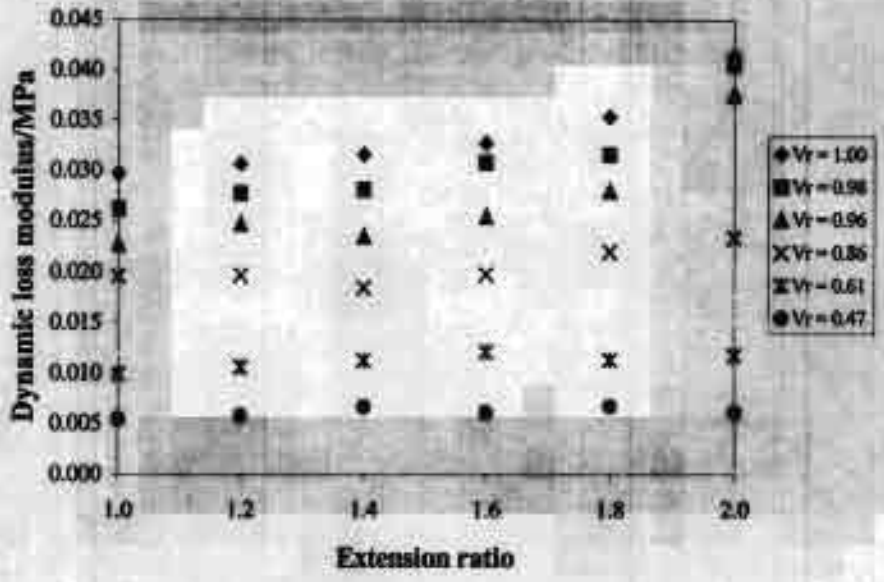
ค่า Moment of Inertia เป็นการวัดค่าความเฉื่อยที่เกิดขึ้นเนื่องจาก Beam เพื่อให้การวัดค่าการสูญเสียพลังงานจากยางได้มาจากยางจริงจำเป็นอย่างยิ่งต้องคิดถึงความเฉื่อยของอุปกรณ์ดังจะเห็นว่าได้มีการรวม moment of Inertia ซึ่งคือค่าความเฉื่อยของ Beam อยู่ในสมการที่ 35 โดยในการทดลองหาค่า Moment of Inertia ทำได้โดย Beam จะถูกแขวนไว้ด้วยเชือกที่มีน้ำหนักน้อยเมื่อเทียบกับ Beam โดยแขวนไว้ที่ปลายทั้งสองด้านของ Beam หลังจากนั้นทำการแกว่ง Beam ในแนวระนาบแล้ววัดค่าความถี่ของการสั่นว่ามีค่าเท่าใด โดยแรงที่ใช้ในการสั่นสำหรับเชือกแต่ละเส้นสามารถหาได้ดังนี้



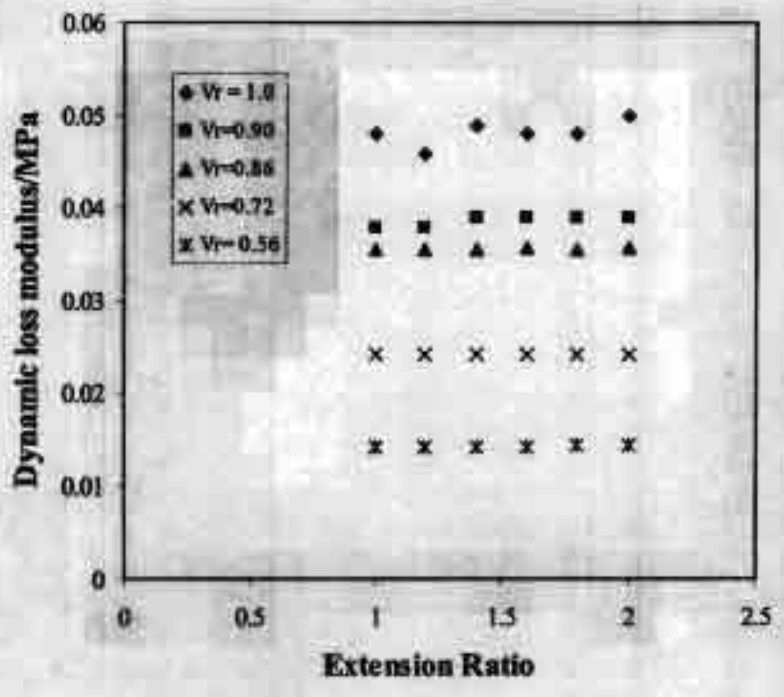
รูปที่ 4.6 ค่า Dynamic loss modulus ของยางแต่ละชนิดที่ไม่ผ่านกระบวนการบวมน้ำมันในการศึกษาที่ระยะการดึงยืดไม่เกิน Extension Ratio = 2



รูปที่ 4.7 ค่า Dynamic loss modulus ของยางธรรมชาติที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในการศึกษาที่ระยะการดึงยืดไม่เกิน Extension Ratio = 2



รูปที่ 4.8 ค่า Dynamic loss modulus ของยาง DPNR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในการศึกษาที่ระยะการดึงยืดไม่เกิน Extension Ratio = 2



รูปที่ 4.9 ค่า Dynamic loss modulus ของยาง IR ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในการศึกษาที่ระยะการดึงยืดไม่เกิน Extension Ratio = 2