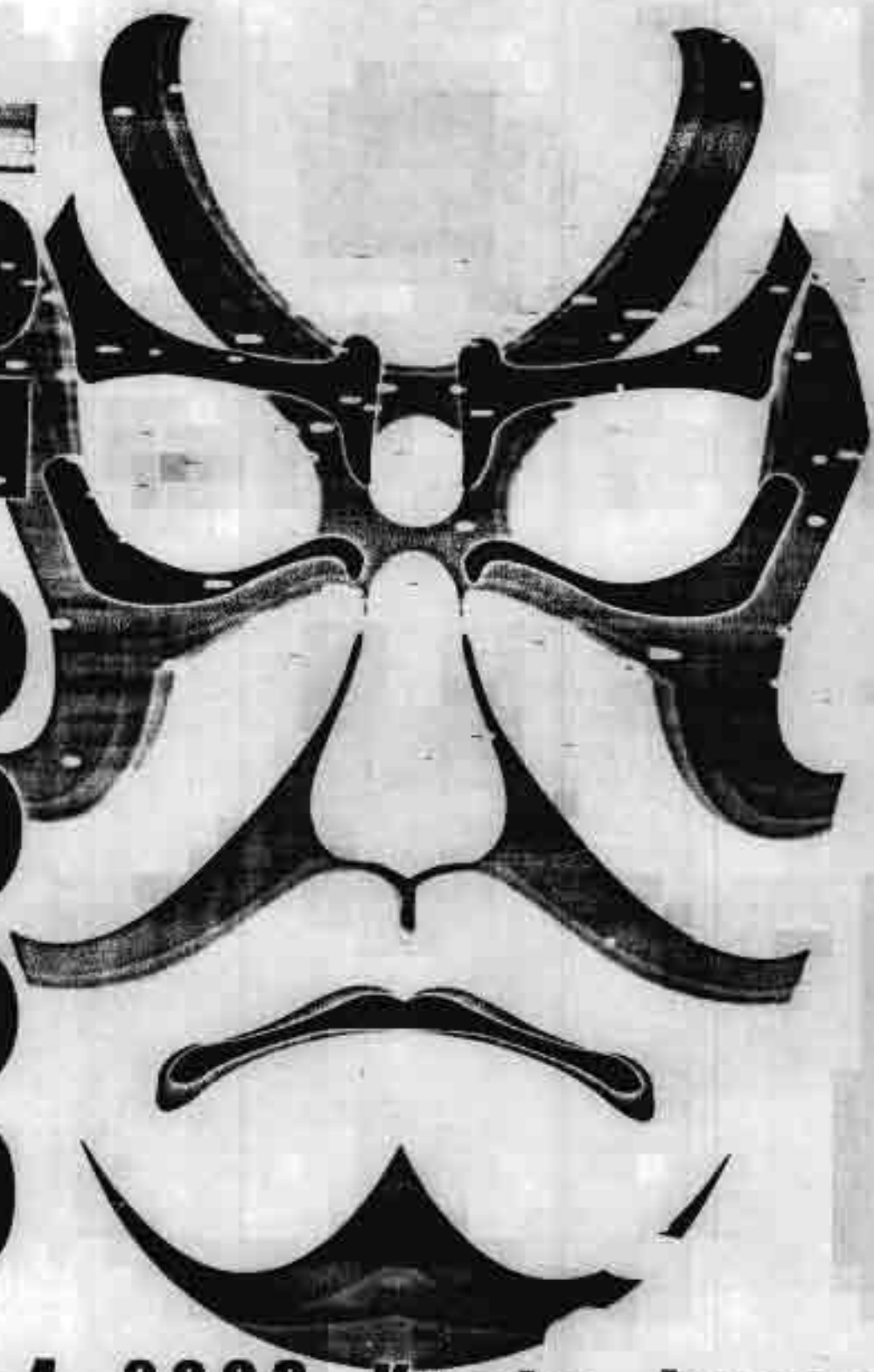


ภาคผนวก

**9th International Seminar on Elastomers
Abstracts**

**ISE
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. Sangriksub (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 The Mechanics and Mechanism of the Carbon Black Reinforcement of Elastomers
(IL) *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 Rice Husk Ash Filled Natural Rubber-The Kinetics of Sulfur Vulcanization
(IL) *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 Friction of Short Fiber Reinforced Rubber on Wet Surfaces
(IL) *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 1B-28 Studies on the Wear Mechanism of Silica-Filled and Carbon Black-Filled SBRs
N. Amino (Japan)
- 18:10 - 18:40 1B-29 Synthesis and Mechanical Properties of Polyimide/Elastomer and (X) Systems Having a Complexed Pore Structure
M. C. Gupta (Japan)
- 18:50 - 19:20 1B-30 Effect of Additives on the Properties of Silicone Rubber Interspersed Material
H. C. Chung (Korea)
- 19:30 - 20:00 1B-31 The Conductivity and Thermal Properties in Polyimide/Silica/SO₂Cl₂ Polymer Electrolyte
M. C. Gupta (Japan)

April 4, Morning (Room A)

- 9:00 - 9:30 3A-11 *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 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 Lengths
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 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.)

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^{1,2*}

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 : steds@mahidol.ac.th

I n t r o d u c t i o n

In various industrial applications liquids, mainly oils are incorporated into elastomer to modify processing behaviour and mechanical properties. In tyre applications in particular the resulting temperature dependence of the dynamic loss ($\tan\delta$) 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 $\tan\delta$ peak⁵. For swollen rubber, many studies have been reported on the static mechanical behaviour but until recently few studies 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 investigated⁸⁻¹⁰. This prediction based on free volume theory which is illustrated in Equation 1.

$$E_2'' = E_0'' v_r \left(\frac{(1 + kv_r(1 - v_r)/f_0 v_r + f_L(1 - v_r) + kv_r(1 - v_r)) - (1/f_0)}{1} \right) \quad \text{Equation 1}$$

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.

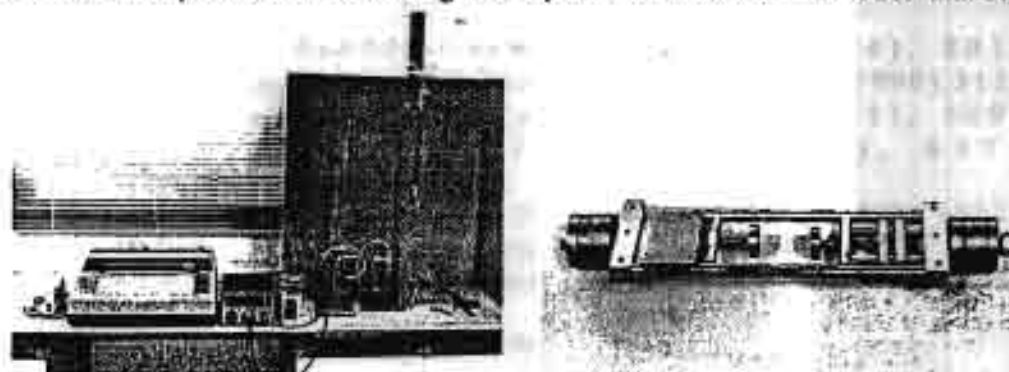


Figure 1. The oscillating beam apparatus

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 and Technology 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 $\tan \delta$. 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.

$$E_r^* = E_0^* v_r \exp \left[\frac{1 + k V_r (1 - V_r)}{f_0 v_r + f_L (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_r} \right] \quad \text{Equation 1}$$

Where E_r^* 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 mm² 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 v_r in the swollen sample could be calculated using the following equations

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

$$V_{rnet} = \left(\frac{M_g}{\rho_{RH}} \right) \left(\frac{M_{rnet}}{M_g} \right) \quad \text{Equation 3}$$

where V_{rnet} is the volume fraction of the rubber network, M_g is the mass of the rubber specimen, M_{rnet} is the mass of the rubber hydrocarbon, M_g 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

Figure 1. 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.

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

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

where I is the moment of inertia of the beam which was $2.622 \times 10^{-3} \text{ kg.m}^2$, 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_{0h} is the unstrained half length of the specimen, Λ is the logarithmic decrement, X_n is the amplitude of the n th 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.

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

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

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

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 Equation 1. 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

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

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

$$E_{\beta}^* = E_0^* v_r \exp \left(\frac{1 + k v_r (1 - v_r)}{f_0 v_r + f_L (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_0} \right) + \left(a \frac{p h r_0}{1 + \left(\left(\frac{1}{v_r} - 1 \right) \frac{\rho_{oil}}{\rho_r} \right)} \right)$$

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.

ACKNOWLEDGEMENT

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

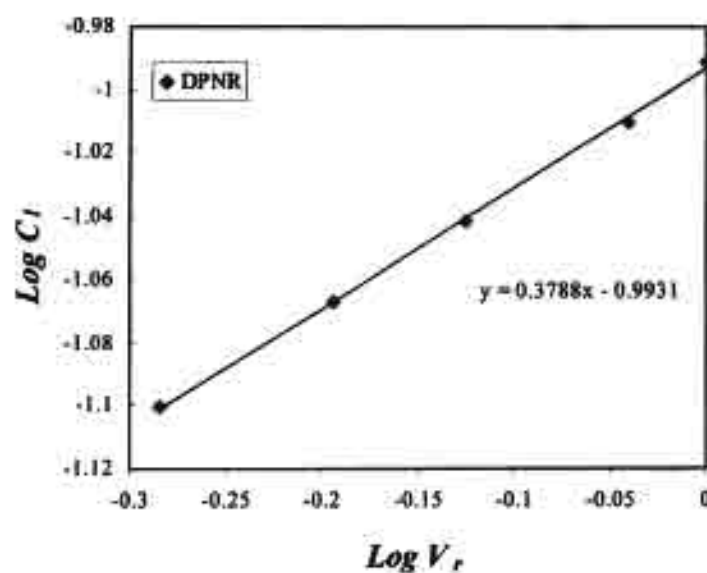


Figure 3 The comparison between the dynamic loss modulus determined from the prediction and experiment.

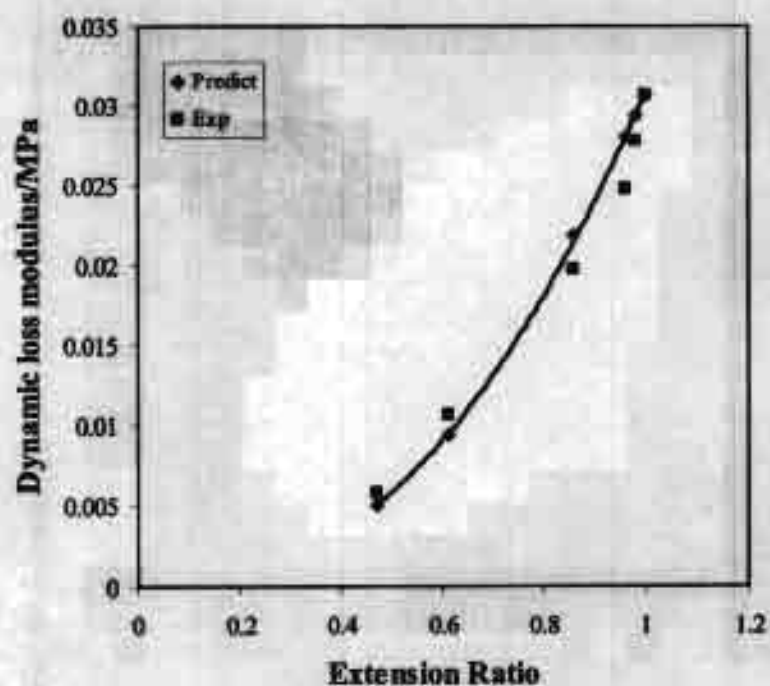


Figure 4 The dynamic loss modulus of DPNR at different amount of carbon black

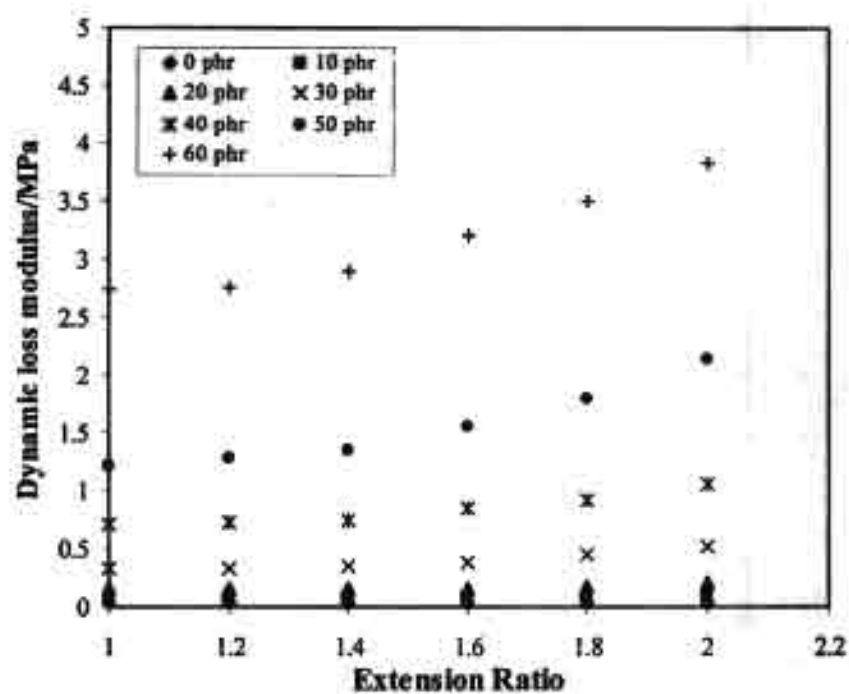


Figure 5 . The relationship between E_t'' / E'' (Matrix swollen) and the amount of carbon black after swelling

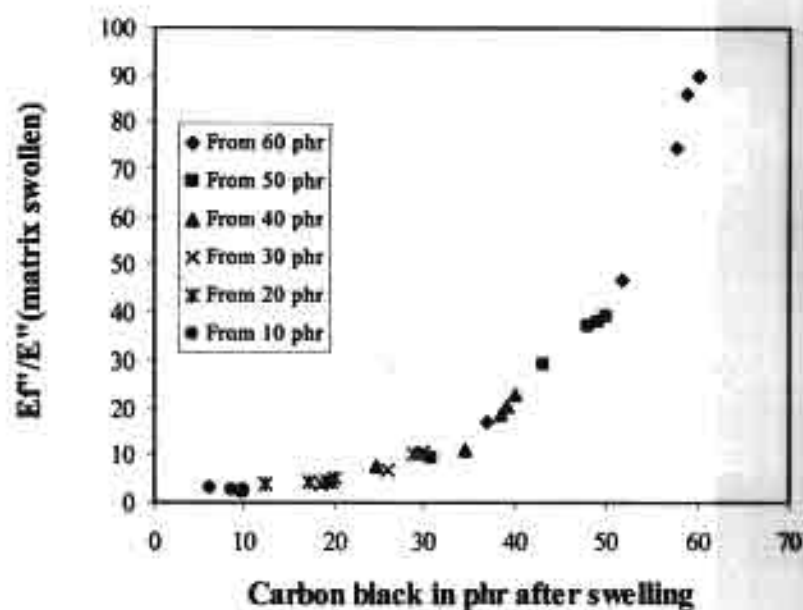


Figure 7 The dynamic loss modulus of swollen carbon blacke filled DPNR predicted from the modified equation based on fractional free volume theory

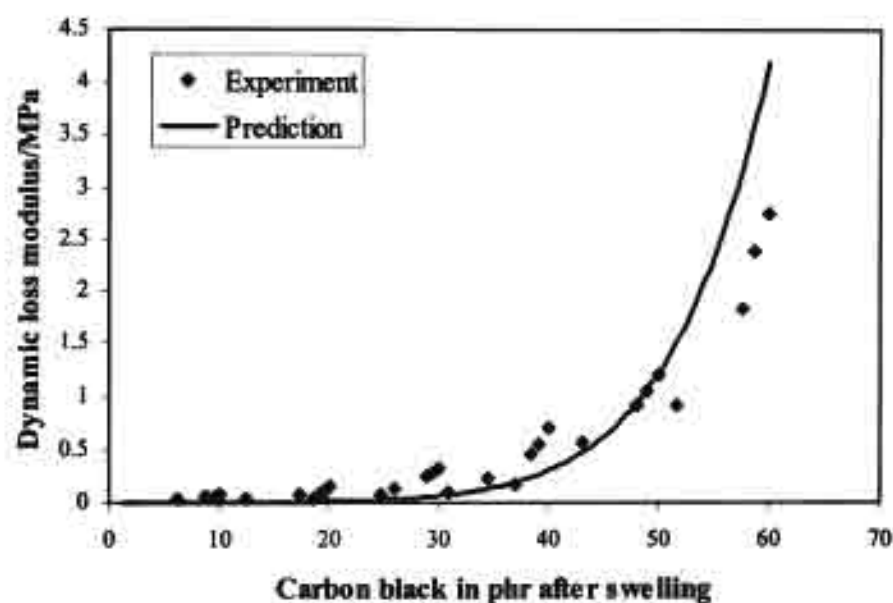


Table 1 The physical properties of DPNR

Physical properties	DPNR
Molecular Weight	7.1×10^5
N₂ 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 theory³

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

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ : การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ
ภายใต้สภาวะการดึงยึด

คณะผู้วิจัย

1. ดร.ชูเดช ตีประเสริฐกุล
2. ผศ.ดร. กฤษฎา สุชีวะ

สถาบันวิจัยวิทย์ฯ ม.มหิดล
คณะวิทยาศาสตร์ ม.มหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ในการศึกษาวิจัยเรื่องการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะดิ่งบีด ตลอดระยะเวลา 2 ปีที่ผ่านมา ผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนที่ดีตลอดมาจากหน่วยงานต้นสังกัดทั้งในด้านสถานที่อุปกรณ์และความเข้าใจของผู้บริหาร

นอกเหนือจากนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยมหิดล ในการเกื้อหนุนการใช้เครื่องมือต่างๆที่จำเป็นในการวิจัยครั้งนี้ บุคลากรในหน่วยเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความร่วมมือในการอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัย นักศึกษาระดับปริญญาตรีและโท ที่ทุ่มเทเวลาในการสนับสนุนการวิจัยชิ้นนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณต่อคำแนะนำและความช่วยเหลือรวมทั้งเวลาจาก อ.กฤษฏา สุชีวะ รวมถึง Prof. A.G Thomas และ Dr. J.J.C.Busfield ในการศึกษาครั้งนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณในความเข้าใจในปัญหาและอุปสรรคในการเริ่มต้นอาชีพนักวิจัยของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) โดยการให้ทุนระดับหลังปริญญาเอกเพื่อสนับสนุนทางด้านการเงินตลอดการศึกษา ซึ่งการสนับสนุนนี้จะทำให้ผู้วิจัยสามารถเริ่มดำเนินงานวิจัย สร้างพื้นฐานอันดีต่อการพัฒนางานวิจัยต่อไปในอนาคต

ผู้วิจัยขอขอบคุณครอบครัวที่ให้การสนับสนุนและเข้าใจในระบบการดำเนินงานวิจัยจนทำให้ผู้วิจัยสามารถดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จลุล่วงตามที่มุ่งหวังไว้

Executive Summary

การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะดึงยึด

ในปัจจุบันการใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการทำนายสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางมีความจำเป็นมากในยุคสังคมที่มีการแข่งขัน ซึ่งการทำนายสมบัตินั้นขึ้นอยู่กับพื้นฐานสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งสรุปผลมาจากการทดลอง ซึ่งในการศึกษาค้างนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาสมการที่ใช้ในการทำนายสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะที่ยางถูกยึดออกไป ซึ่งเป็นสภาวะที่คล้ายคลึงการใช้งานวัสดุจริงทางวิศวกรรม โดยการศึกษาเลือกศึกษาการยางที่ผ่านการแช่น้ำมันหลังจากที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์เพื่อให้คล้ายคลึงกับการนำไปใช้งานจริงและป้องกันการเปลี่ยนแปลงปริมาณโครงสร้างตาข่ายของยาง ซึ่งพบว่าการผสมน้ำมันในยางก่อนการวัลคาไนซ์จะส่งผลอย่างมากต่อปริมาณโครงสร้างตาข่าย ซึ่งจะสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางพลศาสตร์ของยาง การทำนายผลของสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบนั้นได้ใช้สมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งอยู่บนพื้นฐานทางทฤษฎีของ Free volume ซึ่งได้มีการศึกษามาก่อนหน้านี้โดยในการศึกษานี้เป็นการนำปรับปรุงใช้กับยางหลายชนิด โดยเน้นที่ยางธรรมชาติที่นำไปรีดขึ้น โดยสมการดังกล่าวสามารถใช้ทำนายผลทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบได้ค่อนข้างแม่นยำในยางส่วนใหญ่ที่ใช้ในการศึกษา ยกเว้นยางธรรมชาติซึ่งพบว่ามีความคลาดเคลื่อนจากโปรตีนที่มีอยู่ในยาง โดยโปรตีนจะมีส่วนอย่างมากในการยึดโครงสร้างของยางเมื่อน้ำมันอยู่ในยางในปริมาณมาก

จากการศึกษาผลของน้ำมันในยางที่มีเขม่าดำยังพบอีกว่าการที่น้ำมันเข้าไปในยางนั้นทำให้ปริมาตรยางทั้งระบบเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลทำให้เขม่าดำในยางของทั้งระบบลดลงเท่านั้นไม่ได้ส่งผลทางด้านปฏิกิริยาเคมีอื่นใด ทำให้สามารถพัฒนาสมการที่มีพื้นฐานอยู่บนทฤษฎี Free volume ดังกล่าวให้สามารถทำนายผลทางพลศาสตร์ของยางที่มีทั้งเขม่าดำและน้ำมันเป็นองค์ประกอบในสภาวะดึงยึดต่ำได้ด้วย เพียงแต่ต้องควบคุมความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายให้คงที่ในยางที่จะใช้ในการทำนายผล อย่างไรก็ตามค่าคงที่บางตัวที่ใช้ในการศึกษาซึ่งมาจากการ Fit Curve ยังไม่สามารถหาความหมายได้ ซึ่งอาจมาจากชนิดของยางหรือสาเหตุอื่นซึ่งเป็นหัวข้อที่น่าสนใจศึกษาต่อไปในอนาคต อย่างไรก็ตามการที่ได้มาจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการพัฒนาการทำนายออกแบบผลิตภัณฑ์ยางโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับวัสดุที่ต้องการการรับแรงทางพลศาสตร์

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : PDF 67/2544

ชื่อโครงการ การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ
ภายใต้สภาวะการดึงยืด

ชื่อนักวิจัย ดร.ชูเดช ตีประเสริฐกุล 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 โดยพบว่า การกระทำดังกล่าวจะไม่ทำให้โครงสร้างตาข่ายของยางธรรมชาติเปลี่ยนแปลง 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: steds@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

	หน้า
I กิตติกรรมประกาศ	2
II บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	3
III บทคัดย่อภาษาไทย	4
IV บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)	5
V สารบัญ	6
1. บทนำ	7
2. วิธีการทดลอง	19
3. การศึกษาผลของการใส่น้ำมันก่อนและหลังการผสมต่อความหนาแน่น ของโครงสร้างตาข่าย	36
4. การศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้ สภาวะการดึงยืด	44
5. บทสรุป	66
6. งานต่อเนื่องที่น่าสนใจศึกษา	68
7. หนังสืออ้างอิง	69
8. ผลงาน (OUTPUT)	70
9. ภาคผนวก	
9.1 เอกสารที่นำเสนอในงานแสดง ISE 2003 (International Symposium of Elastomer)	
9.2 รายละเอียดบทความที่ส่งลงตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ	

บทที่ 1

บทนำ

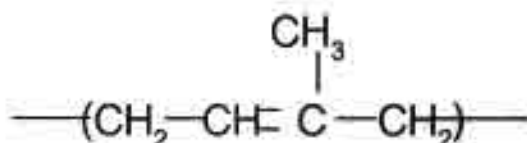
ในการนำไปใช้งานทางด้านวิศวกรรมของยางนั้น การรับแรงทางพลศาสตร์เป็นสมบัติข้อหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงอย่างยิ่ง ในการศึกษาสมบัติเบื้องต้นเพื่อเป็นกรณีในการเลือกชนิดของยางและระบบในการผสมที่ถูกต้อง ซึ่งการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางในระยะเวลา 20-30 ปีที่ผ่านมา ปัจจุบันนอกเหนือจากการศึกษาสมบัติแล้วการทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์โดยอาศัยหลักการที่มีอยู่และการพัฒนาของโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์เป็นสิ่งที่เข้ามามีบทบาทในวงการวิชาการและอุตสาหกรรมยาง อย่างไรก็ตามในการศึกษาทางด้านการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่ผ่านมา โดยเฉพาะอย่างยิ่งการที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วยนั้น ยังมีข้อมูลไม่เพียงพอที่จะใช้ในการทำนายผลขององค์ประกอบต่างๆต่อสมบัติทางพลศาสตร์ได้ การศึกษาผลของน้ำมันในยางถึงระดับในการรับแรงทางพลศาสตร์จึงได้มีการศึกษาอย่างจริงจัง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษากับยางภายใต้สภาวะดึงยืด เนื่องจากการนำยางไปใช้งานจริงนั้น ยางจะถูกดึงยืดไปบางส่วนซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะของผลิตภัณฑ์ การศึกษาและการทำนายผลนั้นอาศัยสมบัติพื้นฐานของทฤษฎี Free Volume นอกจากการศึกษากับยางถึงระดับแล้วการศึกษากับยางธรรมชาติก็ได้ผลเป็นที่น่าพอใจระดับหนึ่งแต่การทำนายผลนั้นยังติดปัญหา โดยการทำนายผลการสูญเสียพลังงานของการถ่วงของยางธรรมชาติมีค่าต่ำกว่าที่วัดได้จริง เพื่อให้การทำนายสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริง จำเป็นอย่างยิ่งจะต้องศึกษาถึงผลของตัวแปรอื่นเช่น ผลของตัวเสริมแรงต่อแต่ละชนิดของยาง ผลของความยาวในการดึงยืด และผลของอุณหภูมิที่มีต่อสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ ซึ่งข้อมูลที่ได้จะสามารถช่วยให้ได้ข้อมูลที่สมบูรณ์เพียงพอที่จะสามารถปรับปรุงสมการพื้นฐานที่สามารถทำนายผลการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางที่ใช้ทั่วไปในสำนักงานวิศวกรรม

ยางเป็นวัสดุที่โครงสร้างประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีความยาวและจากโครงสร้างดังกล่าวทำให้ยางมีสมบัติที่มีความยืดหยุ่นสูงซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของยาง โคลเลกซ์แล้วยางมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $10^5 - 10^6$ g/mol การนำยางไปใช้งานนั้นถ้าหากนำไปใช้โดยไม่ผ่านกระบวนการใดๆ โมเลกุลของยางจะเคลื่อนที่ผ่านกันได้เมื่อได้รับแรงจากภายนอก ทำให้เมื่อมองจากภายนอกจะเห็นยางไม่มีการคงรูปซึ่งไม่เหมาะสมอย่างยิ่งในการนำยางไปใช้งานทางวิศวกรรม ดังนั้นในการนำยางไปใช้ให้มีประสิทธิภาพ จึงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการการเชื่อมโซ่โมเลกุลเป็นโครงสร้างคาข่าย โดยเมื่อโมเลกุลอยู่ในสภาพที่เป็นโครงสร้างคาข่ายนั้น โมเลกุลสามารถที่จะเคลื่อนที่ผ่านกันได้บ้างซึ่งจะส่งผลให้ยางสามารถรักษาความแข็งแรงในขณะที่ยังคงรักษาความสมบัติความยืดหยุ่นอยู่ กระบวนการดังกล่าวเรียกว่า วาดคาไนเซชัน โดยสารที่นิยมใช้ส่วนใหญ่ในกระบวนการดังกล่าวเพื่อให้เกิดโครงสร้างคาข่ายที่อุณหภูมิสูงคือ กำมะถัน (Sulphur) และ เปอร์ออกไซด์ (Peroxide)

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

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 เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างหลักของโมเลกุลซึ่งง่ายต่อการเกิดปฏิกิริยาทำให้ความยาวโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงทำให้ยาง EPDM, CR และ NBR ได้ถูกพัฒนาขึ้น สำหรับการใช้งานยางธรรมชาติในปัจจุบันนั้น ตลาดส่วนใหญ่คือ อุตสาหกรรมยางรถยนต์ ซึ่งการใช้งานยางธรรมชาติปัจจุบันผันแปรกับราคาที่สูงลงทำให้ยาง SBR มีส่วนสำคัญในการแข่งขันกับยางธรรมชาติโดยยาง SBR จะมีสมบัติใกล้เคียงยางธรรมชาติเมื่อมีสารเสริมแรงเป็นองค์ประกอบ

ในชีวิตประจำวันปัจจุบันจะเห็นว่ามีส่วนร่วมกับในชีวิตประจำวัน โดยการใช้งานผลิตภัณฑ์ยางเริ่มมีการพัฒนาอย่างจริงจังในศตวรรษที่ผ่านมา การพัฒนาดังอยู่บนพื้นฐานความรู้ทางทฤษฎีซึ่งทฤษฎีพื้นฐานที่เป็นรากฐานของการพัฒนาเชิงวิศวกรรมของยางที่มีความสำคัญคือ Theory of rubber-like elasticity³ ซึ่งประกอบไปด้วย thermodynamic theory of rubber elasticity และ statistical theory of rubber deformation

1.1 Theory of rubber like elasticity

ทฤษฎีนี้เป็นทฤษฎีที่ใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างแรงและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยาง โดยทฤษฎีดังกล่าวเป็นการคิดค้นและพัฒนาของ TRELOAR⁴, GEE⁵ และ RIVLIN⁶ โดยทฤษฎีนี้มีพื้นฐานอยู่บนข้อสมมุติฐานที่ยาง

จะถูกดึงกลับ (คืนตัว) เนื่องจากแรงที่เกิดจากความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลซึ่งเป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของโครงสร้างคาข่ายในระหว่างการเปลี่ยนสภาพเนื่องจากแรงของยาง

Thermodynamic of rubber elasticity

สองปรากฏการณ์ที่พบในการรับแรงของยางที่สัมพันธ์กับทฤษฎี Thermodynamic คือ

1. เมื่อให้แรงในการยืดยาง ยางจะร้อนขึ้น
2. เมื่อให้แรงคงที่ในการเปลี่ยนรูปร่าง ยางจะมีการหดตัวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

โดยกฎข้อแรกทางเทอร์โมไดนามิกส์สัมพันธ์กับปรากฏการณ์ดังกล่าวคือ

$$dU = dQ + dW$$

สมการที่ 1

เมื่อ dU คือการเปลี่ยนแปลงทั้งหมดของพลังงานภายใน, dQ คือ ความร้อนในระบบ และ dW คืองานที่เกิดขึ้นเนื่องจากพลังงานภายนอก เริ่มต้นจากกฎข้อแรกดังกล่าวและสมมติฐานหลายประการทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างแรง 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

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

สมการที่ 3

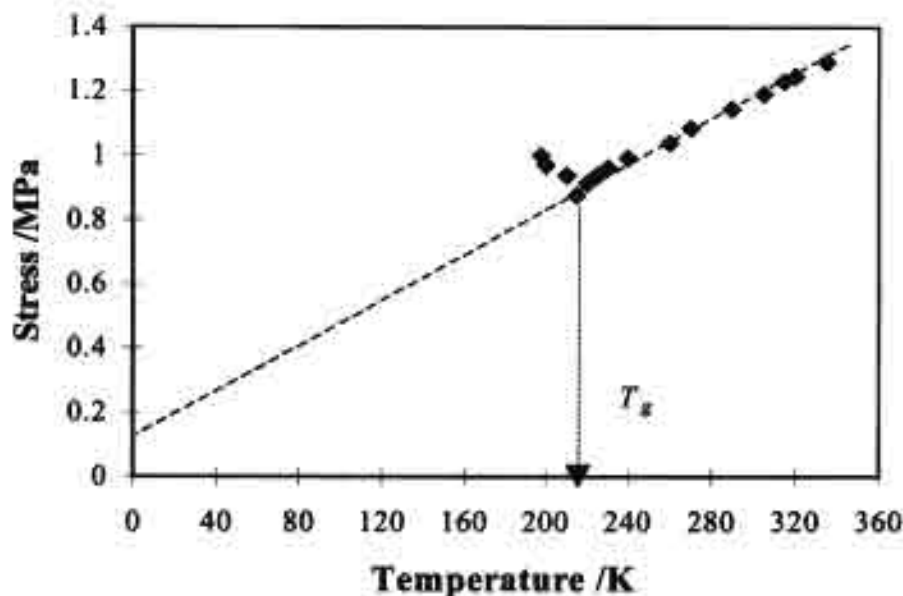
ซึ่งจะทำให้สมการที่ 2 สามารถเขียนใหม่ได้ดังนี้

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

สมการที่ 4

โดย TRELOAR' พบความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและแรงซึ่งผลการศึกษานี้แสดงในรูปที่ 1.2 โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิของระบบสูงกว่า T_0 ของยางความสัมพันธ์ดังกล่าวเป็นความสัมพันธ์เส้นตรงและสามารถหาค่าแรงดึงที่

เป็นศูนย์ที่อุณหภูมิสัมบูรณ์ที่ศูนย์เช่นกัน ซึ่งเป็นการแสดงว่าการเปลี่ยนแปลง Entropy เนื่องจากการดึงไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวอาจมีความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยมาจากการขยายตัวของยางเนื่องจากความร้อน



รูปที่ 1.2 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงและอุณหภูมิ

นอกเหนือจากทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วทฤษฎีที่ใช้ความถี่กันเพื่อหาพารามิเตอร์พื้นฐานในการศึกษาทางวิศวกรรมของยางได้แก่ Statistical theory of rubber deformation ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเพื่อความสะดวกและสะดวกต่อความเข้าใจจะขอกล่าวถึง Gaussian statistical theory พอสังเขป โดย ทฤษฎีดังกล่าวจะสามารถใช้ได้ดีเมื่อยางถูกยืดไม่เกินหนึ่งในสามของความยาวของโมเลกุล

Statistical theory of rubber deformation

ทฤษฎี Statistical theory of rubber deformation ได้ถูกพัฒนาบนพื้นฐานทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดยในเบื้องต้นได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่ออธิบายพฤติกรรมของโมเลกุลสายเดี่ยวที่มีความยาว โดยพื้นฐานของทฤษฎีนั้นใช้ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลด้วยอย่างเป็นแบบ Random coil โดยพบว่า entropy ของระบบจะลดลงเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของการดึงยึดของยาง ซึ่งจากทฤษฎีดังกล่าวสามารถเขียนความสัมพันธ์ดังนี้

$$\Delta S = -\frac{1}{2} Nk_b (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

สมการที่ 5

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

$$W = -\frac{1}{2} N k_B T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

สมการที่ 6

โดย

$$W = -T\Delta S$$

สมการที่ 7

ซึ่งในกรณีที่การศึกษาเป็นแบบ uni-axial tension สามารถทำให้สมการอยู่ในรูปที่ง่ายขึ้น ได้ดังนี้

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

สมการที่ 8

เมื่อ G คือค่า Shear Modulus ซึ่งสมการดังกล่าวมีความสำคัญอย่างยิ่งในการหาความแข็งแรงของยางเมื่อถูกดึงยืด

1.2 Swelling of Elastomer

จากที่กล่าวมาแล้วว่าสมบัติของยางนอกจากจะขึ้นกับสูตรในการผสมยางแล้วยังขึ้นกับสภาวะในการใช้งานด้วย ในผลิตภัณฑ์บางชนิดจำเป็นต้องผสมน้ำมันลงในยาง Compound ด้วยโดยพบว่าในสภาวะที่ยางมีน้ำมันจะส่งผลต่อสมบัติเช่น สมบัติการรับแรง ความถี่ของยางเนื่องจากการพียงอ สมบัติการนำไฟฟ้าโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณน้ำมันมีมากขึ้น โดยกระบวนการขบวนการของยางเป็นไปตามทฤษฎีของ 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 ในการแพร่เน้นตั้งอยู่บนสมมูลของมวลสารในระบบ ซึ่งในระบบที่มียางเป็นวัสดุเราสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

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

สมการที่ 10

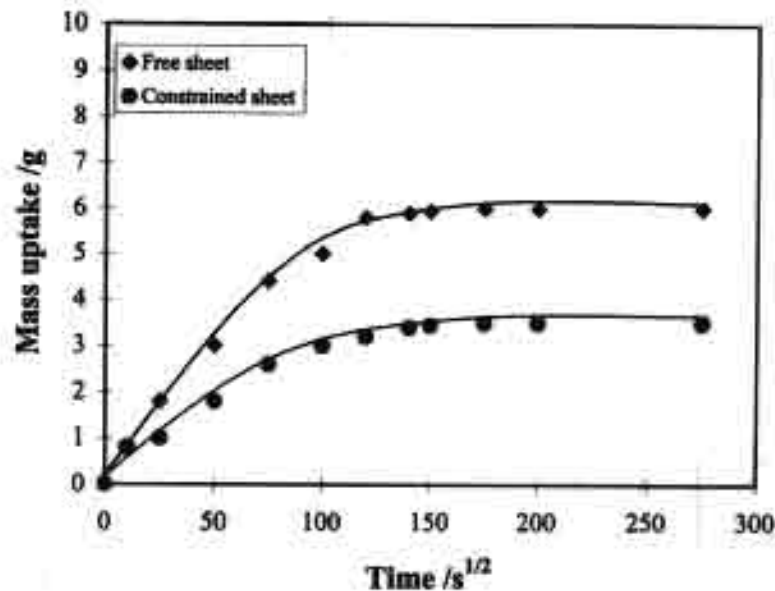
โดยกฎทั้ง 2 ข้อนี้ใช้อธิบายการแพร่ของสารละลายในยางเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_g ของยาง โดยเมื่อทำให้สมการง่ายขึ้นโดยใช้ตัวอย่างของยางแผ่นที่แช่อยู่ในสารละลายโดยในสถานะเริ่มต้นของการบวมมนั้นสามารถเขียนได้ดังนี้

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

สมการที่ 11

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

จากทฤษฎีดังกล่าวพบว่าสัมประสิทธิ์การแพร่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายซึ่งความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในสมการที่ 11 เป็นค่าเฉลี่ยของความเข้มข้น ซึ่งสำหรับ good solvent อย่างเช่นน้ำมัน การดูดซึมน้ำมันของยางจะทำได้ในปริมาณที่ค่อนข้างมากซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของน้ำมันที่ดูดซึมในยางกับเวลาสามารถแสดงได้ในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำมันที่ดูดซึมกับเวลา^๑

จากการที่มีน้ำมันในองค์ประกอบของยางทำให้ทฤษฎี Statistical of rubber like elasticity เปลี่ยนแปลงไปเนื่องจาก การที่ยางรับแรงขณะที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ ยางจะถูกทำให้เปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากแรงภายนอก และน้ำมันที่เข้าไปแยกโมเลกุลของยางให้ออกจากกัน ทำให้ค่าพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเปลี่ยนไป ดังนี้

$$W = -\frac{1}{2} Nk_b T v_r^{\frac{1}{f}} (\lambda_y^2 + \lambda_z^2 + \lambda_x^2 - 3)$$

สมการที่ 12

v_r คือ rubber volume fraction โดย ค่าโมดูลัสของยางที่บวมน้ำมัน (G_r) จะมีค่าเป็น

$$G_r = \frac{\rho RT}{M_c} v_r^{\frac{1}{f}}$$

สมการที่ 13

ยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในปริมาณมากพอสมควรคือ 10 – 30 phr (Oil-extended rubber) เหมาะสำหรับการนำไปใช้งานที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ ยางรถยนต์ในประเทศที่มีอากาศหนาวเพราะจะมีคุณสมบัติในการยึดเกาะถนนที่เปียกได้ดี ซึ่งสมบัติดังกล่าวของยางธรรมชาติมีค่าต่ำกว่าในยางสังเคราะห์ IR อยู่แล้วเมื่อใส่น้ำมันจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพมากขึ้นและยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตด้วยแต่อย่างไรก็ตามการใส่น้ำมันจะมีส่วนในการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Crosslinking Density ของยางซึ่งจะทำให้การตรวจสอบค่าดังกล่าวมีความซับซ้อนในการตรวจสอบโดยวิธีมาตรฐาน

1.3 Dynamic Mechanical Properties

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

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

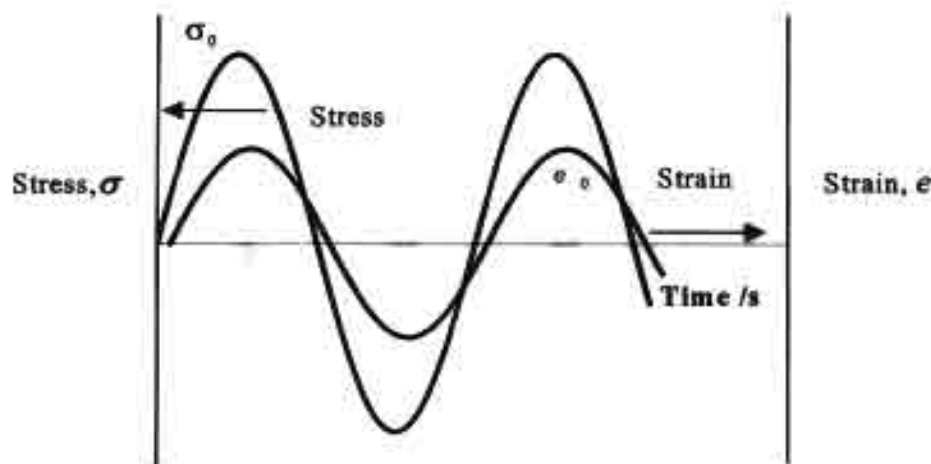
สมการที่ 14

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

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

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 $\tan \delta$ ซึ่งสามารถหาได้จาก

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

ในการศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์นั้นเครื่องมือที่ใช้ในปัจจุบันมีหลายชนิดแต่ยังไม่มีเครื่องมือใดเป็นมาตรฐานที่สามารถนำมาใช้งานกับวัสดุทุกประเภทเนื่องจาก Parameter ในการศึกษาที่มีความแตกต่างกันมาก เช่น ความถี่ในช่วงที่ศึกษาหรือแอมพลิจูดในการศึกษาคงกัน ซึ่งโดยทั่วไปเครื่องมือที่ศึกษาสามารถแบ่งออกเป็นสองพวกใหญ่ๆ ซึ่งตั้งอยู่บนพื้นฐานของลักษณะในการสั่นของวัสดุ¹⁰ ซึ่งได้แก่ เครื่องมือในกลุ่ม Free Vibration และเครื่องมือในกลุ่ม Force Vibration

- Free Vibration

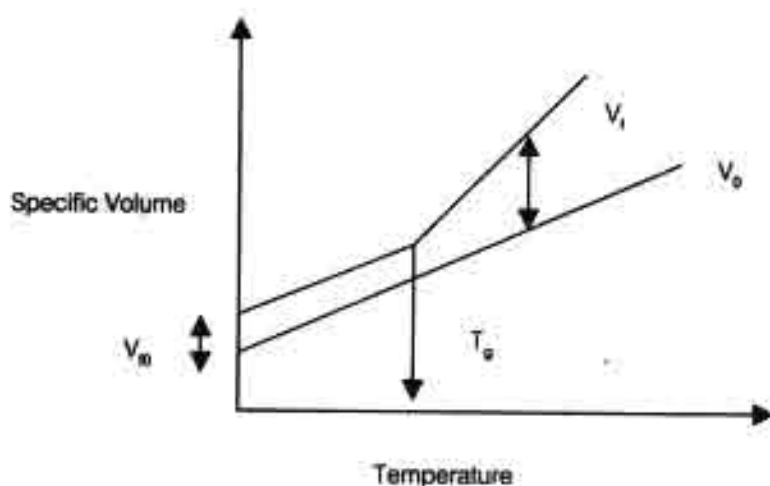
Free vibration เป็นลักษณะการสั่นเมื่อวัตถุถูกปล่อยให้สั่นด้วยความถี่ธรรมชาติและ Amplitude ของการสั่นลดลงกับเวลาเนื่องจากการสูญเสียพลังงาน(Damping)ของโมเมนต์ โดย Torsion Pendulum เป็นตัวอย่างหนึ่งของเครื่องมือลักษณะดังกล่าว เครื่องมือประเภทนี้เป็นเครื่องมือที่โครงสร้างใหญ่ถูกสร้างขึ้นเพื่อวัตถุประสงค์ในการศึกษาพิเศษอย่างใดอย่างหนึ่งที่ไม่ได้ใช้ทั่วไป โดยเครื่องมือที่ใช้หลักการ Free vibration นี้ถูกเลือกใช้ในการวิจัยครั้งนี้เนื่องจากเหมาะสมสำหรับวัสดุที่มีความยาวและสามารถศึกษาค้นคว้าในตัวอย่างที่มีค่า Damping ต่ำ

- Force Vibration

โดยทั่วไปเครื่องมือที่มีหลักการแบบ Force vibration ใช้ทั่วไปในการวิจัยและทางอุตสาหกรรม เครื่องมือที่รู้จักทั่วไปได้แก่ Servo-Hydraulic ซึ่งเป็นเครื่องมือที่สามารถให้แรงเป็นจังหวะและคลื่นได้สามารถศึกษาคุณสมบัติความถี่และคุณสมบัติก่อนข้างกว้างแต่มีข้อจำกัดที่มีเสียงรบกวนข้างเคียงและค่าใช้จ่ายในการใช้ค่อนข้างสูงเครื่องมืออีกชนิดที่นิยมใช้ได้แก่ DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser) ซึ่งจะพบเครื่องมือประเภทนี้ในงานวิจัยในวงการวิชาการและหน่วยวิจัยและพัฒนาในภาคอุตสาหกรรม แต่เครื่องมือดังกล่าวไม่เหมาะสมสำหรับวัสดุที่มีความอ่อนตัวสูงและมีค่า $\tan \delta$ ต่ำ

1.4 Free Volume Theory"

Free volume เป็นทฤษฎีที่โดยทั่วไปสามารถใช้อธิบายการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทั่วไปของพอลิเมอร์อย่างเช่น Glass Transition Temperature (T_g) โดยหลักการนี้เป็นการจำลองการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในลักษณะของของเหลวแต่นำมาปรับใช้กับกับพอลิเมอร์ Free volume เป็นที่ว่างในวัสดุพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งหรือของเหลวที่ไม่ได้ถูกจับจองโดยโมเลกุลของพอลิเมอร์ เช่น ส่วนที่ว่างระหว่างโมเลกุล ในสถานะที่พอลิเมอร์ประพฤติตัวคล้ายของเหลว ส่วนที่เป็นที่ว่างจะมีค่ามากทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ไปมาอย่างอิสระ แต่เมื่ออุณหภูมิลดลง จะส่งผลถึงพลังงานความร้อนที่จะแปรเปลี่ยนเป็นพลังงานในการเคลื่อนที่ลดลง และเมื่ออุณหภูมิลดลงมากๆ Free volume ก็จะลดลงจนกระทั่งมี Free volume ไม่เพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวกับอุณหภูมิสามารถนำมาใช้อธิบาย T_g ของพอลิเมอร์ได้



รูปที่ 1.5 ความสัมพันธ์ของ Specific Volume ของพอลิเมอร์กับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ¹²

จากรูปที่ 1.5 เมื่ออุณหภูมิมีค่าต่ำกว่า T_g ค่า Specific Volume ของพอลิเมอร์จะ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงซึ่งค่า Free volume คือ ค่า $V_1 - V_0$ และ Free volume ที่เกิดขึ้น ไม่เพียงพอต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเมื่อได้รับพลังงานจาก ภายนอกทำให้พอลิเมอร์แสดงลักษณะแบบของแข็ง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณของ Free volume มากขึ้น และโมเลกุลก็มีพลังงานมากขึ้นในการเคลื่อนที่ทำให้โมเลกุลเริ่มเคลื่อนที่และประพฤติตัวคล้ายของเหลว โดย ประมาณ Free volume สามารถคำนวณได้ดังสมการต่อไปนี้

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

สมการที่ 21

โดย f คือ ปริมาณ fractional free volume, f_g เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรของ Free volume ที่อุณหภูมิ นั้นเทียบกับปริมาตรทั้งหมดและ $\Delta\alpha$ เป็นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของพอลิเมอร์นั้นๆ

นอกเหนือจากการที่สามารถใช้พหุนาม Free volume อธิบาย Glass transition temperature ได้แล้ว K.Akutagawa ยังได้พัฒนาการนำพหุนามนี้มาใช้ในการทำนายการสูญเสียพลังงานเนื่องมาจากการรับแรงทาง พลศาสตร์ภายใต้ระบบของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ¹³ การที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบในยาง ทำให้เพิ่ม ปริมาณ Free volume แก่ระบบ ซึ่งโดยปกติในของเหลวจะมี Free volume มากกว่าของแข็งทำให้เมื่อใส่ น้ำมัน ลงในยาง จะเป็นการเพิ่มปริมาตรของพื้นที่ว่าง ซึ่งทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่เข้าไปทำให้ค่าการสูญเสียพลังงานในการรับแรงทางพลศาสตร์ (Dynamic loss modulus) มีค่าลดลง โดยสามารถทำนายการลดลงเนื่องจากน้ำมันได้ดังสมการต่อไปนี้

$$E_r^* = E_0^* v_r \left(\frac{1 + k v_r (1 - v_r)}{f_0 v_r + f_1 (1 - v_r) + k v_r (1 - v_r)} - \frac{1}{f_0} \right)$$

สมการที่ 22

โดย E_r^* เป็นค่า Dynamic loss modulus ของยางที่มีปริมาณน้ำมันเป็นส่วนผสมอยู่ E_0^* เป็นค่า Dynamic loss modulus ของยางที่ไม่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบ v_r คือสัดส่วนของปริมาตรของยางในยางที่มีน้ำมัน f_1 เป็นปริมาณ Free volume ของยางและ f_0 คือปริมาณ Free volume ของน้ำมัน

การศึกษาโครงการนี้เพื่อทำความเข้าใจและสามารถทำนายสมบัติการรับแรงทางพลศาสตร์ของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบภายใต้สภาวะที่ถูกดึงยืด โดยศึกษาตัวแปรต่างๆเช่น ชนิดของยาง ปริมาณเขม่าดำ และปัจจัยภายนอก เพื่อนำผลที่ได้มาประมวลเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรดังกล่าวกับสมบัติทางพลศาสตร์

โดยวัตถุประสงค์สามารถแบ่งเป็นหัวข้อประเด็นศึกษาได้ดังนี้

- 1.1 ทำความเข้าใจผลของน้ำมันต่อโครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์
- 1.2 ศึกษาสมบัติทางพลศาสตร์ของยางที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบเพื่อนำผลมาประมวลหาสมการที่เหมาะสมในการทำนายสมบัติทางพลศาสตร์ของยาง โดยสนใจศึกษา
 - ผลของปริมาณเขม่าดำ
 - ผลของชนิดของเขม่าดำ
 - ชนิดของยาง
 - ปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างคาข่าย (Crosslink Density)
 - ชนิดของน้ำมัน
 - ผลของความยาวในการดึงยืด

บทที่ 2 วิธีการทดลอง

2.1 ยางคอมพาวด์

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

ตารางที่ 2.1 ยาง สารเคมี และสูตรที่ใช้ในการผสมยางเพื่อศึกษาผลของเคมีต่อยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์รวมถึงผลของปริมาณน้ำมันต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยาง

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ*	100	0	0	0	0
ยาง SBR (Styrene Butadiene rubber)	0	100	0	0	0
ยาง IR (Isoprene Rubber)	0	0	100	0	0
ยาง NBR (Acrylonitrile Butadiene Rubber)	0	0	0	100	0
ยาง DPNR (Deproteinised Natural Rubber)	0	0	0	0	100
เคมีค่า (N330)	0-60	0-60	0-60	0-60	0-60
Antioxidant (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 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษาผลของชนิดของเรมาดำต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของยางเมื่อน้ำมันเป็นองค์ประกอบในสภาวะตั้งยืด

ยางและสารเคมี	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr	ปริมาณ/ phr
ยางธรรมชาติ (STR5L)	100	100	100	100	100
เรมาดำ N220	30	0	0	0	0
เรมาดำ N330	0	30	0	0	0
เรมาดำ N550	0	0	30	0	0
เรมาดำ N660	0	0	0	30	0
เรมาดำ 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

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

ยางคอมพาวด์ที่ได้จะนำมาศึกษาเวลาในการขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสโดยใช้เครื่อง Oscillating Disc Rheometer MONSANTO 100S (ODR) ซึ่งขึ้นงานตัวอย่างตัวอย่างที่ทดสอบเวลาในการวัลคาไนซ์จะถูกนำมาวัด ความดันจำเพาะและสมบัติการไหลเพื่อควบคุมปริมาณสารเสริมแรงที่ผสมในยางให้มีค่าเท่ากันตลอด เมื่อได้ยางที่มีสารเคมีผสมตามที่ต้องการแล้วจึงนำยางคอมพาวด์ไปขึ้นรูปซึ่งขนาดในการขึ้นรูปคือ 150x150x1 ถูกบดกัมมันต์โดยใช้เครื่องอัดภายใต้แรงดัน โดยควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 160 องศาเซลเซียส และความดันในการอัด โดยเวลาในการอัดภายใต้อุณหภูมิให้ตามผลที่หาได้จากการศึกษาโดยใช้เครื่อง ODR เมื่อได้ยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์แล้ว ยางส่วนหนึ่งจะถูกนำมาศึกษาโครงสร้างปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย (Crosslink Density) และของยาง เพื่อควบคุมให้มีความใกล้เคียงกันตลอดการศึกษา เพื่อป้องกันความแปรปรวนจาก crosslink density ที่ส่งผลต่อสมบัติทางพลศาสตร์ของการศึกษา ยกเว้นการศึกษามลของปริมาณความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่ายต่อสมบัติทางพลศาสตร์

2.2 การเตรียมยาง Deproteinised NR จากน้ำยางธรรมชาติ¹⁴

น้ำยางผสมกับ Sodium dodecyl sulphate (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 (rpm) เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำเนื้อยางที่แยกออกมาได้ละลายใน SDS ในอัตราส่วนเท่าเดิมแล้วนำไปปั่นแยกอีกครั้งที่ความเร็วรอบและระยะเวลาในการปั่นแยกเท่าเดิม นำเนื้อยางที่ได้จากการปั่นแยกทั้งสองครั้งนี้มาทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งยางแห้ง แล้วนำยางดังกล่าวไปใช้ในการผสมต่อไป ในกรณีที่ต้องเก็บยางดังกล่าวเพื่อใช้จำเป็นต้องเก็บยางดังกล่าวไว้ในที่ที่ไม่มีแสงสว่างและที่อุณหภูมิต่ำกว่าประมาณ 4 องศาเซลเซียส เพื่อให้แน่ใจว่าได้แยกเอาโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาตินั้น จึงได้ใช้การหาปริมาณไนโตรเจนเป็นการตรวจสอบปริมาณโปรตีน โดยการหาปริมาณ N_t สามารถทำได้โดยใช้วิธี Kjeldahl ดังแสดงวิธีทำการทดลองดังนี้

2.3 วิธีการหาปริมาณไนโตรเจนโดย Kjeldahl method

ในการศึกษาปริมาณไนโตรเจนสำหรับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่แยกส่วนของโปรตีนออกมีการเตรียมชิ้นสารตัวอย่างและการเพิ่มสารเคมีที่แตกต่างกันดังนี้

สำหรับยางธรรมชาติเตรียมขึ้นงานยางที่มีน้ำหนัก 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 สำหรับยางธรรมชาติที่ไม่มีโปรตีนเป็นองค์ประกอบนั้นเตรียมขึ้นงานยางที่มีน้ำหนัก 0.25 กรัมโดยละเอียดใส่ตัว Catalyst 0.60 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 ได้เล็กน้อยเพื่อละลายเกสที่อาจเกิดขึ้นแล้วเติมสารละลายที่ digest แล้วลงในเครื่องกลั่นเพื่อทำปฏิกิริยากับ NaOH ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาในโตรเจนจะเปลี่ยนรูปอยู่ในสภาพของ 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 , V_1 คือปริมาตรของ std. H_2SO_4 ที่ใช้ในการ titrate ของ Blank, V_2 คือปริมาตรของ std. H_2SO_4 ที่ใช้ในการ titrate ของ Sample และ W คือ น้ำหนักของชิ้นยางที่ใช้

2.4 การใช้เครื่อง Oscillating Disc Rheometer

เครื่อง Oscillating Disc Rheometer ถูกใช้ในการศึกษาค้างนี้เพื่อหาระยะเวลาในการขึ้นรูปที่อุณหภูมิที่กำหนด โดยอาศัยหลักการของความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานยางเนื่องจากการเกิด Crosslink เมื่อเวลาผ่านไป โดยหลักการทำงานเป็นดังนี้ ชิ้นงานยางจะถูกวางอยู่บน Disc ขนาดเล็กซึ่งต่อโดยตรงกับตัววัดการเปลี่ยนไปของ