



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ยางธรรมชาติทนไฟจากยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยหมู่
ไดบิวทิลฟอสเฟต

โดย รองศาสตราจารย์ ดร. เจริญ นาคะสรรค์และคณะ

ธันวาคม 2547

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ยางธรรมชาติทนไฟจากยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยหมู่
ไดบิวทิลฟอสเฟต

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 1. รองศาสตราจารย์ ดร. เจริญ นาคะสรรค์ | มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ |
| 2. นางสาวสุวิทย์ ไชยพลบาล | มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ |
| 3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ อาชีวัน แกสมาน | มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ |

ชุดโครงการ วิจัยแห่งชาติยางพารา (SPR)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานฉบับนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

ยางธรรมชาติทนไฟจากยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยหมู่ ไดบิวทิลฟอสเฟต

บทคัดย่อ

เตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยวิธีเปอร์ฟอร์มิกอีพอกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 50°C โดยปรับปริมาณสารเคมีและเวลาการทำปฏิกิริยาให้ได้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีระดับวงแหวนอีพอกซิเรน 20 โมล % อีพอกไซด์ หลังจากนั้นเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต (DSNR) ต่อ โดยลดอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาเป็น 30°C ใช้อัตราส่วนความเข้มข้น $\{\text{ENR}-20\}/[\text{ไดบิวทิลฟอสเฟต}] = 1/1$ หลังจากนั้นนำยางที่ได้ไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) ทดสอบสมบัติรีโอโลยี สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติพลวัตเชิงกล ซึ่งพบว่ายาง DSNR มีสมบัติรีโอโลยี กล่าวคือ ความเค้นเฉือนปรากฏและความหนืดปรากฏต่ำกว่ายาง ENR-20 มาก เนื่องจากการขาดของโซ่โมเลกุลขณะเกิดปฏิกิริยาและการมีหมู่ที่มีสภาพขั้วต่ำลง นอกจากนี้พบว่าค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยาง DSNR มีค่าประมาณ -2°C ซึ่งมีค่าสูงกว่าของยาง ENR-20 (-32°C) และยางธรรมชาติดิบ (-65°) แสดงว่ายางชนิดนี้มีสมบัติความเป็นยางที่อุณหภูมิห้องต่ำ จึงไม่สามารถนำไปคอมปาวด์เพียงชนิดเดียวเพื่อใช้งานได้ จึงทำการทดลองใช้ยาง DSNR ในรูปแบบการเบลนด์ด้วยยางธรรมชาติ (ยางแผ่นผึ่งแห้ง) ในอัตราส่วนยาง NR/DSNR = 50/50, 60/40, 70/30 และ 80/20 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังทดลองใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ คือ แอนติโมนีไตรออกไซด์และสารประกอบฟอสเฟตในการคอมปาวด์เพื่อเสริมประสิทธิภาพในการต่อต้านการทนไฟ โดยทำการเปรียบเทียบสมบัติยางวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ที่ได้กับคอมปาวด์ยางธรรมชาติ และคอมปาวด์ยางคลอโรพรีน จากการศึกษาสมบัติต่างๆ คือ สมบัติการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล ความสามารถในการต่อต้านต่อตัวทำละลาย และความสามารถในการต่อต้านการติดไฟ พบว่ายาง DSNR ดิบมีความต้านทานต่อการติดไฟดีมาก กล่าวคือติดไฟประมาณ 110 วินาทีแล้วดับและไม่เกิดการลุกลามของเปลวไฟ และเมื่อคอมปาวด์กับยางธรรมชาติ ทำให้ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟต่ำลง แต่หากมีการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟจะทำให้ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟดีขึ้นมาก หากเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่มีการเบลนด์กับยางชนิดอื่นๆพบว่ายางเบลนด์ DSNR/NR มีความสามารถในการต่อต้านการติดไฟดีกว่ามาก แต่สมบัติการต่อต้านการติดไฟของยางชนิดนี้ด้อยกว่ายางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์ นอกจากนี้พบว่ายางเบลนด์ DSNR/NR มีความทนทานต่อการบ่มเร่งในอากาศร้อน และทนทานต่อตัวทำละลายได้ดี

Flame Retardant Natural Rubber Based on Dibutyl Phosphate Supported Natural Rubber (DSNR)

Abstract

Epoxidized natural rubber (ENR) was prepared via performic epoxidation method at 50°C. Concentration of various types of chemicals and reaction time were monitored to gain the ENR with a level of epoxirane ring at 20 mole % epoxide. Dibutyl phosphate supported natural rubber (DSNR) was later prepared by using the ENR-20 as a raw material. The reaction temperature was decreased to 30°C and concentration of [ENR-20]/[dibutyl phosphate] was adjusted to 1/1. FTIR was used to confirm the presence of the functional groups of the DSNR. Rheological, thermal and dynamic mechanical properties of the DSNR were later characterized. It was found that DSNR exhibited lower apparent shear stress and shear viscosity than that of the ENR counterpart. This may be attributed to depolymerization of the NR molecules during the reaction as well as the lower polarity of the groups in the DSNR molecules. Furthermore, we found that glass transition temperature (T_g) of the DSNR is higher (i.e., -2°C) than those of ENR-20 (-32°C) and raw natural rubber, ADS (-65°C), respectively. This reveals that the DSNR exhibits lower rubber elasticity at room temperature. Therefore, it is difficult to make a rubber compound and to fabricate to the final product using solely DSNR. In this work, therefore, the DSNR was blended with the raw natural rubber (ADS) at a blend ratio of NR/DSNR = 50/50, 60/40, 70/30 and 80/20, respectively. Moreover, two types of flame retardant additives [i.e., antimony trioxide and tris(2-ethylexyl) phosphate] were used to enhance the flame resistance ability. The neat natural rubber and chloroprene compounds were also prepared and compared the results with the NR/DSNR blends. Various significant properties, such as cure, mechanical, solvent resistance and flame retardant properties were studied. It was found that the raw DSNR exhibited very high flame retardancy. That is, the flame was no progress and extinguished after 110 sec of burning. Blending of the DSNR caused higher flame retardancy of the NR compounds. This was more superior for the compound with the flame retardant additives. However, the flame retardancy of the NR/DSNR was lower than those of the chloroprene vulcanizates. We also found that the DSNR/NR vulcanizates exhibited high solvent resistance and resistance to deterioration in hot air.

สารบัญ

บทคัดย่อ	i
Abstract	ii
หน้าสรุปโครงการ	1
เนื้อหางานวิจัย	6
1. การทดลอง	6
1.1 ยางและสารเคมี	6
1.2 อุปกรณ์	8
1.3 วิธีการทดลอง	16
2. ผลการทดลองและวิจารณ์	22
2.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์	22
2.2 การเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต	26
2.3. รีโอโลยีของยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต	28
2.4. การวิเคราะห์สมบัติพลวัตเชิงกล	30
2.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน	32
2.6 สมบัติการวัลคาไนซ์	34
2.7 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์	45
2.8 ความทนทานต่อตัวทำละลาย	51
2.9 ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟ	54
3. สรุปผลการทดลอง	57
4. เอกสารอ้างอิง	61
5. ภาคผนวก 1. ตารางเปรียบเทียบวัตถุดิบ	62

หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

❶ ชื่อโครงการ ยางธรรมชาติทนไฟจากยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยหมู่ไดบิวทิลฟอสเฟต

คำสำคัญ ยางธรรมชาติทนไฟ ไดบิวทิลฟอสเฟต ยางธรรมชาติ

Flame Retardant Natural Rubber Based on Dibutyl Phosphate Supported Natural Rubber (DSNR)

Keywords: Flame retardant natural rubber; dibutylphosphate (DBP); natural rubber (NR); DSNR

❷ ชื่อหัวหน้าโครงการ รองศาสตราจารย์ ดร. เจริญ นาคะสรรค์

หน่วยงาน ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.เมือง
จ.ปัตตานี 94000

โทรศัพท์ 073 313930-50 ต่อ 1866

โทรสาร 073 331099

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

❸ ชื่อนักศึกษา

หน่วยงาน ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.เมือง
จ.ปัตตานี 94000

โทรศัพท์ 073 313930-50 ต่อ 1861

โทรสาร 073 331099

E-mail s4445042@pn.psu.ac.th

❹ ชื่อและสถานที่ติดต่อของผู้บังคับบัญชาของหน่วยงานของหัวหน้าโครงการ

ชื่อ-สกุล ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สมปอง ทองฟ่อง (คณบดี)

หน่วยงาน คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ.เมือง
จ.ปัตตานี 94000

โทรศัพท์ 073 313930-50 ต่อ 1800

โทรสาร 0 7333 5130

- ๕ สาขาที่ทำการวิจัย เทคโนโลยียาง
- ๖ ได้เสนอโครงการนี้ หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วนขอทุนจากแหล่งอื่นได้บ้าง
☒ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น
- ๗ งบประมาณตลอดโครงการ 106,000 บาท
- ๘ ระยะเวลาดำเนินการ 6 เดือน

๙ ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง

ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติรายใหญ่ที่สุดในโลก ซึ่งสามารถส่งออกขายยางชนิดต่าง ๆ มูลค่าปีละหลายหมื่นล้านบาท แต่การส่งออกของไทยยังเน้นการส่งออกยางดิบในรูปของยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางแท่ง น้ำยางข้นและยางดิบในรูปแบบอื่นๆ มีการส่งออกยางที่แปรรูปแล้ว (rubber products) หรือยางที่ผสมสารเคมี (ในรูป masterbatch หรือ rubber compound) ค่อนข้างน้อย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างเร่งด่วนที่หน่วยงาน สถาบัน องค์กรหรือหน่วยงานเอกชนที่ทำงานเกี่ยวข้องกับการผลิตยางธรรมชาติ ในการทำการเพิ่มมูลค่าของยางพารา โดยวิธีการต่าง ๆ

การพัฒนาชนิดใหม่จากยางธรรมชาติให้มีสมบัติบางประการเด่นเป็นแนวทางหนึ่งในการส่งเสริมและขยายขอบเขตการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ นอกจากนี้ยังเป็นการเพิ่มมูลค่ายางธรรมชาติ เทคโนโลยีที่มีการพัฒนากันมากและเป็นที่รู้จัก คือ การดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติโดยการเติมหรือดัดแปลงพันธะเคมีหรือเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติเด่นบางประการให้เป็นส่วนประกอบของโมเลกุลยางธรรมชาติ เช่น การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) จะทำให้ลดปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลยางธรรมชาติ ส่งผลให้ยางชนิดใหม่ทนต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันมากขึ้น การทำปฏิกิริยาฮาโลจิเนชัน เป็นการเพิ่มหมู่ฮาโลเจน เช่น คลอรีน โบรมีน ลงในโมเลกุล ทำให้ยางมีความเป็นขั้วมากขึ้น สามารถทำปฏิกิริยาต่อหรือเบลนด์กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เพื่อให้เข้ากันได้ดีขึ้น นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) จะเป็นการเพิ่มวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide ring) หรือ วงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) ในโมเลกุลยางธรรมชาติ ทำให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขั้วมากขึ้น ส่งผลให้มีสมบัติทนน้ำมันและเป็นชั้นกันก๊าซและสารโมเลกุลเล็กได้ดีขึ้น การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์กับโมโนเมอร์ เช่น สไตรีน เมทิลเมทาคริเลต และมาลิกแอนไฮไดรด์ ทำให้โมเลกุลยางธรรมชาติมีสมบัติบางประการ เช่น ความเป็นขั้ว และความสามารถในการเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นดีขึ้น เป็นต้น

ในงานวิจัยนี้จะทำการดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยไดบิวทิลฟอสเฟส (DBP) ในสถานะน้ำยางแล้วนำมาคอมปาวด์โดยใช้สูตรมาตรฐานตาม ASTM D3184-89 (2000) แล้วทดสอบสมบัติต่างๆ คือ สมบัติการวัลคาไนซ์ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน สมบัติการบวมพองในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว และสมบัติการทนไฟ ทั้งนี้เพื่อให้ได้ยางวัลคาไนซ์ชนิดใหม่ที่มี

สมบัติการทนไฟ ทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน และทนน้ำมัน เนื่องจากการมีหมู่ไดบิวทิลฟอสเฟสในโครงสร้าง

10 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมและศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยหมู่ไดบิวทิลฟอสเฟต
2. เพื่อคอมปาวด์ยางในข้อ 1 เปรียบเทียบสมบัติกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปลงโมเลกุล และยางคลอโรพรีน (ซึ่งมักจะใช้เป็นยางทนไฟ)
3. เพื่อศึกษาสมบัติยางคอมปาวด์ในข้อ 2 โดยเน้นการศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ความต้านทานต่อตัวทำละลาย และความสามารถในการทนไฟ เป็นต้น
4. เพื่อเตรียมยางวัลคาไรซ์ชนิดทนไฟ และน้ำมันจากยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังมีสมบัติต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน

11. ทางเลือกและแนวการแก้ปัญหา

ในการผลิตยางธรรมชาติชนิดทนไฟ มักจะใช้สารตัวเติมชนิดต่างๆ มาคอมปาวด์ยางธรรมชาติ เช่น แอนติโมนีออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ สารประกอบของฟอสฟอรัส หรือ สารประกอบฮาโลเจน แต่การใช้สารประกอบเหล่านี้ จะต้องผสมลงไปในยางในปริมาณมากพอ เพื่อให้มีประสิทธิภาพการทนไฟ ซึ่งโดยทั่วไปปริมาณที่ใช้จะส่งผลเสียต่อสมบัติอื่นๆ ของยาง เช่น สมบัติเชิงกล เป็นต้น ดังนั้นการเติมสารประกอบประเภทฟอสฟอรัส ซึ่งมีประสิทธิภาพในการต่อต้านการติดไฟดีมากชนิดหนึ่ง ลงในโมเลกุลยางโดยตรง โดยการทำปฏิกิริยาในสถานะน้ำยางโดยใช้ DBP จะทำใหยางชนิดใหม่ที่ได้มีสารทนไฟในโมเลกุลยาง โดยที่ยางไม่สูญเสียสมบัติเชิงกลที่จำเป็น นอกจากนี้ยางชนิดดังกล่าวยังมีแนวโน้มที่จะทนต่อความร้อน ทนต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (เนื่องจากปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลลดลง) และมีความต้านทานต่อน้ำมัน เนื่องจากสภาวะความเป็นขั้วเนื่องจากการมีส่วนของ DBP ในโมเลกุล

ทำให้สามารถคอมปาวด์ยางชนิดนี้แล้วทดสอบเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติการวัลคาไรซ์ สมบัติเชิงกล และการทนไฟ โดยเปรียบเทียบกับสมบัติยางธรรมชาติ และยางคลอโรพรีน ซึ่งมักจะใช้เป็นยางทนไฟในอุตสาหกรรม เพื่อการประเมินคุณลักษณะสำหรับการประยุกต์ใช้งานในรูปแบบที่เหมาะสมกับสมบัติต่อไป

12 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์และดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟตได้
2. สามารถคอมปาวด์ยางเตรียมได้จากข้อ 1
3. ทราบสมบัติสมบัติการวัลคาไรซ์ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ความต้านทานต่อการเสื่อม และความต้านทานต่อตัวทำละลาย และการทนไฟของยางคอมปาวด์ในข้อ 2 ได้

4. สามารถเปรียบเทียบสมบัติยางคอมปาวด์ในข้อ 2 กับสมบัติคอมปาวด์ยางธรรมชาติ และยางคลอโรพรีน
5. เป็นแนวทางในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติพิเศษ คือ ทนไฟ ทนน้ำมัน ต้านทานต่อการเสื่อมเนื่องจากความร้อน

13 แนวในการดำเนินงาน

1. เตรียมยางอีพอกซีไดซ์ด้วยเทคนิคเปอร์ฟอร์มิกอีพอกซีเดชัน (Nakason, et al, 2003)
2. เตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต (DSNR) ในสภาวะน้ำยาง (Derouet, et al, 1994 และ 2001 และ ปุญญานิช 2546)
3. เตรียมยางคอมปาวด์ของ DSNR ใช้ระบบวัลคาไรเซชันแบบใช้กำมะถัน ใช้สารตัวเร่ง คือ TBBS สารกระตุ้นคือ stearic acid และ ZnO และ ใช้สารแอนต็อกซิแด้นส์ คือ Wing Stay L ใช้ processing aid คือ Deoflow S เป็นต้น
4. เตรียมคอมปาวด์ของยางธรรมชาติ และยางคลอโรพรีน โดยใช้สูตรในทำนองเดียวกับข้อ 3 แต่ใช้สารตัวเติมชนิดทนไฟ (ใช้แอนติโมนีออกไซด์ร่วมกับสารประกอบฟอสฟอรัส) เพื่อเปรียบเทียบผลกับยางคอมปาวด์ในข้อ 3
5. เปรียบเทียบผลการทนไฟของยางคอมปาวด์ในข้อ 3 กับยางทนไฟที่มีขายในท้องตลาด
6. วิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ดังนี้
 - 6.1 สมบัติการวัลคาไนซ์ ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 2084-95 (2000)
 - 6.2 สมบัติด้านความต้านทานต่อการยืด (Tension properties) โดยทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 (2000) โดยใช้เครื่อง Hounsfield รุ่น H 10KS
 - 6.3 วิเคราะห์ความต้านทานต่อการทนไฟ ทดสอบโดยใช้วิธีการที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน ISO 3582-1978 (E) โดยใช้เครื่องที่ประดิษฐ์ขึ้นเองตามแบบและวัสดุที่ใช้ตามมาตรฐาน
 - 6.4 วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง DMA7
 - 6.5 ความต้านทานต่อการเสื่อมเนื่องจากความร้อน ตามมาตรฐาน ASTM D454 (2000)
 - 6.6 ความต้านทานต่อตัวทำละลาย (solvent resistance) ทดสอบตามวิธีการตามมาตรฐาน ASTM D471 (2000) แต่ดัดแปลงใช้ตัวทำละลาย 3 ชนิด คือ สารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีน และ น้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ

14 ผลการดำเนินงานโดยย่อ

ได้เตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ โดยทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีหมู่เอพอกซีเรน 20 โมลเปอร์เซ็นอีพอกซีไดซ์ (ENR-20) โดยใช้การวัดอัตราส่วนการดูดกลืนของรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่น $870/835\text{ cm}^{-1}$ แล้วเปรียบเทียบกับกราฟ

มาตรฐาน พบว่าต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชม 15 นาที หลังจากนั้นนำน้ำยาง ENR-20 มาทำการเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต (Dibutyl phosphate supported natural rubber, DSNR) วิเคราะห์การด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี เพื่อพิสูจน์การมีหมู่ไดออกซาฟอสโฟเลนบนโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยเฉพาะการมีพันธะของพันธะ $-C-O-P-$ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1021 cm^{-1} หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติยางดิบโดยวิเคราะห์ สมบัติรีโอโลยี สมบัติความร้อน สมบัติพลวัตเชิงกล พบว่าความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนเดียวกันของยาง DSNR มีค่าต่ำกว่าของยางที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (ENR-20) มาก ดังนั้นจึงสรุปว่าโมเลกุลยางอาจจะเกิดการขาดในขณะทำการดัดแปลงโมเลกุลยาง หรือหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลยาง DSNR มีสภาพขี้ตัวต่ำกว่าในยาง ENR-20 การวัดสมบัติพลวัตเชิงกลพบว่ายาง DSNR แสดงค่าโมดูลัสสะสมต่ำกว่ายาง ENR-20 และยางธรรมชาติ (ADS) มาก นอกจากนี้จากการพล็อตค่า Tan delta กับอุณหภูมิพบว่าค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยาง DSNR มีค่าสูงที่สุด (-2°C) รองลงมาได้แก่ยาง ENR-20 (-32°C) และยาง ADS (-65°C) ตามลำดับ จึงสรุปว่ายาง DSNR มีสมบัติความเป็นยางที่อุณหภูมิห้องต่ำที่สุด

หลังจากนั้นทำการคอมปาวด์ยาง DSNR เพื่อทำการขึ้นรูปชิ้นทดสอบ แต่ไม่สามารถคอมปาวด์ได้เนื่องจากยางไม่พันลูกกลิ้งของเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ทำให้ผสมสารเคมีได้ยาก แต่ถ้าหากนำไปคอมปาวด์ในเครื่องผสมแบบภายใน จะได้คอมปาวด์ที่ขึ้นรูปได้ยากมาก และได้ชิ้นงานที่มีผิวขรุขระไม่เหมาะกับการนำไปทดสอบและใช้งานต่อ จึงแก้ปัญหาโดยการคอมปาวด์ยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติ (ADS) โดยใช้อัตราส่วนการเบลนด์ NR/DSNR = 50/50, 60/40, 70/30 และ 80/20 ซึ่งสามารถขึ้นรูปได้ดี นอกจากนี้ได้ทำการทดลองใช้สารเติมแต่งทนไฟ 2 ชนิด คือ แอนติโมนีไตรออกไซด์ และ tris(2-ethylexyl) phosphate ในสูตรคอมปาวด์เพื่อเปรียบเทียบสมบัติกับสูตรที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดนี้ นอกจากนี้ได้ทำการคอมปาวด์ยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนที่ใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ เพื่อเปรียบเทียบผล

ผลการทดสอบสรุปว่ายางเบลนด์ของ NR/DSNR มีความสามารถในการต่อต้านการติดไฟดีกว่าคอมปาวด์ยาง NR เดี่ยวๆมาก ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟจะเพิ่มขึ้นหากมีการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ นอกจากนี้ยางเบลนด์ชนิดนี้จะมีสมบัติด้านความต้านทานต่อการบ่มเร่งด้วยอากาศร้อนและมีความทนทานต่อตัวทำละลายบางชนิด เช่น สารผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีน เป็นต้น แต่ความสามารถในการทนทานต่อตัวทำละลายและการต่อต้านการติดไฟของยางเบลนด์จะด้อยกว่าคอมปาวด์ยางคลอโรพรีน

เนื้อหางานวิจัย

1 การทดลอง

1.1 ยางและสารเคมี

1.1.1 น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง [High Ammonia (HA) Concentrated Latex]

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอ็อกไซด์ แล้วตัดแปลงโมเลกุลเป็นยางธรรมชาติที่ตัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต (Dibutyl phosphite Supported Natural Rubber, DSNR) โดยน้ำยาง HA มีเนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC) ประมาณ 60% ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 0.61 ไมครอน ผลิตโดยบริษัท ปัตตานีอุตสาหกรรม (1971) จำกัด

1.1.2 ยางธรรมชาติชนิดยางแผ่นผึ่งแห้ง (Air dry sheet, ADS)

ใช้สำหรับคอมปาวด์กับสารเติมแต่งชนิดทนไฟ เพื่อเปรียบเทียบกับสมบัติกับคอมปาวด์ยาง DSNR ผลิตโดย สหกรณ์บ้านควนปั้นแค จังหวัดพัทลุง

1.1.3 ยางคลอโรพรีน

ใช้ในการเตรียมยางทนไฟ เพื่อเปรียบเทียบกับยางที่เตรียมจาก DSNR เป็นยางชนิด G Type มีลักษณะสีเหลือง ผลิตโดยบริษัท DuPont Dow Elastomers ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.1.4 เทอร์ริก เอ็น 30 (Teric N 30)

เป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทนอนไอออนิก (non-ionic surfactant) ใช้ในการรักษาเสถียรภาพของน้ำยาง ENR และ DSNR สารเคมีชนิดนี้จัดอยู่ในกลุ่ม nonylphenol ethoxylate มี pH ประมาณ 6-8 ค่า Hydrogen Value เท่ากับ 33 mg KOH/g ผลิตโดยบริษัท Huntsman ประเทศออสเตรเลีย

1.1.5 ไดบิวทิลฟอสเฟต (Dibutyl phosphate, DBP)

เป็นสารเคมีใช้สำหรับตัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติ โดยใช้สารตั้งต้นคือน้ำยาง ENR มีสูตรทางเคมี คือ $C_8H_{19}O_4P$ มีน้ำหนักโมเลกุล 210.21 กรัม/โมล ผลิตโดยบริษัท Fluka chemika ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

1.1.6 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide)

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอ็อกไซด์ มีสูตรทางเคมี H_2O_2 ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Hean ประเทศเยอรมัน

1.1.7 กรดฟอร์มิก (Formic acid) เข้มข้น 94%

ใช้สำหรับเตรียมยางธรรมชาติอ็อกไซด์ มีสูตรทางเคมี $HCOOH$ น้ำหนักโมเลกุล 46.03 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Riedel-de Hean ประเทศเยอรมัน

1.1.8 เมทานอล (Methanol)

ใช้เป็นสารตัวนำยาง DSNR มีสูตรทางเคมี CH_3OH น้ำหนักโมเลกุล 32.04 กรัมต่อโมล ช่วงจุดเดือดอยู่ระหว่าง 64–65 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท J.T Baker ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.1.9 Magnesium Oxide (MgO)

มีลักษณะเป็นผงสีขาว ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Co.,Ltd ประเทศออสเตรเลีย

1.1.10 Antimony trioxide (Sb_2O_3)

มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Co.,Ltd ประเทศออสเตรเลีย

1.1.11 Tris (2-ethylhexyl) phosphate ($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$)

ใช้เป็นสารเติมแต่งชนิดทนไฟในสูตรยางคอมปาวด์ชนิดต่าง ๆ มีลักษณะเป็นของเหลวใสหนืด ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemica ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

1.1.12 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO)

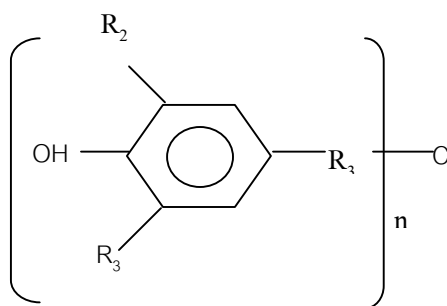
ใช้เป็นสารกระตุ้น ชนิด white seal ผลิตโดยบริษัท Global Chemical Co., Ltd. ประเทศไทย

1.1.13 กรดสเตียริก (Stearic acid)

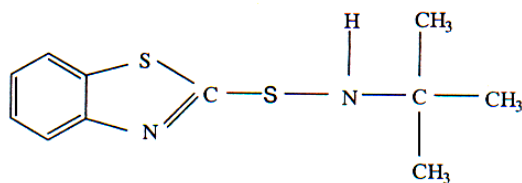
ใช้เป็นสารกระตุ้น ผลิตโดยบริษัท Imperial Chemical Co., Ltd. นิคมอุตสาหกรรมนวนคร จังหวัดปทุมธานี

1.1.14 วิงสเทรย์ แอล (Wingstay L)

ใช้เป็นสารแอนต็อกซิแดนท์ เป็นสารเคมีในกลุ่ม Polymeric sterically hindered phenol ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของฟีนอล ผลิตโดยบริษัท Shuguang Chemical Co., Ltd. ประเทศจีน มีสูตรโครงสร้างทั่วไป คือ



1.1.15 เบนโซไทอาร์ซิล ซัลฟิโนไมด์ (N-tert-butyl-2-benzothiazylsulphenamide, TBBS)



สูตรโครงสร้าง

ใช้เป็นสารตัวเร่ง มีจุดหลอมเหลว 105 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Bayer Co., Ltd. ประเทศเยอรมัน

1.1.16 Tetramethylthiuram Disulfide (TMTD)

มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีสูตรโครงสร้างทั่วไป $C_6H_{12}N_2S_4$ ใช้เป็นสารตัวเร่ง มีจุดหลอมเหลว 135-148 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Bayer Co., Ltd. ประเทศเยอรมัน

1.1.17 กำมะถัน (Sulphur)

มีสูตรโครงสร้าง S_8 ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท Ajex Chemical Co., Ltd. ประเทศเนเธอร์แลนด์

1.1.18 ดีโอโฟล เอส (Deoflow S)

เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยในกระบวนการแปรรูป (processing aid) ประกอบด้วย เกลือแคลเซียมของกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันประเภทเอสเทอร์ ช่วยปรับปรุงการกระจายตัวของสารตัวเติม (filler) และยังช่วยปรับปรุงการไหลและคุณสมบัติด้านการเอ็กทрудซ์ของยางคอมปาวด์ ผลิตโดยบริษัท D.O.G Deutsche Olefabrik ประเทศเยอรมัน

1.1.19 ไอโซออกเทน (Isooctane)

ใช้ผสมกับโพลีเอทิลีนสำหรับทดสอบความทนทานต่อตัวทำละลายของยางวัลคาไนซ์ มีสูตรทางเคมี C_8H_{18} น้ำหนักโมเลกุล 114.23 ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย

1.1.20 น้ำมันเครื่อง

เป็นน้ำมันเครื่องสำหรับเครื่องยนต์เบนซิน 4 จังหวะ เกรด API ยี่ห้อ ฮอนด้า ใช้สำหรับทดสอบความทนทานต่อตัวทำละลายของยางวัลคาไนซ์ ผลิตโดยบริษัท น้ำมันอพอโล (ประเทศไทย) จำกัด

1.2 อุปกรณ์

1.2.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์และยางธรรมชาติที่ดัดแปลง

โมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต

ชุดอุปกรณ์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์และยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต แสดงดังรูปที่ 1 เป็นชุดอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์พอลิเมอร์และดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติ ประกอบด้วยภาชนะอลูมิเนียมทรงสี่เหลี่ยมขนาดกว้าง 40 เซนติเมตร ยาว 40 เซนติเมตร สูง 30 เซนติเมตร สำหรับใส่น้ำเพื่อควบคุมอุณหภูมิ ด้านล่างจะเป็นระบบน้ำหมุนเวียน โดยมีระบบให้ความร้อนและระบบเทอร์โมสเตท เพื่อควบคุมอุณหภูมิในอ่างให้คงที่ตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา เครื่องมือชุดนี้ผลิตโดยห้องปฏิบัติการเทคโนโลยียาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี อุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์มีขนาด 2 ลิตร ต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์และไบพัต

สำหรับกวนของผสมโดยใช้ชุด Mechanical stirrer ที่มีความเร็วของใบพัดกวนประมาณ 250 รอบต่อนาที อุณหภูมิของปฏิกิริยาควบคุมโดยใช้ชุดควบคุมอุณหภูมิของชุดสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และ 50 องศาเซลเซียส โดยที่ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ส่วนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการตัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต



ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์พอลิเมอร์

ระบบควบคุมอุณหภูมิน้ำ

รูปที่ 1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการตัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติ

1.2.2 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

เป็นเครื่อง Perkin-Elmer Model 1600 FT-IR Spectrophotometer ดังแสดงในรูปที่ 2 ใช้ศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร โดยอาศัยแสงเลเซอร์ฮีเลียม-นีออนกำลังต่ำ ยิ่งผ่านสารตัวอย่างสามารถวัดช่วงเลขคลื่นได้ตั้งแต่ $7800-100\text{ cm}^{-1}$ ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา



รูปที่ 2 เครื่อง FTIR รุ่น Perkin-Elmer Model 1600 FT-IR Spectrophotometer

1.2.3 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบหมุน (Oscillating Disk Rheometer, ODR)

เป็นเครื่องรุ่น ODR 2000 ผลิตโดยบริษัท Monsanto ประเทศสหรัฐอเมริกา เป็นเครื่องมือสำหรับใช้วิเคราะห์สมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง อุปกรณ์หลักประกอบด้วยโรเตอร์ (rotor) ที่สามารถตั้งมุมการหมุนได้ แต่ในการทดลองนี้ใช้มุมการหมุน 1 องศา โดยการหมุนกลับไปกลับมาตามแนวแกนตั้งด้วยความถี่คงที่ โรเตอร์มีลักษณะเป็นจานโลหะรูปกรวยป้านสองด้านประกบกัน (Biconical disk) การวิเคราะห์จะทำการวัดการเปลี่ยนแปลงของแรงบิดที่เปลี่ยนไปต่อเวลาการทดสอบ ซึ่งถ้าพล็อตระหว่างแรงบิดหรือค่าทอร์กต่อเวลาที่ใช้ จะได้กราฟการสุกหรือกราฟ ODR (curing curve or ODR curves) ลักษณะเครื่องแสดงดังรูป 3



รูปที่ 3 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบหมุน (Oscillating Disk Rheometer, ODR 2000)

1.2.4 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensometer) เป็นเครื่องที่ใช้วัดวัดแรงกดหรือดึงขึ้นทดสอบ ยี่ห้อ Hounsfield รุ่น H 10KS ผลิตโดยบริษัท Hounsfield Test Equipment, Co., Ltd ประเทศสหราชอาณาจักร สามารถรับแรงได้สูงสุด 10 kN มี Load cell เป็นตัวแปลงสัญญาณจากค่าแรงที่วัดได้ ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์ เป็นค่าแรงดึง หรือแรงกด ในหน่วยนิวตัน สามารถตั้งความเร็วในการเคลื่อนที่ได้ตั้งแต่ 0.01 ถึง 1000 mm./min ลักษณะเครื่องแสดงดังรูป 4



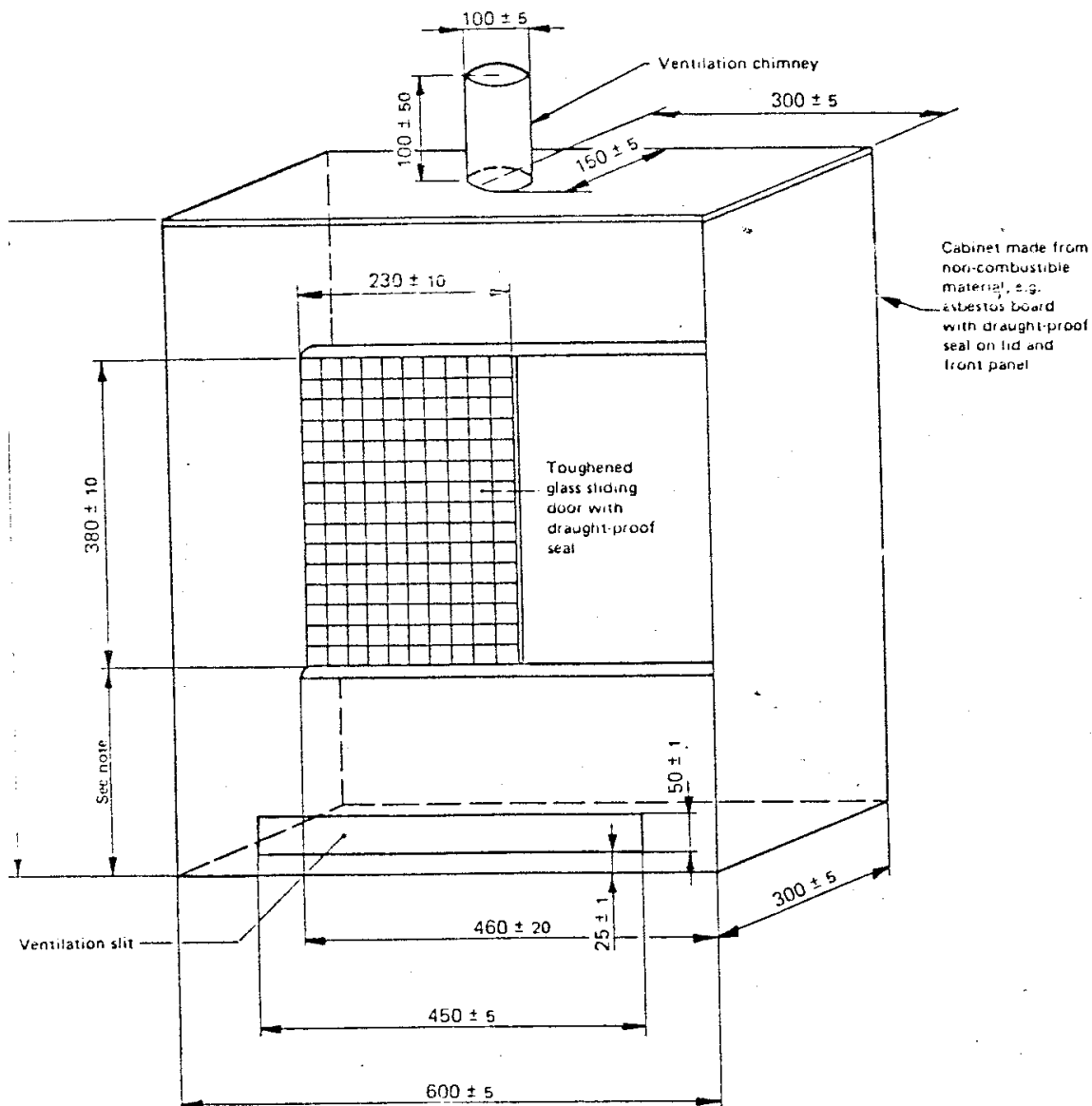
รูปที่ 4 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Tensometer)

1.2.5 ตู้อบบ่มแรงชนิด Gear Ageing

เป็นเครื่องรุ่น GPHH-200 ผลิตโดยบริษัท Tabai Espec Corporation ประเทศญี่ปุ่น สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ในช่วงตั้งแต่อุณหภูมิห้อง จนถึง 300 °C ใช้ในการบ่มแรงยาง เพื่อทดสอบการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพเนื่องจากความร้อน

1.2.6 เครื่องมือทดสอบการทนไฟ

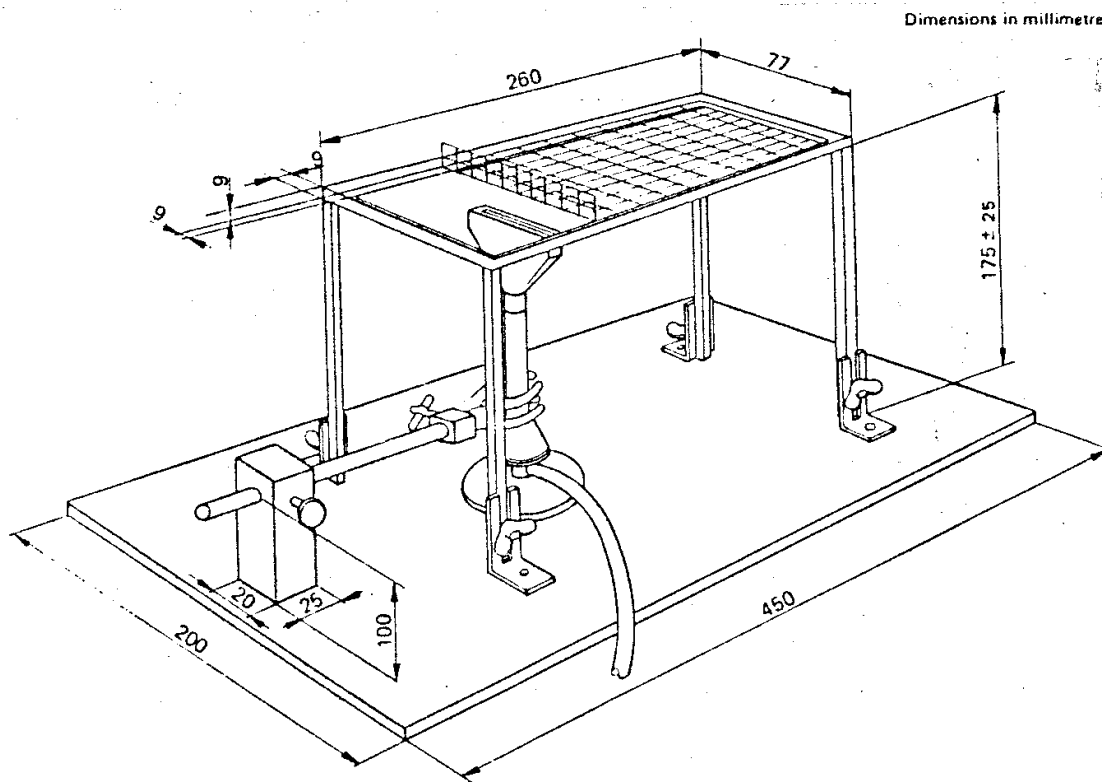
เป็นเครื่องมือที่สร้างขึ้นตามมาตรฐาน ISO 3582-1978 (E) ผลิตโดยเจ้าหน้าที่ฝ่ายเทคนิคห้องปฏิบัติการเทคโนโลยียาง มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี โดยตัวเครื่องประกอบด้วย ห้องทดสอบ (test chamber) เป็นกรอบเหล็กข้างในบรรจุด้วยแร่ใยหิน ซึ่งเป็นวัสดุที่ไม่ติดไฟ มีความกว้าง 300 ± 5 มม ยาว 600 ± 5 มม และความสูง 760 ± 5 มม ห้องทดสอบนี้วางในตู้คว้นมีอากาศไหลเวียนได้ดี โดยด้านล่างของห้องทดสอบมีช่องระบายอากาศ กว้าง 50 ± 5 มม ยาว 450 ± 5 มม ดังแสดงในแผนภาพในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ภาพเขียนของห้องทดสอบของเครื่องวัดความสามารถในการต่อต้านการติดไฟ

นอกจากห้องทดสอบแล้ว เครื่องมือทดสอบการทนไฟ ประกอบด้วยอุปกรณ์อื่นๆ คือ

1. ตะเกียง(burner) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 9.5 ± 5 มม ใช้เชื้อเพลิงเป็นก๊าซหุงต้ม ที่ให้เปลวไฟเหนือตะเกียง 13 ± 1 มม ลักษณะและการวางตะเกียง แสดงดังในรูปที่ 6
2. ตะแกรง (gauze) ทำจากลวดไร้สนิม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 มม มีความถี่ขนาด 6.4 เมช กว้าง 75 มม. ยาว 215 มม และยกขอบจากด้านล่างขึ้นมา 13 มม. เพื่อวางขึ้นทดสอบ (รูปที่ 6)



รูปที่ 6 ภาพเขียนของตะเกียง ตะแกรง และตัวยึดตะแกรง

3. ตัวยึดตะแกรง (support gauze holder) สร้างจากเหล็กอ่อน เพื่อให้ตะแกรงอยู่เหนือฐานของห้องทดสอบ 175 ± 25 มม โดยตำแหน่งของตะแกรงห่างจากด้านหน้า หลัง และด้านข้างของห้องทดสอบเท่า ๆ กัน ลักษณะภาพถ่ายของเครื่องทดสอบการทนไฟแสดง ดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 เครื่องวัดความสามารถในการต่อต้านการติดไฟ

1.2.7 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี (Capillary Rheometer)

เป็นเครื่องมือสำหรับวัดสมบัติรีโอโลยีของพอลิเมอร์หลอม ยี่ห้อโรซาน (Rosand) รุ่น RH 7 ผลิตโดย Rosand Precision Limited ประเทศสหราชอาณาจักร ลักษณะเครื่องแสดงดังรูปที่ 8 ซึ่งประกอบด้วย กระจกโลหะที่ควบคุมอุณหภูมิโดยชุดให้ความร้อน 3 ชุดที่ห่อหุ้มด้านนอกกระจก โดยติดตั้งอยู่ที่ตำแหน่งบน กลาง และล่างของกระจก ด้านล่างของกระจกจะมีร่องเกลียวที่สามารถ ติดเข้ากับหัวตายขนาดเล็กเป็นท่อคาปิลลารีโดยในการทดลองนี้ใช้ตายที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ยาว 32 มิลลิเมตร มีมุมไหลเข้า 90 องศา กำหนดค่าอัตราการเฉือนอยู่ในช่วง $10-1780 \text{ s}^{-1}$ ที่อุณหภูมิทดสอบ 190–200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 8 เครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี ยี่ห้อโรซาน (Rosand Capillary Rheometer)

1.2.8 เครื่องอัดแบบไฮดรอลิก (Compression Moulding Machine)

เครื่องอัดแบบไฮดรอลิกเป็นเครื่องอัดแบบสองชั้น ผลิตโดย หจก ชัยเจริญการช่าง จำกัด มีการฝังตัวให้ความร้อนในแผ่นเหล็ก (platens) ทั้ง 3 ชุด และมีเทอร์โมเสตต์เป็นตัวตัดไฟฟ้าเมื่อ อุณหภูมิถึงจุดที่ตั้งไว้ (สามารถตั้งได้ในช่วง $120-180^{\circ}\text{C}$) มีกระบอกไฮดรอลิกที่มีลูกสูบขับเคลื่อนจาก ด้านล่าง เป็นตัวให้กำลังในช่วงความดันประมาณ 500–1,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ลักษณะเครื่อง แสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 เครื่องอัดแบบไฮดรอลิก (Compression Moulding)

1.2.9 เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (Two Rolls Mill)

เป็นเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 นิ้ว ความยาว 15 นิ้ว อัตราความเร็วของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง (Friction ratio) เท่ากับ $1/1.35$ ใช้สำหรับบดผสมยางคอมปาวด์ยาง ผลิตโดย หจก. ชัยเจริญการช่าง จำกัด แสดงลักษณะรายละเอียด ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (Two-Rolls Mill)

1.2.10 เครื่องวิเคราะห์สมบัติพลวัตเชิงกล (Dynamic Mechanical Analysis)

เป็นเครื่องทดสอบสมบัติพลวัตเชิงกลของพอลิเมอร์ Dynamic mechanical analyzer รุ่น DMA7 ประกอบด้วยอุปกรณ์หลัก 3 ส่วน คือ DMA7 Analyzer และ TAC 7 (Temperature Analyzer Control) และคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในควบคุมการทำงาน ด้วย software ชื่อ UNIX นอกจากนี้ยังใช้ในการแสดงผลที่ได้จากการวัดซึ่งเป็นการวัดสมบัติทางเชิงกลของวัสดุในขณะที่เกิดการผิดรูปภายใต้แรงกระทำที่มีลักษณะเป็นคาบ ลักษณะเครื่องแสดงดังในรูปที่ 11



รูปที่ 11 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer Series 7 (DMA7)

1.2.11 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน (Thermal Properties)

เป็นการวิเคราะห์ความต้านทานต่อความร้อนของยาง โดยใช้เครื่องรุ่น TGA-50 ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น ดังแสดงในรูปที่ 12 ซึ่งใช้ในการศึกษาน้ำหนักที่เปลี่ยนไปของวัสดุเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามเวลาในบรรยากาศที่ควบคุม ความร้อนจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) การสลายตัว (decomposition) ออกซิเดชัน (oxidation) การระเหย (evaporation) และการดูดกลืน (absorption) ทำให้เกิดการเสื่อมของพอลิเมอร์ในที่สุด



รูปที่ 12 เครื่อง Thermogravimetric analyzer , TGA-50

1.3 วิธีการทดลอง

1.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)

เตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยวิธีเปอร์ฟอร์มิกอีพอกซิเดชัน (performic epoxidation) โดยนำน้ำยางข้นแอมโมเนียสูงมาเจือจางให้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง (dry rubber content, DRC) 20% เติมสบู่นิตรอนนออีอนิก (Terric N30) เพื่อให้อนุภาคน้ำยางเสถียร กวนของผสมเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 50°C หลังจากนั้นเติมกรดฟอร์มิกอย่างช้าๆ แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นลำดับสุดท้าย ปริมาณสารเคมีที่ใช้ แสดงดังตารางที่ 1 ปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดโดยเก็บตัวอย่างที่ 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, และ 22 ชั่วโมง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ โดยนำตัวอย่างที่เก็บมาจับตัวด้วยเมทานอล หลังจากนั้นนำไปรีดให้เป็นแผ่นบางๆ ล้างน้ำให้สะอาดเพื่อขจัดเอาสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก นำไปอบแห้งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

นำตัวอย่างที่แห้งแล้วประมาณ 1 กรัม มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ละลายในคลอโรฟอร์ม จนได้เป็นของเหลวหนืด นำไปทาบนเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ให้เป็นแผ่นฟิล์มบางๆ แล้วอบที่อุณหภูมิ 50°C จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ โดยใช้เครื่อง FT-IR คำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์โดยใช้กราฟมาตรฐานของ Davey and Loadman (1984) หลังจากนั้นกำหนดเวลาในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ 20% จากกราฟมาตรฐาน

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

สารเคมี	ปริมาณ
NR (Mol. Repeating unit of NR)	1.5
Formic acid (M)	1.0
Hydrogen Peroxide (M)	2.4
10% w/w Terric N30 (g/l)	15

1.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต

(Dibutyl phosphate Supported Natural Rubber, DSNR)

เลือกใช้ยาง ENR ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 20 mole % epoxide (ENR-20) การทดลองเริ่มต้นจากการเตรียมน้ำยาง ENR-20 ที่อุณหภูมิ 50°C ตามวิธีการทดลองในข้อ 1.3.1 ใช้เวลาของการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง 15 นาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิเป็น 30°C แล้วหยดไดบิวทิลฟอสเฟต (DBP) อย่างช้า ด้วยอัตราคงที่ โดยใช้อัตราส่วนความเข้มข้นของ $[DBP]/[epoxidized\ units] = 1$ ทำปฏิกิริยาต่อหลังจากหยดเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วจับตัวด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง หลังจากนั้นนำไปอบด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วย FTIR วิเคราะห์สมบัติการไหลด้วยเครื่องคาปิลลารีโอมิเตอร์ วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA) และ วิเคราะห์สมบัติพลวัตเชิงกล (Dynamic mechanical analysis, DMA)

1.3.3 การคอมปาวด์ยาง

คอมปาวด์ยางโดยใช้เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง ที่มีลูกกลิ้งมีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 6 นิ้ว ยาว 15 นิ้ว ใช้ friction ratio ของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง เท่ากับ 1/1.35 อุณหภูมิที่คอมปาวด์ ประมาณ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้สูตรต่างๆ ดังนี้

1.3.3.1 การคอมปาวด์ยาง DSNR

จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่า การใช้ยาง DSNR เพียงอย่างเดียวไม่สามารถคอมปาวด์และอัดแบ่ได้เนื่องจากการผสมบนลูกกลิ้ง ไม่สามารถทำให้ยางพ่นลูกกลิ้งได้ ทำให้โอกาสการกระจายตัวของสารเคมีชนิดต่างๆ เกิดขึ้นได้ยาก จึงได้ทดลองคอมปาวด์ยางในเครื่องผสมแบบภายใน (Internal mixer) ซึ่งสามารถผสมได้แต่จากการศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์ ยางมีเวลาการสุก (cure time) นานมาก (มากกว่า 1 ชม) นอกจากนี้ไม่สามารถเตรียมขึ้นทดสอบโดยการอัดแบ่ (compression molding) ได้ เนื่องจากยางไหลยาก และผิวยางวัลคาไนซ์ที่ได้ขรุขระมาก ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์

สมบัติเชิงกลที่ถูกต้องได้ และไม่สามารถขึ้นรูปเพื่อประยุกต์ใช้งานได้ ทั้งนี้เนื่องจากยาง DSNR ที่ได้มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงจึงมีสมบัติด้านอีลาสติซิตีต่ำ (elasticity) (บุญญานิช, 2547)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงทำการแก้ปัญหาโดยการคอมปาวด์ยาง DSNR โดยเบลนดักับธรรมชาติ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ NR/DSNR เท่ากับ 50/50, 60/40, 70/30 และ 80/20 โดยใช้ 2 ระบบ คือผสมสารเติมแต่งที่ต้านทานต่อการติดไฟ (antimony trioxide และ/หรือ tris (2-ethylhexyl) phosphate) เปรียบเทียบผลกับการไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดนี้ รายละเอียดของสารเคมีชนิดต่างๆ ในสูตรที่ 1-8 (F1- F8) ในตารางที่ 2 และขั้นตอนการผสมในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 การคอมปาวด์ยาง DSNR เบลนดักับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนการเบลนดต่างๆ

Ingredients*	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
	phr	Phr	Phr	Phr	Phr	Phr	phr	Phr
NR	50	60	70	80	50	60	70	80
DSNR	50	40	30	20	50	40	30	20
Deoflow S	15	15	15	15	15	15	15	15
Stearic acid	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Antimony trioxide	-	-	-	-	15	15	15	15
Phosphate	-	-	-	-	25	25	25	25
Wingstay L	1	1	1	1	1	1	1	1
TBBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Sulfur	2	2	2	2	2	2	2	2

ตารางที่ 3 ขั้นตอนการคอมปาวด์ยาง DSNR เบลนดักับยางธรรมชาติ

Mixing schedules	Time
	Min
NR	5
DSNR	5
Deoflow S	3
Stearic acid	1
ZnO	1
Antimony trioxide	5
Phosphate	5
Wingstay L	1
TBBS	1
Sulfur	1

1.3.3.2 การคอมปาวด์อย่างธรรมชาติเพื่อการเปรียบเทียบสมบัติ

ทำการคอมปาวด์อย่างธรรมชาติ (ADS) โดยใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ antimony trioxide และ ยางธรรมชาติที่คอมปาวด์ antimony trioxide ร่วมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate ดังรายละเอียดในสูตรที่ 9-11 (F9-F11) ในตารางที่ 4 และขั้นตอนการผสมในตารางที่ 5

ตารางที่ 4 สูตรการคอมปาวด์อย่างธรรมชาติ

Ingredients	F9	F10	F11
	Phr	phr	phr
NR	100	100	100
Deoflow S	15	15	15
Stearic acid	2.5	2.5	2.5
ZnO	5	5	5
Antimony trioxide	–	15	15
Phosphate	–	–	25
Wingstay L	1	1	1
TBBS	0.5	0.5	0.5
Sulfur	2	2	2

ตารางที่ 5 ขั้นตอนการคอมปาวด์อย่างธรรมชาติ

Mixing schedules	Time
	Min
NR	5
Deoflow S	3
Stearic acid	1
ZnO	1
Antimony trioxide ^a	5
Phosphate	5
Wingstay L	1
TBBS	1
Sulfur	1

1.3.3.2 การคอมปาวด์อย่างคลอโรพรีนเพื่อการเปรียบเทียบสมบัติ

ทำการคอมปาวด์อย่างคลอโรพรีน โดยใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ antimony trioxide และ ยางธรรมชาติที่คอมปาวด์ antimony trioxide ร่วมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate ดังรายละเอียดในสูตรที่ 12-14 (F12-F14) ในตารางที่ 6 และขั้นตอนการผสมในตารางที่ 7

ตารางที่ 6 สูตรการคอมปาวด์ยางคลอโรพรีน

Ingredients	F12	F13	F14
	Phr	phr	Phr
CR	100	100	100
Stearic acid	1	1	1
TMTD	0.5	0.5	0.5
Sulfur	0.5	0.5	0.5
Wingstay L	1	1	1
MgO	4	4	4
ZnO	5	5	5
Antimony trioxide	–	15	15
Phosphate	–	–	25

ตารางที่ 7 ขั้นตอนการคอมปาวด์ยางธรรมชาติ

Mixing schedules	Time
	Min
CR	20
Stearic acid	1
TMTD	1
Sulfur	1
Wingstay L	1
MgO	1
ZnO	1
Antimony trioxide	5
Phosphate	5

1.3.4 การทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์

ทดสอบยางผสมสารเคมีด้วยเครื่อง ODR 2000 ที่อุณหภูมิ 150°C มุมบิด 1° ตามมาตรฐาน ASTM D 2084 (2000) หาค่าแรงบิดต่ำสุด (Minimum torque, M_L) และแรงบิดสูงสุด (Maximum torque, M_H) ที่เกิดจากการเฉือนระหว่างยางกับโรเตอร์ ช่วงระยะเวลาที่สามารถแปรรูปได้หรือเวลาการสกอช (Scorch time, ts_1) และเวลาในการวัลคาไนซ์ (Cure time, tc_{90})

โดยที่

ts_1 คือ เวลาเป็นนาที่จากจุดเริ่มต้นที่ทำให้แรงบิดสูงขึ้น 1 lb.in จากค่าแรงบิดต่ำสุด

tc_{90} คือ $M_L + 90 [M_H - M_L]/100$

1.3.5 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength)

ทำการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D412 (2000) โดยใช้ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ Die type C ขนาดความยาว 115 มิลลิเมตร กว้าง 6 ± 0.4 มิลลิเมตร หนาไม่หนาไม่ต่ำกว่า 1.5 มิลลิเมตร และไม่เกิน 3 มิลลิเมตร นำไปทดสอบด้วยเครื่อง Tensometer ที่อัตราการดึง 500 ± 50 มิลลิเมตรต่อนาที วัดแรงที่ทำให้ชิ้นทดสอบขาด รายงานผลเป็นความต้านทานต่อแรงดึง (Mpa) นอกจากนี้ทำการทดสอบสมบัติความสามารถในการยืดที่จุดขาด (Elongation at break) โดยใช้ชิ้นทดสอบเช่นเดียวกับการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง แต่จะวัดระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด gauge length เท่ากับ 20 มิลลิเมตร รายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์ความสามารถในการยืดตัว (% elongation at break)

1.3.6 การทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลาย (Solvent resistance)

ทดสอบความสามารถในการทนทานต่อการละลายตามมาตรฐาน ASTM D2240-97 (2000) โดยเตรียมชิ้นทดสอบโดยการอัดเข้าตามเวลาสุกที่ได้จากเครื่อง ODR โดยชิ้นทดสอบจะมีความหนาประมาณ 2 มม กว้าง และ ยาว ด้านละ 1 มม. หลังจากนั้น ชั่งตัวอย่างด้วยเครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง แล้วนำไปแช่ในสารละลาย 3 ชนิด คือ สารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีน (50/50 โดยปริมาตร) และ น้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ โดยใช้ตัวทำละลาย 50 มล. บรรจุในขวดรูปชมพู่ แล้วปิดฝาขวด ทิ้งไว้ในที่มีดเป็นเวลา 166 ชั่วโมง เอาตัวอย่างออกจากตัวทำละลายทิ้งไว้ 10 นาที แล้วชั่งน้ำหนัก หลังจากนั้น คำนวณค่าความทนทานต่อตัวทำละลายในรูปแบบของระดับการบวมพอง (Swelling) ดังนี้

$$\text{Swelling (\%)} = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่

W_s คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังจากแช่ในตัวทำละลาย (กรัม)

W_o คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่ในตัวทำละลาย (กรัม)

1.3.7 การทดสอบสมบัติการทนไฟ

ทำการทดสอบความสามารถในการต่อต้านการติดไฟตามมาตรฐาน ISO 3582-1978 (E) โดยใช้อุปกรณ์ที่สร้างขึ้นตามมาตรฐาน ในรูปที่ 5-7 ในหัวข้อ 1.2.6 โดยทำการอัดเข้าชิ้นทดสอบให้มีขนาด ความกว้าง 50 ± 1 มม ยาว 150 ± 1 มม และ หนา 1 ± 1 มม จำนวนชุดทดสอบละ 5 ชิ้น โดยใช้สภาวะเวลาการสุกตามการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ ในหัวข้อ 1.4.5 หลังจากนั้นทำการปรับ

สภาพขึ้นทดสอบก่อนการทดลองโดยการทิ้งไว้ที่อุณหภูมิประมาณ 27°C และมีความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 65% โดยใช้เวลาในการปรับสภาพ 16 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำตัวอย่างมาทำการทดสอบในเครื่องมือที่สร้างขึ้นตามมาตรฐาน (รูปที่ 5-7) โดยมีขั้นตอนการทดสอบดังนี้

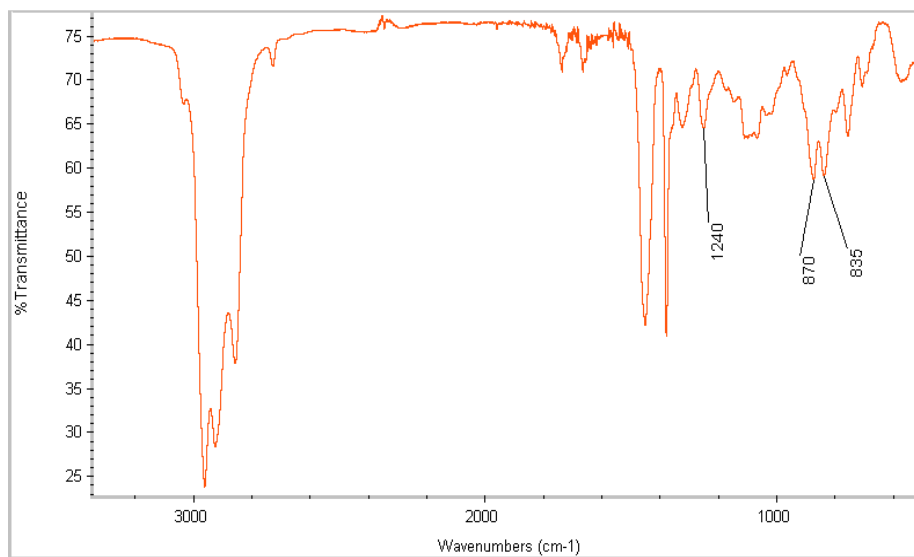
1. ปิดประตูห้องทดสอบและปิดเครื่องดูดอากาศของตู้ควีน
2. ปรับตะเกียงและความดันของก๊าซ จนได้เปลวไฟสีน้ำเงิน ที่มีความสูงประมาณ 13 มม
3. วางตะแกรงที่ใช้วางที่ทดสอบที่สะอาดลงบนตัวยึดตะแกรง เพื่อให้ผิวของขึ้นทดสอบอยู่เหนือตะเกียง
4. ทำเครื่องหมายบนผิวขึ้นทดสอบด้านบน ให้ส่วนปลายที่ไกลกว่าจากรอยเครื่องหมายสัมผัสกับด้านที่ยกขอบสูงของตะแกรง (กล่าวคือตำแหน่งที่อยู่เหนือหัวตะเกียง)
5. ให้ตัวอย่างถูกเผาเป็นเวลา 60 วินาที แล้วปิดตะเกียง
6. จับระยะเวลาที่เกิดการเผาไหม้ ไปจนถึงตำแหน่งรอยเครื่องหมายบนผิวตัวอย่าง บันทึกเวลาในหน่วยวินาที (T_b)
7. ถ้าไม่เกิดการลุกลามของเปลวไฟ หลังจากจุดไฟเป็นเวลา 60 วินาที ให้จับเวลาที่ระยะเวลาที่เกิดการเผาไหม้จนขึ้นทดสอบดับ ในหน่วยวินาที (T_a)
8. วัดระยะที่เกิดการเผาไหม้ ทำได้จากเอาความยาวของตัวอย่าง (150 มม) ลบด้วยระยะที่ไม่เกิดการเผาไหม้ (โดยคิดจากระยะบนผิวบนสุดของขึ้นทดสอบ)
9. ทำการทดสอบซ้ำ 5 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ย
10. การคำนวณ อัตราการเผาไหม้ (burning rate)

$$\text{อัตราการเผาไหม้} = \text{ระยะที่เผาไหม้} / T_b \quad (2)$$

2. ผลการทดลองและวิจารณ์

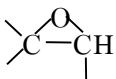
2.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติโอพอกไซด์

จากการทดลองเพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติโอพอกไซด์ โดยใช้กรดเปอร์ฟอร์มิกในการเตรียมยางธรรมชาติโอพอกไซด์ ในหัวข้อ 1.3.1 ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาโอพอกซิเดชันแล้วจับตัวน้ำยางที่ได้ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆ แล้วนำน้ำยางที่จับตัวแล้วไปรีดเป็นแผ่น อบแห้งด้วยตู้อบสุญญากาศ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำตัวอย่างยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่ได้ไปทดสอบด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ได้ตัวอย่างสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติโอพอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งพบว่ามียาละเอียดของพีคต่างๆ แสดงในตารางที่ 8 กล่าวคือพบตำแหน่งพีคของสเปกตรัมอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1240 และ 870 cm^{-1} เป็นการแสดงลักษณะเฉพาะของการมีวงแหวนโอพอกไซด์หรือออกซิเรนในโครงสร้างโมเลกุล นอกจากนี้ไม่พบการแตกวงแหวน กล่าวคือ การแตกวงแหวนจะปรากฏพีคของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 3200 cm^{-1}



รูปที่ 13 สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมโดยใช้เวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 8 ตำแหน่งเลขคลื่นของพีคในสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Davey and Loadman, 1984)

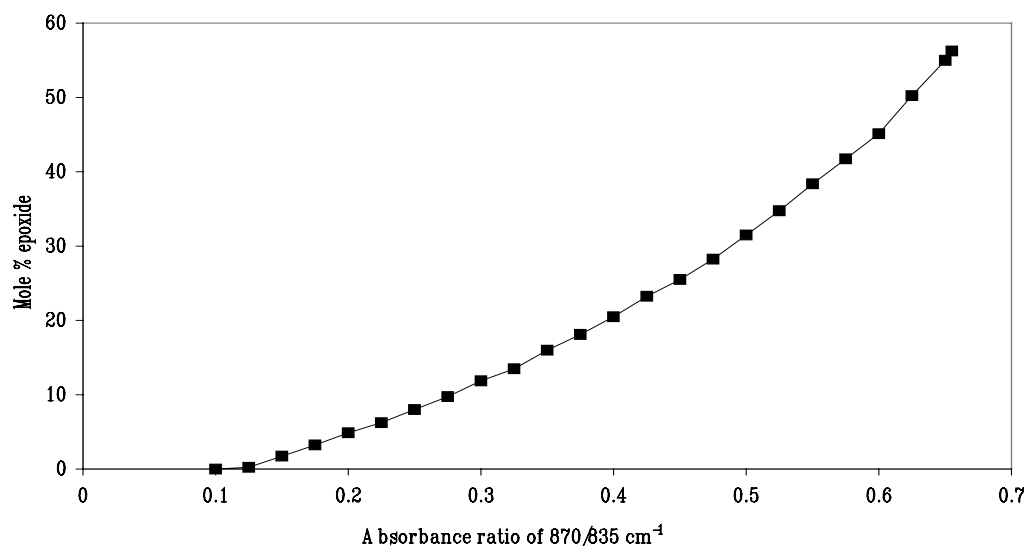
หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})
$-\text{CH}_3$	2956, 1377
$-\text{CH}_2$	2925, 1446
$\text{C}=\text{C}$	1657
$-\text{C}=\text{CH}-$ (cis-1,4)	835
	870, 1240

จากสเปกตรัมอินฟราเรด สามารถนำไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเกิดหมู่อีพอกไซด์ (mole % epoxidation) โดยใช้อัตราส่วนการดูดกลืนแสงอินฟราเรด (absorbance ratio) ของหมู่อีพอกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} เปรียบเทียบกับตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1} (out-of-plane bending ของพันธะ C-H ที่เกาะกับ C=C ของ cis-1,4-polyisoprene)

คำนวณค่า absorbance ratio (Ar) จากความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{Ar} = a_{870} / (a_{870} + a_{835}) \quad (3)$$

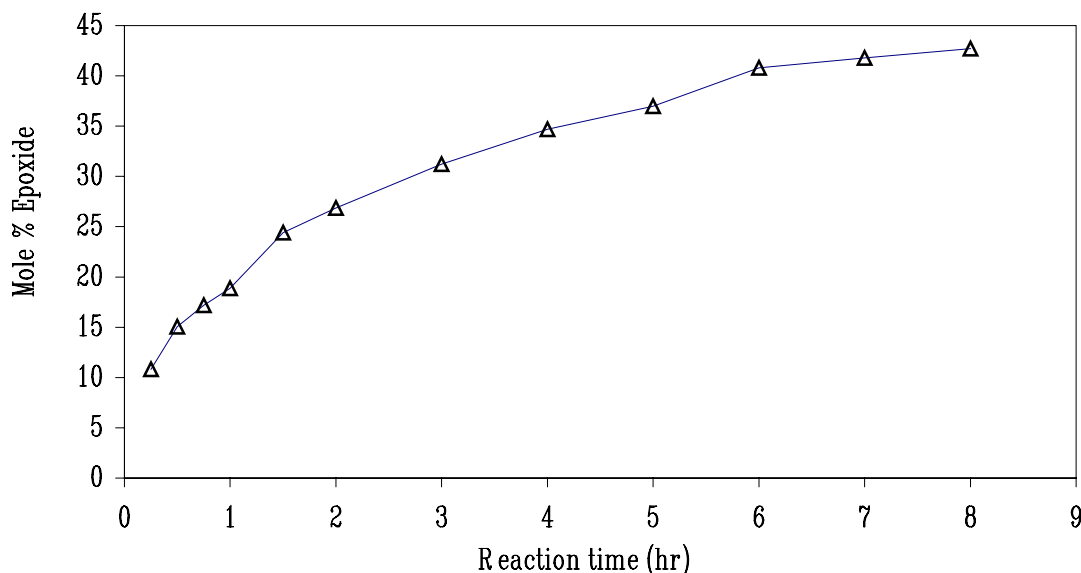
หลังจากได้ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ $870/835\text{ cm}^{-1}$ แล้วนำค่าไปเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อคำนวณหาปริมาณหมู่เอพอกไซด์ในหน่วยโมลเปอร์เซ็นต์เอพอกไซด์ โดยใช้กราฟมาตรฐานในรูปที่ 14 (ดัดแปลงจาก Davey and Loadman, 1984) ได้ผลการคำนวณปริมาณหมู่เอพอกไซด์ แสดงดังตารางที่ 9 และกราฟในรูปที่ 15



รูปที่ 14 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณหมู่เอพอกไซด์กับอัตราส่วนการดูดกลืนที่เลขคลื่น $870/835\text{ cm}^{-1}$ (เขียนใหม่จาก Davey and Loadman, 1984)

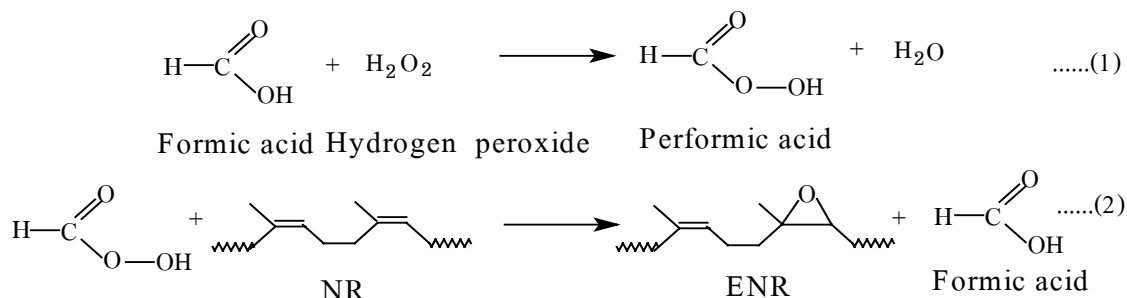
ตารางที่ 9 ผลของการแปรเวลาของการทำปฏิกิริยาต่อ Absorbance ratio($780/735\text{ cm}^{-1}$) และปริมาณหมู่เอพอกไซด์

Reaction time (hr)	Absorbance ratio	Mole %Epoxide
0.25	0.29	10.81
0.5	0.33	15.05
0.75	0.36	17.19
1	0.38	18.86
1.5	0.43	24.40
2	0.46	26.86
3	0.50	31.22
4	0.53	34.68
5	0.54	36.99
6	0.56	40.80
7	0.57	41.80
8	0.58	42.70



รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณหมู่เอพอกไซด์กับเวลาของการทำปฏิกิริยา

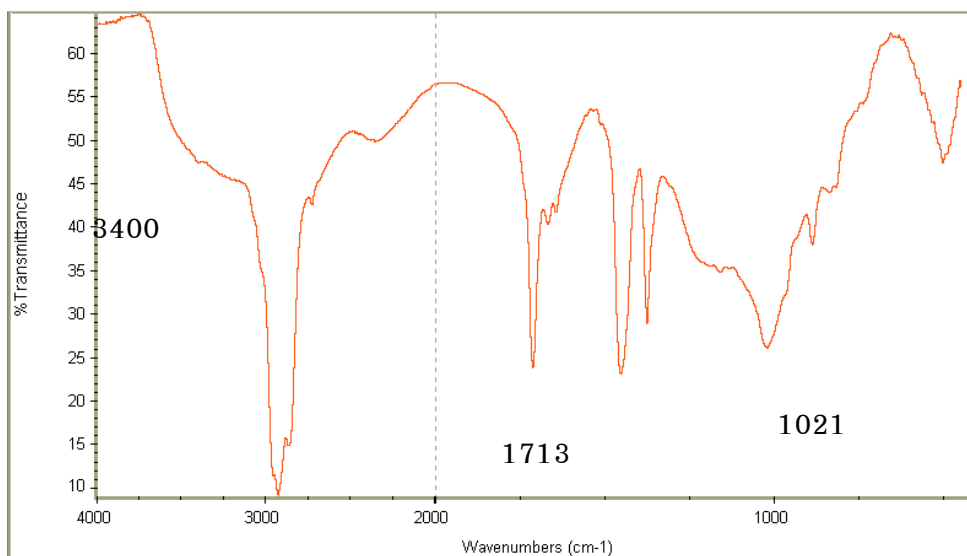
จากผลการทดลองในรูปที่ 15 พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติจะเกิดมากขึ้น เนื่องจากกรดเปอร์ฟอร์มิกที่เกิดจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดฟอร์มิก (สมการที่ 1) จะเกิดปฏิกิริยากับโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวของยางธรรมชาติ (สมการที่ 2) ได้ผลิตภัณฑ์คืออนุพันธ์ของโมเลกุลยางธรรมชาติที่มีวงแหวนอีพอกไซด์บนโครงสร้าง และได้กรดฟอร์มิกเป็นสารพลอยได้จากปฏิกิริยา ซึ่งกรดฟอร์มิกที่เกิดขึ้นนี้สามารถเกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มากเกินไปในระบบแล้วเกิดเป็นกรดเปอร์ฟอร์มิกซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลยางได้อีกทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกว่าปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปฏิกิริยาจะหมด ดังนั้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ปริมาณหมู่เอพอกไซด์จึงเพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลยางธรรมชาติมีโอกาสดเกิดปฏิกิริยากับกรดเปอร์ฟอร์มิกแล้วกลายเป็นโมเลกุลยางที่มีหมู่เอพอกไซด์ในโครงสร้างมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 16 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยใช้กรดเปอร์ฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
(วัชรินทร์, 2545)

2.2 การเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต (DSNR)

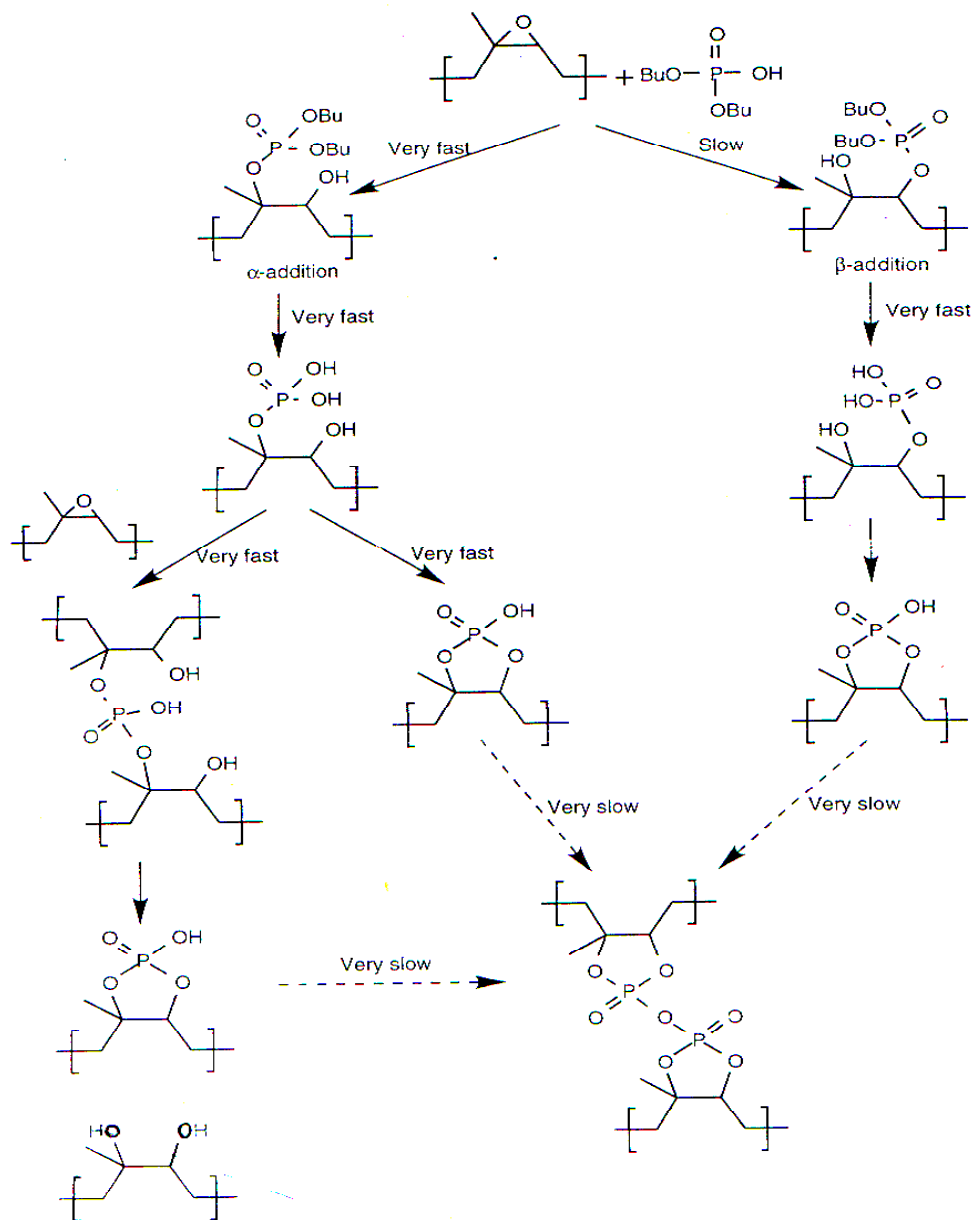
ทดลองเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟตตามวิธีการในหัวข้อ 1.3.2 โดยใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 20 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ เป็นสารตั้งต้น หลังจากจับตัวยางที่ได้ด้วยเมทานอล อบแห้งแล้วนำไปละลายในตัวทำละลาย (เตตราไฮโดรฟิวแรน) แล้วทาบบนแผ่นเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ ระเหยตัวทำละลายออกแล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR) ได้สเปกตรัมอินฟราเรด ดังแสดงในรูปที่ 17 และพบพีคที่แสดงลักษณะเฉพาะของหมู่ไดออกซาฟอสโฟเลน (dioxaphospholane) ซึ่งเป็นผลผลิตหลักที่ได้จากการดัดแปลงโมเลกุลยางด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1021 cm^{-1} นอกจากนี้ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่อื่นๆ อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น แถบการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ และหมู่อีเทอร์ (ether group) ที่ $1800\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ เป็นต้น รายละเอียดของตำแหน่งการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นอื่นๆ แสดงในตารางที่ 10



รูปที่ 17 สเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต ตารางที่ 10 ตำแหน่งเลขคลื่นของพีคสเปกตรัมอินฟราเรดหมู่ฟังก์ชันของไดออกซาฟอสโฟเลน (dioxaphospholane)

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})
$(\text{RO})_3\text{P}(\text{O})$	1286–1258
C–O–P	1080–990
$\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{R}$	1042–987
$\text{P}(\text{O})\text{CHR}_2$	1018–950

นอกจากนั้น ปุญญานิช (2547) ได้วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของหมู่ไดออกซาฟอสโฟเลน โดยใช้นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ชนิดโปรตอน (Nuclear magnetic resonance, ^1H -NMR) พบตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่ง chemical shift (δ) 1.40 ppm เป็นแบบพีคเดี่ยว และที่ 4.18 ppm เป็นแบบพีคคู่ และได้สรุปกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไดบิวทิลฟอสเฟตกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ตาม Derouet *et al.*, (2003) กล่าวคือ หมู่ P-OH ของไดบิวทิลฟอสเฟตจะเข้าทำปฏิกิริยาแบบแทนที่ในตำแหน่งแอลฟาและเบต้าที่วงแหวนออกซิเรนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เกิดเป็น (β -hydroxyphosphate) และจะเปลี่ยนไปเป็น 2-butoxy-2oxo-1,3,2-dioxaphospholane อย่างรวดเร็วโดย β -hydroxyphosphate ที่เกิดการเติมที่ตำแหน่งแอลฟา เนื่องจากมีความว่องไวสูงกว่า นอกจากนั้นยังเกิดผลิตภัณฑ์อื่นซึ่งเป็นส่วนน้อย ได้แก่ ไดออล (diol) และ อีเทอร์ (ether) เป็นต้นคู่ แสดงรายละเอียดดังปฏิกิริยาในรูปที่ 18

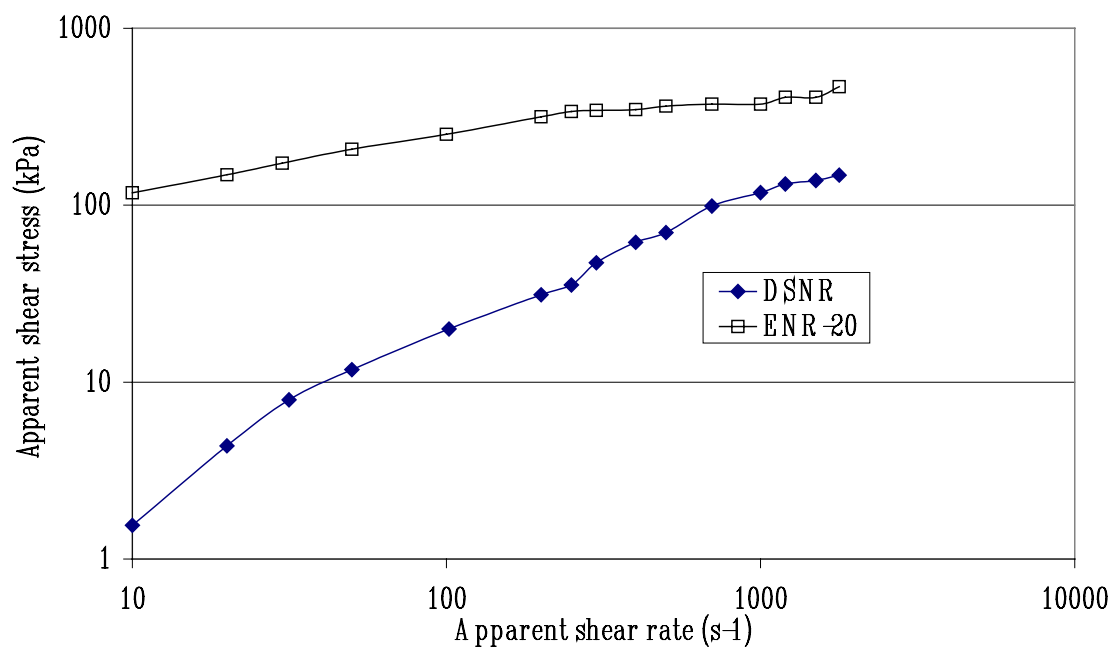


รูปที่ 18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไดบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์
(Derouet *et al.*, 2003)

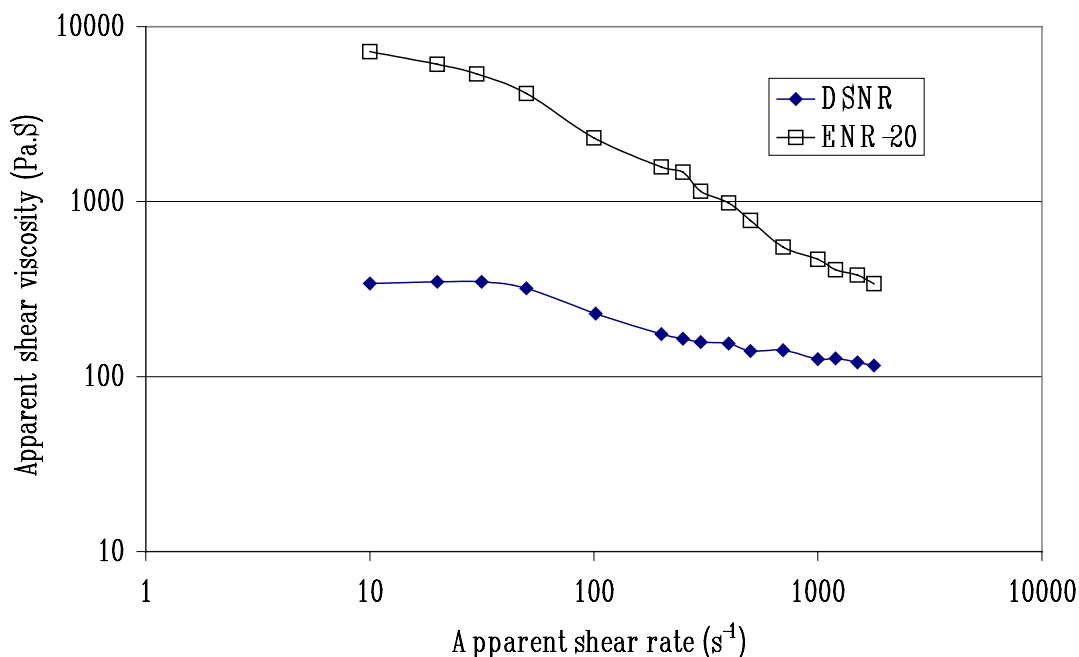
2.3 สมบัติรีโอโลยีของยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟส

ทำการทดสอบสมบัติรีโอโลยีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR-20) และยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟส (DSNR) ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี โดยตั้ง

อุณหภูมิที่ $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ใช้หัวดายที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มม ยาว 32 มม มุมไหลเข้า 90° และตั้งค่าอัตราเฉือนอยู่ในช่วง $10\text{--}1,800\text{ s}^{-1}$ โดยแสดงผลการทดลองเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือน (เรียกว่าเส้นโค้งการไหล) และความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับอัตราเฉือน (เรียกว่าเส้นโค้งความหนืด) ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 19 และ 20 ตามลำดับ พบว่าค่าความเค้นเฉือนเพิ่มขึ้นตามอัตราเฉือน และพบว่าเส้นโค้งการไหลของยาง DSNR มีค่าต่ำกว่า ENR-20 ที่เป็นวัตถุดิบมาก แสดงว่าปฏิกิริยานี้ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงมาก หรืออันตรกิริยาระหว่างหมู่ที่มีสภาพขั้วใน ENR-20 มีความแรงมากกว่าใน DSNR จึงส่งผลต่อการลดลงของเส้นโค้งการไหลของยาง DSNR มาก (รูปที่ 19) นอกจากนี้พบว่าการลดลงของความหนืดเฉือนกับการเพิ่มอัตราเฉือน (shear-thinning behavior) เช่น ในทำนองเดียวกับพฤติกรรมการไหลของยางทั่วไป และพบว่าเส้นโค้งความหนืดของยาง DSNR มีค่าสูงกว่า ENR-20 มาก เนื่องจากเหตุผลด้านน้ำหนักโมเลกุลและอันตรกิริยาของหมู่ที่มีสภาพขั้ว ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับความหนืดเฉือนปรากฏ

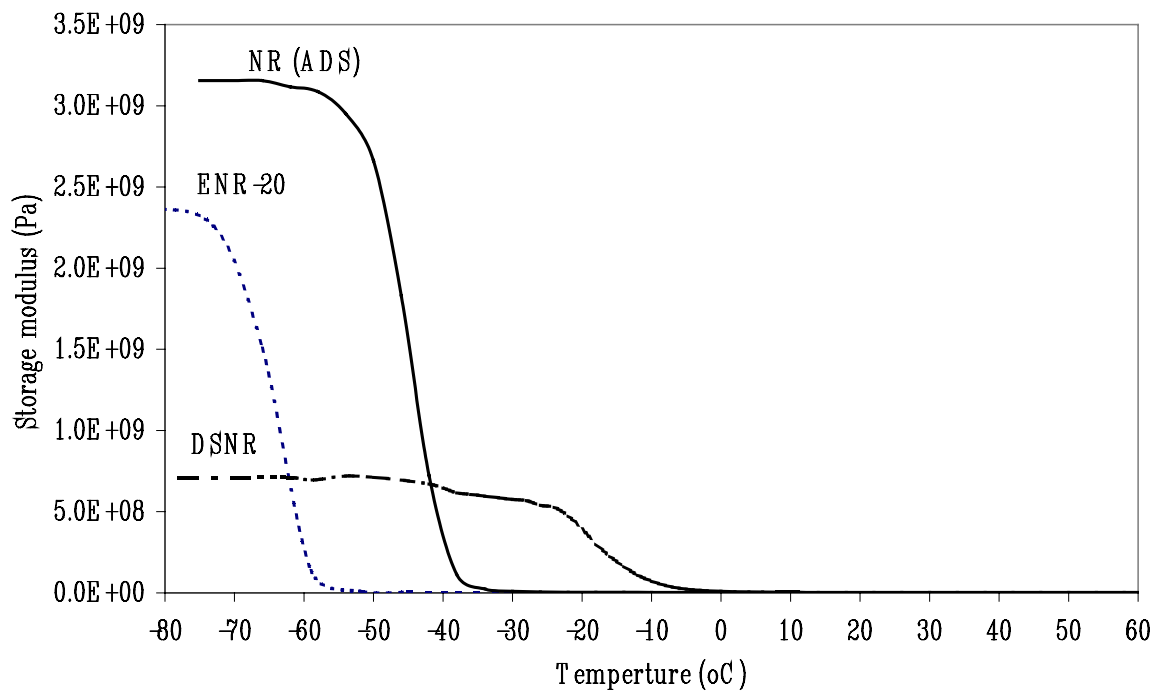


รูปที่ 20 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับความหนืดเฉือนปรากฏ

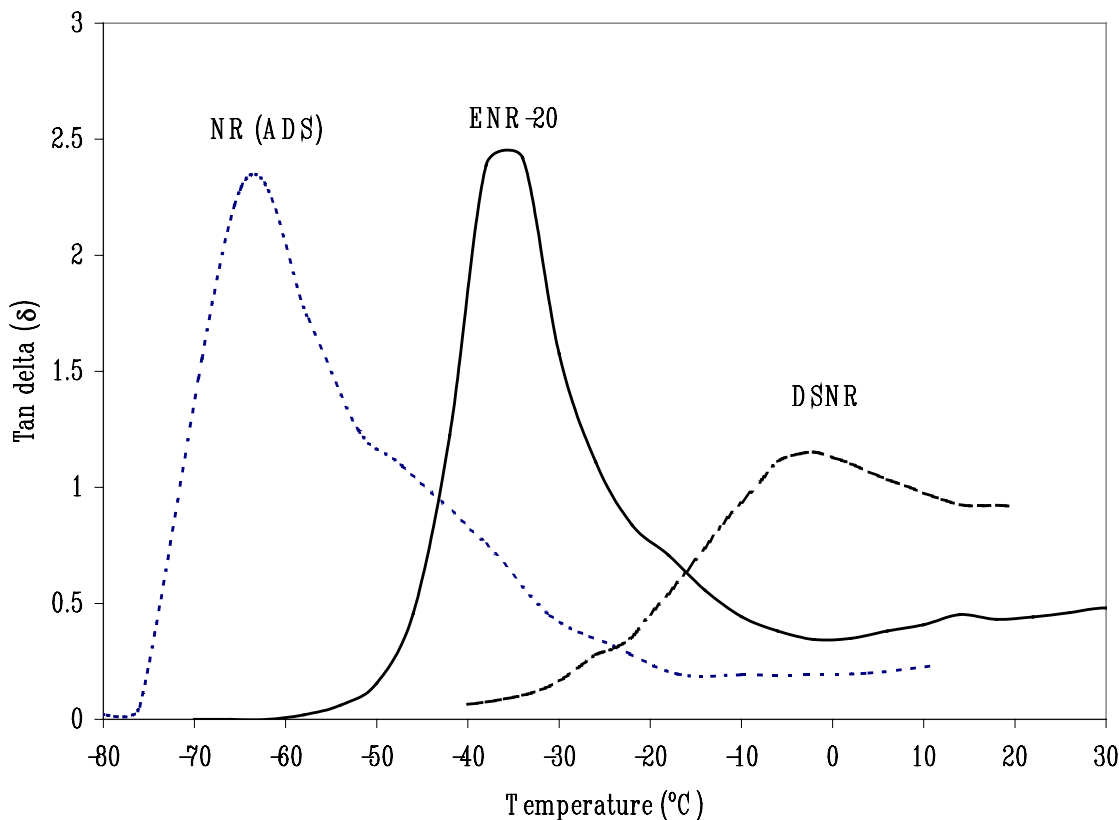
2.4 การวิเคราะห์สมบัติพลวัตเชิงกล

ทดสอบสมบัติพลวัตเชิงกลของ DSNR และ ENR-20 ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer Series 7 (DMA7) โดยทดสอบด้วยการสแกนอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิต่ำกว่าค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว T_g ของยาง (ประมาณ $-80^{\circ}C$) โดยการป้อนไนโตรเจนเหลวห่อหุ้มภาชนะวางตัวอย่าง หลังจากนั้นเลือก แบบการทดสอบแบบการโค้งตัวแบบ 3 จุด (three-points bending) แล้วโปรแกรมการเพิ่มอุณหภูมิในอัตรา $5^{\circ}C/นาท$ ทำการวัดค่าโมดูลัสสะสม (storage modulus) และคำนวณค่าลอสมแทนเจนต์ หรือ Tan delta (δ) ได้ผลการทดลอง แสดงในรูปที่ 21 และ 22 ตามลำดับ พบว่าค่าโมดูลัสสะสม เริ่มต้นของ DSNR มีค่าต่ำกว่าของยาง ENR-20 และ ยาง ADS มาก แสดงว่าการสะสมของโมดูลัสเนื่องจากความยืดหยุ่นของยางมีแนวโน้มลดลง ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการเกิดการขาดของโซ่โมเลกุลหรือระดับความยืดหยุ่นของโมเลกุล (chain flexibility) ของยาง DSNR มีค่าต่ำกว่าทั้งสองชนิดมาก นอกจากนี้พบว่า DSNR มีช่วงอุณหภูมิที่โมดูลัสสะสมตกลงอย่างรวดเร็ว อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่ายาง ENR-20 และ ยาง ADS มาก ซึ่งช่วงอุณหภูมินี้เรียกว่า ช่วงทรานสิชัน (transition) จุดที่มีอัตราการลดลงของอุณหภูมิสูงที่สุด ซึ่งคำนวณได้จากจุดยอดของการพล็อตกราฟระหว่าง Tan δ กับ อุณหภูมิ (ดังในรูปที่ 22) คือ อุณหภูมิการทรานสิชันหรืออุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ซึ่งยาง ADS ให้ค่า T_g ต่ำที่สุด คือประมาณ $-65^{\circ}C$ ส่วนยาง ENR-20 ให้ค่า T_g ที่สูงกว่ายาง ADS แต่มีค่าต่ำกว่า ค่า T_g ของยาง DSNR มาก กล่าวคือ มีค่า

Tg ประมาณ -32°C ส่วนยาง DSNR ที่เตรียมได้ มีค่า Tg ประมาณ -2°C ดังนั้น ที่อุณหภูมิห้อง ยาง DSNR จึงแสดงสมบัติความเป็นยางน้อยกว่ายาง ADS และ ยาง ENR-20 มาก จึงน่าจะส่งผลต่อสมบัติความเป็นยางของยางวัลคาไนซ์ เนื่องจากมีอีลาสติซิตีค่อนข้างจำกัดนั่นเอง



รูปที่ 21 ความสัมพันธ์ระหว่างโมดูลัสสะสม (storage moduli) กับอุณหภูมิ

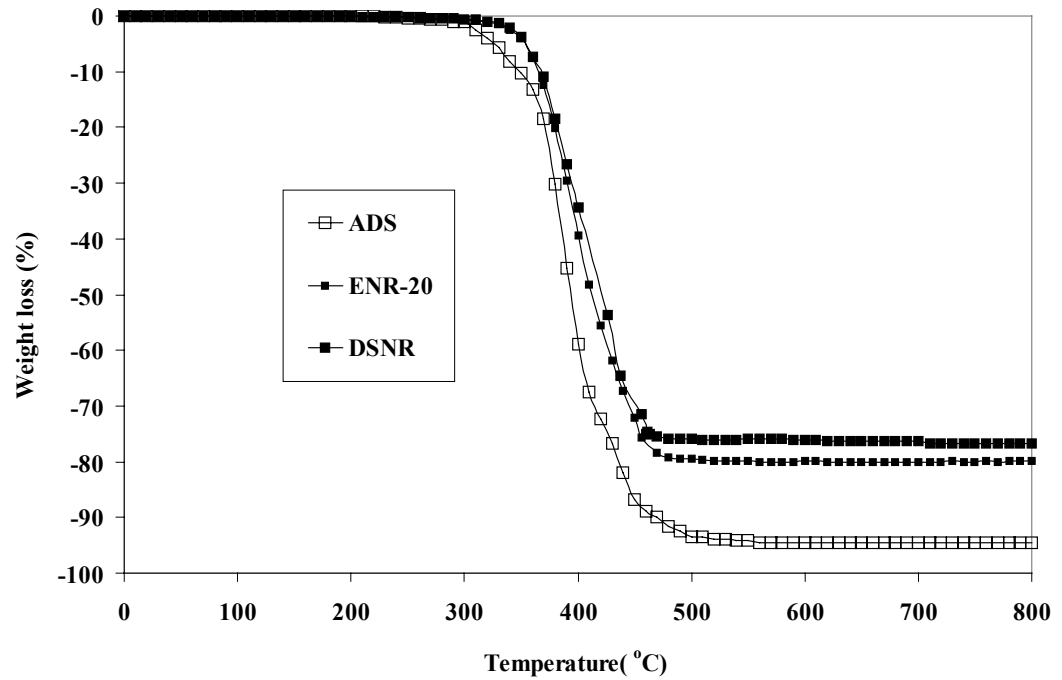


รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่าง Tan delta (δ) กับอุณหภูมิ

2.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน

ทำการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของยาง DSNR ยาง ENR-20 และยาง ADS ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) โดยใช้ตัวอย่างประมาณ 3 กรัม เติมลงในเซลล์บรรจุตัวอย่างแล้ววางบน micro balance ของเครื่อง TGA ซึ่งสามารถชั่งน้ำหนักละเอียดถึง 6 ตำแหน่ง แล้วปรับบรรยากาศเป็นก๊าซไนโตรเจน หลังจากนั้นเริ่มให้ความร้อนกับตัวอย่างในอัตรา $20^{\circ}\text{C}/\text{นาที่}$ พบว่าเกิดการสูญเสียของน้ำหนักของตัวอย่างเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 200°C เนื่องจากเกิดการไล่น้ำและสารโมเลกุลเล็กออกจากตัวอย่าง หลังจากนั้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C จะเกิดการลดลงของน้ำหนักตัวอย่างอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเสื่อมสลายส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนของโมเลกุล อุณหภูมิที่มีอัตราการเสื่อมสลายสูงสุด เรียกว่าอุณหภูมิการสลายตัว (decomposition temperature, T_d) ของตัวอย่างนั้น จากรูปที่ 23 พบว่า ค่า T_d ของยาง DSNR มีค่าสูงสุด คือ ประมาณ 354°C ส่วนค่า T_d ของยาง ENR-20 และ ADS มีค่า 350 และ 340°C ตามลำดับ แสดงว่ายาง DSNR มีหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้ยางมีความสามารถในการทนทานต่อความร้อนและการสลายตัวเนื่องจากความร้อนสูงสุด การให้ความร้อนต่อหลังจากค่า T_d ทำให้ น้ำหนักตัวอย่างลดลงอีก จนถึงค่าคงที่ ที่อุณหภูมิที่ไฮโดรคาร์บอนสลายตัวหมด จะเหลือน้ำหนักสุดท้ายคือ ซี้้ถ้าและวัสดุอื่นที่ไม่สลายตัวเนื่องจากความ

ร้อน หรือสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ ซึ่งพบว่าส่วนที่ไม่สลายตัวที่อุณหภูมิสูงของยาง DSNR มีปริมาณสูงที่สุด รองลงมาได้แก่ยาง ENR-20 และยาง ADS มีปริมาณสารที่เผาไหม้ไม่ได้ต่ำที่สุด



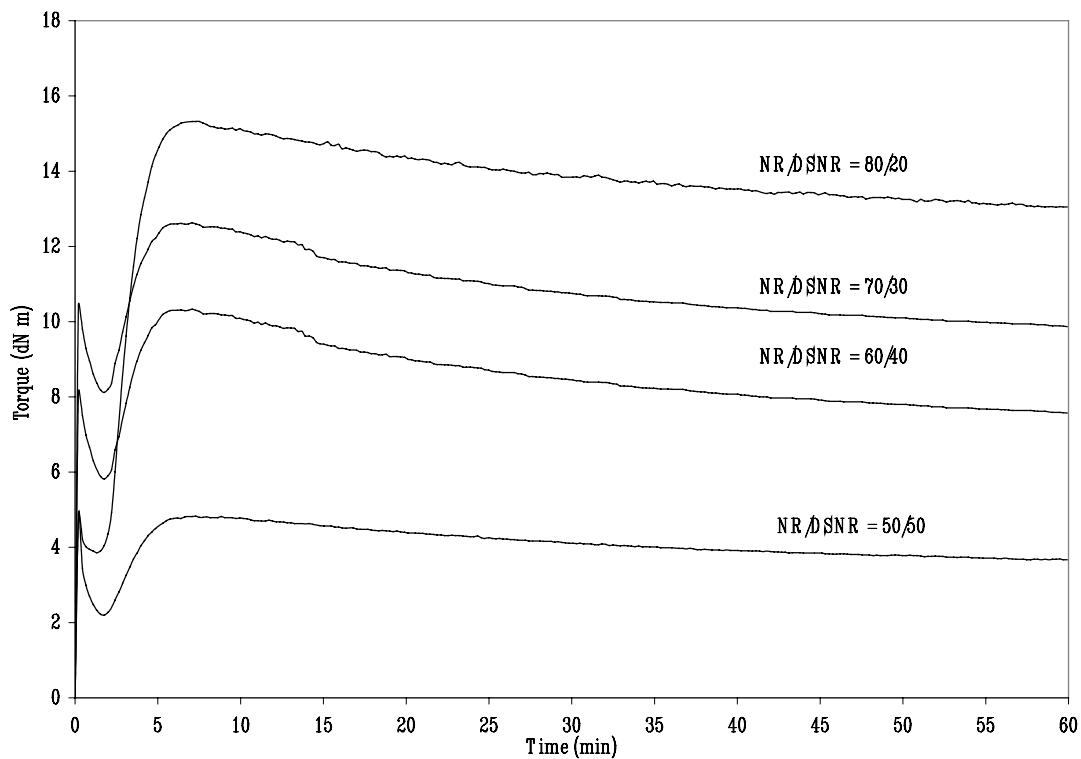
รูปที่ 23 เทอร์โมแกรมของการวิเคราะห์ความทนทานต่อความร้อนของยางชนิดต่าง ๆ

2.6 สมบัติการวัลคาไนซ์

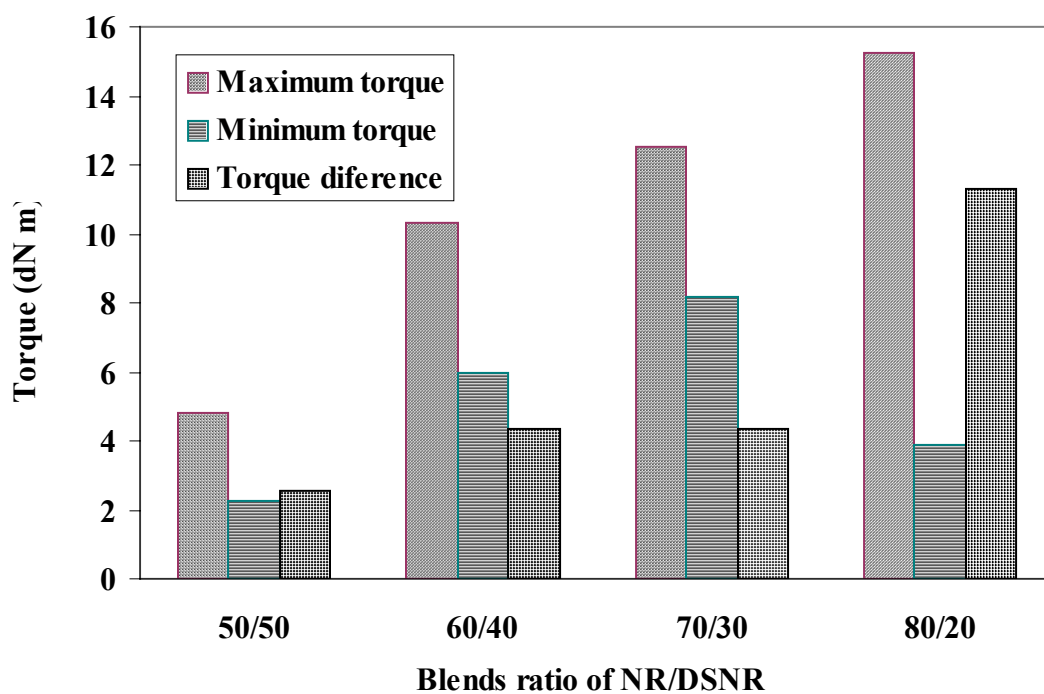
2.6.1 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง DSNR เบลนด์กับ NR

ยาง DSNR ที่เตรียมโดยใช้สภาวะในข้อ 1.3.2 ไม่สามารถคอมปาวด์ด้วยสารเคมีได้เนื่องจาก ไม่มีความสามารถในการพันลูกกลิ้งในขณะทำการผสมถ้าทำการผสมในเครื่องผสมแบบภายใน จะได้คอมปาวด์ที่มีลักษณะความหนืดหยุ่น (elasticity) ในลักษณะที่เป็นยางต่ำ เนื่องจากการทดสอบค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ของยางชนิดนี้ ในหัวข้อ 2.4 พบว่ามีค่า T_g คือ -2°C ซึ่งหากจะใช้งานในลักษณะที่เป็นยาง ค่า T_g อาจจะสูงเกินไป (ยางที่มีสมบัติด้านอีลาสติซิตีดี ควรมีค่า T_g ต่ำกว่าค่านี้) ดังนั้นในตอนนี้งจึงทำการศึกษาสมบัติของยาง DSNR โดยการเบลนด์กับยางธรรมชาติเพื่อเสริมสมบัติความเป็นยาง และเพื่อความเข้ากันได้ในการเบลนด์

ทำการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางเบลนด์ DSNR/NR โดยคอมปาวด์กับสารเคมีดังสูตร F1-F8 (ตารางที่ 2) ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลา แสดงดังในรูปที่ 23 พบว่าคอมปาวด์ของยางเบลนด์ที่ทุกอัตราส่วนการเบลนด์ เป็นการวัลคาไนซ์ที่มีการหน่วง (delay action) เล็กน้อยประมาณเวลาที่ 2-3 ของการเริ่มหมุนโรเตอร์ของเครื่อง ODR และพบการเพิ่มขึ้นของค่าทอร์ก อย่างรวดเร็ว ประมาณเวลาที่ 3-6 หลังจากนั้นจะเป็นการวัลคาไนซ์แบบค่าทอร์กลดลง (reversion) ประมาณเวลาที่ 6-9 นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ NR ในสูตรทำให้เพิ่มค่าทอร์กสูงสุด (maximum torque) ดังแสดงในรูปที่ 24 นอกจากนี้พบว่า ค่าความแตกต่างระหว่างค่าทอร์กต่ำสุด (Minimum torque) กับค่าทอร์กสูงสุดของการวัลคาไนซ์ยางเบลนด์ NR/DSNR ซึ่งแสดงถึงระดับการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติในสูตร ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มยางธรรมชาติซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลที่มีพันธะคู่ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ด้วยกัมมันต์มากกว่ายาง DSNR ที่ได้ทำการดัดแปลงโมเลกุลทำให้ในโครงสร้างมีส่วนของพันธะคู่ลดลง ดังนั้นจึงมีโอกาสนในการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมากขึ้น

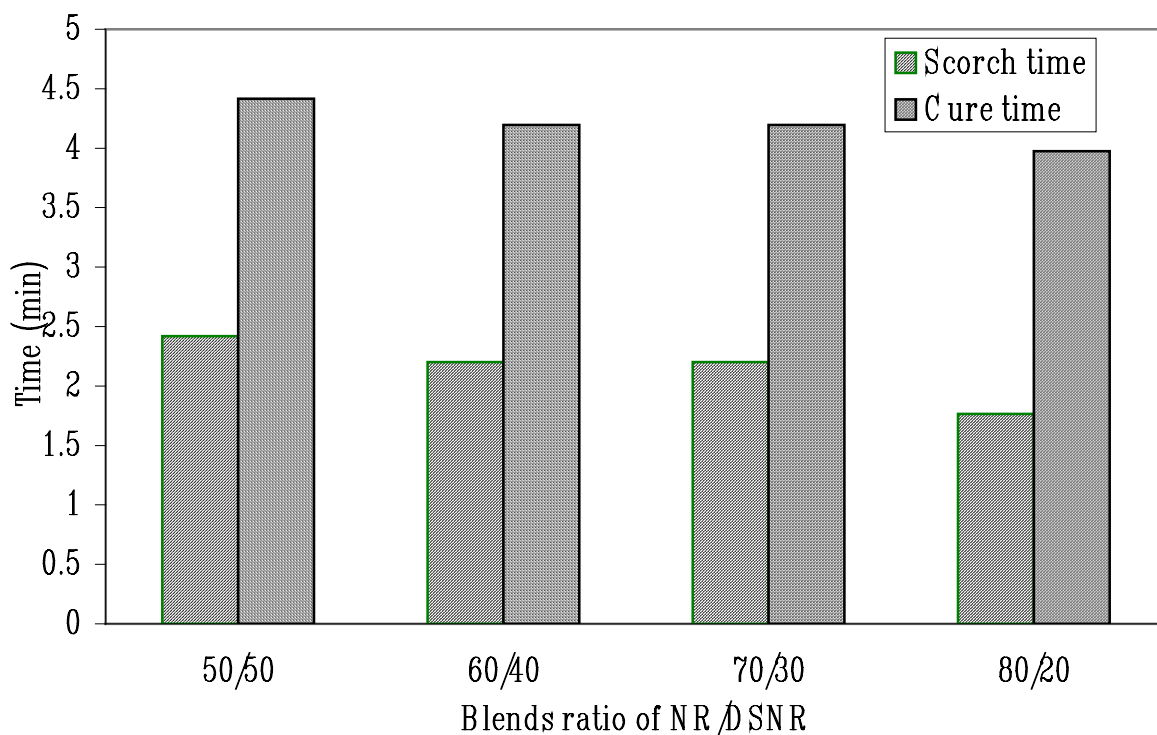


รูปที่ 23 กราฟ ODR ของคอมปาวด์ยาง NR/DSNR blends ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่าง ๆ



รูปที่ 24 ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และ ความแตกต่างของค่าทอร์ก ของคอมปาวด์ยางเบลนด์ NR/DSNR ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่าง ๆ

จากกราฟ ODR ในรูปที่ 23 สามารถหาเวลาสกอกซ์ (scorch time) และ เวลาสุก (cure time) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติในการเบลนด์ ทำให้เวลาสกอกซ์และเวลาสุกของยางคอมปาวด์มีค่าลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณหรือสัดส่วนของยางธรรมชาติในยางเบลนด์เพิ่มขึ้น ทำให้มีโครงสร้างที่เป็นพันธะคู่หรือส่วนโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว ที่ต้องไวต่อปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ เพิ่มปริมาณมากขึ้น ทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับกำมะถันและสารตัวเร่งเร็วขึ้น ดังนั้นค่า เวลาสกอกซ์และเวลาสุกของยางจึงลดลง

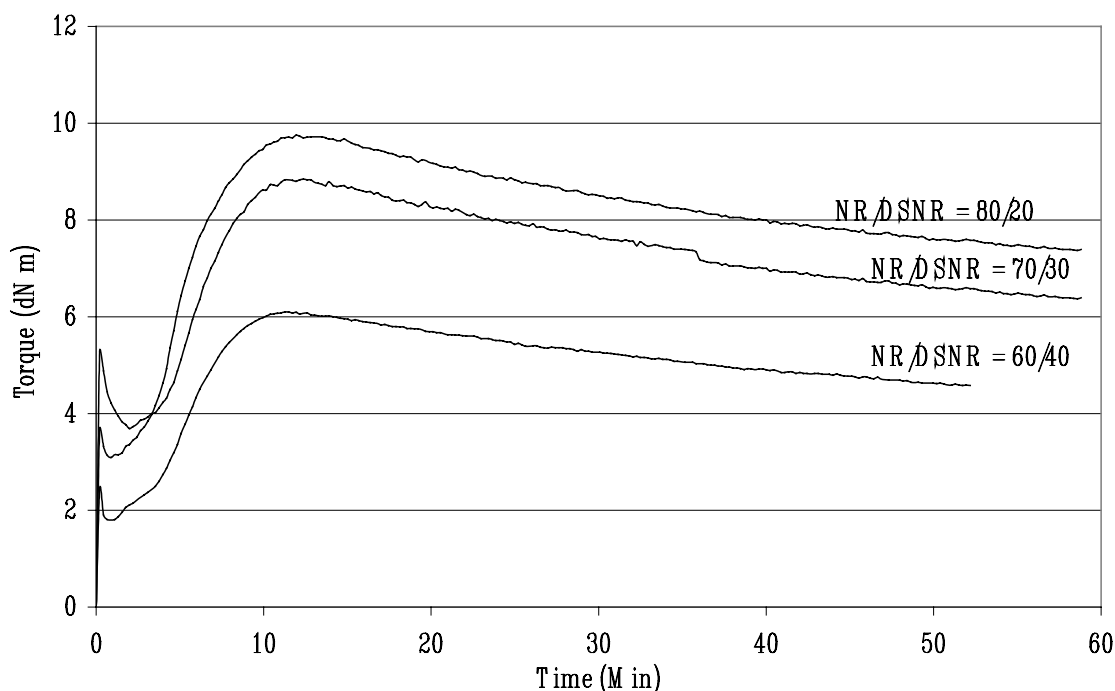


รูปที่ 25 เวลาสกอกซ์ (scorch time) และเวลาสุก (cure time) ของคอมปาวด์ยาง NR/DSNR blends ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่าง ๆ

2.6.2 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง DSNR เบลนด์กับ NR ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ

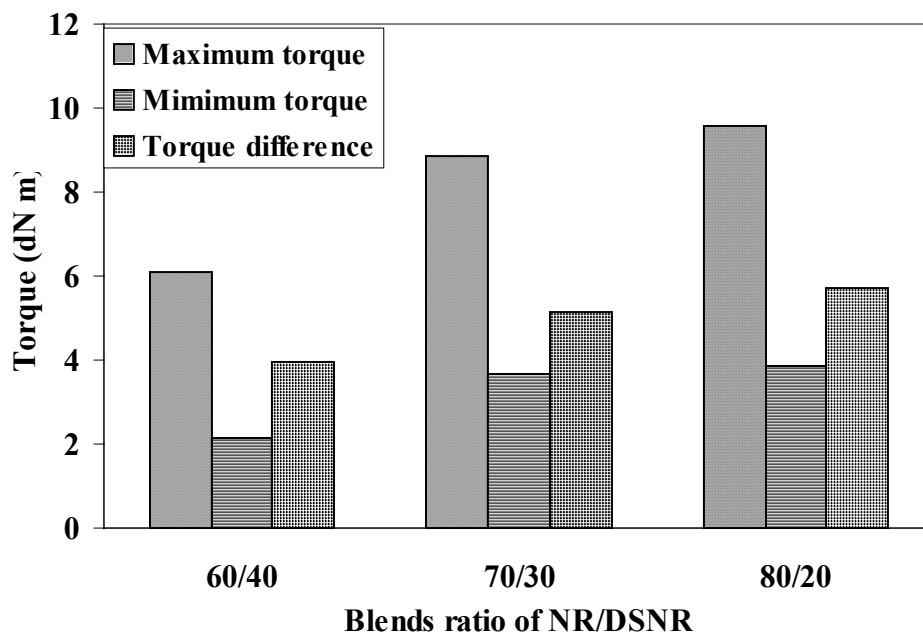
ทำการคอมปาวด์ยางเบลนด์ DSNR/NR ในทำนองเดียวกับในหัวข้อ 2.6.1 แต่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ 2 ชนิด คือ แอนติโมนีไตรออกไซด์ปริมาณ 15 phr ผสมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate ($C_{24}H_{51}O_4P$) ปริมาณ 25 phr ดังสูตรที่ F5-F8 ในตารางที่ 2 และลำดับกระบวนการผสมในตารางที่ 3 หลังจากทำการวิเคราะห์สมบัติการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง ODR-2000 ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาการทดสอบ แสดงดังรูปที่ 26 ซึ่งพบว่ามึลักษณะการหน่วง ในนาที่ 1-3 คล้ายกับกรณีที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ในรูปที่ 23 และพบว่าการวัลคาไนซ์ถึงจุดที่มีค่าทอร์กสูงสุดต้องใช้เวลานานกว่า 10 นาที ซึ่งใช้เวลามากกว่ากรณีคอมปาวด์ที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟประมาณ 2-3 นาที แต่พบว่าหลังจากได้ค่าทอร์กสูงสุดแล้ว จะเกิดพฤติกรรมแบบรีเวอร์ชัน

เช่นเดียวกัน

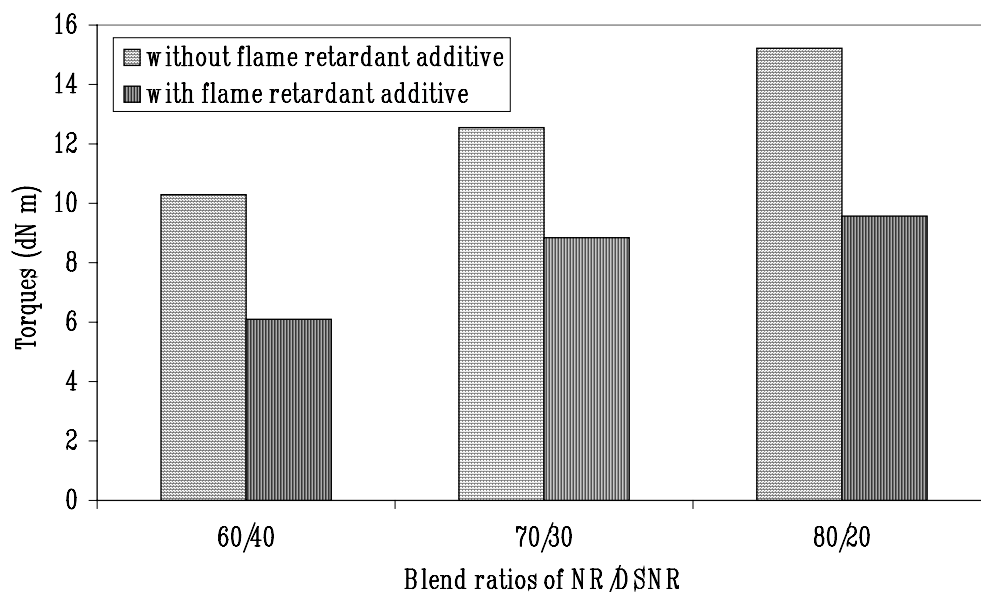


รูปที่ 26 กราฟ ODR ของคอมปาวด์ยาง NR/DSNR blends ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ที่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ [Antimony trioxide ผสมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate]

จากผลการทดลองในรูปที่ 26 สามารถหาค่าทอร์กสูงสุด ค่าทอร์กต่ำสุด และค่าความแตกต่างของค่าทอร์กของการวัลคาไนซ์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 27 พบว่าค่าทอร์กมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติที่ใช้ในการเบลนด์คล้ายกับกรณีการไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณพันธะคู่ดังที่ได้อธิบายไปแล้ว แต่ในกรณีนี้ให้ค่าทอร์ก เช่น ค่าทอร์กสูงสุดที่ต่ำกว่ากรณีที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ดังการเปรียบเทียบผลการทดลองในรูปที่ 28 ทั้งนี้เนื่องจากการใช้สารเติมแต่งชนิดนี้ อาจจะไปส่งผลต่อระดับการวัลคาไนเซชัน กล่าวคือ สารเคมีเหล่านี้จะไปมีผลต่อการกินอนุมูลอิสระที่มีความจำเป็นต่อปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน ทำให้ปฏิกิริยาบางส่วนไม่สามารถเกิดต่อได้ หรือสารเคมีเหล่านี้หากมีปริมาณมากระดับหนึ่งจะส่งผลต่อระดับความแข็งแรงของยางวัลคาไนซ์ที่ได้



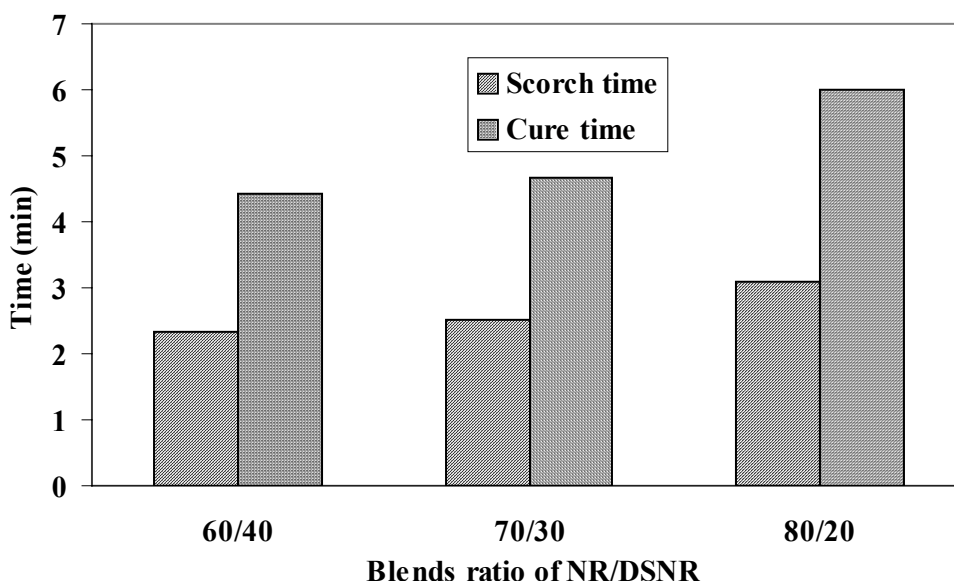
รูปที่ 27 ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และ ความแตกต่างของค่าทอร์ก ของคอมปาวด์ยางเบลนด์ NR/DSNR ที่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ (แอนติโมนีไตรออกไซด์ผสมกับสารประกอบฟอสเฟต)



รูปที่ 28 เปรียบเทียบค่าทอร์กสูงสุดของคอมปาวด์ยางเบลนด์ NR/DSNR ที่ใช้กับไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ (แอนติโมนีไตรออกไซด์ผสมกับสารประกอบฟอสเฟต)

จากกราฟ ODR ในรูปที่ 26 หาเวลาสกอกซ์และเวลาสุก ได้ผลแสดงดังรูปที่ 29 ซึ่งพบว่า ค่าเวลาสกอกซ์และเวลาสุกเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติในยางเบลนด์ที่อัตราส่วนต่างๆ การ

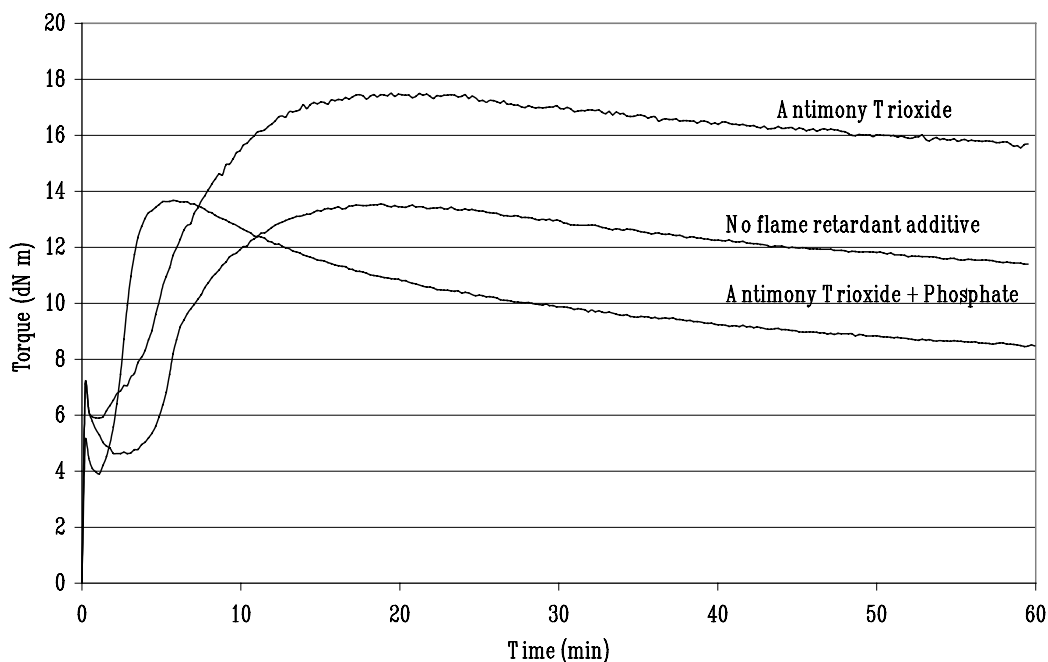
ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ แอนติโมนีไดออกไซด์ร่วมกับสารประกอบฟอสเฟต จะมีผลทำให้มีผลเกิดการรบกวนต่อระบบการวัลคาไนซ์ เนื่องจากปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดผ่านกลไกแบบอนุมูลอิสระ ดังนั้นการเติมโลหะที่มีประจุ เช่น antimony ซึ่งเป็นธาตุทรานสิชันที่มี d-orbital ว่องจะทำให้เกิดกลืนอนุมูลอิสระ ทำให้เกิดการหน่วงปฏิกิริยาได้ กล่าวคือ ทำให้เวลาที่ยางเริ่มเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์กับเวลาในการวัลคาไนซ์ช้าลง กล่าวคือ เกิดการหน่วงปฏิกิริยา (retardation) โดยสารทั้งสองชนิดเข้าไปทำปฏิกิริยากับสปีชีส์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกำมะถันกับสารตัวเร่ง การเพิ่มปริมาณยาง DSNR ที่มีพันธะคู่ต่ำ มีผลให้ค่าเวลาสกอร์ชและเวลาสุกของยางเบลนด์ที่ยาวขึ้น



รูปที่ 29 เวลาสกอร์ช (scorch time) และเวลาสุก (cure time) ของคอมปาวด์ยาง NR/DSNR blends ที่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ (แอนติโมนีไดออกไซด์ผสมกับสารประกอบฟอสเฟต)

2.6.3 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติคอมปาวด์ด้วยสารเติมแต่งทนไฟ

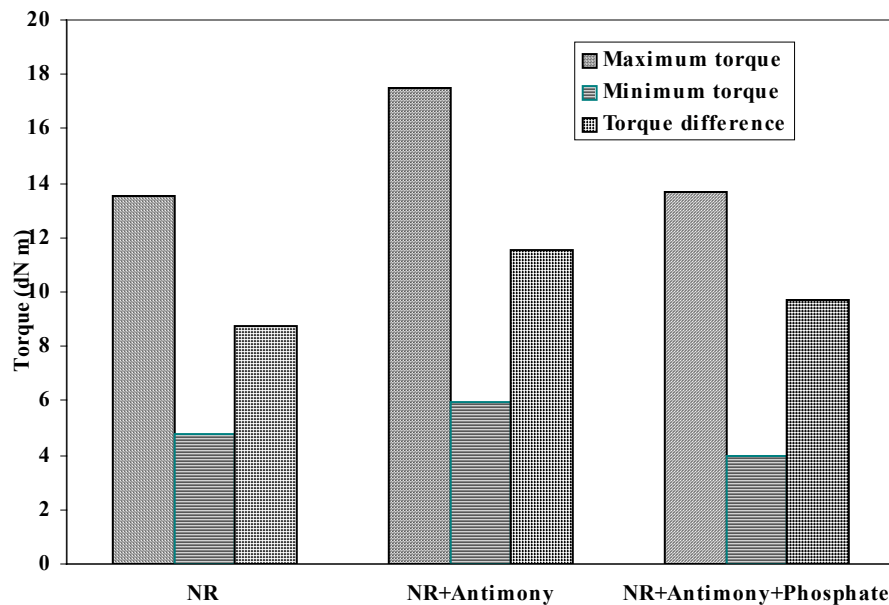
ทดลองคอมปาวด์ยางธรรมชาติ (ยางแผ่นผึ่งแห้ง, ADS) ดังสูตร F9-F11 ในตารางที่ 4 และขั้นตอนการผสมในตารางที่ 5 โดยสูตร F9 ไม่ใช้สารเติมแต่งทนไฟชนิดใด ใช้แอนติโมนีไดออกไซด์ 15 phr ในสูตร F10 และใช้แอนติโมนีไดออกไซด์ 15 phr ผสมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate 25 phr ในสูตร F11 แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง ODR-2000 ได้กราฟ ODR แลแสดงดังในรูปที่ 30



รูปที่ 30 กราฟ ODR ของคอมปาวด์ยาง NR ที่ไม่ใช้และใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ชนิดต่าง ๆ

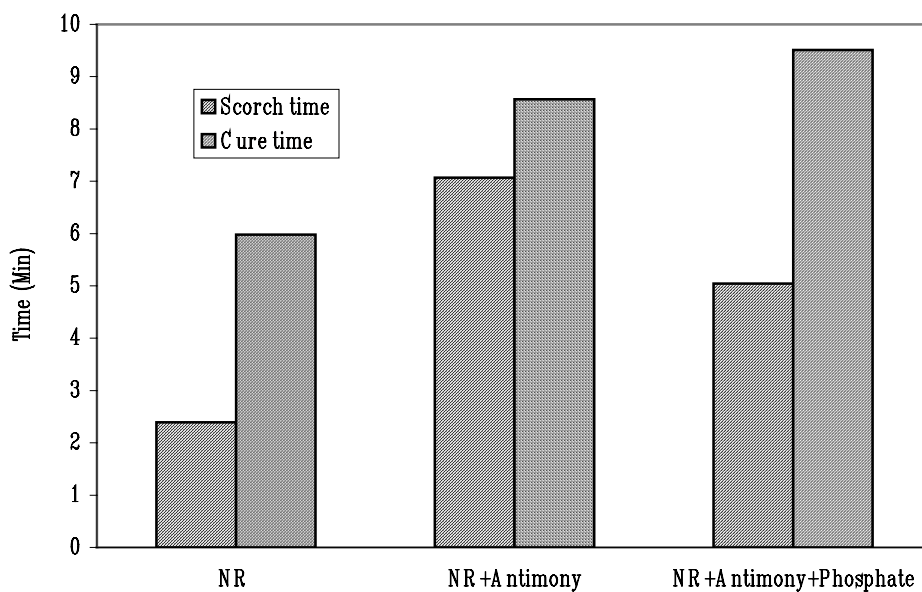
พบว่าคอมปาวด์ยางที่ไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟจะเกิดการหน่วงปฏิกิริยาในช่วงต้นของการทดสอบประมาณ 4 นาที ส่วนคอมปาวด์ที่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟจะใช้เวลาการหน่วงสั้นลงเหลือประมาณ 1 นาที นอกจากนี้พบว่าการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ที่ไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟจะเข้าสู่สมดุลย์ประมาณนาทีที่ 17 แล้วจะเริ่มเกิดการรีเวอร์ชันที่นาทีที่ 25 คล้ายกับกรณีคอมปาวด์ที่ใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ เพียงอย่างเดียว ส่วนการผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟทั้งสองชนิด ทำให้เกิดรีเวอร์ชันเร็วมากประมาณนาทีที่ 8 เท่านั้น

ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และความแตกต่างของค่าทอร์ก ในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ ที่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟและไม่ใช้ แสดงดังในรูปที่ 31 พบว่าค่าทอร์กทั้งสามแบบของคอมปาวด์ยางธรรมชาติ ที่ผสมกับแอนติโมนีไตรออกไซด์ 15 phr (F10) มีค่าสูงกว่าคอมปาวด์ของยางธรรมชาติที่ไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ (F9) และคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ผสมแอนติโมนีไตรออกไซด์ 15 phr และสารประกอบฟอสเฟต 25 phr (F11) ทั้งนี้เนื่องจาก อิทธิพลของสารเติมแต่งชนิดทนไฟมีผลต่อระดับการวัลคาไนซ์แล้ว การใส่ผสมสารแอนติโมนีไตรออกไซด์สังเกตพบว่าทำให้ส่งผลให้ยางคอมปาวด์มีลักษณะเหนียวขึ้น แต่การผสมสารประกอบฟอสเฟตทำให้ได้ยางคอมปาวด์นิ่มลง นอกจากนี้การใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ เพียงอย่างเดียวจะไม่มีผลต่อการขัดขวางกลไกการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน แต่กลับทำให้เสริมการเกิดปฏิกิริยาทำให้ได้โครงร่างของเครือข่ายโมเลกุลที่มีความแข็งแรงขึ้น ซึ่งการใช้สารประกอบฟอสเฟตลงไปจะให้ผลในลักษณะตรงกันข้ามกล่าวคือไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน สอดคล้องกับการใช้สารชนิดนี้ในยางเบลนด์ DSNR/NR (F5-F8) ซึ่งส่งผลเสียต่อค่าทอร์กในทำนองเดียวกัน



รูปที่ 31 ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และ ความแตกต่างของค่าทอร์ก ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

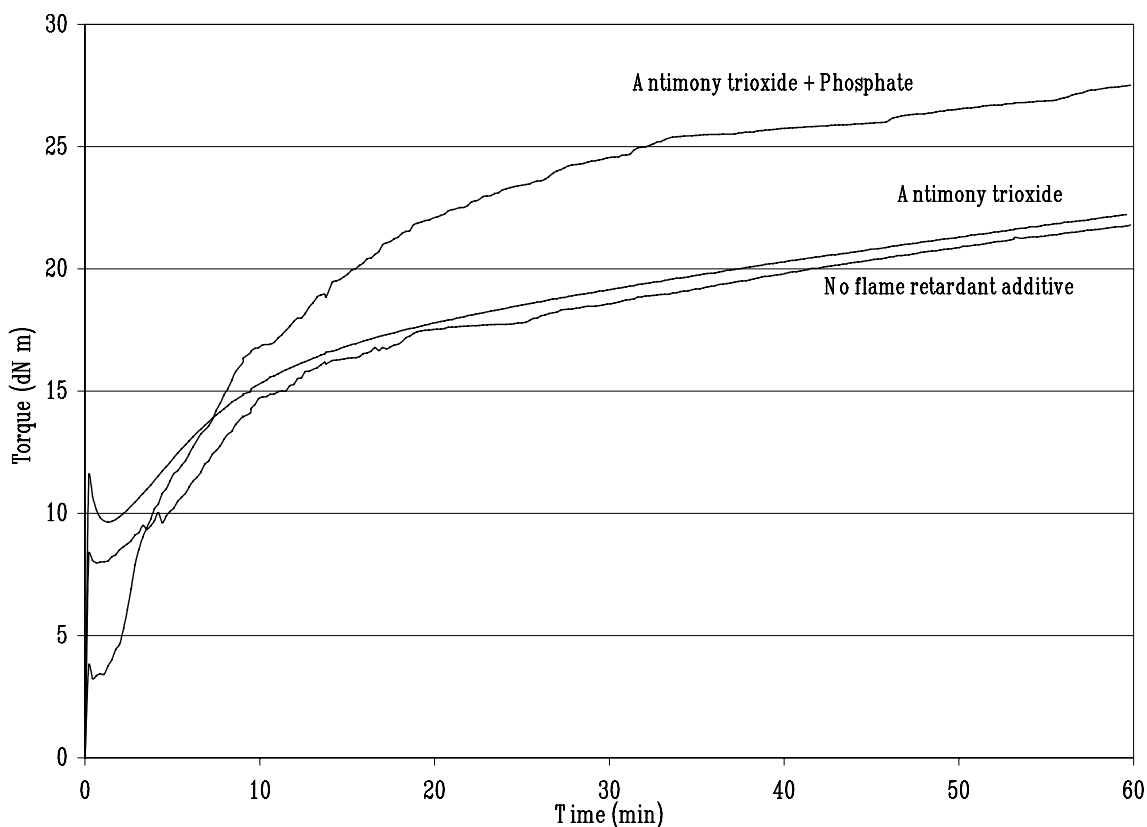
จากกราฟ ODR ในรูปที่ 30 สามารถหาค่าเวลาสกอกซ์และเวลาสุกของคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ไม่ใช้และใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ชนิดต่างๆ พบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผสมสารทนไฟเลยจะมีค่าเวลาสกอกซ์และเวลาสุกสั้นที่สุด



รูปที่ 32 เวลาสกอกซ์ (scorch time) และเวลาสุก (cure time) ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติที่ใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

2.6.4 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคลอโรพรีน

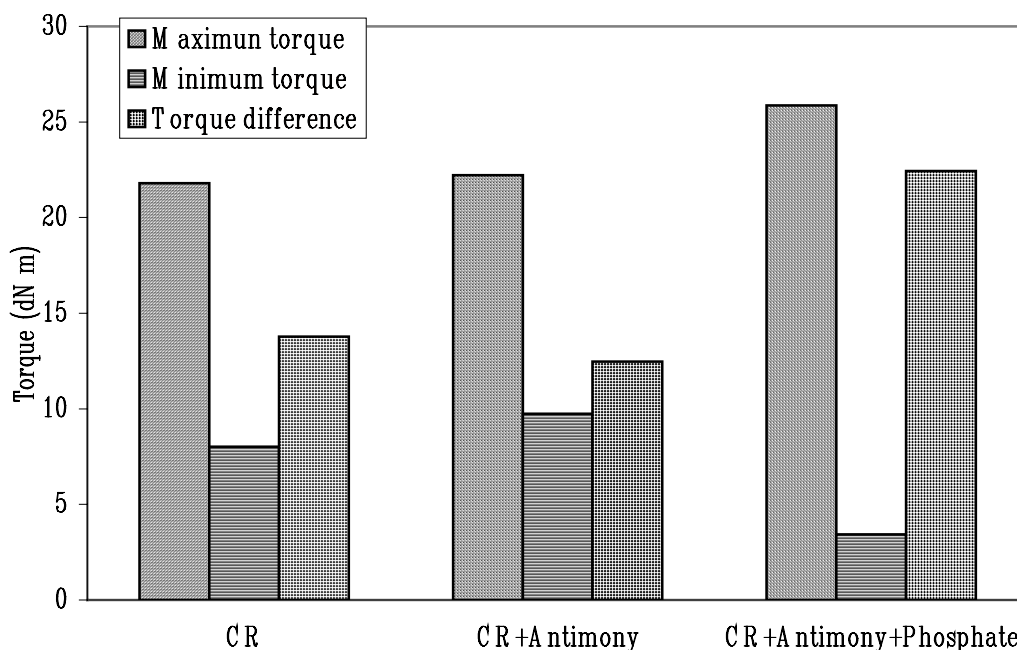
ทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคลอโรพรีน ที่เตรียมโดยใช้สูตร F12-F14 (ตารางที่ 6) และมีขั้นตอนการผสมดังตารางที่ 7 ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลา แสดงดังในรูปที่ 33 ซึ่งพบว่า คอมปาวด์ของยางคลอโรพรีน ที่ไม่ใช้และใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ชนิดต่างๆ เป็นการวัลคาไนซ์ที่มีการหน่วง (delay action) เล็กน้อยประมาณนาที่ที่ 1-2 ของการเริ่มหมุนโรเตอร์ของเครื่อง ODR และพบการเพิ่มขึ้นของค่าทอร์กอย่างช้าๆ ประมาณ นาที่ที่ 3-20 หลังจากนั้นจะเป็นการวัลคาไนซ์แบบค่าทอร์กเพิ่มขึ้นตามเวลา (marching curve)



รูปที่ 33 กราฟ ODR ของคอมปาวด์ยาง CR ที่ไม่ใช้และใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ชนิดต่างๆ

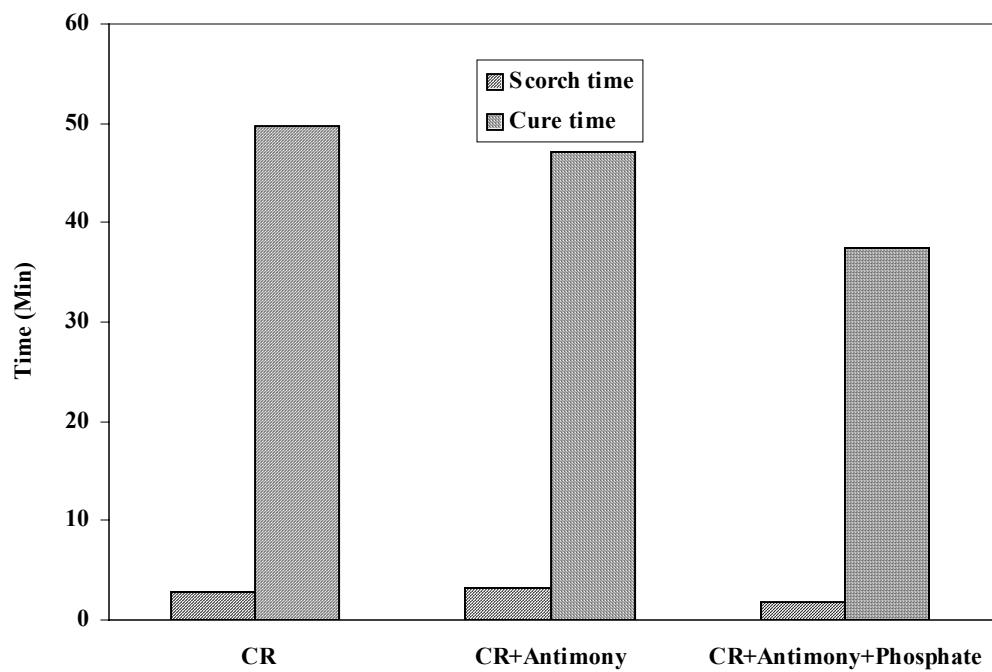
จากกราฟ ODR ในรูปที่ 33 สามารถหาค่าทอร์กชนิดต่างๆ ได้ผลสรุปดังรูปที่ 34 พบว่า ค่าทอร์กต่ำสุดของยาง CR ที่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟแอนติโมนีไดรอกไซด์ร่วมกับสารประกอบฟอสเฟตมีค่าต่ำกว่าการใช้แอนติโมนีไดรอกไซด์เพียงชนิดเดียว เนื่องจากสารประกอบฟอสเฟตที่ใช้เป็นของเหลวหนืด คล้ายสารจำพวกพลาสติกไซเซอร์ จึงทำให้ยางคอมปาวด์นี้ม นอกจากนั้นการใช้สารเติมแต่งทนไฟทั้งสองชนิดผสมกันในยาง CR ทำให้ค่าทอร์กสูงสุดและค่าความแตกต่างของค่าทอร์กมีค่าสูงที่สุด เนื่องมาจากอิทธิพลสารเติมแต่งชนิดทนไฟทั้งสองชนิดมีผลช่วยเสริมให้ระดับการวัลคา

ไนซ์ในยางคลอโรพรีนสูงขึ้น จึงส่งผลให้ระดับการวัลคาไนซ์ ซึ่งดูได้จากค่าความแตกต่างของทอร์ก ซึ่งมีค่าสูงที่สุด (รูปที่ 34) ซึ่งในกรณีนี้จะให้ผลตรงกันข้ามกับคอมปาวด์ยางธรรมชาติ อาจจะเป็นผลมาจากการที่ยางคลอโรพรีนมีหมู่คลอรีนในโครงสร้าง และการใช้ระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้แตกต่างกัน การใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์เพียงอย่างเดียวให้ผลค่าทอร์กใกล้เคียงกับคอมปาวด์ยางคลอโรพรีนที่ไม่มีการผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ



รูปที่ 34 ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และ ความแตกต่างของค่าทอร์ก ของคอมปาวด์ยางคลอโรพรีนที่ใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

จากรูปที่ 33 สามารถหาเวลาสกอสและเวลาสุกของคอมปาวด์ยางคลอโรพรีน ได้ผลดังรูปที่ 35 คอมปาวด์ยาง CR ที่ไม่ใช้และใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ จะมีค่าเวลาสกอสและเวลาสุกสั้นกว่า ยาง CR ที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ ทั้งนี้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ จะมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ทำให้ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วขึ้น



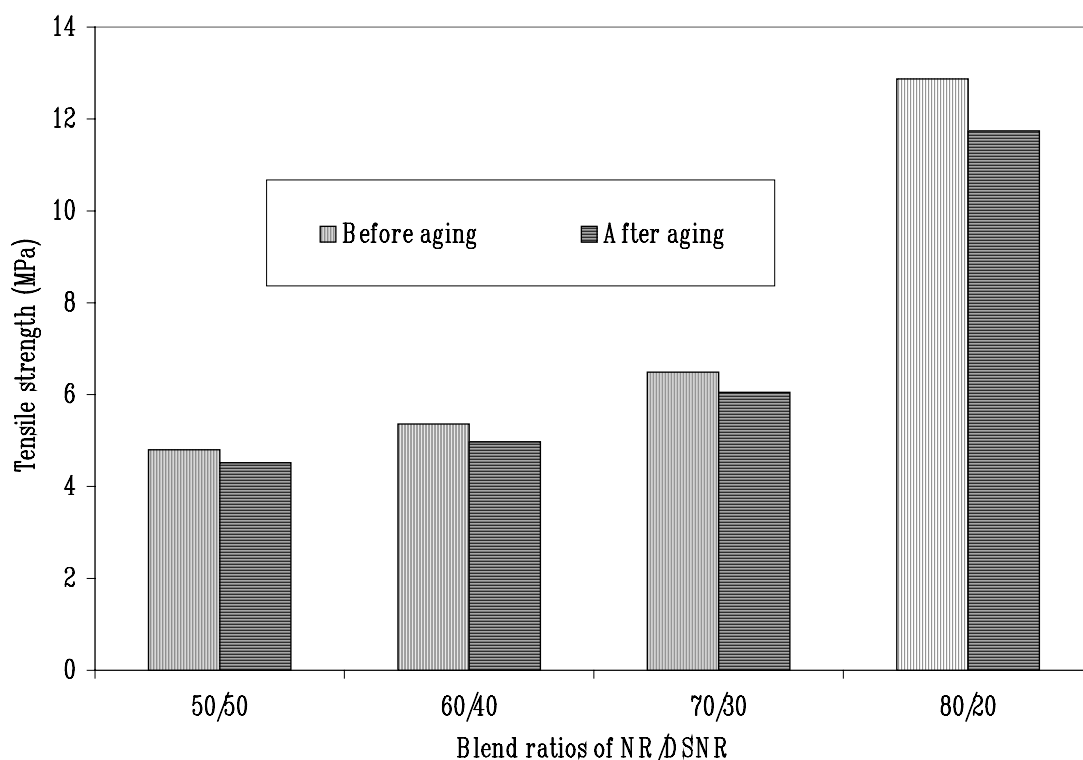
รูปที่ 35 ค่า scorch time และ cure time ของคอมปาวด์ยาง CR ที่ไม่ใช้และใช้สารเติมแต่งชนิด
ทนไฟ ชนิดต่าง ๆ

2.7 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

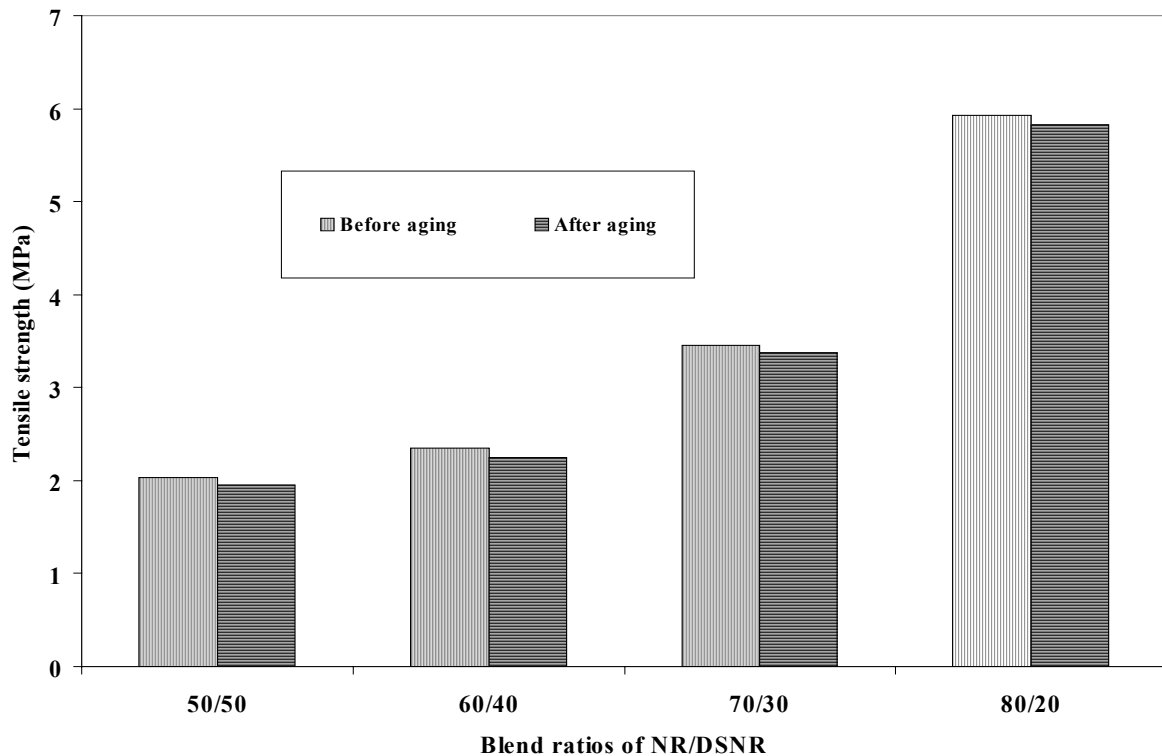
2.7.1 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยาง DSNR กับยางธรรมชาติ

ทำการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนต่างๆ เปรียบเทียบระหว่างก่อนและหลังการบ่มแรงด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ตามมาตรฐาน ASTM D573-88 (2000) ผลการทดลองค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ แสดงดังรูปที่ 36 พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึง มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติที่นำมาเบลนด์ เนื่องจากความสามารถในการเกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางธรรมชาติมีสูงกว่ายาง DSNR ที่พันธะคู่ในโมเลกุลจำนวนหนึ่งได้หายไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไดบิวทิลพอสเฟส นอกจากนี้พบว่าการบ่มแรงด้วยอากาศร้อนทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเล็กน้อยแสดงว่ายางวัลคาไนซ์ชนิดนี้ มีความทนทานต่อการบ่มแรงด้วยอากาศร้อนดี

รูปที่ 37 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนต่างๆ โดยมีการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟดังสูตร F5-F8 ในตารางที่ 2 โดยเปรียบเทียบสมบัติระหว่างก่อนและหลังการบ่มแรง ซึ่งการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้การเปรียบเทียบค่าความต้านทานต่อแรงดึงก่อนและหลังบ่มแรงพบว่ามีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แสดงถึงความทนทานต่อการเสื่อมเนื่องจากความร้อนของยางวัลคาไนซ์ชนิดนี้ เช่นเดียวกัน



รูปที่ 36 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการเบลนด์ของยางธรรมชาติกับยาง DSNR ที่อัตราส่วนต่างๆ

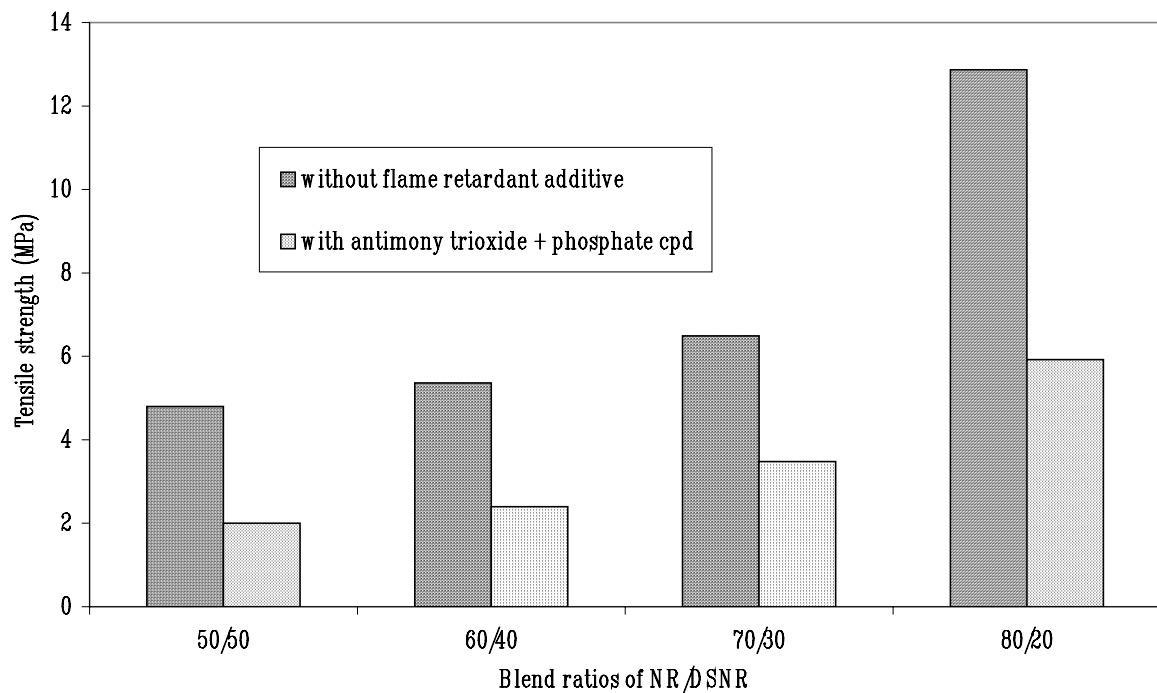


รูปที่ 37 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการเบลนด์ของยางธรรมชาติกับยาง DSNR ที่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟเปรียบเทียบก่อนและหลังบ่มเร่ง

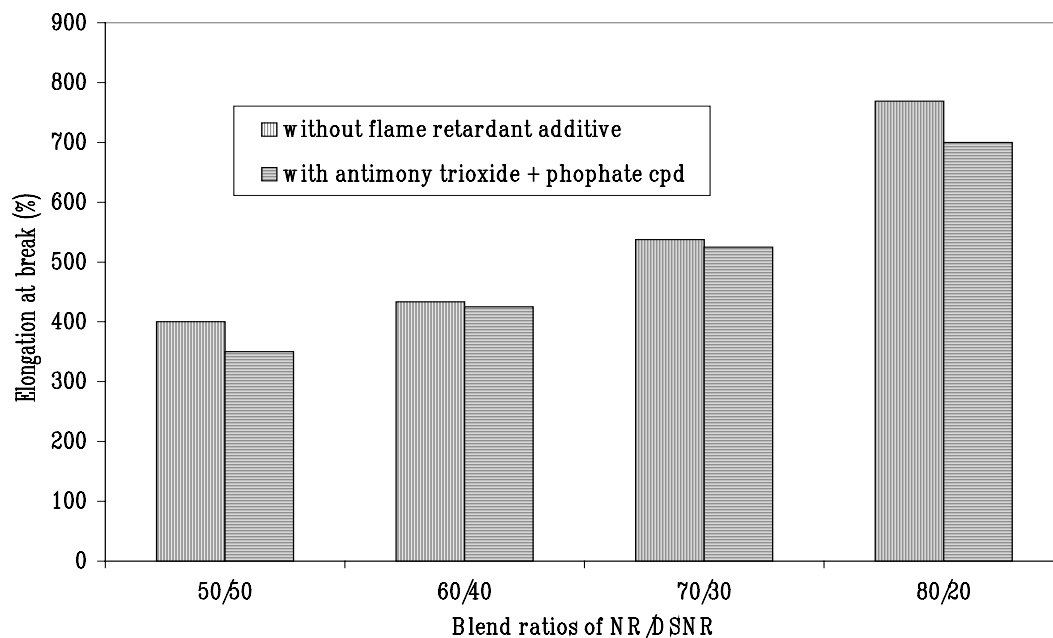
รูปที่ 38 และ 39 แสดงค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของวัลคาไนซ์ที่ได้จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยาง DSNR ก่อนบ่มเร่ง โดยเปรียบเทียบการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ พบว่าการผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ ทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงที่จุดขาด (ultimate tensile strength) และความสามารถในการยืดที่จุดขาด (elongation at break หรือ ultimate elongation) ของยางเบลนด์ DSNR/NR วัลคาไนซ์ที่อัตราส่วนเดียวกัน ที่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟมีค่าต่ำ เช่น ในกรณีที่ DSNR/NR = 50/50 การไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟมีค่าความทนทานต่อแรงดึงประมาณ 5 MPa ในขณะที่การผสมจะให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงมีค่า ประมาณ 2 MPa เท่านั้น นอกจากนี้ค่าความสามารถในการยืดจนขาดของการไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟมีค่าประมาณ 400% เปรียบเทียบกับ 370% ในกรณีที่มีการผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มสารเติมแต่งชนิดทนไฟและของเหลว ซึ่งไม่ได้มีส่วนช่วยในการวัลคาไนซ์ แต่กลับมีส่วนในการหน่วงปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ (สังเกตจากการเพิ่มขึ้นของเวลาการสุกในรูปที่ 28) และทำให้การระดับการเชื่อมโยงลดลง (สังเกตจากค่าทอร์กในรูปที่ 28 ลดลง) นอกจากนี้ การผสมสารเคมีในรูปแบบดังกล่าว จะมีผลต่อความแข็งแรงของโครงสร้างยางวัลคาไนซ์ โดยเป็นจุดอ่อนที่ทำให้เกิดการแตกหักเมื่อได้รับแรงเฉือน แรงอัด แรงยืด หรือแรงในรูปแบบอื่นๆ

นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติในพอลิเมอร์เบลนด์จะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าความสามารถในการยืดของยางวัลคาไนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากยาง DSNR เดียวๆ มีสมบัติความเป็นยางค่อนข้างต่ำ โดยสังเกตจากค่าโมดูลัสสะสม (รูปที่ 20)

และอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ในรูปที่ 21 ซึ่งพบว่ายาง DSNR มีค่า T_g สูงกว่ายาง ENR-20 (-32°C) และของยางธรรมชาติ (ADS) ซึ่งมี T_g ค่าประมาณ -65°C



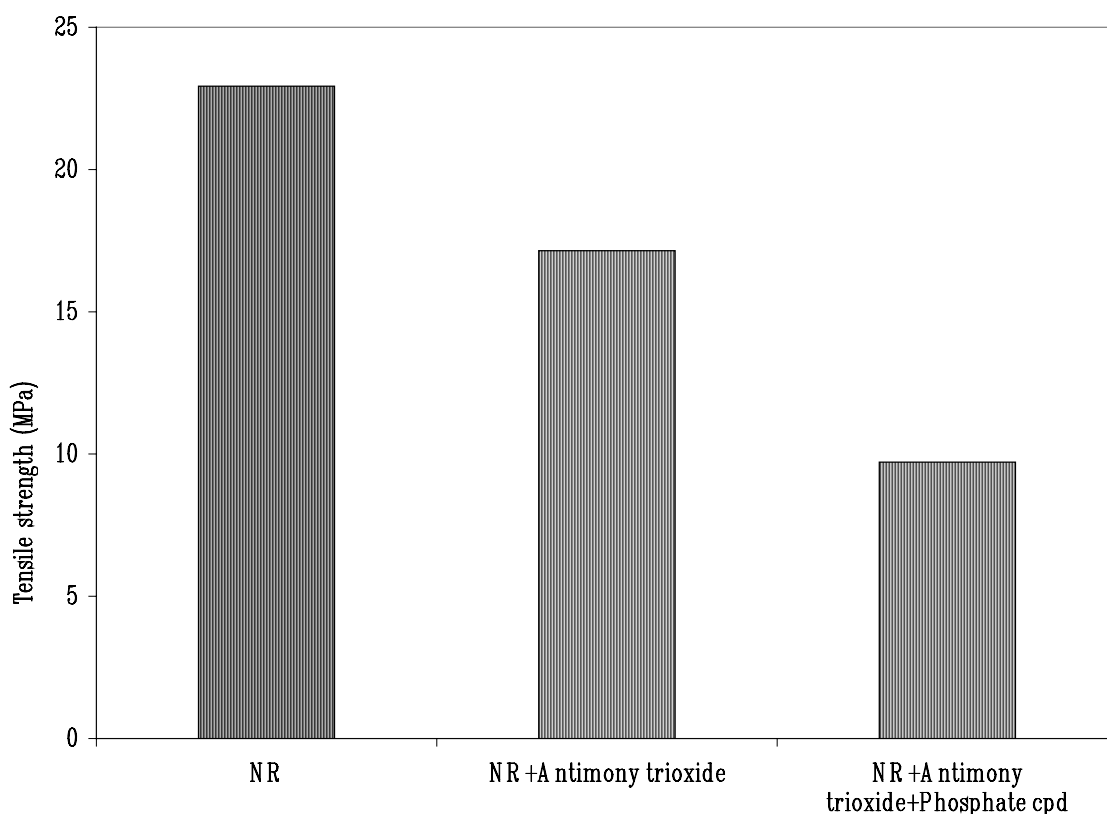
รูปที่ 38 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากการเบลนด์ของยางธรรมชาติกับยาง DSNR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เปรียบเทียบการใช้กับไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดหนไฟ



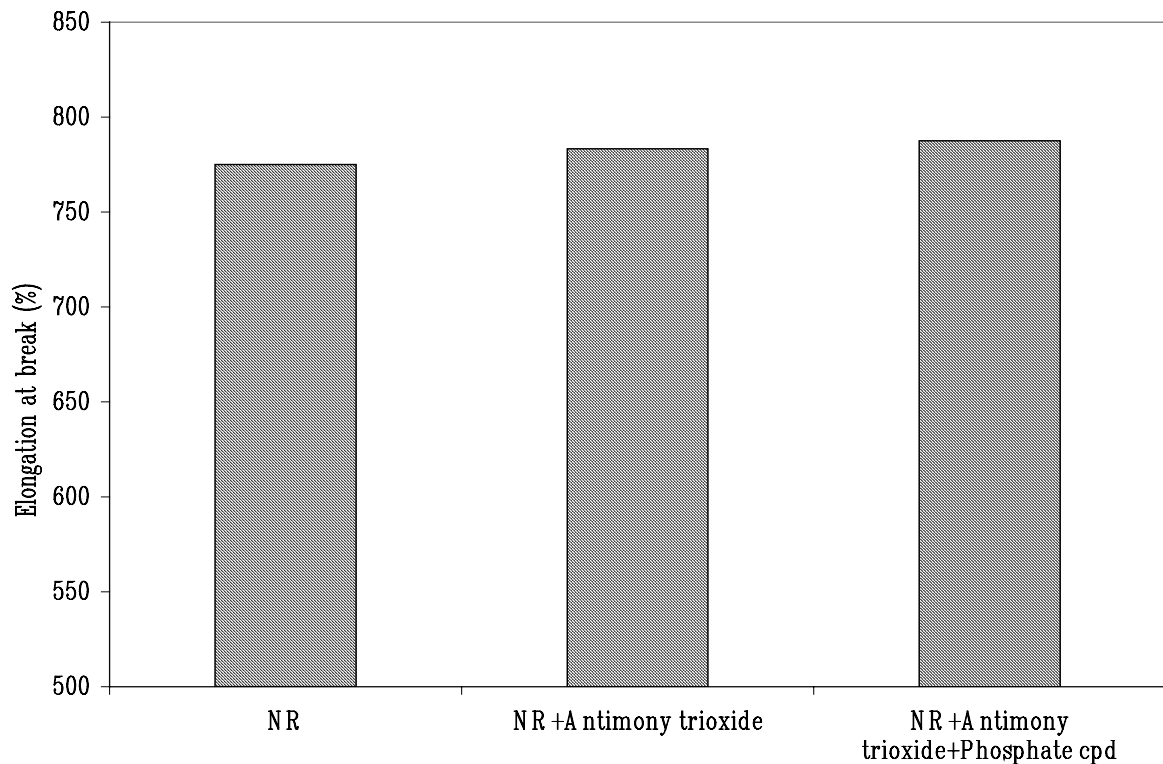
รูปที่ 39 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ของยางธรรมชาติกับยาง DSNR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

2.7.2 สมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ เพื่อเปรียบเทียบผลกับสมบัติยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติ โดยทำการคอมปาวด์ยางธรรมชาติโดยใช้สารเติมแต่งทนไฟแอนติโมนีไตรออกไซด์ชนิดเดียว (สูตร F10 ในตารางที่ 4) และแอนติโมนีไตรออกไซด์ผสมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate (สูตร F11 ในตารางที่ 4) เปรียบเทียบผลกับการไม่ใช้สารเติมแต่งทั้งสองชนิด (สูตร F9 ในตารางที่ 4) ได้ผลการทดลองค่าความต้านทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืด แสดงในรูปที่ 40 และ 41 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าการผสมสารเติมแต่งลงไปinyางธรรมชาติมีผลทำให้ความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ลดลงมากกล่าวคือ ยาง NR วัลคาไนซ์ที่ไม่มีการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงประมาณ 23 MPa การใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ชนิดเดียว ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเป็น 17 MPa และการใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ร่วมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำที่สุด คือ ประมาณ 10 MPa (รูปที่ 40) ส่วนระยะยืดที่จุดขาดของการทดลองทั้ง 3 ชุด มีค่าใกล้เคียงกัน (รูปที่ 41) ดังนั้นการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ จะมีความแข็งแรงของโครงสร้างยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ลดลงเนื่องจากการมีปริมาณสารเคมีชนิดอื่นที่ไม่มีสมบัติเป็นยางแต่ส่งผลต่อการหน่วงปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ของยาง



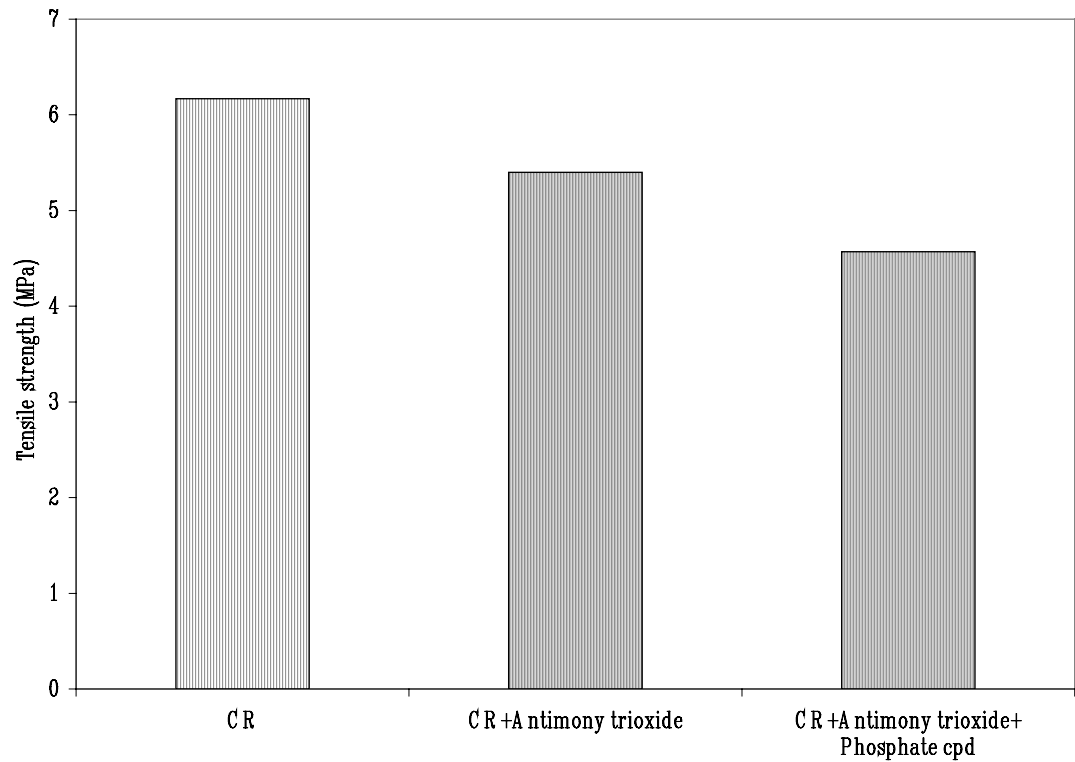
รูปที่ 40 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่ผสมและไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ



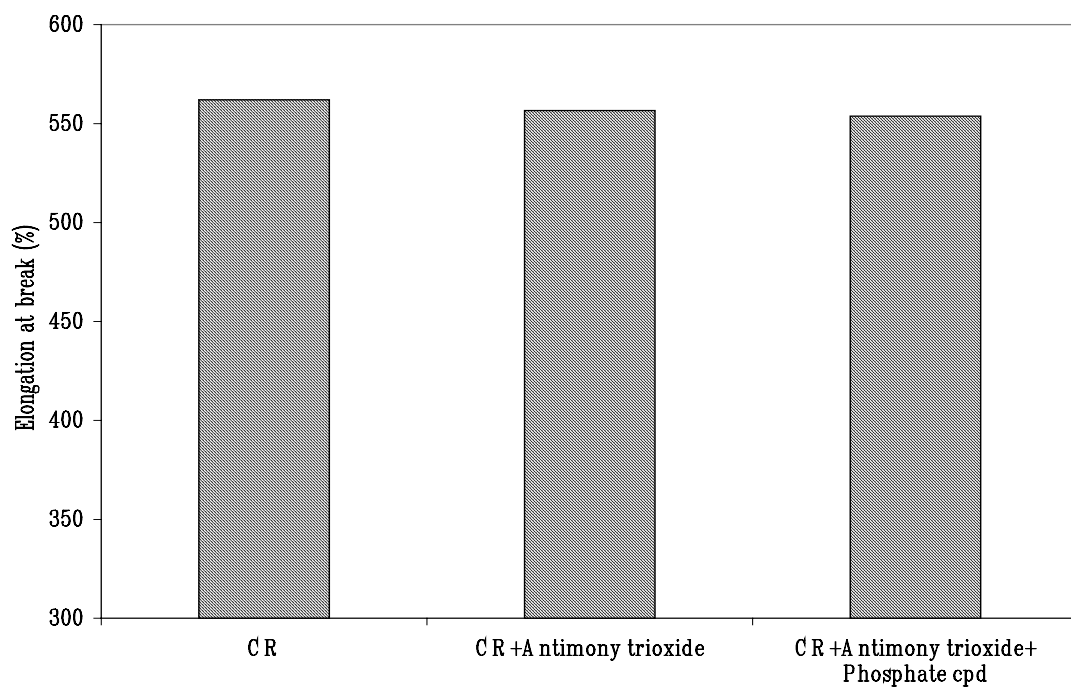
รูปที่ 41 ความสามารถในการยืดของยางเบลนด์ของยางธรรมชาติที่ผสมและไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ

2.7.3 สมบัติเชิงกลของยางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์

ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของยางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์ เพื่อเปรียบเทียบผลกับสมบัติยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติ โดยทำการคอมปาวด์ยางคลอโรพรีนโดยใช้สารเติมแต่งทนไฟแอนติโมนีไตรออกไซด์ชนิดเดียว (สูตร F13 ในตารางที่ 6) และแอนติโมนีไตรออกไซด์ผสมกับ tris (2-ethylhexyl) phosphate (สูตร F14 ในตารางที่ 6) เปรียบเทียบผลกับการไม่ใช้สารเติมแต่งทั้งสองชนิด (สูตร F12 ในตารางที่ 6) ได้ผลการทดลองค่าความต้านทานต่อแรงดึง และความสามารถในการยืด แสดงในรูปที่ 42 และ 43 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าการผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟทำให้ความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์มีแนวโน้มลดลงในทำนองเดียวกับยางธรรมชาติ แต่ลดลงในระดับที่ต่ำกว่า ส่วนระยะยืดที่จุดขาดสูงของการทดลองทั้ง 3 ชุด มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ จะมีผลทำให้ความแข็งแรงของโครงสร้างยางวัลคาไนซ์ลดลงในทำนองเดียวกับกรณีสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์



รูปที่ 42 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางคลอโรพรีนที่ผสมและไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ



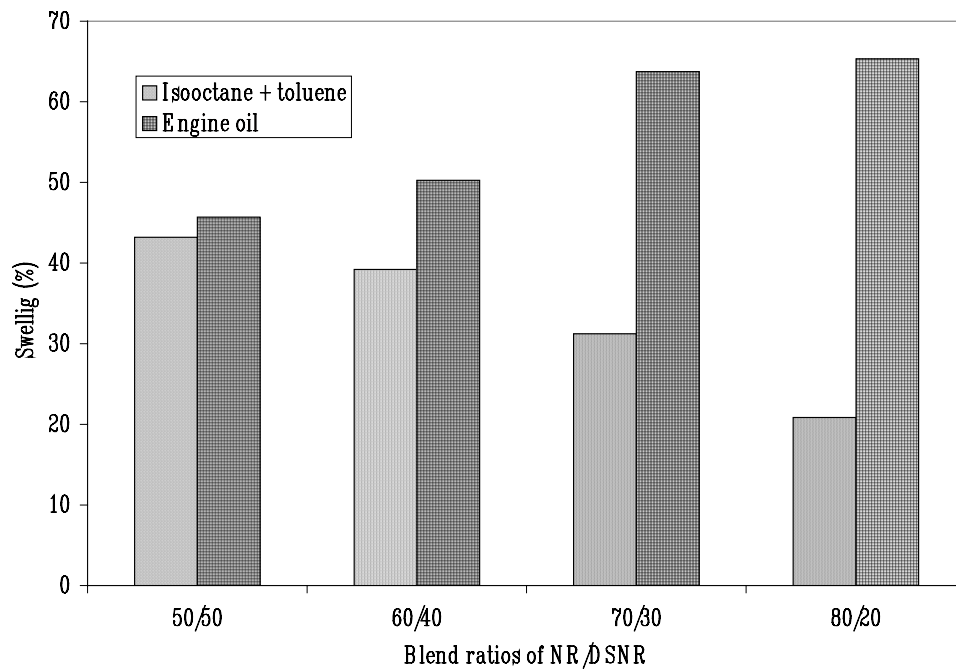
รูปที่ 43 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางคลอโรพรีนที่ผสมและไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ

2.8 ความทนทานต่อตัวทำละลาย

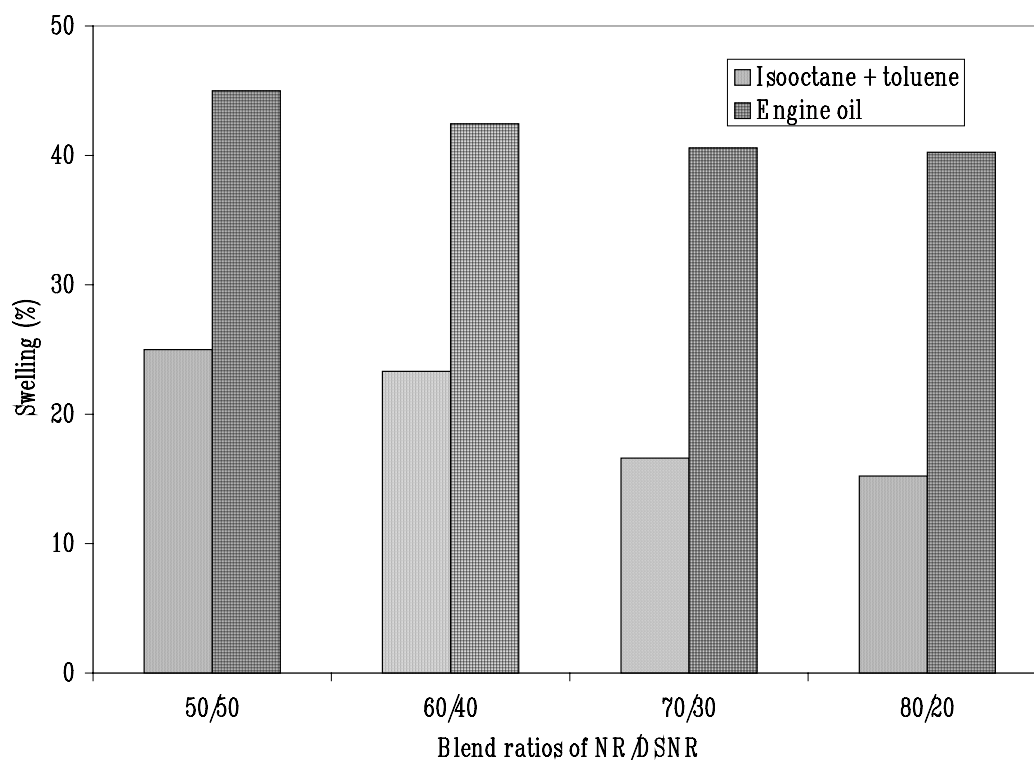
ทดสอบความสามารถในการทนทานต่อการละลายของยางวัลคาไนซ์ตามมาตรฐาน ASTM D471(2000) โดยเตรียมชิ้นทดสอบโดยการอัดเข้าตามเวลาสุกที่ได้จากเครื่อง ODR โดยชิ้นทดสอบจะมีความหนาประมาณ 2 มม กว้าง และ ยาว ด้านละ 1 มม. หลังจากนั้น ชั่งตัวอย่างด้วยเครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง แล้วนำไปแช่ในสารละลาย 2 ชนิด คือ สารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีน (50/50 โดยปริมาตร) และ น้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ โดยใช้ตัวทำละลาย 50 มล. บรรจุในขวดรูปชมพู่ แล้วปิดฝาขวด ทิ้งไว้ในที่มีดเป็นเวลา 166 ชั่วโมง เอาตัวอย่างออกจากตัวทำละลายทิ้งไว้ 10 นาที แล้วชั่งน้ำหนัก หลังจากนั้น คำนวณค่าความทนทานต่อตัวทำละลายในรูปแบบของระดับการบวมพอง (Swelling)

2.8.1 ความทนทานต่อตัวทำละลายของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ยาง NR/DSNR

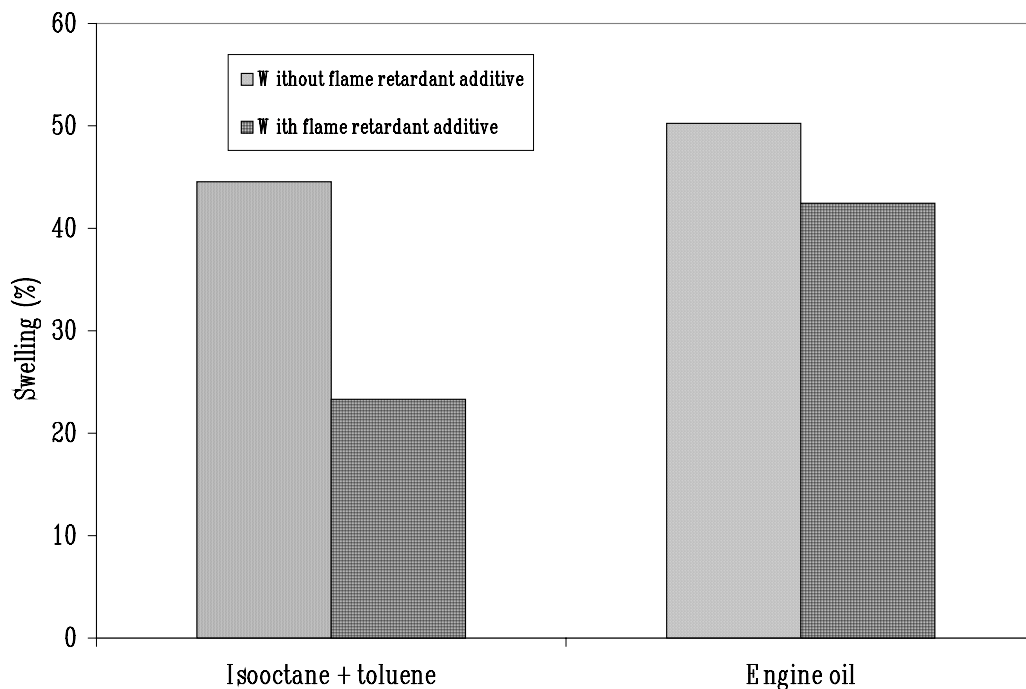
ความทนทานต่อตัวทำละลายของยางวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยางเบลนด์ยางธรรมชาติกับยาง DSNR ในรูปแบบของระดับการบวมพอง (Swelling) ของยางเบลนด์ที่ไม่ผสมและผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ ในสารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีน และน้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ แสดงดังในรูปที่ 44 และ 45 ตามลำดับ พบว่ายางวัลคาไนซ์ทั้งที่ผสมและไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ มีความทนทานต่อสารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีนสูงกว่าน้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ นอกจากนี้ยางวัลคาไนซ์ที่ไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟแนวโน้มการบวมพองในสารผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอีนลดลงตามการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติ แต่การบวมพองในน้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้อาจจะเนื่องจากการเพิ่มความเป็นขั้วของยางวัลคาไนซ์เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ DSNR จึงทำให้เกิดการบวมพองในสารที่มีสภาพขั้วสูงกว่าได้ดีกว่า แต่โดยภาพรวมปริมาณการบวมพองมีค่าน้อยกว่า 50% แสดงว่ายางวัลคาไนซ์ชนิดนี้มีความทนทานต่อตัวทำละลายทั้งสองชนิดดี ระดับการบวมพองของยางวัลคาไนซ์ที่มีการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟในสูตรจะมีค่าต่ำกว่ากรณีที่ไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดนี้ (รูปที่ 46) เนื่องจากการเพิ่มสารที่มีสภาพขั้วในสูตรยาง



รูปที่ 44 การบวมพองของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์อย่างธรรมชาติกับยาง DSNR ที่อัตราส่วนต่างๆในสารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอิน และน้ำมันเครื่อง



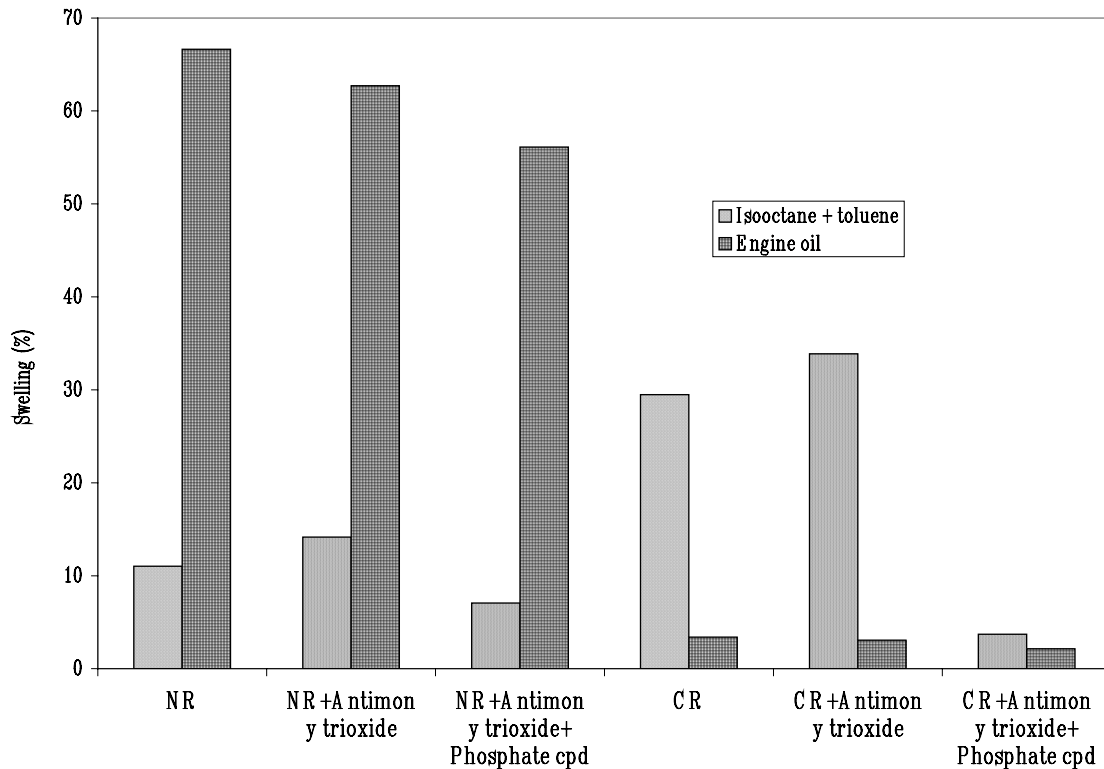
รูปที่ 45 การบวมพองของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์อย่างธรรมชาติกับยาง DSNR ที่อัตราส่วนต่างๆและมีการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ โดยทดสอบในสารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอิน และน้ำมันเครื่อง



รูปที่ 46 การบวมพองของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด้วยธรรมชาติกับยาง DSNRอัตราส่วน 60/40 เปรียบเทียบการใช้กับไม่ใช้ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

2.8.2 ความทนทานต่อตัวทำละลายของยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์

ผลการทดสอบความสามารถในการต่อต้านตัวทำละลายของยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์ แสดงดังรูปที่ 47 พบว่ายางคลอโรพรีนมีความต้านทานต่อตัวทำละลายสูงกว่ายางธรรมชาติมาก เนื่องจากสภาพผิวของโมเลกุล นอกจากนี้พบว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์มีความทนทานต่อสารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีนมากกว่า น้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ แต่ยางคลอโรพรีนให้ผลตรงกันข้าม คือ มีความทนทานต่อน้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะมากกว่า สารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอีน การใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟในสูตรของยางจะมีผลต่อการทนทานต่อตัวทำละลายของยางวัลคาไนซ์ทั้งสองชนิดเล็กน้อย



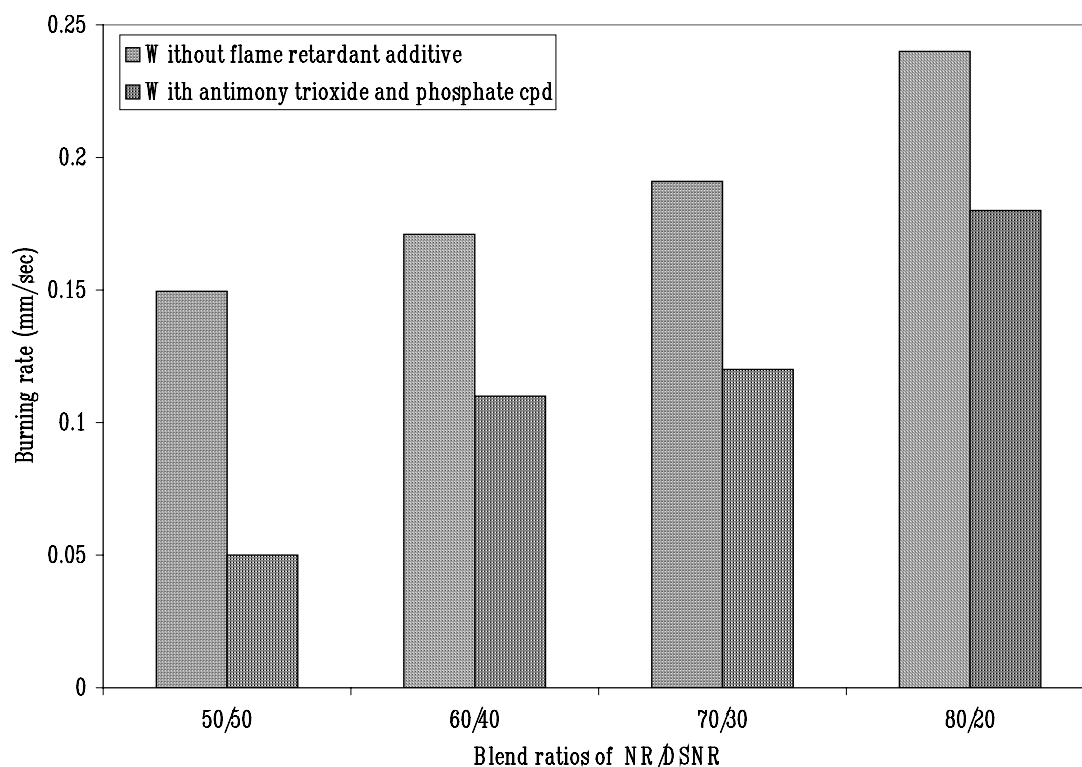
รูปที่ 47 การบวมพองของยางวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ และยางคลอโรพรีน ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ เปรียบเทียบการใช้กับไม่ใช้ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

2.9 ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟ

2.9.1 ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยาง DSNR กับยางธรรมชาติ

ทำการทดสอบความสามารถในการต่อต้านการติดไฟตามวิธีการในหัวข้อ 1.3.6 โดยเริ่มต้นจากการทดสอบสมบัติด้านการต่อต้านการติดไฟของยาง DSNR ดิบที่เตรียมจากการทดลองนี้ที่ไม่ได้ทำการเบลนด์กับยางธรรมชาติและสารเคมีใดๆ พบว่าหลังจากจุดไฟเป็นเวลา 60 วินาที เปลวไฟไม่มีการลุกลาม โดยเกิดการติดไฟ เป็นเวลา 110 วินาที แล้วดับ โดยเปลวไฟไม่ได้เกิดการเคลื่อนที่และลุกลามแต่อย่างใด จึงสรุปว่าการเพิ่มหมู่ฟอสเฟตในโครงสร้างของยางธรรมชาติทำให้ยางเกิดความสามารถในการต่อต้านการติดไฟโดยตัวเอง (Intrinsic flame retardant property) แต่เนื่องจากยาง DSNR ที่ได้มีสมบัติความเป็นยางค่อนข้างต่ำ จึงมีปัญหาในการวัลคาร์ไนเซชัน เนื่องจากในขณะบดด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งยางไม่พันลูกกลิ้ง จึงทำให้ผสมสารเคมีได้ยาก และยางที่ได้หลังจากบดผสมสารเคมี มีความลำบากในการขึ้นรูปมากเนื่องจากค่าเวลาการสุกนาน (มากกว่า 1.30 ชม) และให้ยางที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ไม่เหมาะสมในการประยุกต์ใช้งาน จึงจำเป็นต้องใช้ยางชนิดนี้ในรูปแบบของยางเบลนด์ โดยในงานวิจัยนี้ ได้ทำการเบลนด์กับยางธรรมชาติ ซึ่งมีสมบัติไม่ทนไฟ ทั้งนี้เพื่อให้ยางที่ได้จากการเบลนด์ มีความสามารถในการทนไฟมากขึ้น

ผลการทดสอบการทนไฟ ของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยาง DSNR ด้วยยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ได้ผลดังรูปที่ 48 ซึ่งพบว่ายางวัลคาไนซ์ชนิดนี้ติดไฟได้ ตัวอย่างมีผิวไหม้เกรียม แตกเป็นร่องเล็กๆ เกิดควันมาก และมีกลิ่นเหม็น ปริมาณควันจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มยางธรรมชาติในยางเบลนด์ จากการคำนวณอัตราการเผาไหม้พบว่าอัตราการเผาไหม้ลดลงตามการเพิ่มปริมาณยาง DSNR แสดงว่ายาง DSNR ที่มีหมู่ฟอสเฟอรัสในโครงสร้างโมเลกุล มีส่วนช่วยในการต่อต้านการติดไฟของยางเบลนด์ นอกจากนี้หากต้องการให้ยางมีความสามารถในการต่อต้านต่อการติดไฟมากขึ้น ทำได้โดยการใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟช่วยเสริมประสิทธิภาพ ดังการคอมพิวเตอร์ในสูตร F5-F8 (หัวข้อ 1.3.3) ซึ่งในงานวิจัยนี้ทดลองใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์และ tris (2-ethylhexyl) phosphate ซึ่งทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการต่อต้านไฟ กล่าวคือ จุดติดไฟยากขึ้นและหากติดไฟแล้วจะลุกลามในอัตราที่ต่ำกว่า (ตารางที่ 11 และ รูปที่ 46) จึงสรุปได้ว่ายาง DSNR สามารถใช้เป็นส่วนประกอบในยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติเพื่อเตรียมยางที่มีความสามารถในการต่อต้านการติดไฟได้ แต่ไม่สามารถใช้เป็นยางวัลคาไนซ์เดี่ยวๆ ได้ ถึงแม้จะมีสมบัติด้านการต่อต้านการติดไฟที่ดีมาก เนื่องจากความยุ่งยากในกระบวนการคอมปาวด์ การขึ้นรูป และสมบัติขั้นสุดท้ายของยางวัลคาไนซ์ไม่ค่อยเหมาะสมกับการใช้งาน



รูปที่ 48 อัตราการเผาไหม้ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติเบลนด์กับยาง DSNR ที่อัตราส่วน โดยเปรียบเทียบการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

2.9.2 ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟของยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์

เพื่อการเปรียบเทียบสมบัติด้านการต่อต้านการติดไฟของยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติกับคอมปาวด์ของยางธรรมชาติที่ไม่มีการเบลนด์และของยางคลอโรพรีน ทำการทดลองการต่อต้านต่อการติดไฟโดยใช้กระบวนการเดียวกับที่ได้อธิบายไปแล้วตั้งแต่ต้น ได้ผลการทดลองของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์แสดงดังตารางที่ 11 ซึ่งพบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟเกิดการติดไฟได้ดีมากและเกิดการลุกไหม้อย่างเร็วในอัตรา 0.41 มม./วินาที โดยจะมีควันมาก และยางจะบดงอในขณะที่ทำการเผาไหม้ การเพิ่มสารเติมแต่งชนิดทนไฟ ดังสูตรที่ F10 และ F11 (หัวข้อ 1.3.3) จะทำให้ยางจุดติดไฟได้ยากขึ้นและมีอัตราการลุกลามที่ต่ำลงเป็น 0.32 และ 0.28 ตามลำดับ ซึ่งพบว่าการใช้ยางธรรมชาติผสมกับสารเติมแต่งชนิดทนไฟทั้งสองสูตร ให้สมบัติด้านการต่อต้านต่อการติดไฟที่ดีกว่าการเบลนด์ยางธรรมชาติด้วยยาง DSNR ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยไม่มีการผสมสารเติมแต่งต่อต้านการติดไฟชนิดใด ๆ

ตารางที่ 11 อัตราการเผาไหม้ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์โดยเปรียบเทียบการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ

ชนิดยางวัลคาไนซ์	Burning rate (mm./sec)
NR	0.41
NR + Antimony trioxide	0.32
NR + Antimony trioxide + phosphate cpd	0.28

คอมปาวด์ยางคลอโรพรีนจากสูตร F12-F14 (หัวข้อ 1.3.3) มีความสามารถในการต่อต้านไฟสูงมาก กล่าวคือ จุดติดไฟได้ยากมาก และหลังจากติดไฟแล้ว จะดับในระยะเวลาสั้น ๆ กล่าว คือ ยางที่ไม่ได้ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ จะดับภายใน 20 วินาที การใช้สารเติมแต่งในสูตร F13 และ F14 จะทำให้ไฟดับเร็วขึ้น กล่าวคือ ประมาณ 16 และ 10 วินาที ตามลำดับ

ตารางที่ 12 อัตราการเผาไหม้ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติคลอโรพรีน (เปรียบเทียบการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ)และยาง DSNR ดิบ

ชนิดยางวัลคาไนซ์	ลักษณะการเผาไหม้
CR	ติดไฟประมาณ 20 วินาที แล้วดับ
CR+Antimony trioxide	ติดไฟประมาณ 16 วินาที แล้วดับ
CR+Antimony trioxide+Triallylphosphate	ติดไฟประมาณ 10 วินาที แล้วดับ
DSNR (ยางดิบ)	ติดไฟประมาณ 110 วินาที แล้วดับ

ดังนั้นจึงสามารถสรุปว่าการใช้ยาง DSNR ในการเป็นส่วนประกอบของยางชนิดทนไฟนั้นมีประสิทธิภาพในการต่อต้านการติดไฟต่ำกว่าคอมปาวด์ยางคลอโรพรีนมาก ซึ่งอาจจะมาจากสาเหตุหลัก ต่อไปนี้

1. ไม่สามารถใช้ยาง DSNR เดี่ยวๆ โดยไม่เบลนด์กับยางชนิดอื่นได้ เลยทำให้หมู่ที่ทำหน้าที่ในการต่อต้านต่อการติดไฟในยางเบลนด์มีปริมาณน้อยเกินไป จึงทำได้แค่การลดอัตราการเผาไหม้เท่านั้น ซึ่งตรงกันข้ามกับกรณียางคลอโรพรีนซึ่งมีอะตอมคลอรีนเป็นส่วนประกอบของโครงสร้างโมเลกุล 1 อะตอม ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำของโมเลกุลยาง ทำให้มีปริมาณมากพอในการทำหน้าที่ในการต่อต้านไฟ
2. กลไกการติดไฟของสารประกอบฮาโลเจน (ยางคลอโรพรีน) กับสารประกอบฟอสฟอรัส แตกต่างกัน กล่าวคือสารประกอบฮาโลเจนจะต่อต้านหรือยับยั้งการติดไฟผ่านกลไกแบบอนุมูลอิสระ (free radical mechanism) ซึ่งมักจะมีประสิทธิภาพสูงในสภาวะอุณหภูมิของการติดไฟ ส่วนสารประกอบฟอสฟอรัส (ยาง DSNR) ต้องใช้ความร้อนในการทำให้เกิดชั้นของถ่าน (char) ซึ่งจะเป็นเกราะป้องกันไม่ให้ออกซิเจนซึ่งเป็นปัจจัยหลักในการทำให้เกิดการติดไฟ เข้ามาสู่วัสดุที่กำลังลุกไหม้ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้สารประกอบฟอสฟอรัสในปริมาณสูงพอเพื่อทำให้เกิดชั้นของถ่าน ดังนั้นยางเบลนด์ของยาง DSNR อาจจะมีปริมาณสารชนิดนี้ไม่สูงพอ

3. สรุปผลการทดลอง

3.1 สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติอ็อกไซด์

- ใช้น้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง ที่มีปริมาณเนื้อยาง 1.5 โมล โดยวัดว่าปริมาณเนื้อยางแห้งได้ 61.21% แล้วเจือจางให้ได้ 20% DRC คำนวณจำนวนโมลโดยใช้น้ำหนักของหน่วยไอโซพรีน (68) ใช้กรดฟอร์มิก 1 โมล ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2.4 โมล และ Teric N 30 (10%) ปริมาณ 15 กรัมต่อลิตร กวนที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 15 นาที จะได้ยาง ENR-20
- วิเคราะห์โครงสร้างด้วย FTIR พบพีคหลักที่ 870 และ 1140 cm^{-1}

3.2 การเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต

- ใช้ $[\text{DBP}]/[\text{ENR-20}] = 1/1$ อุณหภูมิ 30 °C ระยะเวลาของปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง
- พบพีคอินฟราเรดที่แสดงลักษณะเฉพาะของหมู่ไดออกซาฟอสโฟเลน ซึ่งเป็นผลผลิตหลักที่ได้จากการดัดแปลงโมเลกุลยางด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1021 cm^{-1} นอกจากนี้ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของหมู่อื่นๆ อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น แถบการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3600–3200 cm^{-1} และหมู่อีเทอร์ (ether group) ที่ 1800–1650 cm^{-1} เป็นต้น

3.3. รีโอโลยีของยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟส

- พบว่าเส้นโค้งการไหลและเส้นโค้งความหนืดของยาง DSNR มีค่าต่ำกว่า ENR-20 ที่เป็นวัตถุดิบมาก แสดงว่าปฏิกิริยานี้ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลงมาก หรืออันตรกิริยาระหว่างหมู่ที่มีสภาพขั้วใน ENR-20 มีความแรงมากกว่าใน DSNR

3.4 การวิเคราะห์สมบัติพลวัตเชิงกล

- ค่าโมดูลัสสะสม เริ่มต้นของ DSNR มีค่าต่ำกว่าของยาง ENR-20 และ ยาง ADS มาก แสดงว่าการสะสมของโมดูลัสเนื่องจากความยืดหยุ่นของยางมีแนวโน้มลดลง ซึ่งอาจจะมีสาเหตุมาจากการเกิดการขาดของโซ่โมเลกุลหรือระดับความยืดหยุ่นของโมเลกุล (chain flexibility) ของยาง DSNR มีค่าต่ำกว่าทั้งสองชนิดมาก
- อุณหภูมิการสทรานสิชันของยาง ADS ให้ค่า T_g ต่ำที่สุด คือประมาณ -65°C ส่วนยาง ENR-20 ให้ค่า -32°C ส่วนยาง DSNR ที่เตรียมได้ มีค่า T_g ประมาณ -2°C ดังนั้น ที่อุณหภูมิห้อง ยาง DSNR จึงแสดงสมบัติความเป็นยางน้อยกว่ายาง ADS และ ยาง ENR-20

3.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน

- ค่า T_d ของยาง DSNR มีค่าสูงที่สุด คือ ประมาณ 354°C ส่วนค่า T_d ของยาง ENR-20 และ ADS มีค่า 350 และ 340°C ตามลำดับ แสดงว่ายาง DSNR มีหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้ยางมีความสามารถในการทนทานต่อความร้อนและการสลายตัวเนื่องจากความร้อนสูงที่สุด

3.6 สมบัติการวัลคาไนซ์

- ค่าความแตกต่างระหว่างค่าทอร์ก ต่ำสุด (Minimum torque) กับค่าทอร์กสูงสุดของการวัลคาไนซ์ยางเบลนด์ NR/DSNR ซึ่งแสดงถึงระดับการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติในสูตร เนื่องจากการเพิ่มยางธรรมชาติซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลที่มีพันธะคู่ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันมากกว่ายาง DSNR ที่ได้ทำการดัดแปลงโมเลกุลทำให้ในโครงสร้างมีส่วนของพันธะคู่ลดลง ดังนั้นจึงมีโอกาสนในการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมากขึ้น
- เวลาสกอกซ์ (scorch time) และ เวลาสุก (cure time) ของการวัลคาไนซ์ยางเบลนด์ NR/DSNR พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติในการเบลนด์ทำให้เวลาสกอกซ์และเวลาสุกของยางคอมปาวด์มีค่าลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณหรือสัดส่วนของยางธรรมชาติในยางเบลนด์เพิ่มขึ้น ทำให้มีโครงสร้างที่เป็นพันธะคู่หรือส่วนโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ เพิ่มปริมาณมากขึ้น

3.7 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

- ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของวัลคาไนซ์ที่ได้จากการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยาง DSNR ก่อนบ่มแรง โดยเปรียบเทียบการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ พบว่าการผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ ทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดที่จุดขาดของยางเบลนด์ DSNR/NR วัลคาไนซ์ที่อัตราส่วนเดียวกัน ที่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟมีค่าต่ำกว่า
- ค่าความต้านทานต่อแรงดึง มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติที่นำมาเบลนด์กับยาง DSNR เนื่องจากความสามารถในการเกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางธรรมชาติมีสูงกว่ายาง DSNR ที่พันธะคู่ในโมเลกุลจำนวนหนึ่งได้หายไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไดบิวทิลฟอสเฟส
- การบ่มแรงด้วยอากาศร้อนทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/DSNR ลดลงเล็กน้อยแสดงว่ายางวัลคาไนซ์ชนิดนี้ มีความทนทานต่อการบ่มแรงด้วยอากาศร้อนดี

3.8 ความทนทานต่อตัวทำละลาย

- ยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/DSNR ทั้งที่ผสมและไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟ มีความทนทานต่อสารผสมของไอโซออกเทนกับโทลูอินสูงกว่าน้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะ
- ยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/DSNR ที่ไม่ผสมสารเติมแต่งชนิดทนไฟแนวโน้มการบวมพองในสารผสมระหว่างไอโซออกเทนกับโทลูอินลดลงตามการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติ แต่การบวมพองในน้ำมันเครื่องยนต์ 4 จังหวะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเป็นขั้วของยางวัลคาไนซ์เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ DSNR จึงทำให้เกิดการบวมพองในสารที่มีสภาพขั้วสูงกว่าได้ดีกว่า
 - ภาพรวมปริมาณการบวมพองของยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NR/DSNR มีค่าน้อยกว่า 50% แสดงว่ายางวัลคาไนซ์ชนิดนี้มีความทนทานต่อตัวทำละลายทั้งสองชนิดดี

3.9 ความสามารถในการต่อต้านการติดไฟ

- ยางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ DSNR/NR มีประสิทธิภาพในการต่อต้านการติดไฟต่ำกว่าคอมปาวด์ยางคลอโรพรีนมาก ซึ่งอาจจะมาจากสาเหตุหลัก คือ
 3. ไม่สามารถใช้ยาง DSNR เดี่ยวๆ โดยไม่เบลนด์กับยางชนิดอื่นได้ เลยทำให้หมู่ที่ทำหน้าที่ในการต่อต้านการติดไฟในยางเบลนด์มีปริมาณน้อยเกินไป จึงทำได้แค่การลดอัตราการเผาไหม้เท่านั้น ซึ่งตรงกันข้ามกับกรณียางคลอโรพรีนซึ่งมีอะตอมคลอรีนเป็นส่วนประกอบของโครงสร้างโมเลกุล 1 อะตอม ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำของโมเลกุลยาง ทำให้มีปริมาณมากพอในการทำหน้าที่ในการต่อต้านไฟ
 4. กลไกการติดไฟของสารประกอบฮาโลเจน (ยางคลอโรพรีน) กับสารประกอบฟอสฟอรัส แตกต่างกัน กล่าวคือสารประกอบฮาโลเจนจะต่อต้านหรือยับยั้งการติด

ไฟผ่านกลไกแบบอนุมูลอิสระ (free radical mechanism) ซึ่งมักจะมีประสิทธิภาพสูงในสภาวะอุณหภูมิของการติดไฟ ส่วนสารประกอบฟอสฟอรัส (ยาง DSNR) ต้องใช้ความร้อนในการทำให้เกิดชั้นของถ่าน (char) ซึ่งจะเป็นเกราะป้องกันไม่ให้ออกซิเจนซึ่งเป็นปัจจัยหลักในการทำให้เกิดการติดไฟ เข้ามาสู่วัสดุที่กำลังลุกไหม้ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้สารประกอบฟอสฟอรัสในปริมาณสูงพอเพื่อทำให้เกิดชั้นของถ่าน ดังนั้นยางเบลนด์ของยาง DSNR อาจจะมีปริมาณสารชนิดนี้ไม่สูงพอ

เอกสารอ้างอิง

- ปิยภรณ์ แซ่ลิ้ม (2536) ยางทนไฟ วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- พัญลีนา มนูญดาหวิ (2537) ยางทนไฟ วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- เจริญ นาคะสรรค์ ปุญญานิช อินทรพัฒน์ และ อาชีชัน แกสมาน (2547) เทอร์โมพลาสติกวัลคาร์ไนซ์จากการเบลนด์ EVA กับ ENR และ DSNR รายงานชุดโครงการวิจัยแห่งชาติ ยางพารา (SPR) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว)
- ปุญญานิช อินทรพัฒน์ (2546) เทอร์โมพลาสติกวัลคาร์ไนซ์จากการเบลนด์ EVAกับยาง ENR และยาง DSNR. วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
- Annual Book of ASTM Standard. (2000) ASTM D412. Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomer – Tension, Section 9, Volume 9.01, pp 43–55.
- Annual Book of ASTM Standard. (2000) D2084. Test Methods for Rubber Properties – Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, Section 9, Volume 9.01. pp 365-375.
- Annual Book of ASTM. (2000) D2240–95. Test Methods for Rubber Property– Durometer Hardness, Section 9, Volume 9.01, 403–406.
- Annual Book of ASTM. (2000) D573–99. Standard Test Methods for Rubber– Deterioration in an Air Oven, Section 9, Volume 9.01, 115–119.
- Chin–Ping Yang, Wen–Tung Chen (1988). Effects of brominated flame retardants and crosslinking agents on the flame retardancy of rubbers, J. Appl. Polym. Sci., 36(4): 963–978.
- Davies, J.E. and Loadman, M.J.R. (1984). Chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber, Br. Polym. J., 16: 134–138.
- Derouet, D., Morvan, F., J–C. Brosse, (2001). Chemical modification of 1,4–polydienes by di(alkyl or aryl) phosphates, Eur. Poly. J., 37, 1297.
- Derouet, D., Brosse, J–C., Cauret, L., Morvan, F. and Mulder–Houdayer, S. (2003). Chemical modification of polydienic elastomers by organophosphated reagent, J. Appl. Polym. Sci., 87: 47–60.
- Derouet, D., Radhakrishnan, N., Brosse, J.–C., Boccaccio, G. (1994). Phosphorus modification of epoxidized liquid natural rubber to improve flame resistance of vulcanized rubbers, J. Appl. Polym. Sci., 52(9): 1309–1316.
- ISO 3582–1978 (E). Cellular plastic and cellular rubber materials–laboratory assessment of horizontal burning characteristics of small specimens subjected to a small flame.

ภาคผนวก 1: ตารางเปรียบเทียบวัสดุประสงค์

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
1. เพื่อเตรียมและศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยหมู่ไดบิวทิลฟอสเฟต	เตรียมยาง ENR, DSNR และทดสอบสมบัติ เช่น FTIR รีโอโลยี สมบัติพลวัตเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อน	-เตรียมยาง ENR ที่เวลาการทำ ปฏิกิริยาในช่วง 0.5–22 ชม ที่ 50 °C -เตรียมยาง ENR-20 ใช้เวลา 1.15 ชม -เตรียมยาง DSNR โดยใช้ [ENR-20]/[DBP] = 1/1 ที่ 30 °C - ทดสอบสมบัติต่างๆ	-ทราบความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับ ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ -ได้ยาง ENR-20 ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมยาง DSNR -ทราบสมบัติ เช่น โครงสร้าง รีโอโลยี อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน และการทนทานต่อความร้อน
2. เพื่อคอมปาวด์ยางในข้อ 1 เปรียบเทียบสมบัติกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปลงโมเลกุล และยางคลอโรพรีน (ซึ่งมักจะใช้เป็นยางทนไฟ)	เตรียมยางคอมปาวด์ของยาง DSNR เปรียบเทียบสมบัติกับคอมปาวด์ยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีน โดยการเปรียบเทียบสมบัติการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ	- เตรียมยางคอมปาวด์ของยาง DSNR เบลนด์กับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนการเบลนด์ NR/DSNR = 50/50, 60/40, 70/30 และ 80/20 (เนื่องจากยาง DSNR เดี่ยวๆไม่สามารถคอมปาวด์ได้) เปรียบเทียบสมบัติคอมปาวด์ที่ใช้กับไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ - เตรียมยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนโดยเปรียบเทียบสมบัติคอมปาวด์ที่ใช้กับไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ	-ทราบเทคนิคการคอมปาวด์และได้ยางคอมปาวด์ของยาง NR/DSNR blends -ทราบเทคนิคการคอมปาวด์และได้ยางคอมปาวด์ของยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีน

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
3. เพื่อศึกษาสมบัติยางคอมปาวด์ในข้อ 2 โดยเน้นการศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ความต้านทานต่อตัวทำละลาย และความสามารถในการทนไฟ เป็นต้น	- ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ความต้านทานต่อตัวทำละลาย และความสามารถในการทนไฟ	- วิเคราะห์สมบัติต่างๆ เช่น สมบัติเชิงกล (ความต้านทานต่อแรงดึง และ ความสามารถในการยืด) ทั้งก่อนและหลังบ่มแรง ความต้านทานต่อตัวทำละลาย และการต่อต้านต่อการลุกลามของเปลวไฟ	- ทราบสมบัติต่างๆ และสรุปว่ายางวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยาง NR/DSNRs ที่ได้มีสมบัติด้านอิลาสติซิตีดี ทนทานต่อการตัวทำละลาย การบ่มแรงดี และมีความสามารถในการต่อต้านการติดไฟดี แต่มีสมบัติทนทานต่อตัวทำละลายและต่อต้านการติดไฟด้อยกว่ายางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์
4. เพื่อเตรียมยางวัลคาร์ในชั้นชนิดทนไฟ และน้ำมันจากยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังมีสมบัติต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน	เตรียมยางทนไฟจากการคอมปาวด์ยาง DSNR โดยเปรียบเทียบผลการใช้และไม่ใช้สารเติมแต่งชนิดทนไฟ	เตรียมยางคอมปาวด์ NR/DSNR blends แทนเนื่องจากไม่สามารถเตรียมยางคอมปาวด์ของยาง DSNR เดี่ยวได้ เนื่องจากไม่พ่นลูกกลิ้งเครื่องผสม และได้ยางวัลคาไนซ์สมบัติไม่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งาน	ได้ยาง DSNR ที่เบลนด์กับยางธรรมชาติแล้วทำให้มีความสามารถในการทนไฟสูงกว่ายางธรรมชาติมาก โดยเฉพาะกรณีเสริมประสิทธิภาพด้วยสารเติมแต่งชนิดทนไฟ แต่มีสมบัติด้านการทนไฟด้อยกว่ายางคลอโรพรีนวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ยาง DSNR/NR blends มีลักษณะทนทานต่อตัวทำละลาย และต้านทานต่อการบ่มแรง