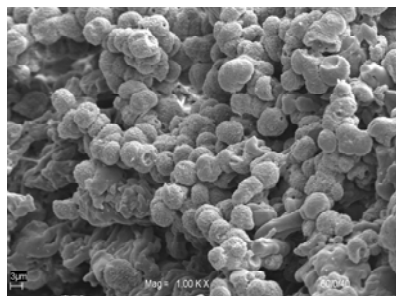
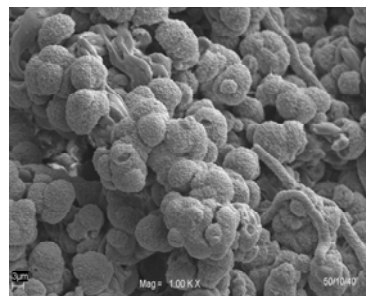


2.4.3 ลักษณะวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ

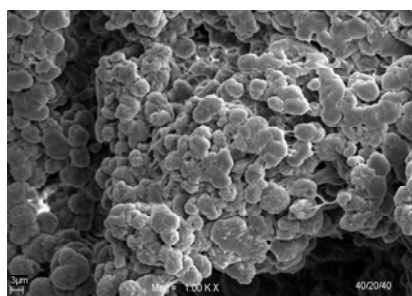
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยมีขั้นตอนการตรวจสอบดังรายละเอียดการทดลองในหัวข้อ 1.3.12 โดยการนำตัวอย่างเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 35



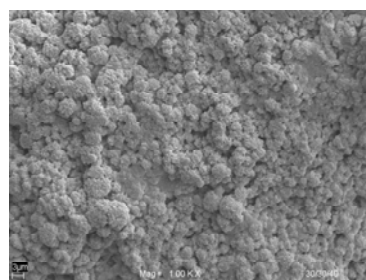
(a) NBR/ENR/PP = 60/0/40



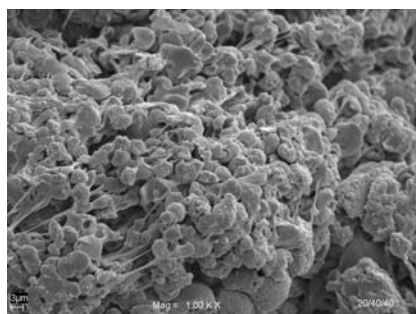
(b) NBR/ENR/PP = 50/10/40



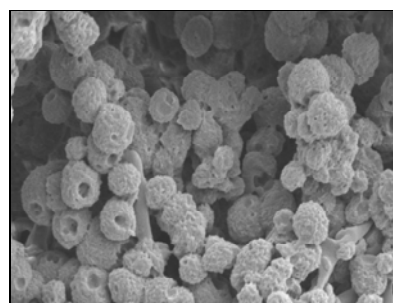
(c) NBR/ENR/PP = 40/20/40



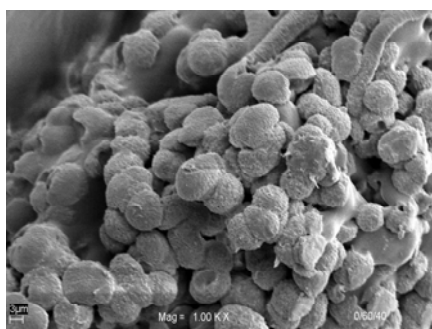
(d) NBR/ENR/PP = 30/30/40



(e) NBR/ENR/PP = 20/40/40



(f) NBR/ENR/PP = 10/50/40



(g) NBR/ENR/PP = 0/60/40

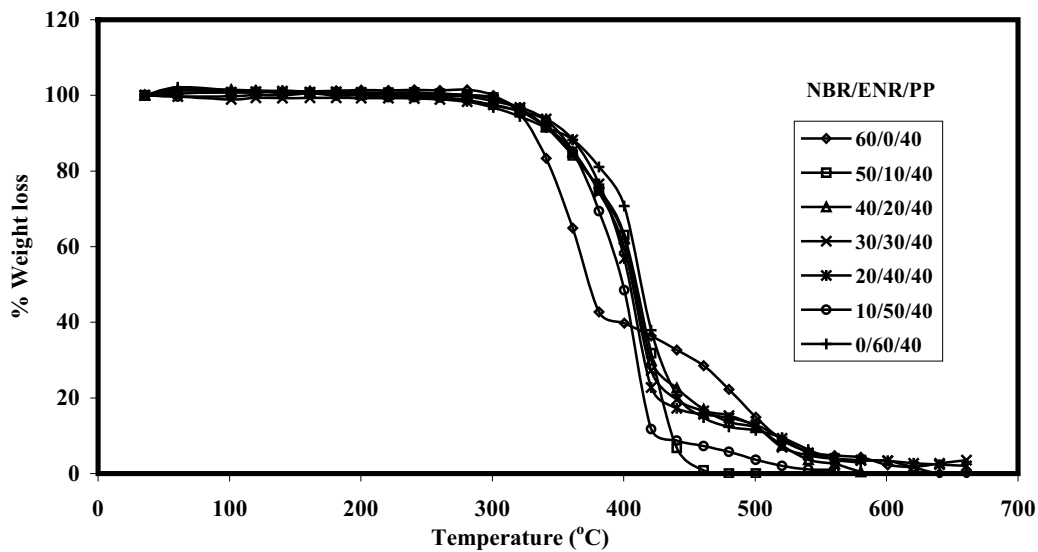
รูปที่ 35 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 35 พบว่าการทำการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ ทำให้ยางที่วัลคาไนซ์เกิดการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆในเฟสต่อเนื่องของพอลิโพรไพลีน จากการทดลองโดยการสกัดเฟสของพอลิโพรไพลีนออกทำให้เห็นเฟสของยางวัลคาไรไนซ์ แสดงให้เห็นว่าทั้งยางไนไตรล์ และยางธรรมชาติอีพอกไซค์ สามารถกระจายตัวได้ดีในพอลิโพรไพลีน และไม่เกิดการแยกเฟสกันระหว่างยางทั้งสองชนิด ซึ่งจะทำให้ได้สมบัติที่ดีจากการเบลนด์ยางทั้งสองชนิด เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ย พบว่า TPVs ที่มียางธรรมชาติอีพอกไซค์เป็นองค์ประกอบภายในปริมาณใกล้เคียงกันคือ จาก NBR/ENR/PP = 30/30/40 ให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กที่สุด ซึ่งอาจจะเนื่องจากการเข้ากันดีที่สุดของยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ แต่หากเป็นไปในลักษณะดังกล่าวค่าสมบัติ เช่น ความต้านทานต่อแรงดึงที่อัตราส่วนการเบลนด์นี้น่าจะสูงที่สุด แต่ผลการทดลองในรูปที่ 28 และ 29 แนวโน้มของสมบัติเชิงกลไม่ได้เป็นไปตามแนวโน้มของขนาดอนุภาค ทั้งนี้อาจจะเนื่องจากอิทธิพลของจากสาเหตุอื่นๆ เช่น ระดับการวัลคาไรไนซ์ ความสามารถในการกระจายตัวของสารเคมี และปัจจัยอื่นๆ จึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาเพิ่มเติมในประเด็นนี้เพื่อเชื่อมโยงลักษณะทางสัณฐานวิทยากับสมบัติอื่นๆ โดยในการทดลองนี้สามารถเรียงลำดับขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากเล็กไปหาใหญ่ได้ ตามลำดับดังนี้ 30/30/40 (2.7 ไมครอน) < 40/20/40, 20/40/40 (4 ไมครอน) < 50/10/40, 10/50/40 (8 ไมครอน) < 60/0/40, 0/60/40 (9.5 ไมครอน)

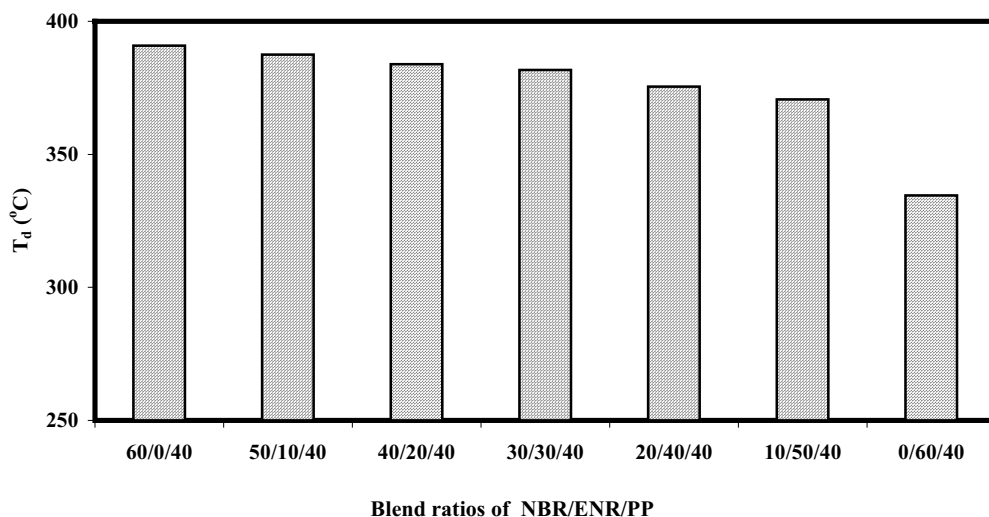
2.4.4 สมบัติด้านความร้อนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์

NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ

จากการศึกษาสมบัติความต้านความร้อนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) โดยมีขั้นตอนการทดลองในหัวข้อ 1.3.13 ได้ผลการทดลองเทอร์โมแกรมแสดงดังรูปที่ 36 พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP มีแนวโน้มค่อยๆลดลงตามอุณหภูมิ จนถึงอุณหภูมิประมาณ 350 °C จะมีอัตราการสลายอุณหภูมิสูงมากจนสลายตัวเกือบหมดที่อุณหภูมิก่อน 500 °C ในการทดลองนี้ได้วิเคราะห์หาค่าอุณหภูมิการสลายตัว (Decomposition temperature, T_d) ของ TPVs ที่เตรียมจากอัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ จากอุณหภูมิที่มีอัตราการสลายตัวสูงสุด ได้ผลดังรูปที่ 37 พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ TPVs มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซค์ เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกไซค์ยังมีส่วนของพันธะคู่ที่ไวต่อการออกซิเดชันเหลืออยู่ และมีพันธะ -C-O- ซึ่งพลังงานพันธะต่ำกว่าพันธะอื่นๆ ที่เป็นส่วนประกอบของ TPVs จึงทำให้มีความทนทานต่อการสลายตัวต่ำ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซค์จึงทำให้อุณหภูมิการสลายตัวลดต่ำลง



รูปที่ 36 เทอร์โมแกรมของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ

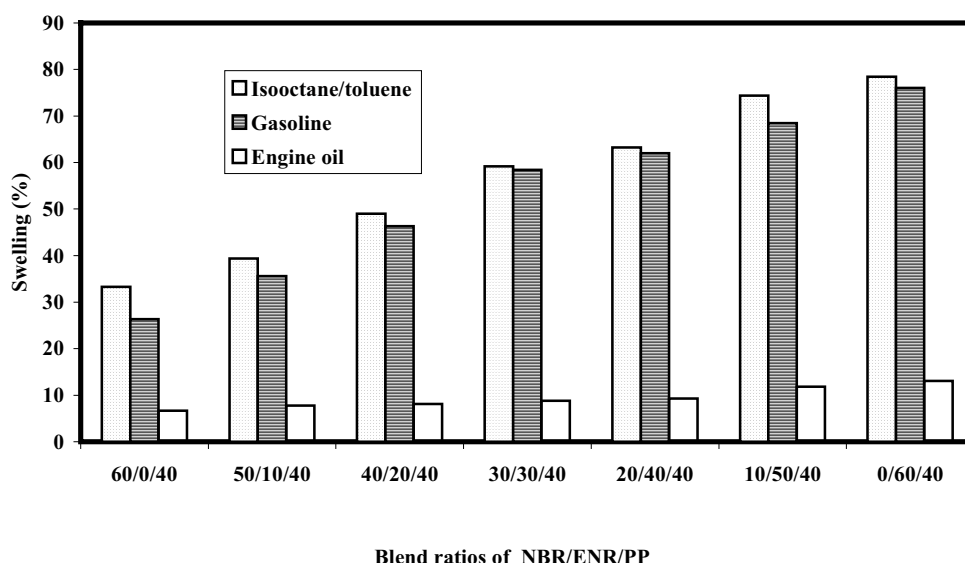


รูปที่ 37 อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ

2.4.5 สมบัติด้านความต้านทานต่อตัวทำละลายของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ

ผลการทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลาย (solvent resistance) ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ระหว่างยางไนไตรล์ ยางธรรมชาติอีพอกไซค์และพอลิโพรไพลีน ที่อัตราส่วนการเบลนด์ต่างๆ ในรูปแบบระดับการบวมพอง (% Swelling) โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 471 (2000) แต่ดัดแปลงโดยทำการทดสอบในตัวทำละลาย 3 ชนิด คือ สารละลายผสมของไอโซออก

แทนกับโทลูอิน น้ำมันเบนซิน และน้ำมันเครื่อง ดังรายละเอียดการทดลองในหัวข้อ 1.3.14 ได้ผลการทดลองกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การบวมพองกับอัตราส่วนการเบลนดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด NBR/ENR/PP ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 38



รูปที่ 38 เปอร์เซนต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนดต่างๆ

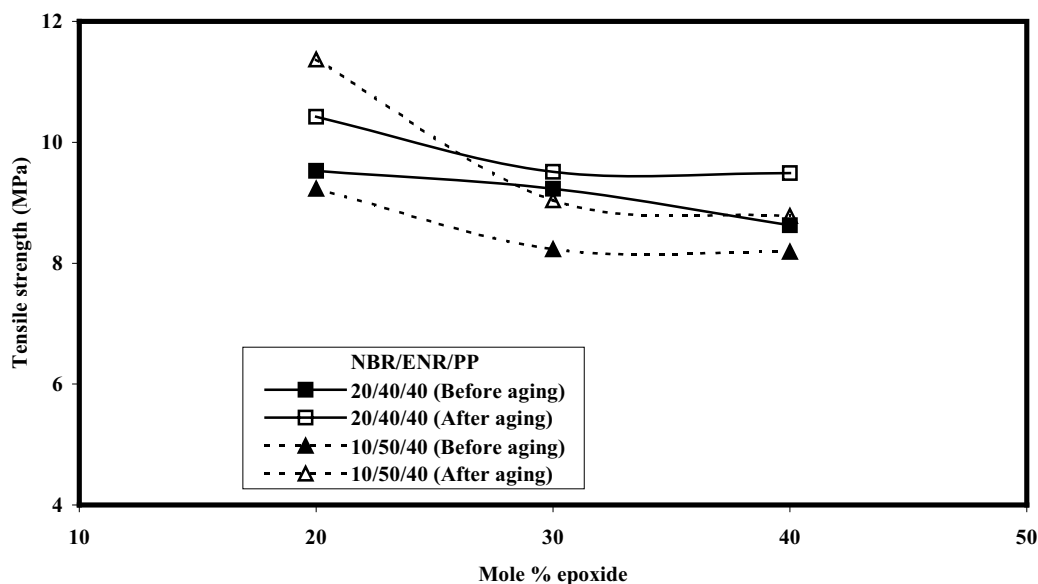
จากรูปที่ 38 พบว่าความต้านทานต่อตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด คือ สารละลายผสมระหว่างไอโซออกเทนต่อโทลูอิน น้ำมันเบนซินและน้ำมันเครื่อง ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด NBR/ENR/PP มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซค์ กล่าวคือมีปริมาณหรือระดับการบวมพองเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซค์ หรือการบวมพองจะลดลงตามการเพิ่มปริมาณยางไนไตรล์ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซค์ทำให้ค่าความต้านทานต่อตัวทำละลายของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายมีแนวโน้มลดลง เมื่อพิจารณาเปอร์เซนต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด พบว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีความต้านทานต่อน้ำมันเครื่องมากที่สุด เนื่องจากน้ำมันเครื่องมีสภาพขี้ด่ำที่สุด ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ซึ่งมีหมู่อีพอกไซค์และหมู่อะคริไลไนไตรล์ ที่มีสภาพความเป็นขี้ดในโมเลกุลเกิดการบวมพองได้น้อย

2.5 ศึกษาอิทธิพลชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติก วัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP

เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางไนไตรล์ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 30 และ 40 โมลเปอร์เซ็นต์ และพอลิโพรไพลีน (NBR/ENR-30/PP และ NBR/ENR-40/PP) เพื่อเปรียบเทียบกับการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ (คือ NBR/ENR-20/PP) จากหัวข้อ 2.3 โดยใช้สารเคมีดังตารางที่ 8 และวิธีการผสมดังข้อ 1.3.6 โดยเลือกอัตราส่วน NBR/ENR/PP ที่ให้สมบัติเชิงกลดี คือที่ 20/40/40 และ 10/50/40 หลังจากนั้นทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก แล้วทำการทดสอบสมบัติได้ผลการทดลองดังนี้

2.5.1 สมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP เมื่อแปรชนิดยางธรรมชาติอีพอกไซด์

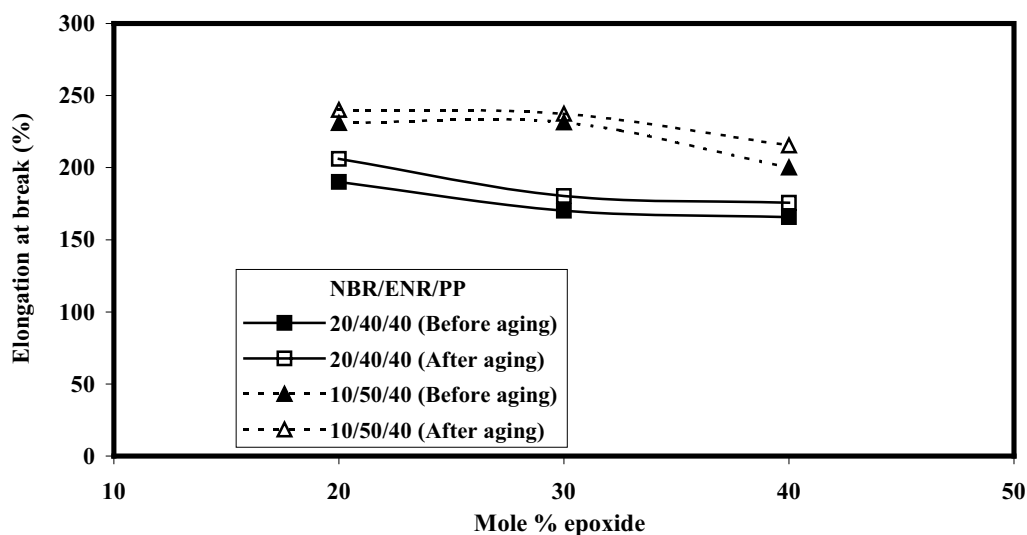
ขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยเครื่องฉีดพลาสติกตามหัวข้อ 1.3.8 แล้วตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติตามข้อ 1.3.9 ได้ผลการทดลองความต้านทานต่อแรงดึงก่อนและหลังบ่มแรงของการใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ชนิดต่างๆแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่แปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 39



รูปที่ 39 ความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่แปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

จากรูปที่ 39 พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP มีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณหมู่อีพอกไซด์ทั้งก่อนและหลังการบ่มแรง เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 20 เปอร์เซนต์โมล ยังคงมีพันธะคู่ในโมเลกุลสูงกว่า ทำให้เกิดการเชื่อมโยง (crosslink) ได้มากกว่า ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงกว่า เป็นผลให้มีความต้านทานต่อแรงดึงสูง นอกจากนี้ Davey *et al.* (1983) พบว่ายาง ENR ที่ระดับโมลเปอร์เซนต์อีพอกไซด์ประมาณ 20 % จะมีการเกิดผลึกเมื่อยืดได้สูงที่สุด และการเกิดผลึกจะลดลงเมื่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์มากขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของแรงดึงดูดระหว่างหมู่ที่มีขั้วสูงขึ้น จึงขัดขวางการจัดเรียงตัวเพื่อเกิดผลึกของ ENR และพบว่าการบ่มแรงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงขึ้น เนื่องจากการวัลคาไนซ์ที่ไม่สมบูรณ์ของเฟสยางไนไตรล์การอบจะทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ต่อ ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้น

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่แปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 40

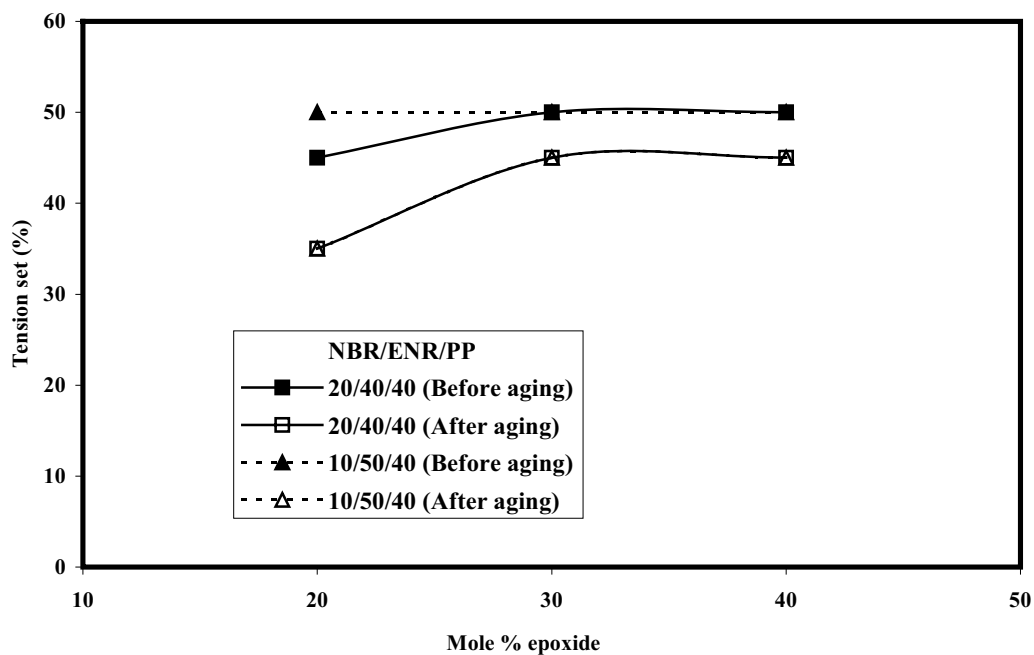


รูปที่ 40 ความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่แปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

จากรูปที่ 40 พบว่าความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ เนื่องจากการเพิ่มปริมาณหมู่อีพอกไซด์ทำให้โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ยากขึ้นเนื่องจากระดับอันตรกิริยาระหว่างหมู่ที่มีขั้วสูงขึ้น ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จึงมีความสามารถในการยืดลดลง และพบว่าที่อัตราส่วนของ NBR/ENR/PP เท่ากับ 10/50/40 มีค่าความสามารถในการยืดสูงกว่าที่อัตราส่วนของ NBR/ENR/PP เท่ากับ 20/40/40 เนื่องจากที่อัตราส่วน 10/50/40 มีส่วนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในรูปที่ 29 คือความสามารถในการยืดเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 20 โมลเปอร์เซนต์สามารถตกผลึกได้ เมื่อยืดจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวกันภายใน

ในโมเลกุล ทำให้เทอร์โมพลาสติกที่สัดส่วน 10/50/40 มีความสามารถในการยืดสูงกว่า และพบว่าความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์หลังการบ่มแรงสูงกว่าก่อนบ่มแรง

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการคืนตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่แปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 41 พบว่าค่า Tension set ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 20 เปอร์เซนต์โมล จะมีค่าต่ำที่สุด และมีค่าไม่เกิน 50 % จากงานวิจัยของ Coran (2003) ระบุว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีค่า Tension set น้อยกว่า 50 % จะมีคุณสมบัติเป็นยางที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิการใช้งาน แสดงว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้มีคุณสมบัติการเป็นยางดี และพบว่าความสามารถในการคืนตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์หลังจากผ่านการบ่มแรงมีค่าสูงกว่าก่อนการบ่มแรง ซึ่งมีเหตุผลเช่นเดียวกับความต้านทานต่อแรงดึง คือ มีพันธะเชื่อมโยงภายในโมเลกุลเพิ่มขึ้น และยาง ENR-20 ให้สมบัติความเป็นยางที่อุณหภูมิห้องดีที่สุด



รูปที่ 41 ความสามารถในการคืนตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่แปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

2.5.2 สมบัติทางรีโอโลยีของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP

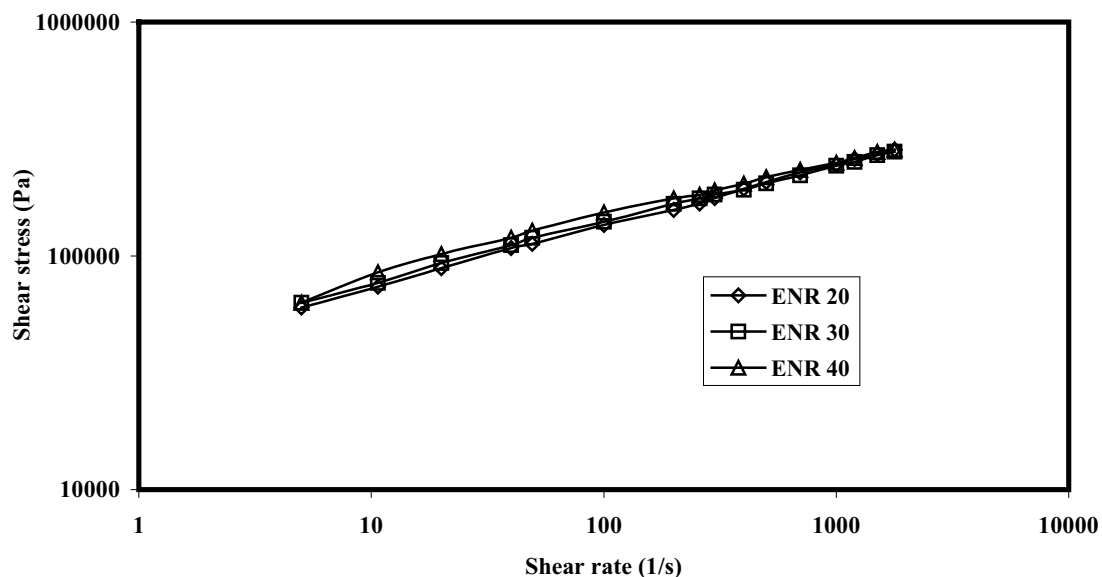
เมื่อใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ต่างชนิดกัน

ทำการทดสอบสมบัติทางรีโอโลยีของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และตั้งค่าอัตราการเฉือนในช่วง $5 - 1780 \text{ s}^{-1}$ โดยใช้คายที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ความยาว 32 มิลลิเมตร และมุมไหลเข้า 90 องศา ทดสอบเปรียบเทียบสมบัติทางรีโอโลยีของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์

NBR/ENR/PP ที่ใช้ยางธรรมชาติพอกไซค์ต่างชนิดกัน ในรูปแบบของความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือน (shear rate) กับความเค้นเฉือน (shear stress) และความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือน (shear rate) กับความหนืดเฉือน (shear viscosity) ได้ผลการทดลองดังนี้

2.5.2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือน

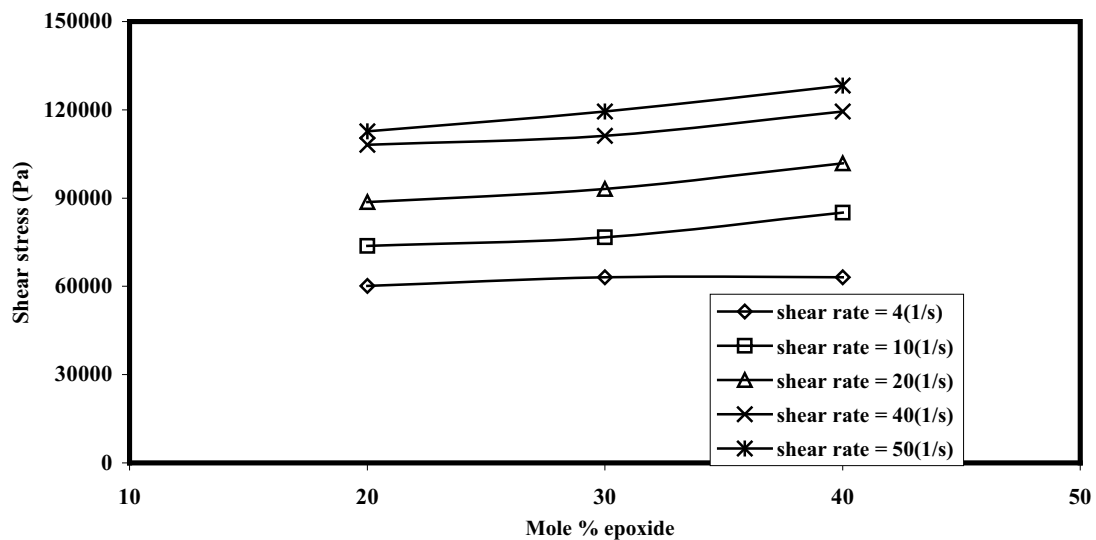
จากการทดลองสามารถเปรียบเทียบค่าความเค้นเฉือนที่อัตราเฉือนต่างๆ ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ยางธรรมชาติพอกไซค์ต่างชนิดกัน ได้ผลความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือนของการไหลของ TPVs ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วน 20/40/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อพอกไซค์ที่ต่างกัน ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 42



รูปที่ 42 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วน 20/40/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่อพอกไซค์ระดับต่างๆ

จากรูปที่ 42 พบว่าค่าความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อพอกไซค์ เพื่อความชัดเจนในการวิเคราะห์สมบัติจึงเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างชนิดยางธรรมชาติพอกไซค์กับความเค้นเฉือน ที่อัตราเฉือนคงที่ ที่ $4-50 \text{ s}^{-1}$ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 43 พบว่าค่าความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อพอกไซค์ในโมเลกุลยาง ENR ที่ใช้ เนื่องจากยางธรรมชาติพอกไซค์มีสภาพขั้วในโมเลกุล การเพิ่มปริมาณหมู่อพอกไซค์ ทำให้ความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น ทำให้ต้องใช้แรงในการผลักดันให้พอลิเมอร์ไหลสูงขึ้น นั่นคือค่าความเค้นเฉือนเพิ่มขึ้นนั่นเอง นอก

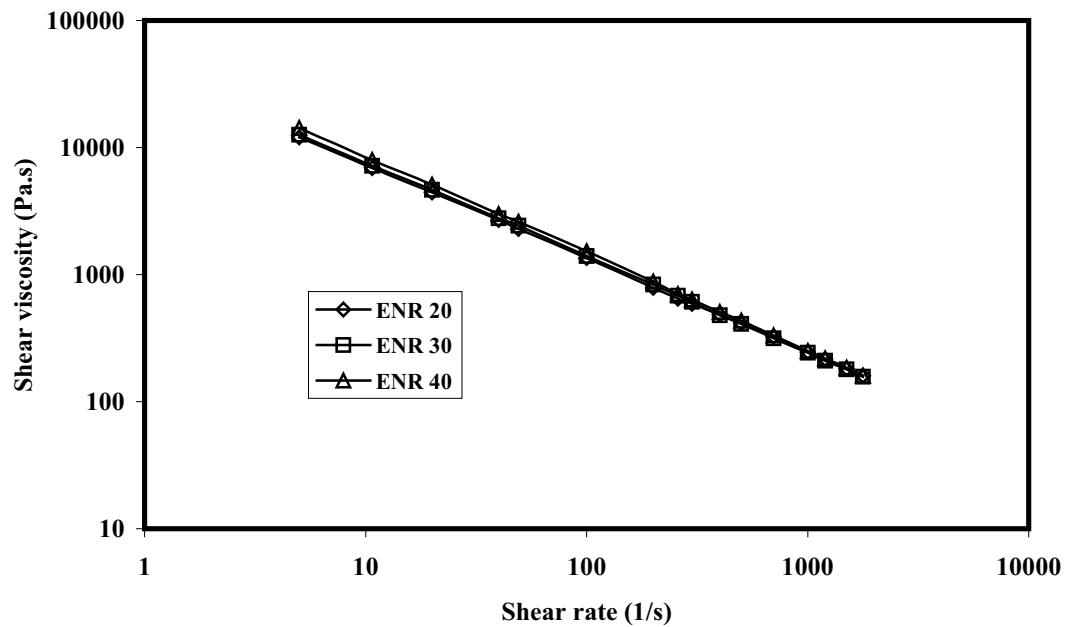
จากการเพิ่มขึ้นของความเค้นเฉือนอาจจะเกี่ยวข้องกับสมบัติทางสัณฐานวิทยาซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป



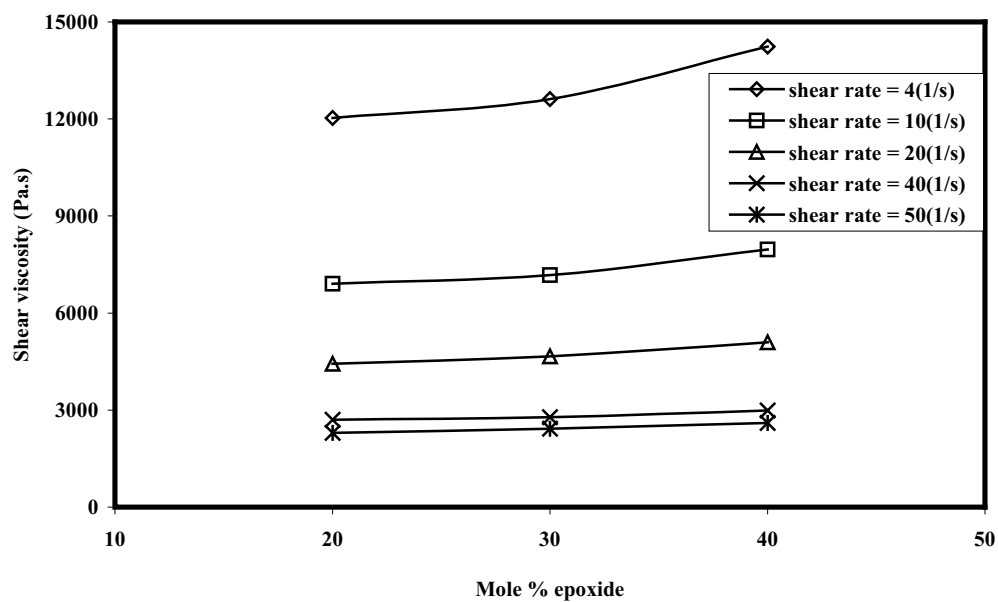
รูปที่ 43 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วน 20/40/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีระดับหมู่ไอพอกไซด์ต่างๆ

2.5.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือนกับความหนืดเฉือน

จากการทดลองสามารถเปรียบเทียบค่าความหนืดเฉือนที่อัตราการเฉือนต่างๆของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ยางธรรมชาติไอพอกไซด์ต่างชนิดกันสามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนกับอัตราการเฉือนของการไหลของ TPVs ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วน 20/40/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่ไอพอกไซด์ที่ต่างกัน ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 44 และ 45 พบว่าค่าความหนืดเฉือนจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไอพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายด้วยเหตุผลเดียวกับกรณีความเค้นเฉือน กล่าวคือ เนื่องจากการเพิ่มของขั้วโมเลกุลยางธรรมชาติไอพอกไซด์ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมากขึ้น และอาจจะมีความสัมพันธ์กับลักษณะทางสัณฐานวิทยา



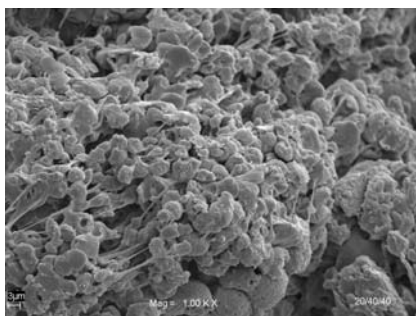
รูปที่ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความหนืดเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วน 20/40/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์ระดับต่างๆ



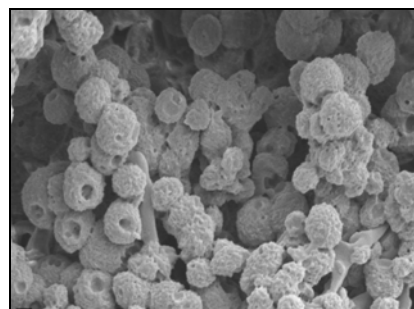
รูปที่ 45 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วน 20/40/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีระดับหมู่เอพอกไซด์ต่างๆ

2.5.3 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP เมื่อแปรชนิดยางธรรมชาติโอพอกไซด์ต่างชนิดกัน

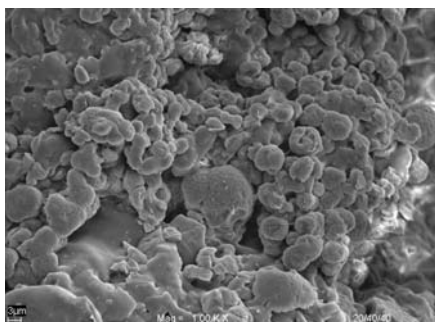
การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยการนำตัวอย่างเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ตามหัวข้อ 1.3.12 ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 46



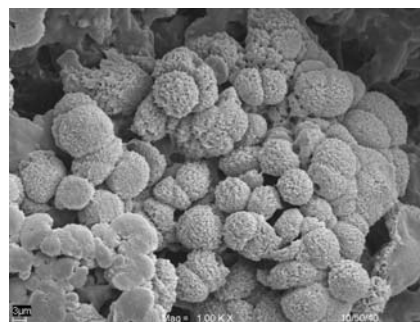
(a) ENR-20 (20/40/40)



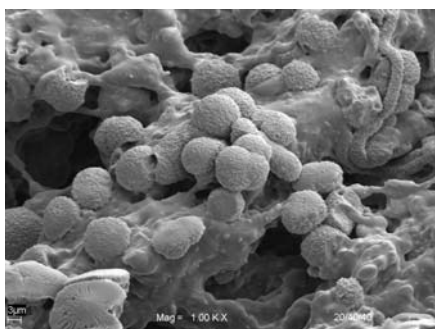
(b) ENR-20 (10/50/40)



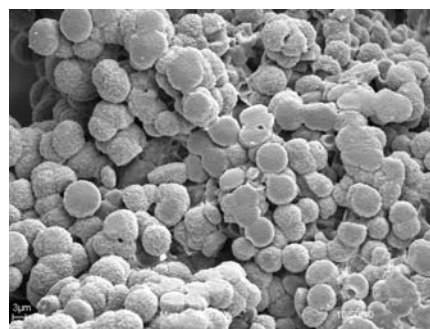
(c) ENR-30 (20/40/40)



(d) ENR-30 (10/50/40)



(e) ENR-40 (20/40/40)



(f) ENR-40 (10/50/40)

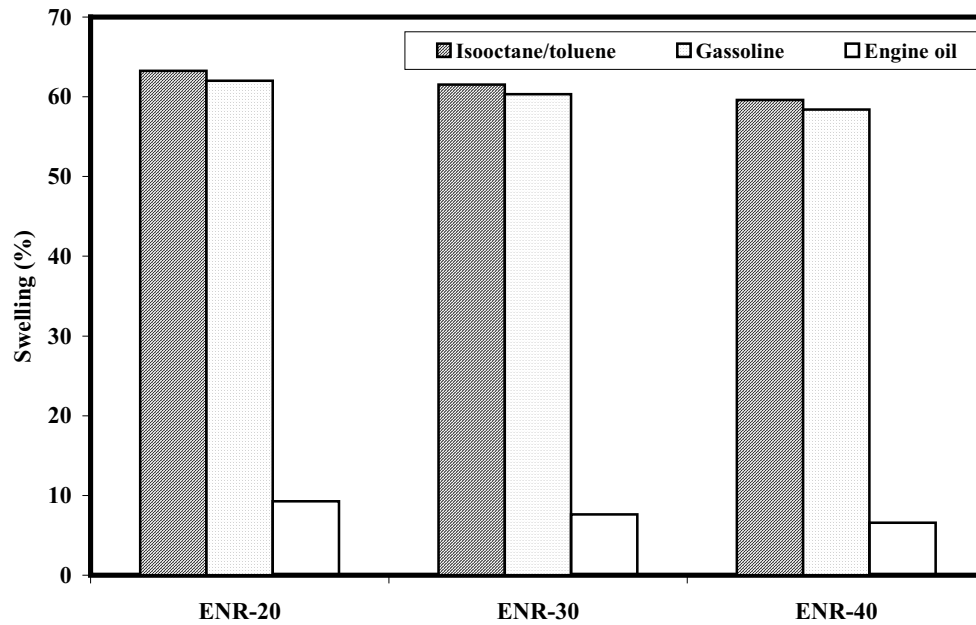
รูปที่ 46 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์

NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 20/40/40 และ 10/50/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีระดับหมู่โอพอกไซด์ต่างๆ

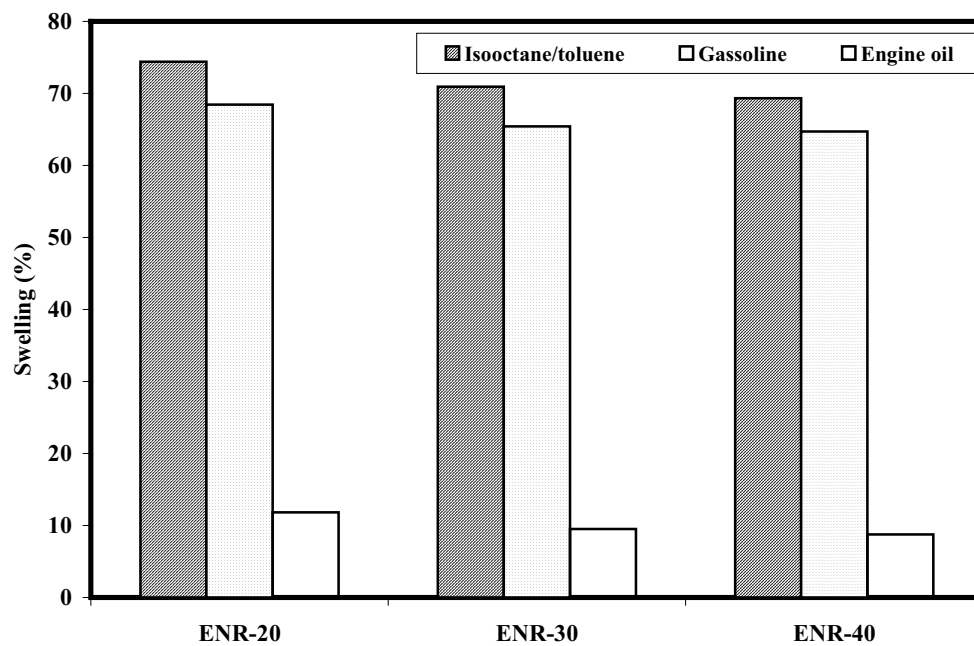
จากรูปที่ 46 พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ อนุภาคของยางวัลคาไนซ์จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่คล้ายคลึงกันแต่จะมีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ ในเฟสต่อเนื่องของพอลิโพรไพลีน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระดับหมู่ไอพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้น เรียงขนาดของอนุภาคยางวัลคาร์ไนซ์ที่กระจายตัวในเฟสพลาสติกจากเล็กไปหาใหญ่ตามลำดับดังนี้ คือ $ENR-20 < ENR-30 < ENR-40$ ทั้งที่อัตราส่วนการเบลนด์ $NBR/ENR/PP = 20/40/40$ (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 4, 5 และ 8 ไมครอน ตามลำดับ) และ $NBR/ENR/PP = 10/50/40$ (ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 5, 7.5 และ 8 ไมครอน ตามลำดับ) ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลคือ ขนาดอนุภาคเล็กให้สมบัติเชิงกลที่ดีและสอดคล้องกับสมบัติการไหล กล่าวคือ อนุภาคขนาดใหญ่ทำให้เกิดการขัดขวางการไหล จะทำให้ความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนที่อัตราเฉือนเดียวกันสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อความลำบากในการแปรรูปด้วยกระบวนการหลอม เช่น การฉีด และการเอ็กทรูดซ์ เป็นต้น

2.5.4 ความต้านทานต่อตัวทำละลายของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ $NBR/ENR/PP$ เมื่อใช้ยางธรรมชาติไอพอกไซค์ต่างชนิดกัน

ผลการทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลายในรูปแบบการบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ $NBR/ENR/PP$ ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 20/40/40 และ 10/50/40 โดยใช้ยาง ENR ที่มีระดับหมู่ไอพอกไซค์ต่างๆ โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 471 (2000) ดังรายละเอียดการทดลองในหัวข้อ 1.3.14 ได้ผลการทดลองความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การบวมพองกับปริมาณหมู่ไอพอกไซค์ของยาง ENR ที่ใช้ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 47 และ 48 พบว่าความต้านทานต่อตัวทำละลายของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณหมู่ไอพอกไซค์ กล่าวคือมีระดับการบวมพองลดลง เนื่องจากสภาพความเป็นขั้วของโมเลกุล ยางธรรมชาติไอพอกไซค์ที่มีปริมาณหมู่ไอพอกไซค์เพิ่มขึ้น ระดับหรือปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลก็จะลดลง ทำให้สามารถต้านทานต่อตัวทำละลายได้ดีขึ้น และพบว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีความต้านทานการบวมพองในน้ำมันเครื่องได้ดี เนื่องจากน้ำมันเครื่องโมเลกุลมีสภาพขั้วต่ำ ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ซึ่งมีสภาพความเป็นขั้วเกิดการบวมพองน้อย



รูปที่ 47 เปอร์เซ็นต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 20/40/40 ใช้อย่าง ENR ที่มีระดับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ

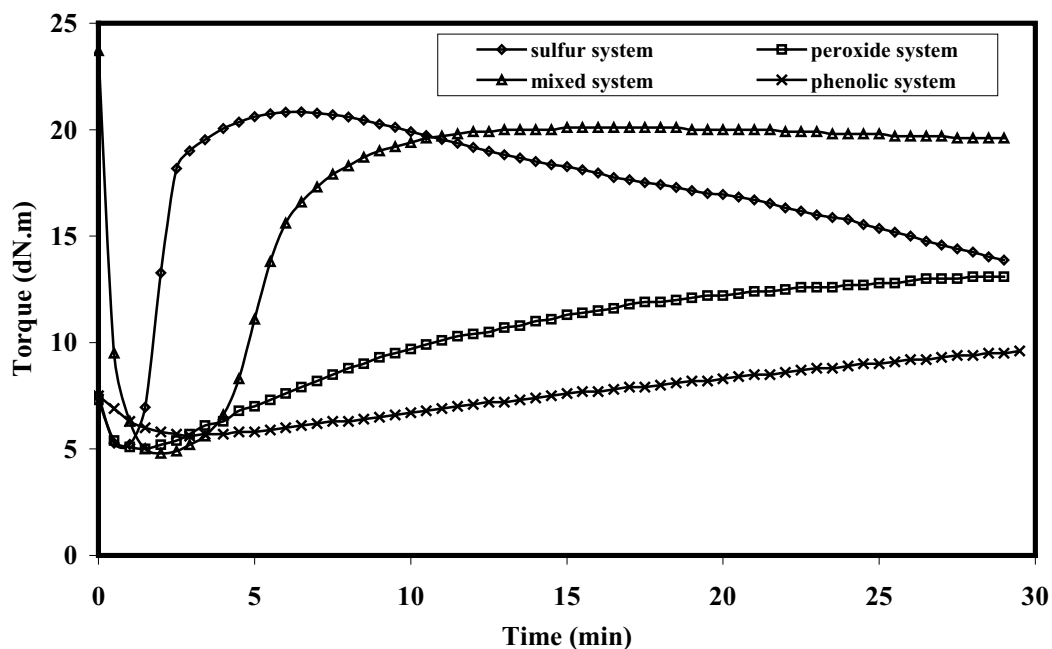


รูปที่ 48 เปอร์เซ็นต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนการเบลนด์ 10/50/40 ใช้อย่าง ENR ที่มีระดับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ

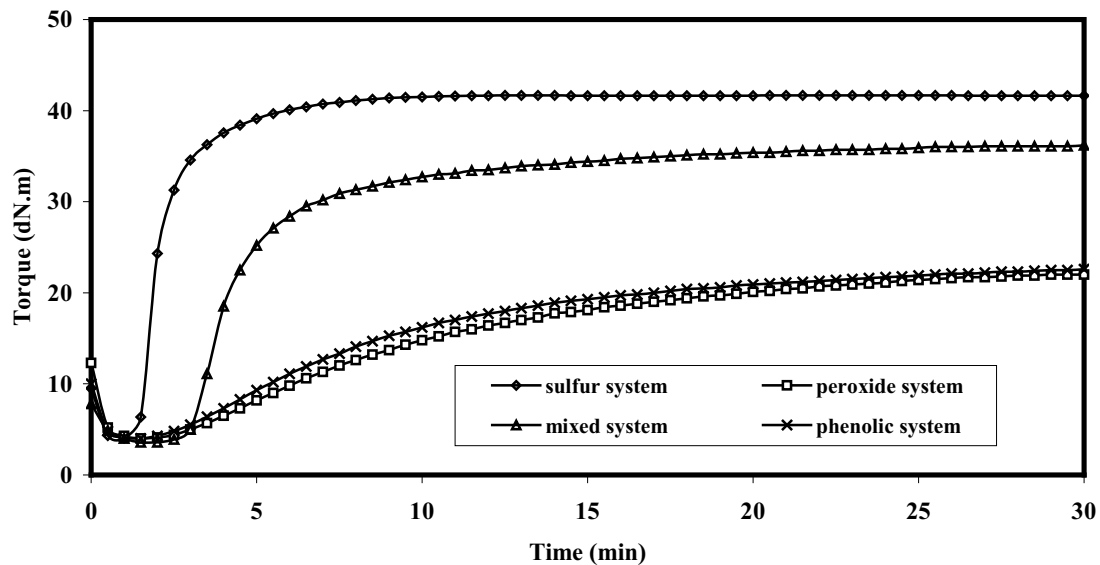
2.6 การศึกษาอิทธิพลระบบการวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP

2.6.1 การทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์

นำยางคอมปาวด์ที่เตรียมโดยใช้สารเคมีดังตารางที่ 9 ทำการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่อง ODR 2000 เพื่อสังเกตลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติอีพอกไซค์ (ENR-20) และยางไนไตรล์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกันโดยตั้งอุณหภูมิในการทดสอบ 160 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทดสอบ 30 นาที ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 49 และ 50 จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาในรูปที่ 49 และ 50 สามารถหาค่าทอร์กสูงสุด (M_H), ทอร์กต่ำสุด (M_L), ผลต่างของทอร์ก ($M_H - M_L$), เวลาสกอช (scorch time, t_{s1}), เวลาวัลคาไนซ์ (cure time, t_{c90}) และดัชนีอัตราในการวัลคาไนซ์ (cure rate index, CRI) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 13 และ 14



รูปที่ 49 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาของการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ



รูปที่ 50 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาของการวัลคาไนซ์ยางไนไตรล์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ

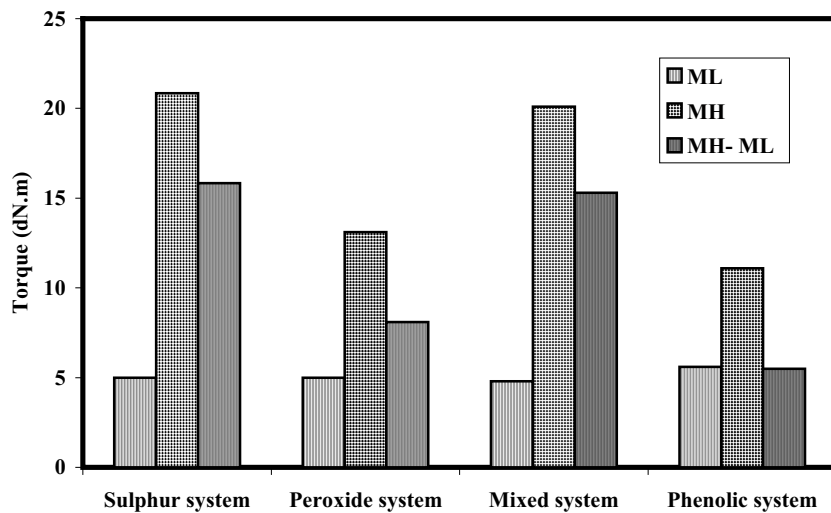
ตารางที่ 13 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ

Vulcanization Systems	Properties					
	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	ts_1 (min)	tc_{90} (min)	CRI (min ⁻¹)
Sulphur system	5	20.84	15.84	1.38	3.31	51.81
Peroxide system	5	13.1	8.1	3.29	21.22	5.58
Mixed system	4.8	20.1	15.3	3.35	8.15	20.83
Phenolic system	5.6	11.1	5.5	9.27	38.56	3.41

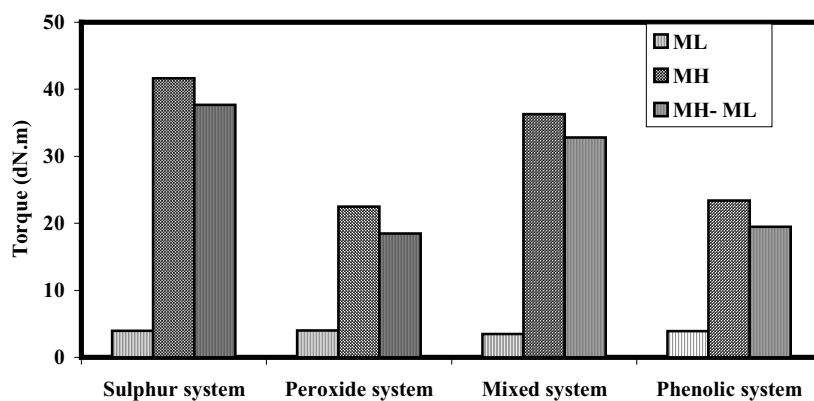
ตารางที่ 14 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางไนไตรล์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ

Vulcanization Systems	Propertie					
	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	$M_H - M_L$ (dN.m)	ts_1 (min)	tc_{90} (min)	CRI (min ⁻¹)
Sulphur system	3.96	41.65	37.69	1.41	4.24	35.34
Peroxide system	4	22.5	18.5	2.5	21.35	5.31
Mixed system	3.5	36.3	32.8	2.5	10.45	12.58
Phenolic system	3.9	23.4	19.5	2.3	22.27	5.01

จากข้อมูลในตารางที่ 13 และ 14 นำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และความแตกต่างของทอร์กทั้งสองของยางคอมปาวด์ทั้งสองชนิดได้ดังรูปที่ 51 และ 52 นอกจากนี้ทำการเปรียบเทียบค่า เวลาสกอช เวลาวัลคาไนซ์ และดัชนีอัตราในการวัลคาไนซ์ ของคอมปาวด์ยาง ENR และ NBR ได้ดังรูปที่ 53



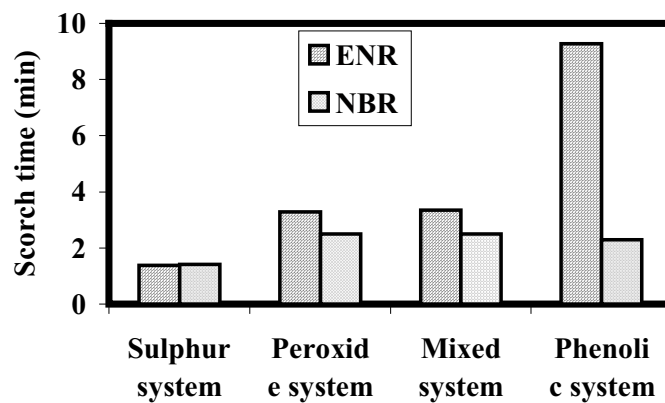
รูปที่ 51 ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และความแตกต่างของทอร์กของยางธรรมชาติอพอกไซค์ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ



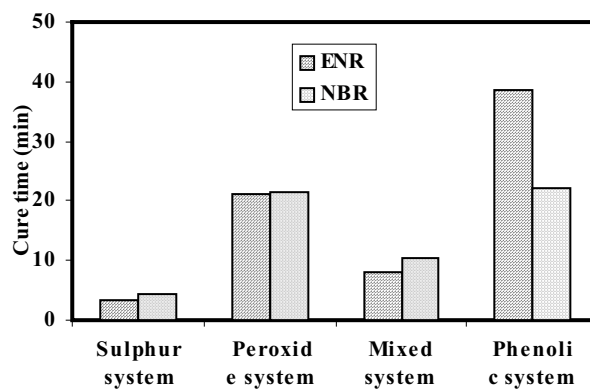
รูปที่ 52 ค่าทอร์กสูงสุด ทอร์กต่ำสุด และความแตกต่างของทอร์กของยางไนไตรล์ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ

จากตารางที่ 13-14 และรูปที่ 51-52 เมื่อเปรียบเทียบค่าทอร์กสูงสุด ค่าทอร์กต่ำสุดและความแตกต่างของทอร์กของยางธรรมชาติอพอกไซค์และยางไนไตรล์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์แตกต่างกัน พบว่าระบบกัมมะถัน มีค่าความแตกต่างของทอร์กสูงสุด รองลงมาคือ ระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งค่าความแตกต่างของทอร์กสูงสุดและทอร์กต่ำสุดจะ

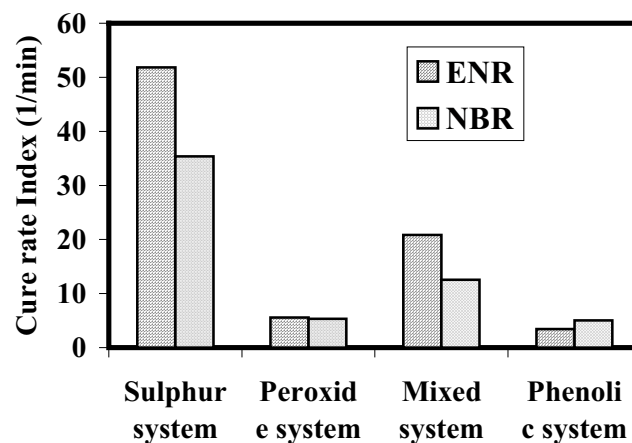
บอกถึงปริมาณพันธะเชื่อมโยงของโมเลกุลยาง นั่นคือ การใช้ระบบก้ำมะถันในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และยางไนไตรล์ โมเลกุลยางจะเกิดพันธะเชื่อมโยงได้มากที่สุด



(a) Scorch time



(b) Cure time



(c) Cure rate index (CRI)

รูปที่ 53 เปรียบเทียบสมบัติวัลคาไนซ์ระหว่างคอมปาวด์ยางไนไตรล์กับยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์แตกต่างกัน (a) Scorch time (b) Cure time และ (c) Cure rate Index

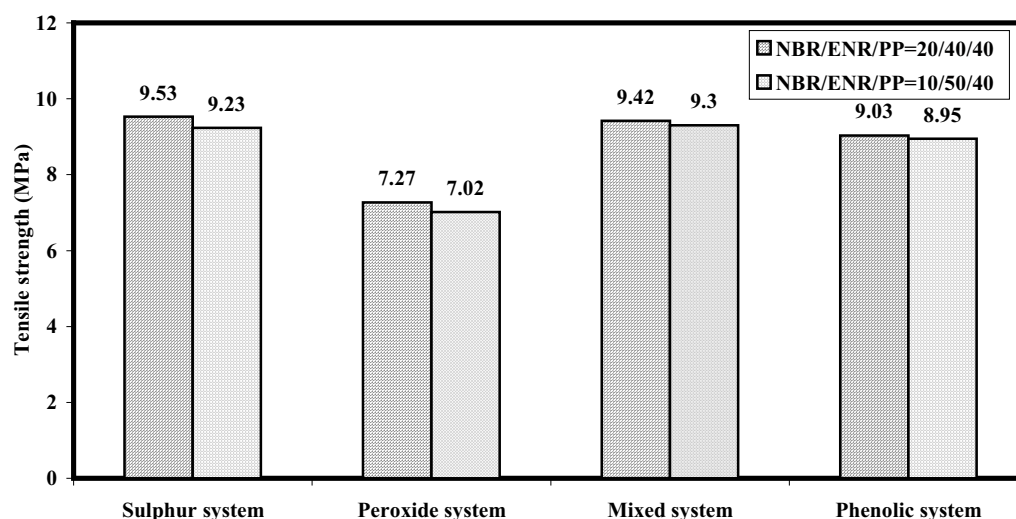
จากรูปที่ 53 เปรียบเทียบระยะเวลาที่สามารถแปรรูปได้ และระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์และยางไนไตรล์ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ พบว่า ระบบฟีนอลิกมีระยะเวลาสูงที่สุด รองลงมาคือ ระบบเปอร์ออกไซด์ ระบบผสม และระบบกำมะถัน ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบดัชนีอัตราการวัลคาไนซ์ พบว่าระบบกำมะถันให้อัตราการวัลคาไนซ์สูงที่สุด รองลงมาคือ ระบบผสม ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบฟีนอลิก ตามลำดับ

2.6.2 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยแปรรูปวัลคาไนซ์

นำสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของยางไนไตรล์ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR-20) และพอลิโพรไพลีน ในตารางที่ 10 และวิธีการผสมดังข้อ 1.3.7.2 เปรียบเทียบสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ ทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก แล้วทำการทดสอบสมบัติได้ผลการทดลองดังนี้

2.6.2.1 สมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ

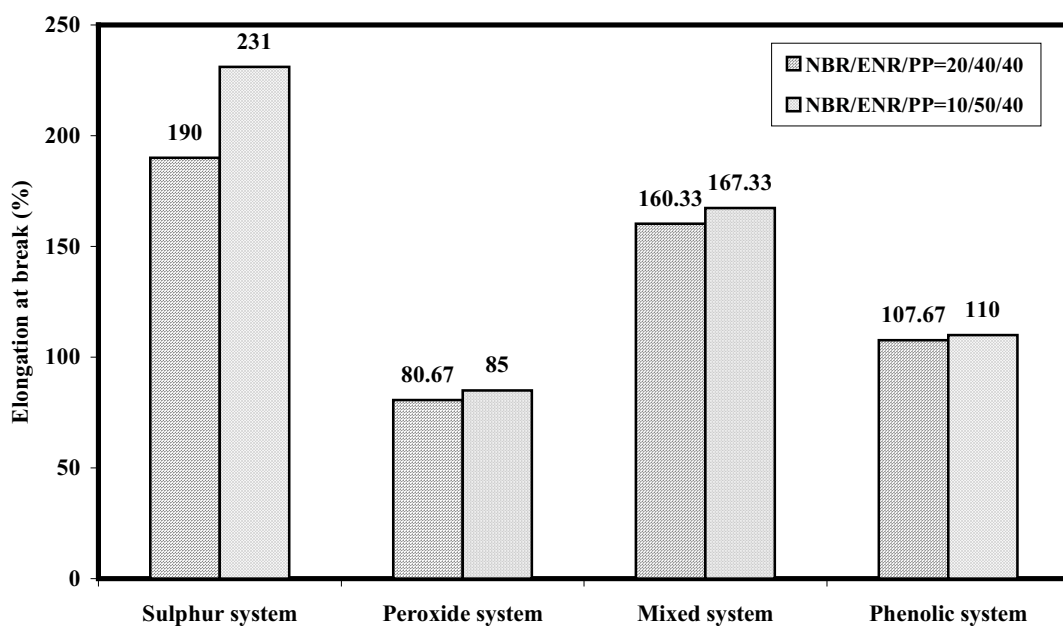
ขึ้นรูปขึ้นทดสอบด้วยเครื่องฉีดพลาสติกตามหัวข้อ 1.3.8 ตั้งขึ้นทดสอบทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติตามข้อ 1.3.9 ได้ผลการทดลองกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากการใช้ระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 54



รูปที่ 54 ความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ

จากรูปที่ 54 พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจะมีค่าสูงกว่าที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ โดยสามารถเรียงค่าความต้านทานต่อแรงดึงจากสูงไปหาลำดับ คือ ระบบกำมะถัน > ระบบผสม > ระบบฟีนอลิก > ระบบเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากระบบที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันเป็นระบบแบบปกติ (Conventional vulcanization system) จะมีการเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslink) แบบพอลิซัลฟิดิก (C-S_x-C) ซึ่งโมเลกุลมีสายโซ่ยาวทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมาก ทำให้ระบบที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจึงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูง

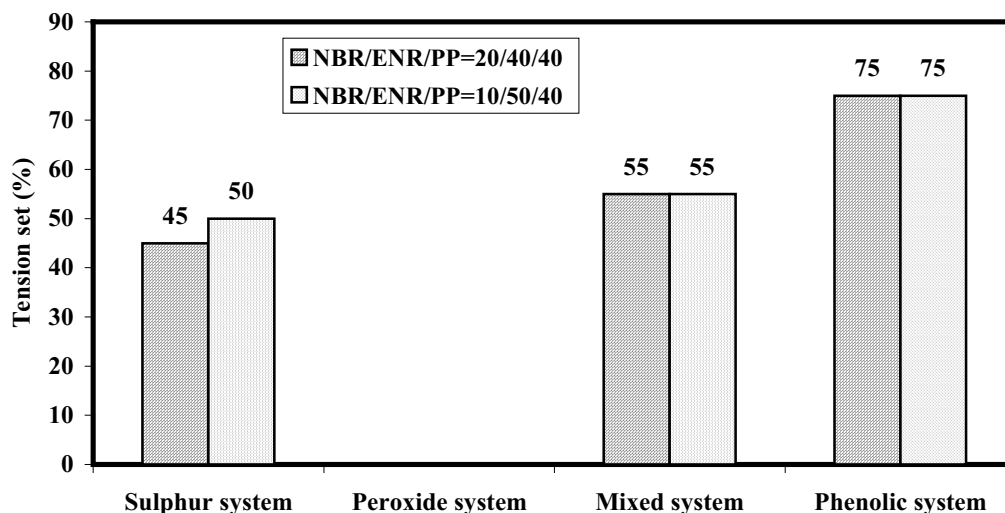
ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ แสดงดังในรูปที่ 55 พบว่าความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจะมีค่าสูงกว่าการที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ดังนั้นจึงสามารถเรียงลำดับความสามารถในการยืดของ TPVs จากสูงไปหาลำดับได้ดังนี้ ระบบกำมะถัน > ระบบผสม > ระบบฟีนอลิก > ระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ



รูปที่ 55 ความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการคืนตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ แสดงในรูปที่ 56 พบว่าความสามารถในการคืนตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจะสามารถคืนตัวได้ดีที่สุด เนื่องจากพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเป็นแบบ C-S_x-C ซึ่งโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายมี

ความยืดหยุ่นสูง ทำให้สามารถคืนตัวได้ดี และพบว่าระบบผสมและระบบฟีนอลิกมีค่า Tension set > 50 % และระบบเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถทดสอบได้ เนื่องจากมีความสามารถในการยืดน้อยกว่า 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่ง Coran (2003) ระบุว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีค่า Tension set น้อยกว่า 50 % จะมีคุณสมบัติเป็นยางที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิการใช้งาน แสดงว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมโดยระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์มีคุณสมบัติการเป็นยางที่ไม่ดี



รูปที่ 56 ความสามารถในการคืนตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ

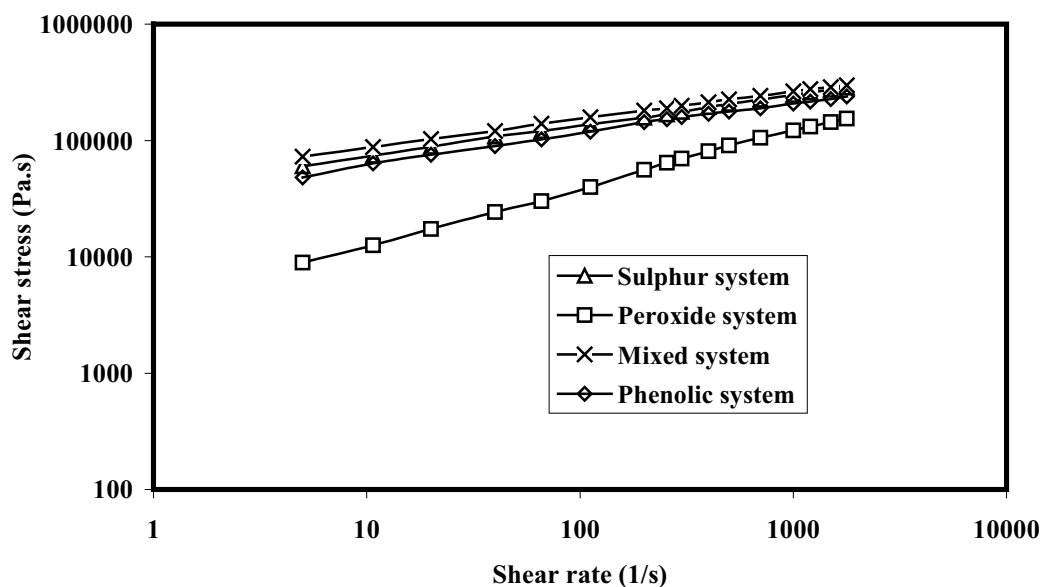
2.6.2.2 สมบัติทางรีโอโลยีของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

ทดสอบเปรียบเทียบสมบัติทางรีโอโลยีของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบคาปิลลารี ตามหัวข้อ 1.3.11 ได้ผลการทดลองดังนี้

2.6.2.2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือนกับความเค้นเฉือน

จากการทดลองสามารถเปรียบเทียบค่าความเค้นเฉือนที่อัตราการเฉือนต่างๆ ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ ได้ผลความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 57 พบว่าเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น ค่าความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาที่อัตราการเฉือนเดียวกัน พบว่าค่าความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์สามารถเรียงจากสูงไปหาค่าคือ ระบบผสม > ระบบกำมะถัน > ระบบฟีนอลิก > ระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ การวัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ให้ค่า

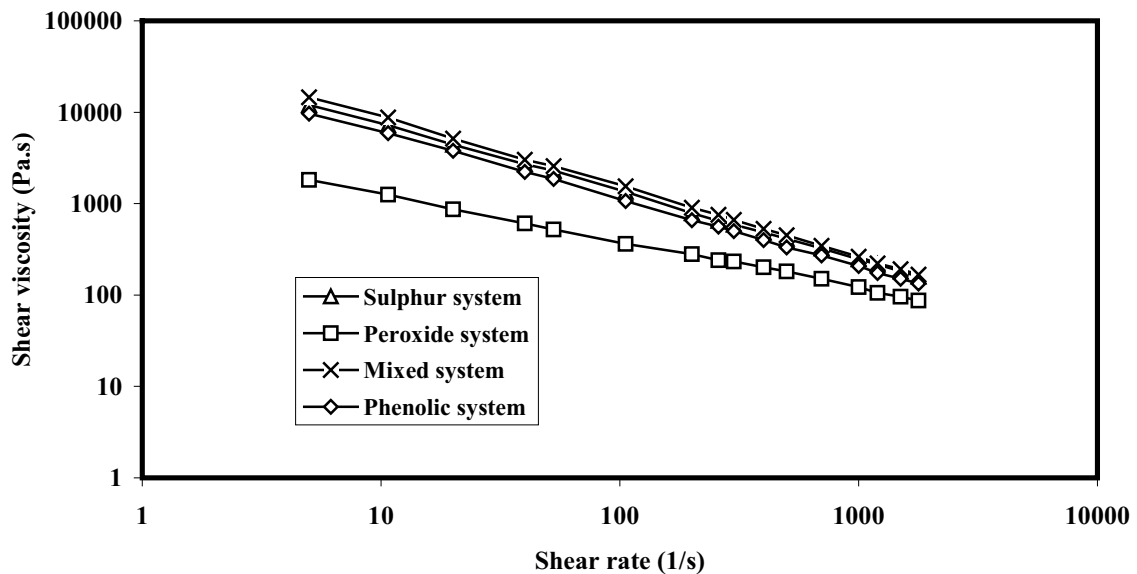
ความเค้นเฉือนต่ำที่สุด เนื่องจากการวัลคาไนซ์เป็นแบบไดนามิกส์ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นขณะที่มีแรงเฉือนสูงและอุณหภูมิสูง อาจทำให้การเกิดอนุมูลอิสระที่ไปมีผลต่อทำให้เกิดการเสื่อมสภาพหรือการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิโพรไพลีนควบคู่กับการเกิดการวัลคาไนซ์ ทำให้ TPVs มีความแข็งแรงน้อย จึงให้สมบัติการไหลต่ำที่สุด ส่วนเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบผสมจะมีการใช้ทั้งกำมะถันและเปอร์ออกไซด์เป็นสารวัลคาไนซ์ ทำให้ประสิทธิภาพการเชื่อมโยงในเฟสของอีลาสโตเมอร์มีสูงขึ้น โดยมีการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยพันธะเคมี เช่น C-C, C-S-C และ C-S_x-C ส่งผลต่อการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟสของยางกับพลาสติกสูง นอกจากนี้ในระบบดังกล่าวจะมีการเสื่อมสภาพของพอลิโพรไพลีนอันเนื่องมาจาก เปอร์ออกไซด์น้อยกว่าในระบบที่ใช้เปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว ทำให้มีความต้านทานต่อการไหลมากขึ้น สำหรับเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบฟีนอลิก พบว่าให้ค่าความเค้นเฉือนใกล้เคียงกับระบบกำมะถัน



รูปที่ 57 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราการเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เตรียมจากระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ และที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP= 20/40/40

2.6.2.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเฉือนกับความหนืดเฉือน

จากการทดลองสามารถเปรียบเทียบค่าความหนืดเฉือนที่อัตราการเฉือนต่างๆ ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบต่างๆ ได้ผลความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเฉือนกับความหนืดเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ ได้ดังรูปที่ 58

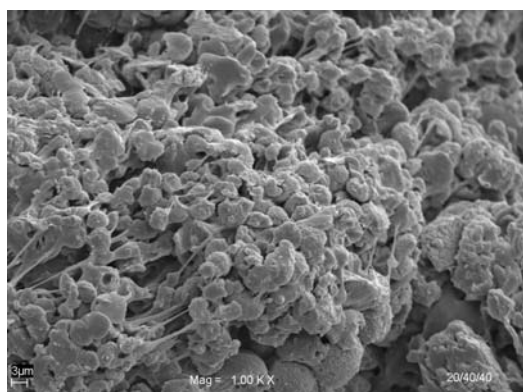


รูปที่ 58 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเนื่องกับอัตราการเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เตรียมจากระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ และที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP= 20/40/40

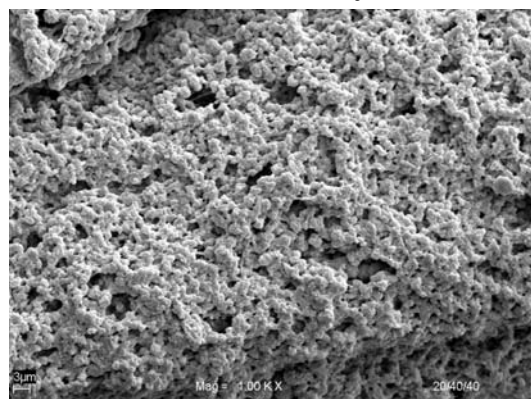
จากรูปที่ 58 พบว่าเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น ค่าความหนืดเนื่องของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะลดลง และเมื่อพิจารณาที่อัตราการเฉือนเดียวกัน พบว่าค่าความหนืดเนื่องของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบผสมมีค่าสูงที่สุด รองลงมาคือ ระบบกำมะถัน ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งอธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกับค่าความเค้นเฉือน

2.6.2.3 สันฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

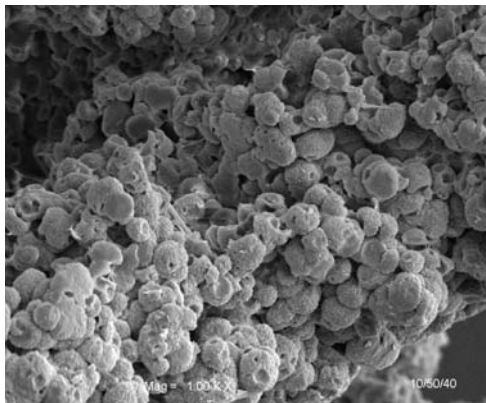
การศึกษาลักษณะทางสันฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยมีขั้นตอนการตรวจสอบดังรายละเอียดในหัวข้อ 1.3.12 โดยการนำตัวอย่างเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้ไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ได้ผลแสดงดังในรูปที่ 59 และ 60



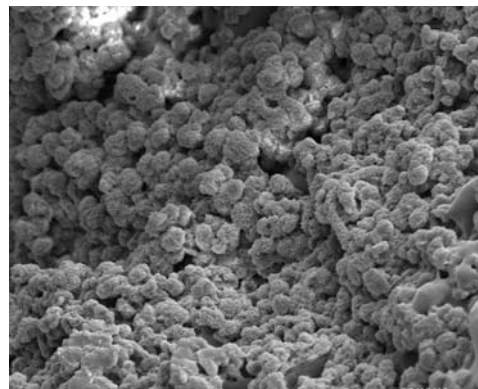
(a) Sulphur system



(b) Peroxide system

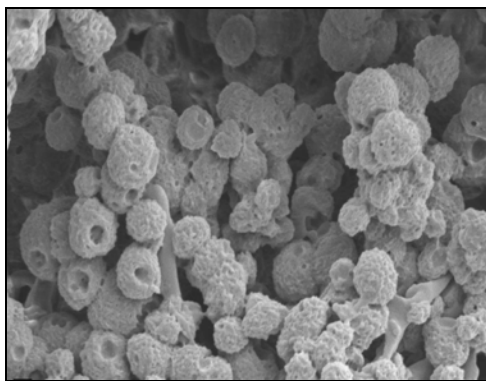


(c) Mixed system

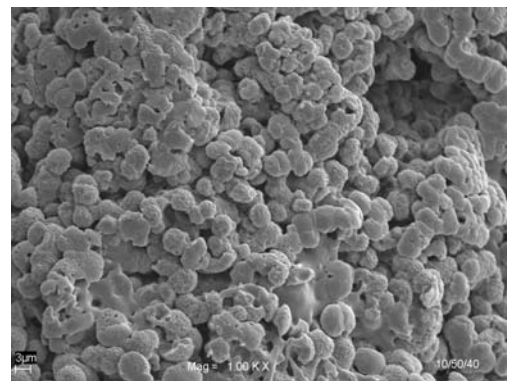


(d) Phenolic system

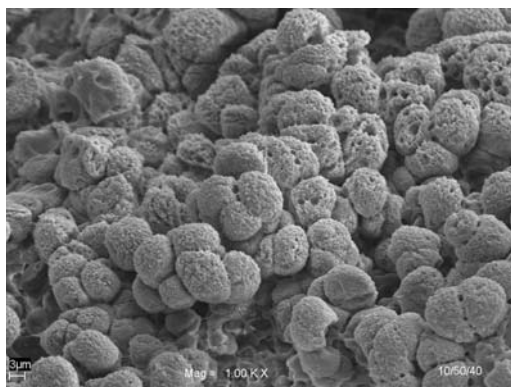
รูปที่ 59 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน และใช้อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP= 20/40/40



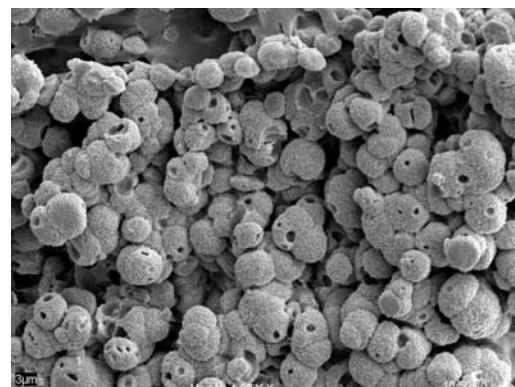
(a) Sulphur system



(b) Peroxide system



(c) Mixed system



(d) Phenolic system

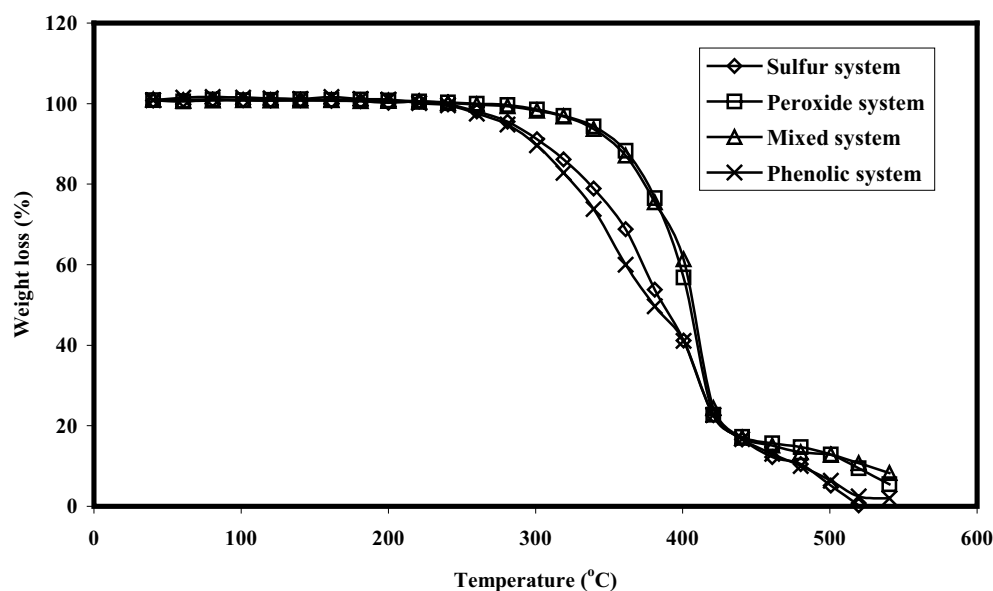
รูปที่ 60 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน และใช้อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP= 10/50/40

จากรูปที่ 59 และ 60 พบว่าสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน อนุภาคยางจะมีลักษณะเป็นก้อนกลม กระจายเป็น อนุภาคเล็กๆ อยู่ในเฟสของพลาสติกที่เป็นเฟสต่อเนื่อง สามารถเรียงขนาดอนุภาคเฉลี่ยตาม ระบบที่ใช้ในการวัลคาไนซ์จากขนาดเล็กไปหาใหญ่ได้ตามลำดับดังนี้ ระบบเปอร์ออกไซด์ < ระบบ ฟีนอลิก < ระบบกำมะถัน < ระบบผสม โดยในแต่ละระบบจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของยางเท่ากับ 1, 3, 4 และ 4.5 ไมครอน ตามลำดับ (ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP = 20/40/40) และมีขนาด อนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 4, 8, 8.5 และ 9 ไมครอนตามลำดับ (ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP = 10/50/40) ซึ่งพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยเหล่านี้จะสอดคล้องกับสมบัติการไหลของ TPVs แต่ในกรณี การใช้ระบบเปอร์ออกไซด์จะให้สมบัติเชิงกลที่ไม่ดีถึงแม้ขนาดอนุภาคยางจะมีขนาดเล็ก ซึ่งอาจ เนื่องจากการเสื่อมสภาพของพอลิโพรไพลีนดังได้อธิบายไว้แล้ว

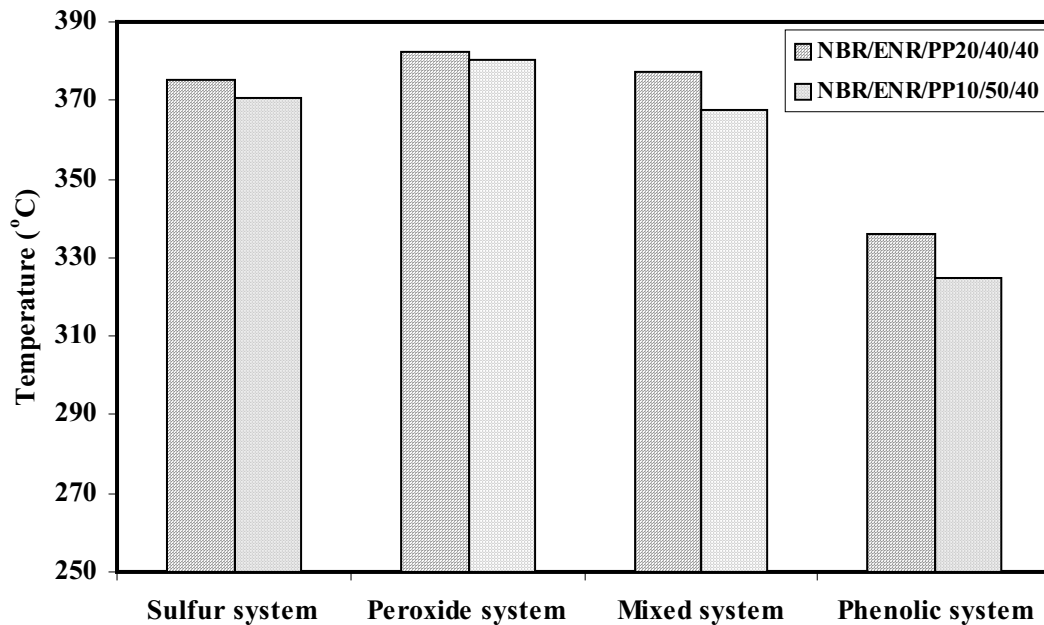
2.6.2.4 สมบัติด้านความร้อนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์

NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

จากการศึกษาสมบัติด้านความร้อนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ที่เตรียมจากระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน ด้วยเทคนิค TGA โดยมีขั้นตอนการทดลอง ในหัวข้อ 1.3.13 ได้ผลแสดงดังในรูปที่ 61 และคำนวณค่าอุณหภูมิการสลายตัวได้ดังรูปที่ 62



รูปที่ 61 ตัวอย่างเทอร์โมแกรมของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ และใช้อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP= 20/40/40

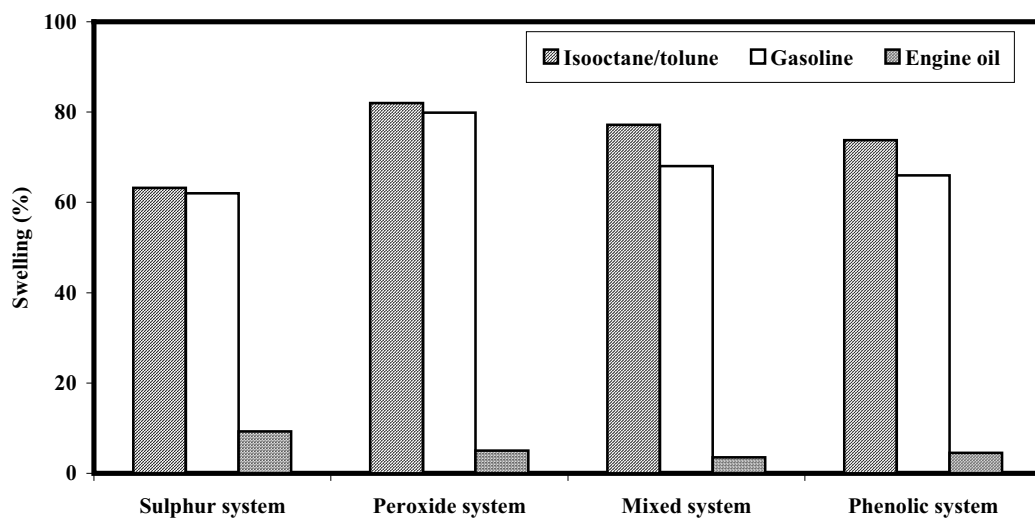


รูปที่ 62 อุณหภูมิการสลายตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ ที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP= 20/40/40 และ 10/50/40

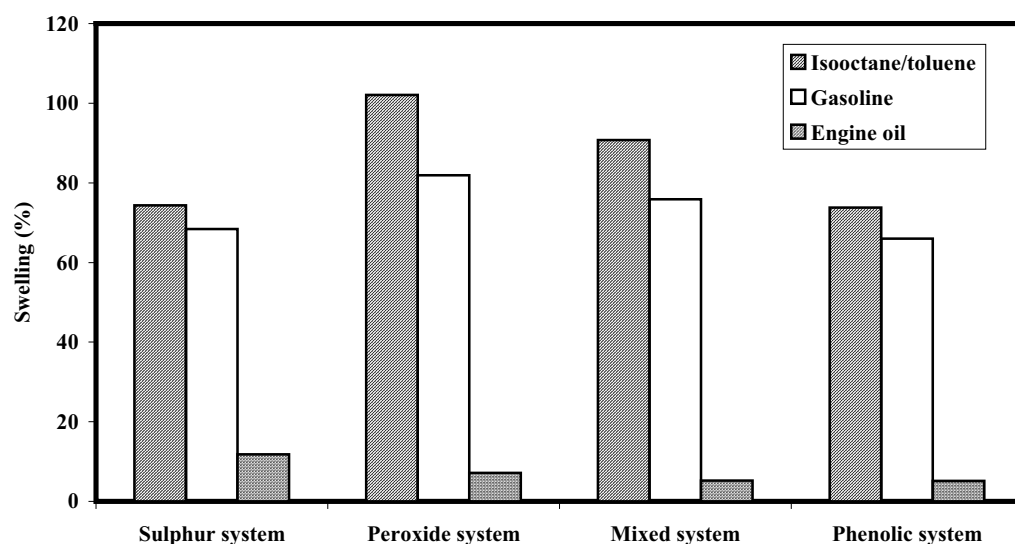
จากรูปที่ 61 และ 62 พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบเปอร์ออกไซด์จะมีค่าสูงที่สุด เนื่องจากพันธะการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของระบบเปอร์ออกไซด์เป็นแบบ -C-C- ทำให้ระบบเปอร์ออกไซด์สามารถทนความร้อนได้สูง เนื่องจากพลังงานพันธะ -C-C- มีพลังงานพันธะสูงกล่าวคือ มีค่าพลังงานการสลายพันธะ 80 kcal/mol ส่วนการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันมีค่าอุณหภูมิการสลายตัวต่ำกว่าระบบเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากการมีพันธะ -C-S-C- ซึ่งมีพลังงานพันธะ 74 kcal/mol นอกจากนี้ยังมีพันธะ -C-S-C- (74 kcal/mole) พันธะ -C-S-S-C- (74 kcal/mole) พันธะ -C-S-S-S-C- (54 kcal/mole) และ พันธะ -C-S-S-S-S-C- (34 kcal/mole) (Francis, 2005) เมื่อพิจารณาระบบฟีนอลิกซึ่งพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเป็นแบบ -O-O- มีพลังงานพันธะต่ำกว่ากรณีพันธะของกำมะถันจึงทำให้ระบบฟีนอลิกสามารถทนความร้อนได้ต่ำสุด ดังนั้นจึงสามารถเรียงลำดับความสามารถทนต่อความร้อนของ TPVs จากสูงไปหาต่ำได้ดังนี้ ระบบเปอร์ออกไซด์ > ระบบผสม > ระบบกำมะถัน > ระบบฟีนอลิก ตามลำดับ และพบว่าที่อัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP เท่ากับ 20/40/40 มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าที่อัตราส่วน 10/50/40 เนื่องจากการมียางธรรมชาติฟอกโซลในปริมาณต่ำกว่า ทำให้มีส่วนของพันธะคู่ที่ไวต่อการออกซิเดชันเหลืออยู่ในปริมาณต่ำกว่า ดังนั้นเมื่อปริมาณยางธรรมชาติฟอกโซลเพิ่มขึ้นอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวจึงลดลง

2.6.2.5 สมบัติด้านความต้านทานต่อตัวทำละลายของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด NBR/ENR/PP โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

ผลการทดสอบความต้านทานต่อตัวทำละลาย (solvent resistance) ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด NBR/ENR/PP ที่เตรียมจากระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน ในรูปแบบระดับการบวมพอง (% swelling) โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 471 (2000) ดังรายละเอียดการทดลองในหัวข้อ 1.3.14 ได้ผลการทดลองความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การบวมพองกับระบบการวัลคาไนซ์ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ได้ดังรูปที่ 63 และ 64



รูปที่ 63 เปอร์เซ็นต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ ที่อัตราส่วนการเบลนด NBR/ENR/PP = 20/40/40



รูปที่ 64 เปอร์เซ็นต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากระบบวัลคาไนซ์ต่างๆ ที่อัตราส่วนการเบลนด NBR/ENR/PP = 10/50/40

จากรูปที่ 63 และ 64 พบว่าความต้านทานต่อตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด คือ สารผสมระหว่าง ไอโซออกเทนต่อโทลูอิน น้ำมันเบนซินและน้ำมันเครื่อง ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์สามารถต้านทานต่อตัวทำละลายได้ดีที่สุด รองลงมาคือระบบผสมระบบฟีนอลิก และระบบกำมะถัน ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ระหว่าง NBR/ENR/PP = 20/40/40 และ 10/50/40 พบว่าเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น ความต้านทานต่อตัวทำละลายจะลดลง เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การบวมพองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด พบว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีความต้านทานต่อน้ำมันเครื่องสูงที่สุด เนื่องจากน้ำมันเครื่องมีสภาพขี้ดำ ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ซึ่งมีหมู่อีพอกไซด์และหมู่อะคริโลไนไตรล์ ที่มีสภาพความเป็นขี้ในโมเลกุลเกิดการบวมพองได้น้อย

3. สรุปผลการทดลอง

3.1 การเตรียมยางธรรมชาติพอกไซค์

เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาพอกไซค์จะทำให้เกิดปริมาณหมู่พอกไซค์บนโมเลกุลยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นโดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณหมู่พอกไซค์กับเวลาของการทำปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นฟังก์ชันพหุนาม (Polynomial function) โดยการเตรียมยางธรรมชาติพอกไซค์ที่มีปริมาณหมู่พอกไซค์ 20, 30 และ 40 โมลเปอร์เซ็นต์ ใช้ระยะเวลาคือ 2.24, 3.34 และ 4.24 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.2 ศึกษาสูตรยางที่เหมาะสมที่จะใช้เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

พบว่าสูตร E ที่ประกอบด้วย ยาง 100 phr, ZnO 6 phr, Stearic acid 0.5 phr, TBBS 0.7 phr, Wingstay L 0.6 phr และ Sulphur 3.5 phr มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มากที่สุด กล่าวคือคอมปาวด์มีระดับการเชื่อมโยงของพันธะในโมเลกุล (สังเกตจากค่าความแตกต่างของทอร์คจากเครื่อง ODR) สูงที่สุด และสมบัติเชิงกลอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

3.3 การศึกษาชนิดและปริมาณของสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

พบว่า การใช้พอลิโพรไพลีนที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยฟีนอลิกเรซิน (Ph-PP) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ที่ปริมาณ 5 % โดยน้ำหนักของพอลิโพรไพลีน เหมาะสมที่จะใช้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มากที่สุด

3.4 ศึกษาอิทธิพลอัตราส่วนการเบลนด์ NBR/ENR/PP ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

3.4.1 การทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางธรรมชาติพอกไซค์ และค่า Tension set มีค่าน้อยกว่า 50 % แสดงว่ามีสมบัติความเป็นยางดี และพบว่าการใช้ Ph-PP เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะทำให้สมบัติเชิงกลดีกว่าการใช้ PP-g-MA

3.4.2 สมบัติทางรีโอโลยี พบว่า ค่าความเค้นเฉือนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีค่าเพิ่มขึ้นแต่ความหนืดเฉือนมีค่าลดลงตามการเพิ่มอัตราเฉือน และที่อัตราเฉือนเดียวกันค่าความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง ENR

3.4.3 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ พบว่าอนุภาคของยางวัลคาไนซ์ มีลักษณะเป็นก้อนกลมขนาดเล็กกระจายตัวในเฟสของพอลิโพรไพลีน และขนาดอนุภาคของยางวัลคาไนซ์ ที่อัตราการเบลนด์ $\text{NBR/ENR/PP} = 30/30/40$ มีขนาดเล็กที่สุด และพบว่าขนาดอนุภาคของยางวัลคาไนซ์จะเพิ่มขึ้น ตามลำดับดังนี้ $30/30/40 < 40/20/40 \sim 20/40/40 < 50/10/40$, $10/50/40 < 60/0/40$, $0/60/40$

3.4.4 สมบัติด้านความร้อนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติโอพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้น

3.4.5 สมบัติด้านความต้านทานต่อตัวทำละลายของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ พบว่าความต้านทานต่อตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิด คือ สารผสมระหว่างไอโซออกเทนต่อโทลูอีน น้ำมันเบนซิน และน้ำมันเครื่องมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติโอพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้นและพบว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีความต้านทานต่อน้ำมันเครื่องดีที่สุด รองลงมาคือ น้ำมันเบนซิน และสารผสมระหว่างไอโซออกเทนต่อโทลูอีน ตามลำดับ

3.5 ศึกษาอิทธิพลชนิดของยางธรรมชาติโอพอกไซค์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

3.5.1 สมบัติเชิงกล พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืด มีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณหมู่โอพอกไซค์ และมีค่า Tension set $< 50\%$

3.5.2 สมบัติทางรีโอโลยีของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

- ความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนที่อัตราเฉือนเดียวกันของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่โอพอกไซค์

3.5.3 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ อนุภาคยางจะมีลักษณะเป็นก้อนกลมขนาดเล็กกระจายตัวในเฟสพอลิโพรไพลีน และขนาดอนุภาคยางวัลคาไนซ์จะมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณหมู่โอพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาสอดคล้องกับสมบัติเชิงกล

3.5.4 สมบัติด้านความต้านทานต่อตัวทำละลาย มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่โอพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้น และพบว่ามีความต้านทานต่อน้ำมันเครื่องดีที่สุด รองลงมาคือ น้ำมันเบนซิน และสารผสมระหว่างไอโซออกเทนต่อโทลูอีน ตามลำดับ

3.6 การศึกษาระบบวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

3.6.1 การศึกษาการวัลคาไนซ์ พบว่าดัชนีความเร็วในการวัลคาไนซ์ (Cure rate index) และค่าแรงบิดกราฟลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์โดยใช้ระบบก้ำมะถันมีค่าสูงสุด รองลงมาคือ ระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ นอกจากนี้พบว่าเวลาในการวัลคาไนซ์ของระบบก้ำมะถันเร็วที่สุด รองลงมาคือ ระบบผสม ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบฟีนอลิก ตามลำดับ ส่วนเวลาสกอช (Scorch time) ของระบบก้ำมะถันเร็วที่สุด รองลงมาคือ ระบบเปอร์ออกไซด์ ระบบผสม และระบบฟีนอลิก ตามลำดับ

3.6.2 สมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบก้ำมะถันดีที่สุด รองลงมาคือ ระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ ส่วน ค่า Tension set ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ที่ใช้ระบบฟีนอลิกมีค่าสูงที่สุด รองลงมาคือ ระบบผสมและระบบซัลเฟอร์ตามลำดับ แต่ระบบเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถหาได้เนื่องจากมีความสามารถในการยืด น้อยกว่า 100 เปอร์เซ็นต์

3.6.3 สมบัติทางรีโอโลยี

ค่าความเค้นเฉือนและความหนืดเฉือนที่อัตราเฉือนเดียวกันของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบผสมมีค่าสูงสุด รองลงมาคือ ระบบก้ำมะถัน ระบบฟีนอลิก และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ

3.6.4 ลักษณะวิทยา

อนุภาคของยางมีลักษณะเป็นเม็ดกลมขนาดเล็กกระจายในเฟสต่อเนื่องของพอลิโพรไพลีน โดยพบว่าระบบเปอร์ออกไซด์ให้ขนาดอนุภาคเล็กที่สุด แต่ให้สมบัติเชิงกลไม่ดี เนื่องจากการเสื่อมสภาพของพอลิโพรไพลีนโดยเปอร์ออกไซด์ ส่วนขนาดอนุภาคยางของระบบก้ำมะถัน ระบบผสม และระบบฟีนอลิกให้ขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน

3.6.5 สมบัติด้านความร้อน

อุณหภูมิสลายตัวของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบเปอร์ออกไซด์มีค่าสูงสุด รองลงมาคือ ระบบก้ำมะถัน ระบบผสม และระบบฟีนอลิก ตามลำดับ

3.6.6 สมบัติความต้านทานต่อตัวทำละลาย

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบเปอร์ออกไซด์มีความต้านทานต่อตัวทำละลายดีที่สุด รองลงมาคือ ระบบผสม ระบบฟีนอลิก และระบบก้ำมะถัน ตามลำดับ

4. ข้อเสนอแนะการต่อยอดหรือประโยชน์ที่จะนำผลงานนี้ไปใช้

1. การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ทนน้ำมัน โดยใช้ในอุตสาหกรรมรถยนต์ โดยเฉพาะ under the hood applications
2. การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ของยางธรรมชาติโดยเน้นสมบัติการทนทานต่อตัวทำละลายที่มีขั้วและการทนทานต่อการเสื่อมเนื่องจากความร้อน

5. เอกสารอ้างอิง

กัมลาวัลย์ เทียวทั่ว. 2545. การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์โดยกระบวนการวัลคาไนเซชันของพอลิโพรไพลีนกับยางธรรมชาติอีพอกไซค์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ชีติไชยยะห์ สายวารี. 2548. การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติมาलिएตเบลนด์กับพอลิโพรไพลีน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

มานพ ไชยศักดิ์กุล. 2545. การเบลนด์พอลิโพรไพลีนกับยางธรรมชาติอีพอกไซค์. วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาตรี ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

วัชรินทร์ สายน้ำใส. 2545. การศึกษาอิทธิพลของแรงระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซค์กับแป้งมันสำปะหลัง, วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท ภาควิชาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

อักรพงษ์ ตอประโคน. 2546. การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์

ยางธรรมชาติอีพอกไซค์กับพอลิเมทิลเมทาคริเลตโดยกระบวนการวัลคาไนเซชัน

แบบไดนามิกส์, วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Annual Book of ASTM D412-98a. 2000. Standard Test Method for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomer-Tension. Section 9: Rubber. Volume 09:01. Rubber, Natural and Synthetic General Test Method; Carbon Black.

Annual Book of ASTM D 454-99. 2000. Standard Test Method for Rubber Deterioration by Air Pressure. Section 9: Rubber. Volume 09:01. Rubber, Natural and Synthetic General Test Method; Carbon Black.

- Annual Book of ASTM D 471-98. 2000. Standard Test Method for Rubber Property-Effect of Liquids. Section 9: Rubber. Volume 09:01. Rubber, Natural and Synthetic General Test Method; Carbon Black.
- Annual Book of ASTM D2084-95. 2000. Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter. Section 9: Rubber. Volume 09:01. Rubber, Natural and Synthetic General Test Method; Carbon Black.
- Annual Book of ASTM D3182-89. 2000. Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets. Section 9: Rubber. Volume 09:01. Rubber, Natural and Synthetic General Test Method; Carbon Black.
- Baker, C.S.L. and Gelling, I.R. 1987. Epoxidize Natural Rubber. In Developments in Rubber Technology-4, pp. 87-117. Whelan, A. And Lee, K.S., Eds. London:Elsevier Applied Science Publishers Ltd.
- Boner, J.G. and Hope, P.S. 1993. Chapter 3-Compatibilisation and Reactive Blending. In Polymer Blends and Alloys, Folkes, M.J. and Hope, P.S., eds. London : Blackie Academic & Professional.
- Burfield, D.R., Lim, K.L. and Law, K.S. 1984. Epoxidize of Natural Rubber Latex: Method of Preparation and Properties of Modified Rubber. J. Appl. Polym. Sci., 29:1661-1673.
- Coran, A.Y. 2003. Thermoplastic Elastomers for Applications. Presented at the meeting of Metal and Materials Technology Center, Bangkok.
- Davey, J.E. and Loadman, M.J.R. 1984. Chemical Demonstration of the Randomness of Epoxidation of Natural Rubber. Br. Polym. J., 16:134-138
- Davies, C.K.L., Wolfe, S.V., Gelling, I.R. and Thomas, A.G. 1983. Strain Crystallization in Random Copolymers Produced by Epoxidation of *cis*-1,4-Polyisoprene. Polym., 24:107-113.
- Francis, B. 2005. Rubber Compounding Seminar, 14 May 2005, Bangkok
- Garcia-Martinez, J.M., Laguna, O., Areso, S. And Coolar, E.P. 1999. FTIR Quantitative Characterization of Chemically Modified Polypropylene Containing Succinic Grafted Groups. J. Appl. Polym. Sci., 73:2837-2847.
- George, S., Joseph, R., Thomas, S. and Varughese K.T. 1995. Blends of Isotactic Polypropylene and Nitrile Rubber: Morphology, Mechanical Properties and Compatibilization. Polymer. 36, 4405-4416.
- George, S. Neelakantan, N.R. Varughese, K.T. and Thomas, S. 1997. Dynamic Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene/Nitrile Rubber Blends : Effects of Blend Ratio, Reactive Compatibilization, and Dynamic Vulcanization. J. Appl. Polym. Sci., 35:2309-2327

- George, S., Ramamurthy, K., Anand, J.S., Groeninckx, G., Varughese, K.T. and Thomas, S. 1999. Rheological Behaviour of Thermoplastic Elastomer from Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene Rubber Blends : Effect of Blend Ratio, Reactive Compatibilization and Dynamic Vulcanization. *Polymer*. 40, 4325-4334.
- Holden, G. 2000. *Understanding Thermoplastic Elastomers*. Hanser Publishers, Munich, 9-72.
- Huang, H., Yang, J., Liu, X. and Zhang, Y. 2002. Dynamically Vulcanized Ethylene Propylene Diene Terpolymer/Nylon Thermoplastic Elastomers. *Eur. Polym. J.*, 38:857-861.
- IIRDB. 2000. Epoxidized natural rubber. <http://www.irrdb.org/othrub/enr.htm> available 14/02/2006.
- Ishiaku, M.A. Ishiaku, U.S and Ishak, Z.A.M. 2000. Rheological Properties of Dynamic Vulcanized Poly(vinyl chloride)/Epoxidized Natural Rubber Thermoplastic Elastomer: Effect of Processing Variables. *Polym Test.*, 19:193-204
- Nagdi, K. 1993. *Rubber as an Engineering Material: Guide for Users*. Hanser Publishers, Munich p.113-118.
- Perera, M.C.S. Ishiaku, U.S. Ishak. Z.A.M. 2001. *Characterisation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/ENR50/BR Ternary Blends by DMA and Solid State NMR*, *Eur. Polym. J.*, 37:167-178.
- Nakason, C., Kaesaman, A., Sainamsai, W. and Kiatkamjonwong, S. 2003. *Rheological behavior of reactive blending of ENR-Cassava starch and ENR-NR-Cassava starch*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91(3), 1752-1762.

ภาคผนวก 1: ตารางเปรียบเทียบวัสดุประสงค์

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
1. เพื่อเตรียมและศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติพอกไซดส์ที่มีระดับหนือพอกไซดส์ปริมาณต่างๆ	เตรียมยาง ENR ที่มีระดับหนือพอกไซดส์ 20, 30 และ 40 โมลเปอร์เช่นต้อพอกไซดส์และทดสอบสมบัติเบื้องต้น เช่น FTIR รีโอโลยี สมบัติการวัลการไนซ์ และสมบัติเชิงกล	-เตรียมยาง ENR ที่เวลาการทำ ปฏิกิริยาในช่วง 0-10 ชม ที่ 50 °C -เตรียมยาง ENR-20 ใช้เวลา 2.24 ชม ENR-30 ใช้เวลา 3.34 ชม ENR-40 ใช้เวลา 4.24 ชม - ทดสอบสมบัติต่างๆ	-ทราบความสัมพันธ์ระหว่างเวลา กับปริมาณหนือพอกไซดส์ -ได้ยาง ENR-20, ENR-30 และ ENR-40 ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมพอร์โมพลาสติกวัลการไนซ์ -ทราบสมบัติ เช่น โครงสร้าง รีโอโลยี สมบัติการวัลการไนซ์ และสมบัติเชิงกล
2. เพื่อศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของการเบลนด่ง ENR ในการเบลนด่ง NBR/ENR/PP	เตรียมพอลิเมออร์เบลนด่งโดยการแปรอัตราส่วนของ NBR/ENR/PP = 60/0/40, 50/10/40, 40/20/40, 30/30/40, 20/40/40, 10/50/40, 0/60/40 โดยทำการกำหนดอัตราส่วนของยาง/พลาสติก = 60/40	ได้ทำการเบลนด่ง NBR/ENR/PP ที่อัตราส่วนต่างๆโดยระหว่างเวลาเบลนด่งทำการวัลการไนซ์ด้วยระบบกัมมันถัน แล้วทดสอบสมบัติ คือ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ลัณฐานวิทยา และความต้านทานต่อตัวทำลาย	พบว่าผลผลิตจากการเบลนด่งที่อัตราส่วน NBR/ENR/PP = 20/40/40 และ 10/50/40 ให้สมบัติที่เหมาะสมที่สุด กล่าวคือมีสมบัติเชิงกลดี สมบัติการวัลการไนซ์มีความทนทานต่อตัวทำลาย และขนาดอนุภาคยางขนาดเล็ก

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากโครงการ
3. เพื่อหาแนวทางในการเตรียม T P V จ า ก ร เ บ ล น์ NBR/ENR/PPที่มีความต้านทานต่อน้ำมัน ทนความร้อน และมี strength ใกล้เคียง TPVs จากการเบลนด์ NBR/PP	เตรียม TPVs จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ในสถานะต่างๆ	ได้เตรียม TPVs จากการเบลนด์ NBR/ENR/PP ในสถานะต่างๆ โดยการแปรชนิดสารเพิ่มความข้นได้แปรอัตราส่วน และแปรระบบวัลคัลในซี เป็นต้น	จากการทดสอบสมบัติการต่อต้านต่อตัวทำลายพบว่า TPVs ที่ได้ มีความทนทานต่อความร้อนสูง มี strength สูง กล่าวคือ มี ความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่า 9 MPa ในขณะที่ TPVs จากการเบลนด์ NBR/PP มีค่าไม่เกิน 4 MPa เป็นต้น
4. ศึกษากระบวนการทำไดนามิกสวิตช์คาในเซชันที่เหมาะสมกับระบบการเบลนด์	ศึกษาการแปรระบบการวัลคัลในซีโดยใช้ระบบการวัลคัลในซีโดยใช้ระบบกัมมะธันระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบผสมของกัมมะธันและเปอร์ออกไซด์	ศึกษาการแปรระบบการวัลคัลในซีโดยใช้ระบบกัมมะธัน ระบบเปอร์ออกไซด์ ระบบผสมของกัมมะธันและเปอร์ออกไซด์ และระบบฟีนอลิก	พบว่าระบบผสมกัมมะธันและเปอร์ออกไซด์ จะให้สมบัติเด่นที่สุดเนื่องจากการมีพันธะเคมีผสมผสานระหว่างพันธะของกัมมะธันกับคาร์บอน และคาร์บอนกับคาร์บอน ทราบสมบัติต่างๆ และได้ข้อสรุปว่า TPVs ที่เตรียมได้มีความแข็งแรงสูงทนน้ำมัน ในขณะทำการแปรรูปดี เนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวในเฟสเทอร์โมพลาสติก (พอลิโพรพิลีน)
5. เพื่อศึกษาสมบัติการไหล สมบัติเชิงกล และลักษณะทางกายภาพของ TPV ที่เตรียมได้	ศึกษาสมบัติการไหล สมบัติเชิงกล และลักษณะทางกายภาพของ TPV ที่เตรียมได้	ศึกษาสมบัติการไหลโดยใช้เครื่องมือเตอร์แบบคาร์บิลลารี ศึกษาสมบัติเชิงกล คือ ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืด และความสามารถในการคืนรูป และศึกษาข้อมูลทางกายภาพของ TPVs โดยการส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	

ภาคผนวก 2: บทความสำหรับการเผยแพร่

เสนอในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ Polymer Processing Society (PPS-2004), America's Reginal

Meeting, Quebec City, 14-17 August 2005

Thermoplastic Elastomer based on ENR/NBR/PP Ternary Blends

C. Nakason*, A.Kaesaman, and K. Polthong

Department of Rubber Technology & Polymer Science, Faculty of Science & Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, 94000 THAILAND, ncharoen@bunga.pn.psu.ac.th

Abstract - Epoxidized natural rubber was prepared in-house by in-situ performic epoxidation method. The ENRs were later blended with NBR and PP via dynamic vulcanization technique at various blend ratios of NBR/ENR/PP = 50/10/40, 40/20/40, 30/30/40, 20/40/40 and 10/50/40, respectively. Two types of blend compatibilizers were studied: phenolic modified polypropylene (Ph-PP) and maleic modified (PP-g-MA). The vulcanizates were later called as thermoplastic vulcanizates (TPVs). We found slight increased of the ultimate tensile strength with increasing amount of the ENRs. Furthermore, increasing ENR contents also caused the increasing trend of the ultimate elongation. However, slight decreasing trend of the tension set was observed upon increasing levels of the ENRs. This indicates increasing trend of elastomeric properties of the TPVs. Rheological properties of the TPVs were also characterized using a capillary rheometer. We observed an increasing trend of apparent shear stress and viscosity at a given shear rate. This indicates flow resistance with an increasing levels of epoxidized natural rubber.

Introduction

Thermoplastic elastomers (TPEs) are a rubbery material with properties and functional performance similar to those of conventional vulcanized rubber. Furthermore, they can be processed in a molten state as a thermoplastic polymer. The field of TPEs based on polyolefin rubber/thermoplastic compositions has grown along two distinctly different classes. One class consists of a simple blend and classically meets the definition of a thermoplastic elastomeric olefin (TPO). In the other class, the rubber phase is dynamically vulcanized giving rise to a thermoplastic vulcanizate (TPV) or dynamic vulcanizate (DV). The TPVs are characterized by finely dispersed micron-sized crosslinked rubber particles distributed in a thermoplastic matrix.¹ Interest in natural rubber (NR) and thermoplastic blends has also increased recently. These materials are known as thermoplastic natural rubbers (TPNRs). Thermoplastics blended with NR include PP,²⁻³ LDPE,⁴ HDPE,⁵ LLDPE,⁶ PS,⁷ Nylon-6,⁸ PMMA⁹ and EVA.¹⁰ Epoxidized natural rubber (ENR) is one of the modified forms currently used to prepare TPNRs. In this work, an attempt was made to prepare TPNR based on ternary blends of NBR/ENR/PP by dynamic vulcanization. Mechanical, thermal, morphological properties and swelling behavior of the TPVs were later investigated.

Experimental

Ternary blend of NBR/ENR/PP were prepared using various blend ratios of NBR/ENR/PP = 50/10/40,

40/20/40, 30/30/40, 20/40/40 and 10/50/40. The mixing was performed using an internal mixer (Brabender Plasticorder) at 180 °C and a rotor speed of 60 rpm. Prior to the melt mixing, the rubbers (i.e., ENR and NBR) were compound with various chemicals using a two-roll mill. Two types of blend compatibilizers were used in the blends: phenolic modified polypropylene (Ph-PP) and maleic modified (PP-g-MA). Various properties (i.e., mechanical, rheological and morphological properties) of the blend products (i.e., TPV) were then characterized.

Results and Discussion

Figure 1 shows tensile strength of the TPVs using various blend ratios of NBR/ENR/PP. It can be seen that the levels of tensile strength of the TPVs with ENR at 0-40% wt. were similar. However, increasing of the tensile strength was observed for the blend with ENR > 50 % wt. However, increasing levels of ENR caused an increasing trend of ultimate elongation, as shown in Figure 2. This is attributed to increasing elastomeric properties of the blend upon increasing the ENR. The elastomeric properties, that is a capable of recover from the permanent set of TPVs was illustrated in terms of tension set in Figure 3. It can be seen that increasing ENR contents caused the lower level of tension set. That is, the TPVs exhibited better elastomeric properties.

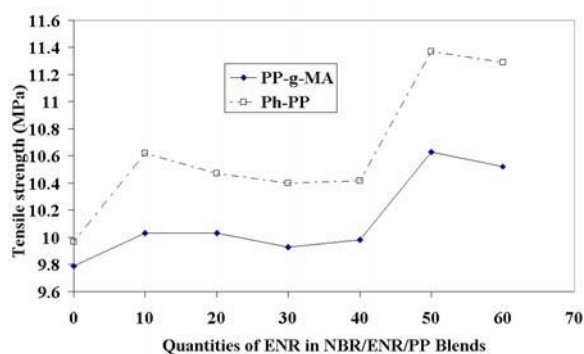


Figure 1 Tensile strength of NBR/ENR/PP blends.

Rheological properties in terms of relationship between shear viscosity and shear rate was obtained from a Rosand capillary rheometer is shown in Figure 4. It is seen that the shear viscosity decreased with an increase in shear rate. At a given shear rate, we found that the shear viscosity increased with an increasing levels of ENR used in the blends. This might be attributed to higher crosslinked structures formed on increasing levels of ENR because of its unsaturation. More difficult to flow of the polymer melts was a consequence.

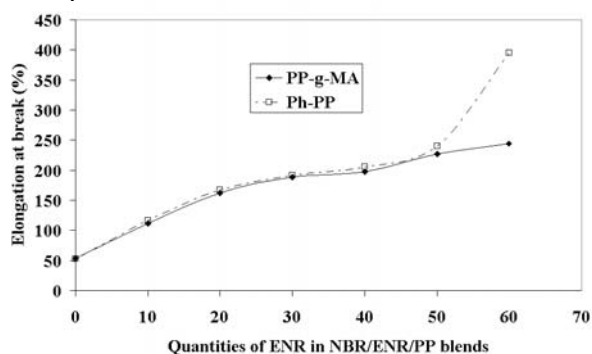


Figure 2 Elongation at break of NBR/ENR/PP blends using various blend ratios.

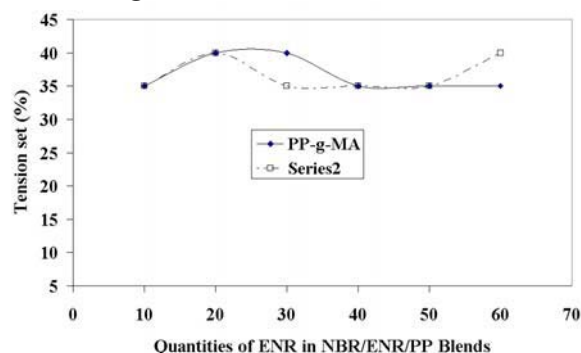


Figure 3 Tension set of NBR/ENR/PP blends.

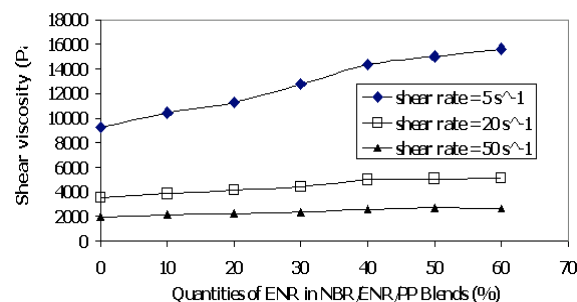


Figure 4 Relationship between shear viscosity and levels of ENR in the blends at constant shear rates.

The TPVs samples were later took to perform a cryogenic crack. The plastic phase was then removed by extracting with xylene. SEM micrographs of various types of TPVs were shown in Figure 5.

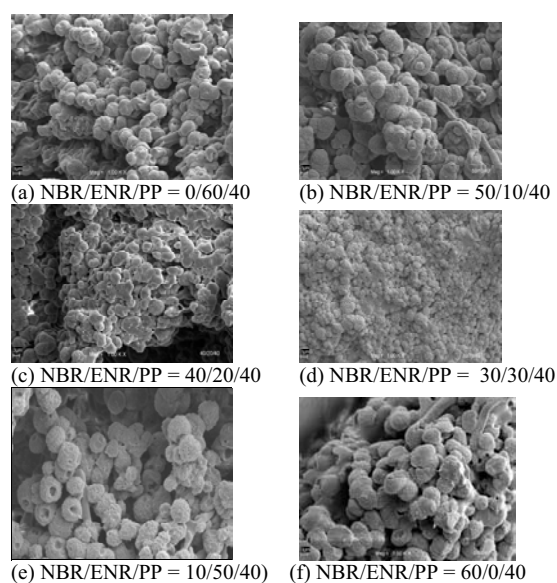


Figure 5 SEM micrographs of TPVs based on various blend ratios of NBR/ENR/PP

From Figure 5, we observed the particles sizes of dispersed vulcanized rubber phase dispersed in the PP matrix decreased with an increasing contents of the ENR. This corresponds to the trend of mechanical properties (i.e., tensile strength and elongation at break) and rheological properties of the TPVs.

Conclusion

The TPVs based on NRR/ENR/PP blends were successfully prepared via dynamic vulcanization techniques. We found that the tensile strength and elongation at break of the TPVs increased with the increase of ENR contents in the blends. Good permanent set properties was also observed. The shear viscosity at a given shear rate of the TPVs also increased with the levels of the ENR used in the blends. This is because higher tendency of rubber to crosslink between the molecules. The SEM micrographs show decreasing trend of rubber particles dispersed in the PP matrix upon increasing the ENR contents. This corresponds to the increasing trends of mechanical and rheological properties of the TPVs.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from the Thailand Research Fund (TRF): grant no: RDG4850014.

References

1. K. Naskar; J.W.M. Noordermeer, *Rub Chem Tech*, 2003, 76, 1001.
 2. S. Varghese; R. Alex; B. Kuriakose, *J. Appl Polym Sci*, 2004, 92, 2063.
 3. B. Kuriakose; S.K. De; S.S. Bhagawan; S.K. Sivaramkrishnan, *J. Appl Polym Sci*, 1986, 32, 5509.
 4. A.K. Bhowmick; J. Heslop; J.R. White, *Polym Deg Stab*, 2001, 74, 513.
 5. S. Akhtar; P.P. De; S.K. De, *Mat Chem Phys*, 1985, 12, 135.
 6. B. Gao; Y. Cao; D. Jia; Q. Qiu, *Macro Mat Eng*, 2004, 289, 360.
 7. R. Asaletha; M.G. Kumaran; S. Thomas, *Polymer*, 1999, 35, 253.
 8. E. Carone Jr; U. Kopcak; M.C. Gonçalves; S.P. Nunes, *Polymer*, 2000, 41, 5929.
 9. C. Nakason; Y. Panklieng; A. Kaesaman, *J. Appl Polym Sci*, 2004, 92, 3561.
 10. Z. Ghazali; A.F. Johnson; H.M. Dahlan, *Riat Phys Chem*, 1999, 55, 73.
-