



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของระบบวัดค่าไนซ์ต่อการทนน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยาง  
ธรรมชาติผสมยางอะคริโลไนไตรบิวตะไดอิน

โดย ผศ. ดร. วิริยญา แก้ววัฒนะ และคณะ

มีนาคม 2551

สัญญาเลขที่ RDG5050038

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของระบบวัลคาไนซ์ต่อการทนน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางธรรมชาติ  
ผสมยางอะครีโลไนไตรบิวตะไดอิน

คณะผู้วิจัย

สังกัด

1. ผศ.ดร.วิรัญญา แก้ววัฒนะ

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2. นางสาวพัชราวรรณ ศิริยงค์

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ชุดโครงการ การวิจัยขนาดเล็กเรื่องยางพารา

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

## บทสรุปรายงานสำหรับผู้บริหาร

**ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)** ผลของระบบวัลคาไนซ์ต่อการทนน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางธรรมชาติผสมยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน

**ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ)** Effect of Vulcanization System on the Oil Resistance in NR/NBR Blends

**ชื่อหัวหน้าโครงการ** หน่วยงานสังกัด **ที่อยู่** หมายเลขโทรศัพท์ โทรสารและ E-mail

**ชื่อ - สกุล** ผศ. ดร. วิรุณญา แก้ววัฒนะ

**หน่วยงาน** มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

**ที่อยู่** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10900

**โทรศัพท์/โทรสาร** (02) 562-5555 ext. 2132 / (02) 579-3955

**E-mail** wirunyak@yahoo.com, fsciwyk@ku.ac.th

**นักศึกษา/ผู้ร่วมวิจัย** นางสาวทศชาวรรณ ศิริยงค์

**ระยะเวลาดำเนินงาน** 9 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 พฤษภาคม 2550 ถึงวันที่ 30 มีนาคม 2551

### ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

ในส่วนประกอบของเครื่องยนต์มีบางส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ยาง เช่น sealing และท่อยาง มีการสัมผัสกับน้ำมันบ่อยครั้ง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วผลิตภัณฑ์ยางจะมีขั้วสูง เมื่อสัมผัสกับน้ำมันดีเซลที่เป็นสารไฮโดรคาร์บอนจึงไม่ส่งผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ยาง ในส่วนของน้ำมันไบโอดีเซลเป็นสารเคมีจำพวกเอสเทอร์ซึ่งมีสภาพความมีขั้วอยู่เล็กน้อย ดังนั้นเมื่อสัมผัสกับผลิตภัณฑ์ยางอาจมีผลทำให้เป็นตัวทำลายผลิตภัณฑ์ยางได้ การเปลี่ยนจากน้ำมันดีเซลมาเป็นน้ำมันไบโอดีเซล ผลิตภัณฑ์ยางในส่วนที่สัมผัสน้ำมันอาจได้รับผลกระทบทางด้านสมบัติทางกายภาพ เช่น การบวมตัว และอายุการใช้งานอาจลดลง

จากงานวิจัยเบื้องต้นในหัวเรื่อง “ผลของซีโอไลต์ต่อสมบัติเชิงกลและการทนทานต่อน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางธรรมชาติผสมยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน” พบว่าการใช้ซีโอไลต์จากธรรมชาติ (Natural zeolite) ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอินนั้นมีแนวโน้มที่จะสามารถปรับปรุงความสามารถในการทนน้ำมันได้ อย่างไรก็ตามเนื่องจากจากการทดลองเบื้องต้นนั้นได้ใช้ dicumyl peroxide (DCP) เป็น crosslinking agent ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีจุดมุ่งหมายที่จะใช้ sulfur เป็น crosslinking agent เพื่อศึกษาผลของระบบวัลคาไนซ์ต่อความสามารถของการทนน้ำมันของยางผสม NR/NBR โดยมี Natural zeolite เป็นสารตัวเติม (โดยการศึกษาจะเน้นเป็นการต่อยอดงานวิจัยที่กำลังดำเนินการอยู่ซึ่งใช้ระบบเปอร์ออกไซด์)

### วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาผลของซีโอไลต์จากธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลและการทนทานต่อน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางผสม NR/NBR ที่มีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน
2. เพื่อศึกษาถึงระบบการวัลคาไนซ์ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดโดยระบบที่ใช้เปรียบเทียบคือ ระบบซัลเฟอร์และระบบเปอร์ออกไซด์

## ผลการดำเนินงาน

| ผลที่ได้รับ                                                                                                                                                | บรรลุมิติวัตถุประสงค์ข้อที่ ... | โดยทำให้ ...                                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ทราบถึงปริมาณของ Natural zeolite ที่เหมาะสมในการเติม และผลกระทบที่มีต่อสมบัติการต้านทานน้ำมัน ( ดีเซลและไบโอดีเซล ) และสมบัติเชิงกลของยางผสมระหว่าง NR/NBR | บรรลุมิติวัตถุประสงค์ข้อที่ 1   | ความสามารถในการต้านทานน้ำมัน (ดีเซลและ ไบโอดีเซล) ของยางและยางผสมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Natural zeolite ถึง 40 phr. เนื่องจากให้ผลในด้านการต้านทานน้ำมัน ( ดีเซลและไบโอดีเซล ) และสมบัติเชิงกลที่ดี และเมื่อเพิ่มปริมาณถึง 60 phr. สมบัติต่างๆ เหล่านั้นเริ่มด้อยลง |
| ทราบถึงระบบการวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมต่อสมบัติการต้านทานน้ำมัน ( ดีเซลและไบโอดีเซล ) สำหรับยางผสมระหว่าง NR/NBR ที่มี Natural zeolite เป็นสารตัวเติม           | บรรลุมิติวัตถุประสงค์ข้อที่ 2   | ความสามารถในการต้านทานน้ำมัน (ดีเซลและ ไบโอดีเซล) ของยางและยางผสมมีประสิทธิภาพสูงสุดในระบบการวัลคาไนซ์ด้วย DCP เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลเกิดการเชื่อมโยงด้วยพันธะ C-C จึงให้ผลในด้านการต้านทานน้ำมัน ( ดีเซลและไบโอดีเซล ) และสมบัติเชิงกลที่ดี                           |

## สรุปผลการวิจัย

ยางผสมระหว่าง NR/NBR ในอัตราส่วน 20/80 นั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานต่อน้ำมัน (ทั้งดีเซลและไบโอดีเซล) ได้โดยการเติม natural zeolite เพื่อช่วยในการดูดซับน้ำมัน ยางผสมจะมีการบวมตัวในน้ำมันน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณ natural zeolite อีกทั้งยังส่งผลให้ยางผสมมีค่า tensile strength, elongation at break, 100% modulus และ hardness เพิ่มขึ้นโดยที่ไม่ทำให้ความสามารถในการคืนตัวของยางผสมด้อยลงมากนัก นอกจากนี้ น้ำมันไบโอดีเซลมีองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลถึง 98% (B2) จึงแสดงสมบัติความเป็นขี้ผึ้งเล็กน้อย ส่งผลให้ยางผสมจะมีการบวมตัวในน้ำมันทั้งสองชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก นอกจากนี้ natural zeolite จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานน้ำมันแล้วยังเพิ่มสมบัติการต้านทานต่อความร้อนของยางและยางผสมได้อีกด้วย อาจเนื่องจาก natural zeolite มี Alumina ( $Al_2O_3$ ) เป็นองค์ประกอบ ทำให้สามารถทนความร้อนได้ดีขึ้น

ในงานวิจัยนี้ พบว่าสถานะที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซลคือที่ระดับการเติม natural zeolite 40 phr. และคงรูปด้วยระบบ DCP เนื่องจากยางที่ได้นั้นมีการบวมตัวในน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซลต่ำสุดคือ 11.18% และ 12.18% ตามลำดับ และมีค่า relative tensile strength สูงสุดเท่ากับ 0.58 และ 0.64 ตามลำดับ และสมบัติเหล่านี้สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของยางก่อนการแช่น้ำมัน ( ทั้งดีเซลและไบโอดีเซล ) ถึงแม้ว่าค่า % elongation at break ของระบบ DCP ให้ค่าต่ำสุด แต่ค่า tensile strength ก็ไม่แตกต่างจากระบบซัลเฟอร์มากนัก ( CV= 9.60, Semi-EV=10.20, EV=9.35 และ DCP=8.55 MPa ) ในขณะที่ระบบ DCP มีความทนทานต่อน้ำมันสูงสุด

### ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

1. ควรทำการศึกษาถึงอิทธิพลของน้ำมันไบโอดีเซลที่สัดส่วนน้ำมันดีเซลต่างๆ (เช่น B20, B40 เป็นต้น) ต่อความสามารถในการทนทานต่อน้ำมันและสมบัติทางกายภาพของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางอะคริโลไนไตรบิวทาไดอิน
2. ควรศึกษาคุณสมบัติและเลือกใช้สารตัวเติมอื่นๆผสมลงในยาง เพื่อเปรียบเทียบผลของความทนทานต่อน้ำมันกับยางที่ใช้ซีโอไลท์จากธรรมชาติเป็นสารตัวเติม
3. ควรศึกษาถึงอิทธิพลของแก๊สโซฮอล์ที่อัตราส่วนเอทานอลปริมาณต่างๆ ต่อความสามารถในการทนทานต่อแก๊สโซฮอล์และสมบัติทางกายภาพของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางอะคริโลไนไตรบิวทาไดอิน

### ผลงานทางวิชาการที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

การประชุมวิชาการระดับชาติ

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของการใช้ซีโอไลต์ที่ได้จากธรรมชาติ (Natural Zeolite) และระบบวัลคาไนซ์ที่มีต่อสมบัติเชิงกล (การทนทานต่อแรงดึง ความแข็ง ความสามารถในการคืนตัว เป็นต้น) ความทนทานต่อความร้อน และความต้านทานต่อน้ำมัน (ดีเซลและไบโอดีเซล) ของยางผสมระหว่าง NR/NBR ในอัตราส่วน 20/80 ซึ่งระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ศึกษาเปรียบเทียบกับคือระบบ CV, Semi-EV, EV และ DCP พบว่าการเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ที่ได้จากธรรมชาติในยางผสมจะทำให้ยางผสมมีค่า tensile strength, elongation at break, 100% modulus และความแข็งที่เพิ่มขึ้น โดยที่ไม่ทำให้ความสามารถในการคืนตัวของยางผสมด้อยลงมากนัก นอกจากนี้ยังเห็นได้ชัดว่าซีโอไลต์ที่ได้จากธรรมชาตินั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานความร้อนและน้ำมัน (ทั้งดีเซลและไบโอดีเซล) ในยางผสมระหว่าง NR และ NBR ได้เป็นอย่างดี ซึ่งสถานะที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซลคือที่ระดับการเติม natural zeolite 40 phr. และคงรูปด้วยระบบ DCP เนื่องจากยางที่ได้นั้นมีการบวมตัวในน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซลต่ำสุดคือ 11.18% และ 12.18% ตามลำดับ และมีค่า relative tensile strength เท่ากับ 0.58 และ 0.64 ตามลำดับ และสมบัติเหล่านี้สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของยางก่อนการแช่น้ำมัน (ทั้งดีเซลและไบโอดีเซล)

## Abstract

Effect of the vulcanization systems and natural zeolite as filler on the mechanical properties, thermal and oil resistance in the natural rubber (NR) and nitrile rubber (NBR) blend in the ratio of 20:80 has been studied. Four different vulcanization systems were used in this study namely, CV, Semi-EV, EV and DCP systems. The amount of natural zeolite filled in the vulcanizate has been varied from 0-60 phr. It was found that the tensile strength, % elongation at break, modulus and hardness of the vulcanizates increased with the increase in natural zeolite loading, while there was no significant change in the compression set. Moreover, the natural zeolite loading has significant effect on the thermal and oil resistance of the vulcanizates. Oil resistance in both diesel and bio-diesel of the vulcanizates was significantly improved with natural zeolite loading. The vulcanizates containing 40 phr of natural zeolite cured with DCP showed the lowest swelling of 11.18% in diesel and 12.18% in bio-diesel and the highest relative tensile strength of 0.58 in diesel and 0.64 in bio-diesel. As well as the oil resistance, the optimum mechanical properties in the vulcanizates filled with 40 phr of natural zeolite curing with peroxide were observed.

## ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

ในส่วนประกอบของเครื่องยนต์มีบางส่วนเป็นผลิตภัณฑ์ยาง เช่น sealing และท่อยาง มีการสัมผัสกับน้ำมันบ่อยครั้ง ซึ่งโดยทั่วไปแล้วผลิตภัณฑ์ยางจะมีข้อสูง เมื่อสัมผัสกับน้ำมันดีเซลที่เป็นสารไฮโดรคาร์บอนจึงไม่ส่งผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ยาง ในส่วนของน้ำมันไบโอดีเซลเป็นสารเคมีจำพวกเอสเทอร์ซึ่งมีสภาพความมีขี้ขี้เล็กน้อย ดังนั้นเมื่อสัมผัสกับผลิตภัณฑ์ยางอาจมีผลทำให้เป็นตัวทำลายผลิตภัณฑ์ยางได้ การเปลี่ยนจากน้ำมันดีเซลมาเป็นน้ำมันไบโอดีเซล ผลิตภัณฑ์ยางในส่วนที่สัมผัสน้ำมันอาจได้รับผลกระทบทางด้านสมบัติทางกายภาพ เช่น การบวมตัว และอายุการใช้งานอาจลดลง

จากงานวิจัยเบื้องต้นในหัวเรื่อง “ผลของซีโอไลต์ต่อสมบัติเชิงกลและการทนทานต่อน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางธรรมชาติผสมยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน” พบว่าการใช้ซีโอไลต์จากธรรมชาติ (Natural zeolite) ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอินนั้นมีแนวโน้มที่จะสามารถปรับปรุงความสามารถในการทนน้ำมันได้ อย่างไรก็ตามเนื่องจากจากการทดลองเบื้องต้นนั้นได้ใช้ dicumyl peroxide (DCP) เป็น crosslinking agent ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีจุดมุ่งหมายที่จะใช้ sulfur เป็น crosslinking agent เพื่อศึกษาผลของระบบวัลคาไนซ์ต่อความสามารถของการทนต่อน้ำมันของยางผสม NR/NBR เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสุดทั้งในด้านสมบัติเชิงกลและความทนทานต่อน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซล โดยมี Natural zeolite เป็นสารตัวเติม (โดยการศึกษาครั้งนี้จะเป็นการต่อยอดงานวิจัยที่กำลังดำเนินการอยู่ซึ่งใช้ระบบเปอร์ออกไซด์)

## วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาเปรียบเทียบผลของซีโอไลต์ต่อสมบัติเชิงกลและการทนทานต่อน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางธรรมชาติผสมยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน ที่มีระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน
2. เพื่อศึกษาถึงระบบการวัลคาไนซ์ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดโดยระบบที่ใช้เปรียบเทียบคือระบบซัลเฟอร์และระบบเปอร์ออกไซด์

## ทฤษฎี แนวคิดในการวิจัย และผลงานที่เกี่ยวข้อง

ในงานวิจัยนี้มีความมุ่งหวังที่จะทำการปรับปรุง และพัฒนายางธรรมชาติในด้านการต้านทานน้ำมัน โดยเลือกใช้ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นตัวช่วยในด้านลดการดูดซับน้ำมันในยาง รวมทั้งศึกษาถึงผลกระทบของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีต่อยางสังเคราะห์ (ยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน) และศึกษาถึงระบบการวัลคาไนซ์ที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดสำหรับผลิตภัณฑ์ยางทนทานน้ำมัน โดยทั่วไปยางธรรมชาติจะมีสมบัติเชิงกลดี แต่มีการต้านทานน้ำมันต่ำซึ่งจะตรงข้ามกับยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอินซึ่งจะมีสมบัติในการต้านทานน้ำมันสูง และมีสมบัติเชิงกลต่ำ อีกทั้งมีราคาแพงเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้การผสมกันของยางสองชนิดนี้ น่าจะช่วยให้ยางผสมมีสมบัติการต้านทานน้ำมันได้ โดยทั่วไปแล้วยางธรรมชาติกับยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน มีการผสมร่วมกันได้น้อย ได้มีรายงานวิจัยระบุว่ายางธรรมชาติและยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอินสามารถผสมร่วมกันได้ดีที่สุดที่อัตราส่วน 20:80 ตามลำดับ [4-6] การปรับปรุงและพัฒนายางธรรมชาติจะทำโดยนำยางธรรมชาติผสมกับยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอินในปริมาณ 20:80 ตามลำดับ และศึกษาผลกระทบของ Natural zeolite ต่อสมบัติของยางผสมเพื่อให้ยังคงสภาพของสมบัติที่ดีของยางทั้งสองชนิด (ศึกษาผลกระทบของ Natural Zeolites ต่อการต้านทานน้ำมันทั้งน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล) เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตและทำให้ทราบถึงผลกระทบของน้ำมันไบโอดีเซลที่มีการสัมผัสกับ ยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติผสมกับยางอะไครโลไนไตรบิวตะไดอิน

ผศ.ดร. ชาคิต สิริสิงห์ และ ศ.ดร. เสาวรักษ์ ลิ้มเจริญ [5] ทำการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลโดยตรงต่อขนาดอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ ปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ สัดส่วนของการผสม สภาพการณ์ผสม สัดส่วนความหนืด สารตัวเติม และสารช่วยให้เข้ากัน ทำการหาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของเม็ดยาง

ที่กระจายตัวในยางที่ผสมกับสมบัติด้านความทนต่อน้ำมันของยางผสมที่เตรียมได้ พบว่าขนาดของอนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมจะมีขนาดเล็กลงเมื่อ (1) ทำการลดสัดส่วนของยางธรรมชาติที่กระจายตัว (2) ทำการผสมที่เวลาผสมมากขึ้นแต่ไม่เกิน 25 นาที (3) ใช้ระบบยางผสมที่มีสัดส่วนความหนืดต่ำ และ (4) มีการเติมสารตัวเติมลงในระบบยางผสม สารช่วยที่ทำให้เข้ากันได้แก่ maleic anhydride grafted ethyl-octane copolymer (EOR-g-MA) หรือ maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (EPDM-g-MA) ทำให้อนุภาคของเม็ดยางที่กระจายตัวในระบบยางผสมมีขนาดใหญ่ขึ้น ในกรณีทั่วไปความทนน้ำมันของยางผสมที่เตรียมได้จะสูงขึ้นเมื่ออนุภาคของเม็ดยางที่กระจายในระบบผสมมีขนาดเล็กลง

Petrova [9] พบว่าการใส่ natural absorbents – zeolite ซึ่งมีความสามารถในการดูดซับสูง ลงในยางนั้นทำให้ความสามารถในการต้านทานต่อน้ำมัน (hydrocarbon media) เพิ่มขึ้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่เติมลงไปนั้นจะช่วยให้กระบวนการ diffuse ในระบบ rubber-oil medium นั้นช้าลง การบวมตัวจึงลดลง การต้านทานต่อน้ำมันจึงเพิ่มขึ้น

K.Habeeb [10] และคณะ ได้ศึกษาถึงผลกระทบของอัตราส่วนผสมยางระหว่าง styrene butadiene rubber (SBR) และ acrylonitrile butadiene rubber (NBR) และการใช้ระบบการวัลคาไนซ์ที่แตกต่างกันที่มีต่อลักษณะการคงรูปยางและสมบัติเชิงกล พบว่ายางที่วัลคาไนซ์โดยใช้ซัลเฟอร์จะให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่าระบบเพอร์ออกไซด์ ค่า tensile และ tear strength จะดีที่สุดที่อัตราส่วนการผสมที่มี 60% SBR เป็นองค์ประกอบ สำหรับสมบัติทางสัณฐานของยางผสมนั้นจะศึกษาโดยใช้ optical microscope ซึ่งจะแสดงผลสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกลก็จะเป็นความเป็น co-continuous ที่อัตราส่วน 60:40 SBR/NBR เช่นเดียวกัน

K.Habeeb [11] ได้ศึกษาอิทธิพลของระบบการวัลคาไนซ์ และอัตราส่วนของยางผสมระหว่าง styrene butadiene rubber (SBR) และ acrylonitrile butadiene rubber (NBR) ที่มีผลต่อความทนทานใน solvent จำพวก Chlorinated hydrocarbon พบว่าระบบที่ใช้ซัลเฟอร์จะมีความทนทานต่อ solvent สูงที่สุดและระบบ dicumylperoxide ( DCP ) ต่ำที่สุด ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการเกิด cross-links ระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์ในระหว่างการวัลคาไนซ์ และความสามารถทนทานต่อ carbontetrachloride นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ SBR และความทนทานจะลดลงใน chloroform และ dichloromethane ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมบัติความเป็นขั้วของสารละลาย

N.Rattanasom [12] และคณะ ได้ศึกษาถึงระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ซัลเฟอร์ ( EV และ CV ) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและความสามารถทนทานต่อความร้อนของยางผสมระหว่าง Natural rubber ( NR ) และ Tire reclaimed rubber ( RR ) พบว่าทั้งระบบ EV และ CV การเพิ่มปริมาณยาง RR ในยาง NR จะเพิ่มค่า hardness และ modulus ให้กับยางผสม และอย่างไรก็ตามสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ CV จะมีสมบัติเชิงกลที่สูงกว่ายางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ EV ซึ่งจะเห็นได้จากการเปรียบเทียบค่า tensile และ tear strength ของทั้งสองระบบเมื่อมีการเพิ่มปริมาณยาง RR

## วัตถุดิบ เครื่องมือ และวิธีการ

### วัตถุดิบ

- Natural rubber (NR); STR5L, S.M.P. RUBBER, Thailand
- Acrylonitrile butadiene rubber (NBR); MULTI-CHEMICALS & ENGINEERING CO., LTD. (acrylonitrile content 48.9%;  $ML_{1+4}^{100^{\circ}C} = 72$ )
- Dicumyl peroxide (DCP), Sahapaisai Industry, Thailand.
- Natural Zeolite; 68.9%  $SiO_2$ , Kasetcenter, Thailand
- ZnO , Global Chemical, Thailand.
- Stearic acid , Imperial Industrial Chemicals, Thailand.
- 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline polymer (TMQ), Eliokem, USA.

- N-tert.butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS), Global Chemical, Thailand
- Rubber oil, PSP Specialties, Thailand.
- Sulfur, Sahapaisai Industry, Thailand.
- Diesel and bio-diesel, PTT Public Company Limited.

### เครื่องมือ

- Internal Mixer, Brabender Plasticorder
- Two-roll-mill, model LRM 150, Labtech
- Moving Die Rheometer (MDR), Tech PRO
- Compression molding, G30H-15-CX, Wabash, USA
- Tensile, 5569, Instron
- Hardness, Cogenix, Wallace
- Oven, Binder
- Scanning Electron Microscope, JEOL-JSM-5410LV

### วิธีการ

#### 1. การผสมยาง

ผสมยาง NR และ NBR (ในสูตรดังแสดงในตารางที่ 1) ด้วยเครื่อง Brabender โดยใช้ความเร็วรอบ 55 rpm , ที่อุณหภูมิ 50 °C โดยเริ่มจากการบดยางที่ต้องการผสมเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นใส่ Natural Zeolite ลงไปทำการบดผสมจนค่า torque ที่อ่านได้มีค่าคงที่ จากนั้นจึงใส่ ZnO และ Stearic acid ลงไปบดผสมพร้อมกันแล้วจึงใส่ Rubber Oil, TBBS, TMQ ลงไปตามลำดับ (ค่า torque ที่อ่านได้ต้องมีค่าคงที่ก่อนที่จะเติมสารเคมีตัวต่อไป) รวมเวลาการใส่สารเคมีในการผสมเป็นเวลา 9 นาที จากนั้นใส่ซัลเฟอร์ในยางที่ผสมได้โดยผสมในเครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ทำให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ร่อนยางเช่นตัวก่อนที่จะนำไปทำให้ยางคงรูปในขั้นตอนต่อไป

สำหรับการผสมยางของระบบเพอร์ออกไซด์ นั้นจะผสมยางในเครื่อง Brabender โดยเริ่มจากการบดยางที่ต้องการผสมเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นใส่ Natural Zeolite ลงไปทำการผสมต่อเป็นเวลา 9 นาที เติม Dicumyl peroxide (DCP) ทำการบดผสมจนค่า torque ที่อ่านได้มีค่าคงที่ นำยางที่ผสมได้มาทำให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ร่อนยางเช่นตัวก่อนที่จะนำไปทำให้ยางคงรูปในขั้นตอนต่อไป

**ตารางที่ 1** แสดงส่วนผสมในแต่ละสูตร

| Systems | Part Per Hundred ( phr.) |             |     |     |              |            |      |     |     |
|---------|--------------------------|-------------|-----|-----|--------------|------------|------|-----|-----|
|         | Rubber                   | Nat.Zeolite | S   | ZnO | Stearic acid | Rubber Oil | TBBS | TMQ | DCP |
| CV      | NR, NBR, Mix             | 0,20,40,60  | 2.0 | 5.0 | 2.0          | 2.0        | 0.6  | 1.5 | -   |
| Semi-EV | NR, NBR, Mix             | 0,20,40,60  | 1.3 | 5.0 | 2.0          | 2.0        | 1.3  | 1.5 | -   |
| EV      | NR, NBR, Mix             | 0,20,40,60  | 0.2 | 5.0 | 2.0          | 2.0        | 2.4  | 1.5 | -   |
| DCP     | NR, NBR, Mix             | 0,20,40,60  | -   | -   | -            | -          | -    | -   | 1.5 |

**หมายเหตุ:**

- (1) NR, NBR และ Mix ปริมาณ 100 phr. ( Mix = NR/NBR ในอัตราส่วน 20/80 )
- (2) สำหรับสูตรยาง NR , NBR 100 phr. นั้นสามารถนำยางมาผสมตามวิธีการข้างต้นได้ทันที อย่างไรก็ตามสำหรับสูตรยาง NR ผสม NBR ในอัตราส่วน 20 ต่อ 80 ตามลำดับต้องนำยาง NR ไปทำการ masticate โดยเครื่อง Two-roll mill ก่อนเป็นเวลา 6 นาที เพื่อให้ค่า Mooney viscosity ของยาง NR มีค่าใกล้เคียงกับยาง NBR ที่ใช้ (ค่า Mooney viscosity = 50.4 ) ค่าดังแสดงในตารางที่ 2 จากนั้นจึงนำยางทั้งสองไปผสมตามวิธีการข้างต้น

**ตารางที่ 2** แสดงค่า Mooney viscosity ของยาง NR

| เวลาในการบดยางธรรมชาติ ( นาที ) | Mooney viscosity ( ML(1+4) 100°C ) |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 2                               | 71.2                               |
| 4                               | 54.9                               |
| 6                               | 52.9                               |
| 8                               | 39.3                               |

**2. การขึ้นรูปชิ้นงาน**

วัดสมบัติการคงรูปของยางคอมพาวด์ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR) ซึ่งจะได้อ่านค่า Scorch time,  $t_{s2}$  (เวลาในการไหลตัวของยาง) และค่า Cure time,  $t_{90}$  (เวลาในการทำให้ยางคงรูปไปร้อยละ 90 เพื่อนำเวลาไปใช้ในการขึ้นรูปยาง)

จากนั้นนำยางที่บดผสมตัดใส่ในแม่พิมพ์เพื่อขึ้นรูปตามมาตรฐานการทดสอบ (ความต้านทานแรงดึง, compression set, hardness, การอบบ่มเร่งด้วยความร้อน และสมบัติการทนน้ำมัน) และนำเข้าเครื่องอัดยางคงรูป (Hydraulic hot press) ที่อุณหภูมิ 160°C ความดัน 15 MPa ใช้เวลาตาม  $t_{90}$  ของยางแต่ละสูตร

**3. การทดสอบคุณสมบัติต่างๆ****3.1 การทดสอบแรงดึง**

ยางที่ขึ้นรูปแล้วจะนำมาตัดเป็นรูป dumbbell เพื่อทดสอบ Tensile properties ตามมาตรฐาน ASTM D412-98 โดยใช้เครื่องมือทดสอบ (Instron model 5569, รูปที่ 1 ) ที่มี Load cell ขนาด 1 kN ความเร็วในการดึง 500 mm/min โดยใช้ชิ้นงานอย่างน้อย 5 ชิ้น ในแต่ละครั้งที่ทดสอบ

**รูปที่ 1** แสดงเครื่องมือการทดสอบแรงดึง (Tensile)

### 3.2 การทดสอบความแข็ง (Hardness)

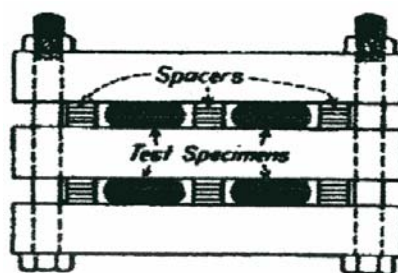
ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2240-97 โดยใช้เครื่อง Durometer Hardness (Shore A) ดังรูปที่ 2 ทดสอบที่ อุณหภูมิห้อง โดยวางชิ้นงานที่มีความหนาประมาณ 6 มิลลิเมตร บนแท่นทดสอบ ทำการทดสอบบนชิ้นงานตัวอย่างห้าตำแหน่ง แต่ละตำแหน่งใช้เวลา 30 วินาที เพื่อหาค่าเฉลี่ยการทดสอบการแข็ง



รูปที่ 2 เครื่องมือทดสอบความแข็ง (Hardness)

### 3.3 การทดสอบ Compression Set

วัดความหนาของชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ Compression Set แล้ววางชิ้นงานลงบนอุปกรณ์ที่ใช้วัดในแต่ละชั้นซึ่งขึ้นด้วย spacer bar (รูปที่ 3) จากนั้นนำไปอบที่ อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนด นำชิ้นงานออกจากอุปกรณ์ แล้วปล่อยให้เย็นเป็นเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นวัดความหนาหลังทดสอบแล้วนำไปคำนวณค่า Compression Set ตามมาตรฐาน ASTM 395-03



รูปที่ 3 แสดงลักษณะการวางชิ้นงานเพื่อทดสอบ Compression Set

สูตรแสดงการคำนวณค่า Compression Set;

$$C_B = [(t_o - t_i) / (t_o - t_n)] \times 100$$

เมื่อ :  $C_B$  = ค่า Compression Set

$t_o$  = ความหนาก่อนทดสอบ

$t_i$  = ความหนาหลังทดสอบ

$t_n$  = ความหนาของ spacer bar (4.5 มิลลิเมตร)

### 3.4 การทดสอบการเสื่อมสภาพจากความร้อน (Thermal Aging)

ใช้วิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D573-99 ซึ่งทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบสมบัติก่อนและหลังอบด้วยความร้อน สำหรับความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็ง และ compression set โดยนำชิ้นงานแขวนกับตะแกรงจากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง ตั้งทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปทดสอบสมบัติที่ต้องการ

### 3.5 การทดสอบคุณสมบัติการต้านทานน้ำมัน (Oil Resistance)

ใช้วิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยนำชิ้นงานตัวอย่างแช่น้ำมัน (น้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 70 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานออกจากน้ำมัน และล้างด้วยอะซิโตนทันที การต้านทานน้ำมันของชิ้นงาน ตัวอย่างได้จากการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและ tensile strength หลังการแช่น้ำมัน

$$TS_{\text{relative}} = TS_{\text{after}} / TS_{\text{before}}$$

เมื่อ  $TS_{\text{before}}$  = tensile strength ก่อนแช่น้ำมัน

$TS_{\text{after}}$  = tensile strength หลังแช่น้ำมัน

นำชิ้นงานที่ผ่านการคงรูปแล้วทดสอบการบวมตัวในน้ำมัน โดยทำการแช่น้ำมัน (น้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 70 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักก่อนและหลังการบวมตัวของชิ้นงาน และทำการหาเปอร์เซ็นต์การบวมตัว

$$\% \text{Swelling} = (M_1 - M_2) \times 100 / M_1$$

เมื่อ  $M_1$  = น้ำหนักก่อนแช่น้ำมัน

$M_2$  = น้ำหนักหลังแช่น้ำมัน

## 4. การศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology)

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาพด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยนำตัวอย่างที่ดึงขาดจากการทดสอบแรงดึง เคลือบด้วยทอง แล้วนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้กำลังขยาย 500 เท่า

## ผลการวิจัย

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 1. คุณสมบัติของ Natural Zeolite ( Filler Characterization )

ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติทางกายภาพของ natural zeolite ด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence ( XRF ) และเครื่อง Brunauer-Emmett-Teller (BET) วิธี Autosorb-1 แสดงในตารางที่ 3 และตารางที่ 4 ตามลำดับ และขนาดอนุภาคของสารตัวเติมทดสอบด้วย particle size analyzer (wet sieve)

ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของ Natural Zeolite

| Chemical composition                         | Content (%) |
|----------------------------------------------|-------------|
| Silica (SiO <sub>2</sub> )                   | 69.88       |
| Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | 24.87       |
| Sodium oxide (Na <sub>2</sub> O)             | 2.20        |
| Magnesium oxide (MgO)                        | 0.46        |
| Potassium oxide (K <sub>2</sub> O)           | 0.42        |
| Calcium oxide (CaO)                          | 0.07        |
| Titanium oxide (TiO <sub>2</sub> )           | 1.20        |
| Iron oxide (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0.90        |

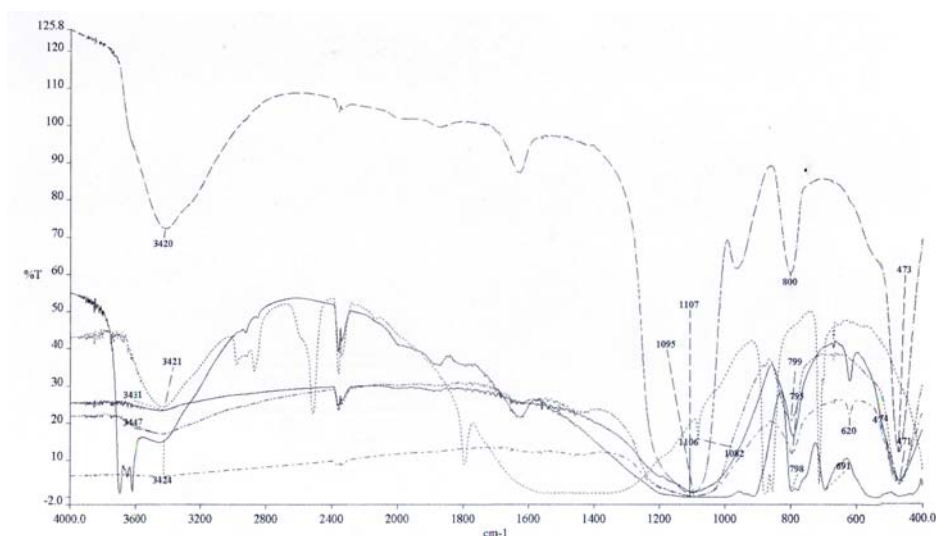
จากตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่า Natural Zeolite นั้นมีองค์ประกอบของโลหะออกไซด์หลากหลายชนิดโดย พบว่ามี Silica (SiO<sub>2</sub>) และ Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้จะมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของยางเมื่อใช้ Natural Zeolite เป็นสารตัวเติม นอกจากนี้เนื่องมาจาก Natural Zeolite จัดเป็น aluminosilicate ที่มีการจัดเรียงตัวแบบ interconnecting lattice structure จึงอาจจัดว่า Natural Zeolite เป็นสารตัวเติมชนิดกึ่งเสริมแรง (Semi reinforce filler)

ตารางที่ 4 คุณสมบัติทางกายภาพของ Natural Zeolite

| Properties of Natural Zeolite    |        |
|----------------------------------|--------|
| Mean particle size (μm)          | 45     |
| Surface area (m <sup>2</sup> /g) | 14.59  |
| Pore Volume (cc/g)               | 0.0003 |

จากตารางที่ 4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของ natural zeolite พบว่ามีขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างเล็ก และเป็นที่ทราบกันดีว่าขนาดอนุภาคของสารตัวเติมมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์ คือ หากอนุภาคของสารตัวเติมมีขนาดเล็กจะสามารถแทรกตัวอยู่ในยางได้ดีทำให้ยางมีความแข็งแรงกว่าสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่

การศึกษาองค์ประกอบทางเคมี และการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ natural zeolite ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) แสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 4 แสดงสเปกตรัมของ Natural Zeolite

จากรูปที่ 4 ซึ่งแสดงสเปกตรัมของ Natural Zeolite โดยมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักนั้น (ดังแสดงในตารางที่ 4) พบว่าเกิดการสั่นในช่วง  $860-466\text{ cm}^{-1}$  และการสั่นในช่วง  $1100\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ซิลอกเซน (Si-O) นอกจากนี้จากการที่ Natural Zeolite มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ จึงมีช่วงการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลในช่วง  $3200-3750\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นไปตามการรายงานของ Wagner [17]

## 2. สมบัติการคงรูปของยางและยางผสม (Cure Characteristics)

ยางคอมพาวด์ที่ผสมแล้วนั้นจำเป็นต้องนำไปทดสอบลักษณะการคงรูปด้วยเครื่อง (MDR) ก่อนทุกครั้ง ซึ่งผลที่ได้จะปรากฏเป็นค่า Scorch time ( $t_{90}$ ), ค่า Cure time ( $t_{90}$ ) หมายถึงระยะเวลาที่ใช้ในการทำให้ยางคงรูปไปร้อยละ 90 จุดนี้จะทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่อยู่ในเกณฑ์ดี, ค่า Minimum torque ( $M_L$ ) แสดงถึงความยากง่ายของกระบวนการผลิต และค่า Maximum torque ( $M_H$ ) แสดงถึงปริมาณการเกิด crosslinks โดยค่าที่ได้แสดงดังตารางที่ 5

ดังที่ทราบกันโดยทั่วไปว่าค่า Minimum torque,  $M_L$  (lb-in) และค่า Maximum torque,  $M_H$  (lb-in) สัมพันธ์กับค่าความหนืดของยางคอมพาวด์ ซึ่งจากตารางที่ 5 พบว่าค่า  $M_L$  ในทุกระบบวัลคาไนซ์ สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้  $NR > Mix > NBR$  ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่ายาง NR นั้นมีความยากของกระบวนการผลิต (Processability) มากกว่ายางผสมและยาง NBR ตามลำดับ ซึ่งค่า  $M_H$  ที่ได้นั้นมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่า  $M_L$  ซึ่งค่า  $M_H$  ที่สูงนี้สามารถบ่งบอกถึงปริมาณการเกิด crosslinks ซึ่งจะส่งผลต่อค่าความหนืดที่สูงขึ้น เมื่อพิจารณาถึงระบบการวัลคาไนซ์ พบว่าค่า  $M_L$  และ ค่า  $M_H$  สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้คือ  $CV > Semi-EV > EV$  ค่าที่ได้นั้นอาจเนื่องมาจากยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ CV ส่วนใหญ่จะเกิดผ่านพันธะ polysulfidic crosslinks จึงส่งผลให้ค่าความหนืดของยางสูง ในขณะที่ระบบ Semi-EV และ EV พันธะส่วนใหญ่จะเป็น monosulfidic และ disulfidic crosslinks ความหนืดจึงมีค่าต่ำกว่า

สำหรับค่า  $t_{90}$  ของยางธรรมชาติ (NR) < ยางอะคริโลไนไตรบิวตะไดอิน (NBR) < ยางผสม (NR/NBR) ซึ่งแสดงในทุกระบบการวัลคาไนซ์ อาจเป็นผลเนื่องมาจากยาง NR นั้นมีปริมาณพันธะคู่ในสายโซ่โมเลกุลมากทำให้ใช้เวลาในการ

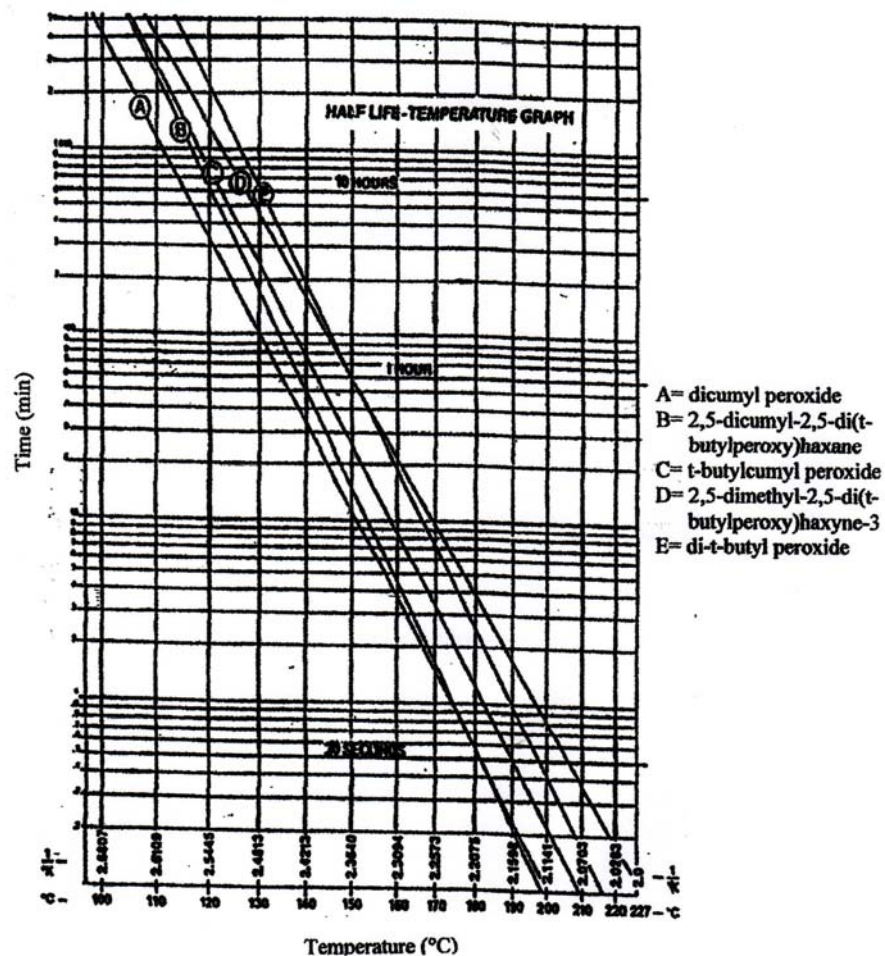
เชื่อมโยงสายโซ่เข้าด้วยกันน้อย ในขณะที่ยาง NBR และยางผสมมีปริมาณพันธะคู่ต่ำกว่า การเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่จึงใช้เวลานานกว่า

ตารางที่ 5 ลักษณะการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติและยางอะครีโลไนไตรบิวตะไดอินที่ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ

| System  | Rubber:Zeolite | Cure Characteristics   |                        |                                      |                       |                        |
|---------|----------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------|------------------------|
|         |                | M <sub>L</sub> (lb-in) | M <sub>H</sub> (lb-in) | ΔM (M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub> ) | t <sub>s2</sub> (min) | t <sub>c90</sub> (min) |
| CV      | NR:0           | 0.28                   | 3.50                   | 3.22                                 | 4.78                  | 6.40                   |
|         | NR:20          | 0.43                   | 4.13                   | 3.70                                 | 4.33                  | 6.50                   |
|         | NR:40          | 0.42                   | 4.47                   | 4.05                                 | 4.08                  | 6.51                   |
|         | NR:60          | 0.16                   | 4.50                   | 4.34                                 | 4.85                  | 7.42                   |
|         | NBR:0          | 0.25                   | 5.67                   | 5.42                                 | 5.70                  | 27.27                  |
|         | NBR:20         | 0.34                   | 6.53                   | 6.19                                 | 5.29                  | 30.45                  |
|         | NBR:40         | 0.43                   | 7.30                   | 6.87                                 | 4.81                  | 32.05                  |
|         | NBR:60         | 0.53                   | 8.63                   | 8.10                                 | 5.40                  | 18.18                  |
|         | Mix:0          | 0.24                   | 3.80                   | 3.56                                 | 7.15                  | 17.19                  |
|         | Mix:20         | 0.31                   | 5.08                   | 4.77                                 | 5.50                  | 19.66                  |
|         | Mix:40         | 0.40                   | 6.07                   | 5.67                                 | 4.27                  | 17.25                  |
|         | Mix:60         | 0.46                   | 6.98                   | 6.52                                 | 3.97                  | 19.81                  |
| Semi-EV | NR:0           | 0.19                   | 3.56                   | 3.37                                 | 10.13                 | 22.14                  |
|         | NR:20          | 0.34                   | 4.90                   | 4.56                                 | 9.15                  | 11.58                  |
|         | NR:40          | 0.11                   | 5.45                   | 5.34                                 | 8.43                  | 11.53                  |
|         | NR:60          | 0.41                   | 5.97                   | 5.56                                 | 7.23                  | 10.36                  |
|         | NBR:0          | 0.28                   | 4.33                   | 4.05                                 | 5.16                  | 18.93                  |
|         | NBR:20         | 0.38                   | 5.23                   | 4.85                                 | 4.99                  | 23.60                  |
|         | NBR:40         | 0.39                   | 5.60                   | 5.21                                 | 4.95                  | 26.48                  |
|         | NBR:60         | 0.44                   | 6.15                   | 5.71                                 | 4.75                  | 28.75                  |
|         | Mix:0          | 0.19                   | 3.11                   | 2.92                                 | 5.73                  | 10.91                  |
|         | Mix:20         | 0.36                   | 4.76                   | 4.40                                 | 4.43                  | 15.62                  |
|         | Mix:40         | 0.44                   | 5.79                   | 5.35                                 | 3.91                  | 17.02                  |
|         | Mix:60         | 0.50                   | 7.18                   | 6.68                                 | 3.60                  | 17.59                  |
| EV      | NR:0           | 0.13                   | 2.14                   | 2.01                                 | -                     | 24.77                  |
|         | NR:20          | 0.23                   | 1.82                   | 1.59                                 | -                     | 16.23                  |
|         | NR:40          | 0.26                   | 2.79                   | 2.53                                 | 11.84                 | 14.10                  |
|         | NR:60          | 0.22                   | 2.68                   | 2.46                                 | 12.44                 | 14.30                  |
|         | NBR:0          | 0.27                   | 1.02                   | 0.75                                 | -                     | 28.59                  |
|         | NBR:20         | 0.32                   | 1.23                   | 0.91                                 | -                     | 31.78                  |
|         | NBR:40         | 0.19                   | 1.40                   | 1.21                                 | -                     | 35.15                  |
|         | NBR:60         | 0.42                   | 1.72                   | 1.30                                 | -                     | 28.45                  |
|         | Mix:0          | 0.22                   | 1.02                   | 0.80                                 | -                     | 25.66                  |
|         | Mix:20         | 0.31                   | 1.71                   | 1.40                                 | -                     | 26.66                  |
|         | Mix:40         | 0.42                   | 2.22                   | 1.80                                 | -                     | 27.99                  |
|         | Mix:60         | 0.51                   | 2.71                   | 2.20                                 | 27.17                 | 28.59                  |

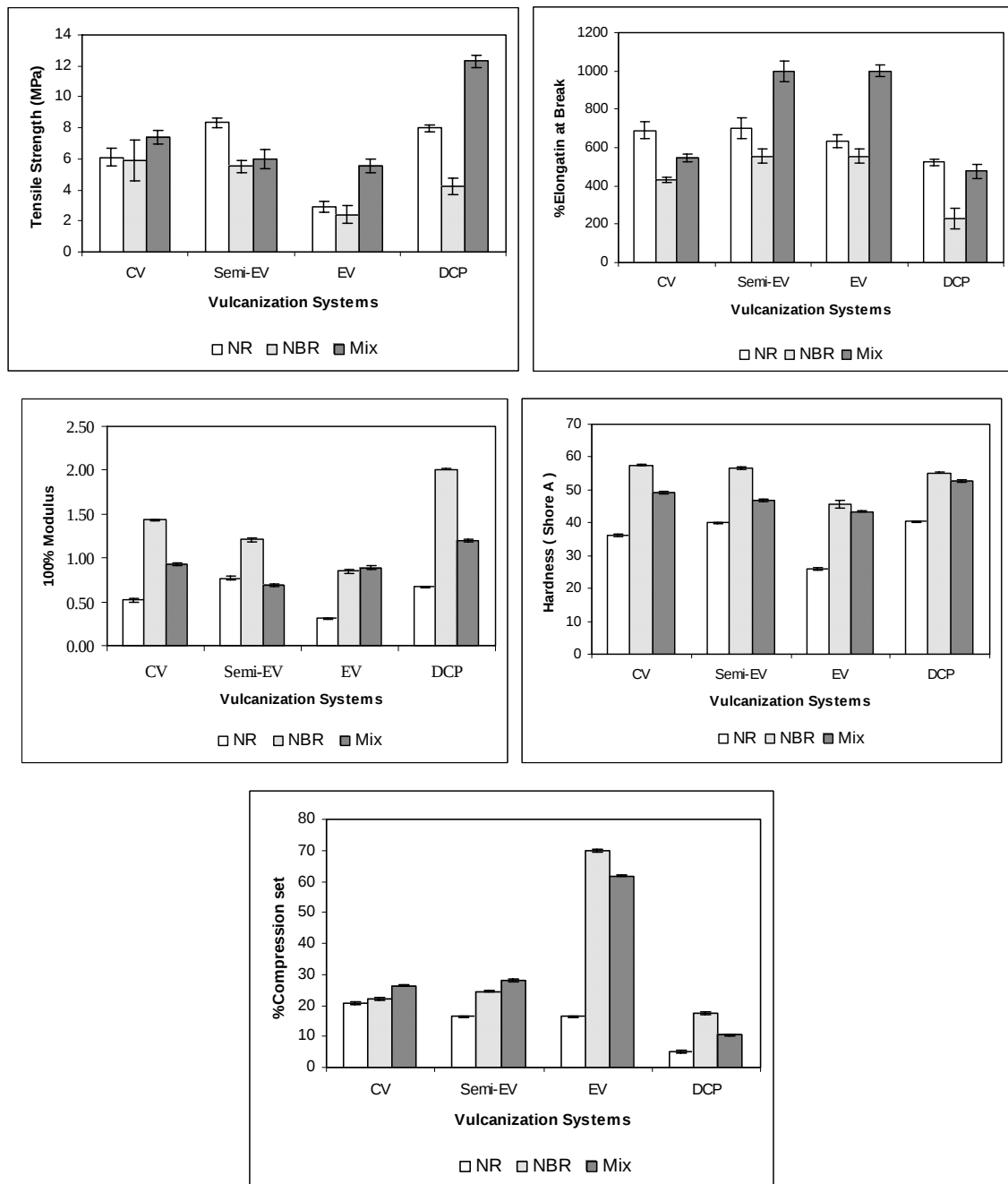
นอกจากนี้จากตารางที่ 5 ยังพบว่า การเพิ่มปริมาณ natural zeolite ในยางคอมพาวด์จะทำให้ค่า  $t_{c90}$  เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากปริมาณ natural zeolite ที่เติมลงไปนั้นทำให้สัดส่วนของยางและพันธะคู่ในสายโซ่โมเลกุลที่พร้อมจะเกิดการเชื่อมโยงน้อยลง อีกทั้งเมื่อเพิ่มปริมาณ Natural zeolite นั้นทำให้ปริมาณของ silanol group เพิ่มขึ้นเช่นกัน ส่งผลให้เกิดการหน่วงขณะเกิดปฏิกิริยาการคงรูป เวลาที่ใช้ในกระบวนการนี้จึงยาวนานขึ้น ดังที่แสดงจากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมี และการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ natural zeolite ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ดังรูปที่ 4

เมื่อพิจารณาถึงระบบการคงรูปยาง (Vulcanization System) พบว่าค่า  $t_{c90}$  ของระบบ  $EV > CV > \text{Semi-EV}$  ซึ่งการที่ยางในระบบ EV มีค่า  $t_{c90}$  ยาวนานที่สุด อาจเนื่องมาจากมีการใช้ซัลเฟอร์เป็นสาร curing agent ในปริมาณที่น้อยแต่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณมาก และในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ TBBS ซึ่งสารตัวเร่งกลุ่มนี้จะใช้เวลาที่ค่อนข้างนานในการที่จะกระตุ้นให้ปฏิกิริยาของยางเริ่มเกิด แต่ยางที่ได้นั้นจะมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูง ในขณะที่ระบบ CV มีค่า  $t_{c90}$  สั้นที่สุด อาจเนื่องมาจากในระบบมีปริมาณซัลเฟอร์สูง สามารถเกิดการเชื่อมโยงกับพันธะคู่ในสายโซ่ของโมเลกุลได้ว่องไว ในขณะที่ระบบเพอร์ออกไซด์ในการทดลองนี้มีค่า  $t_{c90} = 16$  นาที [4-6] ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าครึ่งชีวิตของเพอร์ออกไซด์กับอุณหภูมิ เนื่องจากการสลายตัวแปรผันตรงกับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถคำนวณหาระยะเวลาการคงรูปยางอย่างคร่าว ๆ ได้โดยใช้รูปที่ 5



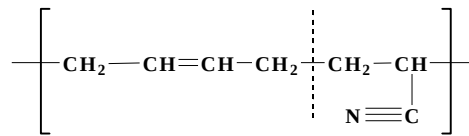
รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าครึ่งชีวิตของ peroxide ชนิดต่างๆกับอุณหภูมิ [13]

### 3. สมบัติเชิงกลของยางและยางผสมที่คงรูปด้วยระบบซัลเฟอร์และเพอร์ออกไซด์

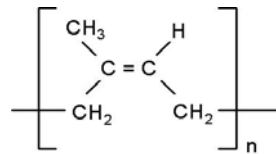


รูปที่ 6 แสดงสมบัติเชิงกลของยางและยางผสม

จากรูปที่ 6 พบว่ายางธรรมชาติ (NR) มีค่าของการยืดและทนต่อแรงดึงสูงกว่ายางอะคริโลไนไตรบิวตะไดอิน (NBR) ในทุกระบบวัลคาไนซ์ อาจเป็นผลเนื่องมาจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อมีแรงมากระทำ ต่างจากยางสังเคราะห์ซึ่งมีความอึดตัวของโครงสร้างสูงจึงเกิดผลึกได้น้อย (รูปที่ 7-8) นอกจากนี้ยาง NBR นั้นจัดเป็นยางสังเคราะห์ที่มีขั้ว ดังนั้นเมื่อมีแรงมากระทำจึงยืดตัวออกได้น้อย แสดงถึงความแข็งแรง การผสม NR ร่วมกับ NBR จะเป็นการช่วยเพิ่มความสามารถในการยืดตัวและแรงดึงของยาง NBR ซึ่งจะเห็นได้จากผลการทดลอง



รูปที่ 7 โครงสร้างยางอะคริโลไนไตรบิวตะไดอิน (NBR)

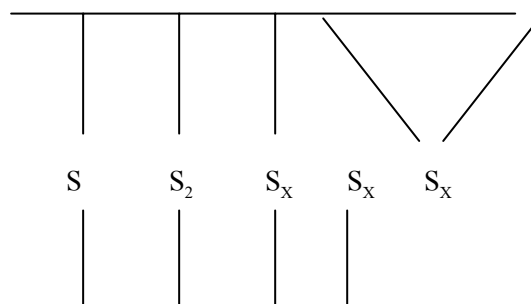


รูปที่ 8 โครงสร้างยางธรรมชาติ (NR)

ยาง NBR จะมีความแข็ง (Hardness) มากกว่ายางธรรมชาติในทุกะบบวัลคาไนซ์ เนื่องมาจากยาง NBR เป็นยางสังเคราะห์จึงแสดงความอึดตัวในโครงสร้างและมีความเป็นขี้วสูงกว่ายาง NR นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อผสมยาง NR ลงในยาง NBR จะทำให้ความแข็งของยาง NBR ลดลง ซึ่งมีแนวโน้มของความแข็งของยาง NR ซึ่งค่าที่ได้้นั้นมีความสอดคล้องกับค่า 100% Modulus ดังแสดงในรูปที่ 6

ยาง NR มีความสามารถในการคืนตัว (Compression Set) สูงกว่ายาง NBR เนื่องจากยาง NR มีความยืดหยุ่นสูงจึงสามารถคืนกลับสภาพเดิมได้เร็ว ในขณะที่ยาง NBR มีความเป็นขี้วทำให้ความยืดหยุ่นลดลงเป็นผลให้ค่า compression set มีค่าสูงกว่ายาง NR และเมื่อผสมยาง NR ลงในยาง NBR พบว่า การเติมยาง NR ลงไปผสมทำให้ความยืดหยุ่นของยาง NBR ที่มีความเป็นขี้วนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ค่า Compression set ของยางผสมมีค่าต่ำกว่ายาง NBR

เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของระบบการคงรูปของยาง (Vulcanization) ต่อสมบัติเชิงกลของยางและยางผสม พบว่ายางที่คงรูปด้วยระบบ CV ซึ่งการเชื่อมโยงส่วนใหญ่อาจจะเกิดผ่านพันธะ polysulfidic นั้น มีความยืดหยุ่นสูง ส่งผลให้ค่า tensile strength, %elongation at break สูง ในขณะที่ค่า compression set น้อย สำหรับระบบ EV การเชื่อมโยงส่วนใหญ่อาจจะเกิดผ่านพันธะ monosulfidic และ disulfidic ยางที่ได้จึงมีความยืดหยุ่นที่ต่ำกว่าระบบ CV ซึ่งเป็นผลจากการเกิดพันธะการเชื่อมโยง (polysulfidic > disulfidic > monosulfidic) ดังรูปที่ 9 ส่วนการคงรูปด้วยระบบ Semi-EV ยางที่ได้้นั้นจะมีสมบัติอยู่ระหว่างกลางของทั้ง 2 ระบบ ในขณะที่ระบบเพอร์ออกไซด์ การเชื่อมโยงนั้นจะเกิดพันธะแบบ C-C ซึ่งจะส่งผลให้ยางคงรูปมีความแข็งแรง เนื่องจากพันธะ C-C มีความแข็งแรงสูงกว่า C-S และ S-S อีกทั้งยังมีค่า compression set ที่ดี [2]

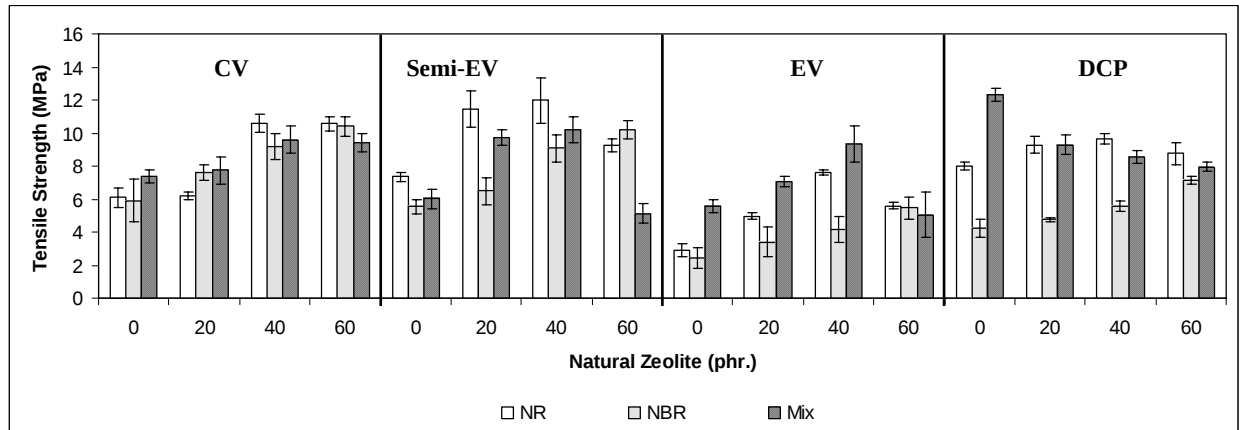


รูปที่ 9 โครงสร้างการเชื่อมโยงแบบต่างๆ

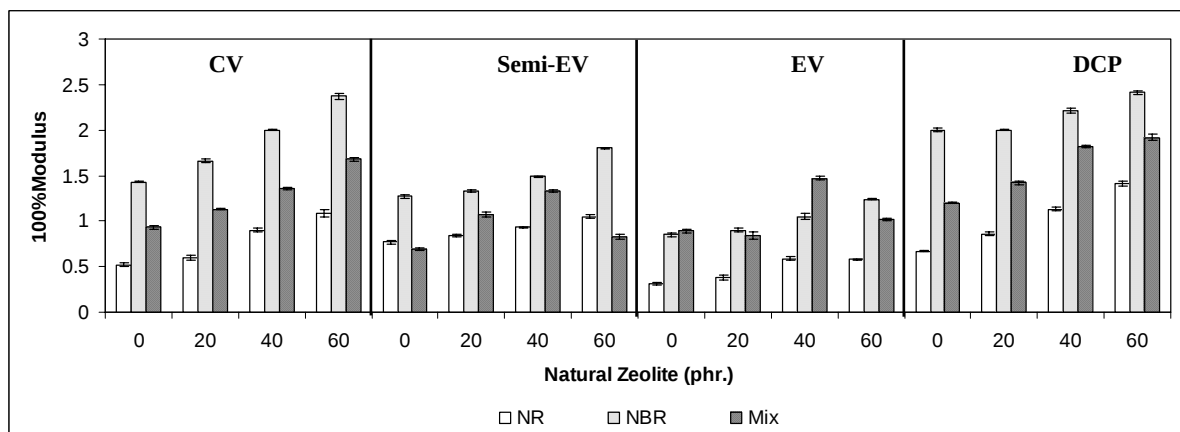
(S = monosulfidic, S<sub>2</sub> = disulfidic, S<sub>x</sub> = polysulfidic)

#### 4. อิทธิพลของซีโอไลต์จากธรรมชาติและระบบการคงรูปที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของยางและยางผสม

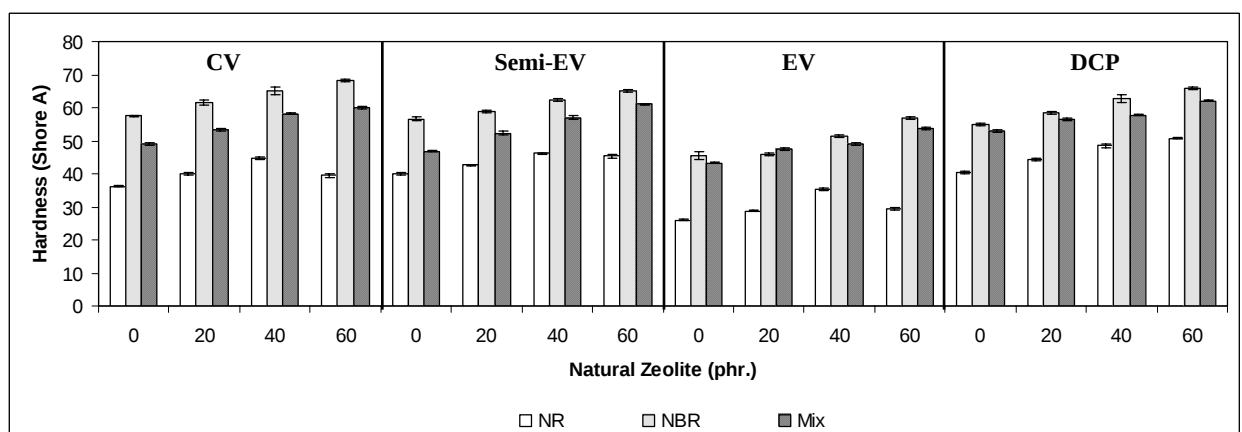
รูปที่ 10-14 แสดงผลกระทบของ natural zeolite ต่อสมบัติทางกล (tensile property, hardness และ compression) ของยางธรรมชาติ (NR) ยางอะไครโลไนไตรบิวทาไดอิน (NBR) และ ยาง NR ผสมยาง NBR ( 20:80 )



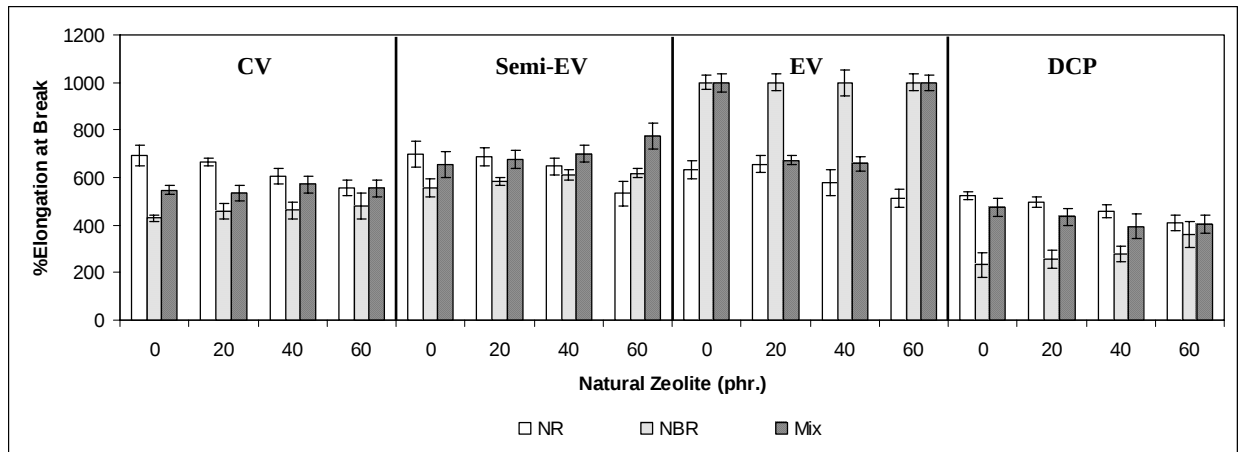
รูปที่ 10 ค่า Tensile Strength ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน



รูปที่ 11 ค่า 100% Modulus ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

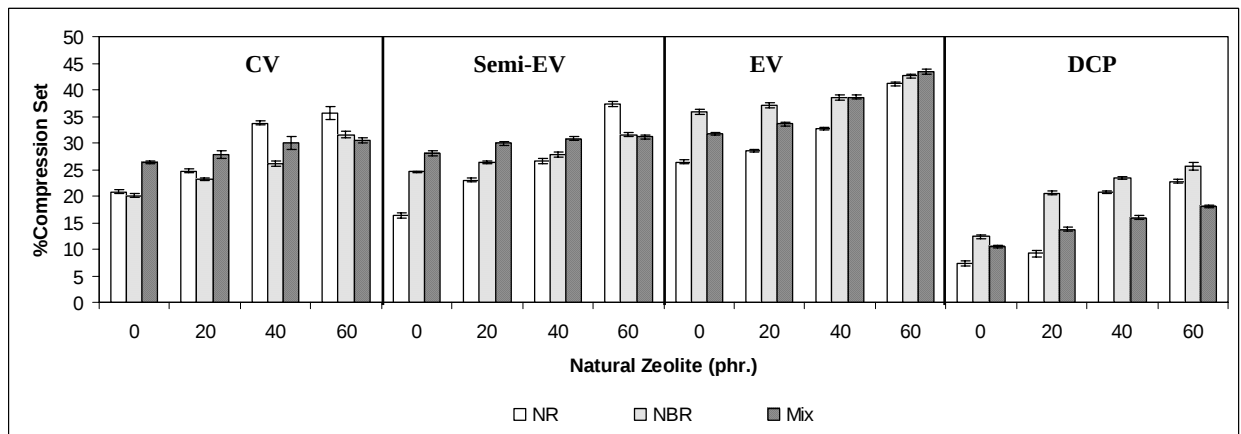


รูปที่ 12 ค่า Hardness ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน



หมายเหตุ : %Elongation at Break ที่มีค่า 1000 คือค่าที่เครื่องสามารถวัดได้สูงสุด

รูปที่ 13 ค่า % Elongation at Break ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

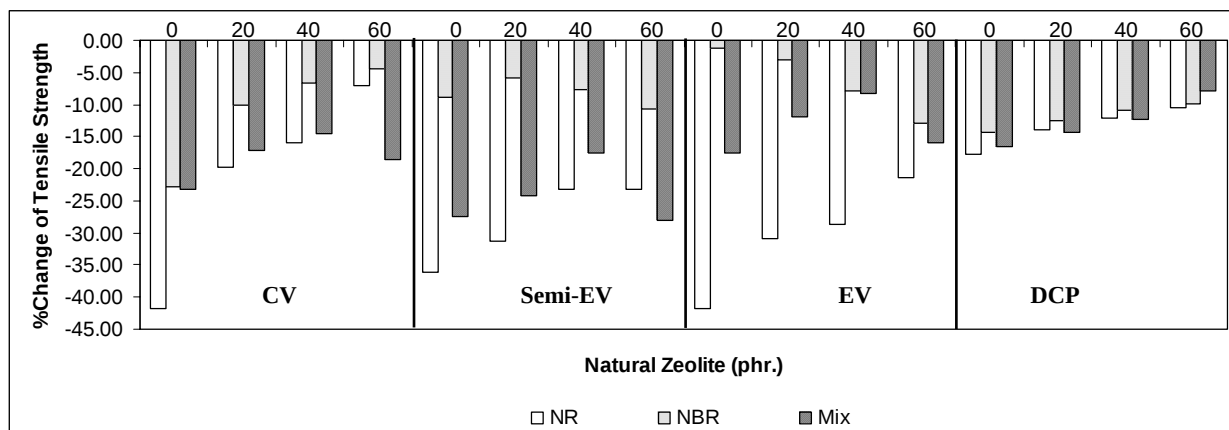


รูปที่ 14 ค่า Compression set ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

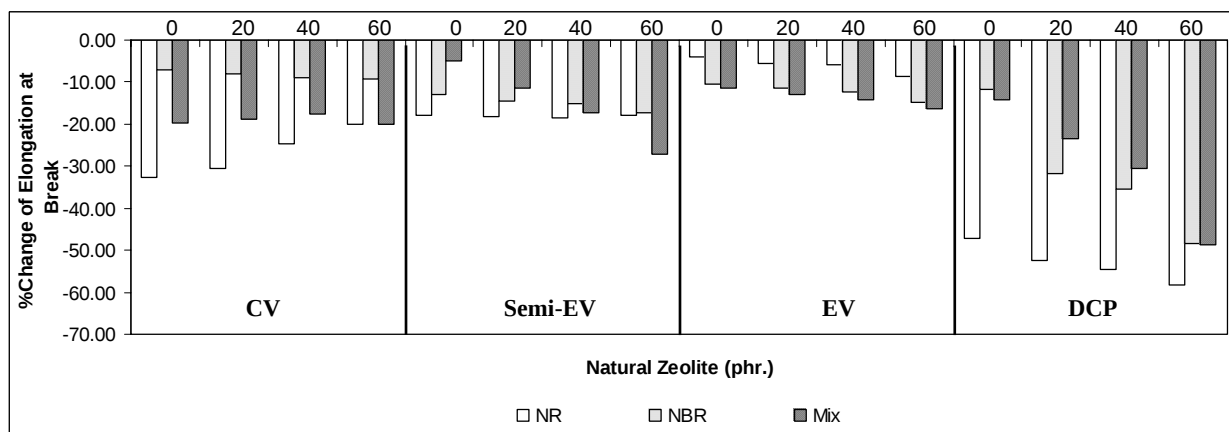
จากรูปที่ 10-12 พบว่าการเพิ่มปริมาณ natural zeolite ในยางธรรมชาติ (NR), ยางอะคริโลไนไตรบิวทอะไดอิน (NBR) และยางผสมจะทำให้ค่า tensile strength, 100% modulus และ hardness ของยางวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นจนถึง 40 phr. ค่าต่างๆ จะเริ่มลดลง อาจเนื่องจากการเพิ่มปริมาณ natural zeolite ทำให้ความเป็น elastic ของยางน้อยลง ซึ่งมีผลทำให้ค่า compression set เพิ่มขึ้นและค่า 100% elongation at break ลดลงดังแสดงในรูปที่ 13 และ 14 นั่นคือความสามารถในการคืนตัวของยาง NR น้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณ natural zeolite ในระบบ โดยผลของยาง NBR และยาง NR ผสม NBR มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกับยาง NR นั่นคือ natural zeolite มีผลทำให้ความแข็ง (hardness) ของยางเพิ่มขึ้นโดยลดความยืดหยุ่นของยางทำให้ความสามารถในการคืนตัวของยางลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณ natural zeolite มากกว่า 40 phr. ค่าต่างๆ จะเริ่มลดลง

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของระบบการคงรูปของยาง (Vulcanization system) ต่อสมบัติเชิงกลของยางและยางผสม พบว่า ค่าของการยืดและการทนต่อแรงดึง (tensile strength, elongation at break) ของยางที่ไม่ได้เติม natural zeolite ของยางในระบบ CV > semi-EV, DCP > EV เนื่องจากการใช้สาร curing agent ในปริมาณที่ต่างกัน ทำให้การเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลเกิดพันธะที่ต่างกัน ดังที่กล่าวไว้แล้วในผลการวิจัยข้อ 3 และเมื่อเปรียบเทียบค่าของการยืดและการทนต่อแรงดึงของยางที่เติม natural zeolite ในปริมาณ 40 phr. พบว่ายางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ Semi-EV จะให้ค่าของการยืดและการทนต่อแรงดึงสูงสุดในขณะที่ยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ DCP นั้นมีพันธะ C-C จึงมีความแข็งแรงสูงแต่ยืดหยุ่นน้อยกว่าระบบซัลเฟอร์ซึ่งมีพันธะ C-S และ S-S ดังเห็นได้จากผลการทดลองแสดงในรูป 10-14

## 5. อิทธิพลของซีโอไลต์จากธรรมชาติ และระบบการคงรูปต่อความต้านทานความร้อนของยางและยางผสม



รูปที่ 15 ค่า % Change of Tensile Strength ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite ภายหลังการบ่มแรงที่ 100° C เป็นเวลา 70 ชั่วโมง โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน



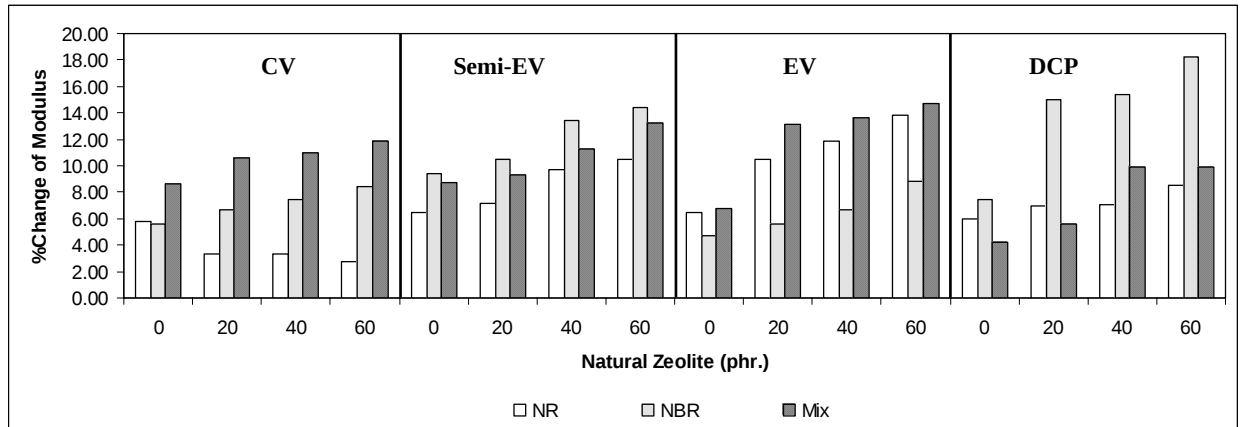
รูปที่ 16 ค่า % Change of Elongation at Break ของยางและยางผสมที่เติม natural zeolite ภายหลังการบ่มแรงที่ 100° C เป็นเวลา 70 ชั่วโมง โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

เมื่อทำการอบแรงด้วยความร้อนจะพบว่ายางธรรมชาติมีค่า Tensile strength และ Elongation at break ลดลงอย่างเห็นได้ชัดโดยพิจารณาได้จากค่า % Change ดังรูปที่ 15-16 ในขณะที่ยาง NBR ลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากเมื่อได้รับความร้อนยาง NR ซึ่งมีพันธะคู่อยู่และไม่เสถียรต่อความร้อนจึงทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ (Chain scission) เป็นเหตุให้ค่า Tensile strength, Elongation at break และความแข็ง ของยาง NR ลดลงอย่างมาก ในขณะที่ยาง NBR มีปริมาณพันธะคู่ที่ว่องไวต่อความร้อนน้อยกว่าทำให้ได้รับผลกระทบจากความร้อนน้อยกว่ายาง NR นอกจากนี้เมื่อพิจารณาจากค่าความแข็งและ compression set ของยาง NR และยาง NBR ดังรูปที่ 18-19 พบว่าเมื่อได้รับความร้อนยาง NR แรดิเคิลอิสระที่เกิดขึ้นนั้น ทำให้โมเลกุลของยาง NR เกิดการขาดของสายโซ่ (chain scission) ในขณะที่ยาง NBR แรดิเคิลอิสระที่เกิดขึ้นนั้น เกิดการเชื่อมไข่มอเลกุลกันใหม่ (crosslink) เป็นเหตุให้ค่าความแข็งของยาง NR ลดลงเมื่อได้รับความร้อน ในขณะที่ความแข็งและความสามารถในการคืนตัวของยาง NBR เพิ่มขึ้น

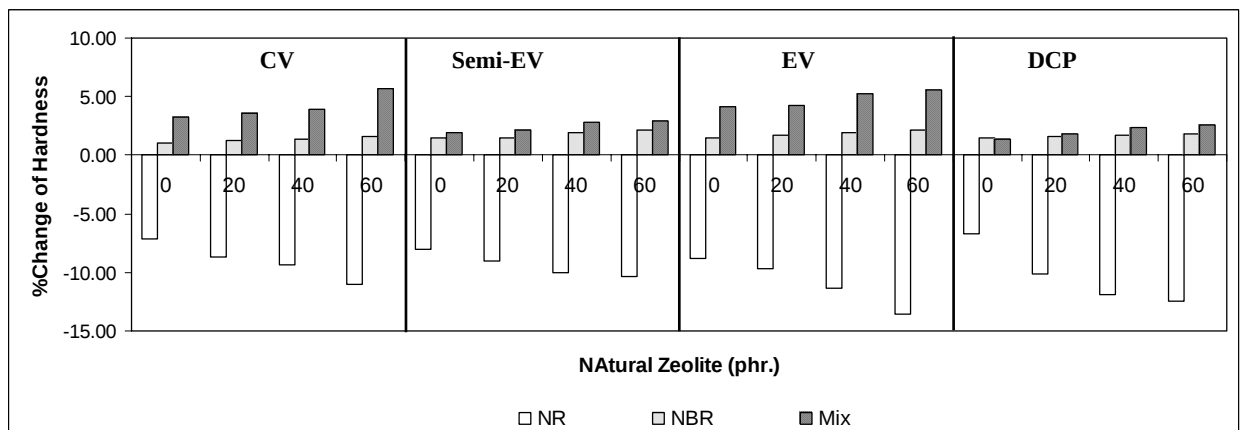
อย่างไรก็ตามเมื่อนำยาง NR ผสมกับยาง NBR พบว่าความสามารถในการทนต่อความร้อนของยาง NBR ลดลงเนื่องจากปริมาณพันธะคู่ที่เพิ่มขึ้นในยางผสมนั่นเอง และเมื่อปริมาณ natural zeolite ที่เติมลงในยางและยางผสมเพิ่มขึ้นจะทำ

ให้ค่า % Change of tensile strength ลดลง แสดงให้เห็นว่า natural zeolite ช่วยเพิ่มสมบัติการต้านทานต่อความร้อนของยางและยางผสม อาจเนื่องจาก natural zeolite นั้นมี alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) เป็นองค์ประกอบ ทำให้สามารถทนความร้อนได้ดีขึ้น [17]

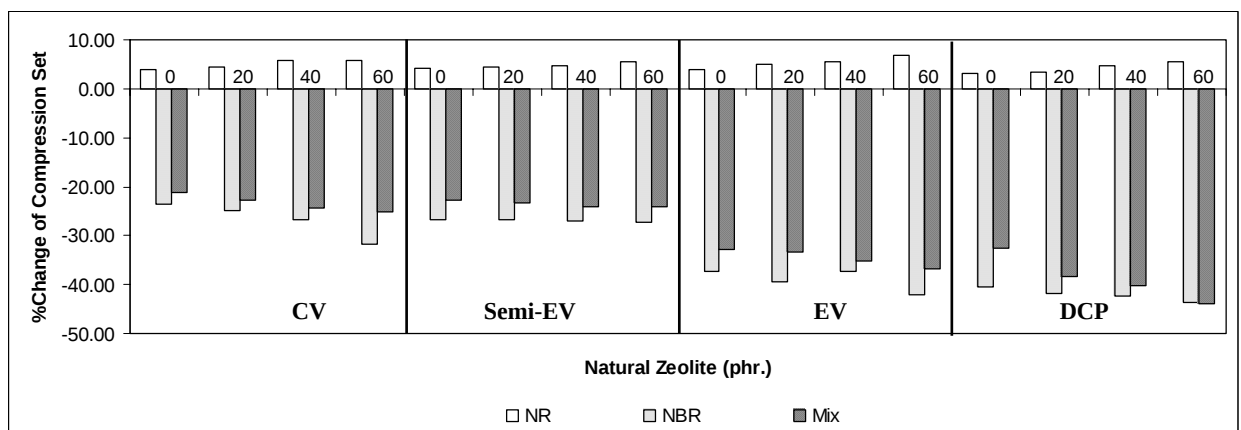
เมื่อพิจารณาระบบการวัลคาไนซ์ พบว่ายางที่คงรูปด้วยระบบ DCP มีความทนทานต่อความร้อนมากกว่ายางที่คงรูปด้วยระบบ CV, Semi-EV และ EV อันเนื่องจากพลังงานพันธะของ C-C ที่เกิดจากการคงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์นั้นจะมีความแข็งแรงสูงกว่าพันธะ C-S และ S-S ที่เกิดจากการคงรูปของซัลเฟอร์ (344, 279 และ 206 kJ/mol ตามลำดับ)



รูปที่ 17 ค่า % Change of 100% Modulus ของยางเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน



รูปที่ 18 ค่า % Change of Hardness ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน



รูปที่ 19 ค่า % Change of Compression Set ของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ต่างกัน

## 6. อิทธิพลของซีโอไลต์จากธรรมชาติและระบบการคงรูปต่อความต้านทานน้ำมัน

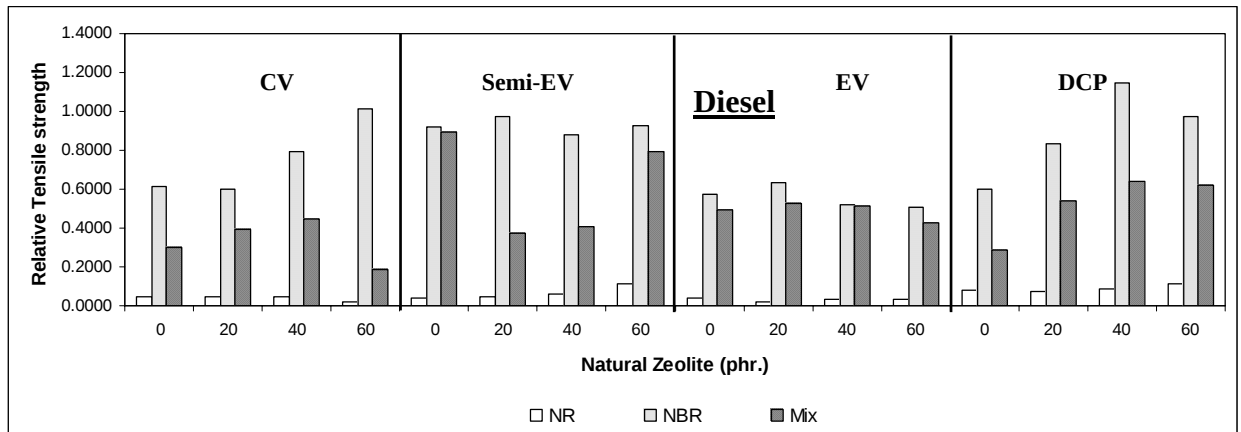
### ของยางและยางผสม (น้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล)

นำชิ้นงานตัวอย่างของยาง NR ยาง NBR และยางผสมทั้งที่เติมและไม่เติม natural zeolite แช่วในน้ำมันดีเซล และน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 70 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างออกจากน้ำมันและล้างด้วยอะซิโตนทันที วัดค่าการต้านทานน้ำมันของชิ้นงานตัวอย่างจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักและ tensile properties หลังการแช่น้ำมัน ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 6 และรูปที่ 20 และ 21

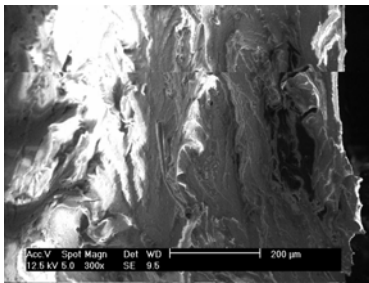
ตารางที่ 6 ค่า % Swelling ในน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลของยางและยางผสมเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัดค่าในซ้ที่ต่างกัน

| Rubber:Zeolite | %Swelling  |        |            |        |            |        |            |        |
|----------------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|------------|--------|
|                | CV         |        | Semi-EV    |        | EV         |        | DCP        |        |
|                | Bio-Diesel | Diesel | Bio-Diesel | Diesel | Bio-Diesel | Diesel | Bio-Diesel | Diesel |
| <b>NR:0</b>    | 280.61     | 286.73 | 190.05     | 181.21 | 284.19     | 287.61 | 150.73     | 160.46 |
| <b>NR:20</b>   | 268.75     | 279.33 | 185.66     | 178.33 | 262.64     | 265.23 | 122.68     | 134.93 |
| <b>NR:40</b>   | 191.55     | 206.26 | 167.39     | 159.12 | 218.81     | 228.79 | 106.27     | 116.18 |
| <b>NR:60</b>   | 263.55     | 273.66 | 140.63     | 132.88 | 187.53     | 215.29 | 95.78      | 110.08 |
| <b>NBR:0</b>   | 3.75       | 2.92   | 1.71       | 1.05   | 4.17       | 4.99   | 0          | 1.07   |
| <b>NBR:20</b>  | 3.09       | 2.52   | 1.69       | 0.99   | 3.3        | 4.72   | 0.79       | 1.27   |
| <b>NBR:40</b>  | 1.41       | 2.01   | 1.37       | 0.85   | 2.85       | 4.18   | 0.6        | 0.2    |
| <b>NBR:60</b>  | 1.14       | 1.76   | 0.72       | 1.85   | 1.64       | 3.99   | 0.56       | 0.76   |
| <b>Mix:0</b>   | 27.44      | 25.96  | 27.53      | 24.76  | 24.92      | 27.8   | 17.44      | 18.46  |
| <b>Mix:20</b>  | 21.34      | 20.77  | 21.56      | 21.6   | 23.67      | 20.67  | 12.82      | 12.55  |
| <b>Mix:40</b>  | 20.52      | 21.41  | 19.89      | 18.96  | 19.23      | 18.17  | 11.28      | 11.18  |
| <b>Mix:60</b>  | 15.85      | 16.48  | 15.39      | 13.11  | 16.79      | 15.88  | 9.72       | 9.23   |

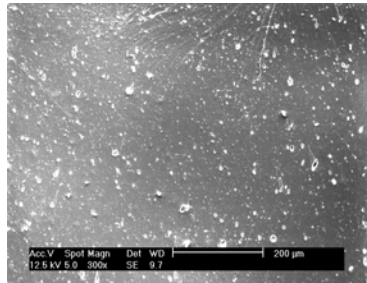
จากการทดลองเมื่อนำยาง NR ,NBR และยางผสมที่ไม่มีการเติม Zeolite ไปแช่น้ำมันดีเซลที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 70 ชั่วโมง พบว่ายาง NR นั้นมีค่าการบวมตัวมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยาง NBR และยางผสมดังแสดงในตารางที่ 6 ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากยาง NR ไม่มีความเป็นขั้วทำให้คุณสมบัติในการต้านทานน้ำมันที่ไม่มีขั้ว (น้ำมันดีเซล) ต่ำ โดยสามารถสรุปความต้านทานน้ำมันดีเซลของยางได้ดังนี้  $NBR > NR/NBR > NR$  ซึ่งความสามารถดังกล่าวนี้สามารถอธิบายได้จากความมีขั้ว นั่นคือยางที่มีความมีขั้วสูงจะมีความสามารถในการต้านทานต่อน้ำมันดีเซลสูง นอกจากนี้ค่า Tensile strength มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับก่อนแช่น้ำมันดีเซลซึ่งพิจารณาจากค่า Relative tensile strength (ดังแสดงในรูปที่ 20) โดยพบว่ายาง NR นั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าจากเดิมมากที่สุด ซึ่งค่าการบวมตัวในน้ำมันดีเซล (swelling) และค่า Relative tensile strength ของยาง NR, NBR และยางผสม ต่างก็สอดคล้องกับโครงสร้างพื้นฐานวิทยาดังรูปที่ 21 โดยจากพื้นฐานวิทยาพบว่าการผสมยาง NR และยาง NBR ที่อัตราส่วน 20 ต่อ 80 จะเห็นถึงความสามารถในการกระจายตัวของยาง NR ในยาง NBR ได้ดีจึงทำให้การบวมตัวในน้ำมันลดลง ซึ่งแสดงถึงความสามารถผสมร่วมกันได้ดีของยางทั้งสองชนิดในอัตราส่วนดังกล่าว ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยที่ระบุว่ายาง NR และยาง NBR สามารถผสมร่วมกันได้ดีที่สุดที่อัตราส่วน 20 ต่อ 80 ตามลำดับ [4-6]



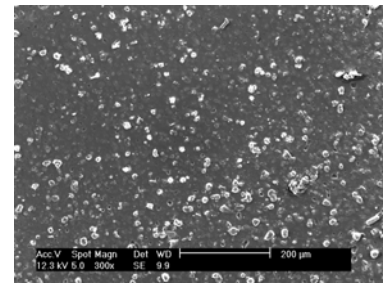
รูปที่ 20 ค่า Relative tensile strength ในน้ำมันดีเซลของยางเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน



ยาง NR (ไม่มีสารตัวเติม)

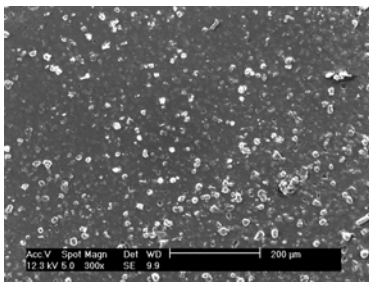


ยาง NBR (ไม่มีสารตัวเติม)

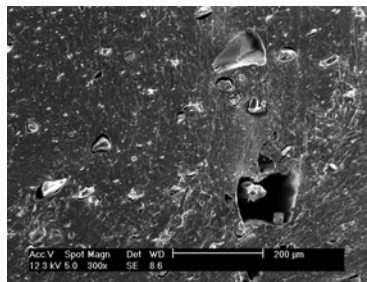


ยางผสม NR/NBR (ไม่มีสารตัวเติม)

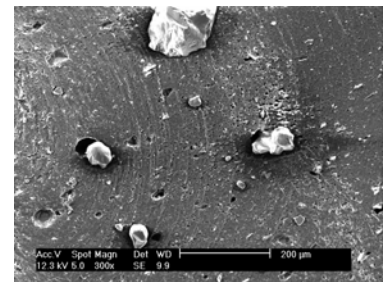
รูปที่ 21 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของยางและยางผสมที่วัลคาไนซ์โดยระบบ Semi-EV หลังการแช่น้ำมันดีเซล



Semi-EV (zeolite 0 phr)



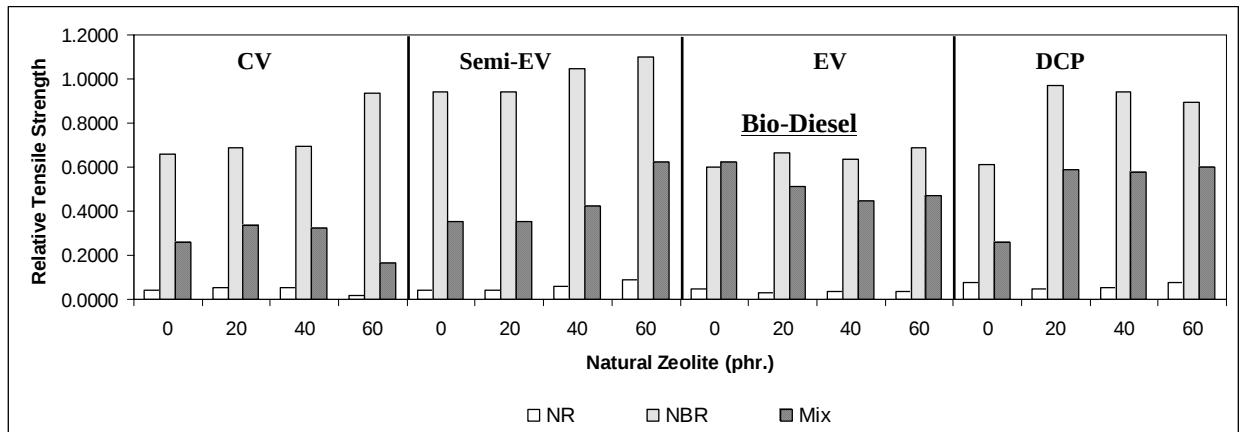
Semi-EV (zeolite 40 phr)



Semi-EV (zeolite 60 phr)

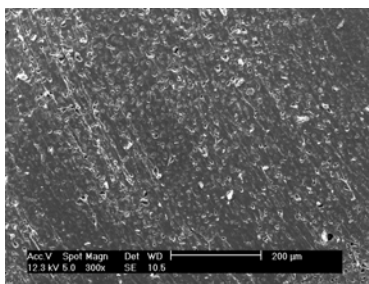
รูปที่ 22 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของยางและยางผสมที่วัลคาไนซ์โดยระบบ Semi-EV หลังการแช่น้ำมันดีเซล

เมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณ natural zeolite ต่อความต้านทานน้ำมันดีเซลในยาง NR, NBR และยางผสม พบว่าค่าการบวมตัวในน้ำมันลดลงในทุกะบบ ในขณะที่ค่า relative tensile strength ของยางมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ natural zeolite จนถึง 40 phr. และหลังจากนั้นจะลดลง อาจเนื่องมาจากการเพิ่มปริมาณ Natural zeolite จะทำให้สัดส่วนของยางที่ผสมนั้นน้อยลง ซึ่งเมื่อปริมาณยางน้อยลงก็จะทำให้ค่าการบวมตัว (swelling) ของยางลดน้อยลงด้วย นอกจากนี้เนื่องจากความสามารถในการดูดซับของ natural zeolite ที่ค่อนข้างสูง ดังนั้นเมื่อเติมลงในยางนั้นจะทำให้ความสามารถในการต้านทานต่อน้ำมัน (hydrocarbon media) เพิ่มขึ้น เนื่องจากซีโอไลต์ที่เติมลงไปนั้นจะช่วยให้กระบวนการ diffuse ในระบบ rubber-oil medium นั้นช้าลง การบวมตัวจึงลดลง การต้านทานต่อน้ำมันจึงเพิ่มขึ้น นั้นแสดงว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ Natural zeolite จะทำให้ยางสามารถทนน้ำมันได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Petrova [9] และโครงสร้างสัณฐานวิทยาดังรูปที่ 22

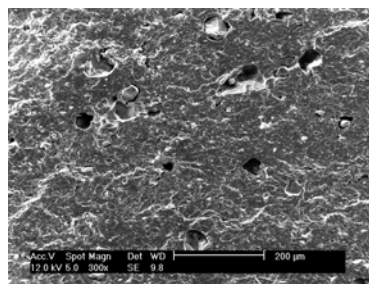


รูปที่ 23 ค่า Relative tensile strength ในน้ำมันไบโอดีเซลของยางเมื่อเติม natural zeolite โดยมีระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน

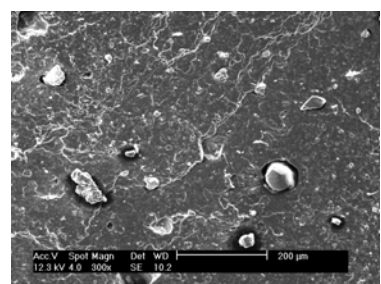
จากการทดลองเมื่อนำยาง NR, NBR และยางผสม ทั้งที่เติมและไม่เติม natural zeolite ไปแช่ในน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 70 ชั่วโมง พบว่าค่า Relative tensile strength ที่ได้ (รูปที่ 23) มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกับยางที่แช่ในน้ำมันดีเซล (รูปที่ 20) นั่นคือ ความสามารถในการต้านทานน้ำมันของยางทั้งหมดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ natural zeolite ซึ่งสอดคล้องกับสัณฐานวิทยาที่แสดงดังรูปที่ 24 คือยางจะมีการบวมตัวน้อยลงเนื่องจากการดูดซับของ natural zeolite ซึ่งจากการเปรียบเทียบผลของการแช่ยางทั้งหมดลงในน้ำมันดีเซลและน้ำมันไบโอดีเซลพบว่า ยาง NBR สามารถทนน้ำมันทุกชนิดได้ดีกว่ายาง NR ทั้งนี้การที่ยาง NBR บวมตัวในน้ำมันไบโอดีเซลมากที่สุดเพราะว่าน้ำมันไบโอดีเซลเป็นสารเคมีพวกเอสเทอร์ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วอยู่บ้าง จึงทำให้ยาง NBR เกิดการบวมตัวมากที่สุด การผสมยาง NR กับยาง NBR พบว่าที่ปริมาณของยาง NR เพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์การบวมตัวสูงขึ้นตามลำดับ ส่วนการบวมตัวของยาง NR พบว่ามีความต้านทานต่อน้ำมันได้น้อย โดยเรียงลำดับการบวมตัวในน้ำมันจากมากไปน้อยได้ดังนี้ น้ำมันดีเซล > น้ำมันไบโอดีเซล ทั้งนี้เพราะยาง NR ไม่มีความเป็นขั้ว นอกจากนี้น้ำมันไบโอดีเซลมีองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลถึง 98% (B2) จึงแสดงสมบัติความเป็นขั้วเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้ยางผสมจะมีการบวมตัวในน้ำมันทั้งสองชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก



zeolite 0 phr.

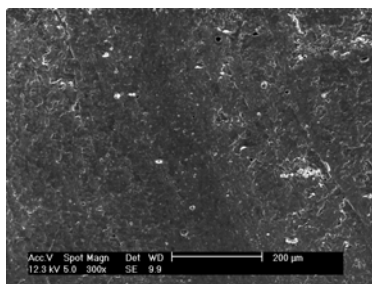


zeolite 40 phr.

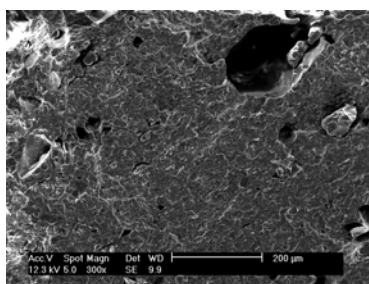


zeolite 60 phr.

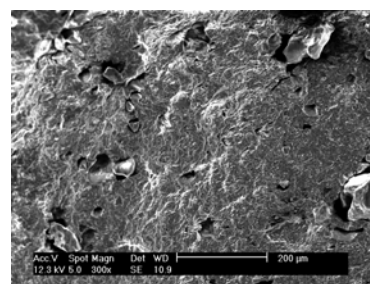
รูปที่ 24 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของยางผสมที่วัลคาไนซ์โดยระบบ Semi-EV หลังการแช่ในน้ำมันไบโอดีเซล



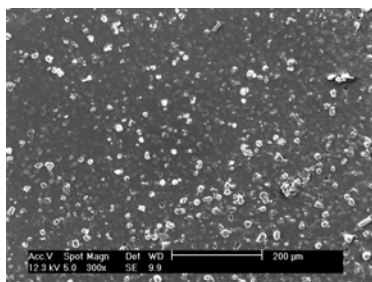
CV (zeolite 0 phr.)



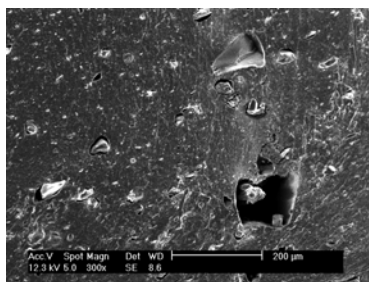
CV (zeolite 40 phr.)



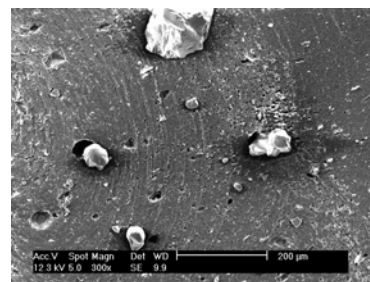
CV (zeolite 60 phr.)



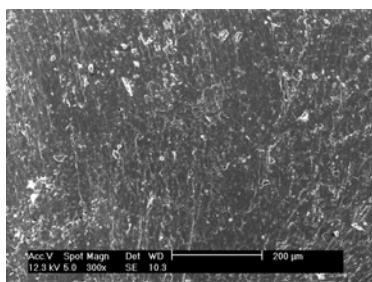
Semi-EV (zeolite 0 phr.)



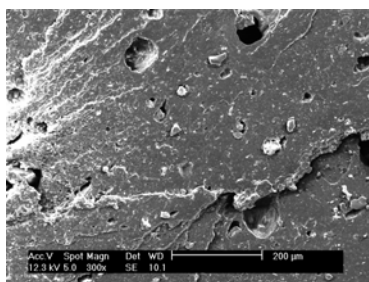
Semi-EV (zeolite 40 phr.)



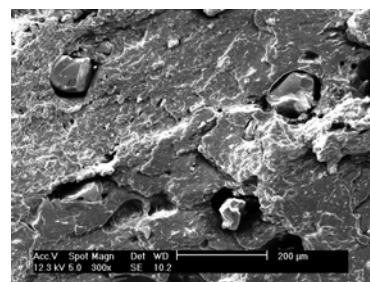
Semi-EV (zeolite 60 phr.)



EV (zeolite 0 phr.)



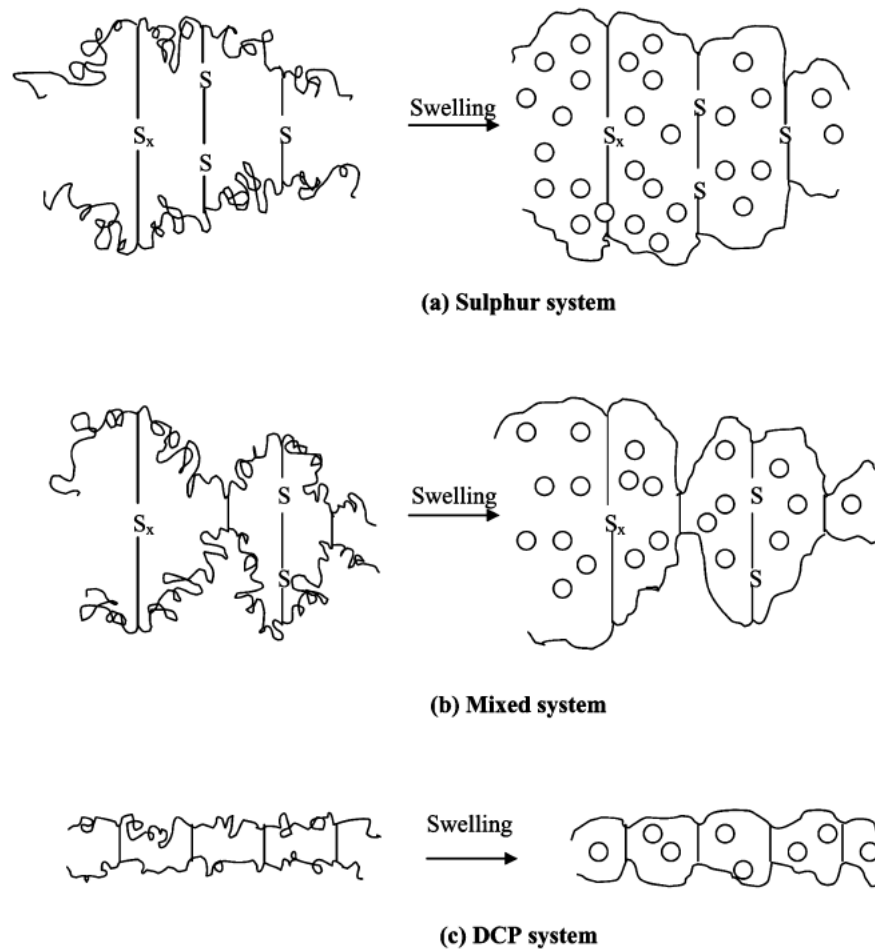
EV (zeolite 40 phr.)



EV (zeolite 60 phr.)

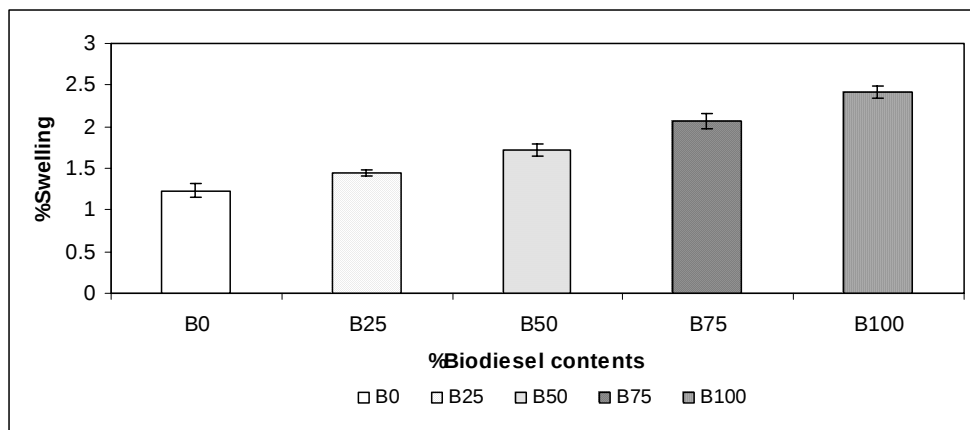
### รูปที่ 25 โครงสร้างสัณฐานวิทยาของยางผสมที่วัลคาไนซ์โดยระบบต่างกัน หลังการแช่น้ำมันดีเซล

เมื่อเปรียบเทียบอิทธิพลของระบบการคงรูปของยางที่มีต่อความต้านทานน้ำมันพบว่า การบวมตัวในน้ำมันของยางสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ  $CV > EV$ ,  $Semi-EV > DCP$  ซึ่งสามารถอธิบายได้จากพันธะที่เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น กล่าวคือยางที่คงรูปด้วยระบบ CV นั้นจะมีระยะห่างระหว่างพันธะในสายโซ่โมเลกุลที่ยาว เนื่องจากพันธะส่วนใหญ่จะเป็นแบบ polysulfidic จึงดูดซับน้ำมันได้ในปริมาณมากกว่าการคงรูปที่เกิดพันธะแบบ disulfidic (Semi-EV), monosulfidic (EV) และ carbon-carbon (DCP) ซึ่งมีระยะห่างระหว่างพันธะสั้นกว่า ดังแสดงในรูปที่ 26 เมื่อยางมีการบวมตัวมากก็จะทำให้ทนต่อการยืดและทนต่อแรงดึงได้น้อยลง ซึ่งเหตุผลเหล่านี้สอดคล้องกับค่า relative tensile strength ของยางและยางผสมดังแสดงในรูปที่ 20-21 และ % Swelling ในตารางที่ 6 เมื่อพิจารณาจากค่า relative tensile strength สามารถสรุปได้ว่าระบบที่มีความทนทานต่อน้ำมันได้ดีเรียงลำดับได้ดังนี้ ระบบ  $DCP > EV, Semi-EV > CV$



รูปที่ 26 แสดงการบวมตัวในน้ำมันของยางที่มีระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน [11]

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ยางโอริง (O-ring) ที่มีขายในท้องตลาดและใช้กันอย่างกว้างขวางมาเป็นตัวเทียบวัด ทดสอบการบวมตัวในน้ำมันโดยทำการแช่ในน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 70 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักก่อนและหลังการบวมตัวของชิ้นงาน และทำการหาเปอร์เซ็นต์การบวมตัว พบว่าการบวมตัวในน้ำมันของยางโอริงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมัน biodiesel สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ B100 > B75 > B50 > B25 > B0 ดังแสดงในรูปที่ 27 สามารถอธิบายได้จากความเป็นขั้วของยางและน้ำมัน ซึ่งผลการทดสอบที่ได้เป็นแนวโน้มเดียวกับยาง NBR และยางผสมระหว่าง NR และ NBR



รูปที่ 27 แสดงการบวมตัวในน้ำมันที่มีปริมาณ %biodiesel ต่างกันของยางโอริง (O-ring)

เมื่อพิจารณาโดยใช้ผลิตภัณฑ์ยางโอริงเป็นตัวเทียบวัดการบวมตัวในน้ำมันกับยาง NR, NBR และยางผสมระหว่าง NR และ NBR พบว่า %การบวมตัวของยางโอริงในน้ำมันทุกชนิดน้อยกว่ายาง NR และยางผสมระหว่าง NR และ NBR แต่มี%การบวมตัวใกล้เคียงกับยาง NBR อาจเนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ผลิตยางโอริงมีอัตราส่วนของยาง NBR สูงและมีการใช้สารเคมีในกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน

### สรุปผล

ยางผสมระหว่าง NR/NBR ในอัตราส่วน 20/80 นั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการต้านทานต่อน้ำมัน (ทั้งดีเซลและไบโอดีเซล) ได้โดยการเติม natural zeolite เพื่อช่วยในการดูดซับน้ำมัน ยางผสมจะมีการบวมตัวในน้ำมันน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณ natural zeolite อีกทั้งยังส่งผลให้ยางผสมมีค่า tensile strength, elongation at break, 100% modulus และ hardness เพิ่มขึ้นโดยที่ไม่ทำให้ความสามารถในการคืนตัวของยางผสมด้อยลงมากนัก นอกจากนี้น้ำมันไบโอดีเซลมีองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลถึง 98% (B2) จึงแสดงสมบัติความเป็นขี้ผึ้งเล็กน้อย ส่งผลให้ยางผสมจะมีการบวมตัวในน้ำมันทั้งสองชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก นอกจากนี้ natural zeolite จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านทานน้ำมันแล้วยังเพิ่มสมบัติการต้านทานต่อความร้อนของยางและยางผสมได้อีกด้วย อาจเนื่องจาก natural zeolite มี Alumina ( $Al_2O_3$ ) เป็นองค์ประกอบ ทำให้สามารถทนความร้อนได้ดีขึ้น

ในงานวิจัยนี้ พบว่าสถานะที่ให้ประสิทธิภาพสูงสุดกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซลคือที่ระดับการเติม natural zeolite 40 phr. และคงรูปด้วยระบบ DCP เนื่องจากยางที่ได้นั้นมีการบวมตัวในน้ำมันทั้งดีเซลและไบโอดีเซลต่ำสุดคือ 11.18% และ 12.18% ตามลำดับ และมีค่า relative tensile strength สูงสุดเท่ากับ 0.58 และ 0.64 ตามลำดับ และสมบัติเหล่านี้สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของยางก่อนการแช่น้ำมัน (ทั้งดีเซลและไบโอดีเซล) ถึงแม้ว่าค่า % elongation at break ของระบบ DCP ให้ค่าต่ำสุด แต่ค่า tensile strength ก็ไม่แตกต่างจากระบบซัลเฟอร์มากนัก (CV= 9.60, Semi-EV=10.20, EV=9.35 และ DCP=8.55 MPa) ในขณะที่ระบบ DCP มีความทนทานต่อน้ำมันสูงสุด

### ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาถึงอิทธิพลของน้ำมันไบโอดีเซลที่สัดส่วนน้ำมันดีเซลต่างๆ (เช่น B20, B40 เป็นต้น) ต่อความสามารถในการทนทานต่อน้ำมันและสมบัติทางกายภาพของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางอะครีโลไนไตรบิวทาไดอิน
2. ควรศึกษาคุณสมบัติและเลือกใช้สารตัวเติมอื่นๆผสมลงในยาง เพื่อเปรียบเทียบผลของความทนทานต่อน้ำมันกับยางที่ใช้ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นสารตัวเติม
3. ควรศึกษาถึงอิทธิพลของแก๊สโซฮอลล์ที่อัตราส่วนเอทานอลปริมาณต่างๆ ต่อความสามารถในการทนทานต่อแก๊สโซฮอลล์และสมบัติทางกายภาพของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางอะครีโลไนไตรบิวทาไดอิน

### คำขอขอบคุณ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้การสนับสนุนสถานที่และเงินทุนในการทำวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

1. พงษ์ธร แห่อยู่: ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน . ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ, สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ( สวทช.), กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี,2547
2. พงษ์ธร แห่อยู่ : สารเคมียาง . ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ, สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ( สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2548
3. พงษ์ธร แห่อยู่ และ ชาคิต สิริสิงห์ : ยาง การบวนการผลิตและการทดสอบ. ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ, สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ( สวทช.),กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2550
4. Sirisinha, C.,Limcharoen, S.,Thunyarittikorn, Effects of Fillers, Maleated Ethylene Propylene diene Rubber, and Maleated Ethylene Octene Copolymer on Phase Morphology and Oil Resistance in Natural Rubber/Nitrile Rubber Blends. *J. Journal of Applied Polymer Science.*, 2002,87,83-89.
5. Sirisinha, C.,Limcharoen, J., Thunyarittikorn, S.,Oil Resistance Controlled by Phase Morphology in Natural Rubber/Nitrile Rubber Blends. *J. Journal of Applied Polymer Science.*, 2003,89,1156-1162.
6. Sirisinha, C., Sae-oui, P., Guaysomboon, Relationships Among Blending Conditions, Size of Dispersed Phase, and Oil Resistance in Natural Rubber and Nitrile Rubber Blends . *J. Journal of Applied Polymer Science.*, 2000, 84, 22-28
7. Kongsin, K., Michael V. Lewan. 1998. *Journal of Applied Polymer Science.*, 1993,70.
8. Michael V. Lewan. Compounding NR for engineering application. *NR Technology Bulletin*. Malasia;65.
9. Petrova N.N., Popova A.F., Startsev O.B., “Peculiarities of Rubber-Oil Interaction Under the Conditions of Cold Climate”
10. Habeeb, K. ,Unnikrishnan, G.,Sujith, A. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Styrene Butadiene Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber.*Meterial Letters.*,2005,59,633-639.
11. Habeeb, K. ,Unnikrishnan, G.,. The Behaviour of Styrene Butadiene Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends in the Presence of Chlorinated Hydrocarbons.*J. Journal of Polymer Research.*,2006,13, 297-314.
12. Rattanasom, N.,Poonsuk, A., Makmoon, T. Effect of Curing System on the Mechanical Properties and Heat Aging Resistance of Natural Rubber/Tire Tread Reclaimed Rubber Blends. *Polymer Testing.*,2005,24,728-732.
13. Soney, C., Georgea, Manfred,K., Sabu,T. Effect of Nature and Extent of Crosslinking on Swelling and Mechanical Behavior of Styrene Butadiene Rubber Membranes. *J.Journal of Membrane Science.*, 1999,163,1-17.
14. Boochathum,P.,Prajudtake,W. Vulcanization of cis- and trans-Polyisoprene and Their Blends:Cure Characteristics and Crosslink Distribution.*J.European Polymer Journal.*, 2001,37, 417-427.
15. Thunyarittikorn, J. 2001.A Study of Relationship v Between Mechanical Properties, Oil Resistance, Rheological Properties and Phase Size of Rubber Dispersed in NR/NBR Blends. ;ISBN 974-0401856, 121
16. El-Nashar,D. and Turkey,G.Effect of Mixing Conditions and Chemical Cross-Linking Agents on the Physicomechanical and Electrical Properties of NR/NBR Blends.*J.Polymer-Plastics Technology and Engineering.*, 2003, 42,269-284.
17. Wagner-Storch, A. M. Palmer, R. W. and Kammel, D.W. Factors Affecting Stall use for Different Free Stall Bases. *Journal of Dairy Science.*2003, 86, 2253-2266