



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง
ยางธรรมชาติกับคลอริเนเตดพอลิเอธิลีน

โดย นาย ชาศริต สิริสิงห

กรกฎาคม 2551

สัญญาเลขที่ RMU4880037

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง
ยางธรรมชาติกับคลอริเนเตดพอลิเอธิลีน

นาย ชาคิต สิริสิงห
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณสำหรับโครงการวิจัยเรื่อง การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับคลอริเนเตดพอลิเอทิลีน ตั้งแต่ปี 2548-2551

ขอขอบคุณ ดร. พงษ์ แซ่ฮุย นักวิจัย สังกัดศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ สำหรับข้อแนะนำต่างๆที่เป็นประโยชน์ และขอขอบคุณนางสาวนิโลบล ผิวทองอินทร์ นางสาวปัญจพร วงศ์วิทยากุล นางสาวปริญญ์ ประสพเนตร นางสาวจิตติพร หงส์ทอง และนายภาคภูมิ ผิวผ่อง นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีโพลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล รวมถึงเจ้าหน้าที่เทคนิคของห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ หน่วยเทคโนโลยียาง ในสังกัดมหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินการให้งานวิจัยนี้

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU4880037

ชื่อโครงการ: การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: นาย ชาศริต สิริสิงห์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address : sccsr@mahidol.ac.th; cs018072742@yahoo.com

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

พอลิเมอร์ผสมระหว่างคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติในอัตราส่วน 80 ต่อ 20 ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ซิลิกาและดินขาวเป็นสารตัวเติมในปริมาณต่างๆ การศึกษากลไกการเสริมแรงของซิลิกาในพอลิเมอร์ผสมทำโดยอาศัยหลักการของรีโอโลยี ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสมบัติหยุ่นหนืดของพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับปริมาณของซิลิกาเป็นอย่างชัดเจน พฤติกรรมการสูกตัวของพอลิเมอร์ผสมได้รับการส่งเสริมจากการเติมซิลิกาดังกล่าว อันเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาที่สูงระหว่างซิลิกากับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน และ/หรือ การลดลงของการดูดซับยาสูบบนผิวของซิลิกา การเกิดปรากฏการณ์เพนสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาสูง ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดพันธะข้ามเทียมผ่านทางอันตรกิริยาทางกายภาพที่สามารถถูกทำลายได้ภายใต้ความเครียดที่สูง กลไกการเสริมแรงดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้จากการทดลองลดความว่องไวของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบไฮเลน โดยสารคู่ควบไฮเลนชนิด Si-69 สามารถลดการเกิดพันธะข้ามเทียมได้มีประสิทธิภาพมากกว่าสารคู่ควบไฮเลนชนิด Si-264 นอกจากนี้ยังพบการกระจายตัวที่ไม่เท่ากันของซิลิกาในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมซิลิกาในปริมาณที่สูง ซึ่งเกิดจากการอันตรกิริยาที่สูงระหว่างซิลิกากับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน ดินขาวชนิดเกาลินสามารถส่งเสริมการสูกตัวของยางได้ในขณะที่ไม่ให้การเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลและพื้นที่ผิวอนุภาคที่น้อยเมื่อเทียบกับซิลิกา ในกรณีของดินขาวขนาดอนุภาคนาโนพบว่า แนวโน้มของพฤติกรรมการสูกตัวและการไหลของพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกา ปริมาณการเสริมแรงของนาโนคอมโพสิตขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการปรับสภาพดินขาวขนาดอนุภาคนาโนดังกล่าว อันตรกิริยาเชิงกายภาพและเชิงเคมีต่างเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการเสริมแรงของดินขาวดังกล่าว

คำหลัก: สมบัติหยุ่นหนืด; รีโอโลยี; คลอรีนเตทพอลิเอธิลีน; ยางธรรมชาติ; การเสริมแรง

Abstract

Project Code: RMU4880037

Project Title: A study of filler reinforcement mechanism in blends of natural rubber and chlorinated polyethylene

Investigator: Chakrit Sirisinha, Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University

E-mail Address: sccsr@mahidol.ac.th; cs018072742@yahoo.com

Project Period: 3 years

Blends of elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) at blend composition ratio of 80/20 CPE/NR with various loadings of precipitated silica and kaolin clay were prepared. By the use of rheological approaches, a mechanism of silica reinforcement was proposed. Results obtained reveal that the viscoelastic behaviour of blends is influenced remarkably by loadings of silica. A cure promotion phenomenon is found as silica is loaded due probably to the strong silica-CPE interaction and/or a reduction in curative absorption on silica surfaces. A strong Payne effect is observed which is increased by a rise in silica loading, implying a formation of pseudo-crosslink via a physical interaction which could be disrupted at high strain of deformation. The proposed mechanism of silica reinforcement based on a formation of pseudo-crosslink is validated by the deactivation of silanol groups on silica surfaces using silane coupling agents. The Si-69 silane is found to be more effective in suppressing the pseudo-crosslink than Si-264. Also, there is an uneven silica distribution at high silica loading caused mainly by the strong silica-CPE interaction which could be suppressed by addition of silane coupling agents. As expected, Kaolin clay exhibits a slight cure promotion phenomenon with no significant reinforcement due to its low content of silanol groups with small surface area. In the case of organoclay filled blend nanocomposites, similar cure and rheological result trends to those of silica filled blends have been observed. Reinforcement magnitude of blend nanocomposites depends strongly on organic modification of nanoclays. Both chemical and physical interactions are responsible for the reinforcement.

Keywords: Viscoelastic properties; Rheology; Chlorinated polyethylene; Natural rubber; Reinforcement

1. บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติเด่นเฉพาะตัวที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดได้แก่ ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ซึ่งเป็นยางที่มีความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical properties) สูง มีราคาถูก แต่มีความคงทนต่อน้ำมัน (Oil resistance) ต่ำ ในขณะที่คลอรีเนตพอลิเอทิลีน (Chlorinated polyethylene, CPE) มีความเป็นขั้ว (Polarity) สูง จึงมีความคงทนต่อน้ำมันที่ดี ทนต่อความร้อน ตลอดจนต้านทานการติดไฟได้ดี แต่มีราคาแพงโดยเฉพาะเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้วิธีหนึ่งที่สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติที่ดีทั้งในด้านความคงทนต่อน้ำมัน ทนต่อความร้อน และราคาถูก คือการนำยางธรรมชาติมาผสมกับคลอรีเนตพอลิเอทิลีน

งานวิจัยที่นำเสนอนี้เป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยที่กำลังดำเนินการศึกษาอยู่ซึ่งได้รับทุนพัฒนานักวิจัย จาก สกว. โดยงานวิจัยดังกล่าวเป็นการศึกษาที่มุ่งเน้นถึงการนำยางธรรมชาติมาใช้ให้ได้สูงสุดเพื่อลดปริมาณการใช้คลอรีเนตพอลิเอทิลีน โดยยังคงสมบัติความทนน้ำมัน และทนความร้อนของคลอรีเนตพอลิเอทิลีนไว้ รวมถึงศึกษาถึงความสามารถในการนำพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับคลอรีเนตพอลิเอทิลีนที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ (Recyclability) ซึ่งผลจากการทดลองในงานวิจัยดังกล่าวพบว่า การใช้ระบบ Sulphur vulcanisation เพื่อทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงในเฟสของยางธรรมชาติสามารถผสมยางธรรมชาติลงไปได้สูงสุด 20 % โดยน้ำหนัก โดยยังสามารถคงสมบัติความทนน้ำมัน และความร้อนของคลอรีเนตพอลิเอทิลีนไว้ได้ นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมขึ้นได้ดังกล่าวยังสามารถนำมาทำการ Recycle เพื่อใช้ประโยชน์ใหม่อีก ซึ่งเป็นการลดปัญหาด้านมลภาวะลงได้ นอกจากนี้จุดที่น่าสนใจในงานวิจัยดังกล่าวอยู่ที่การเสริมแรงของพอลิเมอร์ผสมด้วยซิลิกา กล่าวคือสมบัติเชิงกลตลอดจนสมบัติความทนน้ำมันมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเติมซิลิกาลงในพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว นั้นหมายถึงความเป็นไปได้ในการลดต้นทุนการผลิตของผลิตภัณฑ์ลงได้อีกระดับหนึ่งโดยการใช้สารตัวเติม โดยผลิตภัณฑ์ดังกล่าวยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถนำไปทำการ Recycle ได้อยู่

ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะสานต่องานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าว โดยต้องการศึกษาเพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงกลไกในการเสริมแรงของสารตัวเติม (Fillers) ชนิดต่างๆในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับคลอรีเนตพอลิเอทิลีน เพื่อที่จะนำข้อมูลที่ได้ไปพัฒนาเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเชิงกล รวมถึงความทนน้ำมันและความร้อนที่ดีมากยิ่งขึ้น ตลอดจนสามารถลดต้นทุนการผลิตของผลิตภัณฑ์ลงได้อีกทางหนึ่ง สำหรับตัวแปรหลักที่ผู้วิจัยสนใจได้แก่

- ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมและสารคู่ควบ (Coupling agent)
- การกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสม (Filler distribution in each phase of blends)

- สัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม (Blend composition)
- สภาวะของการผสม (Blending conditions)
- ชนิดและปริมาณของสารช่วยการผสม (Processing aids)
- โครงสร้างอณูของพอลิเมอร์ผสม (Phase morphology)

ในส่วนของคุณสมบัติหลักของพอลิเมอร์ผสมที่ผู้วิจัยสนใจได้แก่

- สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)
- ความทนน้ำมัน และความร้อน (Oil and thermal ageing resistance)
- สมบัติด้านการไหล (Rheological properties)
- ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ (Recyclability)

2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- เพื่อศึกษาถึงกลไกการเสริมแรงของสารตัวเติมต่างชนิดในระบบพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับคลอรีนเททราฟลูออไรด์ รวมถึงการควบคุมการกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว
- เพื่อศึกษาถึงผลของชนิดและปริมาณของสารตัวเติมและสารคู่ควบ ชนิดและปริมาณของสารช่วยการผสม ตลอดจนโครงสร้างอณูของพอลิเมอร์ผสม ที่มีต่อสมบัติด้านการไหล สมบัติความทนน้ำมันและทนความร้อน
- เพื่อศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเมอร์ผสม รวมถึงการนำองค์ความรู้ที่ได้จากการงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้กับยางธรรมชาติเกรดอื่นที่มีราคาถูก

3. วิธีการทดลอง

3.1 วัตถุดิบ สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้

สารเคมีที่และเครื่องมือใช้ในงานวิจัยนี้แสดงไว้ในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Materials	Chemical name	Grade/Supplier
Polymer	Chlorinated Polyethylene (CPE)	Tyrin 702P (36%Chlorine content)/DuPont Dow Elastomer Co., Ltd., USA.
	Natural rubber (NR)	STR5/Thailand
Activator and	Magnesium Oxide (MgO)	Starmag # 150/Konoshima Chemical Co., Ltd., Japan

Acid acceptor		
Activator	Stearic acid	Commercial grade/Petch Thai Chemical Co., Ltd., Thailand
Vulcanising agent	Sulphur (S ₈)	Commercial grade/Chemmin Co. Ltd., Thailand
Accelerator	N-t-butyl-2-benzothiazole sulfonamide (TBBS)	Santocure TBBS/Bayer Co., Ltd., USA.
Antioxidant	N- isopropyl- N'- phenyl- p-phenylenediamine (IPPD)	Santoflex IPPD/Flexsys Co., Ltd., Belgium
Prevulcanisation Inhibitor (PVI)	N-(cyclohexylthio)phthalimide (CTP)	Santogard CTP/Flexsys Co., Ltd, USA.
Hydraulic oil	-	Tellus 100/Shell Co., Ltd., Thailand
Staining agent	Osmium tetroxide (OsO ₄)	E.M. (2% in aqueous)/BecThai Co., Ltd., Thailand
Filler	Precipitated silica	HiSil 233/PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand
	Carbon black	N330/Thai carbon product Co., Ltd., Thailand
	China clay	Kij Paiboon Chemical Ltd., Thailand
	Organoclays	(i) Bentone34/Elementis, Belgium; (ii) Bentone38/Elementis, Belgium; (iii) ARQUAD 2HT-75/ Akzo Nobel, Singapore; (iv) ARQUAD T-50 HFP, Akzo Nobelbel, Sweden
Processing aids	Chlorinated paraffin oil	(i) Cereclor45; (ii) Cereclor52/ Ineos Asiatic Chemical Co., Ltd.
Silane coupling agent	Bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69, TESPT)	JJDegussa (Thailand) Co., Ltd., Thailand
	3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264, TCPTS)	

ตารางที่ 2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Instruments	Supplier/Trade Mark
Two-roll mill	Labtech model LRM 150
Mooney viscometer	Tech pro model Visc-tech+
Hydraulic hot press	Wabash Genesis Serie model G30H
Rubber processing analyser	Alpha Technology model RPA 2000
Tensile tester	Instron model 5569
Ageing oven	Wallace model 213024
Parallel plate rheometer	Physica model MCR 500
Dynamic mechanical thermal analyser	Gabo Qualimeter model Eplexor 25N
Instruments	Supplier/Trade Mark
Microtome	Leitz model 1400
Scanning electron microscope	JEOL model JSM-6301 F

3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมกระทำในเครื่องผสมแบบลูกกลิ้งคู่ (LabTech model LRM 150) อุณหภูมิเริ่มต้นที่ใช้ในผสมจะประมาณ 140 และ 135 °C สำหรับลูกกลิ้งหน้าและหลัง สัดส่วนระหว่าง CPE กับ NR ที่ใช้ในงานนี้อยู่คงที่ที่ค่า 80 ต่อ 20 โดยอ้างอิงถึงงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว ซึ่งในสัดส่วนผสมนี้จะได้อย่างผสมที่มีสมบัติด้านต่างๆใกล้เคียงกับ CPE เดียว การผสมเริ่มจากการหลอมเหลว CPE บนลูกกลิ้งเป็นเวลา 1 นาที ตามด้วยการเติม NR หลังจากนั้นอีก 1 นาที จะเป็นการเติมสารตัวเติมที่ทำการศึกษาและผสมต่อไปอีก 5 นาที สุดท้ายเติมสารกลุ่มยาสุก (Curatives) แล้วทำการผสมต่ออีก 5 นาที จากนั้นนำยางผสมที่ได้ออกจากเครื่องและรีดเป็นแผ่นเพื่อเป็นการลดอุณหภูมิของยางผสมลง

การขึ้นรูปยางผสมทำได้โดยนำเอาพอลิเมอร์ผสมที่รีดเป็นแผ่นแล้วไปทำการขึ้นรูปโดยอัดเป็นแผ่นให้มีขนาดและความหนาตามต้องการ (Shaping) ตามด้วยการทำให้ยาง NR สุก (Vulcanisation) ด้วยแท่นอัดร้อน (Wabash Genesis Series model G30H) ที่อุณหภูมิความร้อน 155 °C ภายใต้แรงดัน 15 MPa จากนั้นทำการหล่อเย็นเพื่อให้ CPE แข็งตัว ส่วนเวลาที่เหมาะสมในการอบยางให้สุกสามารถหาได้จากเครื่อง Rubber processing analyser (Alpha Technology model RPA 2000) จากนั้นนำแผ่นยางที่ขึ้นรูปได้ไปวัดสมบัติด้านต่างๆของพอลิเมอร์ผสมต่อไป

3.3 การวัดพฤติกรรมการสุกตัวของยาง

การศึกษาพฤติกรรมการสุกตัวของยาง จะเป็นการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงเวลาที่ยางสามารถไหลได้ในแม่พิมพ์ก่อนการเริ่มเกิดการเชื่อมโยง (Scorch time) เวลาที่ยางเกิดการสุกตัวสมบูรณ์ 99 % (Cure time) หรือความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) การทดสอบดังกล่าวใช้เครื่อง Rubber Processing Analyser (RPA 2000) โดยทดสอบภายใต้อุณหภูมิ 155 °C ความถี่ 1 Hz ปริมาณ Shear strain 15%.

3.4 การวัดการกระจายตัวของสารตัวเติมในยางแต่ละเฟส

การวัดการกระจายตัวของสารตัวเติมในยางแต่ละเฟสในงานวิจัยนี้อาศัยการวัดการเปลี่ยนแปลงของค่า Damping peak ของพอลิเมอร์แต่ละเฟสในพอลิเมอร์ผสม โดยพิจารณาถึงปริมาณการลดลงของค่า Damping peak ของยางแต่ละเฟสหลังการเติมสารตัวเติม (R) ดังแสดงในสมการที่ 1 โดยอักษรห้อย g และ f หมายถึงยางที่ไม่เติมและเติมสารตัวเติม ตามลำดับ ส่วนตัวเลขห้อย 1 และ 2 แทนค่าของระบบพอลิเมอร์เดี่ยวแต่ละตัวในพอลิเมอร์ผสม ในขณะที่สัญลักษณ์ “ ’ ” (prime) บ่งบอกระบบพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นถ้าให้ w เป็น Weight fraction ของสารตัวเติม เราจะได้สมการที่ 2 ดังแสดงด้านล่าง นอกจากนี้เราสามารถเขียนอัตราส่วนของ weight fraction ของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสม (w'_1 / w'_2) ใหม่ได้ ดังแสดงในสมการที่ 3 และสมการ 1 ถึง 3 สามารถจัดรูปรวมได้เป็นสมการที่ 4 และเมื่อคูณค่า w'_1 and w'_2 ด้วย 100 ก็จะได้เปอร์เซ็นต์ของสารตัวเติมในพอลิเมอร์แต่ละเฟส งานวิจัยนี้ ใช้เครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) ภายใต้อุณหภูมิจาก -100 to 50 °C ด้วย Heating rate 2 °C/min. ความถี่ 10 Hz

$$R = \frac{(\tan \delta_{g/\max}) - (\tan \delta_{f/\max})}{(\tan \delta_{g/\max})} \quad (1)$$

$$w = w'_1 + w'_2 \quad (2)$$

$$\frac{w'_1}{w'_2} = \frac{R_1' R_2}{R_2' R_1} \quad (3)$$

$$w'_1 = \frac{R_1' R_2 w}{R_1' R_2 + R_2' R_1} \quad (4)$$

3.5 การศึกษาทางสัณฐานวิทยา

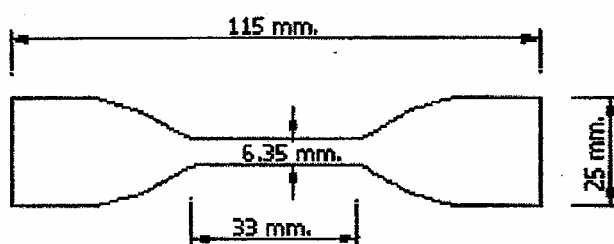
ข้อมูลทางสัณฐานวิทยาที่บ่งบอกถึงขนาดของอนุพล NR ที่กระจายตัวใน CPE วัดได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope) โดยมีการใช้ OsO_4 เพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟส (Phase contrast) ให้ดีขึ้น

3.6 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือ 2 ชนิดในการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ อันได้แก่ เครื่อง RPA2000 และ Parallel plate rheometer (Physica MCR500) ภายใต้อุณหภูมิ 170°C โดยสมบัติการไหลที่ทำการวัดได้แก่ค่า Elastic modulus (G') ค่า Loss modulus (G'') ค่า Complex viscosity (η^*) และค่า Damping factor ($\tan\delta$)

3.7 การศึกษาสมบัติเชิงกล

การศึกษาสมบัติแรงดึง (Tensile properties) ทำโดยอาศัยเครื่อง Instron universal tensile tester ที่ความเร็วการดึง 500 มม/นาที โดยใช้ Load cell ขนาด 1 kN ขนาดของชิ้นงานตัดจาก die C ที่มีขนาดดังแสดงในรูปที่ 1 รายละเอียดการวัดเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D412-92



รูปที่ 1 ขนาดของชิ้นงานที่ใช้ทดสอบสมบัติแรงดึง

3.8 สมบัติทนต่อน้ำมันและความร้อน

การวัดความทนน้ำมันใช้วิธีทดลองตามมาตรฐาน ASTM D471 โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าสมบัติเชิงกลภายหลังการแช่ในน้ำมัน

การทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสมใช้วิธีทดลองตามมาตรฐาน ASTM D573-99 โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าสมบัติเชิงกลภายหลังการอบขึ้นงานในตู้อบ (Ageing oven) ที่อุณหภูมิ $100 \pm 1^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ค่าของ Relative properties จะเป็นค่าที่บ่งบอกถึงสมบัติการทนน้ำและทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสม โดยคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างสมบัติของยางผลิตภัณฑ์หลังต่อสมบัติก่อนทำการแช่น้ำมันหรืออบในตู้อบ

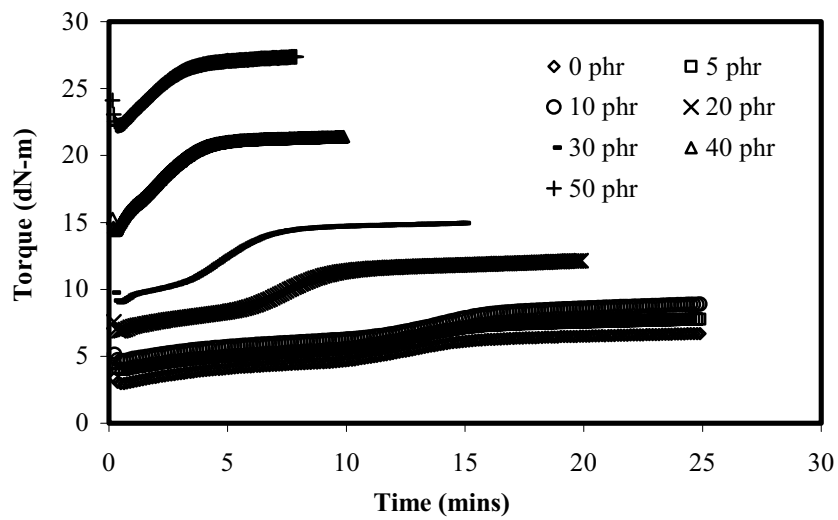
4. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

4.1 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมในพอลิเมอร์ผสมที่มีต่อสมบัติด้านการสึกตัวของยาง

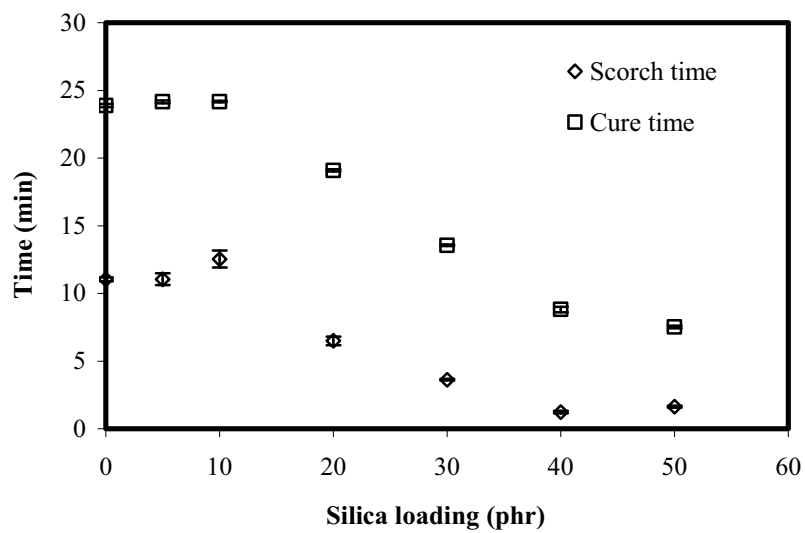
4.1.1 ซิลิกา

จากงานวิจัยเบื้องต้นที่ผ่านมา (RSA/20/2545) พบว่าการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมสามารถเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาในรายละเอียดถึงกลไกในการเสริมแรงดังกล่าว

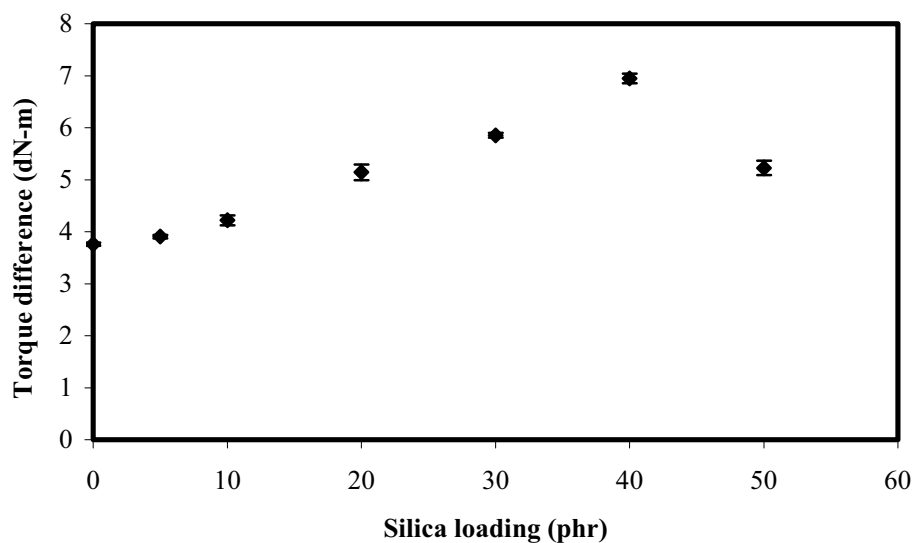
รูปที่ 2 แสดงถึงผลของปริมาณซิลิกาต่อพฤติกรรมการสึกตัวของยาง (Cure behaviour) และเมื่อทำการวิเคราะห์ผลการทดลองดังกล่าวในรูปของ Scorch time และ Cure time ตลอดจนความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4 พบว่าการเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมจะเป็นการเสริมประสิทธิภาพการสึกของยางได้ กล่าวคือ ทั้งค่าของ Scorch time และ Cure time มีค่าที่สั้นลงอย่างชัดเจน และพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งผลของการสึกตัวดังกล่าวเชื่อว่าเกิดจากอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol) บนผิวซิลิกากับอะตอมของคลอรีนบนโมลกุลของคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน และ/หรือ จากการที่ยาสุก (Curatives) ที่เติมเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลถูกปลดปล่อยเข้าสู่ระบบได้มากขึ้น ส่วนการที่พันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นลดลงที่ปริมาณซิลิกาสูงถึง 50 phr คาดว่าเกิดจากการดูดซับของยาสุกบนผิวของซิลิกา (Curative absorption)



รูปที่ 2 ผลของปริมาณซิลิกาต่อพฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) ของพอลิเมอร์ผสม



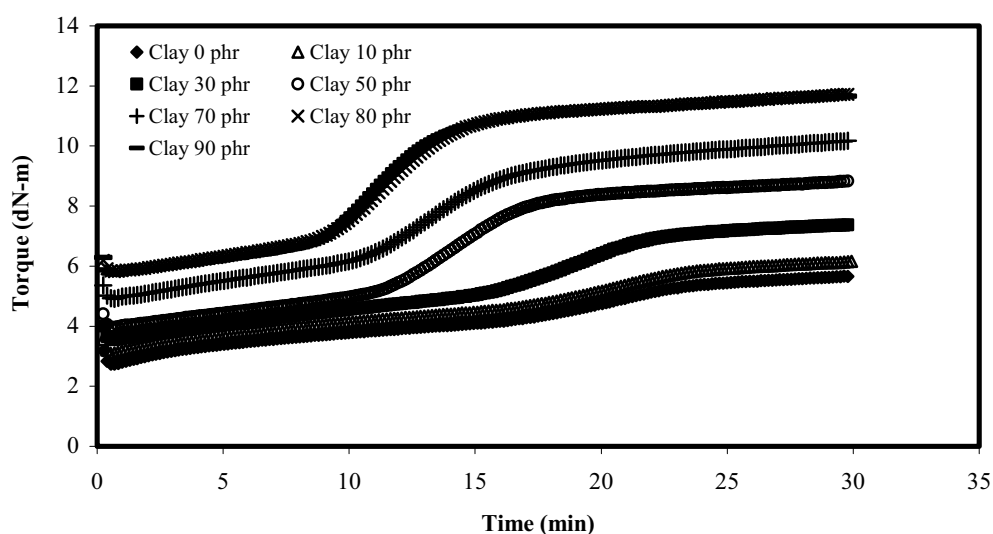
รูปที่ 3 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่า Scorch time และ Cure time ของพอลิเมอร์ผสม



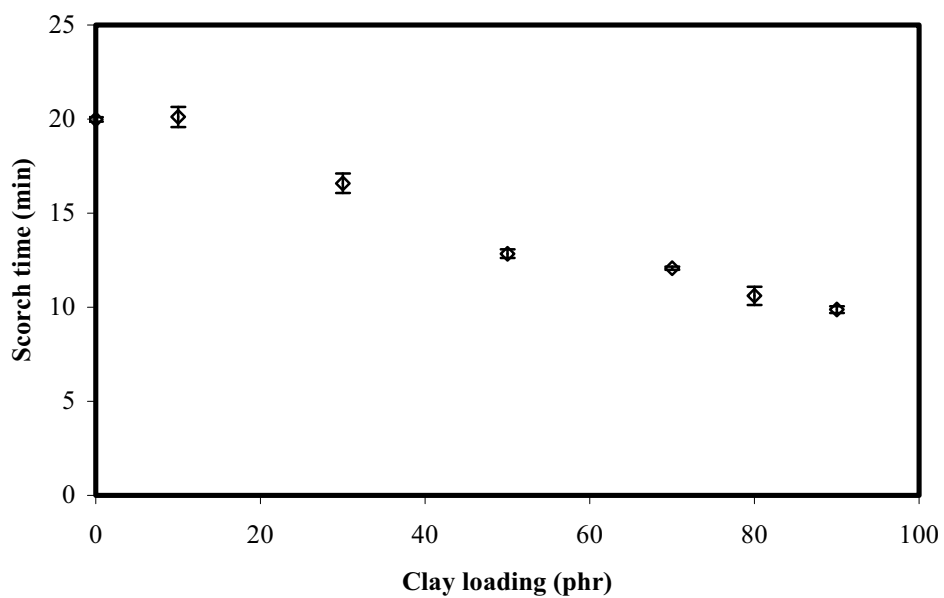
รูปที่ 4 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ของพอลิเมอร์ผสม

4.1.2 ดินขาวชนิดเกาลิน

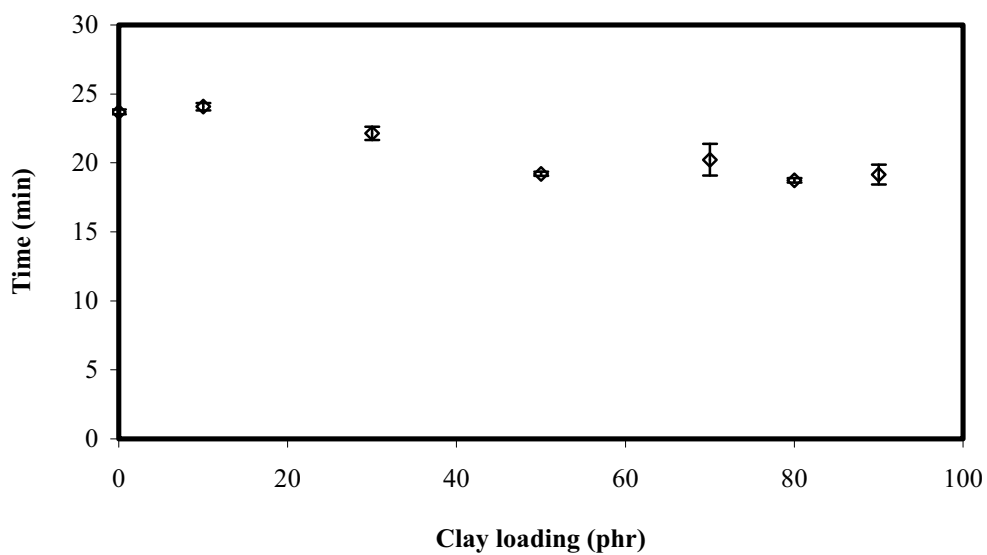
ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวในปริมาณต่างกัน พบว่าสมบัติการสุกตัวมีแนวโน้มเช่นเดียวกับกรณีของซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 5 ถึง 8 ซึ่งสามารถอธิบายได้จากลักษณะพื้นผิวของดินขาวมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นส่วนประกอบอยู่เช่นเดียวกับซิลิกา จึงส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างยางคลอริเนเตดพอลิเอธิลีนในลักษณะเดียวกันกับซิลิกา อย่างไรก็ตาม เนื่องจากดินขาวมีพื้นที่ผิวและปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่ำกว่าซิลิกา ดังนั้นระดับการเปลี่ยนแปลงสมบัติการสุกตัวของพอลิเมอร์ต่อปริมาณดินขาวจึงมีความชัดเจนน้อยกว่าในกรณีของซิลิกาที่แสดงให้เห็นก่อนหน้านี้



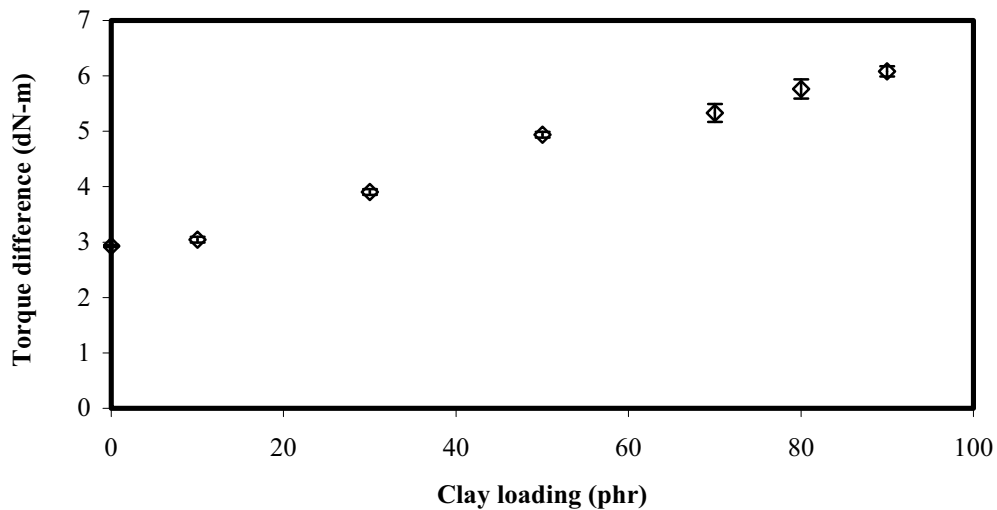
รูปที่ 5 ผลของปริมาณดินขาวต่อพฤติกรรมกำหนดยึด (Cure behaviour) ของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 6 ผลของปริมาณดินขาวต่อค่า Scorch time ของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 7 ผลของปริมาณดินขาวต่อค่าเวลาอบสุก (Cure time) ของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 8 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ของพอลิเมอร์ผสม

4.2. การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม

4.2.1 ซิลิกา

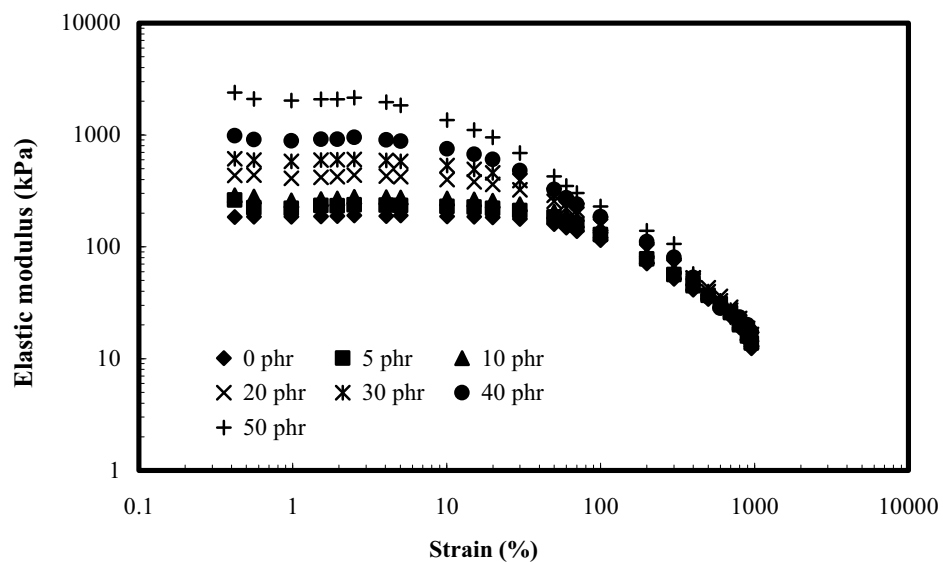
4.2.1.1 พอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยง (Cured blends)

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัส (Elastic modulus, G') ต่อค่าความเครียดเฉือน (Payne effect) ดังแสดงในรูปที่ 9 พบว่าค่าของโมดูลัสที่ความเครียดต่ำ (G' at low strain) มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของซิลิกาที่เติมลงไปในพอลิเมอร์ผสม โดยเฉพาะเมื่อปริมาณซิลิกามากกว่า 10 phr ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการเกิด Tri-dimensional transient network ของซิลิกา ผ่านทางพันธะไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิล และ/หรือ อันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับคลอรีนบนโมเลกุลของ CPE

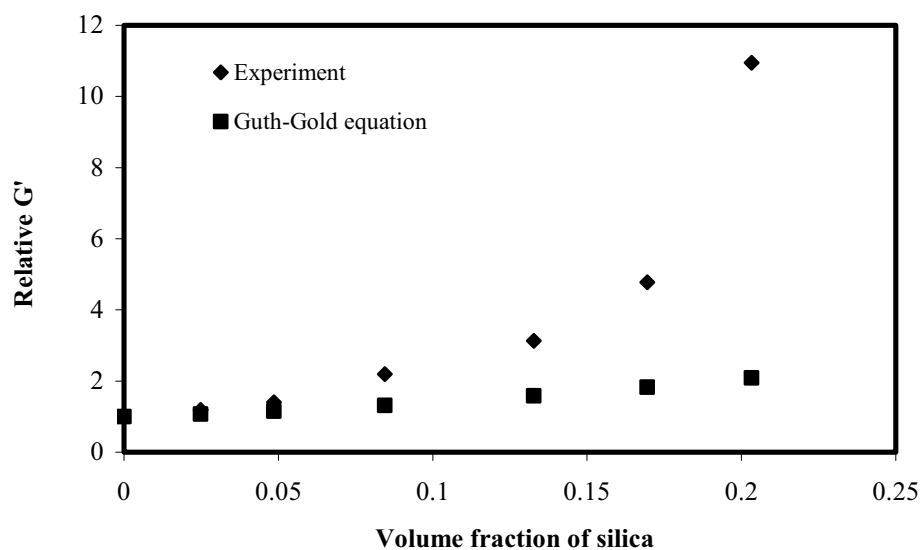
โดยหลักการแล้วเมื่อทำการคำนวณค่าของอัตราส่วนโมดูลัสของยางที่ใส่และไม่ใส่ซิลิกา (Relative modulus) ที่ปริมาณสัดส่วนปริมาตร (Volume fraction) ของซิลิกาจากสมการ Guth and Gold (สมการที่ 1) พบว่าค่า Relative modulus ที่คำนวณได้นั้นจะไม่รวมถึงผลของ Tri-dimensional transient network ที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคซิลิกา [1-3] ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบผลของ Relative modulus ที่ได้จากการทดลองเทียบกับที่ได้จากการคำนวณ (รูปที่ 10) จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าสูงกว่าค่าจากการคำนวณมาก โดยเฉพาะที่ปริมาณซิลิกาดั้งเดิมตั้งแต่ 10 phr เป็นต้นไป ซึ่งผลการทดลองที่ได้สนับสนุนคำอธิบายเกี่ยวกับเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมโดยการเติมซิลิกาผ่านทาง Tri-dimensional transient network ดังกล่าว

$$\frac{G'_f}{G'_u} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (1)$$

โดย G'_f และ G'_u เป็นค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ที่มีและไม่มีสารตัวเติม ตามลำดับ ส่วนค่า ϕ เป็นค่าสัดส่วนของสารตัวเติมโดยปริมาตร (Filler volume fraction)

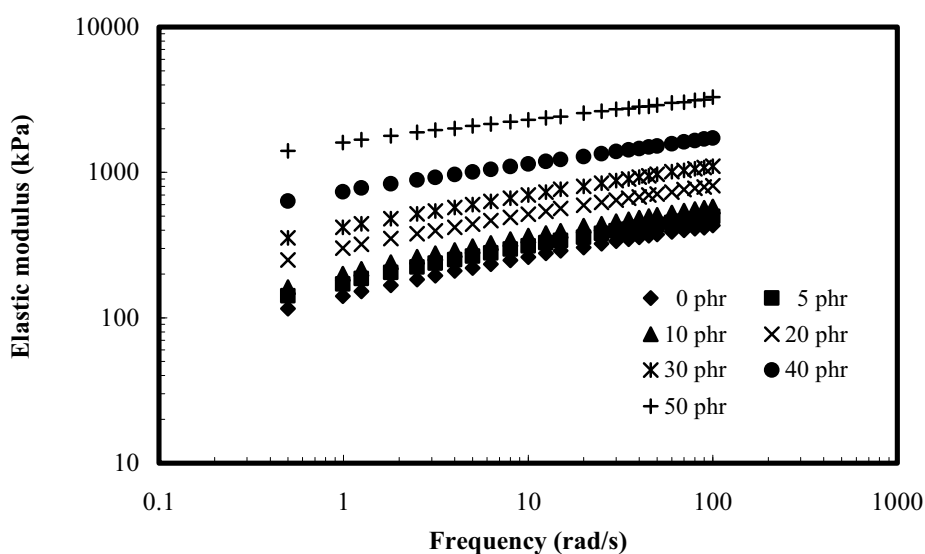


รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคมอดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือน (Payne effect) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน

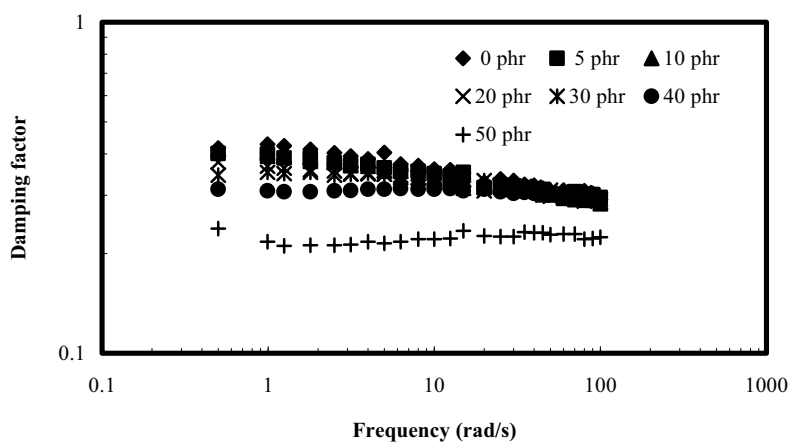


รูปที่ 10 ผลของปริมาณซิลิกาที่มีต่อค่าอัตราส่วนมอดูลัสที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลอง

รูปที่ 11 แสดงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อการเปลี่ยนแปลงความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาต่างกัน สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าแนวโน้มของค่าของอีลาสติคโมดูลัสมีความคล้ายคลึงกับผลในรูปที่ 9 นอกจากนี้ผลของ Damping factor ที่แสดงในรูปที่ 12 แสดงถึงค่า Damping factor ที่ต่ำลงและความไวต่อความถี่ที่น้อยลงเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้น โดยผลการทดลองดังกล่าวสนับสนุนคำอธิบายที่เสนอว่าการเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางคลอริเนเตดพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติเกิดจากการ Tri-dimensional transient network ของซิลิกา ร่วมกับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ผสมกับซิลิกา ส่งผลให้มีพฤติกรรมคล้ายกับการมีพันธะเชื่อมโยงเทียม (Pseudo-crosslink)



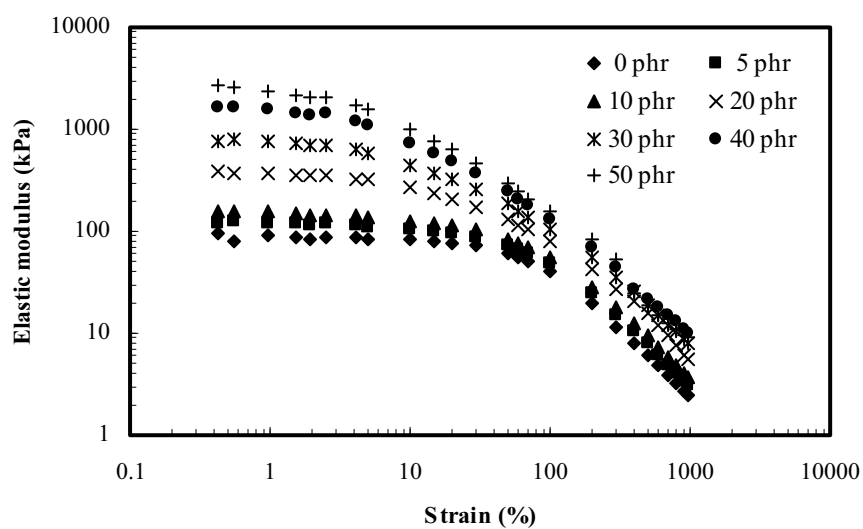
รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน



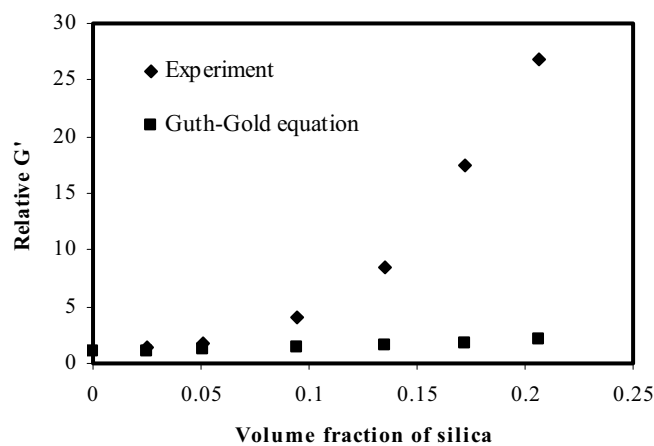
รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง Damping factor ต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาต่างกัน

4.2.1.2 ผลต่อพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยง (Uncured blends)

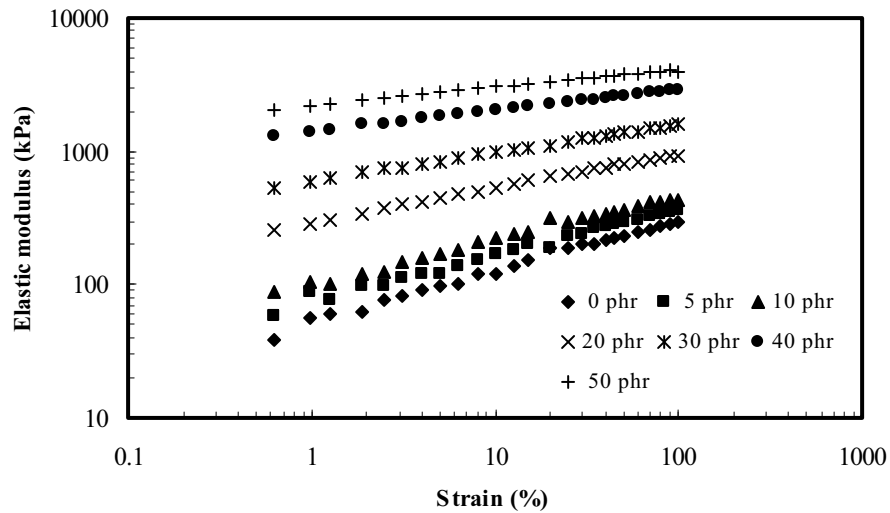
เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงดังแสดงไว้ก่อนหน้านี้ในรูปที่ 9 ถึง 12 พบว่า ผลการทดลองด้านสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยงจะให้ผลในลักษณะเดียวกัน ต่างกันเพียงระดับความชัดเจน (Magnitude) ที่มากกว่า ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ระบบมีความหนืดต่ำกว่าจึงช่วยให้ Tri-dimensional transient network ของซิลิกาที่ต้องอาศัยการเคลื่อนไหวของโมเลกุล (Molecular mobility) เกิดได้ง่ายกว่า ดังแสดงในรูปที่ 13 ถึง 15



รูปที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือน (Payne effect) ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาด่างกัน



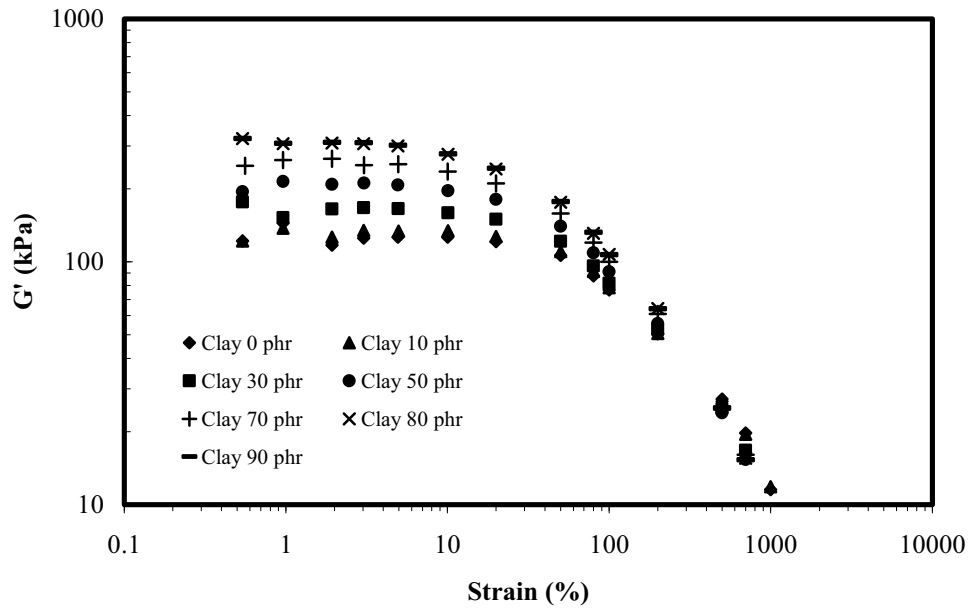
รูปที่ 14 ผลของปริมาณซิลิกาที่มีต่อค่าอัตราส่วนมอดูลัสที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลองของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยง



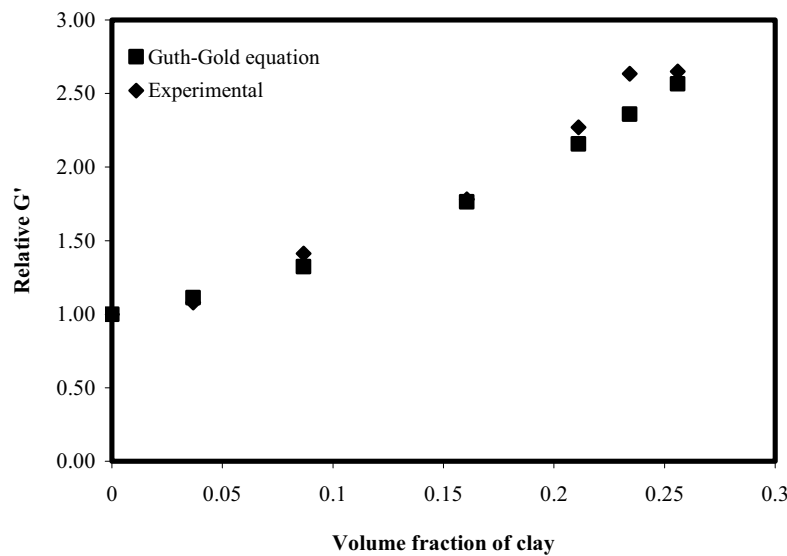
รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน

4.2.2 ดินขาว

ดังที่ทราบกันดีแล้วว่าดินขาวเป็นสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ หรือมีพื้นที่ผิวน้อยมักใช้ในการลดเนื้อพอลิเมอร์เพื่อลดต้นทุนการผลิต อย่างไรก็ตาม เนื่องจากบนผิวของดินขาวมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) ประกอบอยู่คล้ายคลึงกับซิลิกา แต่ด้วยปริมาณที่น้อยกว่า ดังนั้นผู้วิจัยจึงต้องการศึกษาผลของดินขาวเปรียบเทียบกับซิลิกาในส่วนของสมบัติการไหล ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 16 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าดินขาวมีผลต่อค่าอีลาสติคโมดูลัสน้อยกว่าเมื่อเทียบกับซิลิกา (รูปที่ 9) แม้ว่าปริมาณของดินขาวสูงถึง 90 phr ซึ่งโดยปรกติการเพิ่มขึ้นของโมดูลัสกับปริมาณสารตัวเติมเกิดได้จากผลของ Hydrodynamic effect และ/หรือ อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติม หรือระหว่างสารตัวเติมกับพอลิเมอร์ แต่ในกรณีของดินขาวนี้คาดว่า การเพิ่มขึ้นของโมดูลัสดังกล่าวน่าจะเกิดจากผลของ Hydrodynamic effect มากกว่าผลของการเกิด Tri-dimensional transient network ดังที่กล่าวไว้ในกรณีของซิลิกา โดยพิจารณาจากการที่ค่า Relative modulus มีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีที่คำนวณจากสมการ Guth & Gold ดังแสดงในรูปที่ 17



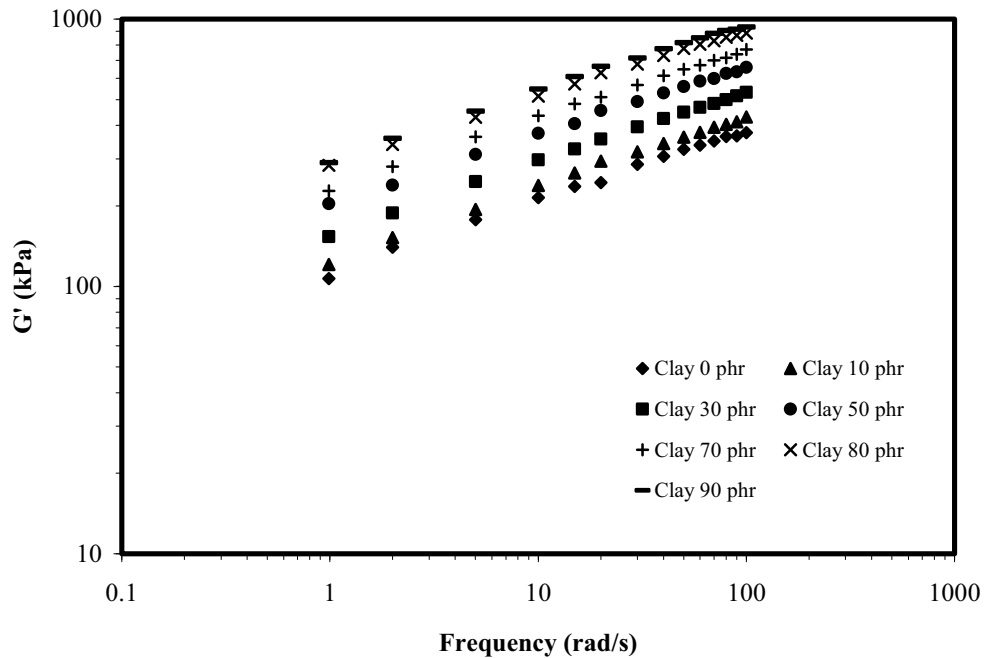
รูปที่ 16 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือนของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณดินขาวต่างกัน



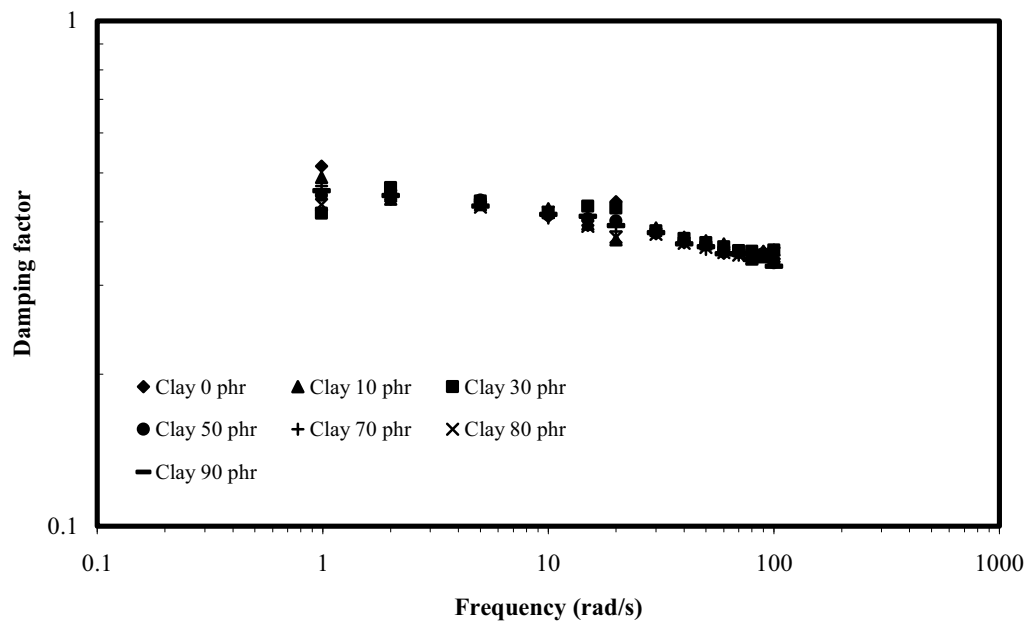
รูปที่ 17 ผลของปริมาณดินขาวที่มีต่อค่าอัตราส่วนมอดูลัสที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลอง (Relative modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยง

นอกจากนี้ผลการทดลองของมอดูลัสต่อการเปลี่ยนแปลงความถี่ในกรณีของดินขาวดังแสดงในรูปที่ 18 มีแนวโน้มที่ต่างจากกรณีของซิลิกาเป็นอย่างมาก กล่าวคือ ค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณดินขาวสูงถึง 90 phr ยังคงต่ำกว่าในกรณีซิลิกาเพียง 50 phr เป็นอย่างมาก ซึ่งยืนยันถึงความสามารถในการเสริมแรงที่น้อยกว่าอันเนื่องมาจากการที่ไม่เกิด Tri-dimensional transient network ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ในกรณีของค่า Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่มีดินขาว

ในปริมาณต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 19 พบว่าค่า Damping factor ที่ได้ไม่มีความแตกต่าง และมีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อความถี่สูงขึ้น จึงเป็นหลักฐานที่ยืนยันการที่ไม่มีการเกิด Tri-dimensional transient network ของพอลิเมอร์ที่มีดินขาว



รูปที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณดินขาวต่างกัน



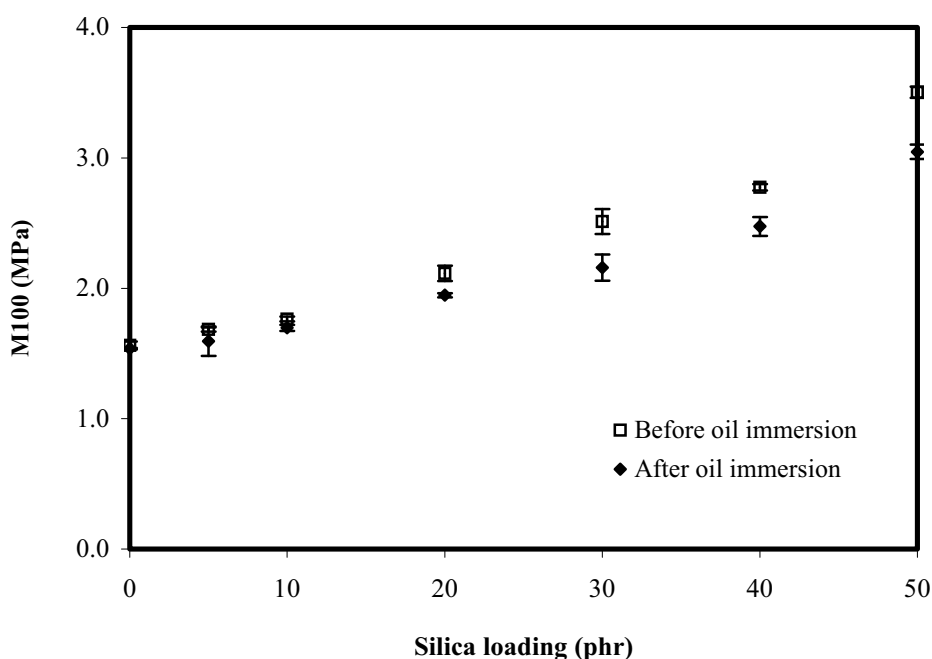
รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่าง Damping factor ต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณดินขาวต่างกัน

4.3 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อสมบัติการทนน้ำมันและความร้อน

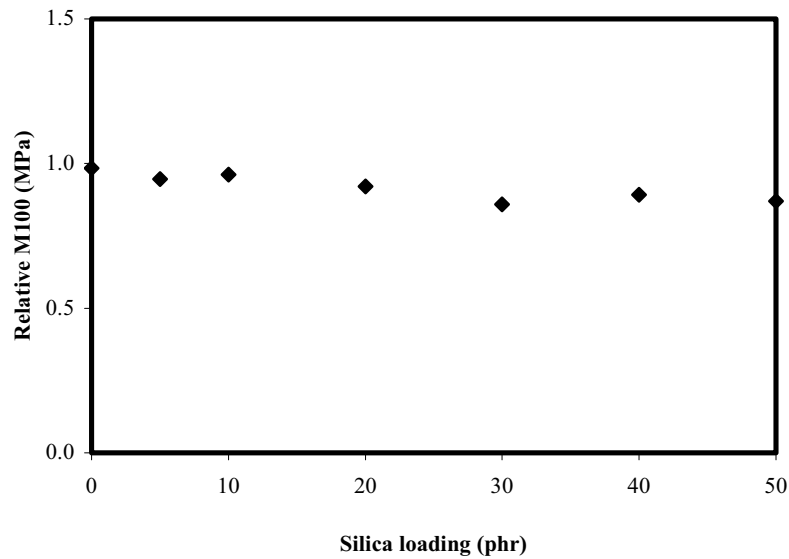
4.3.1 ซิลิกา

4.3.1.1 สมบัติการทนน้ำมัน

การวัดสมบัติทนน้ำมันในงานวิจัยนี้จะวัดจากสมบัติเชิงกลภายหลังการแช่น้ำมันเทียบกับก่อนการแช่น้ำมัน (Relative mechanical properties) โดยวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่ใช้มาในงานวิจัยก่อนหน้านี้ (ทุนพัฒนานักวิจัย RSA/20/2545) ซึ่งให้ผลการทดลองเป็นที่น่าพอใจ โดยค่าวัดได้จะสะท้อนถึงการใช้งานของผลิตภัณฑ์ในแง่ของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลภายหลังการแช่น้ำมัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแม้ว่าการเติมซิลิกาลงในพอลิเมอร์ผสมจะเสริมแรงพอลิเมอร์ได้อย่างชัดเจน แต่ไม่ส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติทนน้ำมันเท่าใดนัก ดังแสดงในรูปที่ 20 และ 21 การลดลงเล็กน้อยของสมบัติทนน้ำมันที่ปริมาณซิลิกาสูงคาดว่าเกิดจากการลดลงของความเป็นขั้วของระบบผ่านทางปฏิกิริยาการขจัดก๊าซ HCl (Dehydrochlorination) ของเฟส CPE นอกจากนี้ การเกิดการเสื่อมสภาพของเฟส NR เนื่องมาจากความร้อนขณะเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงก็น่าที่จะเป็นสาเหตุของการลดลงดังกล่าวด้วยเช่นกัน



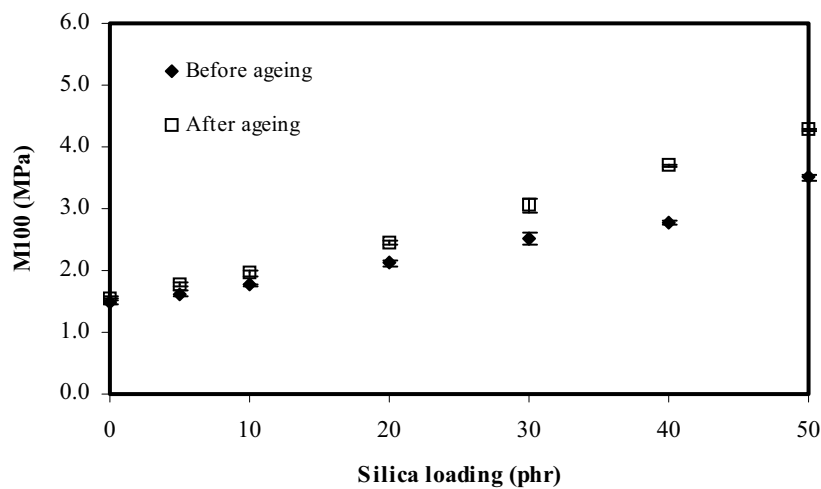
รูปที่ 20 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ก่อนและหลังการแช่น้ำมันของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน



รูปที่ 21 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ภายหลังการแช่น้ำมันเทียบกับก่อนการแช่น้ำมัน (relative modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

4.3.1.2 สมบัติการทนความร้อน

ในกรณีของสมบัติทนความร้อน พบว่าการเติมซิลิกาจะช่วยให้ค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมภายหลังการอบภายใต้ความร้อน (Thermal ageing) สูงขึ้นอย่างชัดเจนโดยเฉพาะในระบบที่มีปริมาณซิลิกาสูงดังแสดงในรูปที่ 22 โดยผลดังกล่าวเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคลอริเนเตดพอลิเอธิลีนกับซิลิกาขณะทำการอบภายใต้ความร้อน ดังที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การเพิ่มปริมาณซิลิกาจึงเป็นการเพิ่มจำนวนตำแหน่งของการเกิดอันตรกิริยา (Active sites) ดังกล่าวให้มากขึ้น

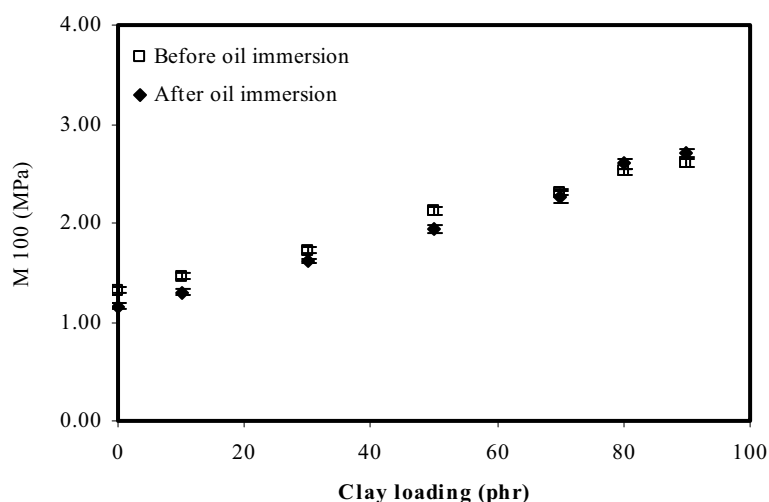


รูปที่ 22 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ก่อนและหลังการอบภายใต้ความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

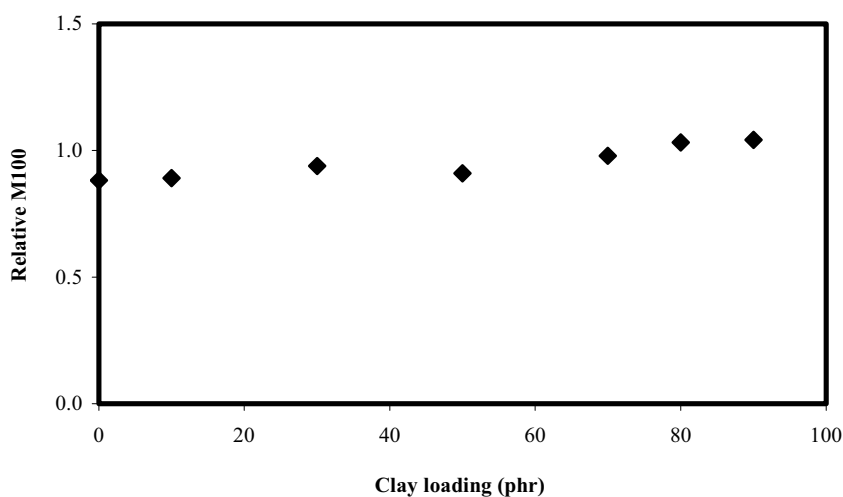
4.3.2 ดินขาว

4.3.2.1 สมบัติการทนน้ำมัน

ผลการทดลองในแง่ของสมบัติการทนน้ำมันของดินขาวที่ได้มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกาที่กล่าวมาแล้ว กล่าวคือปริมาณของดินขาว ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงมอดูลัสภายหลังการแช่ในน้ำมันอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 23 และ 24) ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าสมบัติการทนน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมนี้ไม่ขึ้นกับปริมาณดินขาวอย่างมีนัยสำคัญ



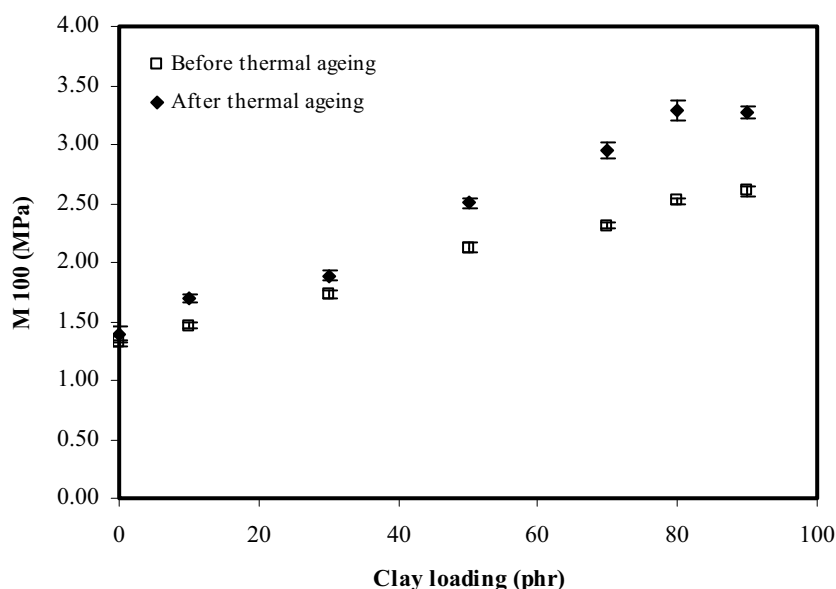
รูปที่ 23 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ก่อนและหลังการแช่ในน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน



รูปที่ 24 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ภายหลังการแช่ในน้ำมันเทียบกับก่อนการแช่ในน้ำมัน (relative modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน

4.3.2.2 สมบัติการทนความร้อน

รูปที่ 25 แสดงสมบัติการทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการเติมดินขาวลงไปในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีค่ามอดูลัสที่สูงขึ้น ภายหลังจากการอบภายใต้ความร้อน โดยปริมาณมอดูลัสที่สูงขึ้นดังกล่าวจะน้อยกว่าในกรณีของซิลิกา (ดูรูปที่ 22) ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่ปริมาณไฮดรอกซิล และพื้นที่ผิวของดินขาวมีค่าน้อยกว่าของซิลิกา หรืออาจกล่าวได้ว่าในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เติมดินขาว ปริมาณอันตรกิริยาระหว่างดินขาวกับคลอรีเนเตทพอลิเอธิลีนมีค่าน้อยกว่าอันตรกิริยากับซิลิกานั้นเอง

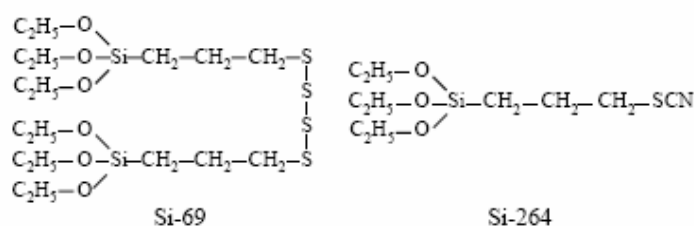


รูปที่ 25 ค่ามอดูลัสที่ระบะยัด 100% (M100) ก่อนและหลังการอบภายใต้ความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน

4.4. การศึกษากลไกการเสริมแรงของสารตัวเติม

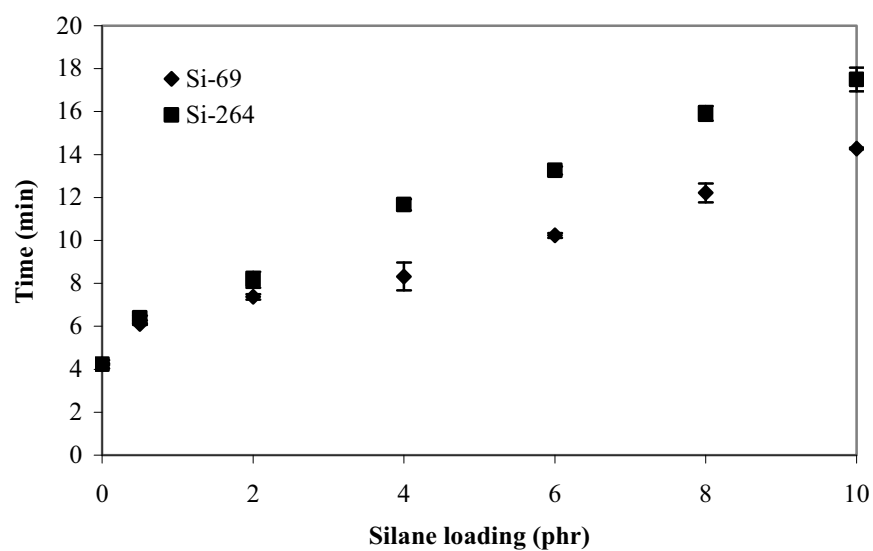
ในการศึกษาส่วนนี้ เป็นการทดลองเพื่อพิสูจน์สมมุติฐานที่ว่า การเสริมแรงที่เกิดขึ้นของพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารตัวเติมเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา กับคลอรีนของคลอรีเนเตทพอลิเอธิลีนที่เป็นเฟสต่อเนื่อง (Matrix) ในพอลิเมอร์ผสมนี้ ซึ่งการพิสูจน์ดังกล่าวกระทำโดยการเติมสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ลงไป เพื่อให้หมู่อัลคอกซี (Alkoxy group) ของสารคู่ควบไซเลนทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกา ทำให้ความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา กับคลอรีนของคลอรีเนเตทพอลิเอธิลีนลดลง โดยสารคู่ควบไซเลนที่ใช้ในงานนี้มี 2 ชนิด ที่มีความแตกต่างในด้านของขนาดโมเลกุลและจำนวนกำมะถันในโครงสร้าง

อันได้แก่ bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) และ 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 26

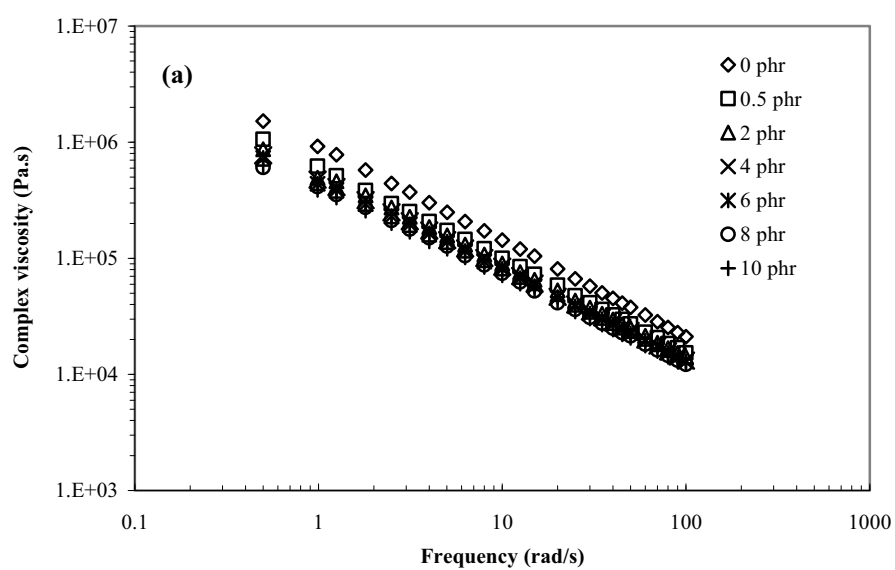


รูปที่ 26 โครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลนที่ใช้ในการทดลอง

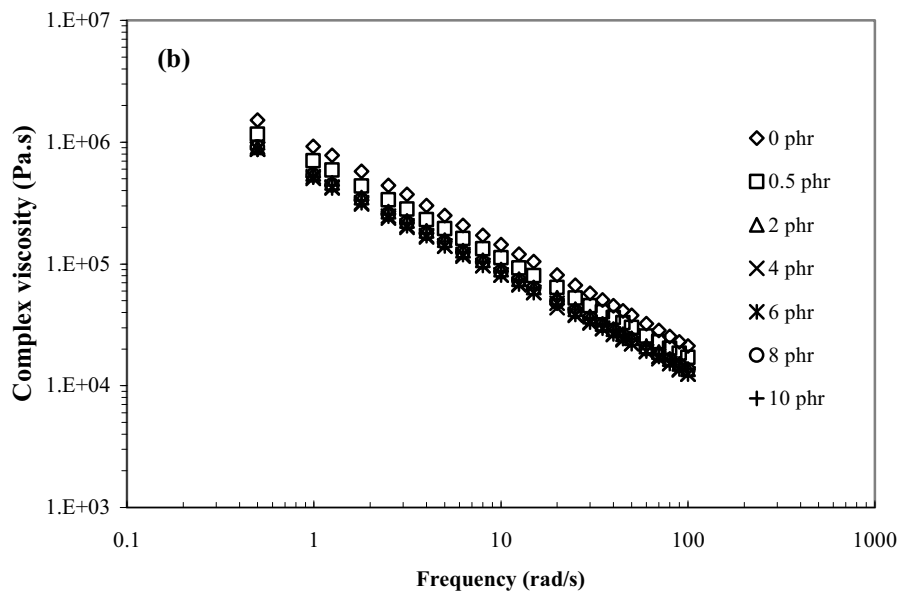
รูปที่ 27 แสดง Optimum cure time (t_{c90}) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมสารคู่ควบไซเลนในปริมาณที่ต่างกัน พบว่าการเติมไซเลนส่งผลให้ค่า t_{c90} ยาวขึ้นอย่างต่อเนื่องกับปริมาณไซเลน โดยปกติแล้ว การเติมไซเลนมักจะส่งผลในเชิงเพิ่มอัตราการเกิดการเชื่อมโยงพันธะข้าม อันเนื่องมาจากการลดลงของการดูดซับสารตัวเร่งบนผิวซิลิกา แต่ในกรณีนี้การลดลงของอัตราการเชื่อมโยงพันธะข้ามดังกล่าว คาดว่าเกิดจากผลของ Plasticising effect กล่าวคือ สารคู่ควบไซเลนส่งผลให้เกิดการลดลงของความหนืดของยางคอมพาวด์ (ดังแสดงในรูปที่ 28) ซึ่งหมายถึงการลดลงของ Thermal history ในยางคอมพาวด์ดังกล่าว ในส่วนของความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ดังแสดงในรูปที่ 29 เมื่อพิจารณาจากค่าความแตกต่างของแรงบิดใน Cure curves พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-69 ความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณลดลงและเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อปริมาณ Si-69 ตั้งแต่ 4 phr เป็นต้นไป ในกรณีของ Si-264 พบว่าการเติม Si-264 ในปริมาณ 0.5 phr ส่งผลให้ความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-264 ปริมาณความหนาแน่นพันธะข้ามกลับเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และเมื่อพิจารณาในแง่ของการเสริมแรงที่เปลี่ยนไปตามปริมาณและชนิดของสารคู่ควบไซเลน ดังแสดงในรูปที่ 30 พบว่า ในกรณีที่ใช้ Si-69 เป็นสารคู่ควบ ปริมาณการเกิด Payne effect มีค่าต่ำกว่าในกรณีของ Si-264 ที่ปริมาณสารคู่ควบไซเลนหนึ่งๆ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ Si-69 มีจำนวน Alkoxy groups ที่จะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอลมากกว่า Si-264 ทำให้สามารถลดอันตรกิริยาระหว่างคลอรีนกับหมู่ไซลานอลได้มีประสิทธิภาพมากกว่า ดังนั้นค่ามอดูลัสจึงลดลงมากกว่า จากข้อมูลทั้งหมดนี้ เป็นการพิสูจน์ได้ว่าการเสริมแรงที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมระหว่างคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติที่เติมซิลิกานั้นเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างคลอรีนกับหมู่ไซลานอลเป็นสำคัญ นอกเหนือไปจากผลของ Hydrodynamic effect ที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้



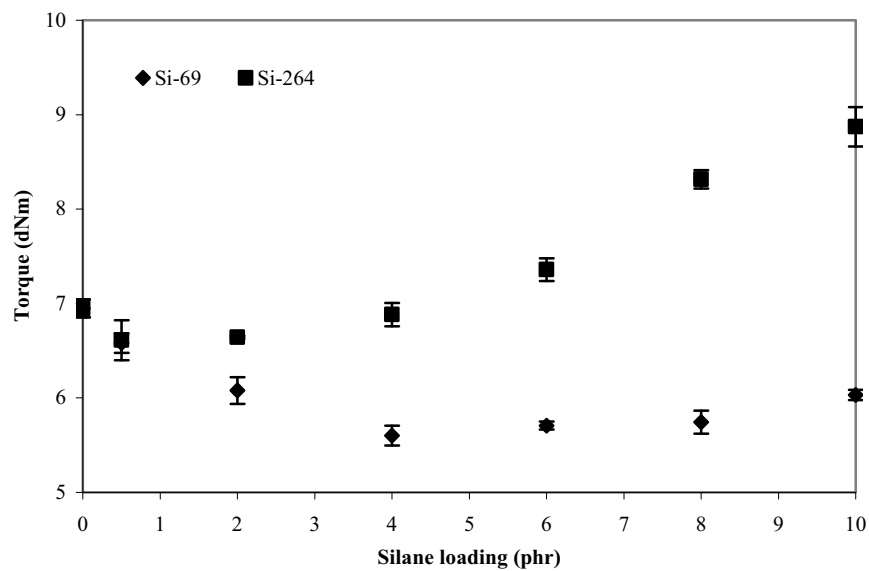
รูปที่ 27 Optimum cure time (t_{c90}) ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน



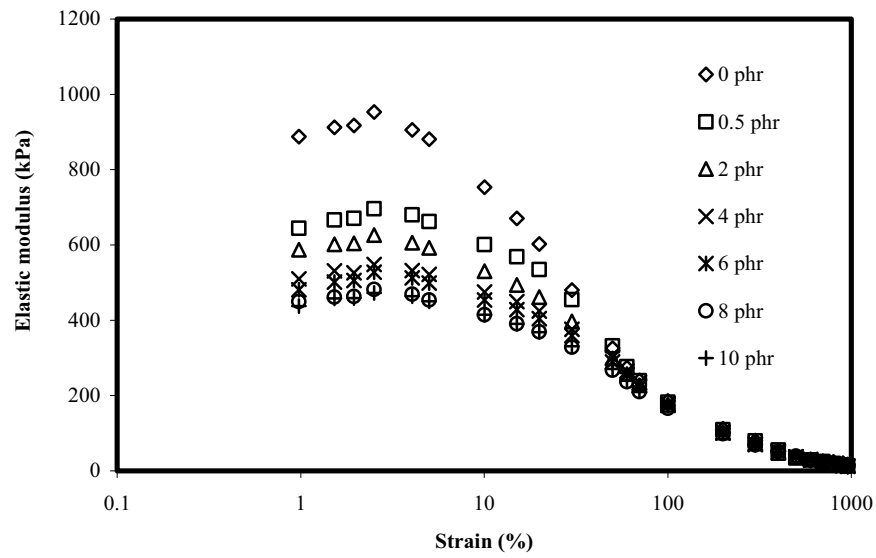
รูปที่ 28 Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน (Si-69 (รูป a) และ Si-264 (รูป b))



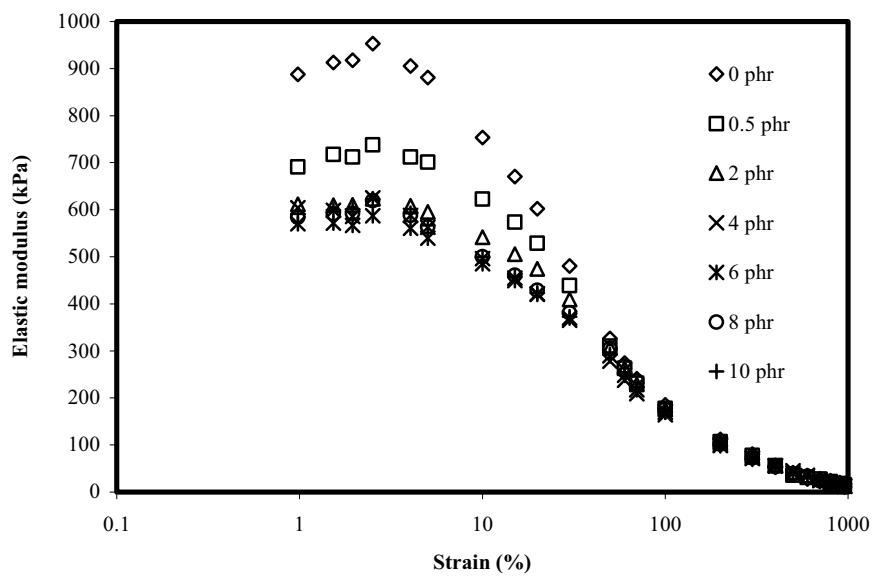
รูปที่ 28(ต่อ) Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน (Si-69 (รูป a) และ Si-264 (รูป b))



รูปที่ 29 Torque difference ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน



(a) Si-69



(b) Si-264

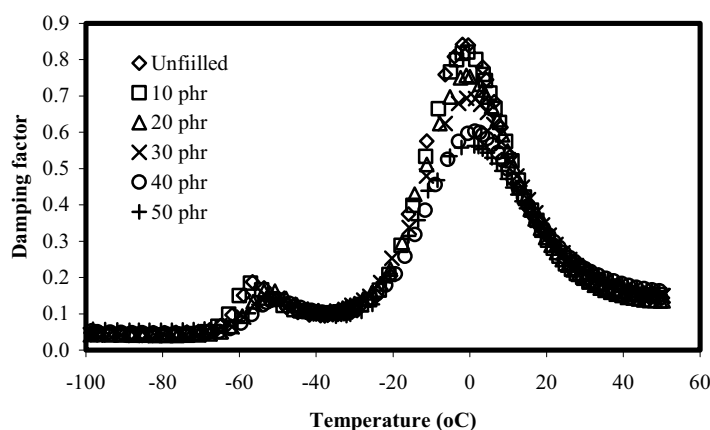
รูปที่ 30

ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือนของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีชนิดและปริมาณสารตัวควบไซเลนต่างกัน; Si-69 (รูป a); Si-264 (รูป b)

4.5. การกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสม

4.5.1 ผลของปริมาณซิลิกา

รูปที่ 31 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสม ค่าของ damping factor จะมีค่าลดลง อันเนื่องมาจากการลดลงของปริมาณเฟสที่มีสมบัติหยุ่นหนืด (Viscoelastic phase) โดยปริมาณการลดลงของค่า damping factor (%R) สามารถใช้บ่งบอกปริมาณของซิลิกาที่เข้าไปกระจายตัวในเฟสนั้นๆได้ โดยอาศัยสมการที่ 1 ถึง 4 (ในส่วนของวิธีทดลอง) โดยค่า w'_1 and w'_2 แทนสัดส่วนโดยน้ำหนัก (Weight fraction) ของสารตัวเติมต่อพอลิเมอร์ผสมในเฟสที่ 1 และ 2 ตามลำดับ [4-5]

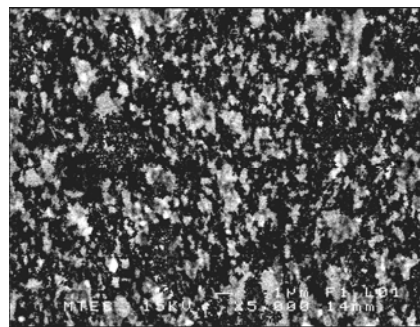


รูปที่ 31 Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

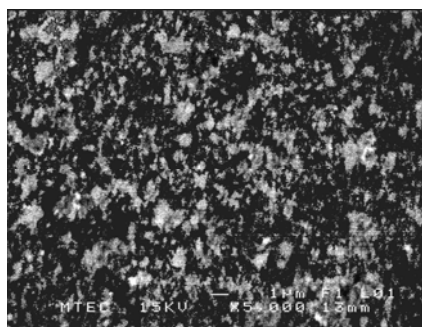
ผลที่ได้จากการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าในช่วงแรกซิลิกาได้เข้าไปอยู่ในเฟสของ NR ในปริมาณใกล้เคียงกับในเฟสของ CPE แม้ว่าเฟส NR จะมีความเป็นขั้วน้อยกว่าซิลิกา ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความหนืดที่ต่ำของเฟสยางธรรมชาติอันเนื่องมาจาก Thermo-oxidative degradation ขณะที่การเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงดังที่ได้ทำการอธิบายผลก่อนหน้านี้ และเมื่อปริมาณซิลิกาเข้าไปในเฟสของ NR มากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของเฟส NR สูงขึ้นจนส่งผลให้ซิลิกาเริ่มเปลี่ยนไปเข้าไปในเฟสของ CPE มากขึ้น เนื่องจากอันตรกิริยาที่แรงระหว่างซิลิกากับ CPE นอกจากนี้แล้ว การที่ซิลิกาเข้าไปในเฟสของ CPE ที่ปริมาณซิลิกาสูง ยังส่งผลดีในแง่ของสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม (Phase morphology) ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 32 เมื่อปริมาณซิลิกาในเฟสของ CPE ที่เป็นเฟสต่อเนื่องของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นส่งผลให้ความหนืดของเฟส CPE สูงขึ้นซึ่งเอื้อประโยชน์ต่อการเกิดการแตกตัวออกของเฟส NR นั้นหมายถึงความเข้ากันได้ของระบบที่ดีขึ้นเมื่อมีการเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมระบบนี้



(a) SiO₂ 0 phr



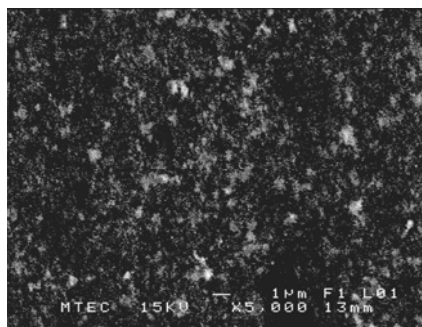
(b) SiO₂ 5 phr



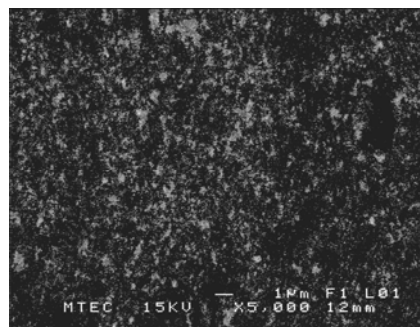
(c) SiO₂ 10 phr



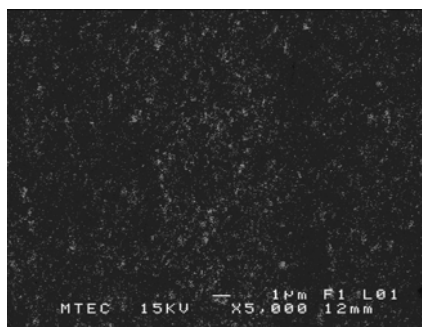
(d) SiO₂ 20 phr



(e) SiO₂ 30 phr



(f) SiO₂ 40 phr



(g) SiO₂ 50 phr

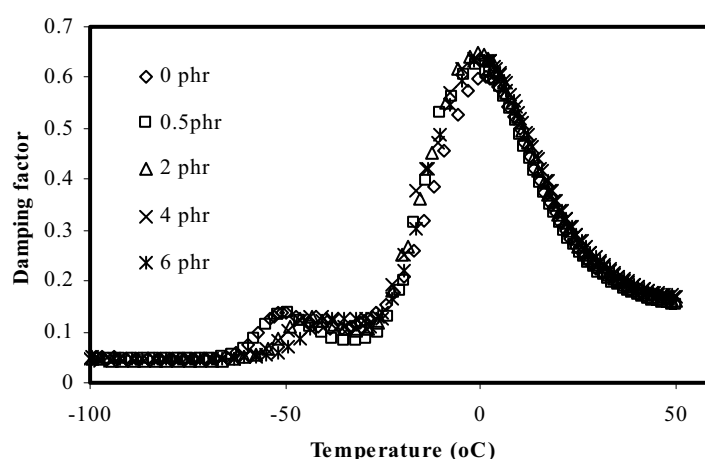
รูปที่ 32 Scanning electron micrographs (x 5000) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

ตารางที่ 3 ปริมาณของซิลิกาในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่เติมซิลิกาในปริมาณต่างกัน

CPE/NR blends with silica loading (phr)	Percentage of silica migrate to distribution in each phase of blends (%)	
	CPE phase	NR phase
10.0	50.4624	49.5375
20.0	54.2875	45.7124
30.0	54.0500	45.9499
40.0	58.5523	41.4476
50.0	63.9546	36.0454

4.5.2 ผลของชนิดและปริมาณสารควบไซเลน

รูปที่ 33 และตารางที่ 4 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลง Damping properties ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณต่างกันของสารควบไซเลนชนิด Si-69 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดการเลื่อน (Shift) ของ T_g ไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นอย่างชัดเจนในเฟสของ NR ในขณะที่เกิดการเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลงเล็กน้อยในเฟสของ CPE ซึ่งอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นและการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา กับ NR และระหว่างซิลิกากับ CPE ตามลำดับ โดยอันตรกิริยาดังกล่าวส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณซิลิกาที่กระจายตัวในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมด้วย



รูปที่ 33 Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-69 ต่างกัน

ตารางที่ 4 ค่า Glass transition temperature ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-69 ต่างกัน

Amount of Si-69 loading (phr)	Glass transition temperature (T_g)	
	T_g of NR phase ($^{\circ}\text{C}$)	T_g of CPE phase ($^{\circ}\text{C}$)
0.0	-50.8	1.4
0.5	-49.2	1.5
2.0	-43.2	-0.4
4.0	-40.6	-1.4
6.0	-37.7	-1.6

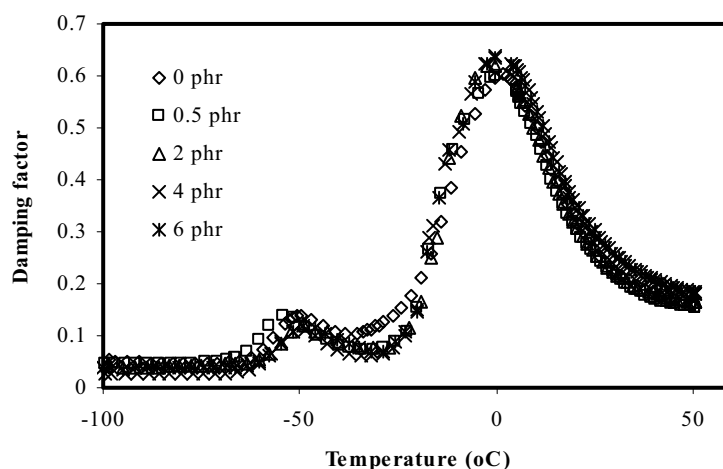
ตารางที่ 5 ปริมาณ (%) ของซิลิกาที่กระจายตัวในยางแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณสารควบไซเลนชนิด Si-69 ต่างกัน

Si-69 loading (phr)	Percentage of silica migrate to distribution in each phase of blends (%)	
	NR phase	CPE phase
0.0	41.44	58.55
0.5	41.78	58.21
2.0	43.95	56.04
4.0	44.32	55.67
6.0	44.93	55.06

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่า การเติมสารควบไซเลนชนิด Si-69 มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสในระดับหนึ่ง กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-69 ปริมาณของซิลิกาในเฟสของ CPE ลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของซิลิกาในเฟส NR ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่หมู่ Alkoxy ใน Si-69 เกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา ทำให้เกิดการลดลงของปริมาณของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกาที่ก่อให้เกิด Silica transient network และ อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกากับคลอรีนบน CPE (ซึ่งเรียกรวมทั้งหมดว่า Pseudo-crosslink)

ในกรณีของสารควบไซเลนชนิด Si-264 พบว่าผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มคล้ายคลึงกับในกรณีของ Si-69 โดยที่ Si-264 ดังแสดงในรูปที่ 34 และตารางที่ 6 พบว่าค่า T_g ของเฟส NR เกิดการเลื่อนสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย (ต่างจากในกรณีของ Si-69) และ T_g ของเฟส CPE ไม่มีการเปลี่ยนแปลง การเลื่อนของ T_g ไปเพียงเล็กน้อยนั้นคาดว่าเกิดจากการที่ Si-264 ไม่สามารถปลดปล่อยกำมะถัน

อิสระ (Free sulphur) ทำให้การเคลื่อนไหวของโมเลกุลในเฟส NR ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับในกรณีของ Si-69 ที่ปลดปล่อยกำมะถันอิสระได้ ทำให้เกิดการเชื่อมโยงพันธะในเฟส NR ได้มาก ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของการเคลื่อนไหวโมเลกุล (Molecular mobility) ในเฟส NR เป็นอย่างมาก



รูปที่ 34 Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-264 ต่างกัน

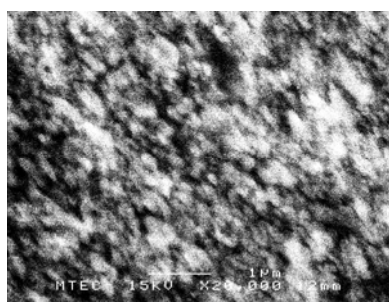
ตารางที่ 6 Glass transition temperature ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-264 ต่างกัน

Amount of Si-264 loading (phr)	Glass transition temperature (T_g)	
	T_g of NR phase ($^{\circ}\text{C}$)	T_g of CPE phase ($^{\circ}\text{C}$)
0.0	-50.8	1.4
0.5	-54.4	1.4
2.0	-49.4	1.4
4.0	-48.9	1.4
6.0	-49.0	1.4

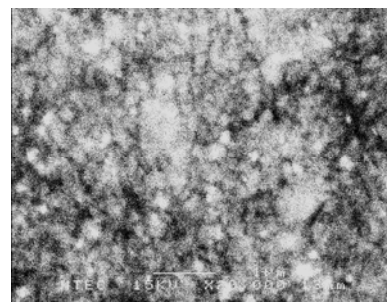
ในเรื่องของการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสของยางผสมที่เติม Si-264 ดังแสดงในตารางที่ 7 พบว่า ซิลิกาเกิดการกระจายตัวไปยังเฟส NR อย่างชัดเจนกว่ามากในกรณี Si-69 ที่ปริมาณสารคู่ควบไซเลนหนึ่งๆ คาดว่าเกิดจากการที่ Si-264 มี Wettability ที่สูงกว่า Si-69 เนื่องจากสารคู่ควบ Si-264 มีขนาดโครงสร้างที่เล็กกว่า ซึ่งหมายถึงการเกิด Deactivation บนหมู่ไซลานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า ทำให้ลดความเป็นขั้วของซิลิกาได้ดี จึงส่งผลให้มีการกระจายตัวเข้าไปในเฟสยาง NR ซึ่งเป็นยางชนิดไม่มีขั้วได้มากขึ้น จากสิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวส่งผลให้เฟส NR มีความหนืดที่สูงทำให้ยากต่อการเกิด droplet break-up จึงทำให้มีขนาดของ Dispersed phase ที่ใหญ่ โดยถ้าพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณสารคู่ควบเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 35 และ 36 พบว่า ระบบที่เติม Si-264 มีขนาดของ Phase size ที่ใหญ่กว่าของระบบ Si-69 ซึ่งสนับสนุนการที่ซิลิกาเข้าไปในเฟส NR ที่มากกว่าในระบบที่เติม Si-69

ตารางที่ 7 ปริมาณ (%) ของซิลิกาที่กระจายตัวในในยางแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-264 ต่างกัน

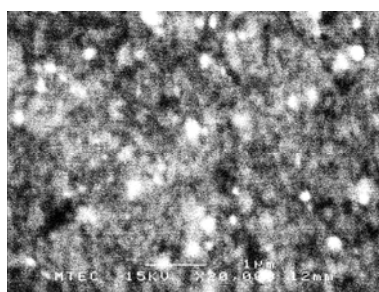
CPE/NR blends with Si-264 loading (phr)	Percentage of silica migrate to distribution in each phase of blends (%)	
	CPE phase	NR phase
0.0	58.55	41.44
0.5	58.07	41.62
2.0	49.10	50.89
4.0	42.73	57.26
6.0	46.41	53.58



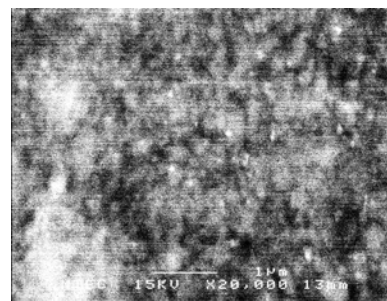
(a) Si-69 0 phr



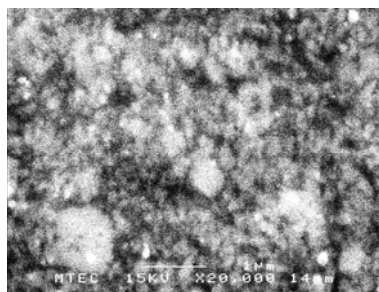
(b) Si-69 0.5 phr



(c) Si-69 2.0 phr

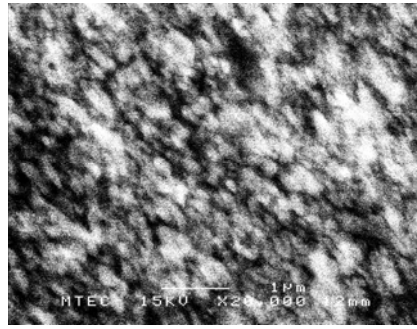


(d) Si-69 4.0 phr

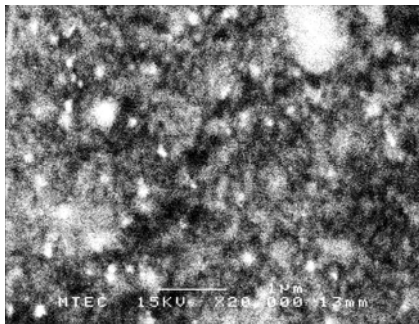


(e) Si-69 6.0 phr

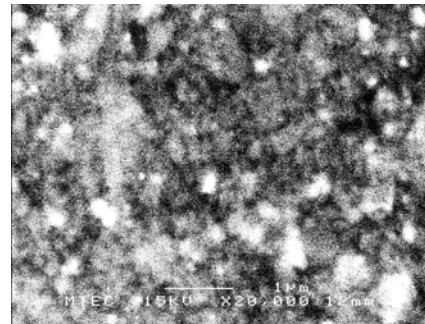
รูปที่ 35 Scanning electron micrographs (x 20,000) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-69 ต่างกัน



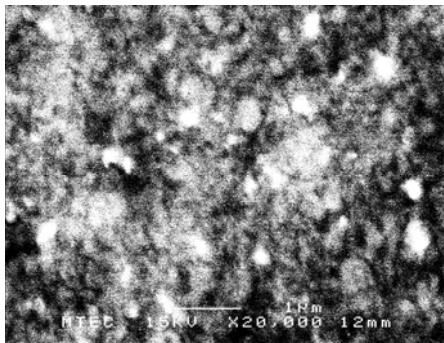
(a) Si-264 0 phr



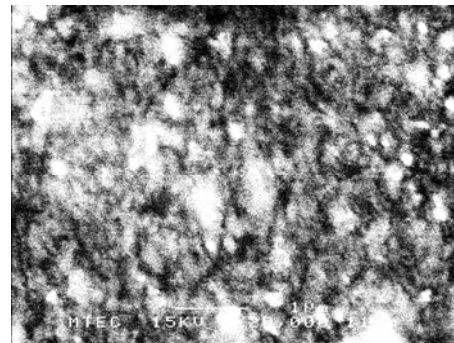
(b) Si-264 0.5 phr



(c) Si-264 2.0 phr



(d) Si-264 4.0 phr



(e) Si-264 6.0 phr

รูปที่ 36 Scanning electron micrographs (x 20,000) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-264 ต่างกัน

4.6 การใช้ดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclay) ในพอลิเมอร์ผสม

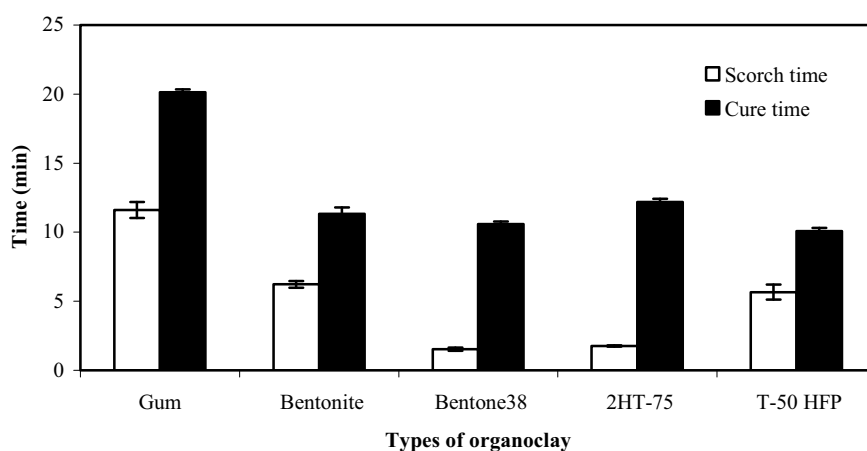
เนื่องจากเป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่า ดินขาวขนาดอนุภาคนาโนสามารถเสริมแรงพอลิเมอร์หลายชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพคล้ายคลึงกับกรณีของซิลิกา โดยใช้ปริมาณดินขาวดังกล่าวในปริมาณที่น้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแต่ละชั้นซิลิเกต (Silicate layer) ของดินขาวขนาดอนุภาคนาโนสามารถขยายออกให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เข้าแทรกอยู่ หรือที่เรียกว่าเกิดโครงสร้างแบบ Intercalation บางครั้งแต่ละชั้นของดินขาวดังกล่าวสามารถแตกออกจากกันได้อย่างเต็มที่เรียกว่าเกิดโครงสร้างแบบ Exfoliation ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการที่จะ

ศึกษาถึงประสิทธิภาพของการเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมนี้ด้วยดินขาวอนุภาคนาโนเกรดต่างๆที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclay) ต่างชนิดกัน โดยใช้ปริมาณดินขาวดังกล่าวคงที่ที่ 1 phr

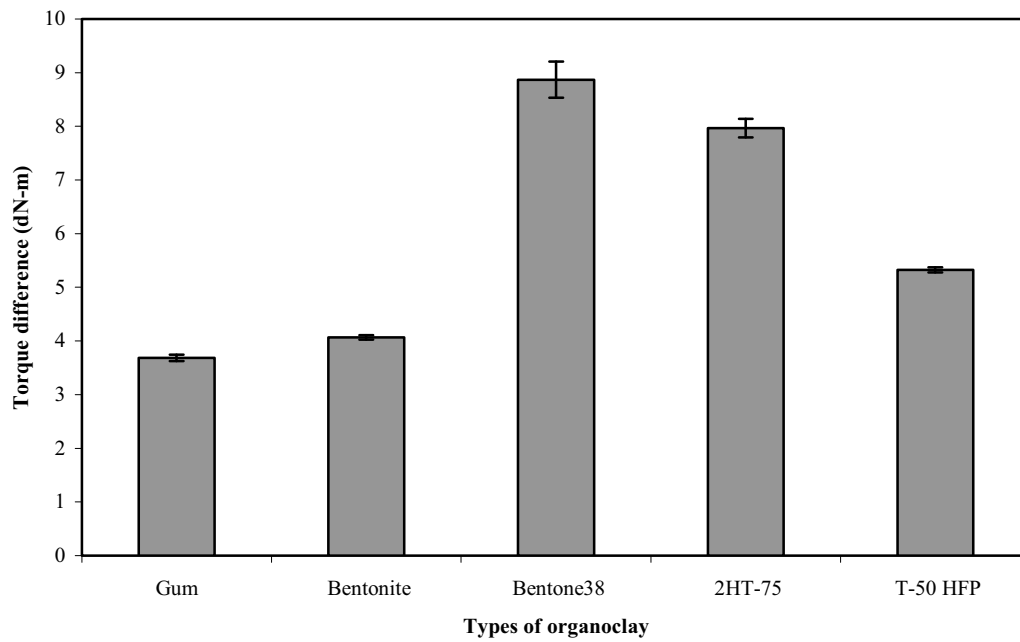
4.6.1 พฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) ของพอลิเมอร์ผสม

รูปที่ 37 แสดงพฤติกรรมการสุกตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มีชนิดของ Organoclay ต่างกัน พบว่าการผสม Nanoclay ลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมี Scorch time และ Optimum cure time ที่สั้นลงอย่างชัดเจน ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความเป็นเบสของ Nanoclay (ค่า pH อยู่ระหว่าง 8-9) ที่ช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพการเกิด Sulphur vulcanisation ผลของความเป็นเบสจะเห็นได้ชัดเจนขึ้นในกรณีของ Nanoclay ที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclays) ซึ่งสารอินทรีย์เหล่านั้นมักอยู่ในรูปของเกลือแอมโมเนียม ซึ่งสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยา Sulphur vulcanisation ได้เป็นอย่างดี

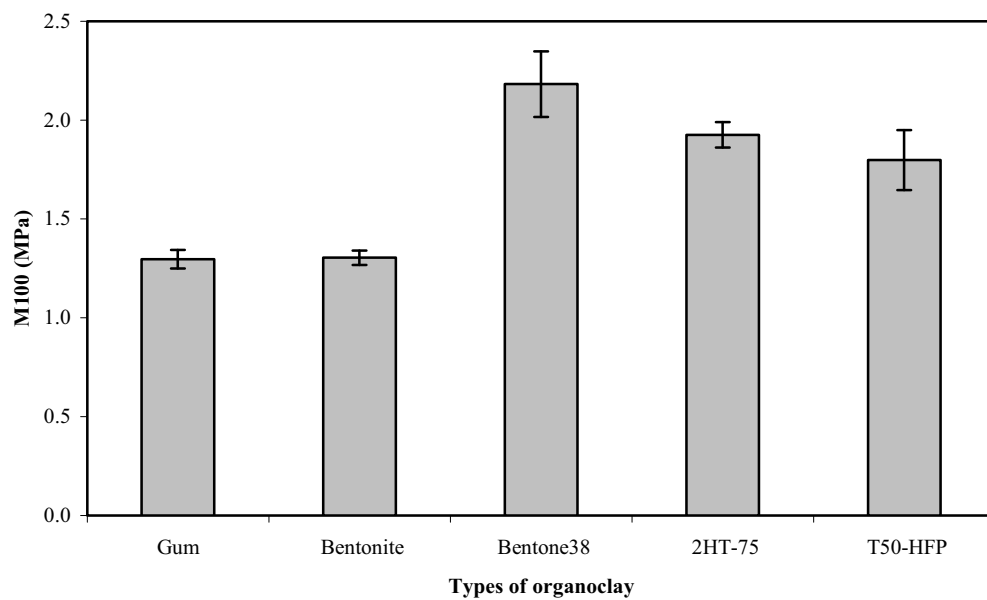
นอกจากนี้ การใช้ดินขาวขนาดอนุภาคนาโนยังส่งผลเป็นอย่างมากต่อความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ดังแสดงในรูปที่ 38 กล่าวคือ พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวอนุภาคนาโนที่ไม่มีการปรับสภาพ (Bentonite) มีค่าความหนาแน่นพันธะข้ามสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติมดินขาวเพียงเล็กน้อย แต่ในกรณีของดินขาวที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclays) พบว่าความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะในกรณีของดินขาวชนิด Bentone38 ตามมาด้วยชนิด 2HT-75 และ T-50 HFP ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างของปริมาณพันธะข้ามนี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมเป็นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 39-40 กล่าวคือ พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณความหนาแน่นพันธะข้ามสูงจะมีค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงยืดขาดที่สูงด้วยเช่นกัน



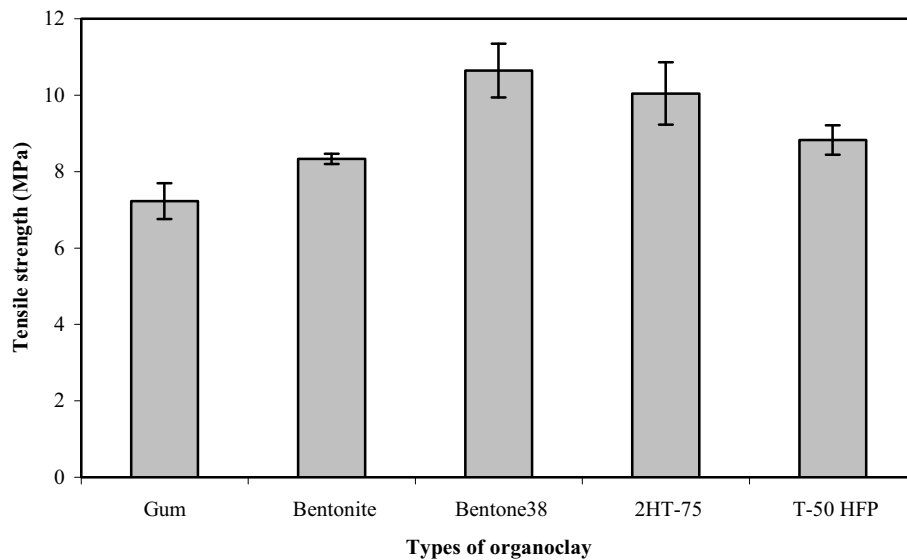
รูปที่ 37 Scorch time (t_{s2}) และ cure time (t_{c90}) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



รูปที่ 38 ความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



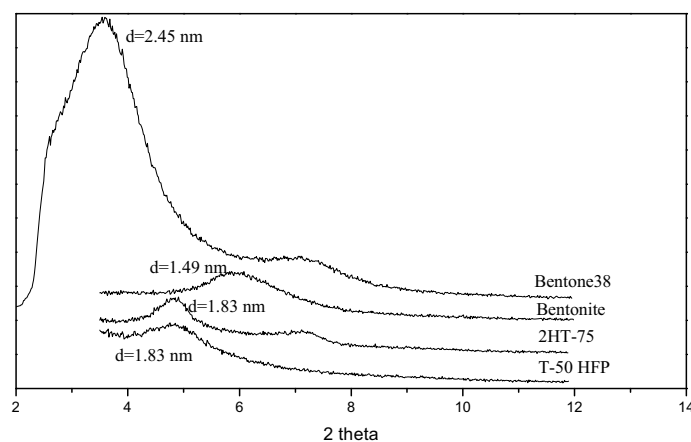
รูปที่ 39 มอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



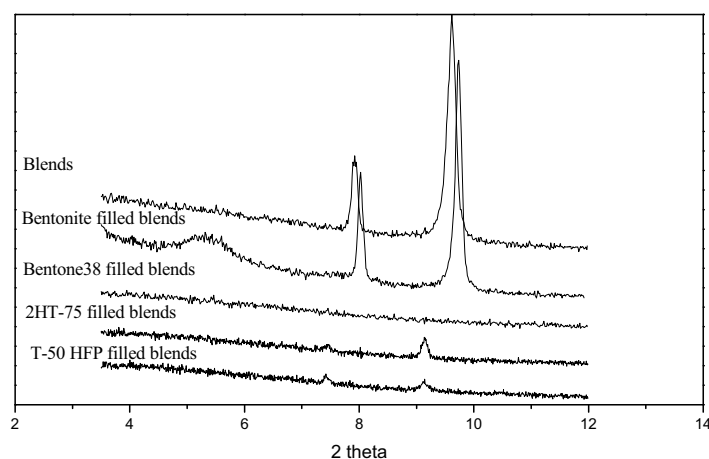
รูปที่ 40 ความทนต่อแรงดึงยืดขาด (Tensile strength) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr

4.6.2 โครงสร้างของดินขาวอนุภาคนาโน

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ Nanoclay ภายหลังจากการผสมเข้ากับพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในรูปที่ 41 พบว่าภายหลังจากการผสมเข้ากับพอลิเมอร์ผสม ผล XRD patterns ของ Organoclay ทั้งหมดแสดงการเกิดโครงสร้างแบบ Exfoliation โดยปราศจากโครงสร้างแบบ Intercalation แต่ในกรณีของ Nanoclay ชนิด Bentonite ที่ไม่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ยังคงแสดงการเกิดโครงสร้างแบบ Interaction ซึ่งเป็นคำอธิบายส่วนหนึ่งของการที่ Nanoclay ชนิด Bentonite มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ต่ำกว่า Organoclays ที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์



(a)

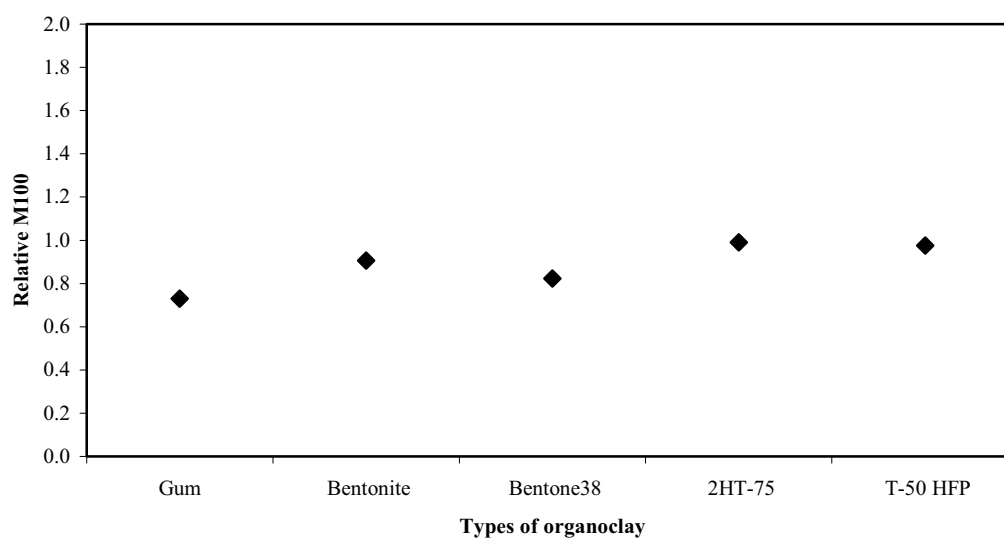


(b)

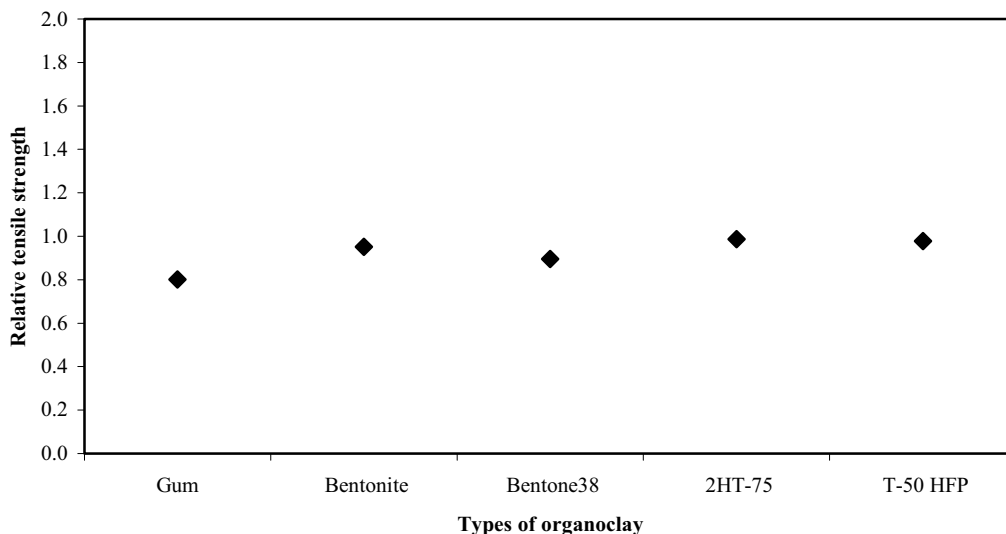
รูปที่ 41 XRD patterns of organoclay ก่อน (รูป a) และภายหลังการผสมเข้ากับ CPE/NR blends (รูป b)

4.6.3 ความทนต่อน้ำมัน

รูปที่ 42 และ 43 แสดงค่า Relative M100 และ Relative tensile strength ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถในการทนต่อน้ำมันของพอลิเมอร์ผสม พบว่าค่าดังกล่าวทั้งคู่ไม่ขึ้นกับการปรับสภาพของ Nanoclay ด้วยสารอินทรีย์ หรือสามารถกล่าวได้ว่าความแตกต่างของโครงสร้าง Nanoclay ที่เกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นแบบ Intercalation และ Exfoliation ต่างก็ให้ความทนน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



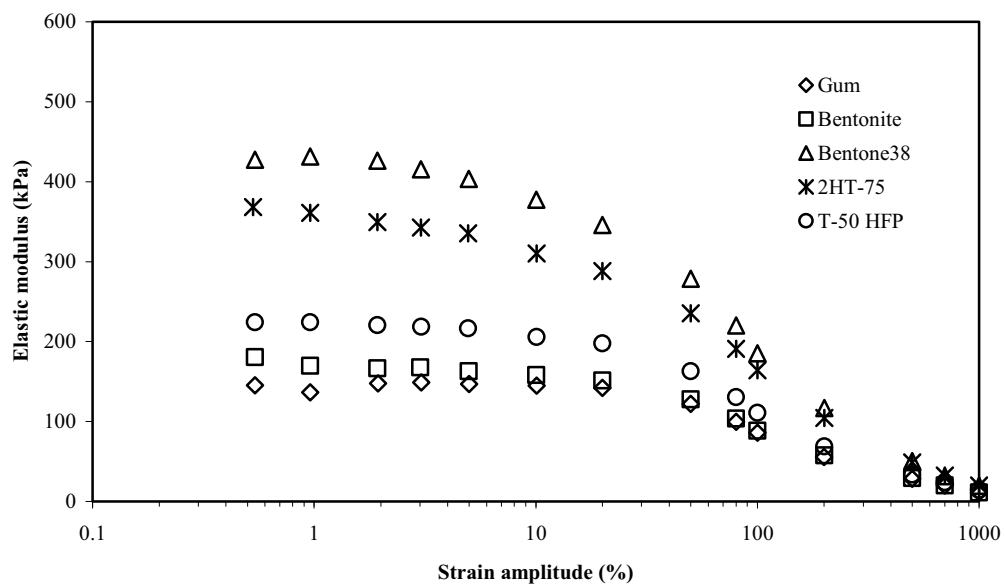
รูปที่ 42 ค่า Relative M100 ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



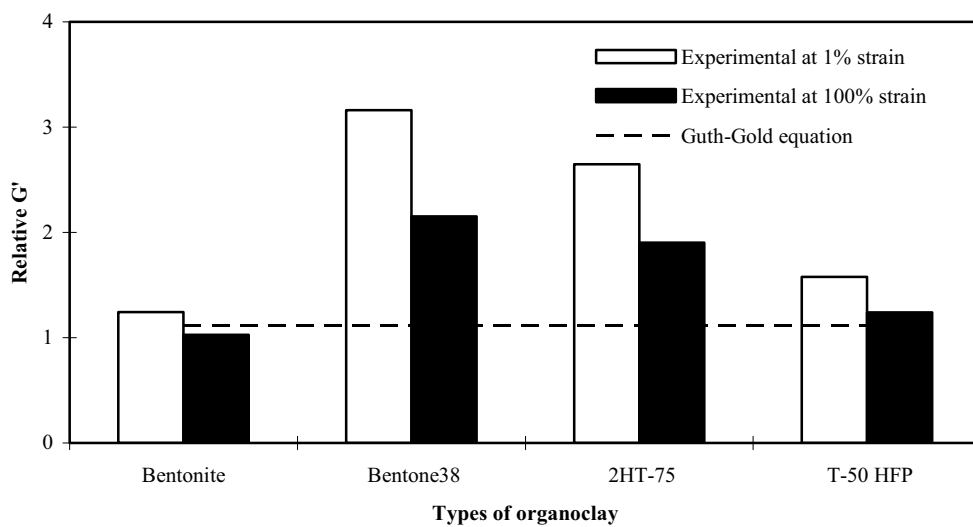
รูปที่ 43 ค่า Relative tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr

4.6.4 สมบัติหยุ่นหนืด (Viscoelastic properties)

รูปที่ 44 แสดงให้เห็นว่าค่า Elastic modulus (G') ที่ Strain ต่ำ ของพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับชนิดของ Organoclays อย่างชัดเจน กล่าวคือ ในกรณีของ Organoclay ชนิด Bentone38 ให้ค่า G' สูงที่สุด ตามมาด้วย Organoclay ชนิด 2HT-75 ทั้งนี้คาดว่าเกิดจากการที่ทั้งคู่มีการโครงสร้างแบบ Exfoliation ที่สมบูรณ์ส่งผลให้มีปริมาณ Silicate layers ในปริมาณที่มากทำให้สามารถเกิดเป็น Filler network ในปริมาณที่สูง ในทางตรงกันข้าม Nanoclay ชนิด Bentonite ที่ไม่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์มีค่า G' ใกล้เคียงกับในกรณีของ Unfilled system ซึ่งอธิบายได้จากการที่เกิดมีปริมาณโครงสร้างแบบ Exfoliation ที่น้อยมากจนไม่สามารถเกิดเป็น Filler network นอกจากนี้เมื่อทำการเพิ่ม Strain จาก 1% ไปเป็น 100 % ดังแสดงในรูปที่ 45 พบว่าค่า Relative modulus ในกรณีของ Organoclays ชนิด Bentone38 และ 2HT-75 แม้ว่ามีค่าลดลงบ้าง แต่ยังคงมีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากสมการ Guth-Gold ซึ่งบ่งบอกว่าการเสริมแรงที่เกิดขึ้นจาก Organoclays ทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดจากทั้ง Physical และ Chemical interaction ในทางตรงกันข้าม Organoclay ชนิด T-50 HFP ภายหลังการเกิด Deformation ที่ 100% Strain พบว่ามีค่าเข้าสู่ค่าที่คำนวณได้จากสมการ Guth-Gold ซึ่งบ่งบอกถึงการเสริมแรงที่เกิดจาก Physical interaction เป็นหลัก



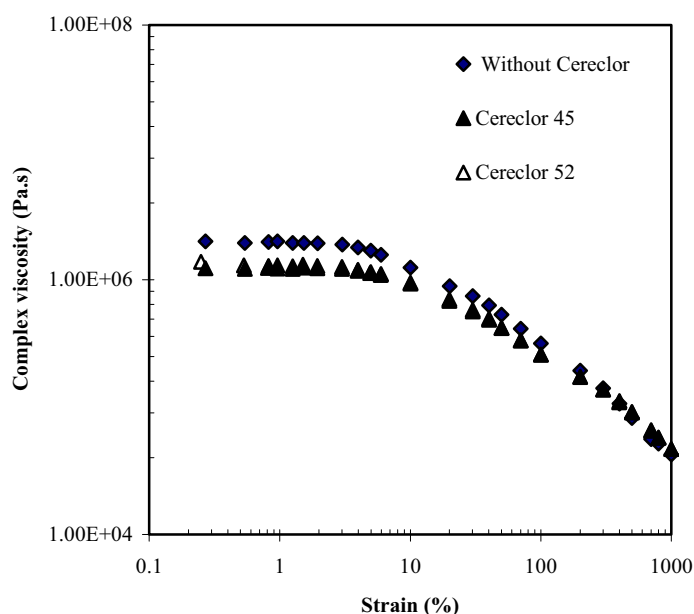
รูปที่ 44 ค่า Elastic modulus (G') ที่ % Strain ต่างกันของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



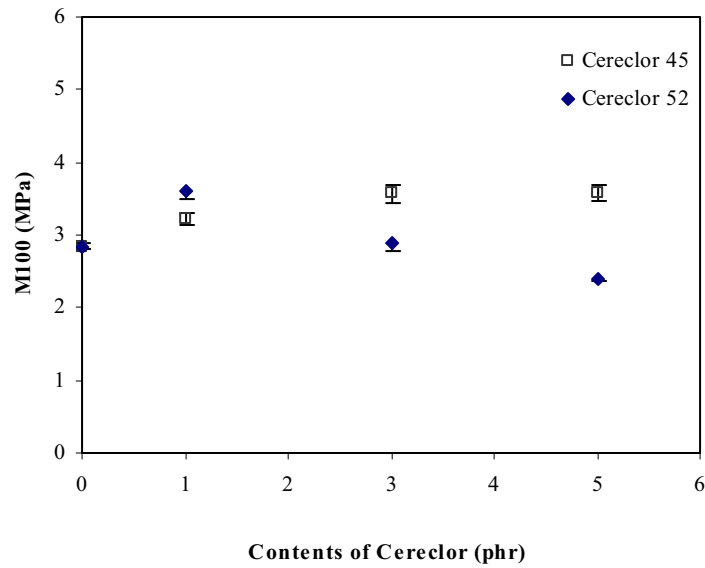
รูปที่ 45 ค่า Relative elastic modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr ภายใต้ 1 และ 100% Strain เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณจาก Guth-Gold equation (เส้นประ)

4.7. ศึกษาผลของสารช่วยการผสม (Processing aids) ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

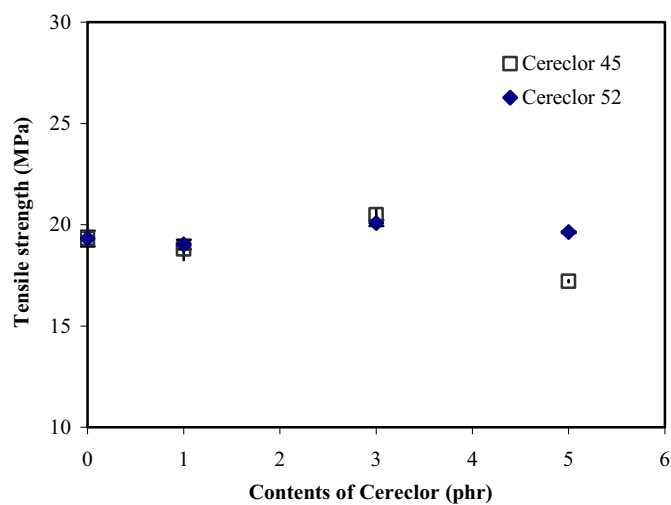
ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาสูงนั้น แม้ว่าจะให้สมบัติเชิงกลที่ดีแต่ก็มีผลเสียในแง่ของความหนืดที่สูงตามมา ซึ่งอาจเป็นปัญหาต่อกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ผสมระบบนี้ โดยเฉพาะในกระบวนการผลิตแบบอัดรีดผ่านหัวตาย (Extrusion) เพราะอาจส่งผลต่อการเกิดยางตายในกระบอก (Barrel) ได้ ดังนั้นการทดลองส่วนนี้จึงเป็นการทดลองเพื่อศึกษาว่าระหว่างสารช่วยผสมสองชนิดซึ่งเป็นสารประเภท Chlorinated paraffin wax ที่มีความแตกต่างกันในเรื่องของปริมาณคลอรีนในโมเลกุล สารช่วยผสมตัวใดสามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาสูงได้มีประสิทธิภาพมากกว่ากัน โดยส่งผลเสียที่ตามมาในแง่สมบัติเชิงกลที่น้อยที่สุด ซึ่งผลการทดลองที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 46 แสดงให้เห็นว่าทั้ง Cereclor 45 และ Cereclor 52 ส่งผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาผสมอยู่ในปริมาณสูง อย่างไรก็ตาม ถ้าพิจารณาในแง่ของมอดูลัสและความแข็งแรงต่อการดึงยืดพบว่า Cereclor 45 สามารถคงค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมไว้ได้แม้ในกรณีที่เติมในปริมาณที่สูงถึง 5 phr ซึ่งเหนือกว่าการใช้ Cereclor 52 ดังแสดงในรูปที่ 47 ในทางตรงกันข้าม ในแง่ของค่าความแข็งแรงต่อการดึงยืดพบว่า Cereclor 52 กลับสามารถคงค่าความแข็งแรงไว้ได้แม้ที่ปริมาณ Cereclor ที่สูง ดังแสดงในรูปที่ 48



รูปที่ 46 Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ 50 phr และใช้ Cereclor 45 และ 52 ในปริมาณ 5 phr



รูปที่ 47 Modulus at 100% elongation ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ในปริมาณ 50 phr และใช้ Cereclor 45 และ 52 ในปริมาณ 5 phr

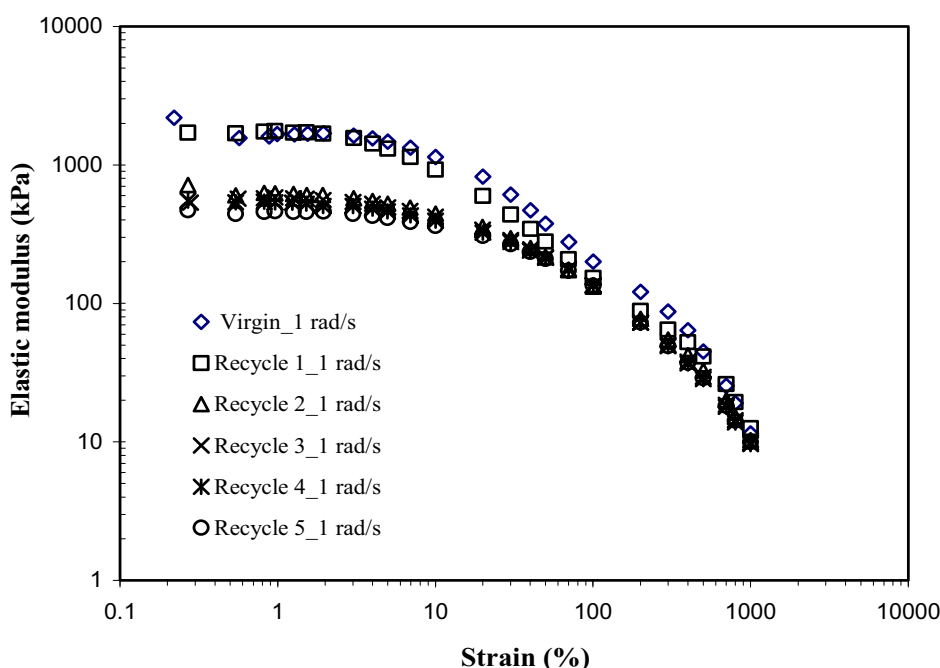


รูปที่ 48 Tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ 50 phr และใช้ Cereclor 45 และ 52 ในปริมาณ 5 phr

4.8. การนำพอลิเมอร์ผสมกลับมาใช้ใหม่ (Recycle)

การทดลองในส่วนนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะทำการ Recycle พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมขึ้นโดยมีปริมาณของซิลิกาที่สูงถึง 50 phr เป็นส่วนประกอบ เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตผลิตภัณฑ์และอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม โดยพิจารณาถึงค่าอิลาสติกมอดูลัส (Elastic modulus) ที่เปลี่ยนไปหลังการทำ Recycle (เนื่องจากอิลาสติกมอดูลัสสามารถขึ้นไปถึงการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลพอลิเมอร์ได้) ผลการทดลอง

ดังแสดงในรูปที่ 49 แสดงให้เห็นว่าในการทำ Recycle ครั้งแรก ส่งผลน้อยมากต่อค่า โมดูลัสของพอลิเมอร์ผสม แต่เมื่อทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง พบว่าค่าโมดูลัสของพอลิเมอร์ผสมลดลงจากการทำ Recycle ครั้งแรกอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการ Recycle ต่อเป็นครั้งที่สามถึงครั้งที่ห้า พบว่าค่าของ Elastic modulus มีค่าเกาะกลุ่มกับผลของพอลิเมอร์ผสมที่ทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง



รูปที่ 49 Elastic modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ 50 phr และทำการ Recycle ด้วยจำนวนครั้งที่ต่างกัน

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาที่มุ่งเน้นถึงการเข้าใจในการเสริมแรงของสารตัวเติมประเภท Non-black filler ในพอลิเมอร์ผสมของคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติในสัดส่วน 80 ต่อ 20 โดยปรับเปลี่ยนชนิดและปริมาณสารตัวเติม สารคู่ควบไซเลน นอกจากนี้ยังศึกษาเรื่องของการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้นี้ ผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ซิลิกาที่เติมลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลเป็นอย่างมากต่อพฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) โดยส่งเสริมการสุกตัวของเฟสยางธรรมชาติ (Cure promotion phenomenon) อันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาที่สูงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol group) บนผิวของซิลิกา กับคลอรีนบนโมเลกุลของ CPE ทำให้การดูดซับตัวเร่งบนพื้นผิวของซิลิกาลดลง ในส่วนของดินขาวพบว่าผลของดินขาวต่อพฤติกรรมการสุกตัวในลักษณะคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกา แต่ปริมาณ

(Magnitude) การเกิด Cure promotion phenomenon น้อยกว่าในกรณีของซิลิกาอย่างเห็นได้ชัด คาดว่าเกิดจากการที่ดินขาวมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) คล้ายกับในกรณีซิลิกาทำให้เกิดการดูดซับตัวเร่งบนพื้นผิวลดลงได้

2. การเสริมแรงที่เกิดขึ้นจากการเติมในระบบพอลิเมอร์ผสมนี้ เป็นการเสริมแรงที่เกิดจากการเกิด Tridimensional transient network ระหว่างส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าออสติกมอดูลัสที่สูงมาก ในขณะที่ค่า Damping factor มีค่าต่ำ โดยเฉพาะที่ค่าความเครียดต่ำ เราจึงเรียก Network ที่เกิดขึ้นนี้ว่า Pseudo-crosslink ซึ่งกลไกการเสริมแรงดังกล่าวสามารถยืนยันได้จากการใช้สารคู่ควบไซเลนเพื่อ Deactivation หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกา ในส่วนของดินขาวพบว่าการเสริมแรงเกิดขึ้นน้อยมาก โดยค่ามอดูลัสที่เพิ่มขึ้นเกิดจากผลของ Hydrodynamic effect เป็นหลัก

3. เมื่อมีการเติมซิลิกาที่เติมลงในพอลิเมอร์ผสมในปริมาณเล็กน้อย ซิลิกาดังกล่าวกระจายตัวอยู่ในเฟสของ CPE และ NR ในปริมาณที่ไม่แตกต่างกันชัดเจน จากนั้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ปริมาณของซิลิกาในเฟสของ CPE มีค่าสูงขึ้นกว่าในเฟส NR โดยคาดว่าเกิดจากอันตรกิริยาที่สูงระหว่างหมู่ Silanol group ของซิลิกากับคลอรีนใน CPE ซึ่งการกระจายตัวของซิลิกา ดังกล่าวนี้นำไปสู่ผลต่อมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้แล้วการที่ซิลิกาเข้าไปในเฟสของ CPE ที่ปริมาณซิลิกาสูง ยังส่งผลดีในแง่การเกิดการแตกตัวของเฟส NR นั้นหมายถึงความเข้ากันได้ของระบบที่ดีขึ้นเมื่อมีการเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมระบบนี้ การเติมสารคู่ควบไซเลนมีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสในระดับหนึ่ง กล่าวคือเมื่อเพิ่มปริมาณสารคู่ควบไซเลนจะส่งผลให้ปริมาณของซิลิกาในเฟสของ CPE ลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของซิลิกาในเฟส NR โดยสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-264 ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวดังกล่าวชัดเจนกว่าสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-69

4. การเติมดินขาวชนิดขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclay) ลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมี Scorch time และ Optimum cure time ที่สั้นลงอย่างชัดเจน เนื่องจากความเป็นเบสของ Nanoclay ดังกล่าว นอกจากนี้การใช้ดินขาวขนาดอนุภาคนาโนยังส่งผลเป็นอย่างมากต่อความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) โดยพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวอนุภาคนาโนที่ไม่มีการปรับสภาพ (Bentonite) มีค่าความหนาแน่นพันธะข้ามสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติมดินขาวเพียงเล็กน้อย แต่ในกรณีของดินขาวที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclays) พบว่าความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะในกรณีของดินขาวชนิด Bentone38 ตามมาด้วยชนิด 2HT-75 และ T-50 HFP ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างของปริมาณพันธะข้ามนี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมเป็นอย่างมาก การเสริมแรงของ Nanoclays ในพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับชนิดของ Organoclays อย่างชัดเจน โดย Organoclay ชนิด Bentone38 ให้การเสริมแรงมีประสิทธิภาพสูงที่สุดโดยเฉพาะที่ภายใต้ความเครียดต่ำ รองลงมาคือ Organoclay ชนิด 2HT-75 ซึ่งการเสริมแรงที่เกิดขึ้นจาก Organoclays ทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดจากทั้ง Physical และ Chemical interaction ในทางตรงกันข้าม Organoclay ชนิด T-50 HFP ให้การเสริมแรงที่เกิดจาก Physical interaction เป็นหลัก

5. การใช้สารช่วยกระบวนการผลิต (Processing aids) ทั้งชนิด Cereclor 45 และ Cereclor 52 ที่มีปริมาณคลอรีนต่างกัน ส่งผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาผสมอยู่ในปริมาณสูง อย่างไรก็ตาม ถ้าพิจารณาในแง่ของมอดูลัสและความแข็งแรงต่อการดึงยืดพบว่า Cereclor 45 สามารถคงค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมไว้ได้แม้ในกรณีที่เติมในปริมาณที่สูงถึง 5 phr ซึ่งเหนือกว่าการใช้ Cereclor 52 ในทางตรงกันข้าม Cereclor 52 กลับสามารถคงค่าความแข็งแรงต่อการดึงยืดไว้ได้ดีกว่าที่ปริมาณ Cereclor ที่สูง

6. การ Recycle พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมขึ้นโดยมีปริมาณของซิลิกาที่สูงถึง 50 phr สามารถทำได้ โดยที่การทำ Recycle ครั้งแรกส่งผลน้อยมากต่อค่าอิลาสติคมอดูลัส (Elastic modulus) ของพอลิเมอร์ผสม แต่เมื่อทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง พบว่าค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมลดลงจากการทำ Recycle ครั้งแรกอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการ Recycle ต่อเป็นครั้งที่สามถึงครั้งที่ห้า พบว่าค่ามอดูลัสมีค่าเกาะกลุ่มกับผลของพอลิเมอร์ผสมที่ทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง

เอกสารอ้างอิง

1. P. K. Freakley and C. Sirisinha, The Influence of State-of-Mix on the Extrudate Swell of a Carbon Black Filled Styrene-Butadiene Rubber Compound, *Journal of Applied Polymer Science*, **65**, 305-315, 1997.
2. C. Sirisinha and W. Sittichokchuchai, A Study of Relationships between State-of-mix, Rheological properties, dynamic properties and bound rubber content, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 1542-1548, 2000.
3. N. Phewthongin, P. Sae-oui and C. Sirisinha, A study of rheological properties in sulphur vulcanised CPE/NR blends, *Polymer Testing*, **24**, 227-233, 2005.
4. C. Sirisinha, J. Thunyarittikorn and S. Yartpakdee, A study of carbon black distribution in BR/NBR blends, based on damping properties: Effect of some grades of carbon black Plastics, *Rubber and Composites Processing and Applications*, **27**, 373-375, 1998.
5. C. Sirisinha and N. Prayoonchatphan, A study of carbon black distribution and properties in BR/NBR blends: roles of commercial homogeniser and slipping agent, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **40**, 577-592, 2001.
6. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan and K. Hatthapanit, Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in the conventional vulcanization system, *Polymer Testing*, **23**, 871-879, 2004.

7. C. Sirisinha, P. Sae-oui and S. Pattanawanidchai, Rheological properties, oil and thermal resistance in sulfur-cured CPE/NR blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 1129-1135, 2004.

Output จากโครงการวิจัย

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

ผลของงานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ จำนวน 4 เรื่อง ดังมีรายละเอียดดังนี้

1. N. Phewthongin, P. Sae-oui and **C. Sirisinha**, Comparison of viscoelastic behaviour in silica filled cured and uncured CPE/NR blends with various mixing time, *Applied Rheology*, **16**, 182-189, 2006.
2. P. Phewphong, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Mechanism of silica reinforcement in CPE/NR blends by the use of rheological approaches, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 2638-2645, 2007.
3. P. Phewphong, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, The use of dynamic mechanical thermal analysis technique for determining an uneven distribution of precipitated silica in CPE/NR blends, *Polymer Testing* (in press).
4. P. Prasopnatra, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Rheological properties in recycled CPE/NR blends vulcanised by sulphur, *Journal of Applied Polymer Science* (accepted with minor correction)
5. P. Wongwitthayakool, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Rheological properties of chlorinated polyethylene blended with low-cost grade natural rubber, *International Polymer Processing* (accepted with revision)

นอกจากนี้กำลังอยู่ในระหว่างจัดเตรียมข้อมูลเพื่อ Submit ในวารสาร *Polymer Composites* หรือ *Journal of Applied Polymer Science* จำนวน 1 เรื่อง

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ความรู้และความเข้าใจที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ ได้นำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ในภาคอุตสาหกรรม กล่าวคือ ใช้เป็นข้อมูลเพื่อประยุกต์ใช้ในการผลิตลูกกลิ้งอุตสาหกรรม ของทางบริษัทอุตสาหกรรม ลูกกลิ้งไทย จำกัด

ในเชิงวิชาการ ผู้วิจัยได้นำความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ไปเป็นข้อมูลเพื่อใช้ในการเรียนการสอน และโครงการวิจัยนี้ได้ผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโทจำนวน 4 คน (มีอีก 1 คนที่กำลังจะจบในภาคต้นของปีการศึกษา 2551 นี้)

ภาคผนวก
ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

เรื่องที่ 1

N. Phewthongin, P. Sae-oui and **C. Sirisinha**, Comparison of viscoelastic behaviour in silica filled cured and uncured CPE/NR blends with various mixing time, *Applied Rheology*, **16**, 182-189, 2006.

COMPARISON OF VISCOELASTIC BEHAVIOUR IN SILICA FILLED CURED AND UNCURED CPE/NR BLENDS WITH VARIOUS MIXING TIME

NILOBON PHEWTHONGIN¹, PONGDHORN SAEUI², CHAKRIT SIRISINHA^{*1,3}

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400, Thailand

² National Metal and Materials Technology Center, 114 Thailand Science Park Paholyothin Road, Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

³ Rubber Research Unit, Faculty of Science, Mahidol University, Salaya Campus, Phutthamonthon 4 Road, Salaya, Nakhon Pathom 73170, Thailand

* e-mail: sccsr@mahidol.ac.th

Fax: x662.441.2816 (ext 1115)

Received: 6.1.2006, Final version: 30.5.2006

ABSTRACT:

Blends of 30-phr silica filled elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) at the blend composition ratio of 80/20 CPE/NR were prepared with various mixing time from 120 to 600 s. Viscoelastic behaviours of cured and uncured blends were determined using two rheometers with different shear modes, i.e., the oscillatory rheometer (Rubber Process Analyser, RPA2000) and the rate-controlled capillary rheometer (Goettfert Rheotester 2000). Results obtained reveal that the viscoelastic behaviour of blends is influenced by the formation of silica transient network, particularly in cured blends. Mixing time affects viscoelastic properties of vulcanised blends to some extent which is due probably to the high extent of thermal degradation, but plays no significant role in viscoelastic properties of unvulcanised blends. The superimposition of oscillatory and steady shear results is possible when the elastic component is eliminated from the results.

ZUSAMMENFASSUNG:

Blends aus mit Silika (30phr) gefülltem, elastomerem und chloriertem Polyethylen und natürlichem Gummi (NR) bei einer Blendzusammensetzung von 80/20 CPE/NR wurden bei verschiedenen Mischzeiten zwischen 120 und 600 s hergestellt. Das viskoelastische Verhalten der unvernetzten und vernetzten Blends wurde mit Hilfe von zwei Rheometern in unterschiedlichen Schermoden bestimmt, d. h. einem Oszillationsrheometer (Rubber Process Analyser RPA 2000) und einem scherraten-kontrollierten Kapillarrheometer (Goettfert Rheotester 2000). Die Resultate verdeutlichen, dass das rheologische Verhalten der Blends durch die Bildung eines transienten Silikanetzwerkes beeinflusst wird, insbesondere in den vernetzten Blends. Die Mischzeit beeinflusst bis zu einem Grad die viskoelastischen Eigenschaften der vulkanisierten Blends, der möglicherweise zu einem hohem Mass aus der thermischen Degradation resultiert. Dagegen spielt die Mischzeit keine signifikante Rolle bei den viskoelastischen Eigenschaften der nichtvulkanisierten Blends. Die Superposition der oszillatorischen und stationären Scherergebnisse ist möglich, wenn der elastische Anteil von den Ergebnissen eliminiert wird.

RÉSUMÉ:

Des mélanges de caoutchouc naturel (NR) avec du polyéthylène chloré (CPE) renforcé par de la silice 30-phr ont été préparés pour un ratio de composition de 80/20 CPE/NR en variant le temps de mélange entre 120 et 600 s. Les comportements viscoélastiques des mélanges réticulés et non réticulés ont été déterminés en utilisant deux rhéomètres avec deux modes de cisaillement, c-à-d, le rhéomètre oscillatoire (Rubber Process Analyser, RPA2000) et le rhéomètre capillaire à vitesse contrôlée (Goettfert Rheotester 2000). Les résultats obtenus révèlent que le comportement viscoélastique des mélanges est influencé par la formation d'un réseau transitoire de silice, particulièrement dans les mélanges réticulés. Le temps de mélange affecte significativement les propriétés viscoélastiques des mélanges vulcanisés, ce qui est probablement dû au grand degré de dégradation thermique, tandis qu'il ne joue pas de rôle significatif pour les propriétés viscoélastiques des mélanges non vulcanisés. La superposition des résultats oscillatoires et de cisaillement en régime établi est possible quand la composante élastique est éliminée des résultats.

KEY WORDS: Viscoelastic properties, rheology, chlorinated polyethylene, natural rubber, silica

© Appl. Rheol. 16 (2006) 182–189

182

Applied Rheology
Volume 16 · Issue 4

1 INTRODUCTION

Rheological behaviour of polymers is one of important factors affecting processability and properties of final products. It has been reported that flow behaviour of polymer melts depends strongly on polymer nature [1 - 7], flow geometry [8-10], and processing conditions [1 - 3, 11], such as temperature, shear rate or frequency and compounding ingredients including reinforcing filler [12 - 13].

Chlorinated polyethylene (CPE) is widely known for its high oil and weathering resistances which are attributed mainly to the saturated structure and the presence of chlorine atoms on the molecular backbone. According to the published work, CPE has been blended with various polymers including polyvinyl chloride (PVC) [14 - 17], styrene-acrylonitrile (SAN) [18, 19] and polyurethane (PU) [20, 21] in order to achieve desired properties. Compared to natural rubber (NR), CPE is more expensive and therefore blending CPE with NR is applicable for reducing a production cost of final products requiring CPE properties. Referred to our previous work [22 - 24], it has been reported that a certain amount of CPE could be substituted by NR, giving similar tensile properties to neat CPE, depending on curing systems used for vulcanising NR phase in blends. In addition, in terms of rheological properties, there are numerous published work reporting a usefulness of rheology as a tool for characterising polymer blends [12, 13, 25, 26]. It has been found that without vulcanisation of NR phase in CPE/NR blends, elastic modulus of the blends depends strongly on test frequency, due mainly to the viscous response. By contrast, after curing of NR phase in blends, the blends with NR as a matrix demonstrate dominantly the time-independent elastic modulus while those with CPE as a matrix still reveal the time-dependent elastic modulus to some extent depending on NR composition ratio [12]. Recently, a clear evidence of reinforcing effect provided by precipitated silica in CPE/NR blends has been reported which is explained by a strong interaction between chlorine atoms of CPE and silanol functional groups of silica associated with the formation of silica transient network [13, 26]. Therefore, the present work aims to extend the previous investigation [12, 13] by focusing on the rheological properties of CPE/NR blends with various mixing time. Also, the influence of curing the NR phase in blends on viscoelasticity will be discussed.

Materials	Manufacturer/Supplier	Amount (phr ^a)	% weight	Remarks
Chlorinated polyethylene (CPE, Tyrin702P)	DuPont Dow Elastomer Co. (USA)	80	56.34	Raw polymer
Natural rubber (NR, STR5)	Union Rubber Products Co. (Thailand)	20	14.08	Raw polymer
Precipitated silica (HiSil233)	PPG-Siam Silica Co. (Thailand)	30	21.13	Reinforcing filler
Magnesium oxide (Starmag #150)	Siam Chemicals Public Co. (Thailand)	5	3.52	Acid receptor
Santoflex 6-PPD ^b	Flexsys Co. (USA)	4	2.82	Antioxidant
Sulphur (Starmag #150)	Siam Chemicals Public Co. (Thailand)	2	1.41	Curatives receptor
Santocure TBBS ^c	Flexsys Co. (Belgium)	1	0.70	Cure accelerator

a = Part per hundred of rubber

b = N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenylenediamine

c = N-tert-butyl-benzothiazole sulfenamide

Time (min.)	Action
First stage of mixing	0 1 2 Varied
Second stage of mixing	0 2

Table 1 (above):
Materials used in the present study.

Table 2:
Mixing sequence used in the present study.

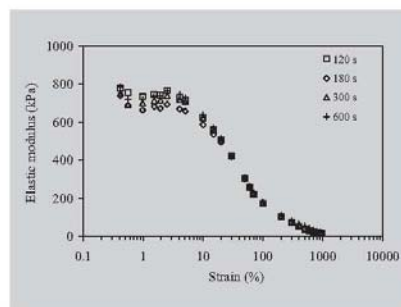
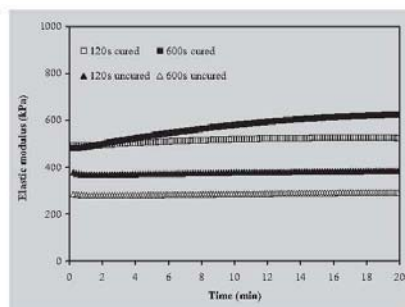
2 EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALS AND MIXING PROCEDURE

Details of materials used and blend formulation are shown in Table 1. Initially, the premix of NR and antioxidant (6-PPD) was prepared using a laboratory-size internal mixer equipped with Banbury rotors (Brabender Plasticorder, Germany) at mixing temperature of 55°C. In the blending stage, a 2-stage mixing technique in the Brabender internal mixer with set temperature, rotor speed and fill factor of 140°C, 30 rpm and 0.7, respectively, was utilised in order to prevent premature vulcanisation or the so-called compound scorching. In the first stage, CPE and NR along with precipitated silica were mixed together with various mixing time of 120, 180, 300 and 600 s, and then discharged and sheeted on cooled 2-roll mill. In the second stage, the curing agents were mixed with the silica-filled compounds prepared from the first stage for 2 minutes and, finally, dumped from the mixer. Detail of mixing sequence is illustrated in Table 2.

Figure 1 (left): Elastic modulus, G' , determined from time sweep test of cured and uncured blends with 120 and 600 s mixing times.

Figure 2: Elastic modulus, G' , as a function of % deformation strain at the test frequency of 3.14 rad/s (Payne effect) in filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing times.



2.2 MEASUREMENT OF RHEOLOGICAL PROPERTIES

Viscoelastic properties of blends were measured using the Rubber Process Analyser (RPA2000, Alpha Technologies, USA) and a rate-controlled capillary rheometer (Goettfert Rheotester 2000, Germany) at the test temperature of 170°C. In the case of RPA2000, the linear viscoelastic (LVE) region of the blends was initially determined at the test frequencies of 1 and 100 rad/s. Thereafter, the frequency sweep test was performed using the strain within the LVE region. For the rate-controlled capillary rheometer, an apparent shear viscosity, η_{app} , as a function of apparent shear rate, $\dot{\gamma}_{app}$, was determined using three dies with a similar die diameter of 2 mm, but different lengths of 10, 20, and 30 mm. In order to eliminate end effect and to compensate the flow pattern of non-Newtonian melt, the Bagley and the Rabinowitsch corrections were applied to the apparent data, yielding true shear viscosity and corrected shear rate, respectively [2].

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 VISCOELASTIC PROPERTIES OF VULCANISED BLENDS

Strain sweep test

It is known that the strain sweep test gives some interesting information on strain-dependent properties including the linear viscoelasticity, and the presence of filler transient network. Notably, it is important to ensure that the strain- and frequency sweep results are not attributed mainly to thermal degradation and/or chemical reaction taking place as the tests are performed. As a result, a time-sweep test is first performed, and the results obtained are illustrated in Fig. 1. It is clear that there is no significant change in storage modulus, G' , of the blends with both short and long mixing times (i.e., 120 and 600 s) as well as the blends with 120 s mixing time. In the case of cured blends, a slight increase in G' is observed which is proba-

bly caused by thermal degradation of CPE matrix via molecular crosslinking. However, compared to results with strain- and frequency sweep tests discussed in the present work, such increase in G' is relatively small, and could be disregarded.

Thus, the strain sweep test was carried out, and the results of G' as a function of strain deformation are illustrated in Fig. 2. It can be seen that all vulcanised blends possess similar G' with the sharp drop in G' at high strain, which is usually known as the Payne effect. There are many proposed explanation of this decrease in G' at high strain such as molecular slippage and the deformation of droplet in suspension. In the case of filled elastomers, it is believed that the disruption of filler transient network is responsible for the decrease in modulus as reported previously [13, 26, 27]. In this work, the strong interaction between silanol groups on silica surfaces and chlorine atoms of CPE could additionally promote the formation of filler transient network [28]. Also, it appears, that at low deformation strain, there are only a small discrepancy in G' implying that change in mixing time does not affect significantly the formation of filler transient network in blends. It has initially been anticipated that the blends with shorter mixing time (i.e., with poorer silica dispersion) would give greater degree of silica transient network formation. Thus, the possible explanation of an insignificant dependence of G' on mixing time is that the strong interaction between CPE and silica might dominantly control the formation of silica transient network over the degree of silica dispersion.

In addition, the strain sweep test is further carried out at low (1 rad/s) and high (100 rad/s) frequency in order to determine the LVE region, which will subsequently be used in the frequency sweep test, and the results are given in Fig. 3. It can be seen that the LVE region applicable for both frequencies is observed in the strain range of 0.3 - 10 %. As a result, 5 % strain is selected to be used in the subsequent frequency sweep test.

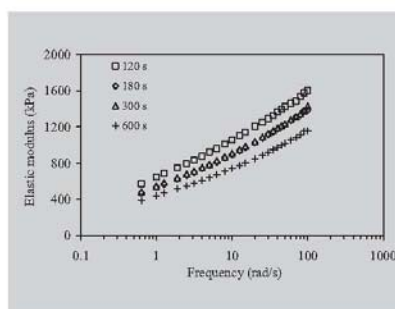
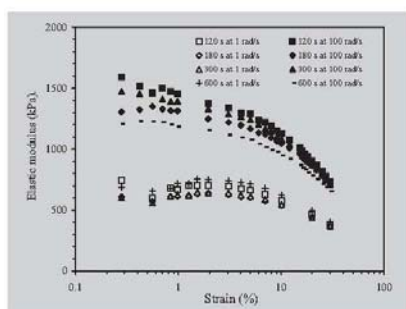


Figure 3 (left above): Elastic modulus, G' , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time as a function of deformation strain at low (1 rad/s) and high (100 rad/s) frequency.

Figure 4 (right above): Elastic modulus, G' , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time as a function of frequency.

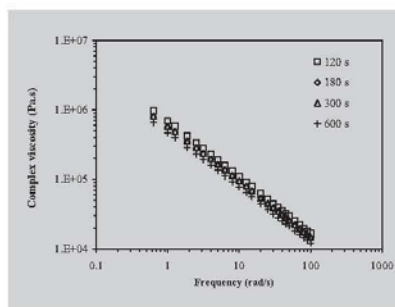
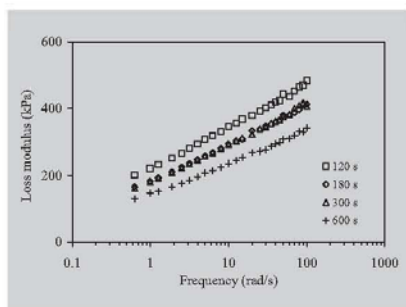


Figure 5 (left below): Loss modulus, G'' , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time as a function of frequency.

Figure 6 (right below): Complex viscosity, η^* , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time.

Frequency sweep test

In order to investigate the dependence of viscoelastic behaviour on frequency, the frequency sweep test was performed, and the results obtained are shown in Figs. 4 and 5. It is evident that all blends show strong frequency-dependent G' due to the response of uncured CPE matrix [12, 13]. The increase in G' with increasing frequency is attributed to the shortening in time available for molecular relaxation at high frequency. Besides, at a given frequency, G' of blends at mixing times of 120 and 600 s shows the highest and lowest values, respectively, which is believed to be the result of thermal degradation in NR phase of the blend with mixing time of 600 s. Since the viscosity of blends with 30-phr silica loading is high, the great extent of shear heating is resulted, especially in the blend with long mixing time of 600 s [24]. Hence, an occurrence of thermal degradation in NR phase would lead to a reduction in molecular weight and thus the elastic modulus. One might think that the relatively high G' found in the blends with short mixing time of 120 s might be due also to a hydrodynamic effect, i.e., the shorter the mixing time, the greater the immobilised rubber acting as parts of undeformable filler [29 - 30]. This would, in theory, lead to a rise in an effective filler volume fraction, and thus an increase in G' . However, our previous work [13] reveals that the presence of high effective filler volume fraction leads to a formation

of pseudo-crosslink via the silica transient network giving the frequency-independent G' , which is not the case in this work. Consequently, the influence of effective filler volume fraction on G' of blends could be disregarded in this work.

Similar result trends are observed in the case of loss modulus, G'' , as shown in Fig. 5. G'' appears to increase with increasing frequency for all compounds because a large amount of energy is required for generating free volume at high frequency. Apparently, G'' decreases with increasing mixing time, which could be explained by the smaller extent of molecular restriction via the thermal degradation as discussed previously. Additionally, if values of G' and G'' are compared at a given frequency, it is obvious that G' is much greater than G'' , implying a dominantly elastic component in all blends. The strong elastic response is undoubtedly caused by the high molecular entanglement of CPE matrix associated with the formation of silica transient network.

Complex viscosity, η^* , of blends is illustrated in Fig. 6. The pseudoplastic behaviour (i.e. a decrease in η^* with increasing frequency) is observed in all cases, which is a common response of most polymer melts. Also, η^* decreases slightly with increasing mixing time, which agrees very well with the results of G' and G'' (see Figs. 4 and 5). In other words, the processability of these blends is controlled dominantly by the elastic rather than viscous responses.