
ผลของอัตราส่วนความหนืดมูนนีต่อสมบัติของยางพาราห่วงยางธรรมชาติ (NR) และยางไนไตร์ล (NBR)

Effect of Mooney Viscosity Ratio on Properties of NR/NBR Blends

ภูชงค์ ทับทอง^{1,2*} กรรณิกา หัตถะประนิทย์^{1,2} ชาคริต สิริสิงห์^{2,3} และพงษ์ธาร แซ่อย^{1,2}
ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล¹

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล²
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล³

Puchong Thaptong^{1,2*} Kannika Halthapanit^{1,2} Chakrit Sirisinha^{2,3} and Pongdhorn Sae-oui^{1,2}

National Metal and Materials Technology Center¹

Research and Development Centre for Thai Rubber Industry (RDCTRI),

Faculty of Science, Mahidol University.²

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University.³

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนความหนืดของยางธรรมชาติ (NR) และยางไนไตร์ล (NBR) ต่อสมบัติของยางผสม NR/NBR ที่ลัดส่วนการผสม 60/40 โดยน้ำหนัก โดยก่อนที่จะนำยางทั้งสองชนิดดังกล่าวมาผสมกัน ได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนความหนืดมูนนีของยาง NR/NBR ให้เท่ากัน 2, 2.5, 3 และ 3.5 ซึ่งการปรับลดความหนืดของยาง NR และยาง NBR สามารถทำได้โดยวิธีการนวดด้วยและการเติมยาง NBR เหลว (LNBR) ตามลำดับ หลังจากการผสม ได้นำยางคอมพาวด์ส่วนหนึ่งไปทดสอบสมบัติในกระบวนการผลิต และนำยางคอมพาวด์ส่วนที่เหลือไปขึ้นรูปและคงรูปเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆ จากการศึกษาพบว่า เมื่อการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดจะมีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิต แต่เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนความหนืด ดังกล่าวส่งผลในเชิงลบต่อทั้งอัตราเร็วและระดับในการคงรูปของยาง ด้วยเหตุนี้ สมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางผสม เช่น มอดูลัสความแข็ง ความทนทานต่อแรงดึง รวมถึงการยุบตัวถาวรหลังได้รับแรงอัดที่อุณหภูมิสูงมีแนวโน้มด้อยลงตามการเพิ่มอัตราส่วนความหนืด อย่างไรก็ได้ จากการศึกษาสันฐานวิทยาพบว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลให้วัสดุของยาง NBR ที่กระจายตัว มีขนาดเล็กลง ดังนั้น การเพิ่มอัตราส่วนความหนืดจึงส่งผลในเชิงบวกต่อสมบัติความทนทานต่อความร้อนและน้ำมันของยาง กล่าวคือ ยางผสมที่มีอัตราส่วนความหนืดสูงจะมีความทนทานต่อความร้อนและน้ำมันสูงกว่ายางผสมที่มีอัตราส่วนความหนืดต่ำ

คำสำคัญ : ยางผสม อัตราส่วนความหนืด สันฐานวิทยา ความทนทานต่อความร้อน ความทนทานต่อน้ำมัน

*Corresponding author. E-mail : puchongt@mtec.or.th, teay_@hotmail.com

Abstract

The effect of viscosity ratio on properties of 60/40 NR/NBR blend was investigated in this study. The viscosity ratio of NR/NBR was varied from 2, 2.5, 3 and 3.5. Viscosity adjustment of NR and NBR prior to blending was achieved by the mastication process and the addition of liquid NBR (LNBR), respectively. After mixing, a portion of the rubber compound was used for the processability determination. The rest of the compound was then shaped and vulcanized for further tests. Even though increasing viscosity ratio gives rise to the processability improvement, it shows negative effects on both cure rate and state of cure. Deterioration of most mechanical properties such as modulus, hardness, tensile strength as well as compression set at elevated temperature is therefore inevitable when viscosity ratio is increased. Nevertheless, the results from the morphology study reveal that increasing viscosity ratio leads to the size reduction of NBR dispersed phase. Increasing viscosity ratio therefore gives positive effect on resistance to thermal ageing and oil of the blends, i.e., the blends with high viscosity ratio would possess greater resistance to thermal ageing and oil than those with low viscosity ratio.

Keywords : rubber blend, viscosity ratio, morphology, thermal ageing resistance, oil resistance

1. บทนำ

เทคโนโลยียางผสม (rubber blend technology) เป็นที่นิยมอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจาก (1) สามารถรวมเอาสมบัติเด่นของยางแต่ละชนิดเข้าไว้ด้วยกันได้โดยไม่ต้องใช้วิธีที่ซับซ้อน ซึ่งแตกต่างจากการดัดแปลงเคมีในโมเลกุลของยางซึ่งมีขั้นตอนที่ยุ่งยากและซับซ้อนกว่า และ (2) สามารถช่วยลดต้นทุนทางการผลิต เช่น การนำยางที่มีราคาถูกกว่าผสมกับยางที่มีราคาแพงกว่า อย่างไรก็ตาม การนำเทคโนโลยียางผสมไปประยุกต์ใช้จำเป็นต้องทำด้วยความระมัดระวัง เพราะสมบัติของยางผสมนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ อาทิ เช่น สัดส่วนการผสม (blend ratio) แรงยึดติดระหว่างวัสดุภาค (interfacial adhesion) การกระจายตัวของสารเคมีและการเชื่อมโยงในแต่ละวัสดุภาค (distribution of chemicals and crosslinks between the rubber phases) และลักษณะทางลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) (Andrew & Kevin, 1998) โดยทั่วไป ลักษณะทางลักษณะทางสัณฐานวิทยาสามารถใช้เป็นตัวชี้วัดถึงระดับความเข้ากันได้ของยางผสม กล่าวคือ ยางผสมที่มีขนาดของวัสดุภาคที่กระจายตัวเล็กกว่า จะแสดงถึงความเข้ากันได้ของวัสดุภาคยางที่ดีกว่า (เมื่อเปรียบเทียบที่สัดส่วนการผสมเท่ากัน) ส่งผลให้ได้ยางผสมที่มีสมบัติดีขึ้น (Karnika de Silva & Micheal, 1998; Sirisinha et al., 2001; Sirisinha et al., 2003)

แม้ว่ายางธรรมชาติ (NR) เป็นยางที่มีสมบัติเชิงกลดีเยี่ยม เพราะสามารถตัดผลึกได้เมื่อได้รับการดึงยืด (strain induced crystallization) แต่เนื่องจากยางธรรมชาติมีความเป็นข้าวต่ามยางธรรมชาติจึงมีข้อเสียหลักคือไม่ทนทานต่อน้ำมัน ในทางตรงกันข้าม ยางในไตรอล (NBR) เป็นยางที่มีสมบัติเชิงกลที่ค่อนข้างดี (จำเป็นต้องเติมสารตัวเติมเสริมแรงเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้สูงขึ้น) แต่เนื่องจากยางชนิดนี้มีความเป็นข้าวสูง ดังนั้นยางในไตรอลจึงมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันอยู่ในเกณฑ์ที่ดีด้วยเหตุนี้ การนำยาง 2 ชนิดนี้มาผสมกันจึงควรส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติเชิงกลและความทนทานต่อน้ำมันที่ดี อย่างไรก็ตาม เนื่องจากยางทั้ง 2 ชนิดนี้มีความเป็นข้าวที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก ดังนั้น ยางทั้ง 2 ชนิดนี้จึงผสมเข้ากันได้ยาก ส่งผลทำให้วัสดุภาคที่กระจายตัวของยางผสมมีขนาดค่อนข้างใหญ่ ยางผสมที่ได้จึงมีสมบัติเชิงกลไม่ดีเท่าที่ควร การปรับปรุงความเข้ากันได้ของผสมคุณสมบัติมีหลายวิธี เช่น การใช้สารช่วยให้เข้ากัน (compatibilizer) (Karnika de Silva & Micheal, 1998; Kongsin & Micheal, 1998; Misra et al., 2005) การปรับปรุงแรงยึดติด

ระหว่างวัสดุภาค (interfacial strength) ให้สูงขึ้นโดยการปรับเปลี่ยนระบบการคงรูปและชนิดของตัวเร่ง (Micheal, 1998) การปรับเปลี่ยนสภาวะในการผสม (Sirisinha et al., 2001) นอกจากที่กล่าวมาข้างต้น การปรับเปลี่ยนอัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) ของยางทั้ง 2 ชนิดก่อนที่จะนำมาผสมกันก็เป็นเรื่องที่น่าสนใจเนื่องจากการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนความหนืดของพอลิเมอร์ผสมจะส่งผลต่อลักษณะทางลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Fang et al., 2000; Groeninckx et al., 2004; Jana & Sau, 2004) ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนความหนืดต่อสมบัติและลักษณะทางลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางผสม NR/NBR โดยกำหนดสัดส่วนการผสมระหว่างยาง NR/NBR คงที่เท่ากับ 60/40 (โดยน้ำหนัก) และทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนความหนืดของยางผสมโดยปรับเปลี่ยนจากความหนืดของยาง NBR เป็นหลัก

2. ขอบเขตการวิจัย

2.1 วัสดุ

งานวิจัยนี้ใช้ยาง NR เกรด STR 5L มีความหนืดเท่ากับ 78.8-ML1+4@100 °C ผลิตโดยบริษัทญี่ปุ่นรับเบอร์โปรดักส์ จำกัด ยาง NBR เกรด Zeon-Nipol DN 3335 ซึ่งมีปริมาณของอะคริโลไนโตรอล 33% และมีความหนืดเท่ากับ 33.4-ML1+4@100 °C และยาง NBR เหลว (LNBR) เกรด N30L ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 20,000-30,000 ผลิตโดยบริษัทชื่ออนคอบเพอร์เซนต์ สารเคมีชนิดอื่นๆ ที่ใช้ที่เป็นองค์ประกอบในการผสมเคมียาง ได้แก่ ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) กรดสเตียริก (stearic acid) และกำมะถัน (S_8) ได้รับมาจากบริษัทเคมีนิคอร์ปอเรชัน จำกัด สารตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 2 ชนิดที่นำมาใช้ คือ เตตระเมทธิลไธโอลาร์มิดชัลไฟฟ์ (Perkosit®TMTD) และบิวทิล-2-เบนโซไซโคซิลชัลฟีโนไมด์ (Santocure®TBBS) ได้รับมาจากบริษัททรีไลเอนซ์เทคโนโลยี (Flexsys) จำกัด

2.2 การปรับความหนืดของยาง NR และ NBR

ทำการปรับความหนืดมูนนีของยาง NR โดยวิธีการบดย่อย (mastication) ด้วยเครื่องผสมระบบปิด (Brabender 350E) ให้มีความหนืดมูนนีเท่ากับ 67.2 MU และทำการปรับความหนืดมูนนีของยาง NBR โดยการเติมยาง LNBR เพื่อให้อัตราส่วนความหนืดมูนนีของยาง NR/NBR เท่ากับ 2, 2.5, 3 และ 3.5 (ตารางที่ 1)

ตารางที่ 1 การปรับลดความหนืดมูนนีและอัตราส่วนความหนืดมูนนีของยาง NR/NBR

ยาง NR		ยาง NBR		ความหนืด มูนนี (MU)*	อัตราส่วน ความหนืดมูนนี
ระยะเวลา ในการบด (นาที)	ความหนืด มูนนี (MU)*	ปริมาณ LNBR (phr)	ความหนืด มูนนี (MU)*	NR/NBR	NR/NBR
4	67.2	0	33.4	67.2 / 33.4	2
		8	26.8	67.2 / 26.8	2.5
		15.5	22.2	67.2 / 22.2	3
		22.5	19.4	67.2 / 19.4	3.5

* ML1+4@100°C

2.3 การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคอมพาวด์

ตารางที่ 2 แสดงสูตรการผสมเคมีที่ใช้ในงานวิจัย หลังจาก การออกแบบได้ดำเนินการผสมเคมียางโดยใช้เครื่องผสมระบบปิด (Brabender 350E) ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นของห้องผสมที่ 60°C ความเร็วรอบในการหมุนของโรเตอร์ที่ 40 รอบต่อนาที และใช้ ระยะเวลาในการผสมเท่ากับ 9 นาที โดยเริ่มด้วยการผสมยาง NR และ NBR (ที่ผ่านการปรับลดความหนืดมูนนีแล้ว) ในเครื่องผสม เมื่อเวลาผ่านไป 1 นาทีจึงทำการเติมซิงก์ออกไซด์ และกรด สเตียริกลงไป หลังจากนั้น 5 นาทีจึงทำการเติมกำมะถันและ สารตัวเร่งปฏิกิริยา และทำการผสมต่ออีกเป็นระยะเวลา 3 นาที ก่อนที่จะนำไปรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีด แบบ 2 ลูกกลิ้ง ท้ายสุดจึงแบ่งยางคอมพาวด์ที่ผสมได้ออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกนำไปวัดค่าความหนืดมูนนีตามมาตรฐาน ASTM

D1646-87 ด้วยเครื่อง Mooney viscometer (ViscTech+) ที่ อุณหภูมิ 100°C ส่วนที่ 2 นำไปศึกษาลักษณะการคงรูปของยาง ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR TechPRO MD+) ที่อุณหภูมิ 155°C โดยยกจากทำการบันทึกค่าระยะเวลาสกอร์ช ($t_s 2$) และระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม ($t_c 90$) แล้ว ยัง ทำการบันทึกค่าแรงบิดต่ำสุด (minimum torque, ML) และ ค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque, MH) ที่ได้จากการคงรูปด้วย หั้นนีเนื่องจากผลต่างของค่าแรงบิดตั้งกล่าว (MH-ML) สามารถ นำไปใช้ในการบ่งชี้ลักษณะของการคงรูปหรือความหนาแน่น ของการเชื่อมโยงได้ (Ismail & Anuar, 2000; Ismail & Poh, 2000; Park et al., 2005) และส่วนที่ 3 นำไปเขียนรูปสำหรับ ทดสอบสมบัติต่างๆ ของยางคงรูปต่อไป

ตารางที่ 2 สูตรการผสมเคมีของยางคอมพาวด์

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr)
ยาง NR*	60
ยาง NBR*	40
ซิงก์ออกไซด์	3.0
กรดสเตียริก	2.0
ตัวเร่งปฏิกิริยา (Santocure®TBBS)	1.0
ตัวเร่งปฏิกิริยา (Perkasit®TMTD)	0.3
กำมะถัน	2.0

* ผ่านการปรับลดความหนืดแล้ว

2.4 การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคงรูป

นำยางคอมพาวด์ไปทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Carver, Inc.) ที่อุณหภูมิ 155°C ตามระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมของยาง ($t_c 90$) จากนั้นเจึงนำยางคงรูปที่ได้ไปทดสอบ สมบัติต่างๆ ได้แก่ สมบัติความแข็ง (hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D2240 สมบัติแรงดึง (tensile properties) ตามมาตรฐาน ASTM D412 (ด้วย C) สมบัติการยุบตัวการหลังได้รับแรงอัด (compression set) ที่อุณหภูมิสูงตามมาตรฐาน ASTM D395 (method B) โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง สมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อน (thermal ageing resistance) ตามมาตรฐาน ASTM D573 โดยนำชิ้นทดสอบไปทำการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติแรงดึงเพื่อเปรียบเทียบกับสมบัติแรงดึงของชิ้นทดสอบที่ไม่ได้รับการบ่มเร่ง และแสดงผลการทดสอบในรูปของสมบัติแรงดึงสัมพัทธ์ (relative tensile properties) ส่วนสมบัติความทนทานต่อน้ำมัน (oil resistance) ได้ทดสอบตามมาตรฐาน ISO 1817 โดยนำชิ้นทดสอบไปแช่ในน้ำมันไฮดรอลิก (Shell-Tellus 100) เป็นระยะเวลา 168 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปทดสอบ สมบัติแรงดึงเปรียบเทียบกับสมบัติแรงดึงของชิ้นทดสอบที่ไม่ได้ผ่านการแช่น้ำมัน ในกรณีนี้ สมบัติความทนทานต่อน้ำมันจะแสดงในรูปของสมบัติแรงดึงสัมพัทธ์และค่าการบวมตัว (swelling, R) ในน้ำมัน โดยค่าการบวมตัวในน้ำมันสามารถคำนวณได้จาก

สมการ :

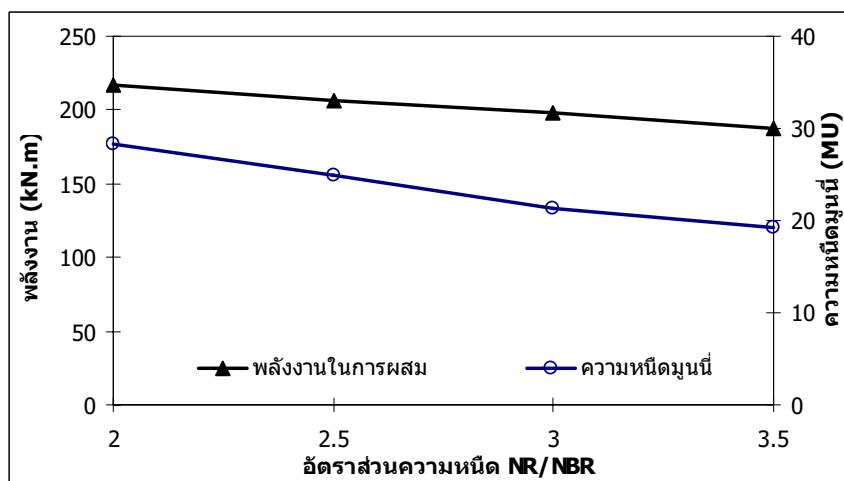
$$R (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100$$

เมื่อ W_0 และ W_1 คือน้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนและหลังแช่น้ำมันตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาลักษณะทางลักษณะทาง (morphology) โดยใช้เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM, Multimode Nanoscope IIIA) อีกด้วย

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

3.1 พฤติกรรมการผสม (Mixing behavior) และความหนืดมูนนี (Mooney viscosity)

ภาพที่ 1 แสดงผลของอัตราส่วนความหนืดต่อค่าพลังงานที่ใช้ในการผสมและความหนืดมูนนีของยาง จากรูปพบว่าการปรับเพิ่มอัตราส่วนความหนืดโดยการเติมยาง LNBR ลงไป ส่งผลทำให้ทั้งค่าพลังงานที่ใช้ในการผสมและค่าความหนืดมูนนีของยางต่างก็มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้เนื่องจากการเติมยาง LNBR ซึ่งอยู่ในสถานะของเหลวลงไป จะส่งผลทำให้ความหนืดของยาง NBR ลดลง จึงส่งผลทำให้ความหนืดของยางผสมและพลังงานที่ใช้ในการผสมลดลงตามไปด้วย หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือ การลดลงของพลังงานที่ใช้ในการผสมและความหนืดของยางคอมพาวด์เป็นผลมาจากการพลาสติไซซ์ (plasticizing effect) ของยาง LNBR นั่นเอง

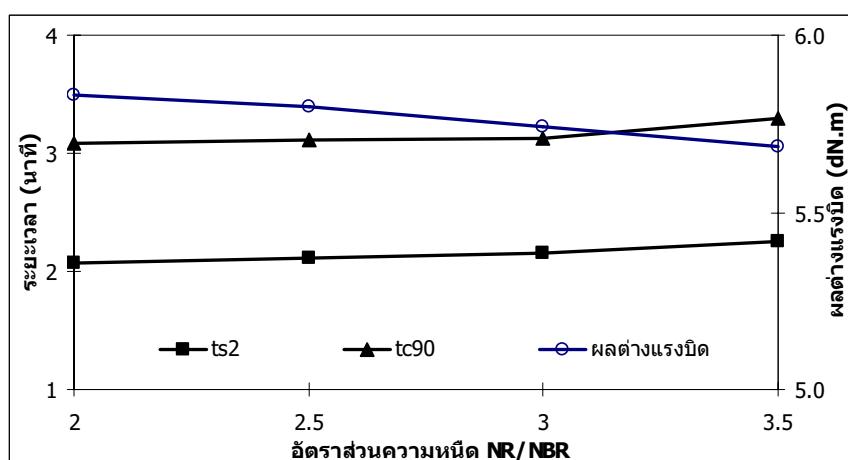


ภาพที่ 1 ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อค่าพลังงานในการผสมและความหนืดมูนนี (ML1+4@ 100°C)

3.2 ลักษณะการคงรูป (Cure characteristics)

ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อระยะเวลาสกอร์ช (t_s) ระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (t_c) และค่าผลิต่างแรงบิด แสดงดังภาพที่ 2 จากภาพพบว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืด ส่งผลกระทบในเชิงลบต่อลักษณะการคงรูปของยาง กล่าวคือ พบว่าทั้งระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม มีแนวโน้มสูงขึ้น ในขณะที่ค่าผลิต่างแรงบิดกลับมีแนวโน้มต่ำลง เล็กน้อยตามการเพิ่มอัตราส่วนความหนืด แม้ว่าผลการทดลอง ดังกล่าวจะยังไม่มีคำอธิบายที่ชัดเจน แต่ก็มีการคาดหวังว่าจะเกิดจากอัตราเร็วในการแพร่ของกำมะถันจากวัสดุคายาง NR

ไปยังวัสดุคายาง NBR ที่สูงขึ้นตามอัตราส่วนของความหนืด ทั้งนี้ เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่ากำมะถันมีขีดความสามารถในการละลาย และมีอัตราการแพร่ในยาง NBR ต่ำกว่ายาง NR ค่อนข้างมาก (Alliger & Sjothun, 1964) ดังนั้น การเพิ่มอัตราส่วนความหนืด โดยการปรับลดความหนืดของยาง NBR ลงจึงอาจส่งผลทำให้ กำมะถันซึ่งส่วนใหญ่ชอบอยู่ในวัสดุคายาง NR เกิดการแพร่ ผ่านเข้าไปในวัสดุคายาง NBR ได้ง่ายยิ่งขึ้น ทำให้วัสดุคายาง NR ซึ่งเป็นวัสดุคต่อเนื่องมีปริมาณของกำมะถันลดลง จึงส่งผล ต่อเนื่องทำให้ทั้งอัตราเร็วและความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ของยางผสมมีค่าต่ำลงเล็กน้อยตามการเพิ่มอัตราส่วนความหนืด

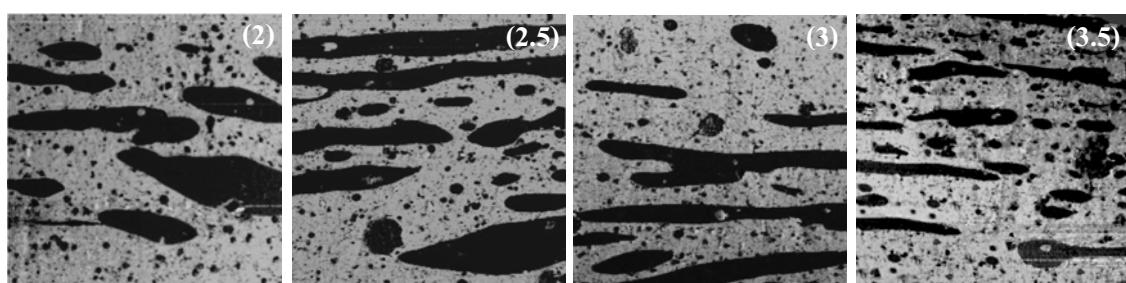


ภาพที่ 2 ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อลักษณะการคงรูปของยาง

3.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology)

ภาพที่ 3 แสดงผลของอัตราส่วนความหนืดต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางผสม โดยวัสดุคที่กระจายตัว (สีเข้ม) คือวัสดุคของยาง NBR และวัสดุคต่อเนื่อง (สีอ่อน) คือ วัสดุคของยาง NR จากรูปพบว่าที่อัตราส่วนความหนืดเท่ากับ 2 ยาง NBR มีขนาดของวัสดุคที่ค่อนข้างใหญ่ ทั้งนี้ เพราะยาง NBR และยาง NR มีความเป็นขี้วัวต่างกันค่อนข้างมาก จึงมีระดับ ความสามารถในการเข้ากันได้ต่ำ เมื่อผสมเข้าด้วยกันจึงทำให้

วัสดุคที่กระจายตัวมีขนาดใหญ่ตามไปด้วย ผลการทดลองยังบ่งชี้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลให้วัสดุคที่กระจายตัว (วัสดุคของ NBR) มีขนาดเล็กลง ที่เป็นเช่นนี้เพราะการเติม LNBR ลงไปส่งผลทำให้ความหนืดของยาง NBR ลดลง ดังนั้น เมื่อยางได้รับแรงเฉือนในระหว่างกระบวนการผสม วัสดุคของยาง NBR ซึ่งมีความหนืดต่ำจึงเกิดการแตกตัวได้ง่าย ส่งผล ทำให้ยาง NBR มีขนาดของวัสดุคที่เล็กลง



ภาพที่ 3 AFM ไมโครกราฟแสดงสัณฐานวิทยาของยางผสม NR/NBR ที่อัตราส่วนความหนืดต่างๆ (Scan size 50 μm)

3.4 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

ตารางที่ 3 แสดงผลของอัตราส่วนความหนืดต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยาง เช่น ความแข็ง ความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด มอดูลัส และการยุบตัวควรหลังไดรับแรงอัดที่อุณหภูมิ 70°C จากตารางพบว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลทำให้ยางผสมมีความแข็งลดลง ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจาก (1) ผลของความหนืดที่ลดลงของยาง NBR เพราะการเติมยาง LNBR ลงไปจะทำให้โมเลกุลของยาง NBR เคลื่อนที่ได้ง่ายยิ่งขึ้น ยางจึงนิ่มมากขึ้น และ (2) ผลจากการลดลงของความหนาแน่นของการเชื่อมโยง เนื่องจากความแข็งของยางจะแปรผันโดยตรงกับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยาง (Sae-oui *et al.*, 2007) เป็นที่ทราบกันดีว่าค่ามอดูลัสมีความล้มพ้นที่โดยตรงกับความแข็งของยาง ดังนั้นจึงพบเช่นเดียวกันว่าค่ามอดูลัสของยางมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราส่วนความหนืดของยางเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนความหนืดต่อค่าความทานทานต่อแรงดึงพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลทำให้ค่าความทานทานต่อแรงดึงของยางมีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆ สำหรับระบบพอลิเมอร์ผสม (polymer blends) แล้ว ขนาดของวัฏภาศที่กระเจรษตัวจะเป็นปัจจัยสำคัญที่ควบคุมสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมนั้นๆ ดังที่ได้มีการรายงานว่าพอลิเมอร์ผสมจะมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นเมื่อวัฏภาศที่กระเจรษตัวมีขนาดเล็ก (Fan *et al.*, 2007; Misra *et al.*, 2005) แต่จากการทดลองกลับพบว่า ยางผสมที่มีขนาดของวัฏภาศที่กระเจรษตัวเล็ก (ที่อัตราส่วน

ความหนืดสูง) กลับมีค่าความทานทานต่อแรงดึงต่ำกว่ายางผสมที่มีขนาดของวัฏภาศที่กระเจรษตัวใหญ่ (ที่อัตราส่วนความหนืดต่ำ) ในกรณีนี้คาดว่าผลของการลดลงของความหนาแน่นการเชื่อมโยงอาจมีอิทธิพลมากกว่าผลของสัณฐานวิทยา จึงทำให้ยางผสมมีความทานทานต่อแรงดึงลดลงอย่างช้าๆ ตามการเพิ่มอัตราส่วนของความหนืด นอกจากนี้ การเพิ่มอัตราส่วนความหนืดยังส่งผลทำให้ยางมีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดสูงขึ้นอีกด้วย ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการลดลงของความหนาแน่นการเชื่อมโยง เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่ายางที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงจะยืดตัวได้น้อยกว่ายางที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงต่ำ จากตารางยังพบอีกว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลให้ยางมีค่าการยุบตัวควรหลังไดรับแรงอัดที่อุณหภูมิ 70°C สูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อัตราส่วนความหนืดเท่ากับ 3.5 ในทางทฤษฎีสมบัติการยุบตัวควรหลังไดรับแรงอัดที่อุณหภูมิสูงจะขึ้นอยู่กับทั้งระดับความยืดหยุ่นและระดับความทานทานต่อความร้อนของยาง แต่จากการสมบัติความทานทานต่อความร้อนของยาง (จะได้กล่าวโดยละเอียดต่อไปในหัวข้อ 3.5) พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดทำให้ยางมีความทานทานต่อความร้อนเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของค่าการยุบตัวควรหลังไดรับแรงอัดที่อุณหภูมิ 70°C มีสาเหตุหลักมาจากการลดลงของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยาง ซึ่งส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางมีระดับความยืดหยุ่นที่ต่ำลง

ตารางที่ 3 ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อสมบัติเชิงกลของยางผสม

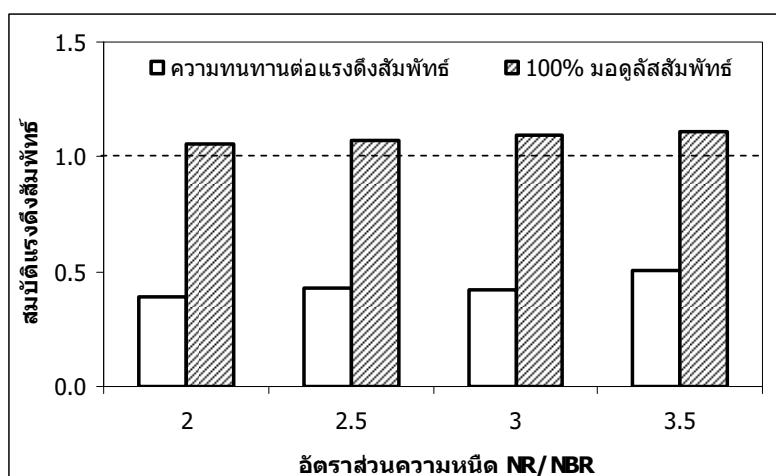
อัตราส่วนความหนืดมูนนี NR/NBR	ความแข็ง (Shore A)	100% มอดูลัส (MPa)	ความทานทานต่อแรงดึง (MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	การยุบตัวควรหลังไดรับแรงอัด* (%)
2	48.4 ± 0.2	0.95 ± 0.00	15.00 ± 1.58	505 ± 14	27.77 ± 0.49
2.5	47.7 ± 0.3	0.90 ± 0.01	14.96 ± 0.63	529 ± 9	28.38 ± 1.16
3	47.2 ± 0.3	0.87 ± 0.02	14.23 ± 0.77	528 ± 18	29.15 ± 0.77
3.5	46.7 ± 0.3	0.85 ± 0.01	13.84 ± 0.20	549 ± 16	35.31 ± 1.50

* ในสภาวะ 70°C , ระยะเวลา 22 ชั่วโมง

3.5 ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากการร้อน (Thermal ageing resistance)

ภาพที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความหนืด และสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากการร้อนของยางซึ่งแสดงในรูปของ 100% มอดูลัสสัมพัทธ์ และความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ จากภาพพบว่าสมบัติ 100% มอดูลัสสัมพัทธ์ของยางผสมมีค่าสูงกว่า 1 ในทุกๆ อัตราส่วนความหนืด และแสดงว่าหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน ยางมีความแข็ง สูงขึ้น ที่เป็นเช่นนี้คาดว่าเกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่าง สายโซ่โมเลกุล (intermolecular reaction) ที่เพิ่มขึ้นและ/หรือปฏิกิริยาการเชื่อมโยงภายในสายโซ่โมเลกุล (intramolecular reaction) ในยาง NBR เพราะระหว่างการบ่มเร่งในสภาวะที่มี

ออกซิเจน ยางจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) ซึ่งก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ (degradation) ซึ่งการเสื่อมสภาพของยางโดยทั่วไปนั้นจะเกิดได้ทั้งปฏิกิริยาการตัดขาดสายโซ่ (chain scission) ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุล และปฏิกิริยาการเชื่อมโยงภายในสายโซ่โมเลกุล ซึ่ง 2 ปฏิกิริยาเหล่านี้ จะทำให้ยางเกิดการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น สำหรับยาง NBR นั้น ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลและ/หรือปฏิกิริยาการเชื่อมโยงภายในสายโซ่โมเลกุลจะเกิดได้เร็วกว่าปฏิกิริยาการตัดขาดของสายโซ่ (Hofmann, 1989) จึงส่งผลทำให้ยางมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้นหลังการบ่มเร่ง ซึ่งการที่ยางมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้นหลังการบ่มเร่ง ดังกล่าว ทำให้ยางมีค่ามอดูลัสและความแข็งสูงขึ้น



ภาพที่ 4 ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อสมบัติความทนทานต่อความร้อน

เมื่อพิจารณาความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์พบว่ามีค่าต่ำกว่า 1 ในทุกๆ อัตราส่วนความหนืด และให้เห็นว่าหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน ยางผสมมีค่าความทนทานต่อแรงดึงลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพของยางเมื่อได้รับความร้อนนั่นเอง เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนความหนืดต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ พบร่วงการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลให้ยางผสมมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ผลการทดลองเผยแพร่ให้เห็นว่ายางผสมที่มีอัตราส่วนความหนืดสูง มีการลดลงของค่าความทนทานต่อแรงดึง (เมื่อเปรียบเทียบกับก่อนบ่มเร่ง) ต่ำกว่ายางผสมที่มีอัตราส่วนความหนืดต่ำที่เป็นเช่นนี้ คาดว่าเกิดจากการปรับปรุงลักษณะวิทยาของยางผสม เพราะการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลให้วัสดุที่กระเจาดี (วัสดุของยาง NBR) มีขนาดเล็กลง เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่ายาง

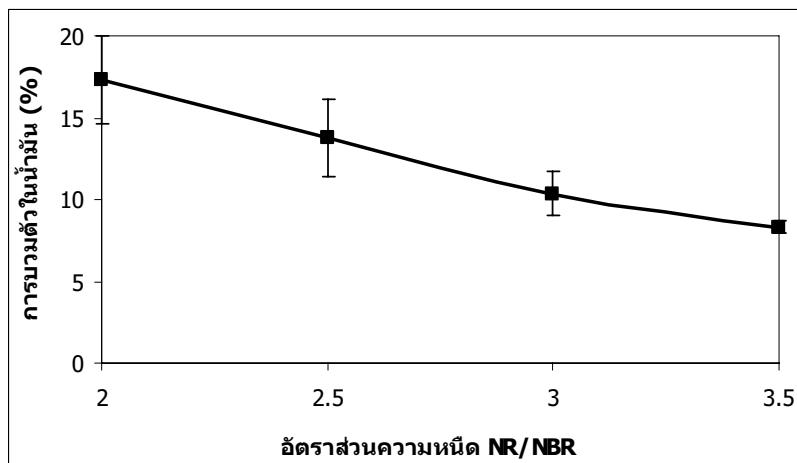
NBR มีสมบัติความทนทานต่อความร้อนสูงกว่ายาง NR ดังนั้น การลดลงของขนาดวัสดุภาคของยาง NBR จึงทำให้วัสดุภาคของยาง NR และ NBR มีพื้นที่ในการเกิดอันตรกิริยาต่อกันมากขึ้น ยางผสมที่ได้จึงมีความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์สูงขึ้น

3.6 ความทนทานต่อน้ำมัน (Oil resistance)

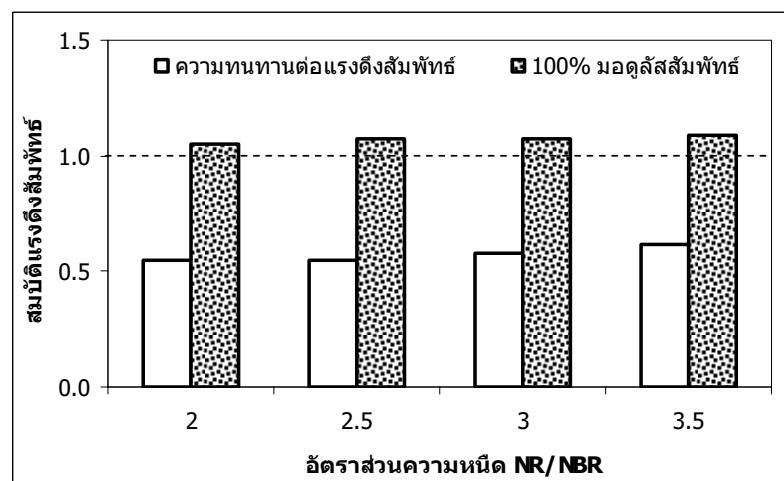
ภาพที่ 5 และ 6 แสดงผลของอัตราส่วนความหนืดต่อสมบัติความทนทานต่อน้ำมันของยางผสม ซึ่งแสดงในรูปของค่าการบรวมตัวในน้ำมัน สมบัติแรงดึงสัมพัทธ์ และ 100% มอดูลัสสัมพัทธ์ ตามลำดับ และมีการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดจะส่งผลให้ยางผสมมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงต่ำลง ซึ่งก็ควรจะส่งผลทำให้ยางผสมมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันที่ลดลงด้วย เพราะเป็นที่รู้กันดีว่าสมบัติความทนทานต่อน้ำมันของยางจะแปรผันโดยตรงกับระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง

แต่จากการทดลองกลับแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลทำให้ยางผสมมีความทนทานต่อน้ำมันสูงขึ้น กล่าวคือ ยางผสมมีค่าการบรวมตัวในน้ำมันลดลง (ภาพที่ 5) และ มีค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์สูงขึ้น (ภาพที่ 6) ดังนั้น อาจกล่าวได้ว่าการลดลงของขนาดวัฏภากค์ที่กระจายตัวเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ยางผสมมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันสูงขึ้น

ซึ่งผลการทดลองที่ได้รับแสดงถึงกับผลงานวิจัยที่มีมาก่อนหน้านี้ (Sirisinha et al., 2001) อย่างไรก็ได้ เมื่อพิจารณาสมบัติความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์พบว่ามีค่าต่ำกว่า 1 ในทุกๆ อัตราส่วนความหนืด แสดงให้เห็นว่าหลังจากเช่นน้ำมัน ยางผสมมีค่าความทนทานต่อแรงดึงลดลง



ภาพที่ 5 ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อการบรวมตัวในน้ำมัน



ภาพที่ 6 ผลของอัตราส่วนความหนืดต่อสมบัติความทนทานต่อน้ำมัน

เป็นที่น่าแปลกใจที่ผลการทดลองในภาพที่ 6 ชี้ให้เห็นว่า 100% ของดูลัสสัมพัทธ์ของยางผสมมีค่าสูงกว่า 1 ในทุกๆ อัตราส่วนความหนืด ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ายางมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสูงขึ้นหลังจากเช่นน้ำมัน ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากเมื่อนำขึ้นทดสอบไปเช่นไว้น้ำมัน ขึ้นทดสอบ ก็จะเกิดการบรวมตัว เพราะโมเลกุลของน้ำมันจะแพร่เข้าไปแทรกอยู่ภายในสายโซ่โมเลกุลของยางที่ยึดติดกันด้วยโครงร่างชาขายแบบ

3 มิติ (3-dimension network) โดยการบรวมตัวจะเกิดขึ้นมากในวัฏภากค์ของยาง NR ซึ่งเป็นวัฏภากที่มีความเป็นขั้วต่ำ ซึ่งการบรวมตัวดังกล่าวจะส่งผลทำให้สายโซ่โมเลกุลยางอยู่ท่ามกลางมากขึ้น ดังนั้น สายโซ่โมเลกุลยางที่อยู่ระหว่างจุดเชื่อมโยง 2 จุด (chains between crosslink points) ซึ่งแต่เดิมเคยหย่อนก็จะถูกทำให้ตึงด้วยเหตุนี้ แรงที่จำเป็นต้องใช้ในการดึงยืดยางไปยังระดับความเครียดที่ต้องการจึงสูงขึ้นอย่างไรก็ได้เนื่องจากในขณะที่ยางเกิดการบรวมตัว

สายโซ่โมเลกุลยางก็จะอยู่ห่างกันมากขึ้น จึงมีความเป็นไปได้ที่ ปมของสายโซ่โมเลกุล (ที่เกิดจากการพันกัน) อาจเกิดการคลายตัว (disentanglement) ทำให้ยางสูญเสียการเชื่อมโยงทางเคมีภาพไป อันอาจเป็นเหตุให้ยางมีค่ามอดูลัสลดลง อย่างไรก็ตี เนื่องจากใน การทดลองนี้พบว่ายางผสมที่เกิดการบรวมตัวกลับมีค่า 100% มอดูลัสสูงขึ้น ผลการทดลองจึงบ่งชี้ว่าการตึงตัวของสายโซ่ โมเลกุลยางมีผลต่อค่ามอดูลัสสูงกว่าการคลายตัวของปมสายโซ่ โมเลกุล นอกจากนี้ ยังพบอีกด้วยว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืด ส่งผลให้ค่า 100% มอดูลัสสัมพัทธ์ของยางมีแนวโน้มสูงขึ้น ที่ เป็นเช่นนี้ เพราะการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดส่งผลทำให้วัสดุภาค ของยาง NBR มีขนาดเล็กลง พื้นที่ที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างยาง NR และ NBR จึงสูงขึ้น ดังนั้น เมื่อนำยางไป เชื่อมต่อในน้ำมัน วัสดุภาค ของยาง NR จึงเกิดการบรวมตัวได้น้อยลง ดังนั้น การคลายตัว ของปมสายโซ่โมเลกุลจึงเกิดขึ้นได้น้อยตามไปด้วย ด้วยเหตุนี้ จึง พบว่าค่า 100% มอดูลัสสัมพัทธ์มีแนวโน้มสูงขึ้นตามการเพิ่ม อัตราส่วนความหนืด

4. สรุปผลการทดลอง

แม้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนความหนืดในยางผสม NR/NBR จะช่วยปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิต แต่การปรับลด ความหนืดของยาง NBR ด้วย LNBR ก็ส่งผลให้ยางผสมเกิด การคงรูปได้ช้าลงและทำให้ยางคงรูปที่ได้มีระดับของการคงรูป ที่ต่ำลงด้วย นอกจากนี้ การเพิ่มอัตราส่วนความหนืดยังส่งผล ทำให้ยางมีค่ามอดูลัส ความแข็ง และความทนทานต่อแรงดึงต่ำลง แต่จะส่งผลให้การยืดตัว ณ จุดขาดและการยุบตัวควรหลัง ได้รับแรงอัดที่อุณหภูมิสูงของยางสูงขึ้น ยังพบอีกว่าสมบัติความ ทนทานต่อการเลื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนและสมบัติ ความทนทานต่อน้ำมันของยางผสมขึ้นอยู่อย่างมากกับขนาดของ วัสดุภาคที่กระจายตัว โดยยางผสมที่มีอัตราส่วนความหนืดสูง (มีขนาดของวัสดุภาคที่กระจายตัวเล็ก) จะมีความทนทานต่อการ เลื่อมสภาพอันเนื่องมาจากการร้อนและน้ำมันสูงกว่ายางผสม ที่มีอัตราส่วนของความหนืดต่ำ (มีขนาดของวัสดุภาคที่กระจายตัว ใหญ่)

5. เอกสารอ้างอิง

Alliger, G., & Sjothun, I.J. (1964). *Vulcanization of Elastomers: Principles and Practice of Vulcanization of Commercial Rubbers*. New York : Reinhold Publishing Corporation.

- Andrew, J.T., & Kevin, P.J. (1998). *Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers*. London : Chapman and Hall.
- Fan, Z., Wang, X., Fu, Z., Xu, J., & Dong, Q. (2007). Regulation of Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Poly (Ethylene-co-Propylene) in-Reactor Alloys by Multi-Stage Sequential Polymerization. *Polymer*, 48, 5905-5916.
- Fang, Z.P., Ma, G.W., Shentu, B.Q., Cai, G.P., & Xu, C.W. (2000). Influence of Viscosity Ratio on the Morphology of PVC/PE Blends. *European Polymer Journal*, 36, 2309-2311.
- Groeninckx, G., Tol, R.T., Vinckier, I., Moldenaers, P., & Mewis, J. (2004). Phase Morphology and Stability of Co-continuous (PPE/PS) /PA6 and PS/PA6 Blends: Effect of Rheology and Reactive Compatibilization. *Polymer*, 45, 2587-2601.
- Hofmann, W. (1989). *Rubber Technology Handbook*. Munich : Hanser Publishers.
- Ismail, H., & Anuar, H. (2000). Palm Oil Fatty Acid as an Activator in Carbon Black Filled Natural Rubber Compounds: Dynamic Properties, Curing Characteristics, Reversion and Fatigue Studies. *Polymer Testing*, 19, 349-359.
- Ismail, H., & Poh, B.T. (2000). Cure and Tear Properties of ENR 25/SMR L and ENR 50/SMR L Blends. *European Polymer Journal*, 36, 2403-2408.
- Jana, S.C., & Sau, M. (2004). Effects of Viscosity Ratio and Composition on Development of Morphology in Chaotic Mixing of Polymers. *Polymer*, 45, 1665-1678.
- Karnika de Silva, K.G., & Micheal, V.L. (1998). Improving the Morphology and Properties of NR/NBR Blends with NR/PMMA Graft Copolymers. In Andrew, J.T., & Kevin, P.J. *Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers*. (pp 68-79). London : Chapman and Hall.

- Kongsin, K., & Micheal, V.L. (1998). Improving the Morphology and Properties of NR/NBR Blends with Polychloroprene as the Compatibilizing Agent. In Andrew, J.T., & Kevin, P.J. Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers. (pp 80-93). London : Chapman and Hall.
- Micheal, V.L. (1998). NR/NBR Blends-Basic Problems and Solutions. In Andrew, J.T., & Kevin, P.J. Blends of Natural Rubber: Novel Techniques for Blending with Speciality Polymers. (pp 53-67). London : Chapman and Hall.
- Misra, A., Bhattacharyya, A.R., Ghosha, A.K., & Eichhornb, K.-J. (2005). Reactively Compatibilised Polyamide6/Ethylene-co-Vinyl Acetate Blends: Mechanical Properties and Morphology. *Polymer*, 46, 1661-1674.
- Park, S.J., Seo, M.K., & Nah, C. (2005). Influence of Surface Characteristics of Carbon Blacks on Cure and Mechanical Behaviors of Rubber Matrix Compounds. *Journal of Colloid Interface Science*, 291, 229-235.
- Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., & Thapthong, P. (2007). Influence of Accelerator Type on Properties of NR/EPDM Blends. *Polymer Testing*, 26, 1062-1067.
- Sirisinha, C., Baulek-Limcharoen, S., & Thunyarittikorn, J. (2001). Relationships Among Blending Condition, Size of Dispersed Phase, and Oil Resistance in Natural Rubber and Nitrile Rubber Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1232-1237.
- Sirisinha, C., Limcharoen, S., & Thunyarittikorn, J. (2003). Oil Resistance Controlled by Phase Morphology in Natural Rubber/Nitrile Rubber Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 83-89.