

การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/ไวนิลเอซีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์/
ซิลิกานาโนคอมพอสิต



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/
VINYL ACETATE-ETHYLENE COPOLYMER/SILICA NANOCOMPOSITES

Miss Laksamon Raksakri



A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/ไวนิล แอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์/ซิลิกานาโนคอมพอสิต
โดย	นางสาวลักษมณ รักศักดิ์ศรี
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมทิทธิสุทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาตรีบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โพธิยะราช)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมทิทธิสุทธิ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ อรุษา สรวารี)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.กาวี ศรีกุลกิจ)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.อำนาจ ลาภเกษมสุข)

ลักษณะ รักษาคัดศรี : การเตรียมและสมบัติของยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์/ไวนิลแอซีเตต-เอทีลินโคพอลิเมอร์/ซิลิกา นาโนคอมพอสิต (PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/VINYL ACETATE-ETHYLENE COPOLYMER/SILICA NANOCOMPOSITES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.อัญญาพร บุญมณีพิสุทธิ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร, 128 หน้า.

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้ คือ การเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (อีเอ็นอาร์) ยางผสมของยางอีเอ็นอาร์/ไวนิลแอซีเตต-เอทีลินโคพอลิเมอร์ (วีเออี) และนาโนคอมพอสิตของยางอีเอ็นอาร์/วีเออี/นาโนซิลิกาภายใต้การบ่มด้วยซัลเฟอร์ 3 ระบบ ได้แก่ ระบบดั้งเดิม ระบบกึ่งประสิทธิภาพ และระบบประสิทธิภาพ โดยใช้เทระเบนซิลไทยเรมไดซัลไฟด์เป็นสารบ่มเร่งที่ไม่ปลดปล่อยสารก่อมะเร็ง ยางอีเอ็นอาร์ถูกเตรียมได้จากกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซิเดชันของน้ำยางธรรมชาติชั้นด้วยกรดฟอร์มิคและไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ กัน ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4-10 ชั่วโมง และถูกตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ยางอีเอ็นอาร์ 40 ได้ถูกเลือกเพื่อใช้เตรียมยางผสม 80/20 อีเอ็นอาร์/วีเออี และนาโนคอมพอสิตของ ยางผสม 80/20 อีเอ็นอาร์/วีเออี ด้วยนาโนซิลิกาปริมาณ 1, 2 และ 3 ส่วนโดยน้ำหนักยางร้อยละด้วยเครื่องผสมแบบปิดและตามด้วยการบ่มในเครื่องอัดแบบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ผลของอัตราส่วนระหว่างซัลเฟอร์และสารบ่มเร่งต่อพฤติกรรมกรรมการบ่มสมบัติด้านความทนแรงดึงและการอบร้อน สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลพลวัต และความต้านทานน้ำมันได้ถูกตรวจสอบ โดยพบว่า พฤติกรรมการบ่มส่วนใหญ่ขึ้นกับอัตราส่วนระหว่างซัลเฟอร์และสารบ่มเร่ง การกระจายของวีเออีและนาโนซิลิกาในยางอีเอ็นอาร์ และอันตรกิริยาระหว่างนาโนซิลิกาและเมทริกซ์ของยาง ในขณะที่สมบัติด้านความทนแรงดึง สมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลพลวัตขึ้นกับประเภทของการเชื่อมขวาง ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ความมีขั้ว การกระจายของวีเออีและนาโนซิลิกาในยางอีเอ็นอาร์ และอันตรกิริยาระหว่างนาโนซิลิกาและเมทริกซ์ของยาง

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ปีการศึกษา	2560	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5772841323 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEYWORDS: EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / VINYL ACETATE-ETHYLENE COPOLYMER / NANOSILICA / VULCANIZATION / IN SITU EPOXIDATION / OIL RESISTANCE / SULFUR / TBZTD / NON CARCINOGENIC / THERMAL AGING / DYNAMIC MECHANICAL PROPERTY

LAKSAMON RAKSAKSRI: PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/ VINYL ACETATE- ETHYLENE COPOLYMER/ SILICA NANOCOMPOSITES. ADVISOR: ASST. PROF. ANYAPORN BOONMAHITTHISUD, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT, 128 pp.

The aim of this work is to prepare epoxidized natural rubber (ENR), ENR/ vinyl acetate- ethylene copolymer (VAE) blend and ENR/ VAE/ nanosilica ($n\text{SiO}_2$) nanocomposites cured with three sulfur- curing systems, i. e. , conventional, semi-efficiency and efficiency systems using tetrabenzylthiuram disulphide as a non-carcinogenic accelerator. The ENRs were prepared via '*in situ*' epoxidation of natural rubber with various formic acid/hydrogen peroxide mole ratios at 50°C for 4–10 h, and then characterized by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC and TEM techniques. ENR with 40 mol% epoxidation (ENR 40) was selected for blending with VAE and/or $n\text{SiO}_2$ to prepare 80/20 ENR 40/VAE blend and its nanocomposites with 1, 2 and 3 phr $n\text{SiO}_2$ in an internal mixer, followed by curing in a compression molding machine. Effects of sulfur/accelerator ratio on cure characteristics, tensile and thermal aging properties (tensile strength, modulus at 300% strain and elongation at break), thermal and dynamic mechanical properties and oil resistance were investigated. The cure characteristics were mainly depended on the sulfur/accelerator ratio, dispersion of VAE and $n\text{SiO}_2$ in ENR 40 and interaction between $n\text{SiO}_2$ and rubber matrix, while the tensile, thermal and dynamic mechanical properties were due to the crosslink types, crosslink density, polarity, dispersion of VAE and $n\text{SiO}_2$ in ENR 40 and interaction between $n\text{SiO}_2$ and rubber matrix.

Department: Materials Science

Student's Signature

Field of Study: Materials Science

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผศ.ดร.อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ และ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร ที่สละเวลาให้แก่ผู้วิจัยอย่างเต็มที่ เพื่อสอน กระตุ้นให้ฝึกฝน ให้คำปรึกษา โดยเฉพาะการสอนวิธีวิเคราะห์ข้อมูลและการเขียนวิทยานิพนธ์ให้ ชัดเจนและถูกต้องตามหลักเกณฑ์ รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านที่ประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ผู้วิจัย ได้นำความรู้นั้นมาใช้ในการงานวิจัยนี้ และขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่สละ เวลาตรวจทานเล่มวิทยานิพนธ์ ซึ่งประเด็นที่ผู้วิจัยได้ขาดตกบกพร่องไป

ทั้งนี้ผู้วิจัยได้รับทุนการศึกษาหลักสูตรดุซฐิบัณฑิตจาก “ทุน 100 ปี จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย” และทุนอุดหนุนการวิจัย “ทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย” กองทุนรัชดาภิเษก สมโภช นอกจากนี้ยังได้รับความอนุเคราะห์สารเคมีจาก ดร.พศวรรธน์ ชัยวุฒินันท์ ศูนย์เทคโนโลยี โลหะวัสดุแห่งชาติเอ็มเทค (MTEC) และ คุณสมชาย อุดร บริษัทสตาร์เทค (ประเทศไทย) จำกัด รวมทั้งความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือและสถานที่ปฏิบัติงานจากภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ญาติและเพื่อนสนิท ผู้ที่เป็นกำลังใจและให้การ ช่วยเหลือ จนทำให้ผู้วิจัยสามารถทำงานได้อย่างราบรื่นบรรลุเป้าหมายที่คาดหวังไว้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
บทที่ 2 วารสารปริทัศน์.....	4
2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR).....	4
2.2 ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (Epoxidized natural rubber, ENR).....	9
2.3 ไวนิลแอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์ (Vinyl acetate-ethylene copolymer, VAE).....	14
2.4 นาโนซิลิกา (Nanosilica, nSiO ₂).....	16
2.5 กระบวนการวัลคาไนเซชัน (Vulcanization process).....	17
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	24
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	24
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	25
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ (ENR)....	25
3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือเตรียมนาโนซิลิกาดีสเพอร์ชัน.....	25
3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือผสมสารเคมีสำหรับการบ่มยาง.....	26
3.2.4 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์พฤติกรรมกรรมการบ่มยาง.....	26
3.2.5 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมนางผสมและนาโนคอมพอสิต.....	26
3.2.6 อุปกรณ์และเครื่องมือขึ้นรูปขึ้นทดสอบ.....	26

3.2.7 อุปกรณ์และเครื่องทดสอบสมบัติขึ้นทดสอบ.....	26
3.3 การดำเนินงานวิจัย.....	27
3.3.1 การสังเคราะห์ยาง ENR.....	27
3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์หาโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน (mol% epoxidation)....	29
3.3.2.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)	29
3.3.2.2 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (¹ H NMR).....	29
3.3.2.3 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC).....	30
3.3.3 ตรวจสอบมาตรฐานวิทยาของอนุภาคยาง.....	30
3.4 การเตรียมนาโนซิลิกาดีสเพอร์ชัน.....	31
3.5 การเตรียมยางผสมและนาโนคอมพอสิต.....	32
3.6 วิเคราะห์พฤติกรรมการปม.....	34
3.7 การขึ้นรูปขึ้นทดสอบ.....	35
3.8 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด	36
3.8.1 ก่อนการอบร้อน (thermal aging)	36
3.8.2 หลังการอบร้อน.....	37
3.9 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต.....	37
3.10 การวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ).....	38
3.11 การทดสอบความต้านทานน้ำมัน	39
3.12 การตรวจสอบมาตรฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน	39
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	40
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และการวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน (Mol% epoxidation).....	40
4.1.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR).....	40

4.1.2	เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (¹ H-NMR).....	43
4.1.3	เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC)	44
4.2	การตรวจสอบสัมฐานวิทยาของอนุภาคยาง	46
4.3	การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม (cure characteristic).....	46
4.3.1	ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV	47
4.3.2	ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	48
4.3.3	นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO ₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	49
4.3.4	ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	51
4.3.5	นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	52
4.4	การทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด	53
4.4.1	ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV	54
4.4.2	ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	55
4.4.3	นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO ₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	57
4.4.4	ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	58
4.4.5	นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	59
4.5	สมบัติเชิงกลพลวัต (DMA)	61
4.5.1	ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วนที่บ่มด้วยระบบ EV	61
4.5.2	ยาง ENR 40 ล้วนที่บ่มด้วย 3 ระบบ	62
4.5.3	นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO ₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	64
4.5.4	ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	65
4.5.5	นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	66
4.6	เสถียรภาพทางความร้อน	68
4.6.1	ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV	68

4.6.2	ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	70
4.6.3	นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO ₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	71
4.6.4	ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	72
4.6.5	นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	74
4.7	ความต้านทานน้ำมัน.....	75
4.7.1	ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	76
4.7.2	ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	77
4.7.3	นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO ₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	78
4.7.4	ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	78
4.7.5	นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	79
4.8	สัณฐานวิทยา.....	80
4.8.1	ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	80
4.8.2	ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	81
4.8.3	นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO ₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	82
4.8.4	ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	83
4.8.5	นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	84
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง.....	85
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	85
5.1.1	การสังเคราะห์ยาง ENR.....	85
5.1.2	พฤติกรรมการวัลคาไนซ์/การบ่ม.....	85
5.1.3	สมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด.....	86
5.1.4	สมบัติเชิงกลพลวัต.....	87
5.1.5	เสถียรภาพทางความร้อน.....	87

5.1.6 ความต้านทานน้ำมัน.....	88
5.2 ข้อเสนอแนะ	88
รายการอ้างอิง	89
ภาคผนวก.....	97
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์ที่ออกซิเดชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR).....	98
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์ที่ออกซิเดชันด้วยเทคนิค โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (¹ H-NMR).....	100
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม	103
ภาคผนวก ง สมบัติเชิงกลทั้งก่อนและหลังอบร้อน	107
ภาคผนวก จ การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต.....	115
ภาคผนวก ฉ การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน.....	122
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	128

สารบัญตาราง

หน้า

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

ตารางที่ 2.1 ช่วง chemical shift ของโปรตอนที่ตำแหน่งต่างๆ..... 14

ตารางที่ 2.2 ระดับของสารบ่มเร่งและซัลเฟอร์ และอัตราส่วนของสารบ่มเร่ง/ซัลเฟอร์
ที่ใช้ในระบบ 19

ตารางที่ 2.3 โครงสร้างและสมบัติของยางที่บ่มด้วยระบบ CV, semi-EV และ EV..... 19

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างสารบ่มเร่งที่ใช้ในการบ่มยางด้วยซัลเฟอร์ 20

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบและปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์ยาง ENR..... 27

ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบและปริมาณของยางและสารเคมีที่ใช้บ่มยางด้วยระบบต่างๆ..... 32

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่วิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี 40

ตารางที่ 4.2 Mol% epoxidation ของยาง ENR ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR 42

ตารางที่ 4.3 Mol% epoxidation ของยาง ENR สูตรที่ 7 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ¹H-NMR..... 44

ตารางที่ 4.4 T_g และ mol% epoxidation ของยาง ENR เป็นฟังก์ชันกับเวลา
ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 45

ตารางที่ 4.5 พฤติกรรมการบ่มสารประกอบยางที่ตรวจสอบด้วยเครื่อง MDR รีโอมิเตอร์ 47

ตารางที่ 4.6 ความทนแรงดึงและ M300 ของสารประกอบยางทั้งก่อนและหลังอบร้อน 53

ตารางที่ 4.7 การยืดตัว ณ จุดขาดและความทนแรงฉีกขาดของสารประกอบยางทั้งก่อน
และหลังอบร้อน..... 54

ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลพลวัตของสารประกอบอย่างบีบด้วยระบบต่างๆ และ VAE ล้วน.....	61
ตารางที่ 4.9 เสถียรภาพทางความร้อนของสารประกอบอย่าง, TBzTD และ VAE ล้วน.....	68
ตารางที่ 4.10 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างหลังแช่ในน้ำมันมาตรฐาน.....	76
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)	
ตารางที่ ก-1 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันเวลา 4 ชั่วโมง.....	98
ตารางที่ ก-2 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันเวลา 6 ชั่วโมง.....	98
ตารางที่ ก-3 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันเวลา 8 ชั่วโมง.....	99
ตารางที่ ก-4 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันเวลา 10 ชั่วโมง.....	99
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม	
ตารางที่ ค-1 เวลาเริ่มบ่ม (T_{s2}).....	103
ตารางที่ ค-2 เวลาบ่ม (T_{90}).....	104
ตารางที่ ค-3 ความหนืดต่ำสุด (M_L).....	105
ตารางที่ ค-4 ความหนืดสูงสุด (M_H).....	106
ภาคผนวก ง สมบัติเชิงกลทั้งก่อนและหลังอบร้อน	
ตารางที่ ง-1 ความทนแรงดึงก่อนอบร้อน.....	107
ตารางที่ ง-2 ความทนแรงดึงหลังอบร้อน.....	108
ตารางที่ ง-3 โมดูลัสที่ความเครียด 300% ก่อนอบร้อน.....	109
ตารางที่ ง-4 โมดูลัสที่ความเครียด 300% หลังอบร้อน.....	110
ตารางที่ ง-5 การยืดตัว ณ จุดขาดก่อนอบร้อน.....	111
ตารางที่ ง-6 การยืดตัว ณ จุดขาดหลังอบร้อน.....	112
ตารางที่ ง-7 ความทนแรงฉีกขาดก่อนอบร้อน.....	113
ตารางที่ ง-8 ความทนแรงฉีกขาดหลังอบร้อน.....	114

สารบัญรูป

หน้า

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

รูปที่ 2.1	โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	4
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์.....	5
รูปที่ 2.3	การดัดแปรอนุภาคคาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้นเพื่อใช้เสริมแรงยางธรรมชาติ.....	7
รูปที่ 2.4	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติไฮโดรจีเนต.....	8
รูปที่ 2.5	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติไซโคลซ์.....	9
รูปที่ 2.6	การเกิดกรดเพอร์ฟอร์มิกจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์	9
รูปที่ 2.7	โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์.....	10
รูปที่ 2.8	การเปิดวงแหวนอีพ็อกไซด์ขณะมีหมู่อีพ็อกไซด์น้อยและอยู่ห่างกัน.....	10
รูปที่ 2.9	การเปิดวงแหวนอีพ็อกไซด์ขณะมีหมู่อีพ็อกไซด์ใกล้เคียงกัน.....	11
รูปที่ 2.10	การเชื่อมขวางด้วยพันธะอีเทอร์.....	11
รูปที่ 2.11	FT-IR สเปกตรัมของ (ก) ยางธรรมชาติ และ (ข) ยาง ENR.....	13
รูปที่ 2.12	¹ H NMR สเปกตรัมของ (ก) ยางธรรมชาติ, (ข) ยาง ENR 30 และ (ค) ยาง ENR 20.....	14
รูปที่ 2.13	โครงสร้างของไวนิลแอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์.....	15
รูปที่ 2.14	การกระจายตัวของนาโนซิลิการะหว่างโมเลกุลของยาง.....	17
รูปที่ 2.15	กลไกการวัลคาไนซ์ยางด้วยซัลเฟอร์.....	18
รูปที่ 2.16	รูปแบบการเชื่อมขวางแบบโมโนซัลฟิดิก, ไดซัลฟิดิก และพอลิซัลฟิดิก.....	19
รูปที่ 2.17	การเกิดไนโตรซามีนจากสารบ่มเร่งยาง.....	22
รูปที่ 2.18	โครงสร้างทางเคมีของสารบ่มเร่ง TBzTD.....	22

รูปที่ 2.19	โครงสร้างทางเคมีของไนโตรซามีน NDBzA ที่เกิดจาก TBzTD	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย		
รูปที่ 3.1	อุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์ยาง ENR	28
รูปที่ 3.2	เครื่องฟูรีเยร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์	29
รูปที่ 3.3	เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์	30
รูปที่ 3.4 (ก)	เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ และ (ข) ถ้วยอะลูมิเนียมบรรจุสาร พร้อมฝาปิด.....	31
รูปที่ 3.5	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	31
รูปที่ 3.6	หม้ออบขณะหมุนบนราง.....	32
รูปที่ 3.7	ภาชนะสเตนเลสและอุปกรณ์การเตรียม ENR เลเท็กซ์.....	33
รูปที่ 3.8	เครื่องบดผสมระบบปิด	34
รูปที่ 3.9	เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง	34
รูปที่ 3.10	เครื่องวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม	35
รูปที่ 3.11 (ก)	เครื่องอัดแบบ และ (ข) แม่พิมพ์สเตนเลส.....	35
รูปที่ 3.12	เครื่องตัดระบบไฮดรอลิก.....	36
รูปที่ 3.13	เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล	36
รูปที่ 3.14	แผ่นยางในตู้อบลมร้อนชนิดมีพัดลม	37
รูปที่ 3.15	เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต.....	38
รูปที่ 3.16	เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ).....	38
รูปที่ 3.17	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) ยาง NR และ (ข) ยาง ENR.....	40
รูปที่ 4.2 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ยาง ENR	41
รูปที่ 4.3 ปฏิกริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ในยาง ENR	41
รูปที่ 4.4 Mol% epoxidation ของยาง ENR (ก) สูตรที่ 1, 2, 3 และ 4 และ (ข) สูตรที่ 3, 5, 6 และ 7.....	42
รูปที่ 4.5 ตัวอย่าง ¹ H-NMR สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้.....	44
รูปที่ 4.6 DSC เทอร์โมแกรมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา (ก) 4, (ข) 6, (ค) 8, และ (ง) 10 ชั่วโมง	45
รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของ (ก) ยาง NR และ (ข) ยาง ENR 40 ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM (กำลังขยาย 29,000 เท่า).....	46
รูปที่ 4.8 พฤติกรรมการบ่มยาง NR และยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV	48
รูปที่ 4.9 พฤติกรรมการบ่มของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ	49
รูปที่ 4.10 พฤติกรรมการบ่มของ ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV	50
รูปที่ 4.11 พฤติกรรมการบ่มของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ	51
รูปที่ 4.12 พฤติกรรมการบ่ม 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ..	52
รูปที่ 4.13 สมบัติเชิงกลของยาง NR และยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง, (ข) M300, (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด.....	55
รูปที่ 4.14 สมบัติเชิงกลของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด	56
รูปที่ 4.15 สมบัติเชิงกลของยาง ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด	58

รูปที่ 4.16 สมบัติเชิงกลของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด	59
รูปที่ 4.17 สมบัติเชิงกลของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด	60
รูปที่ 4.18 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง NR และยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) มอดุลัสสะสม (ข) มอดุลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย.....	62
รูปที่ 4.19 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ (ก) มอดุลัสสะสม (ข) มอดุลัสสูญเสีย และ (ข) แทนเจนต์สูญเสีย	63
รูปที่ 4.20 สมบัติเชิงกลพลวัตของ ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) มอดุลัสสะสม (ข) มอดุลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย	64
รูปที่ 4.21 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ และ VAE ล้วน ในเทอมของ (ก) มอดุลัสสะสม (ข) มอดุลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย	66
รูปที่ 4.22 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบในเทอมของ (ก) มอดุลัสสะสม (ข) มอดุลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย....	67
รูปที่ 4.23 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของ TBzTD และของยาง NR และ ยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV	69
รูปที่ 4.24 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ.....	70
รูปที่ 4.25 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของ ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV ...	72
รูปที่ 4.26 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบและ VAE ล้วน	73

รูปที่ 4.27 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ	75
รูปที่ 4.28 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยาง NR และยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV หลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903	77
รูปที่ 4.29 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ หลังถูกแช่ ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903	77
รูปที่ 4.30 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ EV หลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903	78
รูปที่ 4.31 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ หลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903	79
รูปที่ 4.32 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วย 3 ระบบหลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903	80
รูปที่ 4.33 สัณฐานวิทยาของ (ก) ยาง NR และ (ข) ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV	81
รูปที่ 4.34 สัณฐานวิทยาของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ (ก) CV (ข) semi-EV และ (ค) EV	81
รูปที่ 4.35 สัณฐานวิทยาของ ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO ₂ (ก) 1, (ข) 2 และ (ค) 3 phr	82
รูปที่ 4.36 สัณฐานวิทยาของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ (ก) CV, (ข) semi-EV, (ค) EV และ (ง) VAE	83
รูปที่ 4.37 สัณฐานวิทยาของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ (ก) CV (ข) semi-EV และ (ค) EV	84
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์ที่ออกซิเดชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)	
รูปที่ ข-1 สเปกตรัมของยาง NR	100

รูปที่ ข-2	สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	101
รูปที่ ข-3	สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	101
รูปที่ ข-4	สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง.....	102
รูปที่ ข-5	สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	102
ภาคผนวก จ การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต		
รูปที่ จ-1	สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง NR.....	115
รูปที่ จ-2	สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ CV.....	115
รูปที่ จ-3	สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV.....	116
รูปที่ จ-4	สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	116
รูปที่ จ-5	สมบัติเชิงกลพลวัตของ 100/1 ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV.....	117
รูปที่ จ-6	สมบัติเชิงกลพลวัตของ 100/2 ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV.....	117
รูปที่ จ-7	สมบัติเชิงกลพลวัตของ 100/3 ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV.....	118
รูปที่ จ-8	สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ CV.....	118
รูปที่ จ-9	สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV.....	119
รูปที่ จ-10	สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	119
รูปที่ จ-11	สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ CV.....	120
รูปที่ จ-12	สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV.....	120
รูปที่ จ-13	สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	121

รูปที่ จ-14 สมบัติเชิงกลพลวัตของ VAE.....	121
ภาคผนวก ฉ การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน	
รูปที่ ฉ-1 เทอร์โมแกรมของยาง NR.....	122
รูปที่ ฉ-2 เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ CV.....	122
รูปที่ ฉ-3 เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV.....	123
รูปที่ ฉ-4 เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	123
รูปที่ ฉ-5 เทอร์โมแกรมของ 100/1 ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV.....	123
รูปที่ ฉ-6 เทอร์โมแกรมของ 100/2 ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV.....	124
รูปที่ ฉ-7 เทอร์โมแกรมของ 100/3 ENR 40/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV.....	124
รูปที่ ฉ-8 เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ CV.....	124
รูปที่ ฉ-9 เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV.....	125
รูปที่ ฉ-10 เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	125
รูปที่ ฉ-11 เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ CV.....	125
รูปที่ ฉ-12 เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV.....	126
รูปที่ ฉ-13 เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ EV.....	126
รูปที่ ฉ-14 เทอร์โมแกรมของ VAE.....	126
รูปที่ ฉ-15 เทอร์โมแกรมของ TBzTD.....	127

บทที่ 1

บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นทรัพยากรธรรมชาติและพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลดีเด่นหลายประการเหนือยางสังเคราะห์ อีกทั้งยังมีราคาถูก และสามารถปลูกทดแทนขึ้นมาใหม่ได้ จึงได้มีการนำยางธรรมชาติไปใช้งานอย่างหลากหลาย อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติจะเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับโอโซน ความร้อน แสงแดด น้ำมัน และตัวทำละลายอินทรีย์ไม่มีขั้ว ซึ่งเป็นข้อจำกัดที่สำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งาน ดังนั้น การแก้ไขปัญหาดังกล่าวด้วยการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการทางเคมีที่เหมาะสมนอกจากจะปรับปรุงยางธรรมชาติให้มีสมบัติเทียบเท่ากับยางสังเคราะห์ ยังเป็นการเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจให้กับยางธรรมชาติและลดการนำเข้ายางสังเคราะห์ที่มีราคาแพงจากต่างประเทศด้วยวัตถุดิบในประเทศที่มีราคาถูกอีกด้วย ซึ่งงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับยางธรรมชาติมีบทบาทสำคัญและได้ถูกกำหนดเป็นนโยบายและยุทธศาสตร์ไว้ในแผนพัฒนาประเทศ โดยมุ่งเน้นการวิจัยที่สามารถนำยางธรรมชาติไปใช้เป็นวัตถุดิบให้กับอุตสาหกรรมต่างๆ ภายในประเทศได้เพิ่มมากขึ้น

ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ (ENR) เป็นยางกึ่งสังเคราะห์ที่เตรียมได้จากการใส่หมู่อีพ็อกไซด์ (epoxide) หรือออกซิเรน (oxirane) เข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติแบบสุ่ม (random) ผ่านกระบวนการอีพ็อกซิเดชัน (epoxidation) ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยตรงจากน้ำยางธรรมชาติ โดยสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการสามารถหาได้ง่ายและมีราคาไม่แพง เช่น กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) และไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H₂O₂) โดยยาง ENR ที่เตรียมได้จะมีความคงทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ ความร้อน น้ำมัน และตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดีกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากความมีขั้วของหมู่อีพ็อกไซด์ อย่างไรก็ตาม การปรับปรุงสมบัติของยาง ENR ยังขึ้นกับปริมาณของหมู่อีพ็อกไซด์ที่อยู่ในโมเลกุล โดยยาง ENR 50 ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ (mol%) จะมีความต้านทานน้ำมัน (oil resistance) ใกล้เคียงกับยางไนไตรล์ (nitrile rubber, NBR) ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ระดับปานกลาง และมีสมบัติสกัดกันก๊าซใกล้เคียงกับยางบิวทิล (butyl rubber) อย่างไรก็ตาม ยาง ENR ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์มากกว่า 50 โมลเปอร์เซ็นต์ จะมีสภาพเป็นยางแข็ง และสูญเสียความยืดหยุ่นถึงแม้มีความต้านทานน้ำมันได้ดีกว่า รวมทั้งความสามารถในการเกิดผลึกขณะถูกดึงยืด (strain crystallization) ลดลง ในขณะที่ยาง ENR 25 ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ 25 โมลเปอร์เซ็นต์

จะมีความยืดหยุ่นมากกว่าหากแต่จะมีความต้านทานน้ำมันน้อยกว่า ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้เตรียมยาง ENR 40 ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันระดับปานกลางเพื่อให้ยาง ENR ที่ได้ยังคงมีความยืดหยุ่นและความต้านทานน้ำมันที่ดี อย่างไรก็ตาม การนำยาง ENR ไปใช้งานด้านวิศวกรรมอาจจำเป็นต้องเตรียมให้อยู่ในรูปของยางผสมและ/หรือคอมพอสิตทั้งนี้เพื่อปรับปรุงสมบัติทางกายภาพบางอย่างของยาง ENR ที่ขาดหายไป ซึ่งการเตรียมยางผสมในระบบที่เป็นเลเท็กซ์ช่วยให้ยางสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ง่ายกว่า ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองเตรียมยางผสมจากเลเท็กซ์ของยาง ENR 40 ที่สังเคราะห์ได้และอิมัลชันของไวนิลเอซีเตต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์ (vinyl acetate-ethylene copolymer, VAE) ซึ่ง VAE ในทางการค้ามีปริมาณไวนิลเอซีเตตสูง (มากกว่า 70%) แต่มีปริมาณเอทิลีนต่ำ (น้อยกว่า 30%) อยู่ในลักษณะที่เป็นของเหลวสีขาวหรือเหลืองเล็กน้อย ดังนั้น VAE จึงมีสภาพขี้มากกว่าเอทิลีน-ไวนิลเอซีเตตโคพอลิเมอร์ (ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA) ที่มีปริมาณไวนิลเอซีเตตน้อยกว่า 20% และมีลักษณะเป็นเม็ดพลาสติก ซึ่งมีผลทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของยาง ENR และหมู่เอซีเตตของ VAE ที่แข็งแรงกว่า นอกจากนี้ ในการใช้งานของยางยังจำเป็นต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับยาง โดยทั่วไปสารตัวเติมเสริมแรงแบ่งเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มคาร์บอนแบล็ก (carbon black) และกลุ่มนอนแบล็ก (non-black) เช่น ซิลิกา (silica, SiO_2), มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) และแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้สารตัวเติมซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน (nanosilica, nSiO_2) ปริมาณเล็กน้อย (1, 2 และ 3 ส่วนโดยน้ำหนักต่อยางร้อยละ) เนื่องจากบนพื้นผิวของ nSiO_2 มีหมู่ซิลานอล (silanol, Si-OH) จำนวนมากและการมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูงมากที่ทำให้ nSiO_2 สามารถเกิดอันตรกิริยาได้ดีทั้งกับยาง ENR และ VAE ผ่านทางพันธะไฮโดรเจนซึ่งช่วยลดการเกาะกลุ่ม (agglomerate) ของอนุภาค nSiO_2 และเพิ่มการกระจายตัวของ nSiO_2 ในเมทริกซ์ของยางอีกด้วย จึงส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงเพิ่มมากขึ้น

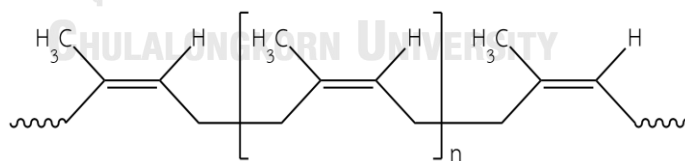
นอกจากการเตรียมยางผสมและนาโนคอมพอสิตแล้ว สารเคมีที่ใช้ในกระบวนการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) หรือการบ่มยาง (curing) ที่ทำให้เกิดโครงสร้างแบบเชื่อมขวาง (crosslink) ยังเป็นองค์ประกอบที่มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการทำให้ยางคงรูปและสามารถนำไปใช้งานได้ และในงานวิจัยนี้ได้ทำการบ่มยางด้วยซัลเฟอร์ (sulfur) ซึ่งเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ การคงรูปเกิดขึ้นได้เร็ว

และยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี และนอกจากซัลเฟอร์ที่ใช้เป็นสารบ่ม (curing agent) แล้ว ยังจำเป็นต้องใส่สารบ่มเร่ง (accelerator) ร่วมกับสารกระตุ้นการบ่ม (activator) อีกด้วย ซึ่งการบ่มด้วยซัลเฟอร์ยังได้จำแนกออกเป็น 3 ระบบ ได้แก่ ระบบดั้งเดิม (conventional, CV), ระบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient, semi-EV) และระบบประสิทธิภาพ (efficient, EV) ซึ่งจำแนกตามอัตราส่วนระหว่างสารบ่ม/สารบ่มเร่ง โดยระบบการบ่มมีอิทธิพลต่อพฤติกรรมกรรมการบ่มและสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ ยังได้ทดลองใช้สารบ่มเร่งเทตระเบนซิลไทยแรมไดซัลไฟด์ (tetrabenzylthiuram disulphide, TBzTD) เป็นสารบ่มเร่งแทนการใช้สารบ่มประเภทไทยแรมอื่นๆ เช่น เทตระเมทิลไทยแรมไดซัลไฟด์ (tetramethylthiuram disulfide, TMTD) ซึ่งเป็นสารบ่มเร่งที่ปลดปล่อยสารไนโตรซามีน (nitrosamine) ประเภท *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) ที่ได้ถูกระบุว่าเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) หรือก่อให้เกิดความผิดปกติในร่างกาย ซึ่งจะปนเปื้อนอยู่ในโรงงานอุตสาหกรรมและผลิตภัณฑ์ยาง โดย TBzTD มีความปลอดภัยต่อการใช้งานมากกว่าเนื่องจากปลดปล่อยไนโตรซามีน ประเภท *N*-nitrosodibenzylamine (NDBzA) ที่ไม่เป็นสารก่อมะเร็ง (non-carcinogen) ทั้งนี้เพื่อลดปริมาณการก่อตัวของสารพิษ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเปรียบเทียบพฤติกรรมกรรมการบ่ม สมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดทั้งก่อนและหลังการอบร้อน เสถียรภาพทางความร้อน สมบัติเชิงกลพลวัต ความต้านทานน้ำมัน และสัญญาณวิทยาของสารประกอบต่างๆ

บทที่ 2 วารสารปริทัศน์

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR)

รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติหรือยางพารา (Para rubber) ที่ได้จากต้นยาง ‘ฮีเวียบราซิลเลียนซิส’ (*Hevea brasiliensis*) ซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่อะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนจับตัวกันเป็น ‘ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน’ (cis-1,4-polyisoprene) โดยมีถิ่นกำเนิดอยู่ในทวีปอเมริกาใต้ บริเวณลุ่มแม่น้ำอะเมซอน ประเทศบราซิล [1, 2] และจากรายงานของ ANRPC (Association of Natural Rubber Producing Countries) ปี พ.ศ. 2560 พบว่าประเทศที่ได้มีการเพาะปลูกยางธรรมชาติและมีส่วนแบ่งทางการตลาดโลกรวมกันมากกว่า 90% มีด้วยกัน 12 ประเทศ ได้แก่ ไทย บังกลาเทศ กัมพูชา มาเลเซีย อินโดนีเซีย เวียดนาม จีน อินเดีย ปาปัวนิวกินี ฟิลิปปินส์ สิงคโปร์ และศรีลังกา [3] น้ำยางธรรมชาติที่ได้จากต้นยางมีลักษณะเป็นของเหลวข้นสีขาวคล้ายน้ำมันที่มีอนุภาคยางแขวนลอยอยู่ในน้ำในลักษณะของอิมัลชัน (emulsion) หรือเลเท็กซ์ (latex) โดยมีเนื้อยางแห้งประมาณ 30% ซึ่งเมื่อนำน้ำยางธรรมชาติไปผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) จะได้น้ำยางที่มีเนื้อยางแห้งเพิ่มขึ้นเป็น 60% ที่เรียกว่า ‘น้ำยางข้น’ (concentrated latex) ซึ่งสามารถเก็บรักษาสภาพไว้ได้เป็นระยะเวลาอันยาวนานก่อนนำไปใช้งานด้วยการเติมสารรักษาสภาพน้ำยาง (preservatives) ซึ่งส่วนใหญ่ใช้แอมโมเนีย [4]

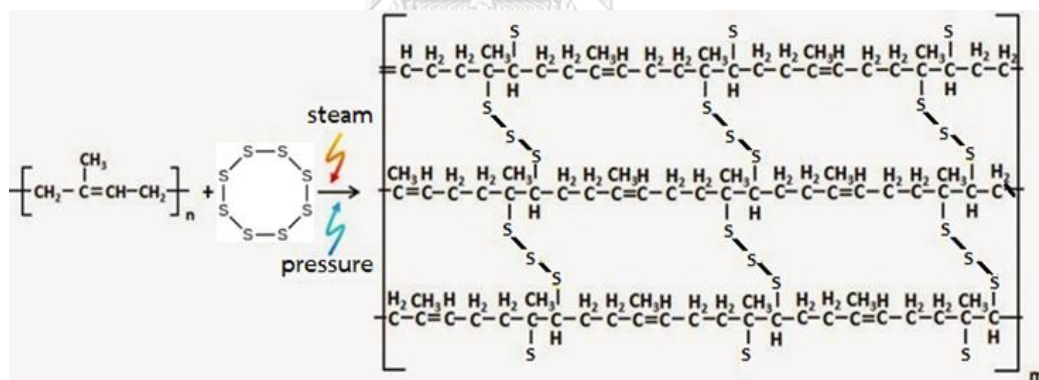


รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ [1]

ยางธรรมชาติเป็นวัสดุพอลิเมอร์ที่มีทั้งความยืดหยุ่น (elasticity) ความเหนียว (toughness) ความทนแรงดึง (tensile strength) ความทนแรงฉีกขาด (tear strength) การกระดอน (resilience) สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) และความต้านทานการขัดถู (abrasion resistance) สูง มีการสะสมความร้อน (heat build-up) ต่ำ เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก และสามารถยึดติดกับวัสดุอื่น เช่น โลหะและสิ่งทอได้ดี จึงทำให้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายในทางวิศวกรรม เช่น ยางล้อยานยนต์ (รถยนต์ รถบรรทุก รถจักรยานยนต์ รถจักรยาน และเครื่องบิน เป็นต้น) และผลิตภัณฑ์ทางวิศวกรรม

และอุตสาหกรรม (ชิ้นส่วนยานยนต์ ผลิตภัณฑ์ก่อสร้าง สายพานลำเลียง ท่อยาง ลูกกลิ้ง แทนรองรับ การสั่นสะเทือน ยางรองขอบกระจก และยางรองสิ่งปลูกสร้างป้องกันการสั่นสะเทือนจากแผ่นดินไหว เป็นต้น) รวมทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานทั่วไป (ยางรัดของ ถูมือยาง ลูกโป่ง พื้นรองเท้า กาว และอุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น) [2, 4, 5]

อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติยังมีข้อเสียที่ทำให้ถูกจำกัดการใช้งาน เช่น เสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับออกซิเจน โอโซน ความร้อน และแสงแดด เป็นต้น [5, 6] เนื่องจากการมีพันธะคู่คาร์บอน (C=C) จำนวนมากในสายโซ่โมเลกุล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทั้งกับออกซิเจนและโอโซนโดยมีแสงแดดและความร้อนช่วยเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางขาดออก (chain scission) รวมทั้งการบวมตัวและ/หรือละลายในน้ำมันและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน โทลูอีน และเฮกเซน เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากความไม่มีขั้วของยางธรรมชาติ [6, 7] อย่างไรก็ตาม การมีพันธะคู่ช่วยให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดกระบวนการวัลคาไนเซชัน/การบ่ม (vulcanization/curing) ด้วยซัลเฟอร์ (sulfur) ที่ทำให้โมเลกุลเกิดการเชื่อมขวาง (crosslinking) เป็นโครงสร้างร่างแห 3 มิติ [1] ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์ [8]

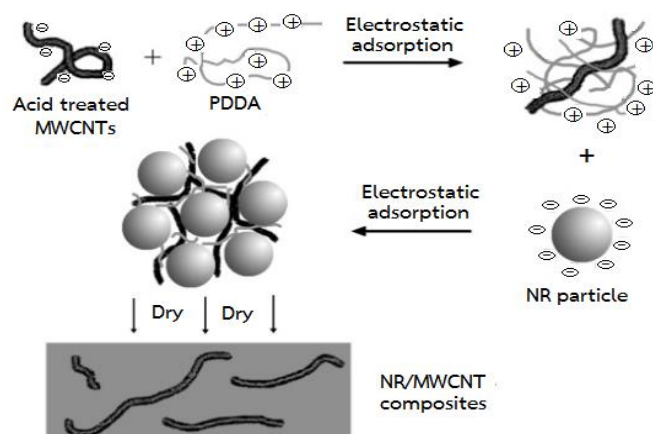
การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติเพื่อลดและแก้ไขข้อเสียต่างๆ อาจทำได้หลายวิธี ได้แก่ การเตรียมยางผสมและ/หรือคอมพอลิเมอร์ และการดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical modifications) [9, 10]

Tanrattanakul และ Petchkaew [6] ได้ทดลองเตรียมยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางคลอโรซัลโฟเนตพอลิเอทิลีน (chlorosulfonated polyethylene rubber, CSM) ด้วยเครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้งและบ่มด้วยเครื่องอัดแบบเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนผสมต่อสมบัติด้าน

ความทนแรงดึง ความทนแรงฉีกขาด ความต้านทานการอบร้อน (thermal aging) และความต้านทาน โอโซนและน้ำมัน จากการทดลอง พบว่า ยางผสมที่ใส่ยาง CSM ปริมาณ 20–30% มีความเข้ากันได้ดี กับยางธรรมชาติโดยไม่ต้องใส่สารช่วยผสม (compatibilizer) ซึ่งมีผลทำให้ความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดของยางผสมมีค่ามากกว่าของยางธรรมชาติและยาง CSM อย่างไรก็ตาม ความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดของยางผสมมีค่าลดลงตามปริมาณของยาง CSM ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ยาง CSM ยังมีความต้านทานการอบร้อนมากกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากเกิดการเชื่อมขวาง ในโมเลกุลของยาง CSM เมื่อได้รับความร้อน ขณะที่สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการขาดออก นอกจากนี้ ความต้านทานโอโซนและน้ำมันของยางผสมเพิ่มขึ้นตามปริมาณของยาง CSM ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากความมีขี้ของยาง CSM

Sae-oui และคณะ [7] ได้ทดลองเตรียมยางธรรมชาติ/ยางคลอโรพรีน/ซิลิกาคอมพอสิตด้วย เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) และบ่มยางด้วยเครื่องอัดแบบ เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนผสม ต่อสมบัติด้านความทนแรงดึง ความแข็ง และความต้านทานการอบร้อน โอโซน และน้ำมัน จากการทดลอง พบว่า ยางคลอโรพรีน/ซิลิกาคอมพอสิตมีสมบัติเชิงกล และความต้านทานการอบร้อน โอโซน และน้ำมันสูงกว่ายางธรรมชาติ/ซิลิกาคอมพอสิต เนื่องจากซิลิกาสามารถกระจายตัวในยางคลอโรพรีน ได้ดีกว่าเพราะมีอันตรกิริยา (interaction) ซึ่งกันและกัน รวมทั้งมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (crosslink density) มากกว่า ดังนั้น สมบัติเชิงกล และความต้านทานการแตกสลายด้วยความร้อน โอโซน และน้ำมันของยางธรรมชาติจึงได้รับการปรับปรุงเมื่อใส่ทั้งยางคลอโรพรีนและซิลิกา

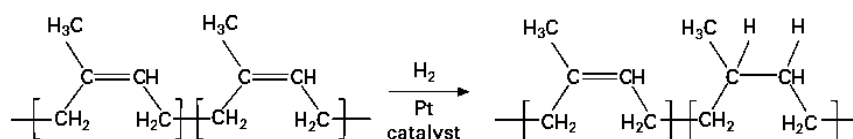
Peng และคณะ [11] ได้ทดลองเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/คาร์บอนนาโนทิวบ์ผนังหลายชั้น (multiwall carbon nanotube, MWCNT) ภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์ โดย MWCNT ได้ถูกกระทำด้วยกรดผสม ($H_2SO_4/HNO_3=3:1$ โดยปริมาตร) ตามด้วยการนำไปผสมกับพอลิไดอัลลิล-ไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (poly(diallyl dimethyl ammonium chloride), PDDA) ที่มีประจุบวกตลอดสายโซ่เพื่อให้ถูกดูดซับโดยอนุภาคของ MWCNT ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งมีผลทำให้อนุภาคยางที่มีประจุลบอยู่โดยรอบยึดติดกับอนุภาค MWCNT/PDDA เพื่อลดการเกาะกลุ่ม (aggregation) ของ MWCNT และเพิ่มประสิทธิภาพในการเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติ ผลจากการทดลอง พบว่า การใส่ MWCNT ที่ถูกดัดแปรแล้วเพียง 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีผลทำให้ความทนแรงดึงของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากการมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างยางธรรมชาติและ MWCNT



รูปที่ 2.3 การดัดแปรอนุภาคคาร์บอนนาโนทิวป์ผนังหลายชั้นเพื่อใช้เสริมแรงยางธรรมชาติ [11]

Boonmahitthisud และ Chuayjuljit [12] ได้ทดลองเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางผสม 80/20 ยางธรรมชาติ/ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (styrene butadiene rubber, SBR) ด้วย MWCNT หรือนาโนซิลิกา ($n\text{SiO}_2$) ปริมาณ 0.1–0.4 phr ร่วมกับสารบ่มอื่นๆ ภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์ จากนั้นได้ทำการหล่อ (cast) นาโนคอมพอสิตเลเท็กซ์ในแม่แบบที่ทำจากแผ่นแก้ว และบ่มที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ก่อนนำไปทำการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical properties) และเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) จากผลการทดลอง พบว่าการใส่สารตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนทั้ง 2 ชนิด แม้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย มีผลทำให้ความทนแรงดึง โมดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain, M300) สมบัติเชิงกลพลวัต และเสถียรภาพทางความร้อนได้รับการปรับปรุง แต่มีผลทำให้การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของยางผสมมีค่าลดลง นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาที่ปริมาณสารตัวเติมเสริมแรงระดับนาโนเมตรเท่าๆ กัน พบว่า MWCNT มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงมากกว่านาโนซิลิกา

Taksapattanakul และคณะ [13] ศึกษาความต้านทานโอโซนของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) โดยยางธรรมชาติได้ผ่านการเติมไฮโดรเจน/ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ประมาณ 14, 33 และ 65 โมลเปอร์เซ็นต์ (mol%) ดังแสดงปฏิกิริยาในรูปที่ 2.4 และยาง HNR ได้ถูกวัลคาไนซ์ด้วยระบบซัลเฟอร์และเพอร์ออกไซด์ จากการทดลอง พบว่า ยาง HNR มีสมบัติต้านทานความร้อนและความโอโซนสูงกว่ายางธรรมชาติอย่างเห็นได้ชัด โดยเสถียรภาพทางความร้อนและความต้านทานโอโซนเพิ่มขึ้นตามปริมาณ mol% ไฮโดรจิเนชันที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากความไม่อิ่มตัวของยางธรรมชาติลดลง

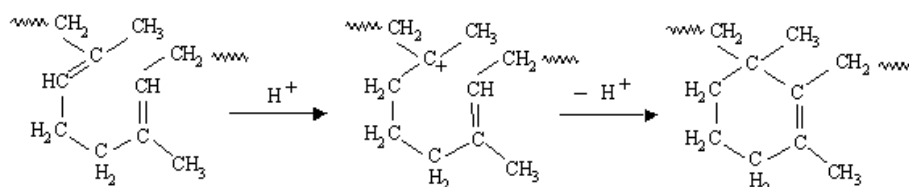


รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต [9]

Saramolee และคณะ [14] ได้สังเคราะห์และทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ได้ถูกกราฟต์ (graft) ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต (NR-g-MMA) และถูกอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized) ซึ่งยางธรรมชาติได้ถูกกราฟต์ด้วย PMMA ก่อน โดยใช้อัตราส่วน NR/MMA เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก และใช้ควิมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลีนเพนทามีนเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox initiator) จากนั้นจึงนำ NR-g-PMMA ที่เตรียมไปดัดแปรผ่านปฏิกิริยา ‘อินซิตู’ อีพ็อกซิเดชัน (*in situ* epoxidation) ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิก (performic, HCOOOH) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H₂O₂) ทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ก่อนนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) และโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (proton nuclear magnetic resonance, ¹H NMR) และสมบัติทางความร้อนถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analysis, TGA) และดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry, DSC) จากผลการทดสอบ พบว่า ยาง NR-g-PMMA ภายหลังถูกอีพ็อกซิไดซ์มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) สูงกว่ายาง NR-g-PMMA และยางธรรมชาติ โดย T_g มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ (epoxide group) ที่เพิ่มขึ้น รวมทั้งเสถียรภาพทางความร้อนและความต้านทานน้ำมันของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นหลังถูกกราฟต์ด้วย PMMA และเพิ่มมากขึ้นอีกเมื่อใส่หมู่อีพ็อกไซด์เข้าไปในโครงสร้าง โดยยางธรรมชาติที่ถูกกราฟต์ด้วย 6 mol% ของ PMMA และมีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ 30 mol% มีเสถียรภาพทางความร้อนและความต้านทานการบวมตัวมากกว่ายางธรรมชาติที่มีเพียงหมู่อีพ็อกไซด์เท่านั้นในปริมาณเท่าๆ กัน

Riyajan และคณะ [15] ได้สังเคราะห์ยางธรรมชาติไซโคลซ์ (cyclized natural rubber) จากน้ำยางธรรมชาติที่กำจัดโปรตีน (deprotenized NR) โดยใช้ไตรเมทิลไซลิลไตรฟลูออโรมีเทนซัลโฟเนต (trimethylsilyl-trifluoromethane sulfonate, TMSOTF) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ โดยภาวะที่ใช้มีผลต่อปฏิกิริยาไซโคลเซชัน (cyclization) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้พันธะไม่อิ่มตัวในยางธรรมชาติ

ลดลง และโครงสร้างของยางธรรมชาติเปลี่ยนเป็นวงแหวนดังแสดงในรูปที่ 2.4 ซึ่งยางไซโคลซ์ที่ได้มีทั้งความแข็งแรงและเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่ายางธรรมชาติทั่วไป



รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ยางธรรมชาติไซโคลซ์ [10]

Chuayjuljit และคณะ [16] ได้สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized NR, ENR) จากน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูงโดยวิธี ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชัน ด้วย HCOOH และ H₂O₂ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4, 8 และ 12 ชั่วโมง ซึ่งพบว่า ยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 20, 45 และ 60 mol% ตามลำดับ ซึ่งเรียกว่า ENR 20, ENR 45 และ ENR 60 ตามลำดับ และผลจากการตรวจสอบสมบัติของยาง ENR แสดงให้เห็นว่า T_g ของยาง ENR มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน (mol% epoxidation) ที่เพิ่มขึ้น (-38.2, -27.8 และ -19.7 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) นอกจากนี้ ยาง ENR ที่ผ่านการบ่มมีความต้านทานน้ำมันสูงกว่ายางธรรมชาติอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งยาง ENR 60 มีความต้านทานน้ำมันใกล้เคียงยางไนโตรล และมีความแข็งแรงมากที่สุด ในขณะที่ยาง ENR 20 มีความทนแรงดึงและการคืนตัวสูงกว่ายาง ENR 45 และ ENR 60

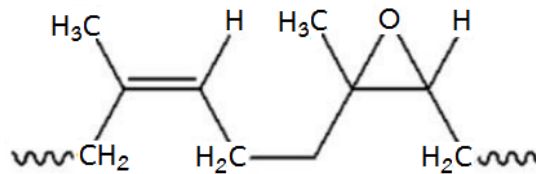
2.2 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) คือ ยางที่ได้จากการนำยางธรรมชาติมาปรับโครงสร้างโดยการตัดแปรด้วยกรดเพอร์ออกซี (peroxy acid) ได้แก่ กรดเพอร์แอสีติก (peracetic acid) และกรดเพอร์ฟอร์มิก (performic acid) โดยรูปที่ 2.6 แสดงการเกิดกรดเพอร์ฟอร์มิกจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ในขณะเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่เรียกว่าปฏิกิริยา ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชัน [14, 17] และอัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้อยู่ในช่วง 0.2–2.5



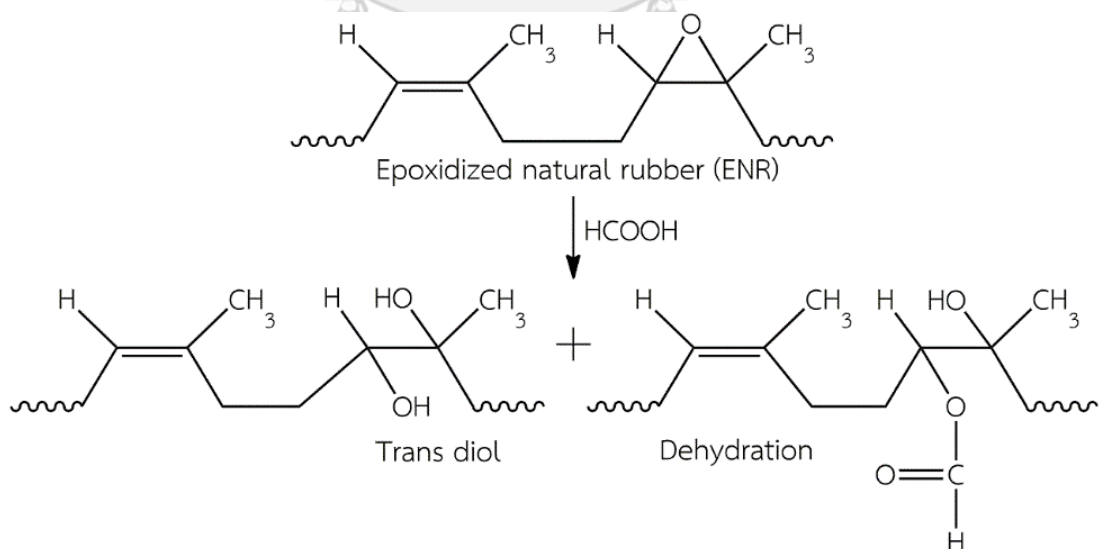
รูปที่ 2.6 การเกิดกรดเพอร์ฟอร์มิกจากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ [17]

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติเกิดที่ตำแหน่งพันธะคู่คาร์บอนที่เปลี่ยนเป็นวงแหวนออกซิเรน (oxirane ring) หรือวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide ring) อย่างสุ่ม (random) ภายในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 2.7

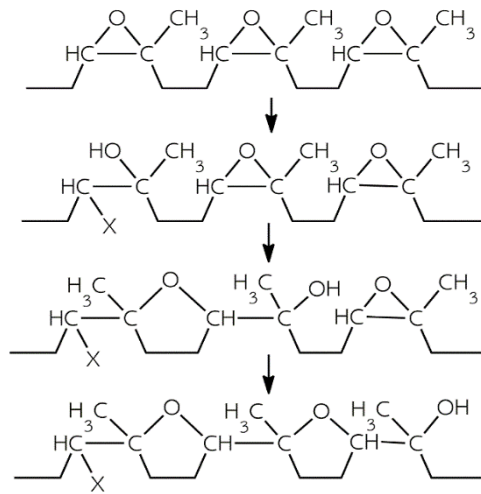


รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ [17]

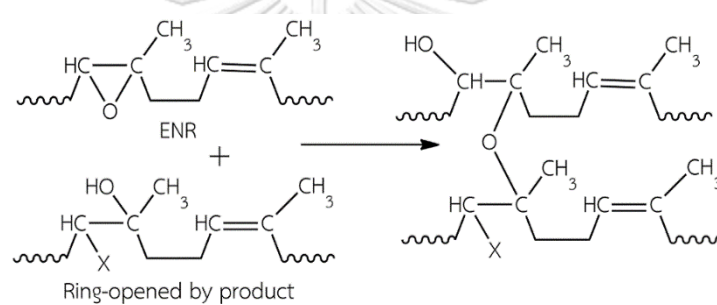
อย่างไรก็ตาม ในการสังเคราะห์ยาง ENR จำเป็นต้องควบคุมปริมาณกรดที่ใช้ อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา และอัตราเร็วของการเกิดกรดเพอร์ออกไซด์ เพราะอาจทำให้วงแหวนอีพอกไซด์เปิดออก และเปลี่ยนเป็นทรานส์ไดออล (trans diol) และเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) เปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซี (carboxy group) [18, 19] ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งเกิดในยาง ENR ที่มีหมู่อีพอกไซด์น้อยและอยู่ห่างกัน ในขณะที่ยาง ENR ที่มีหมู่อีพอกไซด์ใกล้กันหรือติดกันเพิ่มขึ้น หมู่อีพอกไซด์จะเปลี่ยนเป็นวงแหวนอีเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 และถ้าวงแหวนอีเทอร์แตกออกจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางด้วยพันธะอีเทอร์ (ether crosslink) ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.8 การเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ขณะมีหมู่อีพอกไซด์น้อยและอยู่ห่างกัน [19]



รูปที่ 2.9 การเปิดวงแหวนอีพ็อกไซด์ขณะมีหมู่อีพ็อกไซด์ใกล้เคียงกัน [19]



รูปที่ 2.10 การเชื่อมขวางด้วยพันธะอีเทอร์ [19]

ยาง ENR สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติให้อยู่ในสภาพที่เป็นได้ทั้งน้ำยางและยางแห้ง ซึ่งมีจำหน่ายในทางการค้า 3 เกรด คือ ENR 10, ENR 25 และ ENR 50 ที่มี 10, 25 และ 50 mol% epoxidation ตามลำดับ [19-21] การมีหมู่อีพ็อกไซด์ในโมเลกุลทำให้ความมีขั้วของยาง ENR เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ที่เพิ่มขึ้น [16, 17, 21] ซึ่งส่งผลให้ยางมีความต้านทานน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วเพิ่มขึ้น แต่ความต้านทานตัวทำละลายที่มีขั้วลดลง โดยยาง ENR 50 มีความต้านทานน้ำมันเทียบได้กับยางไนไตรล์ (nitrile rubber) ที่มีปริมาณไนไตรล์ระดับปานกลาง และมีการสกัดกันก๊าซใกล้เคียงกับยางบิวทิล (butyl rubber) [17] อย่างไรก็ตาม ยาง ENR ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ปริมาณสูงๆ มีผลทำให้ความสามารถในการเกิดผลึกเมื่อถูกดึงยึด (strain induced crystallization) ลดลง และความสามารถมีได้ถึงยาง ENR 50 เท่านั้น [22, 23] ดังนั้น ยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างสม่ำเสมอสามารถเกิดผลึกขณะถูกดึงยึดได้มากกว่า ทำใหยางธรรมชาติมีความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงกว่ายาง ENR แต่มีความแข็งและความต้านทานการขีดถูต่ำกว่า นอกจากนี้ หมู่อีพ็อกไซด์

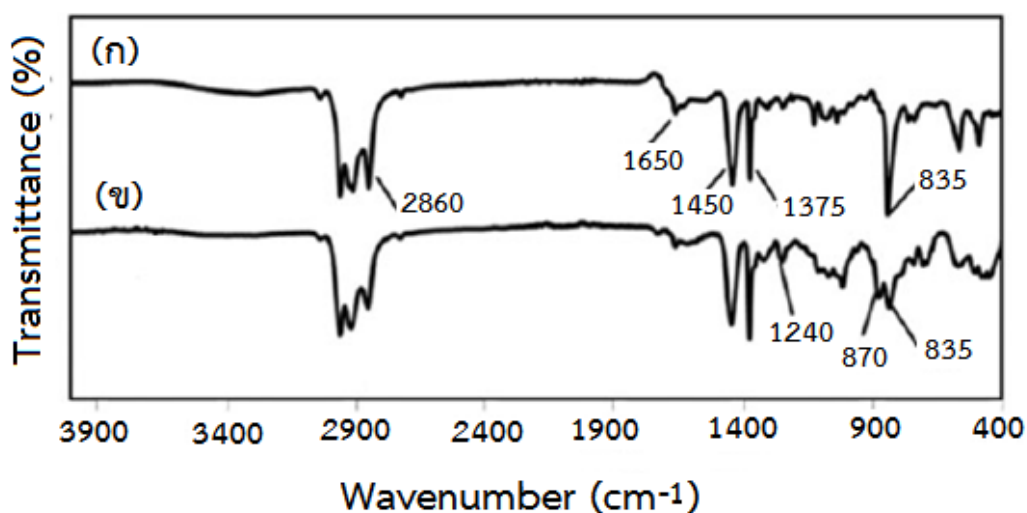
ในยาง ENR ยังมีผลทำให้ T_g เพิ่มขึ้น โดยยาง ENR 25 มี $T_g \sim -47$ องศาเซลเซียส และยาง ENR 50 มี $T_g \sim -24$ องศาเซลเซียส [20] กล่าวคือ การเกิดหมู่ไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นทุก 1 mol% บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ มีผลทำให้ T_g เพิ่มขึ้น 0.92 ถึง 1 องศาเซลเซียส [24-26] นอกจากนี้ หมู่ไฮดรอกไซด์ที่อยู่บนสายโซ่โมเลกุลอย่างสั้นของยาง ENR ยังช่วยเพิ่มความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์และสารตัวเติมเสริมแรงมีขั้ว เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปร (organo-montmorillonite, OMMT) และซิลิกา เป็นต้น [17, 27-31]

Varughese และคณะ [32] ได้ทดลองผสมพีวีซี (PVC) กับยาง ENR 50 ด้วยเทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว ซึ่งพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความเข้ากันได้ดีเนื่องจากพบ T_g แห่งเดียวเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC และ DMA รวมทั้งภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ได้แสดงสัญญาณวิทยาที่ต่อเนื่องปราศจากการแยกเฟส

Tanrattanakul และคณะ [33] ได้ทดลองปรับปรุงความเหนียวของไนลอน 6 ด้วยยาง ENR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติด้วยการผสมในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวคู่ ตามด้วยกระบวนการอัดแบบจากการทดลอง พบว่า การใส่ยางธรรมชาติหรือยาง ENR มีผลทำให้ความทนแรงดึงมีค่าลดลง แต่การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้ การใส่ยางธรรมชาติมีผลทำให้ความทนแรงกระแทกมีค่าลดลงเล็กน้อย ขณะที่การใส่ยาง ENR มีผลทำให้ความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น 6 เท่า ซึ่งอธิบายได้จากสัญญาณวิทยาที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ที่แสดงให้เห็นว่าอนุภาคขนาดใหญ่ของยางธรรมชาติทำให้เกิดการเสียหายได้เร็วกว่า โดยความทนแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง ENR ที่เพิ่มขึ้น และถึงแม้อนุภาคของยาง ENR มีขนาดเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เพิ่มขึ้น แต่ยังมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคของยางธรรมชาติ ซึ่งการปรับปรุงความเหนียวของไนลอน 6 เนื่องจากความมีขั้วของพอลิเมอร์ทั้งสองที่ทำให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงซึ่งกันและกันผ่านพันธะไฮโดรเจน

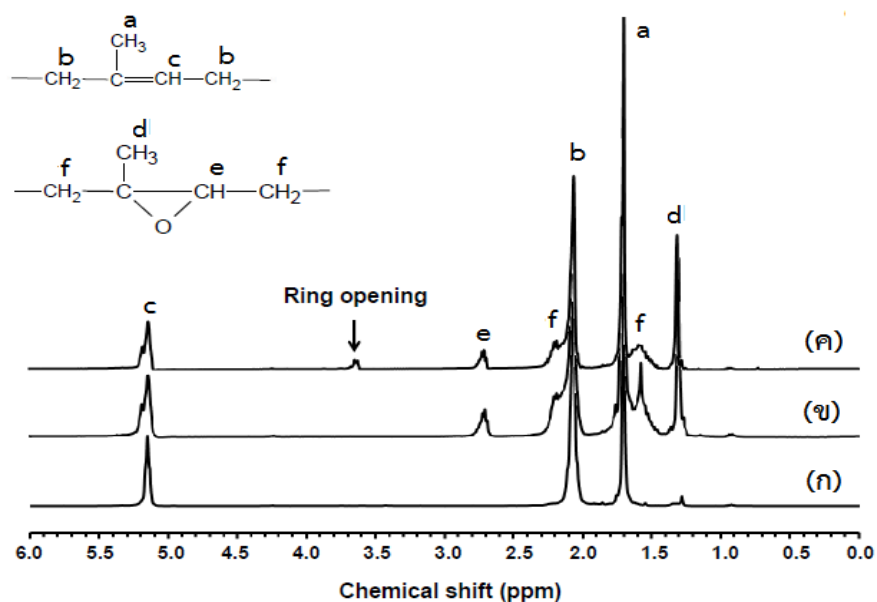
Jarntong และคณะ [31] ได้ทดลองเตรียมยาง ENR ที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์ 3 ระดับ (20, 35 และ 50 mol%) คือ ENR 20, ENR 35 และ ENR 50 ตามลำดับ แล้วนำไปเสริมแรงด้วยนาโนซิลิกา โดยทำการศึกษาผลของระดับไฮดรอกไซด์ต่อสัญญาณวิทยา สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลพลวัตของยางนาโนคอมพอสิต ผลจาก SEM พบว่า นาโนซิลิกาได้เกาะกลุ่มกัน (agglomerate) มีขนาดใหญ่กว่าในนาโนคอมพอสิตของยาง ENR ที่มีปริมาณไฮดรอกไซด์มากกว่า โดยทั้งความทนแรงดึงและมอดุลัสมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ความทนแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และมอดุลัสสะสม (storage modulus) ของนาโนคอมพอสิตที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกไซด์ระดับปานกลางมีค่าสูงที่สุด แสดงว่านาโนซิลิกาสามารถกระจายตัวในนาโนคอมพอสิตของยาง ENR 35 ได้ดีที่สุด

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพอกไซด์หรือ mol% epoxidation ของยาง ENR สามารถทำได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และ ^1H NMR นอกจากนี้ ยังอาจวิเคราะห์ได้จากการเพิ่มขึ้นของ T_g ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า สเปกตรัมของยาง ENR มีความแตกต่างจากสเปกตรัมของยางธรรมชาติ กล่าวคือ มีพีกเอกลักษณ์ของหมู่อีพอกไซด์ที่เลขคลื่น (wavenumber) 870 และ 1240 cm^{-1} เพิ่มขึ้นมาในสเปกตรัมของยาง ENR [24] ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งยืนยันโครงสร้างทางเคมีของยาง ENR นอกจากนี้ ยังสามารถคำนวณหาค่า mol% epoxidation ของยาง ENR จากอัตราส่วนของค่าดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 835 cm^{-1} (การสั่นแบบยืดของ C-H ที่อยู่บนพันธะ C=C) และ 870 (การสั่นแบบยืดของ C-H ที่อยู่บนหมู่ออกซิเรนออกซิเจน)



รูปที่ 2.11 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) ยางธรรมชาติ และ (ข) ยาง ENR [34]

อย่างไรก็ตาม ปริมาณ mol% epoxidation ของยาง ENR ที่หาได้จากเทคนิค ^1H NMR มีความใกล้เคียงและถูกต้องแม่นยำกว่าที่ได้จากเทคนิค IR โดยรูปที่ 2.12 แสดง ^1H NMR สเปกตรัมของทั้งยาง ENR และยางธรรมชาติ ตารางที่ 2.1 แสดงช่วง chemical shift ของโปรตอนตำแหน่งต่างๆ ซึ่งจากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีกของสเปกตรัมตำแหน่ง chemical shift (δ) ประมาณ 2.7 ppm (โปรตอนบริเวณหมู่อีพอกไซด์, $I_{2.7}$) และ 5.1 ppm (โปรตอนบริเวณพันธะคู่คาร์บอน, $I_{5.1}$) สามารถนำไปคำนวณหา mol% epoxidation ของยาง ENR ได้ นอกจากนี้ การปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่งประมาณ 3.7 ppm แสดงถึงโปรตอนหมู่ฟังก์ชัน -OH และ/หรือหมู่ฟูแรน (furan) ที่เกิดจากการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ในโมเลกุลของยาง ENR [15, 18, 19, 24, 26, 29, 35-37]



รูปที่ 2.12 ^1H NMR สเปกตรัมของ (ก) ยางธรรมชาติ, (ข) ยาง ENR 30 และ (ค) ยาง ENR 20 [38]

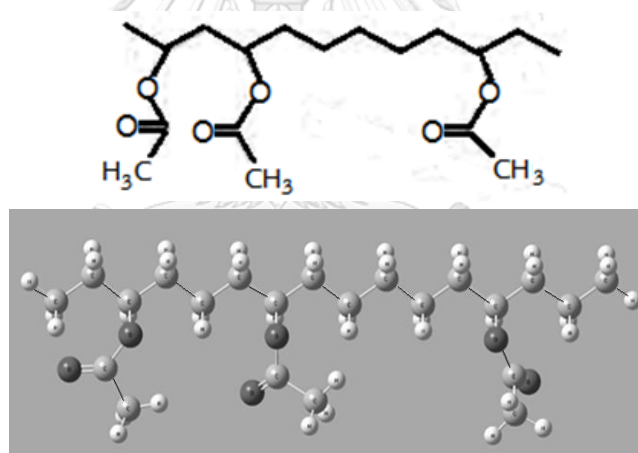
ตารางที่ 2.1 ช่วง chemical shift ของโปรตอนที่ตำแหน่งต่างๆ [39]

Abbreviation	Chemical shift range	Type of proton
a	1.88–1.39	Unsaturated methine of <i>cis</i> -1,4-polyisoprene
b	2.32–1.95	Methylene of <i>cis</i> -1,4-polyisoprene
c	5.29–4.95	Methyl of <i>cis</i> -1,4-polyisoprene
d	1.39–1.21	Methane of epoxide
e	2.85–2.58	Methyl of epoxide
–	3.74–3.52	Hydroxyl proton

2.3 ไวนิลแอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์ (Vinyl acetate-ethylene copolymer, VAE)

ไวนิลแอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์ (vinyl acetate-ethylene copolymer, VAE) อิมัลชันประกอบด้วยเอทิลีน 10–40% โดยน้ำหนัก และไวนิลแอสีเทต 90–60% โดยน้ำหนัก (ดังโครงสร้างในรูปที่ 2.13) และอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) 2 ส่วนโดยน้ำหนักต่อร้อยละของไวนิลแอสีเทตหรือมากกว่าแต่ไม่เกิน 5 ส่วน มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยไม่เกิน $0.9\ \mu\text{m}$ มีปริมาณของแข็ง 65–75% โดยน้ำหนัก และมีระดับการเกิดพอลิเมอร์ (degree of polymerization) ประมาณ 300–1000 [40, 41] ถูกผลิตขึ้นครั้งแรกจากกระบวนการเกิดโคพอลิเมอร์แบบอิมัลชันระหว่างไวนิลแอสีเทตและเอทิลีนมอนอเมอร์

เพื่อใช้ทำกาว (adhesive) ซึ่งได้รวมสมบัติของพอลิเมอร์ทั้งสองไว้ด้วยกัน โดยพอลิไวนิลแอสีเทตเป็นพอลิเมอร์แข็งมีขี้ผึ้ง และมี T_g สูง (35 องศาเซลเซียส) ในขณะที่พอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์ไม่ชอบน้ำที่มีความอ่อนนุ่ม และมี T_g ต่ำกว่ามาก (-100 องศาเซลเซียส) ซึ่งทำให้ T_g ของ VAE ลดลง และมีผลต่อการปรับเปลี่ยนสมบัติของโคพอลิเมอร์ โดยพอลิเอทิลีนทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ภายใน (internal plasticizer) ที่เพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิไวนิลแอสีเทตในโคพอลิเมอร์ ดังนั้น จึงไม่จำเป็นต้องใส่พลาสติกไซเซอร์ภายนอก (external plasticizer) ใน VAE โดยฟิล์ม VAE มีความยืดหยุ่น และไม่มีการเคลื่อนย้าย (migrate) พลาสติกไซเซอร์ออกมา [40] สามารถยึดติดกับซับสเตรต (substrate) ที่มีขี้ผึ้งมีความต้านทานความร้อนที่ดี มีความชอบน้ำสูงขึ้น และเข้ากับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ได้ดีเยี่ยม โดย VAE มี T_g อยู่ในช่วง 25 ถึง -25 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของเอทิลีนที่มีอยู่ในโคพอลิเมอร์ ปัจจุบัน VAE อิมัลชันได้ถูกใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมกาว สารเคลือบผิว (coating) และนอนวูฟเวน (nonwoven) เป็นต้น [41, 42]



รูปที่ 2.13 โครงสร้างของไวนิลแอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์ [40]

Chuayjuljit และ Piyawong [43] ได้ทดลองปรับปรุงสมบัติของ VAE ด้วยการนำไปผสมกับพอลิสไตรีนที่มีอนุภาคระดับนาโน (polystyrene nanoparticle, nPS) ที่สังเคราะห์จากกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชัน (differential microemulsion polymerization) ในระบบอิมัลชันด้วยอัตราส่วน VAE/nPS ต่างๆ (90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 โดยน้ำหนักแห้ง) ซึ่งการผสมในภาวะที่เป็นอิมัลชันช่วยให้ VAE และ nPS เข้ากันได้ดีโดยไม่เกิดการแยกเฟส จากนั้นนำอิมัลชันผสมไปขึ้นรูปให้เป็นแผ่นบางๆ ด้วยการหล่อแบบก่อนนำไปทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง สมบัติเชิงกลพลวัต และเสถียรภาพทางความร้อน จากการทดสอบ พบว่า การใส่ nPS ใน VAE มีผล

เพิ่มความทนแรงดึง (20% nPS เพิ่มมากที่สุด) ยั่งสัมมอดูลัส (30% nPS เพิ่มมากที่สุด) และเสถียรทางความร้อน (40% เพิ่มมากที่สุด) แต่การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าลดลงตามปริมาณของ nPS ที่เพิ่มขึ้น และผลจาก DMA ยืนยันว่า nPS ทำให้ VAE เมทริกซ์มีความแข็งดึงเพิ่มขึ้น

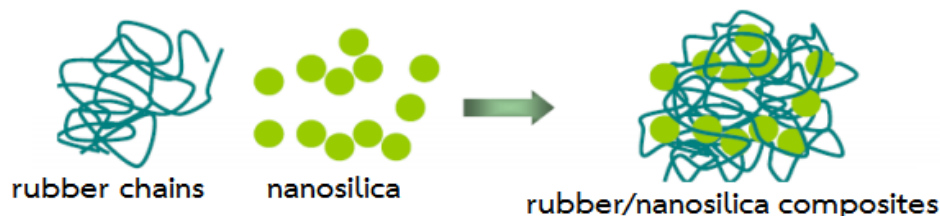
2.4 นาโนซิลิกา (Nanosilica, nSiO₂)

นาโนซิลิกา (nSiO₂) เป็นสารตัวเติมเสริมแรงอนินทรีย์ (inorganic reinforcing filler) ที่ได้ถูกนำมาใช้งานอย่างกว้างขวางในยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเมทริกซ์ อย่างไรก็ตาม นาโนซิลิกามีหมู่ ไฮดรอกซิลจำนวนมาก มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) สูงมาก รวมทั้งมีพลังงานพื้นผิว (surface energy) สูง จึงมีผลทำให้นาโนซิลิกาเข้ากับยางธรรมชาติได้ไม่ดีและเกิดการเกาะกลุ่มได้ง่าย ซึ่งการปรับปรุงการกระจายตัวและเพิ่มประสิทธิภาพการเสริมแรงของนาโนซิลิกาในยางธรรมชาติอาจทำได้โดยการใช้สารคู่ควบซิลิโคน (silane coupling agent) ปรับสมบัติพื้นผิวของนาโนซิลิกาจากอนินทรีย์เป็นอินทรีย์ (organic) นอกจากนี้ การใส่สารคู่ควบอาจทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น พันธะคู่ หมู่เมอร์แคปโต (mercapto groups) หมู่เอมีน (amine groups) หมู่อีพอกซี และอื่นๆ ซึ่งสามารถยึดหมู่ฟังก์ชันของสารแอนติออกซิแดนต์ไว้บนผิวของนาโนซิลิกาไม่ให้เคลื่อนย้ายออกไปได้และยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางอีกด้วย [35] อย่างไรก็ตาม การมีหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวช่วยให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและพอลิเมอร์มีขั้วผ่านพันธะไฮโดรเจน [44]

โดยทั่วไปอนุภาคนาโนซิลิกามีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียดที่มีความหนาแน่น 2.4 g/cm³ มีมวลโมเลกุล 59.96 g/mol มีจุดหลอมเหลว 1600 องศาเซลเซียส และจุดเดือด 2230 องศาเซลเซียส สามารถใช้เป็นสารเติมแต่ง (additive) ในยางและพลาสติก และใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงให้กับคอนกรีตและวัสดุเชิงประกอบที่ใช้ในงานก่อสร้าง นอกจากนี้ การที่นาโนซิลิกามีเสถียรภาพสูง และไม่เป็นพิษ จึงสามารถใช้ได้ในทางการแพทย์ [45]

Ahmed [46] ได้ศึกษาผลของการใช้นาโนซิลิกาเป็นตัวเติมปริมาณต่างๆ (0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 10, 20, 30 และ 40 phr) ต่อสมบัติเชิงกลของยาง SBR ได้แก่ ความทนแรงดึง อีลาสติคมอดูลัส ความแข็ง การขัดถู ความล้า (fatigue) และความทนแรงฉีกขาด ผลจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการใส่นาโนซิลิกาปริมาณเล็กน้อย (0.1–1 phr) ทำให้สมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตเพิ่มขึ้น ซึ่งการใส่นาโนซิลิกา 1 phr ทำให้มีความทนแรงดึง มอดูลัส ความทนแรงฉีกขาด ความต้านทานความล้า ความแข็ง และความต้านทานการขัดถูสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกาปริมาณเล็กน้อย

สามารถกระจายตัวระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางได้ง่ายกว่าทำให้ได้โครงสร้างที่แข็ง (rigid structure) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งทำให้การยืดตัว ณ จุดขาดลดลง เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกาขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มปริมาณของนาโนซิลิกา (3–40 phr) กลับมีผลทำให้ทั้งความทนแรงดึง มอดูลัส ความทนแรงฉีกขาด ความต้านทานความล้า และความต้านทานการขัดถูมีค่าลดลงตามปริมาณนาโนซิลิกาที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเกาะกลุ่มของอนุภาคที่ทำให้กระจายตัวได้ไม่สม่ำเสมอในเมทริกซ์ของยาง ซึ่งทำให้พันธะที่ยึดระหว่างสายโซ่ลดลง หากแต่มีผลทำให้ความแข็งแรงและการยืดตัว ณ จุดขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคนาโนซิลิกาที่เกาะกลุ่มกันอยู่บริเวณผิวของนาโนคอมพอสิตขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ยางทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ขณะที่การยืดตัว ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากสายโซ่สามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้น



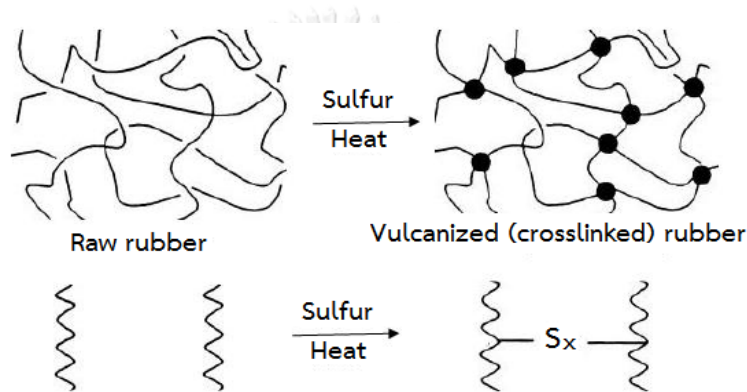
รูปที่ 2.14 การกระจายตัวของนาโนซิลิการะหว่างโมเลกุลของยาง [47]

Eyssa และคณะ [48] ได้ทำการทดลองเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางไนไตรล์ (NBR) ด้วยนาโนซิลิกาปริมาณต่างๆ (5–20 phr) ซึ่งความมีขั้วของยาง NBR ทำให้มีความต้านทานน้ำมันและตัวทำลายได้ดี อย่างไรก็ตาม ยาง NBR ที่ไม่ได้ใส่ตัวเติมใดๆ มีความทนแรงดึงต่ำ (ไม่มีการเกิดผลึกขณะถูกดึงยืด) ซึ่งสามารถถูกเสริมแรงด้วยนาโนซิลิกาและตัวเติมอื่นๆ โดยพบว่า ยาง NBR มีอันตรกิริยากับนาโนซิลิกาได้สูงที่สุดผ่านพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ –CN และหมู่ซิลานอล ซึ่งสัณฐานวิทยาของนาโนคอมพอสิตแสดงการกระจายที่ดีของนาโนซิลิกาในเมทริกซ์ของยาง NBR รวมทั้งการเกาะกลุ่มที่มีขนาดขึ้นกับปริมาณนาโนซิลิกา และจากการทดลอง พบว่า ความทนแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของนาโนซิลิกาเพิ่มถึง 1.5 phr

2.5 กระบวนการวัลคาไนเซชัน (Vulcanization process)

การวัลคาไนซ์/การบ่ม (curing) ยาง หมายถึง การเติมสารเคมีต่างๆ ที่ทำให้ยางเกิดการเชื่อมขวางเป็นร่างแห 3 มิติ ยางที่ได้เรียกว่า ‘ยางคงรูป’ ซึ่งยางที่ผ่านการบ่มมีความยืดหยุ่นสูงและมีสมบัติที่เสถียรและไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก โดยปริมาณสารเคมีที่ใช้มีหน่วยเป็น phr ซึ่งเป็นวิธีที่

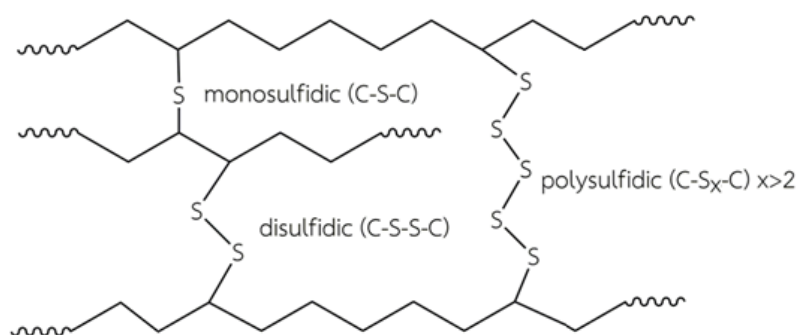
สะดวกต่อการเปรียบเทียบระหว่างสูตรยางมากกว่าสูตรที่ใช้สัดส่วนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) ซึ่งระบบการบ่มด้วยซัลเฟอร์ (รูปที่ 2.15) เป็นระบบที่ใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง มากกว่าระบบที่ใช้สารเคมีอื่นๆ เช่น เพอร์ออกไซด์ โลหะออกไซด์ เรซิน และยูรีเทน เป็นต้น [1, 5] เนื่องจากเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็ว และยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี ซึ่งสามารถใช้ได้กับยางทุกชนิดที่มีพันธะคู่คาร์บอนอยู่ในโมเลกุล เช่น ยางธรรมชาติ ยาง SBR ยางบิวทาไดอีน ยางไนไตรล์ ยางบิวทิล และยาง ENR เป็นต้น หากแต่ไม่สามารถใช้กับยางที่ไม่มีพันธะคู่คาร์บอนภายในโมเลกุล เช่น ยางซิลิโคน และยาง EPDM เป็นต้น



รูปที่ 2.15 กลไกการวัลคาไนซ์ยางด้วยซัลเฟอร์ [49]

ระบบการบ่มด้วยซัลเฟอร์ที่มีการใช้สารบ่มเร่ง (accelerator) จะมีผลต่อการเสื่อมสภาพและสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ยาง ทั้งนี้ขึ้นกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวางและรูปแบบของการเชื่อมขวางว่าเป็นแบบโมโนซัลฟิดิก (monosulfidic), ไดซัลฟิดิก (disulfidic) หรือพอลิซัลฟิดิก (polysulfidic) ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งอาจบ่มด้วยระบบดั้งเดิม (conventional system, CV) ระบบประสิทธิภาพ (efficient system, EV) และระบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient system, semi-EV) โดยจำแนกตามอัตราส่วนซัลเฟอร์/สารบ่มเร่ง (phr/phr) ซึ่งระบบ CV ใช้ซัลเฟอร์ > สารบ่มเร่ง, ระบบ EV ใช้สารบ่มเร่ง > ซัลเฟอร์ และระบบ semi-EV ใช้ปริมาณซัลเฟอร์ใกล้เคียงกับสารบ่มเร่ง ซึ่งแต่ละระบบจะมีผลต่อรูปแบบของการเชื่อมขวาง กล่าวคือ ระบบ CV เกิดการเชื่อมขวางเป็นแบบพอลิซัลฟิดิกได้มากกว่ารูปแบบอื่น และระบบ EV เกิดการเชื่อมขวางแบบโมโนซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิกได้มากกว่า ขณะที่ semi-EV มีสัดส่วนโมโนซัลฟิดิก, ไดซัลฟิดิก และพอลิซัลฟิดิกปริมาณใกล้เคียงกัน [50] โดยระดับของสารบ่มเร่งและซัลเฟอร์ รวมทั้งอัตราส่วนของ

สารบ่มเร่ง/ซัลเฟอร์ที่ใช้ในระบบ CV, semi-EV และ EV ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.2 นอกจากนี้โครงสร้างและสมบัติของยางที่บ่มด้วยระบบ CV, semi-EV และ EV ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.16 รูปแบบการเชื่อมขวางแบบโมโนซัลฟิดิก, ไดซัลฟิดิก และพอลิซัลฟิดิก [51]

ตารางที่ 2.2 ระดับของสารบ่มเร่งและซัลเฟอร์ และอัตราส่วนของสารบ่มเร่ง/ซัลเฟอร์ที่ใช้ในระบบ CV, semi-EV และ EV [49]

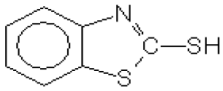
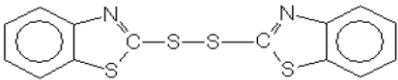
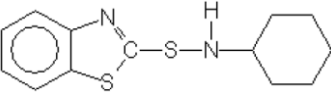
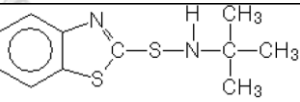
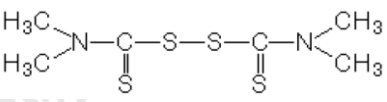
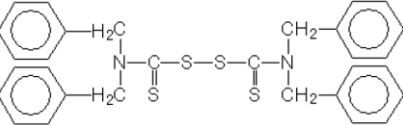
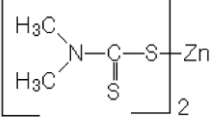
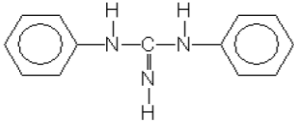
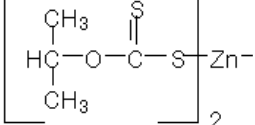
ระบบ	ซัลเฟอร์ (S, phr)	สารบ่มเร่ง (A, phr)	A/S
CV	2.0–3.5	0.4–1.2	0.1–0.6
Semi-EV	1.0–1.7	1.2–2.4	0.7–2.5
EV	0.4–0.8	2.0–5.0	2.5–12

ตารางที่ 2.3 โครงสร้างและสมบัติของยางที่บ่มด้วยระบบ CV, semi-EV และ EV [49]

โครงสร้าง/สมบัติ	ระบบ		
	CV	Semi-EV	EV
Poly- and disulfidic crosslink (%)	95	50	20
Monosulfidic crosslink (%)	5	50	80
Reversion resistance	Low	Medium	High
Heat aging resistance	Low	Medium	High
Fatigue resistance	High	Medium	Low
Heat build up	High	Medium	Low
Tear resistance	High	Medium	Low
Compression set (%)	High	Medium	Low

สารบ่มเร่ง คือ สารประกอบที่สามารถเพิ่มอัตราเร็วในกระบวนการวัลคาไนเซชัน ลดอุณหภูมิที่ใช้ และลดปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ในการกระบวนการเชื่อมขวางอีกด้วย สารบ่มเร่งบางชนิดทำหน้าที่ให้ซัลเฟอร์ (sulfur donor) ได้ด้วย ซึ่งทำให้ใช้ซัลเฟอร์ปริมาณน้อยลง มีสารเคมีจำนวนมากที่ใช้เป็นสารบ่ม อย่างไรก็ตาม มีสารบ่มประมาณ 50 ชนิด ที่ใช้ในทางการค้า โดยสารเหล่านี้สามารถจำแนกเป็น 6 กลุ่ม ได้แก่ ไทเอโซล (thiazole), ซัลฟิनाไมด์ (sulfenamide), ไทยูแรม (thiuram), ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate), กัวนิดีน (guanidine) และแซนเทต (xanthate) [2, 5, 49] ดังแสดงตัวอย่างของสารบ่มเร่งในตารางที่ 2.4

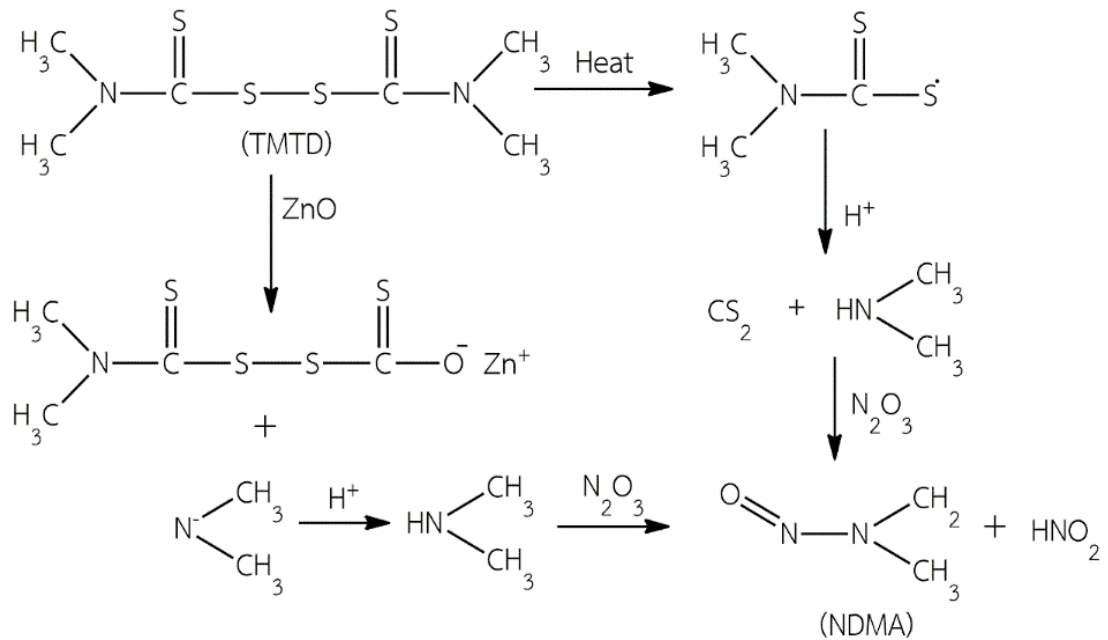
ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างสารบ่มเร่งที่ใช้ในการบ่มยางด้วยซัลเฟอร์ [49]

สารบ่มเร่ง	โครงสร้างทางเคมี
2- Mercaptobenzothiazole (MBT)	
2-2'-Dithiobis(benzothiazole) (MBTS)	
N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS)	
N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS)	
Tetramethylthiuram disulfide (TMTD)	
Tetrabenzylthiuram disulfide (TBzTD)	
Zinc dimethyldithiocarbamate (ZDMC)	
Diphenyl guanidine (DPG)	
Zinc-isopropyl xanthate (ZIX)	

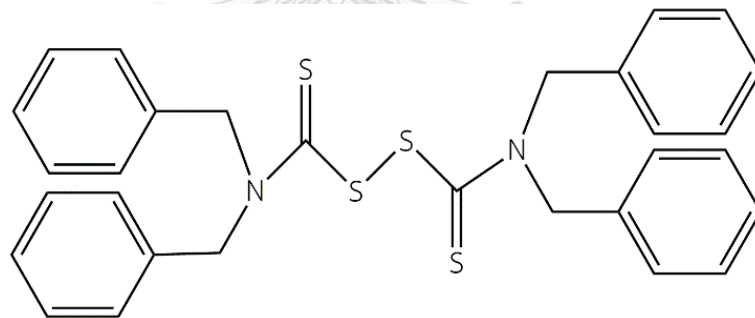
ในอุตสาหกรรมยางจำเป็นต้องเลือกใช้สารบ่มเร่งโดยพิจารณาจากปัจจัยหลายประการ ได้แก่ การละลายในยาง อุณหภูมิที่ใช้บ่ม เวลาเริ่มบ่ม (scorch time, T_{52}) เวลาการบ่ม (cure time, T_{90}) อัตราเร็วการบ่ม (cure rate) การเกิดรีเวอร์ชัน (reversion) สมบัติของผลิตภัณฑ์ยาง อันตรายจากสารเคมีที่สลายตัวออกมาจากผลิตภัณฑ์ยาง และความเสถียรของสารเคมี โดยสารบ่มเร่งไทเอโซล (เช่น MBT และ MBTS) ทำให้เวลาเริ่มบ่มสั้น และอัตราเร็วการบ่มปานกลาง ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลและความร้อนที่ดี และมีการใช้งานมากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง สารบ่มเร่งซัลฟิโนไซด์ (เช่น CBS และ TBBS) ทำให้ยางมีเวลาเริ่มบ่มยาวขึ้น แต่มีอัตราเร็วการบ่มและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูง ยางที่ได้มีทั้งความแข็งแรง ความยืดหยุ่น และความต้านทานการล้าที่ดี สารบ่มเร่งไทยูแรม (เช่น TMTD และ TBzTD) มีเวลาเริ่มบ่มนานกว่ากลุ่มไดไทโอคาร์บาเมตเล็กน้อยแต่มีอัตราเร็วการบ่มสูงมาก จุดเด่นของไทยูแรม คือ เหมาะกับการบ่มยางที่มีพันธะคู่ต่ำ รวมทั้งสามารถใช้เป็นสารสลายตัวให้ซัลเฟอร์ได้ด้วย สารบ่มเร่งไดไทโอคาร์บาเมต (ZDMC) มีเวลาเริ่มบ่มสั้น หากแต่มีอัตราเร็วการบ่มสูง (ยางที่ใช้เวลาบ่มนานเกินไปจะเสื่อมสภาพได้ง่าย) จึงสามารถบ่มได้ในเวลาอันสั้นที่อุณหภูมิต่ำ (115–120 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ ยังละลายในสารประกอบยางได้จำกัด ดังนั้น ถ้าใส่ปริมาณมากเกินไปจะมีผลทำให้เกิดฝ้า (bloom) บนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตาม สารบ่มเร่งประเภทไดไทโอคาร์บาเมต ไม่ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางเปลี่ยนสีถึงแม้สัมผัสกับแสง จึงเหมาะใช้กับผลิตภัณฑ์ด้านการแพทย์ หรือผลิตภัณฑ์ที่สัมผัสอาหาร และสารบ่มเร่งกัวนิติน (เช่น DPG) นิยมใช้คู่กับสารบ่มเร่งชนิดอื่นเพื่อให้มีผลเสริมกัน (synergistic effect) เพราะกัวนิตินเพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพในการบ่มค่อนข้างต่ำ [5, 49, 52]

สารบ่มเร่งไดไทโอคาร์บาเมตและไทยูแรมจะเปลี่ยนเป็นเอมีนทุติยภูมิ จากนั้นเกิดปฏิกิริยากับไนโตรเจนออกไซด์ในอากาศหรืออ่างเกลือ (salt bath) และเปลี่ยนเป็นไนโตรซามีนประเภท *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) ที่ได้ถูกระบุว่าเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) หรือก่อให้เกิดความผิดปกติในร่างกาย ซึ่งจะปนเปื้อนอยู่ในโรงงานอุตสาหกรรมและผลิตภัณฑ์ยาง [53-61] รูปที่ 2.17 แสดงการเกิด NDMA จากสารบ่มเร่งยาง ดังนั้น เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว จึงเริ่มมีการศึกษาเกี่ยวกับการบ่มยางโดยใช้สารบ่มเร่งชนิดปลอดสารก่อมะเร็ง เช่น เททราเบนซิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (tetrabenzylthiuram disulfide, TBzTD) ดังแสดงโครงสร้างทางเคมีในตารางที่ 2.4 และรูปที่ 2.18 ซึ่งสารบ่มเร่ง TBzTD เป็นสารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ มีน้ำหนักโมเลกุล 544.83 กรัม/โมล จึงยากต่อการสลายตัว

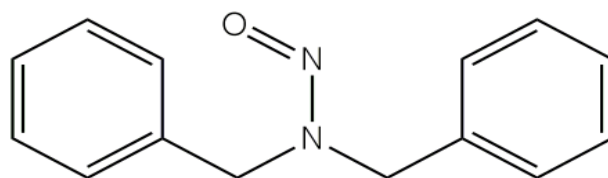
หรือระเหยออกจากผลิตภัณฑ์ยาง รวมทั้งเอมีนทุติยภูมิที่เกิดจาก TBzTD คือ *N*-nitrosodibenzylamine (NDBZA) ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ที่จัดว่าไม่ใช่สารก่อมะเร็ง [62]



รูปที่ 2.17 การเกิดไนโตรซามีนจากสารบ่มเร่งยาง [59]



รูปที่ 2.18 โครงสร้างทางเคมีของสารบ่มเร่ง TBzTD [60]



รูปที่ 2.19 โครงสร้างทางเคมีของไนโตรซามีน NDBZA ที่เกิดจาก TBzTD [61]

Chandra และคณะ [62] ศึกษาการบ่มด้วยซัลเฟอร์ (0.5 phr) ร่วมกับสารบ่มเร่ง (3–6 phr) แบบคู่ ระหว่าง CBS, MBT และ MBTS และกลุ่มไทยูแรม (MPTD, TBzTD และ TMTD) พบว่า ระบบ MBTS/ไทยูแรม มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางและมอดุลัสก่อนอบร้อนสูงที่สุด ในขณะที่ CBS/ไทยูแรมมีเวลาเริ่มบ่มช้ากว่าแต่บ่มเสร็จเร็วกว่า รวมทั้งมีความทนแรงดึงและการยืดตัว ณ จุดขาดสูงที่สุด ทั้งนี้หากพิจารณาในกลุ่มไทยูแรม การใช้สารบ่มเร่งแบบคู่กับ TBzTD (CBS/TBzTD และ MBTS/TBzTD) พบว่า มีเปอร์เซ็นต์การคงสมบัติหลังการอบร้อนมากกว่าไทยูแรมชนิดอื่นๆ (MPTD และ TMTD) อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาจากความหนืด มอดุลัส และสมบัติด้านความทนแรงดึงก่อนอบร้อน พบว่า การใช้ MPTD และ TBzTD มีค่าต่ำกว่า TMTD แต่มีความปลอดภัยต่อการเกิดสารก่อมะเร็งมากกว่า TMTD

Datta และคณะ [63] ได้ทดลองใช้สารบ่มเร่งซัลฟิโนไมด์/เทตระเบนซิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (CBS/TBzTD) ในการบ่มยางธรรมชาติเพื่อให้ได้โครงสร้างร่างแหที่สมดุลและหลีกเลี่ยงการใช้สารบ่มเร่ง TMTD ที่ปลดปล่อยสาร NDMA ด้วยการใช้ TBzTD ที่ปลดปล่อยสาร NDBzA ร่วมกับการใช้สารบ่มเร่ง CBS (0.6/0.1 และ 0.6/0.2 (phr/phr) CBS/TBzTD) และใช้ซัลเฟอร์ปริมาณ 2.3 phr คงที่จากการทดลอง พบว่า การใช้สารบ่มเร่ง CBS/TBzTD ทำให้ T_{S2} และ T_{90} สั้นกว่าการใช้แต่ CBS ล้วน แต่ยาวนานกว่าที่ใช้สารบ่มเร่ง CBS/TMTD รวมทั้งมีอัตราการบ่มเร็วกว่าการใช้สารบ่มเร่ง CBS เพียงอย่างเดียวและช้ากว่าใช้สารบ่มเร่ง CBS/TMTD เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนผสมเดียวกัน นอกจากนี้ ยังมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ($M_H - M_L$) มากกว่าที่ใช้สารบ่มเร่ง CBS อย่างเดียว และน้อยกว่าเล็กน้อยเมื่อใช้สารบ่มเร่ง CBS/TMTD ที่อัตราส่วนผสมเดียวกัน และผลจากการทดสอบสมบัติเชิงกล (ความแข็ง, ความทนแรงดึง, M100, M300, การยืดตัว ณ จุดขาด และความต้านทานการสึกหรอ) พบว่า ยางธรรมชาติที่บ่มด้วยสารบ่มเร่ง CBS/TBzTD และ CBS/TMTD มีสมบัติเชิงกลไม่แตกต่างกันมากนัก หากแต่มากกว่าที่ใช้สารบ่มเร่ง CBS ล้วน นอกจากนี้ พบว่า ยางธรรมชาติที่บ่มด้วยสารบ่มเร่ง CBS/TBzTD มีการกระจายของการเชื่อมขวางแบบโมโนซัลฟิดิกและพอลิซัลฟิดิกที่สมดุล

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. น้ำยางธรรมชาติเข้มข้นแอมโมเนียสูง (high ammonia concentrated natural rubber (HA-NR) latex) จากการยางแห่งประเทศไทย (Rubber Authority of Thailand)
2. กรดฟอร์มิก (formic acid, HCOOH) 98% เกรดวิเคราะห์ (analytical grade) ยี่ห้อ Fisher Chemical (USA) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด มายไซเนส (Myscience)
3. ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H₂O₂) 35% เกรดห้องปฏิบัติการ (laboratory grade) ยี่ห้อ Chem-supply (Australia) จากบริษัทอาร์ซีไอ แล็บสแกน (RCI Labscan)
4. เทอร์ริก 16 เอ (Terric 16A) เข้มข้น 10 wt % จากการยางแห่งประเทศไทย
5. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate, Na₂CO₃) จากศึกษาภัณฑ์พาณิชย์ องค์การค้าของสำนักงานคณะกรรมการส่งเสริมสวัสดิการและสวัสดิภาพครูและบุคลากรทางการศึกษา
6. เมทานอล (methanol) 95% จากบริษัทอาร์ซีไอ แล็บสแกน
7. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด กิจไพบูลย์เคมี (Kij Paiboon Chemical)
8. กรดสเตียริก (stearic acid) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด กิจไพบูลย์เคมี
9. เทตระเบนซิลไทยูรัมไดซัลไฟด์ (tetrabenzylthiuram disulfide, TBzTD) 97.4% เกรด Perkacit TBzTD PDR-D (Italy) จากบริษัทเบ็นไมเยอร์เคมีคอล (ที) จำกัด (Behn Meyer Chemicals (T))
10. ซัลเฟอร์ (sulfur) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด กิจไพบูลย์เคมี
11. ไวนิลแอสีเทต-เอทิลีนโคพอลิเมอร์ (vinyl acetate-ethylene copolymer, VAE) อิมัลชัน 55% เกรด DA-102H มีหมู่แอสีเทต 70% โดยน้ำหนัก จากบริษัทสตาร์เทคเคมีคอลอินดัสเทรียล จำกัด (Star Tech Chemical Industrial)
12. นาโนซิลิกา (nanosilica, nSiO₂) มีพื้นที่ผิว 175-225 m²/g (BET) และความบริสุทธิ์ 99.8% ของบริษัท Sigma-Aldrich (USA) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด เอ.ซี.เอส. ซีนอน (A.C.S. Xenon)
13. วัลทามอล (vultamol) จากการยางแห่งประเทศไทย
14. เบนโทไนต์ (bentonite) จากการยางแห่งประเทศไทย

15. น้ำมันทดสอบมาตรฐาน IRM Oil 901 และ IRM Oil 903 จากบริษัทเคมีคอล อินโนเวชัน (Chemical Innovation)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้สังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์อย่างธรรมชาติอิพ็อกซีไดซ์ (ENR)

1. เครื่องกวนสารให้ความร้อน (hot plate magnetic stirrer) ของบริษัท IKA (Germany) รุ่น C-MAG HS 7 พร้อมแท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic stirrer bar)
2. ปีกเกอร์ (beaker)
3. ตู้อบ (oven) ของบริษัท Memmert (Germany) รุ่น Universal Oven UN55
4. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) ของบริษัท ThermoFisher Scientific รุ่น Nicolet 6700 (USA) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (proton nuclear magnetic resonance spectrometer, ^1H NMR) ของบริษัท Bruker รุ่น Avance III HD 500MHz (Germany) ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
6. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น DSC 1 STAR^c System ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) ของบริษัท FEI TECNAI (Netherlands) รุ่น T20 G2 หน่วยสังเคราะห์ภาพระดับนาโน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือเตรียมนาโนซิลิกาดีสเพอร์ชัน

1. เครื่องชั่งน้ำหนักระบบดิจิทัล
2. หม้อบดและลูกบดอะลูมินา (ball mill and alumina ball)
3. รางบดและเครื่องควบคุม

3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือผสมสารเคมีสำหรับการบ่มยาง

1. เครื่องบดผสมระบบปิด (internal mixer) ของบริษัท Chareon TUT (Thailand) รุ่น MX500-D75L90 ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two roll mill) ของบริษัท Lab Tech Engineering (Thailand) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.4 อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์พฤติกรรมกรรมการบ่มยาง

1. เครื่องชั่งน้ำหนักระบบดิจิทัล
2. เครื่องวัดพฤติกรรมกรรมการบ่ม (moving die rheometer, MDR) จากห้างหุ้นส่วนจำกัด ซีจี เอ็นจิเนียริง (CG Engineering Ltd.) ยี่ห้อ Techpro รุ่น A0225-rheo TECH MD+ (USA) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.5 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมยางผสมและนาโนคอมพอลิต

1. ภาชนะสแตนเลส
2. เครื่องกวนเชิงกลความเร็วสูง (high speed mechanical stirrer)
3. ตู้อบ

3.2.6 อุปกรณ์และเครื่องมือขึ้นรูปชิ้นทดสอบ

1. แม่พิมพ์สแตนเลส (stainless mold)
2. เครื่องอัดแบบ (compression molding machine) ของบริษัท Lab Tech Engineering ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
3. เครื่องตัดระบบไฮดรอลิก (hydraulic cutting machine) รุ่น SDAP-100N ของบริษัท Intro Enterprise Company (USA) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2.7 อุปกรณ์และเครื่องทดสอบสมบัติชิ้นทดสอบ

1. เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) ของบริษัท Instron รุ่น 5843 ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ตู้อบลมร้อน (hot air oven) ยี่ห้อ Memmert รุ่น Universal hot air oven UF55 (force air circulation) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analyzer, DMA) ของบริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/SDTA851^e (Switzerland) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
4. เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analyzer, TGA) บริษัท Mettler Toledo รุ่น TGA/DSC 2 STAR^e system (Switzerland) ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
5. ภาชนะบรรจุน้ำมันควบคุมอุณหภูมิด้วยระบบไฟฟ้า การยางแห่งประเทศไทย
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ยี่ห้อ Jeol (Japan) รุ่น JSM-6480LV คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3 การดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์ยาง ENR

ตารางที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบและปริมาณของสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ยาง ENR จาก HA-NR latex ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชัน (*in situ* epoxidation)

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบและปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์ยาง ENR

สารเคมี	สูตรที่						
	1	2	3	4	5	6	7
HA-NR (g)	113.3	113.3	113.3	113.3	113.3	113.3	113.3
น้ำกลั่น (g)	226.7	226.7	226.7	226.7	226.7	226.7	226.7
Terric 16A (g)	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4	20.4
HCOOH (mol/g)	0.75/35.2	0.75/35.2	0.75/35.2	0.75/35.2	0.25/11.7	0.50/23.5	1/46.9
H ₂ O ₂ (mol/g)	0.25/24.3	0.50/48.6	0.75/72.9	1/97	0.75/72.9	0.75/72.9	0.75/72.9



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์ยาง ENR

การสังเคราะห์ยาง ENR ทำโดยนำน้ำยาง HA-NR มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นในบีกเกอร์ จนความเข้มข้นลดเหลือ 20% จากนั้นเติม Terric 16A ปริมาณ 3 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเนื้ออย่างร้อยละ (parts by weight per hundred of rubber, phr) ในน้ำยางที่ได้เจือจางแล้ว โดยใช้เครื่องกวนสารให้ความร้อนปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กที่ความเร็ว 100 รอบ/นาที (รูปที่ 3.1) เป็นเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อป้องกันการจับตัวของเนื้อยาง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของน้ำยางผสมจนถึง 40 องศาเซลเซียส จึงค่อยๆ หยด HCOOH ลงในน้ำยางผสมตามปริมาณที่กำหนดในตารางที่ 3.1 ภายในเวลา 10–15 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิของน้ำยางอีกครั้งจนถึง 50 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 10 นาที จากนั้นจึงหยด H_2O_2 ในน้ำยางผสมตามปริมาณที่กำหนดในตารางที่ 3.1 ภายในเวลา 5–10 นาที และเมื่อใส่สารเคมีครบแล้ว จึงเริ่มจับเวลาที่ยางธรรมชาติเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส คงที่จนสิ้นสุดปฏิกิริยา ภายใต้การปั่นกวนอย่างต่อเนื่องที่ความเร็วรอบ 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ทำการเก็บตัวอย่างน้ำยางปริมาณ 20 มิลลิลิตร ทุก 4, 6, 8 และ 10 ชั่วโมง เพื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์ต่อไป (หมายเหตุ: นำน้ำยางตัวอย่างมาทำให้แห้งโดยการนำไปตากตะกอนด้วยเมทานอลปริมาณมากเกินพอ แล้วรีดให้เป็นชั้นบางๆ และล้างด้วยน้ำสะอาด จากนั้นนำชิ้นยางที่ล้างสะอาดแล้วไปแช่ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (10 wt%) เป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำให้ยางมีสภาพเป็นกลาง จากนั้นจึงนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง)

3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์และวิเคราะห์หาโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน (mol% epoxidation)

3.3.2.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)

โดยนำเลเท็กซ์ของยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR (mode attenuated total reflectance, ATR) (รูปที่ 3.2) ในช่วงเลขคลื่น 4000–400 cm^{-1} โดยตั้งขึ้นยางให้บางและวางบนแท่นอุปกรณ์ก่อนทำการวิเคราะห์ จากนั้นคำนวณหาพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมที่เลขคลื่น 835 และ 870 cm^{-1} เพื่อใช้คำนวณหาปริมาณ mol% epoxidation จากสมการที่ 3.1 [24]

$$\text{Mol \% epoxidation} = [A_{870}/(A_{870} + A_{835})] \times 100 \quad (3.1)$$

โดย A_{870} คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1}

A_{835} คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835 cm^{-1}



รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

3.3.2.2 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^1H NMR)

โดยนำเลเท็กซ์ของยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้ไปทำการละลายในสารละลายคลอโรฟอร์ม-ดีวติเตรียมก่อนการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ^1H NMR (รูปที่ 3.3) โดยใช้ความถี่ 500 MHz ในช่วง 0–6 ppm จากนั้นอินทิเกรตสเปกตรัมที่ได้ที่ตำแหน่ง 5.14 ppm และ 2.7 ppm เพื่อคำนวณหา mol% epoxidation จากสมการที่ 3.2 [17, 35-37]

$$\text{Mol\% epoxidation} = [A_{2.7}/(A_{2.7} + A_{5.14})] \times 100 \quad (3.2)$$

โดย $I_{2.7}$ คือ อินทิเกรตที่ตำแหน่ง 2.7 ppm

$I_{5.14}$ คือ อินทิเกรตที่ตำแหน่ง 5.14 ppm



รูปที่ 3.3 เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์

3.3.2.3 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC)

นำยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ด้วยเครื่อง DSC (รูปที่ 3.4 (ก)) เพื่อคำนวณหา mol% epoxidation ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดหมู่อีพอกไซด์ทุก 1 โมลเปอร์เซ็นต์ บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ มีผลทำให้ T_g ของยาง ENR เพิ่มขึ้น 0.92 องศาเซลเซียส จาก T_g ของยางธรรมชาติ [21, 25] ซึ่งการวิเคราะห์ทำโดยนำชิ้นยาง 10–15 มิลลิกรัม ใส่ลงในถ้วยอะลูมิเนียมขนาด 40 μl ที่มีฝาปิด (รูปที่ 3.4 (ข)) และทดสอบภายใต้ภาวะของแก๊สไนโตรเจน (N_2) ที่มีอัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที ด้วยอัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที ดังขั้นตอนต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 เพิ่มอุณหภูมิจาก -80 องศาเซลเซียส ถึง 50 องศาเซลเซียส

ขั้นตอนที่ 2 คงอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

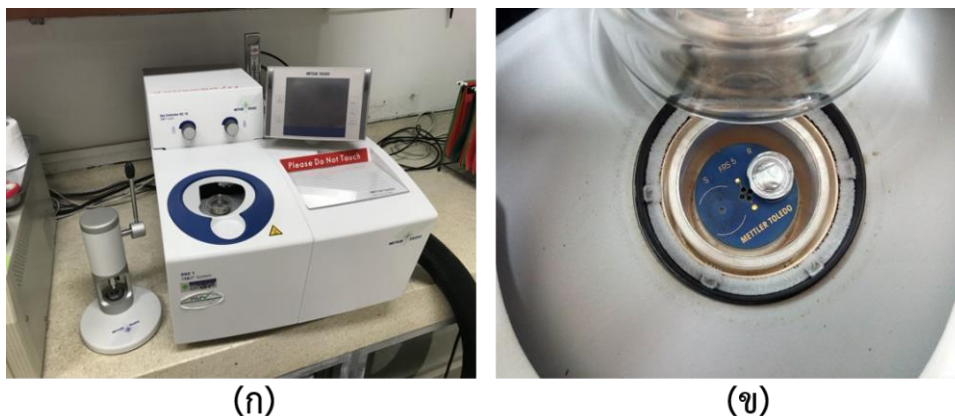
ขั้นตอนที่ 3 ลดอุณหภูมิจาก 50 องศาเซลเซียส ถึง -80 องศาเซลเซียส

ขั้นตอนที่ 4 คงอุณหภูมิที่ -80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นตอนที่ 5 เพิ่มอุณหภูมิจาก -80 องศาเซลเซียส ถึง 50 องศาเซลเซียส

3.3.3 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคยาง

นำเลเท็กซ์ของ HA-NR และยาง ENR ที่เตรียมได้ไปเจือจางด้วยน้ำกลั่น จากนั้นทำการย้อม (stain) ด้วยไอของสารละลายออสเมียมเตทรอไซด์ (osmium tetroxide, OsO_4) ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ (w/v) ก่อนนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วย TEM (รูปที่ 3.5) ภายใต้แรงดันไฟฟ้า 120 kV



รูปที่ 3.4 (ก) เครื่องตีฟเฟอเรนเซียสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ และ (ข) ถ้วยอะลูมิเนียมบรรจุสารพร้อมฝาปิด



รูปที่ 3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

3.4 การเตรียมนาโนซิลิกาดีสเพอร์สชัน

ก่อนนำ $n\text{SiO}_2$ ไปทำการผสมกับยางจำเป็นต้องเตรียมให้อยู่ในรูปของสารดีสเพอร์สชัน (dispersion) ทั้งนี้เพื่อลดการเกาะกลุ่ม (agglomerate) ของอนุภาค $n\text{SiO}_2$, การฟุ้งกระจาย และพลังงานในการผสม โดยนำ $n\text{SiO}_2$ (2%, 10 กรัม), วัลทามอล (2%, 10 กรัม), เบนโทไนต์ (1%, 5 กรัม) และน้ำกลั่น (95%, 475 กรัม) ใส่ในหม้อบดรูปทรงกระบอกกลม (รูปที่ 3.6) ที่มีขนาดบรรจุ 1.5 กิโลกรัม โดยการใส่ลูกบดอะลูมินาปริมาณ 3 ใน 4 ส่วน ของหม้อบด แล้วนำไปหมุนกลิ้งบนรางเป็นเวลา 72 ชั่วโมง (หมายเหตุ: วัลทามอลและเบนโทไนต์ทำหน้าที่เป็นสารช่วยกระจายตัว)



รูปที่ 3.6 หม้อบดขณะหมุนบนราง

3.5 การเตรียมยางผสมและนาโนคอมพอสิต

ตารางที่ 3.2 แสดงองค์ประกอบและปริมาณของยางและสารเคมีที่ใช้ในการบ่มยาง 3 ระบบ คือ ระบบดั้งเดิม (conventional system, CV), ระบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient system, semi-EV) และระบบประสิทธิภาพ (efficient system, EV)

ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบและปริมาณของยางและสารเคมีที่ใช้บ่มยางด้วยระบบต่างๆ

สารประกอบยาง	ระบบ	NR (%)	ENR (%)	VAE (%)	nSiO ₂ (phr)	ZnO (phr)	Stearic acid (phr)	TBzTD (phr)	Sulfur (phr)
NR	EV	100	-	-	-	5	2	6	0.5
ENR 40	CV	-	100	-	-	5	2	0.6	2.5
	Semi-EV	-	100	-	-	5	2	1	2
	EV	-	100	-	-	5	2	6	0.5
ENR 40/nSiO ₂	EV	-	100	-	1, 2, 3	5	2	6	0.5
ENR 40/VAE	CV	-	80	20	-	5	2	0.6	2.5
	Semi-EV	-	80	20	-	5	2	1	2
	EV	-	80	20	-	5	2	6	0.5
ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	-	80	20	2	5	2	0.6	2.5
	Semi-EV	-	80	20	2	5	2	1	2
	EV	-	80	20	2	5	2	6	0.5

การเตรียมยางผสมและนาโนคอมพอสิตกระทำโดยนำ ENR เลเท็กซ์ที่สังเคราะห์ได้ไปผสมกับ VAE อิมัลชันและ $n\text{SiO}_2$ ดิสเพอร์ชัน (ตามอัตราส่วนที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.2) ในภาชนะสแตนเลสที่ อุณหภูมิห้อง โดยใช้เครื่องปั่นกวนเชิงกลความเร็วสูงที่ความเร็วรอบ 150 รอบ/นาที เป็นเวลา 15 นาที (รูปที่ 3.7) จากนั้นนำยางผสมและนาโนคอมพอสิตไปตกตะกอนและทำให้แห้งด้วยวิธีเดียวกับข้อ 3.3.1 แล้วให้นำยางผสมและนาโนคอมพอสิตแห้งที่เตรียมได้ไปผสมกับสารที่ใช้ในการบ่ม (ตามอัตราส่วนใน ตารางที่ 3.2) ด้วยเครื่องผสมระบบปิด (รูปที่ 3.8) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ความเร็วรอบ ของการบดผสม 30 รอบ/นาที โดยเริ่มจากการนำยางผสมและนาโนคอมพอสิตแห้ง (300 กรัม) มาบด เป็นเวลา 3 นาที ก่อนใส่ ZnO (15 กรัม) และกรดสเตียริก (6 กรัม) แล้วบดผสมต่อไปอีก 2 นาที จึง เติมสารบ่มเร่ง TBzTD แล้วบดผสมต่ออีก 2 นาที จากนั้นเติมซิลเฟอรพร้อมบดผสมต่ออีก 2 นาที และ เมื่อบดผสมสารเคมีต่างๆ ครบแล้วให้นำยางผสมและนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ไปรีดให้เป็นแผ่นด้วย เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (รูปที่ 3.9) โดยใช้อัตราเร็วของลูกกลิ้งตัวหน้าต่อลูกกลิ้งตัวหลังเท่ากันที่ อุณหภูมิห้อง และรีดเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นจึงเก็บแผ่นยางที่เย็นแล้วไปวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม ต่อไป

หมายเหตุ: ENR เลเท็กซ์ที่ใช้ในขั้นตอนนี้ได้ถูกสังเคราะห์ในภาชนะสแตนเลส (รูปที่ 3.7) โดยใช้เครื่อง ปั่นกวนเชิงกลความเร็วสูงจากน้ำยางชัน (498.5 กรัม) น้ำกลั่น (997.5 กรัม) และ Terric 16A (89.8 กรัม) และใส่ HCOOH และ H_2O_2 ตามอัตราส่วนต่างๆ ที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 โดยใช้ภาวะในการ สังเคราะห์เช่นเดียวกับข้อ 3.3 ทั้งนี้เพื่อเพิ่มปริมาณการผลิต



รูปที่ 3.7 ภาชนะสแตนเลสและอุปกรณ์การเตรียม ENR เลเท็กซ์



รูปที่ 3.8 เครื่องบดผสมระบบปิด



รูปที่ 3.9 เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง

3.6 วิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม

นำชิ้นงานที่เตรียมได้จากข้อ 3.5 มาตัดให้ได้น้ำหนัก 4-5 กรัม จากนั้นวางชิ้นงานบนแผ่นฟิล์มพลาสติกก่อนนำไปวางในเครื่องวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม (รูปที่ 3.10) ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 นาที และจากกราฟการบ่ม (rheograph) ของยางสามารถนำไปหาค่าเวลาเริ่มบ่ม (scorch time, T_{S2}), เวลาการบ่ม (cure time, T_{90}), ทอร์คต่ำสุด (minimum torque, M_L), ทอร์คสูงสุด (maximum torque, M_H) และความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (crosslink density, $M_H - M_L$) นอกจากนี้ อัตราการบ่ม (cure rate index, CRI) คำนวณได้จากสมการที่ 3.3 [17]

$$CRI = 100 / (T_{90} - T_{S2}) \quad (3.3)$$



รูปที่ 3.10 เครื่องวิเคราะห์พฤติกรรมกรรมการบ่ม

3.7 การขึ้นรูปชิ้นทดสอบ

นำยางธรรมชาติ, ยาง ENR, ยางผสม ENR/VAE และ ENR/VAE/ nSiO_2 นาโนคอมพอสิตที่ผสมสารเคมีแล้วจากข้อ 3.5 มาอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบ (รูปที่ 3.11 (ก)) โดยใช้แม่แบบสแตนเลสขัดเงา (รูปที่ 3.11 (ข)) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 25 ปอนด์/ตารางนิ้ว (psi) ด้วยเวลาการอัด/บ่มชิ้นงานในแม่แบบตามเวลาการบ่ม (T_{90}) ที่หาได้จากการตรวจสอบตามข้อ 3.6 จากนั้นนำสารประกอบยางที่ผ่านการบ่มแล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องอย่างน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปตัดเป็นชิ้นทดสอบด้วยเครื่องตัดระบบไฮดรอลิก (รูปที่ 3.12) สำหรับทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง (ASTM D-412), ความทนแรงฉีกขาด (ASTM D-624) และความทนน้ำมัน (ASTM D-471-79)



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.11 (ก) เครื่องอัดแบบ และ (ข) แม่พิมพ์สแตนเลส



รูปที่ 3.12 เครื่องตัดระบบไฮดรอลิก

3.8 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด

3.8.1 ก่อนการอบร้อน (thermal aging)

ทำการทดสอบหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength), โมดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain, M300) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ตาม ASTM D 412 และความทนแรงฉีกขาด (tear strength) ตาม ASTM D 624 (angle die C) ของชิ้นทดสอบ ด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (รูปที่ 3.13) ด้วย load cell ขนาด 1 กิโลนิวตัน และอัตราการดึง 500 มิลลิเมตร/นาที

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULA

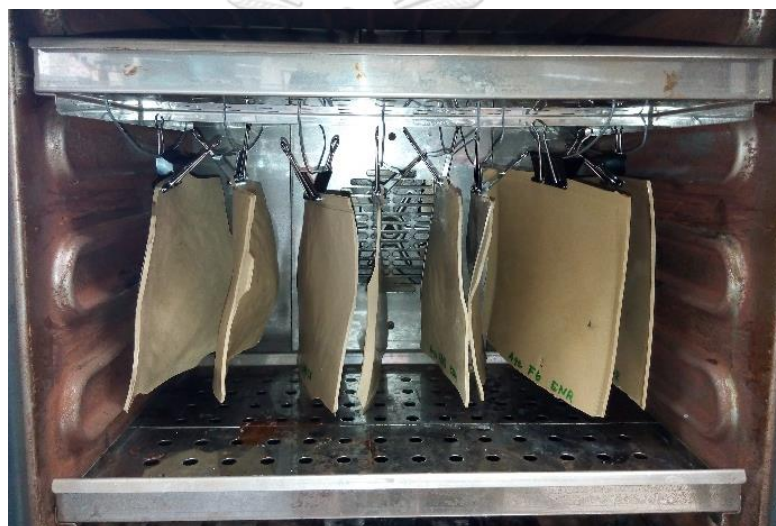


รูปที่ 3.13 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล

3.8.2 หลังการอบร้อน

โดยการนำแผ่นยางที่ได้จากข้อ 3.7 ไปอบร้อนในตู้อบลมร้อนชนิดมีพัดลม (รูปที่ 3.14) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ตาม ASTM D 573 และ เก็บชิ้นทดสอบภายหลังจากนำออกจากตู้อบแล้วเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตัดเป็นชิ้นทดสอบเพื่อหาสมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดภายใต้ภาวะของการทดสอบเช่นเดียวกับข้อ 3.8.1 แล้วคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์การคงสมบัติ (%retention) จากสมการที่ 3.4 [64]

$$\%Retention = (\text{value after aging}/\text{value before aging}) \times 100 \quad (3.4)$$



รูปที่ 3.14 แผ่นยางในตู้อบลมร้อนชนิดมีพัดลม

3.9 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต

นำชิ้นทดสอบที่ได้จากข้อ 3.7 จำนวน 2 ชิ้น (ในแต่ละการทดลอง) ขนาด 5 × 5 ตาราง-มิลลิเมตร ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (รูปที่ 3.15) ภายใต้โหมดเฉือน (shear mode) โดยใช้ความถี่ 1 Hz ในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 50 องศาเซลเซียส โดยการควบคุมความร้อน/ความเย็นด้วยไนโตรเจนเหลว และอัตราการเพิ่มความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที ตาม ASTM E1640-13



รูปที่ 3.15 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต

3.10 การวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ)

นำชิ้นทดสอบจากข้อ 3.7 น้ำหนัก 10–15 มิลลิกรัม ใส่ลงในถ้วยครุซีเบิลอะลูมินา แล้วนำไปวิเคราะห์หาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA (รูปที่ 3.16) ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 40 มิลลิลิตร/นาที ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ในช่วงอุณหภูมิ 50-1000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.16 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ)

3.11 การทดสอบความต้านทานน้ำมัน

นำชิ้นทดสอบที่ได้จากข้อ 3.7 ขนาด 1 × 2 ตารางนิ้ว ไปทดสอบหาความต้านทานน้ำมันในน้ำมันมาตรฐาน IRM 901 และ IRM 903 ซึ่งทำโดยชั่งน้ำหนักของชิ้นทดสอบในอากาศและน้ำทั้งก่อนและหลังแช่ในน้ำมันเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตร (%volume change) จากสมการที่ 3.5 ตาม ASTM D471-79

$$\text{Volume change (\%)} = [(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)] / (m_1 - m_2) \times 100 \quad (3.5)$$

โดย m_1 คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันที่ชั่งในอากาศ (กรัม)

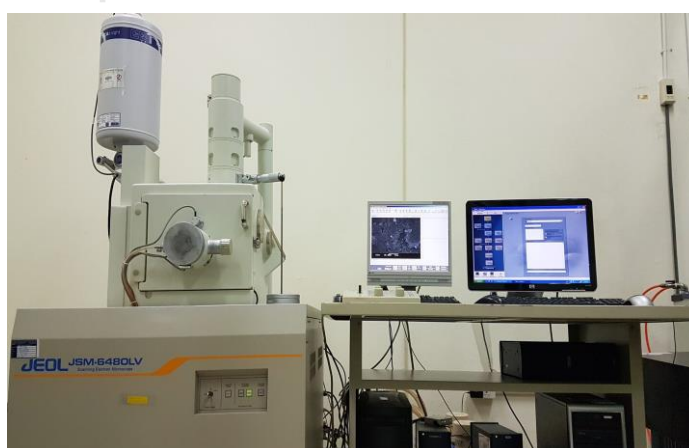
m_2 คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันที่ชั่งในน้ำ (กรัม)

m_3 คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบหลังแช่น้ำมันที่ชั่งในอากาศ (กรัม)

m_4 คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบหลังแช่น้ำมันที่ชั่งในน้ำ (กรัม)

3.12 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

โดยการตัดชิ้นทดสอบที่ได้ผ่านการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง ก่อนนำไปฉาบด้วยทอง (gold sputtering) บนผิวด้านที่ถูกตัดขาดออกจากกัน แล้วนำไปติดบนแท่นตรวจสอบด้วยเทปกาวสองหน้า จากนั้นจึงตรวจสอบสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) ด้วยเครื่อง SEM (รูปที่ 3.17) ภายใต้ระบบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง



รูปที่ 3.17 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

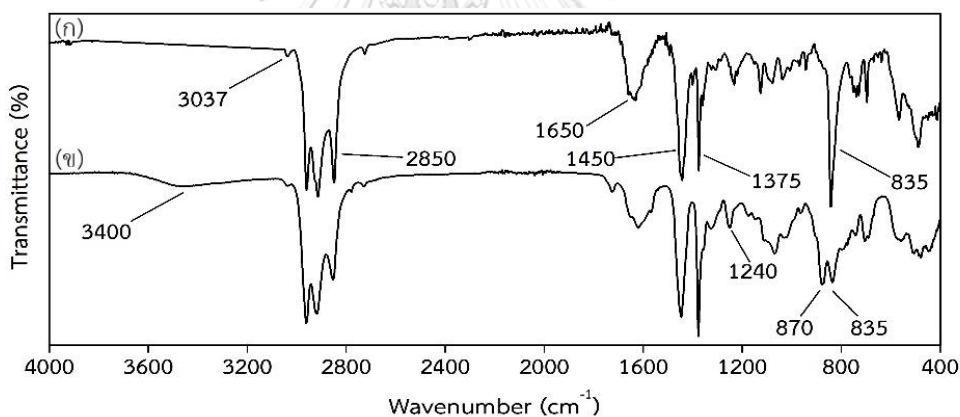
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์และการวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน (Mol% epoxidation)

4.1.1 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)

รูปที่ 4.1 แสดงตัวอย่าง FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) เปรียบเทียบกับของยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้ในช่วงเลขคลื่น 4000–400 cm^{-1} รูปที่ 4.1(ก) แสดงพีกเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติที่เลขคลื่น 3037, 2850, 1650, 1450, 1375 และ 835 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของหมู่ฟังก์ชัน (functional groups) ต่างๆ ที่แสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1(ข) พบพีกเอกลักษณ์ของยาง ENR ที่เลขคลื่น 1240 และ 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของหมู่อีพอกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ที่ไม่ปรากฏในสเปกตรัมของยางธรรมชาติ

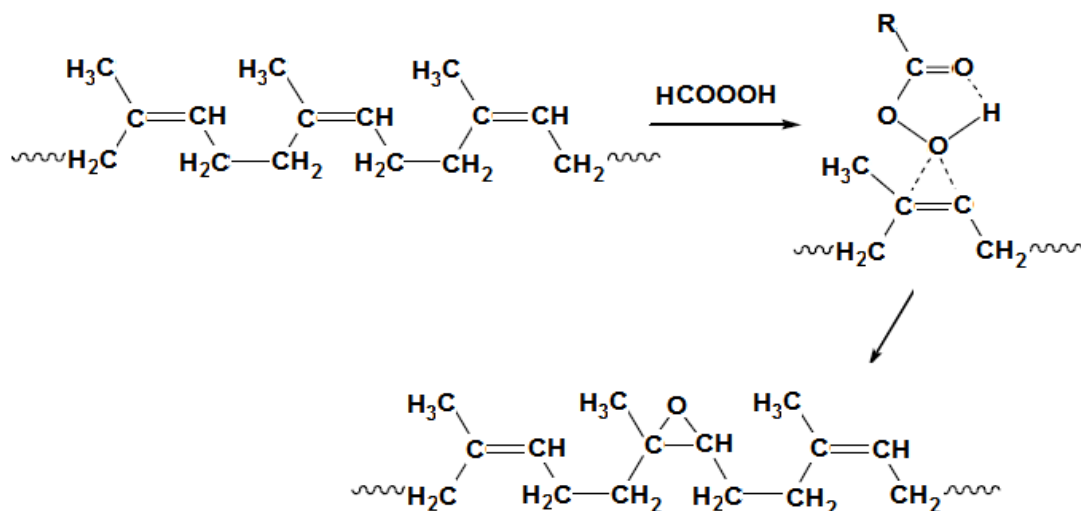


รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) NR และ (ข) ยาง ENR

ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่วิเคราะห์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี [14, 16, 18]

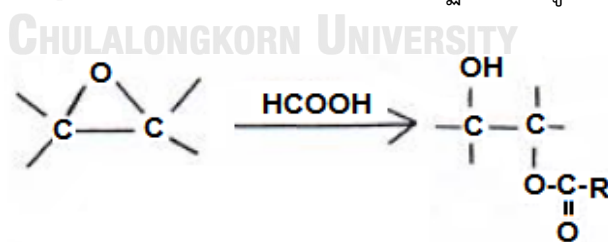
Wavenumber (cm^{-1})	Functional group	Wavenumber (cm^{-1})	Functional group
3400	-OH	3037	=C-H stretching
2850	C-H stretching of CH_3	1660	C=C stretching of CH_2
1450	C-H bending of CH_2	1376	C-H bending of CH_3
1240, 870	-C-O-C- (epoxide)	835	-C=C (cis 1,4)

FT-IR สเปกตรัม (รูปที่ 4.1) สามารถยืนยันการสังเคราะห์ยาง ENR ผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิก (HCOOOH) ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง HCOOH และ H₂O₂ ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยาแบบสุ่มกับพันธะคู่คาร์บอน (C=C) ในยางธรรมชาติเกิดเป็นหมู่อีพอกไซด์หรือวงแหวนออกซิเรน ดังแสดงปฏิกิริยาในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ยาง ENR

นอกจากนี้ ยังปรากฏพีกกว้าง (broad peak) ที่เลขคลื่น 3400 cm⁻¹ ของยาง ENR (รูปที่ 4.1(ข)) ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เกิดจากการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์บางส่วนขณะทำการสังเคราะห์ภายใต้ภาวะที่มีความเป็นกรด ดังแสดงปฏิกิริยาในรูปที่ 4.3

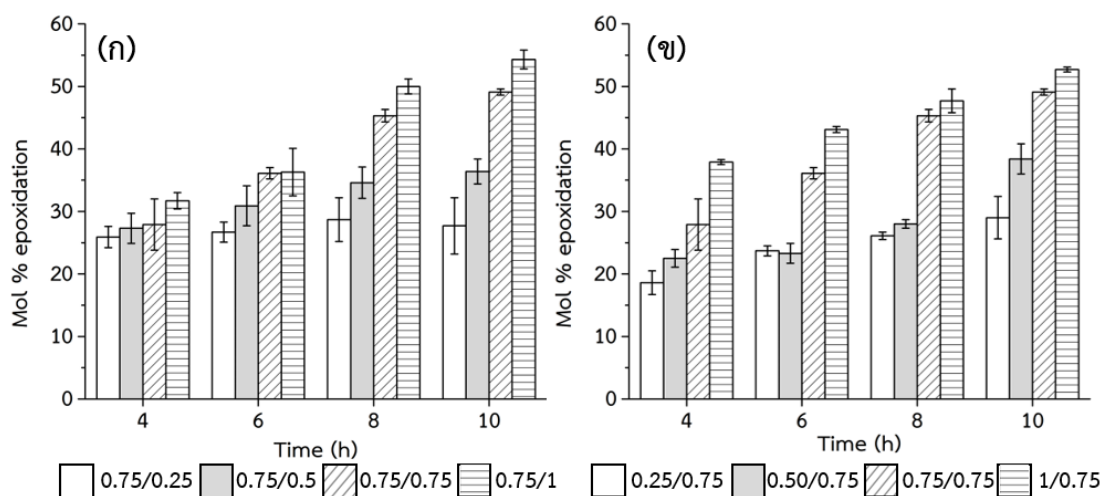


รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ในยาง ENR

ตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.4 แสดง mol% epoxidation ของยาง ENR สูตรต่างๆ ในตารางที่ 3.1 เป็นฟังก์ชันกับเวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (4, 6, 8 และ 10 ชั่วโมง) ซึ่งคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีกที่ตำแหน่ง 870 และ 835 cm⁻¹ ของยาง ENR ด้วยสมการที่ 3.1

ตารางที่ 4.2 Mol% epoxidation ของยาง ENR ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR

สูตรที่	HCOOH/H ₂ O ₂ (mol/mol)	Mol% epoxidation			
		4 h	6 h	8 h	10 h
1	0.75/0.25	25.9	26.7	28.7	27.7
2	0.75/0.50	27.3	30.9	34.6	36.4
3	0.75/0.75	27.9	36.1	45.3	49.1
4	0.75/1.0	31.7	36.3	50.0	54.3
5	0.25/0.75	18.6	23.7	26.1	29.0
6	0.50/0.75	22.5	23.3	28.0	38.4
7	1.0/0.75	37.9	43.1	47.7	52.7



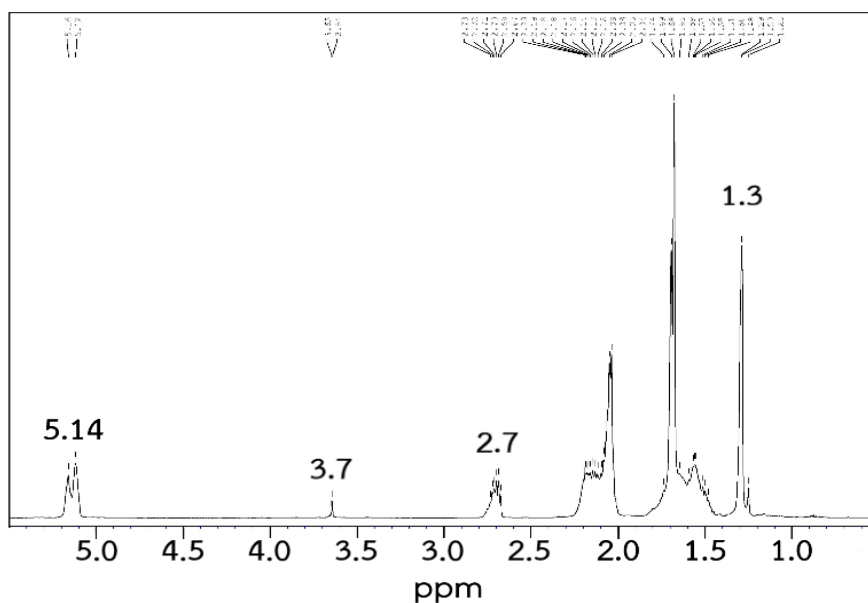
รูปที่ 4.4 Mol% epoxidation ของยาง ENR (ก) สูตรที่ 1, 2, 3 และ 4 และ (ข) สูตรที่ 3, 5, 6 และ 7

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.4 พบว่า mol% epoxidation ของยาง ENR ทุกสูตรมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก HCOOH มีเวลาเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติได้เพิ่มมากขึ้น โดยรูปที่ 4.4(ก) แสดง mol% epoxidation ของยาง ENR สูตรที่ 1-4 ซึ่งใช้อัตราส่วนของ HCOOH/H₂O₂ = 0.75/x (x = 0.25, 0.5, 0.75 และ 1) และพบว่า mol% epoxidation ของยาง ENR มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ H₂O₂ หรือ x ที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา

เท่าๆ กัน เพราะปริมาณของ H_2O_2 ที่เพิ่มขึ้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ $HCOOH$ เกิดเป็น $HCOOOH$ ได้เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ mol% epoxidation ของยาง ENR มีค่ามากขึ้น และรูปที่ 4.4(ข) แสดง mol% epoxidation ของยาง ENR สูตรที่ 3, 5, 6 และ 7 ซึ่งใช้อัตราส่วนของ $HCOOH/H_2O_2 = y/0.75$ ($y = 0.25, 0.5, 0.75$ และ 1) และพบว่า mol% epoxidation ของยาง ENR มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ $HCOOH$ หรือ y ที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากเวลาการเกิดปฏิกิริยาที่เท่ากัน เนื่องจากปริมาณ $HCOOH$ ที่เพิ่มขึ้นสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ H_2O_2 ได้ $HCOOOH$ มากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ mol% epoxidation ของยาง ENR เพิ่มขึ้น

4.1.2 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (1H -NMR)

รูปที่ 4.5 แสดงตัวอย่าง 1H -NMR สเปกตรัมของยาง ENR โดยปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 2.7 และ 1.3 ppm ซึ่งเป็นของโปรตอนที่ต่อกับวงแหวนอีพอกไซด์ และโปรตอนจากหมู่เมทิลที่ต่อกับวงแหวนอีพอกไซด์ ตามลำดับ ในขณะที่พีคที่ตำแหน่ง 5.14 ppm แสดงถึงโปรตอนของโอเลฟินส์ในยางธรรมชาติที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา [15, 18, 19, 29, 35-37, 39] และผลการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง 2.7 และ 5.14 ppm สามารถคำนวณหาค่า mol% epoxidation ของยาง ENR ได้จากสมการที่ 3.2 ซึ่งผลที่ได้ยืนยันการสังเคราะห์ยาง ENR ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติจาก $HCOOOH$ ได้เช่นเดียวกัน โดยในขั้นตอนนี้ได้วิเคราะห์หาค่า mol% epoxidation เป็นฟังก์ชันกับเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เฉพาะยาง ENR สูตรที่ 7 (เนื่องจาก mol% epoxidation ที่หาได้จากเทคนิค IR มีค่าค่อนข้างสูงและใกล้เคียงกับค่าที่ต้องการ คือ ประมาณ 40%) เพื่อยืนยันปริมาณ mol% epoxidation ที่หาได้ ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค 1H -NMR มีความละเอียดและถูกต้องในการหา mol% epoxidation ของยาง ENR มากกว่าเทคนิคอื่น และจากตารางที่ 4.3 พบว่า mol% epoxidation ของยาง ENR สูตรที่ 7 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาของการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก $HCOOOH$ มีเวลาเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติได้มากขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้ พบว่า การใช้เวลาในการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง ทำให้ได้ยาง ENR ที่มี mol% epoxidation ประมาณ 39% อย่างไรก็ตาม ยังได้ใช้เทคนิค DSC เพื่อยืนยันค่า mol% epoxidation ของยาง ENR อีกครั้ง และจากรูปที่ 4.5 พบพีคเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง 3.7 ppm ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่ฟังก์ชัน $-OH$ และ/หรือหมู่ไฮโดรฟูแรนที่เกิดจากการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ ในโมเลกุลของยาง ENR [24, 65-68] โดยผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR ที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 4.5 ตัวอย่าง $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้

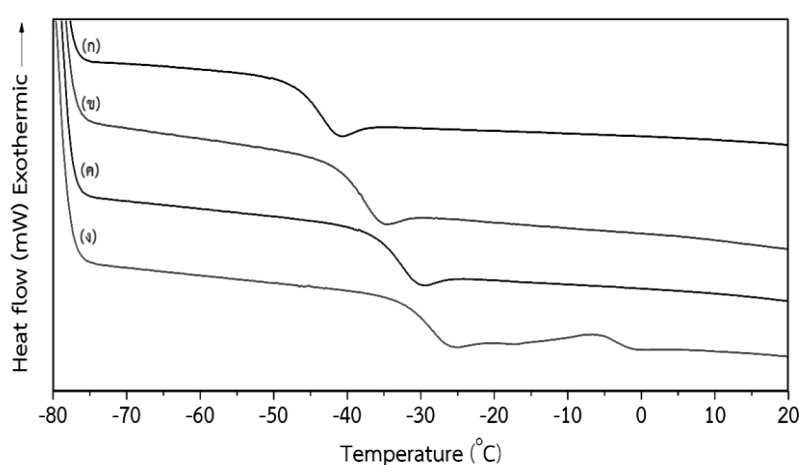
ตารางที่ 4.3 Mol% epoxidation ของยาง ENR สูตรที่ 7 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

เวลา (hour)	พื้นที่ใต้พีค		Mol% epoxidation
	$I_{2.7}$	$I_{5.14}$	
4	1.00	2.78	26.5
6	1.00	2.07	32.6
8	1.00	1.56	39.1
10	1.00	1.27	44.1

4.1.3 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC)

รูปที่ 4.6 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของยาง ENR (ที่ไม่ผ่านการบ่ม) ที่ได้จากขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (second heating scan) ของการทดสอบ โดยการหาค่า T_g ของยาง ENR สูตรที่ 7 เป็นฟังก์ชันกับเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ แล้วจึงนำไปคำนวณหาค่า mol% epoxidation ทั้งนี้เนื่องจากหมู่อีพอกไซด์เป็นหมู่ที่มีสภาพขั้วสูง จึงมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยาง ENR สูงขึ้นตามปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR ดังนั้น T_g ของยาง ENR จึงเพิ่มขึ้นตามปริมาณ mol% epoxidation ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งพบว่ายาง ENR ที่สังเคราะห์ได้มี T_g อยู่ระหว่าง -29.4 และ -44.6 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่า T_g

ของยางธรรมชาติ (-70 องศาเซลเซียส) อย่างเห็นได้ชัด (23.6–38.8 องศาเซลเซียส) โดย T_g ที่เพิ่มขึ้น ทุกๆ 0.92 องศาเซลเซียส เท่ากับยาง ENR มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้น 1 mol% ดังนั้น จึงสามารถนำค่า T_g มาวิเคราะห์หา mol% epoxidation ในโครงสร้างโมเลกุลได้ โดยตารางที่ 4.4 แสดงผลของ mol% epoxidation ที่คำนวณได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR และ $^1\text{H-NMR}$ กล่าวคือ mol% epoxidation มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ (27.6–44.2 mol%)



รูปที่ 4.6 DSC เทอร์โมแกรมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา (ก) 4, (ข) 6, (ค) 8, และ (ง) 10 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.4 T_g และ mol% epoxidation ของยาง ENR เป็นฟังก์ชันกับเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์

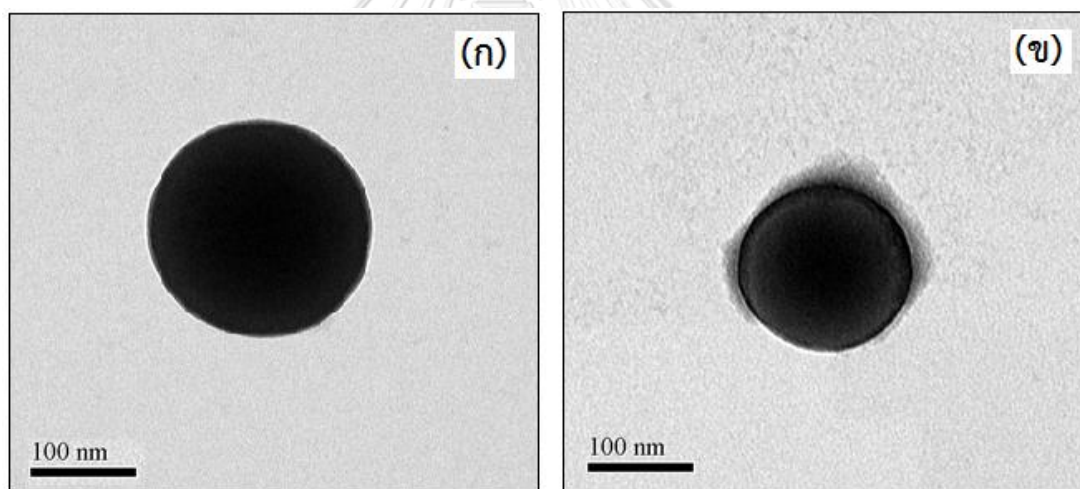
เวลา (hour)	T_g (°C)	Mol% epoxidation
4	-44.6	27.6
6	-38.2	34.6
8	-33.4	39.8
10	-29.4	44.1

ผลจากการตรวจสอบ mol% epoxidation ของยาง ENR ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคต่างๆ (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ และ DSC) ที่ได้กล่าวมาแล้ว สรุปได้ว่ายาง ENR สูตรที่ 7 ซึ่งได้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 8 ชั่วโมง ได้ถูกนำไปใช้ในงานวิจัยต่อไป เนื่องจากมีหมู่อีพอกไซด์ระดับปานกลาง ประมาณ 40 mol% (ENR 40) ซึ่งถ้ายาง ENR มี mol% epoxidation สูงเกินไปจะทำให้สมบัติ

ความยืดหยุ่นของยางเสียไปถึงแม้จะมีสมบัติความต้านทานน้ำมันที่ดี ในขณะที่ ยาง ENR ที่มี mol% epoxidation ต่ำๆ ถึงแม้สามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นของยางไว้ได้ หากแต่มีสมบัติความต้านทานน้ำมันได้ไม่ดีเท่า [16]

4.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของอนุภาคยาง

รูปที่ 4.7 แสดงสัณฐานวิทยาของอนุภาคยางที่ผ่านการตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM โดยอนุภาคของทั้งยางธรรมชาติ (รูปที่ 4.7(ก)) และยาง ENR (รูปที่ 4.7(ข)) มีลักษณะเป็นทรงกลม ซึ่งบริเวณที่เห็นเป็นสีเข้มแสดงถึงการมีพันธะ C=C อยู่หนาแน่น ส่วนบริเวณที่เห็นเป็นสีจางๆ รอบอนุภาคของยาง ENR แสดงถึงการมีพันธะ C=C ที่เบาบางกว่า [64, 69] กล่าวคือ การที่พันธะ C=C รอบอนุภาคยาง ENR มีปริมาณลดลงอาจเนื่องจากกระบวนการ ‘อินซิทธิ’ อีพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วย HCOOOH ที่เปลี่ยนพันธะ C=C ในโมเลกุลให้เป็นหมู่อีพอกไซด์ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของ (ก) ยาง NR และ (ข) ยาง ENR 40 ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค TEM (กำลังขยาย 29,000 เท่า)

4.3 การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม (cure characteristic)

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าพฤติกรรมการบ่มของสารประกอบยางในเทอมของ T_{52} , T_{90} , CRI (คำนวณจากสมการที่ 3.3), M_L , M_H และ $M_H - M_L$ และรูปที่ 4.8-4.12 แสดงกราฟการบ่มที่ตรวจสอบด้วยเครื่อง MDR รีโอมิเตอร์ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง

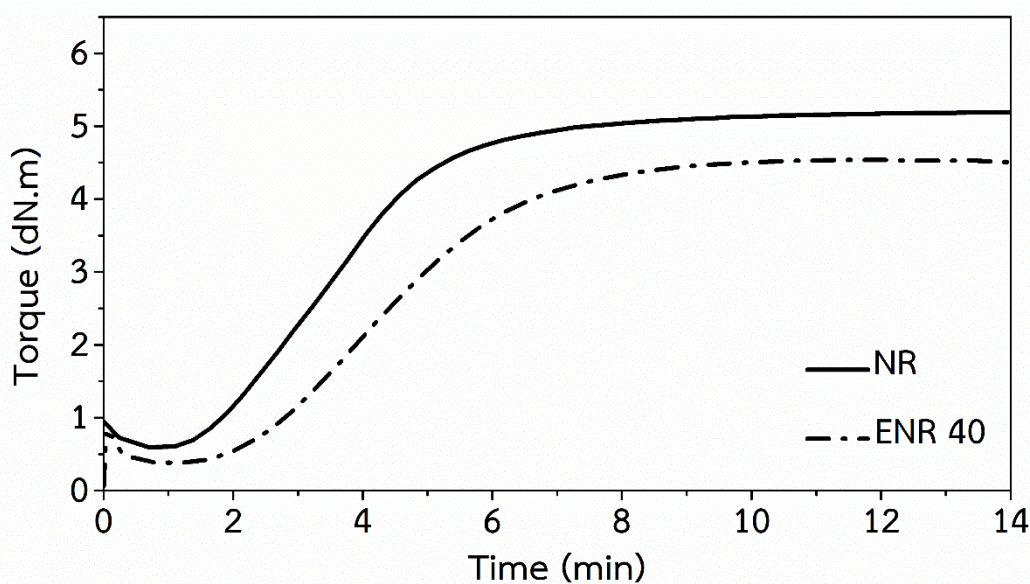
ตารางที่ 4.5 พฤติกรรมการบ่มสารประกอบยางที่ตรวจสอบด้วยเครื่อง MDR รีโอมิเตอร์

สารประกอบยาง	ระบบ	T_{S2} (min)	T_{90} (min)	CRI (min^{-1})	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	
NR	EV	3.6	6.0	41.7	0.7	5.2	4.5	
ENR 40	CV	2.1	4.5	41.7	0.5	6.7	6.2	
	semi-EV	1.9	3.3	71.4	0.5	6.1	5.6	
	EV	5.1	7.2	47.6	0.4	4.4	4.0	
ENR 40/nSiO ₂	100/1	EV	4.3	6.9	38.5	0.5	5.1	4.6
	100/2	EV	4.8	7.9	31.3	0.3	5.7	5.4
	100/3	EV	3.9	6.8	35.7	0.4	5.8	5.4
80/20 ENR 40/VAE	CV	2.4	4.8	41.7	0.9	5.6	4.7	
	semi-EV	2.3	3.5	83.3	0.8	5.0	4.2	
	EV	6.3	8.6	42.9	0.8	4.2	3.9	
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	2.6	5.4	35.3	1.0	6.8	5.8	
	semi-EV	2.5	4.1	66.7	1.2	6.2	4.9	
	EV	6.5	10.1	27.8	1.1	5.5	4.4	

4.3.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.8 พบว่า ยางธรรมชาติที่บ่มด้วยระบบ EV มีทั้ง T_{S2} และ T_{90} (3.6 และ 6 min) สั้นกว่ายาง ENR 40 ล้วน (5.1 และ 7.2 min) ที่บ่มด้วยระบบเดียวกัน ทั้งนี้เพราะยางธรรมชาติมีตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาการบ่ม (พันธะ C=C) มากกว่ายาง ENR 40 ล้วน จึงทำให้มีเวลาเริ่มต้นการบ่ม (T_{S2}) และเวลาการบ่ม (T_{90}) ที่สั้นกว่า นอกจากนี้ ปริมาณสารบ่มเร่ง TBzTD (6 phr) จำนวนมากในระบบ EV ได้ปิดบังพันธะ C=C ที่มีจำนวนน้อยกว่าในยาง ENR 40 ล้วน ขณะบ่มด้วยซัลเฟอร์ (0.5 phr) เนื่องจากโมเลกุลของสารบ่มเร่ง TBzTD ประกอบด้วยหมู่เบนซิลไทูราม (benzyl thiuram) ขนาดใหญ่ (รูปที่ 2.18) ที่ปิดบังตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง อย่างไรก็ตาม CRI ของยาง ENR 40 ล้วน (47.6 min^{-1}) มีค่าสูงกว่าของยางธรรมชาติ (41.7 min^{-1}) เนื่องจากพันธะ C=C ที่อยู่แยกกัน (isolated C=C) ในยาง ENR 40 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าพันธะ C=C ที่อยู่ต่อเนื่องในโมเลกุลของยางธรรมชาติ [70] รวมทั้งพันธะ C=C ที่

ติดกับหม้ออีพ็อกไซด์สามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชันได้เร็วกว่า [71] นอกจากนี้ ทั้ง M_L (ความหนืดของยางที่ไม่ผ่านการบ่ม), M_H (มอดุลัสของยางที่ผ่านการบ่ม) และ $M_H - M_L$ (ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง) ของยาง ENR 40 มีค่าต่ำกว่าของยางธรรมชาติ ซึ่งแสดงว่ายาง ENR 40 ล้วน ที่ไม่ผ่านการบ่มมีความหนืดต่ำกว่ายางธรรมชาติ และยาง ENR 40 ล้วน ที่ได้ผ่านการบ่มแล้ว มีมอดุลัสและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางต่ำกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งการที่ ยาง ENR 40 ล้วน ที่ไม่ได้ผ่านการบ่มมีความหนืดต่ำกว่าอาจเนื่องจากการเปิดวงแหวนอีพ็อกไซด์และการแตกสลาย (degradation) ในสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR 40 ล้วน [24, 65, 72] ระหว่างการสังเคราะห์และ/หรือการบดผสมที่อุณหภูมิสูง และการที่ยาง ENR 40 ล้วน ที่ผ่านการบ่มมีมอดุลัสและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางต่ำกว่ายางธรรมชาติ เป็นเพราะยาง ENR 40 ล้วน มีพันธะ C=C น้อยกว่ายางธรรมชาติ จึงเกิดการเชื่อมขวางน้อยกว่า

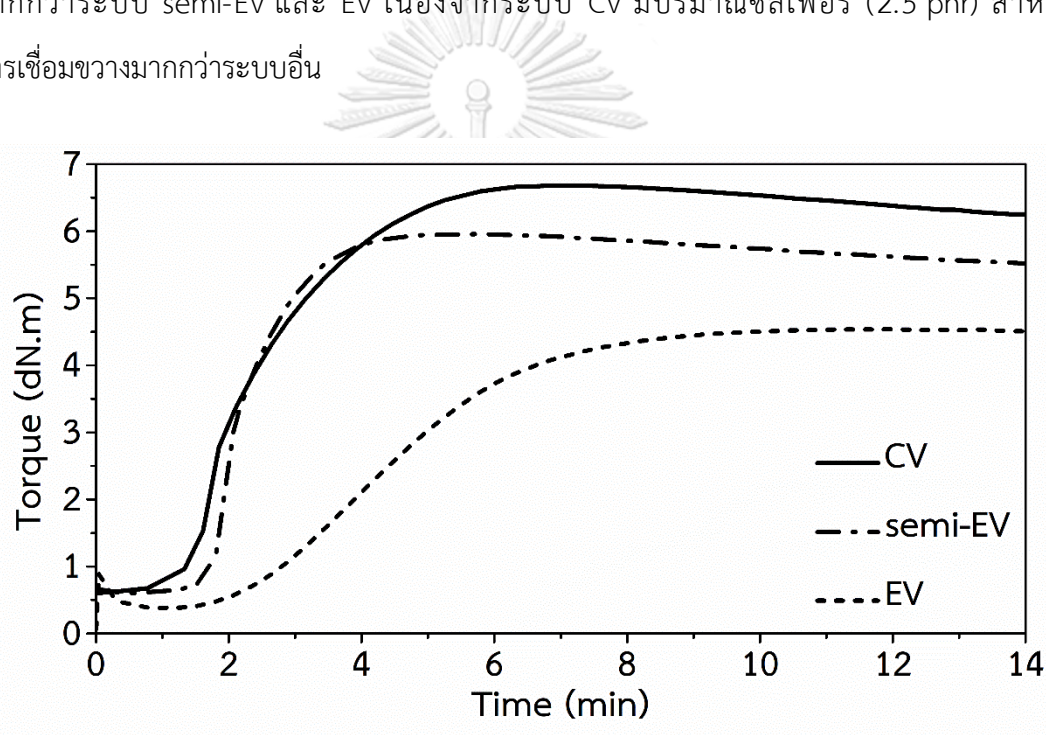


รูปที่ 4.8 พฤติกรรมการบ่มยาง NR และยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV

4.3.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.9 พบว่า ทั้ง T_{S2} และ T_{90} ของยาง ENR 40 ล้วน ในระบบ EV (5.1 และ 7.2 min) มีค่ามากที่สุด ตามด้วยระบบ CV (2.1 และ 4.5 min) และระบบ semi-EV (1.9 และ 3.3 min) ซึ่งผลที่ได้ไม่เป็นไปตามคาด เนื่องจากระบบ EV มีสารบ่มเร่งมากกว่าระบบอื่นๆ จึงน่าที่จะมี T_{S2} และ T_{90} น้อยกว่า หากแต่มีทั้ง T_{S2} และ T_{90} มากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากสาร

บ่มเร่ง TBzTD จำนวนมากได้ชัดเจนจากปฏิกิริยาการบ่ม ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม CRI ของระบบ semi-EV (71.4 min^{-1}) มีค่าสูงที่สุด เนื่องจากการมี T_{S2} และ T_{90} น้อยที่สุด ตามด้วยของระบบ EV (47.6 min^{-1}) และระบบ CV (41.7 min^{-1}) นอกจากนี้ พบว่า M_L ของยาง ENR 40 ล้วน ทุกระบบ มีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ (0.4 และ 0.5 dN.m) ซึ่งแสดงว่าระบบการบ่มไม่มีผลต่อ M_L ของยาง ENR 40 ล้วน ขณะที่ทั้ง M_H และ $M_H - M_L$ ของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV (6.7 และ 6.2 dN.m) มีค่ามากกว่าของระบบ semi-EV (6.1 และ 5.6 dN.m) และ EV (4.4 และ 4 dN.m) นั้นแสดงว่ายาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV มีมอดุลัสและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบ semi-EV และ EV เนื่องจากระบบ CV มีปริมาณซิลเฟออร์ (2.5 phr) สำหรับการเชื่อมขวางมากกว่าระบบอื่น

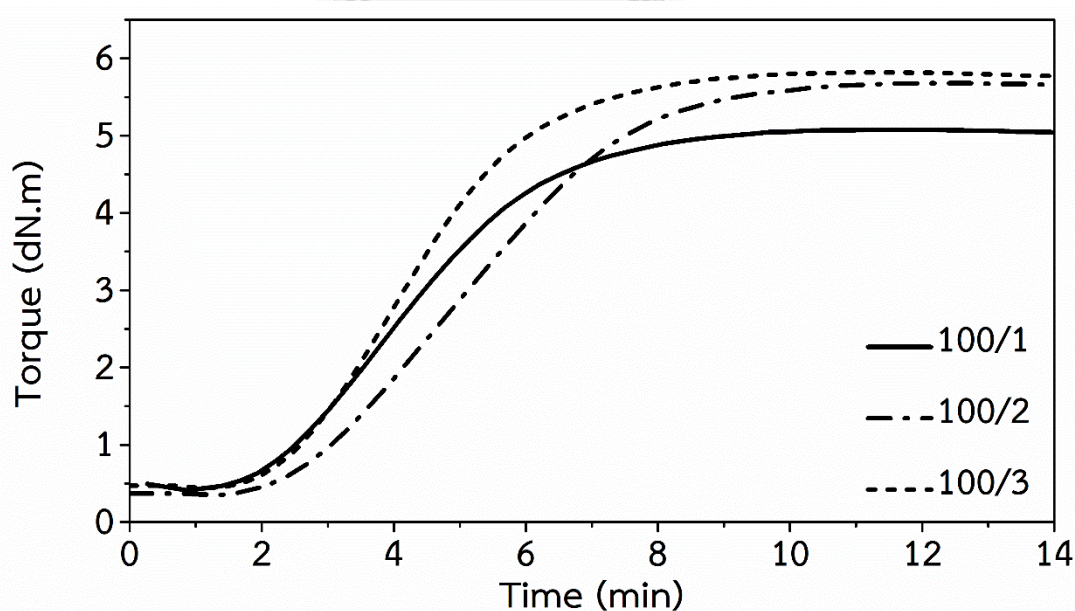


รูปที่ 4.9 พฤติกรรมการบ่มของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

4.3.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.10 พบว่า T_{S2} และ T_{90} ของยางธรรมชาติ (3.6 และ 6 min) มีค่าน้อยกว่าของนาโนคอมพอสิต (3.9–4.8 และ 6.8–7.9 min) เนื่องจากยางธรรมชาติมีตำแหน่งที่เกิดการเชื่อมขวางมากกว่ายาง ENR 40 ล้วน และเมื่อเปรียบเทียบ T_{S2} และ T_{90} ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1 phr (4.3 และ 6.9 min) กับของยาง ENR 40 ล้วน ที่ทำการบ่มด้วยระบบ EV (5.1 และ 7.2 min) พบว่า T_{S2} และ T_{90} ของนาโนคอมพอสิตมีค่าต่ำกว่า

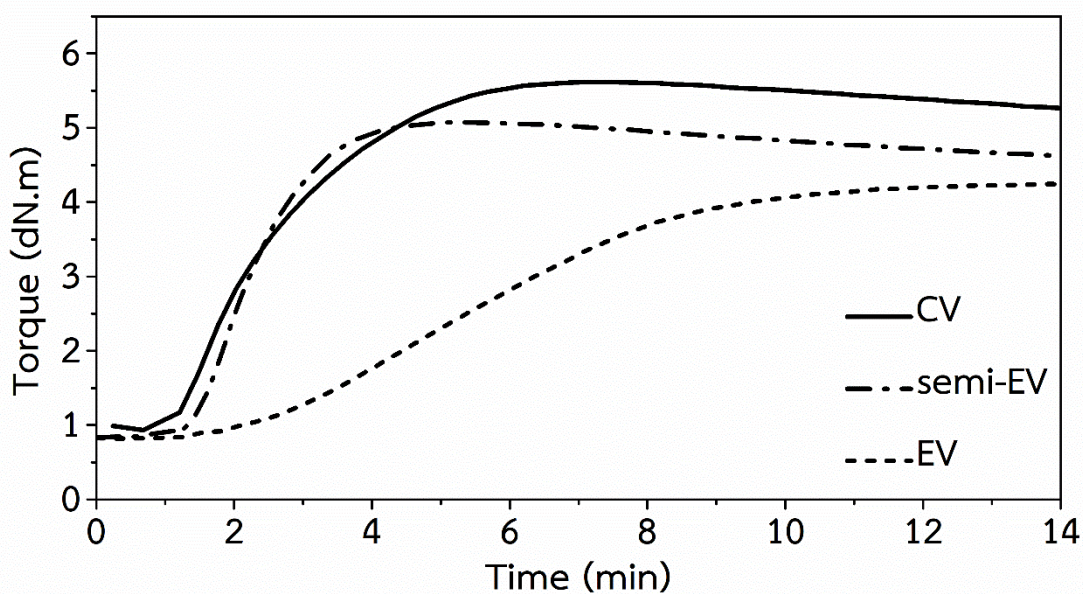
เพราะได้เกิดการเชื่อมขวางกันเอง (self crosslinking) หรือการเชื่อมขวางจากอันตรกิริยาระหว่าง หมู่อิพ็อกไซด์ในยาง ENR 40 และหมู่ $-OH$ บนผิวของ $nSiO_2$ ด้วยพันธะไฮโดรเจน นอกจากนี้ CRI ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ $nSiO_2$ ปริมาณ 1 phr (38.5 min^{-1}) มีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน (47.6 min^{-1}) แสดงถึงการมีอัตราการบ่มที่ช้ากว่า เพราะหมู่ $-OH$ บนผิวของ $nSiO_2$ ได้ดูดซับ สารบ่มเร่ง TBzTD บางส่วนเอาไว้ จึงทำให้ประสิทธิภาพของสารบ่มเร่งลดลง [29, 73] และเมื่อเพิ่ม ปริมาณ $nSiO_2$ เป็น 2 phr พบว่า T_{S2} และ T_{90} ของนาโนคอมพอสิต (4.8 และ 7.9 min) เพิ่มขึ้น ในขณะที่ CRI (31.3 min^{-1}) ลดลง เนื่องจากสารบ่มเร่ง TBzTD ได้ถูกดูดซับไว้บนผิวของ $nSiO_2$ เพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ $nSiO_2$ เพิ่มเป็น 3 phr กลับทำให้ T_{S2} และ T_{90} ของ นาโนคอมพอสิต (3.9 และ 6.8 min) ลดลง และ CRI เพิ่มขึ้น (35.7 min^{-1}) เนื่องจากการเกาะกลุ่ม (agglomeration) ของ $nSiO_2$ ในนาโนคอมพอสิต ซึ่งส่งผลให้ปริมาณหมู่ $Si-OH$ และสารบ่มเร่ง TBzTD ที่ถูกดูดซับไว้บนผิวของ $nSiO_2$ ลดลง นอกจากนี้ พบว่า M_L ของยาง ENR 40 ล้วน (0.4 dN.m) มีค่าใกล้เคียงกับของนาโนคอมพอสิตทั้งหมด ($0.3-0.5 \text{ dN.m}$) ซึ่งแสดงว่าการใส่ $nSiO_2$ ปริมาณเล็กน้อย (1–3 phr) ไม่มีผลต่อความหนืดของ ENR 40/ $nSiO_2$ นาโนคอมพอสิตที่ไม่ผ่านการบ่ม อย่างไรก็ตาม ทั้ง M_H และ M_H-M_L ของนาโนคอมพอสิต ($5.1-5.8$ และ $4.6-5.4 \text{ dN.m}$) มีค่า มากกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เนื่องจากการมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างยาง ENR 40 และ $nSiO_2$



รูปที่ 4.10 พฤติกรรมการบ่มของยาง ENR 40/ $nSiO_2$ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV

4.3.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

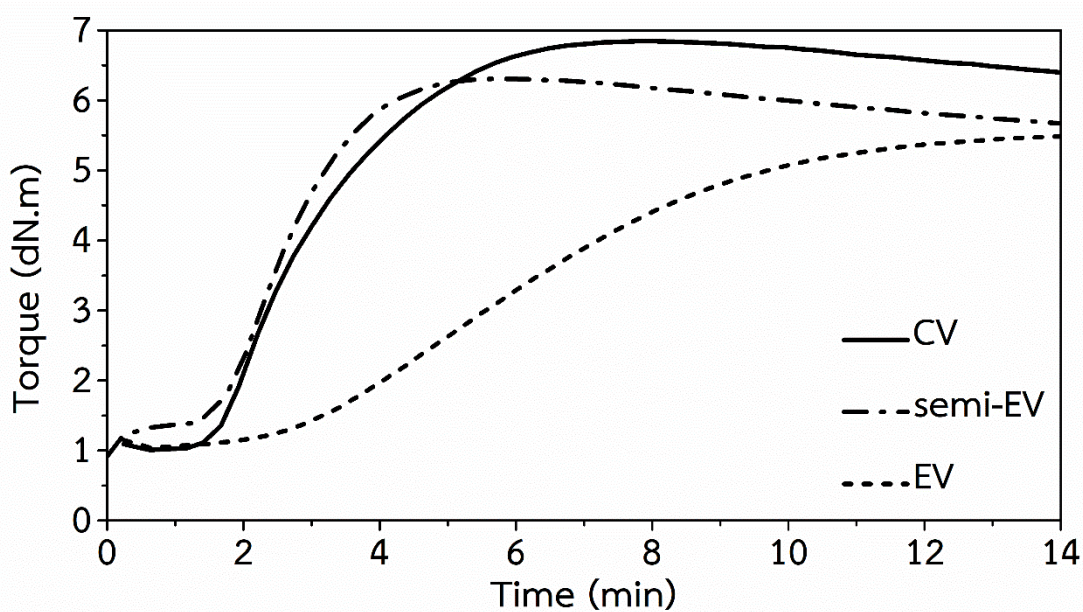
จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.11 พบว่า พฤติกรรมการบ่มของยางผสมมีแนวโน้มไม่ไปในทำนองเดียวกันกับของยาง ENR 40 ล้วน โดยระบบ EV มี T_{S2} และ T_{90} มากที่สุด (6.3 และ 8.6 min) เนื่องจากสารบ่มเร่ง TBzTD จำนวนมากในระบบ EV ได้ขัดขวางปฏิกิริยาและเพิ่มเวลาที่ใช้ในการบ่ม ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว และในทำนองเดียวกัน CRI ของระบบ semi-EV (83.3 min^{-1}) มีค่าสูงที่สุด เนื่องจากการมี T_{S2} และ T_{90} สั้นที่สุด ตามด้วย CRI ของระบบ EV (42.9 min^{-1}) และ CV (41.7 min^{-1}) นอกจากนี้ พบว่า M_L ของยางผสมทุกระบบมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ (0.8 และ 0.9 dN.m) ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่าระบบการบ่มไม่มีผลต่อ M_L ของยางผสม ในขณะที่ทั้ง M_H และ $M_H - M_L$ ของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV (5.6 และ 4.7 dN.m) มีค่ามากกว่าระบบ semi-EV (5 และ 4.2 dN.m) และ EV (4.2 และ 3.9 dN.m) ซึ่งแสดงว่ายางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV มีทั้งมอดุลัสและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบ semi-EV และ EV เนื่องจากระบบ CV มีปริมาณซัลเฟอร์มากกว่าระบบอื่นๆ



รูปที่ 4.11 พฤติกรรมการบ่มของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

4.3.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.12 พบว่า นาโนคอมพอสิตมีพฤติกรรมการบ่มเป็นไปในทำนองเดียวกันกับยาง ENR 40 ล้วน หากแต่ยังมีผลของหมู่แอซีเทตและการดูดซับสารบ่มเร่ง TBzTD บางส่วนโดยหมู่ -OH บนผิวของ nSiO₂ ที่ทำให้นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มี T_{52} และ T_{90} ยาวนานกว่ายาง ENR 40 ล้วน เมื่อพิจารณาที่ระบบการบ่มเดียวกัน อย่างไรก็ตาม นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV มีทั้ง T_{52} และ T_{90} ยาวนานที่สุด (6.5 และ 10.1 min) ทั้งนี้เพราะปริมาณสารบ่มเร่ง TBzTD จำนวนมากได้ปิดบังปฏิกิริยาและเพิ่มเวลาในการบ่ม ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ในทำนองเดียวกัน CRI ของระบบ semi-EV (66.7 min⁻¹) มีค่ามากที่สุด เนื่องจากมีทั้ง T_{52} และ T_{90} สั้นที่สุด ตามด้วย CRI ของระบบ CV (35.3 min⁻¹) และ EV (27.8 min⁻¹) นอกจากนี้ พบว่า M_L ของนาโนคอมพอสิตในทุกระบบการบ่มมีค่าใกล้เคียงกัน (1–1.2 dN.m) เนื่องจากระบบการบ่มไม่มีผลต่อ M_L ของนาโนคอมพอสิตเช่นกัน ในขณะที่ M_H และ $M_H - M_L$ ของนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV (6.8 และ 5.8 dN.m) มีค่ามากกว่าระบบ semi-EV (6.2 และ 4.9 dN.m) และ EV (5.5 และ 4.4 dN.m) เนื่องจากนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV มีมอดุลัสและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบ semi-EV และ EV เพราะระบบ CV มีปริมาณซิลเฟอร์มากกว่าระบบอื่นๆ



รูปที่ 4.12 พฤติกรรมการบ่ม 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ

4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด

ตารางที่ 4.6 และ 4.7 และรูปที่ 4.13–4.17 แสดงสมบัติเชิงกลของสารประกอบยางที่บ่มด้วยระบบต่างๆ ทั้งก่อนและหลังการอบร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ในเทอมของความทนแรงดึง (tensile strength), โมดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain, M300) การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break), ความทนแรงฉีกขาด (tear strength) และเปอร์เซ็นต์การคงสมบัติ (%retention)

ตารางที่ 4.6 ความทนแรงดึงและ M300 ของสารประกอบยางทั้งก่อนและหลังอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ความทนแรงดึง			M300		
		ก่อน อบร้อน (MPa)	หลัง อบร้อน (MPa)	Retention (%)	ก่อน อบร้อน (MPa)	หลัง อบร้อน (MPa)	Retention (%)
NR	EV	13.4	8.8	65.7	2.4	1.8	75.0
ENR 40	CV	16.6	3.6	21.7	1.8	2.3	127.8
	semi-EV	5.8	3.4	59.6	1.6	2.0	125.0
	EV	4.6	3.5	77.8	1.2	1.3	108.3
ENR 40/nSiO ₂	100/1 EV	9.74	7.9	81.4	1.7	1.5	88.2
	100/2 EV	13.5	11.3	83.7	2.2	2.0	90.9
	100/3 EV	10.9	9.5	87.2	2.0	1.9	95.0
80/20 ENR 40/VAE	CV	18.9	10.6	55.8	2.6	2.4	92.0
	semi-EV	8.0	6.3	79.7	2.4	2.2	91.7
	EV	5.8	4.8	84.2	1.9	1.8	94.7
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	22.5	7.4	33.0	3.9	3.8	89.0
	semi-EV	20.3	15.8	78.0	3.8	3.4	97.0
	EV	15.5	14.3	92.2	3.0	2.8	93.0

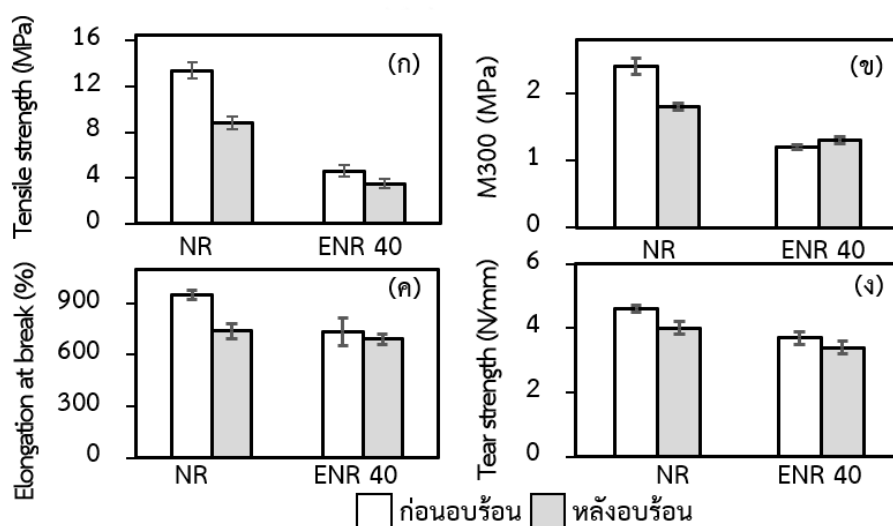
ตารางที่ 4.7 การยืดตัว ณ จุดขาดและความทนแรงฉีกขาดของสารประกอบยางทั้งก่อนและหลังอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	การยืดตัว ณ จุดขาด			ความทนแรงฉีกขาด		
		ก่อน อบร้อน (%)	หลัง อบร้อน (%)	Retention (%)	ก่อน อบร้อน (N/mm)	หลัง อบร้อน (N/mm)	Retention (%)
NR	EV	949.0	739.6	77.9	4.6	4.0	87.0
ENR 40	CV	540.8	344.2	63.6	5.2	3.9	75.0
	semi-EV	336	310.0	92.3	5.0	3.4	68.0
	EV	735.5	692.7	94.2	3.7	3.4	91.9
ENR 40/nSiO ₂	100/1 EV	906.5	864.4	95.4	3.9	3.7	94.9
	100/2 EV	975.8	941.5	96.5	4.4	4.2	95.4
	100/3 EV	820.3	808.2	98.5	3.9	3.8	97.4
80/20 ENR 40/VAE	CV	1037.5	744.5	71.0	6.2	5.3	85.5
	semi-EV	596.8	524.3	88.0	5.3	4.6	86.8
	EV	891.3	867.5	97.3	4.3	3.8	88.4
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	1050.4	554.9	53.0	7.9	5.6	70.9
	semi-EV	954.8	802.7	84.0	7.2	5.6	77.8
	EV	946.7	900.4	95.0	6.0	5.2	86.7

4.4.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่ป้อนด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 และรูปที่ 4.13 พบว่า ก่อนการอบร้อน ยางธรรมชาติ มีความทนแรงดึง (13.4 MPa), M300 (2.4 MPa), การยืดตัว ณ จุดขาด (949%) และความทนแรงฉีกขาด (4.6 N/mm) สูงกว่ายาง ENR 40 ล้วน (4.6 MPa, 1.2 MPa, 735.5% และ 3.7 N/mm ตามลำดับ) เพราะยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกเมื่อถูกดึงยืด (strain crystallization) ได้มากกว่า ยาง ENR 40 ล้วน เนื่องจากยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลสม่ำเสมอ (stereoregularity) นอกจากนี้ ยังมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (M_H-M_L) (ตารางที่ 4.5) และความยืดหยุ่น (elasticity) มากกว่ายาง ENR 40 ล้วน จึงทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลเหนือกว่ายาง ENR 40 ล้วน โดยหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในโมเลกุลของยาง ENR 40 แบบสุ่ม มีผลทำให้ความสามารถในการเกิดผลึกขณะถูกดึงยืดลดลง อย่างไรก็ตาม สมบัติเชิงกลของทั้งยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ภายหลังจากการอบร้อนมีค่าลดลง เนื่องจากการขาดของพันธะเชื่อมขวางและ/หรือสายโซ่โมเลกุล (chain

scission) ภายใต้ภาวะที่มีทั้งความร้อนและออกซิเจนสูง นอกจากนี้ ยัง พบว่า %retention ของยาง ENR 40 ล้วน (คำนวณจากสมการที่ 3.4) มีค่ามากกว่าของยางธรรมชาติ เพราะภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะ C=C จำนวนมากที่ไวต่อปฏิกิริยาการแตกสลายและการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ยางส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาเทอร์โมออกซิเดชัน (thermo-oxidation) นอกจากนี้ การที่ยาง ENR 40 ล้วน มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลมากกว่ายางธรรมชาติ ทำให้ยาง ENR 40 ล้วน มีความต้านทานปฏิกิริยาเทอร์โมออกซิเดชันได้มากกว่า ดังนั้น ยางที่มี %retention สูง จึงสามารถรักษาสมบัติเชิงกลเอาไว้ได้มากกว่า

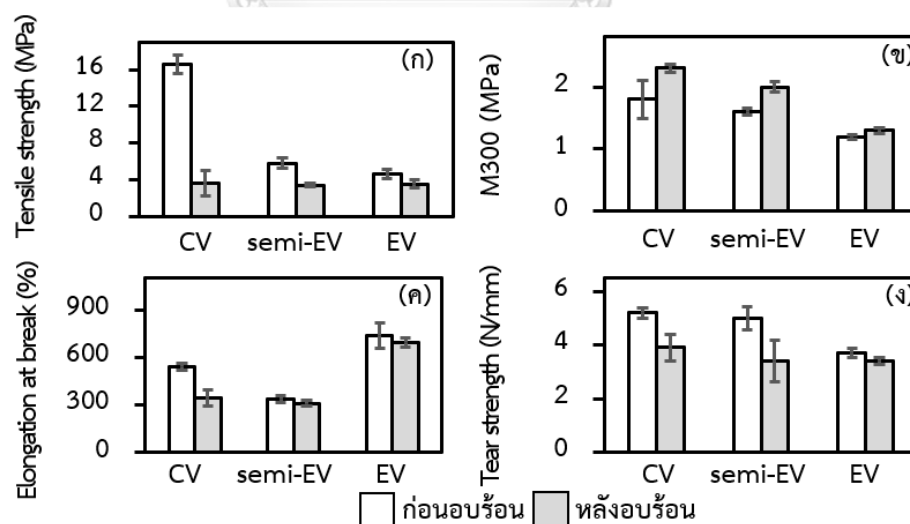


รูปที่ 4.13 สมบัติเชิงกลของยาง NR และยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง, (ข) M300, (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด

4.4.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 และรูปที่ 4.14 พบว่า ก่อนการอบร้อน ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV มีค่าความทนแรงดึง (16.6 MPa), M300 (1.8 MPa) และความทนแรงฉีกขาด (5.2 N/mm) สูงที่สุด ตามด้วยระบบ semi-EV (5.8 MPa, 1.6 MPa และ 5 N/mm ตามลำดับ) และระบบ EV (4.6 MPa, 1.2 MPa และ 3.7 N/mm ตามลำดับ) ในขณะที่ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV มีการยืดตัว ณ จุดขาด (735.5%) สูงที่สุด ตามด้วยระบบ CV (540.8%) และระบบ semi-EV (336%) การที่ระบบ CV ทำให้ยาง ENR 40 ล้วน มีความทนแรงดึง M300 และความทนแรงฉีกขาดสูงกว่าระบบอื่นๆ เนื่องจากเป็นระบบที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง

(6.2 dN.m) มากที่สุด (ตารางที่ 4.5) และระบบ EV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (4 dN.m) ต่ำที่สุด (ตารางที่ 4.5) จึงทำให้ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV มีการยืดตัว ณ จุดขาด สูงที่สุด อย่างไรก็ตาม ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV ถึงแม้มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากที่สุด แต่มีการยืดตัว ณ จุดขาดที่ค่อนข้างสูง (540.8%) ทั้งนี้เนื่องจากระบบ CV มีปริมาณซัลเฟอร์มากกว่าระบบอื่นๆ จึงเกิดการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิก (polysulfidic crosslink, $-S_n-$) ที่มีความยืดหยุ่นและปริมาตรอิสระ (free volume) มากกว่าการเชื่อมขวางแบบโมโนซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิก (monosulfidic และ disulfidic crosslink) ที่ทั้งสั้นและแข็ง ซึ่งพบส่วนใหญ่ในยางที่บ่มด้วยระบบ EV และ semi-EV (รูปที่ 2.16) นอกจากนี้ ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV สามารถคงสมบัติความทนแรงดึง, การยืดตัว ณ จุดขาด และความทนแรงฉีกขาดได้น้อยที่สุด ในขณะที่ระบบ EV คงสมบัติเหล่านี้ไว้ได้มากที่สุด เนื่องจากพันธะพอลิซัลฟิดิกมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับพันธะโมโนซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิก [52, 59, 74, 75] อย่างไรก็ตาม M300 ของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ มีค่า M300 หลังอบร้อนมากกว่าก่อนอบร้อน ทั้งนี้เนื่องจากแรติคัลของยางที่เกิดระหว่างการอบร้อนเข้ารวมตัวกันอย่างรวดเร็วเกิดการเชื่อมขวางใหม่ที่มีผลทำให้ยางมีมอดูลัสเพิ่มขึ้น [64, 76] หากแต่ไม่มีผลทำให้ความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดเพิ่มขึ้นภายหลังการอบร้อน

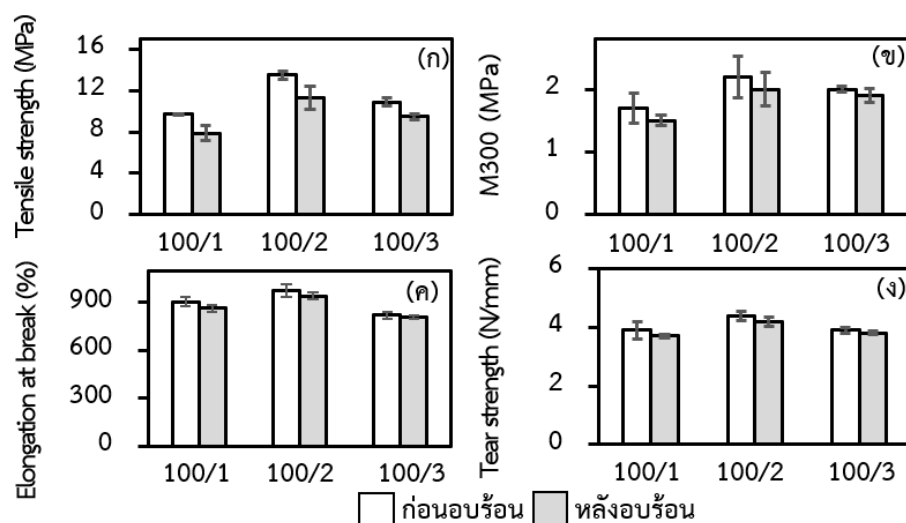


รูปที่ 4.14 สมบัติเชิงกลของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง

(ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด

4.4.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 และรูปที่ 4.15 พบว่า ก่อนการอบร้อน นาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1, 2 และ 3 phr มีสมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงกว่ายาง ENR 40 ล้วน เมื่อพิจารณาภายใต้ระบบการบ่ม EV เดียวกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า nSiO₂ มีประสิทธิภาพในการเป็นสารเสริมแรงให้กับยาง ENR 40 ล้วน อย่างไรก็ตาม การใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr ทำให้นาโนคอมพอสิตมีสมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจาก nSiO₂ สามารถกระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ของยาง ENR 40 ส่งผลให้มีอันตรกิริยาและการส่งผ่านความเค้น (stress transfer) ระหว่างยาง ENR 40 และ nSiO₂ ได้มากกว่า ซึ่งการกระจายตัวของตัวเติม (filler) ที่ดีในเมทริกซ์ของยาง (โดยเฉพาะสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน) มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยาง ดังนั้น การใส่ nSiO₂ ปริมาณน้อยเกินไป (1 phr) มีผลทำให้กระจายตัวได้ไม่ทั่วถึงในเมทริกซ์ของยาง ENR 40 และการใส่ nSiO₂ ปริมาณมากเกินไป (3 phr) มีผลทำให้อนุภาคที่มีสภาพผิวสูงของ nSiO₂ เกิดการเกาะกลุ่มกันภายในนาโนคอมพอสิต ซึ่งมีผลทำให้พื้นผิวสัมผัส (contact area) และอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค nSiO₂ และยาง ENR 40 ลดลง ดังนั้น สมบัติของนาโนคอมพอสิตที่มีปริมาณ nSiO₂ น้อยหรือมากเกินไปไม่ได้รับการปรับปรุง นอกจากนี้ สมบัติเชิงกลของนาโนคอมพอสิตมีค่าลดลงภายหลังการอบร้อน อย่างไรก็ตาม %retention ของทั้งความทนแรงดึง, การยืดตัว ณ จุดขาด และความทนแรงฉีกขาดของนาโนคอมพอสิตมีค่าสูงกว่าของยาง ENR 40 ล้วน ทั้งนี้เนื่องจาก nSiO₂ ซึ่งเป็นสารตัวเติมอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่ายาง ENR 40 แต่ %retention ของ M300 ของนาโนคอมพอสิตมีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เนื่องจากอนุภาค nSiO₂ ได้ขัดขวางปฏิกิริยาการรวมตัวของแรดิคัลยางที่เกิดขณะอบร้อน จึงทำให้นาโนคอมพอสิตมีมอดุลัสลดลงภายหลังการอบร้อน

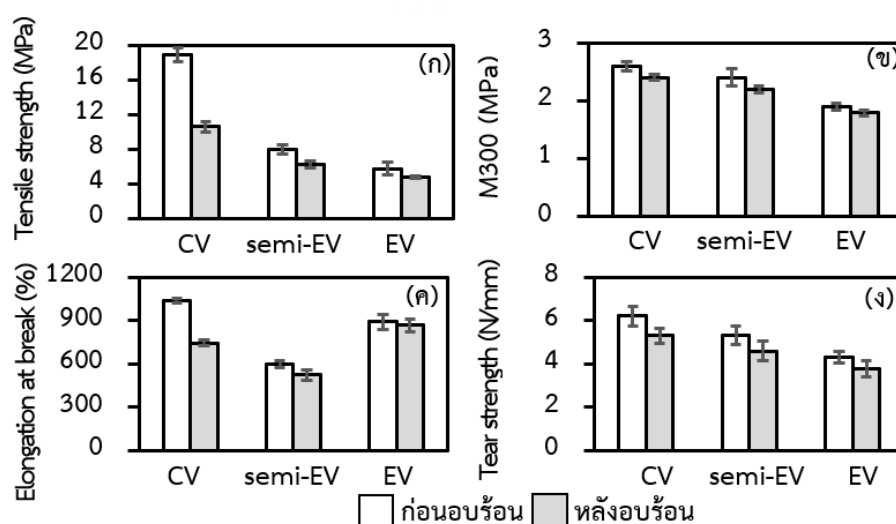


รูปที่ 4.15 สมบัติเชิงกลของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด

4.4.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 และรูปที่ 4.16 พบว่า ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE มีความทนแรงดึง, M300, การยืดตัว ณ จุดขาด และความทนแรงฉีกขาดทั้งก่อนและหลังการอบร้อนมากกว่ายาง ENR 40 ล้วน เมื่อได้พิจารณาภายใต้ระบบการบ่มเดียวกัน เนื่องจากการมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างยาง ENR 40 และ VAE ผ่านหมู่อีพอกไซด์และหมู่ไวนิลแอซีเทต รวมทั้งยังมีการพันกันของสายโซ่โพลิเมอร์ (chain entanglement) ที่ทำให้สามารถส่งผ่านความเค้นได้ดี อย่างไรก็ตาม ยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV มีความทนแรงดึง (18.9 MPa), M300 (2.6 MPa), การยืดตัว ณ จุดขาด (1037.5%) และความทนแรงฉีกขาด (5.3 N/mm) สูงที่สุด ทั้งนี้เพราะยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (4.7 dN.m) มากที่สุด (ตารางที่ 4.5) เมื่อเปรียบเทียบกับยางผสมที่บ่มด้วยระบบ semi-EV (4.2 dN.m) และระบบ EV (3.9 dN.m) นอกจากนี้ยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV ถึงแม้มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากที่สุด แต่ยังคงมีการยืดตัว ณ จุดขาดสูงมาก เนื่องจากการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลไฟดิกในระบบ CV มีทั้งความยืดหยุ่นและปริมาตรอิสระมากกว่าระบบอื่นๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว และเมื่อยางผสมที่ได้บ่มด้วยระบบ CV ผ่านการอบร้อน พบว่า สมบัติเชิงกลมีค่าลดลงเช่นกัน เนื่องจากการขาดของพันธะเชื่อมขวางและ/หรือสายโซ่โพลิเมอร์ภายใต้ภาวะที่มีทั้งความร้อนและออกซิเจนสูง โดยมี %retention ที่

ค่อนข้างต่ำ เพราะพันธะพอลิซัลฟิดิกในระบบ CV มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าพันธะโมโนซัลฟิดิก และไดซัลฟิดิก ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม การอบร้อนมีผลทำให้สมบัติเชิงกลของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ semi-EV และระบบ EV มีค่าลดลงเช่นเดียวกัน โดยพบว่ายางผสมที่บ่มด้วยระบบ EV มี %retention มากที่สุด เนื่องจากพันธะโมโนซัลฟิดิกในระบบ EV มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงที่สุด นอกจากนี้ %retention ของ M300 ของยางผสมมีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เนื่องจากหมู่เอซีเทตใน VAE ขัดขวางปฏิกิริยาการรวมตัวของแรดคัลยางที่เกิดขึ้นขณะอบร้อน จึงยังทำให้นาโนคอมพอสิตมีมอดูลัสลดลงหลังการอบร้อน

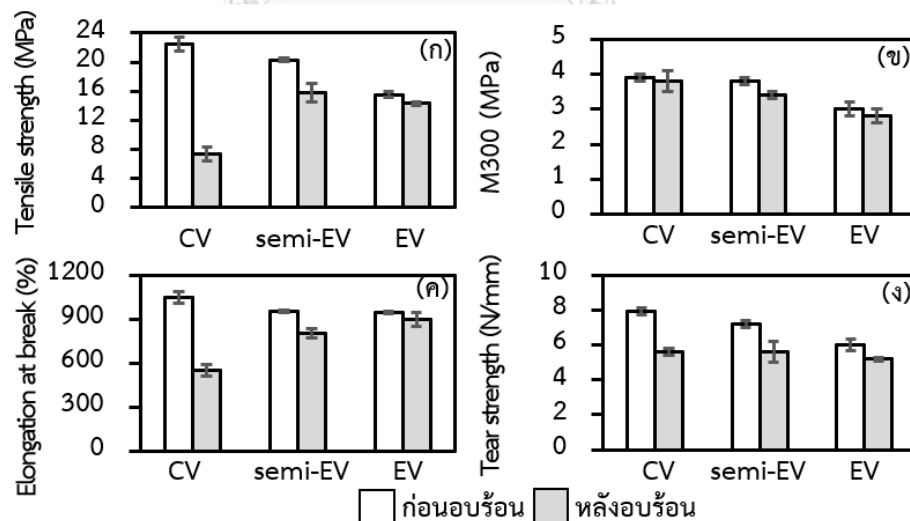


รูปที่ 4.16 สมบัติเชิงกลของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ (ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด

4.4.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 และรูปที่ 4.17 พบว่า นาโนคอมพอสิตมีสมบัติเชิงกลก่อนอบร้อนมากกว่าสารประกอบอย่างอื่นๆ (ยางธรรมชาติ, ยาง ENR 40 ล้วน, ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิต และยางผสม 80/20 ENR 40/VAE) เมื่อพิจารณาที่ระบบการบ่มเดียวกัน โดย nSiO₂ มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงให้กับนาโนคอมพอสิตเมื่อกระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ของยาง จากการที่หมู่ซิลานอล (Si-OH) ของ nSiO₂ มีอันตรกิริยาที่แข็งแรงกับทั้งหมู่อีพอกไซด์ของยาง ENR 40 และหมู่เอซีเทตของ VAE ทำให้มีการส่งผ่านความเค้นระหว่างเฟสได้ดี นอกจากนี้ ความแข็งตึง (stiffness) ของ nSiO₂ ยังช่วยเพิ่ม M300 ให้กับนาโนคอมพอสิตอีกด้วย อย่างไรก็ตาม นาโนคอมพอสิต

ที่บ่มด้วยระบบ CV ยังคงมีความทนแรงดึง (22.5 MPa), M300 (3.9 MPa), การยืดตัว ณ จุดขาด (1050.4%) และความทนแรงฉีกขาด (7.9 N/mm) สูงที่สุด ทั้งนี้เพราะนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (5.8 dN.m) สูงที่สุด (ตารางที่ 4.5) เมื่อเปรียบเทียบกับของนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ semi-EV (4.9 dN.m) และระบบ EV (4.4 dN.m) และด้วยเหตุผลเดียวกับที่กล่าวมาแล้ว นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV มีการยืดตัว ณ จุดขาดสูงที่สุด (1050.4%) และเมื่อนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV ผ่านการอบร้อน พบว่า สมบัติเชิงกลมีค่าลดลง เนื่องจากการขาดของพันธะเชื่อมขวางและ/หรือสายโซ่โมเลกุลภายใต้ภาวะที่มีทั้งความร้อนและออกซิเจนสูง โดยมี %retention ที่ค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้เป็นเพราะพันธะพอลิซัลไฟดิกในระบบ CV มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าพันธะโมโนซัลไฟดิกและไดซัลไฟดิก นอกจากนี้ สมบัติเชิงกลต่างๆ ของนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ semi-EV และระบบ EV มีค่าลดลงเช่นเดียวกันภายหลังการอบร้อน โดยนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV ยังมี %retention สูงที่สุด เนื่องจากพันธะโมโนซัลไฟดิกที่อยู่ในระบบ EV มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงที่สุด นอกจากนี้ %retention ของ M300 ของนาโนคอมพอสิตมีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เพราะหมู่แอซีเทตในโมเลกุลของ VAE รวมทั้งอนุภาค nSiO₂ ที่ขัดขวางการรวมตัวของแรดิคัลที่เกิดขณะอบร้อน จึงทำให้นาโนคอมพอสิตมีมอดูลัสลดลงภายหลังการอบร้อน



รูปที่ 4.17 สมบัติเชิงกลของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ

(ก) ความทนแรงดึง (ข) M300 (ค) การยืดตัว ณ จุดขาด และ (ง) ความทนแรงฉีกขาด

4.5 สมบัติเชิงกลพลวัต (DMA)

ตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.18–4.22 แสดงสมบัติเชิงกลพลวัตในเทอมของมอดุลัสสะสม (storage modulus, E') ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียส และ T_g ที่หาได้จากพิกมอดุลัสสูญเสีย (loss modulus, E'') และแทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent, $\tan \delta$) รวมทั้งความสูงของพิก $\tan \delta$ ($\tan \delta_{\max}$) ของสารประกอบยางที่บ่มด้วยระบบต่างๆ และ VAE ล้วน

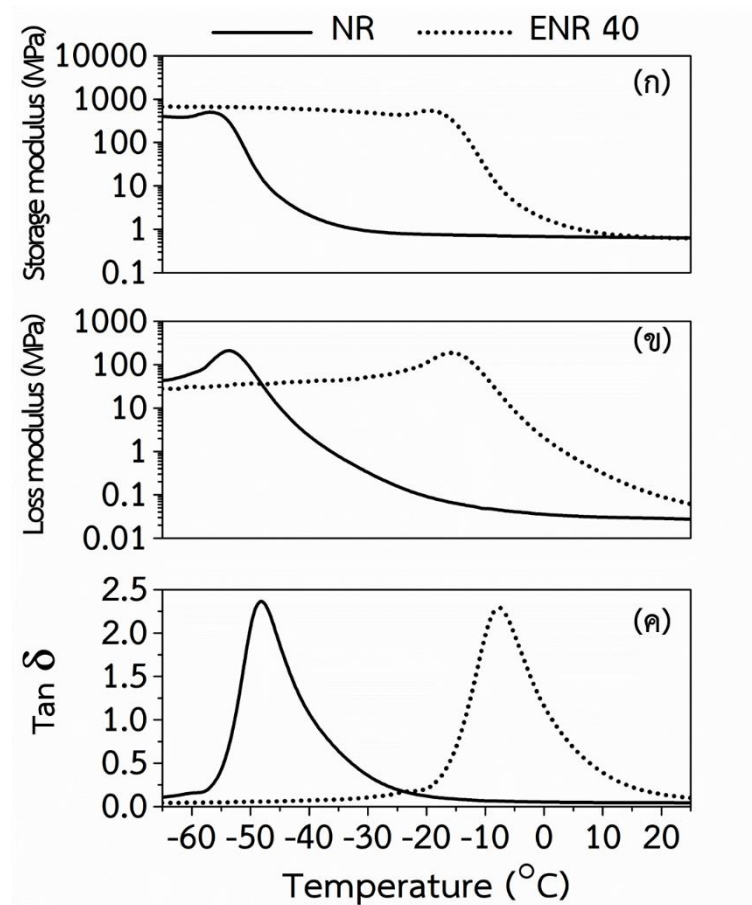
ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลพลวัตของสารประกอบยางที่บ่มด้วยระบบต่างๆ และ VAE ล้วน

สารประกอบยาง	ระบบ	E' (MPa) at		T_g (°C) at E''	T_g at		$\tan \delta_{\max 1}$	$\tan \delta_{\max 2}$	
		65 (°C)	30 (°C)		$\tan \delta_1$	$\tan \delta_2$			
NR	EV	404	0.9	-58.3	-48.0	-	2.5	-	
ENR 40	CV	1328	811	-13.3	-5.2	-	2.0	-	
	semi-EV	896	716	-15.1	-6.5	-	2.2	-	
	EV	670	488	-15.5	-7.6	-	2.3	-	
ENR 40/nSiO ₂	100/1	EV	906	737	-14.8	-7.0	-	2.1	-
	100/2	EV	1409	790	-19.3	-8.3	-	2.4	-
	100/3	EV	809	580	-15.9	-7.5	-	2.0	-
80/20 ENR 40/VAE	CV	693	493	-13.7	-7.6	11.0	1.2	0.5	
	semi-EV	846	704	-12.0	-6.4	13.2	1.2	0.6	
	EV	989	738	-15.7	-8.3	12.6	1.3	0.6	
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	756	655	-13.1	-6.7	14.2	1.2	0.4	
	semi-EV	711	512	-12.8	-7.0	15.9	1.2	0.4	
	EV	639	387	-13.1	-7.8	16.5	1.2	0.4	
VAE		702	590	-14.8, 8	-8.9	13.8	0.4	1.6	

4.5.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วนที่บ่มด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.18 พบว่า E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียส ของยาง ENR 40 ล้วน (670 และ 488 MPa) มีค่ามากกว่าของยางธรรมชาติ (404 และ 0.9 MPa) เนื่องจากอันตรกิริยาของหมู่อีพ็อกไซด์ระหว่างโมเลกุลของยาง ENR 40 ล้วน ที่ขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR 40 ซึ่งมีผลทำให้ E' ของยาง ENR 40 ล้วน มีค่าสูงกว่า

ของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ T_g ที่ได้จากพิก E'' และ $\tan \delta$ มีแนวโน้มไปในทำนองเดียวกัน คือ T_g ของยาง ENR 40 ล้วน (-15.5 และ -7.6 องศาเซลเซียส) มีค่ามากกว่าของยางธรรมชาติ (-58.3 และ -48 องศาเซลเซียส) เนื่องจากการมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยาง ENR 40 อย่างไรก็ตาม $\tan \delta_{\max}$ ของยางธรรมชาติ (2.5) มีค่าสูงกว่าของยาง ENR 40 ล้วน (2.3) เล็กน้อย แสดงว่ายางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูงกว่ายาง ENR 40 ล้วน

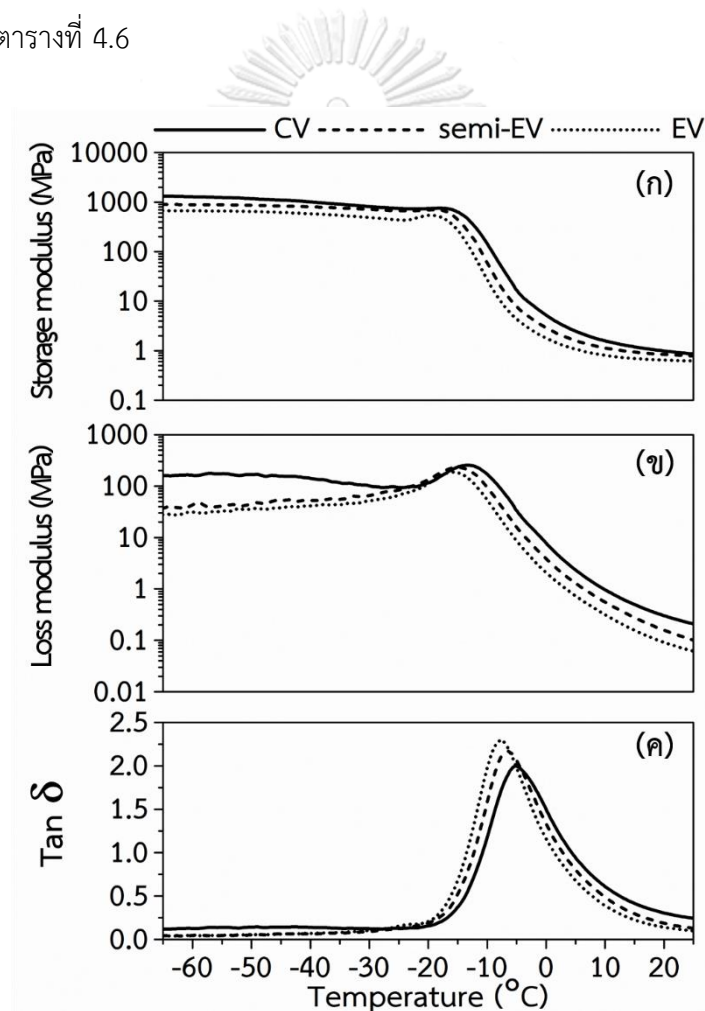


รูปที่ 4.18 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง NR และยาง ENR 40 ล้วน ที่ป้อนด้วยระบบ EV ในเทอมของ (ก) มอดุลัสสะสม (ข) มอดุลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย

4.5.2 ยาง ENR 40 ล้วนที่ป้อนด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.19 พบว่า E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียส ของยาง ENR 40 ล้วน ที่ป้อนด้วยระบบ CV (1328 และ 811 MPa) มีค่ามากกว่าของระบบ semi-EV (896 และ 716 MPa) และระบบ EV (670 และ 488 MPa) เนื่องจากยาง ENR 40 ล้วน ที่ป้อนด้วย

ระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (6.2 dN.m) มากกว่าระบบ semi-EV (5.6 dN.m) และระบบ EV (4.0 dN.m) อย่างไรก็ตาม T_g ที่หาได้จากพิก E'' และ $\tan \delta$ ในทุกระบบมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ โดย T_g ที่ได้จากพิก E'' มีค่าอยู่ระหว่าง -13.3 และ -15.9 องศาเซลเซียส ในขณะที่ T_g ที่ได้จากพิก $\tan \delta$ มีค่าอยู่ระหว่าง -5.2 และ -7.6 องศาเซลเซียส และในทางกลับกัน $\tan \delta_{\max}$ ของระบบ CV (2.0) มีค่าน้อยกว่าระบบ semi-EV (2.2) และ ระบบ EV (2.3) เล็กน้อย เนื่องจากยาง ENR 40 ล้วน ที่ป่มในระบบ CV มีความยืดหยุ่นน้อยกว่าระบบ semi-EV และระบบ EV เพราะมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่า ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ M300 ในตารางที่ 4.6

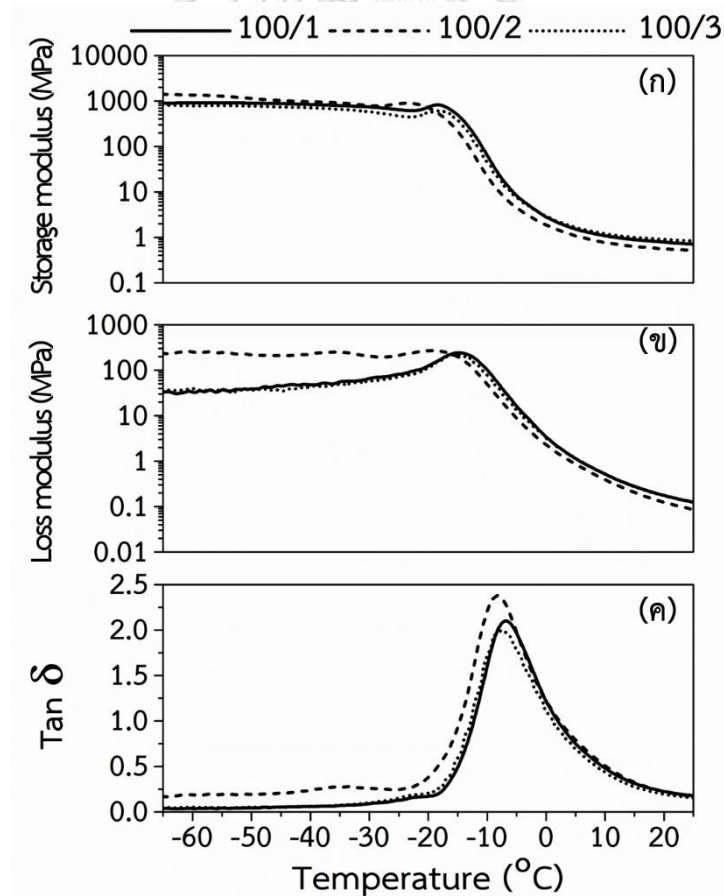


รูปที่ 4.19 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ล้วน ที่ป่มด้วย 3 ระบบ ในเทอมของ

(ก) โมดูลัสสะสม (ข) โมดูลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย

4.5.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่ป้บด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.20 พบว่า การเติม nSiO₂ ในยาง ENR 40 ส่งผลให้นาโนคอมพอสิตที่ได้มีค่า E' มากกว่ายาง ENR 40 ล้วน เนื่องจากการมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง nSiO₂ และยาง ENR 40 รวมทั้งความแข็งต้งของ nSiO₂ ที่ขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โม่เลกุลของยาง ENR 40 นอกจากนี้ พบว่า การใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr มีผลทำให้ค่า E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียสของนาโนคอมพอสิต (1409 และ 790 MPa) มีค่าสูงที่สุด เนื่องจาก nSiO₂ กระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ของยาง ENR 40 จึงทำให้มีอันตรกิริยาและการส่งผ่านความเค้นระหว่างยาง ENR 40 และ nSiO₂ ได้มากกว่า นอกจากนี้ การที่ E' ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1 phr (906 และ 737 MPa) และ 3 phr (809 และ 580 MPa) มีค่าต่ำกว่า เนื่องจากมีกระจายตัวไม่ทั่วถึงและการเกาะกลุ่มของ nSiO₂ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว



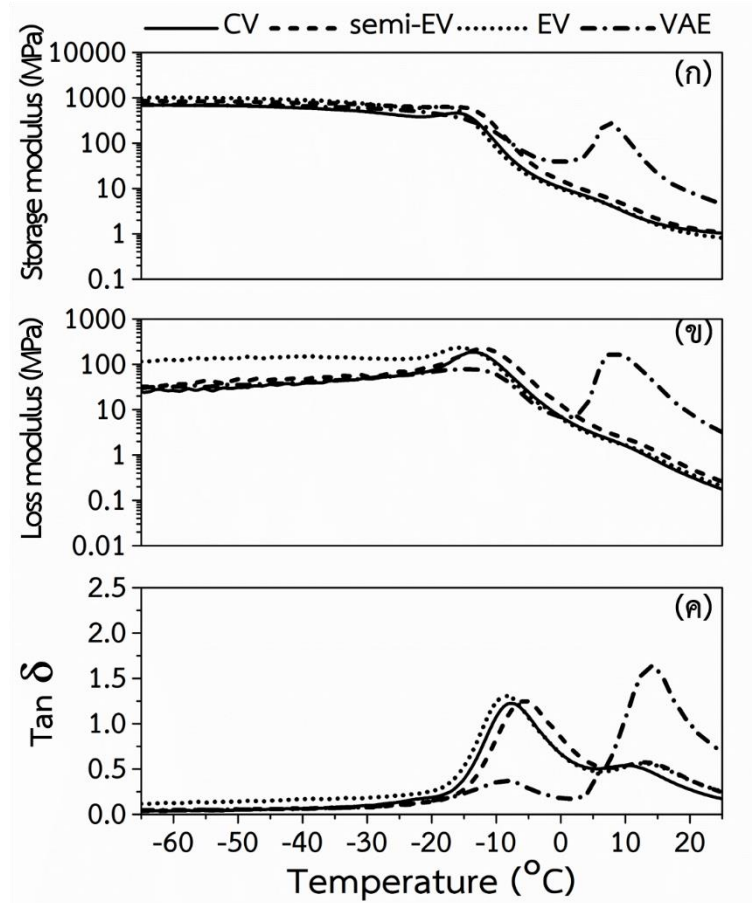
รูปที่ 4.20 สมบัติเชิงกลพลวัตของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิต ที่ป้บด้วยระบบ EV

ในเทอมของ (ก) โมดูลัสสะสม (ข) โมดูลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย

อย่างไรก็ตาม T_g ที่ได้จากพิก E'' และ $\tan \delta$ ของทุกนาโนคอมพอสิตมีค่าแตกต่างกันไม่มากนัก โดย T_g ที่ได้จากพิก E'' มีค่าอยู่ระหว่าง -14.8 และ -19.3 องศาเซลเซียส ในขณะที่ T_g ที่ได้จากพิก $\tan \delta$ มีค่าอยู่ระหว่าง -7 และ -8.3 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ $\tan \delta_{\max}$ ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr (2.4) มีค่ามากกว่าที่ใส่ปริมาณ 1 phr (2.1) และ 3 phr (2.0) ซึ่งแสดงว่านาโนคอมพอสิตที่เติม nSiO₂ ปริมาณ 2 phr มีความยืดหยุ่นและสามารถดูดซับพลังงาน (dissipate energy) ได้ดีกว่า

4.5.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.21 พบว่า E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียส ของ VAE และยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ โดยของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV และ semi-EV มีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบเดียวกัน เพราะยาง ENR 40 ล้วน มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่า เนื่องจากยาง ENR 40 ในยางผสมได้ถูกแทนที่ด้วย VAE ที่มีความอิมมัตว์ จึงทำให้ตำแหน่งของการเชื่อมขวางลดลง อย่างไรก็ตาม E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียส ของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ EV มีค่ามากกว่าของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบเดียวกัน ทั้งๆ ที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางใกล้เคียงกัน (4 และ 3.9 dN.m ตามลำดับ) ทั้งนี้ อาจเนื่องจากการมีอันตรกิริยาและการพันกันของสายโซ่โพลิเมอร์ระหว่างยาง ENR 40 และ VAE ที่ขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลิเมอร์ของทั้งยาง ENR 40 และ VAE นอกจากนี้ E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียส ของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ EV มีค่าสูงที่สุด (989 และ 738 MPa) ตามด้วยระบบ semi-EV (846 และ 704 MPa) และระบบ CV (693 และ 493 MPa) ทั้งๆ ที่ระบบ EV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากยางผสมที่มีการเชื่อมขวางเบาบางสามารถมีอันตรกิริยาและการพันกันของสายโซ่โพลิเมอร์ระหว่างยาง ENR 40 และ VAE ได้มากกว่า ซึ่งขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลิเมอร์ของทั้งยาง ENR 40 และ VAE ในยางผสมที่บ่มด้วยระบบ EV นอกจากนี้ พบว่า T_g ของยางผสมที่ได้จากพิก E'' มีค่าอยู่ระหว่าง -12 และ -15.7 องศาเซลเซียส ขณะที่ T_g ที่ได้จากพิก $\tan \delta$ มี 2 ค่า โดย T_{g1} มีค่าอยู่ระหว่าง -6.4 และ -8.3 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็น T_g ของยาง ENR 40 ที่เหลื่อมซ้อน (overlap) กับของพอลิเอทิลีนเฟส (-8.9 องศาเซลเซียส) ใน VAE ขณะที่ T_{g2} มีค่าอยู่ระหว่าง 11 และ 13.2 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็น T_g ของพอลิไวนิลเอซีเตต (13.8 องศาเซลเซียส) ที่อยู่ภายใน VAE นอกจากนี้ $\tan \delta_{\max 1}$ (1.2 และ 1.3) และ $\tan \delta_{\max 2}$ (0.5 และ 0.6) ของยางผสมทั้ง 3 ระบบ มีค่าใกล้เคียงกัน



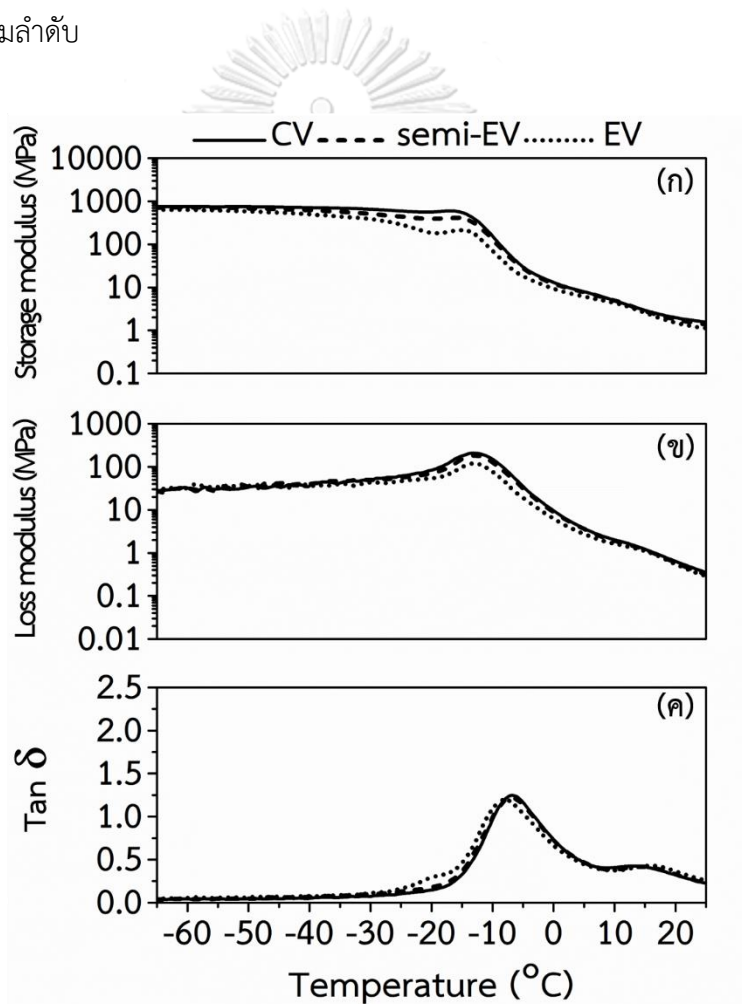
รูปที่ 4.21 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่มด้วย 3 ระบบ และ VAE ล้วน

ในเทอมของ (ก) โมดูลัสสะสม (ข) โมดูลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย

4.5.5 นาโนคอมพอลิิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่ป่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.22 พบว่า E' ที่อุณหภูมิ -65 และ -30 องศาเซลเซียสของนาโนคอมพอลิิตที่ป่มด้วยระบบ CV (756 และ 655 MPa) มีค่ามากกว่าระบบ semi-EV (711 และ 512 MPa) และระบบ EV (639 และ 387 MPa) เพราะนาโนคอมพอลิิตที่ป่มด้วยระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (5.8 dN.m) มากกว่าระบบ semi-EV (4.9 dN.m) และระบบ EV (4.4 dN.m) ดังนั้น E' ของนาโนคอมพอลิิตจึงขึ้นกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง โดย nSiO₂ ที่ใส่เข้าไปสามารถเกิดอันตรกิริยาได้กับทั้งยาง ENR 40 และ VAE จึงมีผลทำให้อันตรกิริยาระหว่างยาง ENR 40 และ VAE, การพันกันของสายโซ่โพลีเมอร์ และความเข้ากันได้ระหว่างยาง ENR 40 และ VAE ลดลง ดังนั้น E' ของนาโนคอมพอลิิตที่ป่มในระบบ EV จึงยังมีค่าต่ำกว่าของนาโนคอมพอลิิต

ที่บ่มในระบบอื่นๆ นอกจากนี้ E' ของนาโนคอมพอสิตทุกระบบมีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เมื่อบ่มด้วยระบบเดียวกัน เนื่องจากนาโนคอมพอสิตมีพันธะ C=C น้อยกว่า เพราะยาง ENR 40 บางส่วนถูกแทนที่ด้วย VAE ที่มีความอิมิตัว ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว รวมทั้งหมู่ -OH บนผิวของ $n\text{SiO}_2$ ที่ดูดซับสารบ่มเร่ง TBzTD และทำให้การเชื่อมขวางลดลง นอกจากนี้ พบว่า T_g ที่ได้จากพิก Tan δ มี 2 ตำแหน่ง โดย T_{g1} เป็นของยาง ENR 40 ที่เชื่อมกับของพอลิเอทิลีนที่อยู่ใน VAE ส่วน T_{g2} เป็นของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ใน VAE นอกจากนี้ T_g ที่ได้จากพิก E'' ยังคงมีค่าเดียวและไม่แตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม $\tan \delta_{\max 1}$ และ $\tan \delta_{\max 2}$ ของนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ มีค่าเท่ากับ 1.2 และ 0.4 ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/ $n\text{SiO}_2$ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย

3 ระบบในเทอมของ (ก) โมดูลัสสะสม (ข) โมดูลัสสูญเสีย และ (ค) แทนเจนต์สูญเสีย

4.6 เสถียรภาพทางความร้อน

จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.23–4.27 แสดงผลการวิเคราะห์หาเสถียรภาพทางความร้อนของ TBzTD, VAE และสารประกอบยางโดยเทคนิค TGA ในช่วงอุณหภูมิ 50–600 องศาเซลเซียส ในเทอมของอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}), อุณหภูมิสลายตัวสุดท้าย (T_{endset}) และเปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ (%char) ที่หาได้จาก TGA เทอร์โมแกรม และอุณหภูมิสลายตัวสูงสุด (T_{max}) ที่หาได้จาก DTG เทอร์โมแกรม

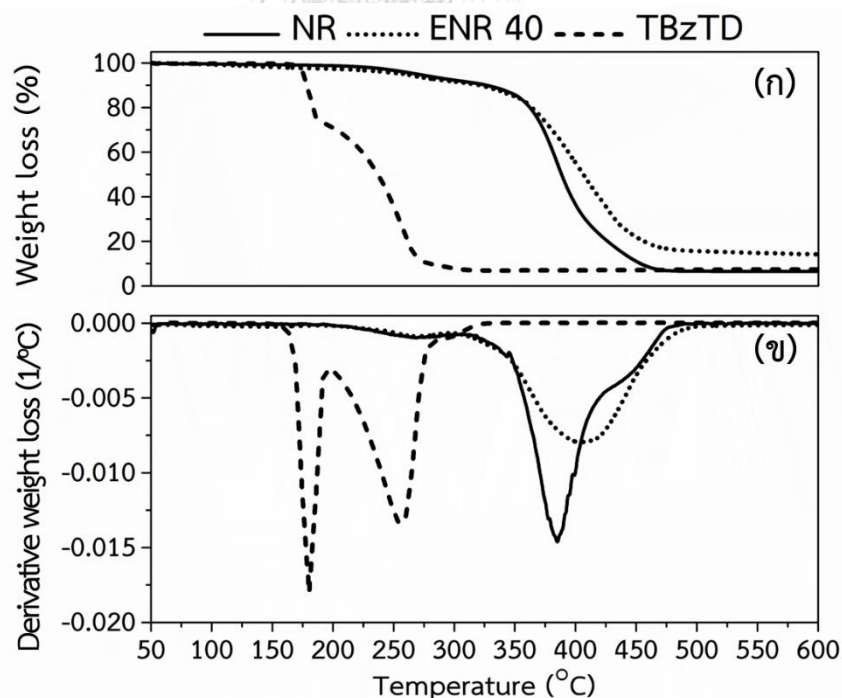
ตารางที่ 4.9 เสถียรภาพทางความร้อนของสารประกอบยาง, TBzTD และ VAE ล้วน

สารประกอบยาง	ระบบ	$T_{\text{onset 1}}$ (°C)	$T_{\text{endset 1}}$ (°C)	$T_{\text{max 1}}$ (°C)	$T_{\text{onset 2}}$ (°C)	$T_{\text{endset 2}}$ (°C)	$T_{\text{max 2}}$ (°C)	Char (%)	
NR	EV	228.2	280.8	267.2	358.3	413.5	380	6.5	
ENR 40	CV	-	-	-	353	443	405	17.4	
	semi-EV	-	-	-	378	441.2	410.7	15	
	EV	248	277.6	272.7	367.8	447.8	406.3	14.2	
ENR 40/nSiO ₂	100/1	EV	249.2	281.2	271.2	374.6	425.4	399.5	13.5
	100/2	EV	249.2	287.7	279.2	374.7	423	395.4	16
	100/3	EV	246.7	272.1	263.8	372.8	428.8	397.4	16.6
80/20 ENR 40/VAE	CV	-	-	-	373	447.8	421.2	7.6	
	semi-EV	-	-	-	363.2	448.6	417.6	7.5	
	EV	254.3	282.3	274	371	442	415	6.8	
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	-	-	-	357.8	444.6	408	16.2	
	semi-EV	-	-	-	363.5	441.6	409.2	15.8	
	EV	250	285	272	362.4	447	413	15	
TBzTD		175.8	183.8	180	233.4	272.5	258	7	
VAE		322.3	360.2	344	441.5	486	467.7	2	

4.6.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV มีการแตกสลาย 2 ชั้น ซึ่งยางทั้ง 2 ชนิด มีลักษณะของ TGA และ DTG เทอร์โมแกรมที่คล้ายกัน โดยการแตกสลายในชั้นที่ 1 มี $T_{\text{onset 1}}$ (228.2 และ 248 องศาเซลเซียส), $T_{\text{endset 1}}$ (280.8 และ 277.6 องศาเซลเซียส) และ $T_{\text{max 1}}$ (267.2 และ 272.7 องศาเซลเซียส)

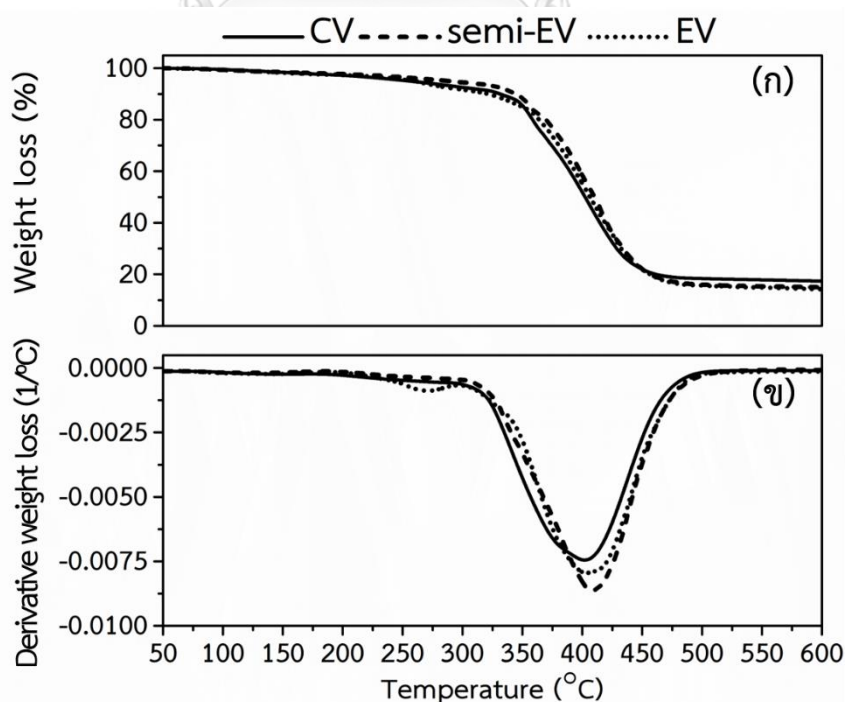
สอดคล้องกับการแตกสลายของTBzTD ที่มีการแตกสลายขั้นที่ 1 ในช่วง 175.8–183.8 องศาเซลเซียส และ $T_{\max 1}$ ที่ 180 องศาเซลเซียส และการแตกสลายขั้นที่ 2 ในช่วง 233.4–272.5 องศาเซลเซียส และ $T_{\max 2}$ ที่ 258 องศาเซลเซียส และมีเปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ที่ 600 องศาเซลเซียส เท่ากับ 7% ดังแสดงในตารางและรูป เนื่องจากสารประกอบยางที่บ่มด้วยระบบ EV ใส่สารบ่มเร่ง TBzTD ปริมาณ 6 phr (มากกว่าระบบอื่นๆ) ขณะที่การแตกสลายขั้นที่ 2 ของยางธรรมชาติและยาง ENR 40 มี $T_{\text{onset } 2}$ (358.3 และ 367.8 องศาเซลเซียส), $T_{\text{endset } 2}$ (413.5 และ 447.8 องศาเซลเซียส) และ $T_{\max 2}$ (380 และ 406.3 องศาเซลเซียส) ที่เป็นของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในยางทั้ง 2 ชนิด ซึ่งแสดงว่ายาง ENR 40 ล้วน มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากการมีอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลของยาง ENR 40 รวมทั้งยางธรรมชาติมีพันธะ C=C จำนวนมากในโมเลกุลที่ทำให้แตกสลายได้ง่าย นอกจากนี้ พบว่า เปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ของยาง ENR 40 ล้วน (14.2%) มีค่ามากกว่าของยางธรรมชาติ (6.5%) ทั้งนี้เนื่องจากหมู่อีพอกไซด์ในยาง ENR 40 ล้วน มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า



รูปที่ 4.23 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของ TBzTD และของยาง NR และยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV

4.6.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

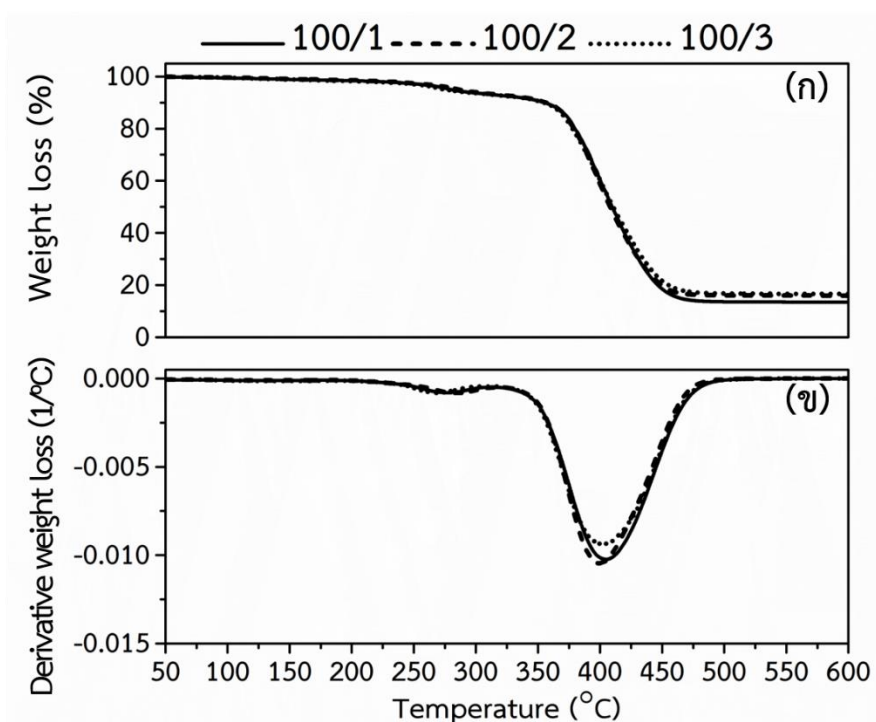
ตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.24 แสดงให้เห็นว่ายาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV และ semi-EV มีการแตกสลายเพียง 1 ชั้น ขณะที่บ่มด้วยระบบ EV มีการแตกสลาย 2 ชั้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากระบบ EV ใส่สารบ่มเร่ง TBzTD มากกว่าระบบอื่นๆ จึงทำให้สามารถพบการแตกสลายชั้นที่ 1 ของ TBzTD ใน TGA และ DTG เทอร์โมแกรม ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้ ยาง ENR 40 ล้วนที่บ่มด้วยระบบ CV, semi-EV และ EV ยังแสดง $T_{\text{onset } 2}$ (353, 378 และ 367.8 องศาเซลเซียส ตามลำดับ), $T_{\text{endset } 2}$ (443, 441.2 และ 447.8 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) และ $T_{\text{max } 2}$ (405, 410.7 และ 406.3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ซึ่งเป็นการแตกสลายของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ในยาง ENR 40 ดังนั้น จึงสรุปได้ว่า ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำที่สุด เนื่องจากการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าแบบโมโนซัลฟิดิก และไดซัลฟิดิก ถึงแม้ระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบอื่นๆ อย่างไรก็ตาม เปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV (17.4%) มีค่ามากกว่าของระบบ semi-EV (15%) และ EV (14.2%) เล็กน้อย เนื่องจากระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบอื่น



รูปที่ 4.24 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

4.6.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV

จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.25 พบว่า นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ในทุกๆอัตราส่วนผสมของ nSiO₂ (1, 2 และ 3 phr) มีพฤติกรรมการแตกสลายที่คล้ายกัน โดย TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV มีการแตกสลาย 2 ชั้น ซึ่งการแตกสลายชั้นที่ 1 (246.7-287.7 องศาเซลเซียส) และ $T_{max 1}$ (263.8-279.2 องศาเซลเซียส) สอดคล้องกับการแตกสลายของสารบ่มเร่ง TBzTD ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว และการแตกสลายชั้นที่ 2 ได้แสดง $T_{onset 2}$ (372.8-374.7 องศาเซลเซียส), $T_{endset 2}$ (423-428.8 องศาเซลเซียส) และ $T_{max 2}$ (395.4-399.5 องศาเซลเซียส) ที่เป็นของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ภายในโมเลกุลของยาง ENR 40 จากการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า $T_{onset 2}$ ของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตทุกอัตราส่วนผสมมีค่าใกล้เคียงกัน (372.8-374.7 องศาเซลเซียส) หากแต่มีค่าสูงกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เมื่อเปรียบเทียบที่การบ่มระบบ EV เดียวกัน แสดงว่าอุณหภูมิเริ่มต้นการแตกสลายของนาโนคอมพอสิตสูงกว่าของยาง ENR 40 ล้วน และในทำนองเดียวกัน พบว่า ทั้ง $T_{endset 2}$ และ $T_{max 2}$ ของนาโนคอมพอสิตทุกๆ อัตราส่วนผสมมีค่าใกล้เคียงกัน (423-428.8 และ 395.4-399.5 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) หากแต่มีค่าต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน เมื่อเปรียบเทียบที่การบ่มระบบ EV เดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใส่ nSiO₂ ในยาง ENR 40 ไม่มีผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของนาโนคอมพอสิตได้รับการปรับปรุงมากนัก หากแต่ทำให้ยาง ENR 40 เริ่มต้นการแตกสลายช้าลงเท่านั้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารบ่มเร่ง TBzTD ได้ถูกดูดซับไว้บนผิวของอนุภาค nSiO₂ จึงมีผลทำให้การเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยาง ENR 40 ด้วยซัลเฟอร์เกิดได้ไม่เต็มที่ ซึ่งการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นอาจเป็นผลจากการมีอันตรกิริยาระหว่าง nSiO₂ และยาง ENR 40 ผ่านพันธะไฮโดรเจนร่วมอยู่ด้วย จึงส่งผลให้นาโนคอมพอสิตมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าของยาง ENR 40 ล้วน อย่างไรก็ตาม เมื่อนาโนคอมพอสิตได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงย่อมทำให้อันตรกิริยาเหล่านี้ลดลง และเมื่อพิจารณาปริมาณเปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ พบว่า ถ่านชาร์ของนาโนคอมพอสิต (13.5-16.6%) ที่เหลืออยู่มีปริมาณใกล้เคียงกับของยาง ENR 40 ล้วน (14.2%) เมื่อพิจารณาที่ระบบการบ่มเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจาก nSiO₂ ที่ใส่เข้าไปในปริมาณเพียงเล็กน้อยไม่ได้ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับนาโนคอมพอสิต จึงทำให้การสูญเสียน้ำหนักของยาง ENR 40 ในนาโนคอมพอสิตยังคงใกล้เคียงกับของยาง ENR 40 ล้วน

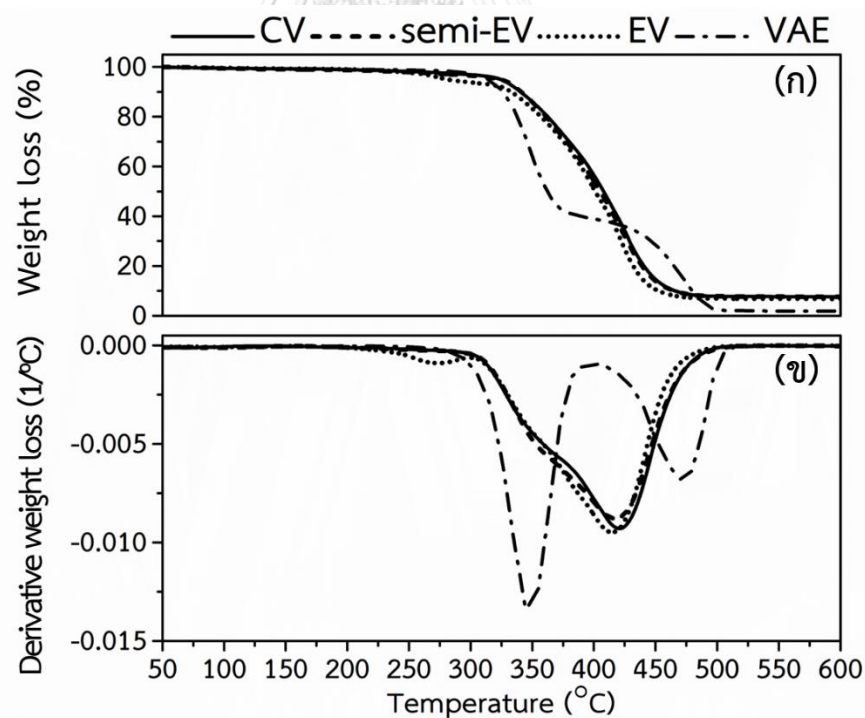


รูปที่ 4.25 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่ป่นด้วยระบบ EV

4.6.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่นด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.26 แสดงผลการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของทั้ง VAE ล้วน และยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่นด้วย 3 ระบบ โดย VAE ล้วน แสดงการแตกสลาย 2 ชั้น ซึ่งชั้นที่ 1 เป็นการปลดปล่อยกรดแอสติค (deacetylation) จากการแตกสลายของหมู่แอสซิเตตที่อยู่ในโมเลกุลของ VAE ที่อุณหภูมิระหว่าง 322.3 และ 360.2 องศาเซลเซียส โดยมี $T_{max 2}$ ที่อุณหภูมิ 344 องศาเซลเซียส ทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดความไม่อิ่มตัว (polyene) และชั้นที่ 2 เกิดจากการขาดของสายโซ่โมเลกุลในส่วนที่เป็นพอลิเอิน (polyene) และพอลิเอทิลีน (polyethylene) [77, 78] ที่อุณหภูมิระหว่าง 441.5 และ 486 องศาเซลเซียส โดยมี $T_{max 2}$ ที่อุณหภูมิ 467.7 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ เปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ของ VAE ล้วน มีค่าต่ำมาก (2%) ซึ่งแสดงถึงการแตกสลายที่เกิดได้เกือบสมบูรณ์เพราะมีความเป็นไฮโดรคาร์บอนเพิ่มขึ้นภายหลังปฏิกิริยา deacetylation อย่างไรก็ตาม การแตกสลายของยางผสมที่ป่นด้วยระบบ CV และ semi-EV มีเพียง 1 ชั้น ในขณะที่การป่นด้วยระบบ EV แสดงการแตกสลาย 2 ชั้น ก็ด้วยเหตุผลเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยชั้นที่ 1 เป็นการแตกสลายของสารป่นเร่ง TBzTD ที่มีมากกว่าระบบอื่นๆ โดยมีการ

แตกสลายขั้นที่ 1 (254.3–282.3 องศาเซลเซียส) และ $T_{\max 1}$ (274 องศาเซลเซียส) ที่เป็นของ TBzTD นอกจากนี้ ยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV, semi-EV และ EV แสดง $T_{\text{onset } 2}$ (373, 363.2 และ 371 องศาเซลเซียส ตามลำดับ), $T_{\text{endset } 2}$ (447.8, 448.6 และ 442 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) และ $T_{\max 2}$ (421.2, 417.6 และ 415 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ซึ่งส่วนใหญ่เป็นการแตกสลายของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ในยาง ENR 40 และ VAE ที่เหลื่อมซ้อนกัน อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถสังเกตเห็นการแตกสลายของ VAE ใน TGA และ DTG เทอร์โมแกรม ได้ชัดเจน เนื่องจากปริมาณของ VAE ที่น้อยกว่าของยาง ENR 40 มาก นอกจากนี้ ยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงที่สุด เนื่องจากระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบอื่นๆ ถึงแม้พันธะพอลิซัลฟิดิกมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำก็ตาม อย่างไรก็ตาม เปอร์เซ็นต์ถ่านชาร์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV (7.6%) ยังมีค่าใกล้เคียงกับที่บ่มด้วยระบบ semi-EV (7.5%) และระบบ EV (6.8%) แสดงว่ายาง ENR 40 ในยางผสมเกิดการแตกสลายได้มากกว่าตอนเป็นยาง ENR 40 ล้วน

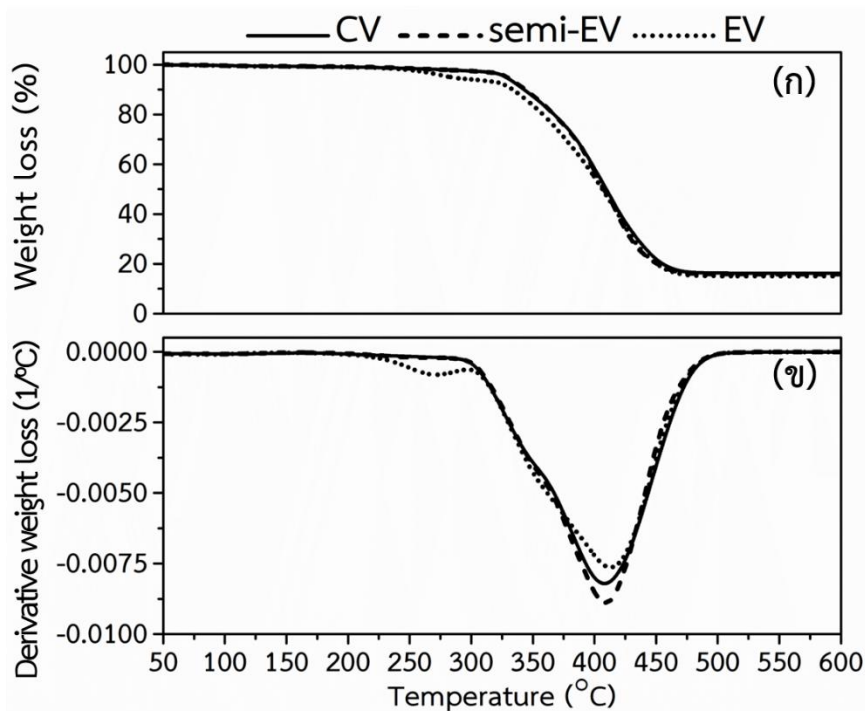


รูปที่ 4.26 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบและ VAE ล้วน

4.6.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.27 แสดงให้เห็นว่านาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ มีการแตกสลายทางความร้อนเป็นไปในทำนองเดียวกับยาง ENR 40 ล้วน และยางผสม 80/20 ENR 40/VAE โดยระบบ CV และ semi-EV มีการแตกสลาย 1 ชั้น ขณะที่ระบบ EV ยังคงมีการแตกสลาย 2 ชั้น โดยชั้นที่ 1 ที่พบใน TGA และ DTG เทอร์โมแกรมมีการแตกสลาย (250–285 องศาเซลเซียส) และ $T_{max\ 1}$ (272 องศาเซลเซียส) สอดคล้องกับการแตกสลายของ TBzTD ที่อยู่ในสารประกอบยาง ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV, semi-EV และ EV แสดง $T_{onset\ 2}$ (357, 363 และ 362.4 องศาเซลเซียส ตามลำดับ), $T_{endset\ 2}$ (444.6, 441.6 และ 447 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) และ $T_{max\ 2}$ (408, 409.2 และ 413 องศาเซลเซียส ตามลำดับ) ซึ่งเป็นการแตกสลายของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่อยู่ภายในโมเลกุลของทั้งยาง ENR 40 และ VAE ที่เชื่อมซ้อนกัน อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถสังเกตเห็นการแตกสลายของ VAE ใน TGA และ DTG เทอร์โมแกรม ได้ชัดเจนเพราะมีปริมาณน้อยกว่ายาง ENR 40 มาก และมีอุณหภูมิแตกสลายที่เชื่อมซ้อนกัน นอกจากนี้ พบว่า ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตทุกอัตราส่วนผสม มี $T_{onset\ 2}$, $T_{endset\ 2}$ และ $T_{max\ 2}$ น้อยกว่ายางผสม ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบเดียวกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใส่ nSiO₂ ในยางผสมไม่มีผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของนาโนคอมพอสิตได้รับการปรับปรุง โดยเปรียบเทียบกับ $T_{max\ 2}$ ของแต่ละอัตราส่วนผสมภายใต้ระบบการบ่มเดียวกัน ทั้งนี้เป็นผลจากการที่สารบ่มเร่ง TBzTD ได้ถูกดูดซับไว้บนผิวของอนุภาค nSiO₂ ที่ทำให้การเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยาง ENR 40 ด้วยซัลเฟอร์เกิดได้ไม่เต็มที่ เนื่องจากประสิทธิภาพของสารบ่มเร่งลดลง นอกจากนี้ ยางทั้งสองสามารถเกิดอันตรกิริยากับ nSiO₂ ผ่านพันธะไฮโดรเจน ซึ่งส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างยาง ENR 40 และ VAE ลดลง และเมื่อได้รับความร้อนพันธะทุติยภูมิ (secondary bond) เหล่านี้จะหายไป นอกจากนี้ พบว่า นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำที่สุด (สังเกตจากค่า $T_{max\ 2}$) ก็ด้วยเหตุผลเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้ว นั่นคือพันธะพอลิซัลฟิดิกในระบบ CV มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าพันธะโมโนซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิกที่อยู่ในยางที่บ่มด้วยระบบ EV และ semi-EV ตามลำดับ ถึงแม้ระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบอื่นๆ ก็ตาม อย่างไรก็ตาม เฟอร์เร็นต์ล้านซาร์ของนาโนคอมพอสิต (15–16.2%) ทุกอัตราส่วนผสม มีค่ามากกว่าของยางผสม (6.8–7.6%) อย่างเห็นได้ชัด เมื่อพิจารณา

ที่ระบบการบ่มเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากการแตกสลายของยาง ENR 40 และ VAE ลดลง เพราะถ่านชาร์ของ $n\text{SiO}_2$ ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงได้ปกคลุมผิวของผลิตภัณฑ์และลดการสัมผัสกับอากาศ



รูปที่ 4.27 (ก) TGA และ (ข) DTG เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/ $n\text{SiO}_2$

นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วย 3 ระบบ

4.7 ความต้านทานน้ำมัน

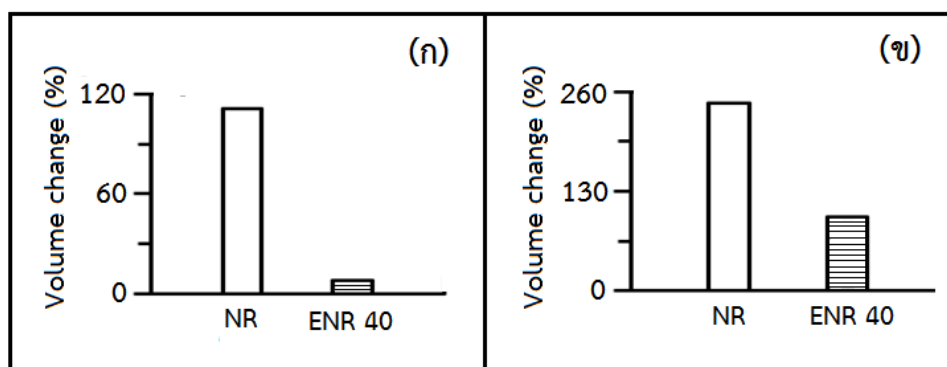
ตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.28-4.32 แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางธรรมชาติ, ENR 40 ล้วน, ENR 40/ $n\text{SiO}_2$ นาโนคอมพอสิต, ยางผสม ENR 40/VAE และ ENR 40/VAE/ $n\text{SiO}_2$ นาโนคอมพอสิต หลังการจุ่มในน้ำมันมาตรฐาน IRM 901 และ IRM 903 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง (หมายเหตุ: IRM 901 oil เป็นน้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่มีขั้วต่ำกว่าและมีจุดแอนิลิน (aniline point) สูงกว่า (124 องศาเซลเซียส) ในขณะที่ IRM 903 oil เป็นน้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่มีขั้วสูงกว่า และมีจุดแอนิลินต่ำกว่า (90 องศาเซลเซียส) โดยทั่วไปแล้วน้ำมันที่มีจุดแอนิลินต่ำกว่าจะแสดงการบวมตัวที่รุนแรงมากกว่า)

ตารางที่ 4.10 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างหลังแช่ในน้ำมันมาตรฐาน

สารประกอบยาง	ระบบ	Volume change (%)	
		IRM 901	IRM 903
NR	EV	111	244
ENR 40	CV	5.6	84.3
	semi-EV	6.7	84.6
	EV	7.6	97
ENR 40/nSiO ₂	100/1 EV	4	74
	100/2 EV	6	87.5
	100/3 EV	3.7	75.4
80/20 ENR 40/VAE	CV	4.9	60
	semi-EV	4.8	61.7
	EV	5.5	71.7
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	7.3	82
	semi-EV	6.5	75
	EV	6	78
VAE		0.5	7.5

4.7.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV

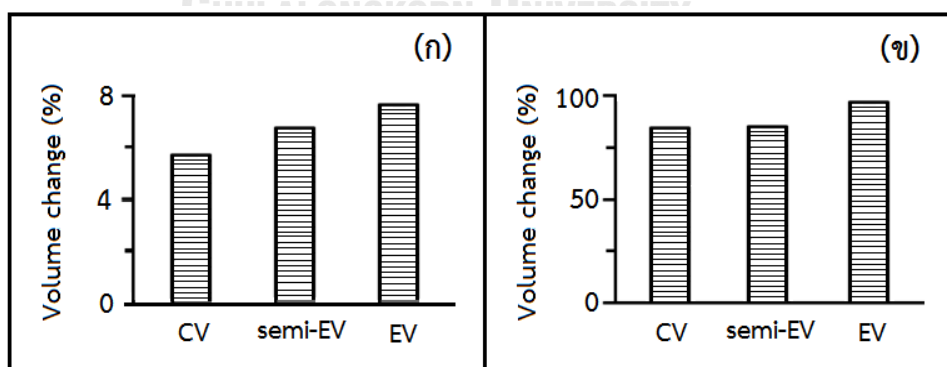
ตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.28 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาตรหลังจุ่มแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของยางธรรมชาติ (111 และ 244% ตามลำดับ) มีค่ามากกว่าของยาง ENR 40 ล้วน (7.6 และ 97% ตามลำดับ) ที่บ่มด้วยระบบ EV เดียวกัน ซึ่งผลที่ได้เป็นไปตามคาด กล่าวคือ ความมีขี้ของยาง ENR 40 ช่วยให้ความต้านทานน้ำมันของยาง ENR 40 ล้วน มีค่ามากกว่าของยางธรรมชาติอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.28 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยาง NR และยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV หลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903

4.7.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

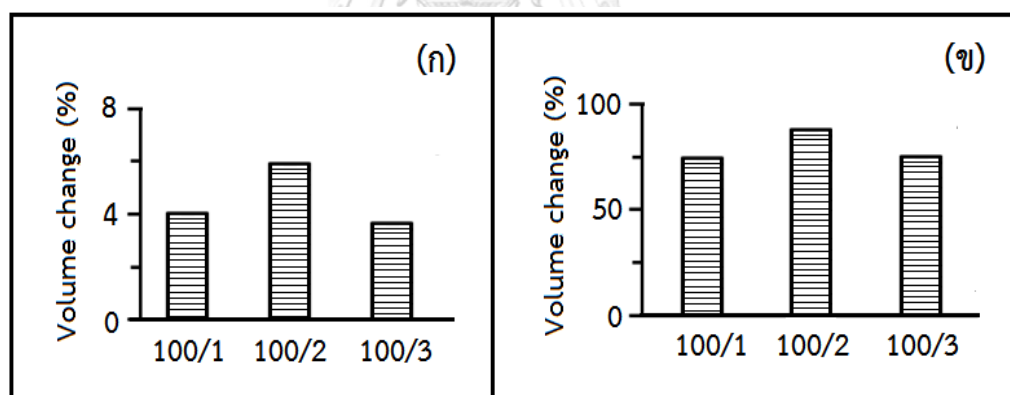
จากตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.29 พบว่า การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหลังจุ่มแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV (5.6 และ 84.3% ตามลำดับ) มีค่าต่ำกว่าที่บ่มด้วยระบบ semi-EV (6.7 และ 84.6% ตามลำดับ) และระบบ EV (7.6 และ 97% ตามลำดับ) เล็กน้อย กล่าวคือ ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV มีความต้านทานน้ำมันดีกว่าที่บ่มด้วยระบบอื่น ไม่มากนัก เนื่องจากความหนาแน่นของการเชื่อมขวางในระบบ CV (6.2 dN.m) มีค่ามากกว่าในระบบ semi-EV (5.6 dN.m) และระบบ EV (4 dN.m) เล็กน้อย จึงทำให้มีความต้านทานน้ำมันใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.29 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ หลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903

4.7.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV

ตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.30 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังถูกแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วยระบบ EV ทุกอัตราส่วนผสมมีค่าอยู่ระหว่าง 3.7–6 และ 74–87.5% ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าของยาง ENR 40 ล้วน (7.6 และ 97% ตามลำดับ) กล่าวคือ นาโนคอมพอสิตมีความต้านทานน้ำมันดีกว่ายาง ENR 40 ล้วน ทั้งนี้เนื่องจากอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง nSiO₂ และยาง ENR 40 ที่ทำให้น้ำมันแทรกเข้าไปได้น้อยกว่า นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr (6 และ 87.5% ตามลำดับ) มีค่ามากกว่าที่ได้ใส่ปริมาณ 1 phr (4 และ 74% ตามลำดับ) และ 3 phr (3.7 และ 75.4% ตามลำดับ) ทั้งนี้เนื่องจาก nSiO₂ ปริมาณ 2 phr สามารถกระจายตัวได้ดีกว่าในเมทริกซ์ของยาง ENR 40 ซึ่งส่งผลให้มีอันตรกิริยาที่แข็งแรงซึ่งกันและกันผ่านหมู่ไฮดรอกไซด์และหมู่ซิลานอล ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้สภาพตัวของนาโนคอมพอสิตลดลงเพราะหมู่ไฮดรอกไซด์และหมู่ซิลานอลอิสระเหลือน้อยลง

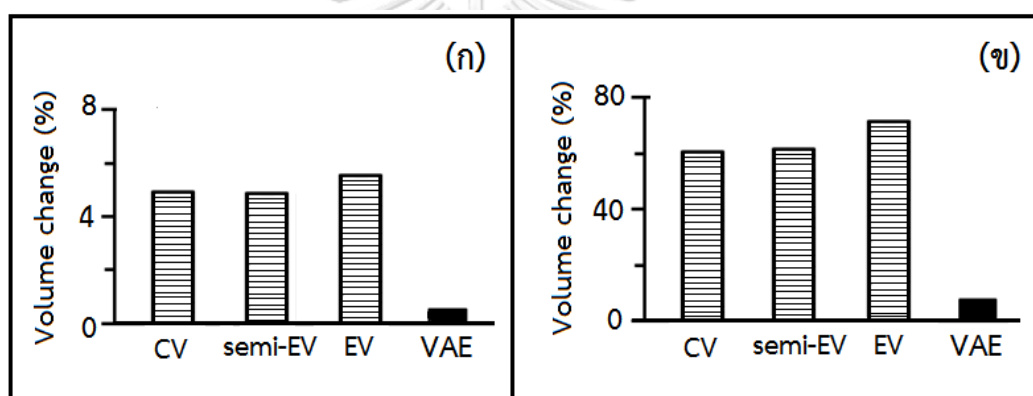


รูปที่ 4.30 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV หลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903

4.7.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.10 และ รูปที่ 4.31 พบว่า การเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของ 80/20 ENR 40/VAE ทั้งสามระบบ (4.8–5.5 และ 60–71.7% ตามลำดับ) มีค่าน้อยกว่า ENR 40 ล้วน (5.6–7.6 และ 84.3–97% ตามลำดับ) เนื่องจาก

ยาง ENR 40 บางส่วนถูกแทนที่ด้วย VAE ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังแช่ในน้ำมัน ทั้งสองชนิดต่ำมาก (0.5 และ 7.5% ตามลำดับ) ดังนั้น VAE ที่มีสภาพขี้และความต้านทานน้ำมัน ที่สูงมากได้เข้ามาเสริมความต้านทานน้ำมันให้กับยางผสม และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ภายหลังแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของยางผสมที่บ่มด้วยระบบต่างๆ พบว่า ยางผสมที่บ่มด้วย ระบบ CV (4.9 และ 60% ตามลำดับ) มีค่าไม่ต่างจากที่บ่มระบบ semi-EV (4.8 และ 61.7% ตามลำดับ) มากนัก หากแต่มีค่าน้อยกว่าระบบ EV (5.5 และ 71.7% ตามลำดับ) ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นของการเชื่อมขวางในยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV (4.7 dN.m) และระบบ semi-EV (4.2 dN.m) มีค่าใกล้เคียงกันมาก ในขณะที่ของระบบ EV (3.9 dN.m) มีค่าต่ำกว่าเล็กน้อย จึงมีผลทำให้น้ำมันแทรกผ่านได้ง่ายกว่า

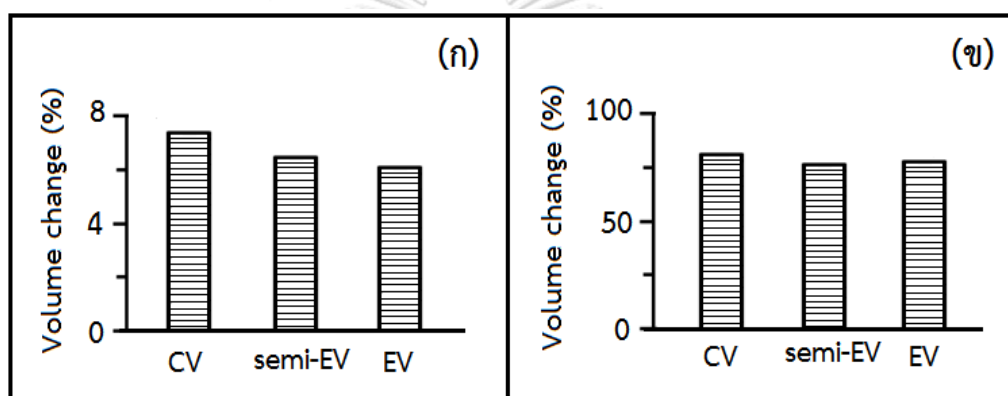


รูปที่ 4.31 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ ภายหลังแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903

4.7.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากตารางที่ 4.10 และ รูปที่ 4.32 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของนาโนคอมพอสิต 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ทั้ง 3 ระบบ (6–7.3 และ 71.7–82% ตามลำดับ) มีค่ามากกว่าของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE (4.8–5.5 และ 60–71.7% ตามลำดับ) แสดงว่านาโนคอมพอสิตมีความต้านทานน้ำมันต่ำกว่ายางผสมต่างๆ ที่นาโนคอมพอสิตมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่ายางผสม เนื่องจากการเชื่อมขวางบางส่วนในนาโนคอมพอสิตมาจากหมู่ซิลานอลที่เกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่อีพอกไซด์และ/หรือหมู่แอซีเทต ซึ่งมีผลทำให้สภาพขี้ในนาโนคอมพอสิตลดลงเพราะหมู่มีขี้วีสระเหล่านี้มีปริมาณลดลง และเมื่อ

พิจารณานาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบต่างๆ พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังถูกแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 มีค่าไม่ต่างกันมากนัก โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังแช่ในน้ำมัน IRM 901 และ IRM 903 ของนาโนคอมพอสิตที่บ่มระบบ CV (7.3 และ 82% ตามลำดับ) มีค่ามากกว่าที่บ่มด้วยระบบ semi-EV (6.5 และ 75% ตามลำดับ) และระบบ EV (6 และ 78% ตามลำดับ) เล็กน้อย ถึงแม้ระบบ CV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมากกว่าระบบอื่นๆ หากแต่ระบบที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางต่ำกว่าอาจมี ปริมาตรอิสระ (free volume) มากกว่าที่ทำให้สายโซ่โมเลกุลของยาง ENR 40 เกิดการพัวพันกับโมเลกุลของ VAE และเกิดอันตรกิริยากับอนุภาค $n\text{SiO}_2$ ได้มากกว่า จึงทำให้น้ำมันแทรกเข้าไปได้น้อยลง



รูปที่ 4.32 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิต ที่บ่มด้วย 3 ระบบหลังถูกแช่ในน้ำมัน (ก) IRM 901 และ (ข) IRM 903

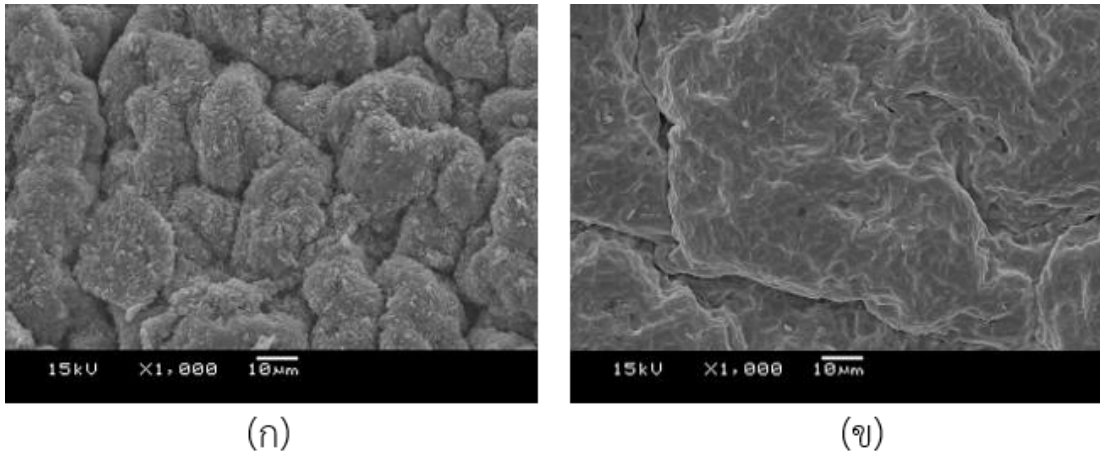
4.8 สัณฐานวิทยา

CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 4.33–4.37 แสดงสัณฐานวิทยาของชิ้นทดสอบยางหลังผ่านการทดสอบความทนแรงดึง ซึ่งได้ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดภายใต้กำลังขยาย 1000 เท่า

4.8.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV

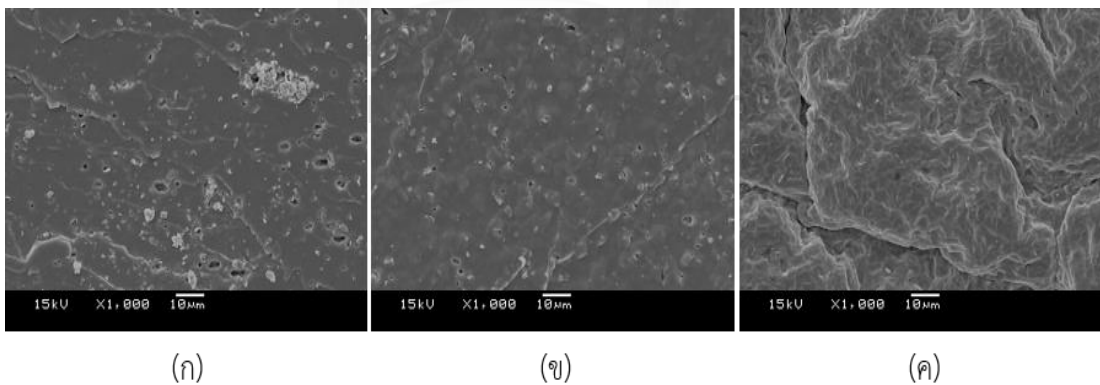
จากสัณฐานวิทยาในรูปที่ 4.33(ก) พบว่า ยางธรรมชาติมีพื้นผิวหยาบและขรุขระกว่า ยาง ENR 40 ล้วน (รูปที่ 4.33(ข)) แสดงว่ายางธรรมชาติมีความเหนียวและความทนแรงดึงมากกว่ายาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV เดียวกัน ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการทดสอบสมบัติเชิงกลดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7



รูปที่ 4.33 สัณฐานวิทยาของ (ก) ยาง NR และ (ข) ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV

4.8.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

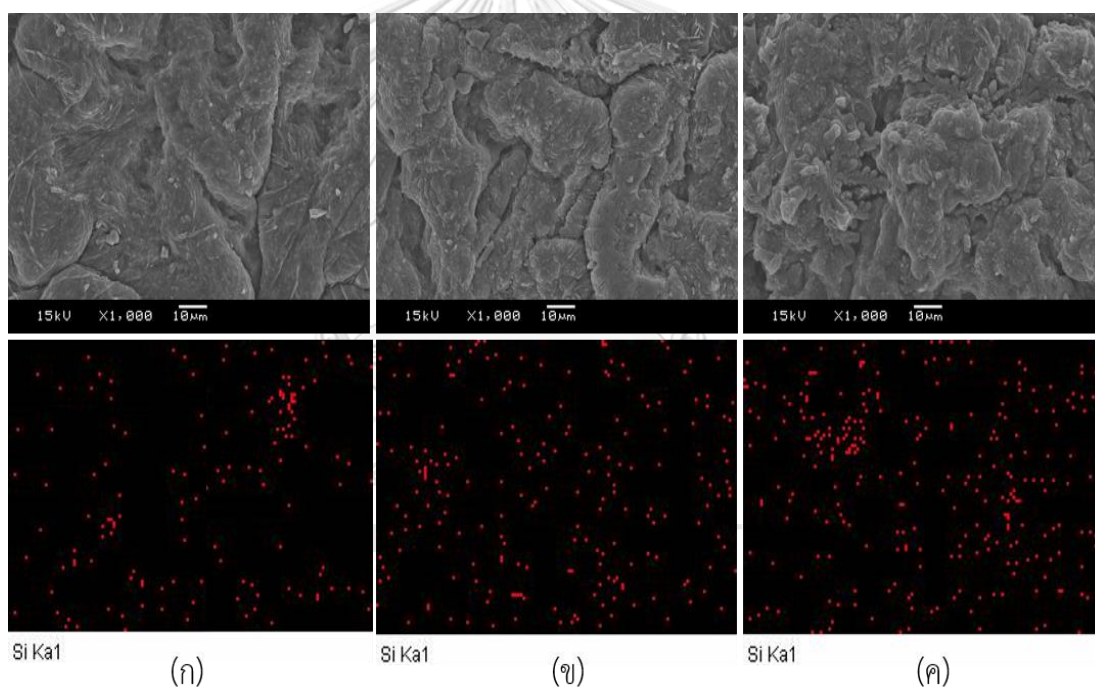
สัณฐานวิทยาในรูปที่ 4.34 แสดงให้เห็นว่าพื้นผิวของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ CV และ semi-EV (รูปที่ 4.34(ก) และ 4.34(ข) ตามลำดับ) มีรูเล็กๆ อยู่บนพื้นผิวที่ราบเรียบและต่อเนื่อง ซึ่งต่างจากพื้นผิวของชิ้นทดสอบที่บ่มด้วยระบบ EV (รูปที่ 4.34(ค)) อย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากระบบ EV ได้ใช้สารบ่มเร่ง TBzTD จำนวนมาก (ซัลเฟอร์น้อย) ซึ่งส่งผลให้มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางต่ำกว่าระบบอื่น จึงมองเห็นรอยแตกได้ชัดและกว้างกว่า เนื่องจากมีความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดต่ำกว่า ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7



รูปที่ 4.34 สัณฐานวิทยาของยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ (ก) CV (ข) semi-EV และ (ค) EV

4.8.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV

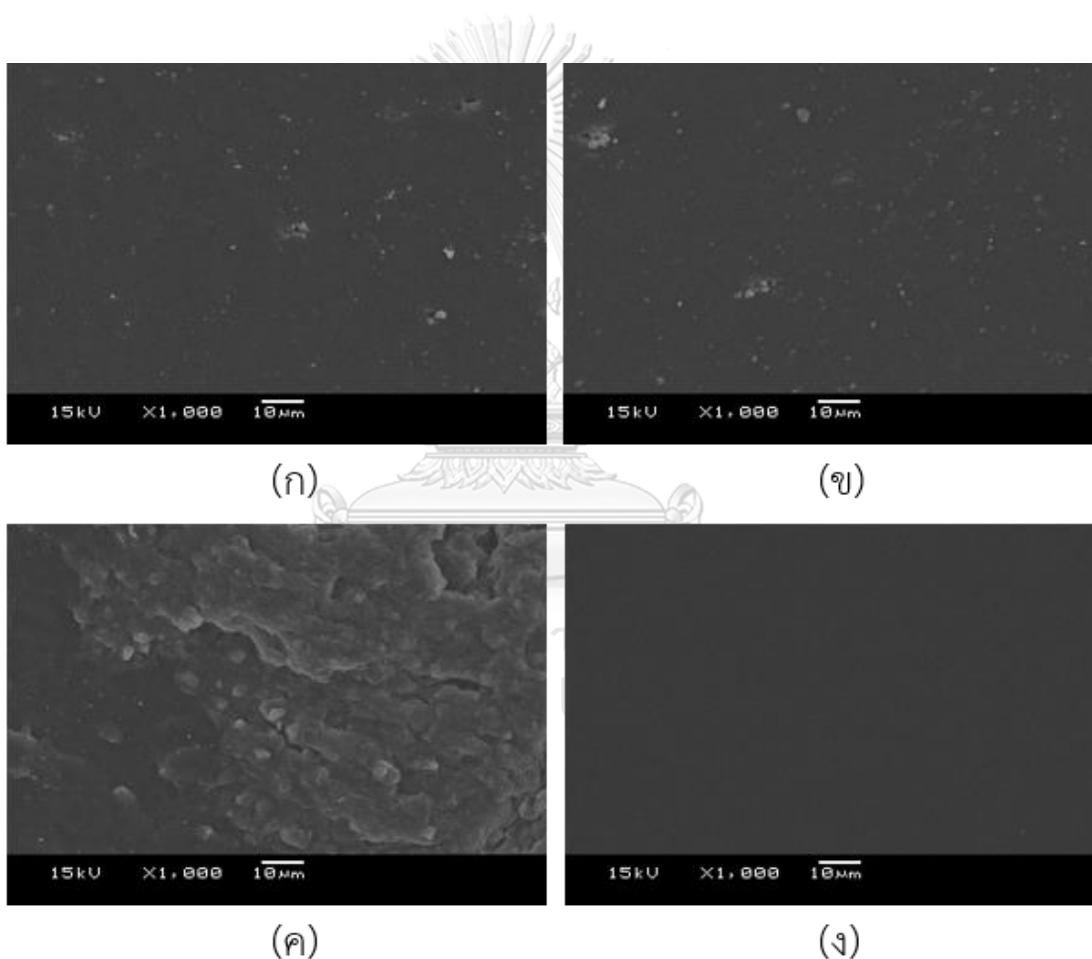
รูปที่ 4.35 (แถวบน) แสดงสัณฐานวิทยาของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่มีสภาพพื้นผิวหยาบและขรุขระกว่าของยาง ENR ล้วน และรูปที่ 4.35 (แถวล่าง) แสดงการกระจายของซิลิกอน (จุดสีแดง) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) โหมด X-ray mapping ซึ่งการใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr สามารถกระจายตัวในนาโนคอมพอสิตได้สม่ำเสมอ และ การใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1 phr นั้นน้อยเกินไปจึงทำให้กระจายตัวได้ไม่ทั่วถึง ขณะที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 3 phr นั้นมากเกินไป จึงทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติเชิงกลที่การใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr มีผลทำให้นาโนคอมพอสิตมีความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงที่สุด



รูปที่ 4.35 สัณฐานวิทยาของ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ (ก) 1, (ข) 2 และ (ค) 3 phr

4.8.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่นด้วย 3 ระบบ

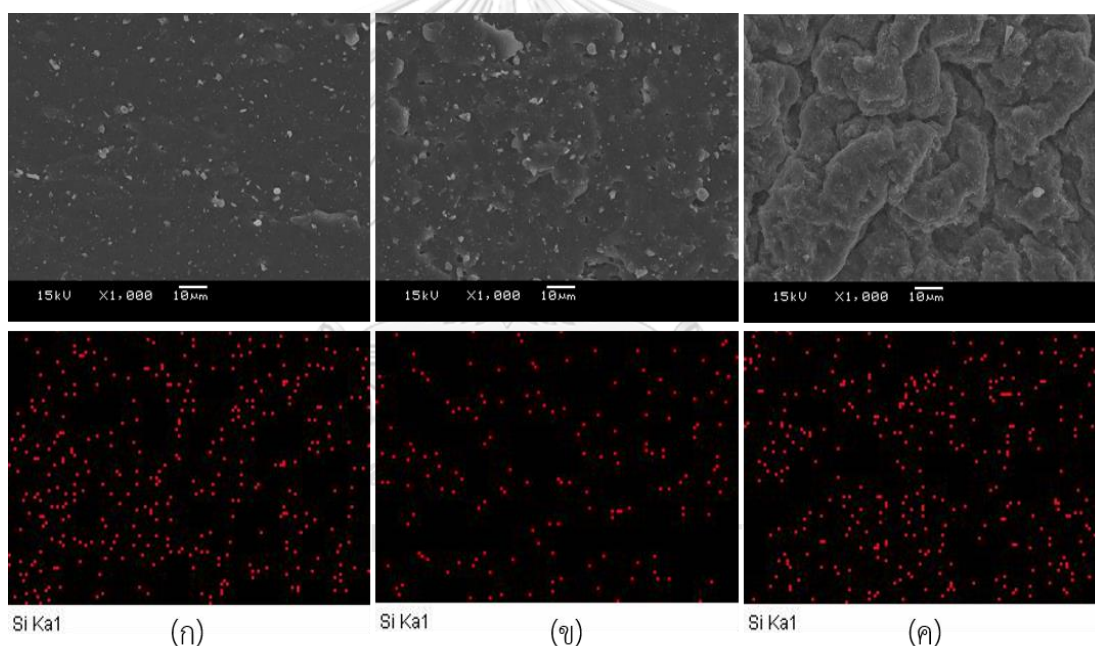
จากสัณฐานวิทยาในรูปที่ 4.36 พบว่า ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่นด้วยระบบ CV (รูปที่ 4.36(ก)) และ semi-EV (รูปที่ 4.36(ข)) มีผิวเรียบกว่า ENR 40 ล้วน (รูปที่ 4.34(ค)) แต่ขรุขระกว่า VAE ล้วน (รูปที่ 4.36(ง)) เล็กน้อย นอกจากนี้ ยางผสมที่ป่นด้วยระบบ CV และ semi-EV มีพื้นผิวเรียบกว่าที่ป่นด้วยระบบ EV (รูปที่ 4.36 (ค)) เนื่องจากยางผสมที่ป่นด้วยระบบ CV และ semi-EV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางใกล้เคียงกันและสูงกว่าของระบบ EV จึงทำให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้มากกว่า



รูปที่ 4.36 สัณฐานวิทยาของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่นด้วยระบบ (ก) CV, (ข) semi-EV, (ค) EV และ (ง) VAE

4.8.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ

จากสัณฐานวิทยาในรูปที่ 4.37 (แถวบน) พบว่า นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ CV (รูปที่ 4.37 (ก)) และ semi-EV (รูปที่ 4.37 (ข)) มีพื้นผิวราบเรียบ และต่อเนื้อกว่านาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV (รูปที่ 4.37(ค)) อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากระบบ EV มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางต่ำกว่าระบบอื่นด้วยเหตุผลเดียวกับที่ได้กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้ รูปที่ 4.37 (แถวล่าง) แสดงการกระจายตัวของซิลิกอน (จุดสีแดง) ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ซึ่งการบ่มด้วยระบบ CV ทำให้ซิลิกอนกระจายตัวในนาโนคอมพอสิตได้สม่ำเสมอมากกว่า โดยผลที่ได้สอดคล้องกับการทดสอบสมบัติเชิงกลดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 ที่การบ่มด้วยระบบ CV มีความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงที่สุด



รูปที่ 4.37 สัณฐานวิทยาของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ (ก) CV (ข) semi-EV และ (ค) EV

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การสังเคราะห์ยาง ENR

การสังเคราะห์ยาง ENR 40 ด้วยกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์สามารถกระทำโดยใช้ $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ เท่ากับ 1/0.75 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

5.1.2 พฤติกรรมการวัลคาไนซ์/การบ่ม

5.1.2.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV: ยาง ENR 40 มี T_{S2} , T_{90} และ CRI มากกว่ายางธรรมชาติ แต่มี M_L , M_H และ M_H-M_L น้อยกว่ายางธรรมชาติ

5.1.2.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: T_{S2} และ T_{90} ของยาง ENR 40 ในระบบ EV > ระบบ CV > ระบบ semi-EV; CRI ในระบบ semi-EV > ระบบ EV > ระบบ CV; M_L ในระบบ EV ~ ระบบ CV ~ ระบบ semi-EV; M_H ในระบบ EV < ระบบ semi-EV < ระบบ CV และ M_H-M_L ในระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV

5.1.2.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV: T_{S2} และ T_{90} ของนาโนคอมพอสิตที่มี nSiO₂ ปริมาณ 2 phr > 1 phr > 3 phr; CRI และ M_L ของนาโนคอมพอสิตที่มี nSiO₂ ปริมาณ 1 phr > 3 phr nSiO₂ > 2 phr nSiO₂; M_H ของนาโนคอมพอสิตที่มี nSiO₂ ปริมาณ 3 phr > 2 phr > 1 phr และ M_H-M_L ของนาโนคอมพอสิตที่มี nSiO₂ ปริมาณ 1 phr < 2 phr ~ 3 phr

5.1.2.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: T_{S2} และ T_{90} ของยางผสมในระบบ EV > ระบบ CV > ระบบ semi-EV; CRI ในระบบ semi-EV > ระบบ EV > ระบบ CV; M_L ในระบบ EV ~ ระบบ CV ~ ระบบ semi-EV; M_H ในระบบ EV < ระบบ semi-EV < ระบบ CV และ M_H-M_L ในระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV

5.1.2.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่ป้อนด้วย 3 ระบบ: T_{S2} และ T_{90} ของนาโนคอมพอสิตในระบบ EV > ระบบ CV > ระบบ semi-EV; CRI ในระบบ semi-EV > ระบบ CV > ระบบ EV; M_L ในระบบ EV ~ ระบบ CV ~ ระบบ semi-EV; M_H ในระบบ EV < ระบบ semi-EV < ระบบ CV และ M_H-M_L ในระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV

5.1.3 สมบัติเชิงกลด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด

5.1.3.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่ป้อนด้วยระบบ EV: ยางธรรมชาติมีสมบัติด้านความทนแรงดึง (ความทนแรงดึง, M300 และการยืดตัว ณ จุดขาด) และความทนแรงฉีกขาดทั้งก่อนและหลังการอบร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง มากกว่ายาง ENR 40 หากแต่มีเปอร์เซ็นต์การคงสมบัติทั้งด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดต่ำกว่า

5.1.3.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่ป้อนด้วย 3 ระบบ: ความทนแรงดึง, M300 และความทนแรงฉีกขาดของยาง ENR 40 ล้วนทั้งก่อนและหลังการป้อนร้อนในระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV หากแต่การยืดตัว ณ จุดขาดทั้งก่อนและหลังการป้อนร้อนในระบบ EV > ระบบ CV > ระบบ semi-EV อย่างไรก็ตาม เปอร์เซ็นต์การคงสมบัติทั้งด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงที่สุด คือ ระบบ EV และที่ต่ำที่สุด คือ ระบบ CV

5.1.3.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่ป้อนด้วยระบบ EV: สมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดทั้งก่อนและหลังการอบร้อนของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr มีค่ามากกว่าที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 3 phr และ 1 phr หากแต่เปอร์เซ็นต์การคงสมบัติของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 3 phr มีค่าสูงที่สุด และที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1 phr มีค่าต่ำที่สุด

5.1.3.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป้อนด้วย 3 ระบบ: สมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดทั้งก่อนและหลังการอบร้อนของยางผสมที่ป้อนด้วยระบบ CV มีค่าสูงที่สุดและระบบ EV มีค่าต่ำที่สุด และในทำนองเดียวกัน เปอร์เซ็นต์การคงสมบัติทั้งด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดสูงที่สุด คือ ระบบ EV และที่ต่ำที่สุด คือ ระบบ CV

5.1.3.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่ป้อนด้วย 3 ระบบ: สมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาดของนาโนคอมพอสิตก่อนการอบร้อนในระบบ CV มีค่าสูงที่สุดและระบบ EV มีค่าต่ำที่สุด หากแต่สมบัติต่างๆ ภายหลังจากการอบร้อน และเปอร์เซ็นต์การคงสมบัติไม่มีแนวโน้มที่แน่นอน

5.1.4 สมบัติเชิงกลพลวัต

5.1.4.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV: ยาง ENR 40 มี E' และ T_g มากกว่ายางธรรมชาติ หากแต่มี $\tan \delta_{\max}$ น้อยกว่า (แสดงว่ายางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นมากกว่า)

5.1.4.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: E' ของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV และ T_g ของทุกระบบมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ในขณะที่ $\tan \delta_{\max}$ ในระบบ CV < ระบบ semi-EV < ระบบ EV เล็กน้อย

5.1.4.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV: E' ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr > 1 phr > 3 phr หากแต่ T_g ที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1 phr > 3 phr > 2 phr ในขณะที่ $\tan \delta_{\max}$ ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr > 1 phr > 3 phr เล็กน้อย

5.1.4.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: E' ของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ EV > ระบบ semi-EV > ระบบ CV ในขณะที่ T_g และ $\tan \delta_{\max}$ ของทุกระบบมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ

5.1.4.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: E' ของนาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV และ T_g ของทุกระบบมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ในขณะที่ $\tan \delta_{\max}$ ของทุกระบบมีค่าไม่แตกต่างกัน

5.1.5 เสถียรภาพทางความร้อน

5.1.5.1 ยางธรรมชาติและยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV: ยาง ENR 40 มีเสถียรภาพทางความร้อนและปริมาณถ่านซาร์มากกว่ายางธรรมชาติ

5.1.5.2 ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: เสถียรภาพทางความร้อนและปริมาณถ่านซาร์ของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบต่างๆ มีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ

5.1.5.3 นาโนคอมพอสิตของ ENR 40/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ EV: เสถียรภาพทางความร้อนและปริมาณถ่านซาร์ของนาโนคอมพอสิตที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 1, 2 และ 3 phr มีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ

5.1.5.4 ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมที่บ่มด้วยระบบ CV > ระบบ semi-EV > ระบบ EV ในขณะที่ปริมาณถ่านชาร์ของแต่ระบบมีค่าใกล้เคียงกัน

5.1.5.5 นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วย 3 ระบบ: เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมที่บ่มด้วยระบบต่างๆ มีค่าแตกต่างกันไม่มากนัก โดยยางผสมที่บ่มด้วยระบบ EV มีค่าสูงกว่าระบบ CV และระบบ semi-EV เล็กน้อย ในขณะที่ปริมาณถ่านชาร์ของแต่ระบบมีค่าใกล้เคียงกัน

5.1.6 ความต้านทานน้ำมัน

ยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV มีความต้านทานน้ำมันสูงกว่ายางธรรมชาติที่บ่มด้วยระบบเดียวกัน ส่วนยาง ENR 40 ล้วน ที่บ่มด้วยระบบ EV มีความต้านทานน้ำมันน้อยกว่าที่บ่มด้วยระบบ CV และ semi-EV ในขณะที่ ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิต (บ่มด้วยระบบ EV) ที่ใส่ nSiO₂ ปริมาณ 2 phr มีความต้านทานน้ำมันต่ำกว่าที่ใส่ปริมาณ 1 และ 3 phr นอกจากนี้ยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ EV มีความต้านทานน้ำมันต่ำกว่าที่บ่มด้วยระบบ CV และ semi-EV อย่างไรก็ตาม นาโนคอมพอสิตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ ที่บ่มด้วยระบบ CV มีความต้านทานน้ำมันต่ำกว่าที่บ่มด้วยระบบ EV และ semi-EV

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ทดลองเลือกใช้อัตราส่วน HCOOH/H₂O₂ ที่มีปริมาณ HCOOH ลดลง สำหรับการสังเคราะห์ ENR เพื่อหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาการเปิดวงของหมู่เอพ็อกไซด์

5.2.2 ทดลองใช้ ENR ที่มีหมู่เอพ็อกไซด์ระดับต่างๆ

5.2.3 ทดลองปรับอัตราส่วนของ sulfur/TBzTD

5.2.4 ทดลองใช้สารบ่มแรงชนิดอื่นมาใช้ร่วมกับ TBzTD

5.2.5 ทดลองใช้สารตัวเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรชนิดอื่น

รายการอ้างอิง

1. เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร์. เทคโนโลยีของยาง. กรุงเทพมหานคร: คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2542
2. Babu, R.R., Shibulal, G.S., Chandra, A.K., and Naskar, K. Compounding and vulcanization. In P.M. Visakh, S. Thomas, A.K. Chandra, and A.P. Mathew (eds.), Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks, pp. 83- 135. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
3. The Association of Natural Rubber Producing. Natural rubber producing [online]. Available from: <http://www.anrpc.org> [2018, June 5]
4. นุชนาฏ ฌ ระนอง. การแปรรูปยาง [online]. Available from: <http://aglib.doa.go.th/lib/images/Downloads/2550/EB00232.pdf> [4 มิถุนายน 2561]
5. สถาบันพลาสติก. เทคโนโลยีการผลิตยางคอมพาวด์ [online]. Available from: rubber.oie.go.th/box/Article/25239/เทคโนโลยีการผลิตยางคอมพาวด์.pdf [4 มิถุนายน 2561]
6. Tanrattanakul, V. , and Petchkaew, A. Mechanical properties and blend compatibility of natural rubber –chlorosulfonated polyethylene blends. Journal of Applied Polymer Science 99(1) (2006): 127-140.
7. Sae-oui, P. , Sirisinha, C. , and Hatthapanit, K. Effect of blend ratio on aging, oil and ozone resistance of silica-filled chloroprene rubber/natural rubber (CR/NR) blends. Express Polymer Letters 1(1) (2007): 8-14.
8. Ucschemistrylife. Vulcanization of natural rubber [online]. Available from: <http://ucsichemistrylife.blogspot.com/2015/03> [2018, June 10]
9. Phinyocheep, P. Chemical modification of natural rubber (NR) for improved performance. In S. Kohjiya, and Y. Ikeda (eds.), Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, pp. 68-118. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2014.
10. การดัดแปรยางธรรมชาติทางเคมี [online]. Available from: rubber.oie.go.th/box/ELib_Document/3751/การดัดแปรยางธรรมชาติทางเคมี.pdf [4 มิถุนายน 2561]

11. Peng, Z., Feng, C., Luo, Y., Li, Y., and Kong, L.X. Self-assembled natural rubber/multi-walled carbon nanotube composites using latex compounding techniques. Carbon 48(15) (2010): 4497-4503.
12. Boonmahitthisud, A., and Chuayjuljit, S. Use of carbon nanotube and nanosilica as reinforcement nanofillers in NR/SBR blended latex. Advanced Materials Research 347-353 (2012): 3197-3200.
13. Taksapattanakul, K., et al. The effect of percent hydrogenation and vulcanization system on ozone stability of hydrogenated natural rubber vulcanizates using raman spectroscopy. Polymer Degradation and Stability 141 (2017): 58-68.
14. Saramolee, P., Lopattananon, N., and Sahakaro, K. Preparation and some properties of modified natural rubber bearing grafted poly(methyl methacrylate) and epoxide groups. European Polymer Journal 56 (2014): 1-10.
15. Riyajan, S., Liaw, D., Tanaka, Y., and Sakdapipanich, J.T. Cationic cyclization of purified natural rubber in latex form with a trimethylsilyl triflate as a novel catalyst. Journal of Applied Polymer Science 105(2) (2007): 664-672.
16. Chuayjuljit, S., Yaowsang, C., Na-Ranong, N., and Potiyaraj, P. Oil resistance and physical properties of in situ epoxidized natural rubber from high ammonia concentrated latex. Journal of Applied Polymer Science 100(5) (2006): 3948-3955.
17. Vu, C.M., Vu, H.T., and Choi, H.J. Fabrication of natural rubber/epoxidized natural rubber/nanosilica nanocomposites and their physical characteristics. Macromolecular Research 23(3) (2015): 284-290.
18. Ng, S.C., and Gan, L.H. Reaction of natural rubber latex with performic acid. European Polymer Journal 17(10) (1981): 1073-1077.
19. Gelling, I.R. Epoxidised natural rubber. Journal of Natural Rubber Research 6(3) (1991): 184-205.
20. Mascia, L., Clarke, J., Ng, K.S., Chua, K.S., and Russo, P. Cure efficiency of dodecyl succinic anhydride as a cross-linking agent for elastomer blends based on epoxidized natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 132(6) (2015): 41448.

21. Tanrattanakul, V., Wattanathai, B., Tiangjunya, A., and Muhamud, P. In situ epoxidized natural rubber: Improved oil resistance of natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 90(1) (2003): 261-269.
22. Chapman, A.V. Natural rubber and NR-based polymers: renewable materials with unique properties. 24th international H.F. Mark-symposium on advances in the field of elastomers & thermoplastic elastomers, 1-18. Vienna Austria: Malaysian Rubber Board Brickendonbury, 2007
23. Baker, C.S.L., and Gelling, I.R. Epoxidized Natural Rubber. In A. Whelan, and K.S. Lee (eds.), Developments in Rubber Technology-4, pp. 87-117. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.
24. Davey, J.E., and Loadman, M.J.R. A chemical demonstration of the randomness of epoxidation of natural rubber. British Polymer Journal 16(3) (1984): 134-138.
25. Loadman, M.J.R. Chemical analysis. In A.D. Roberts (ed.) Natural Rubber Science and Technology, New York: Oxford University, 1988.
26. Gnecco, S., Pooley, A., and Krause, M. Epoxidation of low-molecular-weight Euphorbia lactiflua natural rubber with “in situ” formed performic acid. Polymer Bulletin 37(5) (1996): 609-615.
27. Salehabadi, A., and Bakar, M. A. Epoxidized natural rubber-organomodified montmorillonite nanohybrids; Interaction and thermal decomposition. Materials Science Forum 756 (2013): 119-126.
28. Cataldo, F. Preparation of silica-based rubber compounds without the use of a silane coupling agent through the use of epoxidized natural rubber. Macromolecular Materials and Engineering 287(5) (2002): 348-352.
29. Sengloyluan, K., Sahakaro, K., Dierkes, W.K., and Noordermeer, J.W.M. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber. European Polymer Journal 51 (2014): 69-79.
30. Xu, T., Jia, Z., Luo, Y., Jia, D., and Peng, Z. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/ silica composites. Applied Surface Science 328 (2015): 306-313.
31. Jarnthong, M., Peng, Z., Lopattananon, N., and Nakason, C. Nanosilica-reinforced epoxidized natural rubber nanocomposites: effect of epoxidation level on

- morphological and mechanical properties. Polymer Composites 38(6) (2017): 1151-1157.
32. Varughese, K.T., Nando, G.B., De, P.P., and De, S.K. Miscible blends from rigid poly(vinyl chloride) and epoxidized natural rubber. Journal of Materials Science 23(11) (1988): 3894-3902.
 33. Tanrattanakul, V., Sungthong, N., and Raksa, P. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber. Polymer Testing 27(7) (2008): 794-800.
 34. Chuayjuljit, S., Mungmeechai, P., and Boonmahitthisud, A. Mechanical properties, thermal behaviors and oil resistance of epoxidized natural rubber/ multiwalled carbon nanotube nanocomposites prepared via in situ epoxidation. Journal of Elastomers & Plastics 49(2) (2017): 99-119.
 35. Kaewsakul, W., Sahakaro, K., Dierkes, W.K., and Noordermeer, J. Verification of interactions between silica and epoxidised squalene as a model for epoxidised natural rubber. Journal of Rubber Research 17(3) (2014): 129-142.
 36. Burfield, D.R., Lim, K.L., Law, K.S., and Ng, S. Analysis of epoxidized natural rubber. A comparative study of d.s.c., n.m.r., elemental analysis and direct titration methods. Polymer 25(7) (1984): 995-998.
 37. Yoksan, R. Epoxidized natural rubber for adhesive applications. Kasetsart Journal (Nature Science) 42 (2008): 325-332.
 38. Le, D., Samart, C., and Kongparakul, S. Preparation and properties of natural rubber/epoxidized natural rubber/montmorillonite composite. Thai Journal of Science and Technology 23(2) (2015): 224-233.
 39. Saito, T., Klinklai, W., and Kawahara, S. Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy. Polymer 48(3) (2007): 750-757.
 40. Kevin Merlo, Ricardo Gouvea, Angelita Saul, and Markus Busold. Vinyl acetate-ethylene (VAE) dispersions provide high performance versatile binders for a variety of coatings applications [online]. Available from: http://www.abrafati2017.com.br/2015/Dados/PDF/Paper_059.pdf [2018, June 5]
 41. Oyamada, T., Taira, Y., Nitta, M., Kaneshima, Y., Kurino, T., and Narisawa, S., inventor; Sumitomo Chemical., assignee. Vinyl acetate ethylene copolymer

- emulsion and process for producing the same. United States patent US 5110856. 1992, May 5
42. Wacker. Vinyl acetate-ethylene [online]. Available from: https://www.wacker.com/cms/media/images/markets_1/brands/move/VAE_FactsFigures2c.jpg [2018, June 5]
 43. Chuayjuljit, S., and Piyawong, N. Use of polystyrene nanoparticles synthesized by differential microemulsion polymerization for property improvement of (vinyl acetate)-ethylene copolymer. Journal of Vinyl and Additive Technology 18(4) (2012): 216-221.
 44. Xian-Ling, X., Xiong-Fei, W., Jia-Le, L., Jing-Hui, Y., Yong, W., and Zuo-Wan, Z. Preparation of hybrid graphene oxide/ nano silica nanofillers and their application in poly(vinyl alcohol) composites. Polymer Composites 38(1) (2017): 89-97.
 45. Azonano. nanosilica [online]. Available from: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3398> [2018, June 10]
 46. Ahmed, J.K., Al-maamori, M.H., and Ali, H.M. Effect of nano silica on the mechanical properties of styrene- butadiene rubber (SBR) composite. International Journal of Materials Science and Applications 4 (2015): 15-20.
 47. Abitha, V K and Rane Ajay Vasudev. Effect of nanosilica on air permeability of natural rubber automotive tube compound [online]. Available from: https://www.researchgate.net/publication/266734271_EFFECT_OF_NANOSILICA_ON_AIR_PERMEABILITY_OF_NATURAL_RUBBER_AUTOMOTIVE_TUBE_COMPOUND?enrichId=rgreqcaf4a192886ac3286ed816d44341f3a2XXX&enrichSource=Y292ZXJOYWdlOzI2NjczNDI3MTtBUzoxNTEwMzk3NjAxNDY0MzJAMTOxMzAyMjA5MzY3Mg%3D%3D&el=1_x_3&_esc=publicationCoverPdf [2018, June 11]
 48. Eyssa, H.M., Abulyazied, D.E., Abdulrahman, M., and Youssef, H.A. Mechanical and physical properties of nanosilica/nitrile butadiene rubber composites cured by gamma irradiation. Egyptian Journal of Petroleum (2017). [https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.06.004\(2017\)](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.06.004(2017)):
 49. Nocil limited. Vulcanization and accelerators [online]. Available from: www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf [2018, June 12]

50. Pattanasiriwisawa, W., Siritapetawee, J., Patarapaiboolchai, O., and Klysubun, W. Structural analysis of sulfur in natural rubber using X-ray absorption near-edge spectroscopy. *15* (2008): 510-513.
51. Bandzierz, K., Reuvekamp, L., Dryzek, J., Dierkes, W., Blume, A., and Bielinski, D. Influence of network structure on glass transition temperature of elastomers. *Materials* 9(607) (2016): doi:10.3390/ma9070607.
52. Akiba, M., and Hashim, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science* 22(3) (1997): 475-521.
53. Senthong, P., and Piyapan, P. Nitrosamines in food and occupation. *KKU Research Journal (Graduate Study)* 17(1) (2017): 10-20.
54. MPLC international Nitrosamine-Free/Safe Products. [online]. Available from: www.mlpc-intl.com/.../NITROSAMINE-FREESAFEPRODUCTS.pdf [2018, June 10]
55. Österdahl, B.G. N-nitrosamines and nitrosatable compounds in rubber nipples and pacifiers. *Food and Chemical Toxicology* 21(6) (1983): 755-757.
56. Vermeulen, R., Bos, R.P., and Kromhout, H. Mutagenic exposure in the rubber manufacturing industry: an industry wide survey. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 490(1) (2001): 27-34.
57. Feng, D., et al. Detection and toxicity assessment of nitrosamines migration from latex gloves in the chinese market. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212(5) (2009): 533-540.
58. Sheth, P., and Desai, R.N. Replacing TMTD with nitrosamine free TBzTD-accelerator in curing of rubber. *International Journal for Scientific Research & Development* 1(3) (2013): 532-535.
59. Abhitha, K., and Kurian, T. Safe vulcanisation system for heat resistant natural rubber products for engineering applications. *American Journal of Engineering Research* 3(2013): 8-13.
60. Alphen, J.V. Rubber chemicals. In C.M.V. Turnhout (ed.) *Rubber Chemicals*, Netherlands: Springer Netherlands, 1973.
61. Herrmann, S.S., Olesen, L.D., and Granby, K. Occurrence of volatile and non-volatile N-nitrosamine in processed meat products and the role of heat treatment. *Food Control* 48 (2015): 163-169.

62. Chandra, D.S., and Kumar, B.D. Studies on the effect of thiuram disulfide on NR vulcanization accelerated by thiazole-based accelerator systems. Journal of Applied Polymer Science 60(6) (1996): 845-855.
63. Datta, R., Egbrink, B.O., and Ingham, F. Balanced crosslink network created in natural rubber by using sulphenamide/tetrabenzyl thiuram disulphide cure system. Elastomers and Plastics 54 (2001): 612-617.
64. Ngudsuntear, C., Limtrakul, S., Vatanatham, T., Wichien, A.N., Rempel, G.L., and W, A. Effect of blend ratio on cure characteristics, mechanical properties, and aging resistance of silica filled ENR/SBR blends. International Transaction Journal of Engineering, Management, & Applied Sciences & Technologies 5(1) (2014): 11-24.
65. Gan, S.N., and Hamid, Z.A. Partial conversion of epoxide groups to diols in epoxidized natural rubber. Polymer 38(8) (1997): 1953-1956.
66. Perera, M.C.S., Elix, J.A., and Bradbury, J.H. Furanized rubber studied by NMR spectroscopy. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 26(2) (1988): 637-651.
67. Solanky, S.S., and Singh, R.P. Functional end group determination in photo-degraded liquid rubber. Journal of Rubber Research 6(1) (2003): 1-11.
68. Azhar, N.A.A., Rasid, H.M., Tahir, N.A.M., and Yusoff, S.F.M. In situ hydrogenation of liquid epoxidized natural rubber using diimide. Malaysian Journal of Analytical Sciences 21(6) (2017): 1380-1388.
69. She, X., He, C., Peng, Z., and Kong, L. Molecular-level dispersion of graphene into epoxidized natural rubber: Morphology, interfacial interaction and mechanical reinforcement. Polymer 55(26) (2014): 6803-6810.
70. Gelling, I.R., and Morrison, N.J. Sulfur vulcanization and oxidative aging of epoxidized natural rubber. Rubber Chemistry and Technology 58(2) (1985): 243-257.
71. Wichian, A.N. Preparation and mechanical property of the epoxidized natural rubber from field latex. Rubber Thai Journal 2 (2013): 1-8.
72. Poh, B.T., and Tan, B.K. Mooney scorch time of epoxidized natural rubber. Journal of Applied Polymer Science 42(5) (1991): 1407-1416.

73. Hosseini, S. M., and Razzaghi-Kashani, M. Vulcanization kinetics of nano-silica filled styrene butadiene rubber. Polymer 55(24) (2014): 6426-6434.
74. Tripathy, A. R., Morin, J. E., Williams, D. E., Eyles, S. J., and Farris, R. J. A novel approach to improving the mechanical properties in recycled vulcanized natural rubber and its mechanism. Macromolecules 35(12) (2002): 4616-4627.
75. Sadequl, A. M., Ishiaku, U. S., Ismail, H., and Poh, B. T. The effect of accelerator/sulphur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber. European Polymer Journal 34(1) (1998): 51-57.
76. Martins, A. F., Visconte, L. L. Y., Schuster, R. H., Boller, F., Nunes, H., and Nunes, R. C. R. Ageing effect on dynamic and mechanical properties of NR/Cel II nanocomposites. Raw Materials and Applications 57 (2004): 446-451.
77. Wenwei, Z., Xiaoguang, Z., Li, Y., Yuefang, Z., and Jiazhen, S. Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis. Polymer 35(15) (1994): 3348-3350.
78. Reyes-Labarta, J. A., Olaya, M. M., and Marcilla, A. DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent. Polymer 47(24) (2006): 8194-8202.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR)

ตารางที่ ก-1 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันเวลา 4 ชั่วโมง

สูตรที่	HCOOH/H ₂ O ₂	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
1	0.25:0.75	23.5	27.4	26.7	25.9	1.67
2	0.50:0.75	24.7	30.6	26.5	27.3	2.49
3	0.75:0.75	33.8	24.7	25.3	27.9	4.14
4	1.00:0.75	33.2	31.7	30.1	31.7	1.27
5	0.75:0.25	18.7	16.3	20.9	18.6	1.90
6	0.75:0.50	21.1	21.9	24.5	22.5	1.45
7	0.75:1.00	38.1	38.4	37.3	37.9	0.45

ตารางที่ ก-2 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชันเวลา 6 ชั่วโมง

สูตรที่	HCOOH/H ₂ O ₂	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
1	0.25:0.75	28.4	24.6	27.2	26.7	1.56
2	0.50:0.75	28.5	28.8	35.4	30.9	3.18
3	0.75:0.75	35.6	35.4	37.4	36.1	0.89
4	1.00:0.75	38.5	39.5	31.0	36.3	3.79
5	0.75:0.25	22.7	23.6	24.7	23.7	0.80
6	0.75:0.50	24.8	21.2	24.0	23.3	1.57
7	0.75:1.00	43.5	42.5	43.5	43.1	0.46

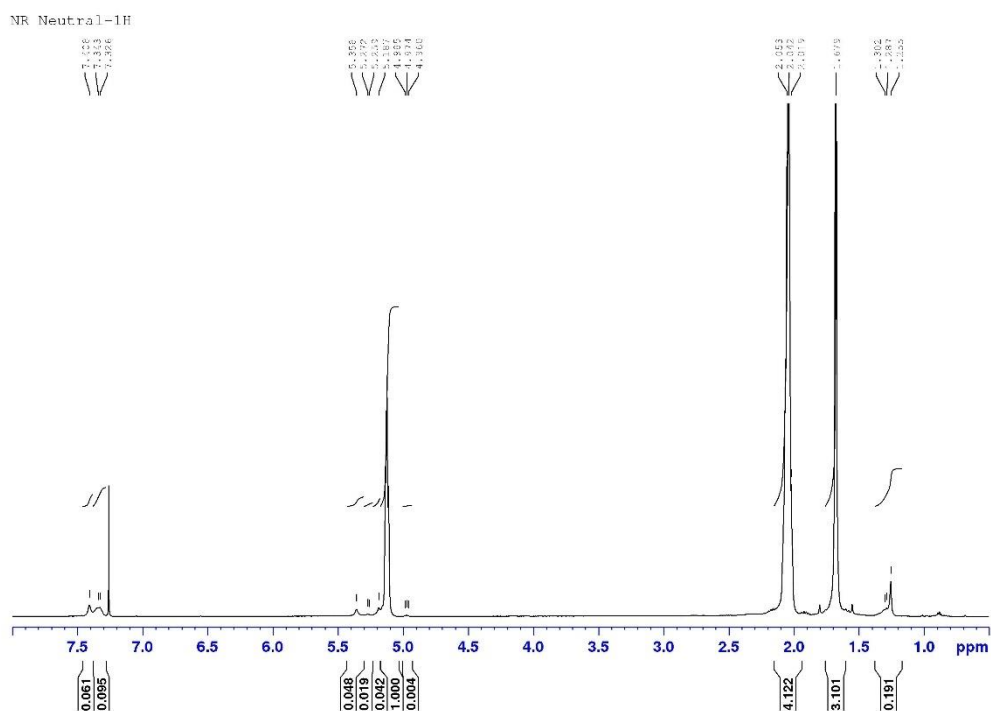
ตารางที่ ก-3 โมลเปอร์เซ็นต์ที่ออกซิเดชันเวลา 8 ชั่วโมง

สูตรที่	HCOOH/H ₂ O ₂	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
1	0.25:0.75	32.6	24.2	29.4	28.7	3.46
2	0.50:0.75	31.1	36.1	36.8	34.6	2.54
3	0.75:0.75	46.2	45.8	44.0	45.3	0.97
4	1.00:0.75	48.3	51.0	50.6	50.0	1.18
5	0.75:0.25	26.0	26.8	25.4	26.1	0.55
6	0.75:0.50	27.7	28.9	27.2	28.0	0.73
7	0.75:1.00	48.9	45.0	49.1	47.7	1.86

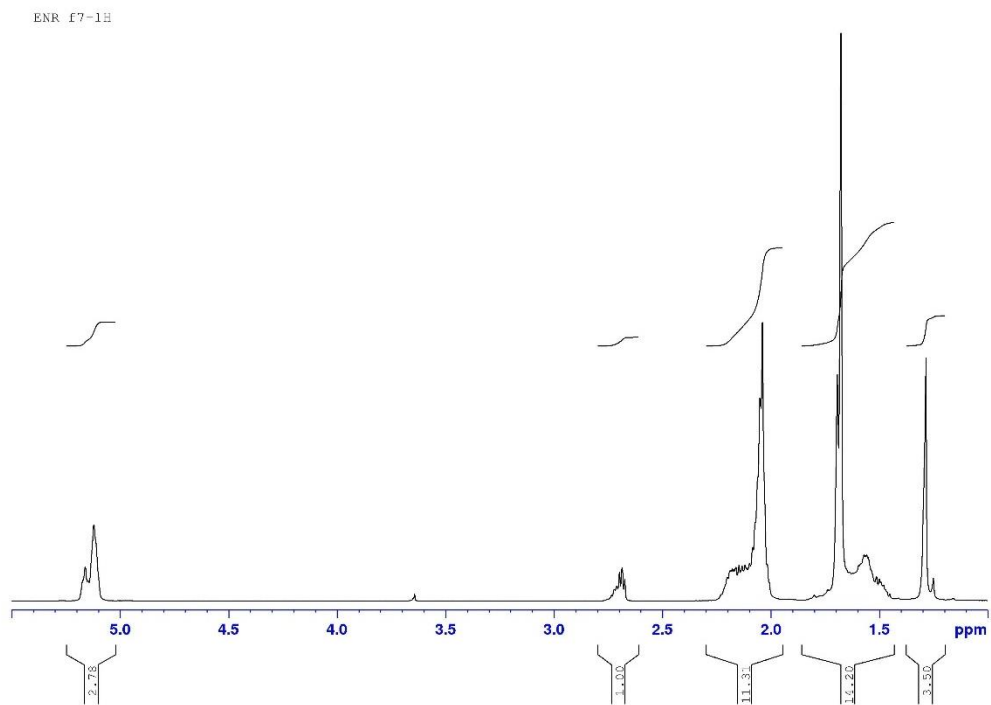
ตารางที่ ก-4 โมลเปอร์เซ็นต์ที่ออกซิเดชันเวลา 10 ชั่วโมง

สูตรที่	HCOOH/H ₂ O ₂	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
1	0.25:0.75	34.0	25.1	24.1	27.7	4.47
2	0.50:0.75	37.5	33.6	38.2	36.4	2.04
3	0.75:0.75	49.6	49.2	48.4	49.1	0.51
4	1.00:0.75	53.7	56.4	52.9	54.3	1.49
5	0.75:0.25	32.0	30.9	24.3	29.0	3.39
6	0.75:0.50	35.7	41.4	38.1	38.4	2.37
7	0.75:1.00	53.0	52.2	53.0	52.7	0.38

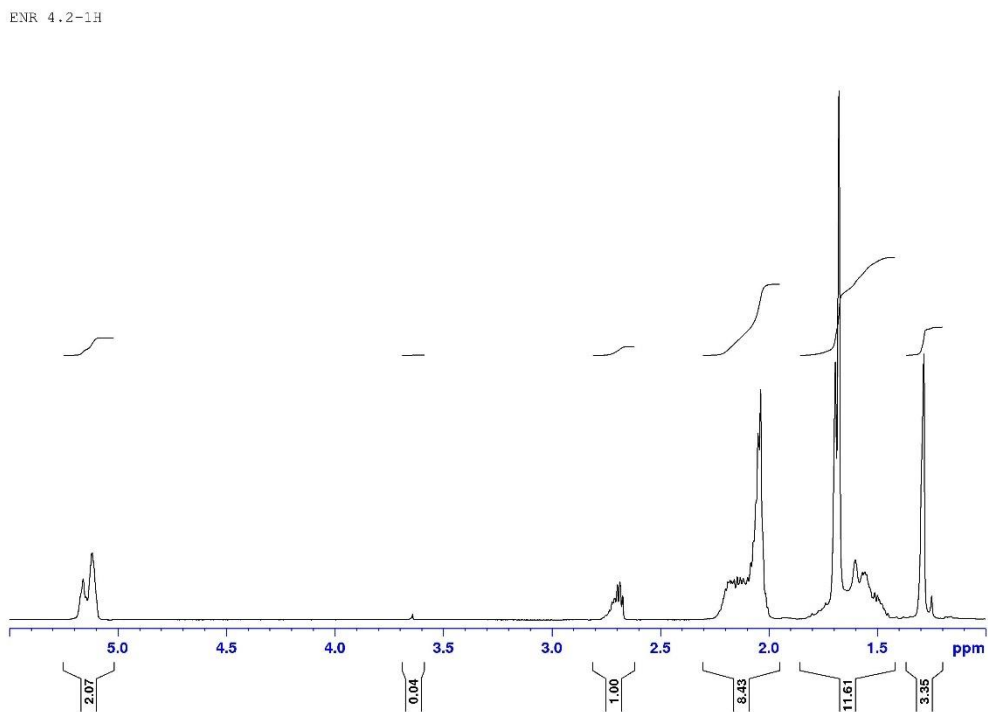
ภาคผนวก ข
การวิเคราะห์โมเลกุลเชิงซ้อนที่พอกซีเดชันด้วยเทคนิค
โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$)



รูปที่ ข-1 สเปกตรัมของยาง NR
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

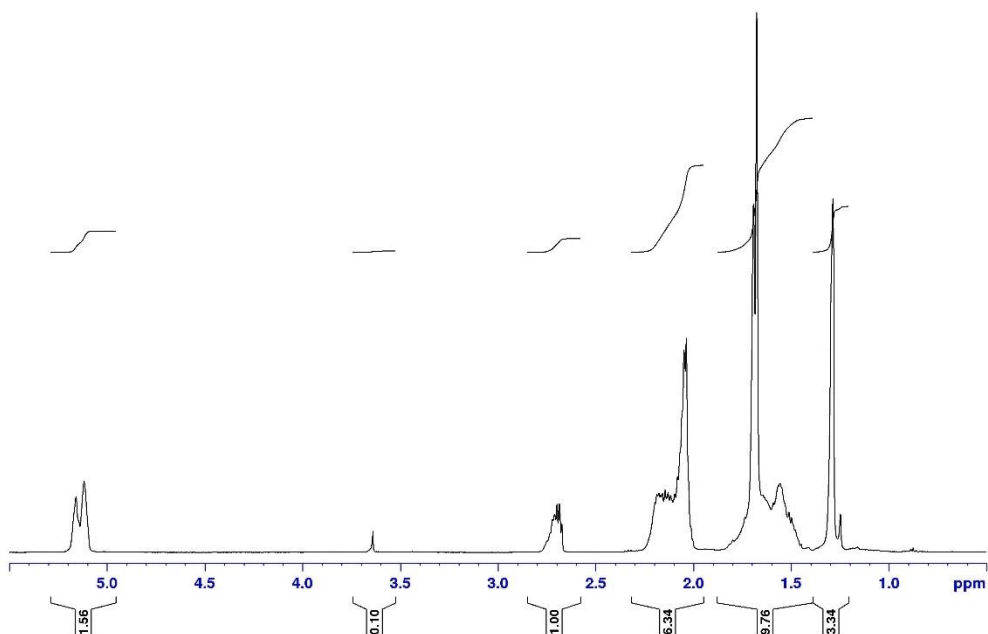


รูปที่ ข-2 สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



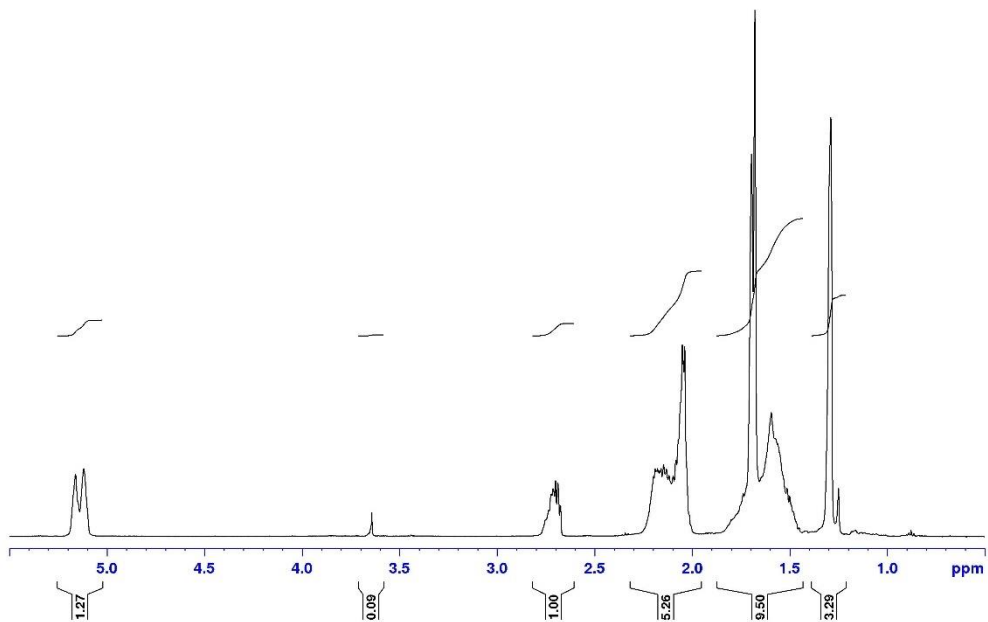
รูปที่ ข-3 สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ENR 4.3-1H



รูปที่ ข-4 สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

ENR 4.4-1H



รูปที่ ข-5 สเปกตรัมของยาง ENR ที่สังเคราะห์เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

ภาคผนวก ค
การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่ม

ตารางที่ ค-1 เวลาเริ่มบ่ม (T_{S2})

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย (นาที)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3		
NR	EV	3.7	3.6	3.5	3.6	0.08
ENR 40	CV	2.1	2.0	2.1	2.1	0.05
	Semi-EV	1.9	1.9	2.0	1.9	0.05
	EV	5.2	5.1	5.0	5.1	0.08
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	4.2	4.3	4.3	4.3	0.05
	100/2 Semi-EV	4.8	4.8	4.8	4.8	0.00
	100/3 EV	4.0	3.9	3.9	3.9	0.05
80/20 ENR 40/VAE	CV	2.4	2.3	2.4	2.4	0.05
	Semi-EV	2.3	2.3	2.2	2.3	0.05
	EV	6.3	6.2	6.3	6.3	0.05
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	2.5	2.6	2.7	2.6	0.08
	Semi-EV	2.5	2.5	2.6	2.5	0.05
	EV	6.3	6.3	6.9	6.5	0.28

ตารางที่ ค-2 เวลาปม (T_{90})

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย (นาทีก)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
		1	2	3		
NR	EV	6.1	6.0	5.9	6.0	0.08
ENR 40	CV	4.5	4.4	4.5	4.5	0.05
	semi-EV	3.2	3.3	3.3	3.3	0.05
	EV	7.7	7.0	7.0	7.2	0.33
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	6.9	6.9	7.0	6.9	0.05
	100/2 semi-EV	8.0	7.8	8.0	7.9	0.09
	100/3 EV	7.1	6.6	6.7	6.8	0.22
80/20 ENR 40/VAE	CV	4.8	4.6	4.9	4.8	0.12
	semi-EV	3.6	3.4	3.4	3.5	0.09
	EV	8.7	8.4	8.7	8.6	0.14
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	5.5	5.5	5.1	5.4	0.19
	semi-EV	4.3	3.9	4.1	4.1	0.16
	EV	10.2	10.1	10.0	10.1	0.08

ตารางที่ ค-3 ความหนืดต่ำสุด (M_L)

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย (dN.m)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3		
NR	EV	0.8	0.7	0.6	0.7	0.08
ENR 40	CV	0.5	0.5	0.6	0.5	0.05
	semi-EV	0.5	0.5	0.5	0.5	0.00
	EV	0.4	0.4	0.4	0.4	0.00
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	0.5	0.5	0.5	0.5	0.00
	100/2 semi-EV	0.3	0.4	0.3	0.3	0.05
	100/3 EV	0.5	0.4	0.4	0.4	0.05
80/20 ENR 40/VAE	CV	0.9	0.9	0.9	0.9	0.00
	semi-EV	0.8	0.8	0.8	0.8	0.00
	EV	0.8	0.8	0.8	0.8	0.00
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	1.0	1.1	1.0	1.0	0.05
	semi-EV	1.2	1.3	1.2	1.2	0.05
	EV	1.1	1.1	1.0	1.1	0.05

ตารางที่ ค-4 ความหนืดสูงสุด (M_H)

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่			ค่าเฉลี่ย (dN.m)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3		
NR	EV	5.2	5.2	5.2	5.2	0.00
ENR 40	CV	6.6	6.7	6.7	6.7	0.05
	semi-EV	6.0	6.1	6.1	6.1	0.05
	EV	4.3	4.4	4.4	4.4	0.05
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	5.1	5.1	5.1	5.1	0.00
	100/2 semi-EV	5.7	5.7	5.7	5.7	0.00
	100/3 EV	5.7	5.8	5.8	5.8	0.05
80/20 ENR 40/VAE	CV	5.5	5.6	5.6	5.6	0.05
	semi-EV	4.9	5.1	5.1	5.0	0.09
	EV	3.9	4.4	4.3	4.2	0.22
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	6.6	7.0	6.8	6.8	0.16
	semi-EV	6.1	6.3	6.1	6.2	0.09
	EV	5.6	5.4	5.5	5.5	0.08

ภาคผนวก ง
สมบัติเชิงกลทั้งก่อนและหลังอบร้อน

ตารางที่ ง-1 ความทนแรงดึงก่อนอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	13.0	12.6	12.7	14.3	14.2	13.4	0.74
ENR 40	CV	15.6	16.4	18.0	17.4	15.4	16.6	1.01
	semi-EV	6.2	6.4	6.2	5.0	5.1	5.8	0.60
	EV	4.2	5.1	4.5	5.4	4.0	4.6	0.53
100/1 ENR 40/nSiO ₂	100/2 CV	9.7	9.8	9.6	9.8	9.6	9.7	0.09
	100/2 semi-EV	13.5	13.6	13.4	14.1	12.8	13.5	0.42
	100/3 EV	10.5	11.2	11.5	10.7	10.4	10.9	0.42
80/20 ENR 40/VAE	CV	18.6	20	19.2	17.5	19.3	18.9	0.84
	semi-EV	7.2	7.9	8.9	7.9	8.0	8.0	0.54
	EV	6.0	4.5	6.6	5.8	5.9	5.8	0.69
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	23.9	21.1	22.7	21.8	23.0	22.5	0.97
	semi-EV	20.7	20.1	20.3	20.3	20.1	20.3	0.22
	EV	15.7	16.0	15.1	15.4	15.3	15.5	0.32

ตารางที่ ง-2 ความทนแรงดึงหลังอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	8.5	9.3	9.5	8.6	8.1	8.8	0.52
ENR 40	CV	2.7	2.8	6.3	2.5	3.7	3.6	1.41
	semi-EV	3.4	3.6	3.1	3.7	3.3	3.4	0.21
	EV	2.9	3.2	3.7	4.1	3.8	3.5	0.43
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	7.6	7.6	6.8	8.2	9.1	7.9	0.76
	100/2 semi-EV	11.7	13.1	10.1	10.1	11.5	11.3	1.12
	100/3 EV	9.8	9.5	9.6	9.0	9.6	9.5	0.27
80/20 ENR 40/VAE	CV	10.5	10	11.6	10.3	10.4	10.6	0.55
	semi-EV	6.6	5.9	5.7	6.8	6.3	6.3	0.41
	EV	4.7	5.0	4.7	4.8	4.6	4.8	0.14
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	6.5	6.5	9.0	6.9	8.2	7.4	1.01
	semi-EV	14.2	14.4	16.5	17	16.7	15.8	1.20
	EV	14.1	14.7	13.9	14.1	14.5	14.3	0.29

ตารางที่ ง-3 มอดูลัสที่ความเครียด 300% ก่อนอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	2.5	2.5	2.3	2.4	2.2	2.4	0.12
ENR 40	CV	1.5	2.1	2.0	1.3	1.9	1.8	0.31
	semi-EV	1.7	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	0.05
	EV	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.04
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	1.7	1.9	1.7	1.8	1.2	1.7	0.24
	100/2 semi-EV	1.9	2.5	2.6	1.8	2.4	2.2	0.33
	100/3 EV	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	0.05
80/20 ENR 40/VAE	CV	2.5	2.7	2.7	2.6	2.7	2.6	0.08
	semi-EV	2.6	2.5	2.3	2.2	2.3	2.4	0.15
	EV	1.8	1.9	1.9	2.0	1.9	1.9	0.06
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	4.0	3.7	3.8	4.0	3.8	3.9	0.12
	semi-EV	4.0	3.9	3.8	3.7	3.6	3.8	0.14
	EV	3.1	3.2	2.7	2.9	3.0	3.0	0.17

ตารางที่ ง-4 มอดูลัสที่ความเครียด 300% หลังอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (MPa)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	1.6	1.8	1.7	1.9	2.2	1.8	0.05
ENR 40	CV	2.3	2.2	2.4	2.2	2.3	2.3	0.07
	semi-EV	2.0	2.0	1.8	2.1	2.2	2.0	0.08
	EV	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.3	0.05
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	1.6	1.6	1.6	1.5	1.4	1.5	0.08
	100/2 semi-EV	1.9	1.6	2.1	2.2	2.4	2.0	0.27
	100/3 EV	1.8	1.9	2.1	1.8	1.9	1.9	0.11
80/20 ENR 40/VAE	CV	2.3	2.4	2.4	2.3	2.4	2.4	0.05
	semi-EV	2.2	2.2	2.3	2.1	2.2	2.2	0.06
	EV	1.8	1.9	1.8	1.8	1.9	1.8	0.05
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	3.7	3.8	4.2	3.3	3.8	3.8	0.16
	semi-EV	3.2	3.2	3.5	3.5	3.4	3.4	0.14
	EV	3.0	2.7	2.7	3.1	2.7	2.8	0.17

ตารางที่ ง-5 การยืดตัว ณ จุดขาดก่อนอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (%)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	956.0	934.2	909.0	987.1	958.6	949.0	26
ENR 40	CV	540.0	564.4	556.5	541.6	501.6	540.8	22
	semi-EV	363.4	367.1	323.7	312.1	313.5	336.0	24
	EV	678.2	609.6	778.6	804.5	806.5	735.5	78
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	914.4	871.5	883.5	956.6	906.6	906.5	29
	100/2 semi-EV	970.0	965.2	920.2	1038.7	984.8	975.8	38
	100/3 EV	779.0	818.8	824.9	826.0	853.0	820.3	24
80/20 ENR 40/VAE	CV	1052.6	1011.5	1038.7	1046.7	1038.2	1037.5	14
	semi-EV	599.6	604.8	620.7	556.2	602.8	596.8	22
	EV	892.7	956.8	898.4	801.8	906.6	891.3	50
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	1058.6	1041.8	1040.9	1000.6	1110.3	1050.4	35
	semi-EV	969.2	943.4	961.4	955.1	944.9	954.8	10
	EV	940.3	938.9	960.9	956.7	936.9	946.7	10

ตารางที่ ง-6 การยึดตัว ณ จุดขาดหลังอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (%)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	723.6	804.1	770.6	715.3	684.3	739.6	42
ENR 40	CV	340.7	333.1	297.0	306.4	443.7	344.2	52
	semi-EV	298.2	293.2	296.9	322.4	339.4	310.0	18
	EV	660.1	725.5	729.2	675.7	672.9	692.7	29
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	865.7	821.5	878.3	880.4	876.2	864.4	22
	100/2 semi-EV	945.9	951.8	976.2	923.6	910.0	941.5	23
	100/3 EV	800.3	831.3	807.8	799.8	801.9	808.2	12
80/20 ENR 40/VAE	CV	750.7	739.7	772.4	741.8	717.7	744.5	18
	semi-EV	526.2	578.1	521.1	459.5	536.7	524.3	38
	EV	927.1	869.0	792.2	889.5	859.6	867.5	44
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	526.4	574.8	610.4	496.5	566.3	554.9	40
	semi-EV	767.6	758.1	824.4	827.3	835.9	802.7	33
	EV	874.2	863.3	900.4	876.4	987.9	900.4	45

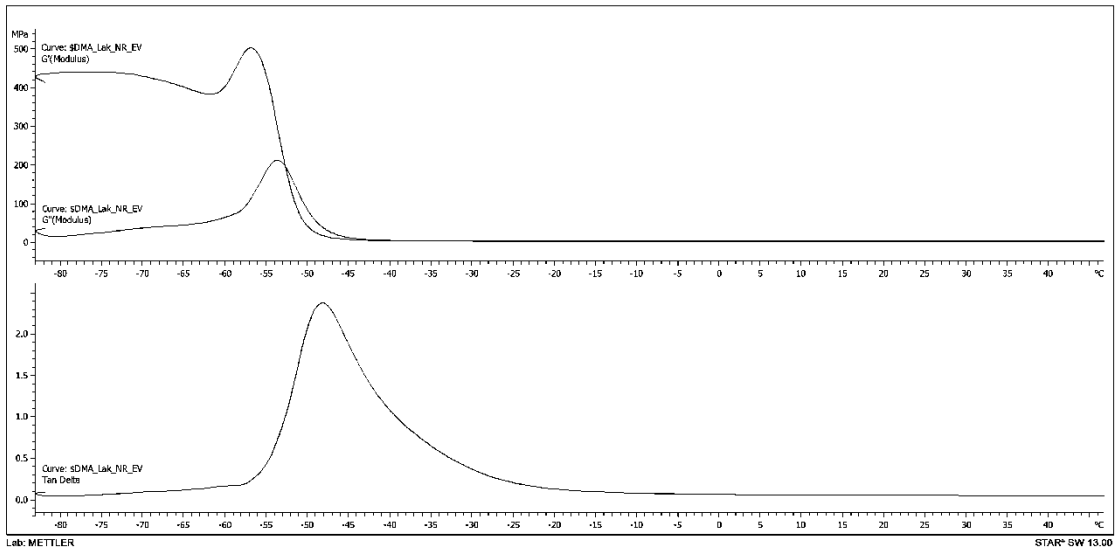
ตารางที่ ง-7 ความทนแรงฉีกขาดก่อนอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (N/mm)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	4.6	4.5	4.5	4.7	4.8	4.6	0.12
ENR 40	CV	5.4	5.1	5.0	5.6	5.0	5.2	0.24
	semi-EV	5.1	5.2	5.1	4.2	5.5	5.0	0.44
	EV	3.6	3.8	3.4	3.6	3.9	3.7	0.17
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	3.6	4.1	3.9	3.7	4.1	3.9	0.20
	100/2 semi-EV	4.5	4.2	4.3	4.6	4.5	4.4	0.15
	100/3 EV	3.9	4.0	3.9	3.7	3.8	3.9	0.10
80/20 ENR 40/VAE	CV	6.6	6.8	5.9	5.5	6.2	6.2	0.47
	semi-EV	5.2	4.6	5.4	5.9	5.2	5.3	0.42
	EV	4.7	4.2	4.3	4.2	3.9	4.3	0.26
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	8.0	7.6	7.8	8.0	8.0	7.9	0.16
	semi-EV	7.1	7.5	7.1	7.2	7.0	7.2	0.17
	EV	5.6	5.8	5.9	6.3	6.2	6.0	0.26

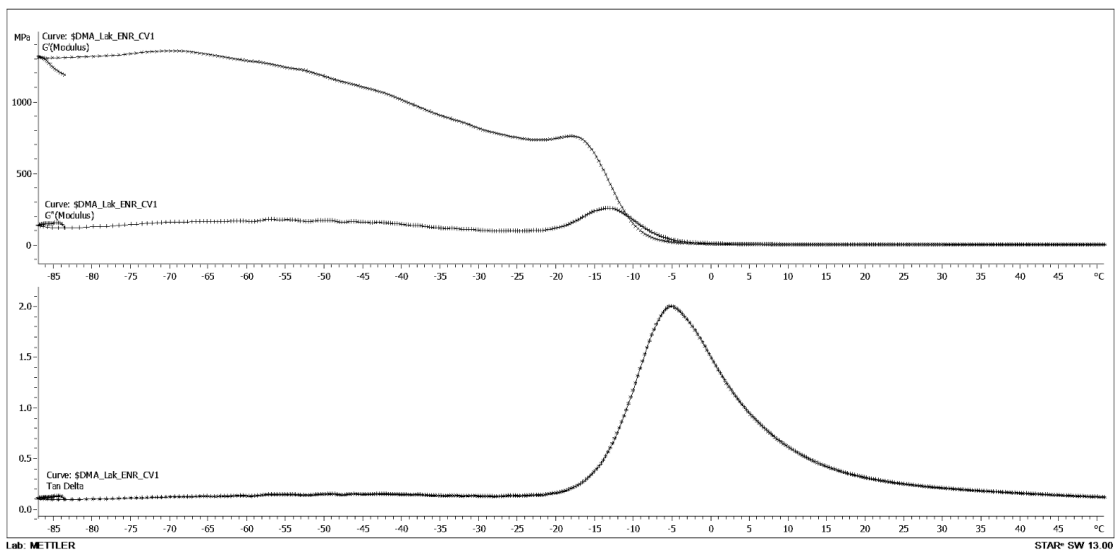
ตารางที่ ง-8 ความทนแรงฉีกขาดหลังอบร้อน

สารประกอบยาง	ระบบ	ครั้งที่					ค่าเฉลี่ย (N/mm)	ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
		1	2	3	4	5		
NR	EV	4.2	3.9	4.3	3.9	3.9	4.0	0.17
ENR 40	CV	4.2	3.2	3.5	4.1	4.5	3.9	0.48
	semi-EV	3.3	2.2	4.1	4.4	3.2	3.4	0.77
	EV	3.2	3.4	3.2	3.4	3.6	3.4	0.15
ENR 40/nSiO ₂	100/1 CV	3.7	3.8	3.7	3.6	3.6	3.7	0.07
	100/2 semi-EV	4.2	4.5	4.0	4.3	4.2	4.2	0.16
	100/3 EV	3.8	3.8	3.7	3.9	3.8	3.8	0.06
80/20 ENR 40/VAE	CV	5.5	5.4	5.5	5.3	4.6	5.3	0.34
	semi-EV	5.3	4.6	4.5	4.5	3.9	4.6	0.45
	EV	4.0	4.0	4.1	3.6	3.1	3.8	0.37
80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO ₂	CV	5.7	5.7	5.9	5.7	5.2	5.6	0.23
	semi-EV	6.1	5.2	5.2	5.1	6.5	5.6	0.57
	EV	5.3	5.0	5.4	5.1	5.2	5.2	0.14

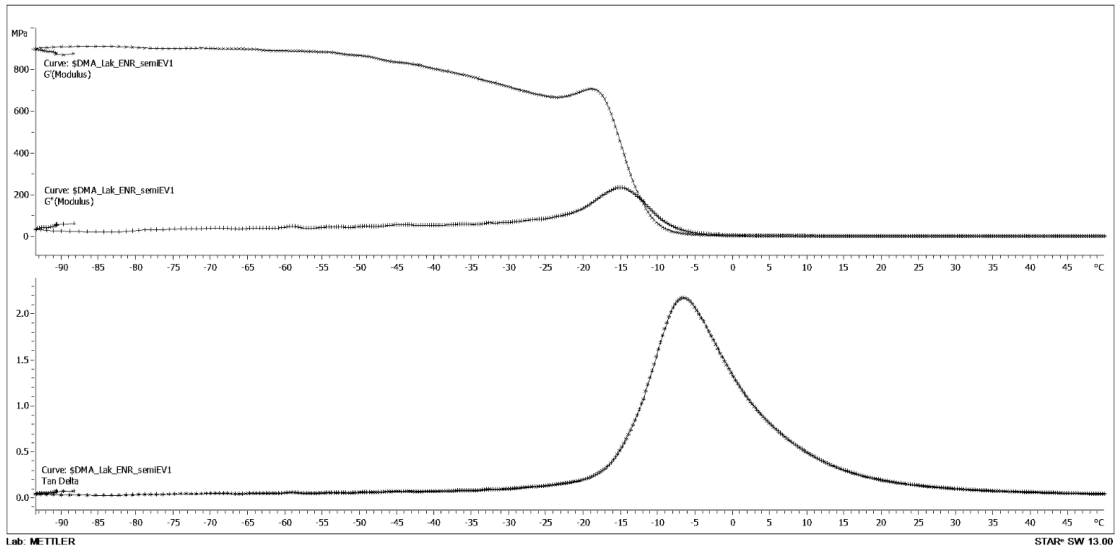
ภาคผนวก จ
การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต



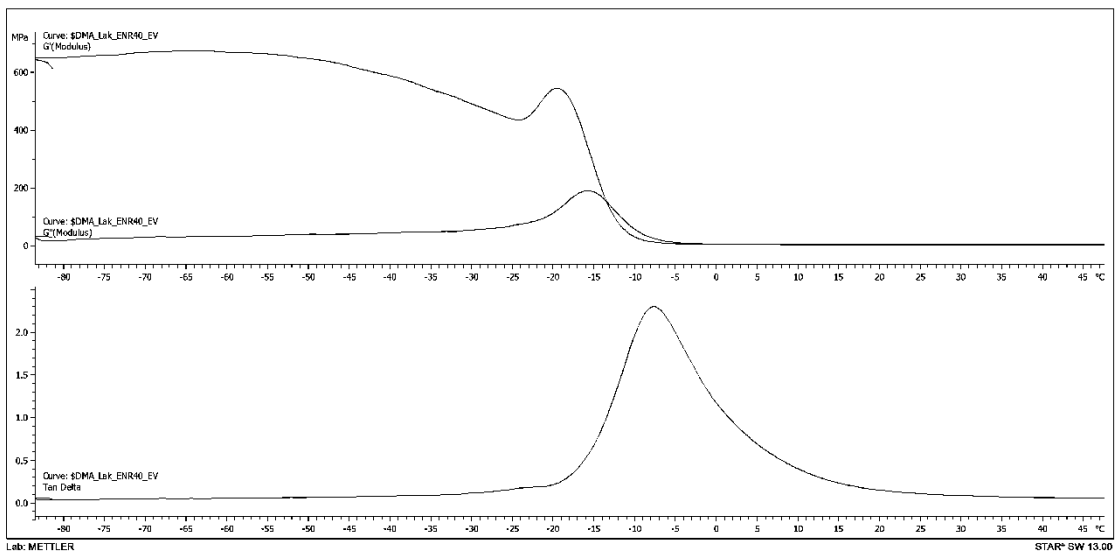
รูปที่ จ-1 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง NR



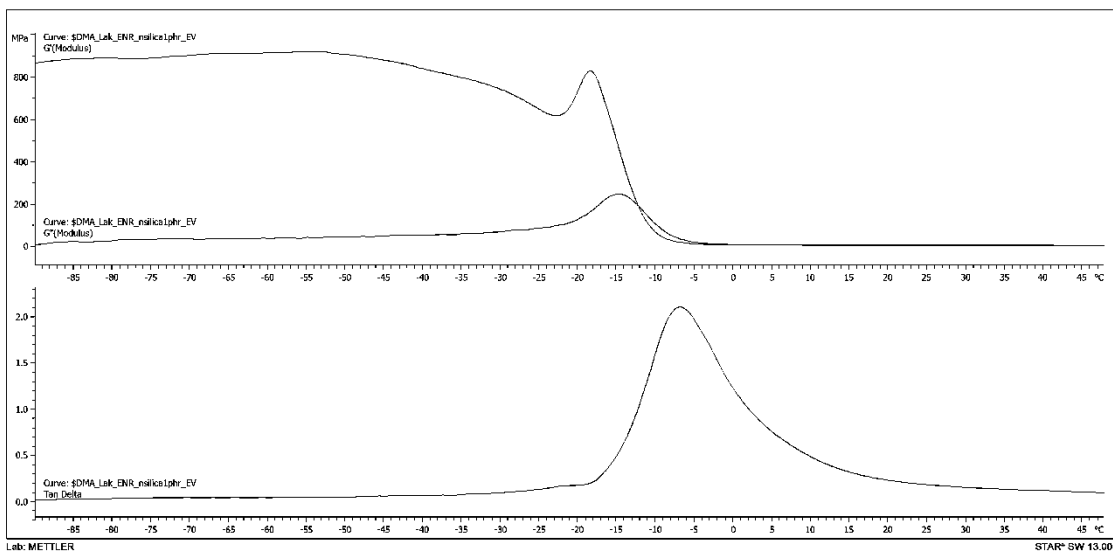
รูปที่ จ-2 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ที่ป้อนด้วยระบบ CV



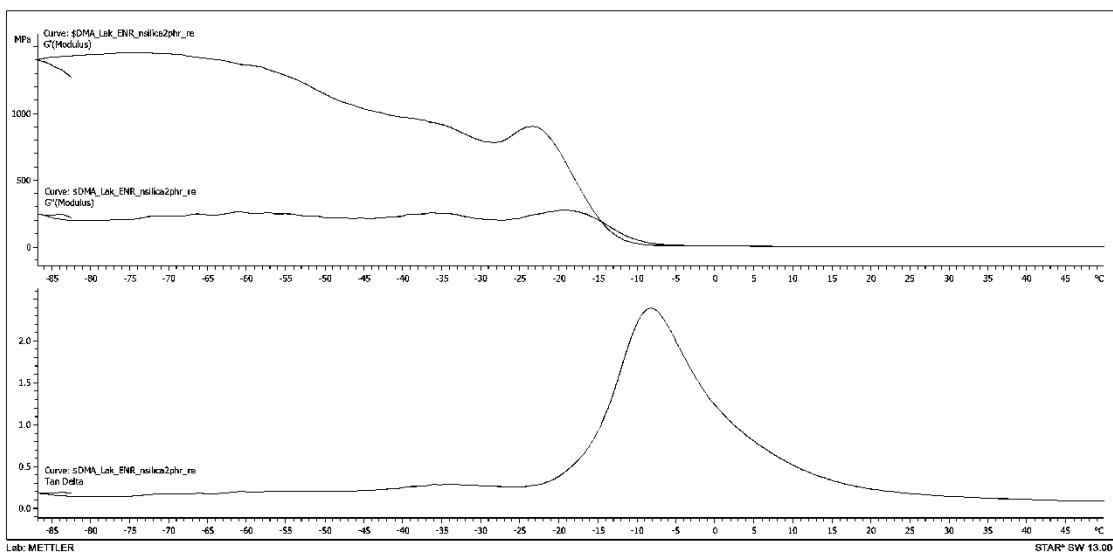
รูปที่ จ-3 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV



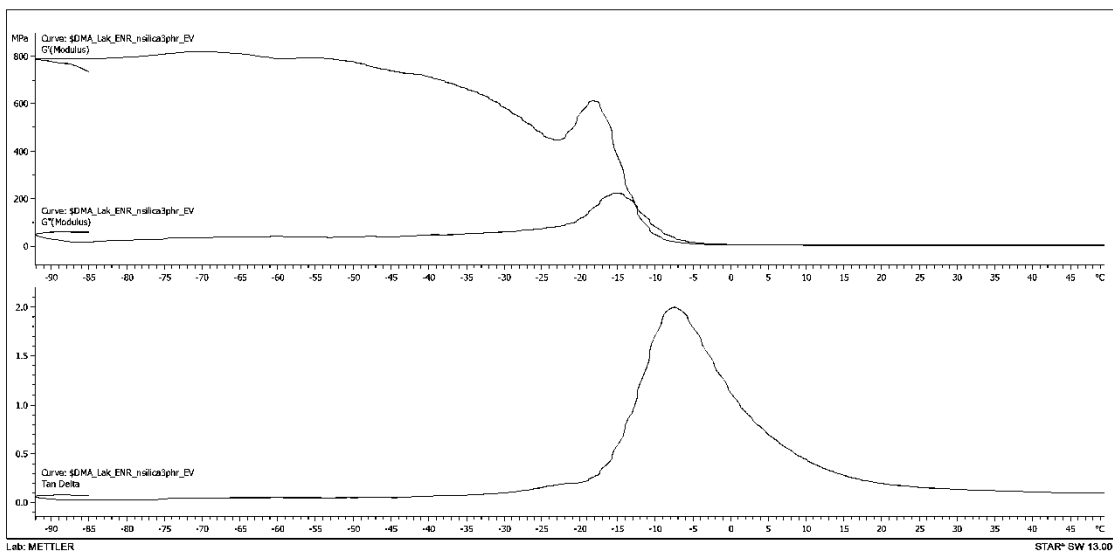
รูปที่ จ-4 สมบัติเชิงกลพลวัตของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV



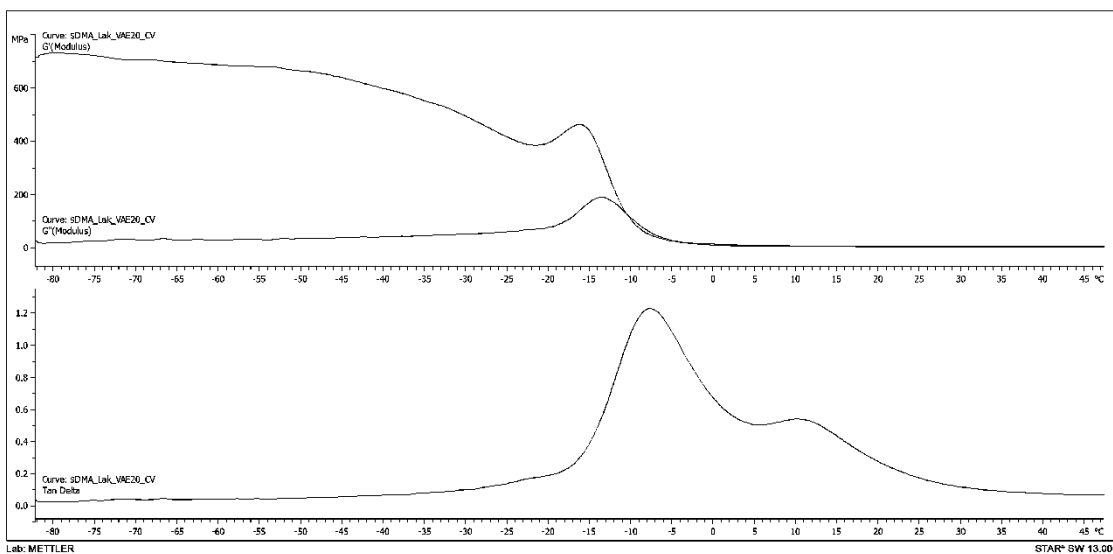
รูปที่ จ-5 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 100/1 ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่ป่มด้วยระบบ EV



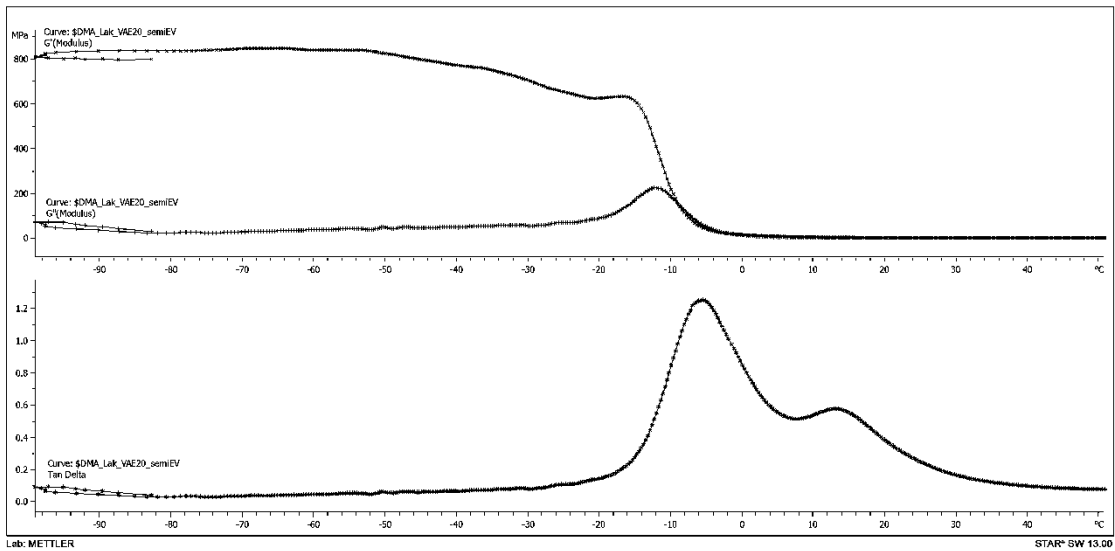
รูปที่ จ-6 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 100/2 ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่ป่มด้วยระบบ EV



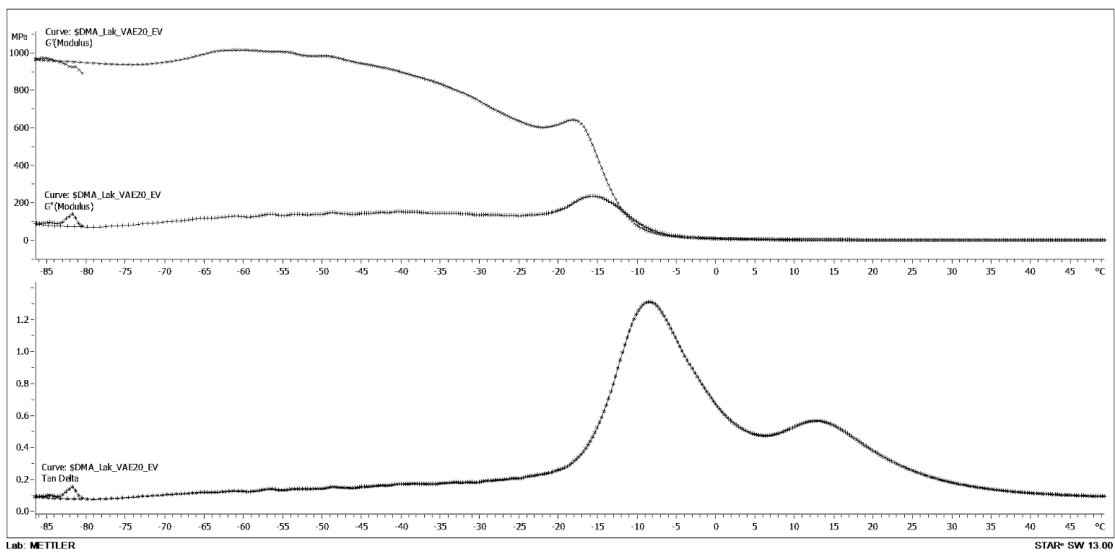
รูปที่ จ-7 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 100/3 ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่ป่มด้วยระบบ EV



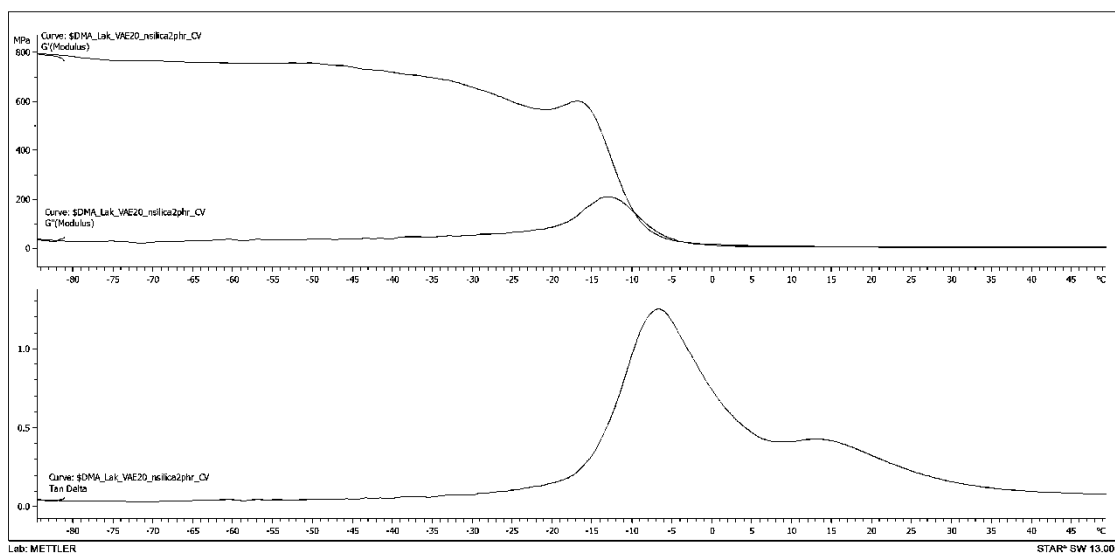
รูปที่ จ-8 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป่มด้วยระบบ CV



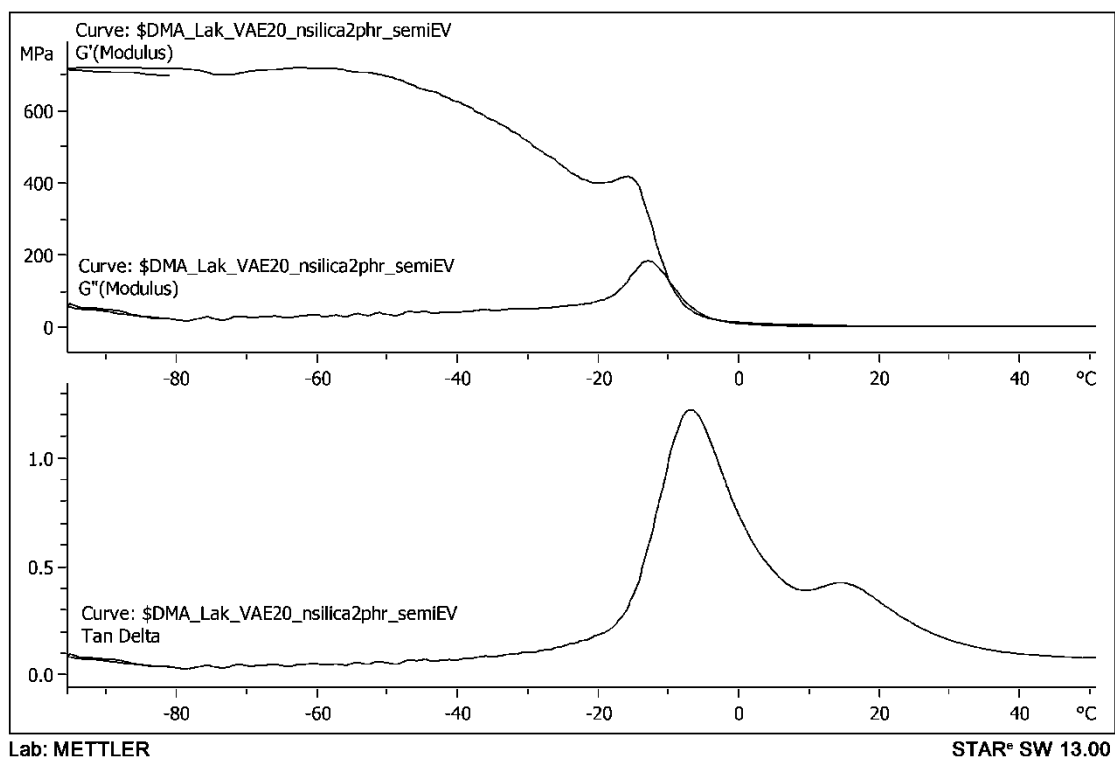
รูปที่ จ-9 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป้่มด้วยระบบ Semi-EV



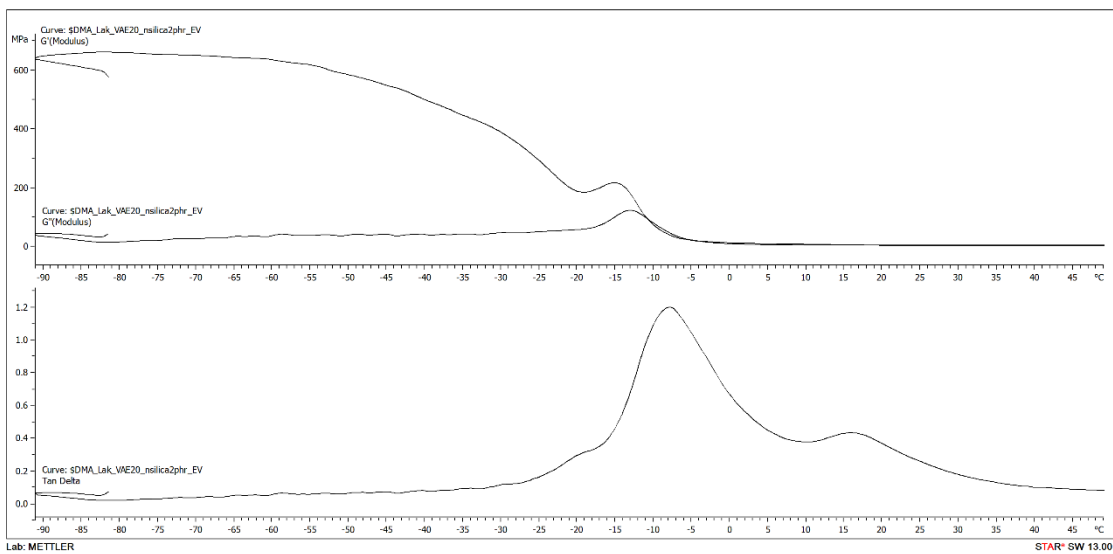
รูปที่ จ-10 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่ป้่มด้วยระบบ EV



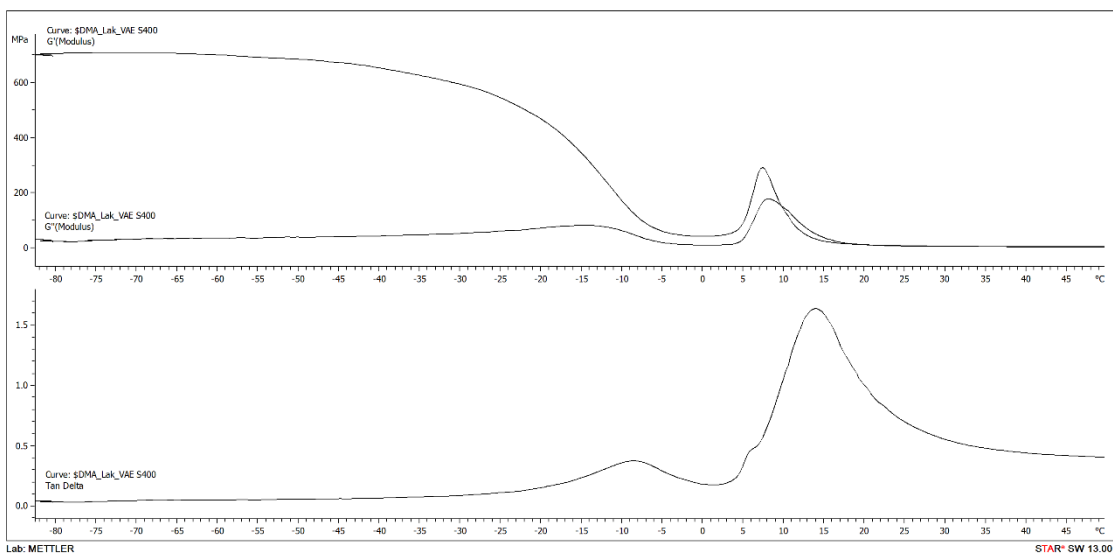
รูปที่ จ-11 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่ป้่มด้วยระบบ CV



รูปที่ จ-12 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิต
ที่ป้่มด้วยระบบ Semi-EV

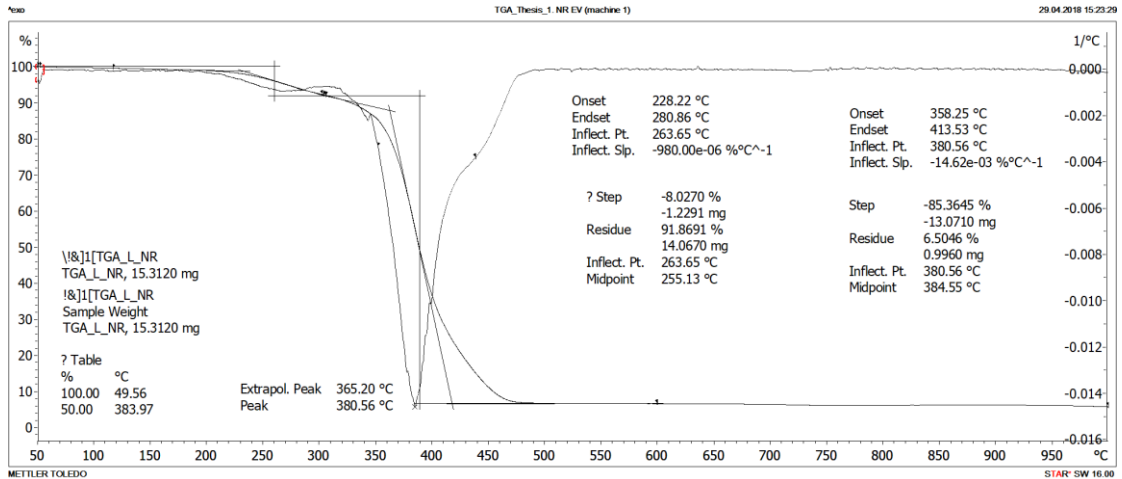


รูปที่ จ-13 สมบัติเชิงกลพลวัตของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV

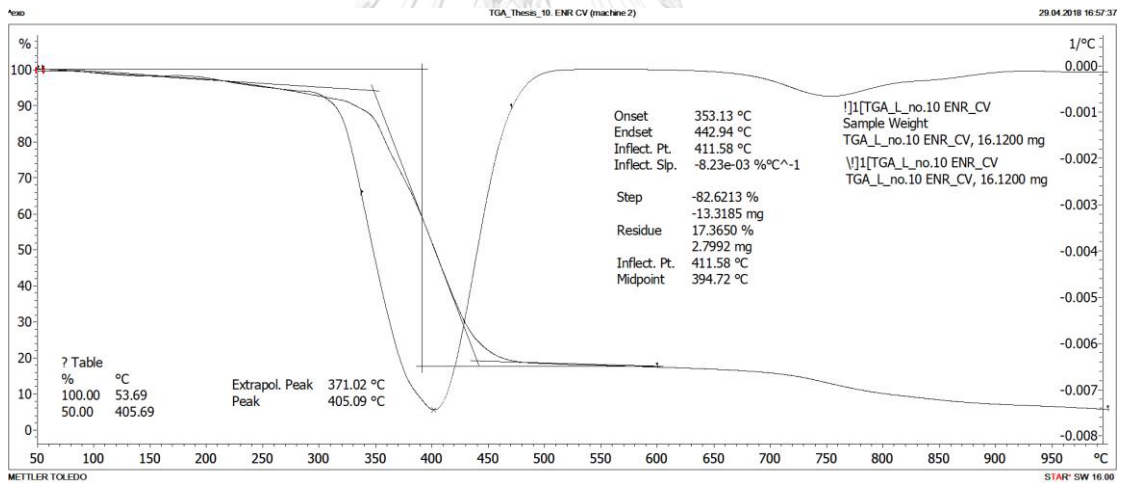


รูปที่ จ-14 สมบัติเชิงกลพลวัตของ VAE

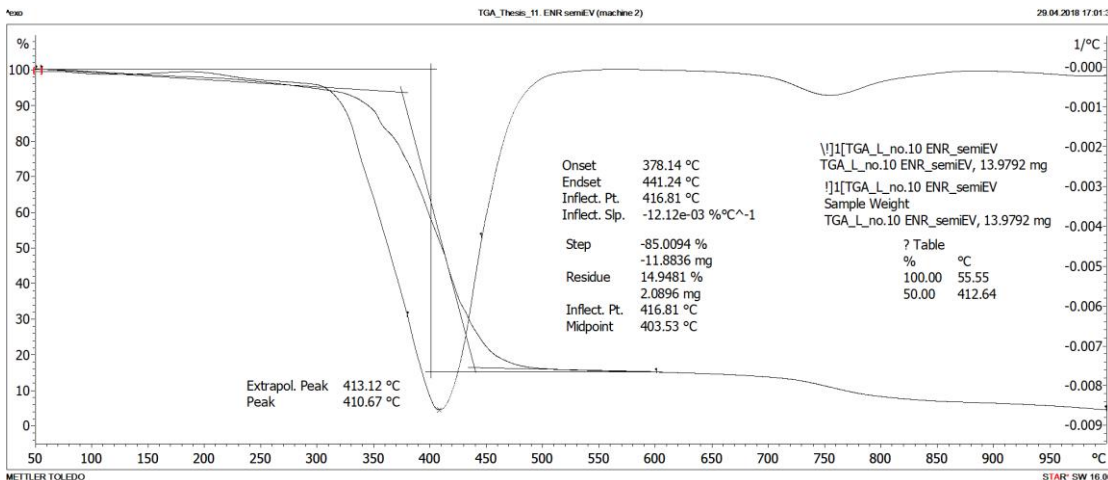
ภาคผนวก ฉ
 การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน



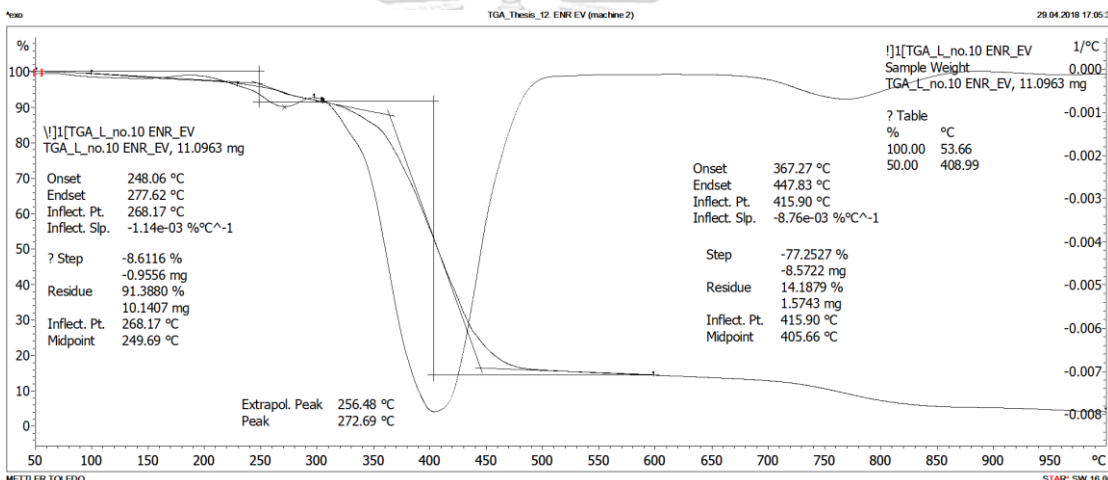
รูปที่ ฉ-1 เทอร์โมแกรมของยาง NR



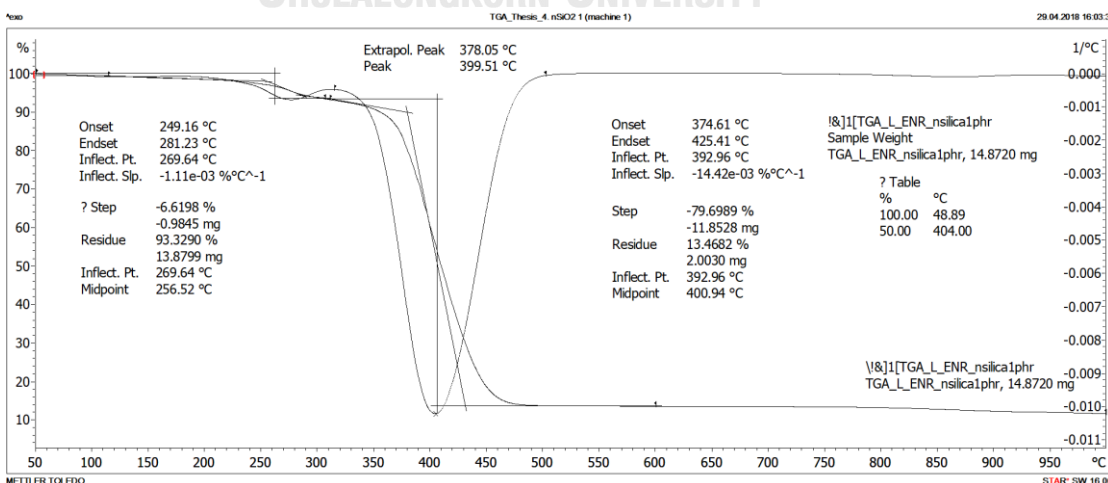
รูปที่ ฉ-2 เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ CV



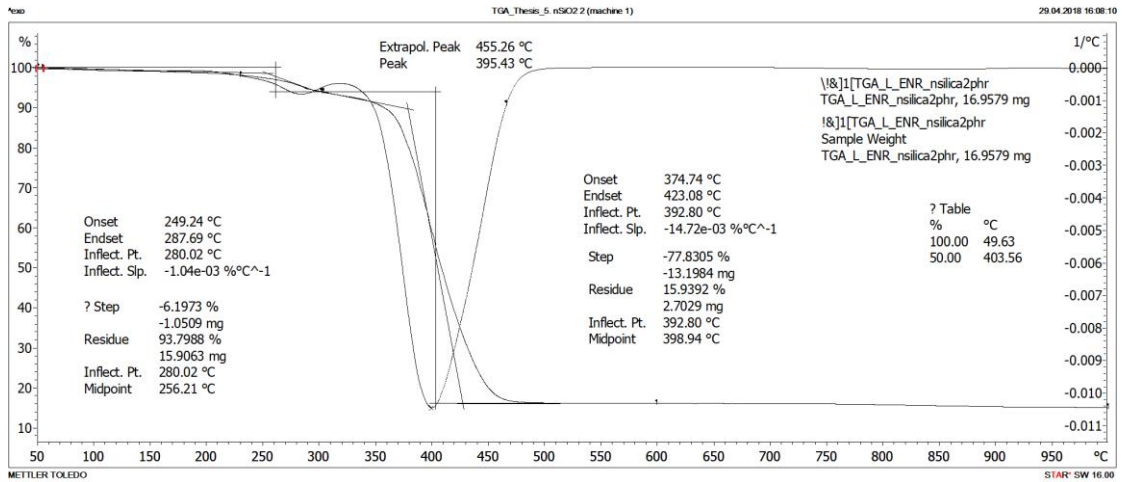
รูปที่ ฉ-3 เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV



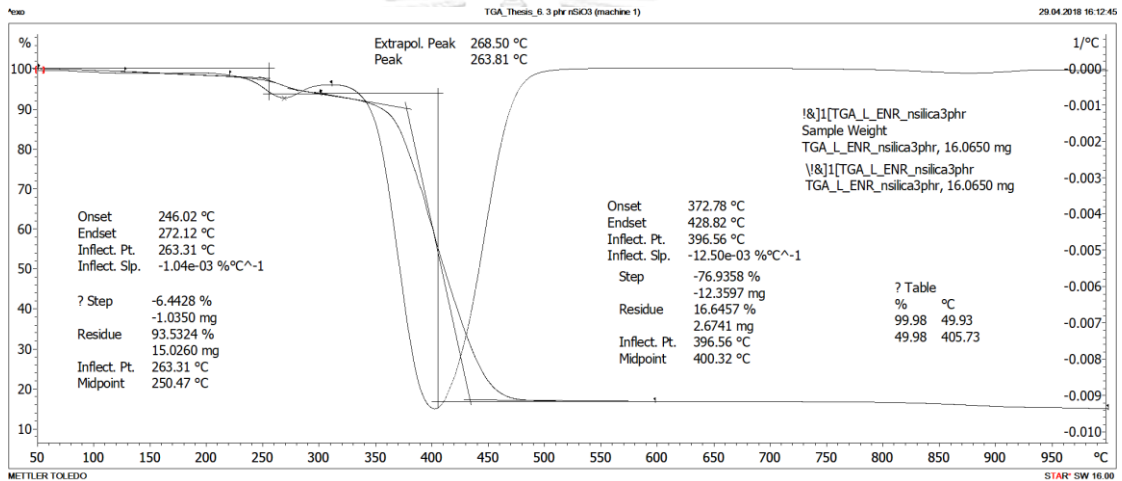
รูปที่ ฉ-4 เทอร์โมแกรมของยาง ENR 40 ที่บ่มด้วยระบบ EV



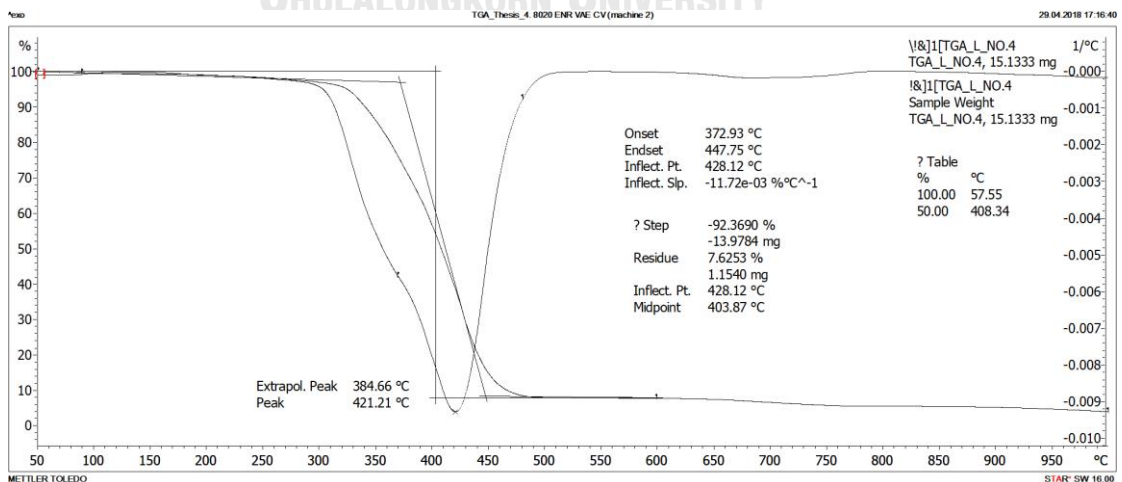
รูปที่ ฉ-5 เทอร์โมแกรมของ 100/1 ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV



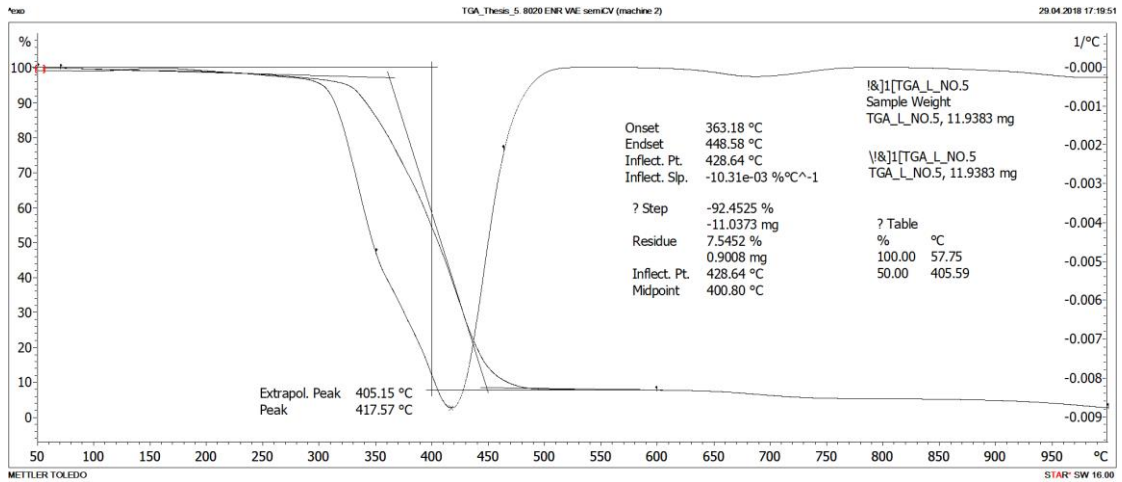
รูปที่ ฉ-6 เทอร์โมแกรมของ 100/2 ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV



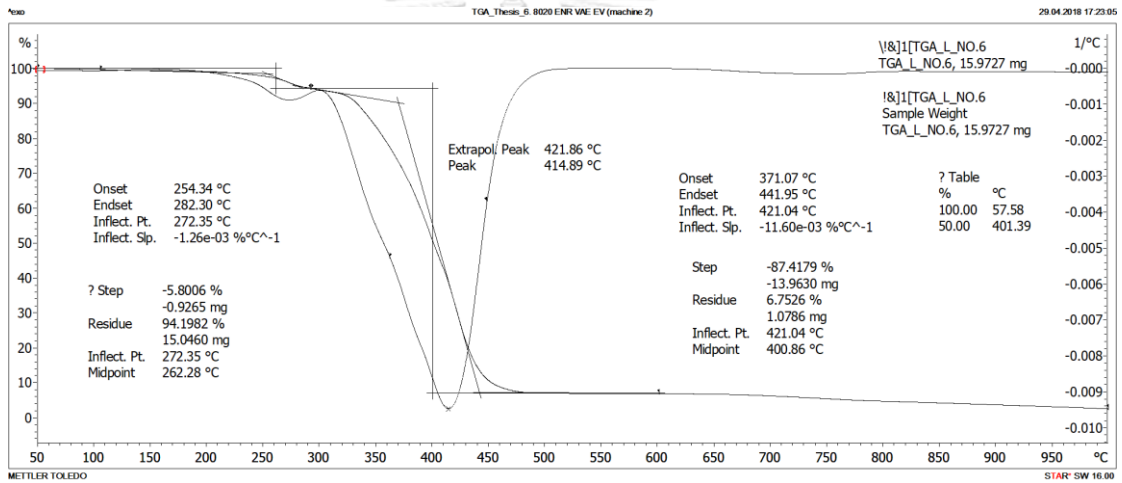
รูปที่ ฉ-7 เทอร์โมแกรมของ 100/3 ENR 40/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV



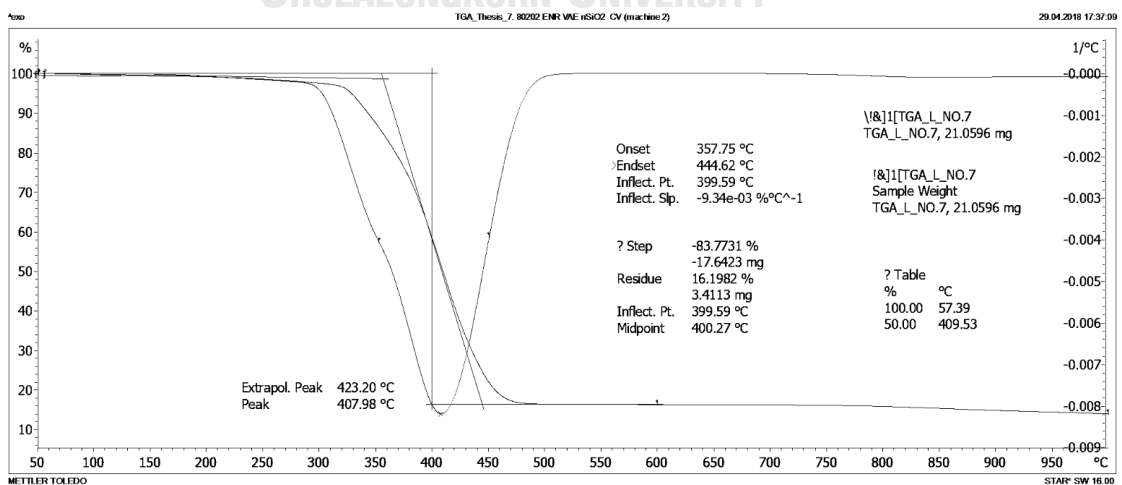
รูปที่ ฉ-8 เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ CV



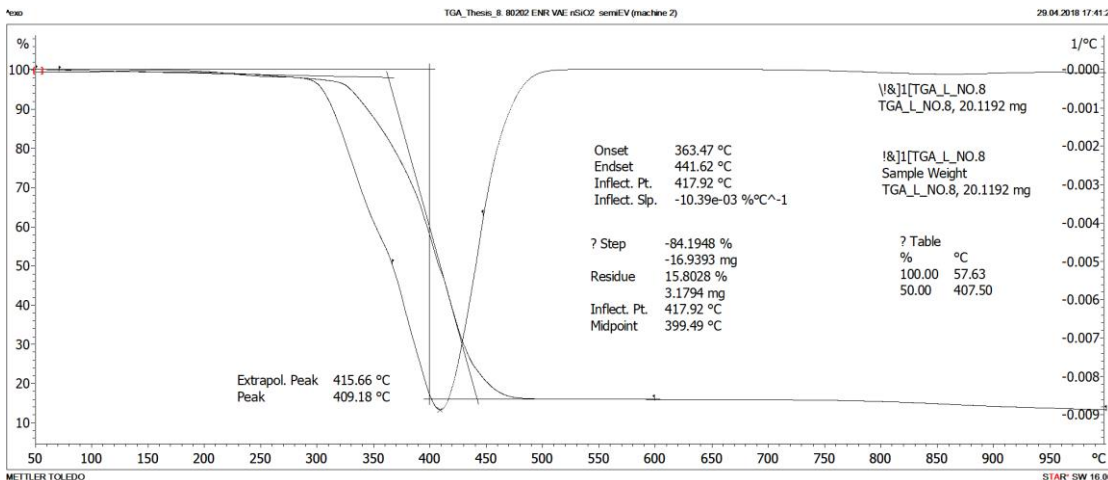
รูปที่ ๑-9 เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV



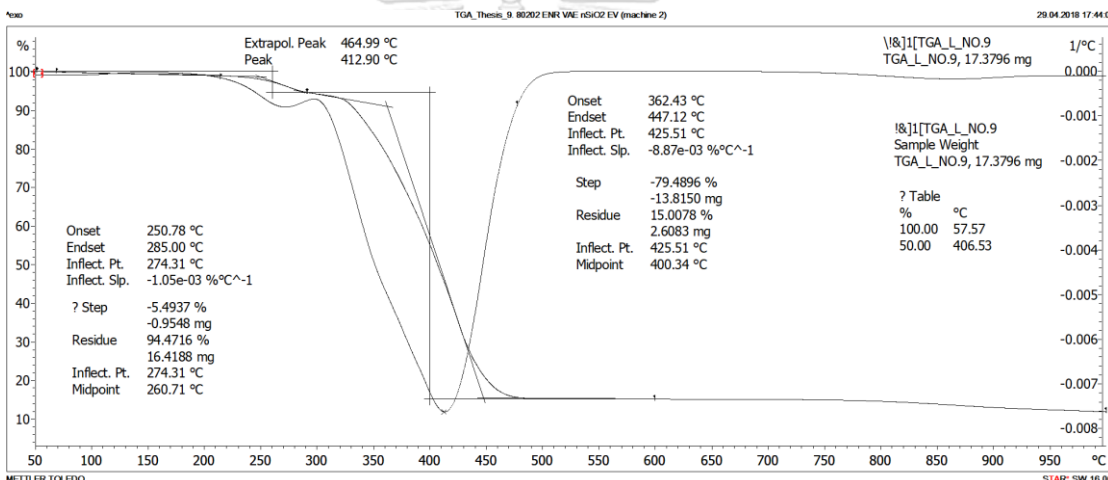
รูปที่ ๑-10 เทอร์โมแกรมของยางผสม 80/20 ENR 40/VAE ที่บ่มด้วยระบบ EV



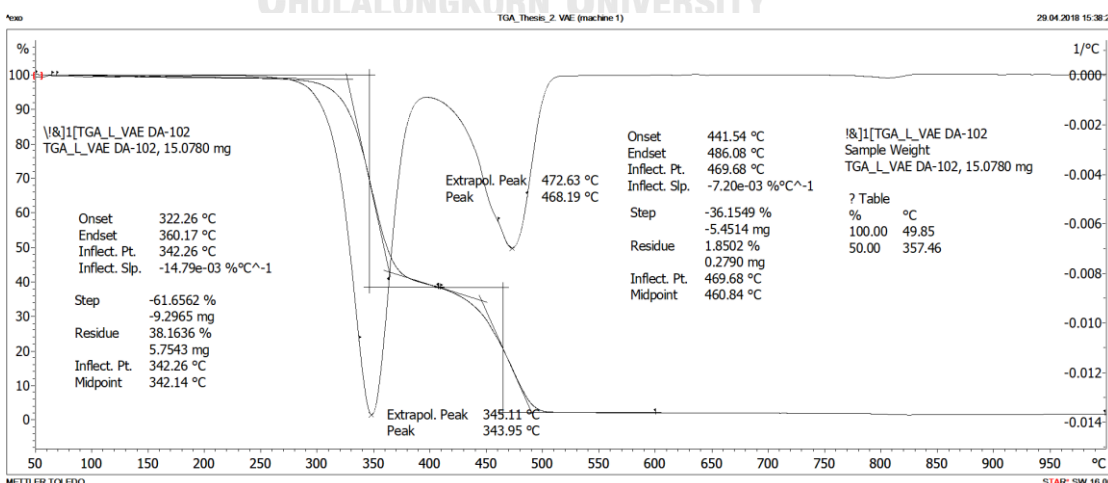
รูปที่ ๑-11 เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอลิทีที่บ่มด้วยระบบ CV



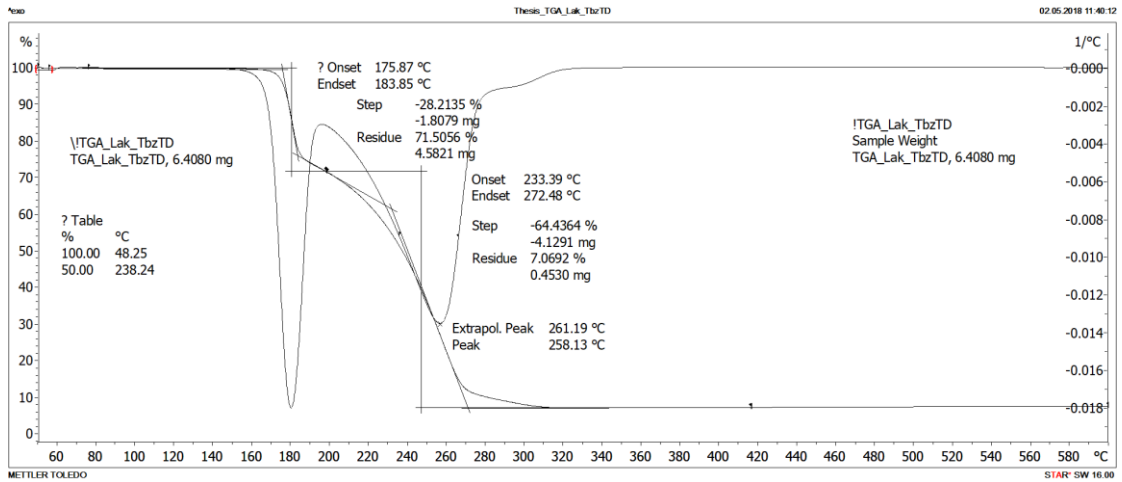
รูปที่ ฉ-12 เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ Semi-EV



รูปที่ ฉ-13 เทอร์โมแกรมของ 80/20/2 ENR 40/VAE/nSiO₂ นาโนคอมพอสิตที่บ่มด้วยระบบ EV



รูปที่ ฉ-14 เทอร์โมแกรมของ VAE



รูปที่ ฉ-15 เทอร์โมแกรมของ TBzTD



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวลักษมณ รักศักดิ์ศรี เกิดวันที่ 26 กรกฎาคม พ.ศ. 2532 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย ศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ ปีการศึกษา 2554 จากนั้นศึกษาต่อและสำเร็จการศึกษา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2556 ในหัวข้อวิทยานิพนธ์เรื่อง การปรับปรุงสมบัติของเพ็ดรีไซเคิลด้วยพอลิบิวทิลีนแอดิเพต-โค-เทเรฟทาเลตและโวลลาสโทไนต์ ระหว่างการศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้เข้าร่วมและสอบผ่านโปรแกรมระยะสั้นเป็นเวลา 2 เดือน โดยความร่วมมือระหว่างประเทศญี่ปุ่นและประเทศในกลุ่มลุ่มแม่น้ำโขง โครงการ Global Dormitory Education (G-DORM) ที่เมืองนิกาทะ ประเทศญี่ปุ่น รวมทั้งมีผลงานการตีพิมพ์ทางวิชาการดังต่อไปนี้

1. Saowaroj, C. , Phasawat, C. , Laksamon, R. , and Anyaporn, B. Effects of poly(butylene adipate- co- terephthalate) and ultrafined wollastonite on the physical properties and crystallization of recycled poly(ethylene terephthalate). *Journal of Vinyl and Additive Technology* 23(2) (2017): 106-116.

2. Raksakri, L., Chuayjuljit, S., Chaiwutthinan, P., and Boonmahitthisud, A. Use of TBzTD as Noncarcinogenic Accelerator for ENR/SiO₂ Nanocomposites: Cured Characteristics, Mechanical Properties, Thermal Behaviors, and Oil Resistance. *International Journal of Polymer Science* 2017 (2017) : <https://doi.org/10.1155/2017/9721934>.