

นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/ยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอิน/
มอนต์มอริลโลไนต์

นายธงชัย นุชพงษ์



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NANOCOMPOSITES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/CARBOXYLATED STYRENE-
BUTADIENE RUBBER/MONTMORILLONITE

Mr. Thongchai Nutchapong



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile
Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์/ยางคาร์บอกซีเลเตตสไตรีนบิวทาไดอิน/มอนต์มอริลโลไนต์
โดย	นายธงชัย นุชพงษ์
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ดร.อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ดร.อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์อรอุษา สรวารี)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พศวรรธน์ ชัยวุฒินันท์)

ธงชัย นุชพงษ์ : นาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์/ยางคาร์บอกซิเลเตดสไตรีนบิวทาไดอิน/มอนต์มอริลโลไนต์ (NANOCOMPOSITES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/CARBOXYLATED STYRENE-BUTADIENE RUBBER/MONTMORILLONITE) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร.อัญญาพร บุญมทิตธิสุทธิ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ.เสาวรจันท์ ช่วยจุลจิตร, 97 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ถูกเตรียมจากน้ำยางธรรมชาติผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพ็อกซิเดชัน โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 โมลาร์ และกรดฟอร์มิก 0.75 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์แทรนสฟอร์มสเปกโทรสโกปี พบว่า ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์มีปริมาณอีพ็อกไซด์ร้อยละ 29.69 โดยโมล จากนั้น ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ที่เตรียมได้ถูกนำไปผสมกับยางคาร์บอกซิเลเตดสไตรีนบิวทาไดอินที่ 3 อัตราส่วน (ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก) ในภาวะเลเท็กซ์ จากผลการทดสอบ พบว่า ยางผสมทุกสูตรมีเวลาเริ่มคงรูปและเวลาคงรูปนานกว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ นอกจากนี้ การเติมยางคาร์บอกซิเลเตดสไตรีนบิวทาไดอินในยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ ส่งผลให้มอดุลัสที่ความเครียดร้อยละ 300 และอุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวได้รับการปรับปรุง หากแต่ความทนแรงดึง การยึดตัว ณ จุดขาดและความทนน้ำมันต่ำลง จากการพิจารณาสมบัติเชิงกลและความทนน้ำมัน จึงได้นำยางผสมของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์/ยางคาร์บอกซิเลเตดสไตรีนบิวทาไดอินที่อัตราส่วน 90/10 ไปเตรียมยางผสมนาโนคอมพอสิตด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ที่ 5 อัตราส่วน (1, 2, 3, 4 และ 5 ส่วนในยางผสมร้อยละ) จากการทดสอบ พบว่า การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ไม่สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนให้กับยางผสมได้ เนื่องจากมอนต์มอริลโลไนต์ไม่สามารถกระจายตัวได้ดีในยางผสมเมทริกซ์ อย่างไรก็ตาม การผสมมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยกระบวนการ 'อินซิทู' มีสมบัติเชิงกลสูงกว่าการผสมมอนต์มอริลโลไนต์แบบหลอมเหลวที่ปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์เท่าๆ กัน นอกจากนี้ การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ที่ปริมาณต่ำ (1-2 ส่วนในยางผสมร้อยละ) สามารถปรับปรุงความทนน้ำมันได้

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และ เทคโนโลยีสิ่งทอ	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

ปีการศึกษา 2558

5672164023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS: EPOXIDIZED NATURAL RUBBER / CARBOXYLATED STYRENE BUTADIENE RUBBER / RUBBER BLEND / PHYSICAL PROPERTIES / OIL RESISTANCE / MONTMORILLONITE / NANOCOMPOSITES

THONGCHAI NUTCHAPONG: NANOCOMPOSITES OF EPOXIDIZED NATURAL RUBBER/CARBOXYLATED STYRENE-BUTADIENE RUBBER/MONTMORILLONITE.
 ADVISOR: ANYAPORN BOONMAHITTHISUD, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHAUYJULJIT, 97 pp.

In this study, epoxidized natural rubber (ENR) was prepared from natural rubber (NR) latex via *'in situ'* epoxidation using 0.5 M hydrogen peroxide and 0.75 M formic acid at 50 °C for 4 h. Based on FTIR spectra, epoxide content of ENR was about 29.69 mole%. The prepared ENR was then blended with three different loadings of carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) (10, 20 and 30 wt%) in the latex stage. From the result, it was found that all rubber blends had longer scorch and cure times than ENR. Moreover, the incorporation of XSBR into ENR caused an enhancement in the modulus 300% strain and initial degradation temperature (T_{onset}) but deteriorated the tensile strength, elongation at break and oil resistance. From mechanical properties and oil resistance consideration, the 90/10 ENR/XSBR rubber blend was selected for preparing rubber blend nanocomposites with the 5 difference loadings of montmorillonite (MMT) (1, 2, 3, 4 and 5 phr). From the result, it was found that the addition of MMT unable to improve the mechanical properties and thermal stability owing to the poor dispersion of MMT in rubber blend matrix. However, the addition of MMT by *'in situ'* process exhibited higher mechanical properties than that by melt mixing process at similar MMT loadings. Moreover, the incorporation at low loadings of MMT (1-2 phr) apparently improved the oil resistance.

Department: Materials Science Student's Signature

Field of Study: Applied Polymer Science Advisor's Signature
 and Textile Technology Co-Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาอย่างสูงจากอาจารย์ ดร. ัญญพร บุญมทิตสิสุทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัย และรองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่กรุณาให้คำแนะนำปรึกษา ตลอดจนปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความเอาใจใส่อย่างดียิ่ง ผู้วิจัยตระหนักถึง ความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์ และขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญรูป.....	ฏ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber).....	3
2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex).....	3
2.1.2 น้ำยางข้น (concentrated latex).....	4
2.2 ระบบวัลคาไนเซชัน (vulcanization systems).....	6
2.2.1 วัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์ (sulphur vulcanization).....	7
2.2.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางโมเลกุล (cross-link structure).....	7
2.3 ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber; ENR).....	9
2.3.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	12
2.3.2 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	12
2.4 การผสมยาง (blending).....	15
2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการ blend ยาง.....	15

2.4.2 การใช้ยางผสม.....	16
2.5 สารตัวเติมหรือฟิลเลอร์ (fillers)	16
2.6 มอนต์มอริลโลไนต์	17
2.6.1 โครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ (monmorillonite)	17
2.6.2 กระบวนการแลกเปลี่ยนแคตไอออน	19
2.6.3 ปัจจัยที่ควบคุมการแลกเปลี่ยนแคตไอออนในดิน	20
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	23
3.1 ยางและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	23
3.2 สารเคมี.....	24
3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือ	25
3.4 การเตรียมยางอีพ็อกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR)	26
3.5 การเตรียมยางผสมของ ENR/XSBR.....	27
3.6 การเตรียมยางผสมนาโนคอมพอสิตของ ENR/XSBR/OMMT	28
3.7 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพ็อกซีไดซ์ด้วยเทคนิค FT-IR.....	30
3.8 การวิเคราะห์พฤติกรรมการบวมด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer)	31
3.9 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ	35
3.10 สมบัติความต้านทานน้ำมัน (ASTM D471-79)	37
3.11 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	38
3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39
3.13 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต.....	40
3.14 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน	41
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	42

4.1 ลักษณะของน้ำยาง ENR	42
4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ NR และ ENR	42
4.1.2 ผลของสารเคมีและเวลาที่ใช้ในการอ็อกซิเดชัน	43
4.2 สมบัติของยางผสม ENR/XSBR.....	46
4.2.1 พฤติกรรมการคงรูปของยางผสม ENR/XSBR	46
4.2.2 สมบัติเชิงกลของยางผสม ENR/XSBR	48
4.2.2.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง	48
4.2.2.2 ความทนแรงฉีกขาด	50
4.2.3 พฤติกรรมทางความร้อนของยางผสม ENR/XSBR	51
4.2.3.1 สมบัติเชิงกลพลวัต	51
4.2.3.2 เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสม ENR/XSBR.....	52
4.2.4 สมบัติความทนน้ำมัน.....	53
4.2.5 สันฐานวิทยาของยางผสม ENR/XSBR	55
4.3 สมบัติของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	56
4.3.1 พฤติกรรมการคงรูปของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	56
4.3.2 สมบัติเชิงกลของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT.....	59
4.3.2.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง.....	59
4.3.2.2 ความทนแรงฉีกขาด	60
4.3.3 พฤติกรรมทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	61
4.3.3.1 สมบัติเชิงกลพลวัต	61
4.3.3.2 เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT.....	63
4.3.4 สมบัติความทนน้ำมัน.....	64

4.3.5 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของยางผสม ENR/XSBR/OMMT	66
4.3.6 สัณฐานวิทยาของยางนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	67
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	69
5.1 สรุปผลการทดลอง	69
5.2 ข้อเสนอแนะ	69
รายการอ้างอิง	70
ภาคผนวก.....	73
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	97



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า.....	6
ตารางที่ 2.2	สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่พอกซีไคซ์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์.....	13
ตารางที่ 2.3	ความทนน้ำมันของยาง ENR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์.....	14
ตารางที่ 3.1	สมบัติของน้ำยางชนิด HA.....	23
ตารางที่ 3.2	สมบัติของยาง XSBR.....	24
ตารางที่ 3.3	สูตรการเตรียมยาง ENR.....	26
ตารางที่ 3.4	อัตราส่วนของยางผสม ENR/XSBR.....	28
ตารางที่ 3.5	ปริมาณสารที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน.....	29
ตารางที่ 3.6	ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางผสมสารเคมี.....	32
ตารางที่ 4.1	ค่าเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ NR และ ENR	42
ตารางที่ 4.2	ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้นเมื่อใช้สูตรและเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	45
ตารางที่ 4.3	พฤติกรรมการคงรูปของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR.....	48
ตารางที่ 4.4	สมบัติด้านความทนแรงดึงของ ENR และยางผสม ENR/XSBR	49
ตารางที่ 4.5	T_g ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่ได้พิกของ $\tan \delta$	51
ตารางที่ 4.6	T_{onset} , T_{endset} , $T_{50\%}$, T_{max} และ %char ของ ENRและยาง ผสม ENR/XSBR.....	53
ตารางที่ 4.7	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR ภายหลังกุ่มในน้ำมัน	54
ตารางที่ 4.8	แสดงค่าทอร์คต่ำสุด (ML) ทอร์คสูงสุด (MH) และค่าความต่างของทอร์ค (Δ Torque) ยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิต	58
ตารางที่ 4.9	สมบัติด้านความทนแรงดึงของยางผสม ENR/XSBR ที่ อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ.....	60

สารบัญตาราง(ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.10	T_g ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และ ยางผสมนาโนคอมพอสิต	62
ตารางที่ 4.11	T_{onset} , T_{endset} , $T_{50\%}$, T_{max} และ %char ของยางผสม และยางผสมนาโนคอมพอสิต.	64
ตารางที่ 4.12	การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหลังการทดสอบด้วยน้ำมันของยางนาโนคอมพอสิต....	65
ตารางที่ 4.13.	ค่า d001 ของ OMMT และยางผสมนาโนคอมพอสิต.....	67
ตารางที่ ข- 1	ผลเวลาสคอรัช (ts_2) เวลาการคงรูป (t_{90}) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min.and max.torq) ของยางผสม ENR/XSBR ที่มีระบบวัลคาไนซ์แบบ semi-EV.....	76
ตารางที่ ข- 2	ผลเวลาสคอรัช (ts_2) เวลาการคงรูป (t_{90}) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min.and max.torq) ของยางผสม ENR/XSBR ที่เติม OMMT.....	77
ตารางที่ ค- 1	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยาง NR.....	78
ตารางที่ ค- 2	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยาง ENR.....	79
ตารางที่ ค- 3	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR:90/10	80
ตารางที่ ค- 4	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR:80/20	81
ตารางที่ ค- 5	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR:70/30	82
ตารางที่ ค- 6	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 1 phr.....	83
ตารางที่ ค- 7	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 2 phr.....	84
ตารางที่ ค- 8	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 3 phr.....	85
ตารางที่ ค- 9	ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 4 phr.....	86

สารบัญตาราง(ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ค- 10 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 5 phr	87
ตารางที่ ค- 11 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 1 phr	88
ตารางที่ ค- 12 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 2 phr	89
ตารางที่ ค- 13 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 3 phr	90
ตารางที่ ค- 14 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 4 phr	91
ตารางที่ ค- 15 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 5 phr	92
ตารางที่ ง- 1 ความทนแรงฉีกของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR.....	93
ตารางที่ ง- 2 ความทนแรงฉีกของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แบบ “อินชิบู”	94
ตารางที่ ง- 3 ความทนแรงฉีกของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แบบ หลอมเหลว.....	95
ตารางที่ จ- 1 T_g ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ของ Tan δ	96
ตารางที่ จ- 2 T_g ของ ENR และยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT ของ Tan δ	96

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1	โครงสร้างเคมี ซิส-1,4- พอลิไอโซพรีน	3
รูปที่ 2.2	การผลิตน้ำยางข้นชนิด 60%	5
รูปที่ 2.3	ลักษณะสายเชื่อมขวางโมเลกุล	7
รูปที่ 2.4	ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของยางธรรมชาติ	9
รูปที่ 2.5	ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันแบบเติมของยางธรรมชาติ	10
รูปที่ 2.6	การเกิดสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน	11
รูปที่ 2.7	กลไกการเกิดปฏิกิริยา “อินซิพู” อ็อกซิเดชัน จาก peroxyacid	11
รูปที่ 2.8	โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์	17
รูปที่ 2.9	การปรับปรุงสภาพพื้นผิวของ clay	18
รูปที่ 2.10	โครงสร้างของ organoclay	19
รูปที่ 3.1	เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอ็อกซิไดซ์	27
รูปที่ 3.2	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	30
รูปที่ 3.3	เครื่องบดผสมแบบปิด	32
รูปที่ 3.4	เครื่องบดแบบ 2 ลูกกลิ้ง	33
รูปที่ 3.5	ขั้นตอนการบดผสมยางกับสารเคมี	33
รูปที่ 3.6	รีโอมิเตอร์	34
รูปที่ 3.7	เครื่องอัดแบบ	35
รูปที่ 3.8	เครื่องทดสอบสมบัติความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด	36
รูปที่ 3.9	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	38
รูปที่ 3.10	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	39
รูปที่ 3.11	เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต	40
รูปที่ 3.12	เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน	41

สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.1	สเปกตรัมของ NR และ ENR เปรียบเทียบกับยาง NR.....	42
รูปที่ 4.2	กลไกการเกิดปฏิกิริยา “อินซิฟู” อิพ็อกซิเดชันของ NR.....	43
รูปที่ 4.3	ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์เมื่อทำการอิพ็อกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.75 M....	44
รูปที่ 4.4	ปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์เมื่อทำการอิพ็อกซิไดซ์ด้วยกรดฟอร์มิก 0.75 M	44
รูปที่ 4.5	เวลาเริ่มคงรูปของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ	46
รูปที่ 4.6	เวลาคงรูปของ ENR และยางผสม ENR/XSBRที่อัตราส่วนต่างๆ	47
รูปที่ 4.7	ความทนแรงดึง มอดูลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสม	49
รูปที่ 4.8	ความทนแรงฉีกของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ	50
รูปที่ 4.9	Tan δ ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ	51
รูปที่ 4.10	TGA เทอร์โมแกรมของ ENR และยางผสม ENR/XSBR.....	52
รูปที่ 4.11	การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR.....	54
รูปที่ 4.12	สัณฐานวิทยาของ ENR และยางผสม ENR/XSBR	55
รูปที่ 4.13	เวลาเริ่มคงรูปของ ยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	56
รูปที่ 4.14	เวลาคงรูปของ ยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	57
รูปที่ 4.15	ความทนแรงดึง มอดูลัสที่ความเครียด 300% ของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	59
รูปที่ 4.16	ความทนแรงฉีกของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT.....	61
รูปที่ 4.17	Tan δ ของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT.....	62
รูปที่ 4.18	TGA เทอร์โมแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	63
รูปที่ 4.19	การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT.....	65
รูปที่ 4.20	XRD ดิฟแฟรกโทแกรมของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT.....	66
รูปที่ 4.21	สัณฐานวิทยาของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT	68

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจของงานวิจัย

ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตและผู้ส่งออกยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) เป็นอันดับหนึ่งของโลก ดังนั้น การพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติจึงเป็นสิ่งสำคัญในการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติซึ่งการเตรียมยางผสมและ/หรือยางคอมพอสิตเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมและมีความสำคัญในอุตสาหกรรมยางเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเพราะเป็นวิธีที่สามารถปรับปรุงสมบัติและขยายขอบเขตการใช้งานของผลิตภัณฑ์ โดยอาศัยสมบัติเด่นของยางแต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน ร่วมกับการใช้สารเสริมแรงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรแทนการใช้สารเสริมแรงแบบดั้งเดิม อย่างไรก็ตาม การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ที่มีขั้วเพื่อปรับปรุงความทนน้ำมันของผลิตภัณฑ์ทำได้ยากเนื่องจากสภาพความมีขั้วที่แตกต่างกัน จึงทำให้ยางผสมมีความไม่เข้ากันทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนั้น การเพิ่มสภาพความมีขั้วให้กับยางธรรมชาติจะเป็นทางเลือกในการแก้ไขปัญหาดังกล่าวโดยโครงสร้างของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) อยู่ตลอดสายโซ่โมเลกุล ซึ่งเป็นพันธะที่สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับสารต่างๆ ได้ง่าย เช่น ออกซิเจนและโอโซน อันเป็นสาเหตุให้ยางธรรมชาติถูกออกซิไดซ์และเสื่อมสภาพได้ง่าย จึงเป็นจุดสนใจที่จะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งพันธะคู่เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติที่ดีและสามารถใช้งานได้กว้างมากขึ้นด้วยกระบวนการอีพอกซิเดชัน (epoxidation) โดยการเปลี่ยนพันธะคู่บางส่วนในโมเลกุลของยางธรรมชาติให้เป็นหมู่อีพอกไซด์ที่มีขั้ว ซึ่งนอกจากจะปรับปรุงความเข้ากันได้ของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่มีขั้วแล้ว ยังช่วยให้ยางธรรมชาติมีความทนน้ำมันและสภาพแวดล้อมเพิ่มขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตาม การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์จำนวนมากบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีสมบัติความเป็นยางหรืออีลาสโตเมอร์เช่น ความยืดหยุ่น และการกระดอนลดลง (resilience)

ดังนั้นงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ให้มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ระดับปานกลาง (ร้อยละ 30-35 โดยโมล) และนำไปผสมกับยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีน (carboxylated styrene butadiene rubber, XSBR) ซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่มีความทนน้ำมันและการยึดติดที่ดีนอกจากนี้ยังมีหมู่คาร์บอกซิลที่ส่งเสริมความเข้ากันได้กับสารเสริมแรง (reinforcing filler) ที่มีขนาดอนุภาคนาโนเมตร ภายใต้ภาวะที่เป็นเลเท็กซ์ (latex compounding) แล้วทำการศึกษาสมบัติ

เชิงกล สมบัติทางความร้อน ความทนน้ำมันและสัญญาณวิทยาของยางผสมที่เตรียมได้ จากนั้นจึงเลือกอัตราส่วนยางผสมที่มีสมบัติที่ดีเพื่อนำไปเตรียมเป็นนาโนคอมพอสิตด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite, MMT) ซึ่งเป็นสารเสริมแรงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรและมีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (aspect ratio) สูงมาก ส่งผลให้มีประสิทธิภาพเสริมแรงสูงกว่าสารเสริมแรงทั่วไป อีกทั้งยังสามารถใช้ในปริมาณที่น้อยกว่ามาก จึงไม่ส่งผลกระทบต่อทั้งความหนาแน่นและน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ หากงานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จจะทำให้ได้นาโนคอมพอสิตที่มีทั้งสมบัติเชิงกลและความทนน้ำมันที่ดี และสามารถขยายขอบเขตการใช้งานเพิ่มขึ้นอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

ศึกษาและวิเคราะห์สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และความทนน้ำมันของยางผสมนาโนคอมพอสิตด้วยยางคาร์บอซิลเตตสไตรีนบิวทาไดอีนและมอนต์มอริลโลไนต์

1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

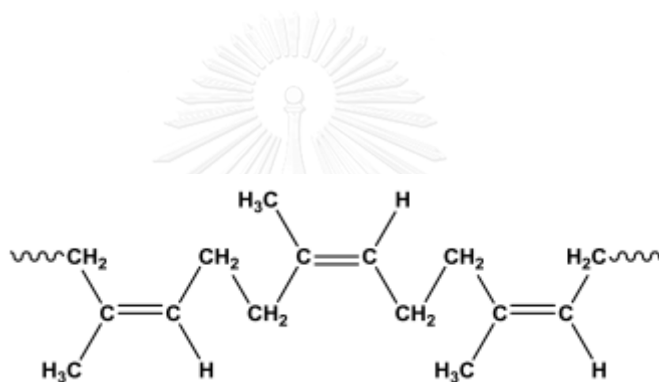
1. สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์จากน้ำยางธรรมชาติผ่านกระบวนการเกิดแบบ 'อินซิทู' อีพ็อกซีเดชัน ด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทดสอบหาค่าปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ที่ได้
2. เตรียมยางผสมระหว่างยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์และยางคาร์บอซิลเตตสไตรีนบิวทาไดอีนที่อัตราส่วนต่างๆ ภายใต้ภาวะเลเท็กซ์ตกตะกอนด้วยเมทานอล ผสมสารบ่ม (curing agent) ด้วยเครื่องผสมภายใน (internal mixer) และขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีอัดแบบ พร้อมทั้งบ่มชิ้นงานให้คงรูป
3. นำเอาอัตราส่วนที่เหมาะสมมาเตรียมยางผสมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์กับยางคาร์บอซิลเตตสไตรีนบิวทาไดอีนด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ที่อัตราส่วนต่างๆ ภายใต้ภาวะเลเท็กซ์ตกตะกอนด้วยเมทานอล ผสมสารบ่มด้วยเครื่องผสมแบบปิด และขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีอัดแบบ พร้อมทั้งบ่มชิ้นงานให้คงรูป
4. ทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของยางผสมและยางผสมนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 ยางธรรมชาติ (natural rubber) [1]

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้าได้จากต้นยางพารา ซึ่งปัจจุบันมีชื่อเรียกทางพฤกษศาสตร์ว่า “*Hevea Brasiliensis*” ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็น ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ซึ่งประกอบด้วยหน่วยไอโซพรีนต่อกันเป็นสายโซ่ยาวที่มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเคมี ซิส-1,4- พอลิไอโซพรีน [2]

2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (natural rubber latex) [3]

น้ำยางที่กรี๊ดได้จากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนม มีความหนาแน่น 0.98 g/cm³ มีค่าความเป็นกรดต่าง (pH) ประมาณ 6.8 ประกอบด้วยอนุภาคขนาดต่างๆ กัน ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 5 ไมครอน แขนงลอยกระจัดกระจายอยู่ในของเหลวที่เรียกว่า “เซรัม” (serum) อนุภาคเหล่านี้มีประจุเป็นลบซึ่งผลักกันตลอดเวลา จึงทำให้อนุภาคเหล่านี้แขวนลอยและคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้จนกว่าจะมีสภาพแวดล้อมหรือปัจจัยต่างๆ มารบกวน

น้ำยางธรรมชาติยังประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่ใช่ยาง เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และอนุมูลโลหะ เป็นต้น ปริมาณเนื้อยางในยางธรรมชาติอาจเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 25-45 % ขึ้นอยู่กับชนิดของต้นยาง วิธีการกรี๊ดยาง คุณภาพของดินที่ใช้ปลูก สภาพภูมิอากาศ และสภาพภูมิประเทศที่ใช้ปลูกยาง เป็นต้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีเนื้อยางเพียง 30-40% นอกนั้นเป็นน้ำ และสารอื่นๆ ที่ไม่ใช่

ยาง จึงมีการนำน้ำยางธรรมชาติไปใช้ประโยชน์โดยตรงได้น้อยมาก เนื่องจากมีปริมาณน้ำสูงและไม่สามารถเก็บรักษาน้ำยางสดเอาไว้ได้นาน เพราะเกิดการเน่าเสียเนื่องจากเชื้อราและแบคทีเรียและจับตัวเป็นก้อนก่อนถึงโรงงานอุตสาหกรรมตลอดจนสิ้นเปลืองค่าขนส่งน้ำยางจากแหล่งต้นยางไปยังโรงงานผลิตวัสดุสำเร็จรูป จึงจำเป็นต้องแปลงสภาพน้ำยางสดให้เป็นน้ำยางข้นเสียก่อน

2.1.2 น้ำยางข้น (concentrated latex) [4]

น้ำยางข้น หมายถึง น้ำยางที่ได้ผ่านการไล่น้ำออกไปบางส่วน เพื่อให้มีเนื้อยางเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 60% ของน้ำยางทั้งหมด เพื่อให้ง่ายต่อการเก็บรักษา และขนส่ง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ใช้ น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบจะมีความเสถียรมากขึ้น โดยน้ำยางข้นจะถูกจำแนกตามวิธีการผลิตน้ำยางข้น และชนิดของสารรักษาสภาพที่ใช้

การผลิตน้ำยางข้นที่ใช้ในทางการค้ามี 4 วิธีดังนี้

- วิธีทำให้เกิดครีม (creaming)
- วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuging machine)
- วิธีแยกด้วยไฟฟ้า (electrodecantation)
- วิธีทำให้น้ำระเหย (evaporation)

น้ำยางข้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงมี 2 ชนิด คือ ชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia, HA) และชนิดแอมโมเนียต่ำ (low ammonia, LA หรือ LA-TZ) ขั้นตอนการผลิตแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การผลิตน้ำยางชั้นชนิด 60% [5]

น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้ายังจำแนกออกเป็น 4 ชนิด ตามระบบรักษาสภาพน้ำยางที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 น้ำยางชั้นที่ผลิตด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า [6]

ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	ส่วนแบ่ง ทางการค้า (%)	ระบบรักษาสภาพน้ำยาง (%โดยน้ำหนัก)
High or Full Ammonia	HA	66	0.7%แอมโมเนีย
Low Ammonia	LA-TZ	17	0.2%แอมโมเนีย 0.025%ซิงก์ออกไซด์ 0.025%เตตระเมทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์
Low Ammonia	LA-SPP	6	0.2%แอมโมเนีย
Pentachlorophenate Low Ammonia Boric Acid	LA-BA	5	0.2%โซเดียมเพนตะคลอโรไฟเนต 0.2%แอมโมเนีย 0.24%กรดบอริก

2.2 ระบบวัลคาไนเซชัน (vulcanization systems) [7]

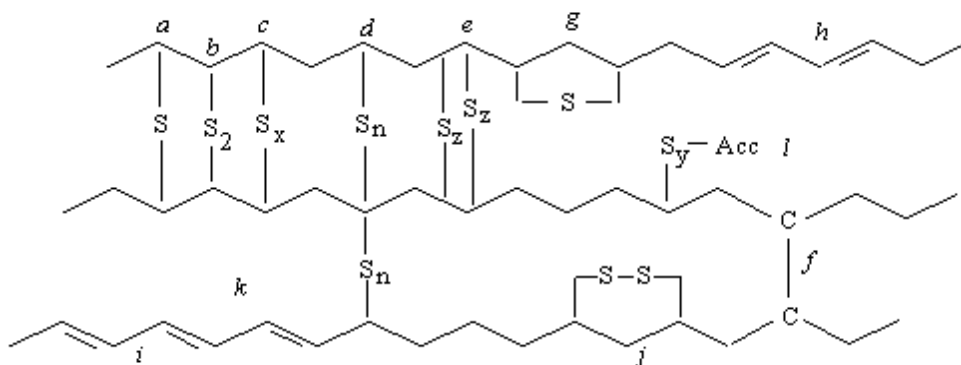
ระบบวัลคาไนเซชันของยาง หมายถึง ระบบที่ประกอบไปด้วยสารเคมีต่างๆ ที่ทำใหยางคงรูปด้วยการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยาง แม้ว่าจะประกอบด้วยสารเพียง 0.5-5% โดยน้ำหนักของยางผสม แต่ปริมาณเพียงเล็กน้อยนี้จะมีผลต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์และต้นทุนการผลิต ระบบที่มีความสำคัญเป็นระบบที่มีซัลเฟอร์เชื่อมขวางโมเลกุลของยางโดยใช้ซัลเฟอร์ร่วมกับสารเร่งอินทรีย์ (organic accelerator) ระบบการทำให้ยางคงรูปในปัจจุบันจะใช้ปริมาณซัลเฟอร์ลดลง และเพิ่มปริมาณสารเร่งวัลคาไนซ์ หรือใช้ระบบของสารประกอบที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์ (sulphur donors) เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านเสถียรภาพทางความร้อนและต่อการออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ ระบบการคงรูปแบบอื่นๆที่ไม่ใช้ซัลเฟอร์หรือสารที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์มีใช้น้อย ระบบเหล่านี้ได้แก่ การใช้ยูรีเทน(urethanes), เปอร์ออกไซด์ (peroxides), โลหะออกไซด์ (metal oxides) และ เรซิน เป็นต้น

2.2.1 วัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์ (sulphur vulcanization)

ซัลเฟอร์เป็นสารชนิดแรกที่ใช้ในเชิงการค้าเพื่อให้ยางคงรูป โดยเริ่มจากใช้ซัลเฟอร์เพียงอย่างเดียวผสมกับยางธรรมชาติในสัดส่วนมากถึง 8 ส่วนต่อยาง 100 ส่วน (parts per hundred of rubber, phr) ใช้เวลาถึง 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 140°C เพื่อให้ยางคงรูป การเติมโลหะออกไซด์ (ซิงค์ออกไซด์ 5 phr) กรดไขมันและสารตัวเร่งอินทรีย์ (0.5-2.0 phr) สามารถทำให้ยางวัลคาไนซ์ภายในเวลาอันสั้น (2-5 นาที) และการใช้สารที่สลายตัวให้ซัลเฟอร์ได้ (2-3 phr) สามารถทำให้ยางที่วัลคาไนซ์แล้วมีสมบัติทางกายภาพและการใช้งานดีขึ้น

2.2.2 โครงสร้างการเชื่อมขวางโมเลกุล (cross-link structure)

สมบัติของยางที่วัลคาไนซ์แล้วขึ้นอยู่กับจำนวนหรือความหนาแน่น และรูปแบบของการเชื่อมขวาง ซึ่งเป็นผลมาจากระบบของการวัลคาไนซ์ สำหรับการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์จะมีรูปแบบของการเชื่อมขวางแบบต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ลักษณะสายเชื่อมขวางโมเลกุล (network structure) [8]

(a) monosulphide (C-S-C); (b) disulphide (C-S-S-C); (c) polysulphide (C-S_x-C); (d) crosslinks attached to common or adjacent carbon atom; (e) parallel vicinal (C-S_n-C); (f) carbon-carbon crosslink; (g) intra-chain cyclic monosulphide; (h) conjugated diene; (i) conjugated triene; (j) intra-chain cyclic disulphide; (l) pendent sulphidic group terminated by accelerator fragment

โครงสร้าง (a)-(c) เป็นโครงสร้างที่ส่งเสริมสมบัติต่างๆ ของยาง วัลคาไนซ์แล้ว ส่วนโครงสร้าง (g)-(l) เป็นรูปแบบของการดัดแปรสายโมเลกุลหลักของยาง (main-chain modification) ซึ่งเชื่อว่า

เป็นส่วนที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพเช่นเดียวกับโครงสร้าง (h) และ (i) (conjugated dienes and trienes) การเลือกชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งวัลคาไนซ์ และการเลือกปริมาณของซัลเฟอร์มีผลต่อการใช้ซัลเฟอร์อย่างมีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาทำให้ยางคงรูป ซึ่งมีผลต่อชนิดและการกระจายของสารเชื่อมขวางโมเลกุลยาง ระบบวัลคาไนเซชันที่มีประสิทธิภาพ (efficient vulcanization, EV) จะมีส่วนของ mono- และ disulphide crosslinks มาก และมี polysulphides น้อย ซึ่งลักษณะดังกล่าวมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์มีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพด้วยความร้อน (thermal aging) และระบบที่มีปริมาณซัลเฟอร์มากกว่าสารเร่งวัลคาไนซ์ ที่เรียกว่า “conventional vulcanization” (CV) จะเกิดการเชื่อมขวางแบบ polysulphide และไซคลิกซัลเฟอร์มาก (cyclic sulphur) ซึ่งส่งผลให้ยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์มีสมบัติเชิงกลลดลง และทนต่อความร้อนไม่ดี ยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ด้วยระบบ semi-EV (มีสัดส่วนความเข้มข้นของซัลเฟอร์กับสารเร่งวัลคาไนซ์ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน) จะมีสมบัติความทนทานต่อการล้าที่ดีทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อน

การเชื่อมขวางโมเลกุลทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการวัลคาไนซ์จะมีสมบัติเปลี่ยนไป เช่น ไม่หลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน และไม่แข็งตัวเมื่อได้รับความเย็น ความสามารถในการละลายลดลง อาจมีเพียงการบวมตัว (swell) เท่านั้น ความทนแรงดึง (tensile strength) ความแข็ง (hardness) ความต้านทานการสึกหรอ (abrasion resistance) และการหักงอที่อุณหภูมิต่ำๆ (low temperate flexibility) เพิ่มขึ้น แก๊สซึมผ่านได้น้อยลง และช่วงอุณหภูมิการใช้งานกว้างขึ้น ถึงแม้ว่าการวัลคาไนซ์มีหลายวิธีแต่กระบวนการดั้งเดิมของกูดเยียร์ก็ยังคงเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรม

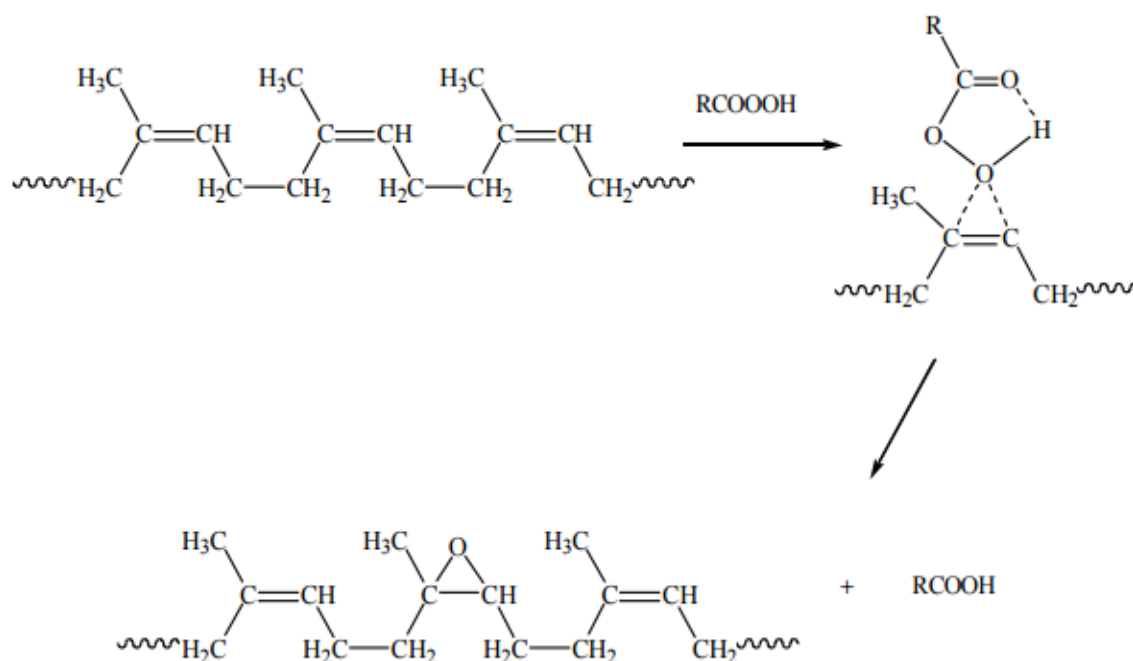
ยางธรรมชาติมีสมบัติทั่วไปที่ดี เช่น ความแข็งแรง ความยืดหยุ่น ความทนแรงดึง และความสะดวกในการนำไปทำผลิตภัณฑ์ เป็นต้น ทำให้ยางธรรมชาติสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อจำกัดต่อการใช้งานบางอย่าง เช่น งานที่ต้องทนทานตัวทำละลายและน้ำมัน และงานที่ต้องการความต้านทานการซึมผ่านของอากาศ เป็นต้น ในกรณีเหล่านี้ไม่สามารถใช้ยางธรรมชาติได้ จึงหันไปใช้ยางสังเคราะห์แทน เช่น ใช้ยางไนไตรล์ (nitrile rubber, NBR) เมื่อต้องการสมบัติด้านความทนทานตัวทำละลายและน้ำมัน หรือใช้ยางบิวทิล (butyl rubber, IIR) เมื่อต้องการสมบัติความต้านทานการซึมผ่านของอากาศ (คือสามารถเก็บอากาศได้ดี)

โครงสร้างของยางธรรมชาติจะมีพันธะคู่อยู่ตลอดสายโซ่ของ พอลิเมอร์ ซึ่งเป็นพันธะที่สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับสารต่างๆ ได้ จึงเป็นจุดสนใจที่จะเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยาง

เพื่อให้ได้อนุพันธ์ของยางธรรมชาติที่มีสมบัติที่ดีขึ้น และสามารถใช้งานได้กว้างขวางมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอีพอกซิเดชัน จึงเป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติที่ถูกดัดแปรให้มีหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลจะมีสมบัติความทนทาน ตัวทำละลายและน้ำมันเพิ่มขึ้น ความต้านทาน การซึมผ่านของอากาศดีขึ้น การยึดติดกับโลหะ เซรามิก และสิ่งทอดีขึ้น และความต้านทานการลื่นไถลบนพื้นเปียกก็ดีขึ้นเช่นกัน

2.3 ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber; ENR) [9]

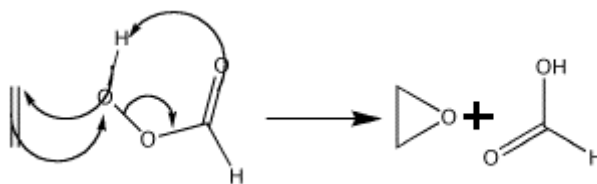
กระบวนการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติถูกค้นพบโดย Pummer และ Burkard ในปี ค.ศ. 1922 ซึ่งยางทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์ได้หมู่อีพอกไซด์บนสายโซ่โมเลกุลของยาง ดังแสดงในรูป 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ [10]

กลไกปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์ออกซี อาจเป็นได้ 2 กลไก คือ

1. molecular mechanism (1,1-addition mechanism) เสนอครั้งแรกโดย Bartlett เป็นกลไก ที่เกี่ยวข้องกับการเข้าเกาะของกรดเปอร์ออกซีบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนี้:



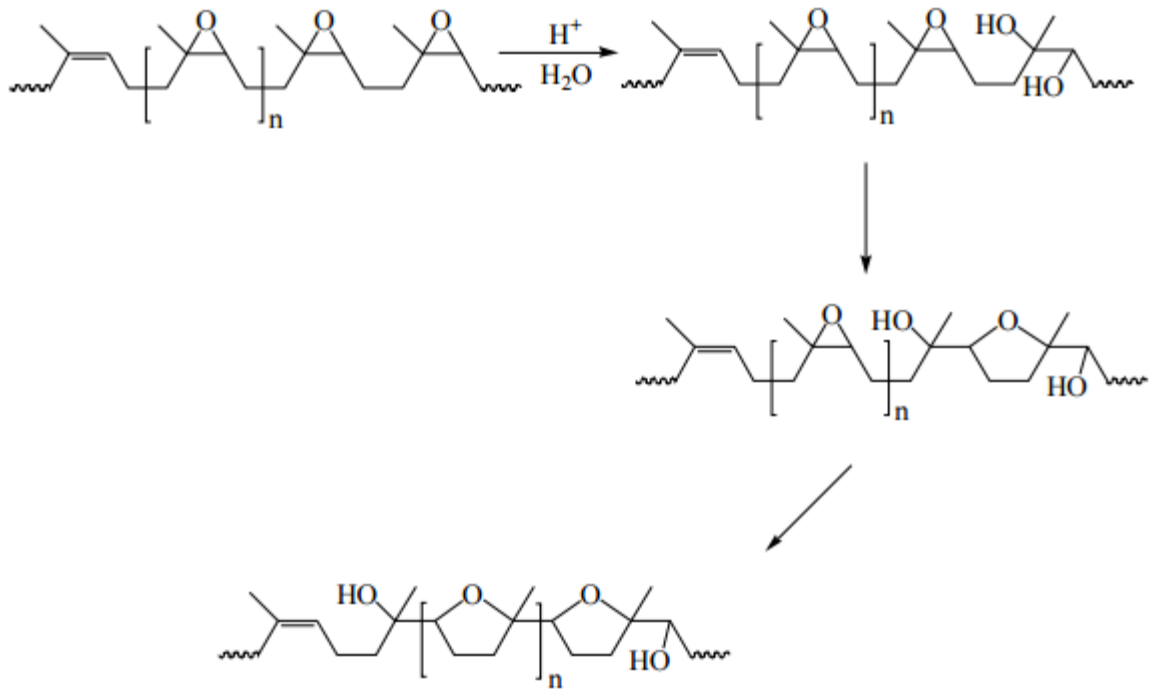
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันแบบเติมของยางธรรมชาติ [11]

2. 1,3-dipolar mechanism (1,3-addition mechanism) เสนอโดย Kwart และ Hoffman กลไกนี้เกี่ยวกับปฏิกิริยาการเติมแบบ 1,3-dipolar ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ (จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี) บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ

แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้อาจทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีการเปิดออกของวงแหวนอ็อกไซด์วิธีนี้จึงไม่เป็นที่สนใจมากนัก และในช่วงยุคที่ 80 จึงเริ่มมีกระบวนการอ็อกซิเดชันโดยใช้กรดเปอร์ออกซีติกและกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งวิธีการนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ปราศจากการเปิดออกของวงแหวนอ็อกไซด์

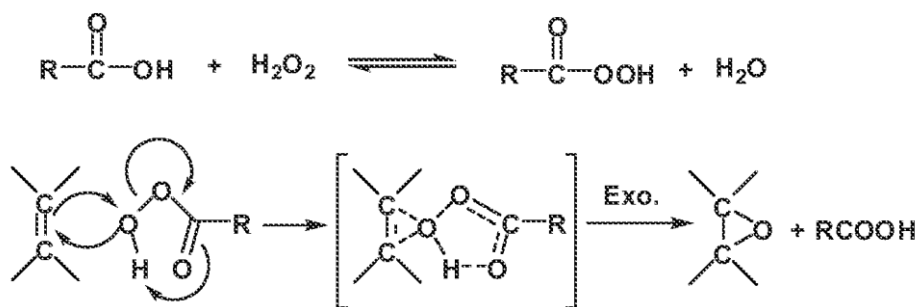
ในปี ค.ศ. 1985 Gelling พบว่าความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิของปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันเป็นตัวควบคุมปริมาณการเปิดวงที่เกิดขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น เมื่อความเป็นกรดและ/หรืออุณหภูมิที่ใช้สูง ยาง ENR ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับกรด (ผลพลอยได้จากปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน) ทำให้วงแหวนอ็อกไซด์เปิดออก กลายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์

ปฏิกิริยาอีกปฏิกิริยาหนึ่งที่สามารถเกิดขึ้นได้ โดยเฉพาะกรณีที่มีหมู่อ็อกไซด์มากๆ คือ หมู่อ็อกไซด์อยู่ติดกัน (เมื่อมีกรดอยู่ด้วย) จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งกันและกันกลายเป็นสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) ดังนี้



รูปที่ 2.6 การเกิดสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน [12]

วิธี “อินซิทู” อีพอกซิเดชัน นำยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิก เพื่อให้ได้ยาง ENR ถูกคิดค้นขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1982 (สิทธิบัตรของประเทศไทยเลขที่ 2113692) ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งมีปฏิกิริยาดังนี้



รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยา “อินซิทู” อีพอกซิเดชัน จาก peroxyacid [13]

หลังจากที่ค้นพบวิธีนี้ ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ได้กลายเป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจอีกครั้ง ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1988 เป็นต้นมา ประเทศมาเลเซียได้เริ่มผลิตยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ในเชิงการค้าขึ้นมา 2 เกรด คือ ENR 25 และ ENR 50 ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ประมาณ 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ตามลำดับ

2.3.1 การวิเคราะห์ทางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์

การวิเคราะห์ทางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์จะใช้เทคนิคต่างๆดังนี้

อินฟราเรด (IR) สเปกตรัม

ใช้วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน (functional group) หากเกิดหมู่อิพ็อกไซด์ จะปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 870 และ 1240 cm^{-1} (การสั่นแบบเส้นของ C-O ในหมู่อิพ็อกไซด์) ในขณะที่ตำแหน่ง 835 cm^{-1} (จากการสั่นแบบงอของ C-H ใน cis-1,4-polyisoprene) ลดลง เปอร์เซ็นต์การเกิดอิพ็อกซิเดชันอาจคำนวณได้โดยวิธีของ Davey และ Loadman ดังนี้

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{835} + a_{870}}$$

เมื่อ Ar : ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสง

a_{835} : ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}

a_{870} : ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}

นำค่าอัตราส่วนการดูดกลืนที่ได้ไปคำนวณปริมาณหมู่อิพ็อกไซด์ โดยเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่พล็อตระหว่างค่าโมลเปอร์เซ็นต์อิพ็อกไซด์กับอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 ต่อ 835 cm^{-1}

2.3.2 สมบัติของยางธรรมชาติอิพ็อกไซด์

ในปี ค.ศ. 1985 Baker, Gelling และ Newell ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของยาง ENR ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว โดยใช้ระดับอิพ็อกไซด์ 50 25 และ 10 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าเมื่อปริมาณของอิพ็อกไซด์เพิ่มขึ้น จะทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันเพิ่มขึ้น 1°C โดยประมาณต่อโมลเปอร์เซ็นต์ของอิพ็อกไซด์ ซึ่งส่งผลให้สมบัติการกระดอนของ ENR-50 ลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งจะแสดงสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอิพ็อกซิไดซ์ ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ เมื่อระดับอิพ็อกซิเดชันเพิ่มขึ้น

สมบัติการกระดอนที่อุณหภูมิห้องจะลดลง ทำให้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์เป็นยางที่มี damp สูง และที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันจะมีสมบัติการกระดอนสูงเหมือนยางธรรมชาติ

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ชนิดต่างๆ ที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ [9]

Properties	NR	ENR-50	ENR-25	ENR-10	NBR
Cure, min at 150°C	45	22	40	50	50
Tensile strength, MPa	27.0	27.3	25.6	25.4	15.3
Elongation at break, %	550	565	580	515	365
Modulus at 300%, MPa	7.7	8.7	6.7	8.0	9.0
Hardness, IRHD	59	58	52	54	61
Resilience at 23°C, %	78	24	59	73	32
Fatigue, 50-150% extension, kcs	1300	317	615	>1380	35
Goodrich HBU, °C	43	51	45	32	88

ถึงแม้ยางธรรมชาติจะถูกดัดแปรทำให้ได้ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ ที่มี 50 โมลเปอร์เซ็นต์ แต่ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ยังสามารถเกิด strain crystallization ได้ ดังนั้นจึงทำให้ยาง ENR มีความทนแรงดึงสูง ในปี ค.ศ.1983 Davies และคณะได้ทำการศึกษา ยาง ENR ด้วย X-ray diffraction พบว่ายาง ENR สามารถเกิด strain crystallization ได้ เนื่องจากปฏิกิริยาอีพ็อกซีเดชันเป็น stereospecific จึงทำให้ พอลิเมอร์ที่ได้มี cis-1,4-configuration โดยออกซิเจนอะตอมของยาง ENR สามารถส่งได้พอดีกับ crystal lattice ของยางธรรมชาติโดยไม่ทำให้เกิดความเครียดขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อมีโมลเปอร์เซ็นต์มากกว่า 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ปริมาณความเป็นผลึกจะลดลง

และจากตารางที่ 2.3 จะเห็นว่า กระบวนการออกซิเดชันช่วยปรับปรุงความต้านทานต่อตัวทำละลายและน้ำมันของยางธรรมชาติ

ตารางที่ 2.3 ความทนน้ำมันของยาง ENR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ [9]

Oil	% ของปริมาตรที่เพิ่มขึ้น (4 วัน ที่ 23 °C)			
	NR	ENR-25	ENR-50	NBR
ASTM No. 1 oil	15	12	0.1	0.2
ASTM No. 2 oil	28	3	0.6	0.3
ASTM No. 3 oil	78	40	1.1	0.7

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยาง ENR-25 และ ENR-50 ในน้ำมัน ASTM NO.1-3 พบว่าการดัดแปรที่ 25 โมลเปอร์เซ็นต์ เหมาะที่จะนำผลิตภัณฑ์ไปใช้ในงานที่ไม่ต้องสัมผัสกับน้ำมันมากนัก ส่วนยาง ENR-50 มีความต้านทานน้ำมันเทียบได้กับยางไนไตรล์ (ระดับกลาง) ดังนั้น จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังนี้ สายยางดูดน้ำมัน, seal, oil well, pipe protector และอื่นๆ

นอกจากนี้ กระบวนการออกซิเดชันยังลดความสามารถในการซึมผ่านของอากาศเพื่อศึกษาถึงศักยภาพของยาง ENR ในการไปใช้เป็นยาง ค่าคงที่ของการซึมผ่านของอากาศผ่านยาง ENR-25, ENR-50 และ ENR-70 เปรียบเทียบกับยางบิวทิล และยาง ไนไตรล์ที่ปริมาณอะคริโลไนไตรล์ 39 เปอร์เซ็นต์ ที่อยู่ในช่วง 20-60°C (สำหรับการนำไปใช้งานด้าน tire tube liner การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ต้องคำนึงถึง) ถึงแม้ว่าที่ 70 โมลเปอร์เซ็นต์ออกซิเดชันจะปรับปรุงความสามารถในการซึมผ่านของอากาศจนมีความสามารถใกล้เคียงกับยางบิวทิล ในทางปฏิบัติการดัดแปรที่ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ก็เพียงพอแล้ว

2.4 การผสมยาง (blending) [14]

ยางชนิดต่างๆ ส่วนใหญ่จะมีสมบัติที่ต้องการไม่ครบถ้วน ยางแต่ละชนิดอาจขาดสมบัติบางอย่างที่การผลิตผลิตภัณฑ์นั้นๆ ต้องการ ดังนั้นจึงเป็นผลให้เกิดการผสมยางตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป เพื่อให้สามารถนำไปผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติที่ต้องการอย่างครบถ้วน และการผสมยางยังช่วยแก้ปัญหาเรื่องราคาได้ด้วย

การผสม (blending) คือ การผสมกันของวัตถุดิบ เช่น ยาง โดยยังไม่ทำการบดผสมกับสารเคมีการผสมยางทำได้หลายวิธีได้แก่

- การผสมในสถานะของน้ำยาง
- การผสมในสถานะของสารละลายยาง
- การผสมในสถานะน้ำยางร่วมกับสารละลายยาง
- การผสมโดยใช้เครื่องมือกล (mechanical)
- การผสมโดยใช้เครื่องมือกลร่วมกับสารเคมี (mechanochemical) และ
- การผสมในสถานะของยางผง (powdered or particulate form)

วิธีที่สะดวกในการใช้สำหรับโรงงานอุตสาหกรรมยาง คือ ใช้วิธีผสมโดยเครื่องมือกล ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ได้แก่ เครื่องบดผสมแบบระบบเปิด (open mill-two roll mills) หรือ เครื่องบดผสมแบบระบบเปิด (internal mixers) โดยการผสมยางนี้อาจใช้ยางธรรมชาติผสมกับยางสังเคราะห์ หรือใช้ยางสังเคราะห์ผสมกับยางสังเคราะห์ก็ได้

2.4.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการ blend ยาง

- อัตราส่วนของพอลิเมอร์
- สัณฐานวิทยา
- แรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวสัมผัส และ การเชื่อมขวาง
- การกระจายตัวของสารตัวเติมภายในยาง
- การกระจายตัวของสารเสริมสภาพพลาสติกภายในยาง
- การกระจายตัวของการเชื่อมต่อกันภายในยาง

ปัจจัยอื่นที่มีผล ได้แก่ ค่าความหนืด และ ความแตกต่างทางด้านความมีขั้วของยางแต่ละชนิด

2.4.2 การใช้ยางผสม

ยางที่ใช้ผสมกัน จะไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันโดยสมบูรณ์ จะมียางอย่างหนึ่งกระจายอยู่ในยางอีกอย่างหนึ่ง คือ แยกเป็น 2 เฟส ได้แก่

1. continuous phase เป็นส่วนของยางที่เป็นพื้นเมทริกซ์
2. disperse phase เป็นส่วนของยางที่เข้าไปกระจายในส่วนของ continuous phase

เพื่อที่จะให้การกระจายของยางเกิดขึ้นได้ดีที่สุด ยางทั้งสองชนิดที่นำมาผสมกันควรจะมีขนาดหน้าตัดเท่าๆกัน โดยการตัดสินใจที่จะผสมยางเข้าด้วยกัน มีเหตุผลหลายประการ เช่น

- เพิ่มความสามารถในการแปรรูปของยางที่ใช้
- เพิ่มความทนทานต่อการเสื่อมของยาง
- เป็นการลดต้นทุน โดยผสมยางที่มีราคาถูกกว่าเข้าไป เช่น ยางธรรมชาติ

สิ่งสำคัญที่จะต้องระมัดระวังในการนำยางมาผสมกัน คือ ยางจะต้องมีการวัลคาไนซ์ไปพร้อมๆ กัน

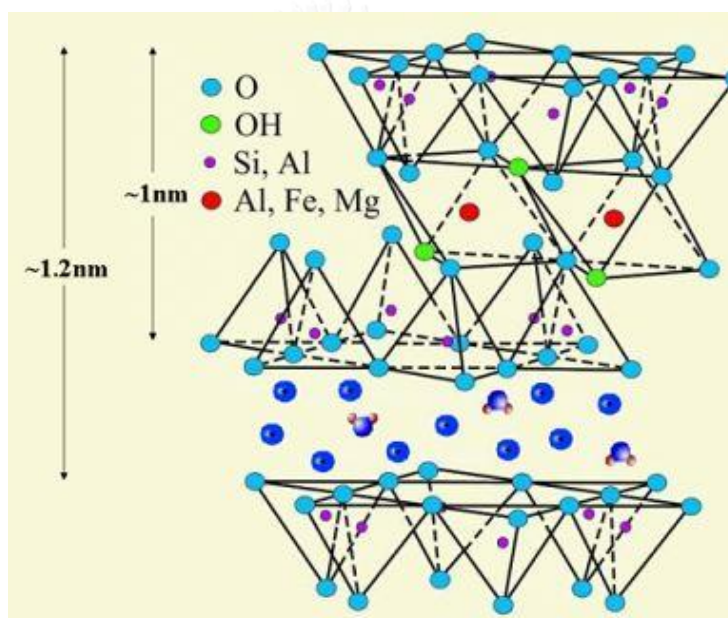
2.5 สารตัวเติมหรือฟิลเลอร์ (fillers) [15]

การใช้สารตัวเติมในยาง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางสำเร็จรูปเป็นที่รู้จักกันมานานพอๆ กับการนำยางมาใช้ประโยชน์ ในสมัยแรกเริ่มที่เริ่มใช้ประโยชน์ของยาง ได้มีการใช้คาร์บอนแบล็กสำหรับปรับปรุงการเสื่อมสภาพของยางอันเนื่องจากแสง ซึ่งการใช้สารตัวเติมในสมัยแรกมีจุดประสงค์เพื่อส่งเสริมสมบัติบางอย่างของยาง และนอกจากนี้ยังปรากฏว่ามีการใช้สารตัวเติมที่ไม่ใช่คาร์บอนแบล็ก (non-black filler) เพื่อลดต้นทุนการผลิต การใช้สารตัวเติมที่ไม่ใช่คาร์บอนแบล็กนี้ได้ปฏิบัติกันมาช้านานตั้งแต่ที่ Hancock ได้ทำการประดิษฐ์เครื่องบดยางขึ้น ซึ่งพบว่าการเพิ่มสารตัวเติมในยางไม่ทำให้ยางมีสมบัติเสื่อมลงมากนัก

2.6 มอนต์มอริลโลไนต์

2.6.1 โครงสร้างมอนต์มอริลโลไนต์ (monmorillonite)

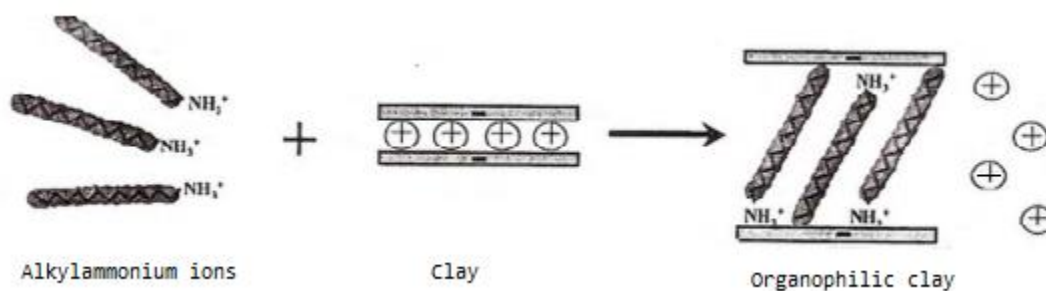
มอนต์มอริลโลไนต์ เป็นแร่ดินเหนียวที่มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ โดยมีโครงสร้างซ้อนทับกัน ซึ่งประกอบด้วยชั้นของแผ่นอะลูมินารูปแปดด้าน (octahedron) และชั้นของซิลิการูปสี่ด้าน (tetrahedron) โดยชั้นตรงกลางเป็นชั้นของอะลูมินาที่ถูกประกบบนและล่างด้วยชั้นซิลิกา แต่ละชั้นมีความหนาน้อยกว่า 1 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่าความหนา 200 เท่า ทำให้มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสูง เหมาะสำหรับใช้เป็นสารเสริมแรงในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ระหว่างยูนิตเซลล์มีช่องว่างขนาดเล็ก เรียกว่า แกลเลอรี (gallery) ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ [16]

ในช่องว่างประกอบไปด้วยอนุภาคประจุบวก (cation) ได้แก่ โซเดียมไอออน (Na^+) และ แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ทำหน้าที่ยึดชั้นของดินที่มีประจุลบเอาไว้ด้วยกัน จึงทำให้ชั้นของดินยึดติดแน่น มอนต์มอริลโลไนต์มีสมบัติชอบน้ำจึงทำให้ผสมและเกิดอันตรกิริยากับพอลิเมอร์ได้ยาก ดังนั้นจึงจำเป็นต้องดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์เพื่อให้สามารถเข้ารวมเป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น โดยมอนต์มอริลโลไนต์จะช่วยเสริมแรงให้กับพลาสติก ซึ่งจะทำให้สมบัติบางประการของพลาสติกดีขึ้น ได้แก่ ความทนแรงดึง (tensile strength) ความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength) ความต้านทานความร้อน (heat resistance) เป็นต้น

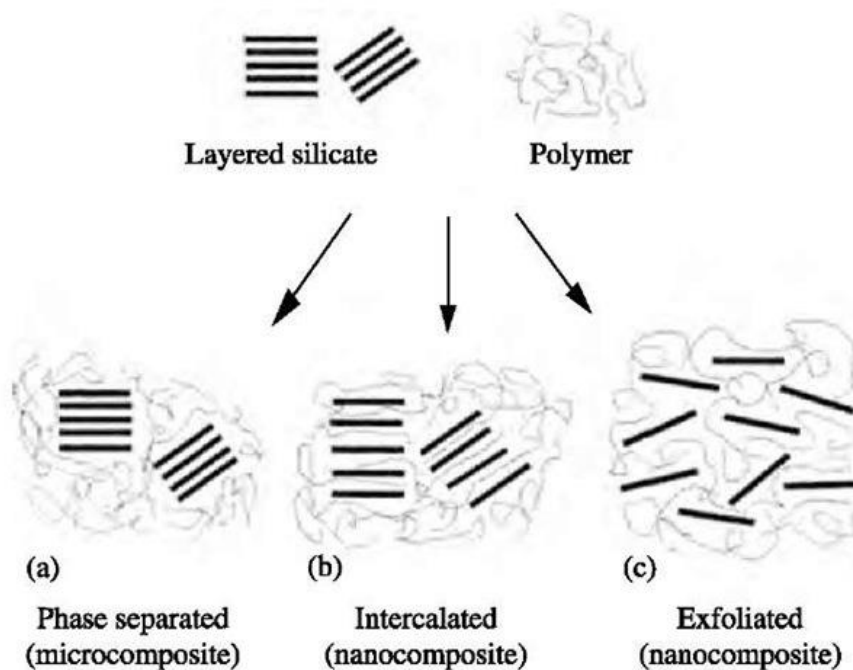
วิธีง่ายที่สุดในการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ คือ การทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนแคตไอออน โดย สารอินทรีย์ที่มีแคตไอออน (organic cation) เช่น ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) หรือฟอสโฟเนียม (phosphonium) จะสามารถเข้าแทนที่แคตไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นดิน ทำให้ได้มอนต์มอริลโลไนต์ดัดแปร ที่เรียกว่า ออแกโนเคลย์ (organoclay)



รูปที่ 2.9 การปรับปรุงสภาพพื้นผิวของ clay [17]

ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมไอออนซึ่งมีสายโซ่อัลคิลที่ยาว (long alkyl chain) เป็นส่วนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) เมื่อเข้าไปแทนที่ Na^+ ที่อยู่ระหว่างชั้นดินจะทำให้ได้ organoclay ที่มีสมบัติเข้ารวมเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น

ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุด้วยสารอินทรีย์ที่มีประจุบวก ทำให้ช่อง gallery ขยายออก นั่นคือระยะห่างระหว่างชั้นดินเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ดินเกิดการบวมตัว เรียกอแกโนเคลย์ที่มีโครงสร้างแบบนี้ว่า intercalated clay ดังแสดงในรูปที่ 2.10 แต่ถ้าชั้นของดินเกิดการบวมตัวมากจนทำให้ชั้นดินแยกออกจากกันจะเรียกว่า exfoliated clay ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ทำให้อนุภาคของมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร สามารถนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆโดยก่อให้เกิดการเสริมแรงในระดับโมเลกุล ดังนั้น จึงเรียกวัสตุมเชิงประกอบประเภทนี้ว่า นาโนคอมโพสิต (nanocomposites)



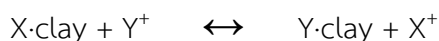
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ organoclay [18]

2.6.2 กระบวนการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange process หรือ cation exchange capacity, CEC)

ดินเหนียวเมื่ออยู่ในดินตามธรรมชาติจะถูกยึดไอออนที่มีประจุบวกไว้เต็มไปหมด ส่วนชนิดของแคตไอออนที่ดูดซับอยู่นั้นสำหรับดินในแถบร้อนและชุ่มชื้นจะมีมากน้อยลดหลั่นกัน ดังนี้ คือ $H^+(Al^{3+}) > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$ แคตไอออนต่างๆ เหล่านี้จะไม่ดูดยึดติดแน่นอยู่กับพื้นที่ผิวของดินเหนียวแต่จะโคจรอยู่ในระยะใกล้ชิดกับผิวภายใต้อำนาจการดึงดูดซึ่งกันและกัน ดังนั้น การชะล้างด้วยน้ำจึงไม่อาจที่จะชะเอาแคตไอออนพวกนี้ออกไปได้ เราเรียกแคตไอออนพวกนี้ว่าเป็นแคตไอออนดูดซับ (adsorbed cations) อย่างไรก็ตามแคตไอออนพวกนี้สามารถถูกไล่ออกไปโดยแคตไอออนอื่นได้โดยง่าย

การที่แคตไอออนดูดซับสามารถถูกไล่ที่หรือแทนที่โดยแคตไอออนอื่นด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนแคตไอออน บางครั้งเราสามารถเรียกแคตไอออนดูดซับนี้ว่า แคตไอออนแลกเปลี่ยน (exchangeable cations)

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการแลกเปลี่ยนประจุ คือ



X^+ : ประจุของดิน

Y^+ : ประจุที่ทำการเติมลงไปในสารละลาย

ปฏิกิริยาจะเกิดจากซ้ายไปขวา ซึ่งขึ้นกับธรรมชาติของประจุ X^+ และ Y^+ ปฏิกิริยาจะเคลื่อนที่ไปด้านขวาโดยการเติมประจุ Y^+

กระบวนการแลกเปลี่ยนประจุนี้ถูกควบคุมโดยกระบวนการแพร่ของประจุเข้าไปแทนที่ในส่วนของประจุที่มีอยู่เดิม สามารถพิจารณากระบวนการได้ใน 2 ขั้นตอน

1. การแพร่ของสารละลายเข้าไปในแต่ละบริเวณช่องว่างระหว่างชั้นของดิน
2. การแพร่เข้าไปภายในตัวอนุภาค

2.6.3 ปัจจัยที่ควบคุมการแลกเปลี่ยนแคตไอออนในดิน

การแลกเปลี่ยนแคตไอออนที่ยึดอยู่ที่ผิวอนุภาคของดินและแคตไอออนอื่นๆ นั้นเกิดได้ยากและง่ายแตกต่างกัน ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ดังนี้

1. ชนิดของแคตไอออนดูดซับและแคตไอออนแทนที่ (adsorbed cation และ replacing cation): แคตไอออนต่างชนิดกันจะถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของอนุภาคดินเหนียวและถูกไล่ที่ออกจากดินเหนียวโดยแคตไอออนอื่นๆ ได้ง่ายและยากแตกต่างกันออกไป บางชนิดดูดซับได้ดีที่เพียงผิวดินเหนียวเพียงหลวมๆ และถูกแทนที่ได้ง่ายบางชนิดดูดซับอยู่ที่ผิวดินเหนียวค่อนข้างเหนียวแน่นและถูกแทนที่ได้ยาก ได้มีผู้ศึกษาเกี่ยวกับอำนาจการไล่ที่และความเหนียวแน่นในการดูดซับของแคตไอออนที่ผิวดินเหนียวนั้นปรากฏว่าแคตไอออนต่างๆ มีอำนาจการเข้าแทนที่ (replacing power) แตกต่างลดหลั่นกันไปดังนี้ $Li^+ > Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ > Al^{3+} > (H^+)$ นั่นคือ Na^+ สามารถไล่ที่ Li^+ ได้ง่ายกว่าที่ Li^+ ไล่ที่ Na^+ หรืออาจกล่าวอีกอย่างหนึ่งคือ Na^+ จะดูดซับอยู่ที่ผิวดินเหนียวได้แน่นกว่า Li^+ แต่จะเหนียวแน่นน้อยกว่า K^+ และ Ca^{2+} ตามลำดับ

2. ความเข้มข้นของแคตไอออนแทนที่: โดยปกติถ้าปริมาณแคตไอออนแทนที่มีมากจะทำให้การไล่ที่แคตไอออนที่อยู่ผิวดินเหนียวได้ง่ายขึ้น ซึ่งเป็นหลักของ mass action ถึงแม้ว่า Na^+ มีอำนาจไล่ที่ Ca^{2+} น้อยกว่าที่ Ca^{2+} ไล่ที่ Na^+ แต่ถ้ามี Na^+ เป็นจำนวนมากจะสามารถไล่ที่ Ca^{2+} ออกไปให้หมดจากผิวดินได้
3. ปริมาณการอิ่มตัว (degree of saturation) ปริมาณการอิ่มตัวของแคตไอออนบางชนิดที่ดูดซับอยู่ที่ผิวดินเหนียวจะมีอิทธิพลต่อความยากง่ายที่แคตไอออนนั้นจะถูกไล่ที่ออกมาเป็นอย่างมาก

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Tanrattanakul และคณะ [19] ได้ทดลองเตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ด้วยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อัตราส่วน 0.75:0.75 ต่อหน่วยของไอโซพรีนเป็นเวลา 3-8 ชั่วโมง พบว่าสามารถสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ปริมาณ 22-39 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์ทางการค้า อีกทั้งยังมีความทนน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันได้ดี

Poh และคณะ [20] ได้ศึกษาเวลาอย่างเริ่มคงรูป (scorch time, t_{52}) ของยาง ENR-10, ENR-25 และ ENR-50 โดยใช้ซิลเฟอร์เป็นสารวัลคาไนซ์ด้วยเครื่อง mooney viscometer ในช่วงอุณหภูมิ 100-180°C พบว่ายางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์มีเวลาอย่างเริ่มคงรูปต่างจากยางธรรมชาติเนื่องจากพันธะคู่ถูกกระตุ้นด้วยหมู่อีพ็อกไซด์ที่อยู่ข้างเคียง และจะยิ่งแตกต่างมากขึ้นเมื่อมีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์เพิ่มขึ้น

Stephen และคณะ [21] ได้เตรียมยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีน พบว่ายางผสมทั้งสองชนิดไม่สามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันได้ เนื่องจากตรวจพบอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน 2 ค่า และเมื่อเติมปริมาณยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีนลงในยางผสมเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความทนแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการบ่มด้วยตัวเองของยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีน (self-curing nature) แต่ค่าความทนแรงดึงจะลดลงเมื่อปริมาณยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีนมากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป

Malas และคณะ [16] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยางสไตรีนบิวทาไดอีนที่เติมด้วยเคลย์ โดยใช้ยางคาร์บอกซิเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีนเป็นสารช่วยประสาน พบว่า เคลย์สามารถกระจายตัวได้ดีในยางสไตรีนบิวทาไดอีน โดยตรวจพบความกว้างระหว่างชั้นเคลย์ที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกล เสถียรภาพทางความร้อน ความต้านทานการขีดถู และสมบัติเชิงกลพลวัตที่ดีขึ้น

Yokkhun และคณะ [22] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตของยาง ENR-30 ที่เติมด้วยมอนต์มอริลโลไนต์สองชนิด คือ โซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ (Na-MMT) และ Na-MMT ที่ผ่านการดัดแปรด้วย octadecylamine (OC-MMT) พบว่าการเติม OC-MMT จะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้ดีกว่าการเติม Na-MMT เนื่องจากชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ ที่ผ่านการดัดแปรจะเกิดการแยกออกได้มากกว่า นอกจากนี้ การเติม OC-MMT มีผลทำให้ความหนาแน่นของโครงร่างตาข่าย (crosslink density) ของยาง ENR-30 เพิ่มขึ้นอีกด้วย

Yen และคณะ [23] ได้เตรียมนาโนคอมพอสิตของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ 25 หรือ 30 โมลเปอร์เซ็นต์ ที่ดัดแปรด้วยมอนต์มอริลโลไนต์ทั้ง 2 ชนิด คือ โซเดียมมอนต์มอริลโลไนต์ (sodium montmorillonite, Na-Mt) และแอมโมเนียมมอนต์มอริลโลไนต์ (ammoniummontmorillonite, NH₃-Mt) จากการทดสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน พบว่าทั้งในยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์ที่เติมมอนต์มอริลโลไนต์ทั้งสองชนิด ในปริมาณ 10 phr สามารถทำให้ชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์เกิดการแยกออกได้ดีกว่าที่ปริมาณ 20 และ 30 phr และจากการทดสอบสมบัติความทนแรงดึง พบว่า ให้ผลสอดคล้องกับเทคนิค XRD คือ ความทนแรงดึงของยางทั้งสองชนิดมีค่าสูงที่สุดเมื่อใส่มอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการดัดแปรในปริมาณ 10 phr

บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 ยางและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 น้ำยางธรรมชาติชั้นชนิด HA (natural rubber, NR) มีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติของน้ำยางชนิด HA

สมบัติ	ผลการทดสอบ
Total solid content (%)	62.00
Dry rubber content (%)	60.00
Non-rubber solids content (%)	1.70
Ammonia content (on total weight)(%)	0.60
pH value	9.50-10.50
KOH number	0.65
Volatile fatty acid number(VFA)	0.03
Mechanical stability time@55% TS.(S)	650
specific gravity at 25 ° C	0.94
magnesium content (ppm)	40.00

3.1.2 ยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดอีน (carboxylated styrene butadiene rubber, XSBR) สมบัติดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สมบัติของยาง XSBR

สมบัติ	ผลการทดสอบ
Total solid content (%)	50.66
Dry rubber content (%)	47.00
Styrene content (%)	58.00

3.2 สารเคมี

1. กรดฟอร์มิก (98%) จากบริษัท Fisher Chemical
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) จากบริษัท Fisher Chemical
3. polyalcohol ethyleneoxide condensate (Terric 16A-16) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ประเทศไทย
4. โซเดียมคาร์บอเนต (sodium carbonate; Na_2CO_3) จากบริษัท AJAX Finechem
5. เมทานอล (methanol) จากบริษัท RCI Labscan
6. ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยน้ำหนักจากบริษัท Kij Paiboon Chemical
7. กรดสเตียริก (stearic acid) จากบริษัท Kij Paiboon Chemical
8. มอนต์มอริลโลไนต์ (Cloisite30b) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ประเทศไทย
9. เบนโทไนต์ (bentonite) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ประเทศไทย
10. วัลทามอล (vultamol) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ประเทศไทย
11. n-cyclohexylbenzothiazyl sulphenamide (CBS) จากบริษัท Kij Paiboon Chemical
12. ซัลเฟอร์ (sulphur) จากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ประเทศไทย
13. น้ำมัน ASTM oil No.1 จากบริษัท SUNOCO

14. น้ำมัน IRM 903 จากบริษัท SUNOCO

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์

1) ปีกเกอร์ ขนาด 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร

2) เครื่องให้ความร้อนและกวนสารแบบควบคุมด้วยระบบดิจิทัล
(stirring/temperature controlled digital hot plate)

3) หลอดหยดสาร (dropper)

4) แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)

5) แท่งแก้วคนสาร

6) เครื่องกวนเชิงกลชนิดความเร็วสูง (high speed mechanical stirrer)

7) เครื่องกวนเชิงกล (mechanical stirrer)

2. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน

1) หม้ออบและลูกบิด

2) เครื่องควบคุมรางบิด

3. อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้เตรียมชิ้นงานในการทดสอบ

1) เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) จากบริษัท Lab Tech Engineering

2) เครื่องบดผสมแบบปิด (internal mixer) จากบริษัท Chareon TUT company รุ่น
MX500-D75L90

3) เครื่องวัดการคงรูปรีโอมิเตอร์ (rheometer) จากบริษัท TECH MD+, Techpro, USA

4) เครื่องทดสอบความทนแรงดึง (tensile testing machine) จากบริษัท Techpro
รุ่น T-TS-01

5) เครื่องทดสอบความทนแรงฉีกขาด (tear testing machine) จากบริษัท Techpro
รุ่น model T-TS-01

- 6) เครื่องตัดชิ้นตัวอย่าง (compression air sample cutter) จากบริษัท Intro Enterprise Company รุ่น SDAP-100-N
- 7) เครื่องอัดแบบชิ้นตัวอย่าง (compression molding hydraulic) จากบริษัท Lab Tech Engineering
- 8) อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) จากบริษัท NICOLET รุ่น 6700-FT-IR
- 9) เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (thermal gravimetric analysis, TGA) จากบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น TGA/SDTA 851°
- 10) เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical thermal analysis, DMA) จากบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น TGA/SDTA 851°
- 11) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น Bruker AXS Diffractometer
- 12) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) รุ่น SEM, JSM-6480

3.4 การเตรียมยางอีพ็อกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ผ่านกระบวนการ 'อินซิพู' อีพ็อกซีเดชัน

ตารางที่ 3.3 สูตรการเตรียมยาง ENR

สารเคมี	สูตร						
	1	2	3	4	5	6	7
Latex 20% DRC (g)	100	100	100	100	100	100	100
Terric 16A-16 (g)	3	3	3	3	3	3	3
ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (M)	0.25	0.50	0.75	1.00	0.75	0.75	0.75
กรดฟอร์มิก (M)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.25	0.50	1.00

การทดลองเริ่มจากการนำน้ำยางธรรมชาติชนิดที่มีแอมโมเนียสูง(HA) ที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์ มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนเหลือปริมาณเนื้อยางแห้ง 20 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นเติม Terric 16A-16 ปริมาณ 3 phr เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางเกิดการจับตัวกันในขณะทำปฏิกิริยา แล้ว

กวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นหยุดกรดฟอร์มิกโดยใช้เวลาในการหยุด 15-20 นาที ที่อุณหภูมิ 40°C จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เป็น 50°C ภายในเวลาไม่เกิน 15 นาที แล้วจึงหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้เวลาในการหยุด 25-30 นาที ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปในบีกเกอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ต่อจากนั้นเก็บตัวอย่างประมาณ 30 มิลลิลิตร เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เวลาต่างๆ คือ 4, 6 และ 8 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้ไปจับตัวด้วยเมทานอล แล้วนำไปรีดเป็นแผ่นบางๆ และล้างด้วยน้ำสะอาดหลายๆ ครั้ง จากนั้นแช่อย่างลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (5% w/v) เพื่อให้ยาง ENR ที่ได้มีความเป็นกลางในกรณีที่มีกรดหลงเหลืออยู่และล้างด้วยน้ำสะอาดอีกครั้งหลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปตรวจสอบหาร้อยละโดยโมลอีพอกซิเดชัน (mole% epoxidation) ด้วยเทคนิค FT-IR

จากการวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ พบว่า ยาง ENR ที่เตรียมได้จากการใช้ชนิดและปริมาณสารเคมีในสูตรที่ 2 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์อยู่ในช่วง 25-30 โมลเปอร์เซ็นต์ตามต้องการ และใช้เวลาเตรียมน้อยที่สุด จึงได้ใช้ภาวะของการทดลองนี้เพื่อทำยางผสมของยาง ENR/XSBR เพื่อเลือกสูตรที่ใช้ในการเตรียมยางผสมคอมพอสิต ENR/XSBR ด้วยมอนต์มอริลโลไนต์



รูปที่ 3.1 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์

3.5 การเตรียมยางผสมของ ENR/XSBR

การเตรียมยางผสมของ ENR/XSBR ผ่านกระบวนการ 'อินซิทู' อีพอกซิเดชันเริ่มจากการนำน้ำยางธรรมชาติชนิดที่มีแอมโมเนียสูง (HA) ที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์ มาเจือจางด้วย

น้ำกลั่นจนเหลือปริมาณเนื้อยางแห้ง 20 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นเติม Terric 16A-16 ปริมาณ 3 phr เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางเกิดการจับตัวกันในขณะทำปฏิกิริยา แล้วกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นหยดกรดฟอร์มิคตามตารางที่ 3.3 สูตรที่ 2 โดยใช้เวลาในการหยด 15-20 นาที ที่อุณหภูมิ 40°C จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เป็น 50°C ภายในเวลาไม่เกิน 15 นาที แล้วจึงหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้เวลาในการหยด 25-30 นาที ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปในปิกเกอร์เมื่อครบ 4 ชั่วโมง นำน้ำยางที่ได้ผสมกับยาง XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ ตามตารางที่ 3.4 นำน้ำยางผสมไปกวนด้วยเครื่องกวนเชิงกลชนิดความเร็วสูง โดยใช้ความเร็วที่ 150 rpm เป็นเวลา 30 นาที นำน้ำยางที่ได้ไปจับตัวด้วยเมทานอล แล้วนำไปรีดเป็นแผ่นบางๆ และล้างด้วยน้ำสะอาดหลายๆ ครั้ง จากนั้นแช่ยางลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (5% w/v) ล้างด้วยน้ำสะอาดอีกครั้ง หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนของยางผสม ENR/XSBR

สูตร	ปริมาณ ENR/XSBR (กรัม)
90/10:ENR/XSBR	90/10
80/20:ENR/XSBR	80/20
70/30:ENR/XSBR	70/30

3.6 การเตรียมยางผสมนาโนคอมพอลิเมอร์ของ ENR/XSBR/OMMT

ก่อนนำมอนอเมอร์ไรลโกลไนด์ไปผสมกับยางต้องเตรียมให้อยู่ในสภาพที่เป็นสารดีสเปอร์ชันก่อน โดยเติมสารต่างๆ ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.5 ซึ่งเริ่มจากนำมอนอเมอร์ไรลโกลไนด์มาผสมกับวัลทามอลและเบนโทไนด์ที่ทำหน้าที่เป็นสารช่วยการกระจายตัว จากนั้นจึงใส่น้ำกลั่นในหม้อบดที่บรรจุลูกบดอะลูมินาประมาณ 3 ใน 4 ของหม้อบด แล้วนำไปหมุนกลิ้งบนราง เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ด้วยความเร็ว 200 รอบ/นาที

ตารางที่ 3.5 ปริมาณสารที่ใช้เตรียมสารดิสเพอร์สชัน

ส่วนผสม	ปริมาณสาร
มอนต์มอริลโลไนต์ (กรัม)	2
วัลทามอล (กรัม)	2
เบนโทไนต์ (กรัม)	1
น้ำกลั่น (กรัม)	95

การเตรียมยางผสมนาโนคอมพอสิตของ ENR/XSBR/OMMT ผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชันเริ่มจากการนำน้ำยางธรรมชาติชนิดที่มีแอมโมเนียสูง(HA) ที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์ มาเจือจางด้วยน้ำกลั่นจนเหลือปริมาณเนื้อยางแห้ง 20 เปอร์เซ็นต์หยดมอนต์มอริลโลไนต์ ในสภาพสารดิสเพอร์สชันที่ปริมาณ 1, 2, 3, 4 และ 5 phr จากนั้นเติม Terric 16A-16 ปริมาณ 3 phr เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางเกิดการจับตัวกันในขณะทำปฏิกิริยาแล้วกวนด้วยแท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นหยดกรดฟอร์มิกตามตารางที่ 3.3 สูตรที่ 2 โดยใช้เวลา ในการหยุด 15-20 นาที ที่อุณหภูมิ 40°C จากนั้นปรับอุณหภูมิให้เป็น 50°C ภายในเวลาไม่เกิน 15 นาที แล้วจึงหยุดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยใช้เวลาในการหยุด 25-30 นาที ปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนิน ต่อไปในบีกเกอร์เมื่อครบ 4 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำยางที่ได้ผสมกับยาง XSBR สูตร 90/10:ENR/XSBR ตามตารางที่ 3.4 นำยางผสมไปกวนด้วยเครื่องกวนเชิงกลชนิดความเร็วสูง โดยใช้ความเร็วที่ 150 rpm เป็นเวลา 30 นาที นำน้ำยางที่ได้ไปจับตัวด้วยเมทานอล แล้วนำไปรีดเป็น แผ่นบางๆ และล้างด้วยน้ำสะอาดหลายๆ ครั้ง จากนั้นแช่ยางลงในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (5% w/v) ล้างด้วยน้ำสะอาดอีกครั้งหลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

นอกจากนี้ได้ทำการเตรียมยางผสมคอมพอสิตอ้างอิงของ ENR/XSBR กับผง OMMT โดยการนำแผ่นยางผสมที่ได้จากการเตรียมยางผสมของ ENR/XSBR มาผสมกับผง OMMT โดยใช้ กระบวนการผสมในเครื่องผสมแบบปิดพร้อมขึ้นรูป เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลกับยางที่มีการ เตรียมผ่านกระบวนการ ‘อินซิทู’ อีพ็อกซิเดชัน

3.7 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่เอพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR

การวิเคราะห์ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ด้วยเครื่องฟูเรียร์-ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) (รูปที่ 3.2) โดยวิเคราะห์ในโหมด attenuated total reflectance (ATR) ระหว่างช่วงเลขคลื่น (wavenumber) $4000-400\text{cm}^{-1}$ โดยนำชิ้นงานมาตัดเป็นชิ้นมีขนาดประมาณ 2×3 เซ็นติเมตร แล้วตั้งยึดให้ตั้งจนยางใส เพื่อให้แสงอินฟราเรดสามารถส่องผ่านได้



รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

3.8 การวิเคราะห์พฤติกรรมการบ่มด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer)

เพื่อวิเคราะห์หาพฤติกรรมการบ่ม (cure characteristics) เช่น เวลาสคอร์ช (scorch time, T_{s2}), เวลาการบ่ม (cure time, T_{90}), อัตราการบ่ม (cure rate, CR), ทอร์คต่ำสุด (minimum torque, M_L), ทอร์คสูงสุด (maximum torque, M_H) และผลต่างของทอร์ค ($M_H - M_L$, ΔT) โดยก่อนการนำมาทดสอบต้องนำยางผสม ENR/XSBR และยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT มาผสมกับสารเคมีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.6 บดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบปิดด้วยความเร็วของโรเตอร์ 30 rpm ที่อุณหภูมิ 60°C เริ่มจากการนำยางมาบดให้นิ่มเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นใส่ซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริกลงไปผสมกับยางเป็นเวลา 2 นาที แล้วใส่ CBS ซึ่งใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 นาที เมื่อครบ 2 นาที ค่อยๆเติมซัลเฟอร์ลงไปบดกับยาง โดยใช้เวลาผสมประมาณ 1 นาที จากนั้นนำยางก้อนที่ผสมได้ไปรีดผ่านเครื่องบดผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง (รูปที่ 3.4) ซึ่งจะทำการม้วนยางผ่านหัวหรือท้ายลงในช่องว่างระหว่างลูกกลิ้ง 3-6 ครั้ง โดยปรับความหนาของยางตามความต้องการและรีดเป็นแผ่นออกมา ใช้เวลาประมาณ 1-2 นาที

ในยางผสม ENR/XSBR กับผง OMMT นั้นเมื่อได้แผ่นยางจากการอบมาผสมกับสารเคมีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.6 บดผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบปิด เริ่มจากการนำยางมาบดให้นิ่มเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นใส่ซิงค์ออกไซด์และกรดสเตียริกลงไปผสมกับยางเป็นเวลา 2 นาที แล้วใส่ผง OMMT ที่ปริมาณ 1, 2, 3, 4 และ 5 phr ในแต่ละสูตร เติม CBS ซึ่งใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 นาที เมื่อครบ 2 นาที ค่อยๆเติมซัลเฟอร์ลงไปบดกับยาง โดยใช้เวลาผสมประมาณ 1 นาที จากนั้นนำยางก้อนที่ผสมได้ไปรีดผ่านเครื่องบดผสมแบบ 2 ลูกกลิ้งรีดทำการม้วนยางผ่านหัวหรือท้ายลงในช่องว่างระหว่างลูกกลิ้ง 3-6 ครั้ง โดยปรับความหนาของยางตามความต้องการและรีดเป็นแผ่นออกมา

ตารางที่ 3.6 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางผสมสารเคมี (หน่วยเป็น phr)

สารเคมี	ระบบวัลคาไนเซชัน
	Semi-EV
ยาง	100
ZnO	5
Stearic acid	2
Sulphur	2
CBS	1

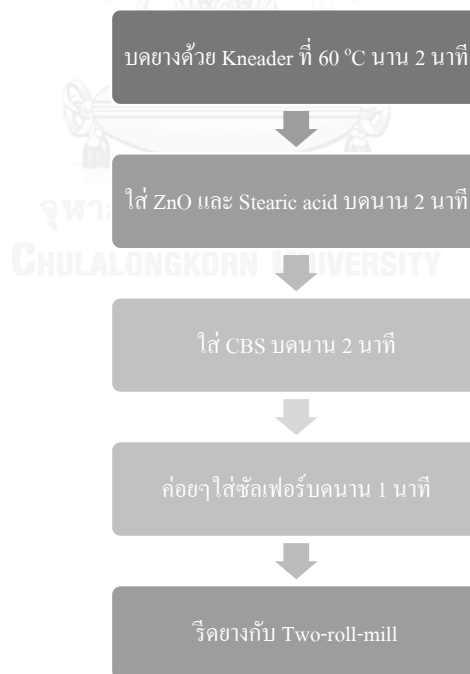
ยาง : ธรรมชาติอีพ็อกไซด์และยางคาร์บอกซีเลตสไตรีนบิวทาไดอีนที่อัตราส่วน (100:0, 90:10, 80:20 และ 70:30) และ ยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT ที่ปริมาณ (1, 2, 3, 4 และ 5 phr)



รูปที่ 3.3 เครื่องบดผสมแบบปิด



รูปที่ 3.4 เครื่องบดแบบ 2 ลูกกลิ้ง



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการบดผสมยางกับสารเคมี

นำยางที่ได้จากการผสมสารเคมีไปทดสอบหาเวลาเริ่มคงรูป(scorch time) และเวลาการคงรูป (cure time) ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.6 โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบ 130°C เป็นเวลา 60 นาที ตาม ASTM D2084-93 จากนั้นนำเวลาในการคงรูปมาใช้ในขั้นตอนการขึ้นรูปขึ้นทดสอบ

นำยางผสมสารเคมีวางที่พื้นทีสะอาดพร้อมกัตัดขึ้นยางให้มีปริมาตรเป็น 110% ของแม่แบบ จากนั้นนำขึ้นยางอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบ (compression molding) ดังแสดงในรูป 3.7 ที่ความดัน 3.0 MPa อุณหภูมิ 130°C ตามระยะเวลาการคงรูปของยางที่ได้จากการทดสอบในขั้นตอนแรก เมื่ออัดขึ้นรูปขึ้นทดสอบตามเวลาที่กำหนด แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ



รูปที่ 3.6 รีโอมิเตอร์



รูปที่ 3.7 เครื่องอัดแบบ

3.9 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ

1. สมบัติความทนแรงดึง (ASTM D412)

ทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของยางที่ผ่านการคงรูปแล้วเพื่อหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength) ความยาว ณ จุดขาด (elongation at break) และค่ามอดุลัส (modulus) โดยนำแผ่นยางที่ผ่านการคงรูปแล้วมาตัดเป็นดัมเบลล์ ASTM D412 Type C ด้วยเครื่องตัด compression air sample cutter ซึ่งทดสอบสมบัติด้านการดึงจะมีเงื่อนไข ดังนี้

อุณหภูมิ	25	°C
ความชื้นสัมพัทธ์	60	%
ความเร็วในการดึง	500	มิลลิเมตร/นาที

เครื่องที่ใช้ในการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงเป็นเครื่อง universal testing machine (Tech Pro) T-TS-01 ดังแสดงในรูปที่ 3.8

2. สมบัติความทนแรงฉีกขาด (ASTM D624)

การทดสอบความทนการฉีกขาดใช้เครื่อง universal testing machine(Tech Pro) T-TS-01 ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ที่มี loadcell 1 กิโลนิวตัน ความเร็วในการเคลื่อนที่ของหัวจับ (grip) 500 มิลลิเมตร/นาที ตัดขึ้นทดสอบเป็นแบบ angle (ASTM DIE C) ชิ้นทดสอบมีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.8 เครื่องทดสอบสมบัติความทนแรงดึงและความทนแรงฉีกขาด

3.10 สมบัติความต้านทานน้ำมัน (ASTM D471-79)

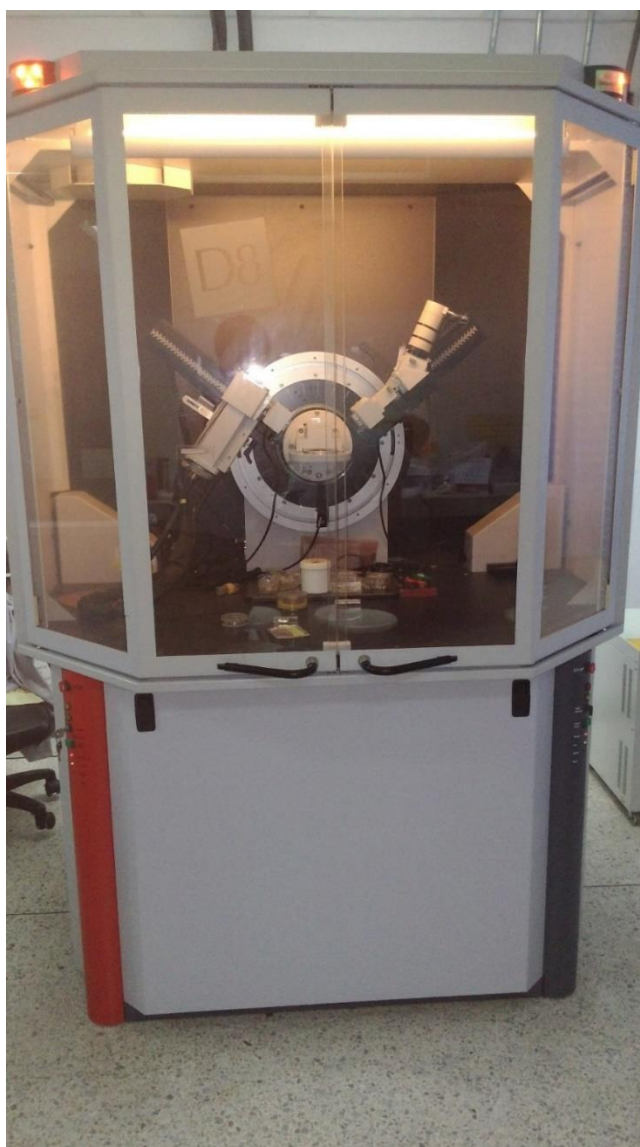
ชิ้นทดสอบสมบัติความต้านทานน้ำมันมีขนาดกว้าง 1 นิ้ว ยาว 2 นิ้ว และหนา 2 มิลลิเมตร โดยชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบทั้งในอากาศ และในน้ำ แล้วบันทึกน้ำหนักที่จดไว้ได้ จากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่น้ำมัน ASTM oil No.1 ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 72 ชม. ทำการทดสอบเช่นเดียวกันกับน้ำมัน IRM 903 จากนั้นชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบที่ผ่านการแช่น้ำมันทั้งในอากาศและในน้ำ นำผลที่ได้ไปคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร ดังนี้

$$\text{การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร (\%)} = \frac{(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)}{(m_1 - m_2)} \times 100$$

- เมื่อ
- m_1 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันซึ่งในอากาศ (กรัม)
 - m_2 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำมันซึ่งในน้ำ (กรัม)
 - m_3 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังแช่น้ำมันซึ่งในอากาศ (กรัม)
 - m_4 : น้ำหนักของชิ้นทดสอบหลังแช่น้ำมันซึ่งในน้ำ (กรัม)

3.11 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์, XRD)

วิเคราะห์สมบัติการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) เพื่อศึกษาโครงสร้างภายในอย่างผสมเมื่อทำการเติมมอนต์มอริลโลไนต์ รูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM)

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาพื้นผิวและภาคตัดขวาง ของ ENR/XSBR/OMMT ด้วยเครื่อง scanning electron microscope รุ่น JSM-6480 เพื่อตรวจสอบการกระจายตัวของ XSBR/modified OMMT ในเมทริกซ์ของยาง ENR ที่กำลังขยาย 500 เท่า



รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.13 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA)

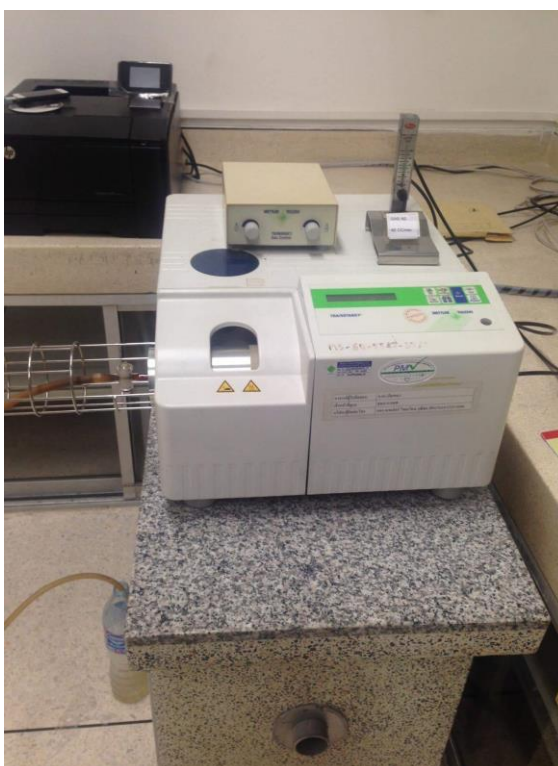
ทดสอบสมบัติพลวัตโดยใช้เครื่อง dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) สมบัติที่ทำการศึกษา ได้แก่ มอดุลัสสูญเสีย (loss modulus) และแทนเจนต์ (Tan δ) ชิ้นทดสอบ ขนาดกว้าง 5 มม. ยาว 5 มม. ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -50 ถึง 50 °C อัตราเพิ่มของอุณหภูมิ 20 °C/min ความถี่ 1 Hz



รูปที่ 3.11 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต

3.14 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (thermal gravimetric analysis, TGA)

ทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยใช้เครื่อง thermal gravimetric analysis (TGA) รุ่น TGA/SDTA 851° สมบัติที่ทำการศึกษา ได้แก่ อุณหภูมิเริ่มการสลายตัว (T_{onset}) และ อุณหภูมิที่มีการสลายตัวสูงสุด ชั้นทดสอบที่ใช้ต้องมีน้ำหนักต่ำกว่า 15 mg ทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 1000 °C ที่อัตรา 20 °C/min ภายใต้แก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 3.12 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน

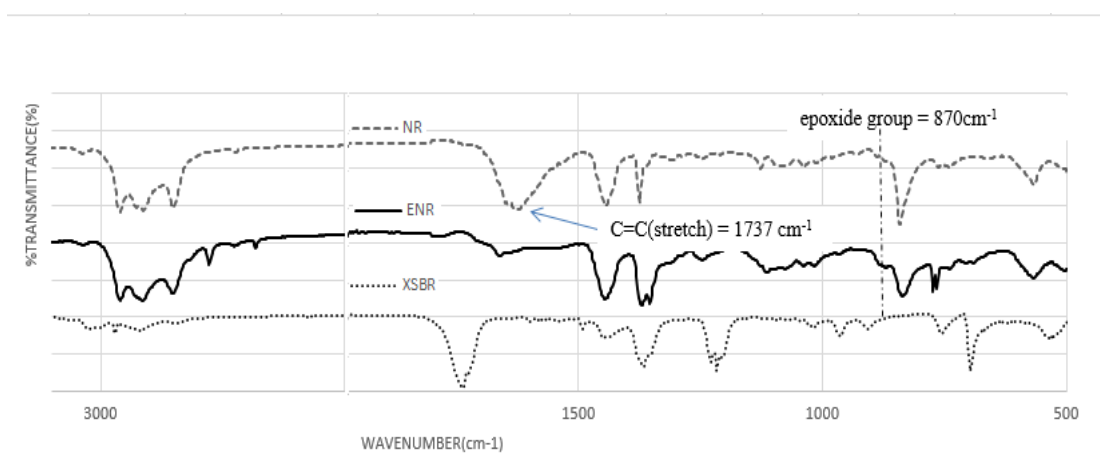
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ลักษณะของน้ำยาง ENR

4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ NR และ ENR

รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ NR และ ENR ด้วยเทคนิค FT-IR โดยตารางที่ 4.1 แสดงค่าเลขคลื่น (wave number) ของหมู่ฟังก์ชันที่เกี่ยวข้อง

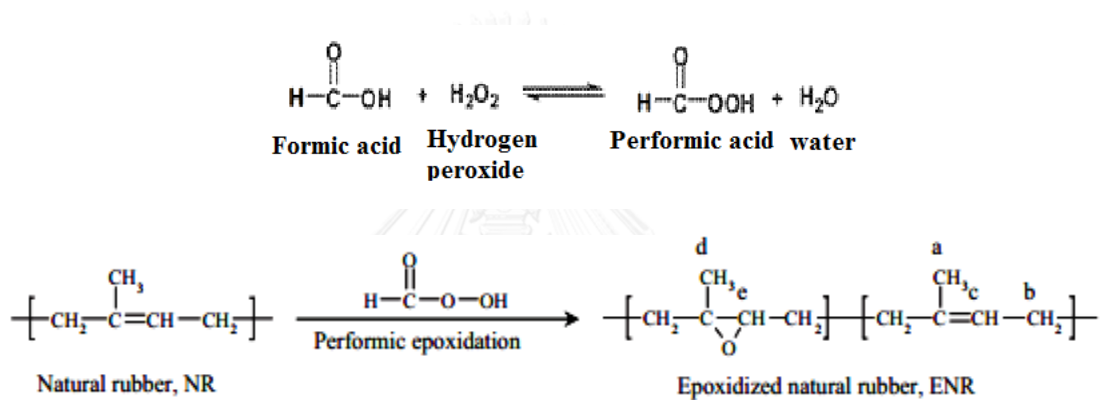


รูปที่ 4.1 สเปกตรัมของ NR และ ENR เปรียบเทียบกับยาง NR

ตารางที่ 4.1 ค่าเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ NR และ ENR

หมู่ฟังก์ชัน	ตำแหน่งเลขคลื่น (cm ⁻¹)
O-H (hydroxyl group)	3500-3200
C-H stretching	2860
C=C stretching	1650
-CH ₂ - deformation of CH ₂	1450
=C-H deformation	1375
-C-O-C- (epoxide)	870, 1240
=C-H (<i>cis</i> 1,4)	835

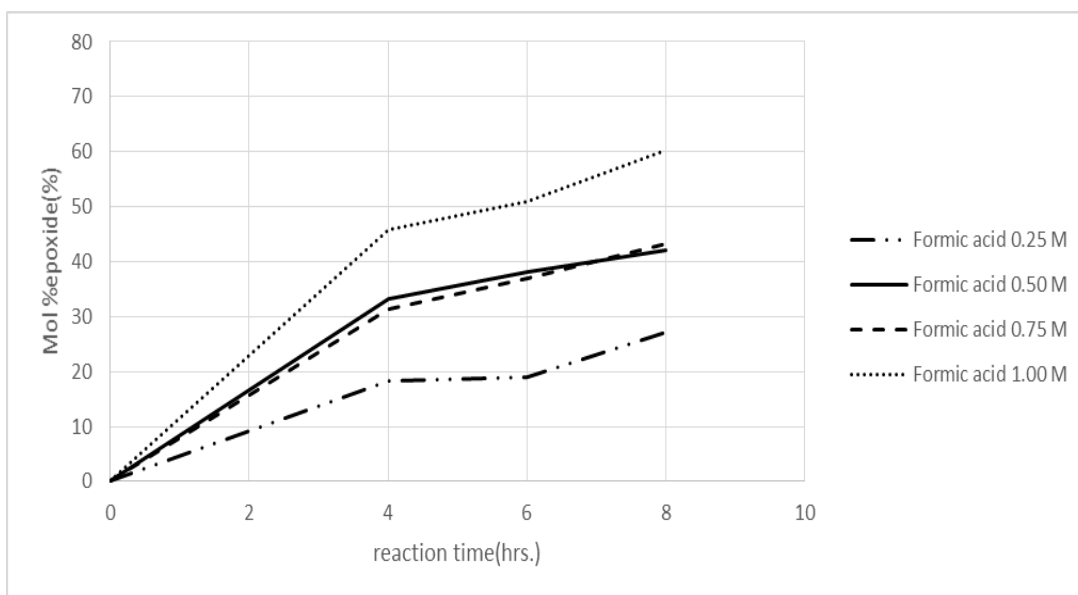
จากรูปที่ 4.1 และ ตารางที่ 4.1 พบว่า NR แสดงพีกที่เลขคลื่น 2860, 1650, 1450, 1375 และ 835 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของ C-H stretching, C=C stretching, $-\text{CH}_2-$ deformation จาก CH_2 และ $=\text{C}-\text{H}$ deformation ตามลำดับ โดยพีกเอกลักษณ์ C=C จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็น หมู่อิพอกไซด์ ทำให้ปรากฏพีกใหม่ที่ตำแหน่ง 1240 และ 870 cm^{-1} ในสเปกตรัมของ ENR และเมื่อเพิ่มปริมาณการเกิดปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันจะทำให้พีกที่ 870 cm^{-1} ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ขณะที่พีกเอกลักษณ์ C=C ที่ตำแหน่ง 1650 และ 835 cm^{-1} จะมีค่าลดลง ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน และไม่พบการดูดกลืนแสงของหมู่คาร์บอนิล, ไฮดรอกซิล และ วงแหวนไฮโดรฟูแรนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1720, 3600-3200 และ 1065 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอิพอกไซด์ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า NR สามารถเกิดปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.2



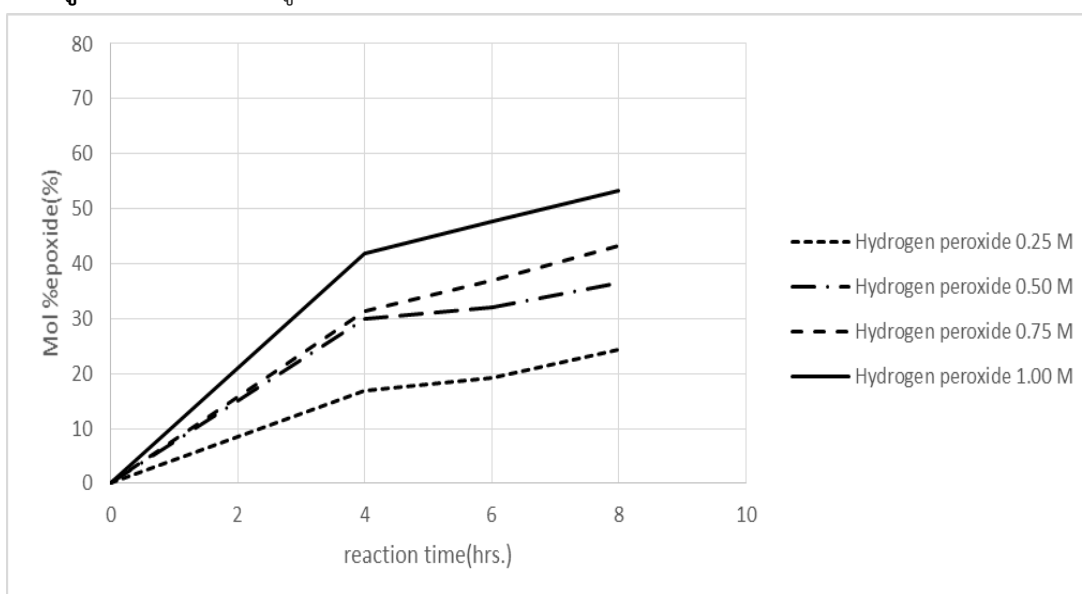
รูปที่ 4.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา “อินซิทู” อิพอกซิเดชันของ NR

4.1.2 ผลของสารเคมีและเวลาที่ใช้ในการอิพอกซิเดชัน

รูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงผลการหาร้อยละโดยโมลอิพอกซิเดชันของ ENR โดยศึกษาถึงปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (formic acid, H_2O_2) และกรดฟอร์มิก (hydrogen peroxide, HCOOH) ตามลำดับ และศึกษาถึงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน ซึ่งแสดงค่าไว้ในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.3 ปริมาณหมู่เอพอกไซด์เมื่อทำการอีพอกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.75 M



รูปที่ 4.4 ปริมาณหมู่เอพอกไซด์เมื่อทำการอีพอกซิไดซ์ด้วยกรดฟอร์มิก 0.75 M

จากรูป 4.3 และ 4.4 พบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ HCOOH และ H_2O_2 ที่ระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยาเท่าๆ กัน ส่งผลให้ ENR มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ เมื่อระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ ENR มีปริมาณหมู่เอพอกไซด์เพิ่มมากขึ้น หากแต่การดำเนินปฏิกิริยามากกว่า 4 ชั่วโมง พบว่า ปริมาณหมู่เอพอกไซด์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยดังแสดงค่าในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ปริมาณของหมู่อีพ็อกไซด์ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้สูตรและเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน

ชั่วโมง	โมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกไซด์ (%)						
	สูตร (H ₂ O ₂ : HCOOH)						
	1	2	3	4	5	6	7
	0.25:0.75	0.50:0.75	0.75:0.75	1.00:0.75	0.75:0.25	0.75:0.50	0.75:1.00
4	16.98	29.69	31.27	41.90	18.38	33.26	45.85
6	19.32	32.03	37.07	47.77	19.05	38.18	51.04
8	24.47	36.48	43.34	53.18	27.27	42.20	60.37

จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าโมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกไซด์ของ NR นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการดำเนินปฏิกิริยามากขึ้น และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนของ H₂O₂ : HCOOH โดยให้อัตราส่วนของ HCOOH คงที่ที่ 0.75 M. พบว่าโมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกไซด์ของ NR นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ H₂O₂ เพิ่มขึ้น จาก 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 (สูตรที่ 1-4) ที่เวลาในการดำเนินปฏิกิริยาเท่าๆ กัน และในทางกลับกันเมื่อให้อัตราส่วนของ H₂O₂ : HCOOH โดยให้อัตราส่วนของ H₂O₂ คงที่ที่ 0.75 M. พบว่าโมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกไซด์ของ NR นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ HCOOH เพิ่มขึ้น จาก 0.25, 0.50, 0.75 และ 1 (สูตรที่ 5, 6, 3 และ 7) ที่เวลาในการดำเนินปฏิกิริยาเท่าๆ กัน เนื่องมาจาก เมื่อปริมาณ HCOOH และ H₂O₂ เพิ่มขึ้น ทำให้เกิด กรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid, CH₂O₃) ใน NR มากขึ้น ซึ่งสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ NR เปลี่ยนพันธะคู่ใน NR ให้กลายเป็นหมู่อีพ็อกไซด์เกิดเป็น ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์มากขึ้น และเมื่อระยะเวลาการดำเนินปฏิกิริยานานขึ้น ส่งผลให้ CH₂O₃ เข้าทำปฏิกิริยากับ NR ได้มากขึ้น และได้ ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์เพิ่มขึ้น

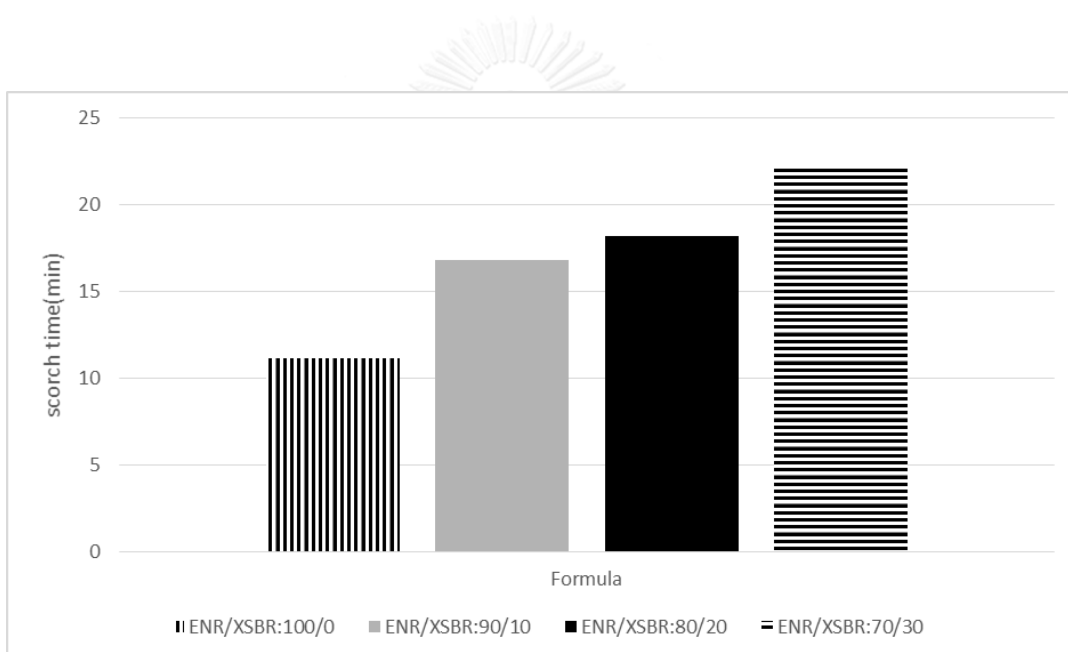
อย่างไรก็ตาม ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์สูง จะส่งผลให้ยางมีการยึดตัว การคืนตัว (resilience) และความยืดหยุ่น (elasticity) ที่ต่ำ สูญเสียความเป็นสภาพยาง อีกทั้งไวต่อความชื้นและสารละลายมีขี้ผึ้ง รวมทั้งมีการเกิดผลึกเนื่องจากการดึงยึด (strain crystallization) ต่ำ จึงทำให้มีความเหนียวต่ำกว่า ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ต่ำ หากแต่มีความทนน้ำมัน (oil resistance) สูงกว่า ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ ENR ที่มีปริมาณหมู่อีพ็อกไซด์ระดับปานกลาง กล่าวคืออยู่ในช่วง 25-30 โมลเปอร์เซ็นต์ จึงได้เลือก ENR สูตรที่ 2 (อัตราส่วนความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิกเป็น 0.50:0.75M) และระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง เพื่อเตรียมยางผสมระหว่าง

ENR กับยางคาร์บอกซีเลเตดสไตรีนบิวทาไดเอิน (carboxylated styrene butadiene rubber, XSBR) และเตรียมยางผสมนาโนคอมพอสิตโดยใช้สารตัวเติมมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการดัดแปร (organo-montmorillonite, OMMT) ต่อไป

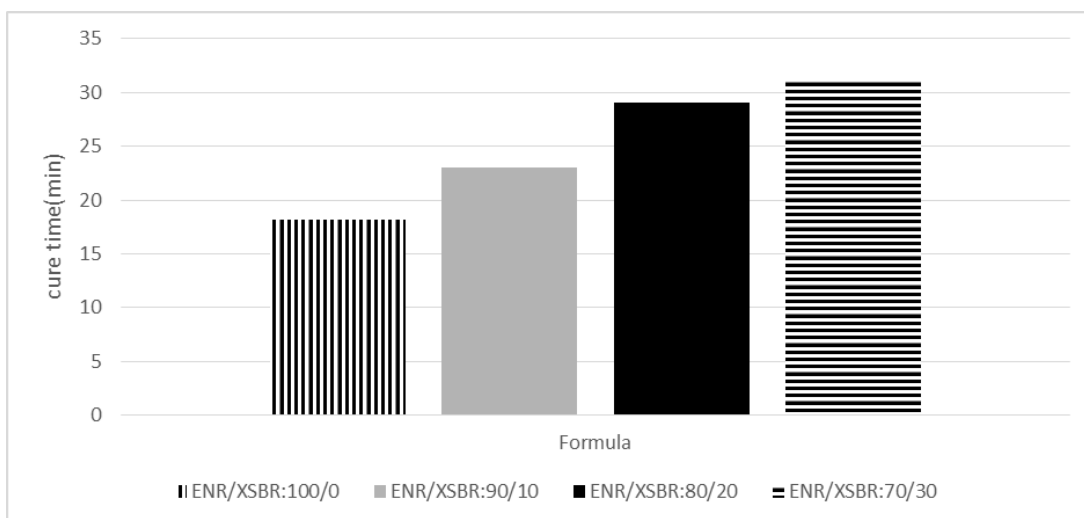
4.2 สมบัติของยางผสม ENR/XSBR

4.2.1 พฤติกรรมการคงรูปของยางผสม ENR/XSBR

รูปที่ 4.5 และ 4.6 แสดงเวลาเริ่มคงรูป (scorch time, t_{s2}) และเวลาคงรูป (cure time, t_{90}) ของ NR, ENR และยางผสม NR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.5 เวลาเริ่มคงรูปของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.6 เวลา curing ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าเมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ t_{s2} และ t_{90} มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก ENR และหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวในการ curing มีปริมาณลดลง อีกทั้งอาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของ XSBR กับหมู่ฟังก์ชันของ ENR ซึ่งอาจไปลดความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของพันธะคู่บริเวณใกล้เคียงได้ [24]

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าทอร์คต่ำสุด (M_L) ทอร์คสูงสุด (M_H) และค่าความต่างของทอร์ค ($M_H - M_L$, Δ Torque) ของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ โดย ค่า M_L สามารถบอกถึงความหนืดและอีลาสติคโมดูลัสของยางที่ไม่ผ่านการบ่ม ขณะที่ค่า M_H บอกถึงความแข็งและโมดูลัสของยางที่ผ่านการบ่มเรียบร้อยแล้ว นอกจากนี้ค่า Δ Torque ยังมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของการเชื่อมขวางของสารประกอบยางในทางอ้อม [25]

ตารางที่ 4.3 พฤติกรรมการคงรูปของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR

ENR/XSBR (wt/wt)	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	CRI (%.min ⁻¹)	M_L (lb _f -in)	M_H (lb _f -in)	Δ Torque (lb _f -in)
100/0	11.17	18.17	14.3	0.57	4.94	4.38
90/10	16.84	23.04	16.1	0.59	4.62	4.03
80/20	18.19	29.08	9.2	0.75	4.43	3.68
70/30	22.28	31.21	11.2	0.85	4.15	3.30

จากตารางที่ 4.3 พบว่า เมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ M_L มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ XSBR ที่เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง ENR และ XSBR ที่ช่วยปรับปรุงมอดูลัสของยางที่ไม่ผ่านการบ่มแรง ขณะที่ Δ Torque มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ XSBR มากขึ้น ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลงจากการขัดขวางของสายโซ่โมเลกุลของ XSBR จึงส่งผลให้ M_H ซึ่ง แสดงถึงมอดูลัสของยางที่ผ่านการบ่มแล้วมีค่าลดลงหลังเติม XSBR ใน ENR

นอกจากนี้ ดรรชนีอัตราการบ่ม (cure rate index, CRI) ของยางสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

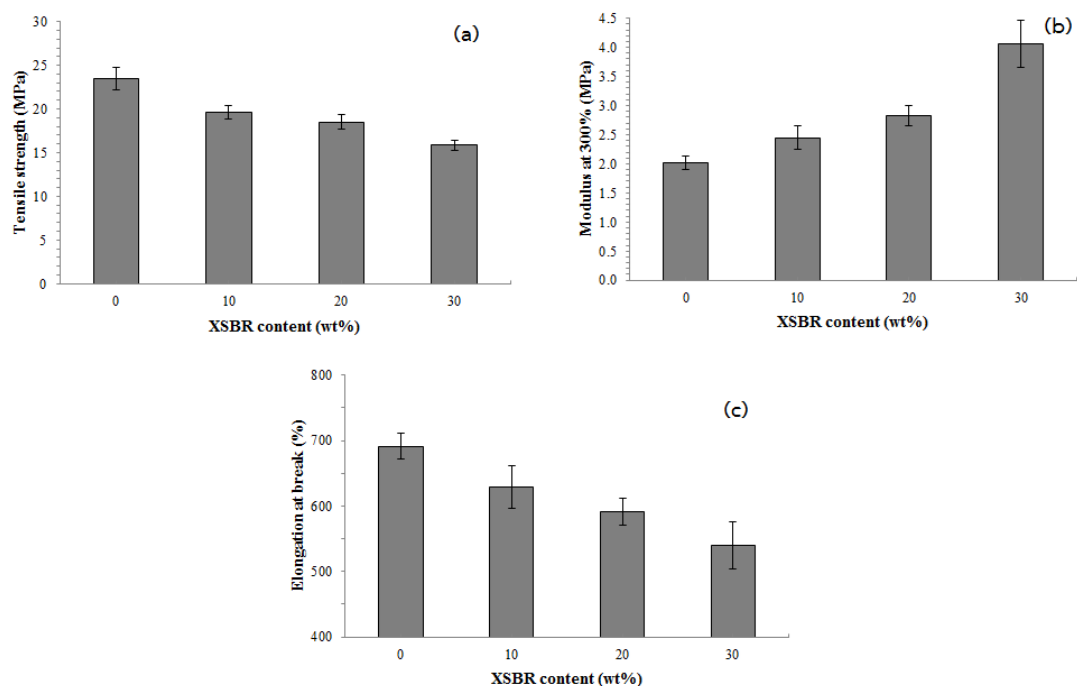
$$CRI = \frac{1}{t_{90} - t_{s2}} \times 100 \quad (4.1)$$

จากการทดสอบ พบว่า เมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ CRI มีแนวโน้มสูงขึ้นเนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ XSBR เข้าไปขัดขวางการเกิดการเชื่อมขวางของ ENR ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

4.2.2 สมบัติเชิงกลของยางผสม ENR/XSBR

4.2.2.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง

รูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติด้านความทนแรงดึงในเทอมของความทนแรงดึง (tensile strength) มอดูลัสที่ความเครียด 300% (modulus at 300% strain) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.7 ความทนแรงดึง (a), โมดูลัสที่ความเครียด 300% (b) และการยืดตัว ณ จุดขาด (c) ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.4 สมบัติด้านความทนแรงดึงของ ENR และยางผสม ENR/XSBR

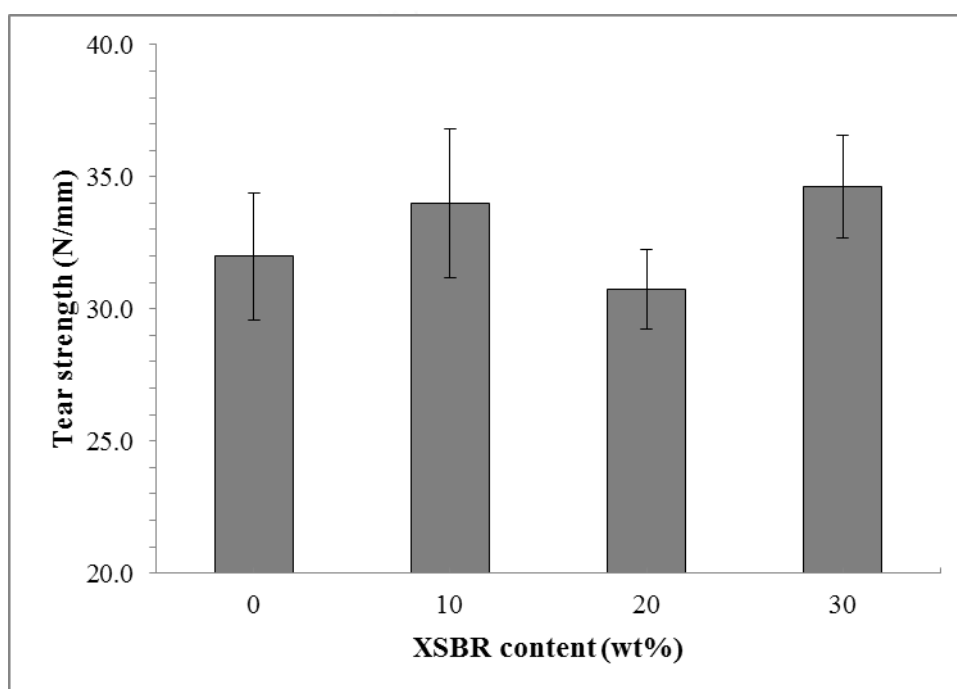
Composition	Tensile strength (MPa)	Modulus at 300% (MPa)	Elongation at break (%)
ENR/XSBR:100/0	23.49	2.02	691.3
ENR/XSBR:90/10	19.67	2.45	629.3
ENR/XSBR:80/20	18.51	2.83	591.8
ENR/XSBR:70/30	15.84	4.06	539.9

จากรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.4 พบว่า ENR มีค่าความทนแรงดึงเท่ากับ 23.49 MPa และเมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR พบว่า ความทนแรงดึงของยางผสม ENR/XSBR มีค่าลดลงตามปริมาณ XSBR ที่เพิ่มมากขึ้นปริมาณ XSBR เนื่องจาก ENR ในยางผสม ENR/XSBR มีปริมาณลดลง อีกทั้งสายโซ่โมเลกุลของยาง XSBR สามารถเข้าไปขัดขวางการเกิด strain crystallization ในสายโซ่ของ ENR จึงเป็นผลทำให้ความทนแรงดึงมี ค่าลดลง นอกจากนี้ พบว่าโมดูลัสที่ความเครียด 300% ของยาง

ผสม ENR/XSBR มีค่าสูงกว่า ENR ขณะที่ การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าต่ำกว่า ENR ตามปริมาณ XSBR ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเกิดการพันเกี่ยวระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ (chain entanglement) และแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่ (intermolecular attraction) ของ ENR และ XSBR สามารถลดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของยางผสมเมื่อถูกยึดติดโดยเกิดจากการไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โพลีเมอร์

4.2.2.2 ความทนแรงฉีกขาด

รูปที่ 4.8 แสดงสมบัติด้านความทนแรงฉีกขาด (tear strength) ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ



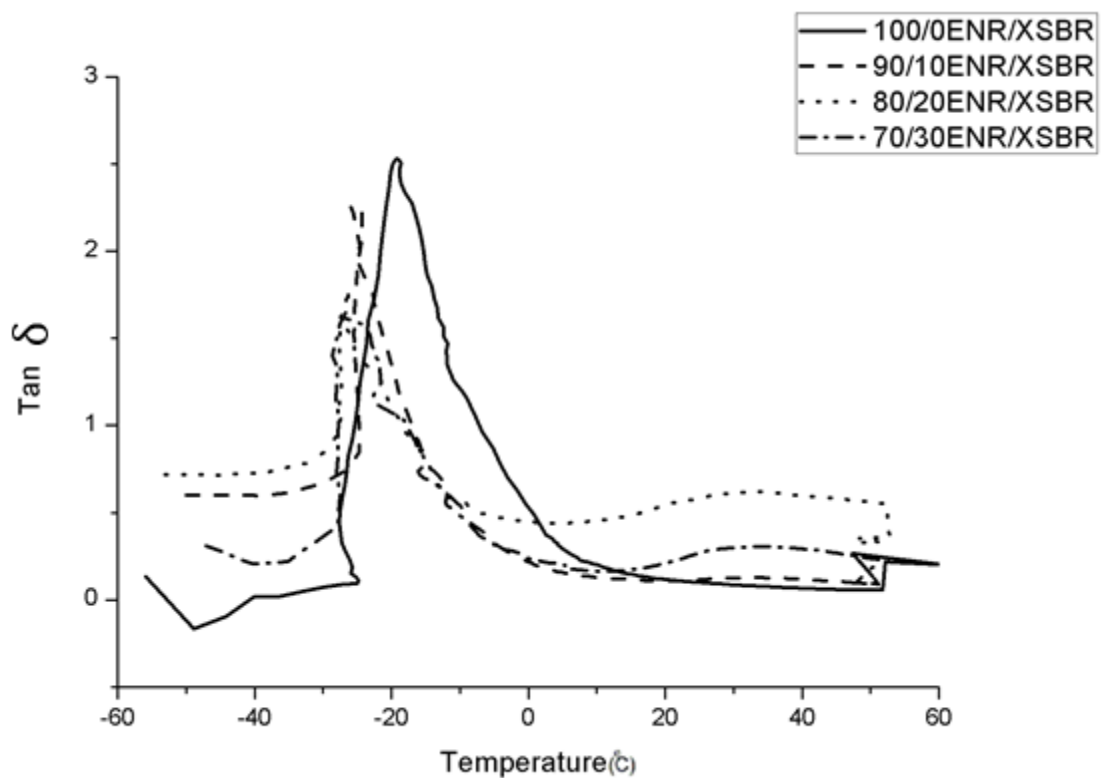
รูปที่ 4.8 ความทนแรงฉีกของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 4.8 พบว่า ENR และยางผสม ENR/XSBR มีค่าความทนแรงฉีกขาดอยู่ในช่วงเดียวกัน (30.74 – 34.62 N/mm) แสดงว่าการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ความทนแรงฉีกขาดของยางผสมเปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ

4.2.3 พฤติกรรมทางความร้อนของยางผสม ENR/XSBR

4.2.3.1 สมบัติเชิงกลพลวัต

รูปที่ 4.9 แสดงแทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent, $\tan \delta$) ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (จาก -60 ถึง 60 องศาเซลเซียส) โดยค่าสูงสุดของ $\tan \delta$ อ้างอิงถึงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของชิ้นทดสอบ ซึ่งค่า T_g ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR แสดงไว้ในตารางที่ 4.5



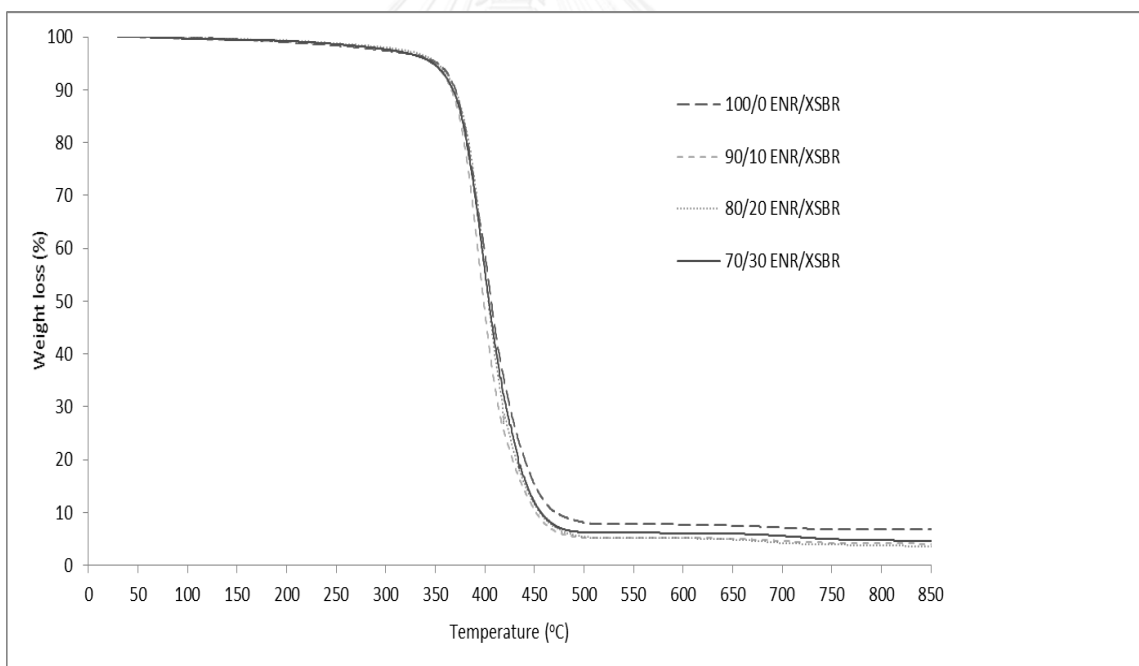
รูปที่ 4.9 $\tan \delta$ ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ตารางที่ 4.5 T_g ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่ได้พิกของ $\tan \delta$

ENR/XSBR	T_g (°C)
100/0	-19.18
90/10	-25.33
80/20	-26.33
70/30	-26.82
0/100	-6.32 [26]

จากรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.5 พบว่า ยางผสม ENR/XSBR ตรวจสอบพบ T_g เพียงตำแหน่งเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นถึงว่า ENR และ XSBR สามารถผสมเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียว (miscible blend) นอกจากนี้การเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ T_g ของยางผสมมีค่าลดลงตามปริมาณ XSBR ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิด chain entanglement และ intermolecular attraction ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ ENR และ XSBR ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งอาจไปช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระ (free volume) ให้กับสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ส่งผลให้ T_g ของยางผสมมีค่าลดลง

4.2.3.2 เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสม ENR/XSBR

รูปที่ 4.10 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) เพื่อหาเสถียรภาพทางความร้อนของขึ้นทดสอบในเทอมของอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}) อุณหภูมิสลายตัวสุดท้าย (T_{endset}) อุณหภูมิสลายตัว 50% ($T_{50\%}$) อุณหภูมิสลายตัวสูงสุด (T_{max}) และปริมาณเถ้า (%char) ซึ่งแสดงค่าไว้ในตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.10 TGA เทอร์โมแกรมของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ

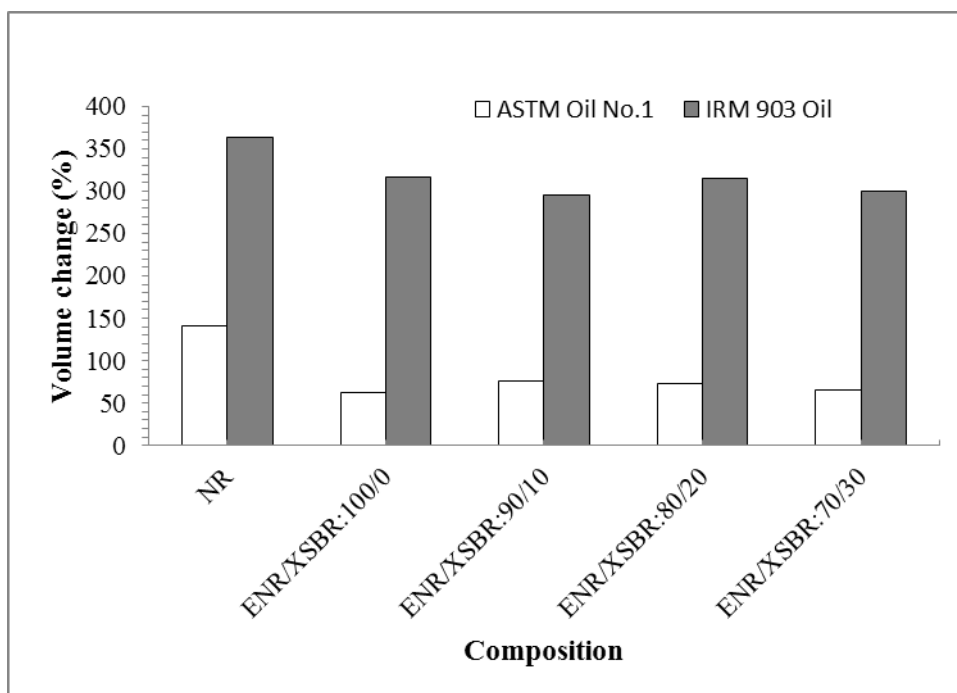
ตารางที่ 4.6 T_{onset} , T_{endset} , $T_{50\%}$, T_{max} และ %char ของ ENR และยาง ผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ

ตัวอย่าง (ENR/XSBR)	อุณหภูมิ (C°)				
	T_{onset}	T_{endset}	$T_{50\%}$	T_{max}	char (%)
100/0	367	441	406	400	5.5
90/10	369	428	399	395	3.6
80/20	371	434	403	400	3.2
70/30	372	435	404	398	3.6

จากรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.6 พบว่า เมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ T_{onset} มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ XSBR ที่เพิ่มขึ้นประมาณ 2-7 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับ ENR แสดงให้เห็นว่า XSBR ช่วยชะลอการเริ่มต้นสลายตัวของยางผสม ทั้งนี้เนื่องจากการเกิด chain entanglement และ intermolecular attraction ระหว่าง ENR และ XSBR ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตาม T_{endset} , $T_{50\%}$, T_{max} และ %char มีค่าลดลงเมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR อาจเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่าง ENR และ XSBR ลดลงที่อุณหภูมิสูง จึงส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมลดลง

4.2.4 สมบัติความทนน้ำมัน

รูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.7 แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR หลังการจุ่มในน้ำมัน ASTM Oil No. 1 และ IRM 903 ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยเป็น ASTM Oil No.1 น้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่มีขีดต่ำและมีจุดอะนิลีน (aniline point) สูง (123.8 องศาเซลเซียส) ขณะที่ IRM 903 Oil เป็นน้ำมันไฮโดรคาร์บอนที่มีขีดสูงและมีจุดอะนิลีนต่ำ (89.5 องศาเซลเซียส) [27] โดยทั่วไปน้ำมันที่มีจุดอะนิลีนต่ำกว่าจะแสดงการบวมตัวที่รุนแรงมากกว่า



รูปที่ 4.11 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR ภายหลังจากจุ่มในน้ำมัน

ตารางที่ 4.7 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR ภายหลังจากจุ่มในน้ำมัน

Composition	Volume change (%)	
	ASTM Oil No.1	IRM 903 Oil
NR	141.4	363.2
ENR/XSBR:100/0	62.8	316.6
ENR/XSBR:90/10	75.5	295.3
ENR/XSBR:80/20	73.6	314.8
ENR/XSBR:70/30	65.3	299.3

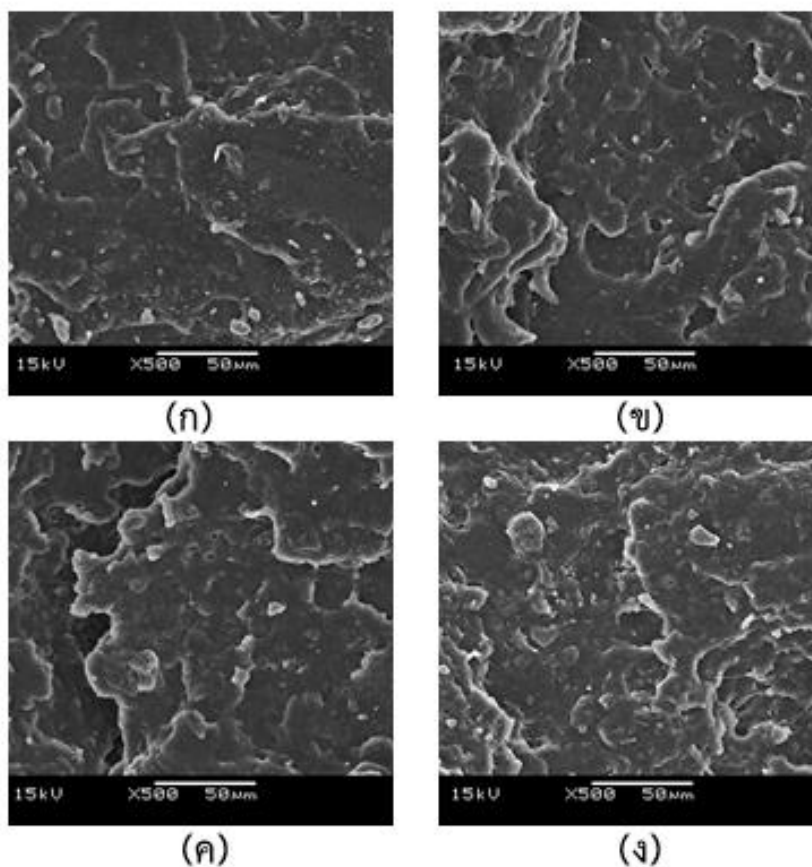
จากรูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่า NR มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ภายหลังจากการจุ่มในน้ำมัน ASTM Oil No.1 มากกว่า ENR และยางผสม ENR/XSBR อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงว่ากระบวนการอีพ็อกซิเดชันมีผลเป็นอย่างมากในการทำให้ ENR และยางผสม ENR/XSBR มีความทนน้ำมัน ASTM Oil No. 1 มากกว่า NR นอกจากนี้ เมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังจากการจุ่มในน้ำมัน ASTM Oil No.1 มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสภาพ

ขี้และความหนาแน่นของการเชื่อมขวางของยางผสมต่ำกว่า ENR แต่เมื่อทำการผสม XSBR จนถึงปริมาณ 30 wt% จะทำให้ขี้ของยางมากขึ้นจะส่งผลให้ทนต่อน้ำมัน ASTM Oil No.1 มากขึ้น

นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ NR ภายหลังจากจุ่มในน้ำมัน IRM903 Oil ยังคง สูงกว่า ENR และยางผสม ENR/XSBR เนื่องจาก NR และน้ำมันมีโครงสร้างของไฮโดรคาร์บอนที่คล้ายกัน และจะเป็นไปตามที่คาดไว้ คือ ENR และยางผสม ENR/XSBR มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรใน IRM 903 Oil มากกว่าใน ASTM Oil No. 1 มากเนื่องจาก IRM 903 Oil และ ENR มีสภาพขี้มากเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ เมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังจากจุ่มในน้ำมัน IRM 903 Oil มีค่าลดลง ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการทดสอบในน้ำมัน ASTM Oil No.1

4.2.5 สัณฐานวิทยาของยางผสม ENR/XSBR

รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่ผ่านการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภายใต้กำลังขยาย 500 เท่า



รูปที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของ ENR (ก) และยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วนต่างๆ: (ก). 100/0 ,(ข). 90/10 ,(ค). 80/20 และ (ง). 70/30

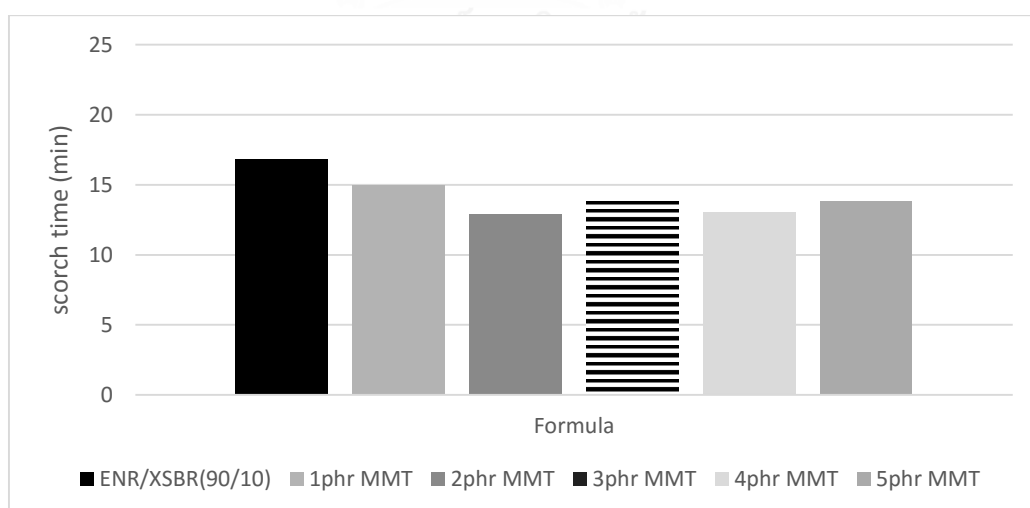
จากรูปที่ 4.12 แสดงพื้นผิวที่ขรุขระของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ซึ่งแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมความอ่อนเหนียว (ductile) ของชั้นทดสอบ นอกจากนี้ เมื่อทำการเติม XSBR ใน ENR ส่งผลให้ยางผสมมีพื้นผิวเป็นเฟสเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ดี (miscible blend) ระหว่าง ENR และ XSBR ด้วยการผสมกันแบบภาวะเลเท็กซ์ เนื่องจากการมีแรงดึงดูดที่ดีระหว่าง ENR และ XSBR ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

4.3 สมบัติของยางผสมนาโนคอมพอลิต ENR/XSBR/OMMT

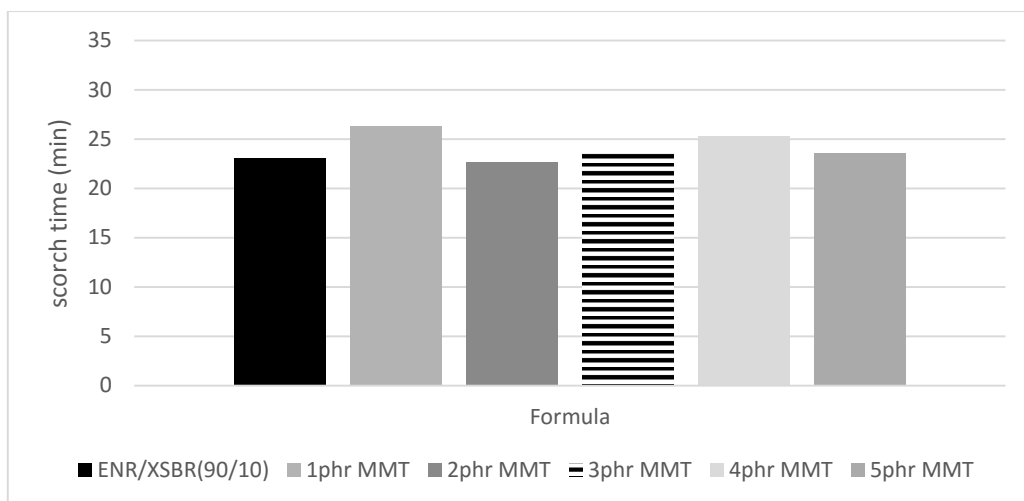
การเลือกสูตรของยางผสม ENR/XSBR เพื่อทำนาโนคอมพอลิต ENR/XSBR/OMMT พิจารณาจากสมบัติเชิงกลและสมบัติความทนน้ำมัน จึงได้เลือกยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 ที่มีสมบัติเชิงกลและความทนน้ำมันที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับยางผสมอัตราส่วนอื่นๆ มาผสมกับมอนตมอริลโลไนต์ที่ผ่านการดัดแปร (organo montmorillonite, OMMT) ที่ปริมาณ 1, 2, 3, 4, และ 5 phr ด้วยกระบวนการผสมแบบ 'อินซิทู' และ แบบหลอมเหลว พร้อมทั้งทำการทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป

4.3.1 พฤติกรรมการคงรูปของยางผสมนาโนคอมพอลิต ENR/XSBR/OMMT

รูปที่ 4.13 และ 4.14 แสดงเวลาเริ่มคงรูป (scorch time, t_{s2}) และเวลาคงรูป (cure time, t_{90}) ของยางผสม NR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอลิตที่อัตราส่วนต่างๆ ตามลำดับ ที่ตรวจสอบด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.13 เวลาเริ่มคงรูปของ ยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอลิตที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.14 เวลาคงรูปของ ยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 4.13 และ 4.14 พบว่า t_{s2} ของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของ OMMT ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก OMMT ผ่านการดัดแปรด้วย quaternary ammonium salt ซึ่งสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ เกลือของซิงค์ และซัลเฟอร์ [24] โดยมีพฤติกรรมคล้ายสารบ่มเร่ง (accelerator) จึงส่งผลให้ t_{s2} มีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้ ซัลโฟนาไมด์จาก CBS ซึ่งเป็นตัวเร่งจะทำให้โมเลกุลของยางที่ไม่อิมิตวั้นเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ เกิดหมู่ห้อยของเอมีนซึ่งทำให้เกิดการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิก [28] และหมู่เอมีนที่อยู่ในมอนต์มอริลโลไนด์นั้นยังช่วยเพิ่มอัตราการบ่มเร่งให้กับยางผสม หากแต่ไม่มีผลกับ t_{90} อย่างไรก็ตาม การเติม OMMT ที่ปริมาณ 5 phr ส่งผลให้ t_{s2} มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่การเกาะกลุ่มกันของ OMMT

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าทอร์คต่ำสุด (M_L) ทอร์คสูงสุด (M_H) และค่าความต่างของทอร์ค ($M_H - M_L$, Δ Torque) ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

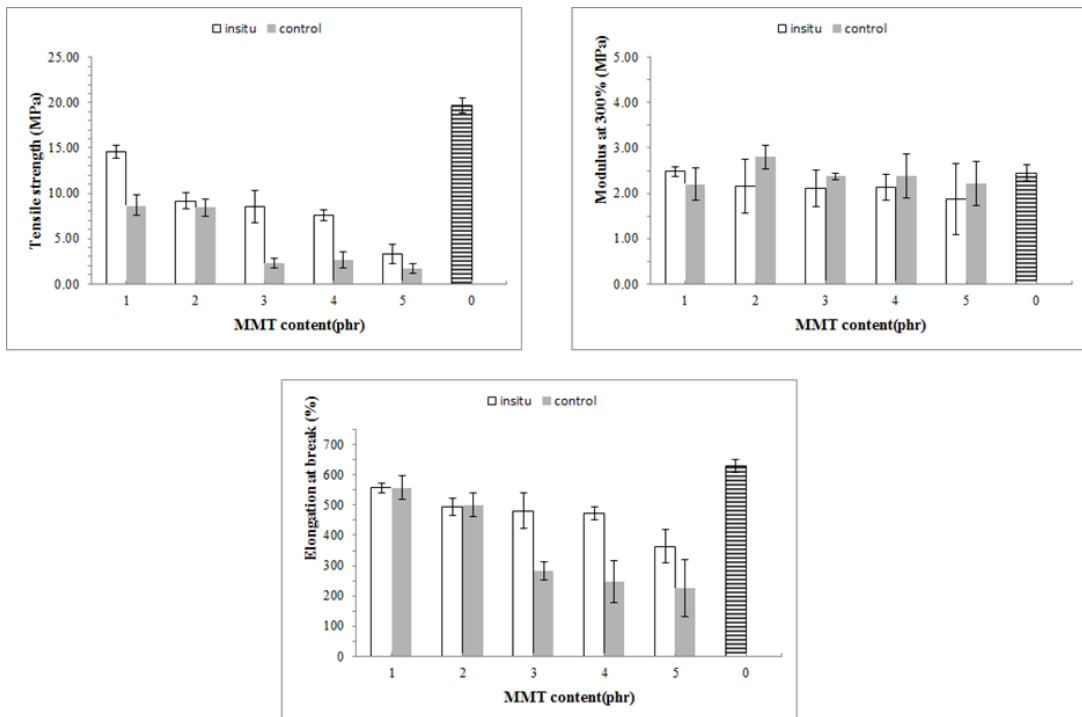
OMMT content (phr)	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	CRI ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)	M_L ($\text{lb}_f \cdot \text{in}$)	M_H ($\text{lb}_f \cdot \text{in}$)	Δ Torque $M_H - M_L$ ($\text{lb}_f \cdot \text{in}$)
0	16.84	23.04	16.10	0.59	4.62	4.03
1	14.98	26.34	8.80	0.51	3.75	3.24
2	12.88	22.65	10.24	0.46	4.49	4.04
3	13.78	23.87	9.91	0.43	4.31	3.88
4	13.08	35.25	4.51	0.46	4.73	4.27
5	17.08	23.58	15.38	0.21	3.00	2.78

จากตารางที่ 4.8 พบว่า M_L , M_H และ $M_H - M_L$ ของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT มีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ หากแต่การเติม OMMT ที่ปริมาณ 5 phr ส่งผลให้ M_L , M_H และ $M_H - M_L$ มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของ OMMT ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น นอกจากนี้ ยางผสมนาโนคอมพอสิตมีอัตราการบ่มที่เร็วขึ้นจากการเติม OMMT ที่ดัดแปรด้วย quaternary ammonium salt ซึ่งทำหน้าที่เสมือนเป็นสารบ่มเร่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตาม การเติม OMMT ที่ปริมาณ 5 phr ส่งผลให้ค่า CRI มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันของ OMMT

4.3.2 สมบัติเชิงกลของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT

4.3.2.1 สมบัติด้านความทนแรงดึง

รูปที่ 4.15 และตารางที่ 4.9 แสดงสมบัติด้านความทนแรงดึงในเทอมของ tensile strength, modulus at 300% strain และ elongation at break ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.15 ความทนแรงดึง (a), โมดูลัสที่ความเครียด 300% (b) และการยืดตัว ณ จุดขาด (c) ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.9 สมบัติด้านความทนแรงดึงของยางผสม ENR/XSBR ที่ อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

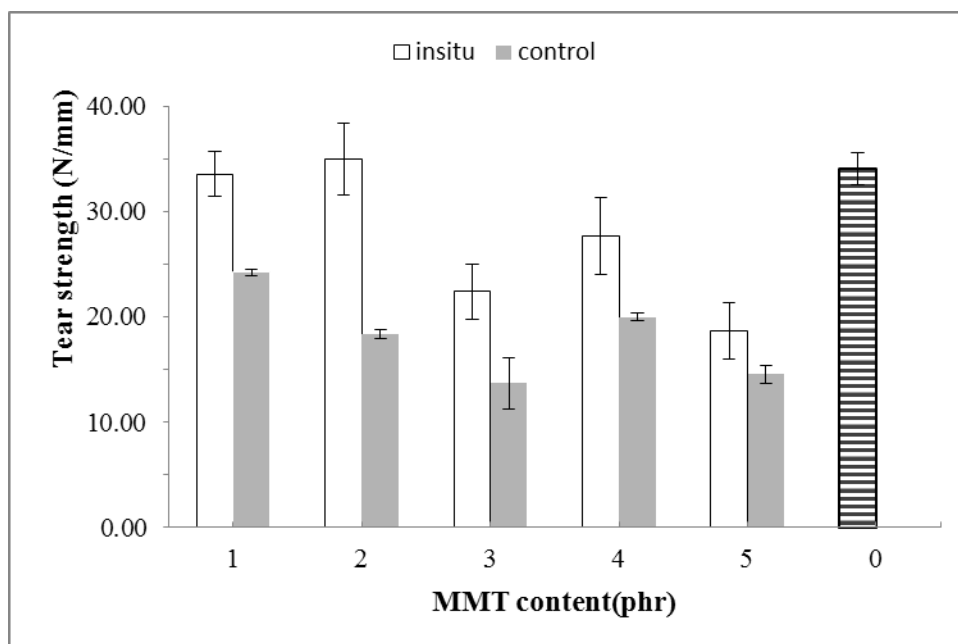
OMMT content (phr)	Tensile strength (MPa)		Modulus at 300% (MPa)		Elongation at break (%)	
	(i)	(c)	(i)	(c)	(i)	(c)
0	19.67		2.45		629.34	
1	14.60 (i)	8.66 (c)	2.48 (i)	2.20 (c)	556.84 (i)	558.98 (c)
2	9.15	8.41	2.15	2.80	494.12	500.64
3	8.54	2.27	2.11	2.37	481.52	282.97
4	7.56	2.67	2.13	2.38	472.74	247.26
5	3.25	1.79	1.86	2.21	362.86	226.48

(i) Insitu, (c) control

จากรูปที่ 4.15 และตารางที่ 4.9 พบว่า ความทนแรงดึงของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT มีค่าลดลงตามปริมาณของ OMMT ที่เพิ่มมากขึ้น อันเนื่องมาจากการ OMMT ไม่สามารถเกิดการกระจายตัวได้ดีในยางผสมเมทริกซ์และเกิดการเกาะกลุ่มกัน (agglomerate) จึงทำให้การส่งผ่านแรงระหว่างเฟสต่ำ นอกจากนี้ การยึดตัว ณ จุดขาดมีค่าลดลงเมื่อทำการเติม OMMT เนื่องจาก OMMT เข้าไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่ขณะที่เกิดการยึดตัวของชิ้นทดสอบ อย่างไรก็ตาม การผสม OMMT แบบ ‘อินซิทู’ ส่งผลให้ยางผสมมีความทนแรงดึงและการยึดตัว ณ จุดขาดสูงกว่าการผสมแบบหลอมเหลว เนื่องจาก การผสมแบบ ‘อินซิทู’ จะเป็นการผสมในสถานะเลเท็กซ์ ซึ่งจะส่งผลให้ OMMT สามารถกระจายตัวได้ดีกว่าการผสมแบบหลอมเหลว ขณะที่การเติม OMMT ไม่ส่งผลต่อค่ามอดูลัสที่ความเครียด 300% อย่างไรก็ตาม การเติม OMMT ที่ปริมาณ 5 phr ส่งผลให้สมบัติเชิงกลมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจาก OMMT เกิดการเกาะกลุ่มกัน

4.3.2.2 ความทนแรงฉีกขาด

รูปที่ 4.16 แสดงสมบัติด้านความทนแรงฉีกขาด (tear strength) ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ



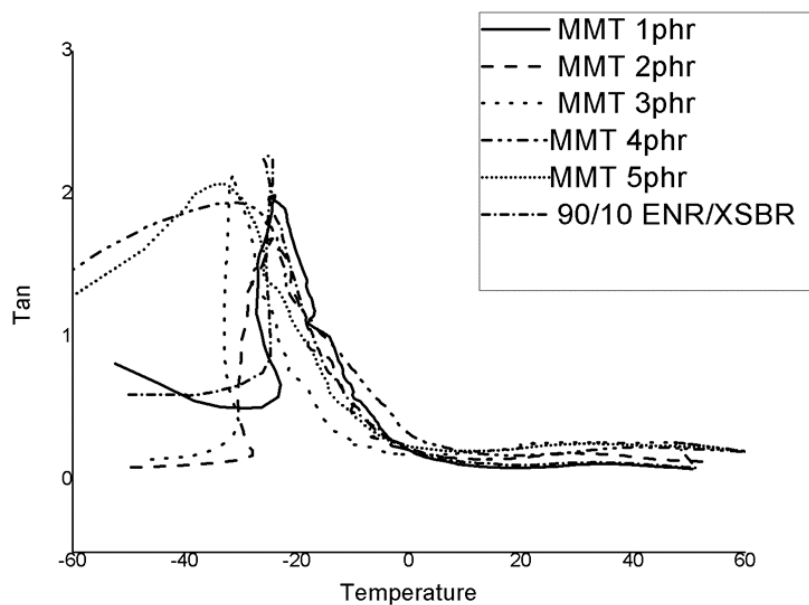
รูปที่ 4.16 ความทนแรงฉีกของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 4.16 พบว่า ยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิต เมื่อเติม OMMT ที่ปริมาณ 1-2 phr มีความทนแรงฉีกขาดอยู่ในช่วงเดียวกัน (30.73-33.55 N/mm) แสดงว่าการเติม OMMT ในยางผสม ส่งผลให้ความทนแรงฉีกขาดของยางผสมนาโนคอมพอสิต เปลี่ยนแปลงไปอย่างไม่มีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม การเติม OMMT มากกว่า 2 phr (3-5 phr) ส่งผลให้ความทนแรงฉีกขาดมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจาก OMMT เริ่มมีการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน นอกจากนี้ การผสม OMMT แบบ 'อินซิทู' ส่งผลให้ยางผสมมีความทนแรงฉีกขาดสูงกว่าการผสมแบบ หลอมเหลว เนื่องจากการผสม OMMT แบบ 'อินซิทู' ส่งผลให้ OMMT เกิดการกระจายตัวได้ดีกว่าการผสมแบบหลอมเหลวดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

4.3.3 พฤติกรรมทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT

4.3.3.1 สมบัติเชิงกลพลวัต

รูปที่ 4.17 แสดงแทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent, $\tan \delta$) ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ (จาก -60 ถึง 60 องศาเซลเซียส) โดยค่าสูงสุดของ $\tan \delta$ อ้างอิงถึง T_g ของชิ้นทดสอบ ซึ่งค่า T_g ของยางนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แสดงไว้ในตารางที่ 4.10



รูปที่ 4.17 Tan δ ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.10 T_g ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และ ยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ได้พีคของ Tan δ

OMMT content (phr)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0	-25.33
1	-23.87
2	-24.44
3	-31.22
4	-31.48
5	-32.82

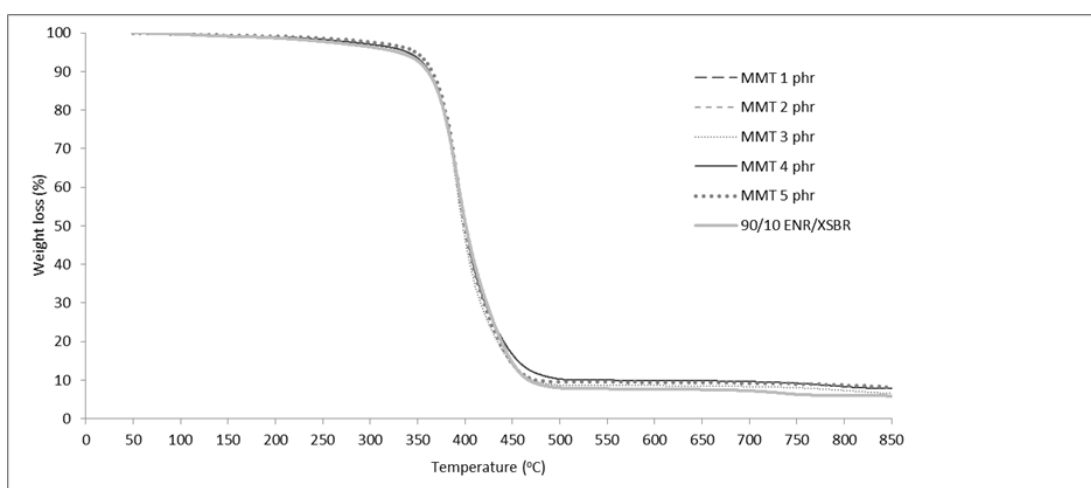
จากรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.10 พบว่า ยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT มีค่า T_g ลดลงตามปริมาณ OMMT ที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์นั้นทำหน้าที่เป็น

พลาสติกไซเซออร์ซึ่งช่วยเพิ่มระยะห่างระหว่างสายโซ่ของยางผสมจึงทำให้แรงดึงดูระหว่างโมเลกุลนั้นลดลงเป็นผลทำให้ยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT มีค่า T_g ที่ลดลง [29]

4.3.3.2 เสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิต

ENR/XSBR/OMMT

รูปที่ 4.18 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของยางผสม ENR/XSBR ที่ อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) เพื่อหาเสถียรภาพทางความร้อนของชั้นทดสอบในเทอมของ T_{onset} , T_{endset} , $T_{50\%}$, T_{max} และ %char ซึ่งแสดงค่าไว้ในตารางที่ 4.11



รูปที่ 4.18 TGA เทอร์โมแกรมของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

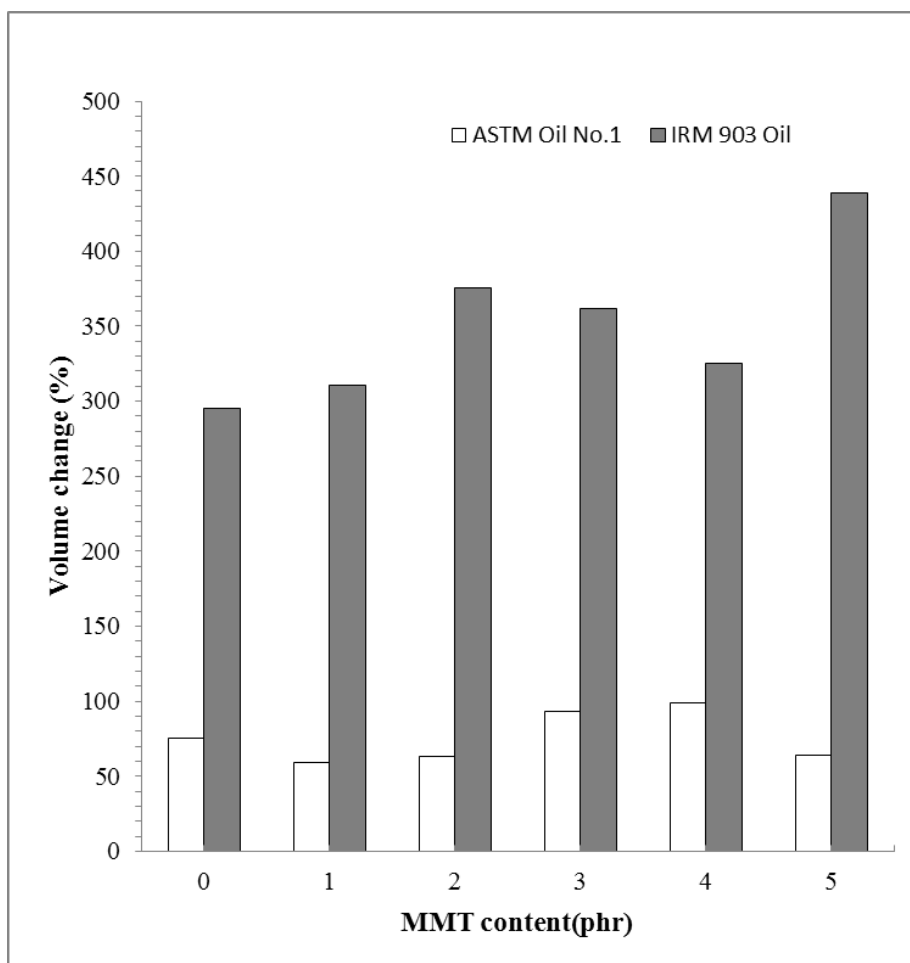
ตารางที่ 4.11 T_{onset} , T_{endset} , $T_{50\%}$, T_{max} และ %char ของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

OMMT content (phr)	อุณหภูมิ (C°)				
	T_{onset}	T_{endset}	$T_{50\%}$	T_{max}	char (%)
0	369	428	399	395	3.6
1	369	429	399	389	3.3
2	370	430	400	392	3.4
3	372	420	400	392	4.0
4	371	427	400	395	4.9
5	370	427	399	392	5.8

จากรูปที่ 4.18 และตารางที่ 4.11 พบว่า เมื่อทำการเติม OMMT ใน ENR/XSBR ส่งผลให้ T_{onset} , T_{endset} , $T_{50\%}$ และ T_{max} และ %char มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยอย่างไม่มีนัยสำคัญ เนื่องจากปริมาณของ OMMT มีไม่มากพอที่จะแสดงประสิทธิภาพในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมนาโนคอมพอสิต

4.3.4 สมบัติความทนน้ำมัน

รูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.12 แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ หลังการจุ่มในน้ำมัน ASTM Oil No. 1 และ IRM 903 ที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง



รูปที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 4.12 การเปลี่ยนแปลงปริมาตรหลังการทดสอบด้วยน้ำมันของยางนาโนคอมพอสิต

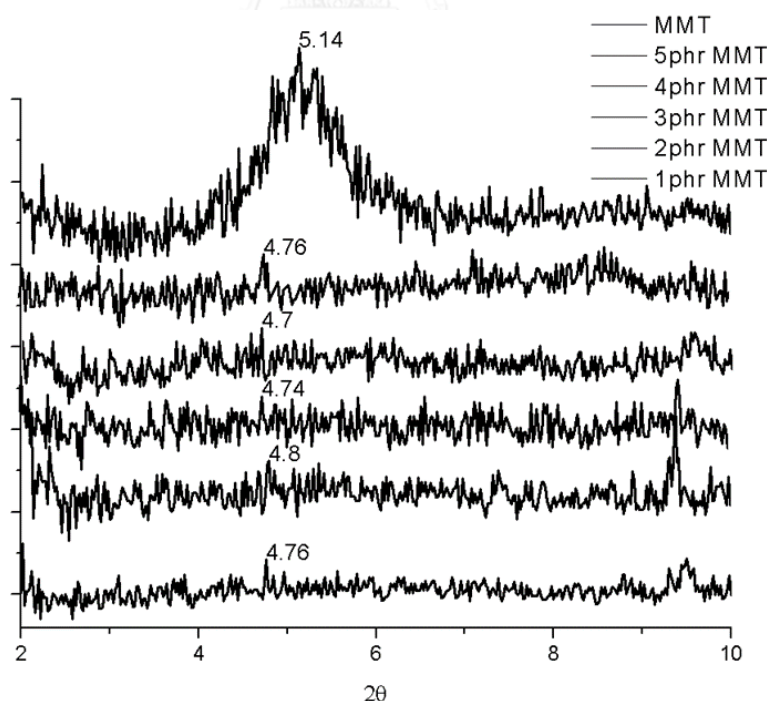
OMMT content (phr)	Volume change (%)	
	ASTM Oil No.1	IRM 903 Oil
0	75.5	295.3
1	59.1	310.6
2	63.3	375.3
3	93.0	361.4
4	98.6	325.3
5	63.9	438.5

จากรูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่ายางนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT ที่เพิ่มปริมาณ OMMT 3-4 phr มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรภายหลังการจุ่มในน้ำมัน ASTM Oil No.1 มากกว่ายางผสมและยางนาโนคอมพอสิต 1-2 phr อย่างเห็นได้ชัด เป็นผลมาจากอิทธิพลของการเกาะกลุ่มของ OMMT ทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลง [30] ทำให้ยางนาโนคอมพอสิต 3-4 phr มีความทนน้ำมัน ASTM Oil No. 1 ต่ำกว่ายางผสม

นอกจากนี้ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรของยางนาโนคอมพอสิตทั้ง 1,2,3,4 และ 5 phr. ภายหลังการจุ่มในน้ำมัน IRM903 Oil มีค่าสูงกว่า ยางผสม ENR/XSBR เหตุผลเดียวกับ ASTM Oil No.1 โดยยางนาโนคอมพอสิตในน้ำมัน IRM903 Oil จะมีการบวมตัวที่สูงตั้งแต่ 2-5 phr. เนื่องมาจากการเกาะกลุ่มของ OMMT ทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลง สอดคล้องกับการทดสอบในน้ำมัน ASTM Oil No.1

4.3.5 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของยางผสม ENR/XSBR/OMMT

รูปที่ 4.20 แสดง XRD ดิฟแฟร็กโทแกรมของ OMMT และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ทำการทดสอบในช่วง 2θ ที่ 0-10 องศา และที่ความยาวคลื่น 0.154 nm และระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d001) ซึ่งคำนวณจาก Bragg's Equation แสดงค่าไว้ในตารางที่ 4.13



รูปที่ 4.20 XRD ดิฟแฟร็กโทแกรมของ OMMT และยางนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

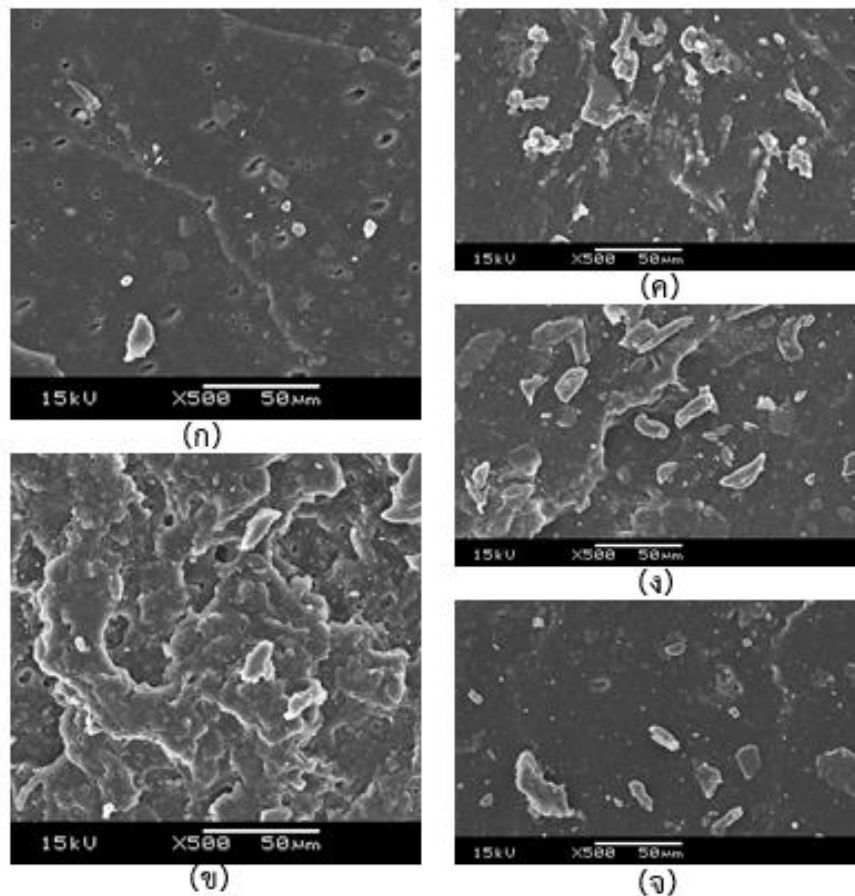
ตารางที่ 4.13. ค่า d001 ของ OMMT และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ

OMMT content (phr)	ENR/XSBR/OMMT (phr)	2 Θ	d001(nm)
OMMT	-	5.14	1.717
1	90/10/1	4.76	1.854
2	90/10/2	4.80	1.839
3	90/10/3	4.74	1.862
4	90/10/4	4.70	1.878
5	90/10/5	4.76	1.854

จากรูปที่ 4.20 และตารางที่ 4.13 พบว่า OMMT กระจายตัวอยู่ในยางผสมเมทริกซ์แบบ intercalated โดยพบว่ายางนาโนคอมพอสิตมีค่า d001 มากกว่า OMMT เพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงการขยายช่องว่างระหว่างชั้นของ OMMT เพียงเล็กน้อยเมื่อทำการผสมกับยางผสม ENR/XSBR ดังนั้นโมเลกุลของยางผสม ENR/XSBR สามารถแทรกเข้าไปใน gallery ของ OMMT ได้ไม่มากนัก จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้สมบัติเชิงกลไม่ได้รับการปรับปรุง

4.3.6 สัณฐานวิทยาของยางนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT

รูปที่ 4.21 แสดงสัณฐานวิทยาของของยางผสม ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผสมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ผ่านการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึง ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภายใต้กำลังขยาย 500 เท่า



รูปที่ 4.21 สัณฐานวิทยาของยางผลม (ก). ENR/XSBR ที่อัตราส่วน 90/10 และยางผลมนาโนคอมพอสิตที่อัตราส่วน: (ข). OMMT 1 phr, (ค). OMMT 2 phr, (ง). OMMT 3 phr, (จ). OMMT 4 phr และ (ฉ). OMMT 5 phr ที่กำลังขยาย 500 เท่า

จากรูปที่ 4.21 แสดงพื้นผิวที่ขรุขระของยางนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT ซึ่งแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมความอ่อนเหนียว (ductile) ของชั้นทดสอบ นอกจากนี้ เมื่อทำการเติม OMMT ใน ENR/XSBR พบว่า พบความบกพร่อง (defect) ของชั้นทดสอบ เป็นรูและโพรงขนาดใหญ่ อีกทั้งยังมีเศษซากที่หลุดออกระหว่างการทดสอบความทนแรงดึง ซึ่ง defect เหล่านี้ช่วยสนับสนุนเหตุผลที่ทำให้สมบัติเชิงกลต่ำลง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. การเตรียมยาง ENR ให้ได้ 25-30 โมลเปอร์เซ็นต์อีพ็อกไซด์ ด้วยกระบวนการ “อินซิทู” อีพ็อกซิเดชันทำโดยใช้ภาวะ 0.50 M ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ 0.75 M กรดฟอร์มิก ที่เวลา 4 ชั่วโมง
2. พฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยางผสม ENR/XSBR แสดงค่า t_{s2} , t_{90} และ Δ Torque ที่มากกว่ายางธรรมชาติและยาง ENR-30 และพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ของยางนาโนคอมพอสิตที่น้อยกว่ายางผสม
3. ยางผสม ENR/XSBR ที่ 90/10 สมบัติเชิงกล(มอดุลัส และความทนแรงฉีกขาด) ที่สูงที่สุด, มีความทนน้ำมันที่ดีกว่ายาง NR
4. ยางนาโนคอมพอสิต “อินซิทู” มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางนาโนคอมพอสิตแบบหลอมเหลว
5. สมบัติเชิงกลของยางนาโนคอมพอสิตมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณมอนต์มอริลโลไนต์

5.2 ข้อเสนอแนะ

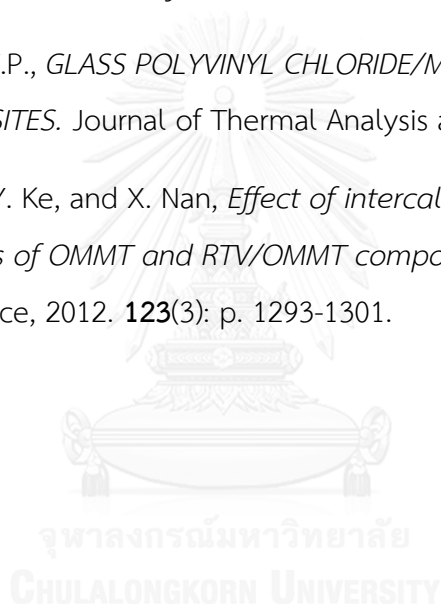
1. นำน้ำยางสด หรือหางน้ำยางที่ได้จากการผลิตน้ำยางข้นมาใช้ในการทดลองเตรียมยางธรรมชาติ อีพ็อกซิไดซ์ เปรียบเทียบกับการเตรียมยางจากน้ำยางข้น
2. ทดลองผสมมอนต์มอริลโลไนต์ที่มีการดัดแปรชนิดอื่นลงไปในยางนาโนคอมพอสิต
3. ทดลองเติมมอนต์มอริลโลไนต์หลังจากผ่านการปรับค่าความเป็นกรดต่างในน้ำยาง ENR
4. ให้ทำการลองที่อัตราส่วนที่ละเอียดมากยิ่งขึ้น

รายการอ้างอิง

1. ขจรไชยกูล, ว., วิทยาการขั้นพื้นฐานเกี่ยวกับยางแห้ง. 2536, หาดใหญ่: งานอุตสาหกรรมยาง ศูนย์วิจัยยาง หาดใหญ่.
2. ขจรไชยกูล, ว., กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง, ed. 135. 2530, ศูนย์วิจัยยางสงขลา กรมวิชาการ
เกษตร: กลุ่มอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยาง.
3. Blacley, D.C., *Polymer lattice: Science and technology*. Type of Lacttices, ed.
2. Vol. 2. 1997, New York: Chapman & Hall.
4. ก่อวุฒิกุลรังษี, ส., ยางธรรมชาติเบื้องต้น. 2540: ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะ
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
5. บุญนิยม, น. น้ำยางข้น. 2550 18/11/2558; Available from:
http://www.krabi.doae.go.th/1.pages/pages%20banner/pages%20banner8_klang%20kwam%20roo/002para%20rubber/005.pdf.
6. Robert, A.D., *Natural rubber science and technology*. 1988, London: Oxford
University Press.
7. ขจรไชยกูล, ว., ระบบการคงรูปของยาง (*Vulcanization system*). 2536, หาดใหญ่: งาน
อุตสาหกรรมยาง ศูนย์วิจัยยาง.
8. Barlow, F.W., *Rubber compounding: Principles, material and techniques*, ed.
2. 1993, New York: Marcel Dekker.
9. Bhowmick, A.K., and Stephens, *Handbook of elastomer: New developments
and technology*. 1988, Marcel Dekker: New York.
10. James E. Mark, B.E., *Science and Technology of Rubber*, ed. 3. 2554,
Burlington, USA: Elsevier Academic Press.
11. Clayden, J., *Organic Chemistry*, ed. 2. 2007, UK: Oxford University Press.
12. Eric N. Jacobsen, C.J.F., *Science of Synthesis*. Vol. 37. 2557, New York, USA:
Georg Thieme Verlag KG. 423-424.
13. Davies, C.K.L., et al., *Strain crystallization in random copolymers produced by
epoxidation of cis 1,4-polyisoprene*. *Polymer*, 1983. **24**(1): p. 107-113.

14. Tinker, A.J., *Distribution of crosslinks in vulcanized blend*. Rubber Chemistry and Technology. Vol. 68. 1995.
15. สรวารี, อ., สารเติมแต่งพอลิเมอร์. 2546, กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
16. Malas, A. and C.K. Das, *Selective dispersion of different organoclays in styrene butadiene rubber in the presence of a compatibilizer*. Materials & Design, 2013. **49**: p. 857-865.
17. Galimberti, M., *Rubber Clay Nanocomposites, Advanced Elastomers*. Rubber Clay Nanocomposites, Advanced Elastomers. 2012, Italy: INTECH.
18. JC, C., *Functional Materials in Food Nanotechnology*. Journal of Food Science, 2006. **71**: p. 9.
19. Tanrattanakul, V., et al., *In situ epoxidized natural rubber: Improved oil resistance of natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(1): p. 261-269.
20. Poh, B.T., M.F. Chen, and B.S. Ding, *Cure characteristics of unaccelerated sulfur vulcanization of epoxidized natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **60**(10): p. 1569-1574.
21. Stephen, R., et al., *Mechanical and viscoelastic behavior of natural rubber and carboxylated styrene-butadiene rubber latex blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(11): p. 2639-2648.
22. P. Yokkhun, B.T., C. Nakason, *Influence of Epoxide Levels in Epoxidized Natural Rubber (ENR) Molecules on Cure Characteristics, Dynamic Properties and Mechanical Properties of ENR/Montmorillonite Clay Nanocomposites*. Advanced Materials Research. **844**: p. 247-250.
23. Vu, Y.T., et al., *Clay nanolayer reinforcement of cis-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(6): p. 1391-1403.
24. Gelling, I.R. and N.J. Morrison, *Sulfur Vulcanization and Oxidative Aging of Epoxidized Natural Rubber*. Rubber Chemistry and Technology, 1985. **58**(2): p. 243-257.

25. Chuayjuljit, S., et al., *Oil resistance and physical properties of in situ epoxidized natural rubber from high ammonia concentrated latex*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(5): p. 3948-3955.
26. P. M. Visakh, M.M., D. Puglia, M. Rallini, C. Santulli, F. Sarasini, S. Thomas, and J.M. Kenny, *Mechanical and thermal properties of crab chitin reinforced carboxylated SBR composites*. eXPRESS Polymer Letters, 2012. **6**: p. 396-409.
27. Gerard, K., *Reinforcement of Elastomer*. 1965: Interscience.
28. Wichian, A.N., *Preparation and Mechanical Property of the Epoxidized Natural Rubber from Field Latex*. RUBBER THAI JOURNAL 2013. **8**.
29. W.Xu, M.G.a.W.P., *GLASS POLYVINYL CHLORIDE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **78**.
30. Jincheng, W., Y. Ke, and X. Nan, *Effect of intercalation agent on the structure and properties of OMMT and RTV/OMMT composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **123**(3): p. 1293-1301.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

1. วิธีการคำนวณการเติมกรดฟอร์มิกที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ในงานวิจัย

การหาปริมาณการเติมกรดฟอร์มิกที่ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในน้ำยางชั้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 20%DRC (น้ำยางชั้น 60%DRC เจือจางให้เป็นน้ำยางชั้น 20%DRC ด้วยการเติมน้ำกลั่น ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้น้ำยางชั้น 60%DRC ปริมาณ 150 กรัม เติมน้ำกลั่น 300 กรัม มีเนื้อยางแห้ง 90 กรัม) การคำนวณแสดงดังนี้

โมลาร์กรดฟอร์มิก : โมลาร์หน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติ เป็น 0.75 : 1.00

หน่วยไอโซพรีน (C_5H_8) มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 68 กรัม/โมล

$$\begin{aligned} \text{หาจำนวนโมลของหน่วยไอโซพรีน} &= \text{น้ำหนักยางแห้ง} / \text{มวลโมเลกุล} \\ &= 90 \text{ กรัม} / 68 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 1.324 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$1 \text{ โมลของหน่วยไอโซพรีนใช้กรดฟอร์มิก} \quad 0.75 \quad \text{โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า } 1.324 \text{ โมลของหน่วยไอโซพรีนใช้กรดฟอร์มิก} & \quad (0.75 \times 1.324) / 1 \quad \text{โมล} \\ &= 0.993 \quad \text{โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{กรดฟอร์มิก } 0.993 \text{ โมล คัดเป็น} & \quad (46 \text{ กรัม} \times 0.993 \text{ โมล}) / 1 \quad \text{โมล} \\ &= 45.678 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

2. วิธีการคำนวณการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เตรียมยางธรรมชาติพ็อกซิไดซ์ในงานวิจัย

การหาปริมาณการเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดฟอร์มิกในน้ำยางชั้นที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 20%DRC (น้ำยางชั้น 60%DRC เจือจางให้เป็นน้ำยางชั้น 20%DRC ด้วยการเติมน้ำกลั่น ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้น้ำยางชั้น 60%DRC ปริมาณ 250 กรัม เติมน้ำกลั่น 500 กรัม มีเนื้อยางแห้ง 150 กรัม) การคำนวณแสดงดังนี้

โมลาร์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : โมลาร์หน่วยไอโซพรีนของยางธรรมชาติ เป็น 0.50 : 1.00

หน่วยไอโซพรีน (C_5H_8) มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 68 กรัม/โมล

$$\begin{aligned} \text{หาจำนวนโมลของหน่วยไอโซพรีน} &= \text{น้ำหนักยางแห้ง} / \text{มวลโมเลกุล} \\ &= 90 \text{ กรัม} / 68 \text{ กรัม/โมล} \\ &= 1.324 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$$1 \text{ โมลของหน่วยไอโซพรีนใช้กรดฟอร์มิก} \quad 0.50 \quad \text{โมล}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้า } 1.324 \text{ โมลของหน่วยไอโซพรีนใช้กรดฟอร์มิก} & \quad (0.50 \times 1.324) / 1 \quad \text{โมล} \\ & = 0.662 \quad \text{โมล} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{กรดฟอร์มิก } 0.662 \text{ โมล คิดเป็น} & \quad (34 \text{ กรัม} \times 0.662 \text{ โมล}) / 1 \quad \text{โมล} \\ & = 22.510 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ } 35 \text{ กรัม คิดเป็น} \quad 100 \quad \text{กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ถ้าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ } 22.508 \text{ กรัม คิดเป็น} & \quad (22.510 \times 100) / 35 \quad \text{กรัม} \\ & = 64.310 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข.

1. ผลการทดสอบเวลาสคอ์ช (t_{s2}) เวลาการคงรูป (t_{90}) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min. and max.torq)

ตารางที่ ข- 1 ผลเวลาสคอ์ช (t_{s2}) เวลาการคงรูป (t_{90}) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min.and max.torq) ของยางผสม ENR/XSBR ที่มีระบบวัลคาไนซ์แบบ semi-EV

Sample	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	CRI (%min ⁻¹)	M_L (in.lbf.)	M_H (in.lbf.)	$M_H - M_L$ (in.lbf.)
NR	8.50	17.10	11.63	0.72	5.47	4.75
100/0 ENR/XSBR	11.17	18.17	14.29	0.57	4.94	4.37
90/10 ENR/XSBR	16.84	23.04	16.13	0.59	4.62	4.03
80/20 ENR/XSBR	18.19	29.08	9.18	0.75	4.43	3.68
70/30 ENR/XSBR	22.28	31.21	11.20	0.85	4.15	3.3

ตารางที่ ข- 2 ผลเวลาสคอรัช (t_{s2}) เวลาการคงรูป (t_{90}) แรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุด (min.and max.torq) ของยางผสม ENR/XSBR ที่เติม OMMT ในระบบวัลคาไนซ์แบบ semi-EV

Sample	t_{s2} (min)	t_{90} (min)	CRI (%min ⁻¹)	min. torq (in.lbs.)	max torq (in.lbs.)	$M_H - M_L$ (in.lbf.)
OMMT 1phr	14.98	26.34	8.80	0.51	3.75	3.24
OMMT 2phr	12.88	22.65	10.24	0.46	4.49	4.03
OMMT 3phr	13.78	23.87	9.91	0.43	4.31	3.88
OMMT 4phr	13.08	35.25	4.51	0.46	4.73	4.27
OMMT 5phr	17.08	23.58	15.38	0.21	3.01	2.80

ภาคผนวก ค

ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึง

1. ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชิ้นทดสอบยาง NR

ตารางที่ ค- 1 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชิ้นทดสอบยาง NR

NR	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	24.47	745.50	1.69
2	21.54	704.10	1.71
3	24.23	737.20	1.69
4	24.10	703.70	1.96
5	24.35	727.50	1.83
ค่าเฉลี่ย	23.74	723.60	1.78
SD.	1.24	19.08	0.12

2. ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR

ตารางที่ ค- 2 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยาง ENR

ENR/XSBR	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
100/0			
1	23.36	738.80	1.76
2	22.86	671.7	2.10
3	24.16	680.20	2.20
4	24.38	657.10	2.20
5	22.67	708.80	1.85
ค่าเฉลี่ย	23.49	691.30	2.02
SD.	0.76	32.56	0.20

ตารางที่ ค- 3 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR:90/10

ENR/XSBR	Tensile str.	Elongation	300%E
90/10	(MPa)	(%)	(MPa)
1	20.12	637.00	2.38
2	20.21	624.60	2.63
3	18.81	620.60	2.53
4	20.48	659.50	2.20
5	18.75	605.00	2.52
ค่าเฉลี่ย	19.67	629.34	2.45
SD.	0.83	20.37	0.17

ตารางที่ ค- 4 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR:80/20

ENR/XSBR	Tensile str.	Elongation	300%E
80/20	(MPa)	(%)	(MPa)
1	18.12	619.70	2.67
2	19.36	616.30	3.00
3	18.16	609.30	2.87
4	18.18	578.00	2.78
5	18.74	535.90	3.70
ค่าเฉลี่ย	18.51	591.84	3.00
SD.	0.54	35.36	0.41

ตารางที่ ค- 5 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสม ENR/XSBR:70/30

ENR/XSBR	Tensile str.	Elongation	300%E
70/30	(MPa)	(%)	(MPa)
1	15.26	567.40	3.52
2	15.93	535.70	4.52
3	15.97	543.80	3.94
4	16.22	533.90	4.15
5	15.83	518.80	4.16
ค่าเฉลี่ย	15.84	539.92	4.06
SD.	0.35	17.82	0.37

3. ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แบบ “อินซิทู”

ตารางที่ ค- 6 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 1 phr

MMT 1 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	14.14	550.30	2.47
2	14.75	569.20	2.33
3	14.55	542.70	2.44
4	15.68	578.00	2.62
5	13.87	544.00	2.55
ค่าเฉลี่ย	14.60	556.84	2.48
SD.	0.70	15.87	0.11

ตารางที่ ค- 7 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 2 phr

OMMT 2 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	9.32	489.10	1.74
2	8.60	487.30	1.79
3	8.63	478.20	2.15
4	8.50	542.70	1.90
5	10.70	473.30	3.19
ค่าเฉลี่ย	9.15	494.12	2.15
SD.	0.92	27.92	0.60

ตารางที่ ค- 8 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 3 phr

OMMT 3 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	6.81	410.3	2.47
2	6.57	462.3	2.39
3	8.97	448.8	1.48
4	10.25	544	2.03
5	10.09	542.2	2.17
ค่าเฉลี่ย	8.538	481.52	2.108
SD.	1.75	59.37	0.39

ตารางที่ ค- 9 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 4 phr

OMMT 4 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	7.42	455.3	2.33
2	7.38	469.3	1.68
3	7.88	465.9	2.12
4	6.8	465.9	2.18
5	8.34	507.3	2.38
ค่าเฉลี่ย	7.564	472.74	2.138
SD.	0.57	20.02	0.27

ตารางที่ ค- 10 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 5 phr

OMMT 5 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	2.16	406.2	1.01
2	4.71	326	1.05
3	3.95	437.7	2.33
4	2.97	318.4	2.75
5	2.48	326	2.18
ค่าเฉลี่ย	3.254	362.86	1.864
SD.	1.06	55.16	0.78

4. ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แบบหลอมเหลว

ตารางที่ ค- 11 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 1 phr

OMMT 1 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	8.53	571.50	2.12
2	8.33	522.20	2.72
3	7.35	521.10	2.31
4	10.47	565.60	2.15
5	8.61	614.50	1.71
ค่าเฉลี่ย	8.66	558.98	2.20
SD.	1.13	38.96	0.36

ตารางที่ ค- 12 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 2 phr

OMMT 2 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	7.68	442.90	3.25
2	8.03	483.70	2.70
3	10.03	508.40	2.75
4	8.43	531.40	2.54
5	7.87	536.80	2.74
ค่าเฉลี่ย	8.41	500.64	2.80
SD.	0.95	38.52	0.27

ตารางที่ ค- 13 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 3 phr

OMMT 3 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	2.33	284.40	-
2	2.75	275.80	-
3	1.34	235.26	-
4	2.40	305.10	2.33
5	2.55	314.30	2.41
ค่าเฉลี่ย	2.27	282.97	2.37
SD.	0.55	30.83	0.06

ตารางที่ ค- 14 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 4 phr

OMMT 4 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	2.28	265.70	-
2	1.55	181.00	-
3	4.02	317.00	2.03
4	2.76	306.20	2.72
5	2.75	166.40	-
ค่าเฉลี่ย	2.67	247.26	2.38
SD.	0.90	70.01	0.49

ตารางที่ ค- 15 ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของชั้นทดสอบยางผสมนาโนคอมพอสิตที่ 5 phr

OMMT 5 phr.	Tensile str. (MPa)	Elongation (%)	300%E (MPa)
1	1.11	130.80	-
2	2.11	331.20	2.11
3	1.60	214.60	-
4	1.25	141.40	-
5	2.43	314.40	2.31
ค่าเฉลี่ย	1.70	226.48	2.21
SD.	0.56	93.85	0.49

ภาคผนวก ง

1. ผลการทดสอบสมบัติความทนแรงฉีกขาด

ตารางที่ ง- 1 ความทนแรงฉีกของ NR, ENR และยางผสม ENR/XSBR

Ex	Tear strength (N/mm)				
	NR	ENR/XSBR 100/0	ENR/XSBR 90/10	ENR/XSBR 80/20	ENR/XSBR 70/30
1	28.40	32.90	32.30	31.30	36.60
2	32.20	32.80	36.40	31.80	31.00
3	35.00	27.00	33.60	30.80	28.30
4	32.90	33.50	33.40	28.20	36.80
5	33.00	33.70	34.30	31.60	40.40
ค่าเฉลี่ย	32.30	31.98	34.00	30.74	34.62
SD.	2.42	2.81	1.52	1.47	4.88

ตารางที่ ง- 2 ความทนแรงฉีกของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แบบ “อินซิทู”

Ex	Tear strength (N/mm)				
	OMMT 1 phr	OMMT 2 phr	OMMT 3 phr	OMMT 4 phr	OMMT 5 phr
1	31.12	28.98	26.02	24.18	18.78
2	34.49	34.18	26.02	24.18	18.78
3	32.35	33.98	26.02	24.18	18.78
4	33.16	31.22	26.02	24.18	18.78
5	36.63	25.31	26.02	24.18	18.78
ค่าเฉลี่ย	33.55	30.734	26.02	24.18	18.78
SD.	2.11	3.71	3.18	4.52	2.63

ตารางที่ ง- 3 ความทนแรงฉีกของยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT แบบหลอมเหลว

Ex	Tear strength (N/mm)				
	OMMT 1 phr	OMMT 2 phr	OMMT 3 phr	OMMT 4 phr	OMMT 5 phr
1	24.59	30.41	22.55	20.41	17.76
2	24.29	28.67	22.45	19.90	18.27
3	31.33	18.88	15.92	22.86	13.98
4	36.43	27.96	24.90	20.41	15.41
5	30.71	18.27	21.94	15.92	17.14
ค่าเฉลี่ย	29.47	24.84	21.55	19.90	16.51
SD.	5.10	5.79	3.35	2.50	1.78

ภาคผนวก จ

1. ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต

ตารางที่ จ- 1 T_g ของ ENR และยางผสม ENR/XSBR ที่ได้พิกของ $\tan \delta$

ตัวอย่าง ENR/XSBR	G' at 50 °C (MPa)	T_g from G' (°C)	Glass Transition Temperature (°C)
100/0	1435.13	-27.85	-19.18
90/10	1100.67	-25.00	-25.33
80/20	688.71	-27.85	-26.33
70/30	2008.85	-28.22	-26.82

ตารางที่ จ- 2 T_g ของ ENR และยางผสมนาโนคอมพอสิต ENR/XSBR/OMMT ที่ได้พิกของ $\tan \delta$

ตัวอย่าง	G' at 50 °C (MPa)	T_g from G' (°C)	Glass Transition Temperature (°C)
OMMT1phr	709.35	-26.57	-23.87
OMMT2phr	2531.60	-30.26	-24.44
OMMT3phr	3263.27	-30.83	-31.22
OMMT4phr	11.71	-22.28	-31.48
OMMT5phr	19.96	-26.57	-32.82

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายธงชัย นุชพงษ์ เกิดเมื่อวันที่ 16 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2534 ที่ จ.ลพบุรี สำเร็จการศึกษา ระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะ วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2554 หลังจากนั้นเข้าศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี การศึกษา 2554

