

ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของ
ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน

นายทวนทน ทวยมาตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

EFFECTS OF SULFUR TO ACCELERATOR RATIO ON MECHANICAL PROPERTIES OF
STYRENE-BUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE RUBBER

Mr. Tuanton Tuaymas

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน
โดย	นายทวนทน ทวยมาตร
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	อาจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร.ชูเดช ดีประเสริฐกุล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุษา แสงวัฒนาโรจน์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร.ชูเดช ดีประเสริฐกุล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มณฑนา โอภาประกาศิต)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. อธิธิพล แจ่มชัด)

ทวนทวน ทวยมาตวร : ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของยางสไตรีน-บิวทาไดอินและยางบิวทาไดอิน. (EFFECTS OF SULFUR TO ACCELERATOR RATIO ON MECHANICAL PROPERTIES OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE RUBBER) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : อ.ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : อ.ดร.ชูเดช ดีประเสริฐกุล 148 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งไดไซโคเฮกซิล- 2-เบนโซโทโซซัลฟีนามิดต่อสมบัติเชิงกลของยางสไตรีน-บิวทาไดอิน (SBR) และยางบิวทาไดอิน (BR) ซึ่งสัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่างกำมะถันต่อสารเร่งที่ใช้ศึกษาคือ 6.67 3.20 1.92 1.17 และ 0.26 อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งสามสัดส่วนแรกจัดเป็นระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำ (CV) สองอัตราส่วนถัดไปจัดเป็นระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-EV) และแบบประสิทธิภาพสูง (EV) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีอีกหนึ่งสูตรสารประกอบยางซึ่งคงรูปด้วยระบบ EV ถูกเตรียมขึ้นโดยการใช้สารให้กำมะถันเทอร์เมทิลไทยแรมโดซัลไฟด์ (TMTD) ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งสารให้กำมะถันและสารเร่งแทนการใช้กำมะถันร่วมกับสารเร่ง สำหรับที่สัดส่วนกำมะถันและสารเร่งหนึ่ง ๆ ยางคอมพาวนด์ที่มีปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางตั้งแต่ 25 ถึง 250 mol/m³ จะถูกเตรียมขึ้น ผลการทดลองพบว่า ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของ SBR จะคล้ายคลึงกับกรณีของยาง BR ต่างกันเล็กน้อยในบางสถานการณ์ เมื่ออัตราส่วนระหว่างกำมะถันต่อสารเร่งลดลงจาก 6.67 เป็น 3.20, 1.92, และ 1.17 สมบัติความทนแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาดของยางมีค่าใกล้เคียงกันและไม่ขึ้นกับปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางยาง SBR ที่คงรูปด้วยระบบ EV ทั้งที่ใช้กำมะถันร่วมกับสารเร่งและที่ใช้ TMTD มีค่าความทนแรงดึงใกล้เคียงกันและต่ำที่สุด การเพิ่มขึ้นของปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางส่งผลให้ค่าความทนแรงดึงลดลงอย่างมาก สำหรับความต้านทานการฉีกขาด พบว่าที่ปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางน้อยกว่า 100 mol/m³ ยาง SBR ที่คงรูปด้วย TMTD มีความต้านทานการฉีกขาดที่สูงที่สุดในขณะที่สูตรยางที่เหลือมีค่าความต้านทานการฉีกขาดที่ใกล้เคียงกัน แต่ที่ปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางมากกว่า 100 mol/m³ ยาง SBR ที่คงรูปด้วยระบบ EV ทั้งสองแบบมีค่าความต้านทานการฉีกขาดใกล้เคียงกันและต่ำที่สุด การเพิ่มขึ้นของปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางส่งผลให้ค่าความต้านทานการฉีกขาดลดลงอย่างมีนัยสำคัญ สำหรับยาง BR เมื่อมีปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางน้อยกว่า 50 mol/m³ ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26 มีค่าความทนแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาดที่สูงที่สุด แต่เมื่อปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางมากกว่า 50 mol/m³ พบว่าอัตราส่วนระหว่างกำมะถันต่อสารเร่งและปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางไม่มีผลต่อความทนแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาด เมื่อเปรียบเทียบสูตรยางที่มีปริมาณความหนาแน่นเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า -40 °C ยาง SBR ที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วนตั้งแต่ 6.67 ถึง 0.26 จะมีค่ามอดูลัสสูงใกล้เคียงกันและสูงกว่าสูตรยางที่คงรูปด้วย TMTD ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) มีแนวโน้มที่จะลดลงเมื่ออัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้ลดลง และสูตรยางที่ใช้ TMTD ในการคงรูปจะมีค่า T_g ต่ำที่สุด ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยาง SBR และยาง BR มีแนวโน้มลดลงตามขนาดของรอยบากที่ใหญ่ขึ้น ยาง SBR ที่คงรูปด้วยระบบ EV ทั้งที่ใช้กำมะถันร่วมกับสารเร่งและที่ใช้ TMTD มีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ใกล้เคียงกันและมีค่าน้อยกว่าระบบการคงรูปอื่น ๆ อย่างชัดเจน ในขณะที่ระบบการคงรูปที่ต่างกันไม่ส่งผลต่อค่าความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยาง BR เลย ตำแหน่งพีคของกำมะถันที่ทดสอบด้วยเทคนิค XANES ของยาง SBR และยาง BR มีแนวโน้มที่จะเลื่อนไปที่ระดับพลังงานที่สูงขึ้นเมื่ออัตราส่วนของกำมะถันต่อสารเร่งลดลง ซึ่งผลที่ได้นี้บ่งชี้ว่าอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารเร่งที่ลดลงส่งผลให้ลักษณะการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มที่จะเป็นแบบมอนอซัลไฟด์และไดซัลไฟด์เพิ่มขึ้น

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อ.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5072281223 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORDS : CURE EFFICIENCY / STYRENE-BUTADIENE RUBBER / BUTADIENE RUBBER /
CROSSLINK DENSITY / REVERSION

TUANTON TUAYMAS : EFFECTS OF SULFUR TO ACCELERATOR RATIO ON
MECHANICAL PROPERTIES OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER AND BUTADIENE
RUBBER. ADVISOR : KANOKTIP BOONKERD, Ph.D., CO-ADVISOR : CHUDEJ
DEEPRASERTKUL, Ph.D., 148 pp.

This research studied the effects of sulfur to N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide accelerator (S/A) ratio on mechanical properties of styrene-butadiene rubber (SBR) and butadiene rubber (BR). The weight ratios of S/A used in this study were 6.67, 3.20, 1.92, 1.17, and 0.26. The first three S/A ratios were classified as conventional vulcanizing system (CV). The next two ratios were counted as semi-efficiency vulcanizing (Semi-EV) and efficiency vulcanizing system (EV), respectively. In addition, one more rubber compound cured with EV system was prepared using a sulfur donor, tetramethylthiuram disulfide (TMTD), acting as sulfur and accelerator, rather than using sulfur accompanied with accelerator. For each S/A ratio, a series of compounds with crosslink densities varying from 25 to 250 mol/m³ was prepared. The results showed that the effects of S/A ratio on mechanical properties of SBR were close to those of BR with a slight difference under some circumstances. For both SBR and BR, when decreasing the S/A ratios from 6.67 to 3.20, 1.92, and 1.17, tensile and tear strength were nearly the same. Moreover the strengths of these compounds were independent of the crosslink density. For SBR cured with EV system, the tensile strength of the compound cured with sulfur and accelerator at the ratio of 0.26 was similar to that of the one cured with TMTD. Compared with other curing systems, SBR cured with EV system had the lowest tensile strength. And the increase in crosslink density now significantly caused the reduction of the tensile strength. For tear strength, the result showed that when crosslink density was less than 100 mol/m³, SBR cured with TMTD showed the highest tear strength whereas the rest had nearly the same tear strength. However, above 100 mol/m³, SBR cured with EV system no matter using sulfur and accelerator at the ratio of 0.26 or TMTD had the lowest tear strength. The increase in crosslink density reduced the tear strength of SBR cured with EV system significantly. For BR with crosslink density less than 50 mol/m³, the one cured with sulfur and accelerator at ratio of 0.26 showed highest tensile and tear strength. But above 50 mol/m³, both curing system and crosslink density did not have any significant effect on the strength. Comparison amongst rubbers which had the same crosslink density, it was found that when temperature was lower than -40 °C, SBR cured with TMTD had lowest storage modulus while SBR cured with sulfur and accelerator at various ratios had the same storage modulus. The glass transition temperature (T_g) decreased with decreasing of S/A ratio. And SBR cured with TMTD showed lowest T_g. The cut growth resistance of SBR and BR decreased with increasing of cut size. The cut growth resistances of SBR cured with sulfur and accelerator at ratio of 0.26 and cured with TMTD were the same but lower than those of SBR cured with the other cure systems. On the other hand, for BR, the difference in curing systems did not effect on the cut growth resistance. The position of sulfur peak of SBR and BR detected by XANES shifted to the higher energy with the decreasing of S/A ratios. This indicated that the decreasing of S/A ratios resulted the cured rubber in having the higher proportion of monosulfidic and disulfidic linkages.

Department : Materials Science..... Student's Signature

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

Academic Year : 2011..... Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้น เป็น เพราะ ได้รับคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านเครื่องมือ วัสดุดิบ และสถานที่ สำหรับการทำการวิทยานิพนธ์ อีกทั้งได้รับความช่วยเหลือ และการแนะแนวในการทำการวิทยานิพนธ์จาก ผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่าง ๆ เป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. อาจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก อาจารย์ ดร.ชูเดช ดี ประเสริฐกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไข ปัญหา และแนะ แนวทางในการทำการวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อุษา แสงวัฒนาโรจน์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธินันท์ เจียมศิริเลิศ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มณฑนา โอภาประกาศิต และ รองศาสตราจารย์ ดร.อิทธิพล แจ่มชัด ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดที่เป็นประโยชน์ต่อการจัดทำ วิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย บริษัท บีเอสที อีลาสโตเมอร์ส จำกัด สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร ที่ได้เอื้อเฟื้อสถานที่ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ ในงานวิจัย รวมทั้งเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และอำนวยความสะดวกระหว่างการทำงานวิจัย

4. ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำหรับทุนสนับสนุนทางการศึกษา การทำวิจัยและการเสนอผลงาน

5. บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต

6. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ สำหรับทุนอุดหนุนการวิจัย พัฒนาและวิศวกรรมประจำปีงบประมาณ 2552

7. Science and Technology Innovation Support Project จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับทุนสนับสนุนทางการศึกษาและการทำวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำการวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้า จนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้เป็นผลสำเร็จตามที่มุ่งหวังไว้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ซ
สารบัญภาพ.....	ฐ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ณ

บทที่	หน้า
1. บทนำ.....	1
1.1 ปัญหาและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	5
2.1.1 โครงสร้างทางเคมี.....	5
2.1.2 กระบวนการผลิตยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	5
2.1.3 ชนิดของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	5
2.1.4 สมบัติของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	6
2.1.5 ปัจจัยหลักที่กำหนดสมบัติที่แตกต่างกันของยางสไตรีน -บิวทาไดอีน ชนิดต่าง ๆ	7
2.1.6 การผสมยางสไตรีน-บิวทาไดอีน	8
2.2 ยางบิวทาไดอีน.....	8
2.2.1 โครงสร้างทางเคมี.....	8
2.2.2 การผลิตยางบิวทาไดอีน.....	9
2.2.3 สมบัติของยางบิวทาไดอีน.....	9
2.3 การคงรูปหรือการวัลคาไนซ์ยาง.....	10
2.3.1 การคงรูปยางด้วยกำมะถัน.....	11
2.3.2 สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปยาง	14

บทที่	หน้า
2.3.3 สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูป	17
2.3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปยางด้วยกำมะถัน	18
2.3.5 ลักษณะโครงสร้างการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันและสมบัติต่าง ๆ.....	20
2.3.6 การวัดระดับการคงรูปของยาง.....	22
2.4 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง.....	25
2.4.1 การบดผสมยางกับสารเคมี.....	25
2.4.2. คุณหมุมิการบดยาง.....	27
2.4.3 การขึ้นรูปยาง	28
2.4.3.1 การใช้แม่พิมพ์	28
2.4.3.2 การอัดผ่านตาย	29
2.4.3.3 การใช้เครื่องคาเลนเดอร์	29
2.4.3.4 การฉาบสารละลายยางบนผ้า	29
2.5 การเกิดรีเวอร์ชัน	30
2.5.1 การติดตามการเกิดรีเวอร์ชัน	31
2.6 สมบัติเชิงพลวัต	31
2.7 การขยายตัวของรอยบากในยางคงรูป	33
2.7.1 พลังงานการฉีกขาด	34
2.8 การวิเคราะห์โครงสร้างการเชื่อมขวางด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES).....	35
2.8.1 โครงสร้าง XANES	37
2.9 งานวิจัยในอดีต.....	38
3. วิธีการทดลอง.....	43
3.1 ยางและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	43
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของยางคงรูปและเทคนิคที่ใช้..	44
3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	45
3.4 ขอบเขตของการทดลอง.....	46
3.5 สูตรสารประกอบยางที่ใช้ในการวิจัย.....	48
3.6 วิธีการทดลอง.....	49
3.6.1 การเตรียมยางคอมพาวนด์.....	49

บทที่	หน้า
3.6.2 การขึ้นรูปร่างคอมพาวนด์เพื่อเตรียมเป็นขึ้นทดสอบ.....	50
3.6.3 การวิเคราะห์และทดสอบ.....	51
3.6.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์.....	51
3.6.3.2 การทดสอบสมบัติความต้านแรงดึงของยางคงรูป.....	53
3.6.3.3 การทดสอบสมบัติความต้านการฉีกขาดของยางคงรูป.....	54
3.6.3.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัตของยางคงรูป.....	54
3.6.3.5 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการขยายตัวของรอย บากของยางคงรูปที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ	55
3.6.3.6 การวิเคราะห์ปริมาณการเชื่อมขวางของยางคงรูปด้วย เทคนิคการบวมตัวในสารละลาย	56
3.6.3.7 การวิเคราะห์ลักษณะการเชื่อมขวางภายในของยางคงรูป ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES).....	57
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล.....	59
4.1 ลักษณะการคงรูปของสารประกอบยางและปริมาณการเชื่อมขวาง.....	59
4.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน.....	67
4.2.1 ความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	67
4.2.2 ความต้านแรงดึงของยางบิวทาไดอีน.....	69
4.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานการฉีกขาดของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน.....	70
4.3.1 ความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	70
4.3.2 ความต้านการฉีกขาดของยางบิวทาไดอีน.....	72
4.4 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลทางไดนามิกของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	74
4.4.1 ผลของความถี่ที่ใช้ในการทดสอบ.....	74
4.4.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่ามอดูลัสสะสม.....	77
4.4.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่า $\tan\delta$	78

บทที่	หน้า
4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางสไตรีน-บิวทาไดอินและยางบิวทาไดอินที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กัน.....	80
4.5.1 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางสไตรีน - บิวทาไดอิน.....	80
4.5.2 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางบิวทาไดอิน.....	82
4.6 วิเคราะห์โครงสร้างของการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES).....	84
5. สรุปผลการทดลอง อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....	92
เอกสารอ้างอิง.....	95
ภาคผนวก	99
ภาคผนวก ก	99
ภาคผนวก ข	112
ภาคผนวก ค	125
ภาคผนวก ง	135
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	148

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ผลของปริมาณกำมะถันที่ใช้ต่อลักษณะของยาง.....	13
2.2	สมบัติทางกายภาพของยางเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น.....	13
2.3	พลังงานพันธะของรูปแบบการเชื่อมขวางในยางคงรูปแบบต่าง ๆ.....	21
2.4	สมบัติของยางที่มีการเชื่อมขวางต่างกัน.....	21
2.5	ผลของการเกิดรีเวอร์ชันต่อสมบัติของยางธรรมชาติ	30
2.6	ผลของการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบพอลิซัลฟิดิกให้เป็นมอนอหรือไดซัลฟิดิก ด้วยสารละลาย triphenyl phosphine ต่อความต้านแรงดึงของยาง.....	39
3.1	ยางและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมพาวนด์.....	43
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของยางคงรูปและเทคนิคที่ใช้...	44
3.3	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	45
3.4	สูตรสารประกอบยาง SBR และ BR ที่ใช้กำมะถันกับสารเร่ง (DCBS) และ TMTD เป็นสารคงรูปยาง.....	48
4.1	ระบบการคงรูปยางแบ่งตามอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง.....	59
4.2	เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90}) และผลต่างค่าทอร์ก (MH – ML) ของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนที่มีค่าความหนาแน่นเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน.....	60
4.3	เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90}) และผลต่างค่าทอร์ก (MH – ML) ของยาง บิวทาไดอีนที่มีค่าความหนาแน่นเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน	60
4.4	ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau และร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน	63
4.5	ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau และร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันของยาง บิวทาไดอีน	65
4.6	ขั้นตอนทดสอบของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ระดับการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน	74
4.7	ค่าความชันของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของ ยางสไตรีน -บิวทาไดอีน เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน.....	80
4.8	ค่าความชันของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของ ยางบิวทาไดอีน เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน	82

ตารางที่		ฎ หน้า
4.9	สูตรสารประกอบยางสไตรีน -บิวทาไดอีนคอมพาวนด์ ที่ใช้ในการศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางภายในยางคงรูปด้วยเทคนิค XANES	85
4.10	สูตรสารประกอบยางบิวทาไดอีนคอมพาวนด์ ที่ใช้ในการศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางภายในยางคงรูปด้วยเทคนิค XANES.....	85
4.11	ตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของยางสไตรีน -บิวทาไดอีน ที่ระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน.....	90
4.12	ตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของยางบิวทาไดอีน ที่ระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน	90

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	โครงสร้างทางเคมีของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	5
2.2	โครงสร้างของยางบิวทาไดอีนรูปแบบต่าง ๆ.....	7
2.3	โครงสร้างทางเคมีของยางบิวทาไดอีน.....	8
2.4	โครงสร้างของกำมะถัน rhombic.....	12
2.5	สมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปริมาณของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น.....	14
2.6	อิทธิพลของชนิดของสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปยาง.....	16
2.7	ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันซึ่งมีสารเร่งและสารกระตุ้นรวมอยู่ด้วย.....	19
2.8	โครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นจากการคงรูปยางด้วยกำมะถันและสารเร่ง.....	20
2.9	การเปลี่ยนแปลงสมบัติของยางคอมพาวนด์ เมื่อให้ความร้อนแก่ยาง.....	23
2.10	กราฟแสดงผลการหาเวลาในการคงรูปจากเครื่องหาเวลาคงรูปของยางแบบ MDR.....	24
2.11	ส่วนประกอบภายในของเครื่องผสมแบบปิดแบบ Banbury mixer.....	26
2.12	เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง.....	26
2.13	ผลการบดยาง 30 นาที ในสภาพบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิต่าง ๆ ต่อค่าความหนืดมูนิของยาง.....	28
2.14	ลักษณะของ Oscillating Disk Rheometer (ODR) หรือ Rotorless Moving Die Rheometer (MDR) และรูปแบบการทำงาน.....	31
2.15	รูปแบบความเสียหายของการแตกหัก.....	33
3.1	แผนผังขอบเขตของการทดลอง.....	47
3.2	เครื่องผสมแบบปิด Internal Mixer รุ่น Swang Fu machine Type E0.....	49
3.3	เครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง Two Roll Mill รุ่น LABTECH model. LRM-S-110/3E.....	50
3.4	เครื่องอัดขึ้นทดสอบ Compression Molding รุ่น LABTECH model. LP-S-50.....	51
3.5	เครื่องทดสอบลักษณะการคงรูปยาง Moving Die Rheometer, MDR รุ่น TECH PRO TPD1162.....	53
3.6	เครื่อง Universal Testing Machine (INSTRON) รุ่น 5566.....	53
3.7	ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านแรงดึงดัมเบล Type II.....	54

ภาพที่	หน้า
3.8 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านการฉีกขาดแบบ Winkelmann.....	54
3.9 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงกลทางไดนามิก Dynamic Mechanical Analysis, DMA.....	55
3.10 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดของรอยบาก C มิลลิเมตร.....	56
3.11 ภาพสถานีทดลองเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ของระบบลำเลียงแสง BL8.....	58
4.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เมื่อปริมาณการเชื่อมขวางของยางอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน (99 ถึง 109 mol/m ³)	62
4.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปของยางบิวทาไดอีนเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางของยางอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน (100 ถึง 110 mol/m ³)	64
4.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	68
4.4 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางบิวทาไดอีน.....	70
4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน.....	72
4.6 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านการฉีกขาดของยางบิวทาไดอีน.....	73
4.7 ค่ามอดูลัส ของยางสไตรีน -บิวทาไดอีนขึ้นทดสอบที่ SBR1_(127) ที่ระดับความถี่ 100Hz, 10Hz และ 1Hz ณ ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส....	75
4.8 ค่า tanδ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนขึ้นทดสอบที่ SBR1_(127) ที่ระดับความถี่ 100Hz, 10Hz และ 1Hz ณ ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส.....	76
4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อมอดูลัสสะสม (E) ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 1 Hz	77
4.10 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T _g) ที่ระดับความถี่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เมื่อระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน	78
ภาพที่	หน้า

4.11	ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของยางสไตรีน-บิวทาไดอิน.....	81
4.12	ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของยางบิวทาไดอิน.....	83
4.13	XANES สเปกตรัมของสารกำมะถัน	86
4.14	XANES สเปกตรัมของสารมาตรฐาน FeSO ₄	87
4.15	ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อตำแหน่งของ สเปกตรัมของยางสไตรีน-บิวทาไดอิน.....	88
4.16	ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อตำแหน่งของ สเปกตรัมของยางบิวทาไดอิน.....	89

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

คำศัพท์	คำภาษาไทยแทนคำศัพท์
Accelerator	สารเร่ง
Antioxidant	สารป้องกันการเสื่อมสภาพ
Butadiene rubber, BR	ยางบิวทาไดอิน
Compression set	การยุบอยู่ตัว
Conventional system	ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำ
Crack growth resistance	สมบัติด้านความต้านทานการขยายตัวของรอย บาก
Crosslink density	การเชื่อมขวาง
cyclic sulfur ring	การเชื่อมขวางแบบวง
Dashpot	สายโซ่โมเลกุลของยางที่ทดสอบเกิดการ เคลื่อนที่ไม่ทันตามความถี่ที่ให้ จึงเกิดแรงต้าน ขึ้น
Di-sulfidic linkage	การเชื่อมขวางแบบไดซัลไฟดิค
Dynamic Mechanical	สมบัติเชิงพลวัต
Dynamic mechanical analysis, DMA	เครื่องไดนามิกเมคคานิคอลอานาไลซิส
Efficiency	ประสิทธิภาพการคงรูป
Efficiency system	ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูง
Emulsion polymerization	พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน
Fatigue cracking	สมบัติความต้านทานการความล้า
Heat build-up	ความร้อนสะสม
Heat stability	สมบัติด้านความคงตัวต่อความร้อน
Initiator	สารริเริ่ม
Marching modulus	ลักษณะที่ยางมีมอดุลัสเพิ่มขึ้นเมื่อเกินจุด Optimum cure time
Mechanical properties	สมบัติเชิงกล
Mono-sulfidic linkage	การเชื่อมขวางแบบมอนอ
Optimum cure	เวลาที่เหมาะสมสำหรับการคงรูป
Optimum cure time	เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม
Over cure	ยางสุกเกินไป

คำศัพท์	คำภาษาไทยแทนคำศัพท์
Plateau curve	ลักษณะที่ยางสามารถรักษามอดูลัสไม่ให้เกิดลงไปได้เป็นระยะเวลาสั้น ๆ ถึงแม้จะเกินจุด
	Opimum cure time
Polymer	พอลิเมอร์
Polysulfidic linkage	การเชื่อมขวางแบบพอลิซัลไฟดิค
Poor mill banding	ฟอร์มตัวรอบลูกกึ่ง
Rebound resilience	สมบัติความแข็งตัว
Resistance to abrasion	ความต้านทานต่อการสึกหรอ
Reversion curve	ลักษณะที่ยางมีมอดูลัสลดลงเมื่อเกินจุด
	Opimum cure time
Reversion resistance	สมบัติต้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาคงรูปย้อนกลับ
Scorch time	เวลาก่อนการบ่ม
Semi-Efficiency system	ระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ
Solution polymerization	พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย
Storage modulus	มอดูลัสสะสม
Strain induced crystallization	การตกผลึกขณะยืดดึง
Styrene-butadiene Rubber, SBR	ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน
Tear Strength	สมบัติความต้านการฉีกขาด
Tensile Strength	สมบัติความต้านแรงดึง
Threshold energy or ionization energy	พลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่องสำหรับในอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์
Under cure	ยางได้รับความร้อนน้อยกว่าเวลาที่เหมาะสม
Vulcanization process	กระบวนการคงรูป (วัลคาไนเซชัน)
X-ray absorption spectroscopy	เทคนิคเอกซเรย์แอมพลิจูดสเปกโตรสโกปี

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ปัญหาและที่มาของงานวิจัย

ยางจัดเป็น วัสดุพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีการนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ ของภาคอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากยางมีสมบัติเฉพาะที่สำคัญคือ เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง สามารถคืนสู่รูปร่างเดิม อย่างไรก็ตามยางดิบหรือยางที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการคงรูป (วัลคาไนเซชัน) ยังมีสมบัติไม่เหมาะสมที่จะนำออกไปใช้งาน ทั้งนี้เนื่องจากยางดิบจะเสียสภาพได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน หรือมีลักษณะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิของสิ่งแวดล้อมภายนอกต่ำลง อีกทั้งสมบัติเชิงกลของยางดิบยังมีค่าต่ำกว่าที่จะนำไปใช้งานได้ การแก้ไขปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการนำยางมาผ่านกระบวนการคงรูปเพื่อทำให้เกิดการเชื่อมขวางภายในโครงสร้าง ซึ่งในปัจจุบันสารเคมีที่นิยมใช้ในการคงรูปยางที่ไม่อิมมัลชัน กำมะถัน และเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการคงรูปยางด้วยกำมะถันให้ดียิ่งขึ้นทั้งในเรื่องของเวลาที่ใช้และจำนวนการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น จึงจำเป็นต้องทำการเติมสารเร่ง (accelerator) โดยระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถันที่มีการเติมสารเร่งสามารถทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้หลายแบบ เช่น การเชื่อมขวางแบบพอลิซัลไฟดิก การเชื่อมขวางแบบมอนอหรือไดซัลไฟดิก และการเชื่อมขวางแบบวง (cyclic sulfur ring) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างปริมาณกำมะถันและสารเร่งที่ใช้ในการคงรูปของยาง

โดยทั่วไปแล้วยางคงรูปที่เกิดจากการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลไฟดิก (กำมะถันในสะพานเชื่อม ≥ 3 อะตอม) ซึ่งสามารถเตรียมได้จากสูตรยางที่มีอัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งสูง (อยู่ในช่วง 10-1.5) หรือที่เรียกว่าระบบการคงรูปแบบ ประสิทธิภาพต่ำ (CV) จะให้สมบัติเชิงกลที่สูงกว่ายางคงรูปที่ประกอบไปด้วยการเชื่อมขวางภายในในลักษณะมอนอหรือไดซัลไฟดิกซึ่งเตรียมได้จากสูตรยางที่มีอัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งต่ำ (อยู่ในช่วง 0.4-0.08) หรือที่เรียกว่าระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูง (EV) และยางคงรูปที่ประกอบไปด้วยการเชื่อมขวางภายในในลักษณะมอนอหรือไดซัลไฟดิกก็จะให้สมบัติด้านความแข็งแรงที่ดีกว่ายางคงรูปที่เกิดจากการเชื่อมขวางภายในแบบคาร์บอนอะตอมต่อคาร์บอนอะตอมของสายโซ่ข้างเคียงเมื่อใช้สารเปอร์ออกไซด์ในการคงรูปแทนที่กำมะถัน เมื่อพิจารณาถึงความแข็งแรงของตัวสะพานเชื่อมขวางแบบต่าง ๆ พบว่าความแข็งแรงของสะพานเชื่อมสามารถพิจารณาได้จากพลังงานพันธะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้

พอลิซัลไฟดิก (น้อยกว่า 64 kcal/mol) < ไดซัลไฟดิก (~ 64 kcal/mol) < มอนอซัลไฟดิก (~68 kcal/mol) < คาร์บอน-คาร์บอน (~ 84 kcal/mol) [1]

โดยมีการเชื่อมกันอย่างกว้างขวางของรูปร่างที่ที่มีการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิก หรือการเชื่อมขวางที่เกิดจากสะพานเชื่อมที่มีพลังงานพันธะต่ำ จะให้ค่าสมบัติเชิงกลหรือความแข็งแรงที่สูงกว่าการเชื่อมขวางแบบอื่น ๆ ทั้งนี้มีสาเหตุมาจากกระบวนการแตกสลายของพันธะที่ไม่แข็งแรง สะพานเชื่อมแบบพอลิซัลฟิดิกหรือสะพานเชื่อมที่มีพลังงานพันธะต่ำเมื่อได้รับแรงจะเกิดการขาดได้ง่าย เมื่อสะพานเชื่อมขาดจะทำให้เกิดการกระจายแรงหรือความเค้นที่ได้รับสู่สายโซ่หรือโมเลกุลข้างเคียงได้ นอกจากนี้แล้วพันธะพอลิซัลฟิดิกที่เกิดการแตกสลายไปยังสามารถกลับมารวมกันใหม่ได้อีก ทำให้ยางมีจำนวนการเชื่อมขวางเท่าเดิมแต่มีความเครียดภายในที่ลดลง สำหรับสะพานเชื่อมที่มีความแข็งแรงสูงจะไม่สามารถเกิดกลไกข้างต้นได้ ดังนั้นการเชื่อมขวางแบบ C-C จะให้ยางคงรูปที่มีค่าความแข็งแรงที่ต่ำที่สุด ยางคงรูปที่ประกอบไปด้วยการเชื่อมขวางในแบบต่าง ๆ จะให้สมบัติที่แตกต่างกันไป โดยการเชื่อมขวางแบบ C-C, C-S-C และ C-S₂-C จะมีสมบัติด้านการเปลี่ยนรูปร่าง การยุบอยู่ตัว และความร้อนสะสม อยู่ในระดับต่ำ แต่จะมีสมบัติด้านความคงตัวต่อความร้อนและด้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลับ อยู่ในระดับสูง สำหรับการเชื่อมขวางแบบ C-S_x-C จะมีสมบัติด้านการแตกหักเนื่องจากความล้าต่ำ แต่จะมีสมบัติด้านความต้านแรงดึง และความแตงตัว (ของยางธรรมชาติ) อยู่ในระดับสูง ตามลำดับ [1]

ถึงแม้ว่าข้อความข้างต้นจะเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางและใช้เป็นแนวทางในการออกสูตรยางให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ แต่ก็ยังคงเป็นที่ถกเถียงกันถึงความสัมพันธ์ที่แท้จริงซึ่งในงานวิจัยของ Boonkerd [2] แสดงให้เห็นว่าระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถันและสารเร่งที่แตกต่างกันเพื่อให้เกิดลักษณะการเชื่อมขวางที่แตกต่างกันในยางธรรมชาติ โดยระบบการคงรูปยางแบบ ประสิทธิภาพ สูง (EV) จะให้ค่าความต้านแรงดึงที่สูงกว่าระบบการคงรูปแบบ ประสิทธิภาพต่ำ (CV) ซึ่งผลที่ได้จะมีความขัดแย้งกับข้อยอมรับโดยทั่วไปอย่างเห็นได้ชัดเจน นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Boonsomwong [3] ที่ได้ทำการศึกษาปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกและโมโนซัลฟิดิกเพื่อคูอิทธิพลของอัตราส่วน ระหว่าง กำมะถัน และ สารตัวเร่งต่อโครงสร้างที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติ พบว่าปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกไม่แปรตามอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง แต่ค่าความต้านแรงดึงของยางคงรูปที่มีปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกมากจะให้สมบัติด้านความต้านแรงดึงที่สูงกว่าการเชื่อมขวางแบบมอนอหรือไดซัลฟิดิก

ดังนั้นการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งกับสมบัติเชิงกลของ ยางสังเคราะห์ โดยเลือกใช้ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนในการศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากยางทั้งสองชนิดมีลักษณะโครงสร้างเคมีที่คล้ายคลึงกับยางธรรมชาติแต่ไม่สามารถตกผลึกขณะยืดได้ (strain

induced crystallization) เนื่องจากการมีลักษณะของไอโซเมอร์ที่แตกต่างจากยางธรรมชาติเพียง 2 % [4] ซึ่งสมบัติดังกล่าวเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าความต้านแรงดึง [5] นอกจากนี้ยางทั้งสองชนิดนี้ยังใช้มากในอุตสาหกรรมทั่วไป ซึ่งอาจจะ นำไปสู่การพัฒนาและความสามารถในการ ออกสูตรยางที่มีประสิทธิภาพต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของ อัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน
2. สร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและ สารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน
3. วิเคราะห์โครงสร้างของ การเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เอกซ์เรย์แอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี (X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES)

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทำให้เกิดความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งต่อสมบัติความต้านแรงดึงและสมบัติความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน และยางบิวทาไดอีน และสามารถนำความรู้ที่ได้มาปรับปรุงให้เกิดการพัฒนามากยิ่งขึ้น

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ผสมยางสังเคราะห์ กับกำมะถัน สารเร่ง สารกระตุ้น และสารป้องกันการ เสื่อมสภาพในเครื่องผสมแบบปิด โดยใช้อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่แตกต่างกันเพื่อ ศึกษาผลของลักษณะการเชื่อมขวางภายในต่อสมบัติความต้านแรงดึง สมบัติความต้านการ ฉีกขาด สมบัติการเกิดรีเวอร์ชัน และสมบัติด้านความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบาก ของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน
2. วิเคราะห์โครงสร้างของ การเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค เอกซ์เรย์แอบซอร์ปชันสเปกโทรสโกปี
3. ศึกษาสมบัติเชิงกลของยาง คงรูปด้วยเครื่องทดสอบ สมบัติความต้านแรงดึง สมบัติความต้านการฉีกขาด และเครื่องไดนามิกเมคคานิคอลอานาไลซิส (Dynamic mechanical analysis, DMA)
4. วิเคราะห์ ปริมาณการเชื่อมขวางของยางคงรูป ด้วยเทคนิคการบวมตัวใน สารละลายโทลูอีน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ยางจัดเป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีการนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ ของภาคอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย เนื่องจากยางมีสมบัติเฉพาะที่สำคัญคือ เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง สามารถคืนสู่รูปร่างเดิมได้ เราสามารถแบ่งประเภทของยางได้เป็น 2 ประเภทหลัก ๆ ได้แก่ ยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์ ยางธรรมชาติที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นเวลานานแล้ว คือ ยางพารา โดยมนุษย์เรียนรู้ที่จะนำเอาน้ำยางสดจากต้นยางมาเติมกรดฟอร์มิก (HCOOH) หรือกรดอะซิติก (CH_3COOH) ลงไปเพื่อทำให้ส่วนของเนื้อยางตกตะกอนแยกตัวออกจากน้ำยาง เนื้อยางเป็นพอลิเมอร์ของไอโซพรีน โดยมีไอโซพรีนเชื่อมต่อกันอยู่ตั้งแต่ 1,500-15,000 หน่วย ยางจะเหนียวและอ่อนตัวเมื่อได้รับความร้อน แฉงและเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ สมบัติเช่นนี้ทำให้ไม่เหมาะในการนำไปใช้ จึงมีการนำกำมะถันใส่ลงไปปริมาณที่พอเหมาะที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของกำมะถัน ทำให้ได้ยางที่มีความยืดหยุ่นมากขึ้นและมีความคงตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดีขึ้น ยางที่ได้เรียกว่า ยางวัลคาไนซ์ ปฏิกิริยาระหว่างยางกับกำมะถันเรียกว่าปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน นอกจากนี้การปรับปรุงสมบัติของยาง ให้ดียิ่งขึ้น ทำได้โดยการเติมซิลิกา หรือผงถ่าน (carbon black) ซึ่งจากการปรับปรุงสมบัติของยางด้วยการเติมสารคงรูปและสารเสริมแรงทำให้ปัจจุบันสามารถนำยางมาใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมายเช่น มาใช้ทำยางล้อรถยนต์ รองเท้า กระเป๋า น้ำร้อน ถุงมือยาง สายพาน สายยาง เป็นต้น

ยางสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ที่มนุษย์สังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้ทดแทนความต้องการในการใช้ยางธรรมชาติ และมีการผลิตขึ้นมาใช้หลายชนิด (ซึ่งในที่นี่จะขอยกตัวอย่างเฉพาะยางที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยในครั้งนี้เท่านั้น) เช่น

1. ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนหรือยางเอสบีอาร์ (Styrene Butadiene Rubber, SBR) ยางชนิดนี้จัดเป็นโคพอลิเมอร์ที่เกิดจากสไตรีนและบิวทาไดอีนเป็นยางสังเคราะห์ชนิดแรกของโลก ผลิตขึ้นในประเทศเยอรมนีช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 เนื่องจากการขาดแคลนยางธรรมชาติ ยางชนิดนี้เมื่อผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันแล้วจะมีความยืดหยุ่นน้อยกว่ายางธรรมชาติส่วนใหญ่จะใช้สำหรับผลิตยางล้อรถยนต์ร่วมกับยางชนิดอื่น

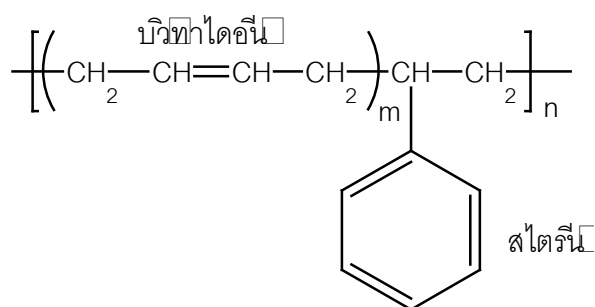
2. ยางบิวทาไดอีน (Butadiene Rubber, BR) เป็นพอลิเมอร์ของบิวทาไดอีนที่มีการจัดเชื่อมต่อกันหลายแบบ เช่น แบบ cis-1,4 tran-1,4 หรือแบบ vinyl-1,2 ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยปกติยางบิวทาไดอีนจะไม่ถูกใช้เดี่ยวๆ

ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากการบดผสมยางเป็นไปได้อากโดยเฉพาะเมื่อทำการบดโดยใช้ ลูกกลิ้ง (two-roll mill) เพราะยางจะไม่ฟอร์มตัวรอบลูกกลิ้ง (poor mill banding) ยางชนิดนี้จึงมัก ใช้บดผสม (blend) กับยางไม่มีขั้วชนิดอื่น ๆ เช่น ยางธรรมชาติและยางสไตรีน-บิวทาไดอีน โดย ยางบิวทาไดอีนมักถูกใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความต้านทานต่อการสึกหรอหรือทนต่อการขูดถูที่ดีเช่น ยางพื้นรองเท้า ยางสายพานลำเลียง เป็นต้น

2.1 ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) [6]

2.1.1 โครงสร้างทางเคมี

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนเป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและบิวทาไดอีนมอนอเมอร์ มีโครงสร้างเคมีแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

2.1.2 กระบวนการผลิตยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน หรือยาง SBR เป็นยางสังเคราะห์ที่เตรียมขึ้นโดยการนำ สไตรีนมาโคพอลิเมอร์กับบิวทาไดอีน โดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) โดยเรียกยางที่ได้ ว่า E-SBR หรืออาจใช้วิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบ สารละลาย (solution polymerization) เรียกว่า L-SBR ก็ได้ โดยทั่วไปสัดส่วนของสไตรีนต่อบิวทาไดอีนอยู่ในช่วงร้อยละ 23 ถึง 40 บางครั้งจะเรียกชื่อยางสไตรีนบิวทาไดอีนว่า Buna S

2.1.3 ชนิดของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่นำมาใช้ในปัจจุบัน พบว่ามีหลากหลายรูปแบบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งานในด้านต่าง ๆ โดยยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่นิยมใช้ สามารถจำแนกได้ ดังนี้

1. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบ (อิมัลชัน) ร้อน
2. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบ (อิมัลชัน) เย็น
3. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบโซลูชันหรือแบบสารละลาย
4. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบมีพันธะเชื่อมขวาง (cross-link SBR)
5. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบผสมผงถ่าน
6. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบ oil extended
7. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบมีสไตรีนสูง
8. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินแบบเทอร์โมพลาสติก

2.1.4 สมบัติของยางสไตรีน-บิวทาไดอิน

ยางสไตรีน-บิวทาไดอิน โดยส่วนใหญ่ประกอบด้วยสไตรีนร้อยละ 23.5 และมีการจัดเรียงตัวของหน่วยมอน อเมอริในสายโซ่แบบไม่มีระเบียบไม่ว่าจะเตรียมโดยวิธีอิมัลชัน หรือวิธีสารละลายก็ตาม ทำให้โมเลกุลไม่สามารถตกผลึกได้เมื่อ ถูกดึง ส่งผลให้ยางไม่แข็งแรงจึงต้องมีการเติมสารตัวเติมที่เสริมแรงลงไป ยางสไตรีน-บิวทาไดอินมีความสามารถในการละลาย ในตัวทำละลายและความต้านทานต่อของเหลว ที่คล้ายคลึงกับยางธรรมชาติและ มีความต้านทานไฟฟ้าสูง ดังนั้นจึงนิยมนำยางชนิดนี้มา ใช้งานเป็นฉนวนไฟฟ้า นอกจากนี้ยางสไตรีน-บิวทาไดอิน ยังมีความกระด้างตัวต่ำและมีฮิสเทอรีซิสสูงกว่ายางธรรมชาติ ทำให้ผลิตภัณฑ์จากยางสไตรีน-บิวทาไดอินที่ได้รับแรงกระทำซ้ำ ๆ จะมีความร้อนสะสมในยางสูง ในกรณีผลิตภัณฑ์ยาง ล้อรถยนต์ที่ทำจากยางสไตรีน-บิวทาไดอินจะพบการแยกชั้นของผ้าใบได้ง่าย ซึ่งอาจจะทำให้เกิดการระเบิดได้ ดังนั้นยางสไตรีน-บิวทาไดอินจึงมักใช้เฉพาะในการทำยาง ล้อรถยนต์โดยสารหรือยาง ล้อรถยนต์ขนาดเล็กเท่านั้น ส่วนยางรถยนต์ขนาดใหญ่และยางล้อรถบรรทุกจะไม่ใช้ยางสไตรีน-บิวทาไดอิน

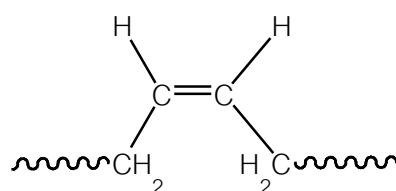
ยางสไตรีน-บิวทาไดอินมีพันธะคู่ที่ว่องไว ต่อปฏิกิริยา (แต่ว่องไว้น้อยกว่าพันธะคู่ในยางธรรมชาติ) ทำให้ยางสไตรีน-บิวทาไดอินสามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน (แต่วัลคาไนซ์ได้ช้ากว่ายางธรรมชาติ) และสามารถถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายเหมือนยางธรรมชาติ

2.1.5 ปัจจัยหลักที่กำหนดสมบัติที่แตกต่างกันของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนชนิดต่าง ๆ

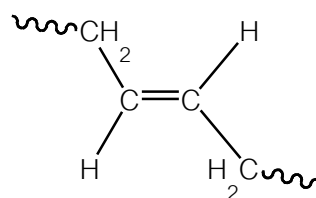
สำหรับการสังเคราะห์ยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน หากใช้สูตรหรือสภาวะที่ต่างกันจะทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ ซึ่งจะมีสมบัติที่แตกต่างกัน โดยปัจจัยหลักที่ส่งผลทำให้ยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนมีสมบัติที่แตกต่างกันมีดังนี้

1. สัดส่วนของบิวทาไดอีนต่อสไตรีน
2. น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของโมเลกุล
3. ลำดับการจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์ในสายโซ่

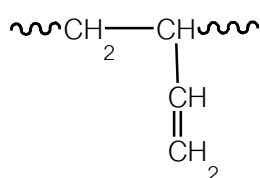
นอกจากนี้ยังพบว่าในการพอลิเมอไรซ์ของบิวทาไดอีนในยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ในส่วนของบิวทาไดอีนสามารถเกิดพอลิเมอไรซ์ให้โครงสร้างทางโมเลกุล ต่างกันไปได้ดังนี้
ซิส-1,4- บิวทาไดอีน (cis-1,4 -butadiene) ทรานส์-1,4- บิวทาไดอีน (trans-1,4 -butadiene)
1,2-บิวทาไดอีน (1,2-butadiene) การเกิดกิ่งก้าน (branch) และการเชื่อมขวาง (cross-link)
ดังรูปที่ 2.2 โครงสร้างของบิวทาไดอีนที่ต่างกัน ก็ส่งผลทำให้สมบัติของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ได้แตกต่างกันไปด้วย



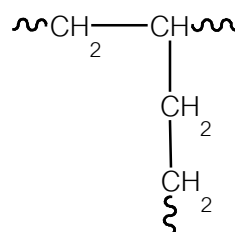
ซิส-1,4-บิวทาไดอีน □



ทรานส์-1,4-บิวทาไดอีน □



1,2-บิวทาไดอีน □



การเชื่อม □

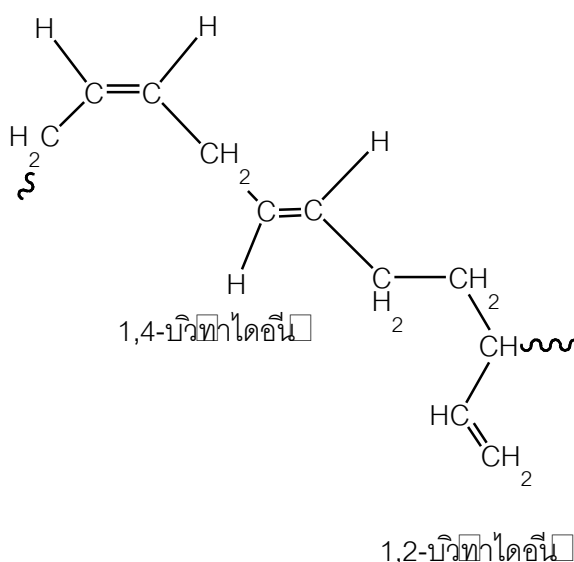
2.1.6 การผสมยางสไตรีน-บิวทาไดอิน

ยางสไตรีน-บิวทาไดอินเป็นยางที่สังเคราะห์ขึ้น จึงสามารถควบคุมขนาดของโมเลกุลได้ ทำให้ได้ยางที่มีความหนืดตามที่ต้องการ ดังนั้นยางสไตรีน-บิวทาไดอิน จึงสามารถนำมาใช้งานได้โดยไม่ต้องมีการบดยางก่อนที่จะนำมาผสมสารเคมีเหมือนกับยางธรรมชาติ การบดยางสไตรีน-บิวทาไดอิน จะไม่ทำใหยางนิ่มลงไปเหมือนยางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้ยางสไตรีน-บิวทาไดอินคอมพาวนด์ จึงมีสมบัติที่สามารถควบคุมความหนืดได้ดีและไม่มีปัญหาเรื่องของยางนิ่มเกินไป แต่ถ้าต้องการให้ยางนิ่มเป็นพิเศษจะต้องใส่สารพลาสติกไซเซอร์เข้าไป สำหรับยางสไตรีน-บิวทาไดอินแล้ว จะใช้พลังงานในการผสมสูงกว่ายางธรรมชาติ จึงทำให้เกิดการสะสมความร้อนของลูกกลิ้งมากกว่า ทำให้การผสมยางสไตรีน-บิวทาไดอิน นิยมผสมในเครื่องผสมแบบปิด สำหรับการผสมในเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง ควรตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 50 องศาเซลเซียส

2.2 ยางบิวทาไดอิน (Polybutadiene Rubber, BR) [7,8]

2.2.1 โครงสร้างทางเคมี

ยางบิวทาไดอิน ประกอบด้วยหน่วยย่อยของบิวทาไดอิน (butadiene) เชื่อมขวางกันในลักษณะต่อตรง (linear) แบบ 1,4 (ส่วนใหญ่เป็น ซิส-1,4 และมี ทรานส์-1,4 บ้าง) และแบบ 1,2-บิวทาไดอินดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของยางบิวทาไดอิน

2.2.2 การผลิตยางบิวทาไดอิน

ในปัจจุบันการผลิตยางบิวทาไดอินส่วนใหญ่ใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) โดยสารริเริ่ม (initiator) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน (coordination catalyst) ได้แก่ สารประกอบ ไทเทเนียม โคบอลต์ นิกเกิล และนีโอดีน หรือ สารประกอบอัลคิลลิเทียม (alkyl lithium compounds) ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน หน่วยของบิวทาไดอินเข้าร่วมตัวเป็นแบบเชิงเส้นได้เป็นยางบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างเป็นโมเลกุลต่อตรงแบบ โครงสร้าง ซิส-1,4 กับ 1,2 ส่วนปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระในอิมัลชัน (free radical polymerization of butadiene in emulsion) ยางที่ได้จะมีความสม่ำเสมอและมีความต้องการด้านการตลาดค่อนข้างจำกัด เพราะเป็นยางที่มีสมบัติทางเทคนิคไม่เป็นที่ต้องการ ถ้าใช้รูทีเนียมคลอไรด์ (Ruthenium Chloride, $RhCl_2$) เป็นสารเร่งปฏิกิริยาอิมัลชัน ส่วนใหญ่จะได้ยางที่มีโครงสร้างเป็นแบบทรานส์-1,4 ในการผลิตยางบิวทาไดอินปัจจัยสำคัญที่ทำให้ยางแต่ละเกรดมีความแตกต่างกัน ได้แก่ ชนิดของสารริเริ่ม ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer) สารตัดแปรสายโมเลกุล (chain modifiers) น้ำหนักโมเลกุล ชนิดและปริมาณของน้ำมันที่ใช้ผสมเพิ่มเนื้อ (oil extended rubber) ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมที่ใช้ เป็นต้น

2.2.3 สมบัติของยางบิวทาไดอิน

การสังเคราะห์ยางบิวทาไดอินสามารถผลิตยางที่มีโครงสร้างแบบต่าง ๆ ได้ 4 แบบ ซึ่งโครงสร้างแต่ละแบบจะให้สมบัติแตกต่างกัน ยางบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างแบบ ซิส-1,4-พอลิบิวทาไดอิน จะมีความนิ่มและให้สมบัติเชิงกลที่ดี โดยพบว่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g -glass transition temperature) เท่ากับ -120 องศาเซลเซียส เนื่องจาก T_g ต่ำมากจึงทำให้ยาง ชนิดนี้มีสมบัติการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดีมาก ความต้านทานต่อการสึกหรอดีและมีสมบัติการกระดอนสูง (high resilience)

ยางบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างแบบทรานส์-1,4-พอลิบิวทาไดอินให้สมบัติที่ตรงกันข้ามกับแบบ ซิส-1,4 โดย T_g จะอยู่ในช่วง -107 ถึง -83 องศาเซลเซียส (94 % trans-) นอกจากนี้ยางจะมีความแข็งมากและมีสมบัติค่อนข้างเป็นแบบเทอร์โมพลาสติกแล้ว ยังจำกัดการละลายในตัวทำละลายส่วนใหญ่ ส่วนยางบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างแบบไอโซแทคติก 1,2-พอลิบิวทาไดอิน และ ซินดีโอแทคติก 1,2-พอลิบิวทาไดอิน มีความแข็ง ตกผลึก และละลายได้ยาก T_g เท่ากับ -15 องศาเซลเซียส ลักษณะโครงสร้างแบบไซกิ่ง (branching) ในยางบิวทาไดอิน ถ้ายังมีปริมาณมาก จะยิ่งทำให้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow) ลดลง จึงต้องบดยางนานขึ้นสารตัวเติม จึงจะกระจายได้ดี ยางที่ยังไม่คงรูปมีความแข็งแรงมาก (high green strength) อัตราการขึ้นรูปโดยการอัดผ่านตาย (die) สูง และการบวมของยางที่อัดผ่านตายสูง (high die swell) ถ้าน้ำหนักโมเลกุล

ของยางบิวทาไดอีนมีการกระจายมากยาง จะฟอร์มเกาะลูกกิ้ง ได้ง่าย เนื่องจากความเหนียวของ ยางผสมเคมีมีค่าต่ำทำให้ใช้เวลาบดผสมสั้น สามารถอัดผ่านหัวดายที่อุณหภูมิต่ำได้ โดย น้ำหนัก โมเลกุลของยางบิวทาไดอีนที่ผลิตทางการค้ามีตั้งแต่ 250,000 - 300,000 ซึ่งตรงกับความเหนียว โมนีย์ที่ 100 องศาเซลเซียส ในช่วง 35 - 55

ยางบิวทาไดอีน (กรณีนีที่มี ซีส-1,4 มาก) ที่ผ่านการคงรูปแล้วมีความต้านแรงดึง ต่ำกว่ายางธรรมชาติหรือยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ดังนั้นจึงนิยม ผสมกับยางธรรมชาติหรือยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน เพื่อช่วยเพิ่มสมบัติ ต่าง ๆ ยางผสมที่ได้จะ มีความต้านทาน ต่อการสึกหรอสูง ต้านทานต่อการหักงอที่อุณหภูมิต่ำ ได้ดีขึ้น สามารถกระดอนได้สูง ความร้อนสะสม และการแตก เป็นร่อง (groove cracking) ลดลง รวมทั้งสามารถช่วยยืดอายุการใช้งานได้อีกด้วย

ยางบิวทาไดอีนกว่า 90% ใช้ในอุตสาหกรรมยางล้อ (tyres) ในส่วนของดอกยาง (tread compound) เพื่อปรับสมบัติด้านการต้านทาน ต่อการสึกหรอ นอกจากนี้ยังใช้ผลิต ผลิตภัณฑ์ประเภทพื้นรองเท้า ยางสายพานลำเลียง ยางกันกระแทก ยางหุ้มลูกกิ้ง สายพานส่ง กำลังแผ่นยางรองรางรถไฟ ยางกันสะเทือน เป็นต้น

2.3 การคงรูปหรือการวัลคาไนซ์ยาง

การทำให้ยางคงรูปหรือ การวัลคาไนซ์ ยางเป็นปฏิกิริยาเคมีที่ส่งผลทำให้เกิดการ เชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของยาง ทำให้ยางมีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปดังนี้

- 1) โครงสร้างของยางจากเส้นตรง เปลี่ยนเป็นร่างแหหรือเป็นแบบ 3 มิติ โดยการ เชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลทำให้ยางเปลี่ยนจากวัสดุพลาสติกไปเป็นวัสดุอีลาสติกสูงขึ้น
- 2) สมบัติทางกายภาพ เช่น ความต้านแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และ ความต้านต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น
- 3) การละลายในสารละลายลดน้อยลง
- 4) มีความทนทานต่อความร้อน และแสงเพิ่มขึ้น ทำให้สามารถใช้งานได้ในช่วง อุณหภูมิที่กว้างมากขึ้น

โดยการคงรูปส่วนใหญ่เกิดขึ้นจากการเติมสารทำให้ยางคงรูปหรือเรียกว่า สารวัลคาไนซ์ ลงไปในยาง สารคงรูปยางมีอยู่ 3 ประเภท คือ กำมะถันและธาตุที่คล้ายกำมะถัน สารที่ให้กำมะถัน (sulfur donor) และสารอื่น ๆ ที่ไม่ใช่กำมะถัน

สำหรับยางที่ไม่อิมตัวเช่น ยางธรรมชาติ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ยางไนไตรล์ ประมาณ 90 % ของการคงรูปนิยมใช้กำมะถันเป็นสารคงรูปมากที่สุด ดังนั้นจึงขอกล่าวถึงระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถัน เท่านั้น

2.3.1 การคงรูปยางด้วยกำมะถัน

การคงรูปยางด้วยกำมะถันเกิดขึ้นเนื่องจากการแทรกตัวของกำมะถันอะตอมระหว่างสายโซ่ของยางแล้วสร้างเป็นสะพานเชื่อมกำมะถันขึ้น ซึ่งกำมะถันที่สามารถใช้ในการคงรูป ประกอบไปด้วย 3 กลุ่มหลักดังนี้

ก. α - sulfur หรือ rhombic sulfur: โดยที่ 96 องศาเซลเซียส α - sulfur จะเปลี่ยนรูปไปเป็น β - sulfur

ข. β - sulfur หรือ monoclinic sulfur

ค. γ - sulfur หรือ plastic sulfur: เป็นกำมะถันอสัณฐานซึ่งไม่ละลายในยาง ทำได้โดยการนำกำมะถันมาทำให้ร้อนจนเหลว แล้วเทในน้ำเย็นทันที

กำมะถันที่ใช้ในยางต้องเป็นกำมะถันที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ซึ่งอนุภาคขนาดเล็กทำให้กำมะถันกระจายตัวในยางได้ทั่วถึง สำหรับการละลายของกำมะถันในยางขึ้นกับชนิดของยาง โดยส่วนใหญ่แล้วกำมะถันละลายในยางได้ประมาณ 0.8 ส่วนต่อยาง 100 ส่วน และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นกำมะถันจะละลายได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อตั้งทิ้งไว้ กำมะถันที่เป็นส่วนเกินจะตกผลึกออกมาที่ผิวยาง เรียกว่า การบลูม (blooming) หรือ การที่กำมะถันเกิดการแยกตัวมาอยู่ที่ผิวยางที่ยังไม่คงรูป ทางแก้ไข คือ

- 1) ผสมกำมะถันเข้าไปในยางที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเท่าที่จะทำได้
- 2) อาจใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายแทนกำมะถันธรรมดาซึ่งเป็นแบบชนิดละลาย อย่างไรก็ตาม กำมะถันไม่ละลายจะไม่คงตัวคือ เมื่อตั้งทิ้งไว้นานจะเปลี่ยนเป็นกำมะถันชนิดละลายอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิสูงจะเปลี่ยนเป็นกำมะถันชนิดละลายได้ภายในเวลา 10 – 20 นาที ซึ่งการเก็บรักษากำมะถันชนิดไม่ละลายต้องเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อป้องกันไม่ให้อำมะถันเปลี่ยนรูป
- 3) อาจใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายปนกับชนิดละลาย เช่น การใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายประมาณ 70 % ของปริมาณทั้งหมด จะลดการตกผลึกของกำมะถันที่ผิวยางได้ การใส่กำมะถันลงในยางจะใส่หลังสุดในจำนวนสารเคมีทั้งหมด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการคงรูปก่อนกำหนด (scorch)

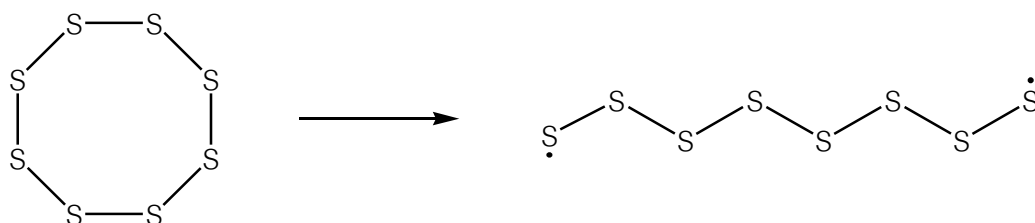
ข้อดีของกำมะถัน

1. กำมะถันมีราคาค่อนข้างถูก ทำให้ต้นทุนต่ำ
2. กระจายตัวในยางได้ง่าย
3. ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ
4. มีผลโดยตรงต่อสารเร่งการคงรูป จึงเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดการคงรูป

ข้อเสียของกำมะถัน

1. มีแนวโน้มทำให้เกิดการแยกตัวของกำมะถันมาอยู่ที่ผิวยาง
2. มีการติดสีของซัลไฟด์
3. เมื่อนำยางที่ผสมกำมะถันไปอบจะมีความต้านทานต่อความร้อนไม่ดี
4. มีข้อจำกัดในการใช้ คือ ใช้ได้เฉพาะกับยางที่ไม่อิ่มตัว

สำหรับกำมะถันที่ใช้คงรูปยาง ในงานวิจัยครั้งนี้ เป็นกำมะถันชนิด rhombic ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.4 คือ มีโครงสร้างเป็นวง ประกอบด้วยกำมะถัน 8 อะตอม (S_8) มีลักษณะเป็นวงสี่เหลี่ยมและหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 112 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่ 444 องศาเซลเซียส ถ้าให้ความร้อนแก่กำมะถัน โครงสร้างที่เป็นวงจะแตกออกเป็นสาย นั่นคือ กำมะถันกำลังหลอมเหลว



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของกำมะถัน rhombic [9]

โดยทั่วไปแล้วปริมาณของกำมะถันที่นิยมใช้จะอยู่ในช่วง 1 – 3 phr แต่มักไม่เกิน 2.5 phr (ในงานวิจัยนี้อาจจะพบการใช้กำมะถันมากกว่า 2.5 phr ทั้งนี้เนื่องจากต้องการศึกษาผลของปริมาณการเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกลของยางคงรูป) เนื่องจากที่ปริมาณกำมะถัน 2.5 phr ทำใหยางมีค่าความต้านแรงดึงสูงที่สุด หากต้องการยางที่มีมอดุลัสต่ำ เช่น ลูกโป่งจะใช้กำมะถันน้อยลง หรือถ้าต้องการยางที่มีมอดุลัสสูง จะใช้กำมะถันมากขึ้น ผลของปริมาณของกำมะถันที่ใช้ต่อลักษณะของยาง แสดงในตารางที่ 2.1

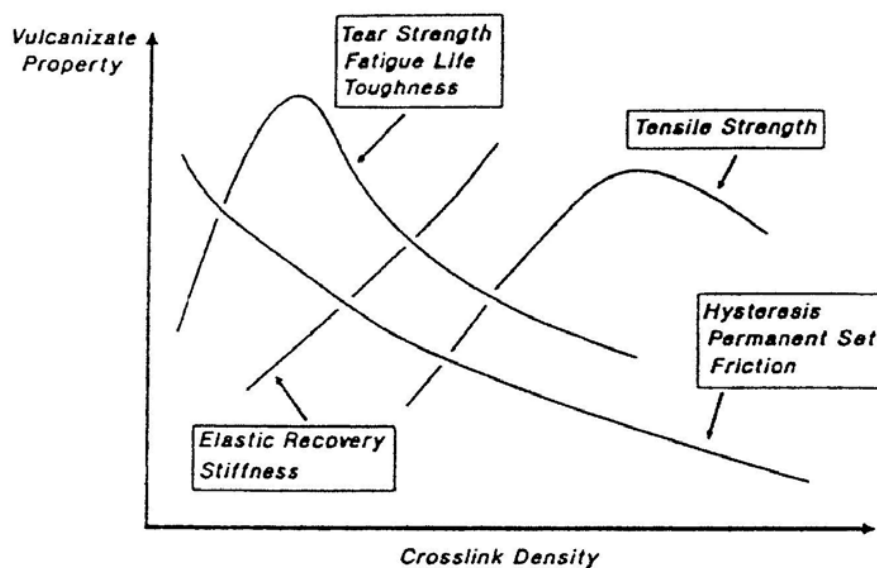
ตารางที่ 2.1 ผลของปริมาณกำมะถันที่ใช้ต่อลักษณะของยาง [9]

ปริมาณกำมะถัน (phr)	ลักษณะของยาง
0 - 5	ยางมีสภาพยืดหยุ่น
5 - 15	ยางมีลักษณะยึดได้เล็กน้อย คล้ายหนัง (leather like)
> 15	ทำให้ยางมีความแข็งมาก เรียกว่า Ebonite

นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อยาง มีปริมาณการเชื่อมขวาง ที่แตกต่างกันก็จะส่งผลต่อสมบัติของยางคงรูปที่แตกต่างกันด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.5

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น [9]

สมบัติ	การเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเชื่อมขวาง
ความแข็ง (modulus)	เพิ่มขึ้น
การยืดออกจนขาด (elongation)	เพิ่มขึ้น
การกระดอน (rebound resilience)	เพิ่มขึ้น
การบวมเนื่องจากสารละลาย (swelling)	ลดลง
ความต้านทานต่อการสึกหรอ (resistance to abrasion)	เพิ่มขึ้น
ความต้านแรงดึงและความต้านต่อการฉีกขาด (tensile and tear strength)	เพิ่มขึ้น, แล้วลดลง



รูปที่ 2.5 สมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปริมาณของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น [9]

2.3.2 สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปยาง (Accelerator)

ก่อนที่จะมีการค้นพบสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปของยางนั้น ชาลส์ กู๊ดเยียร์ [10] ได้ค้นพบวิธีการคงรูปของยางธรรมชาติ โดยใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียว ซึ่งต้องใช้กำมะถันในปริมาณมากและการคงรูปต้องใช้เวลานานที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ยางที่ได้มีสีคล้ำ และเมื่อทิ้งไว้จะเกิดการซีมของกำมะถันออกมาที่ผิว ต่อมาได้มีการค้นพบสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป และนำมาใช้ร่วมกับกำมะถันในการคงรูปยาง ซึ่งสารเร่งนี้ช่วยลดเวลา ลดอุณหภูมิ และลดปริมาณกำมะถันที่ใช้ในการคงรูปลง นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์อีกด้วย [11]

สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปที่ดีควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. สามารถทำให้ยางคงรูปได้เร็ว
2. มีความว่องไวในการเร่งให้เกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลยางสูง
3. ละลายได้ดีในยาง
4. มีความปลอดภัยในกระบวนการผลิต
5. สามารถเก็บรักษาได้นานโดยไม่เสื่อมสภาพ
6. ใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง
7. เข้ากันได้ดีกับสารเคมีอื่น ๆ ที่ใส่เข้าไปในยาง
8. ไม่เป็นอันตรายต่อผู้ใช้
9. ไม่ทำให้เกิดผลเสียต่อสมบัติอื่น

สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางมีอยู่ด้วยกันมากมายหลายชนิดแต่สามารถแบ่งออกเป็น 4 ประเภท ตามความเร็วในการเร่งให้ยางเกิดการคงรูป ดังนี้

1. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาช้า (slow accelerator) ได้แก่ อะซีลีน เมื่อทำการคงรูปยางธรรมชาติ ใช้เวลา 90 ถึง 120 นาที

2. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาปานกลาง (moderately fast accelerator) ได้แก่ ไดเฟนิลกัวนิดีน เฮกซะเมธิลีนเตตระมีน ใช้เวลาในการคงรูปประมาณ 60 นาที

3. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาเร็ว (fast accelerator) ได้แก่ เมอร์แคปโทเบนโซไทอาโซล (MBTS) เบนโซไทอะโซลไดซัลไฟด์ ใช้เวลาในการคงรูปประมาณ 30 นาที

4. สารเร่งที่มี ปฏิกิริยา เร็วมาก (ultra accelerator) ได้แก่ ไทยูแรม ไดไทโอคาร์บาเมต แซนเทต โดยสารกลุ่มนี้จะใช้เวลาในการคงรูปน้อยกว่า 30 นาที

เมื่อมีการใช้ยางสังเคราะห์มากขึ้น สารเร่งที่มีการคงรูปที่จัดว่าเร็วหรือเร็วมากในยางธรรมชาติอาจกลายเป็นสารเร่งที่ช้าสำหรับยางสังเคราะห์ จึงมีการจัดประเภทของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป โดยพิจารณาตามลักษณะโครงสร้างทางเคมีของสารเร่งนั้น ๆ สามารถแบ่งได้เป็น 7 ประเภท คือ

1. กัวนิดีน (guanidines)
2. อัลดีไฮด์ – อะมีน (aldehyde – amine)
3. ซัลฟีนามาไมด์ (sulphenamide)
4. ไทอาโซล (thiazole)
5. ไทยูแรม (thiurams)
6. ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamates)
7. แซนเทต (xanthates)

สามารถเรียงลำดับความว่องไวจากช้าไปเร็ว ได้ดังนี้ 1>2>3>4>5>6>7 โดยรูปที่

2.6 แสดงอิทธิพลของสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปของยาง จะเห็นได้ว่า

กลุ่มไดไทโอคาร์บาเมต เป็นสารเร่งที่เกิดการคงรูปก่อนกำหนด และเกิดการคงรูปได้เร็วที่สุด

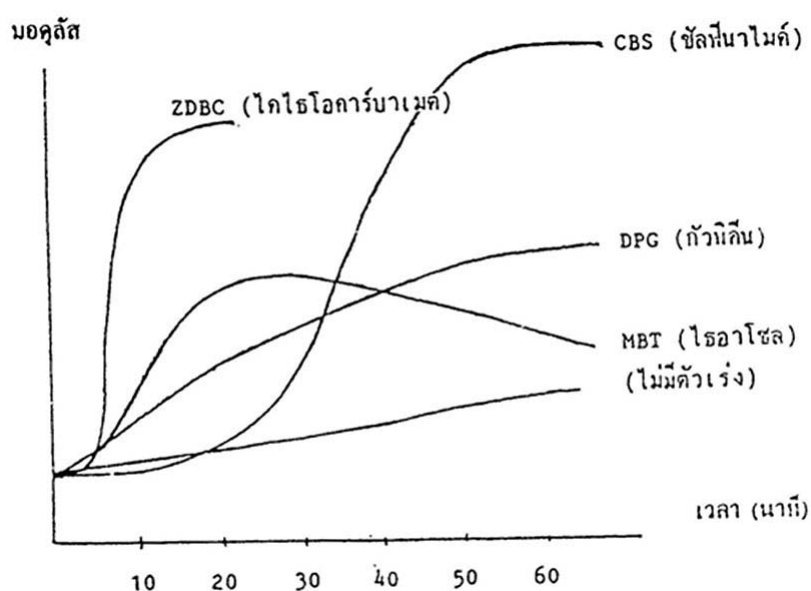
กลุ่มกัวนิดีน เกิดการคงรูปก่อนกำหนดเร็วมาก แต่เกิดการคงรูปช้า

กลุ่มไทอาโซล เกิดการคงรูปก่อนกำหนดช้ากว่ากลุ่มกัวนิดีน แต่เกิดการคงรูปได้เร็วกว่า

กลุ่มซัลฟีนามาไมด์ เกิดการคงรูปก่อนกำหนดช้าที่สุด และเมื่อถึงเวลาคงรูป มอดุลัสจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมยางรถยนต์

สำหรับการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบ ดังนี้

1. ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปเพียงชนิดเดียว (primary accelerator) ก็เพียงพอที่จะคงรูปร่างได้ตามเวลาที่ต้องการ
2. ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ประกอบด้วย
 - สารชนิดที่ใช้ในปริมาณมาก เรียกว่า ตัวเร่งปฐมภูมิ (primary accelerator)
 - สารชนิดที่ใช้ในปริมาณน้อย เรียกว่า ตัวเร่งทุติยภูมิ (secondary accelerator)
3. ระบบการใช้สารเร่งที่มีปฏิกิริยาช้า (delayed action accelerator) ซึ่งจะไม่เกิดปฏิกิริยาก่อนการคงรูป จึงเป็นการป้องกันปัญหาการเกิดการคงรูปก่อนกำหนด



รูปที่ 2.6 อิทธิพลของชนิดของสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปร่าง [8]

สำหรับการทำงานของสารเร่งสามารถถูกกระตุ้นได้โดยการใช้สารเร่ง ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. การกระตุ้นสารเร่งที่คงรูปช้าโดยการใช้สารเร่งที่คงรูปได้เร็วกว่า เช่น การกระตุ้นสารเร่งพวกไทอาโซลและซัลฟีนามิค ด้วยไฮยูแรม และ ไดไฮโดรคาร์บาเมต การกระตุ้นเช่นนี้การคงรูปจะเร็วที่สุดอย่างมากก็เท่ากับไฮยูแรม หรือไดไฮโดรคาร์บาเมตเท่านั้น
2. การกระตุ้นโดยใช้สารเร่งที่คงรูปช้ากว่า เช่น ไฮยูแรมหรือไดไฮโดรคาร์บาเมต กระตุ้นโดยใช้กำมะถัน ซึ่งสารเร่งรวมนี้จะเร็วกว่าสารเร่งเดิมทั้งสอง การกระตุ้นแบบนี้ เรียกว่า synergism ซึ่งเป็นการเสริมซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น กลุ่มไทอาโซลกับกำมะถัน ไดเบนโซไทอะ

โซลไดซัลไฟด์เมอร์แคปโทเบนโซไทอาโซล (MBTS) กับไดเฟนิลทวินดีน (DPG) และ เตตระเมทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (TMTD) กับ 2-เมอร์แคปโทเบนโซไทเอโซล (MBT) (ซึ่งจะทำให้มอดุลัสสูงกว่าการใช้สารเร่งเดี่ยว ๆ)

2.3.3 สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูป (Activator)

สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปเป็นสารที่ช่วยเร่งอัตราการคงรูปของยางให้เร็วขึ้น โดยทำให้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพมาก ยิ่งขึ้น ซึ่งสารกระตุ้นนี้เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป สารกระตุ้นมีสมบัติที่สำคัญคือ เมื่อใส่เข้าไปในยางปริมาณเล็กน้อย ทำให้ยางมีมอดุลัสสูงขึ้น ช่วยไม่ให้สารประกอบยางติดกับลูกกลิ้งที่ใช้ในการบดผสมยาง ช่วยในการกระจายตัวของสารเคมีในเนื้อยาง และในบางครั้งอาจไม่มีปฏิกิริยาการคงรูปเกิดขึ้นถ้าไม่มีสารกระตุ้น สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มหลัก ๆ ได้ดังนี้

1. พวกอนินทรีย์ ส่วนใหญ่เป็นพวกโลหะออกไซด์ ได้แก่

- ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO)
- แคดเมียมออกไซด์ (cadmium oxide, CdO)
- แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide, CaO)
- แมกนีเซียมออกไซด์ (magnesium oxide, MgO)

ลำดับความว่องไวในการช่วยให้เกิดปฏิกิริยา การคงรูปมีดังนี้ $ZnO > CdO > CaO > MgO$ สำหรับในอุตสาหกรรมยางแล้วส่วนใหญ่นิยมใช้ซิงค์ออกไซด์ อย่างไรก็ตามซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่มีราคาค่อนข้างแพง โดยมากมักใช้ซิงค์ออกไซด์ประมาณ 3 – 5 phr ถ้าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็ก สามารถลดปริมาณการใช้เหลือเพียง 1 phr ทำให้ได้ยางที่มีมอดุลัสสูง และยางมีลักษณะโปร่งใส

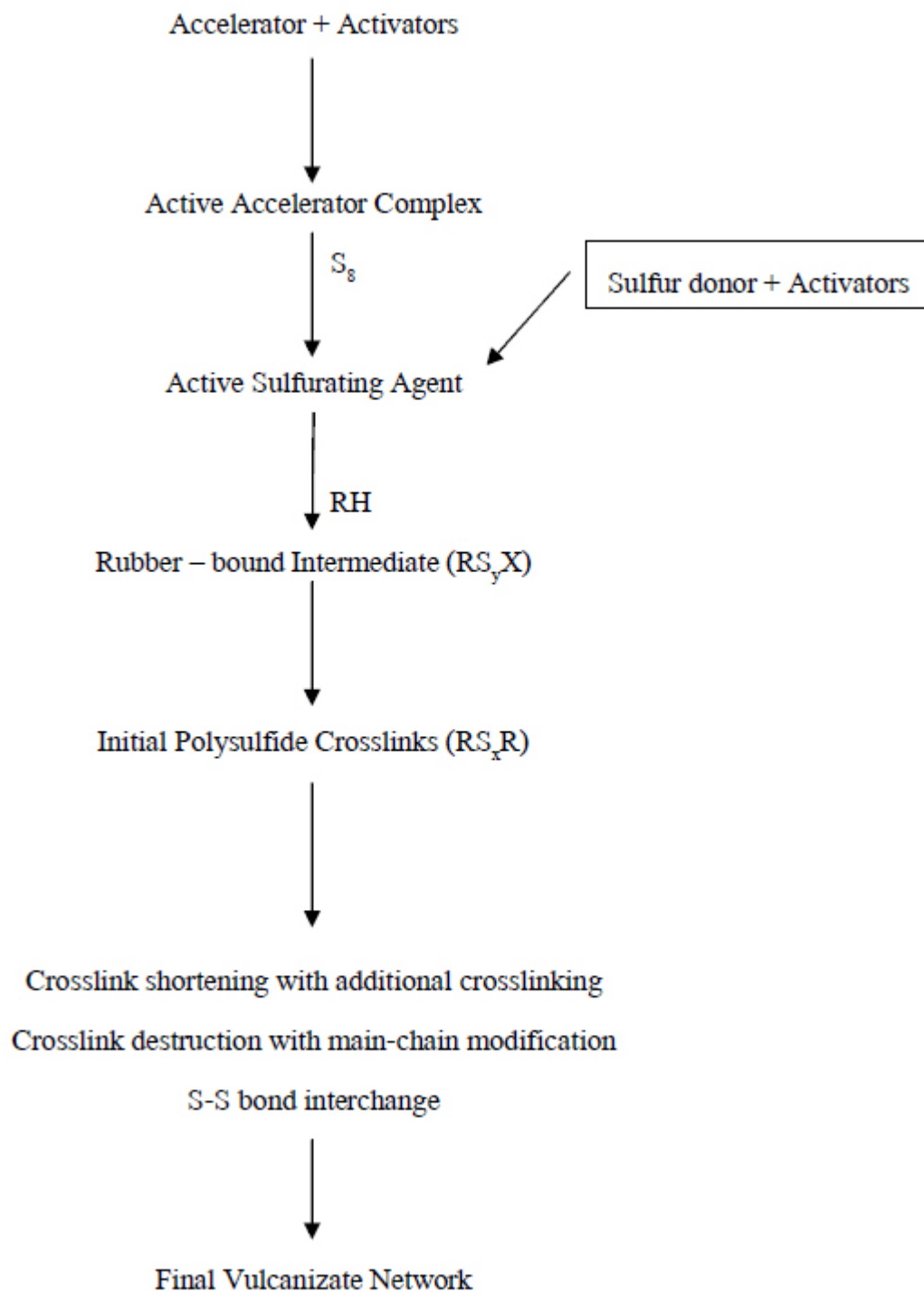
ซิงค์ออกไซด์สามารถจัดเกรดได้ตามความบริสุทธิ์ เนื่องจาก โดยปกติแล้วซิงค์ออกไซด์มีตะกั่วเจือปนอยู่ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ยางมีสีคล้ำ จึงแบ่งซิงค์ออกไซด์ได้เป็น 2 ชนิด คือ white seal และ red seal โดย white seal มีตะกั่วอยู่ในปริมาณน้อย มักใช้ในยางสีขาว หรือสีสดใส ส่วน red seal จะมีตะกั่วอยู่ในปริมาณมาก และนิยมใช้ในยางสีดำ นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์บางชนิดที่มีอนุภาคเล็ก และปนอยู่กับออกไซด์ของโลหะอื่น เรียกว่า active zinc oxide สามารถใช้ในยางได้ โดยใส่ในปริมาณน้อย ทำให้ยางใสและมีสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ มอดุลัส ความต้านต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอ ดีขึ้น

2. พวกอินทรีย์ ที่สำคัญคือ กรดไขมัน ได้แก่ กรดสเตียริก (stearic acid) กรดปาล์มมิติก (palmitic acid) เป็นต้น กรดไขมันเป็นสารที่จำเป็นในการใช้เป็นสารเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาการคงรูปสำหรับสารเร่งปฏิกิริยาบางตัวโดยเฉพาะพวกไทอาโซล โดยทั่วไปกรดไขมันที่มีความเป็นกรดสูงมีโมเลกุลยาวเป็นกรดไขมันที่มีประสิทธิภาพสูง สำหรับพวกที่มีจุดหลอมเหลวต่ำทำให้ยางอ่อนตัว และพวกที่มีความอิมตัวต่ำทำให้สมบัติของยางหลังการบ่มเร่งดีขึ้น เช่น สมบัติความต้านทานต่อรอยแตกเนื่องจากการหักงอ เป็นต้น

กรดไขมันที่นิยมใช้เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปมากที่สุด คือ กรดสเตียริก ปริมาณที่ใช้ในยางขึ้นกับชนิดของยาง โดยทั่วไปการผสมสารเคมีกับยางธรรมชาติจะใส่กรดสเตียริก 1 – 3 phr

2.3.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปยางด้วยกำมะถัน

ปฏิกิริยาการคงรูปจะเริ่มจากสารกระตุ้นและสารเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากันเป็นสารประกอบเชิงซ้อนก่อน (actual accelerator) จากนั้นสารกระตุ้นหรือสารเร่งปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับกำมะถันเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของกำมะถันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active sulfuring agent) และกำมะถันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลของยางข้างเดี่ยวก่อน (rubber-bound intermediate) และจะเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลของยางอีกข้างหนึ่งซึ่งเป็นการเริ่มต้นของการเกิดการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลไฟด์ (initial polysulfide crosslink) และจะเกิดการแตกออก (desulfuration) และการสลายตัวด้วยความร้อนของสายโซ่กำมะถันทำให้เกิดความยาวของสายโซ่ของกำมะถันที่สั้นลงและเริ่มเกิดการเชื่อมขวางในรูปแบบต่าง ๆ ในยางคงรูป นอกจากนี้การสลายตัวด้วยความร้อนยังสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเป็นวงกำมะถันเดี่ยว หรือวงกำมะถันคู่ (cyclic mono- or disulfide) ได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.7 [2,12-16]



เมื่อ R = Rubber chain

H = Allylic proton

X = Accelerator residue

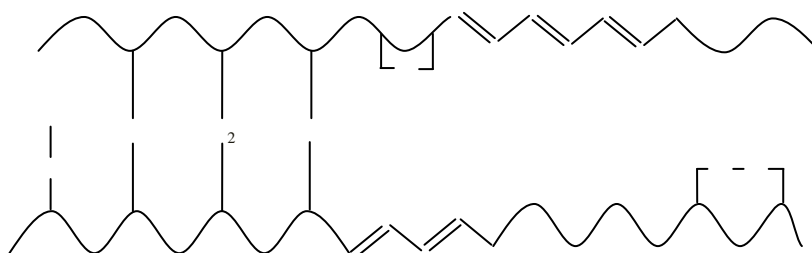
รูปที่ 2.7 ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันที่มีสารเร่งและสารกระตุ้น
รวมอยู่ด้วย [17]

2.3.5 ลักษณะโครงสร้างการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันและสมบัติต่าง ๆ

ลักษณะการเกิดการเชื่อมขวางภายในแบบต่าง ๆ จะขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ชนิดของสารคงรูป
2. อัตราส่วนระหว่างสารคงรูปและสารเร่ง
3. ระยะเวลาที่ใช้ในการคงรูป

โดยลักษณะโครงสร้างการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นในยางเมื่อใช้กำมะถันเป็นสารคงรูป ร่วมกับสารเร่งแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างที่สามารถเกิดขึ้นจากการคงรูปยางด้วยกำมะถันและสารเร่ง

$$(x \geq 3, y \geq 1, Ac = \text{สารเร่ง})$$

โดยทั่วไปแล้ว จะพบว่า ยางคงรูปที่เกิดจากการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิก (กำมะถันในสะพานเชื่อม ≥ 3 อะตอม) สามารถเตรียมได้จากสูตรยางที่มีอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งสูง (อยู่ในช่วง 10 ถึง 1.5) เรียกว่าระบบการคงรูปแบบดั้งเดิมหรือระบบการคงรูปประสิทธิภาพต่ำ (Conventional vulcanization system, CV) ซึ่งการคงรูปในระบบนี้เชื่อกันว่า จะทำให้ได้การเชื่อมขวางภายในในลักษณะ พอลิซัลฟิดิกสูง ซึ่ง จะให้สมบัติ ความต้านแรงดึงที่สูงกว่ายางคงรูปที่ประกอบไปด้วยการเชื่อมขวางภายในในลักษณะมอนอหรือไดซัลฟิดิก ที่สามารถเตรียมได้จากสูตรยางที่มีอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่ำ (อยู่ในช่วง 0.4 ถึง 0.08) หรือที่เรียกว่าระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ สูง (Efficient vulcanization system, EV) อย่างไรก็ตาม การเชื่อมขวางภายในในลักษณะมอนอหรือไดซัลฟิดิก ยังมีสมบัติด้านความแข็งแรงที่ดีกว่ายางคงรูปที่เกิดจากการเชื่อมขวางภายในแบบคาร์บอนอะตอมต่อกับคาร์บอนอะตอมของสายโซ่ข้างเคียง (เมื่อใช้สารเปอร์ออกไซด์ในการคงรูปแทนที่กำมะถัน) เมื่อพิจารณาถึงความแข็งแรงของตัวสะพานเชื่อมขวางแบบต่าง ๆ พบว่าความแข็งแรงของสะพานเชื่อมสามารถพิจารณาได้จากพลังงานพันธะ ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 พลังงานพันธะของรูปแบบการเชื่อมขวางในยางคงรูปแบบต่าง ๆ [1]

รูปแบบพันธะ	พลังงานพันธะ (kcal/mol)
-C-S _x -C-	< 64
-C-S ₂ -C-	~ 64
-C-S-C-	> 68
-C-C-	84

นอกจากนี้ยังพบ ว่าการที่ยางคงรูปที่มีการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกหรือการเชื่อมขวางที่เกิดจากสะพานเชื่อมที่มีพลังงานพันธะต่ำให้ค่าสมบัติเชิงกลหรือความแข็งแรงที่สูงกว่าการเชื่อมขวางแบบอื่น ๆ [1] ทั้งนี้สามารถอธิบายได้จากกระบวนการแตกสลายของพันธะที่ไม่แข็งแรง สะพานเชื่อมแบบพอลิซัลฟิดิกหรือสะพานเชื่อมที่มีพลังงานพันธะต่ำเมื่อได้รับแรงจะเกิดการขาดได้ง่าย เมื่อสะพานเชื่อมขาดจะทำให้เกิดการกระจายแรงหรือความเค้นที่ได้รับสู่สายโซ่หรือโมเลกุลข้างเคียงได้ นอกจากนี้แล้วพันธะที่เกิดการแตกสลายไปของพอลิซัลฟิดิกยังสามารถกลับมารวมกันได้อีก ทำให้ยางมีจำนวนการเชื่อมขวางเท่าเดิมแต่มีความเครียดภายในที่ลดลง สำหรับสะพานเชื่อมที่มีความแข็งแรงสูงจะไม่สามารถเกิดกลไกข้างต้นได้ ดังนั้นการเชื่อมขวางแบบ -C-C- จะให้ยางคงรูปที่มีค่าความแข็งแรงที่ต่ำที่สุด ถึงแม้ว่าสะพานเชื่อมแบบพอลิซัลฟิดิกจะให้ยางที่มีสมบัติเชิงกลดีแต่กลับพบว่าเมื่อเสถียรภาพต่อความร้อนต่ำ ในขณะที่ยางที่มีสะพานเชื่อมแบบมอนอหรือไดซัลฟิดิก จะให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่า แต่ยางจะมีเสถียรภาพต่อความร้อนได้ดีกว่า สำหรับยางคงรูปที่ประกอบไปด้วยการเชื่อมขวางในแบบต่าง ๆ จะให้สมบัติที่แตกต่างกันไปดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติของยางที่มีการเชื่อมขวางต่างกัน [1]

การเชื่อมขวางแบบ C-C, C-S-C และ C-S ₂ -C	การเชื่อมขวางแบบ C-S _x -C
<ul style="list-style-type: none"> ● การเปลี่ยนรูปไม่คืนตัวต่ำ ● การยุบอยู่ตัวต่ำ ● ความร้อนสะสมต่ำ ● ความคงตัวต่อความร้อนสูง ● ด้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาควบรูปย้อนกลับสูง 	<ul style="list-style-type: none"> ● ความต้านต่อแรงดึงสูง ● ความแข็งตัว (ของยางธรรมชาติ) สูง ● การแตกหักเนื่องจากความล้าต่ำ ● ด้านทานต่อการเกิดปฏิกิริยาควบรูปย้อนกลับต่ำ

ถึงแม้ว่าข้อความข้างต้นจะเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางและใช้เป็นแนวทางในการออกสูตรยางให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ แต่ก็ยังคงเป็นที่ถกเถียงกันถึงความสัมพันธ์ที่แท้จริง

2.3.6 การวัดระดับการคงรูปของยาง

ในสมัยก่อนการตรวจสอบหาเวลา สำหรับคงรูปยางสามารถทำได้ โดยการนำยางคอมพาวนด์ไปทำให้ร้อนภายในหลอดทดลองที่บรรจุลิเซอริน แล้วใช้แท่งแก้วหรือโลหะกดลงไปที่ยางนั้นในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ๆ ให้สังเกตการแข็งตัวของยาง โดยวิธีการนี้ทำให้ทราบถึงเวลาที่ยางเริ่มคงรูปและเวลาที่ต้องใช้สำหรับการคงรูปยางโดยประมาณได้

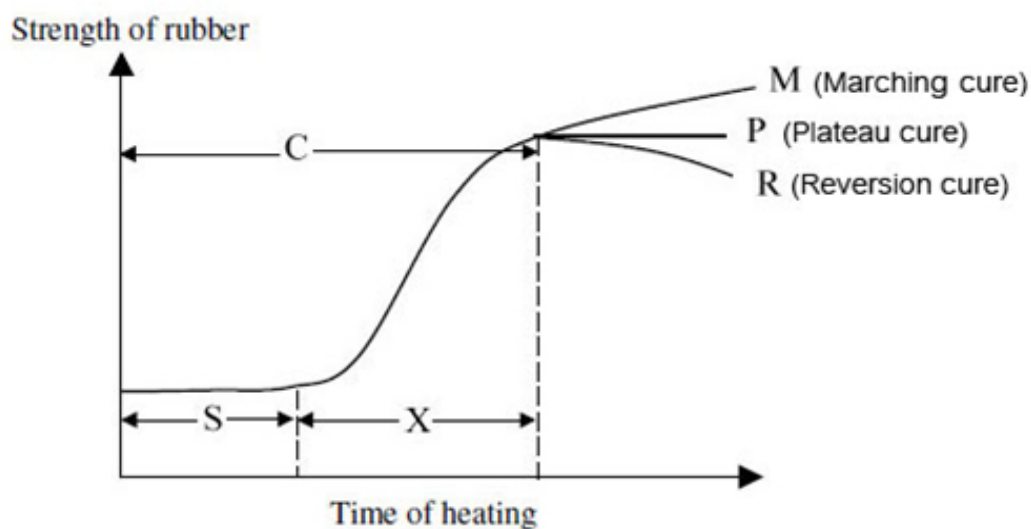
ในปัจจุบันเครื่องหาอุณหภูมิและเวลาคงรูปของยางที่นิยมใช้งานมีอยู่ 2 แบบ คือ **แบบที่ 1** Oscillating Disk Rheometer (ODR) อาศัยการหมุนของ rotor เป็นส่วนสำคัญในการทำงาน

แบบที่ 2 Moving Die Rheometer (MDR) ไม่มี rotor แต่ใช้การเคลื่อนไหวของหัวดายเป็นหลักในการทำงาน

การวัดระดับการคงรูปของยางจะเริ่มจาก นำยางคอมพาวนด์มาทำให้ร้อนบนหัวดายในเครื่องทดสอบ สารวัลคาไนซ์ที่อยู่ในยางก็เริ่มต้น ทำปฏิกิริยา เช่น อาจเกิดการแตกตัวหรืออาจจะทำปฏิกิริยากันเอง ในตอนเริ่มต้นนี้จะใช้ระยะเวลาหนึ่งซึ่งอาจจะช้าหรือเร็วขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและชนิดของสารเคมีที่ใช้ โดยทั่วไปถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นระยะเวลาดังกล่าวก็จะสั้นลง ระยะเวลาดังกล่าวนี้เป็นช่วงเวลาที่เริ่มต้นก่อนที่สารเคมีจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับยาง ช่วงระยะเวลาดังกล่าวมีชื่อเรียกว่า "induction time" แล้วในเวลาต่อมาสารเคมีก็จะทำปฏิกิริยากับยางก่อให้เกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุล ทำให้มอดุลัสของยางสูงขึ้นและยางแข็งขึ้น ระยะเวลาที่ยางเกิดการแข็งตัวจนเห็นได้ชัดเรียกกันว่า "scorch time" เมื่อยางเกิดการ scorch (t_{s2}) แล้วยางจะแปรรูปได้ยากขึ้น ขณะที่เกิดการ scorch นี้เรียกกันว่ายางเริ่ม "สุก"

เมื่อสารเคมีทำปฏิกิริยากับยางต่อไป ยางก็จะแข็งขึ้นเรื่อย ๆ จนกระทั่งสารเคมีกระทำกับยางจนหมด ยางก็จะแข็งสูงสุด ระยะเวลาที่ใช้เพื่อให้ยางทำปฏิกิริยากับสารเคมีจนหมดเรียกว่า "100% vulcanization time" หรือ "100% cure time" แต่ในทางปฏิบัติจริงนั้นพบว่า 100% cure time นานเกินไป และอาจจะทำให้สมบัติทางฟิสิกส์ด้านอื่นของยางด้อยลงไปอีกด้วย ดังนั้นการวัลคาไนซ์ยางจึงมักจะกระทำที่ยางมีมอดุลัสสูงขึ้นเพียง 90% หรือ 95% ของมอดุลัสที่จะขึ้นสูงสุด ระยะเวลาดังกล่าวจะถือเป็น 90% cure time (t_{c90}) หรือ 95% cure time (t_{c95}) ตามลำดับ ระยะเวลาดังกล่าวอาจจะถือเป็น เวลาที่เหมาะสมสำหรับการคงรูปก็ได้ (optimum cure) หากยางได้รับความร้อนน้อยกว่าเวลาที่เหมาะสม (under cure) ก็จะทำให้เกิดการคงรูปไม่สมบูรณ์ซึ่งอาจจะเรียกว่ายางไม่สุก ซึ่งยางที่ได้จะมีสมบัติที่ดีเต็มที่ไม่ได้ ถ้ายางไม่สุกมาก ๆ ยาง

จะรักษารูปทรงไม่ได้เมื่อทำให้ยางเกิดการเปลี่ยนแปลงรูป จะเกิดการคืนตัวซ้ำหรือเปลี่ยนแปลงรูปถาวรได้ในทางตรงกันข้าม ถ้าหากปล่อยให้ยางรับความร้อนต่อไปอีกหลังจากที่ได้ผ่าน 100% cure time ไปแล้วนั้นหมายถึง การเกิด over cure (ยางสุกเกินไป) โมเลกุลของยางจะสลายตัว ส่งผลให้ยางนิ่มลง (ถ้ายางนั้นเป็นยางธรรมชาติ) เรียกว่าเกิดการ reversion หรือยางอาจจะแข็งขึ้นไปอีก (ถ้ายางนั้นเป็นยาง SBR ซึ่งจะพบในระดับการเชื่อมขวางต่ำ) เรียกว่า เกิด marching modulus ยางคอมพาวนด์บางชนิดเกิด reversion ได้ง่ายเรียกว่า ยางนั้นมีลักษณะเป็น peaky cure แต่ยางใดที่สามารถรักษามอดุลัสไม่ให้เกิดลงไปได้ถึงแม้ เวลาในการคงรูปจะ เกินกว่า 100% cure แล้วยางคอมพาวนด์นั้นจะเรียกว่าเป็นยางที่มี flat cure หรือ plateau cure [18] ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การเปลี่ยนแปลงสมบัติของยางคอมพาวนด์ เมื่อให้ความร้อนแก่ยาง [18]
(บุญธรรม นิธิอุทัย และปรีชา ป็องภัย, 2534)

จาก รูปที่ 2. 9 ซึ่ง แสดง ถึง ขั้นตอนของการเปลี่ยนแปลงมอดุลัสของยาง ระหว่างการให้ความร้อนแก่ยางนี้ โดย

S = ระยะเวลาการ scorch เป็นช่วงของ induction period

X = ระยะเวลาการเกิดการเชื่อมขวางจนถึงจุด optimum (t_{c90})

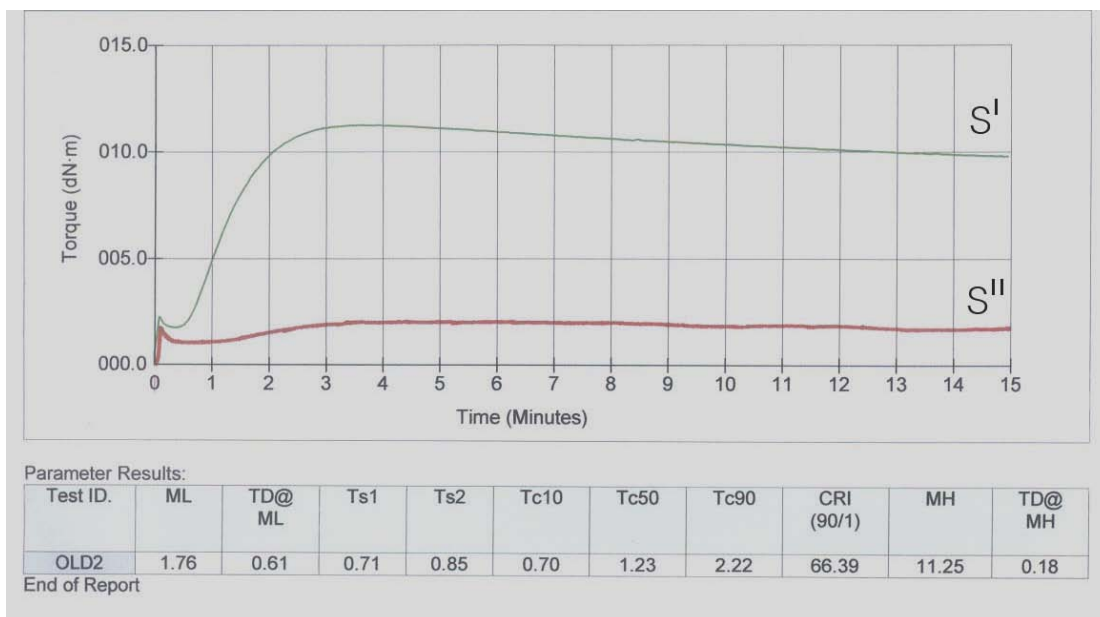
C = ระยะเวลาการวัดคาโนซ์จนถึงจุด optimum (t_{c90})

M = เส้นแสดง marching cure

P = เส้นแสดง plateau cure

R = เส้นแสดง reversion cure

โดยมากแล้วผลการวิเคราะห์เวลาในการคงรูปยางจากเครื่องหาเวลาคงรูปจะแสดงในรูปของกราฟดังรูปที่ 2.10 โดยกราฟในรูปที่ 2.10 ได้มาจากเครื่อง MDR



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงผลการหาเวลาในการคงรูปจากเครื่องหาเวลาคงรูปของยางแบบ MDR

โดย

S' = กราฟของทอร์คของความยืดหยุ่น (torque of elasticity) กับเวลา

S'' = กราฟของทอร์คของความหนืด (torque of viscosity) กับเวลา

ML = Lowest modulus of elasticity

= ค่าทอร์คที่ความยืดหยุ่นต่ำสุด (minimum torque of elasticity)

MH = Highest modulus of elasticity

= ค่าทอร์คที่ความยืดหยุ่นสูงสุด (maximum torque of elasticity)

TD @ ML = Tan delta at ML

= อัตราส่วนของ $\frac{\delta}{\epsilon}$ ที่ ML

TD @ MH = Tan delta at MH

= อัตราส่วนของ $\frac{\delta}{\epsilon}$ ที่ MH

t_{s1} = Scorch time 1

= เวลาที่ยางเริ่มเกิดปฏิกิริยาคงรูป จุดที่ 1

= เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 1 lbf.in จากจุดต่ำสุด

t_{s2}	= Scorch time 2 = เวลาที่ยางเริ่มเกิดปฏิกิริยาโครงสร้าง จุดที่ 2 = เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 2 lbf.in จากจุดต่ำสุด
t_{c10}	= เวลาที่ยางเกิดปฏิกิริยาโครงสร้างไป 10 % = เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเป็น $ML + 0.1(MH - ML)$
t_{c50}	= เวลาที่ยางเกิดปฏิกิริยาโครงสร้างไป 50 % = เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเป็น $ML + 0.5(MH - ML)$
t_{c90}	= เวลาที่ยางเกิดปฏิกิริยาโครงสร้างไป 90 % = เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเป็น $ML + 0.9(MH - ML)$
CRI	= ดัชนีอัตราเร็วในการโครงสร้าง (Cure Rate Index) = $100/(t_{c90} - t_{s1})$

2.4 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง (Rubber Manufacturing Process) [8]

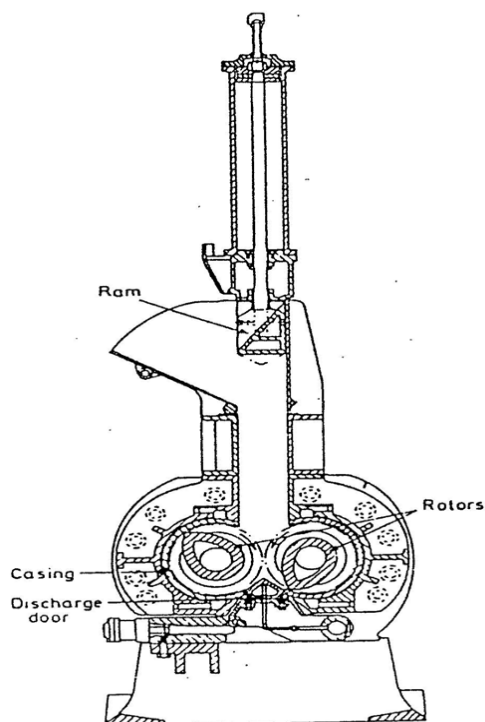
กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ คือ การบดผสมยางกับสารเคมี (mixing) การทำให้ยางมีรูปร่างต่าง ๆ (forming) และการทำให้ยางคงรูป (vulcanizing)

2.4.1 การบดผสมยางกับสารเคมี

การบดผสมยางกับสารเคมีจำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดยางเพื่อให้เกิดการผสมเข้ากันดีระหว่างยางกับสารเคมี แบ่งได้เป็น 2 ลักษณะตามชนิดของเครื่องผสม ดังนี้

ก) การบดผสมยางด้วยเครื่องผสมแบบปิด

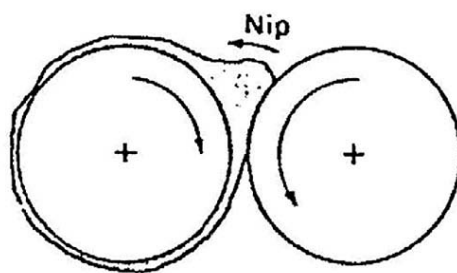
เครื่องผสมยางระบบปิด เป็นเครื่องผสมยางที่ใช้กันมากที่สุดในปัจจุบัน ดังรูปที่ 2.11 เครื่องผสมยางระบบปิดมีองค์ประกอบที่สำคัญ 4 ส่วน ได้แก่ ห้องผสม (chamber) ตัวบดผสม (rotor) ทำหน้าที่บดยางและคลุกเคล้ากับสารเคมี แท่งกด (ram) และระบบหล่อเย็น (cooling system) เครื่องผสมระบบปิดให้ประสิทธิภาพและความรวดเร็วในการผสมมากกว่าการใช้ two-roll mill สารเคมีไม่ฟุ้งกระจายในระหว่างการผสม ลดการสูญเสียสารเคมีเนื่องจากเป็นระบบปิด และลดการผิดพลาดเนื่องจากการใช้แรงงานคนในการผสม สามารถผสมยางกับสารเคมีได้ในปริมาณสูง เช่น 50 ถึง 100 กิโลกรัม



รูปที่ 2.11 ส่วนประกอบภายในของเครื่องผสมแบบปิดแบบ Banbury mixer [8]

ข) การบดผสมยางด้วยเครื่องบดผสมแบบเปิด

เครื่องบดผสมแบบเปิดนี้จะมีลักษณะเป็นแบบลูกกิ้ง ประกอบด้วยลูกกิ้ง 2 ลูก (two-roll mill) ที่มีขนาดเท่ากันวางในแนวนอน โดยแกนของลูกกิ้งขนานกัน ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 เครื่องบดผสมแบบสองลูกกิ้ง [8]

การบดยางเริ่มด้วยการใส่ชิ้นยางเข้าไปในช่องระหว่างสองลูกกิ้งที่กำลังหมุนอยู่ ปรับความกว้างของช่องเพื่อให้บีบยางขณะผ่าน ยางที่ผ่านช่องระหว่างสองลูกกิ้ง ในตอนแรกจะมียางร่วงตกลงบนถาดรองรับได้ลูกกิ้ง เมื่อบดยางต่อไป 3 ถึง 4 ครั้ง ยางจะเริ่มอ่อนนุ่มพอที่จะจับพันรอบลูกกิ้งได้ เมื่อยางเกาะพันรอบลูกกิ้งได้ในตอนแรกมีลักษณะไม่เรียบทั่วผิวลูกกิ้งคือ

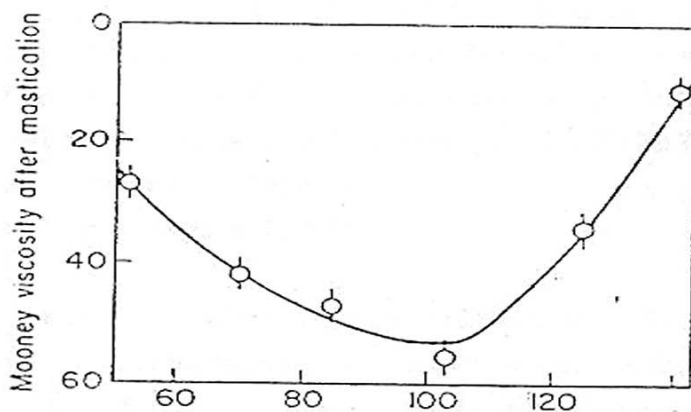
ยางที่พันรอบลูกกลิ้งมีช่องที่ขาดเป็นรูอยู่ทั่วไป เมื่อบิดต่อไปยางที่พันลูกกลิ้งเริ่มเรียบขึ้น จากนั้นค่อย ๆ ใส่สารเคมีเข้าไปผสมในเนื้อยาง ขณะเดียวกันจะมียางอยู่เหนือช่องว่างระหว่างลูกกลิ้ง และต้องให้ยางผ่านลูกกลิ้งซ้ำไปซ้ำมาหลายครั้ง เพื่อให้ ยางนิ่มและเกิดการรับสารเคมีได้ดี สามารถทำได้โดยใช้มีดตัดยาง (mill knife) ตัดยางที่พันอยู่บนลูกกลิ้งลูกหน้าไปตามยางประมาณ 3 ใน 4 ของความยาวลูกกลิ้ง ขณะเดียวกันใช้มืออีกข้างหนึ่งม้วนยางที่ถูกตัดเข้ามา โดยให้ม้วนยางยังคงทาบอยู่บนผิวลูกกลิ้งจนกว่ากองยางที่ยังค้างอยู่บนช่องระหว่างลูกกลิ้งใหม่ เมื่อยางพันรอบลูกกลิ้งอีกครั้งให้ตัดยางที่พันรอบลูกกลิ้งซ้ำขวางสลับกันจนสาร เคมีต่าง ๆ ผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับยาง

ขณะที่ยางถูกบิดนั้น ยางจะแผ่กระจายบนผิวลูกกลิ้งแต่แผ่ได้จำกัด เพราะมีแผ่นยึดอยู่บนหัวท้ายของลูกกลิ้ง (guides) ซึ่งแผ่นทั้งสองสามารถปรับให้เลื่อนเข้าออกได้ตามแนวยาวของลูกกลิ้ง นอกจากสองแผ่นนี้จะช่วยในการควบคุมปริมาณยางขณะบิดแล้ว ยังช่วยป้องกันไม่ให้ยางเปราะเปื้อนกับน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้กับเครื่องบิดผสมบริเวณส่วนปลายของลูกกลิ้งอีกด้วย การบิดยางกับสารเคมีอย่างมีประสิทธิภาพนั้น ลูกกลิ้งลูกหน้า จะหมุนช้ากว่าลูกกลิ้งลูกหลังแต่ถ้าต้องการรีดยางเป็นแผ่นเรียบลูกกลิ้งทั้งสองควรมีความเร็วเท่ากัน ความเร็วของลูกกลิ้งทั้งสองขึ้นกับวัตตูประสงค์ของการบิดผสม สำหรับการบิดผสมยางธรรมชาติกับสารเคมีนั้น อัตราส่วนความเร็วของทั้งสองลูกกลิ้ง คือ 1:1.25 (ลูกกลิ้งลูกหน้า : ลูกกลิ้งลูกหลัง) เครื่องบิดแบบสองลูกกลิ้งเป็นเครื่องบิดที่ทำให้เกิดความร้อนสูงขณะบิดยาง ดังนั้นเพื่อป้องกันไม่ให้อายุเกิดการคงรูปก่อนเวลาขณะบิดจึงต้องมีระบบการหล่อเย็นภายในลูกกลิ้งทำให้ลูกกลิ้งเย็น สำหรับลูกกลิ้งบิดยางต้องมีผิวหน้าแข็ง ทนทานต่อการใช้งาน โดยเฉพาะทนทานต่อเม็ดที่กดบนผิวลูกกลิ้งขณะบิด ดังนั้นลูกกลิ้งบิดผสมยางจึงต้องทำจากเหล็กหล่ออย่างดี และผิวหน้าต้องเรียบ

2.4.2 คุณภูมิการบิดยาง

คุณภูมิขณะบิดยางมีผลต่อประสิทธิภาพการบิดยางเป็นอย่างมาก รูปที่ 2.13 แสดงผลของคุณภูมิต่อประสิทธิภาพของการบิดยาง โดยสามารถพิจารณาประสิทธิภาพการบิดจากค่าความเหนียวของยางที่ลดลง กล่าวคือ ยางยังมีค่าความเหนียวลดลงมาก แสดงว่ามีประสิทธิภาพการบิดหรือการขาดของสายโซ่โมเลกุลของยาง มาก จากรูปที่ 2.13 จะพบว่าประสิทธิภาพการบิดยางมีมากในช่วงการบิดที่คุณภูมิต่ำและที่คุณภูมิสูง และ ณ ที่คุณภูมิประมาณ 115 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพการบิดจะต่ำที่สุด ประสิทธิภาพการบิดที่สูงในช่วงแรกของการบิดยาง (คุณภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส) เนื่องมาจากขณะนั้นยางยังมีน้ำหนักโมเลกุลมาก แรงกระทำของเครื่องบิดสามารถทำการดึงเชื่อนและฉีกโมเลกุลยางได้อย่างเต็มที่ หรืออาจกล่าวได้ว่าประสิทธิภาพหรือการขาดของสายโมเลกุลยางขณะการบิดที่คุณภูมิต่ำนั้น

เป็นเพราะการทำงานของเครื่องบด (mechanical rupture) เมื่ออุณหภูมิของการบดสูงขึ้น การฉีกขาดโมเลกุลด้วยเครื่องบดลดลงเพราะยางร้อนขึ้นโมเลกุลจะเคลื่อนที่ได้ง่ายทำให้ยางนิ่มมาก แรงกระทำของเครื่องบดต่อโมเลกุลยางจึงฉีกโมเลกุลยางได้ยาก แต่ ณ ที่อุณหภูมิยิ่งสูงมากขึ้น (มากกว่า 130 องศาเซลเซียส) โมเลกุลยางจะเสื่อมเพราะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งทำให้เกิดการฉีกขาดของสายโมเลกุล (chain scission) จึงทำให้การบดยางในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวทำให้เกิดการฉีกขาดได้เช่นเดียวกับที่อุณหภูมิต่ำ และเรียกปฏิกิริยานี้ว่า oxidative degradation จึงทำให้ในช่วงอุณหภูมิดังการมีประสิทธิภาพในการบดยางเพิ่มขึ้น



อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

รูปที่ 2.13 ผลการบดยาง 30 นาที ในสภาพบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิต่าง ๆ ต่อค่าความหนืด มูเนี่ยของยาง (เริ่มแรกเท่ากับ 80 Mooney Unit)

2.4.3 การขึ้นรูปยาง

วิธีที่จะทำให้ยางที่ได้ผสมสารเคมีเรียบร้อยแล้ว มีรูปร่างต่าง ๆ โดยการขึ้นรูปยางสามารถทำได้ 4 วิธีหลัก ดังนี้

2.4.3.1 การใช้แม่พิมพ์ (Molding)

การใช้แม่พิมพ์ขึ้นรูปยางเป็นวิธีการที่ทำให้ยางเกิดเป็นรูปร่างของผลิตภัณฑ์พร้อม ๆ กับการเกิดปฏิกิริยายางคงรูปโดยความร้อนและแรงอัด แม่พิมพ์ที่ใช้จะก่อให้เกิดรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ แม่พิมพ์มีแบบต่าง ๆ คือ แบบอัด (compression) แบบกึ่งฉีด (transfer) และแบบฉีด (injection) แม่พิมพ์แบบอัดเป็นพิมพ์แบบง่าย และมีราคาถูกกว่าอีก 2 แบบ นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในการทำผลิตภัณฑ์ยางทั่ว ๆ ไป ซึ่งลักษณะของแม่พิมพ์แบบอัด จะประกอบด้วยฝา 2 ชั้นที่ยึดกันด้วยสลัก ฝาด้านหนึ่งจะเป็นช่องรูปร่างของผลิตภัณฑ์ ซึ่งเวลาอัด

ยางจะใส่ยางลงในฝานี้ เมื่อประกบอีกฝานึงปิดลงและวางพิมพ์ในเครื่องดันให้ความร้อน ยางจะไหลในช่องของแม่พิมพ์จนเต็มตามรูปของแม่พิมพ์ ส่วนแม่พิมพ์แบบกึ่งฉีดนั้นมีส่วนประกอบของพิมพ์มากกว่า 2 ส่วน ยางจะถูกอัดจากส่วนหนึ่งของพิมพ์ที่เรียกว่า พอต (pot) ไปยังช่องของแม่พิมพ์ที่เป็นรูปร่างของพิมพ์ของผลิตภัณฑ์ โดยแม่พิมพ์แบบกึ่งฉีดนี้สามารถทำผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ สำหรับแม่พิมพ์แบบฉีดได้พัฒนามาจาก 2 แบบแรก โดยจะประกอบด้วยเครื่องที่เป็นส่วนทำให้ยางนิ่ม แล้วฉีดยางเข้าแม่พิมพ์ แม่พิมพ์ชนิดนี้จะมีราคาสูงมาก และตัวของเครื่องที่เป็นส่วนทำให้ยางนิ่มไหลได้นั้นต้องทำมาจากวัสดุที่แข็งแรงมากราคาจึงสูงมากเช่นกัน

2.4.3.2 การอัดผ่านตาย (Extruding)

เครื่องที่ใช้สำหรับอัดยางผ่านหัวตาย มีลักษณะทำงานโดยการอัดหรือดันยางไปยังส่วนหัวของเครื่องซึ่งมีตายรูปร่างต่าง ๆ ตามลักษณะของผลิตภัณฑ์ โดยยางจะออกจากตายเป็นชิ้นยาวและมีรูปลักษณะตามชนิดของหัวตาย สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ เครื่องที่อาศัยแรงอัดจากแรม (ram) และเครื่องที่อาศัยแรงอัดจากการหมุนของสกรู ซึ่งชนิดหลังนี้เป็นชนิดที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางและเรียกกันว่าเอกทรูเดอร์ (extruder) ส่วนชนิดแรกนั้นเป็นเครื่องชนิดพิเศษ ที่จะใช้กับงานบางประเภทที่มีช่วงเวลาใช้งานเพียงสั้น ๆ โดยผลิตภัณฑ์ยางหลายชนิดที่ผลิตโดยใช้เครื่องอัดแบบสกรู ได้แก่ ส่วนที่ทำดอกยางรถยนต์ (tread) ยางอัดหุ้มสายเคเบิลหรือหุ้มลวดที่ทำยางล้อรถยนต์ เป็นต้น โดยปกติแล้วผลิตภัณฑ์ยางที่ขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดแบบสกรูนี้จะต้องผ่านการคงรูปในหม้ออบไอน้ำหลังจากที่อัดออกจากตายแล้ว

2.4.3.3 การใช้เครื่องคาลเอนเดอร์ (Calender)

คาลเอนเดอร์เป็นเครื่องที่ประกอบด้วยชุดของลูกกลิ้งจำนวนต่าง ๆ คือ 2 หรือ 3 หรือ 4 ลูกกลิ้ง ซึ่งทำมาจากเหล็กหล่ออย่างดี ผิวหน้าขัดเรียบ ยางที่ได้เป็นแผ่นเรียบมีความหนาและความกว้างสม่ำเสมอ ทั้งนี้ยังนิยมนำมาใช้สำหรับการฉาบยางอย่างบาง ๆ ลงบนผ้าหรือแผ่นใยลวด

2.4.3.4 การฉาบสารละลายยางบนผ้า (Spreading on fabric from rubber solution)

การฉาบยางบาง ๆ บนผ้าหรือวัสดุเส้นใย เป็นงานที่ค่อนข้างละเอียดเกินกว่าที่อาศัยกรรมวิธีโดยเครื่องคาลเอนเดอร์ เพราะบางครั้งส่วนผสมของยางก็ไม่เหมาะสมที่จะใช้ฉาบผ้าด้วยเครื่องคาลเอนเดอร์ ดังนั้นวิธีการที่ดีกว่าคือ การใช้เทคนิคฉาบหรือเคลือบยางบนผ้าโดยให้ยางแผ่กระจายทั่วผิวหน้า (spreading) ทำได้โดยนำยางที่ผสมสารเคมีไปตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ และแช่ใน

ตัวทำละลาย โดยทำให้สารละลายยางนี้มีความเข้มข้นมากจนอยู่ในสถานะคล้ายนวดแป้งกับน้ำ (dough) จากนั้นจะทำการฉาบยางลงบนผ้าด้วยใบมีด ซึ่งจะทำหน้าที่จะเกลี่ยยางและฉาบอย่างสม่ำเสมอ ทั้งนี้ผ้าที่ผ่านได้ใบมีด จะถูกฉาบด้วยยาง จากนั้นเคลื่อนที่ต่อไปยังเครื่องทำความร้อน (heated chest) เพื่อให้ตัวทำละลายยางระเหยออกจากผ้า โดยปกติมักมีกรรมวิธีที่จะเก็บตัวทำละลายกลับมาใช้อีก โดยการดูดซับ สารระเหยด้วยผงถ่าน แล้วนำผงถ่านที่ได้ ไปสกัดแยกตัวทำละลายอีกครั้ง

2.5 การเกิดรีเวอร์ชัน [19]

รีเวอร์ชัน (reversion) คือปรากฏการณ์ที่จำนวนพันธะกำมะถันที่เชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยาง (sulfur crosslink) เพื่อให้ความแข็งแรงกับยางมีจำนวนลดลง ถ้าหากเวลาในการวัลคาไนเซชัน (vulcanization) นานเกินไป สำหรับการวัลคาไนซ์ที่สร้างพันธะเชื่อมขวางแบบคาร์บอน-คาร์บอน ไม่ค่อยมีปัญหาเรื่องรีเวอร์ชันเนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าพันธะเชื่อมขวางกำมะถัน นักเคมียางให้ความสำคัญกับการเกิดรีเวอร์ชันเนื่องจากรีเวอร์ชันมีผลทำให้สมบัติเชิงกลของยางลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2.5

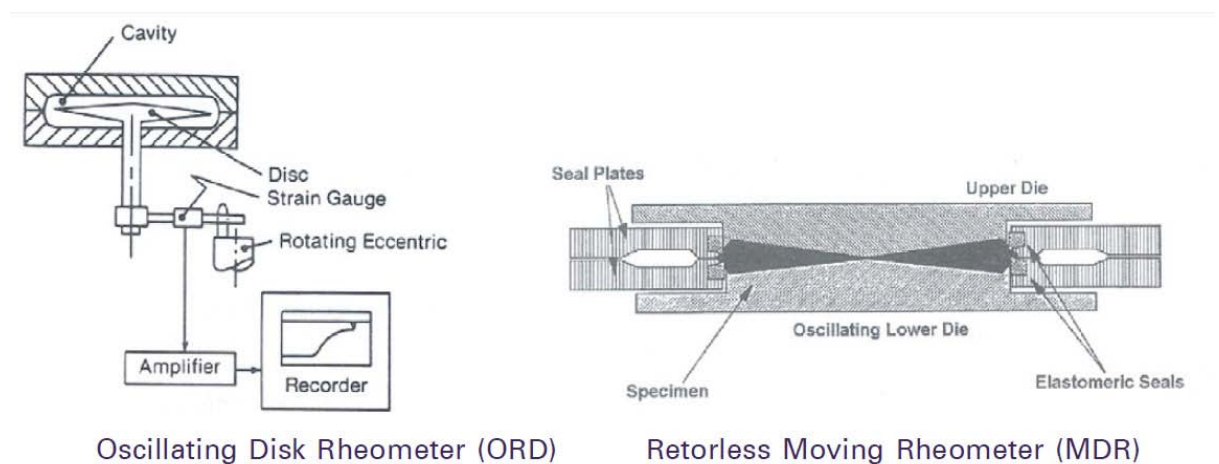
ตารางที่ 2.5 ผลของรีเวอร์ชันต่อสมบัติของยางธรรมชาติ

สมบัติ	เวลาในการวัลคาไนซ์	
	4.5 นาที (t_{c90})	60 นาที
ความต้านแรงดึง (MPa)	21.1	14.3
การยืดตัว ณ จุดขาดสูงสุด (%)	580	515
100% มอดุลัส (MPa)	1.6	1.2
300% มอดุลัส (MPa)	8.2	6.8
ความต้านการฉีกขาด (kN/m)	84.0	33.3

การวัลคาไนซ์ยางด้วยเวลาที่เหมาะสมยังไม่สามารถแก้ปัญหารีเวอร์ชันได้ ทั้งนี้เนื่องจากในทางปฏิบัติหากนำผลิตภัณฑ์ยางไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงหรือระหว่างการใช้งานมีความร้อนเกิดขึ้นมาก รีเวอร์ชันก็สามารถเกิดขึ้นได้อีก ดังนั้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางนอกจากจะต้องใช้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการวัลคาไนซ์แล้ว ผู้ผลิตจะต้องคำนึงถึงสารเคมียางและประเภทของยาง เนื่องจากเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อความทนความร้อนของพันธะเชื่อมขวางกำมะถัน

2.5.1 การติดตามการเกิดรีเวอร์ชัน

สูตรสารประกอบยางที่คิดขึ้นจะมีโอกาสเกิดรีเวอร์ชันมากน้อยเท่าไร และที่สภาวะใดบ้าง สามารถศึกษาได้จากภาวะการวัลคาไนซ์ของยาง ซึ่งสามารถติดตามได้จากเครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) หรือ Rotorless Moving Die Rheometer (MDR) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 โดยเครื่องจะบันทึกค่าแรงบิด (torque) ที่ใช้ในการหมุนโรเตอร์ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยยาง ในเครื่อง ODR หรือแรงบิดที่ใช้ในการหมุนแม่จันทัวล่าง (lower die) ที่มียางอยู่ข้างในจานของเครื่อง MDR ที่เวลาต่าง ๆ เมื่อเริ่มมีการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล แรงบิดที่ใช้จะเพิ่มขึ้นโดยแรงบิดที่ใช้จะแปรผันตามจำนวนการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลหรือมอดูลัสของยาง ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ลักษณะของ Oscillating Disk Rheometer (ODR) หรือ Rotorless Moving Die Rheometer (MDR) และรูปแบบการทำงาน

2.6 สมบัติเชิงพลวัต (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) [20]

การทดสอบสมบัติเชิงพลวัต (dynamic test) เป็นการทดสอบที่ความเค้น - ความเครียดแบบมีคาบ (cyclic Stress Strain) เพื่อวัดสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์ การทดสอบเชิงพลวัตไม่ใช่การทดสอบหักงอ เพราะการทดสอบหักงอต้องการวัดการเกิดและการขยายตัวของรอยแตก (crack initiation and crack growth) และวัดอายุความล้า (fatigue life) ซึ่งเป็นสมบัติสุดท้าย

การทดสอบเชิงพลวัตเป็นการทดสอบแบบไม่ทำลาย (non destructive test) ในขณะที่ทำการทดสอบการหักงอเป็นการทดสอบแบบทำลาย (destructive test) สมบัติเชิงพลวัต

เป็นสมบัติที่สำคัญต่อการออกแบบผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในทางวิศวกรรม เช่น ยางสปริง (rubber spring) หรือยางกันกระเทือน (rubber dampers) การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตเป็นการที่ทำให้ยางตัวอย่างถูกกระทำด้วยความเค้น / ความเครียดที่แปรค่าอย่างรวดเร็ว ขึ้นลงและต่อเนื่องเป็นคลื่น แบ่งได้เป็น 3 ลักษณะคือ

- ความเค้น/ความเครียด แบบต่อเนื่องและแอมพลิจูดคงที่
- ความเค้น/ความเครียด แบบต่อเนื่องแต่แอมพลิจูดลดลงตามเวลา
- ความเค้น/ความเครียด แบบครึ่งคลื่นทยอยไปเป็นลำดับ

ยางวัลคาไนซ์ซึ่งเป็นวัสดุวิสโคอิลาสติก ทำให้สมบัติพลวัตประกอบด้วยองค์ประกอบ 2 ส่วนคือ

1. สมบัติที่สะสมไว้ได้ (storage property) เป็นสมบัติเชิงพลวัตส่วนใหญ่ของยาง แสดงความสามารถเก็บพลังงานที่กระทำจากภายนอกไว้โดยการเปลี่ยนรูปในช่วงยืดหยุ่นและคืนพลังงานกลับสู่รูปร่างเดิมได้ทันทีที่หยุดแรงกระทำ สมบัติดังกล่าวนี้คือ ความยืดหยุ่นของยาง (rubber elasticity) หรือความเป็นสปริงของยาง

2. สมบัติสูญเสีย (loss property) ซึ่งเป็นสมบัติเชิงพลวัตส่วนน้อย แสดงขนาดการสูญเสียพลังงานโดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร เนื่องจากการไหลหรือการลื่นไหลของโมเลกุล สมบัติแห่งการไหลได้ดังกล่าว คือ ความหนืด (viscosity) หรือการหน่วง (damping)

ดังนั้น เมื่อนำยางวัลคาไนซ์มารับแรง (รับไหลด หรือ ความเครียด) จึงไม่ทันเกิดขึ้นหรือเกิดการล่าช้า (time lag) เช่น ถึงค่าศูนย์หรือค่าสูงสุดต่ำสุดไม่พร้อมกัน วัดขนาดด้วยค่า มุมต่าง (phase difference,) หรือ มุมสูญเสีย (loss angle) ซึ่งเกิดขึ้นในทุกรอบของการรับแรง ผลคือ เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้นในเนื้อยางในรูปความร้อนในทุกรอบของการแกว่งการสั่นหรือการกระทำที่ยางถูกกระทำซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกับผลิตภัณฑ์ยางทุกชนิดเมื่อใช้งานพลวัต

มอดุลัสเชิงซ้อนมีความสัมพันธ์กับมอดุลัสสะสมและมอดุลัสสูญเสีย ดังแสดงสมการ

$$E^* = E' + iE'' \dots\dots\dots(1)$$

สำหรับ Young's Modulus

และ $G^* = G' + iG'' \dots\dots\dots(2)$

สำหรับ Shear Modulus

และ $E^* = [(E')^2 + (E'')^2]^{1/2} \dots\dots\dots(3)$

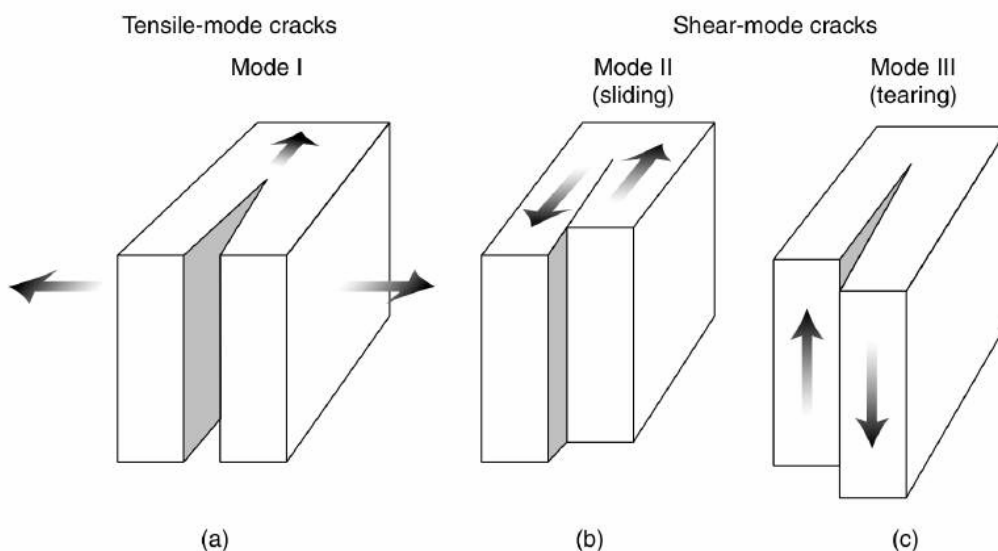
$$G^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \dots\dots\dots(4)$$

อัตราส่วนระหว่างมอดุลัสทั้งสองเรียกว่า แทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent) ดังสมการ

$$\tan \delta = E''/E' \dots\dots\dots(5)$$

2.7 การขยายตัวของรอยร้าวในยางคงรูป

การศึกษาการฉีกขาดเสียหายของยาง จะเหมือนกับวัสดุอื่นๆ ทัวไป โดยเริ่มจากศึกษาจากชิ้นส่วนของยางที่มีรอยตำหนิ เมื่อให้แรงกระทำรอยตำหนินี้จะเริ่มขยายตัวช้าๆ จนกระทั่งเมื่อให้แรงมากพอหรือขนาดของรอยตำหนิมากพอก็จะเกิดการฉีกขาด ดังนั้นลักษณะการขยายตัวของรอยฉีกขาดจะเป็นปัจจัยหลักในการหาค่าความแข็งแรงของยาง การศึกษาลักษณะการขยายตัวของรอยฉีกขาดและการหาความเสียหายของยางจำเป็นต้องพิจารณาในชิ้นส่วนและการกระทำพื้นฐานทางกลศาสตร์การแตกหัก โดยรูปแบบพื้นฐานของการแตกหักของวัสดุเนื้อแข็ง (solid) ตามทฤษฎีแล้วสามารถแบ่งรูปแบบของการเสียหายได้ 3 รูปแบบ [21] ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 รูปแบบความเสียหายของการแตกหัก (a) Mode I (Opening Mode)
(b) Mode II (Sliding Mode) (c) Mode III (Tearing Mode)

รูปแบบที่ 1 (Mode I) เป็นแนวการแตกหักที่เกิดจากแรงดึงเรียกว่า “opening mode” จะเกิดเมื่อแรงหรือความเค้นที่กระทำกับชิ้นส่วนและระยะห่างระหว่างผิวของรอยแตกหักตั้งฉากกับระนาบการแตกหัก

รูปแบบที่ 2 (Mode II) เป็นแนวการแตกหักที่เกิดจากแรงเฉือนเรียกว่า “sliding mode” จะเกิดเมื่อแรงหรือความเค้นที่กระทำกับชิ้นส่วนและระยะห่างระหว่างแนวการแตกหักจะอยู่ในระนาบเดียวกับแนวการแตกหัก และตั้งฉากกับรอยขอบแรกของการแตกหัก

รูปแบบที่ 3 (Mode III) เป็นแนวการแตกหักที่เกิดจากแรงฉีกเรียกว่า “tearing mode” จะเกิดเมื่อแรงหรือความเค้นที่กระทำกับชิ้นส่วนและระยะห่างระหว่างแนวการแตกหักจะอยู่ในระนาบเดียวกับแนวการแตกหัก และขนานกับรอยขอบแรกของการแตกหัก

สำหรับการในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการศึกษาลักษณะการขยายตัวของรอยบากในยางคงรูปในลักษณะแบบ Mode I ซึ่งเป็นแรงหรือความเค้นที่กระทำกับชิ้นส่วนและระยะห่างระหว่างผิวของรอยแตกหักตั้งฉากกับระนาบการแตกหักตามมาตรฐาน ISO37 Type I

2.7.1 พลังงานการฉีกขาด (Tear Energy)

หลักทางกายภาพของกลศาสตร์การแตกหัก จะพิจารณาถึงพลังงานที่จำเป็นในการทำให้รอยแตกหักขยายตัว แต่สำหรับยางเมื่อเกิดการขยายตัวของรอยแตกหัก ที่บริเวณปลายรอยแตกหักที่เคลื่อนที่ไปจะเกิดกระบวนการย้อนกลับไม่ได้ขึ้น ทำให้มีพลังงานสูญเสียไป ซึ่งจะขึ้นอยู่กับสมบัติของยาง ความเครียดบริเวณปลายรอยแตกหักและอัตราการขยายตัวของรอยแตกหัก หรืออาจเกิดจากการให้ภาระกระทำโดยพิจารณาวัสดุเป็นก้อน (bulk) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับพลังงานบริเวณปลายรอยแตกหักจะพบว่า การสูญเสียพลังงานบริเวณปลายรอยแตกหักจะมีความสำคัญมากกว่าทำให้ไม่สนใจเทอมของการสูญเสียพลังงานจากการให้ภาระกระทำโดยพิจารณาวัสดุเป็นก้อน (bulk) ดังนั้นพลังงานที่จำเป็นในการทำให้รอยแตกหักขยายตัวจะเป็นเหมือนลักษณะเฉพาะของตัวของยางนั้นๆ ด้วย และอาจจะไม่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของชิ้นทดสอบ พลังงานยืดหยุ่นที่สามารถทำให้เกิดการฉีกขาด สามารถนิยามดังนี้ [22]

$$\dots\dots\dots(6)$$

เมื่อ U คือพลังงานยืดหยุ่นรวมในชิ้นส่วน และ A คือพื้นที่ด้านหนึ่งของรอยแตกหัก

อนุพันธ์ย่อยแสดงสภาวะที่ชิ้นส่วนพิจารณาคงไว้ที่ความยาว l ทำให้ไม่เกิดงานจากแรงที่กระทำกับชิ้นส่วนเพราะไม่มีระยะขจัด ทำให้ได้ปริมาณ T ที่เรียกว่า อัตราการปล่อยพลังงานความเครียด (strain energy release rate) หรือ พลังงานการแตกหัก (fracture energy) หรือ พลังงานการฉีกขาด (tear energy) โดยในวัสดุอย่างส่วนมากจะเรียกว่า พลังงานการฉีกขาด (tear energy)

ในวัสดุยางที่ไม่มีการเกิดผลึกจากความเครียด (non strain crystallizing elastomer) เช่น ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน การฉีกขาดจะสมดุลและขึ้นกับเวลา คือ ค่า T จะขึ้นอยู่กับอัตราการขยายตัวของรอยฉีกขาด เมื่อนำค่าพลังงานฉีกขาดและอัตราการขยายตัวของรอยฉีกขาดมาหาความสัมพันธ์ที่ขึ้นทอดสอบที่มีรูปร่างต่าง ๆ กันพบว่าจะมีความสัมพันธ์เดียวกัน ทำให้สรุปได้ว่าค่าพลังงานฉีกขาดจะไม่ขึ้นกับรูปร่างของขึ้นทอดสอบแต่จะขึ้นกับสมบัติของวัสดุยางนั้น ๆ แต่ในพฤติกรรมการฉีกขาดของวัสดุยางที่มีการเกิดผลึกจากความเครียด (strain crystallizing elastomer) เช่น ยางธรรมชาติจะต่างจากวัสดุยางที่ไม่มีการเกิดผลึกจากความเครียด ค่าวิกฤติของค่าพลังงานฉีกขาด T_c จะไม่ขึ้นอยู่กับเวลาในการขยายตัวของรอยฉีกขาด เมื่อค่า T มากกว่าหรือเท่ากับค่า T_c จะเกิดการฉีกขาดในแบบการเลื่อนตัว stick-slip

2.8 การวิเคราะห์โครงสร้างการเชื่อมขวางด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) [23]

การวิเคราะห์โครงสร้างการเชื่อมขวางด้วยเทคนิค X-ray absorption near-edge spectroscopy เป็นการศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอ็กซ์ โดยรังสีเอ็กซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดียวที่สามารถปรับค่าได้ (tunable monochromatic x-rays) และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมที่สนใจ สำหรับการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมเกิดขึ้นจากการสลายตัวของโฟตอนโดยที่พลังงานของโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น K, L หรือ M ซึ่งเป็นชั้นพลังงานระดับลึกในอะตอม ดังนั้นเมื่ออะตอมถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนในชั้น K, L หรือ M จึงสามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่าคือ สถานะพลังงานชั้นวาเลนซ์เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ในชั้นวาเลนซ์ จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึก เราสามารถเรียกการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมตามสถานะที่ว่างในพลังงานระดับลึกที่เกิดขึ้น เช่น การดูดกลืนชั้น K (K-edge absorption) และการดูดกลืนชั้น L1, L2 และ L3 (L1, L2, L3-edge absorption) เป็นต้น

กระบวนการที่เกิดขึ้นหลังจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์คือ การกลับสู่สภาวะพื้นฐานของอะตอม ซึ่งจะทำให้เกิดการเรืองแสงและการปล่อยอิเล็กตรอนตัวอื่น ๆ ในอะตอมออกมา ดังนั้นในทางปฏิบัติเราสามารถวัดการเรืองแสงและการสูญเสียอิเล็กตรอนของอะตอมเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้เช่นเดียวกันกับการวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ถูกดูดกลืนไป การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างในทางปฏิบัติจึงสามารถกระทำได้ 3 วิธีคือ

1. การวัด XAS แบบทะลุผ่าน (Transmission-mode XAS)
2. การวัด XAS แบบเรืองแสง (Fluorescent-mode XAS)
3. การวัด XAS แบบกระแสนิเล็กตรอน (Electron-yield XAS)

โดยในแต่ละวิธีการจะมีประสิทธิภาพและความเหมาะสมสำหรับสารตัวอย่างที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ ลักษณะทางกายภาพ ความเข้มข้นของอะตอม ความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง เป็นต้น การวัดสเปกตรัม XAS แบบทะลุผ่านเป็นวิธีการทดลองทำได้ง่ายที่สุดและใช้ระบบวัดความเข้มรังสีเอ็กซ์ที่ง่ายต่อการติดตั้งและการใช้งาน (ซึ่งในการทดลองนี้ใช้การวัดแบบส่องทะลุผ่าน) อย่างไรก็ตามต้องเตรียมสารตัวอย่างที่ไม่หนาเกินไป (ประมาณ 5-300 ไมโครเมตร) มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีปริมาณอะตอมที่สนใจไม่ต่ำกว่า 5% ส่วนการวัด XAS แบบเรืองแสงนั้นจะใช้กับตัวอย่างที่มีความเข้มข้นอะตอมต่ำ สามารถใช้กับตัวอย่างลักษณะใด ๆ ก็ได้ อย่างไรก็ตามระบบการวัดรังสีเอ็กซ์เรืองแสงต้องอาศัยเครื่องวัดรังสีเอ็กซ์ที่มีประสิทธิภาพสูงและต้องใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีราคาแพงสำหรับการวิเคราะห์พลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์เรืองแสง

ซึ่งในที่นี้จะขอกกล่าวถึงเฉพาะการวัดแบบทะลุผ่านเท่านั้น สำหรับการวัดแบบทะลุผ่าน จะวัดการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จากความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่ลดลงหลังจากการเดินทางผ่านตัวอย่าง ความเข้มของรังสีก่อน () และหลังตัวอย่าง () มีความสัมพันธ์ตามสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (7)$$

โดยตัวแปร μ และ x คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และความหนาของตัวอย่างตามลำดับ จากสมการที่ 1 จะใช้หาค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่แต่ละพลังงานโฟตอน โดยในการทดลองจะปรับค่าพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่องคัดเลือกพลังงานแสง (x-ray monochromator) เมื่อนำค่า $\mu()$ มาแสดงเป็นกราฟกับค่าพลังงานโฟตอน เราจะได้สเปกตรัม XAS

สเปกตรัม XAS ประกอบด้วยโครงสร้างหลักสองชนิดคือ โครงสร้าง X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) และโครงสร้าง Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ซึ่งในที่นี้จะขอกกล่าวถึงเฉพาะโครงสร้าง XANES ที่ใช้ในงานวิจัยเท่านั้น

2.8.1 โครงสร้าง XANES

โครงสร้าง XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นระดับพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ยังว่างอยู่ในอะตอมซึ่งสถานะพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบด้วยสถานะพลังงานเดียว เช่น สถานะพลังงานในชั้นวาเลนซ์ สถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง โครงสร้าง XANES มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างพลังงานของอะตอมและความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ว่างในระบบที่พิจารณา เช่น อะตอมในโลหะ อะตอมในโมเลกุล เป็นต้น รูปร่าง XANES จึงมีความเฉพาะเจาะจงกับสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถใช้วิเคราะห์ชนิดเคมีของอะตอม (fingerprinting) และแยกแยะองค์ประกอบเคมีในสารตัวอย่าง (principle component analysis) ได้ นอกจากนี้โครงสร้าง XANES ยังมีส่วนประกอบของสัญญาณการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ เนื่องจากโฟโตอิเล็กตรอนนี้สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่นทำให้เกิดการกระเจิงกับอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณของโครงสร้าง XANES จะเป็นการกระเจิงแบบซ้อน (multiple scattering) และมีความรุนแรงเพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมหรือความยาวพันธะการกระเจิงแบบซ้อนและยังขึ้นกับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วยกัน ทำให้สามารถศึกษาสมมาตรของโมเลกุลได้

ทั้งนี้สามารถคำนวณความยาวคลื่นของโฟโตอิเล็กตรอน λ ได้จากเลขคลื่นโดยใช้ความสัมพันธ์ $\lambda = 2 / \lambda$ โฟโตอิเล็กตรอนจะมีเลขคลื่นที่เปลี่ยนไปตามพลังงานโฟตอนของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน

$$= \sqrt{\frac{2}{2} (- 0)} \quad (8)$$

ตัวแปร E_0 คือ threshold energy หรือ ionization energy ซึ่งเป็นพลังงานเริ่มต้นที่ทำให้อิเล็กตรอนย้ายจากสถานะพลังงานระดับลึกไปยังสถานะที่ว่างแบบต่อเนื่องสำหรับในอะตอมอิสระหรืออะตอมที่มีสถานะออกซิเดชันเท่ากับศูนย์ ตัวแปร E_0 นี้จะมีค่าเท่ากับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม จึงทำให้เห็นขอบของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (absorption edge) ในสเปกตรัม XANES ที่ค่าพลังงานโฟตอนใกล้เคียงกันกับพลังงานยึดเหนี่ยวนี้ อะตอมของธาตุนั้นเดียวกันที่อยู่ในสภาพแวดล้อมที่ต่างกันหรืออยู่ในสถานะออกซิเดชันที่ต่างกันอาจมีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกันประมาณ 1 eV ถึง 15 eV สเปกตรัม XANES จึงมีประโยชน์ในการศึกษาสถานะออกซิเดชันของอะตอม

2.9 งานวิจัยในอดีต

เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางว่า สมบัติเชิงกลของยางคงรูปขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างการเชื่อมขวางภายในของยางคงรูปที่เตรียมได้จากอัตราส่วนระหว่างสารคงรูปและสารเร่งที่แตกต่างกัน [1] ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.3.4 อย่างไรก็ตามยังคงมีการถกเถียงกันถึงความสัมพันธ์ที่แท้จริงอยู่ ทั้งนี้เนื่องจากผลการทดลองของนักวิจัยบางกลุ่มมีความขัดแย้งกับข้อสรุปทั่วไปในหัวข้อ 2.3.4 ดังตัวอย่างต่อไปนี้

Lal และ Scott [24] เตรียมยางธรรมชาติคงรูปด้วยระบบกำมะถันและใช้สารเร่ง 1,3-diphenyl guanidine เพื่อทำให้เกิดการเชื่อมขวางภายในแบบพอลิซัลฟิดิก จากนั้นทำการเปลี่ยนโครงสร้างการเชื่อมขวางจากแบบพอลิซัลฟิดิกให้เป็นมอนอหรือไดซัลฟิดิกด้วยสารละลาย triphenyl phosphine ภายใต้สภาวะไนโตรเจนแก๊ส หลังจากนั้นทำการวัด ความต้านแรงดึงของยางที่ผ่านการเปลี่ยนโครงสร้างการเชื่อมขวางเทียบกับยางที่ไม่ได้เปลี่ยนโครงสร้างการเชื่อมขวาง การทดลองของ Lal และ Scott [24] พบว่าค่าความต้านแรงดึงของยางแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยซึ่งทำให้ผู้วิจัยเชื่อว่าลักษณะโครงสร้างการเชื่อมขวางภายในไม่น่าจะมีผลต่อความต้านแรงดึง โดย Lal และ Scott [24] ได้เสนอไว้ว่าความแข็งแรงของยางที่แตกต่างกันน่าจะมีสาเหตุมาจากปัจจัยอื่น ๆ เช่น ปริมาณการกระจายตัวของสายโซ่โมเลกุล รวมไปถึงสูตรที่ใช้ในการคงรูปของยางหรือแม้แต่ภาวะที่ใช้ในการคงรูปยางด้วย

อย่างไรก็ตาม Bristow และ Tiller [25] ได้ทำการเลียนแบบการทดลองของ Lal และ Scott [24] แต่ใช้ระบบการคงรูปยางที่แตกต่างกัน ซึ่งผลการทดลองที่ได้กลับแสดงให้เห็นว่า ความต้านแรงดึงของยางที่ผ่านการเปลี่ยนโครงสร้างการเชื่อมขวางจากแบบพอลิซัลฟิดิกให้เป็นมอนอหรือไดซัลฟิดิกด้วยสารละลาย triphenyl phosphine มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ผลของการเปลี่ยนโครงสร้างจากแบบพอลิซัลไฟดิกให้เป็นมอนอหรือไดซัลไฟดิกด้วยสารละลาย triphenyl phosphine ต่อความต้านแรงดึงของยาง

	Bristow และ Tiller [25]		Lal และ Scott [24]	
	ยางคงรูปเริ่มต้น	ยางคงรูปที่โครงสร้างการเชื่อมขวางเปลี่ยนไป	ยางคงรูปเริ่มต้น	ยางคงรูปที่โครงสร้างการเชื่อมขวางเปลี่ยนไป
ความต้านแรงดึง (MPa)	30.6	18.7	27.4	25.1
มอดุลัสที่ 300 % (MPa)	2.44	2.13	2.26	1.96

Kok และ Yee [26] ได้ทำการศึกษาถึงผลของโครงสร้างการเชื่อมขวางภายในและปริมาณของการเชื่อมขวางต่อสมบัติความต้านแรงดึงและสมบัติความต้านการฉีกขาดของยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์ (SBR, EPDM) โดยใช้ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันและเปอร์ออกไซด์ ผลการทดลองที่ได้ พบว่ายางธรรมชาติที่มีลักษณะการเชื่อมขวางภายในที่ต่างกันไปจะทำให้ยางคงรูปที่มีความต้านแรงดึงและความต้านการฉีกขาดแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยการเชื่อมขวางในลักษณะพอลิซัลไฟดิกจะให้ค่าความแข็งแรงที่สูงกว่าการเชื่อมขวางในลักษณะมอนอหรือไดซัลไฟดิก แต่อย่างไรก็ตามในยางสังเคราะห์ (SBR, EPDM) ค่าความต้านแรงดึงของยางจะไม่ขึ้นอยู่กับการเชื่อมขวางภายใน แต่จะสามารถเห็นผลของชนิดการเชื่อมขวางภายในต่อค่าความต้านการฉีกขาดของยางสังเคราะห์ได้ชัดเจน โดยการเชื่อมขวางในลักษณะพอลิซัลไฟดิกจะให้ค่าความต้านการฉีกขาดที่สูงกว่าการเชื่อมขวางในลักษณะมอนอหรือไดซัลไฟดิก

นอกจากนี้ Boonkerd [2] ได้ศึกษาถึงผลของ อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง DCBS ต่อความแข็งแรงของยางธรรมชาติที่เติมและไม่ได้เติมผงถ่าน ผู้วิจัยพบว่ายางธรรมชาติที่เติมและไม่ได้เติมผงถ่านที่ผ่านกระบวนการคงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบดั้งเดิม (CV) ซึ่งใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วงตั้งแต่ 6.67 – 1.92 และแบบ Semi – EV ที่อัตราส่วน 1.17 จะให้ค่าความแข็งแรงที่ต่ำกว่ายางที่ผ่านกระบวนการคงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (EV) ซึ่งใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ 0.26

Boonsomwong [3] ได้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ต่อลักษณะ โครงสร้าง การเชื่อมขวาง ที่เกิดขึ้นในยาง ธรรมชาติต่อสมบัติด้านความต้านแรงดึง รวมถึงพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันเมื่อยางคงรูปนานเกินไป โดยสารเร่งที่ใช้ในการศึกษาประกอบ

ไปด้วย DCBS, CBS, MBTS และ TBzTD ผลการทดลองที่ได้พบว่า ไม่ว่าจะใช้สารตัวเร่งชนิดใดก็ตาม สูตรยางที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งสูงสุดไม่ได้ให้ยางคงรูปที่มีความต้านแรงดึงสูงสุด ในกรณีของพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันที่เวลา 20 นาที หลังจากค่าทอร์คมีค่าสูงสุดจะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่เพิ่มขึ้น ในช่วงต้นเมื่อยังคงเพิ่มอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อไป ร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันที่เวลา 20 นาที หลังจากค่าทอร์คมีค่าสูงสุดกลับมีค่าลดลง ซึ่งจากการศึกษาชนิดของโครงสร้างการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น

Boonsomwong พบว่าปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกไม่แปรตามอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารตัวเร่งแต่พบว่าในทุกระบบตัวเร่งที่ใช้ ยกเว้น TBzTD ปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วน ระหว่างกำมะถัน และสารตัวเร่งเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนขึ้นไปอีกกลับพบว่าปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกมีแนวโน้มลดลง ดังนั้นสาเหตุที่สูตรยางที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งสูงสุดไม่ได้ให้ยางคงรูปที่มีความต้านแรงดึงสูงสุด ก็อาจจะมีสาเหตุเนื่องมาจากยางคงรูปที่ได้ไม่ได้มีส่วนการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกสูงสุดนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารตัวเร่งที่ให้ค่ารีเวอร์ชันสูงที่สุดเป็นจุดเดียวกันกับอัตราส่วนที่ให้ปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกสูงที่สุดอีกด้วย

นอกจากนี้ Pearson และ Böhm [27] ได้ทำการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนด้วยอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่แตกต่างกัน โดยมีการใส่ผงถ่านเข้าผสมในสูตรด้วย Pearson และ Böhm ได้อธิบายว่าความแข็งแรงของยางคงรูปที่พบไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งเพียงอย่างเดียวแต่ยังขึ้นอยู่กับ

1. ระดับพลังงานพันธะโดย $C-C > C-S > S-S$ ทั้งนี้สะพานเชื่อมแบบพอลิซัลฟิดิกหรือสะพานเชื่อมที่มีพลังงานพันธะต่ำเมื่อได้รับแรงจะเกิดการขาดได้ง่าย เมื่อสะพานเชื่อมขาดจะทำให้เกิดการกระจายแรงหรือความเค้นที่ได้รับสู่สายโซ่หรือโมเลกุลข้างเคียงได้ นอกจากนี้แล้วพันธะพอลิซัลฟิดิกที่เกิดการแตกสลายไป ยังสามารถกลับมารวมกันใหม่ได้อีก ทำให้ยางมีจำนวนการเชื่อมขวางเท่าเดิมแต่มีความเครียดภายในที่ลดลง

2. รูปแบบการกระจายตัวของ การเชื่อมขวางที่แตกต่างกัน

3. กระบวนการคงรูปยางอาจทำให้เกิดการปรับเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ รอยแตก และการเชื่อมขวางของสารเคมีที่เหลือจากปฏิกิริยา ซึ่งปัจจัยต่าง ๆ เหล่านี้สามารถทำให้เกิดความแข็งแรงที่แตกต่างกัน

การศึกษาโครงสร้างการเชื่อมขวางที่เกิดจึงเป็นกุญแจสำคัญในการระบุความสัมพันธ์ระหว่างสูตรสารประกอบยางที่ใช้ โครงสร้างการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นและสมบัติต่าง ๆ ของยางคงรูป Pattanasiriwisawa และคณะ [28] ศึกษาสภาพแวดล้อมรอบ ๆ โครงสร้างการเชื่อมขวางอะตอมของกำมะถันที่แตกต่างกัน ของยางธรรมชาติด้วยการใช้เทคนิค X-Ray Absorption

Near-Edge Spectroscopy (XANES) เมื่อแยกด้วยระบบการคงรูปแบบ CV (อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง 2.5 : 1) แบบ Semi-EV (อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง 2.1 : 4.0) และแบบ EV (อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง 1.7 : 2.5) ยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้จะปมที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส สารเร่งที่ใช้ในการทดลองคือ TMTD CBS และ MBT ตามลำดับ พบว่าที่ระบบการคงรูปที่ต่างกันตำแหน่งของสเปกตรัมที่ได้จะมีการเปลี่ยนแปลงตามค่าของปริมาณกำมะถันที่ใช้ในการคงรูป โดยระบบการคงรูปแบบ CV จะปรากฏที่ระดับพลังงานต่ำกว่า EV และ Semi EV ตามลำดับ

ทั้งนี้การทดลองของ Pattanasiriwisawa [28] ได้สอดคล้องกับการทดลองของ R. Chauvistré และคณะ [29] ที่ได้ศึกษาถึงการดูดกลืนพลังงานของสารประกอบที่มีกำมะถันในโครงสร้างที่ต่างกันด้วยเทคนิค X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) โดยสารประกอบกำมะถันที่นำมาทดสอบมีจำนวนกำมะถันอะตอมอยู่ในช่วง 2 ถึง 4 อะตอม (R-Sn-R; 2 n 4) พบว่า สเปกตรัมที่ได้จากการทดสอบมีระดับพลังงานที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ได้อธิบายไว้ว่าการปรากฏสเปกตรัมของสารทดสอบจะขึ้นอยู่กับ

1. ค่าระดับพลังงานของกำมะถันอะตอมในระดับพลังงาน 1 s-Orbital ไปยังสถานะกระตุ้นของพันธะระหว่างกำมะถันกับอะตอมของคาร์บอน ($1 \rightarrow \sigma^*(-)$) และพลังงานระหว่างอะตอมของกำมะถัน ($1 \rightarrow \sigma^*(-)$)

2. ความยาวของพันธะระหว่างกำมะถันกับอะตอมของคาร์บอน
3. สมมาตรของโครงสร้างโมเลกุลของสาร
4. ความหนาของชั้นทดสอบ
5. ศักย์ทางไฟฟ้าของกำมะถันอะตอมในชั้นทดสอบ
6. หมู่ข้างเคียงที่ต่ออยู่กับกำมะถันอะตอม

ในงานวิจัยนี้สนใจที่จะทำการทดลอง คล้ายคลึงกับงานของงานวิจัยของ Boonkerd [2] ที่แสดงให้เห็นว่าระบบการคงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่ต่างกันเพื่อทำให้เกิดลักษณะการเชื่อมขวางที่ต่างกันในยางธรรมชาติ โดยระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูง (EV) จะให้ค่าความต้านแรงดึงที่สูงกว่าระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำ (CV) ซึ่งผลที่ได้จะมีความขัดแย้งกับข้อยอมรับโดยทั่วไปอย่างเห็นได้ชัดเจน ดังนั้นการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน ระหว่างกำมะถัน และสารเร่งกับสมบัติเชิงกลของ ยางสังเคราะห์โดยเลือกใช้ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและ ยางบิวทาไดอีนในการศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากยางทั้งสองชนิดมีลักษณะโครงสร้างเคมีที่คล้ายคลึงกับยางธรรมชาติแต่ไม่สามารถตกผลึกขณะยืดได้ (strain induced crystallization) เนื่องจากการ

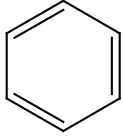
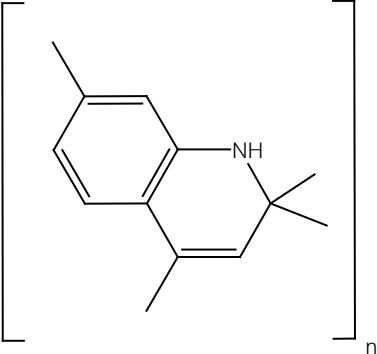
มีลักษณะของไอโซเมอร์ที่แตกต่างจากยางธรรมชาติเพียง 2 % [4] ซึ่งสมบัติดังกล่าวเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าความต้านแรงดึง [5] นอกจากนี้ยางทั้งสองชนิดนี้ยังใช้มากในอุตสาหกรรมทั่วไป โดยจะใช้สูตรยางที่ใช้ในงานวิจัยของ Boonkerd [2] โดยสูตรยางที่ใช้ในการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือสูตรที่มีระบบการคงรูปแบบดั้งเดิม (CV) ระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-EV) และระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (EV) โดยใช้ DCBS เป็นสารเร่ง การเตรียมยางคอมพาวนด์จะทำในเครื่องผสมแบบปิดและใส่สารคงรูปยางในเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง จากนั้นจะนำยางคอมพาวนด์ที่ได้ไปทดสอบหาเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมขึ้นทดสอบด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR) เตรียมขึ้นทดสอบโดยการขึ้นรูปแบบอัด วิเคราะห์หาชนิดของโครงสร้างการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น รวมถึงทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลต่อไป

บทที่ 3
วิธีการทดลอง

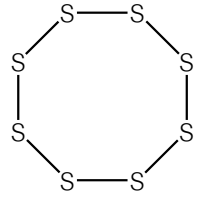
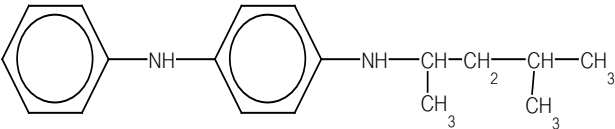
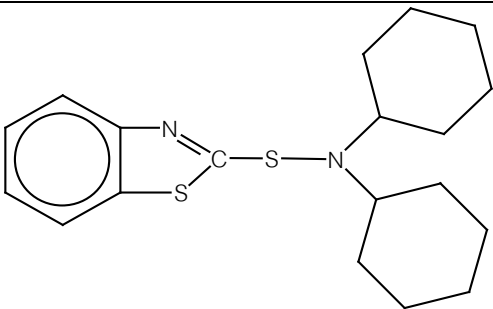
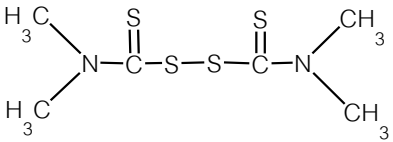
3.1 ยางและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

รายชื่อยางและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมพาวนด์แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ยางและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมพาวนด์

สารเคมี	สูตรโครงสร้าง	บริษัท
ยางสไตรีน- บิวทาไดอีน เกรด 1501	$\left[\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 \right]_n$ 	บีเอสที อิลาสโตเมอร์ส จำกัด
ยางบิวทาไดอีน เกรด 2022	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	บีเอสที อิลาสโตเมอร์ส จำกัด
ซิงค์ออกไซด์ AR เกรด	ZnO	ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด
กรดไขมัน สเตียริก AR เกรด	$\text{H}_3\text{C} - \left(\text{CH}_2 \right)_{15} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O})\text{OH}$	ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด
2,2,4-ไตรเมทิล- 1,2-ไดไฮโดร- ควินโนลีน (TMQ) AR เกรด		ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด

ตารางที่ 3.1 ยางและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมพาวนด์ (ต่อ)

สารเคมี	สูตรโครงสร้าง	บริษัท
กำมะถัน (S ₈) AR เกรด		ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด
N(1,3-ไดเมทิล- บิวทิล)-N'-เฟนิล- P-เฟนิลลีนไดเอ มีน (6PPD) AR เกรด		ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด
N,N-ไดไซโค เฮกซิล-2-เบนโซไท เอโซ ซัลฟิโนไมด์ (DCBS) AR เกรด		ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด
เตตระเมทิล ไทยูแรม ไดซัลไฟด์ (TMTD) AR เกรด		ศักดิ์รุ่งเรืองกิจ จำกัด

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของยางคงรูปและเทคนิคที่ใช้

รายชื่อสารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของยางคงรูปและเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงอยู่ในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของยางคงรูปและเทคนิคที่ใช้

สารเคมี	เทคนิคที่ใช้ในการทดสอบ
โทลูอีน CM grade (ห้างหุ้นส่วนจำกัด ไทเซ็งตั้ง)	เอ็กซ์เรย์แอมซอร์บชันเนียร์เอ็กซ์เปค โทรสโคปี(XANES)
คลอโรฟอร์ม AR grade (อารีซีไอ แล็บสแกน จำกัด)	
สารมาตรฐาน ไอรอนทู ซัลเฟต, FeSO ₄ AR grade (สถาบันวิจัยแสงสยาม)	

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง แบ่งตามลักษณะการใช้งานได้ตามตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

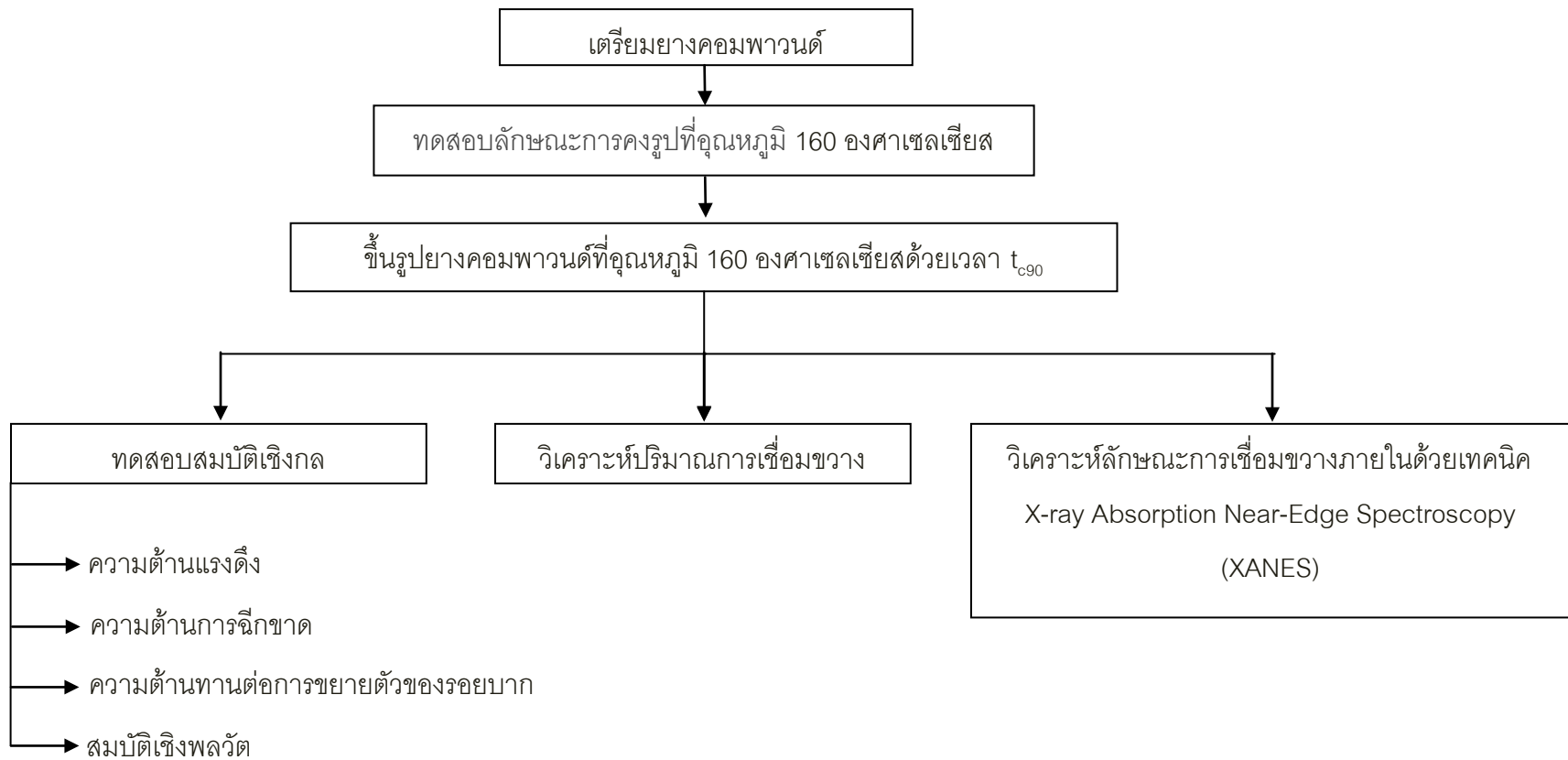
การเตรียมยางคอมพาวด์และชิ้นงานทดสอบ		
เครื่อง	รุ่น	หมายเหตุ
เครื่องผสมแบบปิด (Internal Mixer)	Swang Fu machine Type E0	สถาบันวิจัยยาง มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เครื่องผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (Two Roll Mill)	LABTECH model. LRM-S-110/3E	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
เครื่องทดสอบหาเวลาในการคงรูปร่าง (Moving Die Rheometer, MDR)	TECH PRO TPD1162	วิทยาลัยปิโตรเลียม ปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์
เครื่องมือที่ใช้ขึ้นรูปวัสดุพอลิเมอร์ด้วยการ กดอัดด้วยความร้อน (Compression Molding)	LABTECH model. LP- S-50	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
เครื่องตัดชิ้นทดสอบ	-	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางคงรูป		
เครื่อง	รุ่น	หมายเหตุ
เครื่องทดสอบสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic Mechanical Analysis, DMA)	METTLER TOLEDO (DMA/SDTA 861 ^o)	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
เครื่องทดสอบความต้านทานการฉีกขาดและ ความต้านแรงดึงของยาง (Universal Testing Machine)	INSTRON 5566	คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

การทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางคงรูป		
เครื่อง	รุ่น	หมายเหตุ
กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Phase Contrast Microscopes)	OLYMPUS-SZ-CTV Japan	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์
เครื่องทดสอบเอ็กซ์เรย์แอบซอร์ปชัน สเปกโตรสโกปี (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)	BL8 Siam Photon	สถาบันวิจัยแสงสยาม
อุปกรณ์	หมายเหตุ	
ขวดสีชาขนาด 30 mL	สำหรับเทคนิคการบวมตัวในสารละลายโทลูอีน	
ใบมีดตัดเตอร์รี่เลส	สำหรับการบากของยางคงรูปที่ระดับความลึกต่าง ๆ	

3.4 ขอบเขตของการทดลอง

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ซึ่งส่งผลให้ระบบการคงรูปยางมีลักษณะต่างกันไปต่อสมบัติเชิงกลของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน การทดลองจะเริ่มจากการผสมยางกับสารเคมียางตามสูตรที่ได้ออกแบบไว้ นำยางคอมพาวนด์ที่มีระบบการคงรูปต่าง ๆ กันไปทดสอบลักษณะการคงรูปเพื่อดูผลของระบบการคงรูปต่อเวลาก่อนการบ่ม (t_{s2}) เวลาที่เหมาะสมสำหรับการคงรูป (t_{c90}) และพฤติกรรมของการคงรูปของยางหลังจากเวลาในการคงรูปมากกว่าเวลาที่เหมาะสม จากนั้นนำยางคอมพาวนด์ไปขึ้นรูปเพื่อใช้สำหรับทดสอบสมบัติเชิงกลและปริมาณการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น วิเคราะห์ผลของระบบการคงรูปต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางคงรูปเมื่อยางคงรูปมีปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน จากนั้นนำยางคงรูปที่มีปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกันไปศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางภายในที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างระบบการคงรูปและลักษณะการเชื่อมขวางภายใน ขอบเขตของการทดลองในงานวิจัยนี้สรุปอยู่ในรูปของแผนผังดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังขอบเขตของการทดลอง

3.5 สูตรสารประกอบยางที่ใช้ในการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน สูตรสารประกอบยางที่ใช้ในงานวิจัยนี้แบ่งเป็น 6 สูตรหลัก ตามอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ดังแสดงในตารางที่ 3.4 สูตรที่ 1 ถึงสูตรที่ 5 จะใช้ DCBS เป็นสารเร่ง โดยอัตราส่วนระหว่างกำมะถัน (S_8) และสารเร่งอยู่ในช่วง ตั้งแต่ 6.67 ถึง 0.26 ในขณะที่สูตรที่ 6 จะไม่มีการเติมกำมะถัน (S_8) แต่การเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการเติม TMTD ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งสารเร่งและสารให้กำมะถัน และในแต่ละสูตรจะแปรปริมาณสารคงรูป เพื่อให้ได้ยางที่มีปริมาณการเชื่อมขวางต่าง ๆ กัน

ระบบการเรียกชื่อสูตรยางจะใช้ชื่อย่อภาษาอังกฤษของ ยางที่ใช้ตามด้วยตัวเลข ชุดที่หนึ่งซึ่งมีตั้งแต่ 1 ถึง 6 โดยตัวเลข 1 หมายถึงสูตรยางที่อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่ง มีค่าเท่ากับ 6.67 เมื่ออัตราส่วนลดลงตัวเลขที่ใช้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ ตัวเลข 6 หมายถึง สูตรยางที่ใช้ TMTD ในการคงรูป ตัวเลขชุดที่สอง (ซึ่งจะแสดงอยู่ในส่วนของผลการทดลอง) จะมีค่า ตั้งแต่ 1 ถึง x (โดย x คือจำนวนสูตรยางทั้งหมดที่ทำการแปรปริมาณการเชื่อมขวาง) ตัวเลขที่ เพิ่มขึ้นหมายถึงระดับปริมาณการเชื่อมขวางที่เพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างการเรียกชื่อสูตรยาง SBR1_x หมายถึง ยางสไตรีน -บิวทาไดอีนที่ใช้อัตราส่วน ระหว่าง กำมะถันและสารเร่งสูงสุด นั่นคือ 6.67 จำนวนยางที่ทำการแปรปริมาณการเชื่อมขวางเมื่อใช้อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่ง 6.67 มีทั้งหมด x สูตร

ตารางที่ 3.4 สูตรสารประกอบยาง SBR และ BR ที่ใช้กำมะถันกับสารเร่ง (DCBS) และ TMTD เป็นสารคงรูปยาง

สารเคมี	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3	สูตรที่ 4	สูตรที่ 5	สูตรที่ 6
ยาง	100	100	100	100	100	100
ซิงค์ออกไซด์	8	8	8	8	8	8
กรดไขมัน สเตียริก	1	1	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1	1	1
6PPD	1	1	1	1	1	1
S/DCBS	6.67	3.20	1.92	1.17	0.26	-
TMTD**	-	-	-	-	-	1.97*

* หมายถึง ปริมาณ TMTD ที่น้อยที่สุดที่ใช้ในงานวิจัยนี้, ** ใช้สารให้กำมะถันโดยปราศจากกำมะถันอิสระ

3.6 วิธีการทดลอง

3.6.1 การเตรียมยางคอมพาวนด์

แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

ก.) การเตรียมยางมาสเตอร์แบตช์ในเครื่องผสมแบบปิด (Internal Mixer)

นำยางมาบดให้ نرم ก่อนเป็นเวลา 3 นาทีในเครื่องผสมแบบปิด Internal Mixer รุ่น Swang Fu machine Type E0 ขนาดความจุ 3 ลิตร ดังรูปที่ 3.2 จากนั้นเติมสารเคมีต่าง ๆ ตามตารางที่ 3.4 ยกเว้นสารคงรูปและสารเร่ง ทำการผสมเพื่อให้สารต่าง ๆ กระจายตัวในเนื้อยางเป็นเวลา 4 นาที โดยกำหนดสภาวะของเครื่องผสมแบบปิดที่ใช้สำหรับการผสมดังต่อไปนี้ ความเร็วในการหมุนของมอเตอร์อยู่ที่ 40 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยปริมาณที่ใช้ในการบรรจุสูงสุด (fill factor) ของเครื่องผสมอยู่ที่ 0.8



รูปที่ 3.2 เครื่องผสมแบบปิด Internal Mixer รุ่น Swang Fu machine Type E0

ข.) การผสมสารคงรูปและสารเร่งในมาสเตอร์แบตช์

นำยางมาสเตอร์แบตช์ที่เตรียมได้มาผสมสารคงรูปและสารเร่งในเครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง two-roll mill รุ่น LABTECH model. LRM-S-110/3E ดังรูปที่ 3.3 เริ่มจากนำยางมาสเตอร์แบตช์ที่เตรียมได้ใส่ลงไปในช่องว่างระหว่างลูกกลิ้งที่กำลังหมุน ปล่อยให้ยางพันลูกกลิ้งเป็นเวลาประมาณ 1 นาที จากนั้นเติมสารคงรูปและสารเร่ง เพื่อให้เกิดการผสมที่เข้าได้ดีที่สุดจะทำการ ค่อย ๆ ผสมลงไปในยางมาสเตอร์แบตช์ที่อยู่บนลูกกลิ้งของเครื่องผสม พร้อม ๆ กับกรี๊ด

ยางและพบบาง จนสารคงรูปและสารเร่งกระจายตัวทั่วเนื้อยาง (ใช้เวลาประมาณ 5 ถึง 7 นาที) รีดยางผ่านลูกกลิ้งพร้อม ๆ กับม้วนยางให้เป็นโรล ทำซ้ำประมาณ 10 รอบเพื่อให้สารต่าง ๆ ในยางกระจายตัวได้ดีขึ้น และในขั้นตอนสุดท้ายจะทำการรีดยางออกมาเป็นแผ่น แล้วพักยางทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เวลาที่ใช้ในการผสมทั้งหมดจะอยู่ที่ 11 ถึง 13 นาที โดยยางคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ จะถูกนำไปหาเวลาในการคงรูปและทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบเพื่อทำการวิเคราะห์และทดสอบสมบัติเชิงกลต่อไป



รูปที่ 3.3 เครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง two-roll mill รุ่น LABTECH model. LRM-S-110/3E

3.6.2 การขึ้นรูปยางคอมพาวนด์เพื่อเตรียมเป็นชิ้นทดสอบ

ทำการขึ้นรูปยางคอมพาวนด์ด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัด compression molding รุ่น LABTECH model. LP-S-50 ดังรูปที่ 3.4 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ด้วยเวลาที่ใช้ในการอัดขึ้นรูปเพื่อให้เกิดการคงรูป 90 % (t_{c90}) ซึ่งหาได้จากเครื่อง Moving Die Rheometer (หัวข้อ 3.6.3) โดยแม่พิมพ์ที่ใช้จะมีความหนาต่างกัน ดังนี้

1. สีเหลืองจัตุรัสกว้าง 18 เซนติเมตร ยาว 18 เซนติเมตร หนา 0.5 มิลลิเมตร จำนวน 1 แผ่น สำหรับทดสอบความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบาก
2. สีเหลืองจัตุรัสกว้าง 18 เซนติเมตร ยาว 18 เซนติเมตร หนา 2 มิลลิเมตร จำนวน 1 แผ่น สำหรับทดสอบความต้านแรงดึง (tensile strength) ความต้านการฉีกขาด (tear strength) และสำหรับหาค่าดัชนีการบวมตัวของยางในสารละลายโทลูอีน (swelling index)

3. สีเหลืองมัจจุรส์กว้าง 18 เซนติเมตร ยาว 18 เซนติเมตร หนา 0.2 มิลลิเมตร จำนวน 1 แผ่น สำหรับวิเคราะห์ลักษณะการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.4 เครื่องอัดขึ้นทดสอบ compression molding รุ่น LABTECH model. LP-S-50

3.6.3 การวิเคราะห์และทดสอบ

3.6.3.1 การวิเคราะห์ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์

ในงานวิจัยนี้ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวนด์สามารถทดสอบได้จากเครื่อง Moving Die Rheometer, MDR รุ่น TECH PRO TPD1162 ดังรูปที่ 3.5 โดยเครื่องจะทำการบันทึกค่ามอดุลัสของยางที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะแสดงอยู่ในรูปของรีโอกราฟ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบจะอยู่ที่ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกับอุณหภูมิที่ใช้ในการคงรูปยาง จากรีโอกราฟที่ได้จะบอกถึงลักษณะการคงรูปของยางซึ่งจะแสดงอยู่ในรูปของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังนี้

- Scorch time หรือ เวลาก่อนการบ่ม แทนด้วย t_{s2} หมายถึง เวลาที่ยางเริ่มเกิดปฏิกิริยาการคงรูป ซึ่งหาได้จากเวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 2 lbf.in

- Optimum cure time หรือเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม แทนด้วย t_{c90} หมายถึง เวลาที่ยางเกิดปฏิกิริยาคงรูปไป 90 % หาได้จาก

$$t_{c90} = \text{เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเป็น ML} + 0.9 (\text{MH} - \text{ML}) \quad [30]$$

เมื่อ ML = Lowest modulus of elasticity
= ค่าทอร์คที่ความยืดหยุ่นต่ำสุด (minimum torque of elasticity)

MH = Highest modulus of elasticity
= ค่าทอร์คที่ความยืดหยุ่นสูงสุด (maximum torque of elasticity)

สำหรับพฤติกรรมของการคงรูปของยางหลังจากเวลาในการคงรูปมากกว่าเวลาที่ ยาง มีมอดุลัสเกินจุด สูงสุด โดยจะพิจารณาจากค่ามอดุลัสของยางซึ่งแปรผันตรงกับปริมาณการเชื่อม ขวางที่เกิดขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปมีอยู่ด้วยกัน 3 แบบ ดังนี้

1. Plateau curve หมายถึง ลักษณะที่ยางสามารถรักษามอดุลัสไม่ให้เกิดตกลงไปได้ เป็นระยะเวลาสั้น ๆ ถึงแม้จะเกินจุด Opimum cure time แล้วก็ตาม

2. Reversion curve หมายถึง ลักษณะที่ยางมีมอดุลัสลดลงเมื่อเกินจุด Opimum cure time [31]

$$\% \text{Reversion} = \frac{(T_{\max} - T_t) \times 100}{(T_{\max} - T_{\min})}$$

เมื่อ T_{\max} = ค่าทอร์คที่สูงที่สุด

T_t = ค่าทอร์คที่เวลา 20 นาที หลังจากจุดที่ทอร์คมีค่าสูงสุด

T_{\min} = ค่าทอร์คที่ต่ำที่สุด

3. Marching modulus หมายถึง ลักษณะที่ยางมีมอดุลัสเพิ่มขึ้นเมื่อเกินจุด opimum cure time



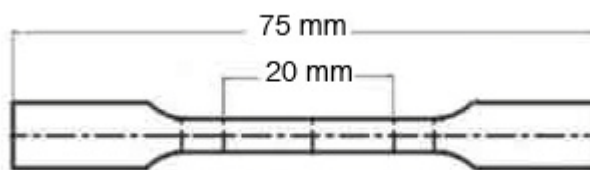
รูปที่ 3.5 เครื่องทดสอบลักษณะการคงรูปยาง Moving Die Rheometer, MDR รุ่น TECH PRO TPD1162

3.6.3.2 การทดสอบสมบัติความต้านแรงดึงของยางคงรูป

สมบัติความต้านแรงดึงถูกทดสอบตามมาตรฐาน ISO 37 ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (INSTRON) รุ่น 5566 ดังแสดงในรูปที่ 3.6 อัตราเร็วที่ใช้ในการดึงคือ 500 มิลลิเมตรต่อวินาที ชิ้นทดสอบจะเป็นรูปดัมเบล Type II (รูปที่ 3.7) วัดความหนาของชิ้นทดสอบ 3 ตำแหน่งคือ ตรงกลาง และบริเวณหัวท้ายภายในความยาวเกจของชิ้นทดสอบ ใช้ค่าเฉลี่ยเป็นค่าความหนาสำหรับการคำนวณ ค่าความต้านแรงดึงที่รายงานได้มาจากค่าเฉลี่ยจาก ชิ้นทดสอบ 5-6 ชิ้น



รูปที่ 3.6 เครื่อง Universal Testing Machine (INSTRON) รุ่น 5566

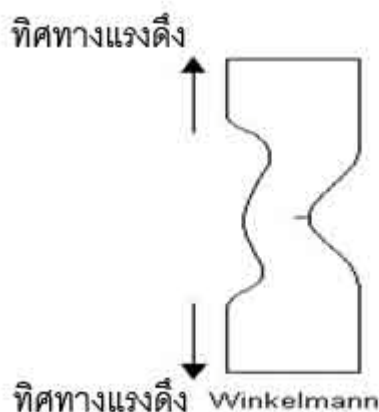


Thickness of Tensile Sample : 2 mm

รูปที่ 3.7 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านแรงดึงดัดแบบ Type II

3.6.3.3 การทดสอบสมบัติความต้านการฉีกขาดของยางคงรูป

ชิ้นทดสอบสำหรับการวัดความต้านการฉีกขาดจะมีขนาดและรูปร่างตามมาตรฐาน ISO 34 Die B (รูปที่ 3.8 ชนิด Winkelmann) ทำการทดสอบด้วยเครื่อง Universal Testing Machine (INSTRON) รุ่น 5566 อัตราเร็วที่ใช้ในการทดสอบคือ 500 มิลลิเมตรต่อนาที โดยความต้านการฉีกขาดแสดงอยู่ในรูปของค่าแรงดึงสูงสุดต่อความหนาของชิ้นทดสอบ



รูปที่ 3.8 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านการฉีกขาดแบบ Winkelmann

3.6.3.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัตของยางคงรูป

สมบัติเชิงพลวัตสามารถวิเคราะห์ได้จาก Dynamic Mechanical Analysis, DMA ของบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น DMA/SDTA 861° ดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยสูตรยางที่เลือกมาทดสอบจะเป็นสูตรยางที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในการคงรูปต่างกันแต่จะเป็นสูตรที่ให้ปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน โดยจะพิจารณาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่า $\tan \delta$ ของยางคงรูปที่ได้ทำการทดสอบ ในโหมดการดึง (tension mode) ภายใต้

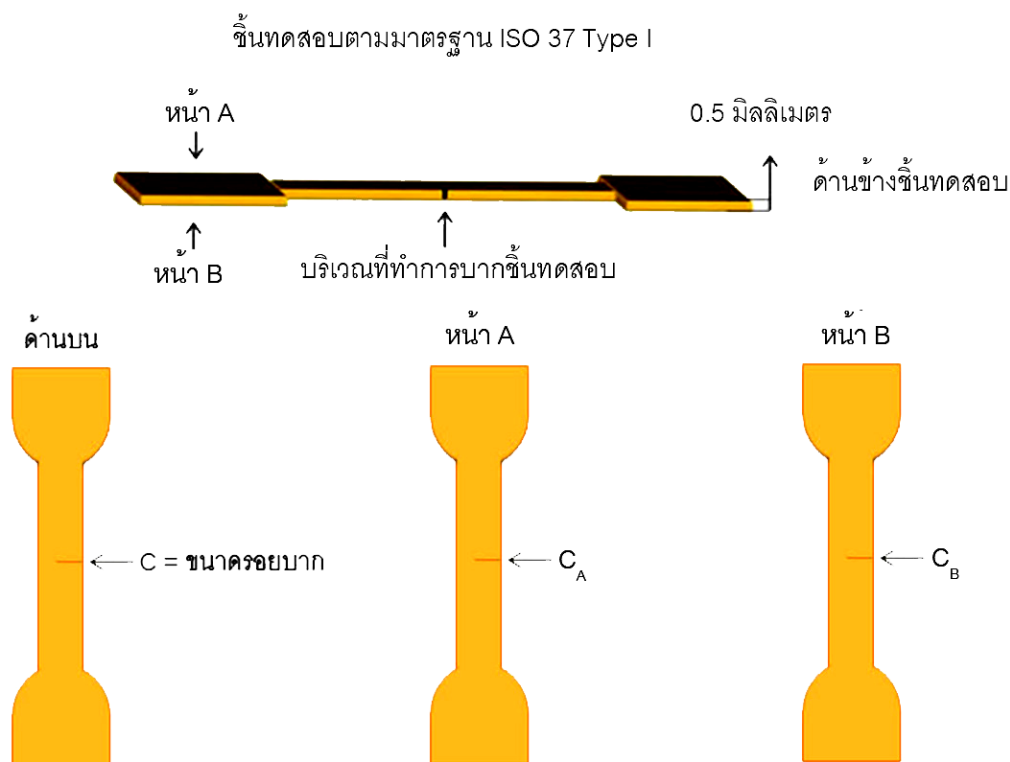
แรงดิ่งที่ amplitude การดิ่ง 150 μm ที่ความถี่ 1Hz, 10Hz และ 100 Hz อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที



รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงพลวัต Dynamic Mechanical Analysis, DMA

3.6.3.5 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางคงรูปที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ

ทำการตัดชิ้นทดสอบจากแผ่นขึ้นงานยางที่มีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ด้วยหัวตัดตามมาตรฐาน ISO 37 Type I จากนั้นทำการบากชิ้นทดสอบให้มีขนาดของรอยบากต่าง ๆ กัน บริเวณตรงกลางของความยาวเกจ ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ทำการวัดขนาดของรอยบากทั้งด้าน บน และด้านล่างด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ทั้งนี้ชิ้นงานที่สามารถใช้ในการทดลองจะต้องมีขนาดของรอยบากที่แตกต่างกันระหว่างด้านหน้าและด้านหลังน้อยกว่า 0.05 มิลลิเมตร จากนั้นทำการทดสอบความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบาก โดยการวัดค่าความต้านแรงดึงสูงสุด สำหรับการทดสอบนี้จะใช้อัตราเร็วที่ใช้ในการทดสอบคือ 50 มิลลิเมตรต่อนาที



รูปที่ 3.10 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดของรอยบาก C มิลลิเมตร

3.6.3.6 การวิเคราะห์ปริมาณการเชื่อมขวางของยางคงรูปด้วยเทคนิคการบวมตัวในสารละลาย

ปริมาณการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นสามารถหาได้จากอัตราการบวมตัวของยางในโทลูอีน โดยการทดลองเริ่มจาก นำยางที่ผ่านการขึ้นรูปมาตัดให้มีขนาด กว้าง x ยาว x หนา เป็น $0.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ จากนั้นแช่ในขวดสี่ขาขนาด 35 มิลลิตรที่บรรจุสารละลายโทลูอีน ทำการแช่ยางทิ้งไว้ในโทลูอีนเป็นเวลา 7 วัน ทำการบันทึกน้ำหนักยางหลังแช่ในโทลูอีน () จากนั้นนำชิ้นยางที่ผ่านการแช่ในโทลูอีนไปไว้ในตู้อบจนกระทั่งขั้นทดสอบแห้ง ทำการบันทึกน้ำหนักอีกครั้ง () ปริมาณการเชื่อมขวางสามารถคำนวณได้จาก สมการ Flory Rehner equation [32]

โดย v_r^0 คือ สัดส่วนของการรวมตัวของยางในรูปของเจลในสารละลาย ซึ่งหาได้จาก

$$v_r^0 = \frac{(\rho_s / \rho)}{(\rho_s / \rho) + (\rho_p - \rho_s / \rho)} \dots \dots \dots (1)$$

เมื่อ

คือ น้ำหนักขึ้นทดสอบหลังแช่ในโทลูอีน

คือ น้ำหนักขึ้นทดสอบที่ผ่านการแช่ในโทลูอีนไปไว้ในตู้อบจนกระทั่งขึ้น

ทดสอบแห้ง

ρ คือ ความหนาแน่นของยางคงรูป

ρ_s คือ ความหนาแน่นของสารละลายโทลูอีน

$$\rho_c = - \frac{1}{2V_s} \frac{\ln(1 - v_r^0) + v_r^0 + \chi(v_r^0)^2}{v_r^{0/3} - \frac{v_r^0}{2}} \dots \dots \dots (2)$$

V_s คือ ปริมาตรโดยโมลของสารละลายโทลูอีน $1.069 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ ที่ 25 องศา

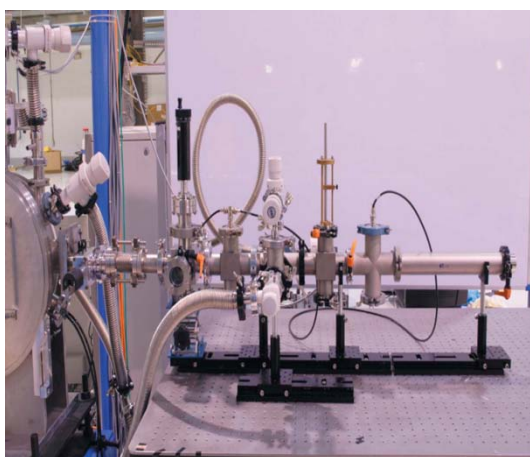
เซลเซียส

(χ) คือ ค่าความสามารถในการเกิดปฏิสัมพันธ์ของยางกับสารละลาย โดยค่า χ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนกับโทลูอีนและยางบิวทาไดอีนกับโทลูอีนมีค่า 0.29 [33] และ 0.39 [34] ตามลำดับ

3.6.3.7 การวิเคราะห์ ลักษณะ การเชื่อมขวาง ภายในของยางคงรูป ด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES)

การวิเคราะห์ลักษณะการเชื่อมขวางภายใน ที่เกิดด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) เป็นการวิเคราะห์โดยการอาศัยการดูดซับพลังงานของอนุภาคในสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกันทำให้มีการดูดซับพลังงานที่แตกต่างกัน สามารถทำได้โดย

การใช้วัดความแตกต่างของพลังงานกับอนุภาคของกัมมันตภาพในโครงสร้างการเชื่อมขวางของ ยางคงรูป ในที่นี้ใช้แหล่งกำเนิดแสงซินโครตรอนของสถาบันวิจัยแสงสยาม (BL8) โดยจะนำ ชิ้นงานยางคงรูปขนาด กว้าง x ยาว x หนา คือ 6 mm x 12 mm x 0.2 mm มาแช่ในสารละลาย คลอโรฟอร์ม 1 คีน เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้มาวาง บนแผ่นเทปใสแคปตอน (kapton tape) และนำแผ่นแคปตอนที่ติดชิ้นทดสอบแล้วใส่เข้าไปในที่ใส่ ชิ้นทดสอบ (sample holder) เพื่อที่จะบรรจุลงในเครื่องยิงอนุภาค โดยจะใช้ระดับพลังงานที่ 2450 2465 2485 และ 2520 ที่ความละเอียด 0.2 0.1 0.2 และ 0.2 ตามลำดับ [35] ซึ่งในการวิเคราะห์ จะใช้ FeSO_4 เป็นสารมาตรฐานซึ่งจะแสดงพีคที่ 2481.4 eV ดังแสดงในรูปที่ 3.11 โดยโหมดในการวิเคราะห์เป็น transmission mode



รูปที่ 3.11 ภาพสถานีทดลองเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ของ ระบบลำแสง BL8

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถัน [S] และ สาร
เร่ง [A] ต่อสมบัติเชิงกลของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน โดยอัตราส่วนระหว่าง
กำมะถันและสารเร่งที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะอยู่ในช่วง 6.67 ถึง 0.26 ซึ่งจากการจัดกลุ่มระบบการค
งรูปจากอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งโดย Chung และคณะ [36] จะเห็นได้ว่าช่วง
อัตราส่วนที่ทำการศึกษาในครั้งนี้ครอบคลุมทั้ง 3 ระบบ โดยระบบการค
งรูปของยางแต่ละสูตรที่ใช้
ในการวิจัยครั้งนี้แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ระบบการค
งรูปยางแบ่งตามอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง

สูตรที่	[S]/[A]	ระบบการค งรูป
1	6.67	ระบบการค งรูปประสิทธิภาพต่ำ (CV)
2	3.20	ระบบการค งรูปประสิทธิภาพต่ำ (CV)
3	1.92	ระบบการค งรูปประสิทธิภาพต่ำ (CV)
4	1.17	ระบบการค งรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-EV)
5	0.26	ระบบการค งรูปแบบประสิทธิภาพสูง (EV)
6*	TMTD	ระบบการค งรูปแบบประสิทธิภาพสูง (EV)

* สูตรที่ 6 ใช้สารให้กำมะถัน TMTD เป็นสารค
งรูปโดยไม่มีการเติมกำมะถันอิสระ

4.1 ลักษณะการค งรูปของสารประกอบยางและปริมาณการเชื่อมขวาง

การหาเวลาที่เหมาะสมในการขึ้นรูปของยางคอมพาวนด์และลักษณะการค
งรูป
ของยางสามารถหาได้จากเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR) โดยกราฟที่ได้จากการทดสอบ
จะแสดงค่ามอดุลัสต่ำสุด (ML) และสูงสุด (MH) ของยางระหว่างการ ค
งรูป เวลาที่ค่าทอร์คของ
ความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 2 lbf.in จากจุดต่ำสุด (t_{s2}) และเวลาที่ยางเกิดปฏิกิริยาค
งรูปไปที่ระดับต่าง
ๆ เช่น t_{c50} , t_{c90} และ t_{c100} สำหรับการทดลองครั้งนี้จะใช้เวลา t_{c90} เป็นเวลาที่ใช้ในการค
งรูป ยาง
ค่าพารามิเตอร์ที่กล่าวไปข้างต้นแสดงในภาคผนวก ข ตารางที่ ข-1 ถึง ข-12

สำหรับการหาปริมาณการเชื่อมขวางสามารถหาได้จาก ค่าการบวมตัวของยางใน
สารละลายโทลูอีน ซึ่งบอกถึงปริมาณการเชื่อมขวางภายในยางได้ ถ้าค่าการบวมตัวในสารละลาย

โกลูอินมีค่าสูงแสดงว่ามีปริมาณการเชื่อมขวางต่ำ ในทางตรงกันข้าม ถ้าค่าการบวมตัวในสารละลายโกลูอินมีค่าต่ำแสดงว่ามีปริมาณการเชื่อมขวางสูง โดยปริมาณการเชื่อมขวางจะคำนวณจากสมการของ Flory และ Rehner [32] ทั้งนี้ค่าความสามารถในการเกิด ปฏิสัมพันธ์ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนกับสารละลายโกลูอิน มีค่าเท่ากับ 0.29 [33] และ 0.39 [34] ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90}) และผลต่างค่าทอร์ค (MH – ML) ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่มีค่าความหนาแน่นเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน

สูตร	ผลต่างค่าทอร์ค (MH – ML)	เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม t_{c90} (นาที)
SBR1_(109)	8.31	48.0
SBR2_(107)	7.56	36.1
SBR3_(99.1)	7.78	29.7
SBR4_(107)	8.69	22.0
SBR5_(108)	8.19	23.4
SBR6_(100)	7.32	5.02

ตารางที่ 4.3 เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90}) และผลต่างค่าทอร์ค (MH – ML) ของยางบิวทาไดอีนที่มีค่าความหนาแน่นเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน

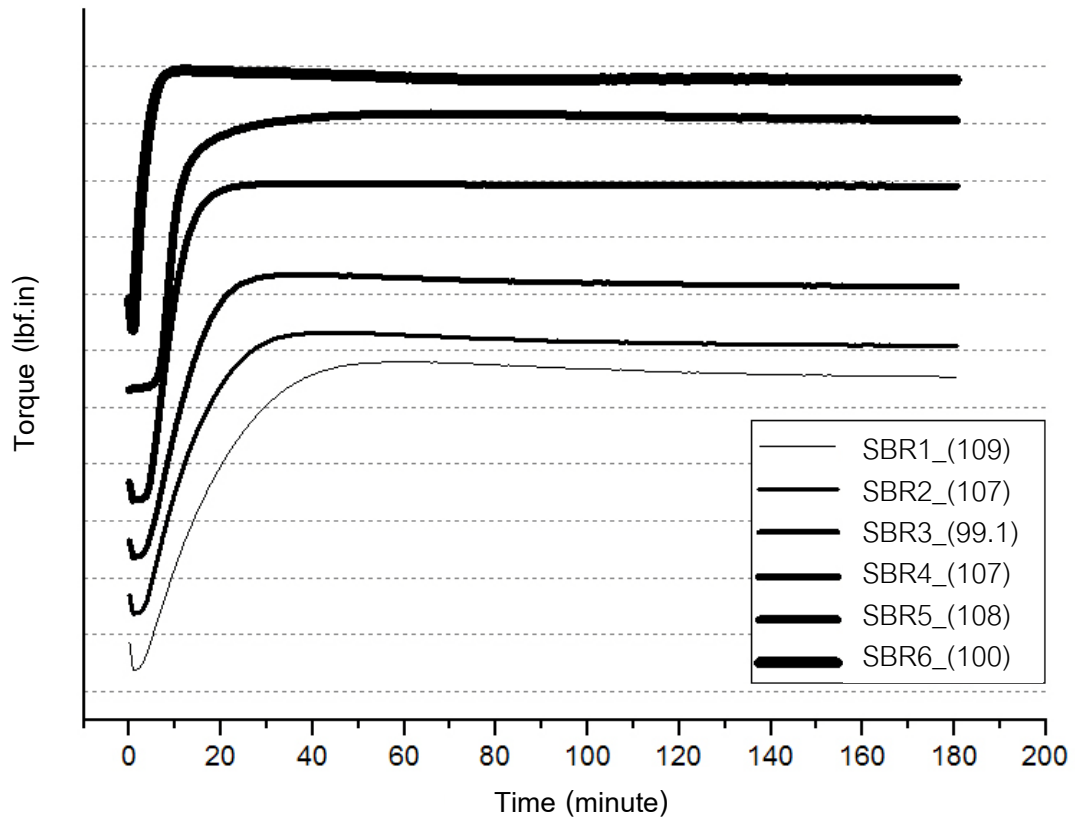
สูตร	ผลต่างค่าทอร์ค (MH – ML)	เวลาในการคงรูปที่เหมาะสม t_{c90} (นาที)
BR1_(110)	9.85	72.1
BR2_(101)	7.17	69.5
BR3_(109)	10.38	35.9
BR4_(100)	6.51	27.7
BR5_(106)	6.53	19.9
BR6_(104)	6.34	8.27

จากภาคผนวก ข ตารางที่ ข-1 ถึง ข-12 เวลาที่ค่าทอร์คของความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 2 lbf.in จากจุดต่ำสุด (t_{s2}) ในกระบวนการคงรูปยางมีแนวโน้มลดลงและ ผลต่างค่าทอร์ค (MH – ML) ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณสารคงรูปที่เพิ่มขึ้น ซึ่ง สารคงรูปและสารเร่งที่เพิ่มขึ้นจะไปเพิ่มปริมาณการเชื่อมขวางภายในยาง ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้จะไปเพิ่มระดับความแข็งของยางจึงเป็นเหตุให้เครื่องทดสอบหาเวลาในการบ่ม ต้องอาศัยแรงในการบิดเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับเวลาในการคงรูปของยางที่ 90% (t_{c90}) พบว่าสูตรที่มีการเติมกำมะถันและสารเร่งลงไปมากจะมีเวลาในการคงรูป t_{c90} สั้นกว่าสูตรที่มีการเติมกำมะถันและสารเร่งในปริมาณน้อย ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณกำมะถันและสารเร่งเป็นตัวกำหนดระยะเวลาในการคงรูปของยาง และเมื่อมีปริมาณสารเร่งเพิ่มมากขึ้นจะทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ในการเกิดปฏิกิริยาคงรูปลดลง จึงทำให้ระยะเวลาในการคงรูปยางที่ t_{c90} สั้นลงด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าในบางกรณีเท่านั้น (SBR5_8, BR4_5 และ BR6_7) ที่เมื่อมีกำมะถันเพิ่มขึ้นแล้ว t_{c90} มีค่าเพิ่มขึ้น จากการทดสอบขั้นต้นนี้ จะพบว่า อัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งส่งผลต่อ เวลาในการคงรูป ของยางอย่างเห็นได้ชัด เมื่อทำการเปรียบเทียบสูตรสารประกอบยางที่มีปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน (SBR1_4, SBR2_3, SBR3_3, SBR4_3, SBR5_5, SBR6_4, BR1_4, BR2_3, BR3_5, BR4_3, BR5_5 และ BR6_4) ดังตารางที่ 4.2 – 4.3 การเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งไม่ส่งผลต่อค่าผลต่างค่าทอร์ค (MH – ML) แต่อย่างใด แต่จะส่งผลทำให้เวลาที่ทอร์คของความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 2 lbf.in จากจุดต่ำสุด (t_{s2}) และเวลาในการคงรูป t_{c90} เพิ่มขึ้น

สำหรับการทดสอบ ปริมาณการเชื่อมขวางของชิ้นทดสอบยาง พบว่าปริมาณการเชื่อมขวางจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของกำมะถันและสารเร่งที่ใช้ ซึ่งปริมาณการเชื่อมขวางที่ได้จากการทดลองจะอยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 250 mol/m³ นอกจากนี้ยังพบว่า ที่ระดับปริมาณกำมะถันและสารเร่งที่เท่ากันของยางทั้งสองชนิดในทุกกระบวนการคงรูป พบว่า ยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนมีแนวโน้มที่จะ มีปริมาณการเชื่อมขวางที่สูงกว่ายางบิวทาไดอีน ทั้งนี้เนื่อง จากสมบัติเฉพาะตัวของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่สามารถรับสารเคมีเข้าสู่เนื้อยางได้ดีกว่ายางบิวทาไดอีน จึงทำให้มีระดับการเชื่อมขวางที่สูงกว่ายางบิวทาไดอีนอย่างเห็นได้ชัด ดังตารางภาคผนวก ข ตารางที่ ข-1 ถึง ข-12

เมื่อพิจารณา กราฟแสดงลักษณะการคงรูป ในรูปที่ 4.1 ของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน โดยเลือกที่ระดับการเชื่อมขวางที่ 99 ถึง 109 mol/m³ เพื่อเป็นกลุ่มตัวแทนในการศึกษาถึงพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันในยางสไตรีน-บิวทาไดอีน พบว่าพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันของยางซึ่งบ่งชี้ได้จากระยะเวลาที่ค่าทอร์คของยางมีลักษณะแบบ plateau และร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันที่เวลา 20 นาทีหลังจากค่าทอร์คสูงสุด ซึ่งหาได้จากกราฟแสดงลักษณะการคงรูป

จะแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้ ดังแสดง
ในตารางที่ 4.4 – 4.5



รูปที่ 4.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปของยาง
สไตรีน-บิวทาไดอีน เมื่อปริมาณการเชื่อมขวางของยางอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน (99 ถึง 109 mol/m³)

ตารางที่ 4. 4 ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau และร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

สูตร_(xx)*	ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau (นาที่)	ร้อยละการเกิดรีเวอร์ชัน**
SBR1_(109)	8.88	1.04
SBR2_(107)	8.88	1.27
SBR3_(99.1)	7.40	1.09
SBR4_(107)	10.4	0.22
SBR5_(108)	15.6	0.35
SBR6_(100)	6.65	1.08

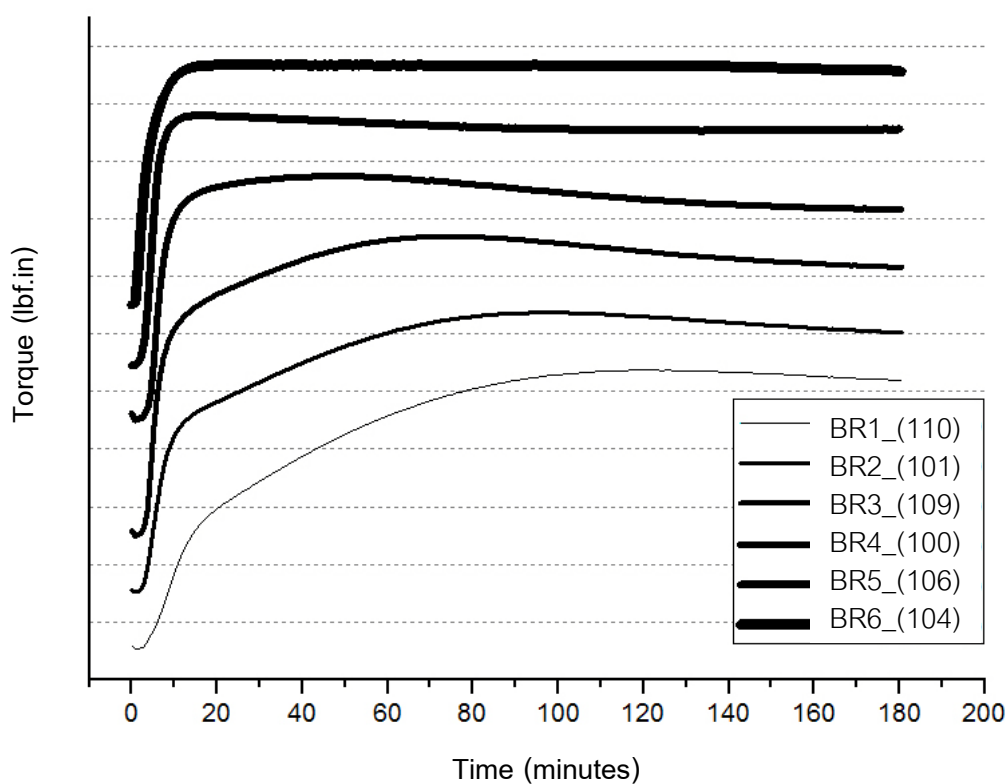
** ร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่เวลา 20 นาที่ หลังจากจุดที่ทอร์คสูงสุด

* xx หมายถึง ปริมาณการเชื่อมขวางของสูตรยางนั้น ๆ

จากตารางที่ 4.4 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบสูตรสารประกอบยางที่มีปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกันการเกิดรีเวอร์ชันของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนจะแปรตามอัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่ง โดยยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูป ด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67(SBR1), 3.20(SBR2), และ 1.92(SBR3) จะพบร้อยละของการเกิดรีเวอร์ชัน ที่เวลา 20 นาที่ หลังจากค่าทอร์คผ่านจุดสูงสุดจะมีค่ามากกว่า ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วย กำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.17 (SBR4) และ 0.26(SBR5) โดยจะพบว่า ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 , 3.20 และ 1.92 ซึ่งจัดอยู่ในระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำจะมีร้อยละของการเกิดรีเวอร์ชันเมื่อทำการคงรูปผ่านไป แล้ว 20 นาที่หลังจากจุดที่ทอร์คสูงสุดที่ประมาณร้อยละ 1 แต่สำหรับยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.17 และ 0.26 ซึ่งจัดเป็น ระบบการคงรูปแบบ กึ่งประสิทธิภาพ และประสิทธิภาพ สูงตามลำดับ จะมีร้อยละของการเกิดรีเวอร์ชันที่เวลา 20 นาที่ หลังจากค่าทอร์คผ่านจุดสูงสุด ที่ประมาณร้อยละ 0.3 เท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ยังส่งผลต่อระยะเวลาที่ค่าทอร์คของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน มีลักษณะแบบ plateau โดยเมื่อปริมาณอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง มีค่าสูง (ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ ต่ำทั้ง 3 สูตร) ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau จะอยู่ที่ประมาณ 8 นาที่ แต่ที่ปริมาณอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง มีค่าต่ำ (ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ สูง) จะมีระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau ประมาณ 15 นาที่ ซึ่งมีค่าแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันของ

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยระบบการคงรูปประสิทธิภาพสูงที่ใช้สารให้กำมะถัน TMTD กลับพบว่าพฤติกรรมเกิดการเกิดรีเวอร์ชันคล้ายคลึงกับระบบการคงรูปยางแบบประสิทธิภาพต่ำ กล่าวคือ มีร้อยละของการเกิดรีเวอร์ชันที่เวลา 20 นาทีหลังจากจุดที่ทอร์คสูงสุดที่ประมาณร้อยละ 1 และระยะเวลาที่ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนมีลักษณะแบบ plateau น้อยกว่า 10 นาที

สำหรับการศึกษาถึงพฤติกรรมเกิดการเกิดรีเวอร์ชันในยางบิวทาไดอีนทางผู้วิจัยเลือก ระดับการเชื่อมขวางที่ 100 ถึง 110 mol/m³ เพื่อเป็นกลุ่มตัวแทนในการศึกษาถึงพฤติกรรมเกิดการเกิดรีเวอร์ชันในยางบิวทาไดอีน โดยลักษณะการคงรูปของยางบิวทาไดอีนที่ปริมาณการเชื่อมขวาง ในช่วง 100 ถึง 110 mol/m³ แสดงอยู่ในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อลักษณะการคงรูปของยางบิวทาไดอีน เมื่อปริมาณการเชื่อมขวางของยางอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน (100 ถึง 110 mol/m³)

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นว่ายางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 (BR1), 3.20 (BR2) และ 1.92 (BR3) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มยางที่คงรูปด้วยการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำมีลักษณะการคงรูปต่างจากยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.17 (BR4), 0.26 (BR5) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มยางที่คงรูปด้วยระบบกึ่งประสิทธิภาพและประสิทธิภาพสูง และยางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน TMTD ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มยางที่คงรูปด้วยระบบ

ประสิทธิภาพสูงอย่างชัดเจน โดยลักษณะการคงรูปของยางที่ได้จะมีอัตราการคงรูป 2 ค่าด้วยกัน กล่าวคือ อัตราการคงรูปสูงในช่วงเริ่มต้นจนกระทั่งยางเกิดการคงรูปไปประมาณ 50% หลังจากนั้น อัตราการคงรูปของยางจะลดลงอย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่าง กำมะถันและสารเร่งต่อพฤติกรรมเกิดการเกิดรีเวอร์ชันซึ่งแสดงอยู่ในตารางที่ 4.5 จะพบว่าอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau โดยยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 (BR1), 3.20(BR2), 1.92(BR3) และ 1.17 (BR4) จะมีระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau ที่ใกล้เคียงกันที่ ประมาณ 9 นาที แต่เมื่ออัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้เพิ่มเป็น 0.26 (BR5) ระยะเวลา ที่ยางมีลักษณะแบบ plateau จะอยู่ที่ประมาณ 4 นาที ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่าง กำมะถันและสารเร่งลดลงจาก 1.17 เป็น 0.26 ยางบิวทาไดอีนเกิดรีเวอร์ชันได้เร็วขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันที่เวลา 20 นาที จากจุดที่ค่าทอร์คสูงสุดจะพบว่า อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งไม่มีผลต่อร้อยละ การเกิดรีเวอร์ชันอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นที่อัตราส่วน 6.67 ซึ่งมีค่าร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันต่ำกว่า และในกรณีของยางบิวทาไดอีน การใช้สารให้กำมะถันจะได้ยางคงรูปที่มีความต้านทานต่อการ เกิดรีเวอร์ชันมากที่สุด

ตารางที่ 4.5 ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau และร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันของยาง บิวทาไดอีน

สูตร_(xx)*	ระยะเวลาที่ยางมีลักษณะแบบ plateau (นาที)	ร้อยละการเกิดรีเวอร์ชัน**
BR1_(110)	9.62	0.47
BR2_(101)	8.14	1.27
BR3_(109)	9.62	1.15
BR4_(100)	8.13	1.44
BR5_(106)	4.44	1.51
BR6_(104)	35.5	0.29

** ร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันของยางบิวทาไดอีนที่เวลา 20 นาที หลังจากจุดที่ทอร์คสูงสุด

* xx หมายถึง ปริมาณการเชื่อมขวางของสูตรยางนั้น ๆ

ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันของ ยางบิวทาไดอีนที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้จะ สอดคล้องกับ ผลที่ได้จากการศึกษาโดย BOONSOMWONG [3] ซึ่งศึกษาพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันของยางธรรมชาติโดยใช้อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่แตกต่างกัน โดยอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้อยู่ที่ 6.67 ถึง 0.26 พบว่าการเกิดรีเวอร์ชันของยางธรรมชาติทั้งที่เต็มและไม่เต็มผงถ่าน ที่ใช้ DCBS, CBS และ MBTS เป็นสารเร่ง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนขึ้นไปอีกกลับพบว่าการเกิดรีเวอร์ชันมีแนวโน้มที่ลดลง โดย BOONSOMWONG พบว่าพฤติกรรมข้างต้นมีสาเหตุมาจาก ปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกและมอนอซัลฟิดิกไม่แปรตามอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่ง อย่างไรก็ตาม อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ให้ค่ารีเวอร์ชันสูงสุดเป็นจุดเดียวกับอัตราส่วนที่ให้ปริมาณการเชื่อม ขวางแบบพอลิซัลฟิดิกสูงสุดอีกด้วย ดังนั้นพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันที่ต่างกันยังคงมีสาเหตุมา จากความแข็งแรงของพันธะเชื่อมขวางที่ต่างกัน จึงทำให้เชื่อได้ว่าการที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งในยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนส่งผลต่อการเกิดรีเวอร์ชันของยาง ทั้งสอง ชนิดอย่างมีรูปแบบที่ไม่ชัดเจนนั้นน่าจะมาจากปริมาณการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกที่ไม่แปร ตามอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง

4.2 ผลของ อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน

ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าปริมาณการเชื่อมขวางเป็น อีกปัจจัยที่สำคัญที่กำหนดสมบัติทางกายภาพของยางคงรูป ดังนั้นการพิจารณาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง จึงจำเป็นต้องคำนึงถึงปริมาณการเชื่อมขวางของยางคงรูปด้วย ซึ่งในการศึกษานี้จะทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติทางกายภาพของยางคงรูป ในช่วงปริมาณการเชื่อมขวางต่าง ๆ กันตั้งแต่ 20 จนถึง 250 mol/m³

4.2.1 ความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

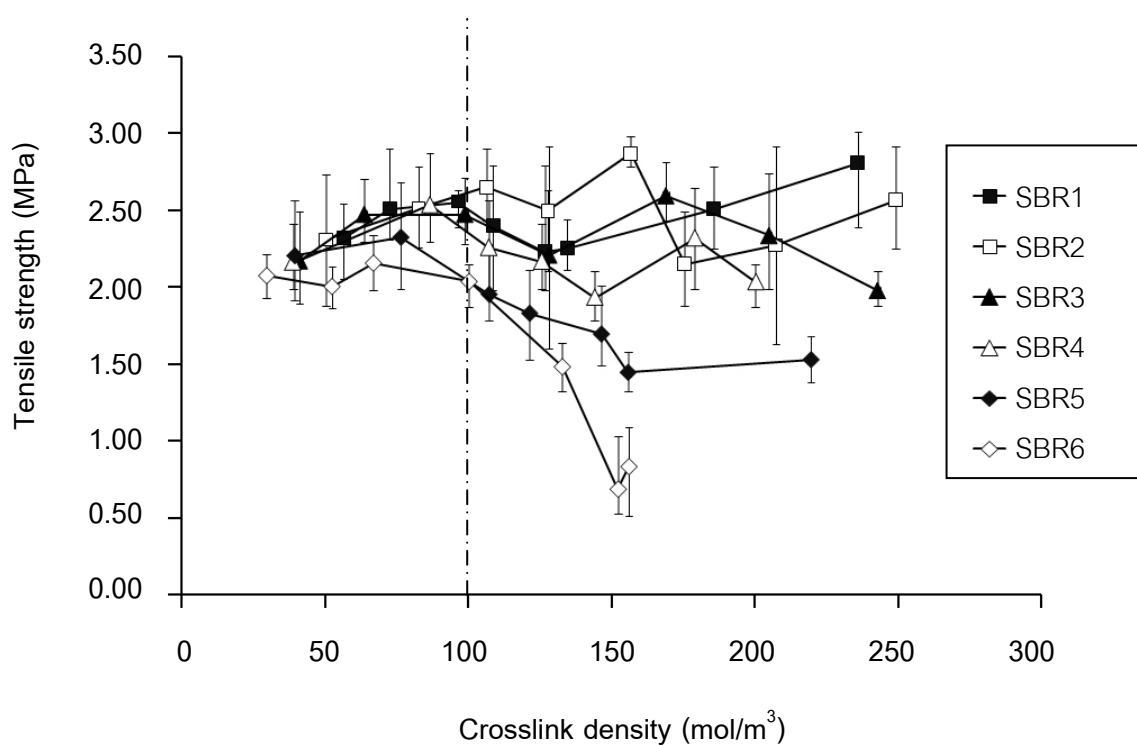
รูปที่ 4.3 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนซึ่งมีปริมาณการเชื่อมขวางอยู่ในช่วง 25 ถึง 250 mol/m³ จากผลการทดลองที่ได้จะเห็นว่า ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ขึ้นกับ ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางของยาง ที่ทำการศึกษา โดยผู้วิจัยจะแบ่งอภิปรายผลเป็น 2 ช่วงด้วยกัน คือ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณน้อยกว่า 100 mol/m³ เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนต่อสมบัติความต้านแรงดึงที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ และ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณมากกว่า 100 mol/m³ เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนต่อสมบัติความต้านแรงดึงที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง ตามลำดับดังนี้

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ(ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m³)

เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่มีปริมาณการเชื่อมขวางอยู่ในช่วงปริมาณการเชื่อมขวาง ระดับต่ำ (ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m³) จะเห็นว่าอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้ในการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนไม่ส่งผลต่อความต้านแรงดึงของยางอย่าง มีนัยสำคัญมากนัก โดยยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 (SBR1 ถึง SBR5) และสารให้กำมะถัน (SBR6) ไม่ส่งผลแต่อย่างใดต่อค่าความต้านแรงดึง ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามการลดลงของอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งจะเริ่มส่งผลต่อค่าความต้านแรงดึงของยางเมื่อช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง (ประมาณมากกว่า 100 mol/m³)

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง (ประมาณมากกว่า 100 mol/m^3)

สำหรับผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่าความต้านแรงดึงเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางสูงขึ้น มาเป็นประมาณ 100 ถึง 250 mol/m^3 พบว่าระบบการคงรูปที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 6.67 ถึง 1.17 (SBR1 ถึง SBR4) จะให้ยางคงรูปที่มีค่าความต้านแรงดึงสูงกว่ระบบการคงรูปที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ 0.26 (SBR5) และระบบการคงรูปที่ใช้สารให้กำมะถันเพียงอย่างเดียว (SBR6) อย่างเห็นได้ชัดเจน ทำให้เชื่อได้ว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณการเชื่อมขวางส่งผลทำให้ค่าความต้านแรงดึงของยางที่ใช้ระบบการคงรูปทั้งสองระบบนี้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังรูปที่ 4.3 ในขณะที่ยางที่คงรูปกำมะถันร่วมกับสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 1.17 (SBR1 ถึง SBR4) ยังคงมีความต้านแรงดึงใกล้เคียงกันและไม่ขึ้นอยู่กัปริมาณการเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

4.2.2 ความต้านแรงดึงของยางบิวทาไดอิน

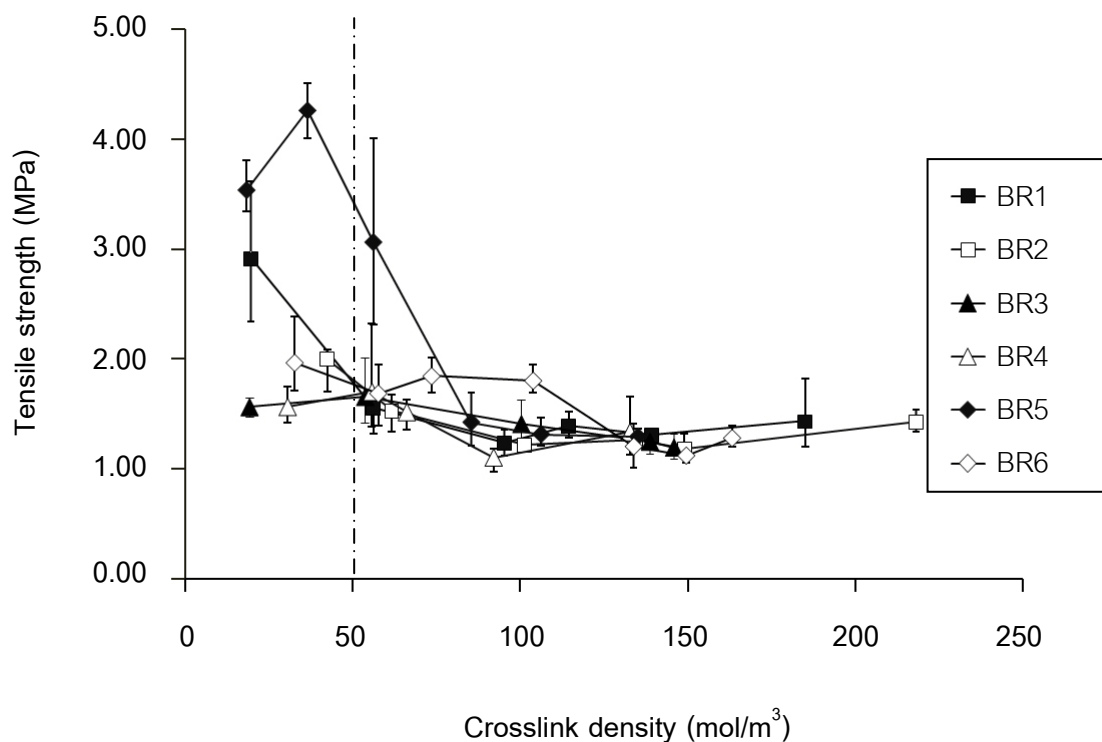
รูปที่ 4.4 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่าความต้านแรงดึงของยางบิวทาไดอิน เมื่อปริมาณการเชื่อมขวางของยางอยู่ในช่วงประมาณ 25 ถึง 250 mol/m³ โดยผู้วิจัยจะแบ่งอภิปรายผลเป็น 2 ช่วงด้วยกัน คือ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณน้อยกว่า 50 mol/m³ เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางบิวทาไดอินต่อสมบัติความต้านแรงดึงที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ และ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณมากกว่า 50 mol/m³ เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางบิวทาไดอินต่อสมบัติความต้านแรงดึงที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูงตามลำดับดังนี้

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ (ประมาณน้อยกว่า 50 mol/m³)

จะเห็นได้ว่าอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งตั้งแต่ 6.67 ถึง 1.17 (BR1 ถึง BR4) ไม่ได้ส่งผลต่อค่าความต้านแรงดึงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามเมื่อลดอัตราส่วน ระหว่างกำมะถัน และสารเร่งเป็น 0.26 (BR5) ยางคงรูปที่ได้จะมีค่าความต้านแรงดึงสูงกว่ายางที่ใช้ อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 6.67 ถึง 1.17 (BR1 ถึง BR4) เมื่อใช้สารให้กำมะถัน (BR6) ยางคงรูปที่ได้จะมีความต้านแรงดึงใกล้เคียงกับยางที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 6.67 ถึง 1.17 (BR1 ถึง BR4) ซึ่งตรงจุดนี้จะต่างจากกรณีของยางสไตรีน -บิวทาไดอิน กล่าวคือในกรณีของยางสไตรีน-บิวทาไดอินเมื่อใช้ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูงไม่ว่าจะใช้กำมะถันร่วมกับสารเร่งหรือใช้สารให้กำมะถันค่าความต้านแรงดึงที่ได้จะไม่ต่างกันมากนัก กและมีค่าต่ำกว่ายางที่ใช้ระบบคงรูปที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่สูงกว่า

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง (ประมาณมากกว่า 50 mol/m³)

จะเห็นได้ว่า เมื่อยางบิวทาไดอินมีปริมาณการเชื่อมขวางประมาณมากกว่า 50 mol/m³ ทุกระบบการคงรูปที่ต่างกันไม่ได้ส่งผลทำให้ความต้านแรงดึงของยางคงรูปที่ได้ต่างกันแต่อย่างไร ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านแรงดึงของยางบิวทาไดอิน

4.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอินและยางบิวทาไดอิน

4.3.1 ความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอิน

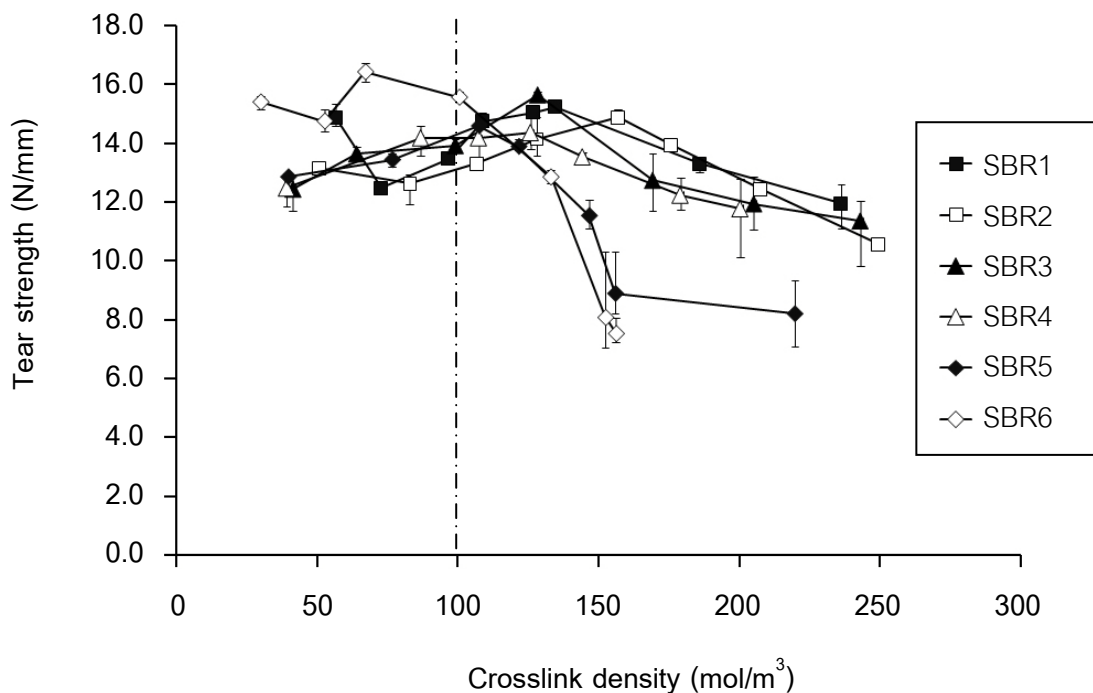
รูปที่ 4.5 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอิน โดยผู้วิจัยจะแบ่งอภิปรายผลเป็น 2 ช่วงด้วยกัน คือ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3 เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางสไตรีน-บิวทาไดอินต่อสมบัติความต้านการฉีกขาดที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ และ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณมากกว่า 100 mol/m^3 เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางสไตรีน-บิวทาไดอินต่อสมบัติความต้านการฉีกขาดที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง ตามลำดับ ดังนี้

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ (ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3)

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นได้เมื่อยางคงรูปมีปริมาณการเชื่อมขวาง ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3 ยางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน (SBR6) จะให้ค่าความต้านการฉีกขาดสูงที่สุดในขณะที่ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 (SBR1 ถึง SBR5) ให้ค่าความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นการแปรอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วงดังกล่าวของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่มีปริมาณการเชื่อมขวาง ระดับต่ำ (ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3) ไม่ส่งผลต่อความต้านการฉีกขาดของยางคงรูปแต่อย่างไร

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง (ประมาณมากกว่า 100 mol/m^3)

เมื่อปริมาณการเชื่อมขวางของยางสูงขึ้น จากรูปที่ 4.5 พบว่าค่าความต้านการฉีกขาดของยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่ง ที่อัตราส่วน 0.26 (SBR5) และที่ใช้สารให้กำมะถัน (SBR6) จะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ โดยสูตรยางทั้งสองมีค่าความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกันและมีค่าน้อยกว่าสูตรยางที่ใช้กำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 1.17 (SBR1 ถึง SBR5) เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 1.17 (SBR1 ถึง SBR5) พบว่าความต้านการฉีกขาดที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นการแปรอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 6.67 ถึง 1.17 (SBR1 ถึง SBR5) ไม่มีผลต่อความต้านการฉีกขาดของยางคงรูป และเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ ความต้านการฉีกขาดของยางจะเพิ่มสูงขึ้น จนกระทั่งยางมีปริมาณการเชื่อมขวางประมาณ 125 mol/m^3 ความต้านการฉีกขาดจะเริ่มลดลงอย่างช้า ๆ



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านการฉีกขาดของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

4.3.2 ความต้านการฉีกขาดของยางบิวทาไดอีน

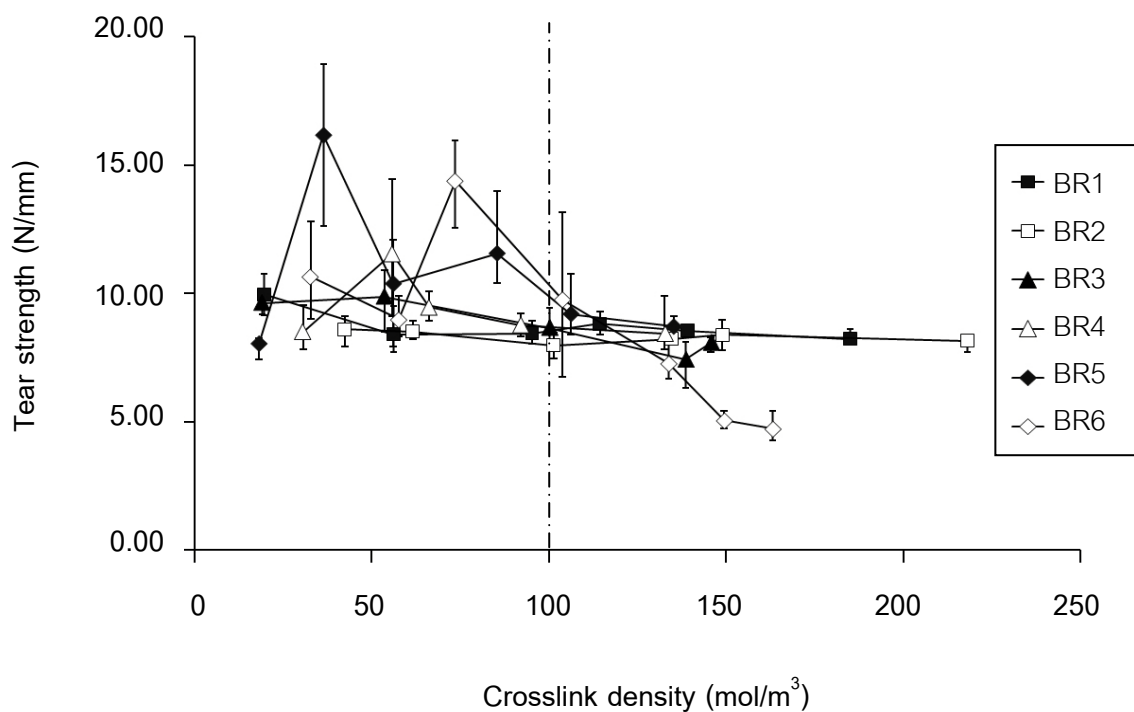
สำหรับยางบิวทาไดอีนโดยผู้วิจัยจะแบ่งอภิปรายผลเป็น 2 ช่วงด้วยกันคือ ที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3 เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางบิวทาไดอีนต่อสมบัติความต้านการฉีกขาดที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ และที่ระดับการเชื่อมขวางประมาณมากกว่า 100 mol/m^3 เป็นตัวแทนของกลุ่มพฤติกรรมของยางบิวทาไดอีนต่อสมบัติความต้านการฉีกขาดที่ปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง ดังแสดงในรูปที่ 4.6

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับต่ำ (ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3)

เมื่อยางบิวทาไดอีนมีปริมาณการเชื่อมขวาง ประมาณน้อยกว่า 100 mol/m^3 จะสังเกตเห็นว่ายางที่คงรูปกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 1.17 (BR1 ถึง BR4) ซึ่งจัดอยู่ในระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำและระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพจะมีความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกันและมีความต้านการฉีกขาดน้อยกว่าระบบที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26 (BR5) และที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน (BR6) ซึ่งทั้งสองจัดเป็นระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูง

- ช่วงปริมาณการเชื่อมขวางระดับสูง (ประมาณมากกว่า 100 mol/m^3)

เมื่อยางบิวทาไดอีนมีปริมาณการคงรูปสูงมากขึ้นและมากกว่า ประมาณ 100 mol/m^3 จะพบว่าความต้านการฉีกขาดของยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 (BR1 ถึง BR5) ซึ่งประกอบไปด้วยระบบคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำ ถึงประสิทธิภาพ และประสิทธิภาพสูงจะมีความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกันและแปรผันกับปริมาณการเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้นน้อยมาก ในขณะที่ยางที่คงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูงที่ใช้สารให้กำมะถัน (BR6) จะมีความต้านการฉีกขาดที่น้อยที่สุดและลดลงอย่างมากเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านการฉีกขาดของยางบิวทาไดอีน

4.4 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงพลวัตของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

สำหรับการทดสอบ ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่ามอดุลัสสะสม () และค่า \tan () ภายใต้แรงดึงแบบไดนามิกของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนผู้วิจัยได้เลือกยางคงรูปที่ระดับการเชื่อมขวาง 122 ถึง 133 mol/m³ เป็นตัวแทนเพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของยางคงรูปต่อสมบัติเชิงพลวัตโดยจะทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส ที่ระดับความถี่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz (หมายเหตุ: เนื่องจากอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) ของยางบิวทาไดอีนอยู่ที่ระดับต่ำกว่า -80 องศาเซลเซียส ทำให้เครื่องทดสอบที่มีอยู่ไม่สามารถทดสอบสมบัติเชิงพลวัตของยางบิวทาไดอีนได้) โดยสูตรยางที่ใช้ในการศึกษาในส่วนนี้แสดงอยู่ในตารางที่ 4.6

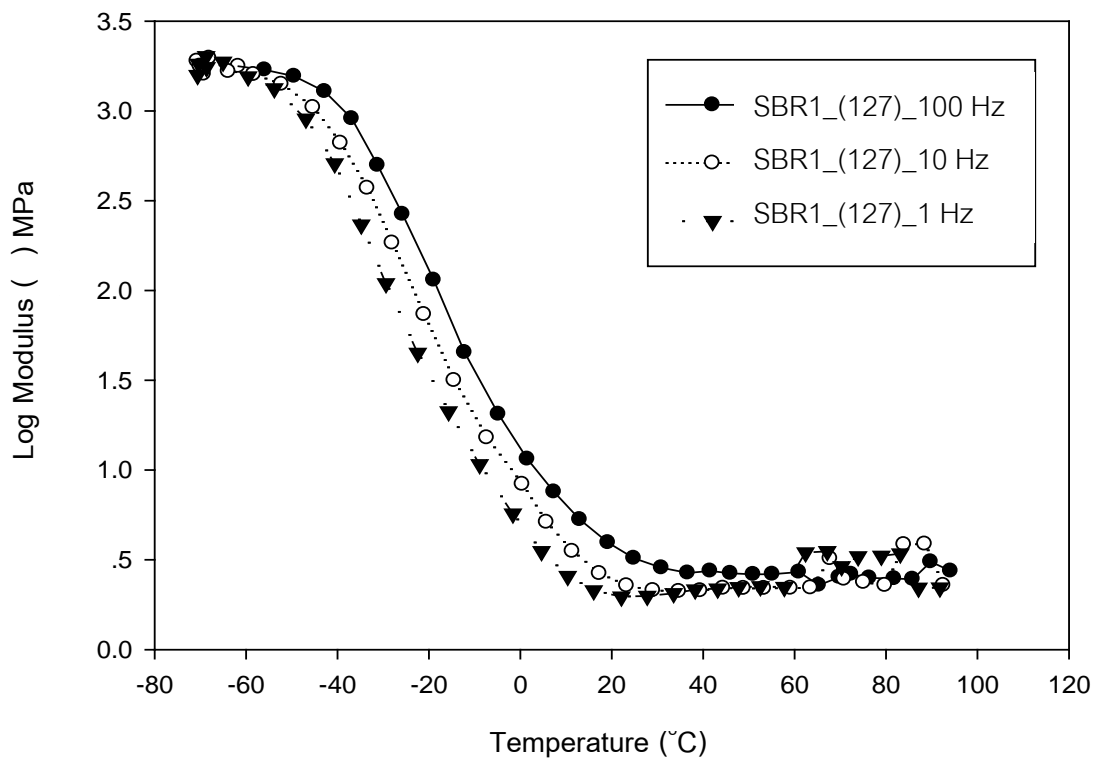
ตารางที่ 4.6 ชั้นทดสอบของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ระดับการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน

ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ชั้นทดสอบที่	ระดับการเชื่อมขวาง(mol/m ³)
SBR1_(127)	127 ± 2.21
SBR2_(127)	127 ± 1.30
SBR3_(128)	128 ± 5.17
SBR4_(126)	126 ± 1.00
SBR5_(122)	122 ± 0.95
SBR6_(133)	133 ± 0.97

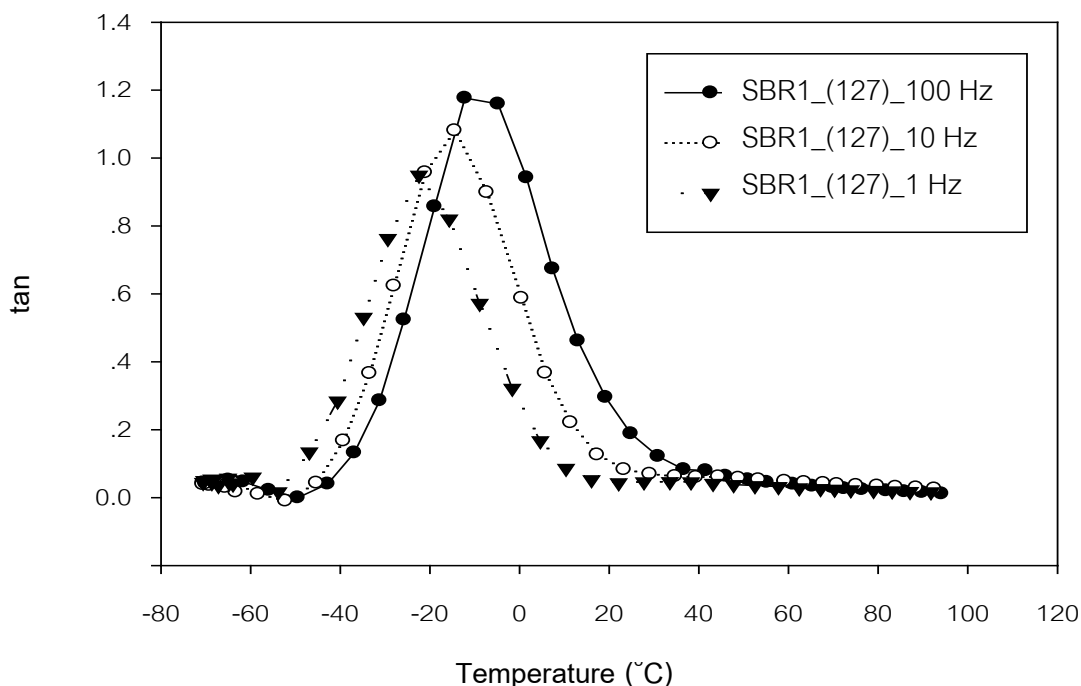
โดยผลการทดลองจะแบ่งออกเป็น สอง ส่วน โดยส่วนแรกจะกล่าวถึงผลของค่าความถี่ที่ใช้ในการทดสอบและส่วนที่สองจะกล่าวถึงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงพลวัตของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

4.4.1 ผลของความถี่ที่ใช้ในการทดสอบ

รูปที่ 4.7 และ 4.8 แสดงค่ามอดุลัสสะสม () และ \tan ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 เมื่อใช้ค่าความถี่ในการทดสอบต่าง ๆ กันไปตั้งแต่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz



รูปที่ 4.7 ค่ามอดุลัสของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนขึ้นชั้นทดสอบที่ SBR1_(127) ที่ระดับความถี่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz ณ ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.8 ค่า \tan ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนขึ้นทดสอบที่ SBR1_(127) ที่ระดับความถี่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz ณ ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส

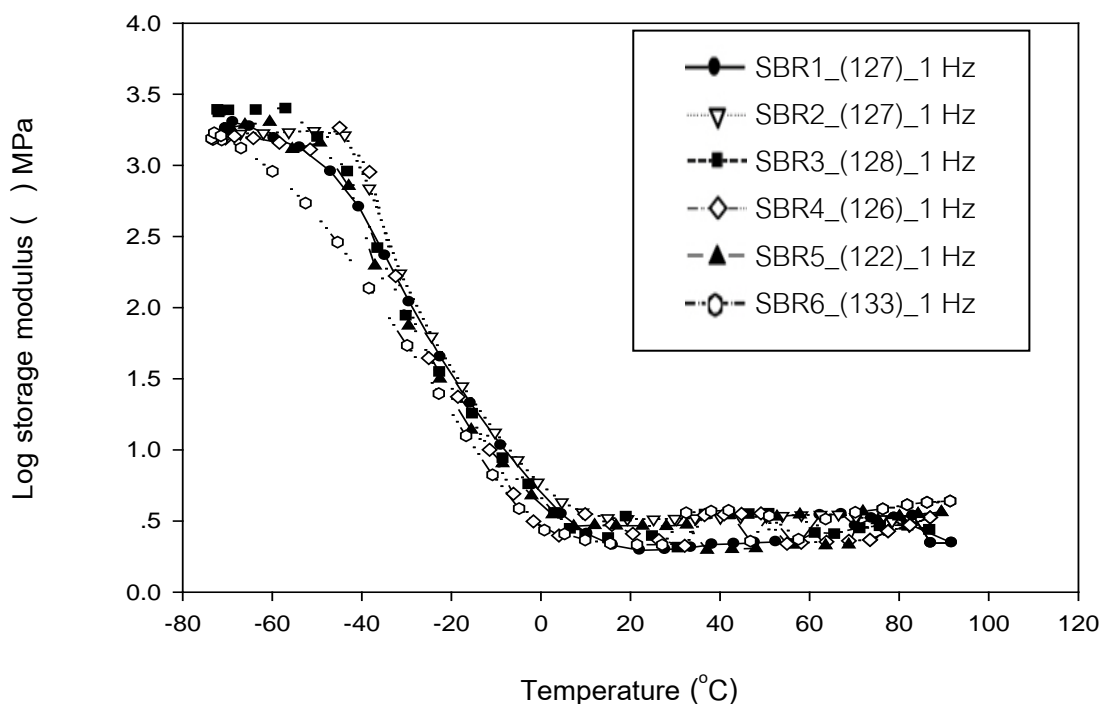
เนื่องจาก DMA เป็นเทคนิคที่ศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีสมบัติเป็นวิสโคอิลาสติก ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความถี่ของวัสดุภายใต้แรงกระทำซ้ำ ๆ กัน (periodic stress) [37] การตอบสนองของวัสดุสามารถแยกได้เป็น 2 ส่วน คือส่วนที่ยืดหยุ่น (elastic) และส่วนที่เป็นของเหลวหนืด (viscous liquid) ส่วนที่ยืดหยุ่นจะเกี่ยวข้องกับพลังงานที่เก็บสะสมไว้ในระบบในขณะที่ส่วนที่เป็นของเหลวหนืดจะเกี่ยวข้องกับพลังงานที่กระจายออกมาในรูปของความร้อน (energy dissipated หรือ damping) วัสดุที่มีความยืดหยุ่นสมบูรณ์ เช่น สปริงแข็ง (steel spring) จะไม่มีการ damping โดยจะเก็บพลังงานในรูปพลังงานศักย์ (potential energy) และเมื่อวัสดุนั้นถูกยืดออก พลังงานศักย์จะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานจลน์ แต่เมื่อนำแรงออกวัสดุจะคืนกลับเป็นรูปร่างเดิมทันที ส่วนของเหลวหนืด พลังงานทั้งหมดจะถูกใช้ในการเปลี่ยนรูป (deformed) เป็นพลังงานความร้อน ทำให้เกิดการ damping ดังนั้นของเหลวหนืดจึงไม่สามารถเก็บพลังงานศักย์ไว้ได้เหมือนกับสปริง การ damping จะเกี่ยวข้องกับการหมุนของโมเลกุล (molecular motion) ในสถานะที่เป็นของแข็ง ซึ่งมีความสำคัญต่อการวัดสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ วัสดุที่มีค่า damping สูง แสดงว่าพลังงานถูกเปลี่ยนไปเป็นรูปความร้อนมากซึ่งจะ

เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ในบางส่วนของสายโซ่โมเลกุลบริเวณใกล้ ๆ อุณหภูมิ เปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) ซึ่งในการทดลองนี้จะเป็นการทดลองในส่วน ของมอดุลัสสะสม () ซึ่งเป็นสมบัติของส่วนที่ยืดหยุ่น เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ที่ใช้ในการทดลองให้สูงขึ้น จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางที่ทดสอบเกิดการเคลื่อนที่ไม่ทันตามความถี่ที่ให้ จึงเกิดแรงต้านขึ้น (dashpot) ทำให้ค่ามอดุลัสของยางมีค่าสูงขึ้นคล้ายสปริง (Maxwell and Kelvin-Voigt models) ดังรูปที่ 4.7 และทำให้ค่า $\tan \delta$ มีค่าสูงขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.8

4. 4.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่า

มอดุลัสสะสม ()

รูปที่ 4.9 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่า มอดุลัสสะสม () ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 Hz

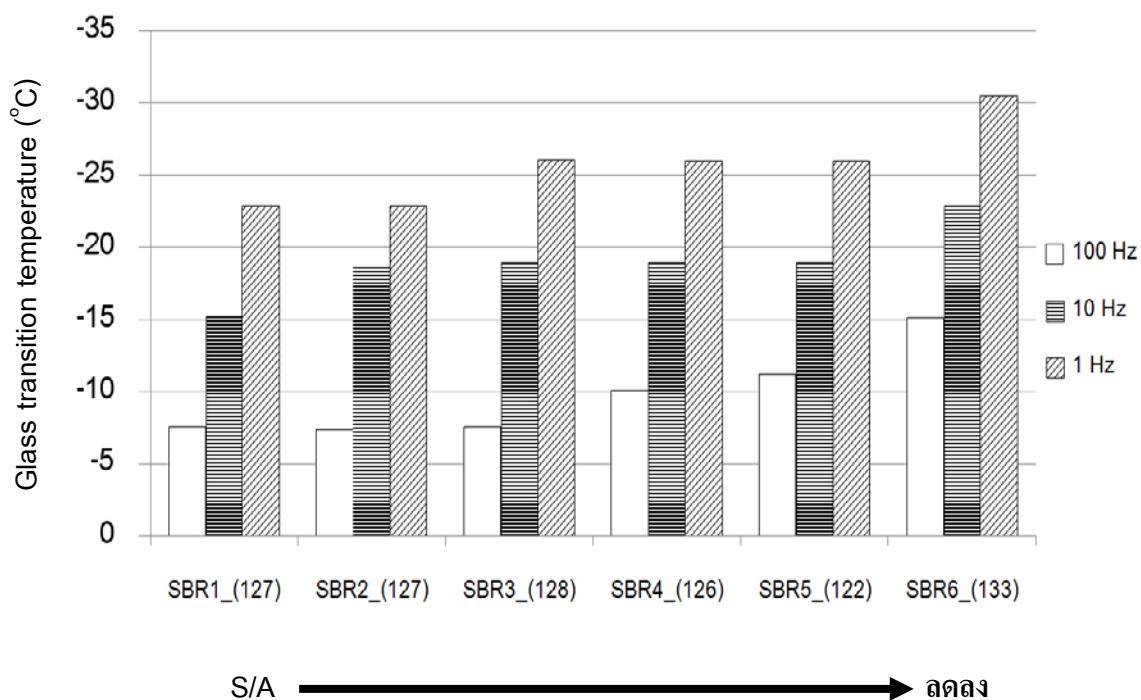


รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อมอดุลัสสะสม () ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 1 Hz

จากการทดลองพบว่า ค่ามอดุลัสสะสมของยางคงรูปทุกระดับความถี่ที่มีระดับการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกันจะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกันดังรูป (ภาคผนวก ค รูปที่ ค-1 ถึง ค-3) โดยยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 จะมีค่ามอดุลัสสะสม ใกล้เคียงกัน และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง -40 ถึง -60 °C อย่างไรก็ตามเมื่อยางสไตรีน-บิวทาไดอีนคงรูปด้วย สารให้กำมะถัน จะมีมอดุลัสสะสมจะมีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิต่ำกว่า -40 °C อย่างมีนัยสำคัญ จากผลการทดลองทำให้เชื่อได้ว่าผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันต่อสารเร่งไม่ส่งผลต่อค่ามอดุลัสสะสมอย่างมีนัยสำคัญ

4.4.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่า tan

ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อค่า tan ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนในช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 80 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz สามารถสรุปได้ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) ที่ระดับความถี่ 100 Hz, 10 Hz และ 1 Hz ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เมื่อระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าเมื่อวางสไตรีน -บิวทาไดอินคงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน อุณหภูมิที่แสดงค่า $\tan \delta$ สูงสุดหรืออาจจะเรียกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) จะแตกต่างกัน [38] โดยที่ความถี่ 100 Hz ยางสไตรีน-บิวทาไดอินที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 1.92 จะมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) ที่ใกล้เคียงกัน แต่เมื่ออัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้ต่ำลงค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้วมีแนวโน้มที่จะลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อความถี่ที่ใช้ในการทดสอบลดลงเป็น 10 Hz และ 1 Hz ถึงแม้ว่าแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้วจะไม่เหมือนกับกรณีที่ใช้ความถี่ที่ 100 Hz แต่ก็ยังพบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้วมีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ใช้มีค่าลดลงและ สำหรับ ยางที่คงรูป ด้วยสารให้กำมะถัน (SBR6) จะแสดงค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้วที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเสมอ

Koenig [39] อธิบายถึงสาเหตุที่การเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกแสดงค่า T_g สูงสุดที่อุณหภูมิสูงกว่าการเชื่อมขวางแบบไดซัลฟิดิกและมอนอซัลฟิดิกไว้ว่า การเชื่อมขวางแบบไดซัลฟิดิกจะส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ยากกว่าการเชื่อมขวางแบบมอนอซัลฟิดิก ทั้งนี้เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะ -S-S- ในทำนองเดียวกันกับการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกที่จะเคลื่อนย้ายสายโซ่โมเลกุลได้ยากกว่าการเชื่อมขวางแบบมอนอซัลฟิดิก ทั้งนี้เนื่องจากการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลฟิดิกต้องการพื้นที่ว่างภายในสายโซ่โมเลกุลมากกว่ามอนอซัลฟิดิก

4.5 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กัน

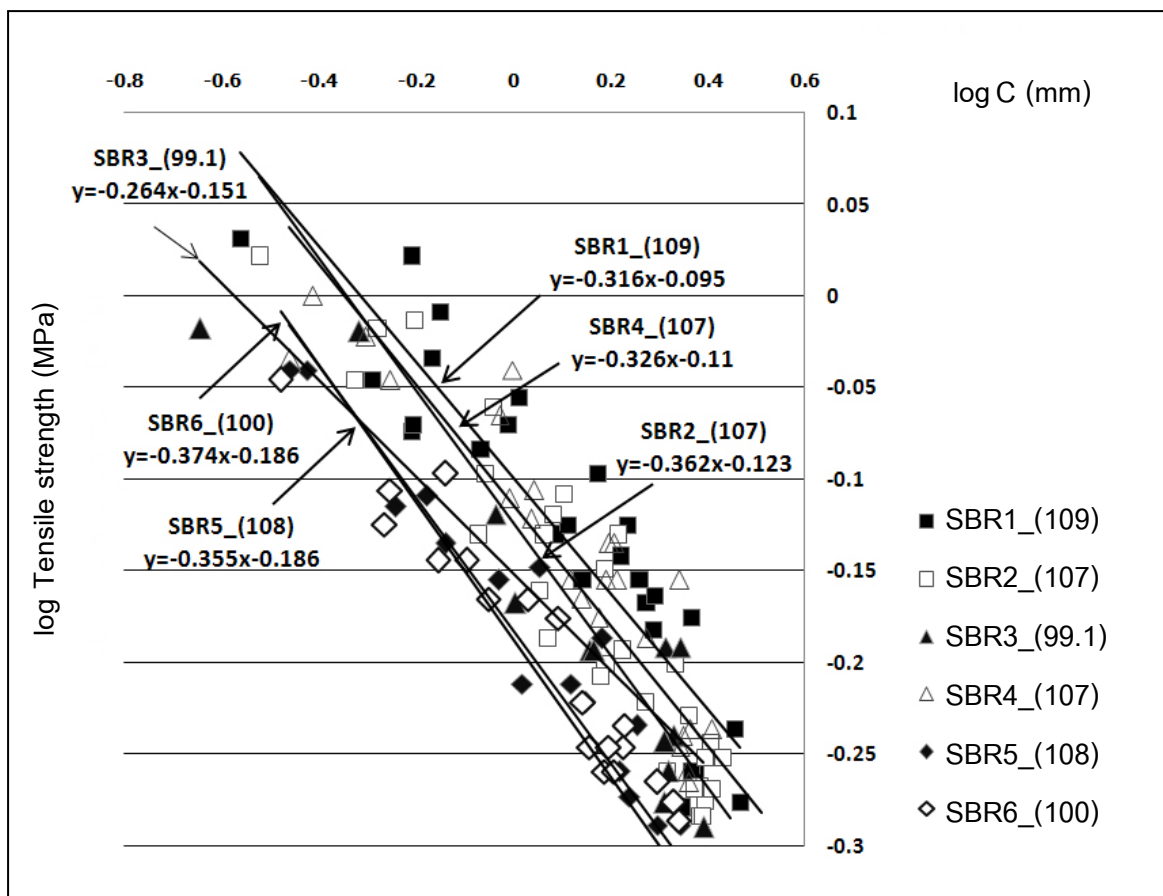
สำหรับการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อสมบัติเชิงกลของยางคงรูปในหัวข้อก่อนหน้าจะเป็นการศึกษาเปรียบเทียบในช่วงปริมาณการเชื่อมขวางต่างกัน ในหัวข้อต่อไปนี้จะเป็นการศึกษาเปรียบเทียบผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางคงรูป เมื่อมีปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกันโดยสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนที่ใช้ในการศึกษาในส่วนนี้ ผู้วิจัยได้เลือกศึกษายางสไตรีน-บิวทาไดอีนคงรูปที่มีระดับการเชื่อมขวางที่ประมาณ 99 ถึง 109 mol/m³ และยางบิวทาไดอีนที่มีระดับการเชื่อมขวางที่ 100 ถึง 110 mol/m³ เป็นตัวแทนในการศึกษาถึงพฤติกรรมของสมบัติด้านความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบาก

4.5.1 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

สำหรับยางสไตรีน -บิวทาไดอีนที่ใช้ศึกษาในส่วนนี้ ซึ่งความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบาก ต่าง ๆ กัน (C) ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนเมื่อคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน แสดงในภาคผนวก ง รูปที่ ง-1 ถึง ง-6 ซึ่งสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 4.11 และตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าความชันของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ค่าความชัน	R-square
SBR1_(109)	-0.316	0.838
SBR2_(107)	-0.362	0.871
SBR3_(99.1)	-0.264	0.863
SBR4_(107)	-0.326	0.835
SBR5_(108)	-0.355	0.942
SBR6_(100)	-0.374	0.917



รูปที่ 4.11 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่ายางสไตรีน -บิวทาไดอีนไม่ว่าจะคงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบใดก็ตามค่าความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากจะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อรอยบากมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยอัตราส่วนระหว่างกำมะถันต่อสารเร่งที่ 0.26 (SBR5_(100)) และสารให้กำมะถัน (SBR6_(100)) จะให้ค่าความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ต่ำกว่าระบบอื่น ๆ อย่างมีนัยสำคัญดังแสดงในรูปที่ 4.11 เมื่อพิจารณาค่าความชันของเส้นกราฟระหว่างขนาดรอยบากและความต้านแรงดึงซึ่งบ่งชี้ถึงความอ่อนไหวของความต้านแรงดึงต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดรอยบากของยางสไตรีน -บิวทาไดอีน ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าเส้นกราฟของยางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน (SB6_(100)) มีค่าความชันสูงที่สุด ซึ่งบ่งชี้ว่าขนาดของรอยบากที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ความต้านแรงดึงหรือความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากในชิ้นงานของยางกลุ่มนี้ลดลงมากที่สุด

Hamed และ Park [40] ได้อธิบายไว้ว่า สำหรับยางที่ไม่สามารถตกผลึกระหว่างการดึงได้ เช่น ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากจะแปรผันตามค่า Stress concentration ซึ่งในที่นี้ก็คือขนาดของรอยบาก ในขณะที่ยางที่สามารถตกผลึกระหว่างการดึงได้ เช่น ยางธรรมชาติ จะแสดงค่ารอยบากวิกฤตซึ่งหมายถึงขนาดของรอยบากที่ส่งผลให้ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากลดลงแบบไม่ต่อเนื่อง โดยสาเหตุหลักที่ส่งผลให้เกิดการลดลงแบบไม่ต่อเนื่องของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากก็เนื่องมาจากรอยบากนั้นมีขนาดใหญ่จนทำให้ยางธรรมชาติไม่สามารถตกผลึกระหว่างการดึงได้อีกต่อไป ค่าความแข็งแรงจึงลดลงอย่างฉับพลัน

4.5.2 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางบิวทาไดอีน

สำหรับยางบิวทาไดอีนที่ใช้ศึกษาในส่วนนี้ ซึ่งความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กัน (C) ของยางบิวทาไดอีนเมื่อคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน แสดงในภาคผนวก ง รูปที่ ง-7 ถึง ง-12 ซึ่งสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 4.12 และตารางที่ 4.8

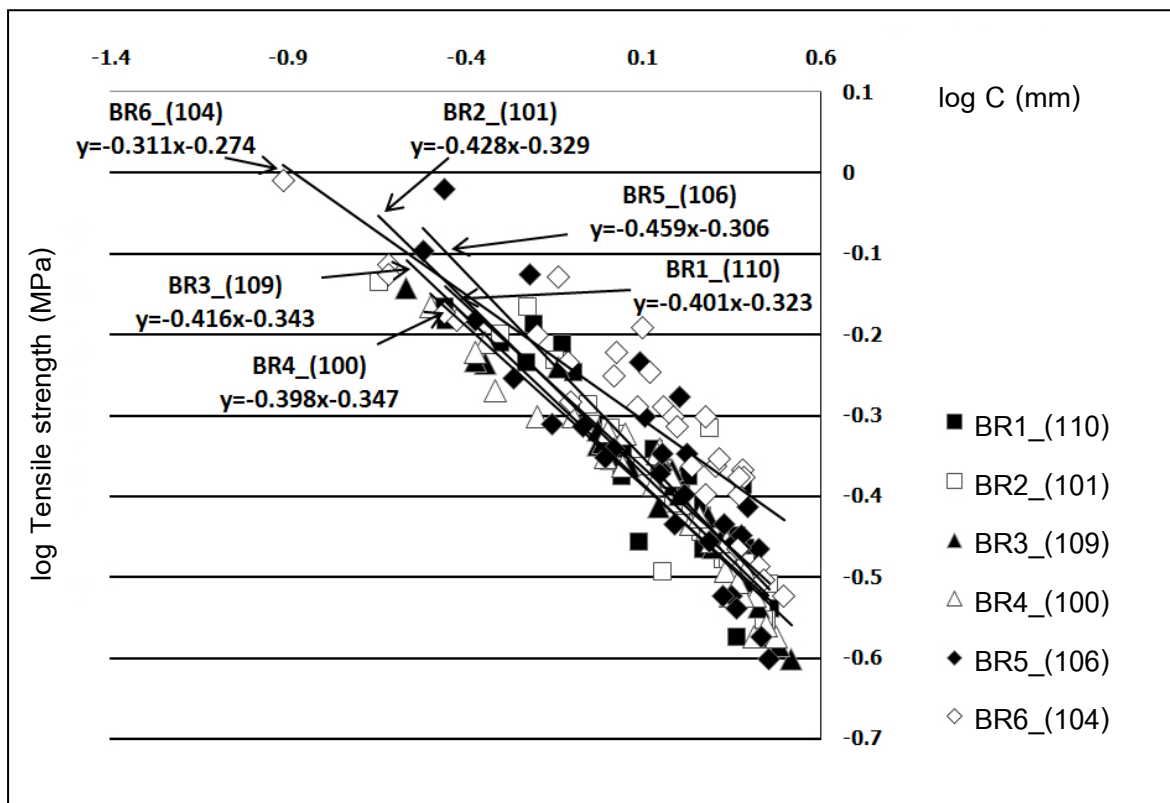
ตารางที่ 4.8 ค่าความชันของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางบิวทาไดอีน เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ค่าความชัน	R-square
BR1_(110)	-0.401	0.870
BR2_(101)	-0.428	0.885
BR3_(109)	-0.416	0.932
BR4_(100)	-0.398	0.925
BR5_(106)	-0.459	0.820
BR6_(104)	-0.311	0.822

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าคุณสมบัติความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดของรอยบากต่าง ๆ กันของยางบิวทาไดอีนจะมีลักษณะคล้ายคลึงกับกรณีของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน กล่าวคือ ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากจะมีค่าลดลงอย่าง

ต่อเนื่องเมื่อขนาดของรอยบากใหญ่ขึ้น ไม่พบขนาดของรอยบากที่ส่งผลทำให้ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากลดลงอย่างฉับพลัน

ผลของอัตราส่วนระหว่างก้ำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทาน ต่อการขยายตัวของรอยบากแสดงในรูปที่ 4.12 โดยค่าความชันของเส้นกราฟระหว่างขนาดของรอยบากและความต้านแรงดึงของยาง



รูปที่ 4.12 ผลของอัตราส่วนระหว่างก้ำมะถันและสารเร่งต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของยางบิวทาไดอีน

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าการแบ่งอัตราส่วนระหว่างก้ำมะถันและสารเร่งในการศึกษาครั้งนี้ตั้งแต่ 6.67 จนถึง 0.26 รวมไปถึงการใช้สารให้ก้ำมะถันแทนการใช้ก้ำมะถันร่วมกับสารเร่ง ในระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพสูงไม่ส่งผลต่อความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางบิวทาไดอีนอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาถึงค่าความชันของเส้นกราฟระหว่างขนาดของรอยบากกับความต้านแรงดึงจะเห็นได้ว่าทุกระบบการคงรูป

(BR1 ถึง BR5) ยกเว้นกรณีที่ใช้สารให้กำมะถัน (BR6) เส้นกราฟที่ได้จะมีค่าความชันใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของขนาดรอยบากส่งผลทำให้ความต้านแรงดึงหรือความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากของยางคงรูปลดลงใกล้เคียงกัน สำหรับในกรณีของยางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน พบว่าค่าความชัน ที่ลดลงของเส้นกราฟมี ตัวเลขที่น้อยที่สุด แสดงว่าถึงแม้ว่ายางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถันจะมีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากใกล้เคียงกับยางที่คงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบอื่น ๆ แต่การเพิ่มขึ้นของขนาดของรอยบากส่งผลต่อการลดลงของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากน้อยกว่าระบบการคงรูปแบบอื่น

นอกจากนี้แล้วจากการเปรียบเทียบค่าความชันของเส้นกราฟระหว่างขนาดของรอยบากและความต้านแรงดึงระหว่างยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน จะเห็นว่าโดยรวมแล้วยางบิวทาไดอีนจะมี ตัวเลขที่แสดงการลดลงของความชันที่สูงกว่า แสดงว่าการเพิ่มขนาดของรอยบากจะส่งผลทำให้ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากในยางบิวทาไดอีนลดลงมากกว่ายางสไตรีน-บิวทาไดอีน

4.6 วิเคราะห์โครงสร้างของการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES)

การทดสอบหาโครงสร้างของการเชื่อมขวางด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) จะทำการเตรียมยางคอมพาวนด์ที่มีปริมาณการเชื่อมขวางที่ใกล้เคียงกัน แต่ใช้ปริมาณกำมะถันและสารเร่งที่มีอัตราส่วนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะก่อให้เกิดความยาวพันธะของกำมะถันและสภาพแวดล้อมรอบ ๆ อะตอมของกำมะถันที่แตกต่างกันด้วย ซึ่งในการทดลองครั้งนี้ผู้วิจัยได้ทำการเลือกกลุ่มยางคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่มีระดับการเชื่อมขวางที่ 64 ถึง 86 mol/m³ และในยางบิวทาไดอีนที่มีระดับการเชื่อมขวางที่ 85 ถึง 104 mol/m³ เป็นกลุ่มตัวแทนในการศึกษาถึงตำแหน่งการปรากฏของพีคพลังงานที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค XANES โดย Pattanasiriwisawa [28] พบว่า XANES สเปกตรัมของยางที่คงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพต่ำ ซึ่งคาดว่าจะมีจำนวนกำมะถันอะตอมในโครงสร้างการเชื่อมขวางมากจะปรากฏสเปกตรัมที่พลังงานต่ำกว่ายางที่คงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ ซึ่งคาดว่าจะมีจำนวนกำมะถันในอะตอมน้อยกว่า

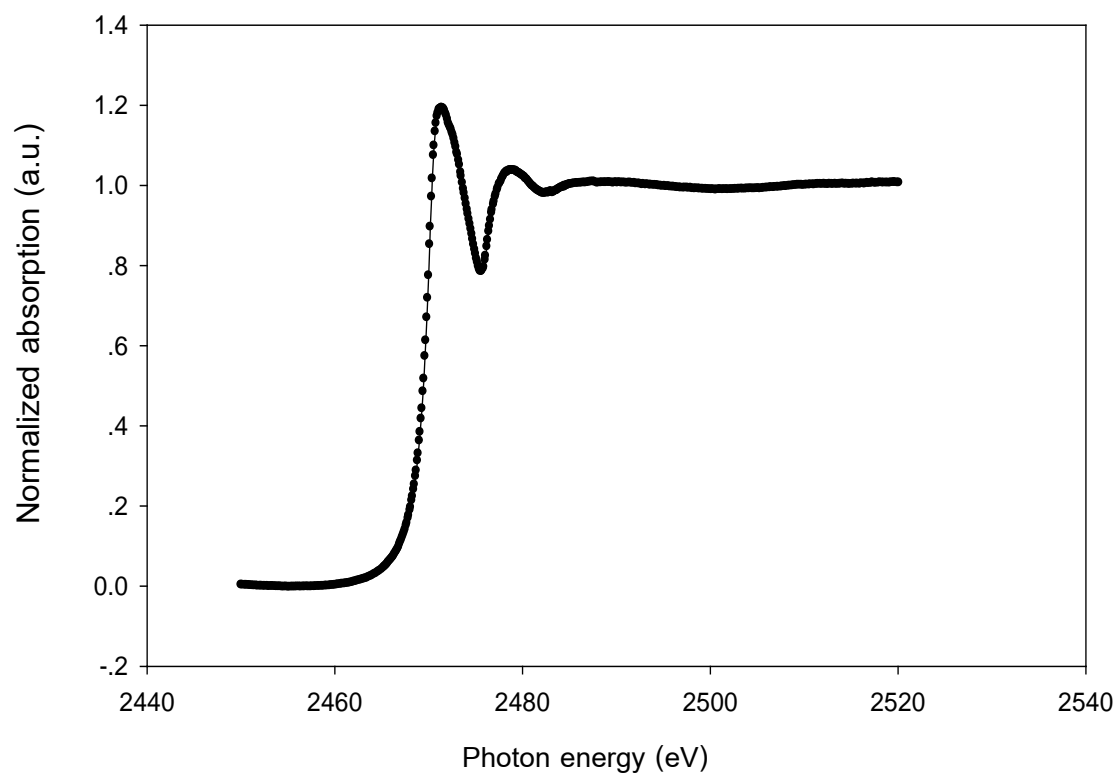
ตารางที่ 4.9 และ 4.10 แสดงสูตรสารประกอบยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนที่ใช้ในการศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นภายในยางคงรูป โดยตำแหน่งสเปกตรัมของกำมะถันอะตอมในสะพานเชื่อมจะถูก วัดเทียบกับตำแหน่งสเปกตรัมของกำมะถันอะตอมในสารมาตรฐาน FeSO_4 (XANES สเปกตรัมของ กำมะถันบริสุทธิ์และสารมาตรฐาน FeSO_4 แสดงในรูปที่ 4.13 และ 4.14) รูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนตามลำดับ

ตารางที่ 4.9 สูตรสารประกอบยางสไตรีน-บิวทาไดอีนคอมพาวนด์ที่ใช้ในการศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางภายในยางคงรูปด้วยเทคนิค XANES

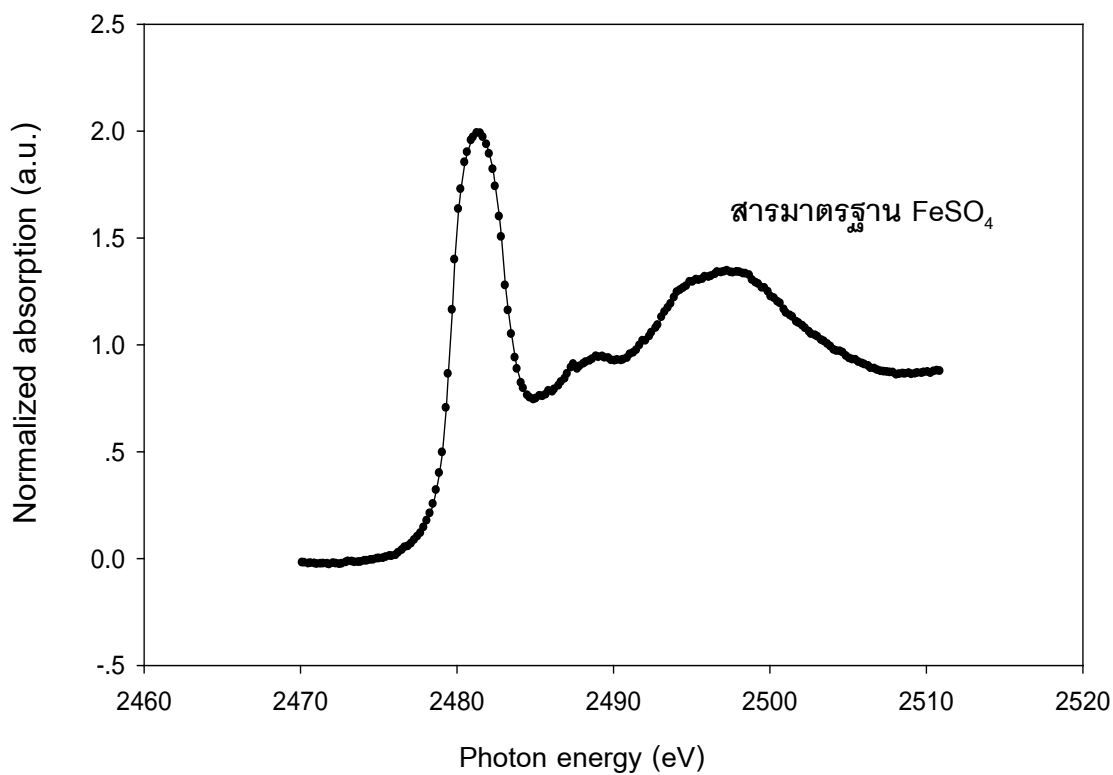
สูตร	ระดับการเชื่อมขวาง(mol/m^3)
SBR1_(72.6)	72.6 ± 2.00
SBR2_(82.8)	82.8 ± 1.34
SBR3_(64.0)	64.0 ± 0.85
SBR4_(86.8)	86.8 ± 0.64
SBR5_(76.6)	76.6 ± 1.12
SBR6_(67.1)	67.1 ± 0.86

ตารางที่ 4.10 สูตรสารประกอบยางบิวทาไดอีนคอมพาวนด์ ที่ใช้ในการศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางภายในยางคงรูปด้วยเทคนิค XANES

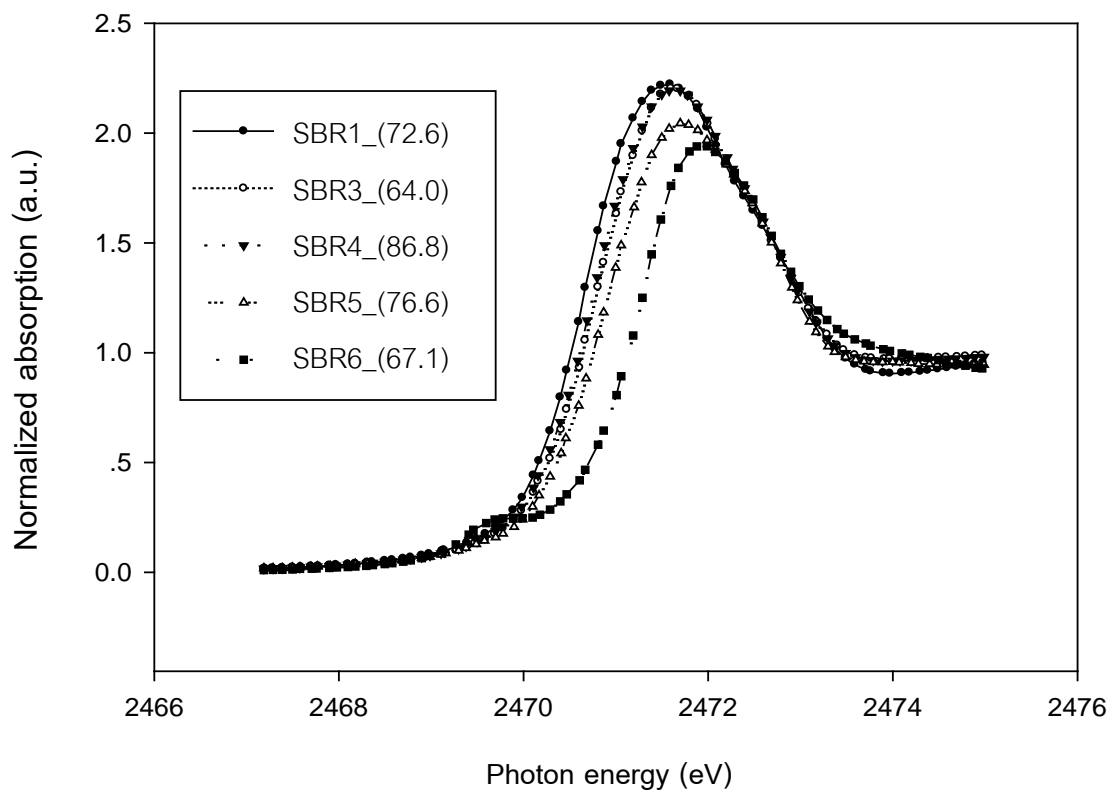
สูตร	ระดับการเชื่อมขวาง(mol/m^3)
BR1_(95.2)	95.2 ± 2.51
BR2_(101)	101 ± 1.78
BR3_(92.0)	92.0 ± 4.96
BR4_(100)	100 ± 3.43
BR5_(85.4)	85.4 ± 1.75
BR6_(104)	104 ± 1.16



รูปที่ 4.13 XANES สเปกตรัมของสารกำมะถัน

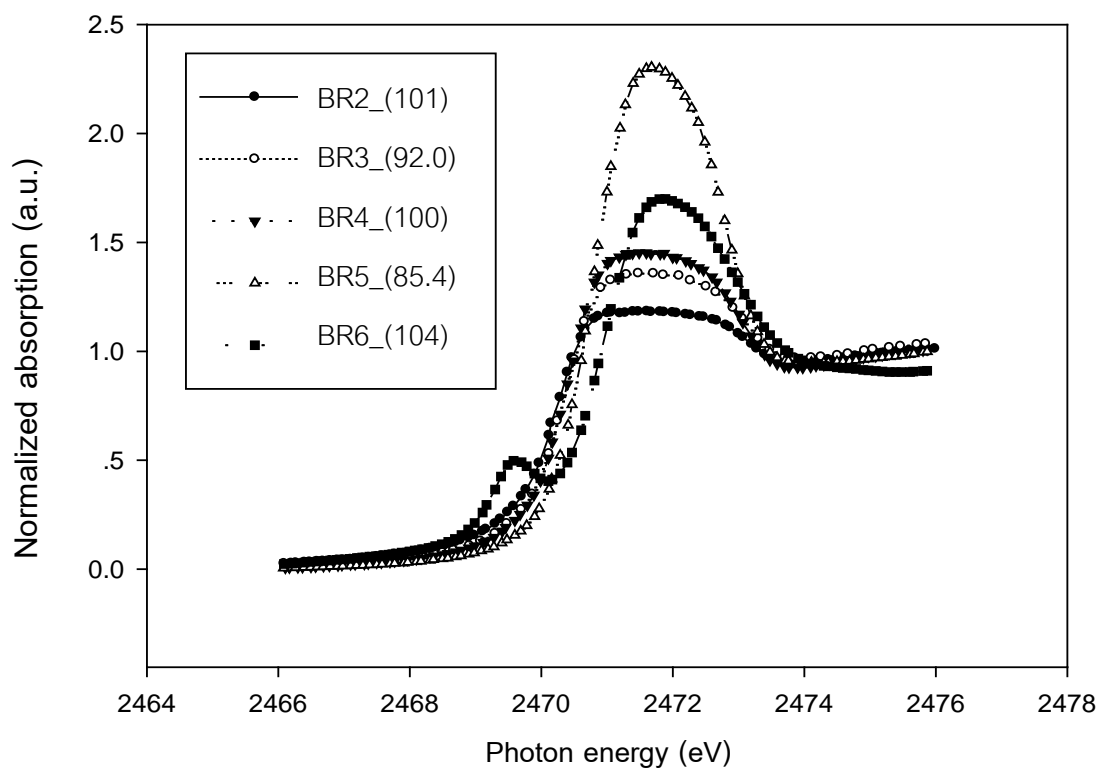


รูปที่ 4.14 XANES สเปกตรัมของสารมาตรฐาน FeSO₄



รูปที่ 4.15 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีน

หมายเหตุ : SBR2_(101) ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างหนาเกินไป



รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของ ยางบิวทาไดอีน

หมายเหตุ : BR1_(95.2) ไม่สามารถวัดได้เนื่องจากชิ้นงานตัวอย่างหนาเกินไป

จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 จะพบว่าระบบการคงรูปที่ต่างกันจะส่งผลให้ตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมต่างกันออกไป ซึ่งผลที่ได้บ่งชี้ว่าอย่างคงรูปที่ได้เกิดจากการเชื่อมขวางภายในที่ไม่เหมือนกัน ตำแหน่งของ XANES สเปกตรัม ของ ยางสไตรีน -บิวทาไดอีนและ ยางบิวทาไดอีนเมื่อคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กันแสดงในตารางที่ 4.11 และ 4.12

ตารางที่ 4.11 ตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของยางสไตรีน -บิวทาไดอีน ที่ระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ตำแหน่งที่ปรากฏของสเปกตรัม (eV)
SBR1_(72.6)	2471.54
SBR2_(82.8)	-
SBR3_(64.0)	2471.65
SBR4_(86.8)	2471.56
SBR5_(76.6)	2471.74
SBR6_(67.1)	2471.92

ตารางที่ 4.12 ตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมของยางบิวทาไดอีน ที่ระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ตำแหน่งที่ปรากฏของสเปกตรัม (eV)
BR1_(95.2)	-
BR2_(101)	2471.58
BR3_(92.0)	2471.61
BR4_(100)	2471.58
BR5_(85.4)	2471.67
BR6_(104)	2471.87

เนื่องจากการคงรูปด้วยกำมะถันจะประกอบไปด้วยลักษณะการเชื่อมขวางหลัก ๆ 3 แบบด้วยกัน ดังนั้นการเชื่อมขวางแบบพอลิซัลไฟดิก ไดซัลไฟดิกและมอนอซัลไฟดิก ทั้งนี้ขึ้นกับ

อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง , ชนิดของสารเร่ง และ สภาพที่ใช้ในการคงรูป ดังนั้น สัญญาณสเปกตรัมที่ปรากฏ ฏขึ้นก็จะมาจากการคงรูปทั้ง 3 แบบ โดยตำแหน่งของสเปกตรัมก็จะขึ้นกับสัดส่วนของการเชื่อมขวางว่ามีการเชื่อมขวางแบบใดมากที่สุด ซึ่งจากตารางที่ 4.11 และ 4.12 การคงรูปที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วงประมาณ 6.67 ถึง 1.17 ให้ XANES สเปกตรัมที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันมาก ซึ่งจากผลที่ได้กล่าวได้ว่าการแปรอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ในช่วง 6.67 ถึง 1.17 ไม่ส่งผลให้โครงสร้างการเชื่อมขวางภายในต่างกันมากนัก ซึ่งนี่อาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่ใช้อัตราส่วนดังกล่าวมีความต้านทานต่อการเกิดรีเวอร์ชัน สมบัติเชิงกลและสมบัติทางด้านไดนามิกใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามเมื่อใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถัน และสารเร่งที่ 0.26 หรือใช้สารให้กำมะถันในการคงรูปจะเห็นว่าตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมจะเลื่อนไปที่ระดับพลังงานที่สูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้แสดงว่าการใช้อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ 0.26 และการใช้สาร ให้กำมะถันจะทำให้ได้ยางคงรูปที่ประกอบไปด้วยลักษณะการเชื่อมขวางแบบมอนอซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิกในสัดส่วนที่มากกว่าการใช้กำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วนตั้งแต่ 6.67 ถึง 1.17 โดยการใช้สารให้กำมะถันจะได้ลักษณะการเชื่อมขวางภายในแบบมอนอซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิกมากที่สุด

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

1. ยางสไตรีน-บิวทาไดอินที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 3.20 และ 1.92 จะพบร้อยละของ การเกิดรีเวอร์ชัน ที่เวลา 20 นาที หลังจากค่าเทอร์คสูงสุด (MH) มากกว่าที่อัตราส่วน 1.17 และ 0.26 อย่างไรก็ตามเมื่อคงรูปด้วยสารให้กำมะถัน (SBR6) กลับพบว่าพฤติกรรมการเกิดรีเวอร์ชันใกล้เคียงกับ ที่คงรูปด้วย 6.67 3.20 และ 1.92 สำหรับกรณีของ ยางบิวทาไดอินอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งไม่มีผลต่อร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นที่อัตราส่วน 6.67 (BR1) ซึ่งมีค่าร้อยละการเกิดรีเวอร์ชันต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้สารให้กำมะถัน (BR6) จะได้อย่างคงรูปที่มีความต้านทานต่อการเกิดรีเวอร์ชันมากที่สุด

2. ยางสไตรีน-บิวทาไดอิน ที่มีปริมาณการเชื่อมขวาง น้อยกว่าประมาณ 100 mol/m³ พบว่าอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งไม่ส่งผลต่อความต้านแรงดึงของยาง อย่างไรก็ตามที่ปริมาณการเชื่อมขวางมากกว่าประมาณ 100 mol/m³ ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26 และที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถันการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเชื่อมขวางส่งผลทำให้ค่าความต้านแรงดึงของยางที่ใช้ระบบการคงรูปทั้งสองระบบนี้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

สำหรับยางบิวทาไดอินที่ปริมาณการเชื่อมขวางน้อยกว่า ประมาณ 50 mol/m³ อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ในช่วง 6.67 ถึง 1.17 ไม่ได้ส่งผลต่อค่าความต้านแรงดึงอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตามเมื่อลดอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งเป็น 0.26 ยางคงรูปที่ได้จะมีค่าความต้านแรงดึงสูงที่สุด และที่ปริมาณการเชื่อมขวางมากกว่าประมาณ 50 mol/m³ ยางที่คงรูปด้วย อัตราส่วน ระหว่าง กำมะถัน และ สารเร่ง และสารให้กำมะถัน จะมีความต้านแรงดึงใกล้เคียงกัน ซึ่งต่างจากกรณีของยางสไตรีน -บิวทาไดอินคงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26 และที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถันการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเชื่อมขวางส่งผลทำให้ค่าความต้านแรงดึงของยางที่ใช้ระบบการคงรูปทั้งสองระบบนี้ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

3. ยางสไตรีน-บิวทาไดอิน ที่มีปริมาณการเชื่อมขวางน้อยกว่า ประมาณ 100 mol/m³ ยางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน จะมีค่าความต้านการฉีกขาดสูงที่สุด ในขณะที่ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 ให้ค่าความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกันและที่ปริมาณการเชื่อมขวางมากกว่า ประมาณ 100 mol/m³ ยางคงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่

อัตราส่วน 0.26 หรือใช้สารให้กำมะถัน จะส่งผลให้ค่าความต้านการฉีกขาดของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีนมีค่าต่ำสุดอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่ อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 ให้ค่าความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกัน และการเพิ่มขึ้นของปริมาณการ เชื่อมขวางส่งผลทำให้ความต้านการฉีกขาดของยางลดลงอย่างช้า ๆ

สำหรับยางบิวทาไดอีนที่มีปริมาณการเชื่อมขวางน้อยกว่า ประมาณ 100 mol/m^3 ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26 และสารให้กำมะถันจะมีความต้านการฉีก ขาดที่สูงกว่ายางที่คงรูปกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 ถึง 1.17 เมื่อยางบิวทาไดอีน ที่มี ปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น (กว่าประมาณ 100 mol/m^3) ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่ อัตราส่วน 6.67 ถึง 0.26 จะมีความต้านการฉีกขาดใกล้เคียงกันและแปรผันกับปริมาณการเชื่อม ขวางที่เพิ่มขึ้นน้อยมาก ในขณะที่ยางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถันจะมีความต้านการฉีกขาดที่น้อย ที่สุดและลดลงอย่างมากเมื่อปริมาณการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น

4. อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน และความถี่ ที่ใช้ในการทดสอบที่ลดลงส่งผลให้ยางคงรูปมี อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้ว (T_g) ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่ายางคงรูปที่ใช้สารให้กำมะถันจะมี อุณหภูมิเปลี่ยน สถานะเป็นของแข็งคล้ายแก้วและมอดุลัสสะสมที่ระดับต่ำสุดทุกความถี่ที่ใช้ในการทดสอบ โดยจะ สังเกตเห็นค่าการลดลงของมอดุลัสสะสมที่อุณหภูมิต่ำกว่า -40 องศาเซลเซียส ได้อย่างมีนัยสำคัญ สำหรับยางบิวทาไดอีนไม่สามารถทดสอบสมบัติทางพลวัตได้เนื่องจากอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะเป็น ของแข็งคล้ายแก้วของยางบิวทาไดอีนจะปรากฏที่ต่ำกว่า -80 องศาเซลเซียส ทำให้เครื่องทดสอบ ไม่สามารถทำการทดสอบได้

5. ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26 และ ที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน จะมีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ใกล้เคียงกันและมี ค่าต่ำกว่าระบบการคงรูปอื่น ๆ สำหรับการคงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67 , 3.20, 1.92 และ 1.17 จะให้ยางคงรูปที่มีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ใกล้เคียงกัน สำหรับในยางบิวทาไดอีนจะมีลักษณะคล้ายกับยางสไตรีน-บิวทาไดอีนโดย ทุกระบบการคงรูป ยกเว้นกรณีที่ใช้สารให้กำมะถัน เส้นกราฟที่ได้จะมีค่าความชันใกล้เคียงกัน สำหรับในกรณีของยาง ที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน พบว่าค่าความชันที่ลดลงของเส้นกราฟมีตัวเลขที่น้อยที่สุด แสดงว่า ถึงแม้ว่ายางที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถันจะมีความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากใกล้เคียง

กับยางที่คงรูปด้วยระบบการคงรูปแบบอื่น ๆ แต่การเพิ่มขึ้นของขนาดของรอยบากส่งผลต่อการลดลงของความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากน้อยกว่าระบบการคงรูปแบบอื่น

6. การวิเคราะห์โครงสร้างของการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) พบว่า ยางส์ไตรีน -บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีน ที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 6.67 ถึง 1.17 ให้ XANES สเปกตรัมที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันมาก ซึ่งจากผลที่ได้กล่าวมาได้ว่า การแปรอัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 6.67 ถึง 1.17 ไม่ส่งผลให้โครงสร้างการเชื่อมขวางภายในต่างกันมากนัก ซึ่งนี้อาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ยางที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่ใช้อัตราส่วนดังกล่าวมีความต้านทานต่อการเกิดรีเวอร์ชันสมบัติเชิงกลและสมบัติทางด้านไดนามิกใกล้เคียงกัน สำหรับการคงรูปที่ใช้อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งในช่วง 0.26 และสารให้กำมะถัน จะเห็นว่าตำแหน่งของ XANES สเปกตรัมจะเลื่อนไปที่ระดับพลังงานที่สูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้แสดงว่าการใช้อัตราส่วน ระหว่างกำมะถันและสารเร่งที่ 0.26 และการใช้สาร ให้กำมะถันจะทำให้ได้ยางคงรูปที่ประกอบไปด้วยลักษณะการเชื่อมขวางแบบมอนอซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิกในสัดส่วนที่มากกว่าการใช้กำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วนตั้งแต่ 6.67 ถึง 1.17 โดยการให้กำมะถันจะได้ลักษณะการเชื่อมขวางภายในแบบมอนอซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิกมากที่สุด

ข้อเสนอแนะ

ในการผสมยางที่มีปริมาณกำมะถันและสารเร่งจำนวนมาก ๆ อาจส่งผลต่อความแปรปรวนของสารเคมีที่ใส่เข้าไปในยางซึ่งอาจจะส่งผลต่อสมบัติหลาย ๆ ด้านของยางคงรูปได้ และควรจะมีการนำสูตรยาง BR5 มาทำการศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางหรือสมบัติเชิงกลเพิ่มเติม ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติเชิงกลของยาง BR5 จะมีความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อเทียบกับยางบิวทาไดอีนสูตรอื่น ๆ และในการทดสอบหาปริมาณการเชื่อมขวางควรเตรียมชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ เนื่องจากอาจจะประสบปัญหาเรื่องยางคงรูปละลายในสารละลายที่ปริมาณการคงรูประดับต่ำ นอกจากนี้เพื่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจที่มากยิ่งขึ้นเกี่ยวกับลักษณะการเชื่อมขวางภายในต่อสมบัติเชิงกลของยางคงรูปควรนำเทคนิคการหาลักษณะการเชื่อมขวางภายในด้วยสารละลายเคมีมาทำศึกษาลักษณะการเชื่อมขวางที่ได้ซึ่งสามารถศึกษาได้จากงานวิจัยของ Boonkerd [2] และ Boonsomwong [3] และควรมีการศึกษาเพิ่มเติมโดยการเปลี่ยนชนิดของยางที่ใช้ในการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบผลจากการทดสอบที่ได้ ซึ่งอาจจะนำไปสู่การวิจัยและพัฒนาสูตรยางคงรูปให้มีประสิทธิภาพและมีความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งานต่อไป

รายการอ้างอิง

- [1] W. Hofmann. The Technology of Vulcanization., Vulcanization and Vulcanizing Agents, 3. London : W. Hofmann, Maclaren and Sons Ltd, 1967.
- [2] K. Boonkerd. Effect of Efficiency of Sulfur Vulcanization on Properties of Gum and Black-filled Natural Rubber Vulcanizates. Degree Doctor of Philosophy Science The University of Akron, 2006.
- [3] K. Boonsomwong. Reversion Behavior, Mechanical and Thermal Aging Properties of Natural Rubber Vulcanizates Cured with Various Accelerators and Sulfur to Accelerator Ratios. Degree of Master of Science Polymer Science and Technology Mahidol University, 2009.
- [4] S. Trabelsi, P. -A. Albouy and J. Rault. Stress-Induced Crystallization properties of Natural and Synthetic cis-polyisoprene. Rubber Chemistry and Technology 77 (2004) : 303-316.
- [5] A.G.Thomas and J.M. Whittle. Tensile Rupture of Rubber. Division of Rubber Chemistry, Rubber Chemistry and Technology 1969 : 222-228.
- [6] S. Sililertsombat. Blends in Rubber-Plastic Industries. Polymer Blends Toward 2000 (August 1997) : 25-39.
- [7] พรพรรณ นิธิอุทัย. ยางเทคนิคการออกสูตรยาง. สงขลานครินทร์ : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, 2540.
- [8] เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร. เทคโนโลยียาง. กรุงเทพฯ : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2537.
- [9] พรพรรณ นิธิอุทัย. สารเคมีสำหรับยาง. สงขลานครินทร์ : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, 2528.
- [10] D. Hosler, S. L. Burkett and M. J. Tarkanian. Prehistoric polymers: Rubber processing in ancient Mesoamerica. Science 284 (1999) : 1988-1991.
- [11] M. A. Fath. Vulcanization of Elastomers. Rubber World 22 (1993) : 209-210.
- [12] S. Kovuttikulrangsie and J. Sakdapipanich. The Molecular weight and Molecular Weight Distribution of NR from Different Age and Clone Hevea Tree. Songklanakarin J Sci Technol 27 (2005) : 337-342.

- [13] A. N. Gent, S. Kawahara and J. Zhao. Crystallization and Strength of Natural Rubber and Synthetic cis-1,4-Polyisoprene. Rubber Chemistry and Technology 71 (1998) : 71-668.
- [14] M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Muakami and S. Poompradub. Effect of Network-chain Length on Strength on Strain-induced Crystallization of NR and IR Vulcanizates. Rubber Chemistry and Technology 77 (2004) : 711-723.
- [15] T. Kakubo, A. Matsuura, S. Kawahara and Y. Tanaka. Origin of Characteristic Properties of Natural Rubber-Effect of Fatty Acids on Crystallization of cis-1,4-Polyisoprene. Rubber Chemistry and Technology 71 (1998) : 70-75.
- [16] AY. Coran. Science and Technology of Rubber. 3rd ed. 3rd ed. JE. Mark, B. Erman and FR. Eirich editors Academic : New York, 2005.
- [17] C. Wonmun. The Main Mechanism and Cross-linking Structure for Accelerated Sulfur Vulcanization. e-Journal of Soft Materials 2 (2006) : 47-55.
- [18] บุญธรรม นิธิอุทัยและปรีชา ป่องภัย. คู่มือปฏิบัติการเทคโนโลยียาง I. สงขลานครินทร์ : มหาวิทยาลัย คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2534.
- [19] กนกทิพย์ บุญเกิด. การเกิดรีเวอร์ชันเมื่อวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันและแนวทางแก้ไข. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมยางไทย 1 (กรกฎาคม-กันยายน 2550) : 5.
- [20] รัฐพงษ์ หนูหมาด. การศึกษาพันธะเชื่อมโยงและการเสื่อมสภาพของฟิล์มยางโดยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์. ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี พอลิเมอร์ วิทยาศาสตร์ สงขลานครินทร์.2009.
- [21] D. Broek. Elementary Engineering Fracture Mechanics. 4th ed. MartinusNijhoff : Boston, 1991.
- [22] G. N. Alan. Engineering with Rubber How to design Rubber Components. 2nd ed. Hanser: Munich, 2001.
- [23] วันทนา คล้ายสุบรรณ. เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม. พิมพ์ครั้งที่ 1. นครราชสีมา : สมบูรณ์การพิมพ์, 2549.
- [24] J. Lal and K. W. Scott. Properties and Structure of Elastomers. Journal of Polymer Science Part C, 9 (1965) : 113-134.
- [25] G. M. Bristow and R. F. Tiller. Correlation of Structure and Properties of Natural Rubber Vulcanizates. Kautsch. Gummi. Kunst. 23 (1970) : 55-59.

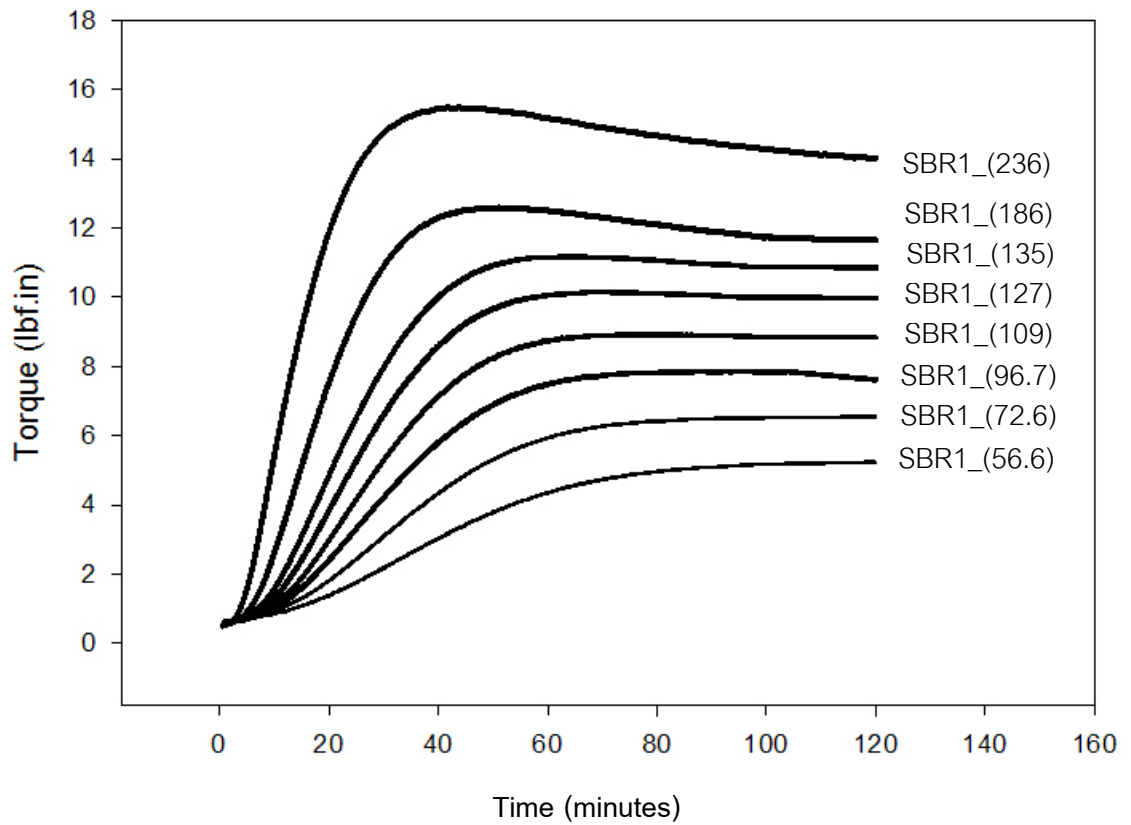
- [26] C. M. Kok and V. H. Yee. The Effects of Crosslink Density and Crosslink Type on the Tensile and Tear Strengths of NR, SBR and EPDM Gum Vulcanizates. European Polymer Journal 22 (1986) : 341-345.
- [27] D. S. Pearson and G. G. A. Böhm. The Radiation Curing of Elastomers. I. Physical Strength. Rubber Chemistry and Technology 45 (1972) : 193-203.
- [28] W. Pattanasiriwisawa, J. Siritapetawee, O. Patarapaiboolchai and W. Klysubun. Structural analysis of sulfur in natural rubber using X-ray absorption near-edge spectroscopy. Synchrotron Radiation 15 (2008) : 510-513.
- [29] R. Chauvistré, J. Hormes, E. Hartmann, N. Etzenbach, R. Hosch and J. Hahn. Sulfur K-shell photoabsorption spectroscopy of the sulfanes $R-S_n-R$, $n= 2-4$. Chemical Physics 223 (1997) : 293-302.
- [30] พายัพ นามประเสริฐ กาจพันธ์ สกฤตแก้วและอรสา ช่อนจันทร์. เครื่องหาอุณหภูมิและเวลาคงรูปของยาง (คู่มือ). กรมวิทยาศาสตร์บริการ : โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม, 2549.
- [31] R. N. Datta and M. S. Ivany. A Chemical for Reversion Resistant Compounding. Rubber World 212 (1995) : 24-25.
- [32] P. J. Flory and J. Rehner Jr. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. II. Swelling. Journal of Chemical Physics 11 (1943) : 521-526.
- [33] A. J. Marzocca. Evaluation of the polymer-solvent interaction parameter χ for the system cured styrene-butadiene rubber and toluene. European Polymer Journal 43 (2007) : 2682-2689.
- [34] R. Salvin and H. J. Cantow. Thermoelastic Studies on Polybutadiene Networks. Polymer Bulletin 1 (1978) : 211-214.
- [35] W. Klysubun, S. Thanawan, P. Thamasirianunt, S. Radabutra and P. Sombunchoo. Determination of chlorine content in chlorinated, vulcanized natural rubber by XANES. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 582 (2007) : 242-244.
- [36] B. Chung, H. R. Tomlinson, G. Mouzon, T. Miller, H.-Y. Lin, C.-F Ho and W. Chen. Cure System and Carbon Black Effects on NR Compound Performance in Truck. Rubber World 227 (2002) : 36-42.
- [37] PerkinElmer Company. 2007. Dynamic Mechanical Analysis Basics: Part 1 How DMA Works. Waltham : PerkinElmer, Inc.

- [38] W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cervený, F. Quasso and S. Goyanes. Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content. Polymer 45 (2004) : 6037–6044.
- [39] J. L. Koenig. SPECTROSCOPY OF POLYMERS., Analysis of crosslinked systems by solid-state NMR spectroscopy, 2. New York : ELSEVIER SCIENCE Inc, 1999.
- [40] G. R. Hamed and B. H. Park. The Mechanism of Carbon Black Reinforcement of SBR and NR Vulcanizates. Rubber Chemistry and Technology 72 (1999) : 946-959.

ภาคผนวก

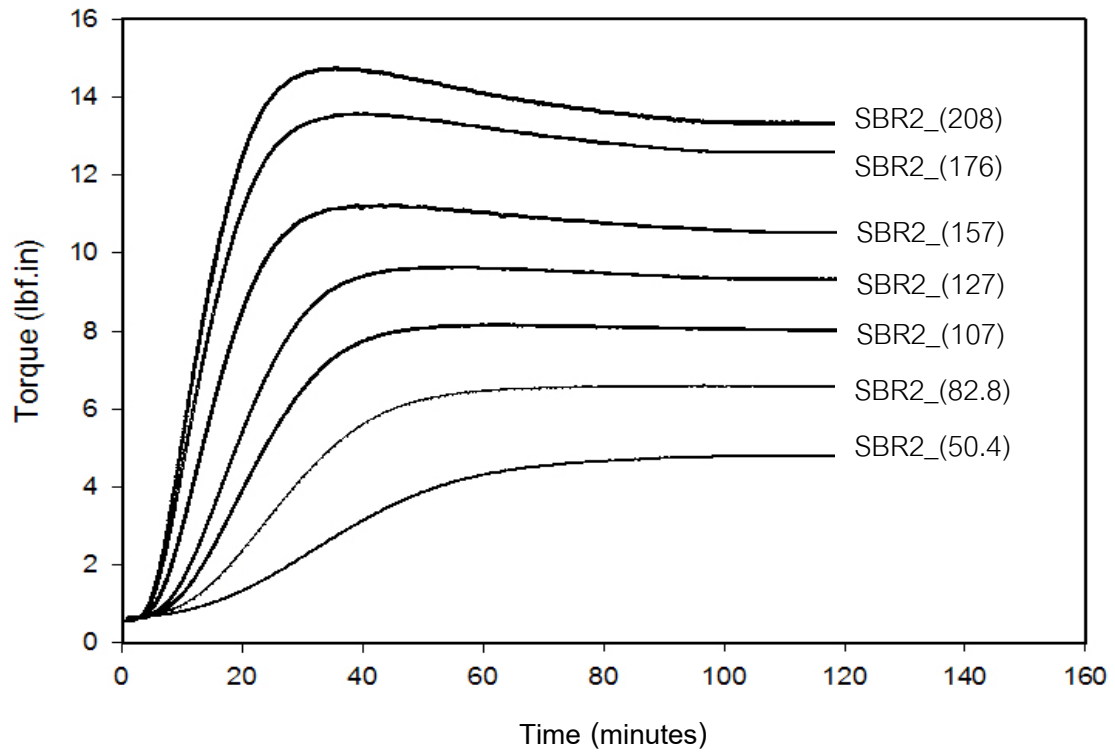
ภาคผนวก ก
 เวลาการคงรูปของยางจากเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR)

SBR1_Series



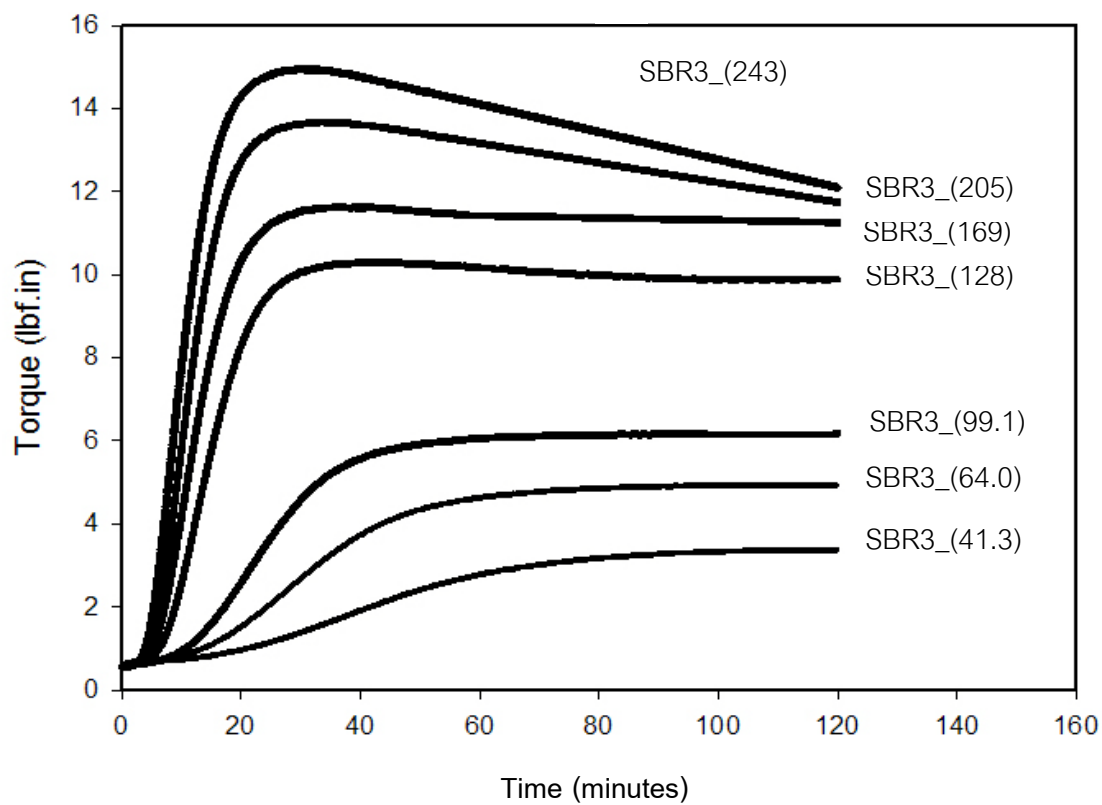
รูปที่ ก-1 ลักษณะการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
 = 6.67 (SBR1_Series)

SBR2_Series



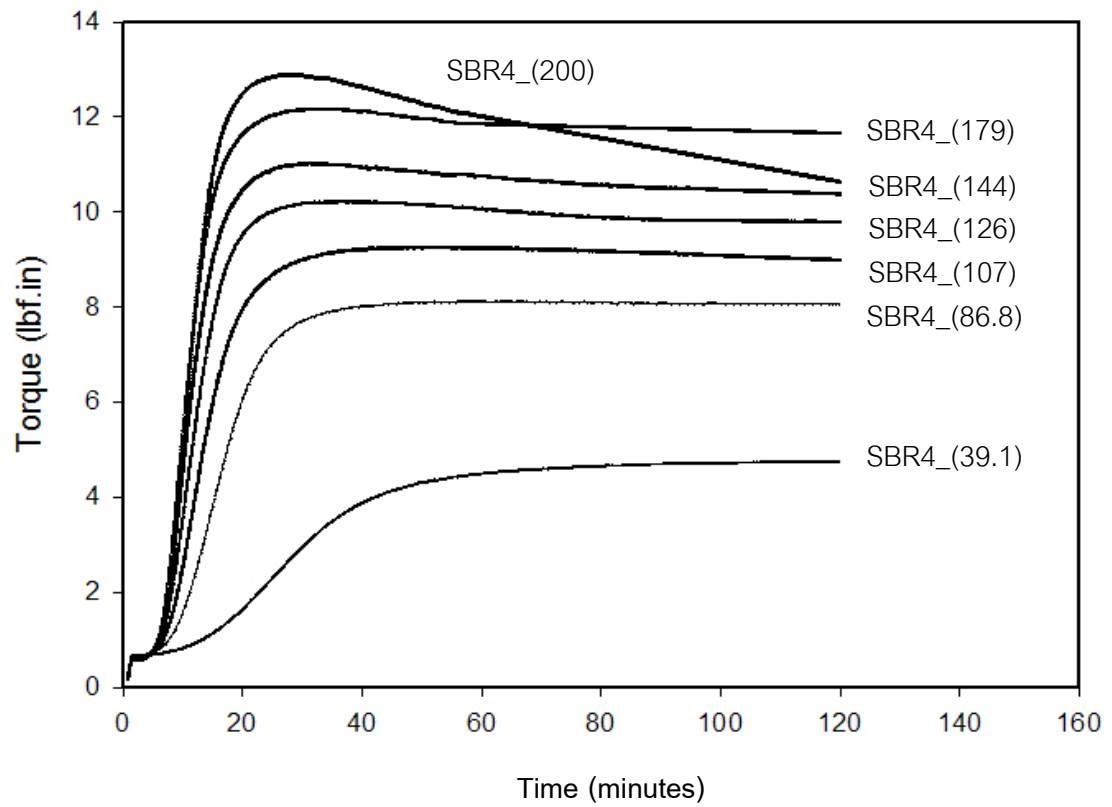
รูปที่ ก-2 ลักษณะการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอินที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 3.20 (SBR2_Series)

SBR3_Series



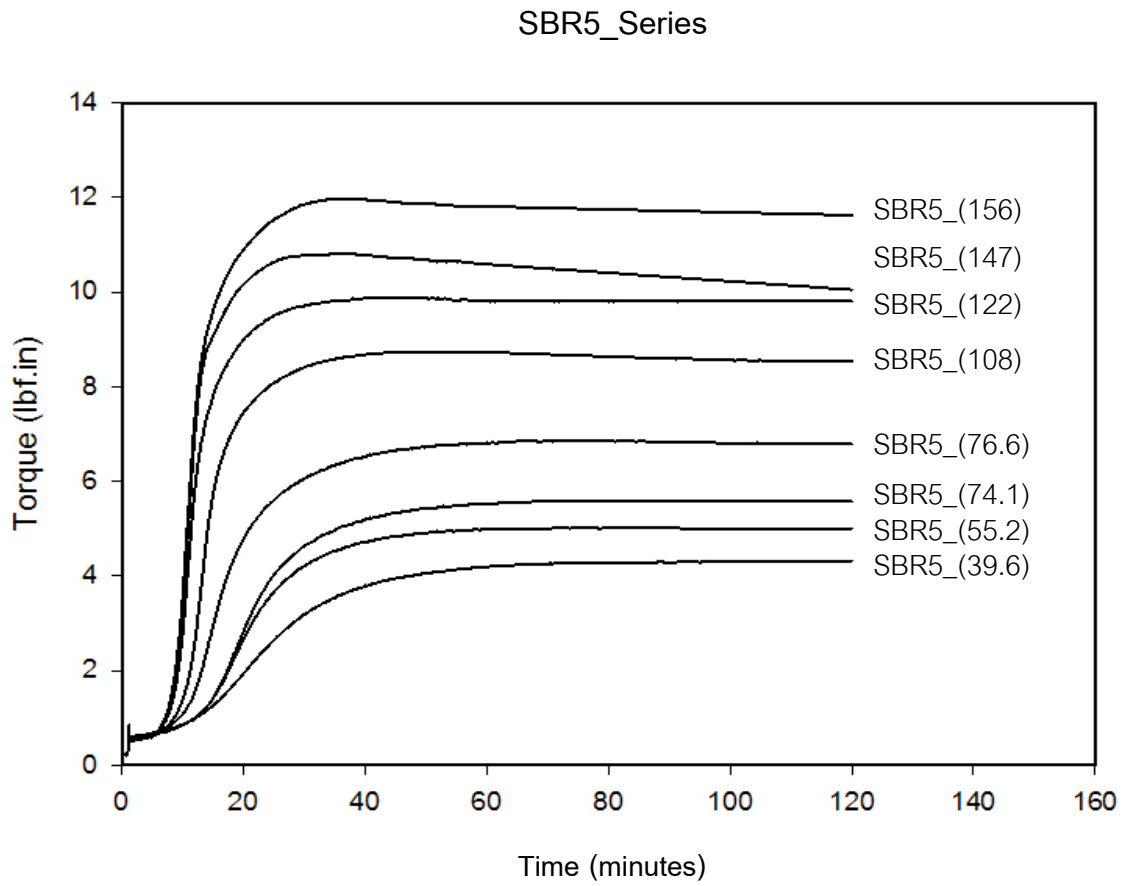
รูปที่ ก-3 ลักษณะการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 1.92 (SBR3_Series)

SBR4_Series

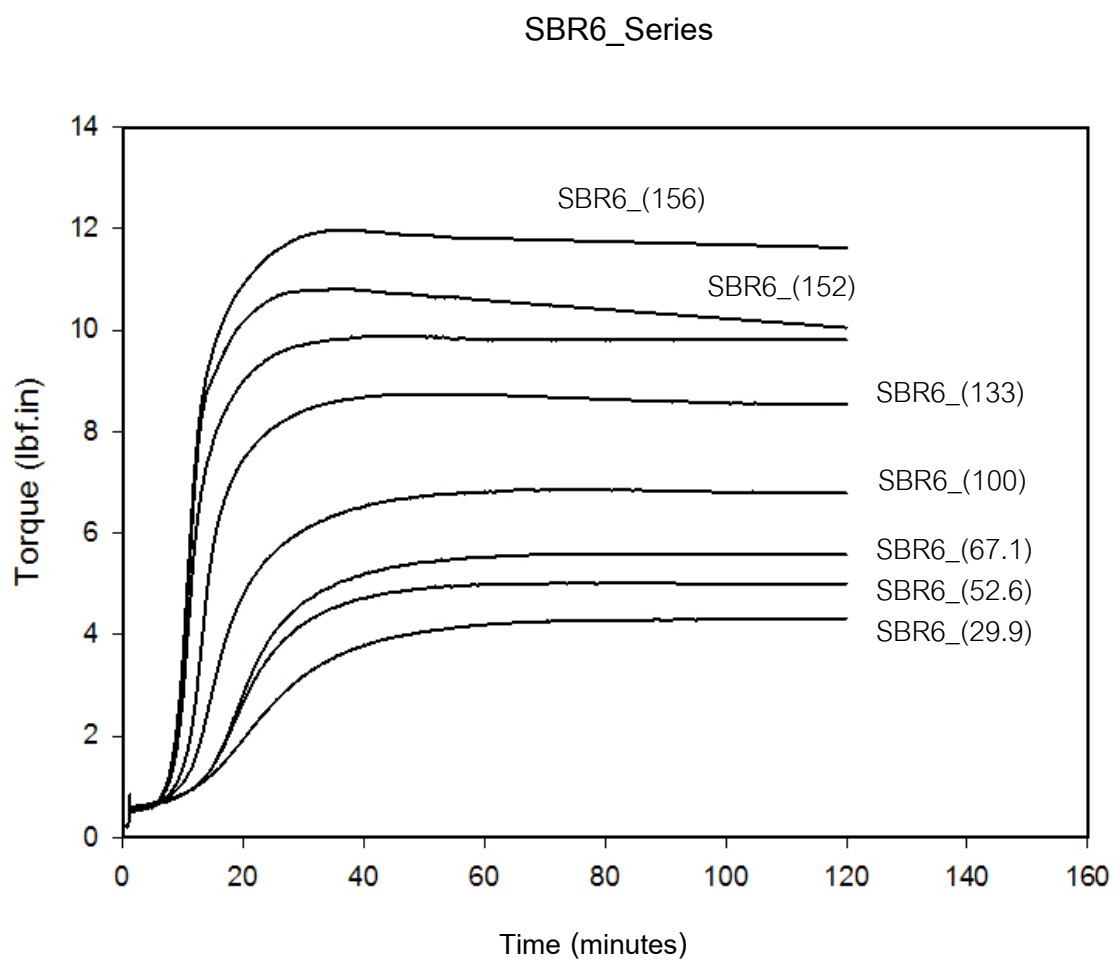


รูปที่ ก-4 ลักษณะการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง

= 1.17 (SBR4_Series)

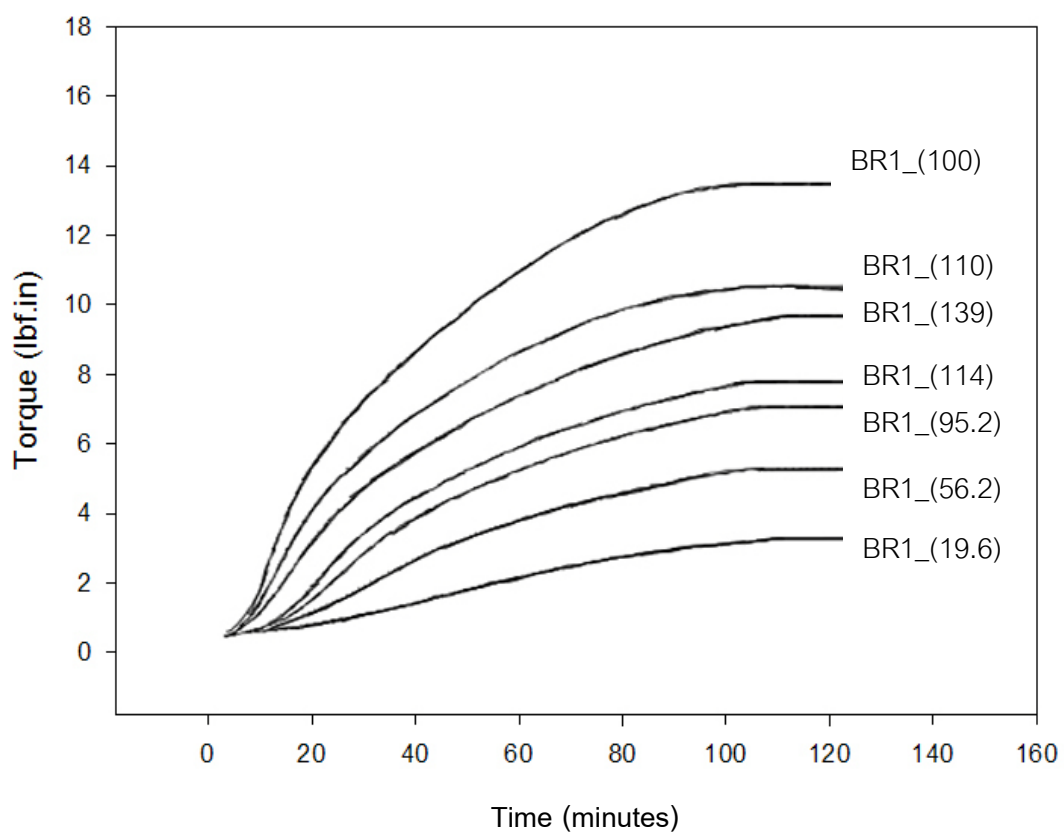


รูปที่ ก-5 ลักษณะการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 0.26 (SBR5_Series)



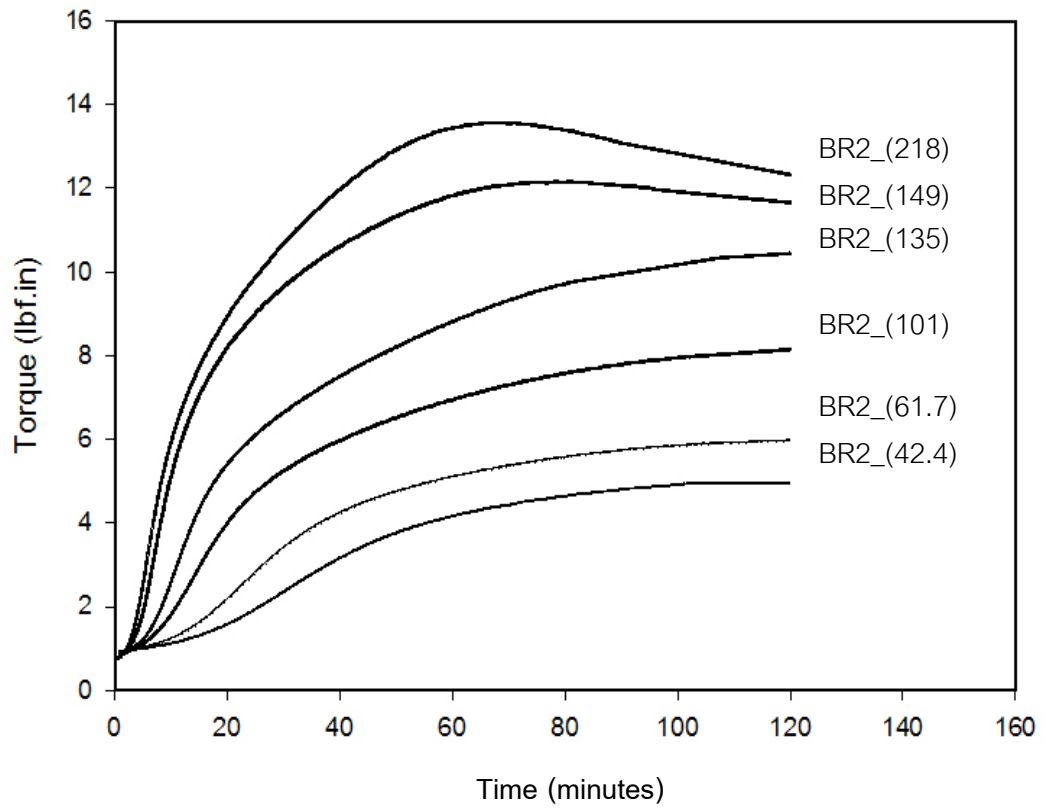
รูปที่ ก-6 ลักษณะการคงรูปยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ใช้สารให้กำมะถัน TMTD (SBR6_Series)

BR1_Series



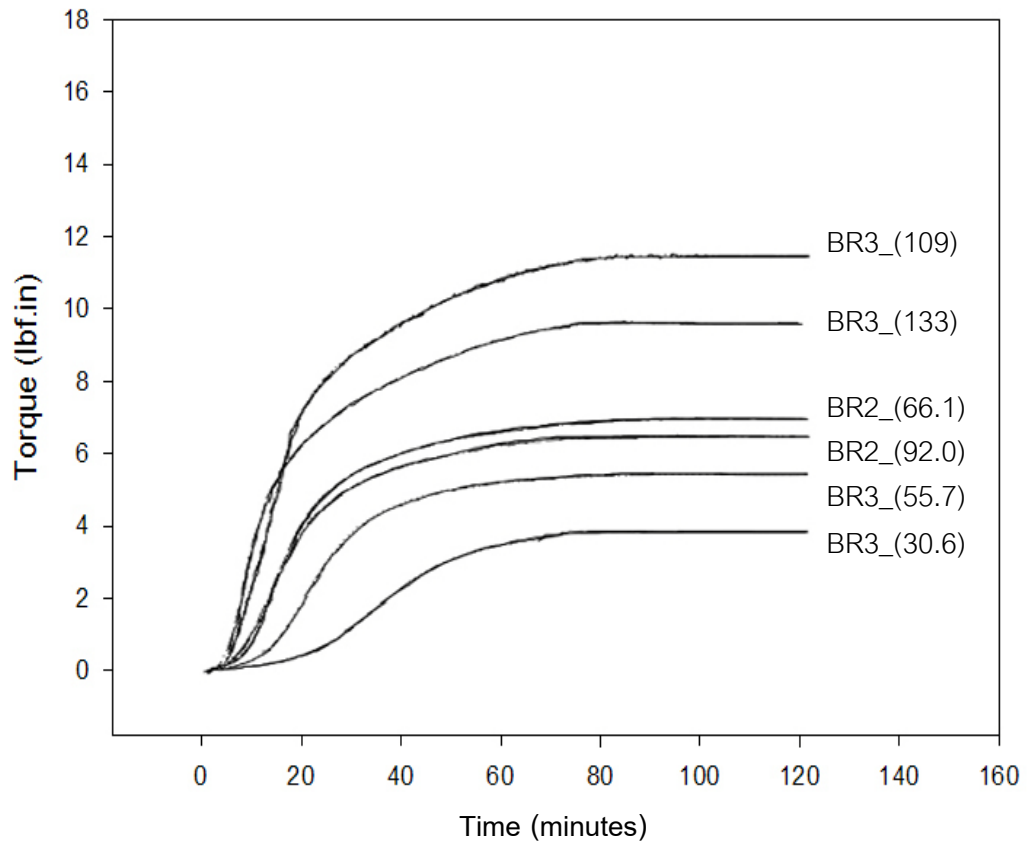
รูปที่ ก-7 ลักษณะการคงรูปยางบิวทาไดอีนที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 6.67 (BR1_Series)

BR2_Series

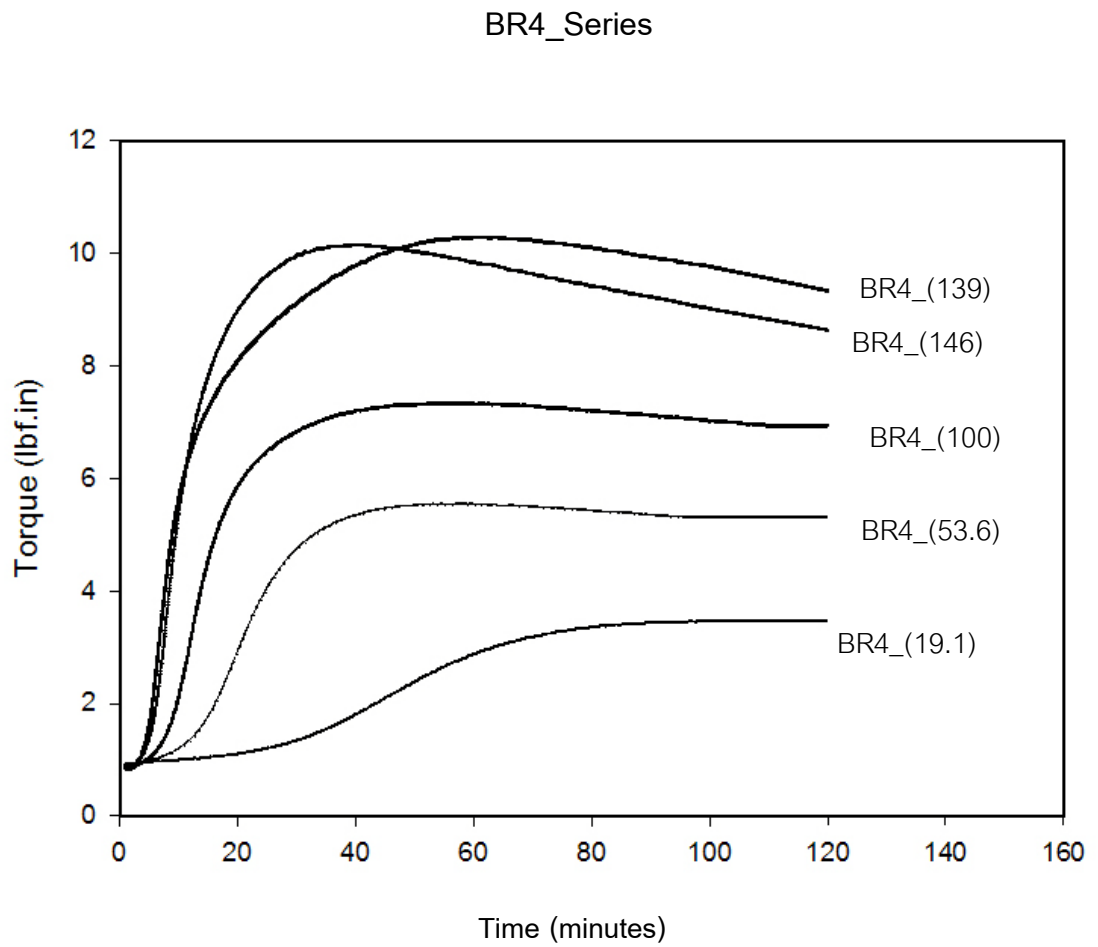


รูปที่ ก-8 ลักษณะการคงรูปยางบิวทาไดอินที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 3.20 (BR2_Series)

BR3_Series

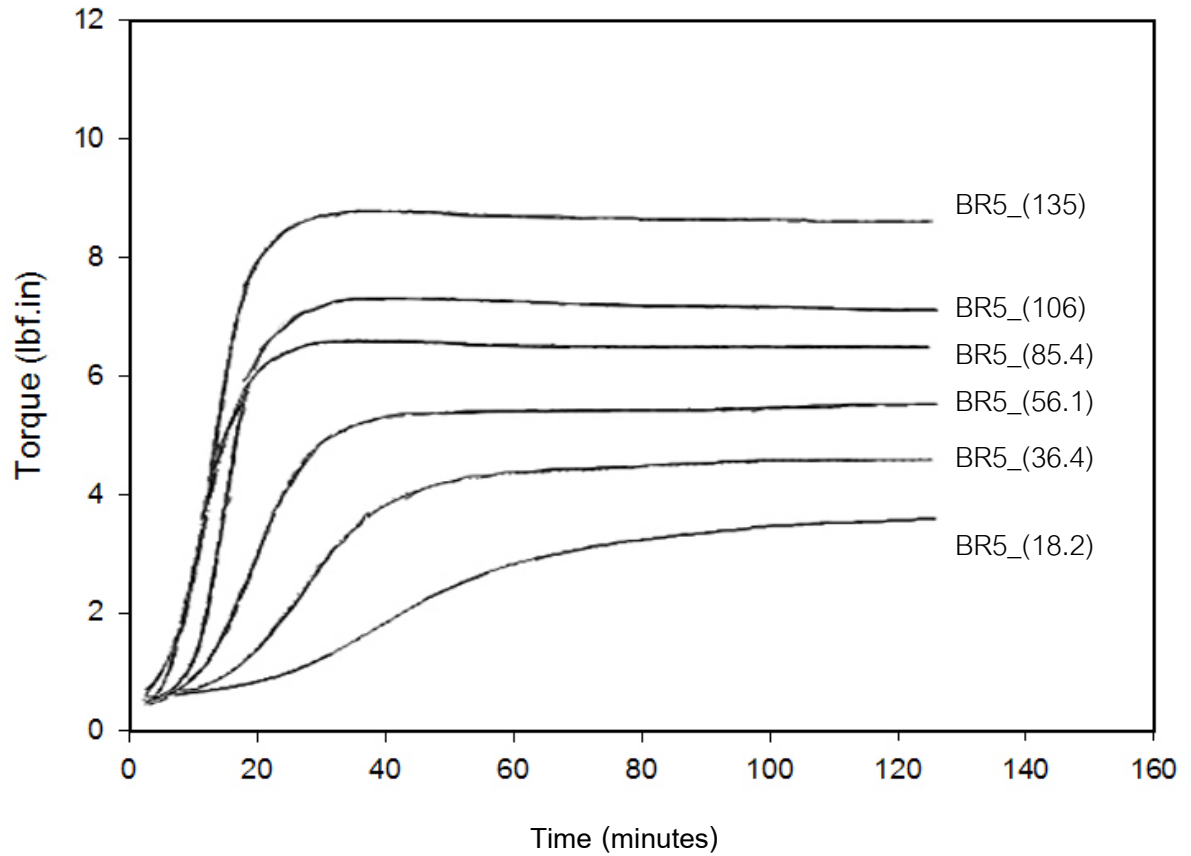


รูปที่ ก-9 ลักษณะการคงรูปยางบิวทาไดอีนที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 1.92 (BR3_Series)

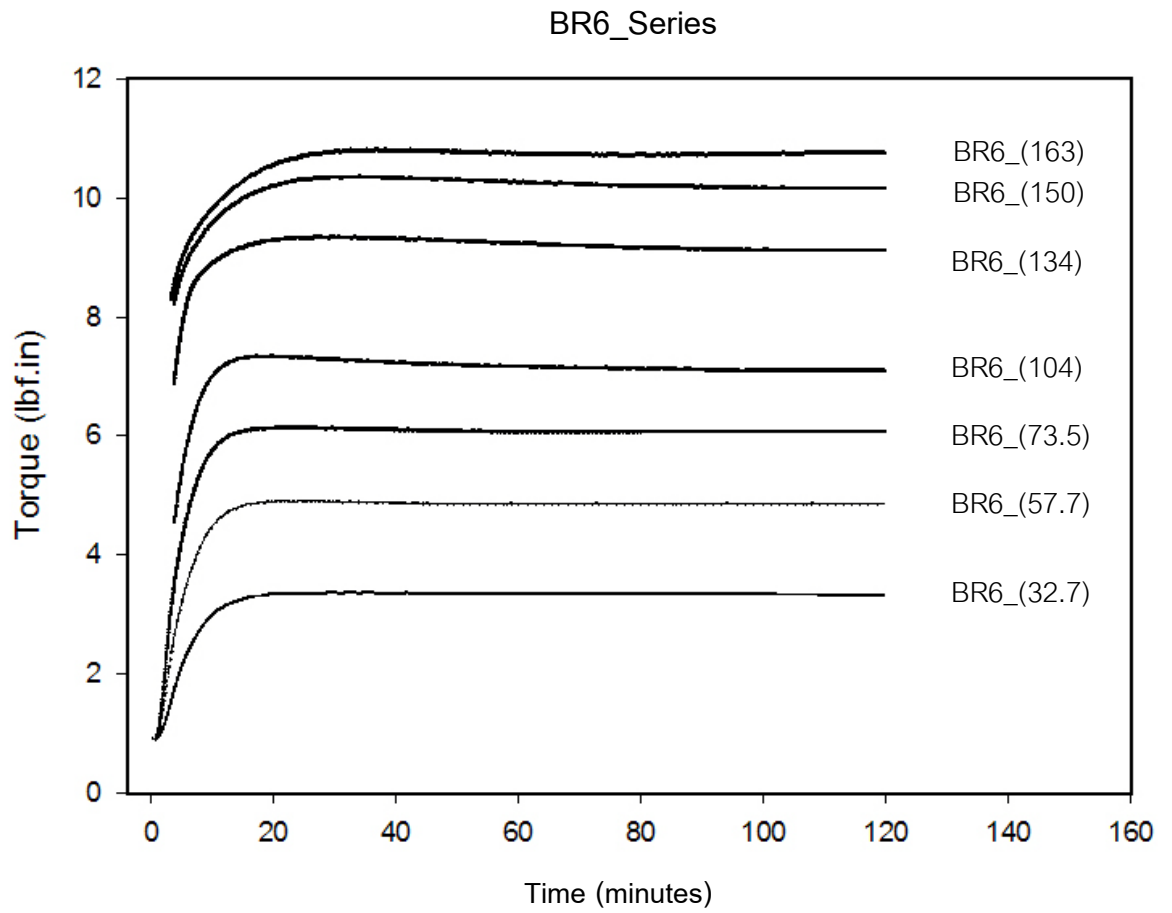


รูปที่ ก-10 ลักษณะการคงรูปยางบิวทาไดอินที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 1.17 (BR4_Series)

BR5_Series



รูปที่ ก-11 ลักษณะการคงรูปยางบิวทาไดอินที่อัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่ง
= 0.26 (BR5_Series)



รูปที่ ก-12 ลักษณะการคงรูปยางบิวทาไดอินที่ใช้สารให้กำมะถัน TMTD (BR6_Series)

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข

ค่า ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนที่
อัตราส่วนกำมะถันและสารเร่งที่แตกต่างกัน

ตารางที่ ข-1 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (S/DCBS = 6.67)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาทีก)	t_{c90} (นาทีก)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
SBR1_1	2.00	0.30	0.62	5.15	35.6	70.0	56.6 ± 2.59
SBR1_2	2.67	0.40	0.63	6.49	26.9	60.2	72.6 ± 2.00
SBR1_3	3.34	0.50	0.62	7.87	21.2	53.3	96.7 ± 3.29
SBR1_4	4.00	0.60	0.59	8.90	18.2	48.0	109 ± 0.82
SBR1_5	4.67	0.70	0.63	10.2	15.8	44.6	127 ± 2.21
SBR1_6	5.34	0.80	0.62	11.2	13.6	40.8	135 ± 2.06
SBR1_7	6.67	1.00	0.55	12.6	9.87	32.3	186 ± 4.58
SBR1_8	8.34	1.25	0.57	14.7	8.78	31.7	236 ± 5.15

ตารางที่ ข-2 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (S/DCBS = 3.20)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
SBR2_1	1.60	0.50	0.62	4.80	34.5	63.3	50.4 ± 0.72
SBR2_2	2.40	0.75	0.62	6.58	21.6	45.3	82.8 ± 1.34
SBR2_3	3.20	1.00	0.61	8.17	15.7	36.1	107 ± 0.77
SBR2_4	4.00	1.25	0.59	9.63	13.0	32.2	127 ± 1.30
SBR2_5	4.80	1.50	0.58	11.2	9.33	25.3	157 ± 1.90
SBR2_6	6.40	2.00	0.56	13.6	7.53	23.4	176 ± 0.99
SBR2_7	7.20	2.25	0.56	14.8	7.13	22.2	208 ± 0.67

ตารางที่ ข-3 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (S/DCBS = 1.92)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
SBR3_1	1.44	0.75	0.63	4.94	29.9	56.0	41.3 ± 1.09
SBR3_2	1.92	1.00	0.61	6.18	20.2	40.9	64.0 ± 0.85
SBR3_3	2.88	1.50	0.61	8.39	13.8	29.7	99.1 ± 2.10
SBR3_4	3.84	2.00	0.61	10.3	10.0	23.5	128 ± 5.17
SBR3_5	4.80	2.50	0.56	11.6	8.00	20.8	169 ± 3.58
SBR3_6	5.76	3.00	0.57	13.7	7.03	18.7	205 ± 5.36
SBR3_7	6.72	3.50	0.54	15.0	6.38	17.7	243 ± 3.55

ตารางที่ ข-4 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (S/DCBS = 1.17)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
SBR4_1	1.17	1.00	0.63	4.72	27.1	50.4	39.1 ± 1.00
SBR4_2	2.34	2.00	0.59	8.10	12.2	25.7	86.8 ± 0.64
SBR4_3	2.93	2.50	0.57	9.26	9.53	22.0	107 ± 1.27
SBR4_4	3.51	3.00	0.57	10.2	8.32	18.1	126 ± 1.00
SBR4_5	4.10	3.50	0.55	11.0	7.68	17.1	144 ± 3.93
SBR4_6	4.68	4.00	0.56	12.2	7.83	16.9	179 ± 7.97
SBR4_7	5.27	4.50	0.56	12.9	8.22	16.6	200 ± 4.70

ตารางที่ ข-5 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (S/DCBS = 0.26)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
SBR5_1	0.52	2.00	0.56	4.31	19.7	44.7	39.6 ± 0.57
SBR5_2	0.65	2.50	0.58	5.02	19.2	36.1	55.2 ± 5.16
SBR5_3	0.78	3.00	0.58	5.59	14.2	37.6	74.1 ± 5.32
SBR5_4	1.04	4.00	0.54	6.84	11.9	32.6	76.6 ± 1.12
SBR5_5	1.56	6.00	0.55	8.74	10.5	23.4	108 ± 2.58
SBR5_6	2.08	8.00	0.51	9.88	9.05	19.7	122 ± 0.95
SBR5_7	2.60	10.0	0.61	10.8	9.17	17.8	147 ± 0.16
SBR5_8	3.12	12.0	0.58	12.0	19.7	44.7	156 ± 3.84

ตารางที่ ข-6 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางสไตรีน-บิวทาไดอีน (TMTD)

สูตร	TMTD (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
SBR6_1	1.97	0.64	3.31	5.12	6.92	29.9 ± 2.60
SBR6_2	2.95	0.84	4.58	3.62	6.50	52.6 ± 4.83
SBR6_3	3.93	0.58	5.50	2.57	5.98	67.1 ± 0.86
SBR6_4	7.86	0.53	7.85	1.57	5.02	100 ± 0.19
SBR6_5	15.7	0.49	10.8	1.23	5.68	133 ± 0.97
SBR6_6	23.6	0.44	12.5	1.13	7.20	152 ± 2.32
SBR6_7	31.4	0.44	12.8	1.13	7.47	156 ± 5.25

ตารางที่ ข-7 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางบิวทาไดอีน (S/DCBS = 6.67)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
BR1_1	2.00	0.30	1.12	3.64	76.8	89.5	19.6 ± 1.58
BR1_2	3.34	0.50	0.95	5.66	35.7	86.5	56.2 ± 4.91
BR1_3	4.67	0.70	0.95	7.52	25.3	84.4	95.2 ± 2.51
BR1_4	5.00	0.75	1.06	10.6	8.57	72.1	110 ± 2.86
BR1_5	5.34	0.80	0.87	8.25	21.1	82.9	114 ± 4.94
BR1_6	6.67	1.00	0.84	10.0	14.1	81.6	139 ± 4.01
BR1_7	10.0	1.50	0.80	13.8	9.15	70.6	185 ± 2.62

ตารางที่ ข-8 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางบิวทาไดอีน (S/DCBS = 3.20)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m ³)
BR2_1	2.56	0.80	0.87	4.93	36.4	82.6	42.4 ± 1.56
BR2_2	3.20	1.00	0.86	5.91	25.5	72.6	61.7 ± 5.58
BR2_3	4.80	1.50	0.84	8.01	14.6	69.5	101 ± 1.78
BR2_4	6.40	2.00	0.87	9.76	10.7	61.1	135 ± 3.38
BR2_5	8.00	2.50	0.78	12.2	6.45	45.1	149 ± 9.59
BR2_6	9.60	3.00	0.76	13.6	5.27	43.1	218 ± 9.08

ตารางที่ ข-9 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางบิวทาไดอีน (S/DCBS = 1.92)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
BR3_1	1.92	1.00	0.88	4.38	38.8	58.8	30.6 ± 1.06
BR3_2	2.88	1.50	0.91	5.80	21.5	45.9	55.7 ± 3.31
BR3_3	3.84	2.00	0.88	7.19	14.4	46.4	66.1 ± 9.22
BR3_4	4.80	2.50	0.88	6.77	14.0	45.3	92.0 ± 4.96
BR3_5	5.00	2.60	1.02	11.4	4.32	35.9	109 ± 3.21
BR3_6	5.76	3.00	0.82	9.60	8.37	49.2	133 ± 7.66

ตารางที่ ข-10 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางบิวทาไดอีน (S/DCBS = 1.17)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m ³)
BR4_1	1.17	1.00	0.88	3.46	60.4	71.7	19.1 ± 5.58
BR4_2	2.34	2.00	0.83	5.53	19.8	34.3	53.6 ± 2.12
BR4_3	3.51	3.00	0.83	7.34	11.5	27.7	100 ± 3.43
BR4_4	4.68	4.00	0.86	10.1	7.25	21.6	139 ± 5.38
BR4_5	5.85	5.00	0.79	10.3	6.40	32.8	146 ± 3.60

ตารางที่ ข-11 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางบิวทาไดอีน (S/DCBS = 0.26)

สูตร	Sulfur (phr)	DCBS (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m ³)
BR5_1	0.52	2.00	0.88	3.66	51.7	71.9	18.2 ± 1.82
BR5_2	0.78	3.00	0.88	4.69	26.4	44.5	36.4 ± 1.43
BR5_3	1.04	4.00	0.82	5.55	16.6	28.7	56.1 ± 2.75
BR5_4	1.56	6.00	0.79	6.63	8.33	17.4	85.4 ± 1.75
BR5_5	1.82	7.00	0.79	7.32	11.3	19.9	106 ± 2.52
BR5_6	2.60	10.0	0.88	9.88	7.35	15.3	135 ± 8.64

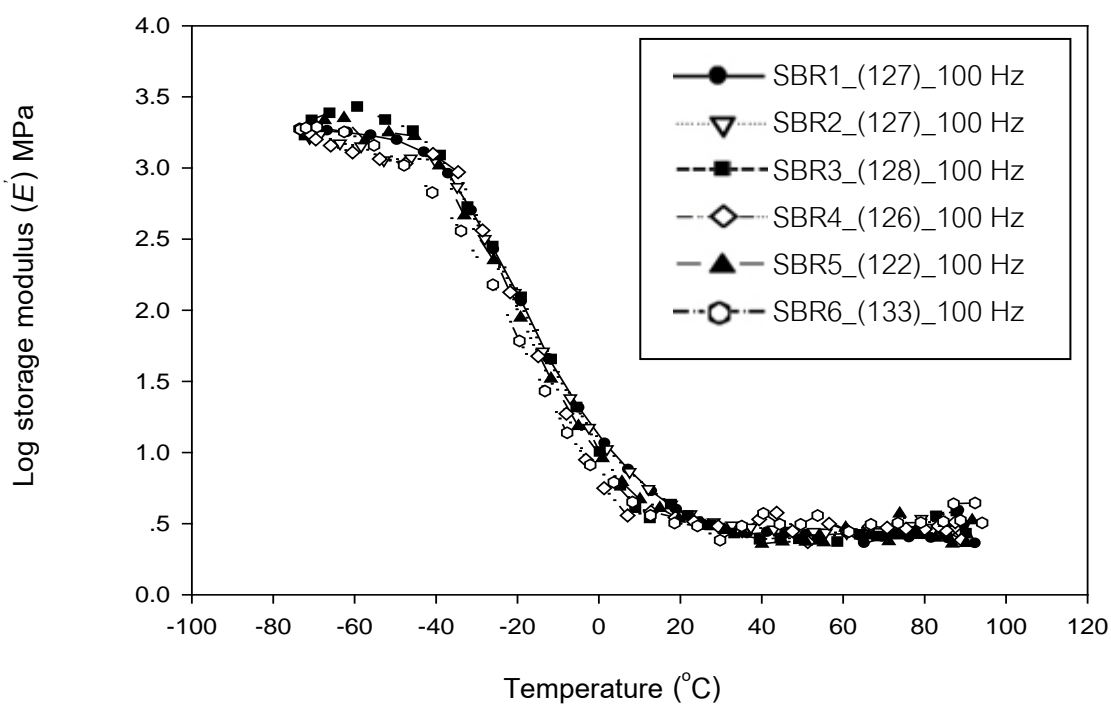
ตารางที่ ข-12 ML, MH, t_{s2} และ t_{c90} ของสูตรยางบิวทาไดอีน (TMTD)

สูตร	TMTD (phr)	ML (lbf.in)	MH (lbf.in)	t_{s2} (นาที)	t_{c90} (นาที)	ปริมาณการเชื่อม ขวาง (mol/m^3)
BR6_1	1.18	0.89	3.36	9.18	11.8	32.7 ± 2.40
BR6_2	1.97	0.89	4.90	4.43	10.4	57.7 ± 4.61
BR6_3	2.95	0.89	6.15	3.02	9.13	73.5 ± 4.77
BR6_4	3.93	1.00	7.34	2.30	8.27	104 ± 1.16
BR6_5	7.86	0.79	9.35	1.47	6.63	134 ± 2.48
BR6_6	11.8	0.77	10.4	1.23	8.52	150 ± 2.11
BR6_7	15.7	1.54	10.8	1.33	10.6	163 ± 2.12

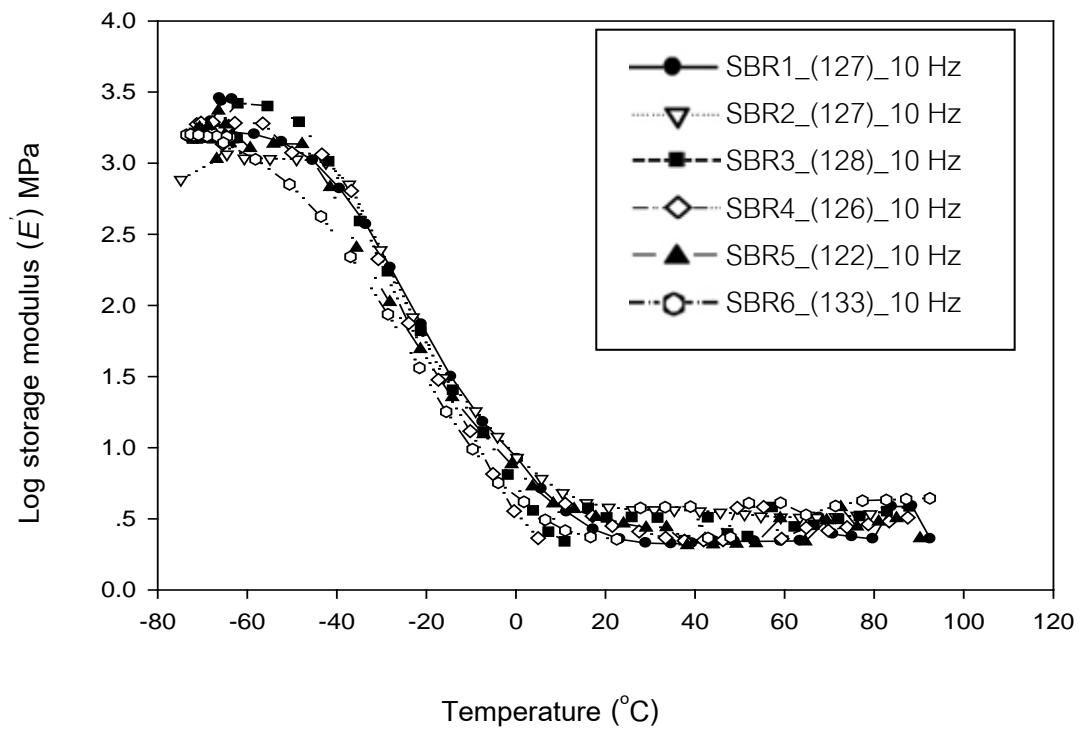
ภาคผนวก ค

ภาคผนวก ค

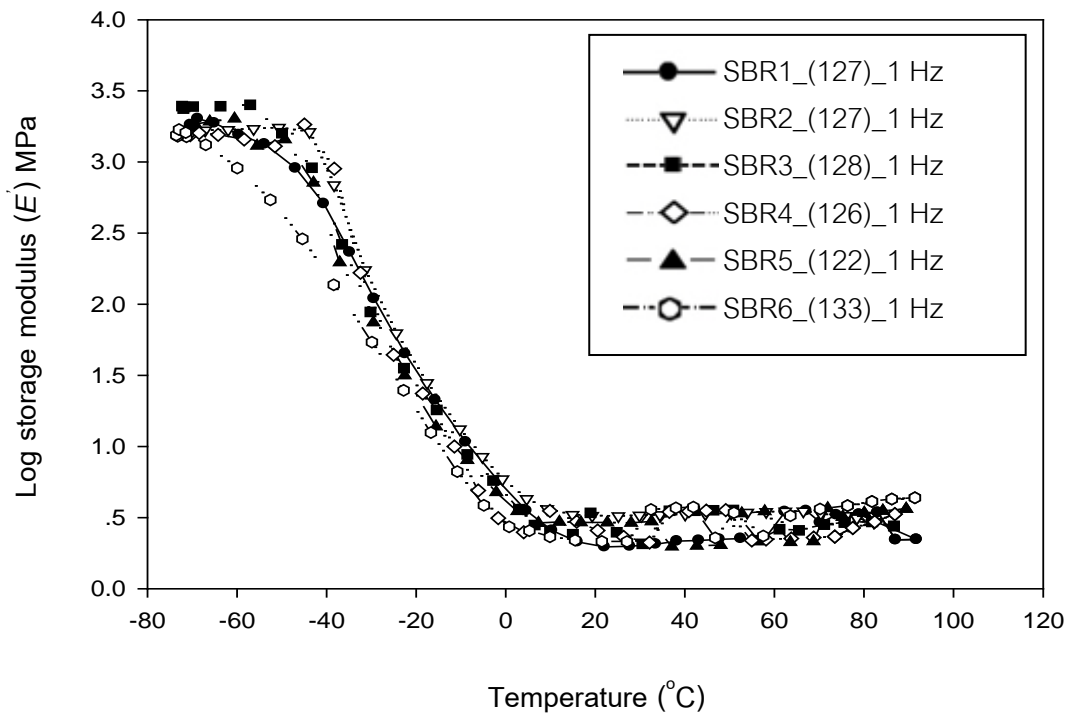
ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อมอดูลัสสะสม (E') และ $\tan\delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ที่แตกต่างกัน



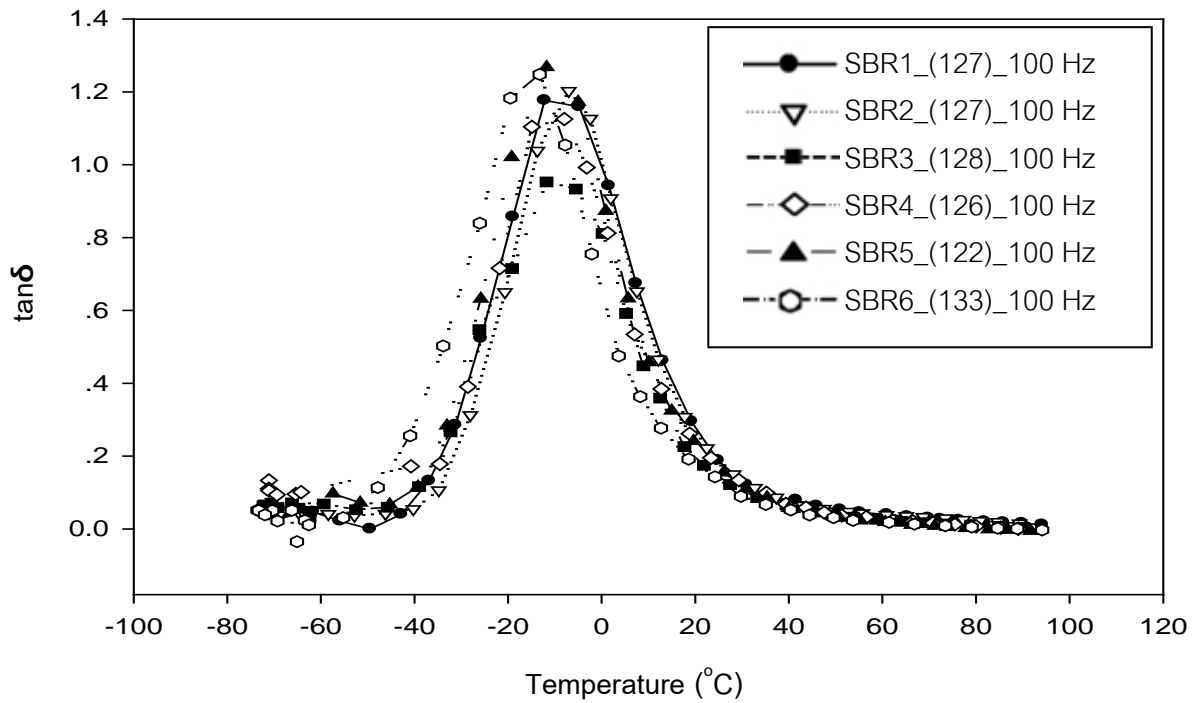
รูปที่ ค-1 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อมอดูลัสสะสม (E') ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 100 Hz



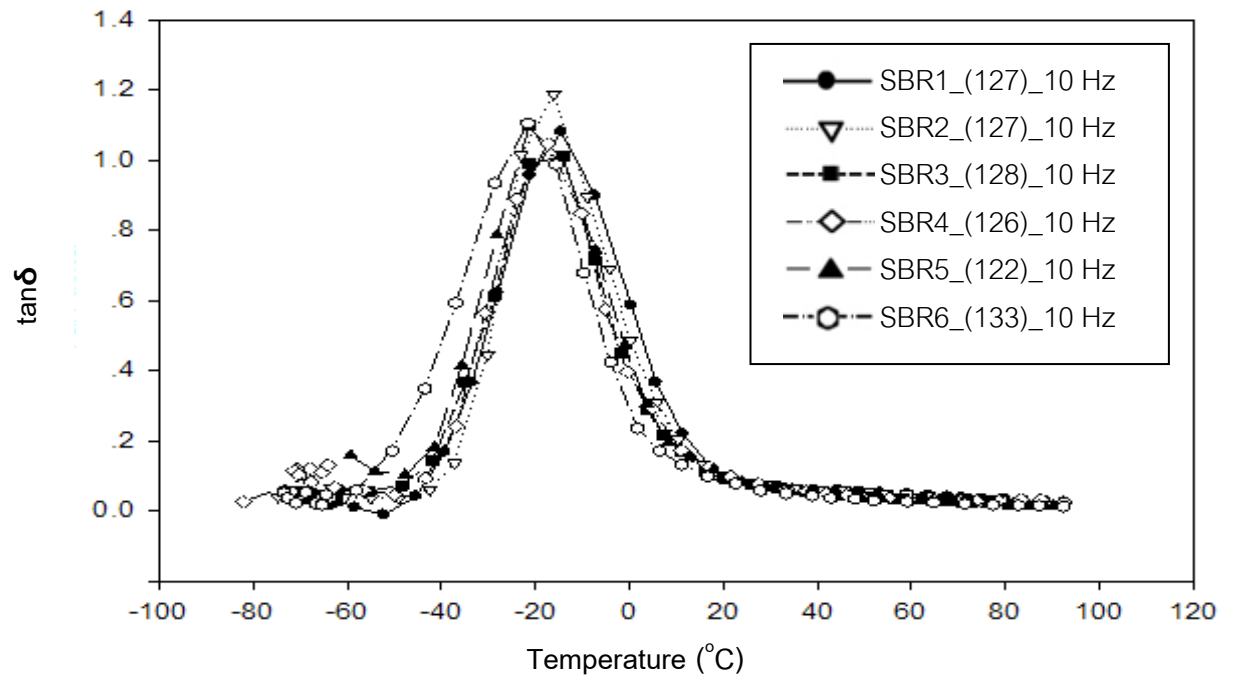
รูปที่ ค-2 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อมอดูลัสสะสม (E') ของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 10 Hz



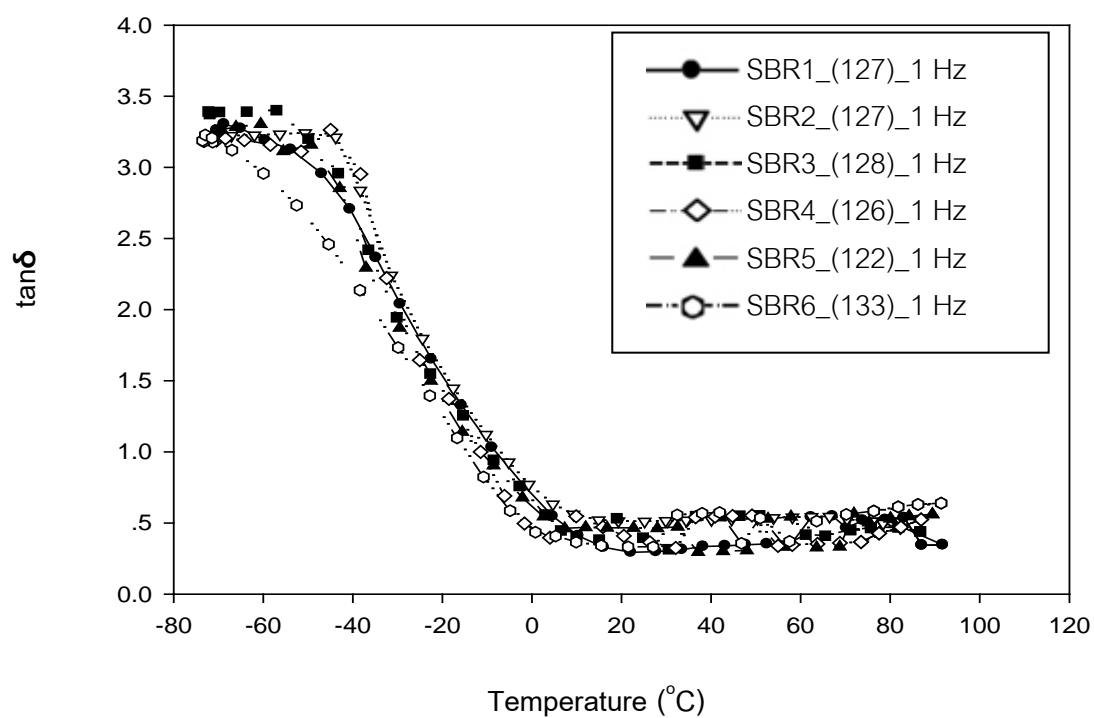
รูปที่ ค-3 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อมอดูลัสสะสม (E') ของยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 1 Hz



รูปที่ ค-4 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อ $\tan \delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 100 Hz



รูปที่ ค-5 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อ $\tan \delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน ที่ระดับความถี่ 10 Hz



รูปที่ ค-6 ผลของอัตราส่วนระหว่างกำมะถันและสารเร่งต่อ $\tan \delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีน
ที่ระดับความถี่ 1 Hz

ตารางที่ ค-1 ค่า $\tan\delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ระดับความถี่ 100 Hz เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ตำแหน่ง $\tan\delta$ ($^{\circ}\text{C}$)
SBR1_(127)	-7.6
SBR2_(127)	-7.4
SBR3_(128)	-7.6
SBR4_(126)	-10.1
SBR5_(122)	-11.2
SBR6_(133)	-15.1

ตารางที่ ค-2 ค่า $\tan\delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ระดับความถี่ 10 Hz เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ตำแหน่ง $\tan\delta$ ($^{\circ}\text{C}$)
SBR1_(127)	-15.2
SBR2_(127)	-18.7
SBR3_(128)	-19.0
SBR4_(126)	-19.0
SBR5_(122)	-19.0
SBR6_(133)	-22.9

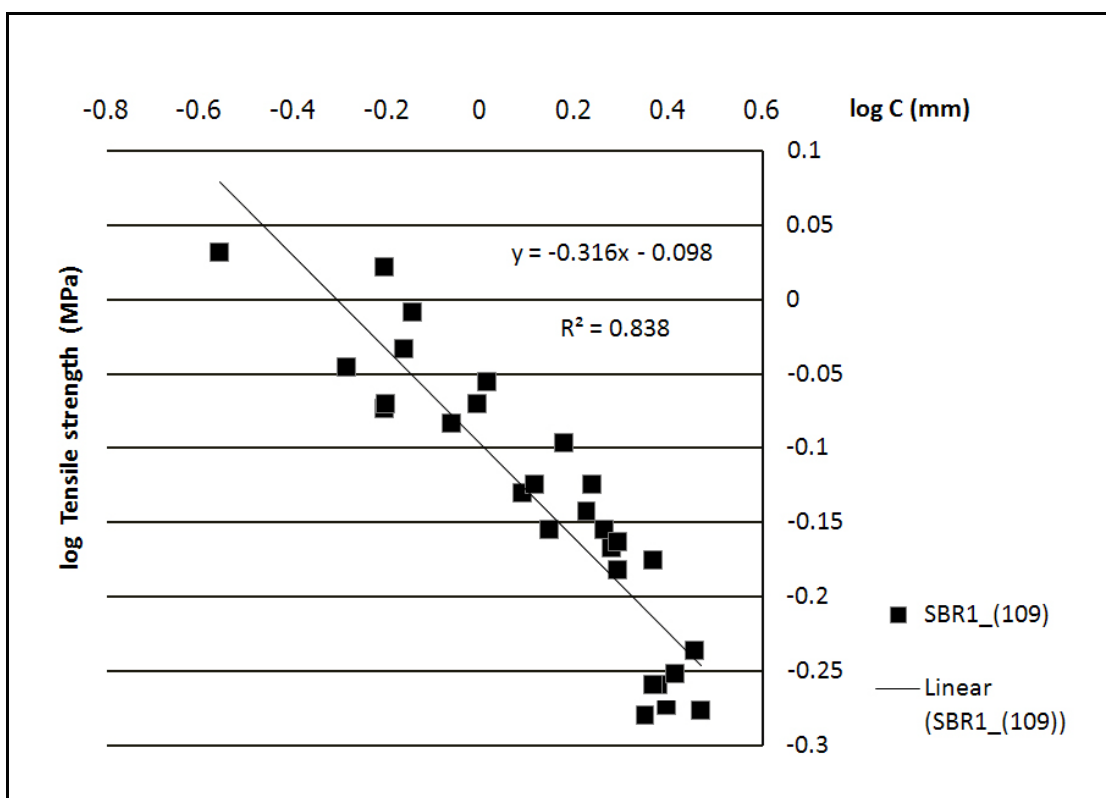
ตารางที่ ค-3 ค่า $\tan\delta$ ของยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่ระดับความถี่ 1 Hz เมื่อยางคงรูปด้วยระบบการคงรูปต่าง ๆ กัน

สูตร	ตำแหน่ง $\tan\delta$ ($^{\circ}\text{C}$)
SBR1_(127)	-22.9
SBR2_(127)	-22.9
SBR3_(128)	-26.1
SBR4_(126)	-26.0
SBR5_(122)	-26.0
SBR6_(133)	-30.5

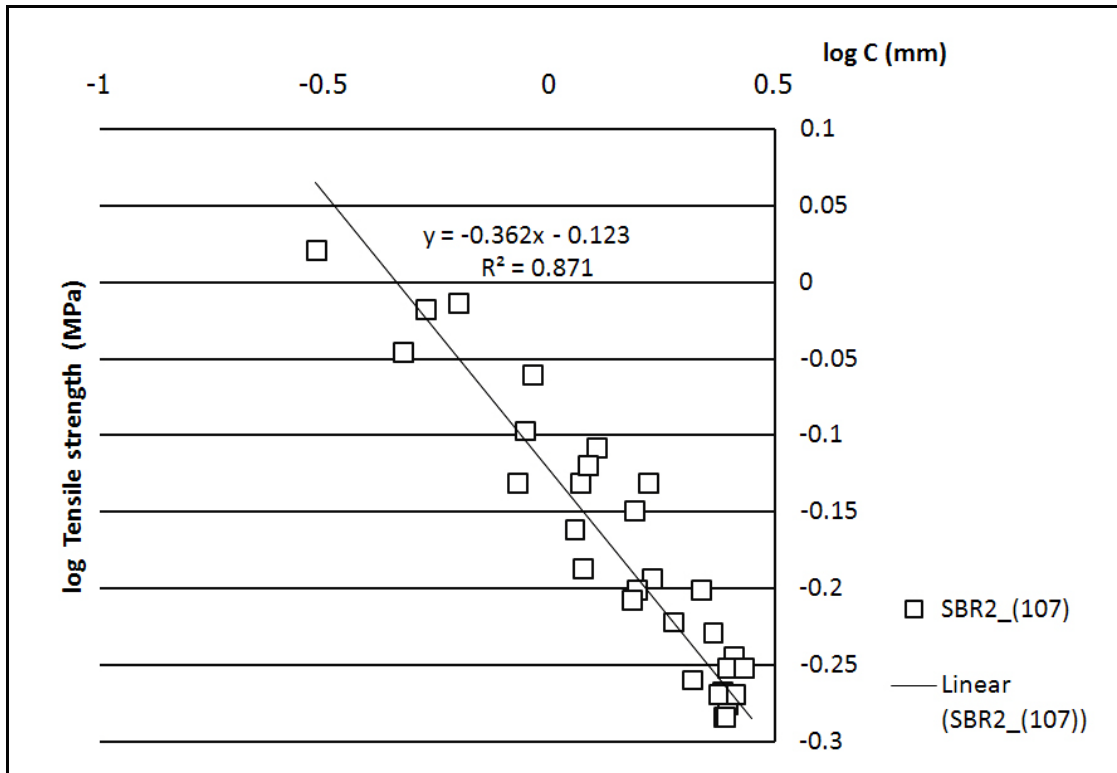
ภาคผนวก ง

ภาคผนวก ง

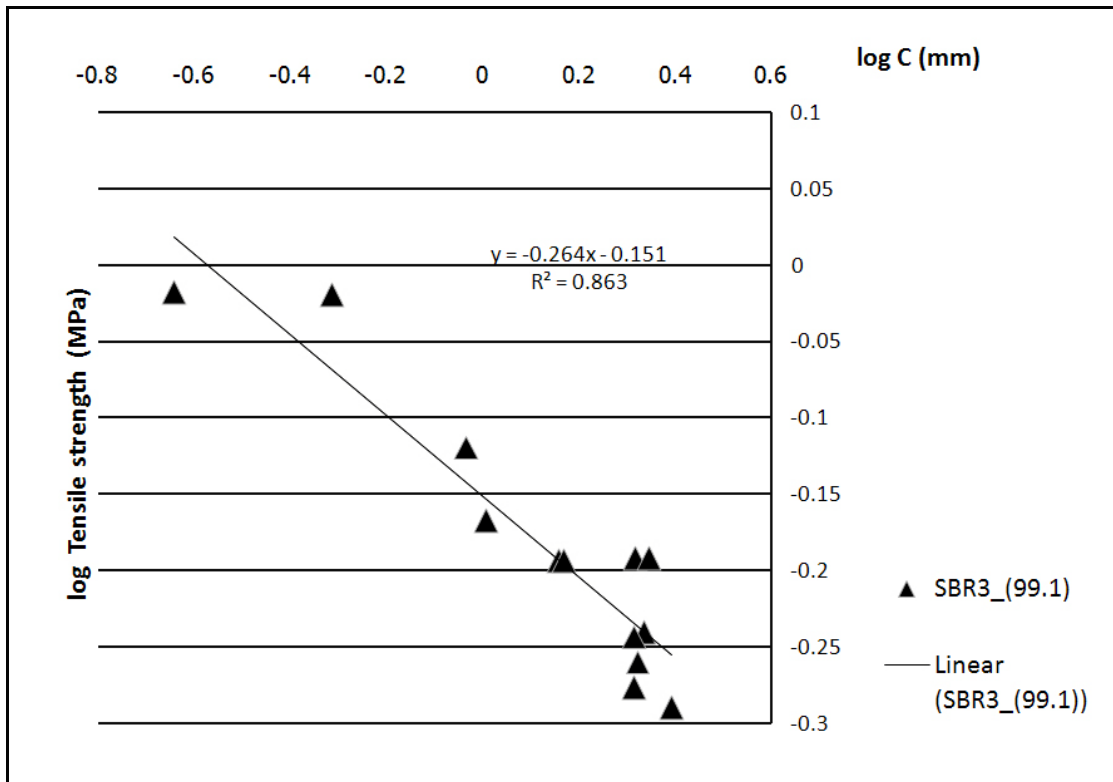
ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนและยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่
อัตราส่วนที่แตกต่างกัน



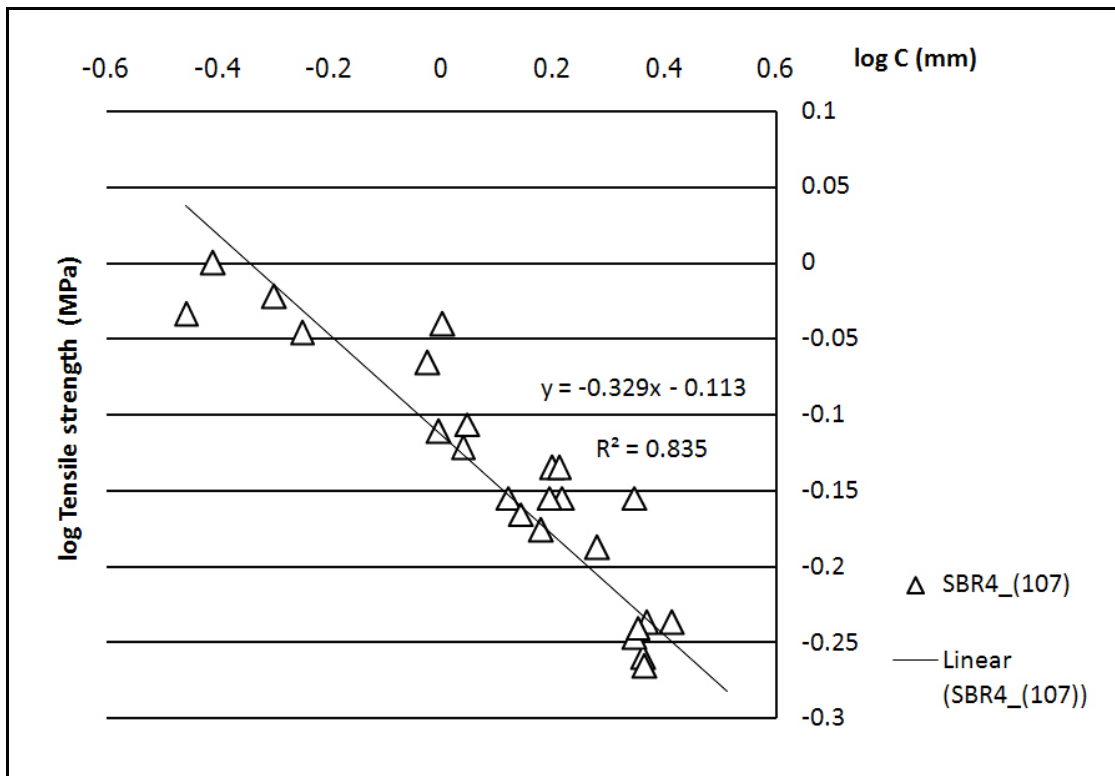
รูปที่ ง-1 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67



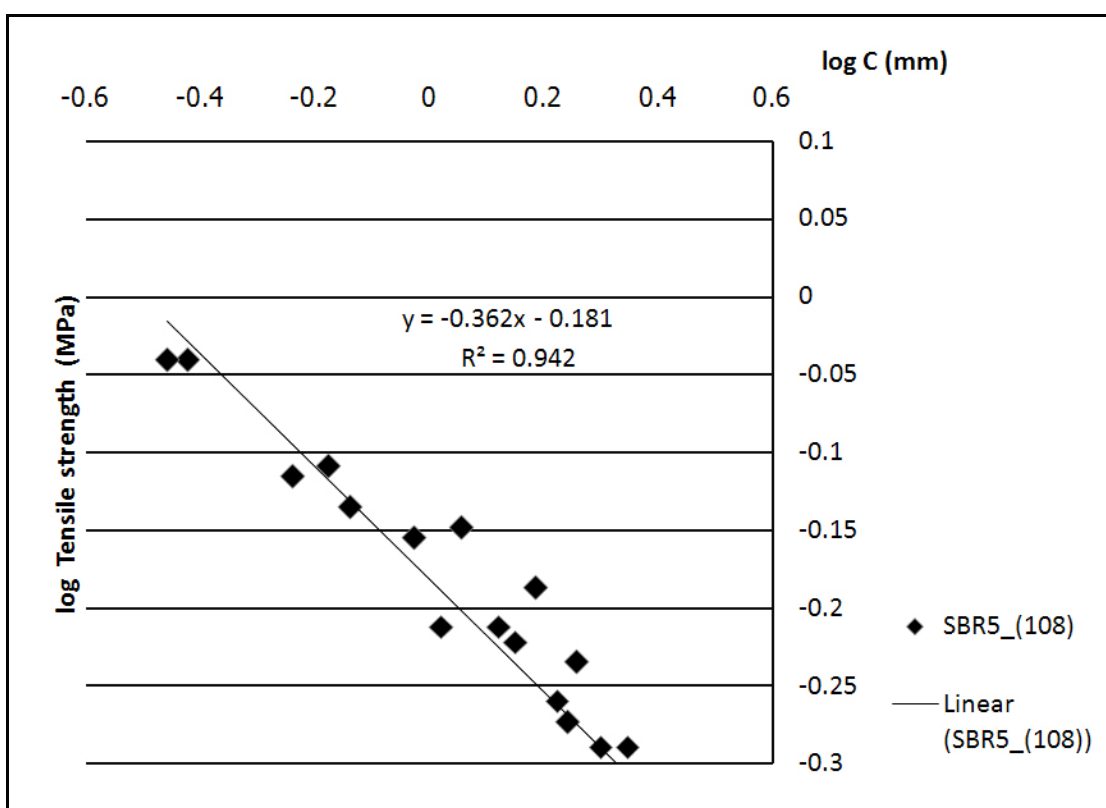
รูปที่ ง-2 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 3.20



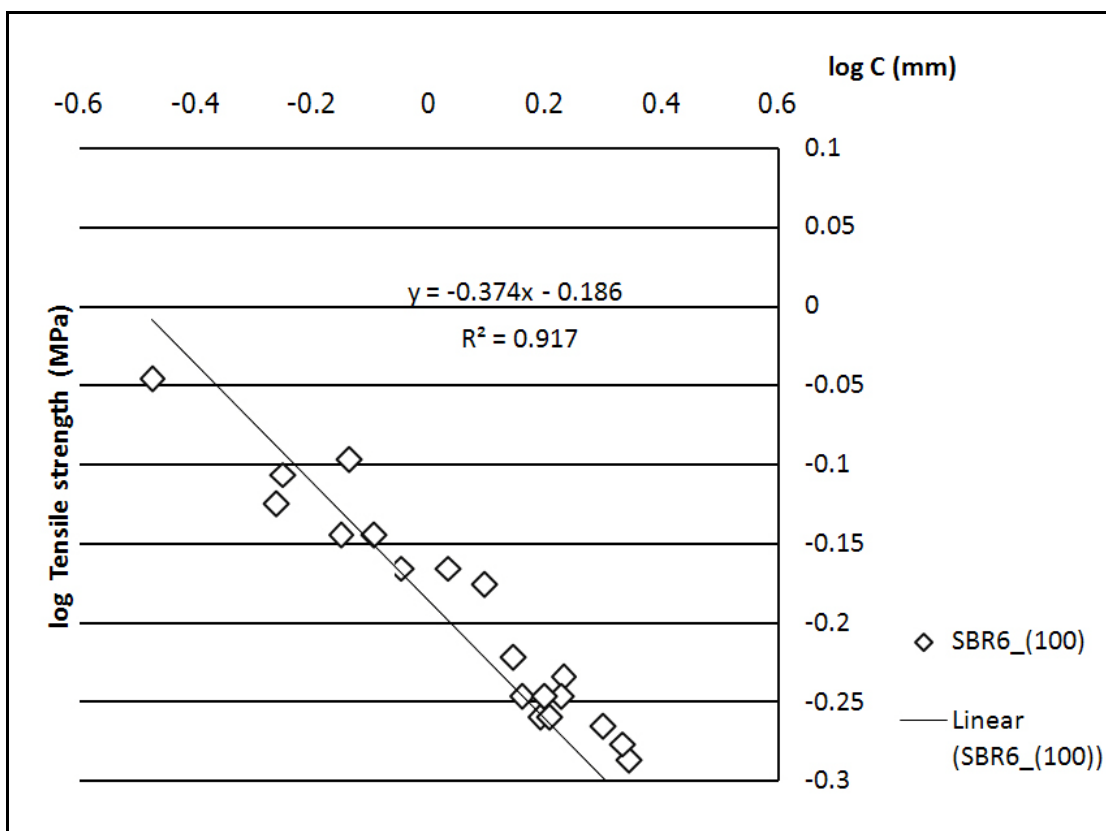
รูปที่ ง-3 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.92



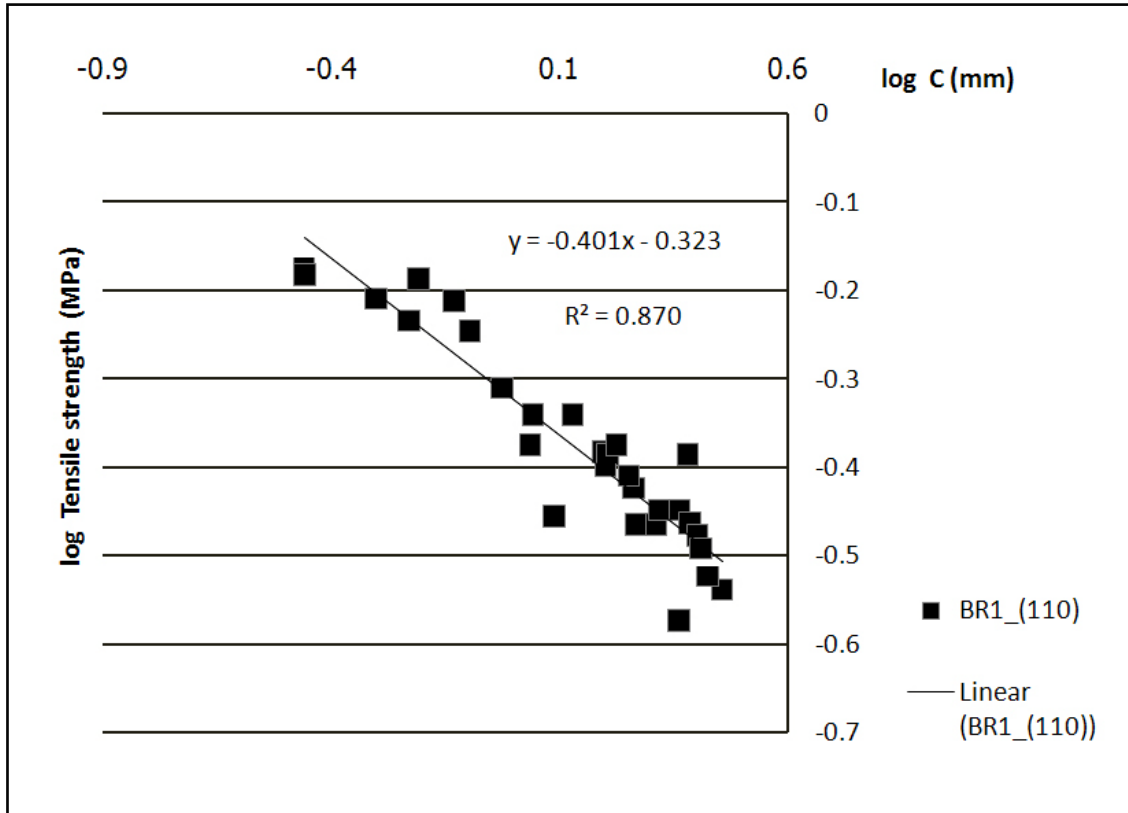
รูปที่ ง-4 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.17



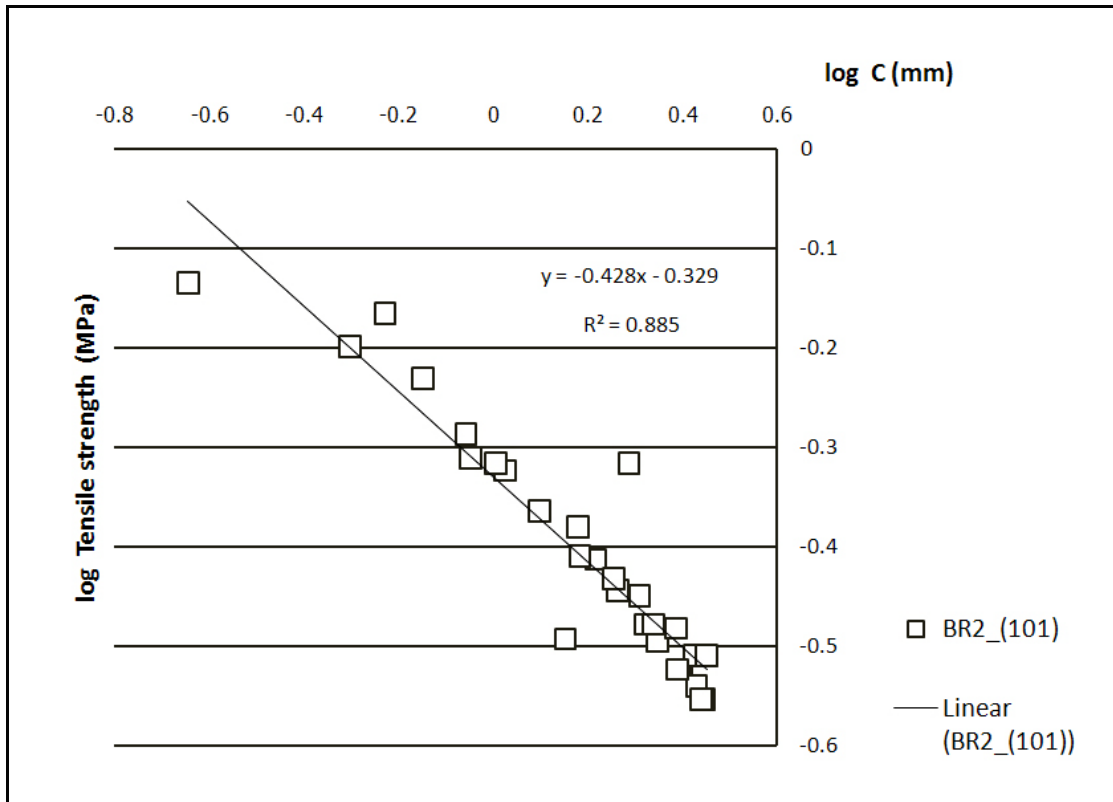
รูปที่ ง-5 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26



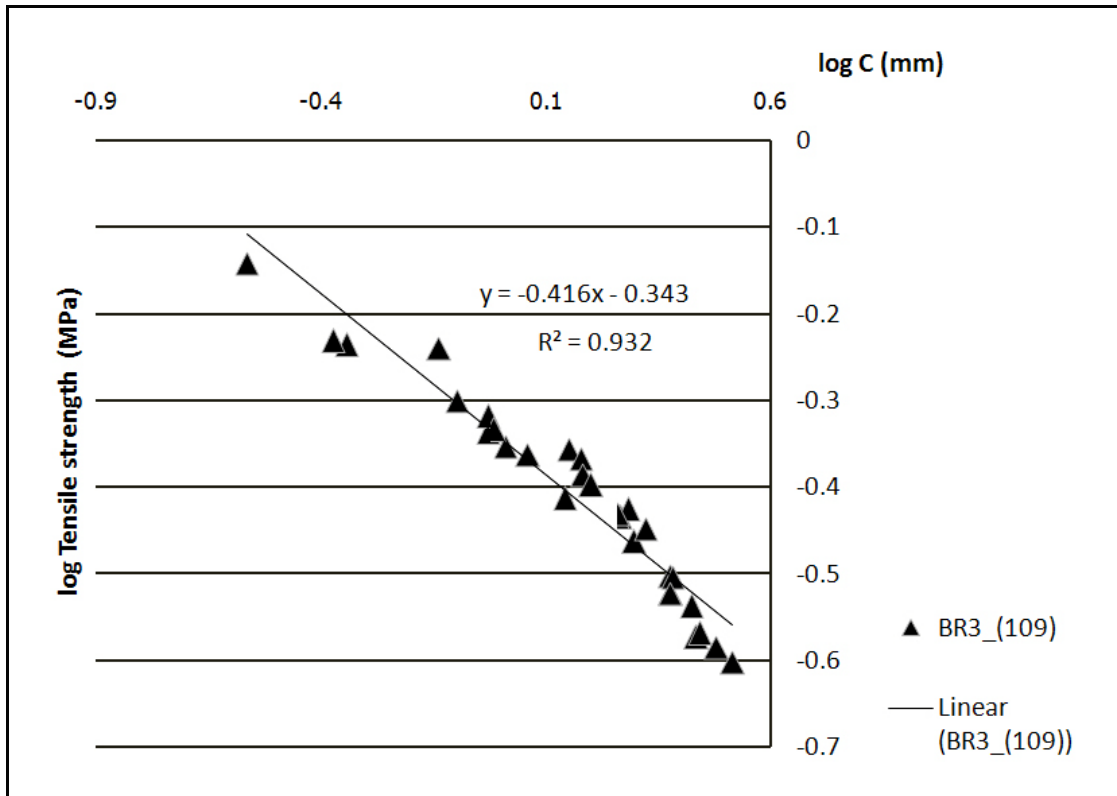
รูปที่ ง-6 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ ยางสไตรีน-บิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน TMTD



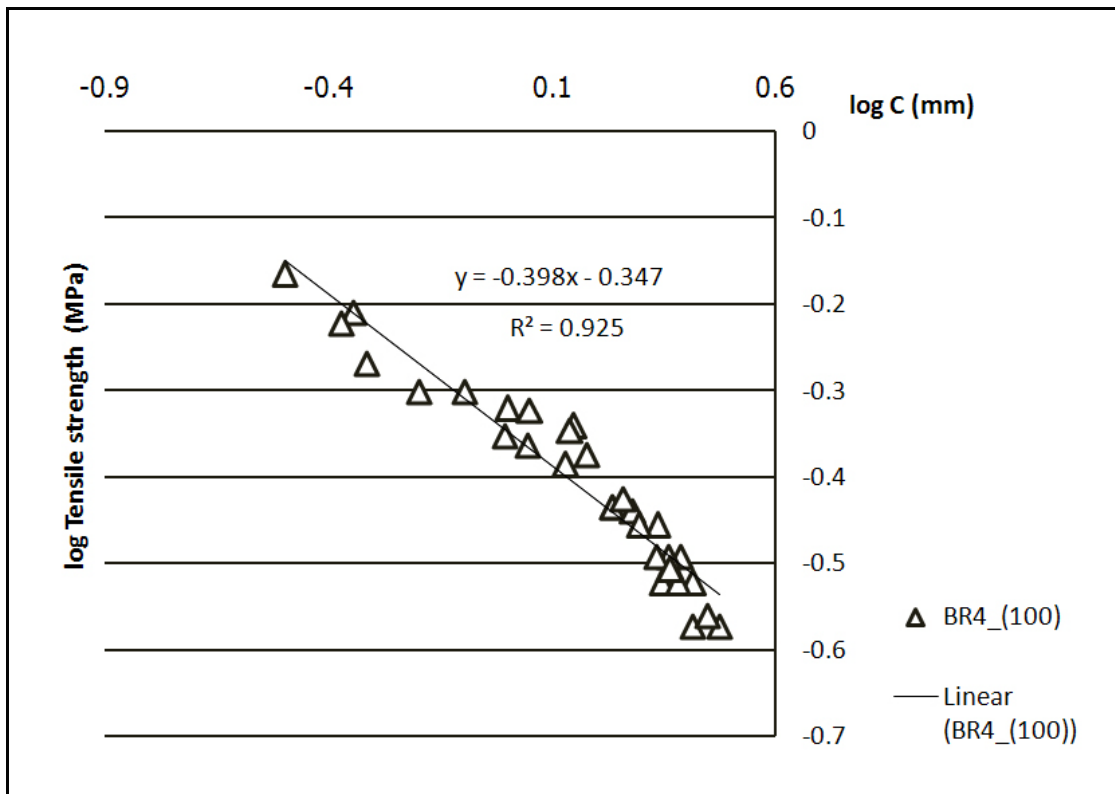
รูปที่ ง-7 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
ยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 6.67



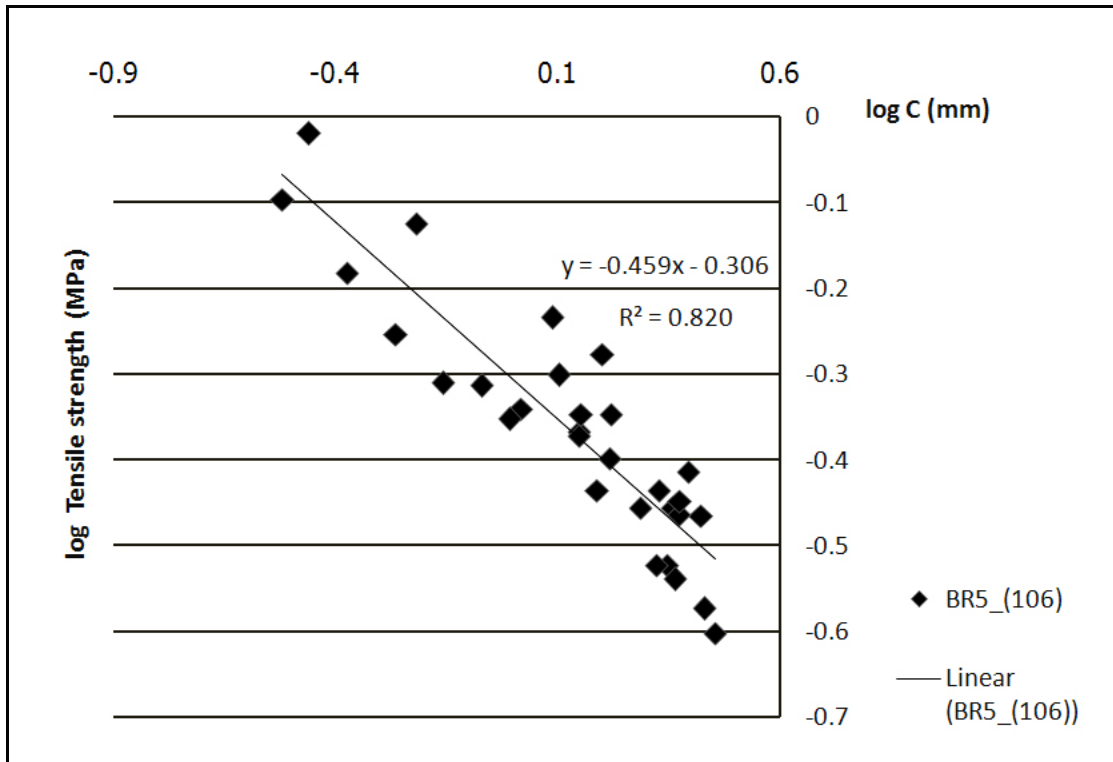
รูปที่ ง-8 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ ยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 3.20



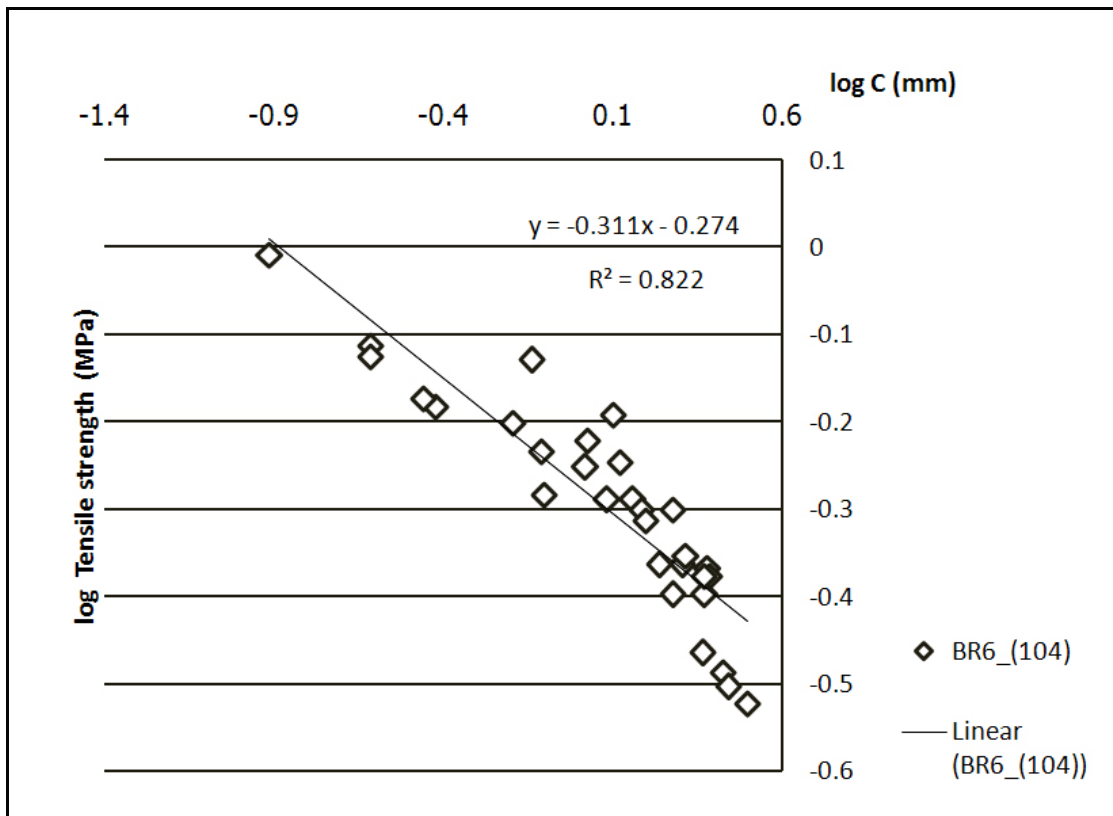
รูปที่ ง-9 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
ยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.92



รูปที่ ง-10 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
ยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 1.17



รูปที่ ง-11 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
ยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยกำมะถันและสารเร่งที่อัตราส่วน 0.26



รูปที่ ง-12 ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยบากที่ขนาดรอยบากต่าง ๆ กันของ
 ยางบิวทาไดอีนที่คงรูปด้วยสารให้กำมะถัน TMTD

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายทวนทน ทวยมาตร เกิดเมื่อวันที่ 23 เมษายน พ.ศ.2527 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ สาขาวิชาพอลิเมอร์และสิ่งทอ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2549 หลังจากนั้นจึงเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อภาคปลายปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในภาคต้นของปีการศึกษา 2553 รวมระยะเวลาในการศึกษา 4 ปี