การเสริมแรงและการปรับปรุงเสถียรภาพของยางธรรมชาติโดยใช้ยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกา

นายกิตติ องค์วงศ์สกุล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REINFORCEMENT AND STABILITY IMPROVEMENT OF NATURAL RUBBER BY SATURATED RUBBERS CONTAINING IN-SITU SILICA

Mr. Kitti Ongwongsakul

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเสริมแรงและการปรับปรุงเสถียรภาพของยางธรรมชาติโดยใช้ยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกา
โดย	นายกิตติ องค์วงศ์สกุล
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ)

....กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต สิริสิงห)

กิตติ องค์วงศ์สกุล : การเสริมแรงและการปรับปรุงเสถียรภาพของยางธรรมชาติโดยใช้ยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกา (REINFORCEMENT AND STABILITY IMPROVEMENT OF NATURAL RUBBER BY SATURATED RUBBERS CONTAINING IN-SITU SILICA) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 95 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเสริมแรงยางที่มีความอิ่มตัวสูง เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน หรือยางอีพีดีเอ็ม (92.5% ความอิ่มตัว) และยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (98.3% ความอิ่มตัว) ด้วยอินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจลโดยใช้สารเตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตซิลิกาเร่งปฏิกิริยาด้วยนอร์มอลบิวทิลามีน ศึกษาประสิทธิภาพในการผลิตอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางที่มีความอิ่มตัวสูงเปรียบเทียบกับยางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง คือ ยางธรรมชาติ ในด้านปริมาณและตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอนในโครงสร้างของยางเหล่านี้ ศึกษาสัณฐานวิทยาของยางที่มีอินซิทูซิลิกาในด้านการกระจายตัวและขนาดอนุภาคซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านตามลำดับ พบว่าอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเกิดการรวมตัวกันและมีขนาดอนุภาคใหญ่ในเมทริกซ์ของยางที่มีความอิ่มตัว ในขณะที่อนุภาคของอินซิทูซิลิกาในเมทริกซ์ของยางธรรมชาติเกิดการรวมตัวกันลดลง ส่งผลให้มีขนาดอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่เล็กลง ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในยางอีพีดีเอ็ม และยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต คือ การใช้ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนที่ 96 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาเท่ากับ 4.5 และ 11.9 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยางตามลำดับ ศึกษาลักษณะการคงรูป สมบัติเชิงกล และความต้านทานของยางคอมพอสิตระหว่างยางธรรมชาติและยางอีพีดีเอ็มหรือยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกา เปรียบเทียบกับยางคอมพอสิตที่เติมซิลิกาเกรดการค้าด้วยปริมาณที่เท่ากัน พบว่ายางผสมระหว่างยางอีพีดีเอ็มหรือยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีอินซิทูซิลิกาและยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 40/60 มีความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 14 และ 13.9 เมกะพาสคัล ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่ายางผสมระหว่างยางอีพีดีเอ็มหรือยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตและยางธรรมชาติ (12.9 เมกะพาสคัล) หรือยางคอมพอสิตที่ใช้ซิลิกาเกรดการค้า (11.9 และ 13.1 เมกะพาสคัล ตามลำดับ) ที่มีอัตราส่วนของยางผสมและปริมาณซิลิกาเท่ากัน นอกจากนี้ยังพบว่ายางผสมระหว่างอีพีดีเอ็มที่มีอินซิทูซิลิกาและยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อความร้อนและโอโซนได้ดีกว่ายางผสมระหว่างยางอีพีดีเอ็มและยางธรรมชาติและยางคอมพอสิตที่ใช้ซิลิกาเกรดการค้าอีกด้วย

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต	....
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก	....
ปีการศึกษา	2557	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม	....

5472169023 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS: HYDROGENATED NATURAL RUBBER / EPDM / IN SITU SILICA / SOL-GEL PROCESS

KITTI ONGWONGSAKUL: REINFORCEMENT AND STABILITY IMPROVEMENT OF NATURAL RUBBER BY SATURATED RUBBERS CONTAINING IN-SITU SILICA. ADVISOR: ASST. PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC. PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 95 pp.

This research studied the reinforcement of highly saturated rubbers such as ethylene propylene diene rubber (EPDM, 92.5% saturation) and hydrogenated natural rubber (HNR, 98.3% saturation) via *in situ* prepared by the sol-gel process using tetraethoxysilane (TEOS) as the silica precursor catalyzed by *n*-butylamine. In this study, the efficiency for *in situ* silica generation in the highly saturated rubbers was compared to the unsaturated rubber such natural rubber (NR) in terms of content and position of carbon-carbon double bonds in their structures. The morphology of rubbers containing *in situ* silica in terms of dispersion and particles size of *in situ* silica was investigated by using scanning electron microscope and transmission electron microscope, respectively. It was found that the *in situ* silica was agglomerated and formed the larger particles size in saturated rubber matrix. Whereas, the agglomeration of the *in situ* silica in the NR matrix was reduced resulting in the smaller *in situ* silica particles size. The optimum condition for *in situ* silica generation in EPDM and HNR was 96 mM *n*-butylamine concentration at 50 ^{o}C for 24 h to obtain the *in situ* silica content of 4.5 and 11.9 parts per hundred of rubber (phr), respectively. The curing characteristics, mechanical properties, thermal and ozone resistance of rubber composites between NR and EPDM or HNR with and without the *in situ* silica were compared with ones containing commercial silica at the same content. The results showed that the tensile strength of the rubber composite containing EPDM or HNR with *in situ* silica and NR at 40/60 (w/w) was 14 and 13.9 MPa respectively, which was higher than that of the rubber composite consisting of EPDM or HNR and NR or one containing the commercial silica at the similar rubber blend ratio and silica content. In addition, the results showed that the thermal and ozone resistance of rubber composite containing EPDM with *in situ* silica and NR were higher than that of the rubber composite containing EPDM and NR or one using the commercial silica.

Department:	Chemical Technology	Student's Signature	....
Field of Study:	Chemical Technology	Advisor's Signature	....
Academic Year:	2014	Co-Advisor's Signature	....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำการทำวิจัยตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในการทำวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พฤกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ และ รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต สิริสิงห กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ และความคิดเห็นอันเป็นประโยชน์

ขอขอบคุณการสนับสนุนจาก ศูนย์บริการวิชาการแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (AM1024I) และทุนอุดหนุนวิทยานิพนธ์สำหรับนิสิต

ขอขอบพระคุณบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ และการใช้ห้องปฏิบัติการ รวมทั้ง พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัว รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย ..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ ..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ ..... ช

สารบัญตาราง ..... ฎ

สารบัญรูป ..... ฏ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ 1

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย 2

1.3 ขอบเขตงานวิจัย 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 4

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) 5

2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex) 5

2.2.2 ยางแท่ง 6

2.2 ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนหรือยางอีพีดีเอ็ม 7

2.3 ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) 8

2.3.1 ไฮโดรจิเนชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic hydrogenation) โดยผ่านปฏิกิริยาไดไอไมด์รีดักชัน (diimide reduction) 9

2.3.2 ไฮโดรจิเนชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrogenation) 10

2.3.3 สมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต 10

2.4 สารตัวเติม (Fillers) 12

2.5 ซิลิกา (silica) 13

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

หน้า

2.5.1 ชนิดของซิลิกา (type of silica) 13
2.5.1.1 ซิลิกาธรรมชาติ (natural silica) 13
2.5.1.2 ซิลิกาสังเคราะห์ (synthetic silica) 14
2.5.2 สมบัติทางกายภาพของซิลิกา 14
2.5.3 สารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) 16
2.6 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) 17
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 21
บทที่ 3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง 25
3.1 วัตถุดิบและสารเคมี 25
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ 26
3.3 แนวทางการทดลอง 27
3.4 การเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต 29
3.5 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล 30
3.6 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางชนิดต่างๆ 30
3.6.1 แอทเทนนูเอตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี (Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) 30
3.6.2 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{1}H-NMR) 30
3.6.3 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractomer, XRD) 31
3.7 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยาง 31
3.7.1 อุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) 31
3.7.2 อุณหภูมิการสลายตัว 31
3.8 การวิเคราะห์ปริมาณอินซิทูซิลิกา 32

หน้า

3.8.1 ค่าการบวมตัวของยางด้วย TEOS 32
3.8.2 ปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง 32
3.8.3 การเปลี่ยนแปลง TEOS 33
3.9 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber)........ 33
3.10 การเตรียมและลักษณะการขึ้นรูปยางคอมปาวด์........ 34
3.11 การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางคอมปาวด์........ 36
3.11.1 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง........ 36
3.11.2 การทดสอบความแข็ง........ 36
3.11.3 สมบัติเชิงกลพลวัต 37
3.12 สัณฐานวิทยาของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง 37
3.13 ความต้านทานโอโซนของยางคอมปาวด์ 38
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 39
4.1. การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางชนิดต่างๆ........ 39
4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคแอทเทนนูเอตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี (Attenuated-fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)........ 39
4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{1}H-NMR)........ 41
4.1.3 อุณหภูมิการสลายตัวของยาง 43
4.1.4 อุณหภูมิคล้ายแก้วของยาง 45
4.2 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยางผ่านกระบวนการโซล-เจล........ 46
4.2.1 ผลของโครงสร้างยางต่อการบวมตัวในเตตระเอทอกซีไซเลน 46

หน้า

4.2.2 ปริมาณการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาและค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS ของยางชนิดต่างๆ 48

4.2.3 ผลของความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล 50

4.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล 52

4.3 สัณฐานวิทยาของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง และปริมาณยางบาวด์ 53

4.4 ลักษณะการคงรูปของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกา 57

4.5 สมบัติเชิงกลและการกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR 60

4.6 สมบัติเชิงกลพลวัต 66

4.7 การทดสอบความต้านทานโอโซน 68

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง 71

5.1 สรุปผลการทดลอง 71

5.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของยาง 71

5.1.2 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง 72

5.1.3 สมบัติเชิงกลของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อน 72

5.1.4 ความต้านทานโอโซนของยางผสม In-EPDM/NR และยางผสม In-HNR/NR 73

5.2 ข้อเสนอแนะ 73

รายการอ้างอิง 75

ภาคผนวก ก สมบัติของยางชนิดต่างๆ 82

ภาคผนวก ข การคำนวณระดับความอิ่มตัว (%) 83

ภาคผนวก ค การคำนวณปริมาณความเป็นผลึก (%) 85

ภาคผนวก ง ขั้นตอนการคำนวณปริมาณอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง 86

ภาคผนวก จ ปริมาณยางบาวด์ของยางชนิดต่างๆที่มีอินซิทูซิลิกา 88

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

ภาคผนวก ฉ สมบัติทางเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ 89

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 95

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบและปริมาณของสารต่างๆ ในน้ำยาง 6

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพเชิงเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติ และยาง HNR ที่ระดับไฮโดรจินันต่างๆ 11

ตารางที่ 3.1 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางวัลคาไนซ์ 35

ตารางที่ 3.2 ระดับความต้านทานโอโซน 38

ตารางที่ 4.1 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน 43

ตารางที่ 4.2 ผลของระดับความอิ่มตัวต่ออุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM 44

ตารางที่ 4.3 ผลของระดับความอิ่มตัวต่ออุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM 46

ตารางที่ 4.4 ปริมาณยางบาวด์ของยางต่างๆ ที่มีอินซิทูซิลิกา 56

ตารางที่ 4.5 สมบัติการคงรูปของยางธรรมชาติ และยางผสมที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกา 58

ตารางที่ 4.6 ผลของยาง EPDM ที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่ง ... 61

ตารางที่ 4.7 ผลของยาง HNR ที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่ง 62

ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR และยางผสม In-EPDM/NR 68

ตารางที่ 4.9 ระดับการแตกของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR ยางผสม HNR/NR ยางผสม In-EPDM/NR และยางผสม In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก 69

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ 5

รูปที่ 2.2 ผังการผลิตยางแท่งจากยางแห้ง 7

รูปที่ 2.3 โครงสร้างพื้นฐานยาง EPDM ที่มีมอนอเมอร์ชนิดของพันธะคู่ 8

รูปที่ 2.4 สมบัติการทนต่อแรงดึงต่อปริมาณเอทิลีนในยาง EPDM 8

รูปที่ 2.5 สมบัติเสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติ และยาง HNR ที่ระดับไฮโดรจิชันต่างๆ (a) ยางธรรมชาติ (b) ยาง HNR 37.9% (c) ยาง HNR 52.2% (d) ยาง HNR 79.1% (e) ยาง HNR 99.7% 11

รูปที่ 2.6 โครงสร้างอนุภาคซิลิกา 15

รูปที่ 2.7 หมู่ฟังก์ชันไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา 15

รูปที่ 2.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาการเกาะกลุ่มของอนุภาค 16

รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลน (Si-69) 17

รูปที่ 2.10 การทำปฏิกิริยาระหว่างสารคู่ควบไซเลน (Si-69) กับซิลิกา 17

รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนสถานะจากโซล-เจล 18

รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของ TEOS 18

รูปที่ 2.13 กระบวนการโซล-เจลในรูปแบบผลิตภัณฑ์ต่างๆ 19

รูปที่ 2.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีต่อการเกิดซิลิกา 20

รูปที่ 3.1 แผนผังงานวิจัย 28

รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Parr reactor 4532 (2 litters)) 29

รูปที่ 3.3 ชิ้นทดสอบแบบดัมเบล 36

รูปที่ 4.1 ATR-FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM 40

รูปที่ 4.2 ^{1}H-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM 42

รูปที่ 4.3 เทอร์โมแกรม TGA ของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM 44

รูปที่ 4.4 เทอร์โมแกรม DSC ของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM 45

รูปที่ 4.5 ระดับการบวมตัวในเตตระเอทอกซีไซเลนของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส........ 47

รูปที่ 4.6 (ก) ปริมาณอินซิทูซิลิกา และ (ข) ค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS ของปฏิกิริยาโซล-เจลในยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM โดยใช้ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน 96 มิลลิโมลาร์ และที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส 49

รูปที่ 4.7 ผลของความเข้มข้นนอร์มอลบิวทิลามีนต่อปริมาณอินซิทูซิลิกาและค่าการเปลี่ยนแปลงของTEOS ที่เวลา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (ก) ยาง EPDM และ (ข) ยาง HNR 98.3%........ 51

รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจลในด้าน (ก) ปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง EPDM (ข) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ของยาง EPDM (ค) ปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง HNR 98.3% และ (ง) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ของยาง HNR 98.3% (ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน = 96 มิลลิโมลาร์)........ 53

รูปที่ 4.9 สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM (ซ้ายมือ) และ TEM (ขวามือ) ของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง โดยใช้ความเข้มข้นของนอร์มอล์บิวทลามีน 96 มิลลิโมลาร์ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง: (ก) ยางธรรมชาติ (30.8 phr) (ข) EPDM (3.5 phr) (ค) HNR 49.5% (17.6 phr) (ง) HNR 77.7% (14.8 phr) และ (จ) HNR 98.3% (10.4 phr)........ 55

รูปที่ 4.10 แบบจำลองการเกิดอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางของ (ก) ยางธรรมชาติ (ข) ยาง EPDM (ค) ยาง HNR 77.7%........ 56

รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของยางผสมที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาเปรียบเทียบกับการเสริมแรงยางด้วยซิลิกาเกรดการค้า: (ก) EPDM/NR (ข) In-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) (ค) Si-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) (ง) HNR/NR (จ) In-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr) (ฉ) Si-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr) 64

รูปที่ 4.12 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR และยางผสม In-EPDM/NR หลังผ่านการวัลคาไนเซชัน: (ก) โมดูลัสสะสม (ข) tan δ 67

รูปที่ 4.13 สมบัติความต้านทานต่อโอโซน (50 pphm) ที่เวลา 6 และ 24 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (ก) ยางธรรมชาติ (ข) EPDM/NR และ (ค) In-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) (ง) HNR/NR (จ) In-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr) 70

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันยางที่มีความอิ่มตัวสูง เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีน (ethylene propylene monomer, EPM) และยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (ethylene propylene diene monomer, EPDM) เป็นต้น ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยานยนต์ ยางขอบกระจก และสายเคเบิ้ลหุ้มฉนวนไฟฟ้า เป็นต้น เพราะยางประเภทนี้มีความต้านทานต่อความร้อนและออกซิเดชันได้ดี อันเนื่องมาจากจากโครงสร้างของยางที่มีความอิ่มตัวสูงในสายโซ่หลัก (Arayapranee and Rempel, 2007, Ning et al., 2014) อย่างไรก็ตามยางที่มีความอิ่มตัวสูงเหล่านี้รับแรงเชิงกลได้ต่ำ เช่น ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อแรงดึง (Ma et al., 2002, Sohn et al., 2003) การปรับปรุงสมบัติดังกล่าว สามารถใช้ตัวเติมเสริมแรง เช่น ผงเขม่าดำ (carbon black) หรือซิลิกา (silica) เป็นต้น โดยผงเขม่าดำสามารถเสริมแรงให้แก่ยางได้ดี มีราคาถูก ผสมให้เข้ากับยางได้ง่าย และกระจายตัวในเนื้อยางได้ดี (Zhang et al., 2006) แต่ผงเขม่าดำมีข้อจำกัดด้านการใช้งาน เนื่องจากทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ผงเขม่าดำมีสีดำเท่านั้น ด้วยเหตุนี้จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในผลิตภัณฑ์บางประเภทที่ต้องการทั้งสมบัติที่ดีและความมีสีสัน สำหรับผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องการความมีสีสันมักเลือกใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงมากกว่า นอกจากนี้ซิลิกายังสามารถเสริมแรงให้แก่ยางในด้านความต้านทานต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการขัดถู และทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีการสะสมความร้อนต่ำ เป็นต้น (Murakami et al., 2003) แต่การนำผงซิลิกาเกรดการค้า (commercial silica) มาผสมในยางโดยตรงมักเกิดการสะสมความหนืดสูง (high viscosity) ซึ่งทำให้เกิดปัญหาการเกาะกลุ่มของซิลิกา (agglomeration) ยากต่อการบดผสม และใช้เวลาในการวัลคาไนเซชันที่ยาวนาน จึงทำให้เกิดการกระจายตัวของซิลิกาในเมทริกซ์ (matrix) ของยางได้ไม่ดี ส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง (Kohjiya and Ikeda, 2003, Murakami et al., 2003) การแก้ไขการกระจายตัวของซิลิกาในยางสามารถกระทำได้โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล (sol-gel) โดยใช้เตตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane, TEOS) เป็นสารตั้งต้น (precursor) การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา (*in situ* silica) ภายในเนื้อยาง ถือเป็นเทคนิคหนึ่งที่ส่งผลให้อินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้สามารถกระจายตัวในเนื้อยางได้ดีมากขึ้น

เมื่อเทียบกับการเสริมแรงด้วยซิลิกาแบบดั้งเดิม การใช้อินซิทูซิลิกาส่งผลให้สมบัติเชิงกลของยางผสมที่ได้มีค่าสูงขึ้น (Ikeda and Kameda, 2004) จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ายางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง เช่น ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) (Ikeda and Kameda, 2004, Ikeda et al., 2008) ให้ประสิทธิภาพการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจลที่มากกว่ายางที่มีความอิ่มตัวสูง เช่น ยาง EPDM (Das et al., 2007) ทั้งๆที่ยางทั้งสองชนิดนี้เป็นยางที่มีสภาพขั้วต่ำเช่นเดียวกัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ เพื่อศึกษาผลของปริมาณและตำแหน่งพันธะคู่ที่อยู่ในสายโซ่ยางต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยางผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยยางที่เลือกนำมาวิจัยมี 2 ประเภท ได้แก่ ยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นยางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง และยาง EPDM ซึ่งเป็นยางที่มีความอิ่มตัวสูง และมีตำแหน่งพันธะคู่อยู่ที่ตำแหน่งห้อยด้านข้าง (pendent) ของโครงสร้างหลัก ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำยางที่มีความอิ่มตัวสูงเช่นเดียวกับยาง EPDM แต่มีพันธะคู่ของคาร์บอนที่อยู่ในตำแหน่งสายโซ่หลัก (backbone) นั่นคือ ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) ที่มีระดับความอิ่มตัวต่างกัน 49.5-98.3% ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) ของยางธรรมชาติ โดยในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยศึกษาปฏิกิริยาโซล-เจลในระบบยางก้อน (solid method) เนื่องจากเป็นระบบที่ง่าย และไม่ใช้ตัวทำละลาย ทำให้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ศึกษาถึงภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาที่ผ่านกระบวนการโซล-เจลของเตตระเอทอกซีไซเลนในยาง EPDM และยาง HNR จากนั้นนำยาง EPDM และยาง HNR ที่มีอินซิทูซิลิกามาผสมกับยางธรรมชาติแล้วศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน และสมบัติเชิงกลของยางผสมที่ได้เปรียบเทียบกับการเสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1. ศึกษาผลของปริมาณและตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอนที่มีอยู่ในยางต่อประสิทธิภาพการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจลของยางก้อนที่มีความอิ่มตัวสูง ได้แก่ ยาง EPDM และยาง HNR เทียบกับยางธรรมชาติที่มีความไม่อิ่มตัวสูง
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจลในยาง EPDM และยาง HNR
3. ศึกษาสมบัติเชิงกล เสถียรภาพเชิงความร้อน และออกซิเดชันในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกา และเปรียบเทียบผลที่ได้กับการเสริมแรงยางผสมด้วยการใช้ซิลิกาเกรดการค้า

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. วางแผนการดำเนินงาน และจัดเตรียมวัตถุดิบ สารเคมี และอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย
3. เตรียมสารละลายยาง HNR โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนออสเมียม $OsHCl(CO)(O_2)(PCy_3)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Hinchiranan et al., 2006) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ความดันไฮโดรเจน 27.58 บาร์ เป็นเวลา 20 60 และ 240 นาที เพื่อให้มีระดับความอิ่มตัวแตกต่างกัน
   - 3.1 พิสูจน์ลักษณะโครงสร้างของยาง HNR ด้วยเทคนิคแอทเทนนูเอเทตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) และระดับความอิ่มตัวด้วยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (proton nuclear magnetic resonance, ^{1}H-NMR)
   - 3.2 ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) และดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอรีเมตรี (differential scanning calorimetry, DSC)
4. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในยาง EPDM และยาง HNR ให้ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล โดยมีตัวแปรที่ศึกษา คือ
   - 4.1 ความเข้มข้นของสารละลายนอร์มอลบิวทิลามีน (*n*-butylamine) ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโซล-เจล: 8-192 มิลลิโมลาร์
   - 4.2 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโซล-เจล: 40-60 องศาเซลเซียส
   - 4.3 เวลาในการทำปฏิกิริยาโซล-เจล: 6-72 ชั่วโมง
5. วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ขนาด และรูปร่างของอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)

6. นำยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกามาผสมกับยางธรรมชาติและสารเคมีที่ใช้ในการวัลคาไนเซชันโดยใช้เครื่องบดผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll-mill) ที่อุณหภูมิห้อง แล้วศึกษาสมบัติของการคงรูป (cure characterization) ของยางผสมโดยใช้เครื่อง moving die rheometer (MDR) จากนั้นขึ้นรูปเป็นแผ่นยางด้วยเครื่องอัดร้อนตามอุณหภูมิและเวลาที่ได้จากเครื่อง MDR
7. ทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงและค่าความแข็งของยางวัลคาไนซ์ที่ได้จากข้อ 6 ก่อนและหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสมบัติเชิงกลพลวัติของยางผสมก่อนการบ่มเร่งด้วยความร้อนแล้วเปรียบเทียบกับยางผสมที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า
   7.1 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) โดย universal tensile testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D1142
   7.2 ความแข็ง (hardness) โดย durometer ตามมาตรฐาน ASTM 2240
   7.3 สมบัติเชิงกลพลวัต โดย dynamic mechanical analyzer (DMA)
8. ศึกษาการกระจายตัวของอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติผสมยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกาหลังผ่านกระบวนการคงรูป โดยใช้กล้อง SEM
9. ทดสอบความต้านทานต่อโอโซน (ozone resistance) ของยางธรรมชาติผสมยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกาเทียบกับยางผสมที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้า ตามมาตรฐาน JIS K6259
10. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

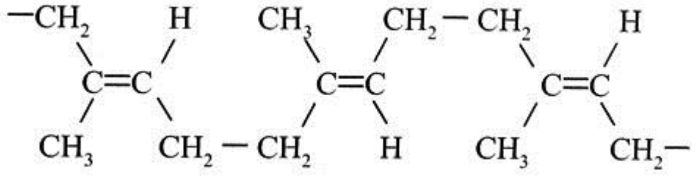
1. ทราบบทบาทของปริมาณและตำแหน่งของพันธะคู่ของคาร์บอนต่อการผลิตอินซิทูซิลิกาในเมทริกซ์ของยางที่มีความอิ่มตัวสูง
2. ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมอินซิทูซิลิกาในยางที่มีความอิ่มตัวสูงเพื่อใช้เป็นสารตัวเติมในยางผสม

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แนวคิดและทฤษฎี

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) (วราภรณ์ ขจรไชยกูล, 2549)

ยางธรรมชาติเป็นยางที่มีต้นกำเนิดมาจาก ต้นพืชในสกุล *“ฮีเวีย-บราซิเลียนซิส”* (*Hevea Brasiliensis*) อยู่บนฝั่งแม่น้ำอะเมซอน เมืองพารา ประเทศบราซิล มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ *ซิส*-1,4-พอลิไอโซพรีน (C_5H_8, *cis*-1,4 polyisoprene) ดังรูปที่ 2.1 ประมาณ 3,000 ถึง 5,000 หน่วยของไอโซพรีน มีน้ำหนักโมเลกุล 200,000-400,000 ยางธรรมชาติออกเป็น 2 แบบใหญ่ๆ ได้แก่ น้ำยางข้น (concentrated latex) และยางแท่ง (solid rubber)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

2.1.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex)

น้ำยางธรรมชาติหรือน้ำยางสดจากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวหรือสีครีม ในทางเคมีจัดเป็นสารแขวนลอย ประกอบไปด้วย 30-40% ของยางแห้ง และ 5-10% เป็นโปรตีน คาร์โบไฮเดรต ไขมัน และสารอินทรีย์อื่นๆ มีความหนาแน่น 0.975-0.980 กรัม/มิลลิลิตร มีความเป็นกรด-ด่าง (pH) ประมาณ 6.5-7.0 ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุต้นยาง วิธีการกรีดยาง เป็นต้น ส่วนประกอบของน้ำยางสดแสดงได้ดังตารางที่ 2.1

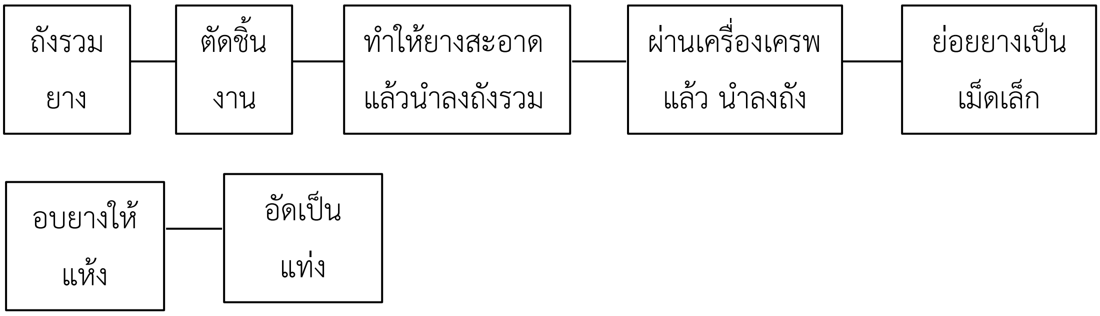
ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบและปริมาณของสารต่างๆ ในน้ำยาง (วราภรณ์ ขจรไชยกูล, 2549)

ส่วนประกอบ	ปริมาณโดยน้ำหนัก (%)
เนื้อยางแห้ง (dry rubber content, DRC)	33
โปรตีน	1-1.5
สารเรซิน (resin)	1.6
เถ้า (ash)	1.0
ไกลโคไลปิด (glycolipid) และสารฟอสโฟไลปิด (Phospholipids)	0.6
น้ำ	58.5

2.2.2 ยางแท่ง

ยางแท่งเป็นยางธรรมชาติที่ผลิตโดยมีการควบคุมคุณภาพให้ได้มาตรฐาน ซึ่งมีการระบุคุณภาพของยางดิบที่ผลิตได้แน่นอน โดยมีวิธีการผลิตยางแท่งแสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งก่อนปี พ.ศ. 2508 ยางธรรมชาติส่วนใหญ่มีการผลิตในรูปของยางแผ่นรมควัน ยางเครพ หรือน้ำยางข้น การพัฒนาและปรับปรุงคุณภาพของยางธรรมชาติให้มีมาตรฐาน มีขนาดเหมาะสมต่อการนำมาใช้งาน เพื่อตอบสนองต่อจุดประสงค์ของการผลิต ดังนี้

1. เพื่อปรับปรุงกรรมวิธีการผลิตยางดิบแบบเก่า
2. เพื่อการแก้ไขวิธีการ และการจัดเกรดยางให้มีคุณภาพยิ่งขึ้นโดยการทดสอบคุณภาพยางแท่งในห้องปฏิบัติการ
3. เพื่อแข่งขันกับยางสังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นมาใช้แทนยางธรรมชาติ ซึ่งยางสังเคราะห์มีการระบุคุณภาพยาง สามารถนำมาใช้งานได้ดี และมีสมบัติบางอย่างที่ดีกว่ายางธรรมชาติ เช่น ด้านการทนต่อความร้อน และด้านการทนต่อน้ำมัน เป็นต้น
4. เอื้อให้มีความยืดหยุ่นในการปรับและแก้ไขข้อกำหนดคุณภาพมาตรฐานให้ได้ตามความต้องการของผู้ใช้

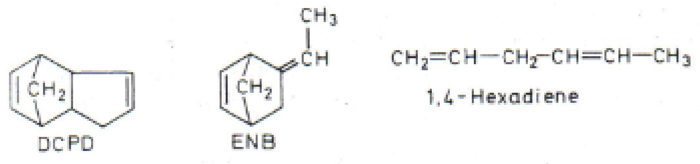


รูปที่ 2.2 ผังการผลิตยางแท่งจากยางแห้ง (วราภรณ์ ขจรไชยกูล, 2549)

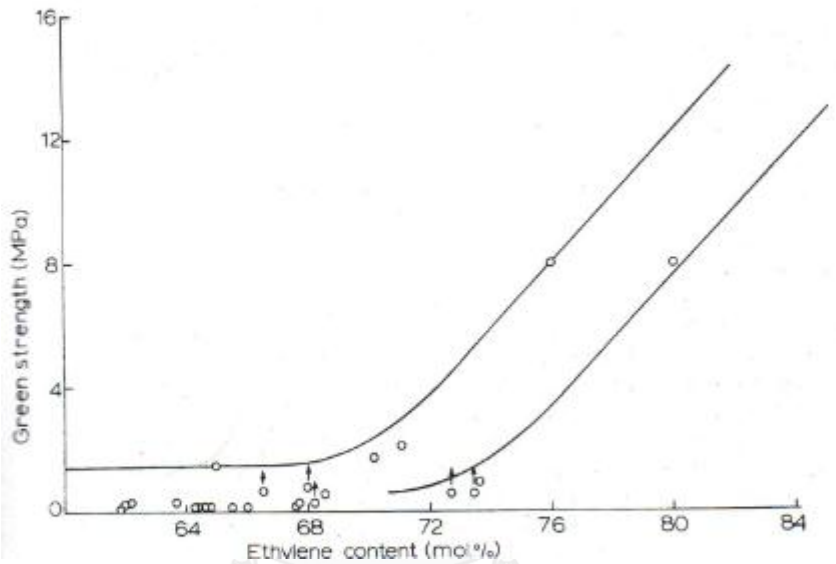
2.2 ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนหรือยางอีพีดีเอ็ม

ในปัจจุบันยางสังเคราะห์เป็นยางที่มีการใช้ในอุตสาหกรรมกันอย่างกว้างขวาง มีสมบัติเด่นบางประการที่ยางธรรมชาติไม่มี เช่น ด้านการทนต่อความร้อน และโอโซน เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีน (ethylene propylene monomer) หรือยางอีพีเอ็ม (EPM) เป็นยางสังเคราะห์ชนิดหนึ่งที่ผลิตขึ้นจากการโคพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนกับโพรพิลีน สมบัติของพอลิเมอร์ชนิดนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณมอนอเมอร์ในสายโซ่ เช่น ถ้ามีปริมาณเอทิลีนต่ำจะง่ายต่อกระบวนการบดผสมยาง แต่ถ้ามีปริมาณเอทิลีนมากจะช่วยปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงของยางที่ยังไม่คงรูปและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามข้อเสียของยางชนิดนี้ คือ ไม่สามารถคงรูปด้วยระบบกำมะถัน เพราะไม่มีพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนในโครงสร้าง ต่อมาจึงได้มีการแก้ไขปัญหาดังกล่าวนี้โดยการเพิ่มมอนอเมอร์ตัวที่สามซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่ตำแหน่งในสายโซ่ที่สาขาของโมเลกุล (pendant side group) เรียกว่า ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (ethylene propylene diene rubber) หรือยางอีพีดีเอ็ม (EPDM) เพื่อให้คงสมบัติเด่นด้านความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพด้วยความร้อนและออกซิเดชัน โดยทั่วไปมอนอเมอร์ที่นำมาใช้ในการผลิตยาง EPDM มี 3 ชนิด ได้แก่ ไดคลอโรเพนทาไดอีน (dicyclopentadiene, DCPD) เอทิลีนนอร์บอร์นีน (ethylidene norbornene, ENB) และ 1,4-เฮกซะไดอีน (1,4-hexadiene) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3

รูปที่ 2.4 แสดงถึงสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยาง EPDM ที่มีปริมาณเอทิลีนระหว่าง 62-82% โดยโมลที่ไม่ผ่านการวัลคาไนเซชัน พบว่าปริมาณเอทิลีนที่ต่างกันทำให้ในยาง EPDM มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงไม่เท่ากัน อีกทั้งยังพบอีกว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนมากขึ้นทำให้ระยะยืด ณ จุดขาด มีค่ามากขึ้นมากด้วย



รูปที่ 2.3 โครงสร้างพื้นฐานยาง EPDM ที่มีมอนอเมอร์ชนิดของพันธะคู่ (Blow and Hepburn, 1983)



รูปที่ 2.4 สมบัติการทนต่อแรงดึงต่อปริมาณเอทิลีนในยาง EPDM (Blow and Hepburn, 1983)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3 ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR)

ยางธรรมชาติเป็นยางที่มีแหล่งกำเนิดมาจากธรรมชาติและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ยางธรรมชาติจัดเป็นวัสดุทางวิศวกรรมที่อุตสาหกรรมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีเยี่ยม เช่น มีความยืดหยุ่นดี มีความต้านทานต่อแรงดึง แต่ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่ำต่อความร้อนและออกซิเดชัน (Phinyocheep, 2014) ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการมีพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนในโครงสร้างไอโซพรีน ดังนั้นจึงต้องทำการปรับปรุงโครงสร้างของยางธรรมชาติเพื่อแก้ไขสมบัติดังกล่าวผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation)

ไฮโดรจิเนชันเป็นกระบวนการหรือปฏิกิริยาเคมีที่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง (high unsaturated rubbers) ให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มไฮโดรเจนให้กับโมเลกุล กระบวนการนี้สามารถปรับปรุงสมบัติของยางที่มีความไม่อิ่มตัวให้มีความต้านทานต่อความร้อนและออกซิเดชันได้ดีไฮโดรจิเนชันสามารถทำได้หลายสถานะ เช่น แบบสารละลาย (solution hydrogenation) (Hinchiranan et al., 2006) แบบน้ำยาง (latex hydrogenation) (Mahittikul et al., 2007) และแบบของแข็ง (Jin et al., 1994) นอกจากนี้ไฮโดรจิชันยังสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี ได้แก่

2.3.1 ไฮโดรจิเนชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic hydrogenation) โดยผ่านปฏิกิริยาไดไอไมด์รีดักชัน (diimide reduction)

ไฮโดรจิเนชันของยางผ่านปฏิกิริยาไดไอไมด์รีดักชันแสดงดังสมการที่ 2.1 (Simma et al., 2009)

$$N_2H_4 + H_2O_2 + R_1HC = CHR_2 \rightarrow N_2 + R_1H_2C\text{-}CH_2R_2 + 2H_2O \qquad (2.1)$$

ปฏิกิริยาไดไอไมด์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน: (1) ปฏิกิริยาระหว่างไฮดราซีน (hydrazine) กับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) และ (2) ปฏิกิริยาระหว่างไดไอไมด์กับพันธะคู่ของคาร์บอนซึ่งสามารถสร้างผลิตภัณฑ์ไฮโดรจิเนต ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

$$N_2H_4 + H_2O_2 \rightarrow N_2H_2 + 2H_2O \qquad (2.2)$$

$$N_2H_2 + R_1HC = CHR_2 \rightarrow N_2 + R_1H_2C\text{-}CH_2R_2 \qquad (2.3)$$

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไดไอไมด์นั้น ได้แก่ ความเข้มข้นของคิวปริกซัลเฟต (cupric sulfate concentration) ความเข้มข้นของไฮดราซีน (hydrazine concentration) ความเข้มข้นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide concentration) ความเข้มข้นของน้ำยาง (rubber concentration) และอุณหภูมิ (temperature) เป็นต้น (Mahittikul et al.,

2007) โดยทั่วไปแล้วกระบวนการไฮโดรจิเนชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ระดับความอิ่มตัวค่อนข้างต่ำ (<70%) แต่สามารถนำไปใช้กับสารตั้งต้นที่เป็นน้ำยางได้

2.3.2 ไฮโดรจิเนชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrogenation)

ไฮโดรจิเนชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ระบบ คือ ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาที่ใช้ตัวเร่งชนิดนี้ ได้แก่ $OsHCl(CO)(O_2)(PCy_3)_2$ (Charmondusit et al., 2003, Hinchiranan et al., 2006) $RhCl(PPh_3)_3$ (Singha et al., 1997) $RuCl_2(PPh_3)_3$ (Rao et al., 2001) และ $Ir(cod)(PCy_3)(Pyr)PF_6$ (Hinchiranan et al., 2006) และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จำเป็นต้องมีสมบัติต่างๆ เหล่านี้ ได้แก่ มีความว่องไวสูง (high activity) การเลือกเกิดสูง (high selectivity) อัตราการกรองอย่างรวดเร็ว (fast filtration rate) และสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ (recycle capability) ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ได้แก่ แพลาเดียม (palladium) แพลทินัม (platinum) โรเดียม (rhodium) นิกเกิล (nickel) และโคบอลต์ (cobalt) เป็นต้น (Matthey, 2012) โดยทั่วไปแล้วระบบตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์จะให้ %การเลือกเกิด หรือ %ไฮโดรจิเนชันสูง และยังสามารถกำหนดระดับความอิ่มตัวในโครงสร้างยางง่ายกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Piya-areetham et al., 2013)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

2.3.3 สมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต

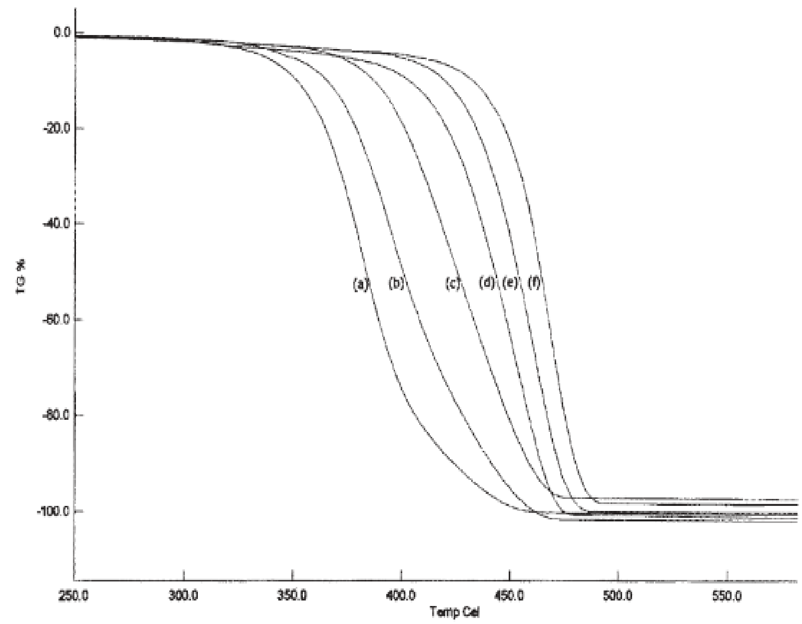
สมบัติเสถียรภาพทางความร้อน (thermal properties)

ในปี ค.ศ. 2005 Hinchiranan, Prasassarakich และ Rempel (Hinchiranan et al., 2006) ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงความร้อนของยาง HNR ที่ระดับไฮโดรจิเนชันต่างๆ ในช่วง 37.9%-99.7% โดยใช้ยาง HNR ที่สังเคราะห์ด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงซ้อนออสเมียม ($OsHCl(CO)(O_2)(PCy_3)_2$) พบว่าเมื่อระดับไฮโดรจิเนชันเพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) เพิ่มขึ้น 3 องศาเซลเซียสโดยประมาณ ซึ่งส่งผลให้ยาง HNR มีความแข็งขึ้นมากขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และพบว่าเมื่อระดับไฮโดรจิเนชัน

เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น (initial decomposition temperature, T_{id}) เพิ่มขึ้น จาก 357.2 เป็น 447.5 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และตารางที่ 2.2 ทำให้ยาง HNR เป็นยางที่มีความทนต่อความร้อนและออกซิเดชันได้ดี

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพเชิงเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติ และยาง HNR ที่ระดับไฮโดรจิเนชันต่างๆ (Hinchiranan et al., 2006)

Rubbers	%Hydrogenation	T_g (^oC)	T_{id} (^oC)	T_{max} (^oC)
NR	-	-62.3	357.2	380.9
HNR	37.9	-63.2	366.5	392.5
	52.2	-63.0	390.4	423.3
	79.1	-61.9	420.5	451.2
	91.9	-60.5	433.5	462.1
	99.7	-59.6	447.5	469.2



รูปที่ 2.5 สมบัติเสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติ และยาง HNR ที่ระดับไฮโดรจิชันต่างๆ (a) ยางธรรมชาติ (b) ยาง HNR 37.9% (c) ยาง HNR 52.2% (d) ยาง HNR 79.1% (e) ยาง HNR 99.7% (Hinchiranan et al., 2006)

2.4 สารตัวเติม (Fillers) (พงษ์ธร แซ่อุย, 2548)

สารตัวเติม (fillers) คือ สารที่เติมลงในยางโดยมีวัตถุประสงค์หลัก คือ เสริมความแข็งแรง (reinforcement) ให้กับยางเพื่อเพิ่มความต้านทานต่อแรงดึง มอดูลัส ความต้านทานการฉีกขาด และการสึกหรอของยาง อีกทั้งสารตัวเติมยังสามารถช่วยลดต้นทุนการผลิตเนื่องจากมีราคาถูก โดยทั่วไปสารตัวเติมที่นิยมเติมลงไปให้กับยางแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรงหรือสารตัวเติมเฉื่อย (non-reinforcing fillers) ทำหน้าที่เพิ่มปริมาณหรือลดต้นทุนในการผลิต ทำให้ความหนืดของยางคอมปาวด์ (compound rubber) เพิ่มขึ้น สารตัวเติมชนิดไม่เสริมแรง ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate, $CaCO_3$) เคลย์ (clay) เป็นต้น
2. สารตัวเติมชนิดเสริมแรง (reinforcing fillers) ทำหน้าที่ลดต้นทุนในกระบวนการผลิต และเพิ่มความหนืดยางคอมปาวด์อีกทั้งยังช่วยเสริมแรงให้กับยางโดยเพิ่มสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางผลิตภัณฑ์ สารตัวเติมชนิดเสริมแรง ได้แก่ ผงเขม่าดำ (carbon black) ซิลิกา (silica) เป็นต้น

ลักษณะของสารตัวเติม (filler characteristics) (พงษ์ธร แซ่อุย, 2548)

ผลของลักษณะของสารตัวเติมต่อการเกิดแรงยึดระหว่างยางกับสารตัวเติมเพื่อให้เกิดการเสริมแรงสามารถจำแนกได้เป็น 4 ลักษณะ คือ

1. ขนาดอนุภาค (particle size): สารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคเล็ก (พื้นที่ผิวจำเพาะมาก) มีพื้นที่ที่จะเกิดแรงกระทำระหว่างยางกับสารตัวเติมมาก ทำให้เกิดการเสริมแรงแก่ยางได้ดีซึ่งทำให้สมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้สูงขึ้น เช่น ความแข็งแรง ความทนทานต่อการขัดสี การนำไฟฟ้า และสมบัติด้านการผลิต
2. ความว่องไวของพื้นผิว (surface activity): สารตัวเติมมีหมู่ฟังก์ชันเคมีชนิดต่างๆ เกาะติดหรือถูกดูดซับอยู่บนพื้นผิว เช่น ฟีนอลิก (phenolic) คาร์บอกซิล (carboxyl) หรือหมู่ไซลานอล (silanol) เป็นต้น ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของยางคอมปาวด์เมื่อเติมสารตัวเติม โดยทำให้สมบัติต่างๆ ของยางที่เติมสารตัว

เติมดังต่อไปนี้สูงขึ้น เช่น ค่ามอดูลัส ความทนทานต่อการขัดถู และสมบัติการดูดซึม เป็นต้น

3. โครงสร้างของสารตัวเติม (filler structure): โครงสร้างของสารตัวเติมสามารถบ่งชี้ได้จากปริมาตรช่องว่างของสารตัวเติม โดยปริมาตรของช่องว่างจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับรูปร่างหรือโครงสร้างของสารตัวเติม สารตัวเติมที่มีโครงสร้างสูง (high structure) จะเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาค เรียกว่า แอกกรีเกต (aggregate) และเรียกสารตัวเติมชนิดนี้ว่า โครงสร้างสารตัวเติมชนิดปฐมภูมิ (primary filler structure) ส่งผลให้สมบัติของยางที่เติมสารตัวเติมมีค่าด้อยลง
4. ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH value): ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารตัวเติมส่งผลกระทบโดยตรงต่อลักษณะการคงรูปของยาง โดยสารตัวเติมที่มีฤทธิ์เป็นกรดจะหน่วงปฏิกิริยาคงรูป อย่างไรก็ตามค่าความเป็นกรด-ด่างของสารตัวเติมจะไม่ส่งผลโดยตรงต่อการเสริมแรงในยาง

2.5 ซิลิกา (silica) (Blow and Hepburn, 1983)

ซิลิกาจัดเป็นสารตัวเติมที่มีสีอ่อน (light colored fillers) ใช้ในอุตสาหกรรมยางที่นอกเหนือจากการใช้ผงเขม่าดำ เนื่องจากซิลิกามีอนุภาคขนาดเล็ก อีกทั้งยังมีวัตถุประสงค์ต่างๆ เช่น ลดต้นทุนการผลิต เพิ่มความแข็งแรงให้กับยาง เช่น ความแข็ง การต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขัดถู เป็นต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

2.5.1 ชนิดของซิลิกา (type of silica)

2.5.1.1 ซิลิกาธรรมชาติ (natural silica)

ซิลิกาธรรมชาติ เป็นซิลิกาที่ได้จากธรรมชาติจากหลายแหล่งด้วยกัน เช่น ทราย (sand) ควอร์ตซ์ (quartz) เพอร์ไลต์ (perlite) และไดอะตอเมเชียสเอิร์ต (diatomaceous earth) ซึ่งการใช้ซิลิกาชนิดนี้ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความแข็งแรง ทนทานต่อความร้อนได้สูงขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดต้นทุนการผลิตอีกด้วย

2.5.1.2 ซิลิกาสังเคราะห์ (synthetic silica)

ซิลิกาสังเคราะห์ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภท

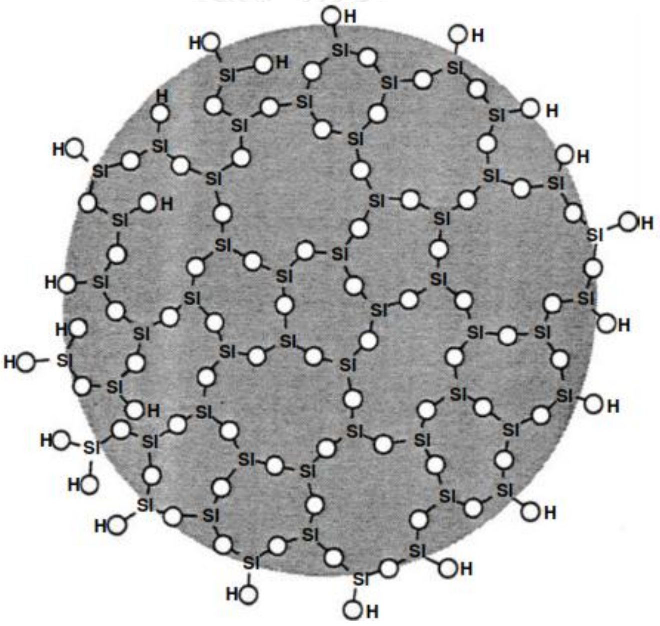
1. ซิลิกาไฮโดรเจล (silica hydrogel) ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมซิลิเกตและกรด
2. ซิลิกาชนิดตกตะกอน (precipitated silica) สามารถเตรียมได้จากการนำซิลิกาไฮโดรเจลมาขจัดน้ำ ประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีน้ำ 10-14% ซึ่งมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 10-40 นาโนเมตร และมีความหนาแน่นเท่ากับ 2.0 กรัม/ซม^3 ซิลิกาชนิดนี้ให้สมบัติเชิงกลของยางคอมปาวด์ได้ดี เช่น ความทนทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขัดถู อีกทั้งยังสามารถใช้ในการทำผลิตภัณฑ์ที่มีสีสัน นอกจากนี้ซิลิกาชนิดตกตะกอนทำให้ยางคอมปาวด์มีอัตราการคงรูปช้า และมีความต้องการในการใช้ตัวกระตุ้นปฏิกิริยา (activator) ในปริมาณมาก เช่น ไกลคอล หรือ เอมีน เป็นต้น
3. ฟูมซิลิกา (fumed silica) เป็นซิลิกาสังเคราะห์ที่เตรียมได้จากการเผาซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (silicon tetrachloride, $SiCi_4$) ที่อุณหภูมิสูง พร้อมทั้งเป่าอากาศและไฮโดรเจนเข้าไปด้วย ฟูมซิลิกามีอนุภาคที่ละเอียดมาก (ขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.007-0.05 ไมโครเมตร) และมีความหนาแน่นเท่ากับ 2.2 กรัม/ซม^3 ซิลิกาชนิดนี้เป็นสารตัวเติมที่เสริมแรงได้ดีมาก แต่ทำให้อัตราการคงรูปของยางช้าและมีความต้องการตัวกระตุ้นปฏิกิริยาจำนวนมากเช่นเดียวดับซิลิกาชนิดตกตะกอน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

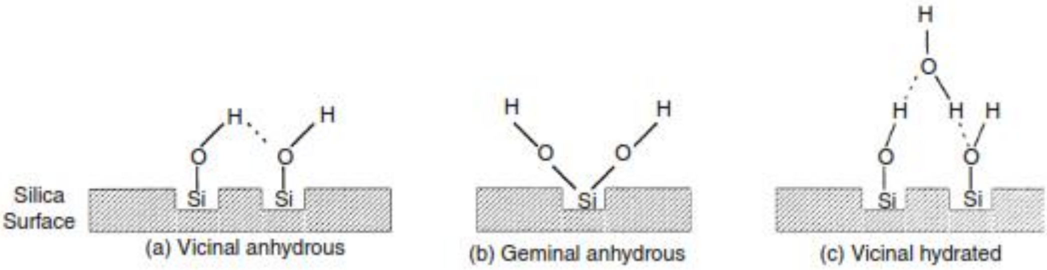
2.5.2 สมบัติทางกายภาพของซิลิกา

สารตัวเติมที่นิยมมากในอุตสาหกรรม คือ ผงเขม่าดำ เนื่องจากมีราคาถูก อีกทั้งยังสามารถเสริมแรงให้กับยางได้ดี แต่ผงเขม่าดำนั้นมีข้อจำกัด คือ ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีดำเท่านั้น จึงมีการเลือกใช้สารตัวเติมอื่นๆ เช่น ซิลิกา คาร์บอเนต เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้มีความสนใจในการเลือกใช้ซิลิกาเพื่อใช้เป็นสารตัวเติมซึ่งมีความสามารถในการเสริมแรงได้ดีเมื่อเทียบกับสารตัวเติมอื่นๆ เพราะซิลิกามีขนาดอนุภาคเล็ก อย่างไรก็ตามลักษณะของซิลิกาส่งผลต่อการเกิดแรงยึดระหว่างยางกับซิลิกา ได้แก่ การกระจายตัวของซิลิกา ความเป็นรูพรุน พื้นที่ผิว และ

ความบริสุทธิ์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเสริมแรงของซิลิกา คือ ลักษณะทางเคมีของพื้นผิวซิลิกา (surface chemistry) เนื่องจากบนพื้นผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิล หรือหมู่ไซลานอล (Si-OH) ในปริมาณมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และซิลิกายังมีหมู่ฟังก์ชันอีกหลายชนิด เช่น isolated, vicinal และ germinal ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งหมู่ไซลานอลของซิลิกามีความเป็นขั้วและว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ทำให้ซิลิกาสามารถผสมเข้ากับยางชนิดต่างๆ ได้ยาก เนื่องจากยางส่วนใหญ่เป็นยางที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วน้อย (non-polar elastomer) เช่น ยางธรรมชาติ ยางบิวทาไดอีน เป็นต้น ทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาเกิดขึ้นได้ค่อนข้างต่ำ เป็นผลให้ประสิทธิภาพการเสริมแรงของยางด้วยซิลิกาเกิดได้ไม่ดีเมื่อเทียบกับผงเขม่าดำ (Vilgis et al., 2009)



รูปที่ 2.6 โครงสร้างอนุภาคซิลิกา (Bergna, 1994)

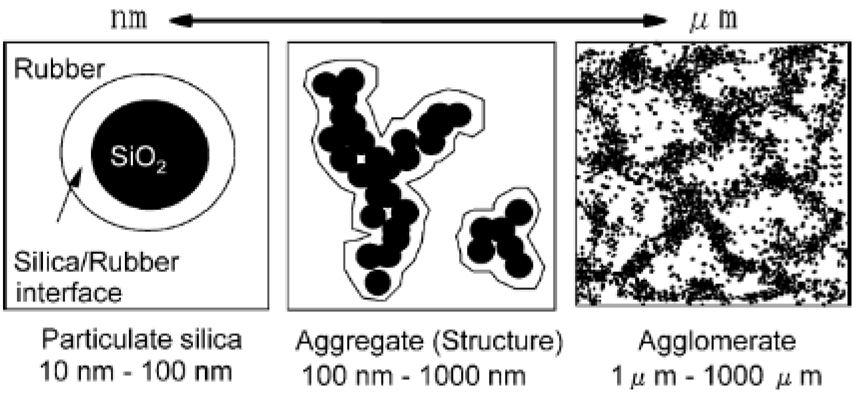


รูปที่ 2.7 หมู่ฟังก์ชันไซลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา (Bergna, 1994)

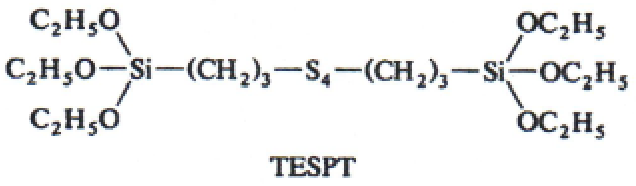
2.5.3 สารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent)

เนื่องจากบนพื้นผิวของซิลิกามีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในปริมาณมาก ทำให้อนุภาคของซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มก้อนกันเอง (filler-to-filler interaction) เรียกว่า แอกกรีเกตสูง และเกิดเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ เรียกว่า แอกโกลเมอเรต (agglomerate) เนื่องจากเกิดแรงดึงดูดทางเคมีที่แข็งแรงเข้าด้วยกันผ่านพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ซึ่งมีความแข็งแรงสูงกว่าแรงแวนเดอวาล์ว (van der Waals force) ที่พบในผงเขม่าดำ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งทำให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาไม่ดี การแก้ไขปัญหาดังกล่าว คือ การเติมสารคู่ควบไซเลนลงไป เพื่อให้อนุภาคซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มกันเองได้น้อยลง ซิลิกาจึงแตกตัวและกระจายตัวในเมทริกซ์ของยางได้ดียิ่งขึ้น ตัวอย่างสารคู่ควบไซเลน ได้แก่ บิส (3-ไตรเอทอกซีไซลิลโพรพิล) เตตระซัลไฟด์ [bis(3-triethoxisilylpropyl) tetrasulfane, (TESPT)] โดยโครงสร้างของสารคู่ควบแสดงดังรูปที่ 2.9 เนื่องจากหมู่อัลคอกซี (alkoxy group) จะเข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับหมู่ไซลานอลที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาในระหว่างกระบวนการผสมเกิดเป็นพันธะไซลอกเซน (siloxane bond) ดังแสดงในรูปที่ 2.10

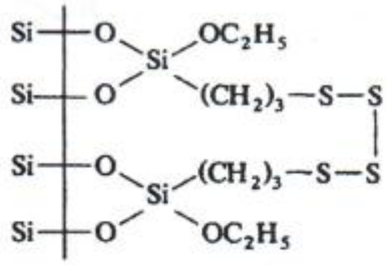
นอกจากการใช้สารคู่ควบไซเลนแล้ว อีกเทคนิคหนึ่งที่ช่วยแก้ปัญหาการเกาะกลุ่มของซิลิกาได้ คือ การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา (*in situ* silica) ในเนื้อยางผ่านกระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) ของเตตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane, TEOS) ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเกิดซิลิกา ส่งผลทำให้เกิดการกระจายตัวของอินซิทูซิลิกาในเมทริกซ์ของยางได้ดีขึ้น และช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของวัสดุคอมพอสิท



รูปที่ 2.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาการเกาะกลุ่มของอนุภาค (Kohjiya et al., 2005)



รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลน (Si-69) (Mark et al., 2013)

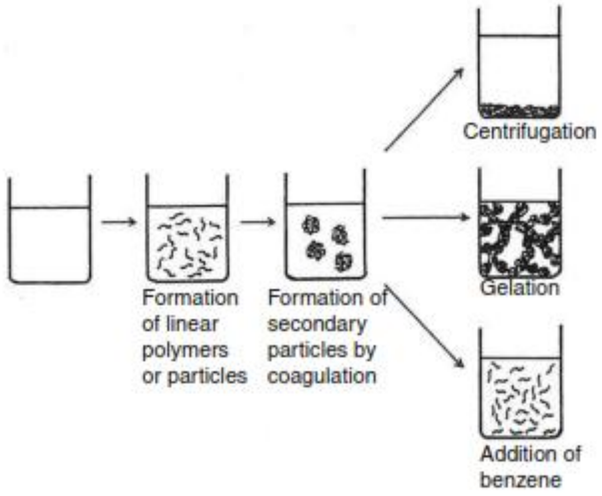


รูปที่ 2.10 การทำปฏิกิริยาระหว่างสารคู่ควบไซเลน (Si-69) กับซิลิกา (Mark et al., 2013)

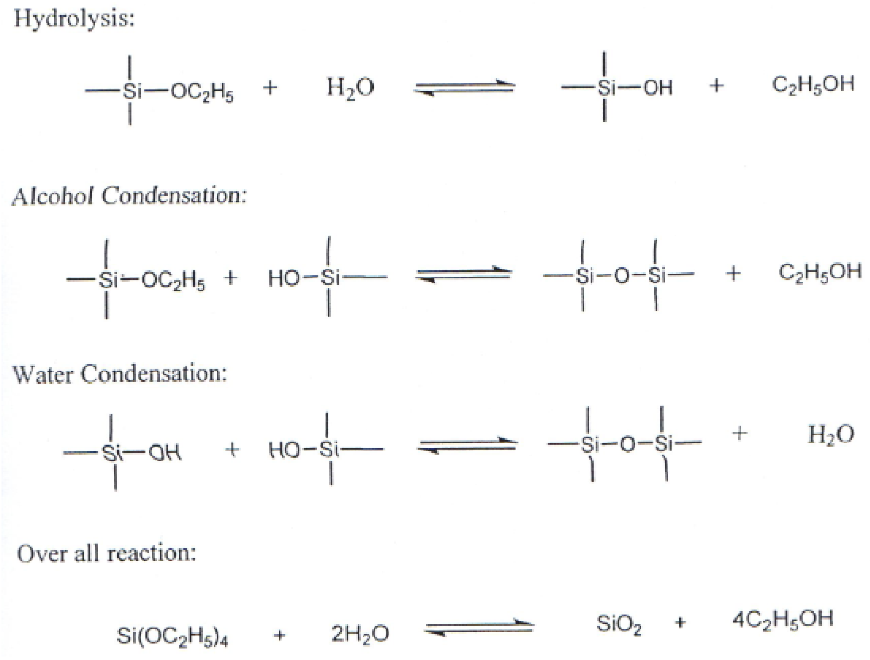
2.6 กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) (Brinker and Scherer, 1990)

กระบวนการโซล-เจล หรือกระบวนการสารละลายโซล-เจล (solution sol-gel process) เป็นกระบวนการสังเคราะห์โครงร่างแหอนินทรีย์ โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการที่สารเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (สารละลายหรือคอลลอยด์) ที่เรียกว่า “โซล (sol)” เป็นของแข็งที่เรียกว่า “เจล (gel)” ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งเป็นกระบวนการที่มีความสำคัญต่อการผลิตวัสดุจำพวกแก้วและเซรามิก

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโซล-เจล มักใช้โลหะแอลคอกไซด์เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากสามารถควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดี โดยปฏิกิริยาที่มีความสำคัญต่อกระบวนการโซล-เจล มี 2 ปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis reaction) และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation reaction) ดังแสดงในรูปที่ 2.12



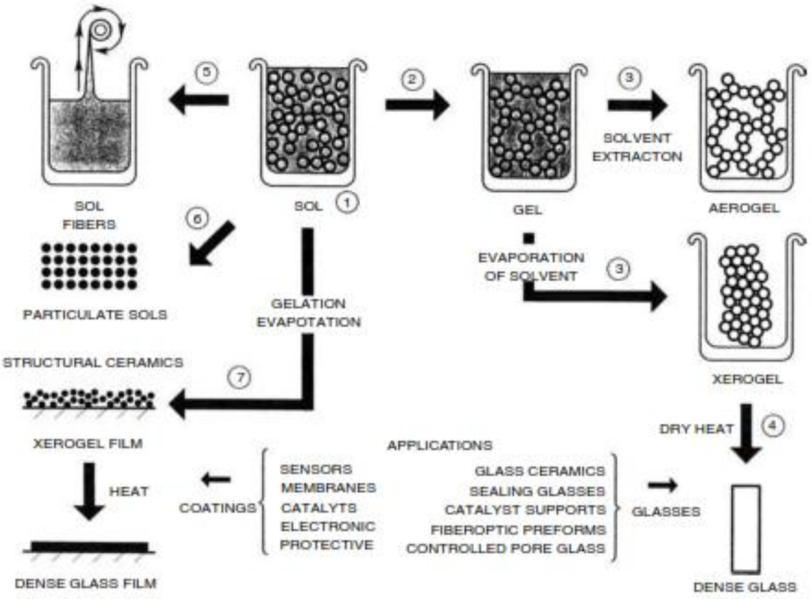
รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนสถานะจากโซล-เจล (Bergna, 2005)



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของ TEOS (Brinker and Scherer, 1990)

กระบวนการโซล-เจลเป็นการนำเทคโนโลยีมาใช้ประโยชน์ ซึ่งในระบบนี้จะมีเจลเลชัน (gelation) เกิดขึ้นเมื่อมีสารที่มีโมเลกุลเป็นสายยาวที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและพอลิคอนเดนเซชันของแอคคอกไซด์ ในกระบวนการผลิตสามารถผลิตได้จากภาวะที่เป็นโซลและเจล ในส่วนของ

อนุภาคโซลจะเกิดแรงแวนเดอวาล์วหรือพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonds) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้ในส่วนของเจลจะเกิดเป็นลักษณะเป็นโครงร่างตาข่ายซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว การเปลี่ยนรูปร่างและการไหลของเจลสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์สารที่มีสมบัติตามต้องการได้หลายรูปแบบ เช่น แอโรเจล (aerogel) ซีโรเจล (xerogel) ผงละเอียด (power) ฟิล์มบาง (thin-film) และเส้นใย (fiber) เป็นต้น เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอื่นๆ ต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 กระบวนการโซล-เจลในรูปแบบผลิตภัณฑ์ต่างๆ (Brinker and Scherer, 1990)

CHULALONGKORN UNIVERSITY

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการโซล-เจล (Brinker and Scherer, 1990)

- **ชนิดของสารตั้งต้น (types of precursor)**

  ความว่องไวและประสิทธิภาพของโลหะแอลคอกไซด์ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการโซล-เจลมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส สามารถเรียงลำดับความว่องไวของโลหะแอลคอกไซด์ได้ดังนี้: เตตระเมทอกซีไซเลน (tetramethoxysilane, $SiOCH_3)_4$ > เตตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane, $Si(OC_2H_5)_4)$ > เตตระบิวทอกซีไซเลน (tetra-*n*-butoxysilane, $Si(C_4H_9O)_4)$ และเตตระนอร์มอลโพรพิลซีไซเลน (tetra-*n*-propylxysilane, $Si(n\text{-}C_3H_7O)_4$

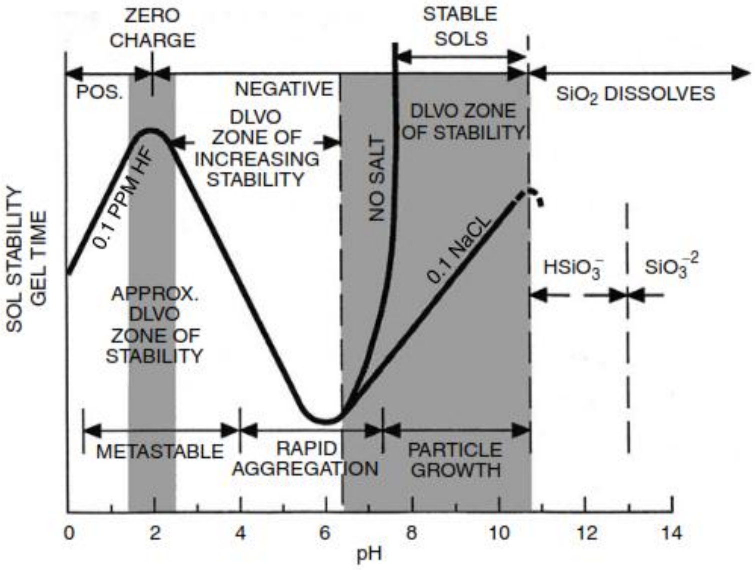
- **อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำต่อโลหะแอลคอกไซด์**

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อแอลคอกไซด์มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ดังแสดงในสมการ 2.4 ซึ่งในกรณีที่ใช้สารละลายแอคอกไซด์ที่เป็นกลางหรือด่าง เช่น น้ำ ปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสจะเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ และมีโมเลกุลของโลหะแอลคอกไซด์ที่เหลืออยู่ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้น สามารถทำให้การเกิดปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสได้สมบูรณ์อีกครั้งในขณะที่เวลาที่ใช้ลดลง

$$Si(OR)_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4ROH \qquad (2.4)$$

- **ค่าความเป็นกรด-ด่างของตัวเร่งปฏิกิริยา**

อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.14 ในกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแสดงค่าความเป็นกรด-ด่าง 3 ช่วง คือ ช่วงกรด (pH = 2) ช่วงกลาง (pH = 2-7) และช่วงเบส (pH>7) พบว่าเมื่อตัวใช้เร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลมีค่าน้อยกว่า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถละลายน้ำได้ดี ในขณะที่เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกรดที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 2.14 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีต่อการเกิดซิลิกา (Brinker and Scherer, 1990)

- **ชนิดของตัวทำละลาย**

สมบัติของตัวทำละลายมีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล เช่น ความมีขั้ว (polarity) แรงไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole) ความหนืด (viscosity) โดยตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ (water) แอลกอฮอล์ (alcohol) หรือฟอร์มาไมด์ (formamide) สามารถเกิดเจลในปฏิกิริยาได้ง่าย เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจน (H-bond) และสำหรับตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น ไดออกเซน (dioxane) หรือ เตตระไฮโดรฟูแลน (tetrahydrofuran, THF) จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอย่างไม่สมบูรณ์เป็นต้น

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ikeda และ Kohjiya (Ikeda and Kohjiya, 1997) ศึกษาการเติมอินซิทูซิลิกาซึ่งได้มาจากกระบวนการโซล-เจลของเตตระเอทอกซีไซเลนในยางบิวทาไดอีน (butadiene rubber, BR) เมื่อนำยางบิวทาไดอีนจุ่มลงในสารละลายเตตระเอทอกซีไซเลนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และถูกนำมาแช่ไว้ในสารละลายนอร์มอลบิวทิลามีน (*n*-butylamine) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง พบว่าขนาดของอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ระหว่าง 15-33 นาโนเมตร ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง นอกจากนี้พบว่าเมื่อนำยางบิวทาไดอีนที่มีอินซิทูซิลิกามาวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน จะเกิดการกระจายตัวของซิลิกาได้ดีกว่าการเติมซิลิกาลงในยางโดยตรง ทำให้ยางที่ได้มีค่าความเค้นและค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Kohjiya และ Ikeda (Kohjiya and Ikeda, 2003) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาให้เกิดขึ้นภายในยางธรรมชาติ (*in situ* silica) เพื่อปรับปรุงสมบัติของวัสดุคอมพอสิตเทียบกับการเติม ซิลิกาแบบดั้งเดิม (conventional silica) รวมทั้งศึกษาผลของการเสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาต่อยางที่ผ่านการวัลคาไนเซชัน (vulcanized rubber) ปริมาณอินซิทูซิลิกาที่เกิดขึ้นด้วยปฏิกิริยาโซล-เจลของเตตระเอทอกซีไซเลน เท่ากับ 31 ส่วน ในเนื้อยาง 100 ส่วน (part per hundred of rubber, phr) พบว่าก่อนการเชื่อมโยงจะมีการกระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกันของอินซิทูซิลิกาภายในวัฏภาคของยางธรรมชาติ เนื่องจากอินซิทูซิลิกามีความเข้มข้นของหมู่ไซลานอล (silanol) บนผิวน้อยกว่าซิลิกาแบบทั่วไป ดังนั้นจึงเกิดแรงกระทำระหว่างซิลิกาด้วยกันเองน้อยกว่าซิลิกากับยางธรรมชาติ ทำเกิดการกระจายตัวของอินซิทูซิลิกาที่ดีกว่าการใช้ซิลิกาแบบทั่วไป

Ikeda และ Kameda (Ikeda and Kameda, 2004) ศึกษาปริมาณอนุภาคระดับนาโนของอินซิทูซิลิกาที่เตรียมโดยปฏิกิริยาโซล-เจลของเตตระเอทอกซีไซเลนในยางธรรมชาติ โดยควบคุมอัตราการบวมตัวของยางธรรมชาติในเตตระเอทอกซีไซเลน และความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนในน้ำ ซึ่งมีผลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกาที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน ซึ่งปริมาณอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติที่สังเคราะห์ได้สูงถึง 42% โดยน้ำหนัก ปริมาณการเกาะกลุ่มของอนุภาคอินซิทูซิลิกาจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของอินซิทูซิลิกาที่เพิ่มขึ้น โดยจะมีขนาดอนุภาคประมาณ 10–40 นาโนเมตร และคงที่เมื่อปริมาณอินซิทูซิลิกาเพิ่มมากขึ้น การกระจายตัวของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าการเติมซิลิกาเกรดการค้า (VN-3) อีกทั้งยังพบว่าสมบัติเชิงกลในการเสริมแรงของอินซิทูซิลิกาสำหรับยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันจะมีความแข็งแรงมากขึ้นตามปริมาณอินซิทูซิลิกาที่เพิ่มขึ้น

Das และคณะ (Das et al., 2007) ศึกษาผลของการเตรียมยาง EPDM กราฟต์ด้วยสารเชื่อมประสาน (silane coupling agent) คือ บิส (3-ไตรเอทอกซีไซลิลโพรพิล) เตตระซัลไฟด์ และปรับปรุงสมบัติของยาง EPDM โดยการเสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกา พบว่าการเกิดอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเมทริกซ์ของยาง EPDM ที่ผ่านการกราฟต์ด้วยสาร TESPT (4 phr) ให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาสูงถึง 12.65 phr อีกทั้งยังให้สมบัติเชิงกลในการเสริมแรงของซิลิกาที่ดี นอกจากนี้การเสริมแรงของยางให้มีประสิทธิภาพที่ดีต้องคำนึงถึงการกระจายตัวของซิลิกาในเนื้อยางด้วย ประสิทธิภาพของยางเสริมแรงได้จากการทดสอบโมดูลัสของแรงเฉือน เมื่อพิจารณาถึงปริมาณและขนาดอนุภาคของอินซิทูซิลิกาในเมทริกซ์ยาง EPDM ที่ผ่านการกราฟต์ด้วยสาร TESPT พบว่ามีปริมาณอินซิทูซิลิกา 5 phr ผลจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อการเสริมแรงของในเนื้อยาง

Ikeda และคณะ (Ikeda et al., 2008) ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ต่อปฏิกิริยาโซล-เจลของ เตตระเอทอกซีไซเลนในการเกิดอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติ และความแตกต่างของการกระจายตัวและอนุภาคของซิลิกาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนอร์มอลเฮก ซิลามีน (*n*-hexylamine) ให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาสูงถึง 77 phr ซึ่งสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนอร์มอลบิลทิลลามีน (*n*-butylamine) และนอร์มอลออกทิลามีน (*n*-octylamine) เนื่องจากการละลายน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่านอร์มอลเฮกซิลามีนมีค่าการละลายน้ำสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณอินซิทูซิลิกามีค่ามากขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติทั้งความมีขั้วและไม่มีขั้ว ซึ่งเมื่อเพิ่มความมีขั้วจะมีโอกาสเข้ามา

ทำปฏิกิริยากับเตตระเอทอกซีไซเลน ทำให้เกิดเป็นอินซิทูซิลิกาได้ง่าย อีกทั้งอนุภาคก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเช่นกัน

Chaichua และคณะ (Chaichua et al., 2009) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ อินซิทูซิลิกาในสารละลายยางธรรมชาติให้มีปริมาณสูง และมีการกระจายตัวของซิลิกาในยางธรรมชาติที่ดีขึ้น โดยตัวแปรสำคัญที่ศึกษา ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทอกซีไซเลนต่อน้ำ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล ปฏิกิริยาโซล-เจลทำในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน โดยใช้นอร์มอลเฮกซิลามีนเข้มข้น 0.1395 โมลาร์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอทอกซีไซเลนต่อน้ำเป็น 1 ต่อ 2.7 ภายใต้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 7 วัน สามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาให้ได้ปริมาณสูงถึง 41% โดยน้ำหนัก อินซิทูซิลิกามีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย คือ 84 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวในเนื้อยางธรรมชาติอย่างสม่ำเสมอ สำหรับผลของการศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติพลวัติของยางธรรมชาติที่มีอินซิทูซิลิกาภายหลังผ่านกระบวนวัลคาไนเซชันเปรียบเทียบกับซิลิกาเกรดการค้า พบว่ายางที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกา ให้ค่าความหนืดมูนี (mooney viscosity) ต่ำกว่าและมีค่าโมดูลัส ค่าการเสียรูปหลังกด (compression set) ดีขึ้น และมีสมบัติทางความร้อนสูงขึ้นกว่ายางธรรมชาติที่ผสมกับซิลิกาเกรดการค้าโดยตรง

Poompradub และคณะ (Poompradub et al., 2014) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติให้มีปริมาณสูง โดยมีตัวแปรสำคัญที่ศึกษา ได้แก่ ปริมาณสารตั้งต้นหรือเตตระเอทอกซีไซเลน อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเอทอกซีไซเลน อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกา คือ ปริมาณสารตั้งต้น 200 phr อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อเตตระเอททอกซีไซเลนเป็น 28 ต่อ 9 ภายใต้อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาให้ได้ปริมาณสูงถึง 35% โดยน้ำหนัก ขนาดของอนุภาคซิลิกาโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 12-15 นาโนเมตร ซึ่งการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในน้ำยางมีข้อดี คือ ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกล (ความต้านทานแรงดึง ความแข็ง ความต้านทานการขัดถู และความต้านทานการฉีกขาด) และสมบัติเชิงความร้อนของยางที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกา พบว่าให้การเสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาทำให้ยางมีสมบัติเชิงกล และสมบัติทางด้านความร้อนมีค่าดีขึ้นกว่าการเสริมแรงด้วยการใช้ซิลิกาเกรดการค้า

Morseli และคณะ (Morselli et al., 2013) ศึกษาวิธีการปรับปรุงยาง EPDM ผ่านการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยางในระบบสารละลายด้วยกระบวนการโซล-เจล พบว่าสามารถสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาได้สูงถึง 40% โดยน้ำหนัก อีกทั้งยังพบว่าขนาดอนุภาคของอินซิทูซิลิกามีค่ามากขึ้นเมื่อปริมาณอินซิทูซิลิกามากขึ้นในช่วง 0.2-2.0 ไมโครเมตรซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงพลวัติ ของยาง EPDM ที่ผ่านการเสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกามีค่ามากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยาง EPDM ที่ไม่ผ่านการเสริมแรง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 3
เครื่องมือและวิธีการทดลอง

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. ยางธรรมชาติ STR 5L : Thai Hua Chumporn Natural Rubber Co., Ltd. (Thailand)
2. ยางอีพีดีเอ็ม JSR EP33 (ENB = 7.5%) (Crystallinity = 58%) : Pan Innovation Ltd., Thailand
3. $OsHCl(CO)(O_2)(PCy_3)_2$: Synthesized from osmium (III) chloride trihydrate ($OsCl_3$*$3H_2O$) (Hinchiranan et al., 2006)
4. 3-คลอโรโพรไพโอนิกแอซิด (3-chloropropaionic acid, 3-CPA) : Sigma-Aldrich
5. แก๊สไฮโดรเจน 99.99% : Praxair Inc
6. โทลูอีน (AR grade) : Qrec Co., Ltd.
7. เอทานอล (Commercial grade) : Siam spirit Co., Ltd.
8. คลอโรฟอร์ม ดี : Sigma-Aldrich
9. เตตระเอทอกซีไซเลน (AR grade) : Sigma-Aldrich
10. นอร์มอลบิวทิลามีน (AR grade) : Loba Co., Ltd
11. ซิงค์ออกไซด์ (Commercial grade) : Pan Innovation Ltd., Thailand
12. กรดสเตียริก (Commercial grade) : Pan Innovation Ltd., Thailand
13. ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (Commercial grade) : Pan Innovation Ltd., Thailand
14. ซัลเฟอร์ (Commercial grade) : Pan Innovation Ltd., Thailand
15. โพลีเอทิลีนไกลคอล (Commercial silica) : Pan Innovation Ltd., Thailand
16. ซิลิกาชนิดตกตะกอน (Hisill-255) (Commercial grade) : Pan Innovation Ltd., Thailand

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. หลอดทดลองขนาด 16x100 และ 12x100 มิลลิเมตร จำนวน 100 หลอด
2. กระบอกตวงขนาด 100 มิลลิเมตร
3. บีกเกอร์ขนาด 100, 1,000 และ 2,000 มิลลิเมตร
4. แท่งแก้วคนสารและช้อนตักสาร
5. ตะแกรงเหล็ก
6. กระดาษกรอง
7. เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Parr reactor 4532) (2 liters) : รุ่น Press react app 2L car
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิ : K.K. Scientific Co., Ltd
9. ตู้อบสุญญากาศ : MMM Vacucell 55 R
10. เตาเผาความร้อนสูง : PROTHERM รุ่น alserteknik
11. เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง : LAB TECH Engineering, Co., Ltd Thailand
12. เครื่องวัดลักษณะการคงรูป (Moving die rheometer, MDR) : TECHPRO rheotech MD+, Thailand
13. เครื่องทดสอบสมบัติด้านการดึง (Universal testing machine, UTM) : Lloyd Universal Testing Machine LR 10 K PLUS, England
14. เครื่องทดสอบสมบัติความแข็ง (Hardness testing machine) : REX GAUGE 2000 & OS-2 Stand, UK
15. เครื่องอัดแบบชิ้นตัวอย่าง (Compression molding hydraulic) : WABASH
16. เครื่องจับชิ้นตัวอย่างและทดสอบโอโซน (Ozone aging tester) : TOYOSEIKI
17. เครื่องแอทเทนนูเอตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี (ATR-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR) : Perkin Elmer รุ่น Spectrum One

18. เครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectrometer, ^{1}H-NMR) : NMR 500 MHz, Varian รุ่น Inova
19. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA) : Perkin Elmer Pyris Diamond, USA
20. เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอรีเมตรี (Differential scanning calorimeter, DSC) : Netzsch รุ่น 204 F1 Phoenix
21. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractometer, XRD) : Model D8 Advance: Bruker AXS Germany
22. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) : JEOL (JSM-5410LV)
23. เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) : JEOL (JEM-2100)
24. เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัติ (Dynamic mechanical analyzer, DMA) : GABO รุ่น EPLEXOR QC 25

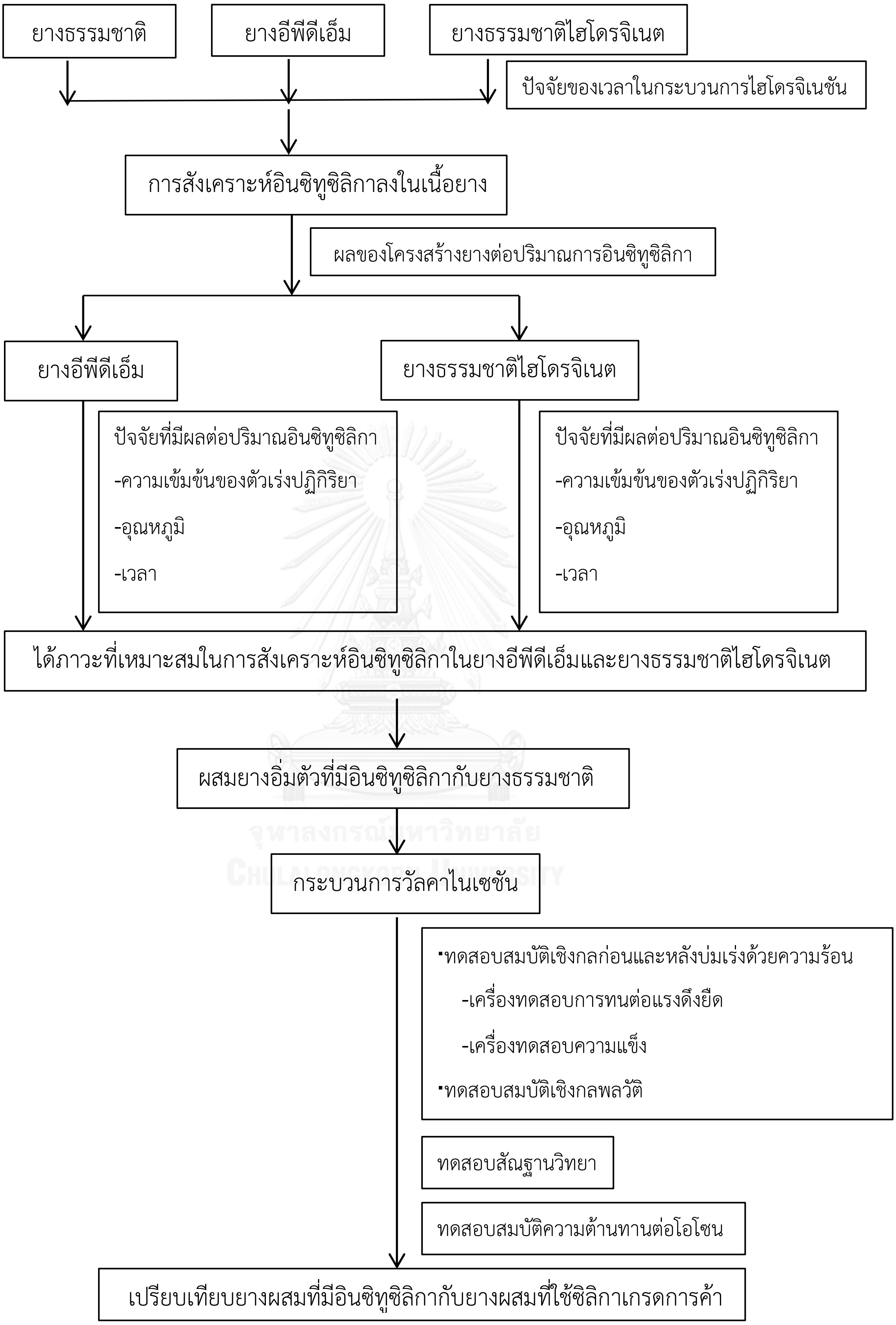
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.3 แนวทางการทดลอง

แนวทางการทดลองแบ่งเป็น 4 ส่วน คือ

1. การเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) ที่ระดับความอิ่มตัว 49.5% (HNR 49.5%) 77.7% (HNR 77.7%) และ 98.3% (HNR 98.3%)
2. การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ผ่านกระบวนการโซล-เจล
3. การเตรียมยางคอมปาวด์ และการขึ้นรูปยางคอมปาวด์
4. การทดสอบสมบัติเชิงกล และสมบัติความต้านทานโอโซนของยางคอมปาวด์

โดยแผนผังงานวิจัยทั้งหมดของงานนี้ แสดงดังรูปที่ 3.1

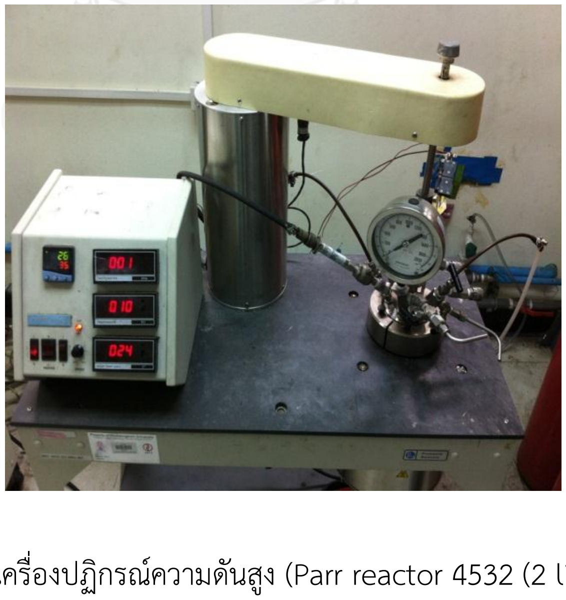


รูปที่ 3.1 แผนผังงานวิจัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.4 การเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต

ละลายยางธรรมชาติ (55 กรัม) ในตัวทำละลายโทลูอีน ปริมาตร 1,200 มิลลิลิตร (0.67 โมลาร์) ลงในขวดและนำขวดไปเขย่าข้ามคืนด้วยเครื่องเขย่า เทสารละลายยางลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงขนาด 2 ลิตร (รูปที่ 3.2) จากนั้นเทสารละลายกรด 3-CPA ที่ละลายในสารละลายโทลูอีน (4.73 มิลลิโมลาร์) เพื่อเพิ่มระดับความอิ่มตัวลงในสารละลายยาง (Hinchiranan et al., 2006) หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนออสเมียม (1.05 มิลลิโมลาร์) มาชั่งน้ำหนักในแก้วที่ใช้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst bucket) แล้วนำไปวางไว้ในช่องที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาภายในฝาของเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง สารละลายยางจะถูกนำมาไล่อากาศที่ละลายอยู่ภายในด้วยการใช้แก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 13.8 บาร์ (bar) ที่อัตราการกวน 600 รอบ/นาที นาน 30 นาที หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ให้ถึง 140 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันแก๊สไฮโดรเจน 27.6 บาร์ โดยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันดำเนินเป็นเวลา 20 60 และ 240 นาที เพื่อควบคุมระดับการอิ่มตัว เมื่อปฏิกิริยาดำเนินครบเวลาแล้ว ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลงมาที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำสารละลายยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่ได้ไปตกตะกอนในเอทานอล และอบที่ตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง (Parr reactor 4532 (2 litters))

3.5 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจล

นำยางแต่ละชนิดไปรีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดผสมยางชนิดสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิห้องให้มีความกว้าง 4 มิลลิเมตร ยาว 5 มิลลิเมตร และ หนา 1.5 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่ในเตตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane, TEOS) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในหลอดทดลอง จำนวน 1 ชิ้น/หลอด จำนวน 3 ชิ้น จากนั้นนำชิ้นทดสอบที่บวมตัวด้วย TEOS มาแช่ในสารละลายนอร์มอลบิวทิลามีนในหลอดทดลอง ตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ เวลาในการแช่สารละลายนอร์มอลบิวทิลามีน 6-72 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารละลายนอร์มอลบิวทิลามีนที่ 8-192 มิลลิโมลาร์ และอุณหภูมิในการแช่สารละลายนอร์มอลบิวทิลามีน 40-60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำยางแต่ละชนิดที่มีอินซิทูซิลิกามาอบในตู้อบที่ 40 องศาเซลเซียสจนน้ำหนักคงที่

3.6 การวิเคราะห์โครงสร้างของยางชนิดต่างๆ

3.6.1 แอทเทนนูเอตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี (Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)

นำยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลา 20 60 และ 240 นาที ไปวางในตำแหน่งทดสอบของเครื่อง ATR-FTIR (รุ่น Perkin Elmer Spectrum One) โดยมีจำนวนครั้งในการสแกน 64 ครั้ง กำหนดค่า resolution เท่ากับ 4.0 ซม$^{-1}$ และช่วงการดูดกลืน 4,000-400 ซม$^{-1}$

3.6.2 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{1}H-NMR)

ระดับความอิ่มตัว หรือระดับไฮโดรจิเนชัน (%hydrogenation) ของยางแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้จากเทคนิค ^{1}H-NMR นำยาง HNR 20 มิลลิกรัม มาละลายในดิวทีเรียมคลอโรฟอร์ม (chloroform-d, $CDCl_3$) 3 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง และนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง ^{1}H-NMR (NMR 500 MHz) (Varian รุ่น Inova) โดยมีจำนวนครั้งในการสแกน 64 ครั้ง พบสัญญาณของหมู่เมทิล (methyl) และเมทิลีน (methylene) ที่อิ่มตัวที่ตำแหน่ง chemical shifts 0.8-2.3 ppm และพบสัญญาณของโอเลฟินิกโปรตอน (olefinic proton) ซึ่งเป็น

โปรตอนที่ไม่อิ่มตัวปรากฏที่ chemical shifts 5.2 ppm ของยาง HNR ระดับความอิ่มตัวในยาง HNR สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 (Piya-areetham et al., 2013)

$$\text{ระดับความอิ่มตัว (\%)} = \frac{A-7B}{A+3B} \times 100 \qquad (3.1)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ใต้สัญญาณที่ตำแหน่ง 0.8-2.3 ppm
เมื่อ B คือ พื้นที่ใต้สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.2 ppm
ตัวอย่างในการคำนวณ ระดับความอิ่มตัว (%) แสดงอยู่ในภาคผนวก ข

3.6.3 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffractomer, XRD)

นำยาง EPDM รีดเป็นแผ่นบางด้วยเครื่องบดผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง จากนั้นนำยาง EPDM วางบนที่ใส่ตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractomer โดยการวิเคราะห์ เริ่มวางตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 10-40° โดยใช้ Cu เป็นแหล่งกำเนิดรังสี ที่ความเร็วการสแกน 1 วินาที/ระดับ โดยสามารถคำนวณหาค่าปริมาณความเป็นผลึกได้จากอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคของความเป็นผลึกต่อพื้นที่พีครวมทั้งหมด (Ravikumar et al., 2005)

3.7 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยาง

3.7.1 อุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g)

นำยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัว 49.5% 77.7% และ 98.3% ปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ในถาดอะลูมิเนียมแล้วนำไปวางในตำแหน่งวางเซลล์ของเครื่อง DSC รุ่น Netzsch, 204 F1 Phoenix ทดลองภายใต้ภาวะบรรยากาศของไนโตรเจน ใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารหล่อเย็นเพื่อให้อุณหภูมิการทดลองอยู่ที่ -100 ถึง 0 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส/นาที

3.7.2 อุณหภูมิการสลายตัว

ชั่งยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัว 49.5% 77.7% และ 98.3% ประมาณ 10 มิลลิกรัม มาใส่ในถาดแพลทินัม (platinum pan) แล้วนำไปใส่ใน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

เครื่อง TGA/DTA รุ่น PerkinElmer (Pyris Diamond) ทำการเพิ่มที่อุณหภูมิจาก 40 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตร/นาที

3.8 การวิเคราะห์ปริมาณอินซิทูซิลิกา

3.8.1 ค่าการบวมตัวของยางด้วย TEOS

นำยางแต่ละชนิดมารีดเป็นแผ่นขนาดกว้าง 4 มิลลิเมตร ยาว 5 มิลลิเมตร และหนา 1.5 มิลลิเมตร ไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำไปแช่ใน TEOS ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-48 ชั่วโมง ในหลอดทดลองจนยางเกิดการบวมตัว คำนวณหาค่าการบวมตัวของยางด้วย TEOS จากสมการที่ 3.2

$$\text{ค่าการบวมตัว (\%)} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \qquad (3.2)$$

เมื่อ M_1 = น้ำหนักชิ้นทดสอบก่อนแช่ใน TEOS (กรัม)

M_2 = น้ำหนักชิ้นทดสอบหลังแช่ใน TEOS (กรัม)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.8.2 ปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง

ชั่งยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ที่มีอินซิทูซิลิกาใส่ในถ้วยครูซิเบิล (crusible) แล้วนำไปใส่ในเตาเผาความร้อนสูง (PROTHERM รุ่น alserteknik) ที่เพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปถึง 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณอินซิทูซิลิกาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.3 (Siramanont et al., 2009)

$$\text{ปริมาณซิลิกา (phr)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \qquad (3.3)$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

W_2 คือ น้ำหนักตัวอย่างของยางเริ่มต้น (กรัม)

phr คือ ส่วนต่อร้อยส่วนของยางโดยน้ำหนัก

3.8.3 การเปลี่ยนแปลง TEOS

การหาค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS สามารถหาได้ดังสมการที่ 3.4

$$\text{การเปลี่ยนแปลง TEOS (\%)} = \frac{W_3}{W_4} \times 100 \qquad (3.4)$$

เมื่อ W_3 คือ ปริมาณซิลิกาที่ได้จากสมการ 3.3 (กรัม)

W_4 คือ ปริมาณซิลิกาตามทฤษฎีที่ได้จากสมการ 3.5 (กรัม)

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4C_2H_5OH \qquad (3.5)$$

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลง TEOS แสดงในภาคผนวก ง

3.9 ปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber)

ปริมาณยางบาวด์ คือ ปริมาณที่บ่งบอกถึงอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวอนุภาคซิลิกากับเนื้อยางที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย (Aranguren et al., 1997) นำยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% ที่มีอินซิทูซิลิกา ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน 96 มิลลิโมลาร์ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ประมาณ 1 กรัม ไปแช่ในโทลูอีนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน จากนั้นนำชิ้นทดลอบที่ผ่านการแช่และตัวอย่างที่ละลายในโทลูอีนมาผ่านกระดาษกรอง แล้วจึงนำไปอบไล่โทลูอีนที่ตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน ปริมาณของยางบาวด์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.6 (Chokanandsombat and Sirisinha, 2013)

$$\text{ปริมาณยางบาวด์ (\%)} = \frac{W_{fg} - W\left[m_f / \left(m_f + m_p\right)\right]}{W\left[m_p / \left(m_f + m_p\right)\right]} \times 100 \qquad (3.6)$$

เมื่อ W_{fg} คือ น้ำหนักของอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาและเนื้อยาง (กรัม)

W คือ น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (กรัม)

m_f คือ น้ำหนักของปริมาณอินซิทูซิลิกา (กรัม)

m_p คือ น้ำหนักของปริมาณยาง (กรัม)

3.10 การเตรียมและลักษณะการขึ้นรูปยางคอมปาวด์

นำยาง EPDM และยาง HNR (ระดับความอิ่มตัว = 98.3%) ที่ไม่มีและมีอินซิทูซิลิกาซึ่งเตรียมได้จากภาวะที่เหมาะสม (ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา 0.096 โมลาร์ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง) ทำให้มีปริมาณอินซิทูซิลิกาเท่ากับ 4.5 phr และ 11.9 phr ตามลำดับ มาผสมกับยางธรรมชาติและสารเคมีต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ด้วยเครื่องบดผสมยางแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิห้อง เริ่มจากการนำยางธรรมชาติมาบดให้นิ่มเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นนำยางอิ่มตัวที่ไม่มีหรือที่มีอินซิทูซิลิกามาบดผสมกับยางธรรมชาติจนเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นเวลา 3 นาที หลังจากนั้นค่อยๆ เติม ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) กรดสเตียริก (stearic acid) ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (n-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide, CBS) และ ซัลเฟอร์ (sulfur) ลงไปบดกับยาง ตามลำดับ เป็นเวลาอย่างละ 2 นาที ควบคุมอุณหภูมิลูกกลิ้งไม่ให้เกิน 50 องศาเซลเซียส สำหรับการเติมซิลิกาเกรดการค้าไปบดผสมกับยางผสม ใช้ผงซิลิกาให้มีปริมาณเท่ากับปริมาณอินซิทูซิลิกา เติมผงซิลิกาเกรดการค้าหลังจากยางผสมรวมเป็นเนื้อเดียวเป็นเวลา 3 นาที และเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) ซึ่งเป็นสารที่ช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน เป็นเวลา 1 นาที หลังจากนั้นจึงใส่ซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ และซัลเฟอร์ ลงไปบดกับยาง ตามลำดับ เป็นเวลาอย่างละ 2 นาที ควบคุมอุณหภูมิลูกกลิ้งไม่ให้เกิน 50 องศาเซลเซียส

หลังจากนั้นนำยางคอมปาวด์ที่ได้ไปทดสอบหาลักษณะการคงรูป ประกอบด้วย แรงบิดต่ำสุด (minimum torque, M_L) แรงบิดสูงสุด (maximum torque, M_H) เวลาที่เริ่มเกิดการคงรูป (scorch time, Ts_2) และเวลาการคงรูป (cure time, Tc_{90}) ด้วยเครื่อง MDR โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ตาม ASTM D2084-93 จากนั้นนำเวลาการคงรูปมาใช้ในขั้นตอนการขึ้นรูปชิ้นทดสอบ โดยใช้แม่พิมพ์แบบอัดความร้อนที่ความดันไม่เกิน 1.5 เมกะพาสคาล (MPa) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ตามระยะเวลาในการคงรูปของยางที่ได้จากการทดสอบด้วย เครื่อง MDR หลังจากนั้นทิ้งชิ้นงานไว้ไม่น้อยกว่า 24 ชั่วโมงในอุณหภูมิห้อง โดยกลุ่มยางหลังผ่านการวัลคาไนเซชันที่นำมาทดสอบมีดังนี้ ยางธรรมชาติ (NR) ยาง EPDM ผสมยางธรรมชาติ (EPDM/NR) ยาง HNR ผสมยางธรรมชาติ (HNR/NR) สำหรับยางอิ่มตัวที่เติมอินซิทูซิลิกา โดยยาง EPDM และยาง HNR ที่เติมอินซิทูซิลิกาผสมยางธรรมชาติ เรียกต่อไปนี้ว่า In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ตามลำดับ สำหรับยาง EPDM ผสมยางธรรมชาติ และยาง HNR ผสมกับยางธรรมชาติด้วยซิลิกาเกรดการค้า เรียกต่อไปนี้ว่า (Si-EPDM/NR) และ (Si-HNR/NR) ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ชนิดและปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางวัลคาไนซ์

ส่วนประกอบ	ปริมาณสารที่ใช้ (phr)						
	NR-V	EPDM/NR	HNR/NR	In-EPDM/NR	In-HNR/NR	Si-EPDM/NR	Si-HNR/NR
NR	100	90, 80, 70, 60	90, 80, 70, 60	90, 80, 70, 60	90, 80, 70, 60	60	60
EPDM	-	10, 20, 30, 40	-	-	-	40	40
HNR*	-	-	10, 20, 30, 40	-	-	-	-
In-EPDM	-	-	-	10.5, 21, 31.5, 42	-	-	-
In-HNR	-	-	-	-	11.4, 22.6, 34.0, 45.2	-	-
Silica**	-	-	-	-	-	2	5.2
PEG***	-	-	-	-	-	0.1	0.25

* ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 98.3%

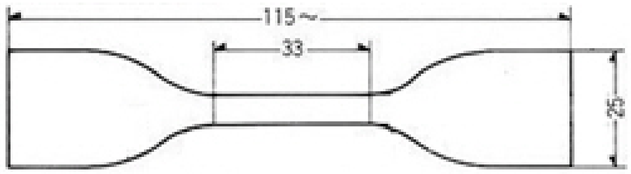
** ซิลิกาเกรดการค้า (silica commercial)

*** โพลีเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol)

3.11 การทดสอบสมบัติเชิงกลของยางคอมปาวด์

3.11.1 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง

การทดสอบสมบัติการดึงทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เป็นการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412-80 (Die-C) การเตรียมชิ้นงานโดยนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปมาตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปทรงแบบดัมเบล (dumbbell specimen) โดยมีรูปร่างและขนาดดังแสดงในรูปที่ 3.3 ชิ้นทดสอบจะถูกทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM) รุ่น Lloyd Universal Testing Machine LR 10 K PLUS ที่ความเร็วหัวกด 500 มิลลิเมตร/นาที เพื่อทดสอบการดึงยืดของยางที่ผ่านการคงรูปแล้วและระยะยืด ณ จุดขาดที่วัดจาก extensometer ซึ่งชิ้นตัวอย่างจะทำการวัด 5 ครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย



รูปที่ 3.3 ชิ้นทดสอบแบบดัมเบล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.11.2 การทดสอบความแข็ง

การทดสอบสมบัติความแข็งของยางที่ผ่านการคงรูปแล้วก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่งโมง เป็นการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D2240-81 ด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) แบบ Shore A รุ่น REX GAUGE 2000 & OS-2 Stand โดยชิ้นทดสอบที่นำมาใช้ต้องมีความหนา 6 มิลลิเมตร และผิวชิ้นทดสอบจะต้องมีผิวที่เรียบและขนานกับพื้นผิวสัมผัสของเข็มที่กดลงบนชิ้นทดสอบ ซึ่งจะทำการวัดความแข็งของยางที่ตำแหน่งต่างๆ กัน ตัวอย่างละ 5 จุด โดยจะจับเวลาจุดละ 5 วินาที ทำการบันทึกค่า แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย

3.11.3 สมบัติเชิงกลพลวัต

การทดสอบสมบัติเชิงพลวัติจะใช้เครื่อง Dynamic mechanical analyzer (DMA) ยี่ห้อ GABO รุ่น EPLEXOR QC 25 สมบัติที่ทำการศึกษา ได้แก่ มอดูลัสสะสม (storage modulus) มอดูลัสสูญเสีย (loss modulus) และแทนเดลต้า (tan δ) ชิ้นทดสอบมีความกว้าง 7 มิลลิเมตร ยาว 6 มิลลิเมตร และหนา 2 มิลลิเมตร ทำการทดสอบช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 100 องศาเซลเซียส มีอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ใช้โหมดการทดสอบแบบแรงดึงที่ความถี่ 10 เฮิร์ซ

3.12 สัณฐานวิทยาของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง

ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติ ยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัว 49.5% 77.7% และ 98.3% โดยนำยางแต่ละชนิดที่มีอินซิทูซิลิกาแช่ในไนโตรเจนเหลว หลังจากตัวอย่างแข็งตัวแล้วจึงหักตัวอย่างแล้วนำไปวางบนแป้นทองเหลือง จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทอง และนำเข้าเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น JEOL (JSM-5410LV) ที่ความต่างศักย์ 15 กิโลโวลต์ ส่วนยางผสมที่มีอินซิทูซิลิกาและซิลิกาเกรดการค้าให้ใช้พื้นผิวรอยแตกที่ได้จากการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงในการวิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคซิลิกา

ศึกษาขนาดอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางเหล่านี้ โดยนำยางแต่ละชนิดที่มีอินซิทูซิลิกาไปตัดด้วยเครื่องอัตราไมโครโทม (ultramicrotome) รุ่น Leica ultracut R ภายใต้อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปวางบนลวดตะข่ายทองแดง (copper grid) หลังจากนั้นนำไปส่องด้วยเครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM) รุ่น JEM-2100 Japan ที่ความต่างศักย์ 120 กิโลโวลต์

3.13 ความต้านทานโอโซนของยางคอมปาวด์

สมบัติความต้านทานโอโซนของตัวอย่าง ทดสอบตามมาตรฐาน JIS 6259K ด้วยเครื่อง Ozone aging tester รุ่น (TOYOSEIKI) ชิ้นทดสอบที่ใช้มีขนาดกว้าง 10 มิลลิเมตร ยาว 80 มิลลิเมตร และหนา 2 มิลลิเมตร โดยชิ้นทดสอบจะถูกยึดด้วยเครื่องจับที่ปลายชิ้นงานทั้งสองด้านแล้วยืดออกเป็นระยะ 20% นาน 48 ชั่วโมงในที่มืด หลังจากนั้นนำเข้าตู้อบโอโซนที่มีความเข้มข้นโอโซน 50 ส่วนในร้อยล้านส่วน (pphm) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 และ 24 ชั่วโมง โดยมีระดับความต้านทานโอโซน ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ระดับความต้านทานโอโซน (Piya-areetham et al., 2014)

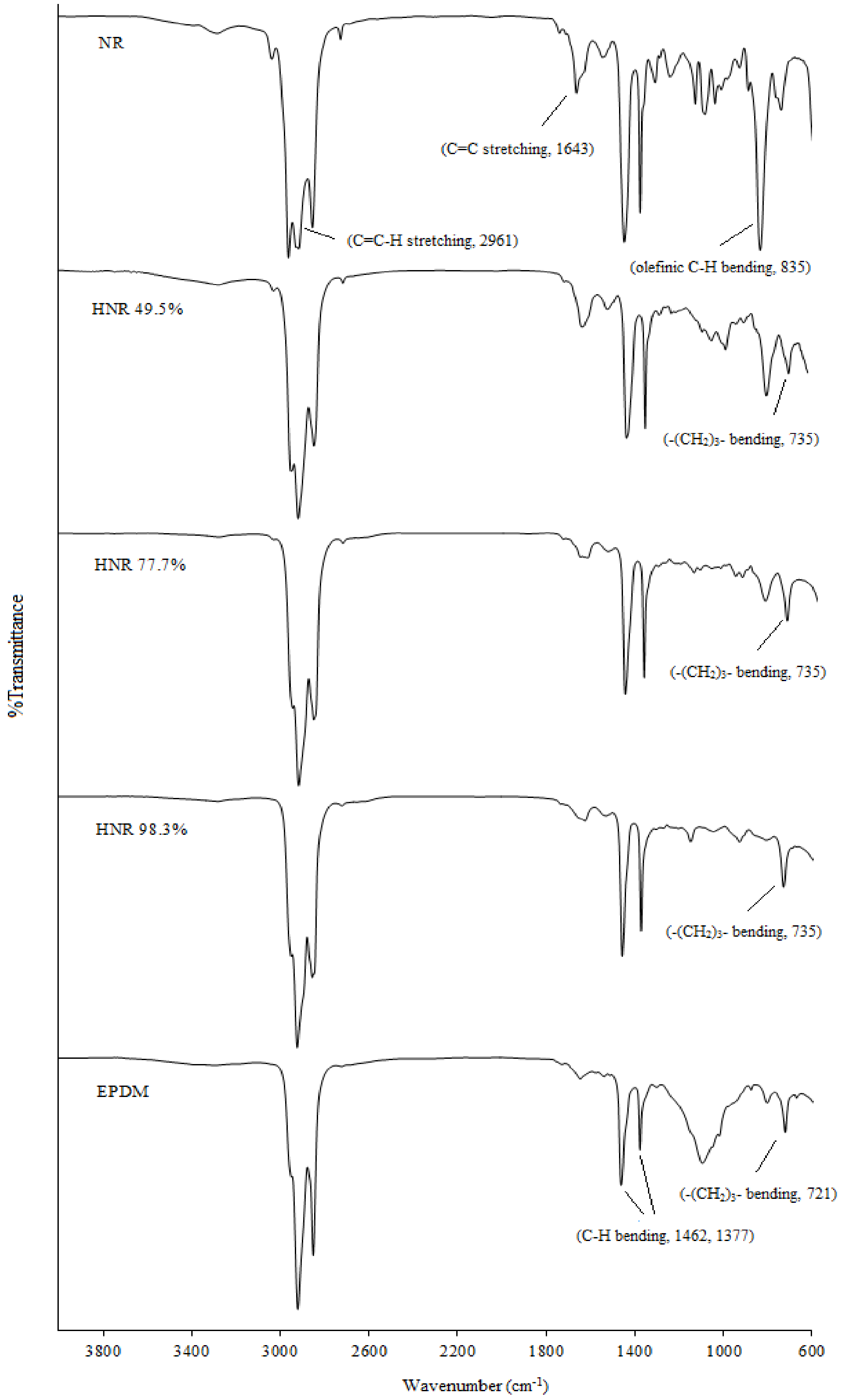
ระดับ	ปริมาณรอยแตก
A-2	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย เริ่มมองเห็นด้วยตาเปล่า
A-3	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร
A-4	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร
A-5	เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มิลลิเมตร
B-2	เกิดรอยแตกจำนวนมาก เริ่มมองเห็นด้วยตาเปล่า
B-3	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร
B-4	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร
B-5	เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มิลลิเมตร
C-2	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน เริ่มมองเห็นด้วยตาเปล่า
C-3	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร
C-4	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตก 1-3 มิลลิเมตร
C-5	เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกมากกว่า 3 มิลลิเมตร

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1. การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางชนิดต่างๆ

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคแอทเทนนูเอตโททัลรีเฟลกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี (Attenuated-fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)

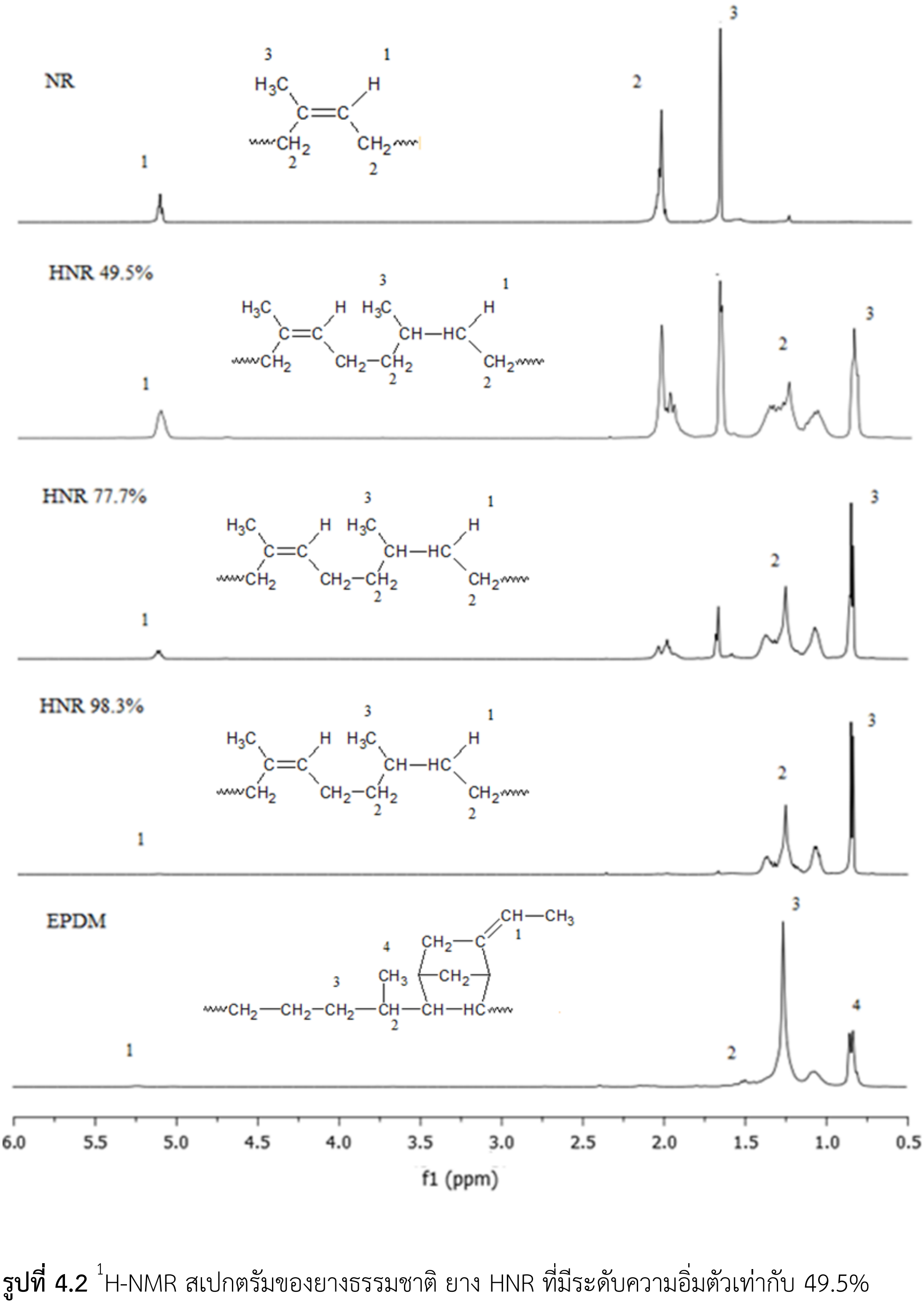
การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) ที่ระดับความอิ่มตัวแตกต่างกัน และยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (ethylene propylene diene monomer, EPDM) โดยเครื่อง ATR-FTIR แสดงดังรูปที่ 4.1 จากสเปกตรัม ATR-FTIR ของยางธรรมชาติ พบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 2,961 (การสั่นแบบยืดของ C-H) 1,643 (การสั่นแบบยืดของ C=C) และ 835 ซม$^{-1}$ (การสั่นแบบงอของ C=C-H) ในขณะที่สเปกตรัม ATR-FTIR ของยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวที่ 49.5% 77.7% และ 98.3% แสดงการดูดกลืนในช่วงเดียวกับยางธรรมชาติ แต่พบสัญญาณการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 1,643 (การสั่นแบบยืดของ C=C) และ 835 ซม$^{-1}$ (การสั่นแบบงอของ C=C-H) มีความเข้มของสัญญาณลดลงตามระดับการอิ่มตัวที่มากขึ้น และพบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 735 ซม$^{-1}$ (การสั่นแบบงอของ (-CH_2)$_3$-) ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่เมทิลที่อิ่มตัว แสดงว่ายาง HNR เป็นยางที่มีปริมาณพันธะคู่ที่ลดลงหรือมีระดับการอิ่มตัวที่สูงขึ้นหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และยังพบอีกว่ายาง HNR มีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับยาง EPDM ซึ่งสเปกตรัมของยาง EPDM พบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 1,462 และ 1,377 ซม$^{-1}$ (การสั่นแบบงอของ C-H) และตำแหน่งที่ 721 ซม$^{-1}$ (การสั่นแบบงอของ (CH_2)$_3$) ซึ่งเป็นตำแหน่งการดูดกลืนเดียวกับยาง HNR ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายาง HNR เป็นยางที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกับยาง EPDM (Santos et al., 2013)



รูปที่ 4.1 ATR-FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM

4.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{1}H-NMR)

การวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR แสดงดังรูปที่ 4.2 จากสเปกตรัม ^{1}H-NMR ของยางธรรมชาติ ประกอบด้วย chemical shift ที่ตำแหน่ง 1.6 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิล (-CH_2-) ที่ตำแหน่ง 2.0 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลีน (-CH_2-) และที่ตำแหน่ง 5.1 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่โอลิฟินิก (olefinic proton) ที่ไม่อิ่มตัว (=C-H) ในขณะที่สเปกตรัมของยาง HNR ประกอบด้วย chemical shift ที่ตำแหน่ง 0.8 ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลที่อิ่มตัว (-CH_3-) และที่ตำแหน่ง 1.2 เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลีนที่อิ่มตัว (-CH_2-) หลังจากนั้นนำข้อมูลสเปกตรัมของยาง HNR ที่เวลาต่างๆกันที่ได้ไปคำนวณหาระดับไฮโดรจิเนชัน โดยคำนวณจากพื้นที่ของสัญญาณตำแหน่งที่ 0.8-2.3 และ 5.1 ppm ตามสมการที่ 3.1 ผลการคำนวณระดับไฮโดรจิเนชันหรือระดับความอิ่มตัวของยาง HNR แสดงดังตารางที่ 4.1 เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของยาง EPDM และยาง HNR พบว่าโครงสร้างของยางธรรมชาติหลังจากผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมีโครงสร้างคล้ายกับยาง EPDM ที่มีสเปกตรัมประกอบด้วย chemical shift ที่ตำแหน่ง 5.2 ppm เป็นสัญญาณของโปรตอนโอลิฟินิกของหมู่เอทิลีนนอร์บอร์นีน (ethylidene norbornene, ENB) และ chemical shift ที่ตำแหน่ง 0.8 และ 1.2 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลที่อิ่มตัว (-CH_3-) และหมู่เมทิลีนที่อิ่มตัว (-CH_2-) ตามลำดับ (Ute et al., 1999) ถึงแม้ว่าโครงสร้างของยาง HNR จะมีสเปกตรัมที่ chemical shift ตำแหน่งเดียวกับยาง EPDM แต่โครงสร้างทางเคมีของยาง HNR มีลักษณะเป็นโคพอลิเมอร์แบบสลับของเอทิลีนโพรพิลีน (alternating ethylene propylene copolymer) (Hinchiranan et al., 2006) ในขณะที่ยาง EPDM มีโครงสร้างแบบสุ่ม (random ethylene propylene copolymer) โดย ENB ที่มีความไม่อิ่มตัวจะอยู่ในตำแหน่งสายโซ่ข้าง (pendent) ของสายโซ่หลักที่มีความอิ่มตัว



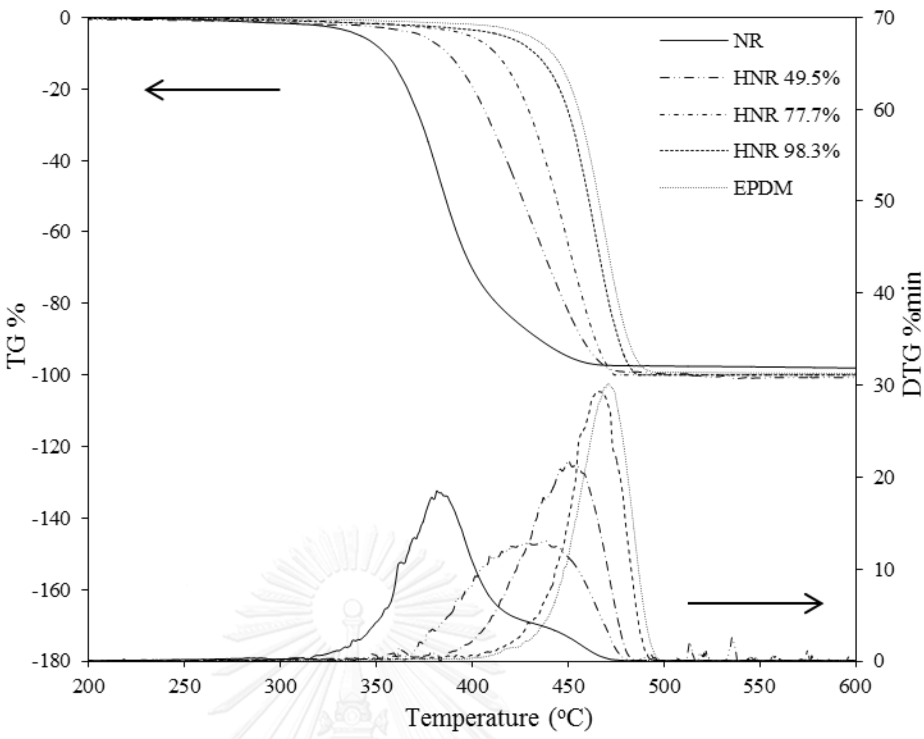
รูปที่ 4.2 [1]H-NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM

ตารางที่ 4.1 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

เวลา (นาที)	ระดับความอิ่มตัว (%)
20	49.5
60	77.7
240	98.3

4.1.3 อุณหภูมิการสลายตัวของยาง

เมื่อนำยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM วิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric analysis, TGA) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่มีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส/นาที ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.2 พบว่ายางธรรมชาติมีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น (initial decomposition temperature, T_{id}) และอุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุด (maximum decomposition temperature, T_{max}) เท่ากับ 353 และ 382 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมแกรมของยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% (HNR 49.5%) 77.7% (HNR 77.7%) และ 98.3% (HNR 98.3%) พบว่ามีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้นเท่ากับ 384 415 และ 437 องศาเซลเซียสตามลำดับ และพบอุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุดเท่ากับ 442 455 และ 466 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุณหภูมิการสลายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อระดับความอิ่มตัวในโครงสร้างเพิ่มขึ้น และพบว่ายาง HNR 98.3% มีอุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้นและอุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุดใกล้เคียงกับยาง EPDM (443 และ 471 องศาเซลเซียสตามลำดับ) ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า ยางธรรมชาติเมื่อผ่านการไฮโดรจิเนชันสามารถเปลี่ยนแปลงพันธะคู่หรือพันธะไพ (carbon-carbon double bonds or π bonds) ซึ่งเป็นพันธะที่ไม่แข็งแรงให้เป็นพันธะเดี่ยวหรือซิกมา (C-H bonds or σ bonds) ที่มีความต้านทานต่อความร้อนและออกซิเดชันได้ดี (Mahittikul et al., 2007, Piya-areetham et al., 2013) ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่ายางธรรมชาติหลังจากผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมีความต้านทานต่อความร้อนได้เทียบเท่ากับยาง EPDM



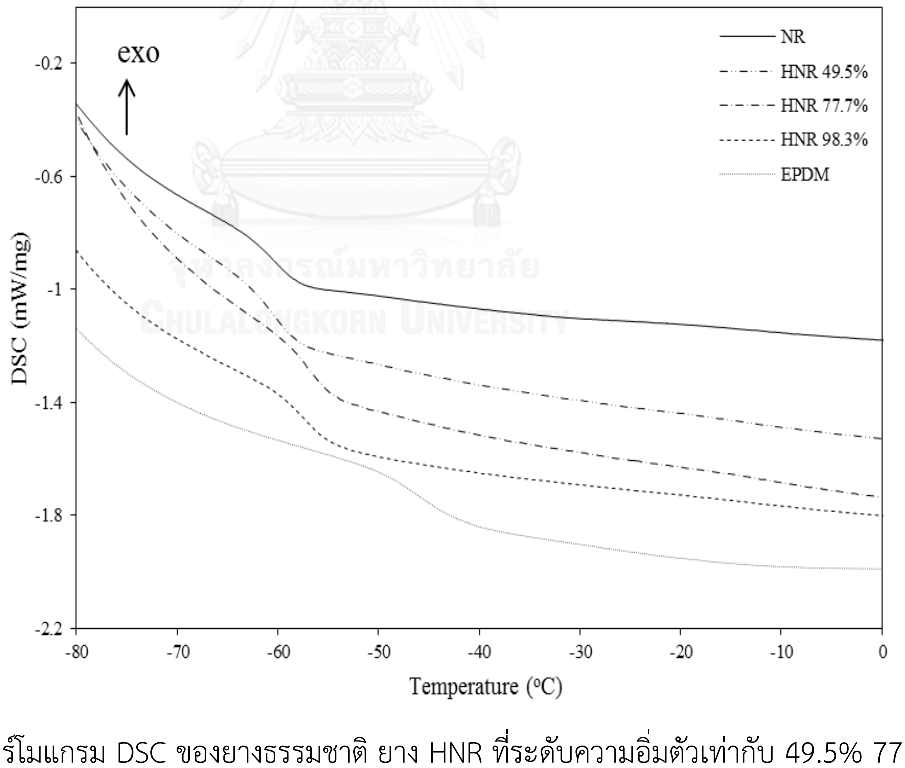
รูปที่ 4.3 เทอร์โมแกรม TGA ของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM

ตารางที่ 4.2 ผลของระดับความอิ่มตัวต่ออุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM

ยาง	ระดับความอิ่มตัว (%)	อุณหภูมิการสลายตัวเริ่มต้น (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิการสลายตัวที่อัตราการสลายตัวสูงสุด (องศาเซลเซียส)
ยางธรรมชาติ	9.42	353	382
HNR	49.5	384	442
	77.7	415	455
	98.3	437	466
EPDM	92.5	443	471

4.1.4 อุณหภูมิคล้ายแก้วของยาง

เมื่อนำยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM ไปวิเคราะห์อุณหภูมิคล้ายแก้วด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอรีเมตรี (differential scanning calorimetry, DSC) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.3 พบว่ายางธรรมชาติมีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) เท่ากับ -60.3 องศาเซลเซียส และพบว่ายางธรรมชาติหลังผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน มีระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 98.3% มีอุณหภูมิคล้ายแก้วเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก -60.3 ไปเป็น -57.0 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่ายาง HNR มีความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ที่ยากกว่ายางธรรมชาติ (flexibility chain) (Lodge and McLeish, 2000) แสดงว่าการเปลี่ยนพันธะคู่ให้เป็นพันธะเดี่ยวโดยผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน ทำให้ยาง HNR มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วเพิ่มขึ้นตามระดับความ



รูปที่ 4.4 เทอร์โมแกรม DSC ของยางธรรมชาติ ยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% และยาง EPDM

ตารางที่ 4.3 ผลของระดับความอิ่มตัวต่ออุณหภูมิคล้ายแก้วของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM

ยาง	ระดับความอิ่มตัว (%)	อุณหภูมิคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)
ยางธรรมชาติ	9.42	-60.3
HNR	49.5	-60.2
	77.7	-58.8
	98.3	-57.0
EPDM	92.5	-45.5

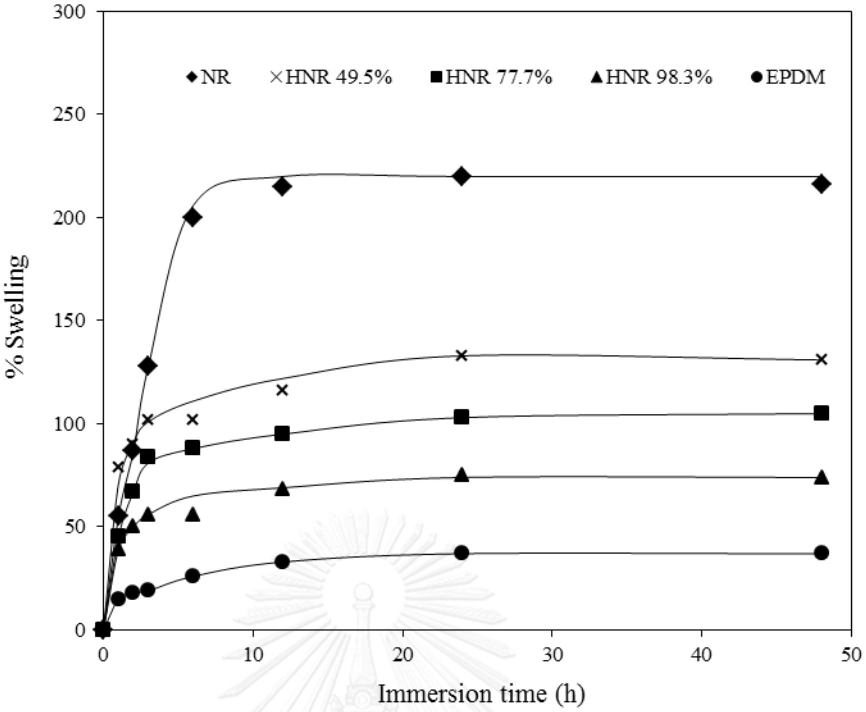
อิ่มตัว (Mahittikul et al., 2007, Piya-areetham et al., 2013) ในขณะที่ยาง EPDM มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงกว่ายางชนิดอื่น คือ มีค่าเท่ากับ -45.5 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่ายาง EPDM มีพันธะระหว่างเอทิลีนกับโพรพิลีนที่แข็งแกร่งยากต่อการเคลื่อนที่

4.2 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยางผ่านกระบวนการโซล-เจล

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจลในยางอิ่มตัว โดยปัจจัยที่คาดว่ามีผลต่อการผลิตอินซิทูซิลิกา คือ ปริมาณและตำแหน่งของพันธะคู่ของคาร์บอนในของโครงสร้างยาง

4.2.1 ผลของโครงสร้างยางต่อการบวมตัวในเตตระเอทอกซีไซเลน

การทดลองนี้ศึกษาผลของโครงสร้างยางต่อการบวมตัว (%swelling) ในเตตระเอทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane, TEOS) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.5 โดยยางแต่ละชนิดรีดเป็นแผ่นขนาดกว้าง 4 มิลลิเมตร ยาว 5 มิลลิเมตร หนา 1.5 มิลลิเมตร แช่ในเตตระเอทอกซีไซเลน เป็นเวลา 1-48 ชั่วโมง โดยยางที่ใช้ในการศึกษามี 2 ประเภท คือ ยางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง คือ ยางธรรมชาติ และยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง



รูปที่ 4.5 ระดับการบวมตัวในเตตระเอทอกซีไซเลนของยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

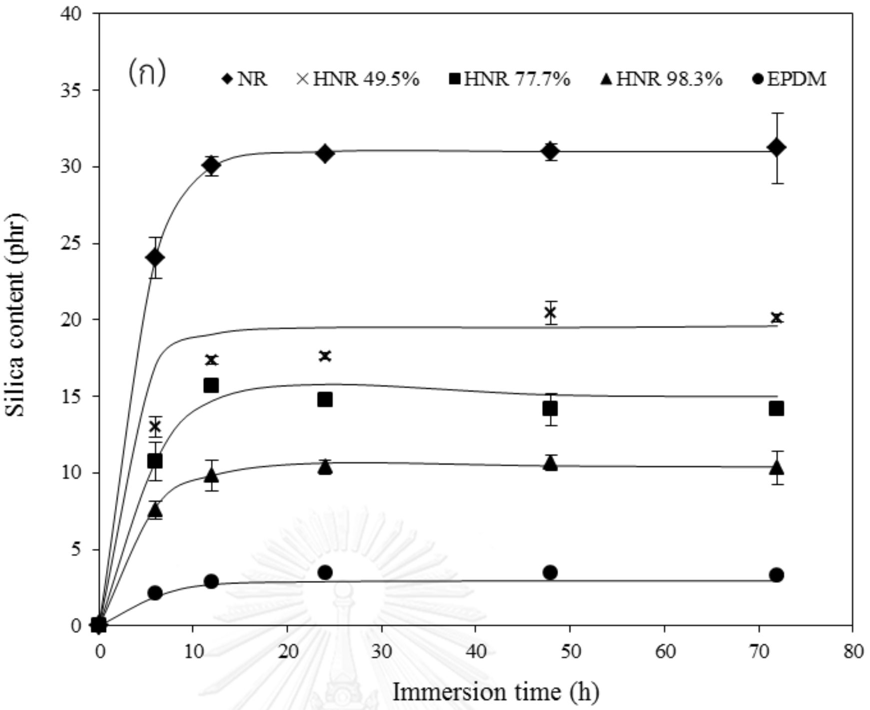
EPDM และยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวต่างกัน คือ 49.5% (HNR 49.5%) 77.7% (HNR 77.7%) และ 98.3% (HNR 98.3%) จากรูปที่ 4.5 ที่เวลา 24 ชั่วโมง พบว่าระดับการบวมตัวของยางธรรมชาติ เท่ากับ 215% ซึ่งมีค่าการบวมตัวสูงกว่ายางอิ่มตัวทั้งสองชนิดมาก นอกจากนี้ยังพบว่าค่าการบวมตัวของยางธรรมชาติถึงจุดสมดุลที่เวลาน้อยกว่ายางอิ่มตัว คือใช้เวลาเพียง 12 ชั่วโมง ขณะที่ยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง EPDM และยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวหรือระดับไฮโดรจิเนชันเท่ากับ 49.5-98.3% พบว่าระดับการบวมตัวของยางถึงจุดสมดุลที่เวลา 24 ชั่วโมง และมีระดับการบวมตัวเท่ากับ 36% และ 78-133% ตามลำดับ เมื่อพิจารณาระดับการบวมตัวในยาง HNR พบว่าเมื่อระดับความอิ่มตัวในโครงสร้างมีมากขึ้นทำให้ระดับการบวมตัวใน TEOS ลดลง โดยทั่วไประดับการบวมตัวของวัสดุขึ้นอยู่กับปริมาตรช่องว่าง (free volume) ความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ (chain flexibility) และความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (cross-link density) (Costantini et al., 2008) ดังนั้นค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของยางแต่ละชนิดมีผลต่อความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ในโครงสร้างยาง ทำให้ยางมีระดับการบวมตัวที่แตกต่างกันใน TEOS ดังนั้นยางธรรมชาติที่มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วต่ำที่สุด จึงมีความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ในโครงสร้างได้ง่ายกว่า

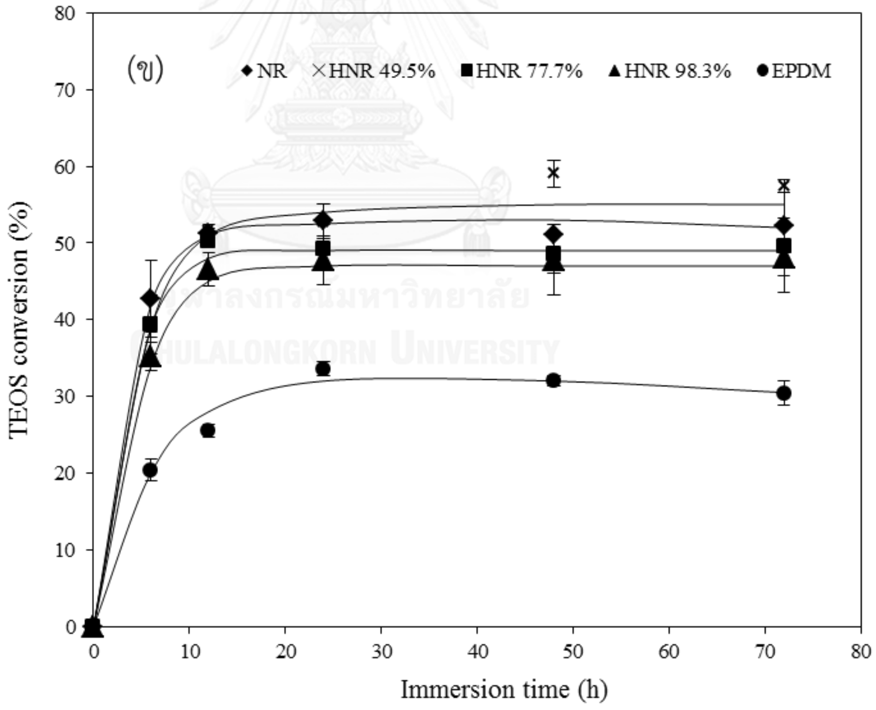
สามารถบวมตัวใน TEOS ได้ดีกว่า (Lodge and McLeish, 2000) ในขณะที่ยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง EPDM มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงที่สุด แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของยาง EPDM เป็นโครงสร้างที่มีความแข็ง (rigid) เคลื่อนไหวยากซึ่งเกิดจากผลของโครงสร้างเอทิลีน-โพรพิลีน (Berechet et al., 2013) มากกว่านั้น ยาง EPDM ยังมีโครงสร้างความเป็นผลึก (Crystallization of polymer) มากกว่ายางชนิดอื่นๆ ซึ่งยาง EPDM ในงานวิจัยนี้มีปริมาณเอทิลีนเท่ากับ 51.5% ที่มีผลต่อความเป็นผลึกในโครงสร้างของยาง EPDM โดยผลจากการคำนวณปริมาณความเป็นผลึก จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เท่ากับ 58% จึงทำให้มีระดับการบวมตัวใน TEOS น้อยที่สุด

4.2.2 ปริมาณการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาและค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS ของยางชนิดต่างๆ

เมื่อยางชนิดต่างๆ เกิดการบวมตัวใน TEOS ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จนถึงจุดสมดุลที่เวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นยางที่เกิดการบวมตัวแล้วจะถูกจุ่มลงในสารละลายนอร์มอลบิวทิลามีนที่ความเข้มข้น 96 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาคอนเดนเซชัน (condensation reaction) เพื่อผลิตอนุภาคอินซิทูซิลิกาขึ้น รูปที่ 4.6ก แสดงปริมาณอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง พบว่าที่เวลา 24 ชั่วโมง การผลิตอินซิทูซิลิกาเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยยางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง คือ ยางธรรมชาติ และยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ EPDM ให้อนุภาคอินซิทูซิลิกาที่มีปริมาณมากที่สุดและปริมาณน้อยที่สุด เท่ากับ 30.8 และ 3.5 ส่วนในเนื้อยาง 100 ส่วน (parts per hundred of rubber, phr) ตามลำดับ สำหรับยาง HNR พบว่าเมื่อยาง HNR มีระดับความอิ่มตัวมากขึ้นจาก 49.5 ถึง 98.3% ส่งผลให้เกิดการผลิตอินซิทูซิลิกาลดลงจาก 17.6 ไปเป็น 10.4 phr ทั้งนี้ปริมาณอินซิทูซิลิกาที่แตกต่างกันนั้นเป็นผลเนื่องมาจากระดับความบวมตัวของยางใน TEOS ที่แตกต่างกัน และเมื่อพิจารณาค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ดังแสดงในรูปที่ 4.6ข พบว่าที่เวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาที่ทำให้เกิดความสมดุลของการเปลี่ยนแปลง TEOS ยางธรรมชาติ มีค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS เท่ากับ 52.9% ในขณะที่ยาง EPDM มีค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS เท่ากับ 33.6% ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากพันธะที่แข็งแรงระหว่างเอทิลีนกับโพรพิลีนทำให้ยาง EPDM เกิดการบวมตัวใน TEOS ได้ต่ำ และเมื่อพิจารณายาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวในช่วง 49.5-98.3% พบว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS ลดลงเล็กน้อยจากยางธรรมชาติ คือ มีการเปลี่ยนแปลงเท่ากับ 47.7-52.7%

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

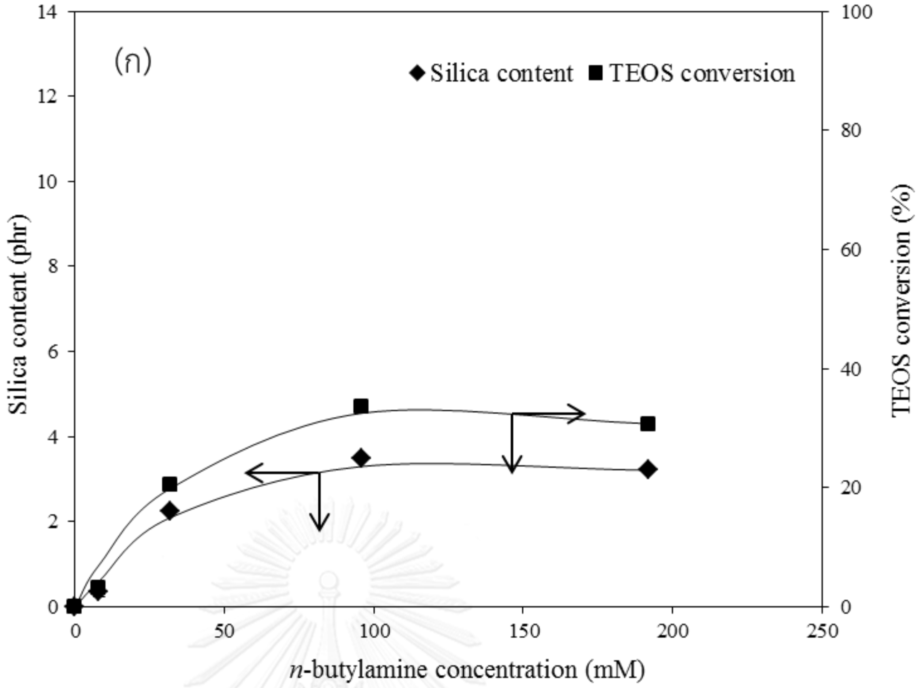


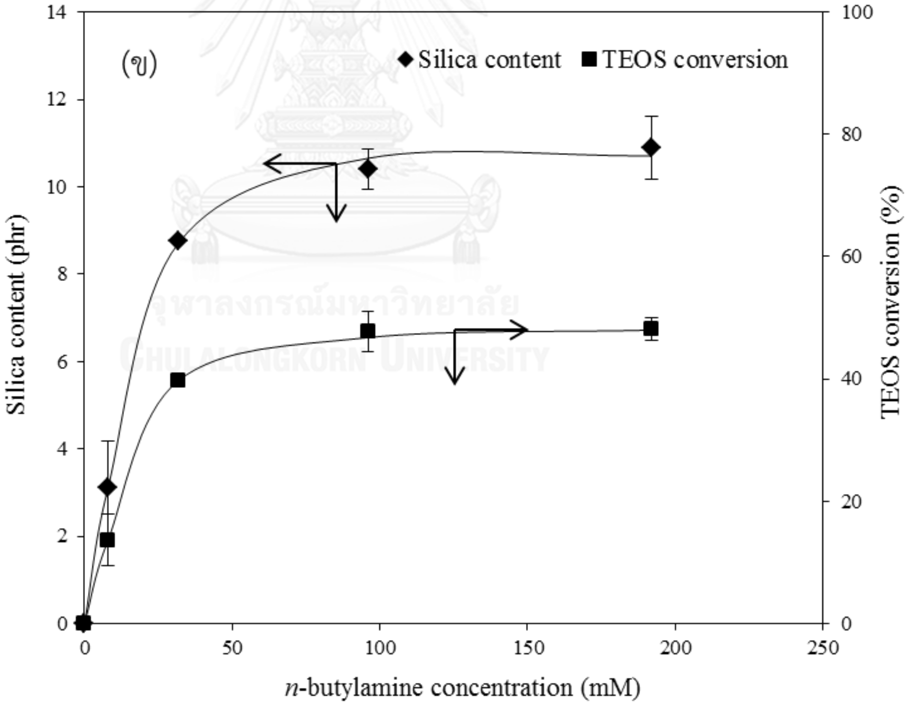


รูปที่ 4.6 (ก) ปริมาณอินซิทูซิลิกา และ (ข) ค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS ของปฏิกิริยาโซล-เจลในยางธรรมชาติ ยาง HNR และยาง EPDM โดยใช้ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน 96 มิลลิโมลาร์ และที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

4.2.3 ผลของความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล

เนื่องจากยางอิ่มตัว EPDM และ HNR มีปริมาณอินซิทูซิลิกาต่ำกว่ายางธรรมชาติมาก ดังนั้นในส่วนนี้จึงศึกษาผลของความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนต่อปริมาณอินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาโซล-เจลของยาง EPDM และยาง HNR 98.3% ภายหลังจากการบวมตัวใน TEOS ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งมีระดับการบวมตัวเท่ากับ 36% และ 78% ตามลำดับ ยางที่ผ่านการบวมตัวแล้วถูกนำมาจุ่มลงในสารละลายนอร์มอลบิวทิลามีนที่มีระดับความเข้มข้นในช่วง 8-192 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานอร์มอลบิวทิลามีนจาก 8 ไปเป็น 192 มิลลิโมลาร์ ทำให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาเพิ่มขึ้นจาก 0.35 เป็น 3.21 phr ในยาง EPDM (รูปที่ 4.7ก) และเพิ่มขึ้นจาก 3.11 เป็น 10.7 phr ในยาง HNR 98.3% (รูปที่ 4.7ข) และส่งผลให้มีค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS เพิ่มขึ้นจาก 3.11 เป็น 30.7% ในยาง EPDM ดังแสดงในรูปที่ 4.7ก และเพิ่มขึ้นจาก 13.7 เป็น 48.2% ในยาง HNR 98.3% ดังแสดงในรูปที่ 4.7ข เนื่องจากนอร์มอลบิวทิลามีนเป็นตัวประสานระหว่างวัฏภาคที่ไม่มีมีขั้ว คือ ยางที่มี TEOS แทรกตัวอยู่ และวัฏภาคที่มีขั้ว คือ น้ำ ตัวประสานนี้สามารถทำให้น้ำสามารถเข้าไปเกิดปฏิกิริยาโซล-เจลกับ TEOS เกิดเป็นอินซิทูซิลิกาได้มากขึ้น (Ikeda et al., 2008) แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า 96 มิลลิโมลาร์ ปริมาณอินซิทูซิลิกาและค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS มีค่าไม่แตกต่างกันมากนักทั้งในยาง EPDM และยาง HNR 98.3% ดังนั้นความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนที่ 96 มิลลิโมลาร์ จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับศึกษาผลของปัจจัยอื่นๆ ต่อการผลิตอินซิทูซิลิกาและค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ต่อไป

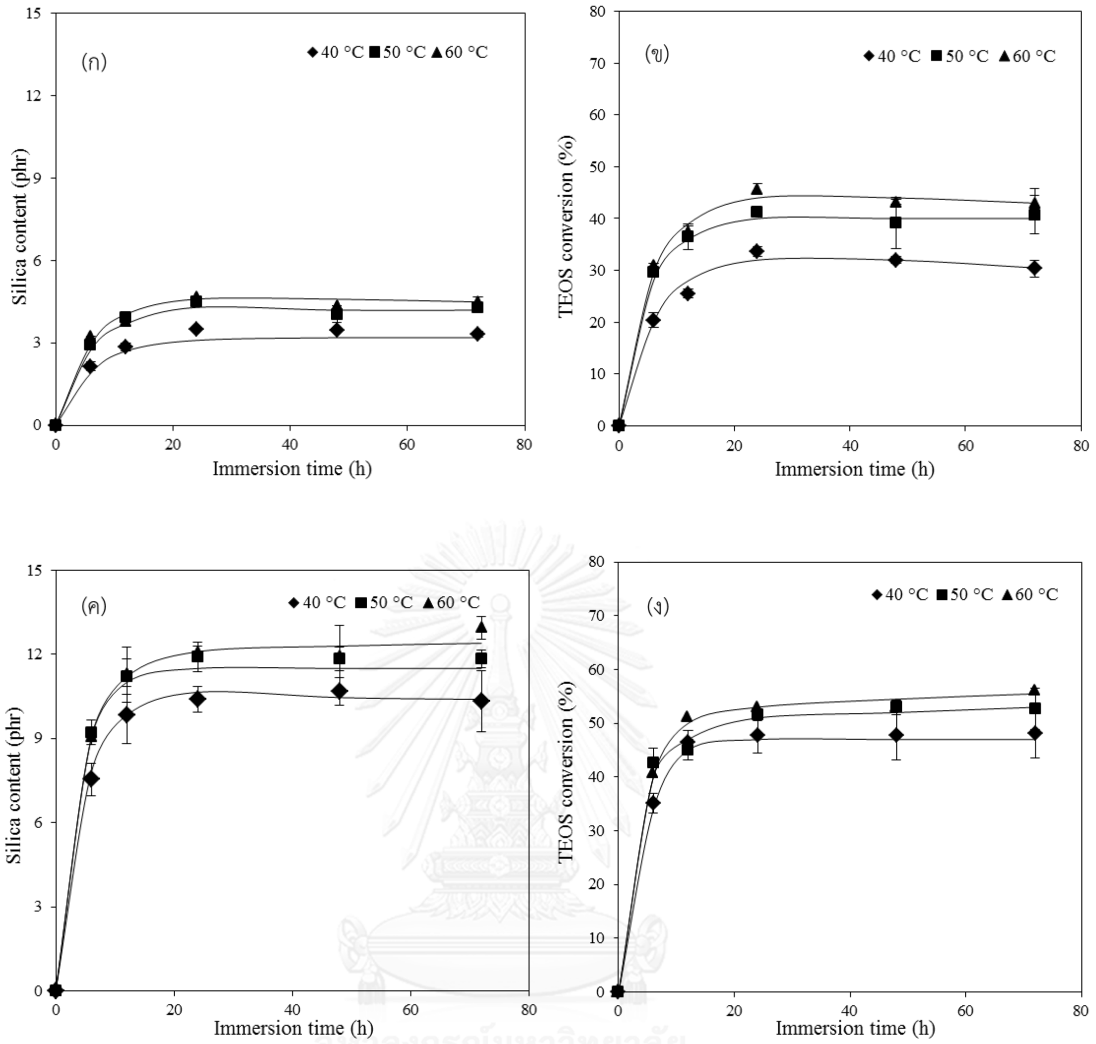




รูปที่ 4.7 ผลของความเข้มข้นนอร์มอลบิวทิลามีนต่อปริมาณอินซิทูซิลิกาและค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ที่เวลา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (ก) ยาง EPDM และ (ข) ยาง HNR 98.3%

4.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจล

การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาโซล-เจลต่อปริมาณอินซิทูซิลิกาแสดงดังรูปที่ 4.8 โดยมีจุดประสงค์เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในยาง EPDM และยาง HNR 98.3% เพื่อให้ได้ปริมาณอินซิทูซิลิกาที่มีค่ามากที่สุด โดยอุณหภูมิที่ทำการศึกษา คือ 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ กำหนดให้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานอร์มอลบิวทิลามีน (*n*-butylamine) เท่ากับ 96 มิลลิโมลาร์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 40 ไปเป็น 60 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ปริมาณ อินซิทูซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยทั้งยาง EPDM และ ยาง HNR 98.3% โดยที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 24 ชั่วโมง ปฏิกิริยาโซล-เจลของยาง EPDM และยาง HNR 98.3% จะเข้าสู่ภาวะสมดุล ทำให้ได้ปริมาณอินซิทูซิลิกา เท่ากับ 4.50 phr และ 11.9 phr ตามลำดับ โดยระยะเวลาหลังจากเวลาที่ 24 ชั่วโมง จะไม่เห็นเกิดการเปลี่ยนของปริมาณอินซิทูซิลิกามากนัก นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความชันของกราฟค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทั้งยาง EPDM และยาง HNR แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจลมีค่ามากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.8ข และ 4.8ง ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) (Watcharakul et al., 2011) อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณอินซิทูซิลิกาที่เกิดขึ้นเริ่มคงที่หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยมีปริมาณอินซิทูซิลิกาของยาง EPDM และยาง HNR 98.3% ต่างกันเพียง 0.13 และ 0.1 phr ตามลำดับ ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในยาง EPDM และยาง HNR 98.3% ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล คือ 50 องศาเซลเซียส



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

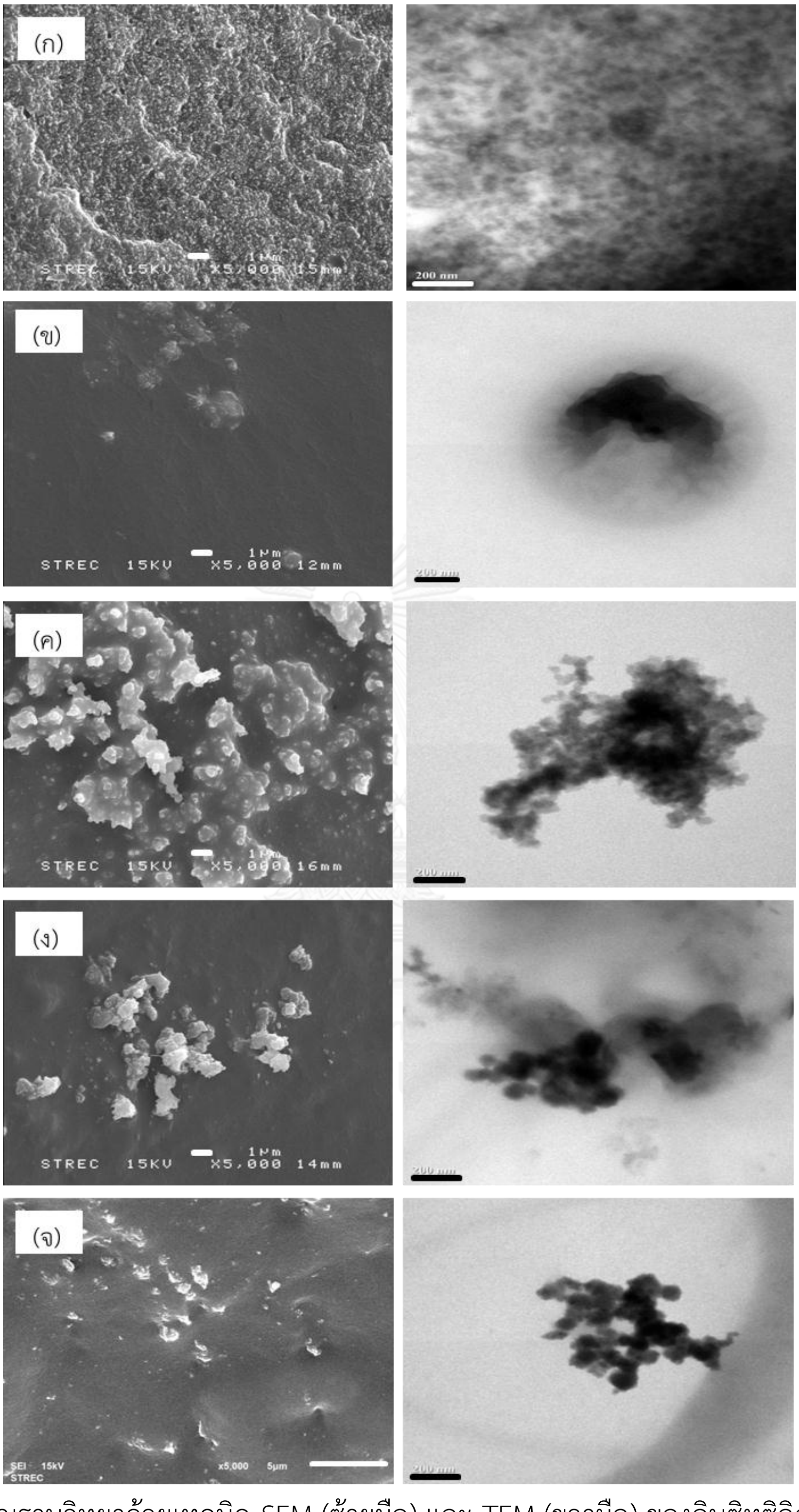
รูปที่ 4.8 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาโซล-เจลในด้าน (ก) ปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง EPDM (ข) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ของยาง EPDM (ค) ปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง HNR 98.3% และ (ง) ค่าการเปลี่ยนแปลงของ TEOS ของยาง HNR 98.3% (ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน = 96 มิลลิโมลาร์)

4.3 สัณฐานวิทยาของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง และปริมาณยางบาวด์

ศึกษาการกระจายตัวและขนาดอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติ ยาง EPDM ยาง HNR 49.5% ยาง HNR 77.7% และยาง HNR 98.3% ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission

electron microscopy, TEM) โดยตัวอย่างยางที่มีอินซิทูซิลิกาเตรียมจากการใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานอร์มอลบิวทิลามีนที่ 96 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติมีการกระจายตัวที่ดีในเนื้อยาง (รูปที่ 4.9ก) โดยอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเกิดการเกาะรวมเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) บางตำแหน่งเท่านั้น แต่เมื่อพิจารณาอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง EPDM แสดงดังรูปที่ 4.9ข พบว่าอนุภาคซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มกันมาก คาดว่าน่าจะเกิดที่ตำแหน่งพันธะคู่ของหมู่ ENB ที่ต่อกับสายโซ่หลักซึ่งเป็นส่วนที่เกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายกว่าตำแหน่งพันธะเอทิลีน-โพรพิลีนในสายโซ่หลักของ EPDM และเมื่อพิจารณาอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง HNR ที่มีระดับความอิ่มตัวต่างๆ กันดังแสดงในรูปที่ 4.9ค-4.9จ พบว่าอนุภาค อินซิทูซิลิกาเกิดการเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนมากกว่ายางที่มีความไม่อิ่มตัว และมีขนาดของอนุภาคอินซิทูซิลิกาประมาณ 36 นาโนเมตร ซึ่งวิเคราะห์จากกล้อง TEM ในรูปทางขวา

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณยางบาวด์ดังแสดงในตารางที่ 4.4 พบว่าปริมาณยางบาวด์ของยาง ธรรมชาติที่มีอินซิทูซิลิกา (30.8 phr) มีค่าเท่ากับ 49.1% แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติมีการกระจายหรืออันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาได้ดี ซึ่งมีความสอดคล้องกับเทคนิค SEM และ TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.9ก ในขณะที่ยาง EPDM ที่มีอินซิทูซิลิกา (3.5 phr) มีปริมาณยางบาวด์เท่ากับ 24.1% เนื่องจากมีปริมาณอินซิทูซิลิกาน้อยในเนื้อยาง และมีอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาไม่ดีดังแสดงในรูปที่ 4.9ข แต่เมื่อพิจารณายาง HNR พบว่าเมื่อยาง HNR มีระดับความอิ่มตัวที่มากขึ้นจาก 49.5% ไปเป็น 98.3% พบว่ามีปริมาณซิลิกาลดลงเล็กน้อยจาก 17.6 ไปเป็น 10.8 phr ตามลำดับ แต่ทำให้มีปริมาณยางบาวด์เพิ่มขึ้นจาก 58.2% ไปเป็น 82.5% ตามลำดับ ซึ่งมีปริมาณที่สูงกว่ายางธรรมชาติ อันเนื่องมาจากการมีพันธะคู่ที่ลดลงทำให้สายโซ่มีการเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น ซึ่งทำให้อนุภาคอินซิทูซิลิกาเกิดการเกาะกลุ่มที่ตำแหน่งของพันธะคู่ และทำให้ปริมาณเนื้อยาง HNR ที่ตำแหน่งพันธะคู่ถูกจับอยู่ในกลุ่มของอนุภาคอินซิทูซิลิกาดังแสดงในรูปที่ 4.9ค–4.9จ จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างยางที่มีพันธะคู่จำนวนมากมีความสามารถต่อการดูดซับ TEOS ได้ดีกว่ายางที่มีพันธะเดี่ยว ทำให้เกิดการผลิตอินซิทูซิลิกาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้มากกว่าตำแหน่งที่เป็นพันธะเดี่ยว รูปจำลองแสดงกลไกการเกิดอินซิทูซิลิกาในยางธรรมชาติสามารถแสดงได้ในรูปที่ 4.10ก ขณะที่ยาง EPDM และยาง HNR คาดว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกาจะเกิดในตำแหน่งพันธะคู่ในโครงสร้างของยางที่ตำแหน่งสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักดังแสดงในรูปที่ 4.10ข และ 4.10ค ตามลำดับ



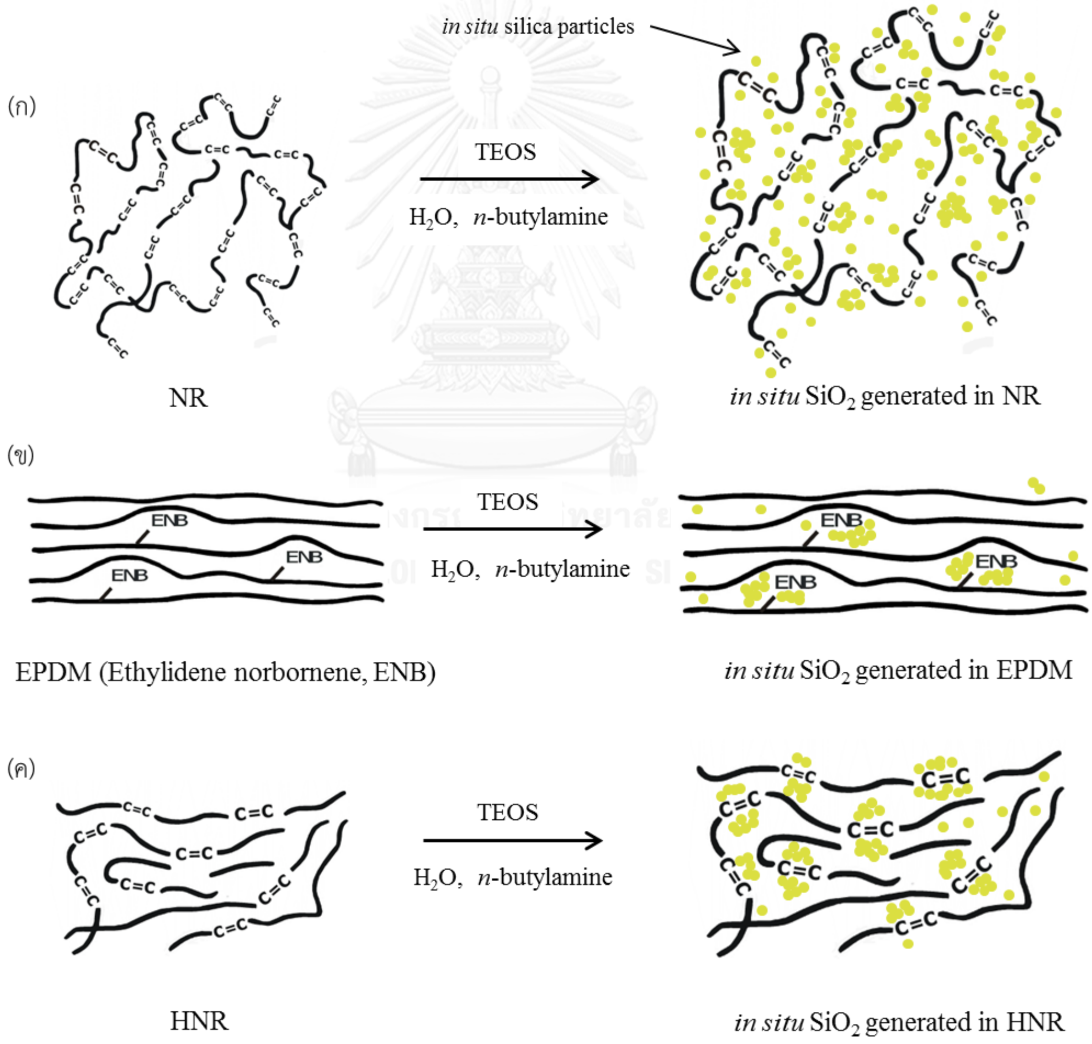
รูปที่ 4.9 สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM (ซ้ายมือ) และ TEM (ขวามือ) ของอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง โดยใช้ความเข้มข้นของนอร์มอล์บิวทลามีน 96 มิลลิโมลาร์ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง: (ก) ยางธรรมชาติ (30.8 phr) (ข) EPDM (3.5 phr) (ค) HNR 49.5% (17.6 phr) (ง) HNR 77.7% (14.8 phr) และ (จ) HNR 98.3% (10.4 phr)

ตารางที่ 4.4 ปริมาณยางบาวด์ของยางต่างๆ ที่มีอินซิทูซิลิกา

ยาง	ระดับการอิ่มตัว (%)	ปริมาณซิลิกา[*] (phr)	ค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS	ปริมาณยางบาวด์ (%)
NR	9.42	30.8	52.9	49.1 (2.36)[**]
HNR	49.5	17.6	52.7	58.2 (12.0)
	77.7	14.8	49.3	78.1 (2.04)
	98.3	10.4	47.7	82.5 (4.29)
EPDM	92.5	3.50	33.6	24.4 (4.11)

[*] ที่ความเข้มข้นนอร์มอลบิวทิลามีน 96 มิลลิโมลาร์ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

[**] ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน



รูปที่ 4.10 แบบจำลองการเกิดอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางของ (ก) ยางธรรมชาติ (ข) ยาง EPDM (ค) ยาง HNR 77.7%

4.4 ลักษณะการคงรูปของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางอิ่มตัวที่มีอินซิทูซิลิกา

ลักษณะการคงรูปของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาและเติมซิลิกาเกรดการค้า แสดงในตารางที่ 4.5 ประกอบด้วย ค่าแรงบิดต่ำสุด (minimum torque, M_L) แรงบิดสูงสุด (maximum torque, M_H) เวลาที่เริ่มเกิดการคงรูป (scorch time, ts_2) และเวลาที่ยางเกิดการคงรูป (cure time, tc_{90}) พบว่ายางผสม EPDM/NR มีค่าแรงบิดต่ำสุด และค่าแรงบิดสูงสุดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยาง EPDM ในยางผสม ในขณะที่ยางผสม HNR/NR มีค่าแรงบิดต่ำสุด และแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยาง HNR ในยางผสม นอกจากนี้พบว่าค่าแรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุดของยางธรรมชาติ (0.13 และ 5.77 เดซินิวตันเมตร ตามลำดับ) มีค่าสูงกว่ายางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วนยางผสม 40/60 โดยน้ำหนัก (0.12 และ 4.63 เดซินิวตันเมตร ตามลำดับ) และมีค่าต่ำกว่ายางผสม HNR/NR (0.16 และ 7.75 เดซินิวตันเมตร) ที่อัตราส่วนยางผสม 40/60 โดยน้ำหนัก และเมื่อพิจารณาเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางคงรูป พบว่าการเพิ่มปริมาณยาง EPDM ในยางผสมทำให้เวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางคงรูปนานขึ้น โดย EPDM/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก มีเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป 6.33 นาที และเวลาที่ยางคงรูป 9.49 นาที ซึ่งใช้เวลานานกว่ายางธรรมชาติ (เวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป = 5.45 นาที และเวลาที่ยางคงรูป = 9.49 นาที) เนื่องมาจากโครงสร้าง ENB ในยาง EPDM มีความว่องไวต่อการวัลคาไนเซชันต่ำ (Ghosh et al., 2001, Arayapranee and Rempel, 2007, Hinchiranan et al., 2009) แต่พบว่ายางผสม HNR/NR มีเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางคงรูปที่สั้นกว่ายางธรรมชาติ แสดงว่ายาง HNR มีอัตราความว่องไวต่อการวัลคาไนเซชันสูงกว่ายาง EPDM เนื่องจากในโครงสร้างของยาง HNR มีพันธะคู่ในสายโซ่หลักส่งผลให้เกิดอัตราความว่องไวต่อการวัลคาไนเซชันที่สูงกว่าพันธะคู่ของ EPDM ที่อยู่ทางด้านข้างของสายโซ่หลัก (Hinchiranan et al., 2009)

สำหรับลักษณะการคงรูปของยางผสมที่เสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกา และซิลิกาเกรดการค้า พบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีค่าแรงบิดต่ำสุดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และค่าแรงบิดสูงสุดลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ In-EPDM ในยางผสม เนื่องจากความไม่เข้ากันของยาง In-EPDM กับ ยางธรรมชาติ ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ได้ไม่ดี ในขณะที่ยางผสม In-HNR/NR มีค่าแรงบิดต่ำสุดและแรงบิดสูงสุดเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ In-HNR ในยางผสม เนื่องจากปริมาณอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง HNR มีปริมาณมากขึ้น จึงทำให้ยางผสม In-HNR/NR มีความแข็งมากขึ้น.(Hinchiranan et al., 2009) นอกจากนี้ พบว่าค่าแรงบิดต่ำสุดและค่าแรงบิดสูงสุดของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก มีค่าสูงกว่ายางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ตามลำดับ ที่อัตราส่วน

ตารางที่ 4.5 สมบัติการคงรูปของยางธรรมชาติ และยางผสมที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกา

ตัวอย่าง	อัตราส่วนยางผสมโดยน้ำหนัก	ปริมาณซิลิกา (phr)	M_L (dNm)	M_H (dNm)	M_H-M_L (dNm)	ts_2 (min)	tc_{90} (min)
NR	-	-	0.13	5.77	5.64	5.45	8.72
EPDM/NR	10/90	-	0.16	5.44	3.84	5.09	7.87
	20/80	-	0.14	5.07	4.93	5.60	8.60
	30/70	-	0.12	4.89	4.77	5.80	9.00
	40/60	-	0.12	4.63	4.51	6.33	9.49
HNR[a]/NR	10/90	-	0.06	4.42	4.36	4.53	7.09
	20/80	-	0.06	4.56	4.50	4.25	7.01
	30/70	-	0.10	6.28	6.18	3.45	8.10
	40/60	-	0.14	6.86	6.72	3.31	8.50
In-EPDM[b]/NR	10/90	0.5	0.12	5.34	5.22	4.78	7.92
	20/80	1.0	0.12	5.15	5.03	4.51	8.44
	3070	1.5	0.12	4.94	4.82	4.23	7.39
	40/60	2.0	0.15	4.96	4.81	4.08	7.00
In-HNR[c]/NR	10/90	1.4	0.09	4.98	4.89	3.36	6.66
	20/80	2.6	0.14	5.64	5.50	2.68	5.67
	30/70	4.0	0.22	6.57	6.35	2.31	5.56
	40/60	5.2	0.30	7.05	6.75	1.91	5.29
Si-EPDM/NR[d]	40/60	2.0	0.10	4.59	4.49	5.44	8.88
Si-HNR/NR[e]	40/60	5.2	0.16	6.83	6.67	3.99	8.39

[a]ยาง HNR 98.3%

[b]ยาง EPDM ที่มีอินซิทูซิลิกา

[c]ยาง HNR ที่มีอินซิทูซิลิกา

[d]ยางผสมของ EPDM/NR ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า

[e]ยางผสมของ HNR/NR ที่เติมซิลิกาเกรดการค้า

40/60 โดยน้ำหนัก โดยยางผสม In-EPDM/NR มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจาก 0.12 ไปเป็น 0.15 เดซินิวตันเมตร และจาก 4.63 ไปเป็น 4.96 เดซินิวตันเมตร ตามลำดับ และยางผสม In-HNR/NR มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.14 ไปเป็น 0.30 เดซินิวตันเมตร และจาก 6.86 ไปเป็น 7.05 เดซินิวตันเมตร ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง EPDM และ HNR มีน้อยมาก (2.0 และ 5.2 phr ตามลำดับ) และการมีอนุภาคอินซิทูซิลิกาเป็นการเพิ่มวัฏภาคที่เป็นของแข็งลงในยาง ทำให้โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น (Ahmed et al., 2013)

เมื่อเปรียบเทียบเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางเกิดการคงรูปของยาง พบว่ายางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR มีเวลาที่สั้นกว่ายางธรรมชาติที่ทุกอัตราส่วนยางผสม นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณยาง In-EPDM และ In-HNR ในยางผสมเพิ่มขึ้นจาก 0/100 ถึง 40/60 โดยน้ำหนัก พบว่าเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางเกิดการคงรูปมีเวลาที่สั้นลง ทั้งนี้เนื่องมาจากสายโซ่ของยางไปปิดกันพื้นผิวของอินซิทูซิลิกาทำให้ลดบทบาทของหมู่ไซลานอลที่พื้นผิวของซิลิกา ทำให้ยางที่มีอินซิทูซิลิกามีความว่องไวต่อการวัลคาไนเซชันได้ดี (Yin et al., 2013) และเมื่อเปรียบเทียบเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางคงรูปของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR กับการเติมด้วยซิลิกาเกรดการค้าที่ปริมาณซิลิกา (Si-EPDM/NR) และ (Si-HNR/NR) เท่ากัน พบว่ายางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ใช้เวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป และเวลาที่ยางคงรูป (4.08 และ 7.00 นาที ตามลำดับ ของยางผสม In-EPDM/NR) และ (1.91 และ 5.29 นาที ตามลำดับ ของยางผสม In-HNR/NR) น้อยกว่ายางผสม Si-EPDM/NR และ Si-HNR/NR ซึ่งใช้เวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางเกิดการคงรูปที่ 5.44 และ 8.88 นาที ตามลำดับ ของยางผสม Si-EPDM/NR และที่ยางผสม In-HNR/NR ใช้เวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป 3.99 และ 8.39 นาที ตามลำดับ เนื่องจากพื้นผิวของอินซิทูซิลิกามีปริมาณหมู่ไซลานอลน้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า (Chaichua et al., 2009) นอกจากนี้ Murakami และคณะ (Murakami et al., 2003) ศึกษาพื้นผิวของอินซิทูซิลิกากับซิลิกาเกรดการค้าโดยเทคนิค Atomic Force Microscope (AFM) พบว่าพื้นผิวของอินซิทูซิลิกามีปริมาณหมู่ไซลานอลน้อยกว่าซิลิกาเกรดการค้า จึงทำให้ใช้เวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและเวลาที่ยางคงรูปสั้นกว่าการใช้ซิลิกาเกรดการค้า

4.5 สมบัติเชิงกลและการกระจายตัวของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR

ศึกษาผลของอินซิทูซิลิกาที่อยู่ในยาง EPDM และ HNR 98.3% ต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสม In-EPDM/NR และยางผสม In-HNR/NR โดย In-EPDM และ In-HNR เตรียมจากปฏิกิริยาโซล-เจลของ TEOS ของยาง EPDM และ HNR 98.3% โดยใช้นอร์มอลบิวทิลามีนเข้มข้น 96 มิลลิโมลาร์ ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาเท่ากับ 4.5 phr และ 11.9 phr จากนั้นนำไปผสมกับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนต่างๆ ศึกษาสมบัติเชิงกลของยางผสมในด้านความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุด (tensile strength) ระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) และค่าความแข็ง (hardness) แสดงดังในตารางที่ 4.6 และ 4.7

ในกรณีที่ไม่มีสารเสริมแรงและก่อนบ่มเร่งด้วยความร้อน ความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติมีค่าสูงกว่ายางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ที่ทุกอัตราส่วน นอกจากนี้เมื่อพิจารณายางผสม EPDM/NR พบว่า มีความต้านทานต่อแรงดึงลดลงจาก 24.6 ไปเป็น 12.9 เมกะพาสคัล (MPa) เมื่อปริมาณยาง EPDM ในยางผสมเพิ่มขึ้นจาก 0/100 ถึง 40/60 โดยน้ำหนัก และเมื่อพิจารณาระยะยืด ณ จุดขาด พบว่ายางธรรมชาติมีค่าสูงกว่ายางผสม EPDM/NR ที่ทุกอัตราส่วนเล็กน้อย ดังแสดงในตารางที่ 4.6 ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการไม่เข้ากันของยางทั้งสองชนิด เพราะระดับความอิ่มตัวในโครงสร้างที่ไม่เท่ากันระหว่างยางธรรมชาติกับยาง EPDM (Arayapranee and Rempel, 2007) เมื่อพิจารณายางผสม HNR/NR พบว่า มีความต้านทานต่อแรงดึงลดลงจาก 24.6 ไปเป็น 12.9 เมกะพาสคัล และระยะยืด ณ จุดขาด พบว่ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณยาง HNR ในยางผสมเพิ่มขึ้นจาก 10/90 ถึง 40/60 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาค่าความแข็งของยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ที่ผ่านการวัลคาไนเซชันในตารางที่ 4.6 และ 4.7 พบว่าค่าความแข็งของยางผสมมีค่ามากขึ้นจาก 42 ไปเป็น 50 เมื่อเพิ่มปริมาณยาง EPDM เพิ่มขึ้น และมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 42 ไปเป็น 51.3 เมื่อเพิ่มปริมาณยาง HNR เพิ่มขึ้น ในยางผสมจาก 0/100 ไปถึง 40/60 โดยน้ำหนัก เนื่องจากยาง EPDM และ HNR มีอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงกว่ายางธรรมชาติ ทำให้โครงสร้างมีความยืดหยุ่นน้อยกว่า (Hinchiranan et al., 2009) ทำให้ยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR มีความแข็งสูงกว่ายางธรรมชาติ เมื่อพิจารณายางผสม In-EPDM/NR และยางผสม In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 10/90 20/80 30/70 และ 40/60 โดยน้ำหนัก พบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีปริมาณอินซิทูซิลิกาเท่ากับ 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 phr และพบว่ายางผสม In-HNR/NR มีปริมาณอินซิทูซิลิกาเท่ากับ 1.4

ตารางที่ 4.6 ผลของยาง EPDM ที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่ง

ตัวอย่าง	อัตราส่วนยางผสมโดยน้ำหนัก	ปริมาณซิลิกา (phr)*	ความต้านทานต่อแรงดึง (MPa)		ระยะยืด ณ จุดขาด (%)		ความแข็ง (Shore A)	
			ก่อนการบ่มเร่ง	%การคงตัวหลังบ่มเร่ง***	ก่อนการบ่มเร่ง	%การคงตัวหลังบ่มเร่ง	ก่อนการบ่มเร่ง	%การคงตัวหลังบ่มเร่ง
NR	0/100	-	24.6 (0.23)**	7.29	692 (14)	42.6	42.0 (1.00)	85.7
EPDM/NR	10/90	-	19.4 (1.53)	10.3	648 (16)	52.0	45.0 (1.00)	87.4
	20/80	-	17.2 (0.42)	11.5	629 (16)	49.6	47.0 (0.00)	90.1
	30/70	-	13.6 (0.26)	13.9	610 (30)	48.3	49.0 (1.00)	92.5
	40/60	-	12.9 (0.69)	25.3	630 (2.0)	55.3	50.0 (1.00)	92.7
In-EPDM/NR	10/90	0.5	20.8 (1.56)	11.1	607 (47)	52.1	45.0 (1.00)	88.9
	20/80	1.0	19.2 (0.54)	11.1	597 (26)	52.0	48.7 (1.15)	89.7
	30/70	1.5	16.9 (0.41)	24.9	603 (23)	65.0	49.0 (1.73)	93.9
	40/60	2.0	14.0 (0.39)	38.2	611 (37)	68.0	51.0 (2.00)	92.8
Si-EPDM/NR	40/60	2.0	11.9 (0.24)	33.9	586 (79)	58.4	52.0 (1.73)	86.5

*ยาง EPDM 10 กรัม สังเคราะห์อินซิทูซิลิกาได้ 0.5 กรัม

** ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

*** %การคงตัวหลังบ่มเร่ง = (สมบัติหลังบ่มเร่ง / สมบัติก่อนบ่มเร่ง) x 100

ตารางที่ 4.7 ผลของยาง HNR ที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่ม

ตัวอย่าง	อัตราส่วนยางผสมโดยน้ำหนัก	ปริมาณซิลิกา (phr)*	ความต้านทานต่อแรงดึง (MPa)		ระยะยืด ณ จุดขาด (%)		ความแข็ง (Shore A)	
			ก่อนการบ่มเร่ง	%การคงตัวหลังบ่มเร่ง***	ก่อนการบ่มเร่ง	%การคงตัวหลังบ่มเร่ง	ก่อนการบ่มเร่ง	%การคงตัวหลังบ่มเร่ง
NR	0/100	-	24.6 (0.23)**	7.29	692 (14)	42.6	42.0 (1.00)	85.7
HNR/NR	10/90	-	20.4 (1.19)	5.15	782 (52)	28.2	42.3 (1.15)	83.5
	20/80	-	19.9 (0.39)	5.38	625 (22)	30.0	45.7 (1.26)	86.9
	30/70	-	17.5 (1.44)	7.14	619 (64)	28.3	48.8 (1.60)	87.7
	40/60	-	12.9 (1.31)	11.9	718 (35)	22.9	51.3 (1.53)	92.9
In-HNR/NR	10/90	1.4	24.9 (1.02)	3.92	758 (77)	29.9	42.8 (0.76)	86.8
	20/80	2.6	21.9 (0.23)	6.90	701 (58)	24.7	47.0 (0.87)	89.4
	30/70	4.0	18.0 (0.50)	9.23	675 (81)	22.9	48.3 (1.15)	91.0
	40/60	5.2	13.9 (0.33)	17.8	634 (35)	36.3	51.8 (1.26)	93.9
Si-HNR/NR	40/60	5.2	13.1 (0.34)	14.6	616 (47)	25.2	52.7 (0.58)	92.4

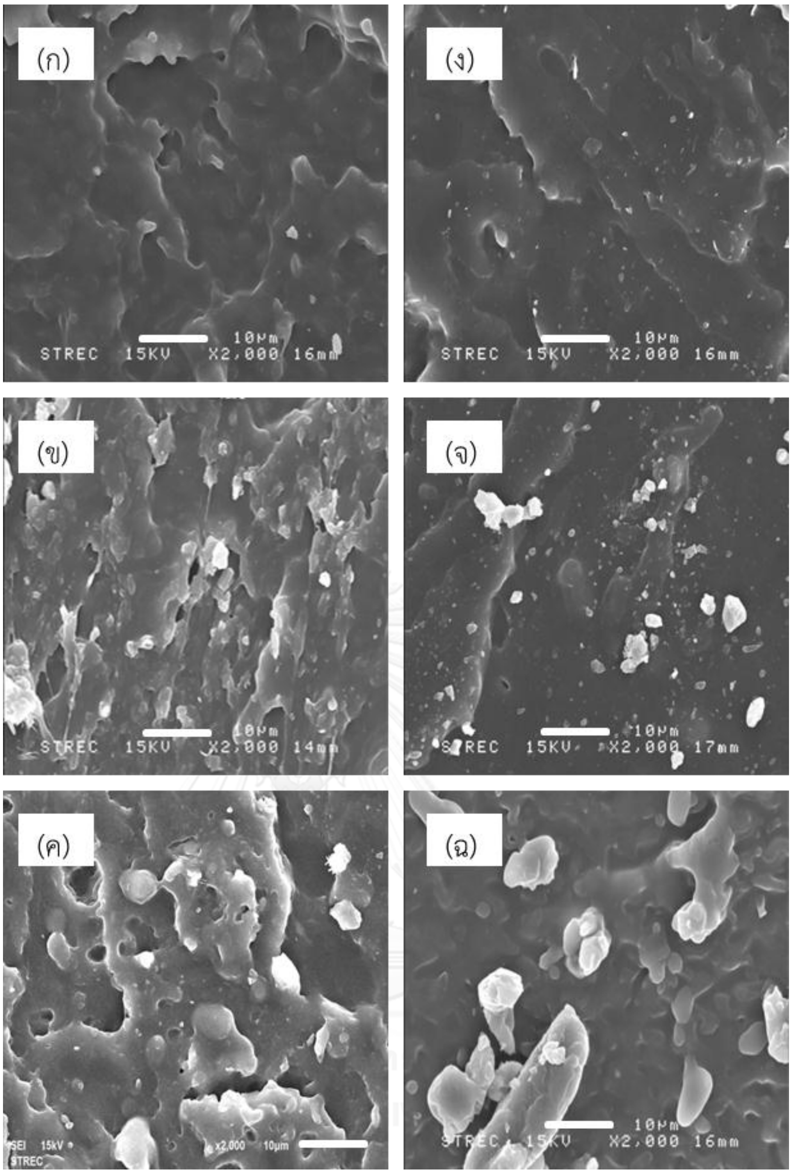
*ยาง HNR 10 กรัม สังเคราะห์อินซิทูซิลิกาได้ 1.2 กรัม

** ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

*** %การคงตัวหลังบ่มเร่ง = (สมบัติหลังบ่มเร่ง / สมบัติก่อนบ่มเร่ง) x 100

2.6 4.0 และ 5.2 phr เมื่อเปรียบเทียบที่อัตราส่วนเท่ากัน พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 10/90 โดยน้ำหนัก มีค่า 20.8 และ 24.9 เมกะพาสคัล ตามลำดับ ซึ่งมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางผสม EPDM/NR (19.4 เมกะพาสคัล) และ HNR/NR (20.4 เมกะพาสคัล) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าระยะยืด ณ จุดขาดของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR มีค่า 607% และ 758% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำกว่ายางผสมที่ไม่มีอินอินซิทูซิลิกา (648% และ 782% สำหรับยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ตามลำดับ) เนื่องจากการเติมซิลิกาเป็นการเพิ่มวัฏภาคที่เป็นของแข็งลงในยางซึ่งไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของยาง ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น และมีความยืดหยุ่นลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 10/90 20/80 30/70 และ 40/60 โดยน้ำหนัก มีค่าลดลง โดยยางผสม In-EPDM/NR มีค่าเท่ากับ 20.8 19.2 16.9 และ 14.0 เมกะพาสคัล ตามลำดับ และโดยยางผสม In-HNR/NR มีค่าเท่ากับ 24.9 21.9 18.0 และ 13.9 เมกะพาสคัล ตามลำดับ ดังแสดงตารางที่ 4.6 และ 4.7 ซึ่งเกิดจากความไม่เข้ากันระหว่าง In-EPDM หรือ In-HNR กับ ยางธรรมชาติ ส่งผลให้มีปริมาณการเชื่อมขวาง (crosslink) ในยางผสมที่ต่ำลง อย่างไรก็ตามยังมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางผสม EPDM/NR และ HNR/NR เล็กน้อย

เมื่อเปรียบเทียบยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนักกับยางผสม Si-EPDM/NR และ Si-HNR/NR ที่เสริมแรงด้วยซิลิกาเกรดการค้าโดยใช้อัตราส่วนยางกับปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน พบว่ายางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดมากกว่ายางผสม Si-EPDM/NR และ Si-HNR/NR เล็กน้อยตามลำดับ เมื่อพิจารณาสัณฐานวิทยาดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกากระจายตัวในยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR (รูปที่ 4.12ข และ 4.12จ ตามลำดับ) ได้ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า (รูปที่ 4.12ค และ 4.12ฉ ตามลำดับ) ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกาเกรดการค้าเกิดการเกาะเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดของอนุภาคอินซิทูซิลิกามีขนาดเล็กกว่าและมีอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาในยางผสมดีกว่า (Ikeda et al., 2008) ส่งผลให้ยางผสมที่มีอินซิทูซิลิกามีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางผสมที่เติมซิลิกาเกรดการค้า ขณะที่ค่าความแข็งของยางผสมที่มีอินซิทูซิลิกามีค่าใกล้เคียงกับยางผสมที่เติมซิลิกาเกรดการค้า



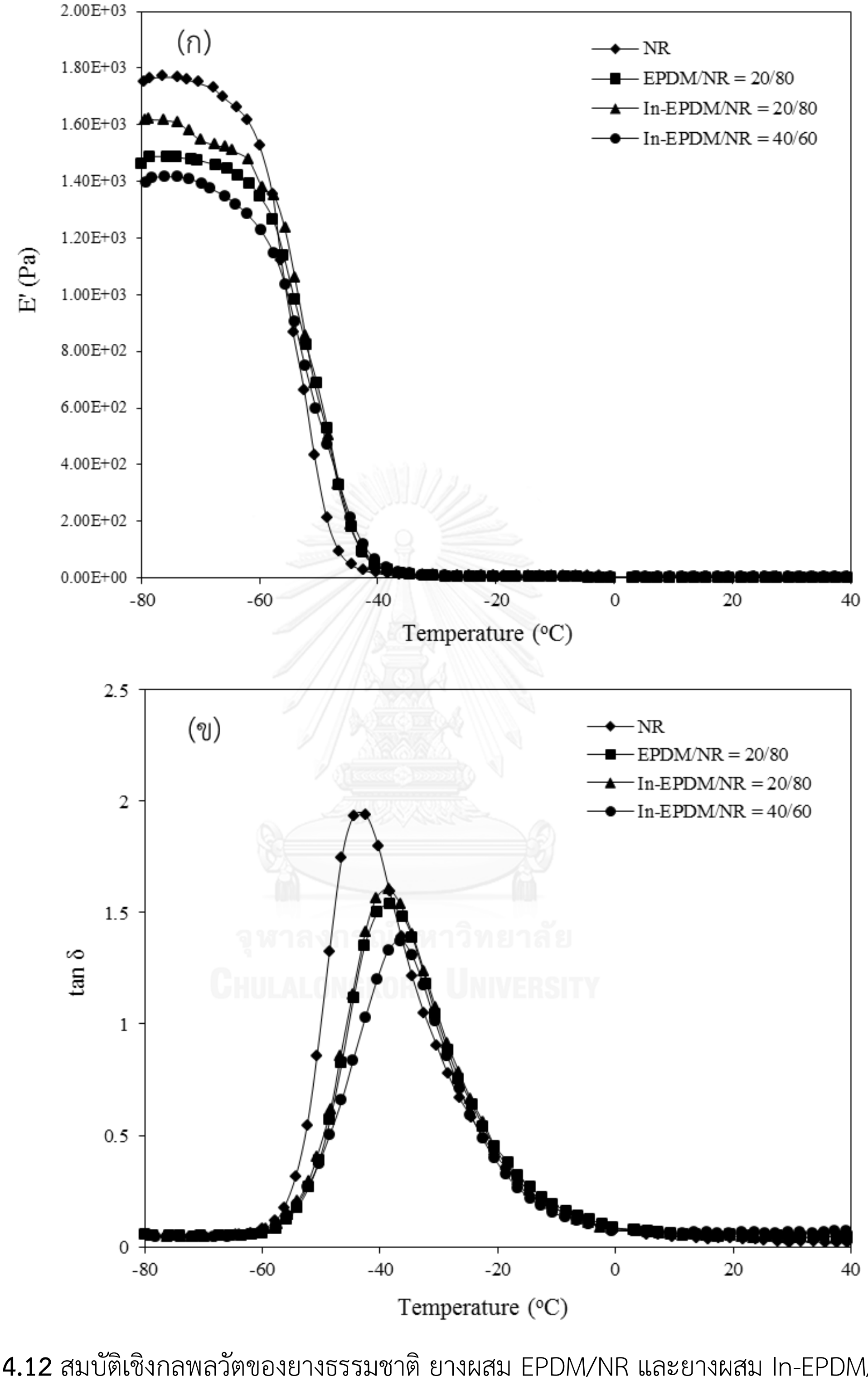
รูปที่ 4.11 สัณฐานวิทยาของยางผสมที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาเปรียบเทียบกับการเสริมแรงยางด้วยซิลิกาเกรดการค้า: (ก) EPDM/NR (ข) In-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) (ค) Si-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) (ง) HNR/NR (จ) In-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr) และ (จ) Si-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr)

เมื่อพิจารณาความต้านทานต่อการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ ในด้าน % การคงตัวหลังบ่มเร่งของสมบัติเชิงกล (%retention) ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 พบว่า %การคงตัวหลังบ่มเร่งของความต้านทานต่อแรงดึงของยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง EPDM และ HNR ที่เพิ่มขึ้นในยางผสม เมื่อพิจารณายางผสมที่EPDM/NR และ HNR/NR เท่ากับ 40/60 โดยน้ำหนัก มี %การคงตัวหลังบ่มเร่งของความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 25.3% และ 11.9% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ (7.29%) เนื่องจากโครงสร้างยาง EPDM และ HNR เป็นยางที่มีความอิ่มตัวสูงซึ่งมีสมบัติความต้านทานต่อความร้อนได้ดี ทำให้ยางผสมมีความต้านทานต่อความร้อนได้ดีขึ้น (Hinchiranan et al., 2009) นอกจากนี้ พบว่า %การคงตัวหลังบ่มเร่งของระยะยืด ณ จุดขาดของยางผสม EPDM/NR (40/60 โดยน้ำหนัก) (55.3%) มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติ (42.6%) ในขณะที่ยางผสม HNR/NR พบว่า %การคงตัวหลังบ่มเร่งของระยะยืด ณ จุดขาด มีค่าลดลง เมื่อพิจารณาค่าความแข็ง พบว่ามีค่า %การคงตัวหลังบ่มเร่งของยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติไม่มากนัก

เมื่อพิจารณายางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR พบว่าให้ %การคงตัวหลังบ่มเร่งต่อความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และความแข็ง มีค่ามากขึ้นเล็กน้อยจากยางผสม EPDM/NR และ HNR/NR ที่ทุกอัตราส่วน ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ เนื่องจากอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง In-EPDM และ In-HNR มีปริมาณน้อย และเกิดการเกาะกลุ่มเป็นกลุ่มก้อน ดังแสดงในรูปที่ 4.9ข และ 4.9จ ตามลำดับ และพบว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกาสามารถดูดซับพลังงานความร้อน และช่วยทำให้การถ่ายเทความไปสู่สายโซ่ยางได้ช้ากว่ายางผสมที่ไม่มีอินซิทูซิลิกา นอกจากนี้ยังมีค่า %การคงตัวหลังบ่มเร่งของสมบัติเชิงกลที่สูงกว่ายางผสมที่เติมซิลิกาเกรดการค้าในปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน เนื่องจากอนุภาคอินซิทูซิลิกามีการกระจายตัวในเนื้อยางผสมได้ดีกว่ายางผสมที่เติมซิลิกาเกรดการค้า (Poompradub et al., 2014) ผลที่ได้มีความสอดคล้องจากภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในรูปที่ 4.11

4.6 สมบัติเชิงกลพลวัต

ศึกษาผลของการมีอินซิทูซิลิกาต่อสมบัติเชิงกลพลวัตของยาง EPDM/NR ในอัตราส่วนยางผสม 20/80 โดยน้ำหนัก และ In-EPDM/NR ในอัตราส่วนยางผสม 20/80 และ 40/60 โดยน้ำหนักเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติดังแสดงในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.6 พบว่าค่าโมดูลัสสะสม (storage modulus, E′) ที่ช่วงสถานะคล้ายแก้ว (glassy state) ของยางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วน 20/80 โดยน้ำหนัก มีค่าลดลงจากยางธรรมชาติ จาก 1.747 เมกะพาสคัล ไปเป็น 1.476 เมกะพาสคัล โดยทั่วไปนั้นค่าโมดูลัสสะสมอาจขึ้นอยู่กับความแข็ง และการเชื่อมขวางของยางผสม (Nabil et al., 2013) โดยในงานวิจัยนี้อาจเป็นไปได้ว่ายางผสม EPDM/NR เกิดจากความไม่เข้ากันของยางทั้งสองชนิด ทำให้เกิดอัตราการวัลคาไนเซชันที่มากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยาง EPDM มากขึ้น เพราะระดับความอิ่มตัวไม่เท่ากัน (Hinchiranan et al., 2009, Piya-areetham et al., 2014) แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางผสม In-EPDM/NR ที่อัตราส่วนเดียวกัน (20/80 โดยน้ำหนัก) พบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีค่า E' เพิ่มมากขึ้น (1.544 เมกะพาสคัล) แสดงว่า In-EPDM/NR มีความแข็งแกร่งมากขึ้น (stiffness) มากขึ้น เนื่องจากการมีอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง EPDM และยาง EPDM ยังเป็นโครงสร้างที่มีความแข็งอีกด้วย (Berechet et al., 2013) เมื่อเพิ่มปริมาณยาง In-EPDM มากขึ้นในยางผสม In-EPDM/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก ทำให้โมเลกุลของยางผสม In-EPDM/NR มีปริมาตรช่องว่างที่มากขึ้น ทำให้มีค่า E' มีค่าลดลง และเมื่อพิจารณาค่า tan δ สูงสุด (the maximum of peak tan δ) ที่แสดงดังในรูปที่ 4.14ข และตารางที่ 4.6 พบว่ายางธรรมชาติมีค่า tan δ สูงกว่ายางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วน 20/80 โดยน้ำหนัก แสดงว่ายางผสม EPDM/NR มีค่าโมดูลัสสูญเสีย (loss modulus) ที่น้อยกว่ายางธรรมชาติ อาจเป็นไปได้ว่ายาง EPDM มีพันธะระหว่างเอทิลีนกับโพรพิลีนที่แข็งแรงมาก แต่เมื่อพิจารณายางผสม EPDM/NR และ In-EPDM/NR ที่อัตราส่วน 20/80 โดยน้ำหนัก มีค่า tan δ ไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากปริมาณอินซิทูซิลิกามีค่าน้อยมาก (1.0 phr) และเมื่อเพิ่มปริมาณยาง In-EPDM มากขึ้นในยางผสม In-EPDM/NR เป็นที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) พบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีค่า tan δ ลดลง และเลื่อนไปทางอุณหภูมิสูงขึ้น แสดงว่าอนุภาคอินซิทูซิลิกาเกิดพันธะที่แข็งแรงกับเนื้อยาง อีกทั้งอนุภาคอินซิทูซิลิกายังไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของยางผสม (Chaichua et al., 2009, Theppradit et al., 2014) ทำให้ยางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก มีค่า tan δ ต่ำที่สุดและมีอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงที่สุด



รูปที่ 4.12 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR และยางผสม In-EPDM/NR หลังผ่านการวัลคาไนเซชัน: (ก) โมดูลัสสะสม (ข) tan δ

ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลพลวัตของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR และยางผสม In-EPDM/NR

ตัวอย่าง	อัตราส่วนยางผสม	E'^{*} (เมกะพาสคาส)	T_g (องศาเซลเซียส)	$\tan\delta$
NR	-	1.747	-44.5	1.93
EPDM/NR	20/80	1.476	-38.4	1.54
In-EPDM/NR	20/80	1.544	-38.6	1.60
	40/60	1.394	-36.5	1.37

*ที่อุณหภูมิ -70 องศาเซลเซียส

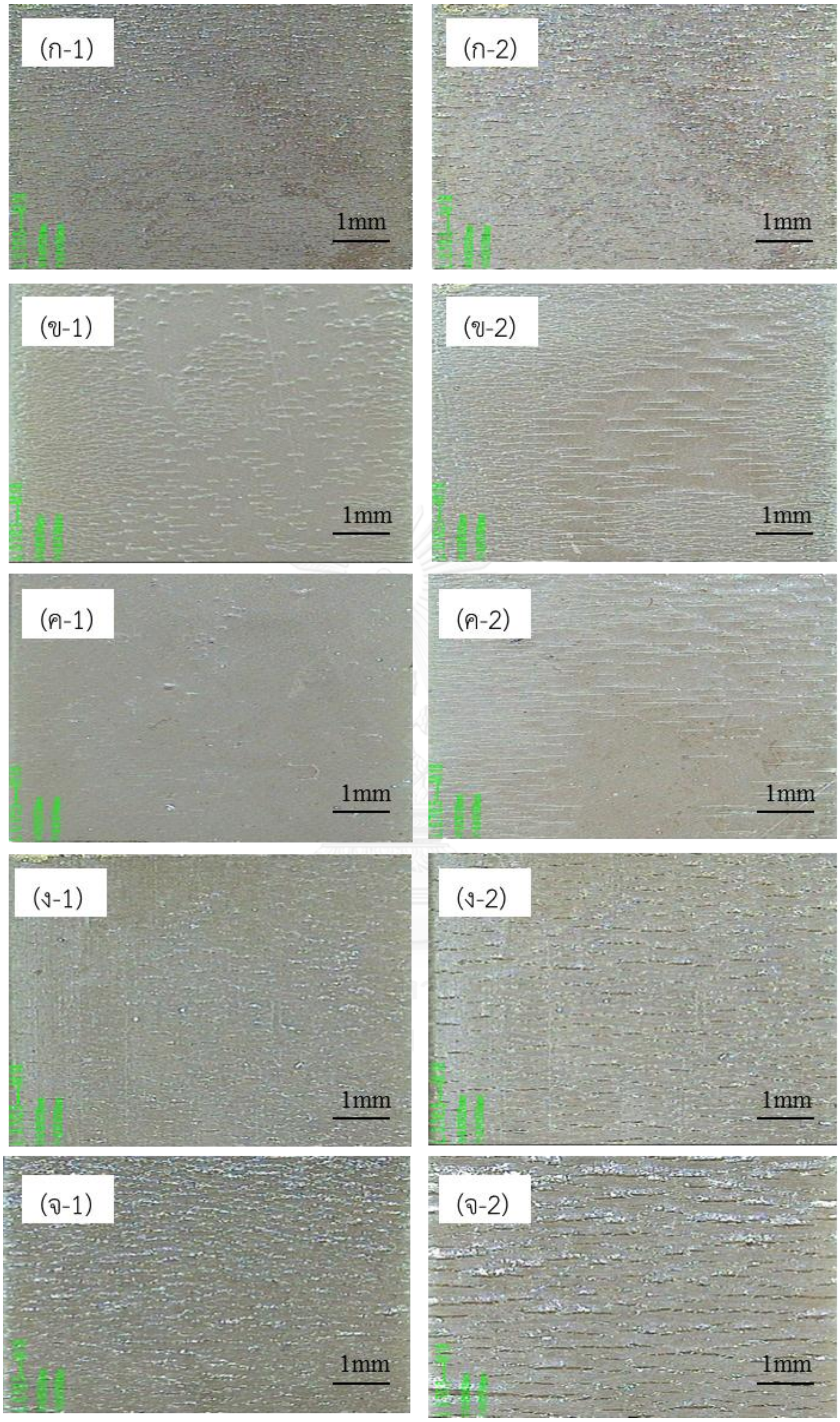
4.7 การทดสอบความต้านทานโอโซน

ผลการศึกษาความต้านทานโอโซนของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR ยางผสม In-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) ยางผสม HNR/NR และยางผสม In-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr) เทียบกับยางธรรมชาติดังแสดงในรูปที่ 4.13 โดยภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ ชิ้นงานถูกดึงออก 20% ของความยาวเดิม บ่มเร่งด้วยโอโซนที่มีความเข้มข้น 50 ส่วนในร้อยล้านส่วน (pphm) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 และ 24 ชั่วโมง การรายงานผลของความต้านทานโอโซนแสดงในตารางที่ 4.9 เนื่องจากพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนในโครงสร้างซึ่งไวต่อการสลายตัวด้วยออกซิเดชัน (Cataldo, 2001) ในทางตรงกันข้ามยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง EPDM มีความต้านทานต่อความร้อนและออกซิเดชันได้ดี (Simma et al., 2009) จากภาพถ่ายบนพื้นผิวของยางผสม EPDM/NR และยางผสม In-EPDM/NR เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติหลังจากผ่านการวัลคาไนเซชันที่ได้รับโอโซนเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.13ก-1 พบว่ายางธรรมชาติมีความต้านทานโอโซนอยู่ในระดับ C-3 คือ เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร เพราะมีปริมาณพันธะคู่ของคาร์บอนในโครงสร้างเป็นจำนวนมาก สำหรับยางผสม EPDM/NR แสดงดังรูปที่ 4.13ข-1 พบว่ามีความต้านทานโอโซนในระดับ B-3 คือ เกิดรอยแตกจำนวนมาก ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ขณะที่ยางผสม In-EPDM/NR แสดงดังรูปที่ 4.13ค-1 พบว่ามีความต้านทานโอโซนในระดับ A-3 คือ เกิดรอยแตกจำนวนน้อย ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร หรือมีปริมาณรอยฉีกขาดลดลง เนื่องจากอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเกิดอันตรกิริยากับยาง EPDM ทำให้ยางผสม EPDM/NR ชะลอเกิดรอยฉีกขาดได้ลดลงเมื่อสัมผัสกับโอโซน ส่งผลให้ยางผสม In-EPDM/NR มีประสิทธิภาพในด้านความต้านทานต่อโอโซนได้ดี (Arayapranee and Rempel,

2013) เมื่อพิจารณายางผสม HNR/NR และยางผสม In-HNR/NR คือ เกิดรอยแตกจำนวนนับไม่ถ้วน ความยาวรอยแตกน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร และมีจำนวนรอยแตกที่ไม่แตกต่างกับยางธรรมชาติมากนัก แสดงดังรูปที่ 4.13ง-1 และ 4.13จ-1 ทั้งนี้เนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาออสเมียมในยาง HNR มีส่วนในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี (Pruttisirikul et al., 2010) เมื่อพิจารณาพื้นผิวรอยแตกของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR ยางผสม In-EPDM/NR ยางผสม HNR/NR และยางผสม In-HNR/NR ที่เวลา 24 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่าพื้นผิวยางธรรมชาติมีรอยแตกและมีความกว้างมากขึ้นเล็กน้อย (รูปที่ 4.13ก-2) สำหรับยางผสม EPDM/NR และ In-EPDM/NR พบว่ามีความต้านทานต่อโอโซนอยู่ในระดับ C-3 และ B-3 ดังแสดงในรูปที่ 4.13ข-2 และ 4.13ค-2 ตามลำดับ ซึ่งมีอัตรารอยแตกที่มากขึ้น เมื่อเทียบกับเวลาที่ 6 ชั่วโมง เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างโอโซนกับพันธะเดี่ยวเกิดอัตราที่ช้ากว่าระหว่างโอโซนกับพันธะคู่ (Tancharernrat et al., 2015) มากกว่านั้น เมื่อพิจารณาพื้นผิวรอยแตกของยางผสม HNR/NR และ In-HNR/NR พบว่ามีความต้านทานต่อโอโซนอยู่ในระดับ C-4 ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.13ง-2 และ 4.13จ-2 ตามลำดับ ซึ่งมีอัตรารอยแตกที่มากขึ้น เมื่อเทียบกับเวลาที่ 6 ชั่วโมง โดยสามารถสรุปได้ว่ายางธรรมชาติ ยางผสม HNR/NR และ In-HNR/NR มีปริมาณพันธะคู่มากของยางธรรมชาติ และมีตัวเร่งปฏิกิริยาออสเมียมของยาง HNR ซึ่งมีความว่องไวต่อความต้านทานโอโซน และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี ซึ่งมีผลต่อสมบัติความต้านทานต่อความร้อน ดังนั้น ยางผสมที่ประกอบด้วยระหว่างยางธรรมชาติกับยางอีพีดีเอ็มที่มีอินซิทูซิลิกามีความต้านทานต่อโอโซนได้ดีเยี่ยม

ตารางที่ 4.9 ระดับการแตกของยางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR ยางผสม HNR/NR ยางผสม In-EPDM/NR และยางผสม In-HNR/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	ระดับรอยแตก	
	6 ชั่วโมง	24 ชั่วโมง
NR	C-3	C-4
EPDM/NR	B-3	C-3
In-EPDM/NR	A-3	B-3
HNR/NR	C-3	C-4
In-HNR/NR	C-3	C-4



รูปที่ 4.13 สมบัติความต้านทานต่อโอโซน (50 pphm) ที่เวลา 6 ชั่วโมง (ซ้ายมือ) และ 24 ชั่วโมง (ขวามือ) และที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (ก) ยางธรรมชาติ (ข) EPDM/NR และ (ค) In-EPDM/NR (อินซิทูซิลิกา = 2 phr) (ง) HNR/NR (จ) In-HNR/NR (อินซิทูซิลิกา = 5.2 phr)

บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยางที่มีความอิ่มตัวสูง เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (ethylene propylene diene monomer, EPDM) และยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (hydrogenated natural rubber, HNR) ผ่านกระบวนการโซล-เจลในระบบของแข็ง โดยใช้เตตระเอทอกซีไซเลนเป็นสารตั้งต้นในการผลิตอินซิทูซิลิกาเร่งปฏิกิริยาด้วยนอร์มอลบิวทิลามีน ดังสรุปได้ตามขั้นตอนการทดลองดังต่อไปนี้

5.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของยาง

การวิเคราะห์โครงสร้างของยางชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค ATR-FTIR และ ^{1}H-NMR พบว่ายาง HNR มีปริมาณพันธะคู่ของคาร์บอนที่ลดลงจากยางธรรมชาติเมื่อผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และเป็นยางที่มีลักษณะโครงสร้างที่คล้ายกับยาง EPDM แต่โครงสร้างทางเคมีของยาง HNR มีลักษณะเป็นโคพอลิเมอร์แบบสลับของเอทิลีนและโพรพิลีน (alternating ethylene propylene copolymer) ในขณะที่ยาง EPDM มีโครงสร้างทางเคมีแบบสุ่ม (random copolymer) พบว่าที่เวลา 20 60 และ 240 นาที ให้ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% ตามลำดับ เมื่อศึกษาสมบัติเชิงความร้อน พบว่ายาง HNR มีความต้านทานต่อความร้อนได้ดีกว่ายางธรรมชาติ และมีความต้านทานต่อความร้อนเพิ่มมากขึ้นเมื่อระดับความอิ่มตัวมากขึ้น เมื่อพิจารณาอุณหภูมิคล้ายแก้ว พบว่ายาง HNR มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงขึ้นเมื่อมีระดับความอิ่มตัวมากขึ้น นอกจากนี้ยาง EPDM มีอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงกว่ายางธรรมชาติ และยาง HNR แสดงให้เห็นว่ายาง EPDM เป็นยางที่มีความแข็งแกร่งและเกิดการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลได้ยาก

5.1.2 การสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง

ยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 49.5% 77.7% และ 98.3% เปรียบเทียบยางที่มีความไม่อิ่มตัวสูง คือ ยางธรรมชาติ ที่ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน เท่ากับ 96 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณอินซิทูซิลิกาลดลงตามระดับปริมาณพันธะคู่ของคาร์บอนที่ลดลง นอกจากนี้ตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอนที่อยู่สายโซ่ห้อยด้านข้างมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วที่สูง จึงทำให้มีปริมาณอินซิทูซิลิกาที่น้อยกว่าพันธะคู่ที่ตำแหน่งสายโซ่หลัก ลักษณะอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่ได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน พบว่าในวัฏภาคของยางธรรมชาติ และมีการกระจายตัวดี ในขณะที่วัฏภาคยางที่มีความอิ่มตัวสูง คือ ยาง EPDM และยาง HNR อนุภาคอินซิทูซิกาเกิดการเกาะกุ่มกัน โดยขนาดของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางประมาณ 36 นาโนเมตร เมื่อศึกษาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน ส่งผลให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัวเท่ากับ 98.3% มีปริมาณมากขึ้น และการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโซล-เจล ส่งผลให้ปริมาณอินซิทูซิลิกาเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง EPDM และยาง HNR ที่ระดับความอิ่มตัว 98.3% ผ่านปฏิกิริยาโซล-เจล คือ ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีนที่ 96 มิลลิโมลาร์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลาที่ 24 ชั่วโมง สามารถผลิตอินซิทูซิลิกาได้เท่ากับ 4.5 และ 11.9 ส่วนในร้อยส่วนของเนื้อยาง ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

5.1.3 สมบัติเชิงกลของยางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR ก่อนและหลังบ่มเร่งด้วยความร้อน

สมบัติเชิงกลในเชิงความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด ความแข็ง และสมบัติเชิงกลพลวัติ พบว่ายางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR มีความต้านทานต่อแรงดึงและค่าความแข็งที่สูงกว่ายางผสม (EPDM/NR และ Si-EPDM/NR) และ (HNR/NR และ Si-HNR/NR) ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณา ระยะยืด ณ จุดขาด พบว่ายางผสม In-EPDM/NR และ In-HNR/NR มีค่าระยืด ณ จุดขาดที่ต่ำกว่ายางผสม (EPDM/NR และ HNR/NR ตามลำดับ) และสูงกว่ายางผสม (Si-EPDM/NR และ Si-HNR/NR ตามลำดับ) ที่

อัตราส่วนยางผสมและปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน เนื่องจากอนุภาคอินซิทูซิลิกามีสมบัติความแข็งและมีการกระจายตัวที่ดีกว่าซิลิกาเกรดการค้า นอกจากนี้ ยังพบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีสมบัติความต้านทานต่อการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ดีกว่ายางธรรมชาติ ยางผสม EPDM/NR ยางผสม HNR/NR และยางผสม Si-EPDM/NR ที่อัตราส่วนยางผสมและปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน ในขณะที่ยางผสม In-HNR/NR มีสมบัติความต้านทานต่อการบ่มเร่งที่ไม่แตกต่างกันมากนักจากยางผสม HNR/NR และ Si-HNR/NR ที่อัตราส่วนยางผสมและปริมาณซิลิกาที่เท่ากัน เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีค่าโมดูลัสสะสมที่ต่ำกว่ายางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วนเดียวกัน และยางธรรมชาติ แต่พบว่ายางผสม In-EPDM/NR มีค่าโมดูลัสสูญเสียที่ต่ำกว่ายางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วนยางผสมเดียวกัน และยางธรรมชาติ

5.1.4 ความต้านทานโอโซนของยางผสม In-EPDM/NR และยางผสม In-HNR/NR

สมบัติความต้านต่อโอโซนของยางผสม In-EPDM/NR เทียบกับ EPDM/NR และยางธรรมชาติ พบว่ายางผสม EPDM/NR ที่อัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก มีสมบัติการทนต่อโอโซนได้ดีกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากยาง EPDM เป็นยางที่มีความทนต่อโอโซนได้ดี นอกจากนี้ยังพบว่ายางผสม In-EPDM/NR ให้สมบัติความต้านทานโอโซนได้ดีกว่ายางผสม EPDM/NR อีกด้วย เพราะอนุภาคของอินซิทูซิลิกาเกิดอันตรกิริยากับยาง EPDM ทำให้เกิดชะลอรอยฉีกขาดได้ลดลงเมื่อสัมผัสกับโอโซน ในขณะที่ความต้านทานต่อโอโซนของยางผสม In-HNR/NR มีความแตกต่างกันไม่มากนักจากยางผสม HNR/NR กับยางธรรมชาติ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเติมในยาง EPDM และ HNR เพื่อให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโซล-เจล ลดลงและได้ปริมาณอินซิทูซิลิกาเพิ่มมากขึ้น

5.2.2 ควรศึกษากระบวนการโซล-เจลในระบบอื่น เช่น ระบบสารละลาย เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเกิดอินซิทูซิลิกาในยาง EPDM และยาง HNR

5.2.3 ควรศึกษาการเสริมประสิทธิภาพปริมาณอินซิทูซิลิกาในยาง EPDM และยาง HNR เช่น การกราฟต์ด้วยสารควบคู่ไซเลนก่อนนำมาทำปฏิกิริยาโซล-เจล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

5.2.4 ควรศึกษาผลของพอลีเอทิลีนไกลคอล (poly ethylene glycol, PEG) หรือสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) ในสูตรของยางผสมที่เติมอินซิทูซิลิกา เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลกับยางผสมที่เติมซิลิกาเกรดการค้า

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รายการอ้างอิง

Ahmed, K., Nizami, S. S., Raza, N. Z. and Habib, F. (2013). "The effect of silica on the properties of marble sludge filled hybrid natural rubber composites." Journal of King Saud University-Science 25(4): 331-339.

Aranguren, M. I., Mora, E. and Macosko, C. W. (1997). "Compounding fumed silicas into polydimethylsiloxane: Bound rubber and final aggregate size." Journal of Colloid and Interface Science 195(2): 329-337.

Arayapranee, W. and Rempel, G. (2007). "Properties of NR/EPDM blends with or without methyl methacrylate-butadiene-styrene (MBS) as a compatibilizer." International Journal of Materials & Structural Reliability 5: 1-12.

Arayapranee, W. and Rempel, G. L. (2013). "Effects of polarity on the filler-rubber interaction and properties of silica filled grafted natural rubber composites." Journal of Polymers 2013.

Berechet, M. D., Stelescu, M. D. and Gurau, D. (2013). "Physical-mechanical properties of ionomers based on maleated ethylene propylene diene terpolymer." UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials 75(3).

Bergna, H. E. (1994). "The colloid chemistry of silica."

Bergna, H. E. (2005). "Colloidal silica: fundamentals and applications."

Blow, C. M. and Hepburn, C. (1983). "Rubber technology and manufacture, 2nd ed., London, 1982,608 " Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition 21(6): 505-505.

Brinker, C. J. and Scherer, G. W. (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Gulf Professional Publishing.

Cataldo, F. (2001). "On the ozone protection of polymers having non-conjugated unsaturation." Polymer Degradation and Stability 72(2): 287-296.

Chaichua, B., Prasassarakich, P. and Poompradub, S. (2009). "In situ silica reinforcement of natural rubber by sol–gel process via rubber solution." Journal of Sol-Gel Science and Technology 52(2): 219-227.

Charmondusit, K., Prasassarakich, P., McManus, N. T. and Rempel, G. L. (2003). "Hydrogenation of *cis*-1,4-poly(isoprene) catalyzed by $OsHCl(CO)(O_2)(PCy_3)_2$." Journal of Applied Polymer Science 89(1): 142-152.

Chokanandsombat, Y. and Sirisinha, C. (2013). "MgO and ZnO as reinforcing fillers in cured polychloroprene rubber." Journal of Applied Polymer Science 128(4): 2533-2540.

Costantini, A., Luciani, G., Silvestri, B., Tescione, F. and Branda, F. (2008). "Bioactive poly (2-hydroxyethylmethacrylate)/silica gel hybrid nanocomposites prepared by sol-gel process." Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials 86(1): 98-104.

Das, A., Jurk, R., Werner Stöckelhuber, K. and Heinrich, G. (2007). "Silica-Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber Networking by In Situ Sol-Gel Method." Journal of Macromolecular Science, Part A 45(1): 101-106.

Ghosh, A. K., Debnath, S. C., Naskar, N. and Basu, D. K. (2001). "NR–EPDM covulcanization: A novel approach." Journal of Applied Polymer Science 81(4): 800-808.

Hinchiranan, N., Charmondusit, K., Prasassarakich, P. and Rempel, G. L. (2006). "Hydrogenation of synthetic cis-1, 4-polyisoprene and natural rubber catalyzed by [Ir (COD) py (PCy_3)] PF_6." Journal of Applied Polymer Science 100(5): 4219-4233.

Hinchiranan, N., Lertweerasirikun, W., Poonsawad, W., Rempel, G. and Prasassarakich, P. (2009). "Hydrogenated natural rubber blends: aspect on thermal stability and oxidative behavior." Journal of Applied Polymer Science 113(3): 1566-1575.

Hinchiranan, N., Lertweerasirikun, W., Poonsawad, W., Rempel, G. L. and Prasassarakich, P. (2009). "Cure characteristics and mechanical properties of hydrogenated natural rubber/natural rubber blends." Journal of Applied Polymer Science 111(6): 2813-2821.

Hinchiranan, N., Prasassarakich, P. and Rempel, G. L. (2006). "Hydrogenation of natural rubber in the presence of $OsHCL(CO)(O_2)(PCY_3)_2$: Kinetics and mechanism." Journal of Applied Polymer Science 100(6): 4499-4514.

Ikeda, Y. and Kameda, Y. (2004). "Preparation of “Green” Composites by the Sol-Gel Process: In Situ Silica Filled Natural Rubber." Journal of Sol-Gel Science and Technology 31(1-3): 137-142.

Ikeda, Y. and Kohjiya, S. (1997). "< i> In situ</i> formed silica particles in rubber vulcanizate by the sol-gel method." Polymer 38(17): 4417-4423.

Ikeda, Y., Poompradub, S., Morita, Y. and Kohjiya, S. (2008). "Preparation of high performance nanocomposite elastomer: effect of reaction conditions on in situ silica generation of high content in natural rubber." Journal of Sol-Gel Science and Technology 45(3): 299-306.

Jin, C., Hettich, R., Compton, R., Joyce, D., Blencoe, J. and Burch, T. (1994). "Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes." The Journal of Physical Chemistry 98(16): 4215-4217.

Kohjiya, S. and Ikeda, Y. (2003). "In Situ Formation of Particulate Silica in Natural Rubber Matrix by the Sol-Gel Reaction." Journal of Sol-Gel Science and Technology 26(1-3): 495-498.

Kohjiya, S., Katoh, A., Shimanuki, J., Hasegawa, T. and Ikeda, Y. (2005). "Three-dimensional nano-structure of in situ silica in natural rubber as revealed by 3D-TEM/electron tomography." Polymer 46(12): 4440-4446.

Lodge, T. P. and McLeish, T. C. (2000). "Self-concentrations and effective glass transition temperatures in polymer blends." Macromolecules 33(14): 5278-5284.

Ma, J., Feng, Y., Xu, J., Xiong, M., Zhu, Y. and Zhang, L. (2002). "Effects of compatibilizing agent and in situ fibril on the morphology, interface and mechanical properties of EPDM/nylon copolymer blends." Polymer 43(3): 937-945.

Mahittikul, A., Prasassarakich, P. and Rempel, G. L. (2007). "Diimide hydrogenation of natural rubber latex." Journal of Applied Polymer Science 105(3): 1188-1199.

Mark, J. E., Erman, B. and Roland, M. (2013). The Science and technology of rubber, Academic Press.

Matthey, J. (2012). "Heterogeneous catalyst hydrogenation." Platinum Metals Review 56(4): 236-241.

Morselli, D., Bondioli, F., Luyt, A. S., Mokhothu, T. H. and Messori, M. (2013). "Preparation and characterization of EPDM rubber modified with in situ generated silica." Journal of Applied Polymer Science 128(4): 2525-2532.

Murakami, K., Iio, S., Ikeda, Y., Ito, H., Tosaka, M. and Kohjiya, S. (2003). "Effect of silane-coupling agent on natural rubber filled with silica generated in situ." Journal of Materials Science 38(7): 1447-1455.

Nabil, H., Ismail, H. and Azura, A. (2013). "Effects of virgin ethylene–propylene–diene–monomer and its preheating time on the properties of natural rubber/recycled ethylene–propylene–diene–monomer blends." Materials & Design 50: 27-37.

Ning, N., Ma, Q., Zhang, Y., Zhang, L., Wu, H. and Tian, M. (2014). "Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants." Polymer Degradation and Stability 102: 1-8.

Phinyocheep, P. (2014). 3 - Chemical modification of natural rubber (NR) for improved performance. Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber. S. Kohjiya and Y. Ikeda, Woodhead Publishing: 68-118.

Piya-areetham, P., Prasassarakich, P. and Rempel, G. L. (2013). "Organic solvent-free hydrogenation of natural rubber latex and synthetic polyisoprene emulsion catalyzed by water-soluble rhodium complexes." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 372(0): 151-159.

Piya-areetham, P., Rempel, G. L. and Prasassarakich, P. (2014). "Hydrogenated nanosized polyisoprene as a thermal and ozone stabilizer for natural rubber blends." Polymer Degradation and Stability 102(0): 112-121.

Poompradub, S., Thirakulrati, M. and Prasassarakich, P. (2014). "In situ generated silica in natural rubber latex via the sol–gel technique and properties of the silica rubber composites." Materials Chemistry and Physics 144(1–2): 122-131.

Pruttisirikul, T., Prasassarakich, P., Rempel, G. L. and Hinchiranan, N. (2010). "Thioacetate-and mercapto-functionalized hydrogenated natural rubber." Reactive and Functional Polymers 70(9): 674-683.

Rao, P., Upadhyay, V. and Pillai, S. M. (2001). "Hydrogenation of polybutadienes catalyzed by RuCl 2 (PPh 3) 3 and a structural study." European Polymer Journal 37(6): 1159-1164.

Ravikumar, H., Ranganathaiah, C., Kumaraswamy, G. and Thomas, S. (2005). "Positron annihilation and differential scanning calorimetric study of poly (trimethylene terephthalate)/EPDM blends." Polymer 46(7): 2372-2380.

Santos, R. P., de Oliveira Junior, M. S., da Costa Mattos, E., Diniz, M. F. and Dutra, R. d. C. L. (2013). "Study by FT-IR Technique and Adhesive Properties of Vulcanized EPDM Modified with Plasma." Journal of Aerospace Technology and Management 5(1): 65-74.

Simma, K., Rempel, G. L. and Prasassarakich, P. (2009). "Improving thermal and ozone stability of skim natural rubber by diimide reduction." Polymer Degradation and Stability 94(11): 1914-1923.

Singha, N. K., De, P. and Sivaram, S. (1997). "Homogeneous catalytic hydrogenation of natural rubber using RhCl $(PPh_3)_3$." Journal of Applied Polymer Science 66(9): 1647-1652.

Siramanont, J., Tangpasuthadol, V., Intasiri, A., Na-Ranong, N. and Kiatkamjornwong, S. (2009). "Sol-gel process of alkyltriethoxysilane in latex for alkylated silica formation in natural rubber." Polymer Engineering & Science 49(6): 1099-1106.

Sohn, M., Kim, K., Hong, S. and Kim, J. (2003). "Dynamic mechanical properties of particle-reinforced EPDM composites." Journal of Applied Polymer Science 87(10): 1595-1601.

Tancharernrat, T., Rempel, G. L. and Prasassarakich, P. (2015). "Synthesis of polybutadiene-silica nanoparticles via differential microemulsion polymerization and their hydrogenated nanoparticles by diimide reduction." Polymer Degradation and Stability 118: 69-81.

Theppradit, T., Prasassarakich, P. and Poompradub, S. (2014). "Surface modification of silica particles and its effects on cure and mechanical properties of the natural rubber composites." Materials Chemistry and Physics 148(3): 940-948.

Ute, K., Niimi, R., Hatada, K. and Kolbertb, A. C. (1999). "Characterization of Ethylene—Propylene—Diene Terpolymers (EPDM) by 750 MHz On-line SEC-NMR." International Journal of Polymer Analysis and Characterization 5(1): 47-59.

Vilgis, T. A., Heinrich, G. and Klüppel, M. (2009). Reinforcement of polymer nano-composites: Theory, experiments and applications, Cambridge University Press.

Watcharakul, N., Poompradub, S. and Prasassarakich, P. (2011). "In situ silica reinforcement of methyl methacrylate grafted natural rubber by sol–gel process." Journal of Sol-Gel Science and Technology 58(2): 407-418.

Yin, C., Zhang, Q., Gu, J., Zheng, J., Gong, G., Liang, T. and Zhang, H. (2013). "In situ silica reinforcement of vinyltriethoxysilane-grafted styrene–butadiene rubber by sol–gel process." Journal of Applied Polymer Science 128(4): 2262-2268.

Zhang, A., Wang, L., Lin, Y. and Mi, X. (2006). "Carbon black filled powdered natural rubber: Preparation, particle size distribution, mechanical properties, and structures." Journal of Applied Polymer Science 101(3): 1763-1774.

พงษ์ธร แซ่อุย (2548). "สารเคมียาง." ปทุมธานี, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค).

วราภรณ์ ขจรไชยกูล (2549). "ยางธรรมชาติ: การผลิตและการใช้งาน." กรุงเทพฯ: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.).

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ก
สมบัติของยางชนิดต่างๆ

ตารางที่ ก. 1 สมบัติของยางธรรมชาติ (STR 5L)

Property	Limit
Dirt (retained on 44 aperture) (%wt)	0.04
Ash (%wt)	0.40
Volatile matter (%wt)	0.80
Nitrogen (%wt)	0.60
Colour lovibond scale	6.0
Initial wallance plasticity, Po (min)	35
Plasticity retention index, PRI (min)	60

ตารางที่ ก. 2 สมบัติของยาง EPDM (JSR EP33)

Property	Typical value
Type of termonomer	ENB[*]
ENB content	7.5%
Ethylene content	51.5%
Volatile matter	0.50%
Mooney viscosity (ML1+4, 125 $^{\circ}$C)	29
Crystallinity (%)[**]	58

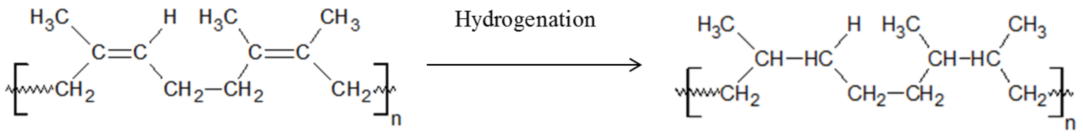
[*] ethylidene norbornene

[**] ข้อมูลได้จากเทคนิค XRD

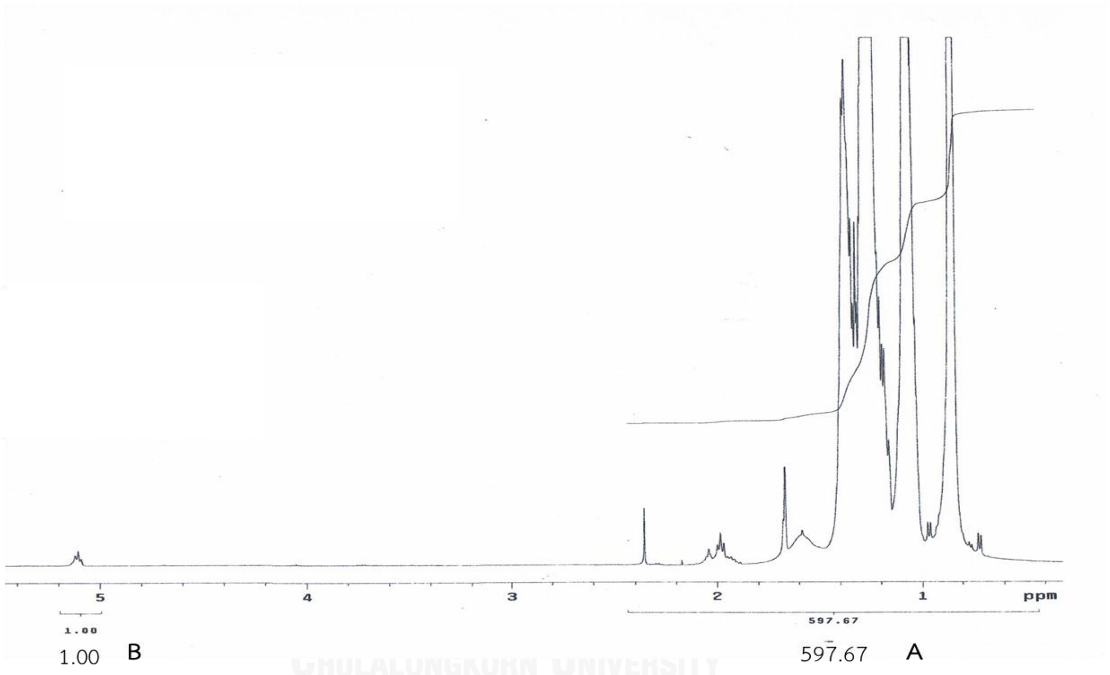
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ข
การคำนวณระดับความอิ่มตัว (%)

ข การคำนวณระดับความอิ่มตัว



Species 1 Species 2



โปรตอนในหน่วยโครงสร้างที่ยกเว้น =CH ในรูปแบบที่ 1 = 7 โปรตอน

โปรตอนในหน่วยโครงสร้างในรูปแบบที่ 2 = 10 โปรตอน

A = พื้นที่สัญญาณที่ยกเว้นตำแหน่ง 5.2 ppm

B = พื้นที่สัญญาณตำแหน่ง 5.2 ppm

C = พื้นที่สัญญาณที่หมู่เมทิลและเมทิลีนที่อิ่มตัว ($-CH_3$- and $-CH_2$-)

$$A = 10C + 7B$$

$$C = \frac{A-7B}{10}$$

พื้นที่สัญญาณรวม = พื้นที่สัญญาณที่หมู่เมทิลและเมทิลีนที่อิ่มตัว (-CH_3- and –CH_2-) + พื้นที่สัญญาณที่ตำแหน่ง 5.2 ppm

$$= \frac{A-7B}{10} + B$$

$$= \frac{A+3B}{10}$$

ระดับความอิ่มตัว (%) = พื้นที่ใต้พีคที่หมู่เมทิลและเมทิลีนที่อิ่มตัว/พื้นที่ใต้พีครวม x 100

$$= \frac{\left[\frac{A-7B}{10}\right]}{\left[\frac{A+3B}{10}\right]} \times 100$$

$$= \frac{A-7B}{A+3B} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ A = 597.67 และ B = 1.00

$$\text{ระดับความอิ่มตัว (\%)} = \frac{A-7B}{A+3B} \times 100$$

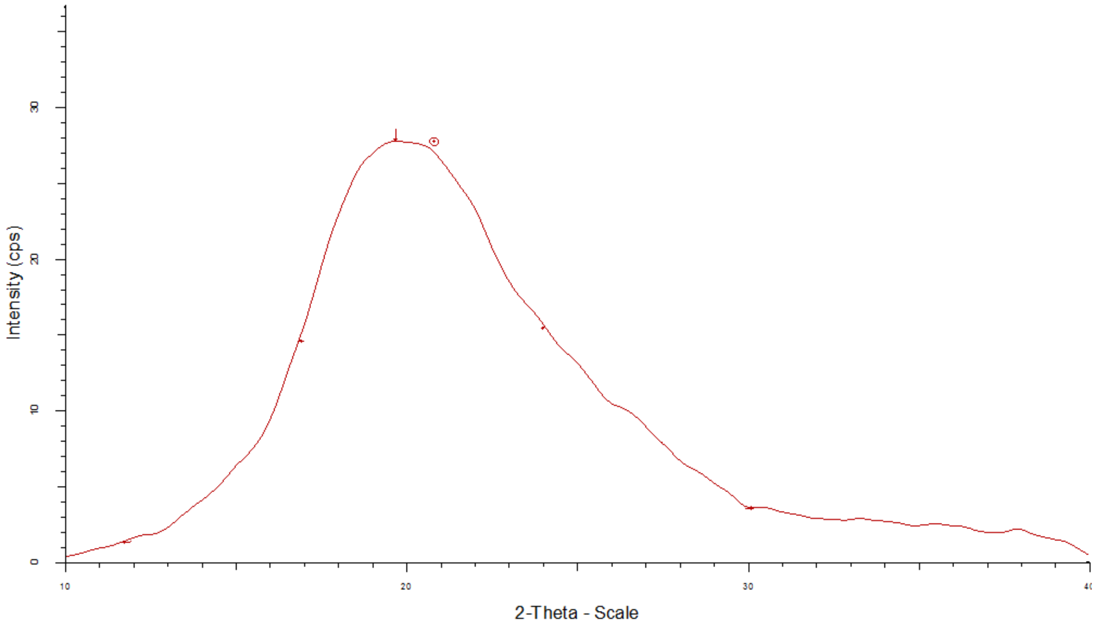
$$= \frac{597.67-7(1.00)}{597.67-3(1.00)} \times 100$$

$$= 98.3\%$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก ค

การคำนวณปริมาณความเป็นผลึก (%)



การคำนวณปริมาณความเป็นผลึกของยาง EPDM

$$\%\ \text{ปริมาณความเป็นผลึก} = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคที่มีความเป็นผลึก}}{\text{พื้นที่ใต้พีคทั้งหมด}} \times 100$$

พื้นที่ใต้พีคที่มีความเป็นผลึก = 161.4

พื้นที่ใต้พีคทั้งหมด = 278.8

$$\%\ \text{ปริมาณความเป็นผลึก} = \frac{161.4}{278.8} \times 100$$

$$= 58$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ง
ขั้นตอนการคำนวณปริมาณอินซิทูซิลิกาในเนื้อยาง

ง 1 การคำนวณปริมาณของ TEOS ที่เข้าไปในเนื้อยาง

ปริมาณของ TEOS = น้ำหนักยางบวมหลังแช่ TEOS – น้ำหนักยางก่อนแช่ TEOS

ปริมาณของ TEOS = 0.1519 – 0.0495 = 0.1024 กรัม

ง.2 การคำนวณปริมาณน้ำ (15 เท่าของปริมาณ TEOS)

ปริมาณน้ำ = 15 x 0.1024 = 1.536 กรัม

= 1.536 มิลลิลิตร

ง.3 การคำนวณปริมาณของนอร์มอลบิวทิลามีน

มวลโมเลกุลของนอร์มอลบิวทิลามีน = 73.14

โดยในกรณีนี้ใช้ความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลามีน = 0.096 โมลาร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

น้ำปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มีปริมาตร 0.096 โมล

ถ้าน้ำปริมาตร 1.536 มิลลิลิตร มีปริมาตร $\frac{0.096\ x\ 1.536}{1000}$

= 0.000148 โมล

= 0.000148 x 73.14 กรัม

= 0.011 กรัม

ง. 4 การคำนวณปริมาณซิลิกา

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\text{ปริมาณซิลิกา (phr)} = \frac{W_1}{W_2} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักตัวอย่างหลังเผา (กรัม)

W_2 คือ น้ำหนักตัวอย่างของยางเริ่มต้น (กรัม)

$$\text{ปริมาณซิลิกา (phr)} = \frac{0.0151}{0.0495} \times 100$$

$$= 30.51$$

ง. 5 การคำนวณหาค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS (%)

ตัวอย่างการคำนวณ

$$Si(OC_2H_5)_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4C_2H_5OH \quad (2)$$

ปริมาณซิลิกาทางทฤษฎี สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2

โดยมวลโมเลกุลของ TEOS = 208.33 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของซิลิกา = 60.03 กรัม/โมล

ปฏิกิริยาของ TEOS 1 โมล → เกิดเป็นซิลิกาได้ 1 โมล

x = ปริมาณซิลิกาทางทฤษฎี (กรัม)

$$\frac{\text{น้ำหนักยางหลังการบวมตัว} - \text{น้ำหนักยางเริ่มต้น}}{\text{มวลโมเลกุล}} = \frac{x}{\text{มวลโมเลกุล}}$$

$$\frac{0.1024}{208.33} = \frac{x}{60.08}$$

$$x = 0.0295$$

ปริมาณซิลิกาทางทฤษฎี = 0.0295 กรัม

ปริมาณซิลิกาที่ได้จาก ง.4 = 0.0151 กรัม

$$\text{ค่าการเปลี่ยนแปลง TEOS (\%)} = \frac{0.0151}{0.0295} \times 100$$

$$= 51.2$$

ภาคผนวก จ
ปริมาณยางบาวด์ของยางชนิดต่างๆที่มีอินซิทูซิลิกา

ตารางที่ จ.1 ปริมาณยางบาวด์ของยางที่มีอินซิทูซิลิกา

ตัวอย่าง	ปริมาณซิลิกา (phr)	ชิ้นงาน 1 (%)	ชิ้นงาน 2 (%)	ชิ้นงาน 3 (%)	ค่าเฉลี่ย (%)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ยางธรรมชาติ	30.8	51.5	46.8	48.9	49.1	2.36
HNR 49.5%	17.6	49.9	71.9	52.8	58.2	12.0
HNR 77.7%	14.8	78.4	75.9	79.9	78.1	2.04
HNR 98.3%	10.4	85.5	84.4	77.6	82.5	4.29
EPDM	3.5	21.2	23.0	29.1	24.4	4.11

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ฉ
สมบัติทางเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

ตารางที่ ฉ. 1 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางอิ่มตัวที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาผสมกับยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

	ตัวอย่าง	ชิ้นงาน 1 (MPa)	ชิ้นงาน 2 (MPa)	ชิ้นงาน 3 (MPa)	ค่าเฉลี่ย (MPa)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ก่อนการบ่มเร่ง	NR	24.41	24.83	24.46	24.57	0.23
	EPDM/NR 10/90	18.03	19.05	21.03	19.37	1.53
	EPDM/NR 20/80	16.81	17.08	17.63	17.17	0.42
	EPDM/NR 30/70	13.49	13.40	13.89	13.59	0.26
	EPDM/NR 40/60	13.05	13.56	12.19	12.93	0.69
	In-EPDM/NR 10/90	21.11	19.08	22.14	20.78	1.56
	In-EPDM/NR 20/80	18.68	19.76	19.24	19.23	0.54
	In-EPDM/NR 30/70	17.09	17.16	16.41	16.89	0.41
	In-EPDM/NR 40/60	14.05	13.55	14.31	13.97	0.39
	Si-EPDM/NR 40/60	12.16	11.73	11.75	11.88	0.24
หลังการบ่มเร่ง	NR	1.84	1.28	2.25	1.79	0.49
	EPDM/NR 10/90	2.35	1.78	1.84	1.99	0.31
	EPDM/NR 20/80	2.32	1.69	1.93	1.98	0.32
	EPDM/NR 30/70	1.77	1.88	2.03	1.89	0.13
	EPDM/NR 40/60	3.31	3.19	3.32	3.27	0.07
	In-EPDM/NR 10/90	2.02	2.54	2.35	2.30	0.26
	In-EPDM/NR 20/80	2.13	2.28	2.01	2.14	0.13
	In-EPDM/NR 30/70	3.86	4.71	4.03	4.20	0.45
	In-EPDM/NR 40/60	5.47	5.20	5.36	5.34	0.14
	Si-EPDM/NR 40/60	2.45	4.71	4.92	4.03	1.37

ตารางที่ ฉ. 2 ความต้านทานต่อแรงดึงของยางอิ่มตัวที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาผสมกับยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

	ตัวอย่าง	ชิ้นงาน 1 (MPa)	ชิ้นงาน 2 (MPa)	ชิ้นงาน 3 (MPa)	ค่าเฉลี่ย (MPa)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ก่อนการบ่มเร่ง	NR	24.41	24.83	24.46	24.57	0.23
	HNR/NR 10/90	19.64	21.77	19.77	20.39	1.19
	HNR/NR 20/80	19.82	19.62	20.37	19.94	0.39
	HNR/NR 30/70	18.56	15.83	18.01	17.47	1.44
	HNR/NR 40/60	14.36	12.50	11.84	12.90	1.31
	In-HNR/NR 10/90	25.52	25.51	23.75	24.93	1.02
	In-HNR/NR 20/80	22.19	21.77	21.83	21.93	0.23
	In-HNR/NR 30/70	17.43	18.40	18.11	17.98	0.50
	In-HNR/NR 40/60	13.97	14.19	13.54	13.90	0.33
	Si-HNR/NR 40/60	13.11	12.8	13.47	13.13	0.34
หลังการบ่มเร่ง	NR	1.84	1.28	2.25	1.79	0.49
	HNR/NR 10/90	1.10	1.01	1.04	1.05	0.05
	HNR/NR 20/80	1.25	0.96	1.01	1.07	0.16
	HNR/NR 30/70	1.20	1.24	1.30	1.25	0.05
	HNR/NR 40/60	1.36	1.73	1.53	1.54	0.19
	In-HNR/NR 10/90	0.94	0.91	1.08	0.98	0.09
	In-HNR/NR 20/80	1.60	1.63	1.31	1.51	0.18
	In-HNR/NR 30/70	1.80	1.58	1.60	1.66	0.12
	In-HNR/NR 40/60	2.43	2.63	2.36	2.47	0.14
	Si-HNR/NR 40/60	1.90	2.00	1.83	1.91	0.09

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ฉ. 3 ระยะยืด ณ จุดขาด ของยางอิ่มตัวที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาผสมกับยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

	ตัวอย่าง	ชิ้นงาน 1 (%)	ชิ้นงาน 2 (%)	ชิ้นงาน 3 (%)	ค่าเฉลี่ย (%)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ก่อนการบ่มเร่ง	NR	689	680	707	692	14
	EPDM/NR 10/90	638	639	666	648	16
	EPDM/NR 20/80	610	637	639	629	17
	EPDM/NR 30/70	591	644	594	610	30
	EPDM/NR 40/60	628	632	631	631	2.1
	In-EPDMNR 10/90	654	607	561	607	47
	In-EPDM/NR 20/80	626	585	579	597	26
	In-EPDM/NR 30/70	577	613	619	603	23
	In-EPDM/NR 40/60	631	568	634	611	37
	Si-EPDM/NR 40/60	660	596	503	586	79
หลังการบ่มเร่ง	NR	284	248	353	295	53
	EPDM/NR 10/90	361	333	316	331	14
	EPDM/NR 20/80	325	295	316	312	16
	EPDM/NR 30/70	261	320	302	294	30
	EPDM/NR 40/60	372	335	338	348	21
	In-EPDM/NR 10/90	309	326	315	317	8.5
	In-EPDM/NR 20/80	317	335	279	310	29
	In-EPDM/NR 30/70	366	399	410	391	23
	In-EPDM/NR 40/60	434	410	402	415	17
	Si-EPDM/NR 40/60	244	403	380	343	85

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ฉ. 4 ระยะยืด ณ จุดขาด ของยางอิ่มตัวที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาผสมกับยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

	ตัวอย่าง	ชิ้นงาน 1 (%)	ชิ้นงาน 2 (%)	ชิ้นงาน 3 (%)	ค่าเฉลี่ย (%)	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ก่อนการบ่มเร่ง	NR	689	680	707	692	14
	HNR/NR 10/90	729	783	833	782	52
	HNR/NR 20/80	645	629	602	625	22
	HNR/NR 30/70	614	665	578	619	44
	HNR/NR 40/60	680	747	728	718	35
	In-HNR/NR 10/90	669	801	805	758	77
	In-HNR/NR 20/80	642	757	705	701	58
	In-HNR/NR 30/70	593	755	678	675	81
	In-HNR/NR 40/60	612	674	615	634	35
	Si-HNR/NR 40/60	660	567	622	616	47
หลังการบ่มเร่ง	NR	284	248	353	295	53
	HNR/NR 10/90	215	199	247	220	24
	HNR/NR 20/80	203	196	191	197	6.0
	HNR/NR 30/70	157	198	171	175	21
	HNR/NR 40/60	147	181	166	165	17
	In-HNR/NR 10/90	175	230	275	227	50
	In-HNR/NR 20/80	150	223	147	173	43
	In-HNR/NR 30/70	157	157	149	154	4.6
	In-HNR/NR 40/60	250	213	228	230	19
	Si-HNR/NR 40/60	145	164	157	155	9.6

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ฉ. 5 ค่าความแข็งของยางอิ่มตัวที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาผสมกับยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

	ตัวอย่าง	ชิ้นงาน 1	ชิ้นงาน 2	ชิ้นงาน 3	ค่าเฉลี่ย	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
	NR	41.0	42.0	43.0	42.0	1.00
	EPDM/NR 10/90	45.0	44.0	46.0	45.0	1.00
	EPDM/NR 20/80	47.0	47.0	47.0	47.0	0.00
	EPDM/NR 30/70	50.0	49.0	48.0	49.0	1.00
ก่อนการ	EPDM/NR 40/60	51.0	50.0	49.0	50.0	1.00
บ่มเร่ง	In-EPDM/NR 10/90	44.0	46.0	45.0	45.0	1.00
	In-EPDM/NR 20/80	48.0	48.0	50.0	48.7	1.15
	In-EPDM/NR 30/70	51.0	48.0	48.0	49.0	1.73
	In-EPDM/NR 40/60	51.0	53.0	49.0	51.0	2.00
	Si-EPDM/NR 40/60	53.0	53.0	50.0	52.0	1.73
	NR	34.0	37.0	37.0	36.0	1.73
	EPDM/NR 10/90	38..0	39.0	41.0	39.3	1.53
	EPDM/NR 20/80	42.0	42.0	43.0	42.3	0.58
	EPDM/NR 30/70	47.0	45.0	44.0	45.3	1.52
หลังการ	EPDM/NR 40/60	46.0	47.0	46.0	46.3	0.58
บ่มเร่ง	In-EPDM/NR 10/90	41.0	39.0	40.0	40.0	1.00
	In-EPDM/NR 20/80	43.0	45.0	43.0	43.7	1.15
	In-EPDM/NR 30/70	46.0	47.0	45.0	46.0	1.00
	In-EPDM/NR 40/60	47.0	48.0	47.0	47.3	0.58
	Si-EPDM/NR 40/60	47.0	44.0	44.0	45.0	1.73

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ ฉ. 6 ค่าความแข็งของยางอิ่มตัวที่มีและไม่มีอินซิทูซิลิกาผสมกับยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

	ตัวอย่าง	ชิ้นงาน 1	ชิ้นงาน 2	ชิ้นงาน 3	ค่าเฉลี่ย	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
ก่อนการบ่มเร่ง	NR	41.0	42.0	43.0	42.0	1.00
	HNR/NR 10/90	43.0	43.0	41.0	42.3	1.15
	HNR/NR 20/80	47.0	45.5	44.5	45.6	1.26
	HNR/NR 30/70	49.5	47.0	50.0	48.8	1.61
	HNR/NR 40/60	51.0	53.0	50.0	51.3	1.53
	In-HNR/NR 10/90	43.0	43.5	42.0	42.8	0.76
	In-HNR/NR 20/80	46.5	46.5	48.0	47.0	0.87
	In-HNR/NR 30/70	49.0	49.0	47.0	48.3	1.15
	In-HNR/NR 40/60	53.0	52.0	50.5	51.8	1.26
	Si-HNR/NR 40/60	53.0	53.0	52.0	52.7	0.58
หลังการบ่มเร่ง	NR	34.0	37.0	37.0	36.0	1.73
	HNR/NR 10/90	36.0	35.0	35.0	35.3	0.58
	HNR/NR 20/80	39.0	40.0	40.0	39.7	0.58
	HNR/NR 30/70	43.0	44.0	41.5	42.8	1.26
	HNR/NR 40/60	48.0	47.5	47.5	47.7	0.29
	In-HNR/NR 10/90	37.0	37.0	37.5	37.2	0.29
	In-HNR/NR 20/80	46.5	46.5	48.0	47.0	0.87
	In-HNR/NR 30/70	43.0	45.0	44.0	44.0	1.00
	In-HNR/NR 40/60	49.0	48.0	49.0	48.7	0.58
	Si-HNR/NR 40/60	49.0	49.0	48.0	48.7	0.58

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายกิตติ องค์วงศ์สกุล เกิดเมื่อวันที่ 3 กันยายน พ.ศ. 2529 สำเร็จการศึกษาในระดับชั้นมัธยมศึกษาปีที่ 6 จากโรงเรียนวัดนวลนรดิศ จังหวัดกรุงเทพมหานคร เมื่อ พ.ศ. 2548 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2552 และศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2554

การนำเสนอผลงานวิจัย

Ongwongsakul K., Poompradub S, Hinchiranan N. In situ silica generation in highly saturated rubbers via sol-gel process. Oral presentation. International Polymer Conference of Thailand: PCT-3. March 28-29, 2013. Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University