



การศึกษาผลของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อยางอะครีโลไนทริลบิวทาไดอีน



นายนิรันดร์ ศิริโมชดารา
นายภูวนัย ถนอมงาม

วัน เดือน ปี..... 4.ค.ค.2541
เลขทะเบียน..... 038642
เลขเรียกหนังสือ..... T 10017 น 243 ก

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2540

Effect of Plasticizers on Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber

Mr.Narin Sirimochdara

Mr.Phuwanai Thanomngam

A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Bachelor of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรื่อง การศึกษาผลของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อยางอะครีโลไนทริลบิวทาไดอิน
 โดย นายนรินทร์ ศิริโมชดารา
 นายภูวนัย ถนอมงาม
 อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ไพศาล นาคพิพัฒน์
 อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อ.รีณดี ตำรงค์สุวัฒน์
 ปรียญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

การศึกษาผลของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อยางอะครีโลไนทริลบิวทาไดอิน โดยการผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบลูกกลิ้ง ในส่วนแรกจะทำการแปรผันปริมาณของ DOP (Di-2-ethylhexyl phthalate) ที่เติมในยาง แล้วศึกษาถึงอิทธิพลที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง พบว่า ค่าความต้านทานแรงดึงมีค่าสูงที่สุดเมื่อปริมาณ DOP 10 phr ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดสูงสุดเมื่อปริมาณ DOP 5 phr ค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืดเริ่มมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ DOP มากกว่า 10 phr และค่าความแข็งของยางลดลงเมื่อปริมาณของ DOP ที่เติมในยางเพิ่มขึ้น

ส่วนที่สองเป็นการศึกษาถึงอิทธิพลของ CP (Chlorinated paraffin) เมื่อใช้ร่วมกับ DOP พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ CP จะให้แนวโน้มของคุณสมบัติทางกลเป็นไปในทางเดียวกันกับการเพิ่มปริมาณ DOP เพียงอย่างเดียว ซึ่ง CP แสดงคุณสมบัติที่เป็นพลาสติกไซเซออร์ทุติยภูมิ และความเหมาะสมในการใช้ CP คือ จะช่วยให้เกิดความประหยัดเมื่อใช้ร่วมกับ DOP เนื่องจาก CP มีราคาต่ำกว่า DOP

Report Title Effect of Plasticizers on Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber
By Mr.Narin Sirimochdara
 Mr.Phuwanai Thanomngam
Advisor Dr. Paisal Nakpipat
Co-Advisor Ms. Ruenruedee Dumrongsuwat
Report for Bachelor Degree of Chemical Engineering
 Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

A study of effect of plasticizers on properties of acrylonitrile butadiene rubber (NBR); the first step was to study the effect of DOP (Di-2-ethylhexyl phthalate) on mechanical properties of NBR. The highest points of tensile strength and %elongation at break were achieved when 10 and 5 phr of DOP were added, respectively. The 300% modulus reduced when the amount of DOP was more than 10 phr. The more DOP was added, the less hardness of NBR was obtained.

The second step was to study the effect of CP (Chlorinated paraffin) when used as a co-plasticizer with DOP on NBR. It was found that the addition of CP with DOP gave almost the same results as DOP only. However, the cost of CP is cheaper than DOP.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
สารบัญ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
ประมวลคำศัพท์และคำย่อ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	1
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎี	3
2.1 ยางสังเคราะห์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม	3
2.1.1 ยางโพลีบิวทาไดอิน	3
2.1.2 ยางอะครีโลไนไตรลบิวทาไดอิน	6
2.2 สารเติมแต่ง	8
2.2.1 พลาสติไซเซอร์และหน้าที่ของพลาสติไซเซอร์ที่มีต่อยาง	9
2.2.2 อันตรกิริยาของยางและพลาสติไซเซอร์	9
2.2.3 การแบ่งประเภทของพลาสติไซเซอร์ตามลักษณะการทำงาน	10
2.2.4 การแบ่งพลาสติไซเซอร์ตามลักษณะการเกิด	11
2.3 โครงสร้างทั่วไปของกลไกพลาสติไซเซชัน	19
2.3.1 ขั้นตอนกลไกพลาสติไซเซชัน	20
2.4 ประสิทธิภาพของพลาสติไซเซอร์	25

	หน้า
บทที่ 3 การทดลอง	26
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	26
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	26
3.3 ขั้นตอนการทดลอง	27
3.3.1 การผสมยาง	27
3.3.2 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์ และการเตรียมชิ้นงาน	29
3.3.3 การทดสอบคุณสมบัติทางกลของยางวัลคาไนซ์	30
บทที่ 4 ผลการทดลอง	33
4.1 คุณสมบัติทางกลของยาง	33
4.1.1 ผลของปริมาณ DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง	33
4.1.2 ผลของปริมาณ CP ซึ่งนำมาใช้ร่วมกับ DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกล ของยาง	37
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	41
เอกสารอ้างอิง	42
ภาคผนวก	43
ภาคผนวก ก	44
ภาคผนวก ข	50

กิตติกรรมประกาศ

ในการทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ไม่อาจจะสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี หากไม่ได้รับความช่วยเหลือจากทุกท่านต่อไปนี้ คือ ดร.ไพศาล นาคพิพัฒน์ และ อ.เรีนฤดี ตำรังสุวัฒน์ อาจารย์ที่ปรึกษาและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้ความรู้ความเข้าใจและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานตลอดการทำปริญญานิพนธ์ อ.สุรัตน์ อาริรัตน์ ที่ให้คำแนะนำเกี่ยวกับข้อมูลวิชาการในเรื่องยาง อาจารย์และเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำและเอื้อเฟื้อเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ บริษัท ไทยซาท จำกัด และ บริษัท แชนด์ แอนด์ ซอยล์ จำกัด เอื้อเฟื้อสารเคมี และวัสดุที่ใช้ในการทดลอง และท้ายสุด เพื่อน ๆ ทุกคนสำหรับความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดการดำเนินงาน

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

นายนรินทร์ ศิริโมชดารา
 นายภูวนัย ถนอมงาม
 22 เมษายน 2541

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของยางบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างต่างกัน	4
2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของฟาทาเลตพลาสติกไซเซออร์	15
3.1 ชนิดและรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	26
3.2 ขนาดของมิติต่าง ๆ ของแบบตัดยางรูปดัมเบลล์	30
4.1 ผลของ DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง	33
4.2 ผลของปริมาณของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง	37



สารบัญญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างของโพลีบิวทาไดอิน	4
2.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะโรแมติก แนฟทานิก และพาราฟินิก	11
2.3 คุณสมบัติของพลาสติกไฮเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำ	16
2.4 กลไกพลาสติกไฮเซชันของเรซิน	19
2.5 สัดส่วนการดูดซับของ DOP เทียบกับสัดส่วนช่องว่าง	21
2.6 อัตราการซึมซับของ DOP ในพอลิเมออร์เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิต่าง ๆ	22
2.7 อัตราการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในขณะที่ DOP ซึมซับเข้าไปในพอลิเมออร์เทียบกับเวลา	23
2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการดูดซับและอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความดันไอของพลาสติกไฮเซออร์	24
3.1 แม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูป	29
3.2 แบบตัดยางรูปดัมเบลล์	29
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าความต้านทานแรงดึง	32
4.1 อิทธิพลของ DOP ต่อค่าความต้านทานแรงดึง	34
4.2 อิทธิพลของ DOP ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด	34
4.3 อิทธิพลของ DOP ต่อค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซนต์การยืด	35
4.4 อิทธิพลของ DOP ต่อความแข็ง	35
4.5 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อความต้านทานแรงดึง	38
4.6 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด	38
4.7 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซนต์การยืด	39
4.8 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าความแข็ง	39

ประมวลคำศัพท์และคำย่อ

ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength)	คือ คุณสมบัติทางกลที่สำคัญชนิดหนึ่งในการที่วัดความต้านทานแรงดึงของผลิตภัณฑ์ว่ามีค่ามากน้อยเพียงไร โดยที่ค่าความต้านทานแรงดึง จะแสดงออกมาในรูปของแรงต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่
เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break:%EB)	คือ ความสามารถในการยืดตัวของผลิตภัณฑ์ เมื่อทำการดึงขึ้นทดสอบจนกระทั่งขาด โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เทียบกับขณะที่ยังไม่ได้ดึง
โมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์ การยืด (300% Modulus)	คือ การทนแรงดึงของผลิตภัณฑ์ เมื่อทำการดึงจนผลิตภัณฑ์มีความยาวเป็น 300 เปอร์เซ็นต์ของความยาวเดิม
Glass transition temperature (T_g)	คือ อุณหภูมิที่ทำให้สารประกอบพอลิเมอร์เปลี่ยนสมบัติจากแข็งเปราะ แตกง่ายเหมือนแก้ว ไปเป็นวัสดุที่มีสมบัติอ่อน ยืดหยุ่นได้ และเหนียว
phr (per hundred resin)	คือ สัดส่วนการผสมของสารประกอบพอลิเมอร์โดยคิดเป็น หน่วยน้ำหนักของสารเติมแต่ง ต่อน้ำหนักของเรซิน 100 ส่วน
Shore A	คือ หน่วยวัดความแข็งของสารประกอบพอลิเมอร์
DOP	Di-2-ethylhexyl phthalate
CP	Chlorinated paraffin
TMTD	Tetramethyl thiuram disulphide
TS	Tensile strength

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความนำ

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้ยางเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมมากขึ้น ยางธรรมชาติที่ได้จากยางพาราจึงมีปริมาณไม่เพียงพอต่อการใช้งาน ราคาของยางธรรมชาติมีความแปรปรวนมาก อีกทั้งคุณภาพก็ไม่ค่อยแน่นอนเนื่องจากมีสิ่งเจือปน และคุณสมบัติบางอย่างของยางธรรมชาติก็ไม่เหมาะสมกับงานบางประเภท จึงได้มีการคิดค้นยางสังเคราะห์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมสามารถผลิตขึ้นมาได้อย่างมีการวางแผน และสามารถควบคุมคุณภาพให้คงที่ นำไปใช้งานแปรรูปได้ง่ายกว่า ตอบสนองความต้องการด้วยต้นทุนราคาและปริมาณที่แน่นอนกว่า สำหรับงานบางชนิดที่ต้องการความยืดหยุ่น ทำให้ต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติความยืดหยุ่นแก่ยางสังเคราะห์โดยการเติมสารเติมแต่ง (Additive) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมและสามารถแข่งขันกับคู่ต่อสู้ทางการค้าได้ทั้งในเรื่องคุณภาพและราคา วิธีหนึ่งในการปรับปรุงคุณสมบัติความยืดหยุ่นของยางคือ การเติมพลาสติกไซเซออร์ (Plasticizer) ซึ่งเป็นสารปรุงคุณภาพชนิดหนึ่งลงในยางสังเคราะห์เมื่อใช้ในปริมาณและชนิดที่เหมาะสม

1.2 วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อศึกษาปริมาณพลาสติกไซเซออร์ที่เหมาะสมที่ใช้เติมลงในยางสังเคราะห์ อะครีโลไนไตรล์บิวทาไดอีน (Acrylonitrile butadiene rubber:NBR)
- 2) เพื่อศึกษาถึงผลของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง เช่น ค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) ค่าความแข็ง (Hardness) เป็นต้น

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ทำการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากพลาสติกไซเซออร์ชนิดที่นิยมใช้คือ DOP (Di-2-ethylhexyl phthalate)
- 2) ทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกลของยาง NBR หลังการเติมพลาสติกไซเซออร์ในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยใช้เครื่องผสมแบบลูกกลิ้ง
- 3) ทดลองหาสารที่นำมาใช้แทนหรือใช้ร่วมกับพลาสติกไซเซออร์ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติของยางให้ดีขึ้นหรือเพื่อลดต้นทุนการผลิต

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทราบปริมาณของ DOP ที่เหมาะสมเพื่อใช้ปรับปรุงคุณภาพของยาง NBR
- 2) ได้สารที่มีความเหมาะสมเพื่อจะใช้แทนหรือร่วมกับ DOP เพื่อเพิ่มคุณสมบัติของยาง NBR หรือเพื่อลดต้นทุนการผลิต



บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ยางสังเคราะห์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม

ยางสังเคราะห์ในทางอุตสาหกรรมแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ ประเภทใช้งานทั่วไปซึ่งได้แก่ ยางรถยนต์ กับประเภทที่มีคุณสมบัติพิเศษสำหรับใช้งานเฉพาะอย่าง เช่น ทนน้ำมัน ทนดินฟ้าอากาศ ไม้รั้วซึม เป็นต้น ยางสังเคราะห์ประเภทใช้งานทั่วไป ได้แก่ ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (Styrene butadiene rubber:SBR) ยางบิวทาไดอีน (Butadiene rubber:BR) ยางไอโซพรีน (Isoprene rubber:IR) ยางสังเคราะห์ประเภทพิเศษ ได้แก่ ยางอะครีโลไนไตรล บิวทาไดอีน (Acrylonitrile butadiene rubber:NBR) ยางคลอโรพรีน (Chloroprene rubber:CR) ยางเอทิลีน-โพรไพลีน (Ethylene-Propylene rubber:EPDM) เป็นต้น

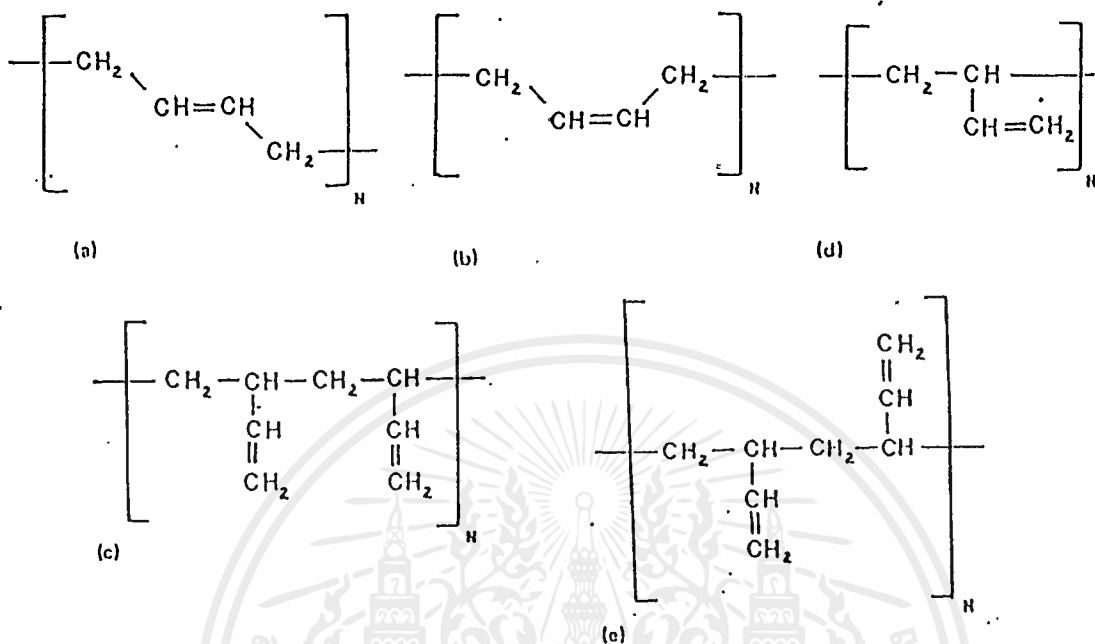
2.1.1 ยางโพลีบิวทาไดอีน (Polybutadiene rubber:BR) [1]

คุณสมบัติ

โดยทั่วไปแล้ว มักจะใช้ยางโพลีบิวทาไดอีนร่วมกับยางชนิดอื่นเพื่อให้ได้คุณสมบัติตามต้องการเนื่องจากโพลีบิวทาไดอีนเป็นยางที่ผสมในตัวเองได้ยาก โพลีบิวทาไดอีนเป็นโฮโมพอลิเมอร์ของบิวทาไดอีน ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (Emulsion polymerization) และพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) แต่ส่วนมากจะเป็นพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย บิวทาไดอีนเกิดเป็นพอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) ผลิตภัณฑ์อยู่ในรูป vinyl-1,2 และ vinyl-1,4 รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของโพลีบิวทาไดอีนซึ่งเกิดขึ้นได้ 5 ลักษณะ และตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของยางบิวทาไดอีนที่มีโครงสร้างต่างกัน

การเกิดพอลิเมอร์แต่ละลักษณะขึ้นอยู่กับสารละลายและตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ที่ใช้ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของบิวทาไดอีนสามารถเตรียมได้ทั้งแบบ cis 100%, trans 100% หรือ vinyl 100% ก็ได้ ถ้าต้องการให้มี % cis มากจะใช้โคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่นิยมมากที่สุดคือ % cis ประมาณ 92-93% โดยมีโทเทเนียมเฮไลด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและสำหรับ % cis น้อยที่สุด (ประมาณ 30-40%) จะใช้อัลคิลลิเทียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ยางบิวทาไดอีนที่มี % cis น้อย ๆ มักเกิดการอ่อนตัวหรือเหลวที่อุณหภูมิห้อง ทำให้เกิดความยุ่งยากในการเก็บรักษา



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของโพลีบิวทาไดอีน (a) trans-1,4 addition, (b) cis-1,4 addition, (c) vinyl-1,2 addition, syndiotactic, (d) vinyl-1,2 addition, isotactic, (e) vinyl addition, heterotactic or atactic [1]

Property	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2-Isotactic	1,2-Syndiotactic
Typical catalysts	Cobalt chelate AlEt ₃ Chlorobenzene	VCl ₄ /AlEt ₃	Cr(NCPh) ₃ AlEt ₃ (Al/Cr > 10)	Cr(NCPh) ₃ AlEt ₃ (Al/Cr = 2)
Melting temperature, °C	(98–99%): 2	(99–100%): 97, 145 ^a	(99%): 126	156
Entropy of fusion, J/mol·K	(98%): 33.5	(99–100%): 26.8, 11.3 ^a		
Heat of Fusion, kJ/mol	2.51, 9.2 ± 0.5	4.184, 10.0 ± 4.2, 4.60 ^a		
Glass transition temperature, °C	(98–99%): -95 (“High”): -102	± 107 (94%): -83	-15	-15
Critical surface tension of spreading, γ _c , mN/m	32	31	25	25
Density, mg/m ³ (g/cm ³) ^b	(98–99%): 1.01	(99–100%): 0.97, 0.93	(99%): 0.96	(98%): 0.96
Dielectric constant, ε, 25 °C		2.51		
Loss factor, tan δ		0.002 (50 Hz)		

^aModifications I and II, respectively.

^b(44% *cis*-1,4, 42% *trans*-1,4, 14% vinyl) ~0.895.

Source: Reference 4 and 9.

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทางกายภาพของยางบิวทาไดอีนที่มีโครงสร้างต่างกัน [2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากโครงสร้างของโพลีบิวทาไดอีนมักจะอยู่ในรูปของผลึกซึ่งจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ cis, trans และ vinyl เช่น บิวทาไดอีนที่มีปริมาณ cis สูงจะเป็นผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 40 องศาเซลเซียส และสามารถยืดออกได้มากกว่า 200% ที่อุณหภูมิห้อง ในทางกลับกันบิวทาไดอีนที่มีปริมาณ trans 70-80% สามารถเกิดผลึกได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง โพลีบิวทาไดอีนที่มีปริมาณ cis สูงจะเป็นพอลิเมอร์ที่นุ่มและละลายได้ ส่วนบิวทาไดอีนที่มีปริมาณ trans สูงจะละลายได้ยากในตัวทำละลาย สำหรับพอลิเมอร์ที่มีความหนาแน่นสูงคือในช่วง 0.91-0.92 โพลีบิวทาไดอีนจะมีลักษณะเหมือนยางธรรมชาติและยางสไตรีนบิวทาไดอีน

กระบวนการผลิตโพลีบิวทาไดอีน

กระบวนการผลิตที่นิยมมีอยู่ 2 แบบซึ่งเป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายเหมือนกันคือใช้โลหะลิเทียม (Lithium metal) หรืออัลคิลลิเทียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนวิธีที่ 2 ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาซิกเลอร์แนตทา (Ziegler-natta catalyst)

ในสมัยก่อนได้บิวทาไดอีนจากปฏิกิริยาการแยกน้ำออกจากบิวเทน (Butane) และบิวทีน (Butene) ในปัจจุบันได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของไฮโดรคาร์บอนในกระบวนการผลิตเอทีเอ็น

ความบริสุทธิ์ของมอนอเมอร์และตัวทำละลายที่ใช้ในกระบวนการเป็นสิ่งสำคัญอย่างมาก เช่น ในการผลิตบิวทาไดอีนที่มีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 99% ถ้าในกระบวนการผลิตมีอากาศและความชื้นก็เกิดความเสียหายได้

ในกระบวนการผลิตบิวทาไดอีน ตัวทำละลายจะถูกนำไปแยกน้ำก่อนทำปฏิกิริยา ตัวทำละลายที่ใช้เป็นพวกอะโรแมติกส์ (Aromatics) อะลิฟาติกส์ (Aliphatics) อะลิไซคลิกไฮโดรคาร์บอน (Alicyclic hydrocarbons) ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาจะเลือกใช้ตามลักษณะโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

กระบวนการพอลิเมอไรเซชันจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ (Reactor) ที่มีการกวนและควบคุมอุณหภูมิโดยใช้รีฟลักซ์ (Reflux) หรือการหล่อเย็น (Cooling) ปฏิกิริยาจะเกิดภายใต้อุณหภูมิและเวลาที่กำหนด การควบคุมอุณหภูมามีความสำคัญมากในการทำปฏิกิริยาที่ต่อเนื่อง แรตดิคอลลิสระของบิวทาไดอีนเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำจะมีปริมาณของ cis อยู่บ่อยและที่อุณหภูมิต่ำกว่า -15 องศาเซลเซียส จะไม่มี cis-1,4 อยู่เลย

เมื่อปฏิกิริยาเกิดจนได้ Conversion ตามต้องการแล้วต้องเติมตัวยับยั้งปฏิกิริยา หลังจากการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาแล้ว จึงเติมสารป้องกันการออกซิไดส์เพื่อให้พอลิเมอร์มีเสถียรภาพ จากนั้นจะใช้ไอน้ำทำการแยกสารละลาย และมอนอเมอร์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ เศษของพอลิเมอร์จากกระบวนการก็นำมาทำให้แห้งและมารวมเก็บไว้

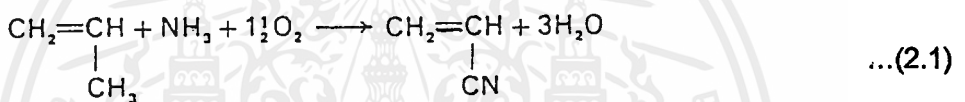
2.1.2 ยางอะครีโลไนไตรลบิวทาไดอิน (Acrylonitrile butadiene rubber, Nitrile rubber:NBR) [3]

ยาง NBR เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างอะครีโลไนไตรลและบิวทาไดอินได้เริ่มมีการสังเคราะห์ขึ้นเมื่อปี 1930 และได้มีการปรับปรุงคุณภาพมาเรื่อย ๆ จุดเด่นของ NBR อยู่ที่การมีความต้านทานต่อเชื้อเพลิงเหลว เช่น น้ำมันปิโตรเลียมและสารไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ

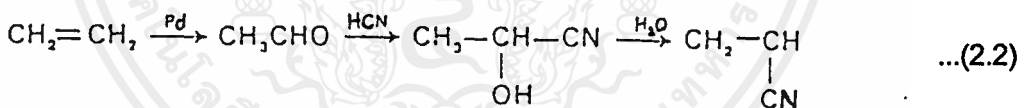
กระบวนการผลิต NBR

NBR เกรดที่ใช้กันทั่ว ๆ ไป ได้จากการเตรียมโดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันแบบแขวนลอยของอะครีโลไนไตรลและบิวทาไดอิน โดยมอนอเมอร์ของอะครีโลไนไตรลเตรียมได้จากปฏิกิริยาดังนี้

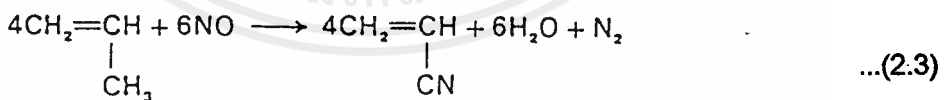
วิธีที่หนึ่ง สามารถเตรียมได้จาก โพรพิลีน แอมโมเนีย และอากาศ โดยใช้ Bismuth phosphomolybdate หรือส่วนผสมระหว่างออกไซด์ของโคบอลต์ โมลิบดีนัม แอนติโมนีและดีบุกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการที่ (2.1)



วิธีที่สอง เริ่มต้นจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน จะได้ Acetaldehyde และ Cyanhydrin สุดท้ายจะได้อะครีโลไนไตรลตามลำดับ โดยใช้ Pd เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเริ่มต้น ดังสมการที่ (2.2)



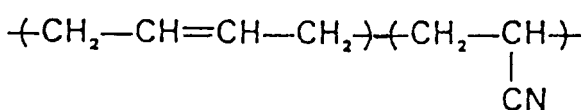
วิธีที่สาม เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโพรพิลีนและกรดไนตริก ดังสมการที่ (2.3)



การเตรียมมอนอเมอร์ของบิวทาไดอินแสดงในหัวข้อ 2.1.1

สูตรโครงสร้างและคุณสมบัติของ NBR

สูตรโครงสร้างทั่วไปของ NBR เป็นดังนี้



ลักษณะสำคัญเกี่ยวกับโครงสร้างของ NBR ได้แก่

1. พันธะคู่ในโมเลกุลเป็นส่วนที่ทำให้เกิดการวัลคาไนซ์กับกำมะถัน นอกจากนั้นยังไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและต่อโอโซน
2. หมูไนทริลซึ่งมีขั้ว มีคุณสมบัติไม่เข้ากันกับสารไฮโดรคาร์บอน และมีแนวโน้มทำให้มีการเพิ่มขึ้นของ T_g ของยาง โดยทำให้เกิดผลต่าง ๆ ตามมาด้วย
ตัวแปรที่มีผลต่อการแบ่งเกรดของ NBR

1. ส่วนประกอบของอะครีโลไนทริล ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญ
2. มอนอเมอร์อื่น ๆ ที่นำมาผสม
3. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย
4. การกระจายน้ำหนักในเนื้อยาง
5. โครงสร้างที่เป็นกิ่ง
6. Microstructure
7. Stabilizer ที่ใช้ในกรรมวิธีการผลิต

คุณสมบัติของ NBR vulcanizate

1. มีความต้านทานที่ดียิ่งต่อสารไฮโดรคาร์บอนอะลิฟาติกและไขมัน
2. ทนต่อความร้อนในสภาวะที่ไม่มีอากาศ
3. ทนต่ออากาศร้อน (90°C เป็นเวลานาน 120°C เป็นเวลา 40 วัน และ 150°C เป็นเวลา 3 วัน)
4. ใ้แก๊สซึมผ่านได้น้อยมาก
5. ความยืดหยุ่นปานกลางที่อุณหภูมิต่ำ
6. ต้านทานโอโซนได้ปานกลางและไม่ทนต่อแสงแดด
7. เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ไม่ดี
8. ทนต่อแรงฉีกและแรงดึงได้ปานกลาง

การใช้งาน

เนื่องจาก NBR มีราคาปานกลาง ความสามารถในการนำไปใช้งานที่ดี และต้านทานต่อสารอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นจึงมีการนำ NBR ไปใช้ในงานที่อยู่ในสภาวะที่มีเชื้อเพลิงเหลว น้ำมันไฮโดรคาร์บอน และไขมัน แต่ข้อจำกัดของ NBR คือไม่สามารถต้านทานต่อไฮโดรคาร์บอนประเภทอะโรแมติก ของเหลวที่มีออกซิเจนละลายอยู่ ของเหลวที่มีกำมะถันปนอยู่ หรือสารเจือปนประเภทไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ความสามารถในการต้านทานความความร้อนอาจไม่ดีพอและในการปรับปรุงนี้จำเป็นต้องใช้งบประมาณสูง

ถึงแม้ว่า NBR จะมีข้อจำกัดในการใช้บ้างก็ตาม แต่ความนิยมในการใช้ NBR ก็ยังมีมาก โดย 40% ของการใช้งานใช้กับอุตสาหกรรมยานยนต์ 20% ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องจักรกล และ 20% ใช้ทำอุปกรณ์ในอุตสาหกรรมอาหารและสิ่งทอ และอุตสาหกรรมอื่น ๆ อีก 20 %

2.2 สารเติมแต่ง (Additive) [4]

เป็นสารเคมีที่ใช้เติมลงในพอลิเมอร์ได้หลายชนิด ได้แก่พลาสติกทั้งชนิดเทอร์โมเซต (Thermosetting) และเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) รวมถึงอีลาสโตเมอร์ (Elastomer) และยาง (Rubber) เพื่อเพิ่มหรือลดคุณสมบัติบางอย่างให้แก่พอลิเมอร์ สารเติมแต่งมีทั้งชนิดที่สามารถใช้ได้กับพลาสติกและยางซึ่งให้คุณสมบัติเหมือนกัน และชนิดที่ใช้เฉพาะกับพลาสติกหรือยางอย่างใดอย่างหนึ่ง ในที่นี้จะกล่าวถึงสารเติมแต่งที่ใช้กับยางเท่านั้นอันได้แก่

1) Vulcanizing agent เป็นสารที่ใช้สำหรับสร้าง Crosslinking ระหว่างเส้นสายหลักของยางได้แก่ กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ โลหะออกไซด์ เอมีน และเรซิน เป็นต้น

2) Cure activator เป็นสารที่ใช้กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน มักใช้เพียงเล็กน้อยแต่หากไม่มี Activator จะทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน หรือถ้าเกิดจะต้องใช้เวลานานมาก Activator ที่นิยมใช้ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และตะกั่วออกไซด์ สำหรับกลุ่มของ Organic activator ได้แก่ Stearic acid, Palmitic acid, Lauric acid หรือพวก Polyalcohol ได้แก่ Ethylene glycol และ Amino alcohol

3) ตัวเร่ง (Accelerator) เป็นสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน สารเร่งปฏิกิริยานี้มีหลายประเภทเช่น Guanidine, Thiazoles, Sulfonamides, Aldehyde, Amidecondensate, Thiuram, Dithiocarbamate, Xanthate และอื่น ๆ

4) ฟิลเลอร์ (Filler) เป็นสารที่ใช้เติมเพื่อเพิ่มปริมาณ ช่วยลดต้นทุน แต่ฟิลเลอร์บางชนิดสามารถเพิ่มคุณสมบัติที่ดีได้อีกด้วย เช่น ความต้านทานแรงดึง โมดูลัส ความต้านทานการฉีกขาด สารที่ใช้เป็นฟิลเลอร์ได้แก่ คาร์บอนดำ (Carbon black) ซิลิกา ซิลิเกต เคลย์ (Clay) แคลเซียมคาร์บอเนต แบเรียมซัลเฟต และไฟเบอร์ เป็นต้น

5) Softener/Process aid/Tackifier เป็นสารที่ใช้เพิ่มหรือปรับปรุงคุณสมบัติของยาง เช่น ทำให้มีความนุ่ม หรือใช้ปรับความแข็ง หรือทำให้ปริมาณของฟิลเลอร์มากขึ้น ในบางครั้งเป็นการยากที่จะแยกความแตกต่างระหว่างสารกลุ่มนี้กับพลาสติกไซเซอร์ ตัวอย่างเช่น น้ำมันปิโตรเลียม แนฟทา กรดไขมัน ยางสน เป็นต้น

6) พลาสติกไซเซอร์ (Plasticizer) เป็นสารที่ใช้เพิ่มคุณสมบัติความยืดหยุ่นให้กับยาง รายละเอียดของพลาสติกไซเซอร์จะกล่าวต่อไป

7) Protective agent/Stabilizer ได้แก่ สารที่มีคุณสมบัติป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางด้วยโอโซนหรือรังสีอัลตราไวโอเล็ต ทำให้ยางมีเสถียรภาพดีขึ้น ได้แก่

เอมีน ฟีนอลิก คีโตน และฟีนอล เป็นต้น

8) รงควัตถุ (Pigment/Colorant) เป็นสีที่ใช้เติมในยางเพื่อให้เกิดความสวยงาม ได้แก่ คาร์บอนดำ เหล็กออกไซด์ รวมถึงรงควัตถุอินทรีย์

9) สารอื่น ๆ ได้แก่ Impact modifier และ Biocide

ได้กล่าวมาข้างต้นแล้วว่าพลาสติกไซเซออร์เป็นสารเติมแต่งชนิดหนึ่ง ซึ่งรายละเอียดของพลาสติกไซเซออร์มีดังนี้

2.2.1 พลาสติกไซเซออร์และหน้าที่ของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อยาง [4]

1. ปรับปรุงการผลิตและเพิ่มความต้านทานแรงดึงของยาง
 2. ปรับปรุงการไหลของเนื้อยางและช่วยประหยัดพลังงานระหว่างการผลิต
 3. เพิ่มการกระจายตัวของฟิลเลอร์ในเนื้อยาง
 4. สามารถลดปริมาณของเนื้อยางที่ใช้ เนื่องจากปริมาณของพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ผสมจะแทนเนื้อยางที่จะต้องใส่ ทำให้ต้นทุนการผลิตยางต่ำลงได้
 5. มีผลต่อสมบัติทางกายภาพอื่น ๆ ของยางวัลคาไนซ์ ได้แก่ การยืดตัว ความเหนียวของยางที่อุณหภูมิต่ำ Glass transition temperature (T_g) การนำไฟฟ้า และการทนไฟ
- ปกติยางสังเคราะห์จะมีความแข็งแรงมากกว่าแต่ทนแรงดึงน้อยกว่ายางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้จึงต้องปรับปรุงคุณภาพยางสังเคราะห์โดยการเติมพลาสติกไซเซออร์มากกว่ายางธรรมชาติ

2.2.2 อันตรกิริยาของยางและพลาสติกไซเซออร์ (Rubber/Plasticizer interaction) [4]

สิ่งหนึ่งที่สามารถแยกความแตกต่างของพลาสติกไซเซออร์ได้คือ ความสามารถในการทำปฏิกิริยากับยางโดยสามารถแยกได้เป็น

2.2.2.1 พลาสติกไซเซออร์ปฐมภูมิ (Primary plasticizer) คือ พลาสติกไซเซออร์ที่สามารถละลายในยาง ทำให้ปริมาณของเนื้อยางเพิ่มขึ้นและช่วยลดความหนืดของยางดิบ (ยางที่ยังไม่ได้ทำการวัลคาไนซ์) ได้เป็นอันมาก รวมทั้งเพิ่มคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นให้แก่ยางวัลคาไนซ์ที่มีความแข็งต่ำ พลาสติกไซเซออร์ที่สามารถละลายได้ในยางใด ๆ จะต้องมีความเป็นขั้วเช่นเดียวกับยางตัวนั้น ๆ พลาสติกไซเซออร์มีขั้ว (Polar plasticizer) บางครั้งเรียกว่า "Elasticator" สามารถใช้ปรับปรุง SBR ที่วัลคาไนซ์แล้วให้มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพลาสติกไซเซออร์จะลดความแข็งแรงของยางวัลคาไนซ์เป็นอย่างมาก

2.2.2.2 พลาสติกไซเซออร์ทุติยภูมิ (Secondary plasticizer) คือพลาสติกไซเซออร์ที่ละลายในยางได้เล็กน้อย โดยทำหน้าที่เหมือนสารหล่อลื่นระหว่างสายโมเลกุลของยาง ช่วยในการจัดตัวโดยไม่เกิดผลกระทบใด ๆ กับความหนืดของสารประกอบ พลาสติกไซเซออร์ทุติยภูมินี้จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้ร่วมกับพลาสติกไซเซออร์ปฐมภูมิ เพื่อให้เกิดความเสถียรในการเข้าร่วมตัวกับยาง ตัวอย่างของพลาสติกไซเซออร์ทุติยภูมิ ได้แก่ น้ำมันแร่ พาราฟิน สารเหล่านี้จะละลายใน

2.2.4 การแบ่งประเภทของพลาสติกไฮเซอรัตามลักษณะการเกิด [4] ได้แก่ น้ำมันแร่ (Mineral oil) ผลผลิตจากธรรมชาติ (Natural product) และพลาสติกไฮเซอรัที่ได้จากการสังเคราะห์ (Synthetic plasticizer)

2.2.4.1 น้ำมันแร่หรือน้ำมันปิโตรเลียม จะใช้สำหรับยางที่ไม่มีขี้ผึ้ง มีราคาถูก ปัจจัยการเลือกใช้น้ำมันแร่อยู่ที่ราคา ชนิดของยาง และการเข้ากันได้ น้ำมันแร่มีผลน้อยต่อคุณสมบัติทางสเปกตรัมของยางวัลคาไนซ์

ข้อดีของน้ำมันแร่

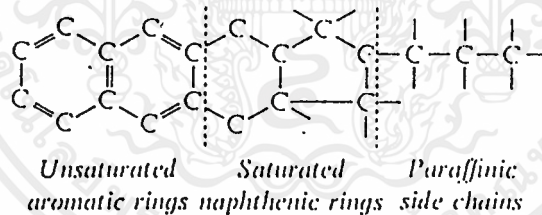
1) ช่วยในกระบวนการทางพอลิเมอร์ ได้แก่ การรีด การผสม และการขึ้นรูป โดยช่วยลดอุณหภูมิภายในโมเลกุลของยาง

2) ช่วยปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพของยาง ทั้งยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ ได้แก่ ความยืดหยุ่น การทำงานที่อุณหภูมิต่ำ เพิ่มความต้านทานแรงดึง และเพิ่มความต้านทานการขีดข่วน

3) เพิ่มปริมาณของเนื้อยาง เนื่องจากปริมาณที่ผสมรวมกับเนื้อยางทำให้ปริมาณการใช้เนื้อยางลดลง

4) ลดต้นทุนของกระบวนการผลิตซึ่งเป็นผลมาจากข้อ 3)

น้ำมันแร่แบ่งได้เป็น 3 ชนิดคือ อะโรแมติก แนฟทีนิก และพาราฟีนิก โดยสูตรโครงสร้างของแต่ละชนิดเป็นดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะโรแมติก แนฟทีนิก และพาราฟีนิก [6]

ทั้งอะโรแมติกและพาราฟีนิกจะเกิดขึ้นด้วยกันในธรรมชาติ และหลังจากแยกส่วนเบาออกไปโดยการกลั่น สารทั้งสองจะถูกแยกออกจากกันโดยการสกัด เมื่อได้โมเลกุลของอะโรแมติกออกมา นำไปกลั่นเพื่อให้ได้อะโรแมติกเกรดสูง ๆ ส่วนที่เหลือเป็นสารหนักหรือแอสฟัลต์ ส่วนของพาราฟีนิกจะถูกนำไปแยกเพื่อให้ได้ไข (Wax) ซึ่งเป็นสารที่มีราคาแพง

แนฟทีนิก (Naphthenic) เป็นสารที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ แนฟทีนิกเป็นส่วนหนึ่งของแนฟทา โครงสร้างเป็นวงแหวนคาร์บอน จำนวนคาร์บอนที่ติดกันแต่ละวงไม่จำเป็นต้องเท่ากัน และไม่มีองค์ประกอบของไฮ เนื่องจากน้ำมันแนฟทีนิกสามารถผลิตได้น้อย ดังนั้นราคาจึงสูง

2.2.4.2 ผลผลิตจากธรรมชาติ (Natural product) แบ่งเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่ กรดไขมัน น้ำมันจากพืชและสัตว์ ไขมัน โดยได้มีการใช้กันมากในอดีต เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติการผลิต แร่ดิ่ง และเพื่อเพิ่มการกระจายตัวของฟิลเลอร์ในยาง ผลผลิตจากธรรมชาติใช้ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเป็นการกระตุ้นปฏิกิริยารวลาในเซชัน ถ้าใช้ในปริมาณมากขึ้นจะมีหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซออร์ แต่ถ้ามากเกินไปจะลดอัตราการวัลคาไนซ์ กรดไขมันส่วนใหญ่ที่นิยมใช้คือ กรดสเตียริก และกรดปาล์มมิติก

Metallic soap เป็นเกลือโลหะของกรดไขมัน สามารถมีหน้าที่เป็นได้ทั้งพลาสติกไซเซออร์ ฟิลเลอร์ และโปรเซสซิ่งเอ็ดส์ (Processing aids) ได้แก่ Zn-soap, Na- และ K-soap

Raw wool fat (Lanolin) เป็นไขมันที่สกัดได้จากขนแกะ ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซออร์ ช่วยในการผสม การขึ้นรูป และปรับปรุงสภาพผิวของผลิตภัณฑ์

น้ำมันสน (Rosin หรือ Pine tar) เป็นพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ได้ดีกับยาง NR และยังช่วยเร่งการสุกของยางวัลคาไนซ์ด้วย การใช้จึงควรพิจารณาปริมาณให้เหมาะสม

ตัวอย่างอื่น ๆ ของพลาสติกไซเซออร์ ได้แก่ Fat emulsion, Tall oil, Animal glue, Coal, Tar, Pitch, ในกลุ่มน้ำมันจากพืชและสัตว์ และ Fatty acid ester, Fatty alcohol, Emulsion plasticizer, Pentaerythritol tetrastearate ในกลุ่มของกรดไขมัน เป็นต้น

2.2.4.3 พลาสติกไซเซออร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ (Synthetic Plasticizer) ปกติจะมีราคาแพงกว่าพลาสติกไซเซออร์ 2 ชนิดแรก ช่วยเพิ่มคุณสมบัติการยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ เพิ่มคุณสมบัติความเหนียวของยางวัลคาไนซ์ และเพิ่มคุณสมบัติการติดไฟ การใช้พลาสติกไซเซออร์ที่เหมาะสมกับยางจะให้คุณสมบัติที่ดีกว่าน้ำมันแร่ เนื่องจากข้อเสียของพลาสติกไซเซออร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทางด้านราคา ทำให้มีการใช้งานน้อยกว่าน้ำมันแร่ แต่ข้อดีก็คือความหลากหลายต่อคุณสมบัติของยาง ซึ่งขึ้นกับคุณสมบัติของแต่ละชนิด และยังใช้กับยางซึ่งเข้ากับน้ำมันแร่ไม่ได้ พลาสติกไซเซออร์มีบทบาทต่อ NBR และ CR ซึ่งเป็นยางมีขั้วที่ละลายไม่ได้กับน้ำมันแร่ที่มีขั้วน้อยหรือไม่มีขั้ว พลาสติกไซเซออร์สังเคราะห์นี้จัดเป็นกลุ่มใหญ่ในพลาสติกไซเซออร์ปฐมภูมิด้วย

การเติมพลาสติกไซเซออร์สังเคราะห์ในเครื่องรีดแบบลูกกลิ้ง (Roll mill) หรือในเครื่องผสม (Mixer) ไม่มีความยุ่งยาก ในทางตรงกันข้ามยังเป็นตัวช่วยให้การผสมเข้ากันได้ดีกับฟิลเลอร์ ทำให้ยางผสมอ่อนตัวลง และความทนต่อแรงดึงดีขึ้นเนื่องจากการลดลงของความหนืดเพิ่มคุณสมบัติ Extrusion แต่ควรจะต้องหลีกเลี่ยงการให้ความร้อนสูงเกินไป

ปกติพลาสติกไซเซออร์สังเคราะห์ไม่มีผลกับความเสถียรขณะเก็บหรือการสุกของสารประกอบ อย่างไรก็ตามสังเกตได้ว่ายางวัลคาไนซ์มีความแข็งลดลงและคุณสมบัติการยืดต่ำลง ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ และส่วนผสมที่คงที่ของสารประกอบ บ่อยครั้งที่คุณสมบัติการอ่อนตัวที่อุณหภูมิสูงจะดีขึ้นโดยเฉพาะเมื่อใช้เอสเทอร์เป็นพลาสติกไซเซออร์ เพื่อให้ได้ความเสถียรที่อุณหภูมิสูงจึงจำเป็นต้องเลือกใช้พลาสติกไซเซออร์ที่มีความเหมาะสม เพราะสาร

ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะระเหยและสูญเสียไปได้ง่าย สำหรับกรณีนี้พลาสติกไฮเซออร์ที่ใช้ต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูง และการระเหยต่ำ

ปกติยางวัลคาไนซ์จะมีเนื้อยางเพิ่มขึ้นจากพลาสติกไฮเซออร์ที่เติมลงไป แต่ไม่มีเสถียรภาพ เนื่องจากตัวทำละลายอินทรีย์จะสกัดเอาพวกพลาสติกไฮเซออร์ออกจากยางวัลคาไนซ์ ทำให้ยางวัลคาไนซ์มีปริมาณลดลง ยกเว้นพลาสติกไฮเซออร์ที่เป็นพอลิเมอร์ที่ทนต่อการสกัดได้ดี

พลาสติกไฮเซออร์ที่ได้จากการสังเคราะห์สามารถแบ่งตามชนิดของสารประกอบได้ดังนี้

1) อีเทอร์พลาสติกไฮเซออร์ (Ether plasticizer)

Ether หรือ Thioether มีความเหมาะสมกับ NBR Diberzylether ถูกนำมาประยุกต์ใช้มากกับยางสังเคราะห์ แต่ความนิยมลดลงในปัจจุบันเนื่องจากระเหยง่าย

Polyether และ Polyether-thioether ใช้กันมากในปัจจุบัน มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความเหนียวและยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ จะใช้กับ NBR และ CR

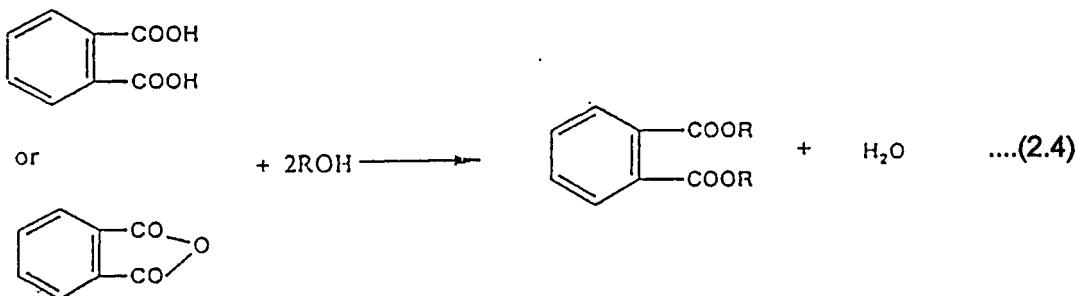
Thioether-ester มีประสิทธิภาพมากในการเพิ่มความเหนียวและคุณสมบัติที่อุณหภูมิต่ำ ใช้กับ NBR และ CR สัดส่วนที่เหมาะสมคือ 5-30 phr แต่จะระเหยง่ายจึงไม่เหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

2) เอสเทอร์พลาสติกไฮเซออร์ (Ester plasticizer)

บทบาทสำคัญของเอสเทอร์พลาสติกไฮเซออร์ได้แก่ การปรับปรุงการผลิต ปรับปรุงคุณสมบัติในการผลิตหรือใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากเอสเทอร์พลาสติกไฮเซออร์จะลดความเหนียวของสารประกอบและลดอุณหภูมิการทำงาน ซึ่งจะลดความเสี่ยงที่ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันจะเกิดก่อนเวลาอันควร ทั้งยังช่วยลดต้นทุนและเพิ่มคุณสมบัติในการทำ Extrusion และ Calendering

เอสเทอร์พลาสติกไฮเซออร์แบ่งได้เป็น 5 ประเภทดังนี้ [7]

ก. ฟาทาเลต (Phthalate) เป็นพลาสติกไฮเซออร์ที่นิยมใช้กันทั่ว ๆ ไป โดยใช้มากในการปรับปรุงความเหนียวและความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ มักใช้กับ NBR และ CR ด้วยเพราะได้เปรียบเรื่องราคาที่ถูก โครงสร้างโมเลกุลเป็นเอสเทอร์ของกรดฟาทาลิกและแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติจะใช้ฟาทาลิกแอนไฮไดรด์แทนกรดฟาทาลิก การเตรียมฟาทาเลตพลาสติกไฮเซออร์เป็นไปตามสมการ (2.4)



ปกติหมู่ไฮโดรคาร์บอน (R) จะมีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอยู่ระหว่าง 4 ถึง 10 อะตอม ฟาทาเลตที่ใช้กันในปัจจุบันได้แก่ตัวอย่างต่อไปนี้

Abbreviation	Phthalate
DBP	Di- <i>n</i> -butyl phthalate
DIBP	Diisobutyl phthalate
DHXP	Di- <i>n</i> -hexyl phthalate
DNHP	Di- <i>n</i> -heptyl phthalate
DIHP	Diisooheptyl phthalate
DOP	Di-2-ethylhexyl phthalate
DAP	Predominantly branched C-7—C-9 phthalate
DIOP	Diisooctyl phthalate
L79P	Predominantly linear C-7—C-9 phthalate
610P	Linear C-10—C-16
DNP	Diisononyl phthalate
810P	Linear C-8—C-10 phthalate
L711P	Predominantly linear C-7—C-11 phthalate
DIDP	Diisodecyl phthalate
L911P	Predominantly linear C-9—C-11 phthalate

การเลือกใช้เอสเทอร์พลาสติกไซเซออร์ที่เหมาะสม จะพิจารณาจาก 2 ประการคือ

- จำนวนอะตอมของคาร์บอนในสายโซ่แต่ละข้าง
- องศาของสายโซ่แต่ละข้าง

ฟาทาเลตที่เกิดจากแอลกอฮอล์ 2 โมเลกุลที่มีจำนวนคาร์บอนต่างกัน จะมีคุณลักษณะเหมือนกับฟาทาเลตที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับคาร์บอนเฉลี่ยของแอลกอฮอล์ทั้ง 2 โมเลกุล เช่น L79P จะมีคุณลักษณะเหมือนกับฟาทาเลตที่เป็น C-8

การเพิ่มจำนวนคาร์บอนมีผลทำให้

1. สมบัติความเข้ากันได้ลดลง
2. กรรมวิธีการผลิต (Processibility) ยุ่งยากขึ้น
3. สามารถละลายกับน้ำมันง่ายขึ้น และละลายน้ำได้น้อยลง
4. ความหนืดมากขึ้น
5. ความดันไอต่ำลง
6. ความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำดีขึ้น

ส่วนการเพิ่มจำนวนกิ่งในสายโซ่ของโมเลกุลทำให้

1. การทำงานที่อุณหภูมิต่ำยากขึ้น
2. ความดันไอสูงขึ้น
3. ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง (ยกเว้น DNP)
4. การนำไฟฟ้าลดลง

สารโมเลกุลสูงทำให้สมบัติการยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำน้อยลง เนื่องจากฟาทาเลตเป็นสายยาว การใช้สารพวกนี้ควรใช้ในปริมาณ 5-30 phr คุณสมบัติทางกายภาพของฟาทาเลตพลาสติกไซเซออร์บางชนิดแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของฟาทาเลตพลาสติกไซเซออร์ [5]

คุณสมบัติทางกายภาพ	DOP	DIOP	DBP	DIDP
น้ำหนักโมเลกุล	390.6	391	278.4	446.7
ดัชนีหักเห n_D^{23}	1.484	1.486	1.489	1.485
ความถ่วงจำเพาะ $23^{\circ}\text{C}/23^{\circ}\text{C}$	0.986	0.980	1.046	0.962
ความหนืด, เซนติพอยส์ที่ 23°C	60	60	17	103
จุดเริ่มไหล, $^{\circ}\text{C}$	-46	-46	-40	-37
จุดเยือกแข็ง, $^{\circ}\text{C}$	-55	-45	<-36	-53
ความดันไอ, มม. ปรอทที่ 200°C	1.3	1.0	9	0.3
จุดเดือด, $^{\circ}\text{C}/\text{มม. ปรอท}$	231/5	236/5	340/760	261/5
จุดวาบไฟ, $^{\circ}\text{C}$	218.3	218.3	171.1	229.4

ข. พลาสติกไซเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature plasticizer) มีการใช้เพื่อปรับปรุงความยืดหยุ่นและต้านทานต่อการแตกหักของโมเลกุลที่อุณหภูมิต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับฟาทาเลต พลาสติกไซเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำนี้จะใช้งานยากกว่า มีการระเหยได้สูง ละลายน้ำได้ดี และมีความเข้ากันได้น้อยกว่า

โดยส่วนใหญ่พลาสติกไซเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำจะเป็นพวก Aliphatic diester ซึ่งเกิดจาก Linear dibasic acid ในรูป



Dibasic acids ที่ใช้มากได้แก่ Adipic ($n=4$), Azelaic ($n=7$) และ Sebacic ($n=8$) จะไม่ใช้แอลกอฮอล์สายตรงในที่นี้ เนื่องจากเอสเทอร์ที่ได้จะเป็นผลึกที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้เกิดปัญหาเรื่องการเก็บรักษาและการใช้งาน ตัวอย่างของพลาสติกไซเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำได้แก่

DBS (Di-*n*-butyl sebacate) ใช้งานได้ดีกับยางหลายประเภท แต่มีข้อเสียคือคุณสมบัติการระเหยไม่ดี และราคาแพง

DOS (Di-2-ethylhexyl sebacate) มีประสิทธิภาพในการใช้งานมาก มีการระเหยต่ำ ทนความร้อนและน้ำ แต่ข้อเสียคือราคาแพง

DOZ (Di-2-ethylhexyl azelate) มีคุณสมบัติคล้ายกับ DOS แต่ด้อยกว่าเล็กน้อย ในปัจจุบันราคาของ DOZ สูงมากจึงมีการใช้ตัวอื่นมาทดแทนซึ่งคุ้มค่ากว่า

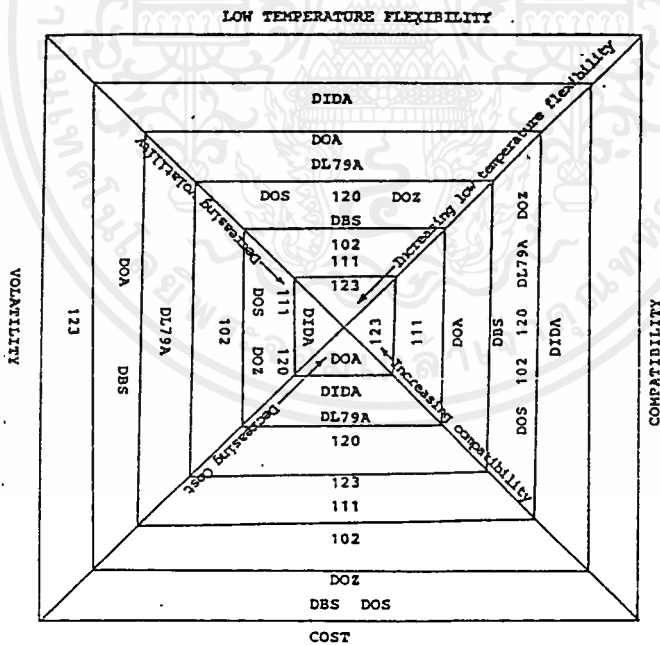
DOA (Di-2-ethylhexyl adipate) มีคุณสมบัติคล้ายกับ DOS และ DOZ แต่มีข้อด้อยกว่าคือระเหยได้ง่าย ข้อเสียคือราคาแพง

Bisoflex 102 (Triethylene glycol ester of linear acid) จำนวนคาร์บอนเฉลี่ยในโมเลกุลเท่ากับ 9 ใช้งานได้ดีโดยเฉพาะกับยาง NBR และ CR

Bisoflex 111 (Butyl carbitol adipate) ใช้งานได้ดีกับยางหลายประเภทและเนื่องจากการระเหยต่ำ จึงมีประสิทธิภาพในช่วงอุณหภูมิกว้าง

Bisoflex 120 (Aliphatic ester) ใช้งานได้ดีกับยาง NR และ CR ทนความร้อนได้ดี มี การระเหยต่ำ ไม่ละลายน้ำ มีความคุ้มค่าเมื่อเทียบกับราคา สามารถใช้แทน DOS และ DOZ

คุณลักษณะของพลาสติกไซเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำ ได้แก่ ความเข้ากันได้ ราคา การระเหยได้ (Volatility) และความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature flexibility) สามารถอธิบายได้จากรูปที่ 2.3 โดยพลาสติกไซเซออร์ที่อยู่ในตำแหน่งที่ใกล้จุดศูนย์กลางสี่เหลี่ยมมาก จะมีคุณลักษณะดังกล่าวมากยิ่งขึ้น



- Bisoflex 102 = Tricap = Harwick SC
- Bisoflex 111 = TP95
- Bisoflex 123 = TP90B = BCF

รูปที่ 2.3 คุณลักษณะของของพลาสติกไซเซออร์เพื่อใช้ที่อุณหภูมิต่ำ [7]

ค. พลาสติไซเซอร์เพื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง (High temperature plasticizer) ใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิสูง ถึงแม้ประสิทธิภาพน้อยกว่าฟทาเลต และการระเหยต่ำ แต่มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้แก่

DTDP (Phthalate ester of tridecanol) ประสิทธิภาพปานกลาง ความหนืดสูง ทนน้ำ

Blisoflex DUP (Phthalate ester of predominantly linear undecanol) มีประสิทธิภาพและการทนความร้อนดีกว่า DTDP และรวมตัวกับยางสังเคราะห์ได้ดี

TOT (Tri-2-ethylhexyl trimillitate) ทนความร้อนได้ดีกว่า DTDP และ DUP มีความต้านทานการรวมตัวกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นและน้ำ

TL79T (Trimillitate ester of predominantly linear alcohol) มีจำนวนคาร์บอนเฉลี่ย C-8 มีประสิทธิภาพดีกว่า TOT และทนความร้อนดีกว่าเล็กน้อย มีความต้านทานต่อการรวมตัวกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นและน้ำ

Vulkanol OT (Ether thioether) มีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำแต่ทนความร้อนได้ดี เข้ากันได้กับยางหลายชนิด มีข้อเสียคือราคาแพงมาก

ง. สารป้องกันการติดไฟ (Flame retardant) ส่วนใหญ่เป็นสารพวกฟอสเฟต จะใช้เป็นพลาสติไซเซอร์ในยางสังเคราะห์ เพื่อให้ยางมีคุณสมบัติป้องกันการติดไฟ ใช้ทำสายพานลำเลียง และผ้ากันไฟ เป็นต้น แต่ฟอสเฟตพลาสติไซเซอร์จะไม่ใช้กับยางโพลีคลอโรพรีน เนื่องจากคลอรีนซึ่งเป็นส่วนประกอบของโมเลกุลทำให้โมเลกุลป้องกันการติดไฟอยู่แล้ว

จ. ชนิดที่มีความคงทนถาวร (Permanent) เป็นสารพวกโพลีเอสเทอร์

3) Chlorinated Hydrocarbon

จะใช้ Chlorinated paraffin กับยางประมาณ 20 phr เพื่อลดคุณสมบัติติดไฟของยาง ถ้าใช้ประมาณมากกว่านี้ยางจะสูญเสียคุณสมบัติทางกายภาพ ยางที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น CR ควรลดปริมาณลงให้ต่ำกว่า 10 phr มักมีการผสม Chlorinated hydrocarbon กับ Antimonytrioxide

4) Polycondensation-and Polymerization product

เป็นพลาสติไซเซอร์ที่ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการควบแน่นและพอลิเมไรเซชัน ได้แก่ตัวอย่างดังต่อไปนี้

Polyester of adipic-and sebacic acids และ 1,2-Propyleneglycol เป็นพลาสติไซเซอร์ที่ระเหยยากและไม่เคลือบตัว โดยมากใช้กับ NBR แต่การยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำจะไม่ดีเท่า monomeric ester

Alkyd resin เพิ่มความเหมาะสมให้กับ NBR ในการทำ Extrusion

Polymerization product จาก Croten aldehyde เป็นตัวช่วยให้ฟิลเลอร์กระจายตัวสม่ำเสมอในเนื้อยาง

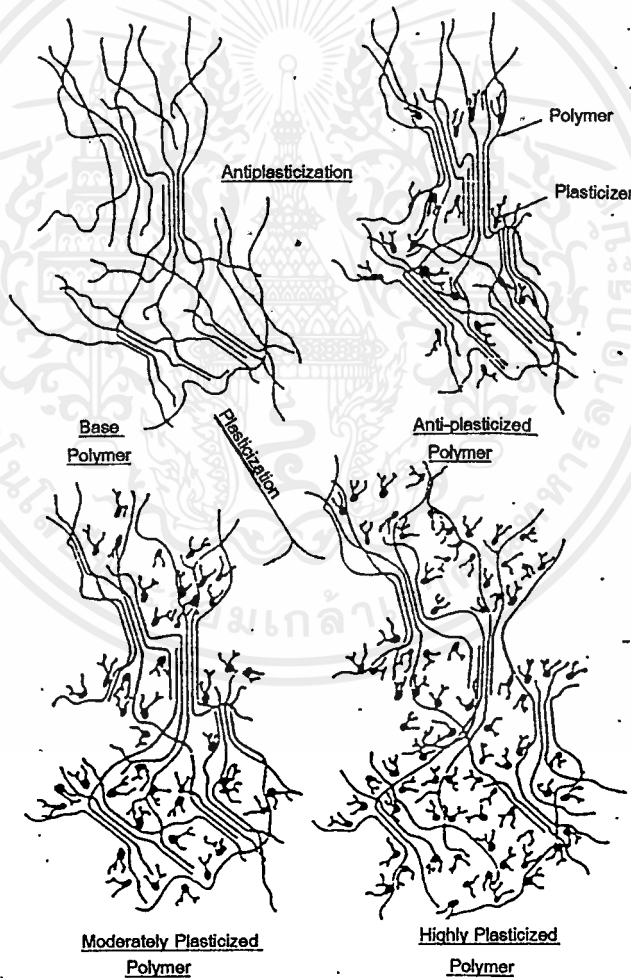
BR, SBR, NBR, และ EDPM เหล่า สามารถใช้กับยางแข็งของยางเหล่านี้ตามลำดับ เป็นพลาสติกไฮเซออร์ที่สกัดไม่ได้และช่วยลดการระเหย

Takifler เนื่องจากยางสังเคราะห์ทนแรงดึงได้น้อยกว่ายางธรรมชาติ จึงต้องมีการเติม สารเคมีลงไปเพื่อเพิ่มคุณสมบัติสารนั้นได้แก่ Takifler ซึ่งเพิ่มความเหนียวและเชื่อมกันง่ายที่จุด ต่อเชื่อมระหว่างการทำงาน ยางจะให้ความเหนียวเฉพาะขณะที่ยังไม่ทำการวัลคาไนซ์ แต่หลังจากวัลคาไนซ์แล้วยางจะมีความเหนียวเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตัวอย่างของ Takifiers ที่สำคัญสำหรับ NBR และ CR คือ Xylol-formaldehyde-resin และ Koresin การใช้เรซินไฮโดรคาร์บอน หรือ เรซินสังเคราะห์ เช่น Alkyd resin จะช่วยให้ยางทำงานได้ดี



2.3 โครงสร้างทั่วไปของกลไกพลาสติกไซเซชัน [5]

แนวความคิดเกี่ยวกับกลไกพลาสติกไซเซชันของเรซิน จะแสดงดังในรูป 2.4 โดยที่พอลิเมอร์หลักจะมีลักษณะตามทฤษฎี Fringed micelle โดยจะมีส่วนที่เป็นระเบียบจำนวนน้อยท่ามกลางส่วนที่ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งมีอยู่ทั่วไป บางส่วนของโมเลกุลขนาดใหญ่จะรวมตัวกันอย่างกระชับในลักษณะที่จะจัดตัวเป็นเส้นใย ลักษณะนี้จะมีความเป็นระเบียบและขนาดใหญ่เพียงพอที่จะทำให้เกิดผลึก (Crystallite) แล้วรวมตัวเป็นมัด การเป็นผลึกจะมีผลให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงมากขึ้น ในขณะที่ส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งอยู่ระหว่างผลึกจะทำให้เกิดความยืดหยุ่น ปริมาตรช่องว่างของส่วนที่เป็นอสัณฐานจะมีสัดส่วนมากกว่าส่วนที่เป็นผลึก



รูปที่ 2.4 กลไกพลาสติกไซเซชันของเรซิน [5]

ถ้าผสมพลาสติกไซเซออร์จำนวนน้อยเข้าไปในเรซิน จะมีผลทำให้ปริมาตรช่องว่างเพิ่มขึ้น และโมเลกุลมีโอกาสมากที่จะเคลื่อนที่ แต่ในกรณีที่พลาสติกไซเซออร์จำนวนมาก พลาสติกไซเซออร์จะไม่สามารถเข้ากันได้กับเรซินด้วยแรงต่าง ๆ ซึ่งรวมถึงพันธะไฮโดรเจนด้วย โดยจะมีแนวโน้มในการจำกัดความอิสระในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลพอลิเมอร์ และมีผลต่อการซึมซับพลังงานกล อันมีผลจะทำให้เรซินที่มีความแข็ง มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงกว่าตัวพอลิเมอร์หลัก แต่จะมีความต้านทานต่อแรงกระแทกและมีความต้านทานแรงยึดเหนี่ยวน้อยกว่า ลักษณะเช่นนี้เรียกว่ากลไกแอนตี้พลาสติกไซเซชัน (Anti-plasticization) กลไกลักษณะนี้จะพบได้ในพอลิเมอร์จำพวก Polycarbonate (PC) Polymethyl methacrylate (PMMA) และ Nylon 66 สำหรับพวกพอลิเมอร์กึ่งผลึกอันได้แก่ พีวีซีเรซิน และโคพอลิเมอร์ต่างๆ จะพบว่าสำหรับปริมาณ DOP ที่มีค่า 10-15% โดยน้ำหนัก มีผลทำให้ความเป็นผลึกสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มไปจนถึง 25% จะมีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งเมื่อความเป็นผลึกสูงขึ้นจะมีผลทำให้ความต้านทานแรงดึงสูงขึ้น และค่าดรรชนีหักเห (Refractive index) ที่ T_g สูงขึ้น แต่ความต้านทานต่อแรงกระแทกลดลง ในทางตรงข้าม เมื่อความเป็นผลึกลดลงจะมีผลทำให้ความต้านทานแรงดึงลดลง และค่าดรรชนีหักเหที่ T_g ลดลง แต่ความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงขึ้น

กรณีที่พลาสติกไซเซออร์จำนวนมากถูกผสมเข้าไปในเรซิน ความเป็นผลึกก็อาจจะสูงขึ้นได้ ตัวอย่างเช่น กรณีพีวีซีความเป็นผลึกอาจจะสูงขึ้น แต่ในขณะเดียวกันส่วนที่เป็นอสัณฐานจะขยายตัวมากกว่าอันจะมีผลทำให้เกิดความนุ่มขึ้น ทำให้มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น ความต้านทานแรงยึดเหนี่ยว ความต้านทานแรงกระแทกสูงขึ้นโดยที่ความต้านทานแรงดึงลดลง

2.3.1 ขั้นตอนกลไกพลาสติกไซเซชัน (Step - by - step)

กลไกพลาสติกไซเซชันของยาง สามารถที่จะแบ่งแยกกลไกออกเป็น 6 ขั้นตอนเช่นเดียวกับกลไกพลาสติกไซเซชันของพีวีซี ได้แก่

1. การดูดซับ (Wetting or Adsorption)
2. การละลาย และ/หรือ การแพร่ผ่านพื้นผิว (Solvation and/or Penetration of the surface)
3. การดูดซึม การแพร่เข้าไปในอนุภาค (Absorption, Diffusion with initial swelling)
4. การแตกกระจาย การปลดปล่อยกลุ่มพันธะมีขั้ว และการละลายในบริเวณส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Disassociation and freeing of polar groups : dissolution in the amorphous region)
5. การทำลายโครงสร้าง การแพร่และการละลายบางส่วนบริเวณที่เป็นผลึก (Structure breakdown, Diffusion and Dissolution of some of the crystalline regions)
6. การจัดโครงสร้างใหม่ (Reestablishment of structure)

ขั้นตอนที่ 1 การดูดซับ

ขั้นตอนที่ 1 จะเกิดขึ้นรวดเร็วมากโดยทันทีทันใด โดยพลาสติกไฮเซออร์จะแทรกเข้าไปในช่องว่างของอนุภาคเรซินและเกาะติดอยู่ ขั้นตอนนี้ยังไม่มีให้ความร้อน ช่องว่างที่จำเป็นสำหรับพลาสติกไฮเซออร์จะหาได้จาก

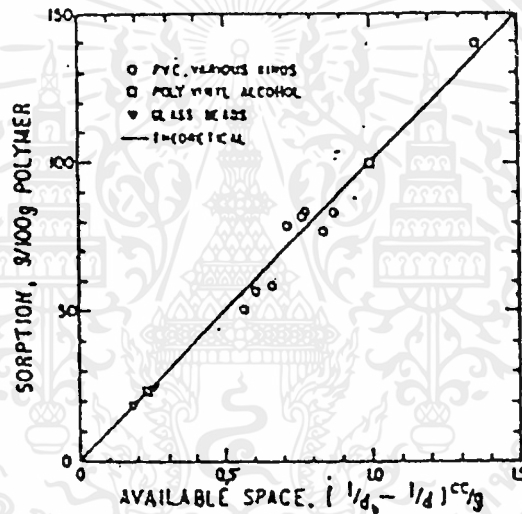
$$1 - v = d_b/d \quad \dots(2.5)$$

โดยที่ v = สัดส่วนปริมาตรช่องว่างซึ่งรวมทั้งช่องว่างภายในและระหว่างโมเลกุล

d_b = ความหนาแน่นของเรซินที่มีลักษณะเป็นผง

d = ความหนาแน่นแท้จริงของเรซิน

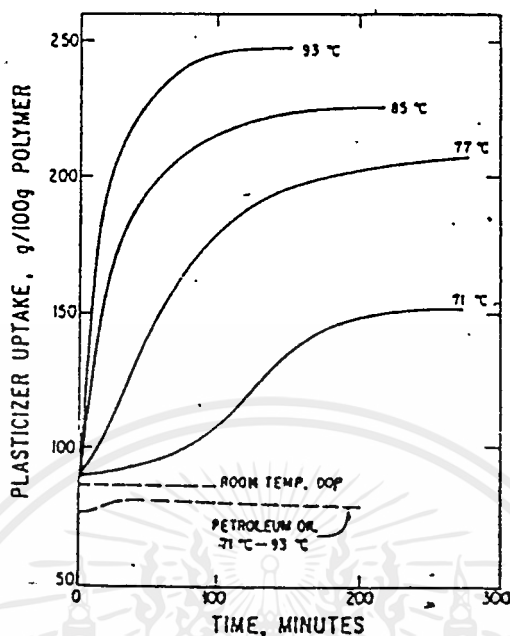
จากสมการข้างต้นจะสามารถหาจำนวนพลาสติกไฮเซออร์ที่จะดูดซับได้ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 สัดส่วนการดูดซับของ DOP เทียบกับสัดส่วนช่องว่าง [5]

ขั้นตอนที่ 2 การละลายของผิวอนุภาค

อัตราการแพร่กระจายของพลาสติกไฮเซออร์เข้าไปในอนุภาคเรซินจะช้าโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ จนกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นที่พื้นผิวโดยจะเกิดเป็นช่องขึ้น ในขั้นตอนนี้จะถือได้ว่าการเกิดการละลายที่ผิวอนุภาคและเกิดการขยายตัวของผิวโมเลกุลพอลิเมอร์ สำหรับพอลิเมอร์ที่เกิดจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขนงลอย จะมีอนุภาคคอลลอยด์ครอบคลุมบนผิวอนุภาค อันจะมีผลทำให้ระยะเวลาในขั้นตอนนี้ยาวนานขึ้น ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยอัดบดเรซินให้เข้ากันหรือโดยการละลายในตัวทำละลาย นอกจากนี้แล้วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ขั้นตอนนี้ก็จะเกิดง่ายขึ้นดังในรูปที่ 2.6 อัตราการใช้พลาสติกไฮเซออร์จะมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 2.6 อัตราการดูดซึมของ DOP ในพอลิเมอร์เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิต่าง ๆ [5]

ขั้นตอนที่ 3 การดูดซึม

ในขั้นตอนนี้ ปริมาตรรวมของเรซินและพลาสติกไซเซออร์จะลดลงในระหว่างที่อุณหภูมิของเรซินขยายตัวขึ้น ก่อให้เกิดความเค้นภายใน (Internal stress) สูงขึ้น การศึกษาถึงอัตราการขยายตัวของอุณหภูมิจะแสดงให้เห็นได้โดยพิจารณาจากค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่แปรเปลี่ยนจาก 5 kcal/mol ถึง 70 kcal/mol ขึ้นอยู่กับชนิดของเรซิน ซึ่งอัตราการขยายตัวจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความดันไอของพลาสติกไซเซออร์

รูปที่ 2.6 แสดงถึงการดูดซึมพลาสติกไซเซออร์เทียบกับเวลาที่อุณหภูมิปานกลาง โดยจะแสดงให้เห็นว่าพลาสติกไซเซออร์จะถูกดูดซึมได้ดีเพียงใดที่จุดความเข้มข้นสมดุล (จุดที่ปริมาณพลาสติกไซเซออร์คงที่เมื่อเวลาเปลี่ยนไป) จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นการซึมซับของพลาสติกไซเซออร์ก็จะมากตามไปด้วย

ขั้นตอนที่ 4 การปลดปล่อยกลุ่มพันธะมีซิว

ขั้นตอนที่ 4 นี้การเริ่มต้นจะมีลักษณะคล้ายกับขั้นตอนที่ 3 แต่จะช้ากว่าและสามารถสังเกตเห็นได้หลังจากขั้นตอนที่ 3 สิ้นสุดลง จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของคุณสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric) พลาสติกไซเซออร์แพร่ผ่านเข้าไปในเรซินและเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในบางส่วน พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของสารประกอบเรซินมาก

กว่าผลรวมของสัดส่วนโดยปริมาตรของเรซินและพลาสติกไซเซออร์ อัตราการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก หาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\ln (\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 - \epsilon) = mt \quad \dots(2.6)$$

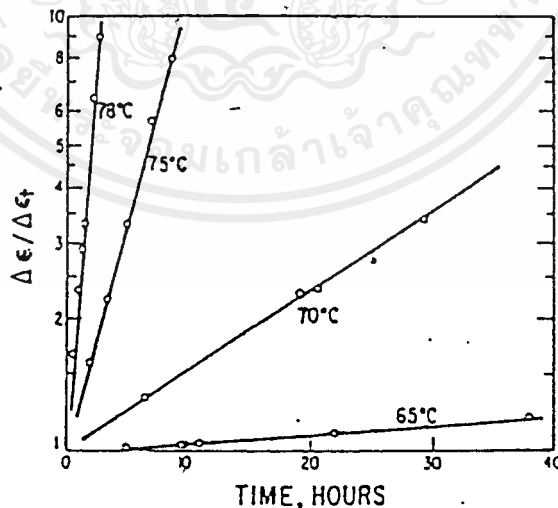
สามารถนำไปเขียนกราฟในรูปของ

$$\log \Delta\epsilon / \Delta\epsilon_t = m't \quad \dots(2.7)$$

โดยที่

- ϵ = Dielectric constant of the mixture at time t
- ϵ_1 = Dielectric constant of the original wet blend
- ϵ_2 = Dielectric constant of the final dry blend
- $\Delta\epsilon$ = $(\epsilon_2 - \epsilon_1)$
- $\Delta\epsilon_t$ = $(\epsilon_2 - \epsilon)$
- m, m' = Constant
- t = Time

รูป 2.7 แสดงอัตราการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในขณะที่ DOP ซึมซับเข้าไปในพอลิเมอร์เทียบกับเวลา

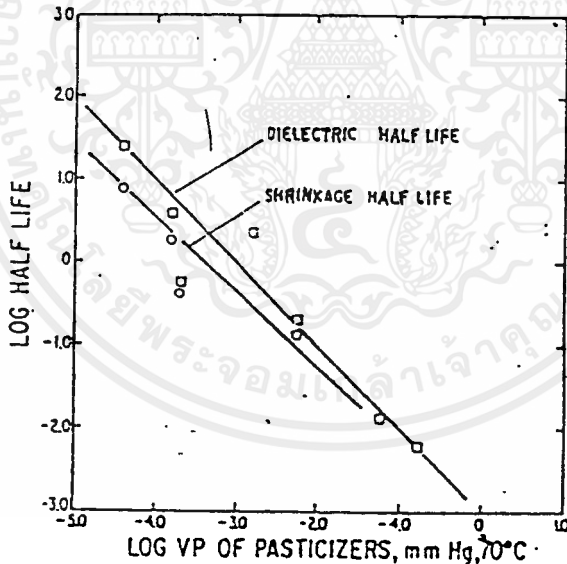


รูปที่ 2.7 อัตราการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ในขณะที่ DOP ซึมซับเข้าไปในพอลิเมอร์เทียบกับเวลา [5]

จากการเปรียบเทียบอัตราการดูดซึมน้ำในขั้นตอนที่ 3 และอัตราการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ในขั้นตอนที่ 4 จะเห็นได้ว่าการดูดซึมน้ำและการหดตัวจะเกิดขึ้นก่อนที่จะมีการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกนี้เป็นตัวบ่งบอกถึงความสามารถในการปลดปล่อยกลุ่มพันธะมีขั้วในยาง ได้แก่พันธะของ C-H และ C-Cl ซึ่งจะทำให้พันธะเกิดการอ่อนตัวลง

เมื่อพลาสติกไซเซออร์ต่างชนิดกันดูดซึมน้ำเข้าไปในพลาสติกไซเซออร์ต่างชนิดกัน จะทำให้อัตราการดูดซึมน้ำและการปลดปล่อยกลุ่มพันธะมีขั้วเปลี่ยนแปลงไปในช่วงที่กว้างมาก ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นจะเปลี่ยนแปลงไปไม่มากนัก หรือเกือบไม่เปลี่ยนแปลง ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการดูดซึมน้ำและอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงในรูปที่ 2.8

อัตราการหดตัวและการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก จะเป็นสัดส่วนกับความดันไอของพลาสติกไซเซออร์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าทั้งสองกลไกจัดเป็นกลไกการแพร่ที่ไม่ขึ้นอยู่กับการผสม ส่วนของพลังงานกระตุ้นจะไม่มีความสัมพันธ์ที่แน่นอนกับพลาสติกไซเซออร์



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการดูดซึมน้ำและอัตราการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับความดันไอของพลาสติกไซเซออร์ [5]

ขั้นตอนที่ 5 การทำลายโครงสร้าง

หลังจากขั้นตอนที่ 3 แล้วพลาสติกไซเซออร์จะรวมเข้าไปในตัวพอลิเมอร์และหลังจากขั้นตอนที่ 4 ก็จะทำให้เกิดการทำลายพันธะต่างๆ ที่มีอยู่ให้มีความอ่อนตัวลง ถ้าหลังจากขั้นตอนที่ 4 แล้วสารประกอบถูกขึ้นรูปภายใต้ความดันสูงจะทำให้ผลของการขึ้นรูปที่ได้ไม่สมบูรณ์ โดยจะให้ค่าความต้านทานแรงดึงสูงขึ้น ค่า T_g สูงขึ้น ความต้านทานแรงยึดลดน้อยลงเมื่อเทียบกับการขึ้นรูปในกรณีปกติที่อุณหภูมิเดียวกัน สรุปได้ว่าการผสมพลาสติกไซเซออร์ในช่วงแรก ที่เรียกว่า Dry blend พลาสติกไซเซออร์จะอยู่ในลักษณะของกลุ่มโมเลกุลแทรกอยู่ระหว่างกลุ่มโมเลกุลของพอลิเมอร์ เมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงขึ้น โครงสร้างของพอลิเมอร์จะถูกทำลายลงและพลาสติกไซเซออร์จะแพร่ผ่านเข้าไปในกลุ่มของพอลิเมอร์

ขั้นตอนที่ 6 การจัดโครงสร้างใหม่

กลไกพลาสติกไซเซออร์จะเกิดขึ้นโดยการให้ความร้อนจนกระทั่งของผสมเป็นของไหล จากนั้นจะจัดตัวใหม่โดยการทำให้เย็น เกิดโครงสร้างที่ได้ซึ่งเหนียวขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) หรือพันธะไฮโดรเจนของกลุ่มพอลิเมอร์ ไม่ว่าจะโดยตรงหรือผ่านทางพลาสติกไซเซออร์ โดยที่การหลอมเหลวของพอลิเมอร์นั้นจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลและสภาพความเป็นผลึก ถ้ามีค่าน้อยจะมีผลทำให้พลังงานกระตุ้นน้อยลงด้วย

เมื่อเกิดการจัดโครงสร้างใหม่ขึ้นแล้ว จะต้องใช้เวลาพอสมควรในการที่จะทำให้มีสมบัติทางกายภาพตามที่ต้องการ และในการที่ทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ชั้นทดสอบจะต้องอยู่ภายใต้อุณหภูมิและความชื้นที่เหมาะสมภายหลังกระบวนการผลิต

2.4 ประสิทธิภาพของพลาสติกไซเซออร์ (Efficiency of plasticizer) [5]

พลาสติกไซเซออร์เป็นตัวที่จะทำให้เกิดความยืดหยุ่นขึ้นในพอลิเมอร์ ดังนั้นการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของพลาสติกไซเซออร์อาจพิจารณาจากการทำให้เกิดความยืดหยุ่นในพอลิเมอร์ โดยพลาสติกไซเซออร์จะให้ประสิทธิภาพที่แตกต่างกันตามชนิดและปริมาณที่ใช้

ในเชิงการค้าประสิทธิภาพของพลาสติกไซเซออร์เป็นสิ่งที่ เป็นจุดเด่นและน่าสนใจ เพราะเป็นตัวกำหนดราคา นอกจากนี้ความเข้มข้นของพลาสติกไซเซออร์จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นของสารประกอบ

โดยปกติแล้วการเปรียบเทียบพลาสติกไซเซออร์จะทำการเปรียบเทียบระหว่างชนิด และความเข้มข้นของพลาสติกไซเซออร์ชนิดนั้น

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดและรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ชนิดและรายละเอียดของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ชื่อทางการค้า	เกรด	ผู้ผลิต
ยาง NBR	DN-207	-	Nippon Zeon
กำมะถัน	Sulphur Yellow Star	-	Croda International Group
กรดสเตียริก	-	ST-DDK	Imperial Industrial Chemical
คาร์บอนดำ	Thai Black	N-330	Thai Carbon Black Public
ซิงค์ออกไซด์	-	-	-
TMTD	-	-	-
DOP	-	-	-
CP	Plastoil 152	-	-

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องรีดแบบสองลูกกลิ้งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 18 นิ้ว โดยความอนุเคราะห์ของบริษัท ไทยฮายท จำกัด
2. เครื่องรีดแบบสองลูกกลิ้งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 นิ้ว Model LRM 200 บริษัท แลบทศ เอนจิเนียริง จำกัด
3. เครื่องอัดด้วยความร้อน (Hot compression) Model LP 20 บริษัทแลบทศ เอนจิเนียริง จำกัด
4. เครื่องอัดขึ้นรูปโดยการอัดอากาศ บริษัท CEAST
5. แม่พิมพ์รูปดัมเบลล์ ตามมาตรฐาน ASTM D412

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึง (Tensile testing machine) รุ่น R 30K
บริษัท LLOYD
7. เวอร์เนียร์คาร์ลิปเปอร์
8. เครื่องวัดความแข็ง (Durometer) รุ่น 3115 บริษัท ZWICK

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1. การผสมยาง

3.3.1.1 สูตรที่ใช้ในการทดลอง (phr)

1) แปรผันปริมาณ DOP โดยส่วนผสมอื่น ๆ คงที่

ยาง NBR	100.00
กำมะถัน	1.50
กรดสเตียริก	2.00
คาร์บอนดำ	30.00
ซิงค์ออกไซด์	3.00
TMTD	10.00
DOP	0, 5, 10, 20, 30, 40

2) แปรผันปริมาณ CP เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ DOP (%DOP) ซึ่ง

กำหนดสัดส่วนของ DOP เป็น 10 phr โดยส่วนผสมอื่น ๆ คงที่

ยาง NBR	100.00
กำมะถัน	1.50
กรดสเตียริก	2.00
คาร์บอนดำ	30.00
ซิงค์ออกไซด์	3.00
TMTD	10.00
DOP	10.00
CP	5, 10, 15, 20, 25 (%DOP)

3) แปรผันปริมาณ CP เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ DOP (%DOP) ซึ่งกำหนดสัดส่วนของ DOP เป็น 20 phr โดยส่วนผสมอื่น ๆ ดังนี้

ยาง NBR	100.00
กำมะถัน	1.50
กรดสเตียริก	2.00
คาร์บอนดำ	30.00
ซิงค์ออกไซด์	3.00
TMTD	10.00
DOP	20.00
CP	5, 10, 15, 20, 25 (%DOP)

4) แปรผันปริมาณ CP เป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ DOP (%DOP) ซึ่งกำหนดสัดส่วนของ DOP เป็น 30 phr โดยส่วนผสมอื่น ๆ ดังนี้

ยาง NBR	100.00
กำมะถัน	1.50
กรดสเตียริก	2.00
คาร์บอนดำ	30.00
ซิงค์ออกไซด์	3.00
TMTD	10.00
DOP	30.00
CP	5, 10, 15, 20, 25 (%DOP)

3.3.1.2 ลำดับการผสม

1) ใส่ชิ้นยางลงไปรีดในเครื่องรีดแบบลูกกลิ้งจนกระทั่งยางอ่อนนุ่ม เติมส่วนผสมอื่น ๆ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ กำมะถัน กรดสเตียริก คาร์บอนดำ และ TMTD ลงไปผสมกับยาง รีดส่วนผสมทั้งหมดให้คลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน เก็บตัวอย่างยางผสมที่ไม่ได้เติม DOP

2) เติม DOP ลงไปผสมกับยาง เพื่อให้ได้ยางที่มีสัดส่วนของ DOP 5 10 20 30 และ 40 phr เพื่อใช้ทดสอบต่อไปเป็นตัวอย่างยางชุดแรก

3) เตรียมยางผสมที่มีความเข้มข้นของ DOP 10 20 และ 30 phr เติม CP ในยางที่มี DOP 10 phr โดยแปรผันปริมาณ CP เป็น 5 10 15 20 และ 25 %DOP เพื่อให้ได้ยางผสมที่มีสัดส่วนตามกำหนดชุดที่สอง ทำเช่นเดียวกันนี้กับยางผสมที่มี DOP 20 และ 30 phr เพื่อใช้ทดสอบเป็นตัวอย่างยางชุดที่สามและสี่ตามลำดับ

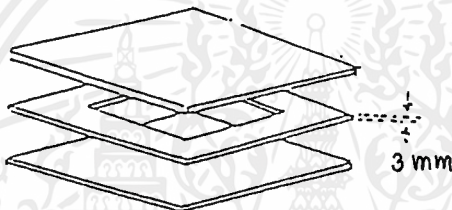
3.3.2 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์ และการเตรียมชิ้นงาน

ก่อนการนำตัวอย่างยางผสมไปทดสอบ มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ยางผสมนั้นต้องผ่านการวัลคาไนซ์ และขึ้นรูปเพื่อให้เหมาะสมต่อการนำไปทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ สำหรับการขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์จะใช้มาตรฐาน ASTM D412

3.3.2.1 การวัลคาไนซ์และขึ้นรูปยาง นำยางผสมที่เตรียมได้มาขึ้นรูปให้เป็นแผ่นหนา 3 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องอัดร้อน ภายใต้สภาวะดังนี้

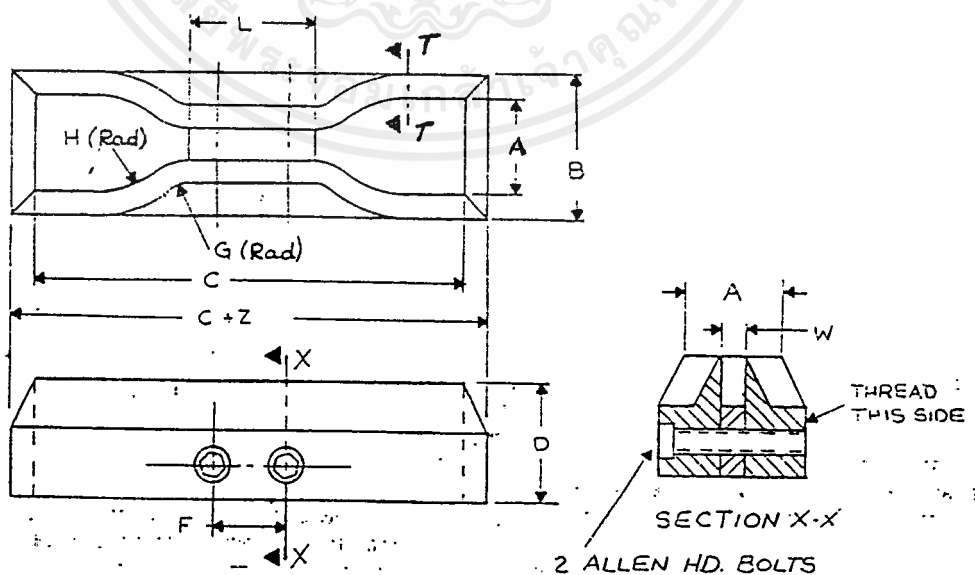
อุณหภูมิที่ใช้ในการอัด	156 องศาเซลเซียส
เวลาอัด	10 นาที
ความดัน	100 กก./ตารางเซนติเมตร
เวลาหล่อเย็น (อุณหภูมิ 12 °ซ)	5 นาที

โดยใช้แม่พิมพ์มีลักษณะดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูป

3.3.2.2 การเตรียมชิ้นงาน นำแผ่นยางมาทำการอัดเป็นรูปดัมเบลล์ โดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูปด้วยแรงลมและแบบตัดยางรูปดัมเบลล์ ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แบบตัดยางรูปดัมเบลล์ [8]

ขนาดของมิติต่าง ๆ ที่แสดงในรูปที่ 3.2 จะมีขนาดตามมาตรฐาน ASTM D412 ซึ่งแสดงในตารางที่ 3.2 โดยในการทดลองนี้จะยึดมาตรฐานของ Die C เพื่อให้มีความเหมาะสมกับเครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึงที่ใช้

ตารางที่ 3.2 ขนาดของมิติต่าง ๆ ของแบบตัดยางรูปดัมเบลล์ [8]

Dimension	Units	Tolerance	Die A	Die B	Die C	Die D	Die E	Die F
A	mm	±1	25	25	25	16	16	16
	in.	±0.04	1	1	1	0.62	0.62	0.62
B	mm	max	40	40	40	30	30	30
	in.	max	1.6	1.6	1.6	1.2	1.2	1.2
C	mm	min	140	140	115	100	125	125
	in.	min	5.5	5.5	4.5	4	5	5
D	mm	±6 ^a	32	32	32	32	32	32
	in.	±0.25 ^a	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
D-E	mm	±1	13	13	13	13	13	13
	in.	±0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
F	mm	±2	38	38	19	19	38	38
	in.	±0.08	1.5	1.5	0.75	0.75	1.5	1.5
G	mm	±1	14	14	14	14	14	14
	in.	±0.04	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56
H	mm	±2	25	25	25	16	16	16
	in.	±0.08	1	1	1	0.63	0.63	0.63
L	mm	±2	59	59	33	33	59	59
	in.	±0.08	2.32	2.32	1.31	1.31	2.32	2.32
W	mm	+0.05, -0.00	12	6	6	3	3	6
	in.	+0.002, -0.000	0.500	0.250	0.250	0.125	0.125	0.250
Z	mm	±1	13	13	13	13	13	13
	in.	±0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

3.3.3 การทดสอบคุณสมบัติทางกลของยางวัลคาไนซ์

สำหรับคุณสมบัติทางกลของยางวัลคาไนซ์ที่จะทำการพิจารณาในที่นี้ ได้แก่ ค่าความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break) ค่าโมดูลัส (Modulus) ที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืด และความแข็ง (Hardness) ของยาง

- 1) ค่าความต้านทานแรงดึง คือ คุณสมบัติทางกลที่สำคัญชนิดหนึ่งในการที่วัดความต้านทานแรงดึงของผลิตภัณฑ์ว่ามีค่ามากน้อยอย่างไร แสดงออกมาในหน่วยของแรงต่อหน่วยพื้นที่
- 2) เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด คือ ความสามารถในการยืดของผลิตภัณฑ์ เมื่อทำการดึงจนกระทั่งขาด โดยคิดเป็นเปอร์เซ็นต์เทียบกับระยะที่ยังไม่ได้ดึง
- 3) โมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืด คือ การทนแรงดึงของผลิตภัณฑ์ เมื่อทำการดึงผลิตภัณฑ์จนมีความยาวเป็น 300 เปอร์เซ็นต์ของความยาวเดิม ซึ่งความยาวดังกล่าวเป็นค่าที่มากที่สุดก่อนที่ยางจะเสียสภาพ หน่วยของโมดูลัสแสดงออกมาในหน่วยของแรงต่อหน่วยพื้นที่
- 4) ความแข็งของยาง สามารถวัดได้โดยใช้ดูโรมิเตอร์ หน่วยความแข็งของยาง คือ Shore A

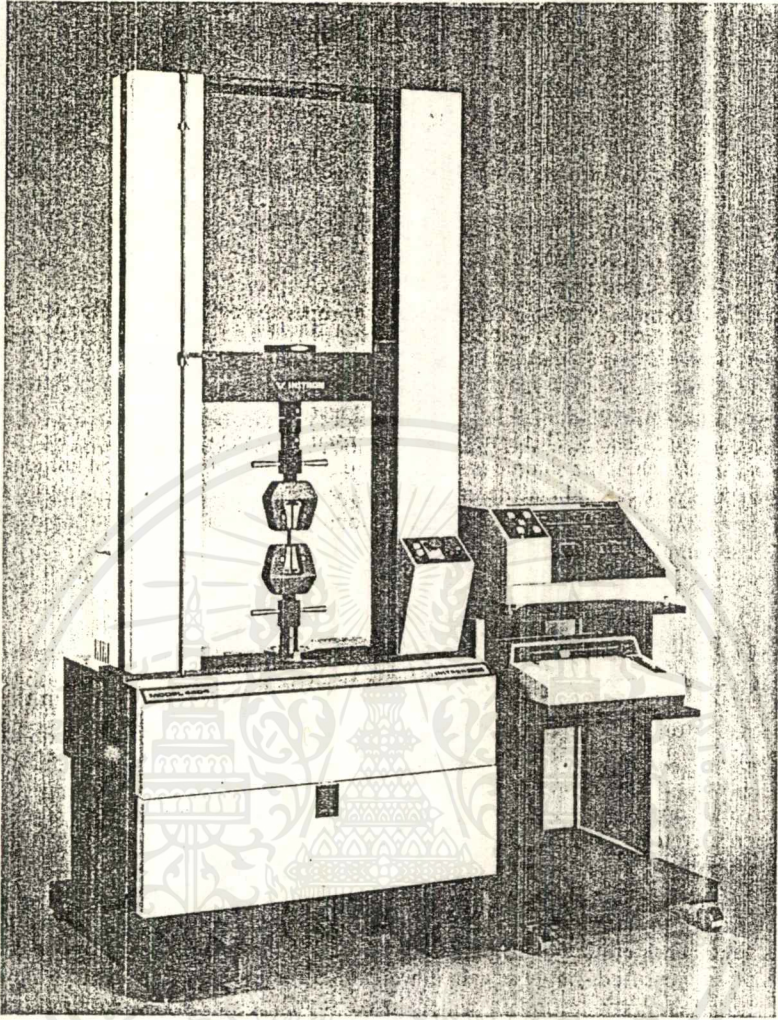
ก่อนการนำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบ จะต้องวัดพื้นที่หน้าตัดส่วนคอของชิ้นงาน แล้วจึงทำการทดสอบชิ้นงานโดยใช้เครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึง

3.3.3.1 วิธีการทดสอบคุณสมบัติทางกลโดยใช้เครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึง

1) การกำหนดสภาวะของเครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึง	
ความเร็วในการยืด	500 มิลลิเมตร/นาที
ความยาวเกจ	25 มิลลิเมตร
น้ำหนักที่ใช้ในการดึง	30 กิโลนิวตัน
อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ	25 องศาเซลเซียส
จำนวนชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ	3 ชิ้นต่อหนึ่งตัวอย่างส่วนผสม

เมื่อตั้งสภาวะที่ทดสอบเรียบร้อยแล้ว นำชิ้นงานใส่เครื่องดึง ทำการดึงจนชิ้นงานขาด แล้วบันทึกผลเพื่อนำผลที่ได้มาทำการคำนวณ เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบค่าความต้านทานแรงดึงแสดงดังรูปที่ 3.3

2) การคำนวณ	
ความต้านทานแรงดึง	= แรงดึง (N)/พื้นที่หน้าตัด (mm^2)
เปอร์เซ็นต์การยืด	= (ความยาวที่เปลี่ยนแปลง/ความยาวเริ่มต้น) x 100
ค่าโมดูลัส	= ความต้านทานแรงดึง/เปอร์เซ็นต์การยืด



รูปที่ 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวัดค่าความต้านทานแรงดึง [9]

3.3.3.2 การทดสอบความแข็งของยาง [ภาคผนวก ข]

เตรียมชิ้นงานเป็นแผ่นประมาณ 2-3 แผ่น วางซ้อนกันเพื่อให้มีความหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร นำไปวัดค่าความแข็งโดยใช้ดูโรมิเตอร์ ทำการวัดความแข็งของชิ้นงานที่จุดต่าง ๆ ประมาณ 5 ค่า บันทึกค่าแล้วนำมาคำนวณค่าเฉลี่ย

บทที่ 4

ผลการทดลอง

การนำเสนอผลการทดลอง เป็นการเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกลของยาง ซึ่งแบ่งการเปรียบเทียบเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่

- 1) ยางที่แปรผันสัดส่วนการผสม DOP ในปริมาณต่าง ๆ
- 2) ยางที่แปรผันสัดส่วนการผสม CP ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ทุติยภูมิ (Secondary plasticizer) ในยางที่มีการผสม DOP ในสัดส่วน 10 20 และ 30 phr

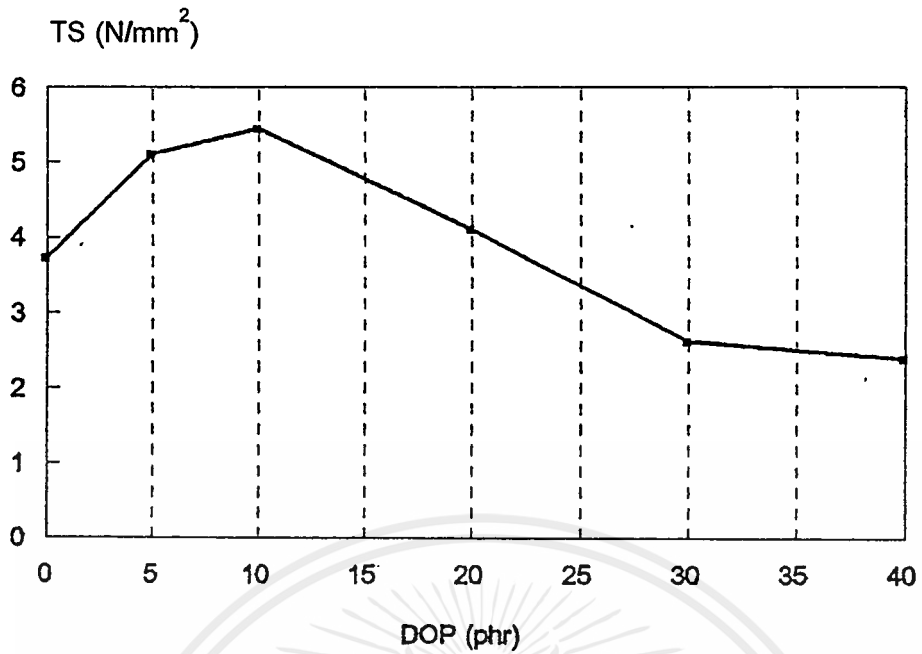
4.1 คุณสมบัติทางกลของยาง

4.1.1 ผลของปริมาณ DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง

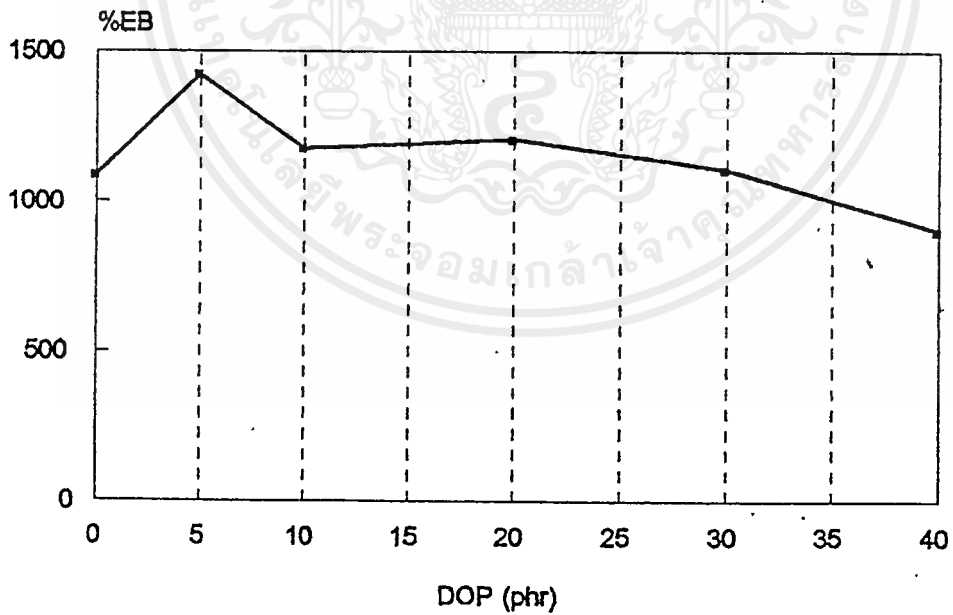
เมื่อศึกษาปริมาณของ DOP ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกลซึ่งได้แก่ ค่าความต้านทานแรงดึง เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด ค่าโมดูลัสที่ 300เปอร์เซ็นต์และความแข็ง โดยการแปรผันปริมาณของ DOP และให้ส่วนผสมอื่น ๆ คงที่จะได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.1-4.4

ตารางที่ 4.1 ผลของ DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง

ปริมาณ DOP (phr)	ค่าความต้านทานแรงดึง (N/mm ²)	เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%)	โมดูลัสที่ 300% (N/mm ²)	ความแข็ง (shore A)
0	3.73	1088	0.44	43
5	5.11	1424	0.40	41
10	5.45	1176	0.42	40.3
20	4.11	1208	0.33	35.3
30	2.63	1106	0.23	30
40	2.41	907	0.28	28.3

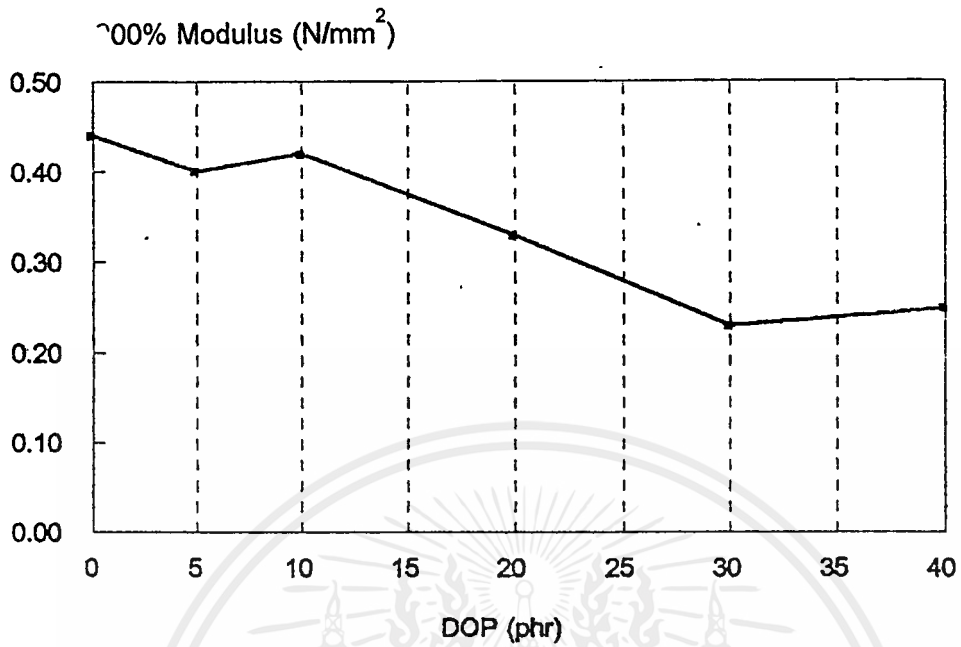


รูปที่ 4.1 อิทธิพลของ DOP ต่อค่าความต้านทานแรงดึง

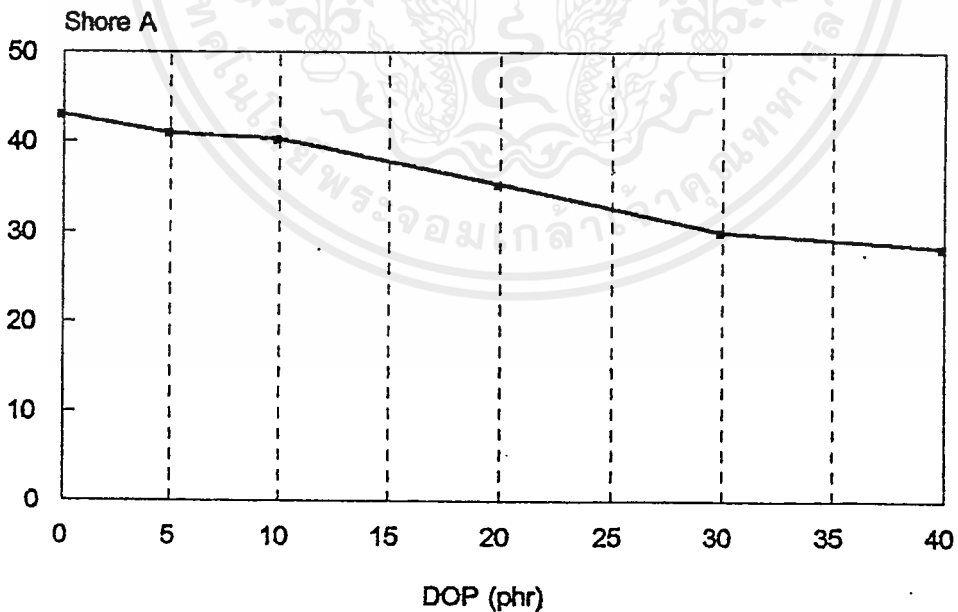


รูปที่ 4.2 อิทธิพลของ DOP ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 อิทธิพลของ DOP ต่อค่าโมดูลัสที่ 300เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.4 อิทธิพลของ DOP ต่อความแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ DOP ในยาง NBR ทำให้ค่าความต้านทานแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น จนมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ DOP 10 phr หลังจากนั้นค่าความต้านทานแรงดึงจะมีแนวโน้มลดลงอย่างเห็นได้ชัดที่ปริมาณ DOP มากกว่า 10 phr และลดลงเล็กน้อยที่ปริมาณของ DOP มากกว่า 30 phr

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าแนวโน้มของค่าเปอร์เซ็นต์การยืดในช่วงแรกมีค่าสูงขึ้น โดยจะมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณ DOP 5 phr และเมื่อเพิ่มปริมาณ DOP มากขึ้น ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดจะลดลง และมีแนวโน้มคงที่จนถึงปริมาณ DOP ที่ 20 phr ก่อนที่จะมีแนวโน้มลดลงเรื่อย ๆ

ลักษณะแนวโน้มของค่าความต้านทานแรงดึงและค่าเปอร์เซ็นต์การยืด สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อเติม DOP ลงในยาง DOP จะถูกดูดซับเข้าไปในเนื้อยางด้วยกลไกพลาสติกไซเซชัน โดยการทำงานของ DOP คือ ช่วยในการจัดโครงสร้างให้โมเลกุลของยางมีความเป็นระเบียบมากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ยางสามารถทนแรงดึงและมีเปอร์เซ็นต์การยืดสูงขึ้น แต่เมื่อปริมาณ DOP ที่เติมมีปริมาณมากเกินไปกว่าความสามารถในการดูดซับของเนื้อยาง DOP ส่วนเกินจะทำให้เกิดชั้นบาง ๆ ระหว่างโมเลกุลและลดความต่อเนื่องของเนื้อยาง ส่งผลให้ความสามารถในการทนต่อแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดของเนื้อยางมีแนวโน้มลดลง

จากรูปที่ 4.3 แนวโน้มของค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืดในช่วงปริมาณ DOP 0-10 phr จะมีค่าค่อนข้างคงที่อยู่ในระดับสูง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ DOP มากกว่า 10 phr ค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืดจะมีแนวโน้มที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากในช่วงแรก DOP ปริมาณน้อย ๆ ที่เติมลงไปจะยังไม่มีผลต่อค่าโมดูลัส ซึ่งเป็นค่าที่ขึ้นกับคุณสมบัติการยืดหยุ่นเฉพาะตัวของยางแต่ละชนิด แต่เมื่อปริมาณ DOP ที่เติมลงไปมีปริมาณมากพอที่จะส่งผลกระทบต่อค่าโมดูลัสของยาง DOP จะส่งผลทำให้ค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืดของยางมีแนวโน้มลดลง

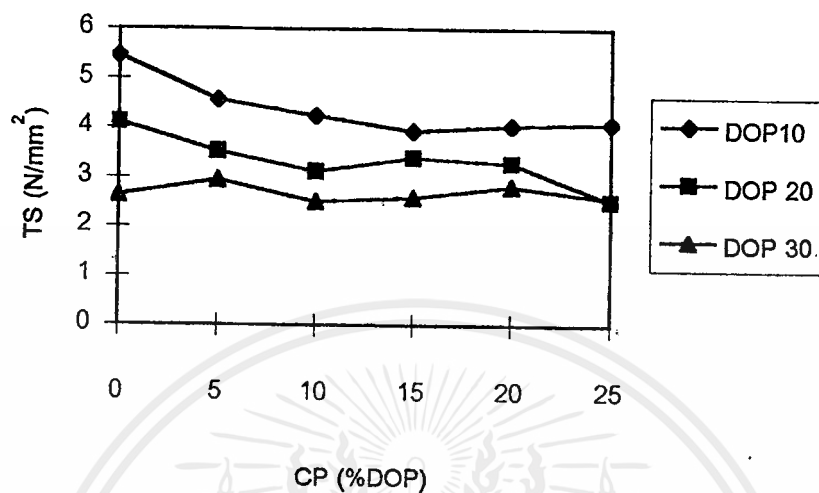
จากรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ DOP ที่เติมในยาง ทำให้คุณสมบัติความแข็งของยางมีแนวโน้มลดลง เนื่องจาก DOP ที่เติมลงไป ทำให้โมเลกุลของยางมีการเคลื่อนตัวดีขึ้นและส่งผลทำให้เนื้อยางมีความอ่อนนิ่มมากขึ้น

4.1.2 ผลของปริมาณ CP ซึ่งนำมาใช้ร่วมกับ DOP ต่อคุณสมบัติทางกลของยาง จากการทดสอบคุณสมบัติทางกลของตัวอย่างส่วนผสมยางชุดที่ สอง สามและสี่ ได้ผลซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.5-4.8

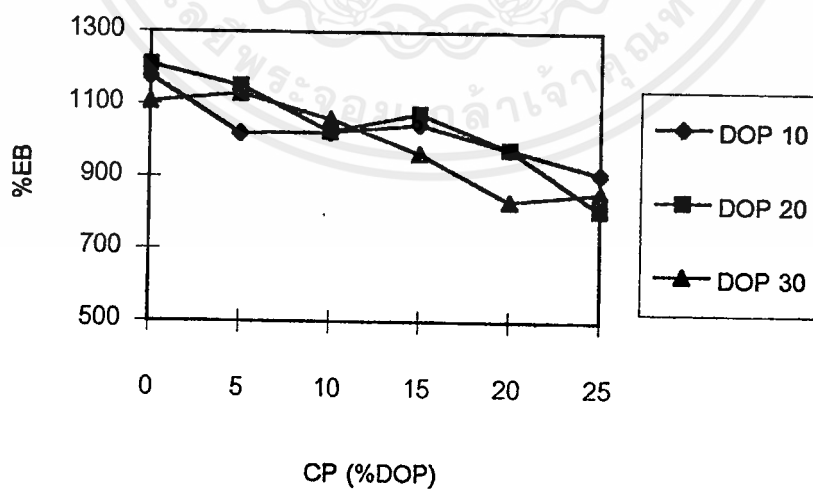
ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ที่มีต่อคุณสมบัติทางกลของยาง

DOP (phr)	CP (%DOP)	ค่าความต้านทานแรงดึง (N/mm ²)	เปอร์เซ็นต์การยืดที่จุดขาด (%)	โมดูลัสที่ 300% (N/mm ²)	ความแข็ง (Shore A)
10	0	5.45	1076	0.42	40.3
	5	4.57	1020	0.42	42
	10	4.25	1023	0.38	40
	15	3.89	1044	0.40	39.7
	20	4.06	976	0.43	38
	25	4.21	909	0.42	38
20	0	4.11	1208	0.35	35.3
	5	3.53	1150	0.36	38
	10	3.13	1026	0.31	35
	15	3.41	1075	0.27	34
	20	3.30	976	0.29	34
	25	2.54	808	0.26	33
30	0	2.63	1106	0.23	30
	5	2.95	1130	0.23	31
	10	2.51	1060	0.28	31
	15	2.60	964	0.24	29
	20	2.83	832	0.21	28.3
	25	2.58	876	0.19	28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

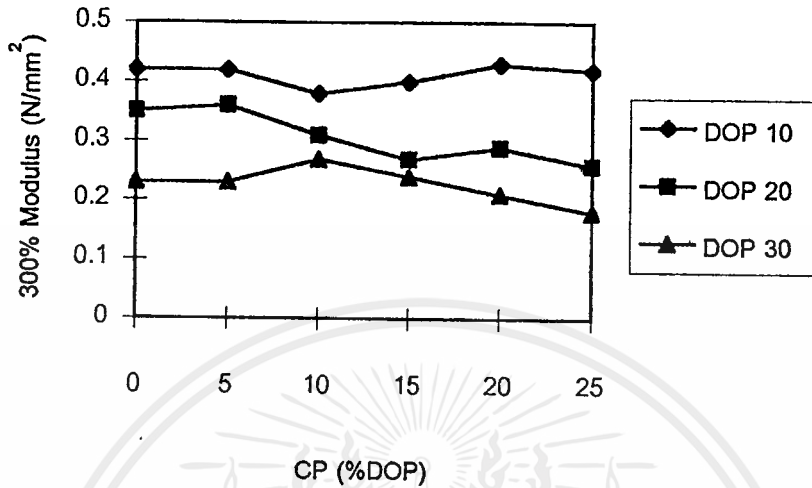


รูปที่ 4.5 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าความต้านทานแรงดึง

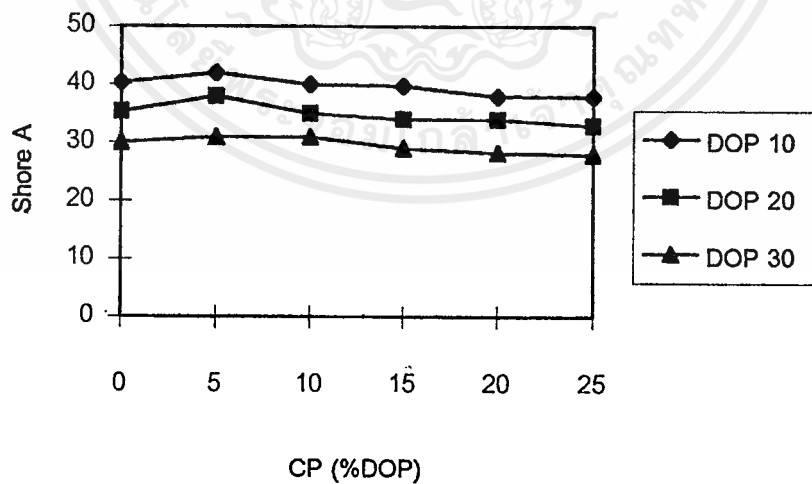


รูปที่ 4.6 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซนต์การยืด



รูปที่ 4.8 อิทธิพลของ CP ในยางซึ่งเติม DOP ต่อค่าความแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่ายางที่มีปริมาณ DOP 10 และ 20 phr เมื่อปริมาณของ CP เพิ่มขึ้น มีผลให้ค่าความต้านทานแรงดึงมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับรูป 4.1 จะเห็นว่าแนวโน้มเมื่อเพิ่มปริมาณ DOP และ CP เป็นไปในทางเดียวกัน สำหรับยางที่มีปริมาณ DOP 30 phr เมื่อปริมาณ CP เพิ่มขึ้น จะส่งผลต่อค่าความต้านทานแรงดึงน้อยมาก

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นว่ายางที่มีปริมาณ DOP 10 20 และ 30 phr เมื่อปริมาณของ CP เพิ่มขึ้น ค่าของเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลง ซึ่งจะชัดเจนที่สุดในกรณีของ DOP 20 และ 30 phr และเมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.2 จะเห็นว่าแนวโน้มเป็นไปในทางเดียวกัน

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นว่ายางที่มีปริมาณ DOP 10 phr เมื่อปริมาณ CP เพิ่มขึ้นถึง 25 %DOP จะยังไม่ส่งผลต่อค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืด แต่ยางที่มีปริมาณ DOP 20 และ 30 phr เมื่อปริมาณ CP เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืดลดลง โดยจะเห็นค่อนข้างชัดเจนที่ DOP 20 phr และเมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าแนวโน้มเป็นไปในทางเดียวกัน

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่า การเพิ่มปริมาณ CP ในยางซึ่งกำหนดปริมาณ DOP 10 20 และ 30 phr จะให้แนวโน้มของคุณสมบัติความแข็งแรงลดลงเล็กน้อย

จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้ จะเห็นว่า การแปรผันปริมาณ CP ในยางที่มีปริมาณ DOP 10 20 และ 30 phr จะให้ผลในทำนองเดียวกันกับยางซึ่งแปรผันเฉพาะปริมาณ DOP เพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า CP ที่เติมลงไปสามารถทำงานในลักษณะเช่นเดียวกับ DOP แต่เนื่องจากความแตกต่างของสภาพความเป็นขั้วของ CP และยาง ทำให้ CP ไม่สามารถนำมาผสมกับยางได้โดยตรง จึงต้องใช้ร่วมกับ DOP ซึ่งสามารถผสมเข้ากันได้ดีกับยาง อย่างไรก็ตาม ใดก็ตามก็จะต้องใช้ปริมาณที่จำกัด

ปริมาณของ CP ที่เติมลงไปสามารถคิดรวมกับปริมาณ DOP ที่มีอยู่ก่อนแล้ว เป็นปริมาณพลาสติกไฮเซอรโดยรวมในเนื้อยาง ดังนั้น จากรูปที่ 4.3 และ 4.7 สามารถสันนิษฐานได้ว่า ค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซ็นต์การยืดของยาง NBR จะเริ่มมีแนวโน้มลดลงที่ปริมาณพลาสติกไฮเซอรโดยรวมมากกว่า 12.5 phr (DOP 10 phr รวมกับ CP 25 %DOP) แต่ไม่เกิน 20 phr

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อยาง NBR โดยในตอนหนึ่งทำการศึกษาคุณสมบัติทางกลของยาง NBR เมื่อแปรผันปริมาณ DOP และส่วนที่สอง เป็นการศึกษาอิทธิพลของ CP เมื่อใช้ร่วมกับ DOP ต่อคุณสมบัติทางกลของยาง NBR จากผลการทดลองที่ได้ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. คุณสมบัติความต้านทานแรงดึงของยาง NBR จะมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ DOP ประมาณ 10 phr เปอร์เซนต์การยืดมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ DOP ประมาณ 5 phr ค่าโมดูลัสที่ 300 เปอร์เซนต์การยืดมีค่าสูงสุดที่ปริมาณ DOP อยู่ในช่วง 0-10 phr และคุณสมบัติความแข็งแรงมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ DOP มีค่าเพิ่มขึ้น
2. การใช้ CP ร่วมกับ DOP ให้ผลในทำนองเดียวกับการใช้ DOP เพียงอย่างเดียว ดังนั้นสามารถใช้ CP เป็นพลาสติกไซเซออร์ที่เติมร่วมกับ DOP ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ปฐมภูมิได้
3. เนื่องจากข้อได้เปรียบด้านราคาของ CP ซึ่งต่ำกว่า DOP มาก ดังนั้นหากคิดถึงความคุ้มค่าในการใช้งาน การใช้ CP ร่วมกับ DOP จะให้ความคุ้มค่ามากกว่าการใช้ DOP แต่เพียงอย่างเดียวโดยที่จะได้คุณสมบัติอื่น ๆ ใกล้เคียงกัน

จากการทำการทดลองทำให้เห็นถึงข้อบกพร่องและความน่าสนใจในการทำการทดลองที่ผ่านมา ซึ่งสามารถสรุปเป็นข้อเสนอแนะได้ดังนี้

1. ควรทำการศึกษาคสมบัติการสึกตัวของยางโดยใช้ Curelastomer เพื่อหาเวลาสึกตัวของยางที่แน่นอน และทำให้เกิดความประหยัดในการใช้พลังงานและเวลา
2. ควรทำการศึกษาคสมบัติการไหล (Rheology) ของยางโดยใช้ Capillary rheometer เพื่อทราบผลของพลาสติกไซเซออร์ที่มีต่อคุณสมบัติในการขึ้นรูปของยาง
3. การเลือกใช้เครื่องทดสอบความต้านทานแรงดึง ควรใช้เครื่องที่มี Load cell เหมาะสมกับแรงที่ใช้ในการดึงยาง โดยค่าที่วัดได้ควรอยู่ในช่วง 70-80 % ของ Load cell
4. ควรทำการผสมยางและส่วนผสมอื่น ๆ โดยใช้เครื่องมือที่เป็นระบบปิด เพื่อป้องกันการฟุ้งกระจายของส่วนผสมซึ่งจะทำให้สัดส่วนที่ได้ไม่แน่นอน
5. จำนวนชิ้นงานที่ขึ้นรูปควรมากกว่าจำนวนชิ้นงานที่ต้องการทดสอบ เพื่อป้องกันความผิดพลาดและสามารถเลือกชิ้นงานที่ดีที่สุดเพื่อทดสอบ ลักษณะของชิ้นงานที่ไม่ดี เช่น มีฟองอากาศในชิ้นงาน ผิวของชิ้นงานขรุขระ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Fred W. Barlow. *Rubber compounding Material and Techniques*. Marcel Dekker. USA, 1992.
- [2] Joseph C. Salamone. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Volume 8. CRC Press. USA, 1996.
- [3] Brydson, J.A. *Rubbery Materials and Their Compounds*. Elsevier Science Publishers Ltd. England, 1988.
- [4] Holfman, W. *Rubber Technology Handbook*. Hanser Publishers. USA, 1989.
- [5] ชัยพร จิตรกุลเดชา และ ไพโรจน์ เลิศบัณฑิตกุล. *การศึกษาอิทธิพลของพลาสติกไซเซอ์ต่อคุณสมบัติของพีวีซี*. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2530.
- [6] Fried, J.R. *Polymer Science and Technology*. Prentice-Hall, Inc. USA, 1995.
- [7] Bhowmick, A.K., M.M. Hall., and H.A. Benarey. *Rubber Products Manufacturing Technology*. Marcel Dekker, Inc. USA, 1992.
- [8] American Society for Testing and Materials. *Annual Book of ASTM Standards*. Section 9. 1991.
- [9] Stevens, M.P. *Polymer Chemistry an Introduction*. 2nd. ed. Oxford University Press. UK, 1990.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

คุณสมบัติของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

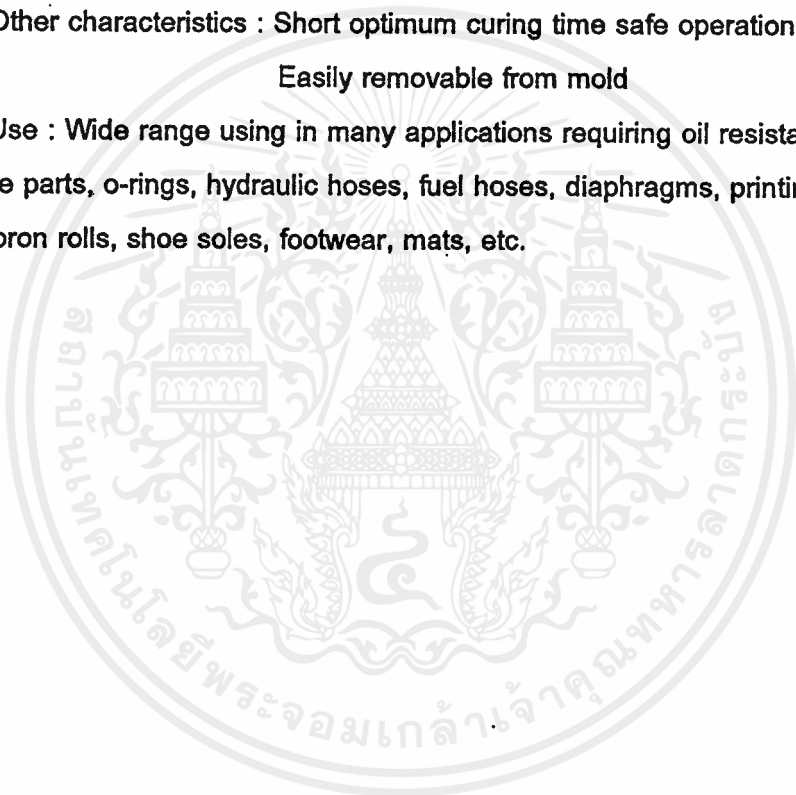
ยาง DN-207

Bound acrylonitrile (%)	33
Specific gravity	0.98
Moony viscosity	42
Antioxidant	non-staining
Physical form	bale

Other characteristics : Short optimum curing time safe operation

Easily removable from mold

Use : Wide range using in many applications requiring oil resistance eg. Oil seals, automotive parts, o-rings, hydraulic hoses, fuel hoses, diaphragms, printing rolls, spinning cats, apron rolls, shoe soles, footwear, mats, etc.



Plastoil

CHLORINATED PARAFFINS

Specification	1045	152
Appearance	Clear liquid	Clear liquid
Color, Apha	100	100
Chlorine Content, by wt.	45 ± 1%	51 ± 1%
Specific Gravity, 25°C	1.17 ± 0.02	1.25 ± 0.02
Thermal stability, JQD method %HCl 4 hrs 175°C	0.2	0.2
Volume resistivity (Ohm, cm 20°C)	>3X10 ¹⁰	>3X10 ¹⁰
Flash point F Cleveland open cup	>450	>450

Applications

Plastoil Chlorinated Paraffin is an excellent secondary plasticizer and flame retardant for plastics, such as PVC, PP, PE, ABS, PS, etc. It can also be use in plants, adhesives, rubber and textile industries. With the high chlorine content and easy compatibility with base oils, plastoil also serves as a good extreme-pressure additive in lubricant oil and metal working fluids.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Physical Constants of Poly(butadiene)*

H. L. Stephens
Institute of Polymer Science
University of Akron
Akron, Ohio

Property	Value	Ref.
Activation Energy of Adhesion. (kJ mol ⁻¹) Poly(butadiene), sodium catalyzed to aluminium to copper	21.8 22.2	(5)
Coefficient of Expansion, Volume. (K ⁻¹) Butyl lithium polymer (43% 1,4-cis-; 50% 1,4-trans 7% 1,2-)	7.5 × 10 ⁻⁴	(44)
Cohesive Energy Density. (J cm ⁻³) ^{1/2} ≡ (MJ m ⁻³) ^{1/2} Emulsion Na catalyzed 1,4-cis Na catalyzed	17.2 17.6 16.85 17.06	(40,41)
Critical Surface Tension of Spreading γ_c (mN/m) ≡ (dyn/cm) 1,2- 1,4-trans 1,4-cis	25 31 32	(4)
Crystallographic Data.		(14-20,22)

Isomer	Lattice	Monomers per Unit Cell	Cell Dimension [Å]			Cell Angles		
			a	b	c(chain axis)	α	β	γ
1,4-trans-(99-100%)	Pseudohexagonal	1	4.54 4.88	4.54 4.88	4.9 (Mod I) [*] 4.68 (Mod.II)			
1,4-cis-(98-99%)	Monoclinic	4	4.60	9.50	8.6	90	109	90
1,2-isotactic (99%)	Rhombohedral	18	17.3	17.3	6.5	90	90	120
1,2-syndiotactic (98%)	Orthorhombic	4	10.98	6.60	5.14	90	90	90

*Transition temperature: 75°C

Density (g cm⁻³) ≡ (Mg m⁻³)[See also Molar Polarizability]

1,4-trans (99-100%) Modification I	0.97	(15)
Modification II	0.93	(15)
1,4-cis(98-99%)	1.01	(15)
1,2-isotactic (99%)	0.96	(15)
1,2-syndiotactic (98%)	0.96	(15)
sec-Butyl lithium polymer	0.89	(34)
40.5% 1,4-cis; 33.5% 1,4-trans; 26% 1,2-		
n-Butyl lithium polymer	0.895	(34)
44% 1,4-cis; 42% 1,4-trans; 14% 1,2		

*Based on a table by G. H. Stempel in the second edition.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Property	Value	Ref.	
Dielectric Constant, ϵ, and Loss Factor			
1,4-trans (99%) 25°C	2.51	(42)	
$\tan \delta$	0.002 (50 Hz)		
Entropy of Fusion. (J mol⁻¹ K⁻¹)			
1,4-trans (99%) Modification I	26.8	(21)	
Modification II	11.3		
1,4-cis (98%)	33.5		
Entropy of Polymerization. (J mol⁻¹ K⁻¹)			
At 25°C butadiene to cis-1,4-poly(butadiene) (94%)	84.2	(6)	
First-Order Transition Temperature. (°C)			
1,4-trans Modification I to Modification II	75	(21)	
Glass Transition Temperature. (°C)			
1,4-cis ("high")	-102	(26)	
1,4-cis (98-99%)	-95	(3)	
1,4-cis	-106	(39)	
1,4-trans	-107	(39)	
1,4-trans (94%)	-83	(6)	
11.2	-15	(39)	
Heat of Combustion. [kJ (kg CO₂)⁻¹]			
Emulsion polymer	13876	(38)	
Heat of Combustion and Formation of Three Emulsion Poly(butadienes). (kJ mol⁻¹)			
		(38)	
Polymerization Temperature (°C)	Heat of Combustion	Heat of Formation	
50	-2447	12.91	
50	-2450	16.20	
5	-2447	13.81	
Heat of Fusion. (kJ mol⁻¹)			
1,4-cis	2.51	(39)	
1,4-cis	9.2 ± 0.5	(21)	
1,4-trans, Modification I	4.184	(37)	
1,4-trans, Modification I	10.0 ± 4.2	(21)	
1,4-trans, Modification II 4.60	4.6	(21)	
1,4-trans, Modification II	4.184	(43)	
Huggins Coefficient. see Ref.			
		(29)	
Infrared Absorption Coefficients. (dl cm⁻¹ mg⁻¹) × 10⁻³			
	Wave Length (μm)		
Isomer	10.35	10.95-10.98	13.5-13.65
1,4-trans	23.3		
1,2-	0.828	26.7	0.231
1,4-cis	0.609	0.107	5.73
Infrared Molar Absorptivities. (mol⁻¹ cm⁻¹)			
	Wave Length (μm)		
Isomer	10.3	11.0	12-15.75
1,4-trans	133	2.4	0.86
1,2-	6.7	184	4.7
1,4-cis	4.4	1.9	10.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Property	Value	Ref.
Melting Temperature. (°C)		
1,4 (99–100%)	97	(13,15,37)
Modification I	145	
Modification II	2	
1,4-cis (98–99%)	126	
1,2-isotactic (99%)	156	
1,2-syndiotactic		

Microstructures of Commercially Available Poly(butadienes). (29)

Polymer	Source	% 1,4-cis	% 1,4-trans	% 1,2
Cariflex BR 1220	Companie Francaise	~98	<1	<1
Taktene	Polymer Corporation Ltd	~98	<1	<1
JSR BR 01	Japan Synthetic Rubber	>94	<5	<1
Nipol BR 1220	Japanese Geon	94	4	2
Budene 501	Goodyear	93	4	3
Europrene Cis	A. N. I. C.	92	5	3
Buna CB10	Bunawerke Huels GmbH	91	6	3
Cisdene 100	American Synthetic Rubber Corp	84	10	6
Asudene NF 35 R	Asahi Chemical Industry	38	= 49	11
Diene 35 A	Firestone	35	= 55	10
Intene 35 NF	Enichem Elastomers, Ltd.	35	53	11
I.F.P.	Institut Francais du Petrole	26	70	4
M 12 RE	Societe Nationale de Petroles d'Aquitaine	11	71	18
I.F.P.	Institut Francais du Petrole	5	9	86

Molar Polarizability. α [cm³] $\times 10^{-25}$; **Refractive Index.** n_D^{25} ; and **Density.** d^{25} (g/cm³) = (Mg/m³). $\alpha = 3M(n^2 - 1)/4\pi N_d(n^2 + 2)$

Polymer	Composition (Wt.%)			n_D^{25}	d^{25}	$\alpha \times 10^{25}$	Ref.
	1,4-trans	1,2	1,4-cis				
Emulsion	71	19	10	1.518	0.913	70.6	28
Lithium catalyzed		Not Given		1.516	0.913	70.4	28
1,4-cis		Not Given		1.526	0.915	71.4	28
Emulsion -10°C	77.5	15.9	6.6	1.5147	0.8911	71.6*	11
Emulsion 25°C	68.3	18.8	12.9	1.5149	0.8920	71.9*	11
Emulsion 100°C	54.5	20.1	25.4	1.5160	0.8933	71.9*	11

*Calculated from data of Ref 11. For trans-1,4-poly(butadiene) (91.9 trans-1,4, 5.6 cis-1,4, 2.5 1,2): $[n]_D^T = 1.5229 - 0.366 \times 10^{-3} T$, where T is °C.

Polymerization Data

Effect of Polymerization Catalyst on Microstructure of Poly(butadiene)

Catalyst	% 1,4-cis	% 1,4-trans	% 1,2	Ref.
Lithium	35	55	10	32
Sodium	10	25	65	32
Alfin	8	63	29	32
Potassium	15	40	45	32
Cesium	6	35	59	32
Rubidium	7	31	62	45,46
N-Butyl lithium/bis (2-methoxyethyl) ether	—	ca. 5.3	94.3	31
Al(C ₂ H ₅) ₃ - VCl ₃	—	99	1	36
Al(C ₂ H ₅) ₃ - CoCl ₂	97.9	1.1		

All polymerizations carried out in hydrocarbon solvent.

Effect of Polymerization Solvent on Microstructure of Poly(butadiene)

Solvent	% 1,4-cis	% 1,4-trans	% 1,2	Ref.
Hexane	43	50	7	32
Toluene	44	47	9	32
Benzene-(C ₂ H ₅) ₃ N	23	40	37	32
Benzene-THF*	13	13	74	32
Heptane-THF*	4	4	92	32
THF*	0	9	91	32

*Tetrahydrofuran; catalyst: C₂H₅Li

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Refractive Index. See Molar Polarizability.

Sedimentation Constants. for 1,4-cis

Solvent	T(°C)	% cis	s_0	Ref.
2-Pentanone	10.3	95	$s_0 = 5.30 \times 10^{-3} M^{0.5}$ svedbergs	2
n-Hexane/n-Heptane. (1:1)	20		$s_0 = 3.02 \times 10^{-2} M^{0.5}$ svedbergs	23

See also table on sedimentation coefficients in this handbook.

Theta Solvents and Temperatures

Solvent	T(°C)	Ref.
n-Hexane/n-Heptane. (1:1)	5	23
Isobutyl acetate	20.5	7
5-Methyl-2-hexanone	12.6	1
2-Pentanone	59.7	1
3-Pentanone	10.3	2

Viscosity-Molecular Weight Relationship. $[\eta] = KM^a$ (ml/g).

See also corresponding table in this handbook.

Good Solvents

Solvent	T(°C)	Microstructure			Notes	$K \times 10^3$	a	Notes	Ref.
		cis	trans-	1,2-					
Toluene	25	97				30.5	0.725	M_w	7
Toluene	30		"high trans"			29.4	0.753	M_w	8
Cyclohexane	20		79	21		36	0.70	M_w	24
Toluene	25.9	14.8	62	23.2	(emulsion 50°C)	725	0.45	M_w	10
Toluene	25.9		79.6	19.6	(emulsion -20°C)	106	0.63	M_w	10
Cyclohexanone	25	10	70	20	(alfin)	12.5	0.77	M_w	27
Toluene	25	35	55	10	(lithium)	14.2	0.80	M_w	30
Toluene	25		ca. 5.3	94.3		90.1	0.81	M_w	31
THF	25		ca. 5.3	94.3		60.1	0.85	M_w	31
THF	25	35	55	10	(lithium)	15.3	0.80	M_w	31

Theta Conditions (for 1,4-cis)

Solvent	Theta T(°C)	cis-Content (%)	$K \times 10^3$	a	Notes	M_w/M_n	Ref.
2-Pentanone	10.3	95	152	0.5	M_w	1.43	2
		95	181	0.5	M_w		2
5-Methyl-2-hexanone	12.6	95	150	0.5	M_w		2
			130	0.5	M_w		9
Isobutyl acetate	20.5	98	185	0.5	M_w	1.11	7
n-Hexane/n-Heptane. (1:1)	5	90	138	0.53	M_w		23

REFERENCES

- M. Abe, H. Fujita, Repts. Progr. Polym. Phys. (Japan), 7, 42 (1964).
- M. Abe, Y. Murakami, H. Fujita, J. Appl. Polym. Sci., 9, 2549 (1965).
- M. Baccaredda, E. Butta, Chim. Ind. (Milan), 42, 978 (1960).
- L. and H. Lee, J. Polym. Sci. A-2, 5, 1103 (1967).
- S. S. Voyutskii, Yu Y. Markin, G. M. Gorchakova, V. E. Gul', Adhesive Age, 8(11), 24 (1965).
- F. S. Dainton, D. M. Evans, F. E. Hoare, T. P. Melia, Polymer, 3, 297 (1962).
- F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti, J. Polym. Sci., 51, 475 (1961).
- S. Endo, Nippon Gomu Kyokaishi, 35, 658 (1962).
- H. Fujita, N. Takaguchi, K. Kawahara, M. Abe, H. Utiyama, K. Kajitani, 12th Polymer Symposium, Nagoya, Japan, November, 1963.
- B. L. Johnson, R. D. Wolfangel, Ind. Eng. Chem., 41, 1580 (1949).
- L. Mandelkern, M. Tyron, F. A. Quinn, J. Polym. Sci., 19, 81 (1956).
- P. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chim. Ind. (Milan), 41, 758 (1959).
- G. Natta, Rev. Gen. Caoutchouc, 40, 786 (1963).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข



Designation: D 412 - 87

Standard Test Methods for Rubber Properties in Tension¹

This standard is issued under the fixed designation D 412; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

These test methods have been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace methods 4001, 4116, 4121, and 4411 of Federal Test Method Standard No. 601 and for listing in the DoD Index of Specifications and Standards.

1. Scope

1.1 These test methods cover tension testing of rubber at various temperatures. These test methods are not applicable to the testing of ebonite, and similar hard, low elongation materials. These test methods appear as follows:

	Sections
Method A—Dumbbell and Straight Specimens	9 to 13
Method B—Cut Ring Specimen ²	14 to 18

1.2 The values stated in either SI or non-SI units shall be regarded separately as standard. The values in each system may not be exact equivalents, therefore, each system must be used independently of the other, without combining values in any way.

1.3 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 1349 Practice for Rubber—Standard Temperatures for Testing³
- D 3040 Practice for Preparing Precision Statements for Standards Related to Rubber and Rubber Testing³
- D 3182 Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets⁴
- D 3183 Practice for Rubber—Preparation of Pieces for Test Purposes from Products⁴
- D 3767 Practice for Rubber—Measurement of Dimensions⁴
- D 4483 Practice for Rubber—Determining Precision for Test Method Standards³
- E 4 Practices for Load Verification of Testing Machines⁵

2.2 ASTM Adjunct:

Cut Ring Specimen, Method B (D 412)²

2.3 ISO Standard:

ISO 37-Rubber, Vulcanized—Determination of Tensile Stress-Strain Properties⁶

3. Summary of Test Methods

3.1 The determination of tensile properties starts with a piece taken from the sample and includes: (1) the preparation of the specimen and (2) testing of the specimen. Specimens may be in the shape of a dumbbell, ring, or straight piece of uniform cross section.

3.2 Measurements for tensile stress, tensile strength and ultimate elongation are made on specimens that have not been prestressed. Tensile stress and tensile strength are based on the original cross sectional area of a uniform section of the specimen.

3.3 Measurement of tensile set is made after a previously unstressed specimen has been extended and allowed to retract by a prescribed procedure. Measurement of set after break is also described.

4. Significance and Use

4.1 Rubber and rubber products must withstand tensile forces for adequate performance in certain applications. This test method allows the measurement of such tensile properties. Tensile properties may or may not directly relate to the end use performance of the product because of the wide range of performance requirements in actual use.

4.2 The tensile properties of rubber depend both on the material and the conditions of test, such as extension rate, temperature, humidity, specimen geometry, and environmental or mechanical preconditioning; therefore, rubbers should be compared only when tested under the same conditions.

4.3 Temperature and rate of extension may have significant effects on tensile properties and therefore should be controlled. These effects will vary depending on the type of rubber being tested.

4.4 Tensile set represents residual deformation which is partly permanent and partly recoverable after stretching and retraction. For this reason, the periods of extension and recovery and other conditions of test must be controlled to obtain comparable results.

¹ These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D-11 on Rubber and are the direct responsibility of Subcommittee D11.10 on Physical Testing.

Current edition approved March 27, 1987. Published May 1987. Originally published as D 412 - 35 T. Last previous edition D 412 - 83.

² Detailed drawings are available from ASTM Headquarters, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103. Order Adjunct No. PCN 12-404121-20.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vols 09.01 and 09.02.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 09.01.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 03.01.

⁶ Available from American National Standards Institute, 1430 Broadway, New York, NY 10018.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

D 412

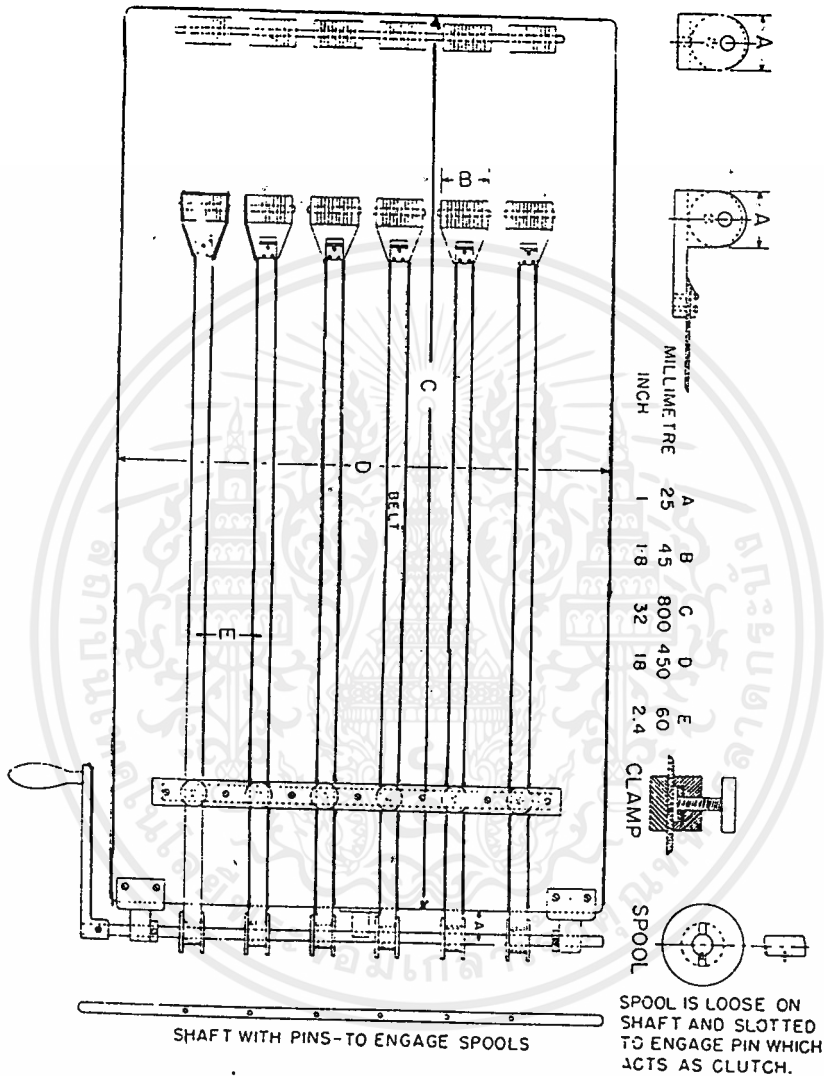


FIG. 1 Apparatus for Tensile Set Test

5. Apparatus

5.1 *Testing Machine*—Tension tests shall be made on a power driven machine equipped to produce a uniform rate of grip separation of 500 ± 50 mm/min (20 ± 2 in./min) for a distance of at least 750 mm (30 in.) (Note 1). The testing machine shall have both a suitable dynamometer and an indicating or recording device for measuring the applied force within $\pm 2\%$. If the capacity range cannot be changed for a test, as in the case of pendulum dynamometers, the applied force at break shall be measured within $\pm 2\%$ of the full scale value, and the smallest tensile force measured shall be accurate to within 10%. If the dynamometer is of the compensating type for measuring tensile stress directly, means shall be provided to adjust for the cross sectional area of the specimen. The response of the recorder shall be

sufficiently rapid that the applied force is measured with the requisite accuracy during the extension of the specimen to rupture. If the tester is not equipped with a recorder, a device shall be provided that indicates, after rupture, the maximum force applied during extension. Testers shall be capable of measurement of elongation in at least increments of 10%.

NOTE 1—A rate of separation of 1000 ± 100 mm/min (40 ± 4 in./min) may be used and notation of the speed made in the report. In case of dispute, the test shall be repeated and the rate shall be 500 ± 50 mm/min (20 ± 2 in./min).

5.2 *Test Chamber for Elevated and Low Temperature*—The test chamber shall conform with the following requirements:

5.2.1 Air shall be circulated through the chamber at a velocity of 1 to 2 m/s (3.3 to 6.6 ft/s) at the location of the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



grips or spindles and specimens, and maintained within 2°C (3.6°F) of the specified temperature.

5.2.2 A calibrated sensing device shall be located near the grips or spindles for measuring the actual temperature.

5.2.3 The chamber shall be vented to an exhaust system or the outside atmosphere to remove fumes liberated at high temperatures.

5.2.4 Provision shall be made for suspending specimens vertically near the grips or spindles for conditioning prior to test. The specimens should not touch each other or the sides of the chamber except for momentary contact when agitated by the circulating air.

5.2.5 Fast-acting grips suitable for manipulation at high or low temperature shall be provided to permit placing dumbbell or straight test specimens in the grips in the shortest time possible to minimize any change in the temperature of the chamber.

5.2.6 The dynamometer shall be suitable for use at the temperature of test or it shall be thermally insulated from the chamber.

5.2.7 Provision shall be made for measuring elongation of specimens in the chamber. If a scale is used to measure the extension between bench marks, the scale shall be located parallel and close to the grip path during extension and shall be controlled from outside the chamber.

5.3 *Dial Micrometer*—The dial micrometer shall conform to the requirements of Practice D 3767 (Test Method A). For ring specimens, see 14.10.

5.4 *Apparatus for Tensile Set Test*—The testing machine described in 5.1 or an apparatus similar to that shown in Figure 1 may be used. A stop watch or other suitable timing device which will register the time in minutes for at least 30 min shall be provided. A scale or other device shall be provided for measuring tensile set to within 1 %.

6. Calibration of Testing Machine

6.1 Calibrate the testing machine in accordance with Procedure A of Practice E 4. If the dynamometer is of the strain-gage type, calibrate the tester daily at one or more forces, in addition to the requirements in Section 7 and 18 of Practice E 4. Testers having pendulum dynamometers may be calibrated as follows: place one end of a dumbbell specimen in the upper grip of the testing machine. Remove the lower grip from the machine and attach it to the specimen. To this lower grip, attach a hook suitable for holding masses. Suspend a known mass from the hook on the specimen in such a way (Note 2) as to permit the mass assembly to rest on the machine grip holder. If the machine has a dynamometer head of the compensating type, calibrate it at two or more settings of the compensator. Start the motor and run as in normal testing until the mass assembly is freely suspended by the specimen. If the dial or scale (whichever is normally used in testing) does not indicate the force applied (or its equivalent in stress for compensating tester) within the specified tolerance, thoroughly check the machine for excess friction in the bearings and all other moving parts. After eliminating as nearly as possible all the excess friction, recalibrate the machine at a minimum of three points, using known masses to produce forces of approximately 10, 20, and 50 % of capacity. Include the mass of the lower grip and hook as part of the calibration mass. If pawls and ratchets are

used during test, use them during the calibration. Check for friction in the head by calibrating with the pawls up.

NOTE 2—It is advisable to provide a means for preventing the masses from falling to the floor in case the dumbbell should break.

6.2 A rapid approximate calibration of the tensile tester may be obtained by using a spring calibration device.

7. Test Temperature

7.1 Unless otherwise specified the standard temperature for testing shall be $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ($73.4 \pm 3.6^{\circ}\text{F}$). Specimens shall be conditioned for at least 3 h when the test temperature is $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ($73.4 \pm 3.6^{\circ}\text{F}$). If the material is affected by moisture, maintain the relative humidity at $50 \pm 5\%$ and condition the specimen for at least 24 h prior to testing. When testing at any other temperature is required, use one of the temperatures specified in Recommended Practice D 1349.

7.2 For testing at temperatures above 23°C (73.4°F), preheat Test Method A specimens for 10 ± 2 min and Test Method B specimens for 6 ± 2 min (Note 3). Place each specimen in the test chamber at intervals ahead of testing so that all specimens of a series will be in the test chamber the same length of time, that is, if 30 s is required to run the test for Test Method A specimens, the first specimen placed in the test chamber 10 min prior to testing, would be followed by other specimens at 30-s intervals. The preheat time at elevated temperature must be limited to avoid additional vulcanization or heat aging.

7.3 For testing at temperatures below 23°C (73.4°F), condition the specimen at least 10 min prior to testing.

NOTE 3: Caution—Suitable heat- or cold-resistant gloves should be worn for hand and arm protection when testing at high or low temperatures. At high temperatures, an air mask is very desirable when the door of the chamber is opened to insert specimens; toxic fumes may be present and should not be inhaled.

8. Selection of Test Specimens

8.1 Consider the following information in making a selection:

8.1.1 Since anisotropy or "grain" introduced during specimen preparation may have a bearing on tension properties, dumbbell or straight specimens should be cut so the lengthwise portion of the specimen is parallel to the grain direction when known. Ring specimens average the tensile stress with and across the grain.

8.1.2 Ring specimens enable elongation to be measured by grip separation, but the elongation across the radial width of ring specimens is not uniform. To minimize this effect, the width of ring specimens must be small compared to the diameter.

8.1.3 Straight specimens tend to break in the grips and are used only when it is not feasible to prepare another type of specimen.

8.1.4 The size of the specimen will be influenced by the material, test equipment, and the piece available for test. A longer specimen may be used for rubbers having low ultimate elongation to improve the precision of measurement.

D 412

TEST METHOD A—DUMBBELL AND STRAIGHT SPECIMENS

9. Apparatus

9.1 *Die*—The shape and dimensions of the die for preparing the dumbbell specimen shall conform with those shown in Fig. 2. The inside faces in the reduced section shall be perpendicular to the plane formed by the cutting edges and polished for a distance of at least 5 mm (0.2 in.) from the cutting edge. The die shall be sharp and free of nicks (Note 4).

NOTE 4—Careful maintenance of die cutting edges is of extreme importance and can be obtained by light daily touching up of the cutting edges with a jewelers' hard honing stone. The condition of the die may be judged by investigating the rupture point on any series of broken specimens. When broken specimens are removed from the clamps of the

testing machine, pile these specimens and note if there is any tendency to break at or near the same portion of each specimen. Rupture points consistently occurring at the same place may be an indication that die is dull, nicked, or bent at that particular position.

9.2 *Bench Marker*—The two marks placed on the specimen and used to measure elongation or strain are called bench marks (Note 5). The bench marker shall have parallel straight marking surfaces ground smooth in the specimen plane. The surfaces shall be between 0.05 and 0.08 in. (0.002 and 0.003 in.) wide and at least 15 mm (0.6 in.) long. The angles between the marking surfaces and the sides shall be at least 75°. The distance between the centers of marking surfaces shall be within 1% of the required distance.

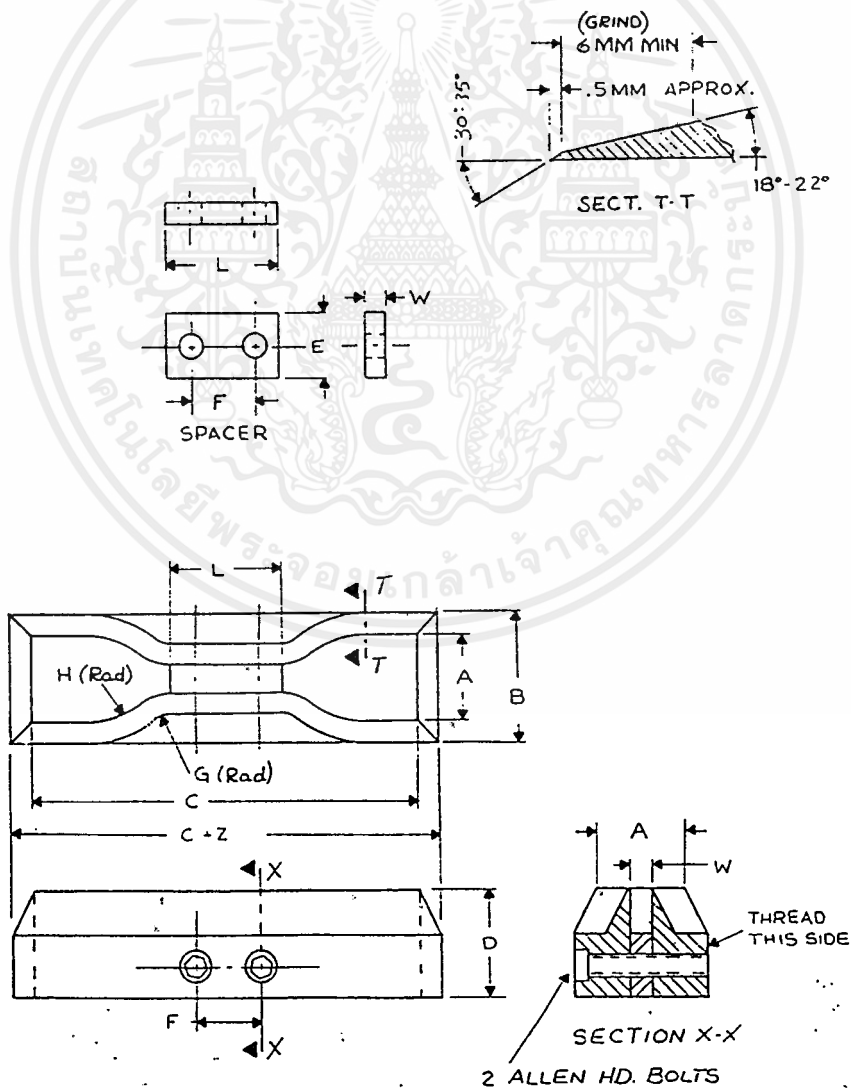



FIG. 2 Standard Dies for Cutting Dumbbell Specimens (continued)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

 D 412
Dimensions of Standard Dumbbell Dies^a

Dimension	Units	Tolerance	Die A	Die B	Die C	Die D	Die E	Die F
A	mm	±1	25	25	25	16	16	16
	in.	±0.04	1	1	1	0.62	0.62	0.62
B	mm	max	40	40	40	30	30	30
	in.	max	1.6	1.6	1.6	1.2	1.2	1.2
C	mm	min	140	140	115	100	125	125
	in.	min	5.5	5.5	4.5	4	5	5
D	mm	±6 ^b	32	32	32	32	32	32
	in.	±0.25 ^b	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
D-E	mm	±1	13	13	13	13	13	13
	in.	±0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
F	mm	±2	38	38	19	19	38	38
	in.	±0.08	1.5	1.5	0.75	0.75	1.5	1.5
G	mm	±1	14	14	14	14	14	14
	in.	±0.04	0.55	0.56	0.56	0.55	0.55	0.56
H	mm	±2	25	25	25	16	16	16
	in.	±0.08	1	1	1	0.63	0.63	0.63
L	mm	±2	59	59	33	33	59	59
	in.	±0.08	2.32	2.32	1.31	1.31	2.32	2.32
W	mm	+0.05, -0.00	12	6	6	3	3	6
	in.	+0.002, -0.000	0.500	0.250	0.250	0.125	0.125	0.250
Z	mm	±1	13	13	13	13	13	13
	in.	±0.04	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

^a Dies whose dimensions are expressed in metric units are not exactly the same as dies whose dimensions are expressed in U.S. customary units. However, equivalent results may be expected from either die. Dies dimensioned in metric units are intended for use with apparatus calibrated in metric units.

^b For dies used in clicking machines it is preferable that this tolerance be ±0.5 mm or ±0.02 in.

FIG. 2 Continued

NOTE 5—If an automatic extensometer is used to measure elongation, bench marks are not necessary.

9.3 *Ink Applicator*—A flat unyielding surface (hardwood, metal, or hard plastic) shall be used to apply either ink or powder to the bench marker. The ink or powder must have no deteriorating effects on the specimen and be of contrasting color to that of the specimen.

9.4 *Grips*—The tester shall have two grips, one of which shall be connected to the dynamometer.

9.4.1 Grips for testing dumbbell specimens shall tighten automatically and exert a uniform pressure across the gripping surfaces, increasing as the tension increases in order to prevent slippage and to favor failure of the specimen in its constricted section. Constant pressure pneumatic type grips also are satisfactory. At the end of each grip a positioning device is recommended for inserting specimens to the same depth in the grip and aligning them with the direction of pull.

9.4.2 Grips for testing straight specimens shall be either constant pressure pneumatic, wedged, or toggle type designed to transmit the applied force evenly over the entire width of the specimen.

10. Specimens

10.1 *Dumbbell Specimens*—Whenever possible the test specimen shall be cut from a flat sheet not less than 1.3 mm (0.05 in.) nor more than 3.3 mm (0.13 in.) thick and of a size which will permit cutting a specimen by one of the standard methods. Sheets may be prepared directly by processing or from finished articles by cutting and buffing. If obtained from a manufactured article, the piece of rubber shall be free of surface-roughness, fabric layers, etc., in accordance with the procedure described in Practice D 3183. All specimens shall be cut so that the lengthwise portion of the specimen is parallel to the grain unless otherwise specified. In the case of sheets prepared in accordance with Practice D 3182, the

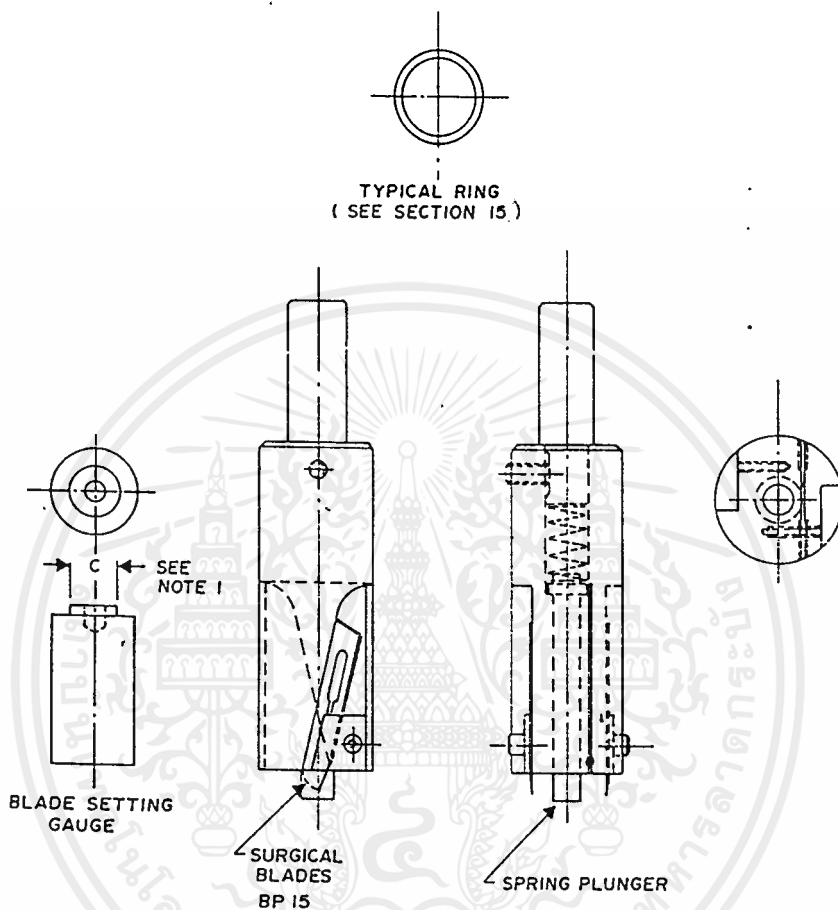
specimen shall be 2.0 ± 0.2 mm (0.080 ± 0.008 in.) thick died out in the direction of the grain. Unless otherwise specified, Die C, Fig. 2, shall be used to prepare the specimens. Specimens shall be cut with a single stroke of the die to get smooth surfaces.

10.1.1 *Marking Dumbbell Specimens*—Dumbbell specimens shall be marked with the bench marker described in 9.2. The specimen shall be under no tension at the time it is marked. Marks shall be placed on the reduced section of the specimen equidistant from its center and perpendicular to its longitudinal axis. The distance between centers of the marks shall be 25.00 ± 0.25 mm or 1.00 ± 0.01 in. on the specimens cut with Die C or Die D, and either 50.0 ± 0.5 mm or 2.00 ± 0.02 in. on specimens cut with the other dies shown in Fig. 2.

10.1.2 *Measuring Thickness of Dumbbell Specimens*—Three measurements shall be made for thickness, one at the center and one at each end of the reduced section of the specimen. The median of the three measurements shall be used as the thickness in calculating the cross sectional area. Specimens with differences between the maximum and minimum thickness exceeding 0.08 mm (0.003 in.) shall be discarded. The width of the specimen shall be taken as the distance between the cutting edges of the die in the restricted section.

10.2 *Straight Specimens*—Straight specimens may be prepared if it is not practical to cut either a dumbbell or a ring specimen, as in the case of a narrow rubber strip or small tubing, and narrow electrical insulation. These specimens shall be of sufficient length to permit their installation in the grips used in the test. Bench marks shall be placed on the specimens as described for dumbbell specimens in 10.1.1. To determine the cross sectional area of straight specimens in the form of tubes, the mass, length, and density of the specimen may be required. The cross sectional area must then be calculated from the measurements as follows:

D 412



NOTE—Dimension C to be 2 mm (0.08 in.) less than the inside diameter of the ring.

FIG. 3 Typical Ring Cutter Assembly

$$A = M/DL$$

where:

A = cross-sectional area,

M = mass,

D = density, and

L = length.

11. Procedure

11.1 *Determination of Tensile Strength, Tensile Stress and Ultimate Elongation*—Place dumbbell or straight specimens in the grips of the testing machine, using care to adjust the specimen symmetrically to distribute the tension uniformly over the cross section. If tension is greater on one side of the specimen than on the other, the bench marks will not remain parallel and maximum strength of the rubber may not be developed. Unless otherwise specified, the rate of grip separation shall be 500 ± 50 mm/min (20 ± 2 in./min) (Note 6).

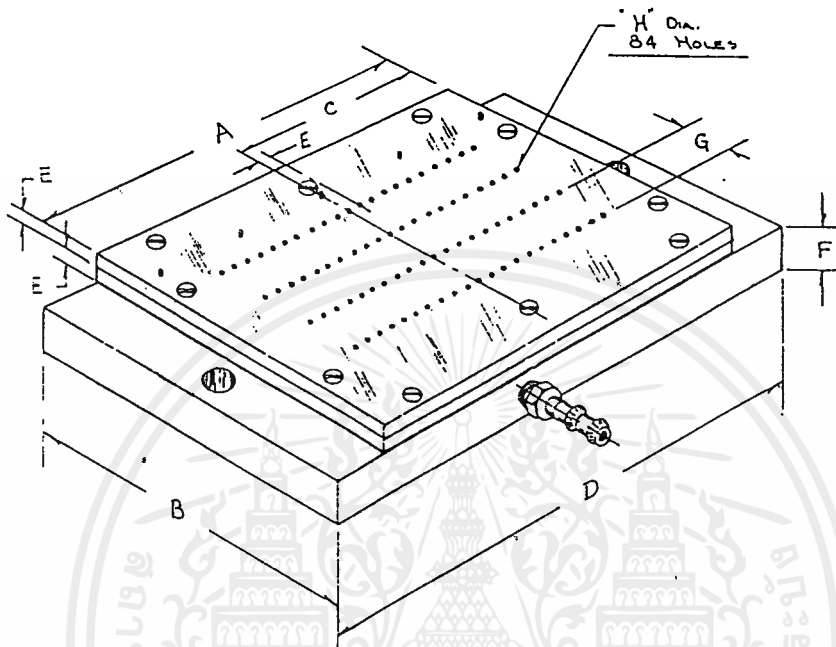
11.1 Start the machine and note the distance between the two bench marks, taking care to avoid parallax. Record the force at the elongation specified and at the time of rupture;

(1) determined preferably through the use of an extensometer, or an autographic or spark recorder. At rupture, measure and record the elongation to the nearest 10 %.

NOTE 6—For materials having a yield point under 20 % elongation when tested at 500 ± 50 mm/min (20 ± 2 in./min), the rate shall be reduced to 50 ± 5 mm/min (2.0 ± 0.2 in./min). If the material still has a yield point under 20 % elongation, the rate shall be reduced to 5 ± 0.5 mm/min (0.2 ± 0.02 in./min). The rate of separation shall be reported.

11.2 *Determination of Tensile Set*—Place the specimen in the grips of the testing machine described in 5.1 or the apparatus shown in Fig. 1, and adjust symmetrically so as to distribute the tension uniformly over the cross section. Separate the grips at a rate of speed as uniformly as practicable, requiring about 15 s to reach the specified elongation. Hold the specimen at the specified elongation for 10 min. release quickly without allowing it to snap back, and allow to rest for 10 min. At the end of the 10-min rest period, measure the distance between the bench marks to the nearest 1 % of the original distance between bench marks. In stretching the specimen, it is convenient to use a rod of a length equal to the distance required between the two bench

D 412



Dimension	mm	in.	Dimension	mm	in.
A	178	7.0	F	19	0.75
B	152	6.0	G	23	0.90
C	89	3.5	H	1.5	0.062
D	229	9.0			
E	6	0.25			

FIG. 4 Rubber Holding Plate

marks. Holding the rod behind the test specimen while it is being stretched simplifies the operation and reduces the chance of stretching the specimen more than the required amount. Use a stop watch or equivalent timer for recording the time required for the various operations.

11.3 *Determination of Set After Break*—Ten minutes after the specimen is broken, fit the two pieces carefully together so that they are in contact over the full area of the break. Measure the distance between the bench marks.

12. Calculation

12.1 Calculate the tensile stress at specified elongation as follows:

$$\text{Tensile stress} = F/A \quad (2)$$

where:

F = observed force at specified elongation, and
 A = cross-sectional area of the unstretched specimen.

12.2 Calculate the tensile strength using Eq 2 where F is equal to the force required to break the specimen. Tensile stress and tensile strength are expressed in either megapascals or pounds-force per square inch.

12.3 Calculate the elongation, E , in percent, as follows:

$$E = 100(L - L_o)/L_o \quad (3)$$

where:

L = observed distance between the bench marks on the stretched specimen, and

L_o = original distance between the bench marks.

12.4 Calculate the ultimate elongation using Eq 3 where L is equal to the distance between the bench marks at the time of rupture.

12.5 Calculate the tensile set by substituting the distance between the bench marks after the 10-min retraction period for L in Eq 3.

12.6 The median of the test measurement values for three specimens shall be taken as a test result for the rubber tested, except that under the following conditions, the median of the values for five specimens shall be used:

12.6.1 If one or two values do not meet the specified requirements when testing for compliance with specifications.

12.6.2 If referee tests are being made.

13. Precision (Test Method A)

13.1 Precision statements are in the process of being prepared in accordance with Practice D 3040. They will be added to these test methods when they are completed.

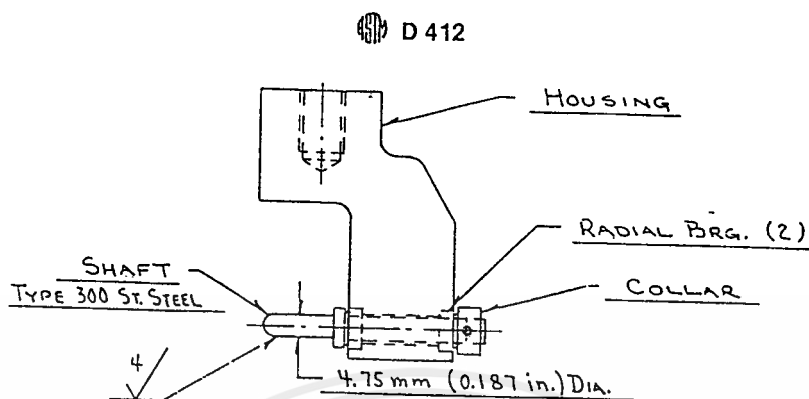


FIG. 5 Assembly, Ring Tensile Test Fixture

TEST METHOD B—CUT RING SPECIMENS

14. Apparatus

14.1 *Cutter*—Fig. 3 illustrates a typical ring cutter assembly for preparing ring specimens from flat sheets.

14.1.2 *Blade Depth Gage*—Cylindrical disk having a thickness at least 0.5 mm greater than the thickness of the rubber to be cut and a diameter less than the inside diameter of the specimen used for adjusting the protrusion of the blades from the body of the cutter (see Fig. 3).

14.2 *Rubber Holding Plate*—The apparatus for holding the rubber sheet during cutting shall have plane parallel upper and lower surfaces and shall be a rigid polymeric material (such as hard rubber, hard polyurethane or polymethylmethacrylate) with holes approximately 1.5 mm in diameter spaced 6 or 7 mm apart. The holes shall connect to an internal cavity which can be maintained at a reduced pressure for holding the sheet firmly. Figure 4 shows the design of an apparatus for holding standard rubber sheets (approximately 150 by 150 by 2 mm) during cutting of the specimens.

14.3 *Source of Reduced Pressure*—Any device, such as a vacuum pump, that can maintain an absolute pressure below 10 kPa (0.1 atm) in the holder during cutting.

14.4 *Soap Solution*—A mild soap solution shall be used on the sample to lubricate the cutting blades when cutting ring specimens.

14.5 *Cutter Rotator*—A precision drill press or other machine capable of rotating the cutter at an angular speed of at least 30 rad/s (approx. 300 r/min) during cutting.

14.5.1 *Mounting*—A horizontal base and a vertical support for the spindle. The run-out of the rotating spindle shall not exceed 0.01 mm (0.0004 in.).

14.6 *Indexing Table*—A milling table or other device with x-y motions for positioning the rubber sheet and holder with respect to the spindle of the cutter rotator.

14.7 *Testing Machine*—As specified in 5.1.

14.8 *Test Fixtures*, for testing the ring specimen shall conform to those shown in Fig. 5. The testing machine shall be calibrated as described in Section 6.

14.9 *Test Chamber*, for elevated and low temperature, as specified in 5.2.

14.9.1 The fixtures specified in 14.8 are satisfactory for testing at other than room temperature. At extreme temper-

ature a suitable lubricant shall be used to lubricate the spindle bearings.

14.9.2 The dynamometer shall be suitable for use at the temperature of test or else thermally insulated from the chamber.

14.10 *Dial Micrometer*, conforming with the requirement of Practice D 3767. The base used to measure the radial width shall be a cylindrical surface at least 12 mm (0.5 in.) long and 15.5 ± 0.5 mm (0.61 ± 0.02 in.) in diameter. Curved feet to fit the curvature of the ring may be used.

15. Ring Specimens

15.1 *ASTM Cut Rings*—Two types of cut ring specimens are permitted. Unless otherwise specified, the Type 1 ring specimen shall be used.

15.1.1 Dimensions:

	mm	in.
Type 1:		
Circumference	50.0 ± 0.1	2.0 ± 0.004
Radial width	1.0 ± 0.01	0.04 ± 0.0004
Thickness:		
min.	1.0	0.04
max.	3.3	0.13
Type 2:		
Circumference	100.0 ± 0.2	4.0 ± 0.0008
Radial width	2.0 ± 0.02	0.08 ± 0.0008
Thickness:		
min.	1	0.04
max.	3.3	0.13

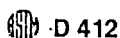
Type 1 ring specimen with an inside circumference of 50 mm (2 in.) is so designed that every 25 mm (1 in.) of spindle separation equals 100 % of elongation. Type 2 ring specimen has a mean circumference of 100 mm so every 50 mm of grip separation equals 100 % elongation.

15.2 *ISO Rings*—The normal size and small size ring specimens in ISO 37 have the following dimensions:

	normal	small
Inside diameter	44.6 ± 0.2 mm	8.0 ± 0.1 mm
Outside diameter	52.6 ± 0.2 mm	10.0 ± 0.1 mm
Thickness	4.0 ± 0.2 mm	1.0 ± 0.1 mm

15.3 *Rings Cut from Tubing*—The dimensions of the ring specimen depend on the diameter and wall thickness of the tubing and should be specified in the product specification.

15.4 *Preparation of Cut Ring Specimens*—Place the blades in the slots in the cutter and adjust the blade depth, using the blade depth gage. Place the cutter in the drill press.


TABLE 1 Type 1 (Test Only) Precision on Method A Die C Dumbbell Test Specimens
NOTE:

- S_r = repeatability standard deviation.
 r = repeatability = 2.33 times the square root of the repeatability variance.
 (r) = repeatability (as percentage of material average).
 S_R = reproducibility standard deviation.
 R = reproducibility = 2.83 times the square root of the reproducibility variance.
 (R) = reproducibility (as percentage of material average).

Part 1 Tensile Strength, MPa:							
Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
1. N18081	9.88	0.2008	0.5683	5.754	0.2932	0.8296	8.400
3. E17074	15.38	0.4675	1.3231	8.603	0.4829	1.3665	8.885
2. R19160	25.70	0.4367	1.2358	4.809	1.8908	5.3510	20.820
Pooled Values ^a	16.99	0.3953	1.0904	6.420	1.1028	3.1209	18.374
Part 2 Percent Elongation:							
Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
3. E17074	156.35	6.3048	17.8425	11.412	11.4814	32.4924	20.782
2. R19160	510.40	11.4717	32.4649	6.361	21.2438	60.1200	11.779
1. N18081	591.60	17.8101	50.4026	8.520	27.1987	76.9722	13.011
Pooled Values ^a	419.45	12.7613	36.1144	8.610	20.9991	59.4275	14.168
Part 3 Strain at 100 % Elongation, MPa:							
Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)
1. N18081	1.17	0.0535	0.1515	12.963	0.0616	0.1744	14.929
2. R19160	2.01	0.0504	0.1426	7.103	0.2740	0.7755	38.822
3. E17074	9.08	0.4896	1.3854	15.253	0.7389	2.0910	23.021
Pooled Values ^a	4.09	0.2858	0.8088	19.793	0.4564	1.2915	31.604

^a No values omitted.

and adjust the spindle or table so that the bottom of the blade holder is about 13 mm (0.5 in.) above the surface of the holding plate. Set the stop on the vertical travel of the spindle so that the tips of the cutting blades just penetrate the surface of the plate. Place the rubber sheet on the holding plate and reduce the pressure in the cavity to 10 kPa (0.1 atm) or less. Lubricate the rubber sheet with a mild soap solution to facilitate cutting. Lower the cutter at a steady rate until it reaches the stop. Be sure that the blade holder does not contact the rubber sheet. If necessary, readjust the blade depth. Return the spindle to its original position. Move the holder to a new position to cut another specimen and repeat the operation.

15.5 Preparation of Ring Specimens from Tubing—Place the tubing on a mandrel preferably slightly larger than the inner diameter of the tubing to hold it firmly while cutting. Rotate the mandrel and tubing in a lathe. Cut ring specimens to the desired axial length by means of a knife or razor blade held in the tool post of the lathe. Lay thin wall tubing flat and cut ring specimens with a die having two parallel blades.

15.6 Measurements:

15.6.1 Circumference—The inside circumference can be determined by a stepped cone or go-no go gages employing no stress in excess of that needed to overcome any ellipticity of the ring specimen. The mean circumference is obtained by adding to the inside circumference the product of the radial width and pi (3.14).

15.6.2 Radial Width—The radial width is measured at three locations distributed around the circumference using the micrometer described in 14.10.

15.6.3 Thickness—For cut rings, the thickness of the disk cut from the inside of the ring is measured with a micrometer described in Practice D 3767.

15.6.4 Area—The cross-sectional area is calculated from the medians of three measurements of radial width and of thickness. For thin wall tubing, the area is calculated from the axial length and wall thickness.

16. Procedure

16.1 Determination of Tensile Stress, Tensile Strength and Ultimate Elongation—In testing ring specimens, lubricate the surface of the spindle with a suitable lubricant, such as, mineral or silicone oil, being sure that these oils do not affect the test piece. The initial setting between spindle centers may be calculated and adjusted according to the following equation:

$$A = (B - C)/2 \quad (4)$$

where:

A = initial separation of spindle centers,

B = circumference of specimen (inside for Type 1; mean for Type 2), and

C = circumference of one spindle

Unless otherwise specified the rate of spindle separation shall be 500 ± 50 mm/min (20 ± 2 in./min) (Note 6) (Note 7). Start the test machine and record the force and the corresponding distance between the spindles. At rupture, measure and record the ultimate elongation and the tensile force.

NOTE 7—When using the small ISO ring, the rate of separation shall be 100 ± 10 mm/min or (4 ± 0.4) in./min.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

D 412

TABLE 2 Type 1 (Cure and Test) Precision on Method A Die C Dumbbell Specimens^A

NOTE 1:

- S_r = repeatability standard deviation.
 r = repeatability = 2.83 times the square root of the repeatability variance.
 (r) = repeatability (as percentage of material average).
 SR = reproducibility standard deviation.
 R = reproducibility = 2.83 times the square root of the reproducibility variance.
 (R) = reproducibility (as percentage of material average).

NOTE 2:

- N18081 — highly extended, low durometer CR (Neoprene).
 R19160 — high tensile NR.
 E17047 — moderately filled EPDM.

Part 1 Tensile Strength, MPa:

Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	SR	R	(R)
1. R1916C	26.05	0.6138	1.7372	6.668	1.7497	4.9516	19.006

Part 2 Percent Elongation:

Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	SR	R	(R)
1. R19160	526.93	13.3229	37.7038	7.155	19.6840	55.7056	10.572

Part 3 Stress at 100 % Elongation, MPa:

Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	SR	R	(R)
1. R19160	1.83	0.0727	0.2056	11.214	0.2266	0.6414	34.982

^A Seven laboratories participated in this cure and test program.

16.2 Tests at a Temperature above or below Standard Test Temperature—Use the test chamber described in 5.2 and observe the Caution in Note 3. For tests at temperatures above 23°C (73.4°F), preheat the specimen for 6 ± 2 min at the test temperature prior to test. For tests below room temperature, cool the specimen at test temperature for at least 10 min prior to test. Use a test temperature prescribed in Recommended Practice D 1349. Place each specimen in the test chamber at intervals ahead of testing so that each specimen is conditioned at the test temperature for the same length of time. For example, if 15 s is required to complete a test, place the first specimen in the chamber 6 min prior to testing and place succeeding specimens in the chamber at 15-s intervals. The conditioning time at elevated temperature must be limited to avoid additional vulcanization or deterioration of the rubber by heat or oxidation.

17. Calculation

17.1 Calculate the tensile stress as follows:

$$\text{Tensile stress} = F/2A \quad (5)$$

where:

F = observed force, and

A = cross-sectional area.

17.2 Calculate the tensile strength by letting F in Eq 5 be the force required to break the specimen. Tensile stress and tensile strength are expressed in either megapascals or pounds force per square inch.

17.3 Calculate the ultimate elongation as follows:

$$E = 200 L/C_i \quad (6)$$

where:

E = ultimate elongation in percent,

L = increase in grip separation at rupture, and

C_i = inside circumference of specimen (See Note 8):

17.4 Calculate the tensile stress at a specified elongation from the force at the following increase in grip separation:

$$L = EC_m/200 \quad (7)$$

where:

L = increase in grip separation at specified elongation,

E = specified elongation in percent, and

C_m = mean circumference of specimen.

NOTE 8—Equations 6 and 7 are applicable only if the initial setting of the spindle centers is adjusted in accordance with Eq 4.

18. Precision and Bias

18.1 Two separate interlaboratory test programs were conducted to obtain precision data. One for Test Method A (dumbbells) and one for Test Method B (cut rings). Both precision and bias sections were prepared in accordance with Practice D 4483.

18.2 Test Method A (Dumbbells):

18.2.1 For the main interlaboratory program a Type 1 precision was evaluated in 1986. Both repeatability and reproducibility are short term, a period of a few days separates replicate test results. A test result is the median value, as specified by this test method, obtained on 3 determination(s) or measurement(s) of the property or parameter in question.

18.2.2 Three different materials were used in this interlaboratory program, these were tested in 10 laboratories on 2 different days.

18.2.3 For the main interlaboratory program cured sheets of each of the three compounds were circulated to each laboratory and stress-strain (dumbbell) specimens were cut, gaged, and tested. A secondary interlaboratory test was conducted for one of the compounds (R19160). For this testing, uncured compound was circulated and sheets were cured at a specified time and temperature (10 min at 157°C):

D 412

TABLE 3 Type 1 Precision—Test Method B (Rings)

NOTE:
 S_r = repeatability standard deviation.
 r = repeatability = 2.83 times the square root of the repeatability variance.
 (r) = repeatability (as percentage of material average).
 SR = reproducibility standard deviation.
 R = reproducibility = 2.83 times the square root of the reproducibility variance.
 (R) = reproducibility (as percentage of material average).

Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	SR	R	(R)
5. MATL 5	11.51	0.6663	1.8856	16.378	1.4365	4.0652	35.310
6. MATL 6	12.72	0.2741	0.7757	6.097	0.8330	2.3573	18.528
1. MATL 1	14.63	0.3677	1.0407	7.112	0.4089	1.1571	7.907
4. MATL 4	15.01	0.5533	1.5659	10.434	3.0367	8.5940	57.266
2. MATL 2	20.30	1.2935	3.6606	18.033	2.4711	6.9931	34.449
3. MATL 3	22.38	1.5565	4.4050	19.683	1.5565	4.4050	19.683
Pooled Values ^a	15.94	0.9423	2.6667	16.730	1.8772	5.3126	33.330

^a No values omitted.

in each laboratory. From these individually cured sheets, test specimens were cut and tested on each of two days one week apart as in the main program. The main program results are referred to as "Test Only" and the secondary program results are referred to as "Cure and Test."

18.2.4 The results of the precision calculations for repeatability and reproducibility are given in Tables 1 and 2, in ascending order of material average or level, for each of the materials evaluated and for each of the three properties evaluated.

18.2.5 The precision of this test method may be expressed in the format of the following statements that use what is called an "appropriate value" of r , R , (r) , or (R) , that is, that value to be used in decisions about test results (obtained with the test method). The appropriate value is that value of r or R associated with a mean level in Tables 1 through 4 closest to the mean level under consideration at any given time, for any given material in routine testing operations.

18.2.6 *Repeatability*—The repeatability, r , of this test method has been established as the appropriate value tabulated in Tables 1 through 4. Two single test results, obtained under normal test method procedures, that differ by more than this tabulated r (for any given level) must be considered as derived from different or nonidentical sample populations.

18.2.7 *Reproducibility*—The reproducibility, R , of this test method has been established as the appropriate value tabulated in Tables 1 through 4. Two single test results obtained in two different laboratories, under normal test method procedures, that differ by more than the tabulated R (for any given level) must be considered to have come from different or nonidentical sample populations.

18.2.8 Repeatability and reproducibility expressed as a percentage of the mean level, (r) and (R) , have equivalent application statements as above for r and R . For the (r) and (R) statements, the difference in the two single test results is expressed as a percentage of the arithmetic mean of the two test results.

18.2.9 *Bias*—In test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias, therefore, cannot be determined.

18.3 Test Method B (Rings):

18.3.1 A Type 1 precision was evaluated in 1985. Both repeatability and reproducibility are short term, a period of a few days separates replicate test results. A test result is the mean value, as specified by this test method, obtained on 3 determinations or measurements of the property or parameter in question.

TABLE 4 Type 1 Precision—Test Method B (Rings)

NOTE:
 S_r = repeatability standard deviation.
 r = repeatability = 2.83 times the square root of the repeatability variance.
 (r) = repeatability (as percentage of material average).
 SR = reproducibility standard deviation.
 R = reproducibility = 2.83 times the square root of the reproducibility variance.
 (R) = reproducibility (as percentage of material average).

Material	Average	Within Laboratories			Between Laboratories		
		S_r	r	(r)	SR	R	(R)
1. MATL 1	322.14	15.2589	43.1826	13.405	33.4934	94.7864	29.424
2. MATL 2	445.43	11.3505	32.1218	7.211	34.1603	96.6736	21.703
4. MATL 4	509.43	27.4408	77.6576	15.244	51.1784	144.8349	28.431
5. MATL 5	545.00	2.9155	8.2508	1.514	56.3827	159.5632	29.278
6. MATL 6	599.71	12.9164	36.5534	6.095	14.0035	39.6298	6.608
3. MATL 3	815.86	16.2532	45.9968	5.638	90.6618	256.5730	31.448
Pooled Values ^a	539.60	16.5458	46.8247	8.678	48.2153	136.4493	25.287

^a No values omitted.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ร่วมกันเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

 D 412

18.3.2 Six different materials were used in the interlaboratory program. These were tested in 4 laboratories on 2 different days.

18.3.3 The results of the precision calculations for repeatability and reproducibility are given in Tables 3 and 4, in ascending order of material average or level, for each of the materials evaluated.

18.3.4 Repeatability, r , varies over the range of material levels as evaluated. Reproducibility, R , varies over the range of material levels as evaluated.

18.3.5 The precision of this test method may be expressed in the format of the following statements that use what is called an "appropriate value" of r , R , (r), or (R), that is, that value to be used in decisions about test results (obtained with the test method). The appropriate value is that value of r or R associated with a mean level in Tables 1 through 4 closest to the mean level under consideration at any given time, for any given material in routine testing operations.

18.3.6 *Repeatability*—The repeatability, r , of this test method has been established as the appropriate value tabulated in Tables 1 through 4. Two single test results, obtained under normal test method procedures, that differ by more than this tabulated r (for any given level) must be considered as derived from different or nonidentical sample populations.

18.3.7 *Reproducibility*—The reproducibility, R , of this test method has been established as the appropriate value tabulated in Tables 1 through 4. Two single test results obtained in two different laboratories, under normal test

method procedures, that differ by more than the tabulated R (for any given level) must be considered to have come from different or nonidentical sample populations.

18.3.8 Repeatability and reproducibility expressed as a percentage of the mean level, (r) and (R), have equivalent application statements as 18.3.6 and 18.3.7 for r and R . For the (r) and (R) statements, the difference in the two single test results is expressed as a percentage of the arithmetic mean of the two test results.

18.3.9 *Bias*—In test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias, therefore, cannot be determined.

19. Report

19.1 The report shall include the following:

- 19.1.1 Results calculated in accordance with Section 12 or 17 whichever is applicable,
- 19.1.2 Type or description of test specimen,
- 19.1.3 Date of test,
- 19.1.4 Rate of extension if not as specified,
- 19.1.5 Temperature and humidity of test room if not as specified,
- 19.1.6 Temperature of test if at other than $23 \pm 2^\circ\text{C}$, and
- 19.1.7 Date of vulcanization, preparation of the rubber, or both, if known.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ASTM Designation: D 2240 - 86

Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness¹

This standard is issued under the fixed designation D 2240; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This method has been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace methods 3311.1 and 5321 in Federal Test Method Standard 6001 and method 1084 of Federal Test Method Standard 406, and for listing in the DoD Index of Specifications and Standards.

1. Scope

1.1 This test method covers two types of durometers, A and D, and the procedure for determining the indentation hardness of homogeneous materials ranging from soft vulcanized rubber to some rigid plastics.

1.2 This test method is not applicable to the testing of coated fabrics.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.4 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of whoever uses this standard to consult and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 530 Method of Testing Hard Rubber Products²

D 618 Methods of Conditioning Plastics and Electrical Insulating Materials for Testing³

D 785 Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials³

D 1349 Practice for Rubber—Standard Temperatures for Testing^{2,4}

D 1415 Test Method for Rubber Property—International Hardness²

D 3040 Practice for Preparing Precision Statements for Standards Related to Rubber and Rubber Testing^{2,4}

NOTE 1—The specific dated edition of Practice D 3040 that prevails in this document is referenced in the Precision section.

3. Summary of Test Methods

3.1 The Type A durometer is used for measuring softer materials, and the Type D for harder materials (see Note 6, Section 9). This test method permits hardness measurements based on either initial indentation or indentation after specified periods of time, or both.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-11 on Rubber and is the direct responsibility of Subcommittee D11.10 on Physical Tests. Current edition approved March 27, 1986. Published May 1986. Originally published as D 2240 - 64 T. Last previous edition D 2240 - 85.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 09.01.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 09.02.

4. Significance and Use

4.1 This test method is based on the penetration of a specified indenter forced into the material under specified conditions. The indentation hardness is inversely related to the penetration and is dependent on the elastic modulus and viscoelastic behavior of the material. The shape of the indenter and the force applied to it influence the results obtained so that there may be no simple relationship between the results obtained with one type of durometer and those obtained with either another type of durometer or another instrument for measuring hardness. This test method is an empirical test intended primarily for control purposes. No simple relationship exists between indentation hardness determined by this test method and any fundamental property of the material tested. For specification purposes, it is recommended that Test Method D 1415 be used for soft materials and Method A of Method D 530 or Test Method D 735 be used for hard materials.

5. Apparatus

5.1 Hardness-measuring apparatus or durometer consisting of the following components:

5.1.1 *Presser Foot* with a hole having a diameter between 2.5 and 3.2 mm (0.10 and 0.13 in.) centered at least 6 mm (0.25 in.) from any edge of the foot.

5.1.2 *Indenter* formed from hardened steel rod with diameter between 1.15 and 1.40 mm (0.045 and 0.055 in.) to the shape and dimensions shown in Fig. 1 for Type A durometers or Fig. 2 for Type D durometers.

5.1.3 *Indicating Device* on which the amount of extension of the point of indenter may be read in terms of graduation ranging from zero for full extension of 2.46 to 2.54 mm (0.097 to 0.100 in.) (Note 2) to 100 for zero extension.

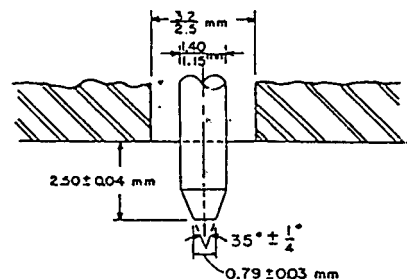


FIG. 1 Indenter for Type A Durometer

D 2240

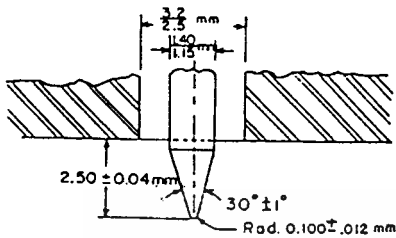


FIG. 2 Indenter for Type D Durometer

obtained by placing presser foot and indenter in firm contact with a flat piece of glass.

NOTE 2—Type A Shore Durometers serial numbers 1 through 16 351 and 16 351 through 16 900 and Type A-2 Shore Durometers serial numbers 1 through 8077 do not meet the requirement of 2.46 to 2.54 mm (0.97 to 0.100 in.) extension of the indenter at zero reading. These durometers will give readings which are low by amounts ranging from 3 units at 50 hardness to 1 unit at 90 hardness.

5.3.4 *Calibrated Spring* for applying force to the indenter in accordance with one of the following equations:

$$\text{Force, N} = 0.550 + 0.075 H_A \quad (1)$$

where H_A is the hardness reading on a Type A durometer, and

$$\text{Force, N} = 0.4445 H_D \quad (2)$$

where H_D is the hardness reading on a Type D durometer.

6. Test Specimen

6.1 The test specimen shall be at least 6 mm (0.25 in.) in thickness unless it is known that identical results are obtained with a thinner specimen (Note 3). A specimen may be composed of plied pieces to obtain the necessary thickness, but determinations made on such specimens may not agree with those made on solid specimens because the surfaces between plies may not be in complete contact. The lateral dimensions of the specimen shall be sufficient to permit measurements at least 12 mm (0.5 in.) from any edge unless it is known that identical results are obtained when measurements are made at a lesser distance from an edge. The

surface of the specimen shall be flat over sufficient area to permit the presser foot to contact the specimen over an area having a radius of at least 6 mm (0.25 in.) from the indenter point. A suitable hardness determination cannot be made on a rounded, uneven, or rough surface.

NOTE 3—The minimum requirement for the thickness of the specimen is dependent on the extent of penetration of the indenter into the specimen; that is, thinner specimens may be used for materials having hardness values at the upper end of the scale. The minimum distance from the edge at which measurements may be made likewise decreases as the hardness increases. For materials having hardness values above 50 Type D durometer, the thickness of the specimen should be at least 3 mm (0.12 in.) and measurements should not be made closer than 6 mm (0.25 in.) to any edge.

7. Calibration

7.1 The spring can be calibrated by supporting the durometer in a vertical position and resting the point of the indenter on a small spacer at the center of one pan of a balance as shown in Fig. 3 in order to prevent interference between presser foot and pan (Note 4). The spacer shall have a small cylindrical stem approximately 2.5 mm (0.1 in.) in height and 1.25 mm (0.05 in.) in diameter, and shall be slightly cupped on top to accommodate the indenter point. Balance the mass of the spacer by a tare on the opposite pan of the balance. Add known masses to the opposite pan to balance the force on the indenter at various scale readings. The measured force ($9.8 \times$ mass in kilograms) shall equal the force calculated by either Eq 1 within ± 0.08 N or Eq 2 within ± 0.44 N.

NOTE 4—Instruments specifically designed for calibration of durometers may be used. Zwick & Co., Control Equipment 7501, can be used for calibration as it is capable of measuring or applying a force on the point of the indenter within 0.004 N for a Type A durometer and within 0.02 N for a Type D durometer. Zwick Control Equipment 7501 with serial numbers higher than WA-20301 are satisfactory for this work. Instruments with lower serial numbers must be modified.

7.2 Frequent checks in between calibrations in accordance with 7.1. of the indenter by means of a test block supplied by the manufacturer should be made to monitor the condition of the indenter relative to possible wear or damage.

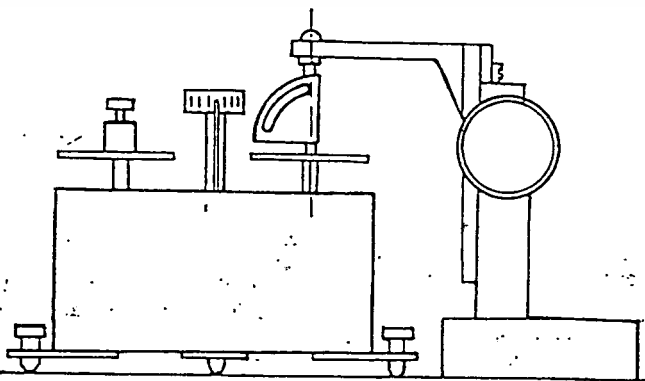


FIG. 3 Apparatus for Calibration of Durometer Spring

D 2240

TABLE 1 LQC Hardness Precision Data—Type A

Material	Mean Level	Within Laboratories		Among Laboratories	
		S	CV	S	CV
1	51.4	0.646	0.013	1.56	0.030
2	65.3	0.878	0.014	2.14	0.033
3	68.0	0.433	0.0064	2.28	0.034
Average or Pooled Values		0.677	0.0118	2.018	0.0323
		Repeatability		Reproducibility	
Standard Deviation, (S) ^a		0.677		2.045	
Coefficient of Variation, (CV)		0.0118		0.0325	
Significant Difference, (LSD) ^b		3.29 %		9.20 %	

^a An average value, the value of S varies with mean level.

^b LSD based on 95 % confidence level: two results are considered significantly different if their difference, expressed as a percentage of their average, exceeds the stated percent value.

8. Conditioning

8.1 Tests shall be made at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$) if the temperature of test is not specified. When tests are made at other temperatures, it is recommended that they be made at one or more of the standard temperatures given in Practice D 1349 or Procedure A of Methods D 618. The specimens shall be conditioned at the temperature of test for at least 1 h before test for materials whose hardness is not dependent on the relative humidity. For materials whose hardness is dependent on the relative humidity, the specimens shall be conditioned in accordance with Procedure A of Methods D 618 and tested at the same conditions.

9. Procedure

9.1 Place the specimen on a hard, horizontal surface. Hold the durometer in a vertical position with the point of the indenter at least 12 mm (0.5 in.) from any edge of the specimen, unless it is known that identical results are obtained when measurements are made with the indenter at a lesser distance. Apply the presser foot to the specimen as rapidly as possible without shock, keeping the foot parallel to the surface of the specimen. Apply just sufficient pressure to obtain firm contact between pressor foot and specimen.

NOTE 5—Better reproducibility may be obtained by using either a durometer stand or a mass centered on the axis of the indenter or both

9.2 Unless otherwise specified, read the scale within 1 s after the presser foot is in firm contact with the specimen, unless the durometer has a maximum indicator, in which case the maximum reading is taken. If a reading after a time interval is specified, hold the presser foot in contact with the specimen without change in position of pressure and read the scale after the period specified.

NOTE 6—Durometers having only a maximum indicator cannot be used to obtain hardness values at various time intervals, nor in testing vinyl plastics which require the reading to be taken at 15 s.

9.3 Make five measurements of hardness at different positions on the specimen at least 6 mm (0.25 in.) apart and determine the median value or the arithmetic mean.

NOTE 7—It is recommended that measurements be made with the Type D durometer when values above 90 are obtained with the Type A durometer and that measurements be made with the Type A durometer when values less than 20 are obtained with the Type D durometer. Values below 10 Type A are inexact and should not be reported.

10. Report

10.1 The report shall include the following:

- 10.1.1 The hardness value obtained,
- 10.1.2 Complete identification of material tested, including date of vulcanization,
- 10.1.3 Description of specimen, including thickness and number of pieces plied, if less than 6 mm (0.25 in.),
- 10.1.4 Temperature of test if other than 23°C , and relative humidity when hardness of material is dependent on humidity,
- 10.1.5 Type and manufacture of durometer,
- 10.1.6 Indentation hardness time interval at which reading was taken (Note 8), and
- 10.1.7 Date of test.

NOTE 8—Readings may be reported in the form: A/45/15 where A is the type of durometer, 45 the reading, and 15 the time in seconds that the pressure foot is in firm contact with the specimen. Similarly, D/60/1 indicates a reading of 60 on the Type D durometer obtained either within 1 s or from a maximum indicator.

11. Precision and Bias⁵

11.1 These precision and bias statements have been prepared in accordance with Practice D 3040 - 81. Refer to Practice D 3040 for terminology and other testing and statistical concepts.

11.2 The LQC precision for both Type A and D methods was determined from an interlaboratory program with three materials of varying hardness, in each range, with six participating laboratories. Tests were conducted on two separate days in each laboratory for both the A and D programs. All materials were supplied from a single source.


11.3 A test result for hardness (both A and D) was the median of five individual hardness readings on each day in each laboratory.

11.4 Table 1 gives the precision results for Type A method. Table 2 gives the precision results for Type D method.

11.5 Repeatability refers to within laboratory precision; reproducibility refers to among (between) laboratory precision.

11.6 Bias—In test method statistical terminology, bias is the difference between an average test value and the reference value.

⁵ Supporting data have been filed at ASTM Headquarters, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103. Request RR:D-11-1029.

 D 2240
TABLE 2 LQC Hardness Precision Data—Type D^a

Material	Mean Level	Within Laboratories		Among Laboratories	
		S	CV	S	CV
1	42.6	0.316	0.0080	2.815	0.0661
2	54.5	0.791	0.0150	3.536	0.0649
3	82.3	1.012	0.0130	3.544	0.0431
Average or Pooled Values		0.762	0.0122	3.316	0.0590
		Repeatability		Reproducibility	
Standard Deviation, (S) ^b		0.762		3.359	
Coefficient of Variation, (CV)		0.0122		0.0596	
Least Significant Difference, (LSD) ^c		3.45 %		16.85 %	

^a One laboratory did not report data. The results are based on five laboratories.

^b An average value, the value of S varies with mean level.

^c LSD based on 95 % confidence level; two results are considered significantly different if their difference, expressed as a percentage of their average, exceeds the stated percent level.

ence or true test property value. Reference values do not exist for this test method since the value or level of the test

property is exclusively defined by the test method. Bias, therefore, can not be determined.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้