



ผลของสัดส่วนการผสมต่อสมบัติของยางผสม
ระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และยางคลอโรพรีน (CR)
Effect of Blend Ratio on Properties of NR/CR Blends

ฐานันดร วันทะนะ^{1,2} ชาคริต สิริสิงห์^{2,3} กรรณิกา หัตถะปะนิศย์^{1,2} และพงษ์ธร แซ่อู่^{1,2}
ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถนนพหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง
อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

¹หน่วยเทคโนโลยียางมหิดล-เอ็มเทค คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ต.ศาลายา อ.พุทธมณฑล
จ.นครปฐม 73170

³ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ต.ศาลายา อ.พุทธมณฑล จ.นครปฐม 73170

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของสัดส่วนการผสมระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และยางคลอโรพรีน (CR) ต่อสมบัติในกระบวนการผลิต สมบัติเชิงกล และสมบัติความทนทานต่อความร้อน โดยได้ดำเนินการทดลองด้วยการนำยางธรรมชาติไปผสมกับยางคลอโรพรีนในเครื่องผสมระบบปิด และทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของการผสมดังนี้คือ 100/0 75/25 50/50 25/75 และ 0/100 จากนั้นจึงนำยางคอมพาวด์ที่ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ต่อไป จากการศึกษาพบว่าตัวแปรหลักที่ควบคุมสมบัติในกระบวนการผลิต สมบัติเชิงกล และสมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางผสมคือสัดส่วนวิทยา ซึ่งขึ้นอยู่กับสัดส่วนการผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีน โดยพบว่าที่สัดส่วนการผสม NR/CR เท่ากับ 25/75 ยางผสมที่ได้จะมียางคลอโรพรีนเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง และมียางธรรมชาติเป็นวัฏภาคกระจายตัว ส่งผลทำให้ยางผสมมีสมบัติในกระบวนการผลิตและสมบัติความทนทานต่อความร้อนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี แต่มีสมบัติเชิงกลที่ค่อนข้างต่ำ ในทางตรงข้าม หากทำการลดสัดส่วนของยางคลอโรพรีนให้ต่ำลง (ที่สัดส่วนการผสม NR/CR เท่ากับ 50/50 และ 75/25) ก็จะเกิดการกลับกันของวัฏภาค ซึ่งนอกจากจะส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติในกระบวนการผลิตที่ด้อยลงแล้ว ยังส่งผลทำให้ยางผสมมีสมบัติความทนทานต่อความร้อนด้อยลงอย่างมากอีกด้วย อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า การลดสัดส่วนของยางคลอโรพรีนดังกล่าวส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลของยางผสมที่ได้มีค่าสูงขึ้น



Abstract

The effect of blend ratio on processability, mechanical properties and aging resistance of natural rubber (NR) and chloroprene rubber (CR) blend was investigated. Natural rubber was blended with chloroprene rubber in an internal mixer. Blend ratio of NR/CR was varied from 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 and 0/100. The processability and properties of the rubber compounds were then determined. The results reveal that the main factor governing the processability, mechanical properties and aging resistance of the blend is morphology which is strongly dependent on blend ratio. It is found that, at 25/75 NR/CR blend ratio, NR would be a dispersed phase enclosed by the continuous CR phase. Although this kind of morphology gives rise to good processability and thermal aging resistance of the blend, it impairs the mechanical properties. On the contrary, when the CR content is reduced (at 50/50 and 75/25 NR/CR blend ratios), phase inversion takes place resulting in not only the inferior processability, but also the significant reduction of thermal aging resistance. However, the mechanical properties are found to improve with the reduction of chloroprene rubber content.

คำสำคัญ (Keywords) : Natural rubber (NR), Chloroprene rubber (CR), Blend, Morphology, Properties

1. บทนำ

แม้ว่ายางธรรมชาติเป็นยางที่มีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี แต่เนื่องจากยางธรรมชาติมีความเป็นขี้ผึ้งค่อนข้างต่ำ ดังนั้นยางชนิดนี้จึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียม หรือตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ผึ้งต่าง ๆ อีกทั้ง เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่ในปริมาณสูง จึงทำให้ยางมีความไวต่อการทำปฏิกิริยาเคมีกับสิ่งเร้าต่าง ๆ เช่น ออกซิเจน และโอโซน เป็นต้น ด้วยเหตุนี้ ยางธรรมชาติจึงมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากสิ่งเร้าเหล่านี้ต่ำ ทำให้มีข้อจำกัดในการนำยางธรรมชาติไปใช้งานในสภาวะต่าง ๆ ปัจจุบันการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพจากความร้อน และโอโซน จึงจำเป็นต้องใช้ยางสังเคราะห์เป็นวัตถุดิบในการผลิต ซึ่งยางสังเคราะห์เหล่านี้ล้วนแล้วแต่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศทั้งสิ้น และยังมีราคาที่สูงกว่ายางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้ การพัฒนาเทคโนโลยีต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงข้อดีของยางธรรมชาติ จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้สามารถนำยางธรรมชาติไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ทนทานต่อการเสื่อมสภาพจากความร้อนและโอโซนได้



ปัจจุบัน ได้มีการศึกษาเพื่อปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพจากความร้อนและโอโซนของยางธรรมชาติมากมายโดยการนำเทคโนโลยียางผสมมาประยุกต์ใช้ โดยเฉพาะการนำยางธรรมชาติไปผสมกับยางสังเคราะห์ ซึ่งจะเป็นการรวมเอาสมบัติที่ดีของทั้งยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์เข้าด้วยกัน กล่าวคือสมบัติที่ดีของยางธรรมชาติจะถูกส่งไปให้ยางสังเคราะห์ ในทำนองเดียวกัน สมบัติที่ดีบางประการของยางสังเคราะห์ก็จะถูกถ่ายเทให้แก่ยางธรรมชาติ แต่การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์นั้น มีปัจจัยหลายอย่างที่ต้องพิจารณา เช่น ความแตกต่างกันของปริมาณพันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุล [1] สัดส่วนการผสม [2] ลักษณะสัณฐานวิทยา [3-5] การกระจายตัวของสารเคมีในแต่ละภูมิภาค [6-7] ฯลฯ ปัจจัยต่าง ๆ เหล่านี้นอกจากจะส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของยางแล้ว ยังส่งผลกระทบต่อสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพจากความร้อนและโอโซนอีกด้วย

เนื่องจากสมบัติของยางผสมขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างดังที่ได้ยกตัวอย่างไว้แล้ว ในงานวิจัยนี้จึงเน้นศึกษาผลของสัดส่วนการผสมของยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติต่อสมบัติในกระบวนการผลิต สมบัติเชิงกล รวมถึงสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อน

2. วิธีการวิจัย

2.1 วัสดุ

ยางธรรมชาติ (NR) เกรด STR 5L ผลิตโดยบริษัทยูเนียนรับเบอร์โปรดักส์ คอร์ปอเรชัน จำกัด ยางคลอโรพรีน (CR, MLI+4@100°C=44) ผลิตโดยบริษัท DuPont Dow Elastomers สารเคมีชนิดอื่น ๆ ที่ใช้เป็นองค์ประกอบในการผสมเคมียาง ได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ได้รับจากบริษัท Konoshima Chemicals Co., Ltd. กรดสเตียริก (Stearic acid) ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) และกำมะถัน (S) ได้รับจากบริษัท เคมีนิคอร์ปอเรชัน (ประเทศไทย) จำกัด เอทิลีนไบโอยูเรีย (ETU 22S) ได้รับจากบริษัท Kawakushi Co., Ltd. บิวทิลเบนโซโทอะโซลซัลฟิโนไมด์ (Santocure-TBBS) ได้รับจากบริษัท Reliance Technochem (Flexsys) Co., Ltd.

2.2 การเตรียมยางคอมพาวด์และทดสอบสมบัติในกระบวนการผลิต

ตารางที่ 1 แสดงสูตรเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางคอมพาวด์ หลังจากการออกสูตรเคมียาง ได้ดำเนินการผสมโดยใช้เครื่องผสมระบบปิด (Brabender Plasticorder) ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นของห้องผสมไว้ที่ 60°C ความเร็วรอบในการหมุนของโรเตอร์ที่ 40 รอบต่อนาที และใช้ fill factor เท่ากับ 0.7 โดยเริ่มด้วยการใส่ยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนในเครื่องผสม หลังจากใส่ยางทั้งสองชนิดลงไปหมดจึงเริ่มบันทึกเวลา เมื่อผ่านไป 1 นาที จึงเติมแมกนีเซียมออกไซด์และกรดสเตียริก และเมื่อเวลาผ่านไป 5 นาที จึงใส่ ซิงก์ออกไซด์ เอทิลีนไบโอยูเรีย บิวทิลเบนโซโทอะโซลซัลฟิโนไมด์ และกำมะถัน จากนั้นผสมต่ออีกเป็นระยะเวลา 3 นาที ก่อนที่จะนำยางคอมพาวด์ที่ได้ไปรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง ทำยาลูกกลิ้งแบ่งยางคอมพาวด์ที่ผสมได้ออกเป็น



3 ส่วน ส่วนแรกนำไปวัดค่าความหนืดที่อุณหภูมิ 100°C (ML1+4@ 100°C) และค่าดัชนีการคงรูป (cure index, $t_{35} - t_5$) ที่อุณหภูมิ 155°C ด้วยเครื่อง Mooney viscometer (visc TECH+) ตามมาตรฐาน ASTM D1646-87 และ ASTM D1646-94 ตามลำดับ ส่วนที่ 2 นำไปหาค่าระยะเวลาสกอริช (Scorch time, t_s) ค่าระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (Optimum cure time, t_{c90}) ค่าแรงบิดต่ำสุด (Minimum torque, ML) และค่าแรงบิดสูงสุด (Maximum torque, MH) ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR TechPRO MD+) ที่อุณหภูมิ 155°C และส่วนที่ 3 นำไปขึ้นรูปสำหรับทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของยางคงรูปต่อไป

2.3 การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคงรูป

นำยางคอมพาวด์ส่วนที่ 3 ไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 155°C ตามระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมของยาง จากนั้นจึงนำยางคงรูปที่ได้ไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D412 (คาย C) ทดสอบสมบัติความแข็งตามมาตรฐาน ASTM D2240 และทดสอบสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ โดยนำชิ้นทดสอบไปทำการบ่มเร่งในเตาอบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลต่าง ๆ เช่น สมบัติแรงดึงและความแข็งต่อไป จากนั้นจึงนำค่าที่ได้ไปเปรียบเทียบกับสมบัติของชิ้นทดสอบที่ไม่ได้รับการบ่มเร่ง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แสดงค่าความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของยางในรูปของอัตราส่วนของสมบัติของยางหลังการบ่มเร่งต่อสมบัติของยางที่ไม่ได้รับการบ่มเร่งหรือที่เรียกว่า สมบัติสัมพัทธ์ (relative properties) นั้นเอง นอกจากนี้ ได้มีการนำยางคงรูปบางส่วน ไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้เครื่อง Atomic Force Microscope (AFM, Multimode Nanoscope IIIA)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 ความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity)

รูปที่ 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการผสม และความหนืดมูนนี่ของยางผสม จากรูปพบว่ายางธรรมชาติมีค่าความหนืดสูงกว่ายางคลอโรพรีนค่อนข้างมาก ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่ายางคลอโรพรีน จากผลการทดลองยังพบว่าความหนืดมูนนี่ของยางผสมมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีน ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวน่าจะเกิดจากผลของการเจือจาง (dilution effect) อย่างไรก็ดี เป็นที่น่าสังเกตว่าความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการผสม และความหนืดของยางผสมไม่ได้เป็นไปตามกฎการผสม (Mixture rule) เพราะความหนืดของยางที่สัดส่วนการผสมใด ๆ จะมีค่าต่ำกว่าที่ควรจะเป็นเมื่ออ้างอิงตามกฎของการผสม (ดังแสดงในเส้นประ) ซึ่งการเบี่ยงเบนในเชิงลบ (Negative deviation) ดังกล่าวคาดว่าจะเป็นเกิดจากการเข้ากันได้ไม่ดีของยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติ เพราะเป็นที่ยอมรับกันว่ายางธรรมชาติจัดเป็นยางที่ไม่มีขั้ว ในขณะที่ยางคลอโรพรีนจัดเป็นยางที่มีความเป็นขั้ว เพราะในโครงสร้างโมเลกุลของยางคลอโรพรีนมีอะตอมของธาตุคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากความแตกต่างของ



ความเป็นขั้วดังกล่าวจึงส่งผลทำให้ยางทั้ง 2 ชนิดนี้ผสมเข้ากันได้ไม่ดี ซึ่งจะส่งผลต่อเนื่องทำให้สมบัติของยางผสมที่ได้เกิดการเบี่ยงเบนออกจากกฎการผสม

เนื่องจากค่าความหนืดของยางส่งผลโดยตรงต่อกระบวนการผลิต กล่าวคือยางที่มีความหนืดสูงจะทำให้มีกระบวนการผลิตที่ค่อนข้างยาก ทำให้ต้องเสียพลังงานในกระบวนการผลิตสูง ด้วยเหตุนี้ ผลการทดลองจึงชี้ให้เห็นว่ายางธรรมชาติซึ่งมีความหนืดที่ค่อนข้างสูงจึงมีสมบัติในกระบวนการผลิตที่ดีกว่ายางคลอโรพรีน จากผลการทดลองยังพบว่าการเติมยางคลอโรพรีนลงไปในช่วงธรรมชาติจะส่งผลทำให้ความหนืดของยางผสมลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะส่งผลต่อเนื่องทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้ง่ายยิ่งขึ้น

3.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology)

รูปที่ 2 แสดงผลของสัดส่วนของยางธรรมชาติและยางคลอโรพรีนต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางผสม จากรูปพบว่าที่สัดส่วนยางธรรมชาติตั้งแต่ร้อยละ 50 ขึ้นไป (ที่สัดส่วนการผสม NR/CR เท่ากับ 50/50 และ 75/25) ยางผสมจะมียางธรรมชาติเป็นวัฏภาคที่ต่อเนื่องหรือเมทริกซ์ (สีอ่อน) และมียางคลอโรพรีนเป็นวัฏภาคกระจายตัว (สีเข้ม) ในทางกลับกันเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนให้สูงขึ้น (ที่สัดส่วนการผสม NR/CR เท่ากับ 25/75) พบว่าเกิดการกลับของวัฏภาค กล่าวคือยางคลอโรพรีนได้กลายมาเป็นเมทริกซ์และยางธรรมชาติได้กลายเป็นวัฏภาคกระจายตัว ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาเหล่านี้เองที่ส่งผลต่อสมบัติในกระบวนการผลิต สมบัติเชิงกล และสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องมาจากความร้อนของยางผสม

3.3 ลักษณะการคงรูป (Cure characteristics)

รูปที่ 3 แสดงผลของสัดส่วนการผสมต่อระยะเวลาสกอร์ช (scorch time, t_2) และระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (optimum curing time, t_{90}) ของยาง จากรูปพบว่ายางธรรมชาติจะมีระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมสั้นกว่ายางคลอโรพรีนค่อนข้างมาก ผลการทดลองบ่งชี้ว่ายางธรรมชาติมีอัตราเร็วในการคงรูปที่สูงกว่ายางคลอโรพรีน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปในปริมาณที่สูง อีกทั้งในยางธรรมชาติยังมีองค์ประกอบที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber content) ที่สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาการคงรูปได้อีกด้วย [8] ส่วนยางคลอโรพรีนนั้น แม้ว่าในโมเลกุลจะมีพันธะคู่อยู่ในปริมาณที่สูงมาก แต่อะตอมของคลอรีนที่มีอยู่ในโมเลกุลซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity, EN) ค่อนข้างสูง จะเข้าไปดึงอิเล็กตรอนที่มีอยู่ในบริเวณพันธะคู่ ทำให้พันธะคู่ที่มีอยู่ในยางคลอโรพรีนมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปด้วยกัมมันต์ลดลง ด้วยเหตุนี้ ยางคลอโรพรีนจึงไม่เหมาะที่จะใช้ระบบกัมมันต์ในการคงรูป แต่จะนิยมใช้โลหะออกไซด์ร่วมกับอนุพันธ์ของไซโอเรียในการคงรูปแทน ผลการทดลองที่พบข้างต้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ H. Ismail และ H. C. Leong [9] ที่รายงานว่ายางคลอโรพรีนมีค่าระยะเวลามันนี่สกอร์ชที่ยาวกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งได้มีการอธิบายไว้ว่าเกิดจากธรรมชาติในการคงรูปของยางคลอโรพรีนที่มักจะป้องกันการเกิดสกอร์ช



รูปที่ 4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของการผสมและดัชนีการคงรูป ของยางที่วัดได้จากเครื่อง Mooney viscometer จากรูปพบว่ายางธรรมชาติมีค่าดัชนีการคงรูปต่ำที่สุด และยังพบว่าค่าดัชนีการคงรูปของยางผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีน เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าค่าดัชนีการคงรูปจะแปรผกผันกับอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปของยาง ดังนั้น ผลการทดลองดังกล่าวจึงสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเครื่อง MDR (รูปที่ 3) นั่นคือ ยางธรรมชาติมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปสูงที่สุดในขณะที่ยางคลอโรพรีนมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปที่ต่ำที่สุด สำหรับยางผสมนั้นก็จะเป็นการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนจะส่งผลให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการคงรูปของยางผสมมีแนวโน้มลดลง

รูปที่ 5 แสดงผลของสัดส่วนการผสมต่อค่าแรงบิดต่ำสุด (ML) แรงบิดสูงสุด (MH) และค่าผลต่างแรงบิด (MH-ML) ที่วัดได้จากเครื่อง MDR เนื่องจากค่าแรงบิดต่ำสุดแปรผันโดยตรงกับค่าความหนืดมูนนี่ ดังนั้น ผลการทดลองดังกล่าวจึงยืนยันว่ายางธรรมชาติมีความหนืดที่สูงกว่ายางคลอโรพรีน และการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนในยางผสมส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีความหนืดลดลงเพราะค่าความหนืดต่ำสุดของยางผสมมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีน อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาค่าผลต่างแรงบิดกลับพบว่ายางธรรมชาติมีค่าผลต่างแรงบิดที่ต่ำที่สุด ในขณะที่ยางคลอโรพรีนกลับมีค่าผลต่างแรงบิดที่สูงที่สุด ส่วนค่าผลต่างแรงบิดของยางผสมก็มีแนวโน้มสูงขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนซึ่งก็เป็นไปตามกฎของการผสมที่เกิดจากผลของการเจือจางนั่นเอง [8] เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าค่าผลต่างแรงบิดแปรผันโดยตรงกับระดับของการเชื่อมโยง ดังนั้น ผลการทดลองจึงบ่งชี้ว่ายางธรรมชาติมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงต่ำที่สุด ในขณะที่ยางคลอโรพรีนมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงที่สุด และระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงของยางผสมก็มีแนวโน้มสูงขึ้นตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีน สาเหตุหลักที่ทำให้ยางคลอโรพรีนมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงมากที่สุดนั้นคาดว่าน่าจะเกิดจากปรากฏการณ์ Post Curing ของยางคลอโรพรีน กล่าวคือในระหว่างที่ทำการคงรูปนั้น ยางคลอโรพรีนนอกจากจะเกิดการคงรูปจากโลหะออกไซด์ซึ่งเป็นสารที่ทำให้ยางคงรูปแล้ว ยางชนิดนี้ยังสามารถเกิดการคงรูปได้จากปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนภายในโมเลกุล (intramolecular cyclization) อีกด้วย [10] ส่งผลทำให้ค่าแรงบิดของยางชนิดนี้มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามเวลา (แม้ว่ายางชนิดนี้จะเกิดการคงรูปได้สมบูรณ์แล้วก็ตาม) เรียกพฤติกรรมเช่นนี้ว่า “marching on overcure” ปรากฏการณ์ Post Curing นี้มักจะเกิดขึ้นกับยางสังเคราะห์บางชนิด โดยเฉพาะกับยางคลอโรพรีน [11] แม้ว่าการคงรูปที่มากเกินไปจะทำให้ยางมีค่ามอดูลัสและความแข็งที่สูงขึ้นเนื่องจากยางมีระดับของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น แต่การคงรูปที่มากเกินไปดังกล่าวจะก่อให้เกิดผลเสียต่อสมบัติเชิงกลอื่น ๆ ของยาง โดยเฉพาะสมบัติความทนทานต่อแรงดึง



3.4 สมบัติเชิงกล (mechanical properties)

ตารางที่ 2 แสดงผลของสัดส่วนการผสมต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยาง จากตารางพบว่ายางธรรมชาติมีค่าความแข็งและค่ามอดูลัสที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับยางคลอโรพรีน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีระดับของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำกว่ายางคลอโรพรีนนั่นเอง (ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวก็สอดคล้องกับค่าผลต่างแรงบิดที่วัดได้จากเครื่อง MDR) เมื่อพิจารณาค่าความแข็งและมอดูลัสของยางผสมพบว่า การเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนจะส่งผลทำให้ยางผสมมีค่าความแข็งและมอดูลัสที่สูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งและมอดูลัสของยางผสมดังกล่าวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ช่วงคือ ในช่วงแรกซึ่งเป็นช่วงที่สัดส่วนของยางคลอโรพรีนในยางผสมยังคงมีค่าค่อนข้างต่ำ (ไม่เกินร้อยละ 50) จะพบว่า การเพิ่มขึ้นของค่าความแข็งดังกล่าวจะเป็นไปอย่างช้าๆ แต่เมื่อสัดส่วนของยางคลอโรพรีนมีค่าสูงกว่าร้อยละ 50 (ที่สัดส่วน NR/CR เท่ากับ 25/75) จะพบว่าความแข็งของยางผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีน ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวก็สอดคล้องกับสมมติฐานของยางผสมที่ได้จากเครื่อง AFM เพราะว่าการที่สัดส่วนของยางคลอโรพรีนไม่เกินร้อยละ 50 นั้น ยางผสมยังคงมียางธรรมชาติเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ดังนั้นสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ของยางผสมจึงถูกควบคุมโดยวัฏภาคของยางธรรมชาติ ทำให้ความแข็งของยางผสมเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ หรือแทบจะไม่เพิ่มขึ้นเลย แต่เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนให้สูงเกินกว่าร้อยละ 50 การกลับกันของวัฏภาคจะส่งผลทำให้ความแข็งของยางผสมสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว

เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดการตกผลึกเมื่อได้รับการดึงยืด (Strain-induced crystallization) ได้ง่ายกว่ายางคลอโรพรีน [12] ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า ดังจะเห็นได้จากค่าความทนทานต่อแรงดึงที่สูงกว่าของยางธรรมชาติ เมื่อเปรียบเทียบกับยางคลอโรพรีน ผลการทดลองในตารางที่ 2 ยังแสดงให้เห็นว่าการเติมยางคลอโรพรีนลงไป ในยางธรรมชาติในสัดส่วนที่ไม่เกินร้อยละ 50 จะไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยาง ทั้งนี้เนื่องจากที่สัดส่วนการผสมดังกล่าว นั้น ยางผสมยังคงมียางธรรมชาติเป็นวัฏภาคต่อเนื่องทำให้ยางผสมยังคงสามารถรักษาสถิตภาพความทนทานต่อแรงดึงที่สูงไว้ได้ แต่เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนให้สูงกว่าร้อยละ 50 พบว่าสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางผสมมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็วตามการเพิ่มปริมาณของยางคลอโรพรีน ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวคาดว่าน่าจะเกิดจากการกลับกันของวัฏภาคนั้นเอง

ตารางที่ 2 ยังได้แสดงผลของสัดส่วนการผสมต่อสมบัติการกระด้างกระดอนของยาง จากตารางพบว่ายางธรรมชาติมีสมบัติการกระด้างกระดอนสูงที่สุด และสมบัติการกระด้างกระดอนของยางผสมที่ได้ก็มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีน แม้ว่ายางธรรมชาติจะมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำกว่ายางคลอโรพรีน แต่เนื่องจากในโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่านั้น (ไม่มีอะตอมหรือหมู่ฟังก์ชันเคมีที่มีขนาดใหญ่ (bulky group) อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล) ดังนั้น โมเลกุลของยางธรรมชาติจึงเกิดการเคลื่อนที่ (motion) ได้ง่ายกว่าโมเลกุลของยางคลอโรพรีนที่มี



อะตอมของคลอรีนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ด้วยเหตุนี้ ยางธรรมชาติจึงมีความยืดหยุ่นและมีค่าการกระเดื่องกระดอนที่สูงกว่ายางคลอโรพรีน

3.5 ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (Aging resistance)

รูปที่ 6 แสดงผลของสัดส่วนการผสมต่อสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของยาง จากรูป พบว่า ยางธรรมชาติมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ต่ำกว่ายางคลอโรพรีนค่อนข้างมาก แสดงว่ายางธรรมชาติมีสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับยางคลอโรพรีน ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่ในปริมาณสูง ทำให้ง่ายต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากการถูกออกซิไดซ์ ในทางตรงกันข้าม แม้ว่ายางคลอโรพรีนจะมีปริมาณพันธะคู่อยู่สูง แต่เนื่องจากพันธะคู่ที่มีอยู่ดังกล่าวอยู่ติดกับอะตอมของคลอรีน ส่งผลทำให้พันธะคู่เหล่านี้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันค่อนข้างต่ำ ด้วยเหตุนี้ ยางคลอโรพรีนจึงมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพสูง ในส่วนของยางผสมพบว่า ค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ของยางผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนจากร้อยละ 0 ถึง 50 และเมื่อยางผสมมีสัดส่วนของยางคลอโรพรีนสูงถึงร้อยละ 75 พบว่ายางผสมที่ได้มีค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ที่ใกล้เคียงกับค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ของยางคลอโรพรีน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่สัดส่วนการผสมดังกล่าว ยางคลอโรพรีนได้กลายเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ที่ค่อนข้างสูง

เมื่อพิจารณาผลของสัดส่วนการผสมต่อค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และความแข็งสัมพัทธ์ของยาง พบว่ายางธรรมชาติมีค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และความแข็งสัมพัทธ์ที่ต่ำกว่า 1 แสดงว่าในระหว่างการบ่มเร่งด้วยความร้อน ปฏิกิริยาการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุล (chain scission) เกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาการเชื่อมโยง (crosslinking) ส่งผลทำให้ยางนิ่มมากขึ้น ในทำนองกลับกันสำหรับยางคลอโรพรีน พบว่าทั้ง 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และความแข็งสัมพัทธ์ต่างก็มีค่าสูงกว่า 1 ซึ่งแสดงว่าการบ่มเร่งด้วยความร้อนส่งผลทำให้ยางแข็งมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากความร้อนจากการบ่มเร่งจะทำให้โมเลกุลของยางคลอโรพรีนเกิดการเชื่อมโยง (เกิด post curing) มากกว่าการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุล ดังได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.3 เมื่อพิจารณาในส่วน ของยางผสม พบว่า ยางผสมที่มียางธรรมชาติเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (ที่สัดส่วนของยางคลอโรพรีนต่ำกว่าร้อยละ 50) จะเกิดการเสื่อมสภาพได้เร็วและเกิดปฏิกิริยาการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง ส่งผลทำให้ยางมีค่าโมดูลัสและความแข็งลดลงหลังการบ่มเร่ง (100% โมดูลัสสัมพัทธ์และความแข็งสัมพัทธ์มีค่าต่ำกว่า 1) แต่เมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนให้สูงกว่าร้อยละ 50 จนเกิดการกลับกันของวัฏภาค ก็จะมีค่าโมดูลัสและความแข็งสัมพัทธ์ที่ใกล้เคียงกับ 1 นั่นคืออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการตัดขาดของสายโซ่และปฏิกิริยาการเชื่อมโยงมีค่าใกล้เคียงกัน จึงส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีค่าโมดูลัสและความแข็งที่ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญหลังการบ่มเร่ง



4. สรุปผลการทดลอง

เนื่องจากยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของรูป ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีความเหนียวและอัตราเร็วในการคงรูปที่สูงกว่ายางคลอโรพรีน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อได้รับการคงรูปแล้ว ยางธรรมชาติยังมีระดับความยืดหยุ่นและความทนทานต่อแรงดึงที่สูงกว่ายางคลอโรพรีนอีกด้วย อย่างไรก็ตามแม้ว่ายางคลอโรพรีนจะมีอัตราเร็วในการคงรูปที่ต่ำ แต่ว่ายางชนิดนี้ก็มีระดับของการคงรูปที่สูงกว่ายางธรรมชาติส่งผลทำให้ยางคงรูปที่ได้มีค่าความแข็ง และโมดูลัสที่สูงกว่า สำหรับยางผสมพบว่าการเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนส่งผลทำให้ทั้งความเหนียวและอัตราเร็วในการคงรูปของยางผสมมีแนวโน้มลดลงซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการเจือจาง ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าตัวแปรหลักที่ควบคุมสมบัติเชิงกล และสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของยางผสมคือสัดส่วนวิทยา กล่าวคือ ถ้าในยางผสมมีส่วนส่วนของยางคลอโรพรีนไม่เกินร้อยละ 50 (ที่สัดส่วนการผสม NR/CR เท่ากับ 75/25 และ 50/50) ยางผสมที่ได้ก็จะมียางธรรมชาติเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ทำให้ยางผสมมีความยืดหยุ่นและความทนทานต่อแรงดึงที่ค่อนข้างสูง แต่ก็ยังมีสมบัติความทนทานต่อความร้อนที่ค่อนข้างต่ำ ในทางตรงกันข้าม เมื่อเพิ่มสัดส่วนของยางคลอโรพรีนให้สูงขึ้น จนกระทั่งยางคลอโรพรีนได้กลายเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (ที่สัดส่วนการผสม NR/CR เท่ากับ 25/75) ยางผสมที่ได้ก็จะมี ความยืดหยุ่นและความทนทานต่อแรงดึงด้อยลงอย่างเห็นได้ชัด แต่สมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางผสมที่ได้ก็จะสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญด้วยเช่นกัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Tinker, A.J. and Jones, K.P. "Blends of Natural Rubber", Chapman & Hall, Chapter 1, 1998.
- [2] Sirisinha, C., Sae-oui, P. and Guaysomboon, J. "Mechanical properties, Oil resistance and thermal aging properties in CPE/NR blends" *J. App. Polym. Sci.*, 2002, 84, 22-28.
- [3] Sirisinha, C., Sae-oui, P. and Guaysomboon, J. "Relationship among phase morphology, oil resistance and thermal aging properties in CPE/NR blends: Effect of blending conditions" *J. App. Polym. Sci.*, 2003, 90, 4038-4046.
- [4] Sirisinha, C., Baulek-Limcharoen, S. and Thunyarittikorn, J. "Relationships among blending conditions, size of dispersed phase and oil resistance in natural rubber and nitrile rubber blends" *J. App. Polym. Sci.*, 2001, 82, 1232-1237.
- [5] Sirisinha, C., Limcharoen, S. and Thunyarittikorn, J. "Oil resistance controlled by phase morphology in natural rubber/nitrile rubber blends" *J. App. Polym. Sci.*, 2003, 87, 83-89.



- [6] Sirisinha, C., Thunyarittikorn, J. and Yartpakdee, S. "A study of carbon black distribution in BR/NBR blends, based on damping properties: Effect of some grades of carbon black Plastics" **Rub. Compos. Process. App.**, 1998, 27, 373-375.
- [7] Sirisinha, C. and Prayoonchatphan, N. "Study of carbon black distribution in BR/NBR blends: Influences of carbon black particle size, filler and rubber polarity" **J. App. Polym. Sci.**, 2001, 81, 3198-3203.
- [8] Sae-oui, P., Sirisinha, C. and Hatthapanit, K. "Effect of blend ratio on aging, oil and ozone resistance of silica-filled chloroprene rubber/natural rubber (CR/NR) blends" **eXPRESS Polymer Letters.**, 2007, 1, 8-14.
- [9] Ismail, H. and Leong, H.C. "Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends" **Polymer Testing.**, 2001, 20, 509-516.
- [10] Miyata, Y. and Atsumi, M. "Zinc oxide crosslinking reaction of polychloroprene rubber", **Rubb. Chem. Technol** 62, 1989, 1-32.
- [11] Hofmann, W. "Rubber Technology Handbook" Hanser Publishers, Munich, 1989.
- [12] พงษ์ธร แซ่อูย. ยาง : ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. 1. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, 2547.



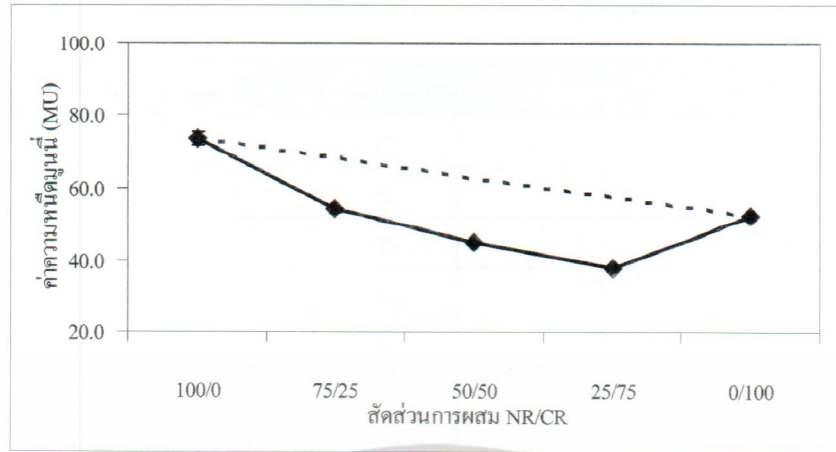
ตารางที่ 1 สูตรการผสมเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

องค์ประกอบ	ปริมาณ (phr: parts per hundred of rubber)				
	100	75	50	25	0
NR	100	75	50	25	0
CR	0	25	50	75	100
Stearic acid	2	2	2	2	2
MgO	4	4	4	4	4
ZnO	3	3	3	3	3
TBBS	1	1	1	1	1
ETU (80%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Sulfur	2	2	2	2	2

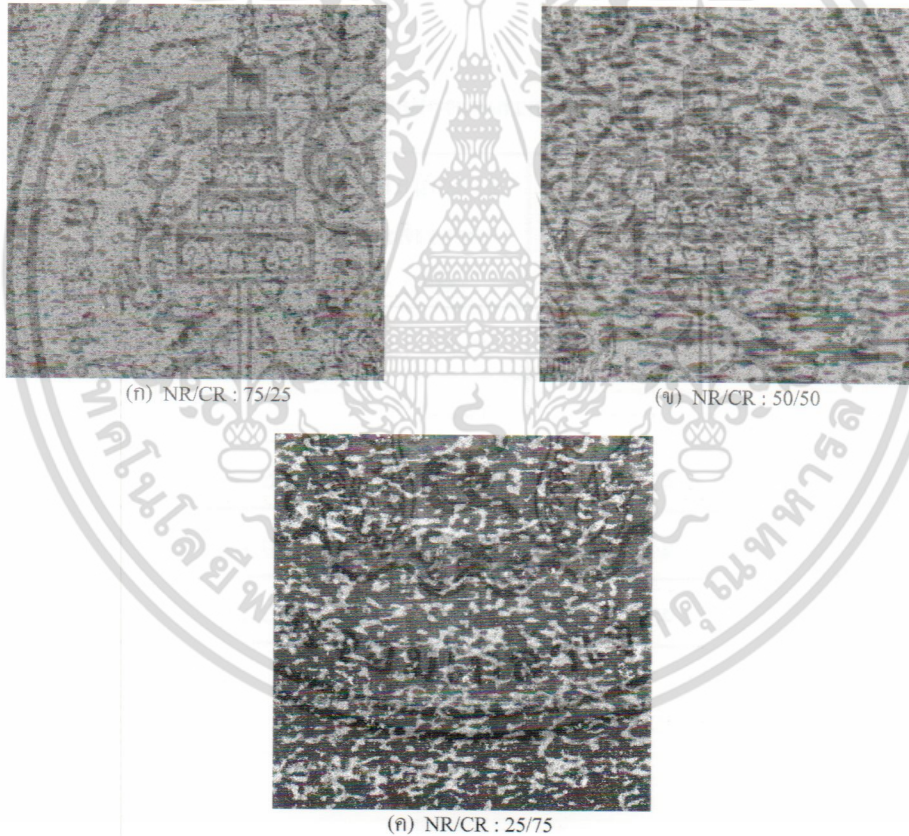
ตารางที่ 2 ผลของสัดส่วนการผสมต่อความแข็ง ความทนทานต่อแรงดึง 100% มอดูลัส และการกระด้างกระดอน

สัดส่วนการผสม NR/CR	สมบัติ	ความแข็ง	ความทนทาน	100% มอดูลัส	การกระด้างกระดอน
		(shore A)	ต่อแรงดึง (MPa)	(MPa)	(%)
100/0		42.9 ± 0.4	19.5 ± 1.9	0.74 ± 0.01	58.7 ± 0.7
75/25		43.5 ± 0.3	19.4 ± 1.6	0.75 ± 0.02	55.1 ± 0.0
50/50		42.9 ± 0.4	19.5 ± 2.1	0.76 ± 0.03	50.6 ± 0.6
25/75		44.2 ± 0.3	16.3 ± 1.3	0.80 ± 0.01	48.8 ± 0.0
0/100		48.0 ± 0.4	8.3 ± 1.5	0.90 ± 0.03	45.7 ± 0.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

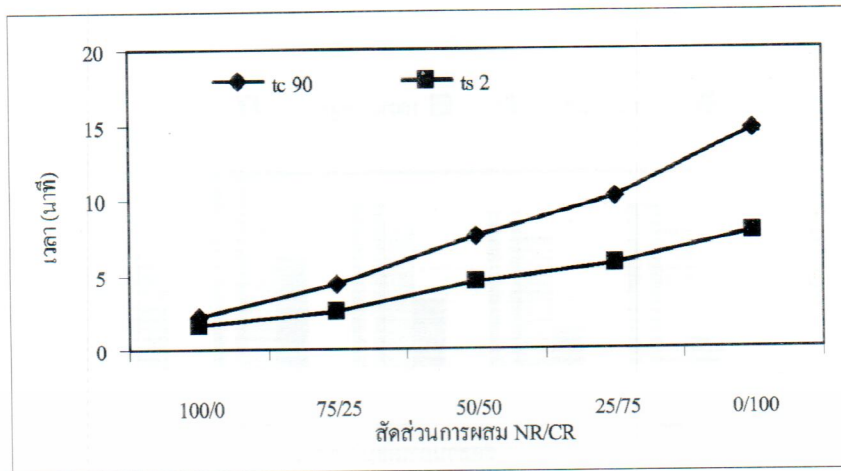


รูปที่ 1 ผลของสัดส่วนการผสมต่อความหนืดของยางผสม

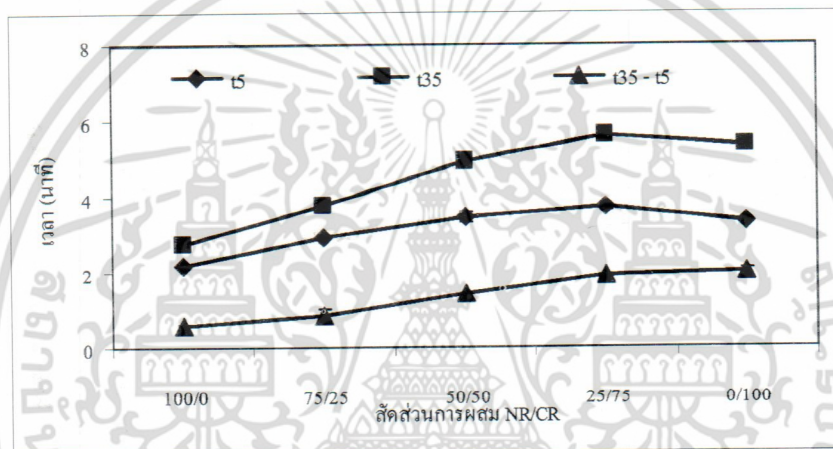


รูปที่ 2 AFM ไมโครกราฟแสดงลักษณะผิวของยางผสม (ที่ขนาดการส่องกราด 5 ไมครอน)

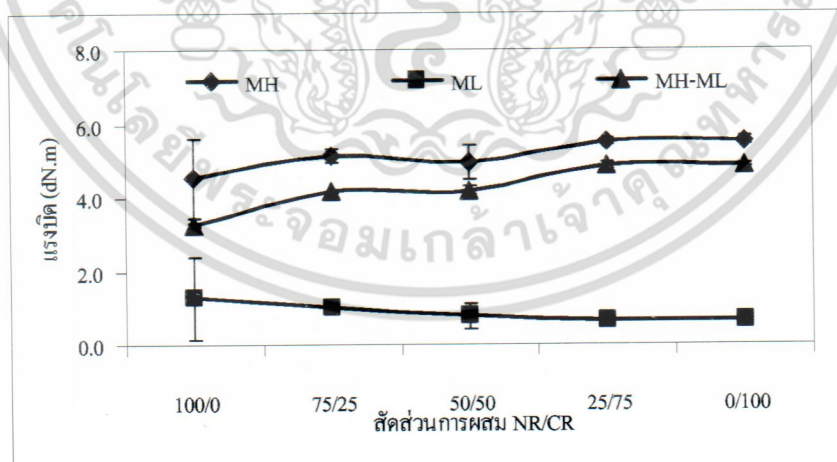
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3 ผลของสัดส่วนการผสมต่อระยะเวลาในการคงรูป

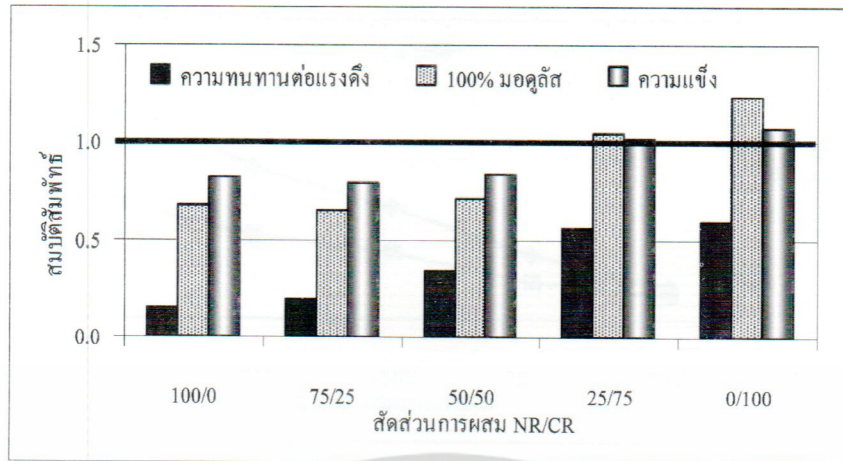


รูปที่ 4 ผลของสัดส่วนการผสมต่อค่าดัชนีการคงรูป



รูปที่ 5 ผลของสัดส่วนการผสมต่อค่าแรงบิดที่วัดได้จากเครื่อง MDR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 6 ผลของสัดส่วนการผสมต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ ค่า 100% มอดูลัสสัมพัทธ์ และค่าความแข็งสัมพัทธ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้