

อิทธิพลของความหนืดของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและ
ยางธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก

EFFECTS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND
NATURAL RUBBER VISCOSITIES ON PROPERTIES OF
THERMOPLASTIC NATURAL RUBBER

ขวัญใจ พูลสวัสดิ์

KWANJAI POOLSAWAT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2554

KMITL-2011-SC-M-012-008

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

อิทธิพลของความหนืดของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและ
ยางธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก

**EFFECTS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND
NATURAL RUBBER VISCOSITIES ON PROPERTIES OF
THERMOPLASTIC NATURAL RUBBER**



T116939

ขวัญใจ พูลสวัสดิ์

KWANJAI POOLSAWAT

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 116939
วันเดือนปี 17 ส.ย. 2554



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2554

KMITL-2011-SC-M-012-008

**EFFECTS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND
NATURAL RUBBER VISCOSITIES ON PROPERTIES OF
THERMOPLASTIC NATURAL RUBBER**

KWANJAI POOLSAWAT

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN POLYMER TECHNOLOGY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2011

KMITL-2011-SC-M-012-008

COPYRIGHT 2011

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ อธิธิพลของความหนืดของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและยางธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก
Effects of low density polyethylene and natural rubber viscosities on properties of thermoplastic natural rubber

นักศึกษา นางสาวขวัญใจ พูลสวัสดิ์

รหัสประจำตัว 49067911

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา เทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มจืด

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ์	
ผศ.ดร.ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์	
รศ.ดร.ปราณี ภิญโญชีพ	
รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มจืด	
รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย	

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
วัน/เดือน/ปี ที่สอบ วันอังคารที่ 19 เมษายน พ.ศ. 2554 เวลา 09.30-12.00 น.
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
สถานที่สอบ ณ ห้อง 316 ชั้น 3 อาคารปฏิบัติการใหม่

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว


(รองศาสตราจารย์ ดร.ดอนดี ธนะบริพัตน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 24 เดือน พ.ค. พ.ศ. 54



หัวข้อวิทยานิพนธ์	อิทธิพลของความหนืดของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และยางธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก
นักศึกษา	นางสาวขวัญใจ พูลสวัสดิ์
รหัสประจำตัว	49067911
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีพอลิเมอร์
พ.ศ.	2554
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร. อิทธิพล แจ่มชัด
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รศ.ดร. ปราณี ภิญโญชีพ และ ผศ.ดร. ชลลดา ฤตวิรุฬห์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของความหนืดของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene; LDPE) และยางธรรมชาติ (Natural rubber; NR) ที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic natural rubber; TPNR) ซึ่งเตรียมจากการผสม NR กับ LDPE ในอัตราส่วน 60:40 (โดยน้ำหนัก) โดยใช้ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide; DCP) 0.5 phr เป็นสารเชื่อมโยง ซึ่ง TPNR เตรียมโดยการนำ NR มาผสมสารเติมแต่ง (Additives) ต่างๆ ในเครื่องผสมระบบเปิดแบบ 2 ลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ได้เป็นยางผสมสูตรแล้วนำไปผสมกับ LDPE ในเครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer) อุณหภูมิ 150°C ความเร็วรอบโรเตอร์เท่ากับ 60 รอบ/นาที ด้วยเทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว (Melt blending) และการเชื่อมโยงเชิงพลวัต (Dynamic vulcanization; DV) แล้วนำมาขึ้นรูปด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของ TPNR ค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index; MFI) ของ LDPE คือ 2 7 และ 30 กรัม/10 นาที และความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) (ML1+4(100°C)) ของยางผสมสูตร คือ 5 10 และ 20 ซึ่งปรับลดโดยการเติมสารตัดสายโซ่ (Peptizer) ร่วมกับการเพิ่มเวลาในการบดย่อยยาง (Mastication time) โดยสมบัติที่ทำการศึกษาได้แก่ สมบัติการไหล สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สันฐานวิทยา และความสามารถในการรีไซเคิลของ TPNR โดยการฉีดขึ้นรูปใหม่ จากการศึกษาพบว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีความหนืดสูงกว่า (MFI 2) ให้ค่ายังมอดูลัสและความต้านทานต่อการสึกหรอสูงสุด เมื่อทำการเตรียม TPNR จาก LDPE MFI 2 แล้วปรับเปลี่ยนความหนืดของยางผสมสูตร พบว่าสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ TPNR ไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ส่งผลต่อสันฐานวิทยาของ TPNR คือทำให้วัฏภาค LDPE มีการกระจายตัวดีขึ้น และมีขนาดเล็กลง โดยผลของสันฐานวิทยาดังกล่าวเกิดขึ้นกับ TPNR เมื่อจำนวนครั้งในการ

รีไซเคิลเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ในการนำ TPNR มารีไซเคิล พบว่าค่าความแข็งกด ค่าข้มอดูลัส และค่าความแข็งแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อาจเนื่องจากความร้อนและแรงเฉือนที่ได้รับ และเวลาในการผสมที่มากขึ้นจากการรีไซเคิล ส่งผลให้การผสมเข้ากันของทั้งสองวัสดุเกิดได้มากขึ้น

คำสำคัญ : ขางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก, พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ, ขางธรรมชาติ, ความหนืด, การรีไซเคิล

Thesis Title	Effects of Low Density Polyethylene and Natural Rubber Viscosities on Properties of Thermoplastic Natural Rubber
Student	Miss Kwanjai Poolsawat
Student ID.	49067911
Degree	Master of Science
Program	Polymer Technology
Year	2011
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Ittipol Jangchud
Thesis Co-advisors	Assoc. Prof. Dr. Pranee Phinyocheep Asst. Prof. Dr. Chonlada Ritvirulh

ABSTRACT

This thesis focused on the effects of viscosities of low density polyethylene (LDPE) and natural rubber (NR) on properties of thermoplastic natural rubber (TPNR) prepared from NR and LDPE with the blend ratio of 60:40 (weight ratio) using 0.5 phr dicumyl peroxide (DCP) as a cross-linking agent. TPNR can be prepared by compounding the NR with additives in a two-roll mill and then compounded NR was melt blended with LDPE in an internal mixer at 150°C with a rotor speed of 60 rpm via dynamic vulcanization technique. TPNR was shaped by injection molding technique. Factors affecting TPNR properties were studied, such as, melt flow index (MFI) of LDPE (MFI 2, 7 and 30) and mooney viscosities of compounded NR (Mooney (ML1+4(100°C)) 5, 10 and 20) which was adjusted by adding a peptizer and increasing mastication time. Rheological, mechanical, thermal and morphological properties of TPNR were studied. In addition, recycling ability of TPNR was investigated by re-injection molding. It was found that TPNR prepared from high viscosity LDPE (MFI 2) revealed the highest Young's modulus and abrasion resistance. Effects of NR compounds were studied with TPNR prepared by using LDPE MFI 2. It was found that insignificant changes in overall mechanical and thermal properties of TPNR were observed when Mooney viscosities of NR were decreased, however; from SEM study, it revealed smaller and well dispersed LDPE phase in TPNR. This effect appeared at the morphology of TPNR when the number of recycle was increased. In addition to the mechanical properties of TPNR was found the values of hardness, Young's modulus and

tensile strength were increased. This might be derived from longer and higher shear stress and time during recycling process.

Keywords: Thermoplastic Natural Rubber (TPNR), Low Density Polyethylene (LDPE), Natural Rubber (NR), Viscosities, Recycle

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างดีด้วยคำปรึกษา คำแนะนำและการช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นเกี่ยวกับการทำวิจัยในครั้งนี้จาก รศ. ดร. อธิพิพล แจ่มชัด อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ และ ผศ.ดร. ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์ อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์และความเอาใจใส่จากท่านทั้งสองและขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ปราณิ ภิญ โยชีพ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ร่วมเป็นอย่างสูงที่ให้คำแนะนำเป็นแนวทางในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย และ ผศ.ดร. สุภารัตน์ รักชลธิ อาจารย์และคณะกรรมการการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น โดยให้ความอนุเคราะห์ให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะและตอบปัญหาข้อสงสัยต่างๆ

สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ยางแผ่นรมควันชั้น 2 ที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัท ไทยพอลิเอทิลีน จำกัด (TPE) ที่ให้ความอนุเคราะห์พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE: 1902FA 1807F 1603J) เพื่อใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัท สยามมิชลิน จำกัด (MICHELIN) ที่เอื้อเฟื้อสารตัดสายโซ่ (Aktiplast® 8) เพื่อใช้ในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ บริษัท ไบเออร์ไทย จำกัด ที่เอื้อเฟื้อสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Irganox® 1010) เพื่อใช้ในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีและบัณฑิตศึกษา คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวกในเรื่องต่างๆ

ขอขอบคุณครอบครัวของผู้วิจัย เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ นักศึกษาทุกคนที่เป็นกำลังใจและช่วยเหลือสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มาตลอดจนสำเร็จสมบูรณ์

อนึ่งยังมีบุคคลอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้วซึ่งให้ความกรุณาช่วยเหลือ ทางผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอบอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

ขวัญใจ พูลสวัสดิ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XI
รายการคำย่อและสัญลักษณ์.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 พอลิเมอร์ผสม.....	5
2.1.1 ความสามารถในการเข้ากันได้.....	6
2.1.2 สมบัติกับอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม.....	6
2.2 พฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลว.....	9
2.2.1 ของไหลนิวโตเนียน (Newtonian fluid).....	9
2.2.2 ของไหลนอนนิวโตเนียน (Non-newtonian fluid).....	10
2.3 เทอร์โมพลาสติกอลิาสโตเมอร์.....	11
2.3.1 ประเภทของเทอร์โมพลาสติกอลิาสโตเมอร์.....	15
2.3.1.1 เทอร์โมพลาสติกอลิาสโตเมอร์ที่เตรียมจากบล็อกโคพอลิเมอร์.....	17
2.3.1.2 เทอร์โมพลาสติกอลิาสโตเมอร์ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสม.....	20
2.4 ขงธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก.....	27
2.4.1 วัสดุที่ใช้ในการเตรียมขงธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก.....	27

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.1.1 ขางธรรมชาติ.....	28
2.4.1.2 สารเติมแต่ง.....	29
2.4.1.3 พอลิเอทิลีน.....	34
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	49
3.1 แผนการดำเนินการ.....	49
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์.....	50
3.2.1 สารเคมี.....	50
3.2.2 อุปกรณ์.....	52
3.3 วิธีการทดลอง.....	53
3.3.1 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE และเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE ที่มี ดัชนีการไหล (Melt Flow Index; MFI) เป็น 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตรซึ่งเตรียม ให้มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20.....	53
3.3.2 การเตรียมยางผสมสูตร.....	54
3.3.3 การเตรียม TPNR.....	57
3.3.3.1 การศึกษาผลของ LDPE ที่มีค่า MFI 2 7 และ 30 ที่มีต่อสมบัติของ TPNR....	57
3.3.3.2 ศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตร ซึ่งเตรียมโดยการเติมสารตัดสายโซ่ เพื่อปรับเปลี่ยนค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) จาก 20 เป็น 10 และ 5 ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR.....	57
3.3.3.3 ศึกษาสมบัติการนำกลับมาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล (Recycle) ของ TPNR ที่ เตรียมได้.....	58
3.3.4 การทดสอบสมบัติการไหล.....	58
3.3.5 การศึกษาสมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้.....	59
3.3.5.1 การทดสอบสมบัติเชิงกลของ TPNR.....	59
3.3.5.2 การทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion test) ตามมาตรฐาน DIN 53516.....	60

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.5.3 การทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกด มาตรฐานการทดสอบ ASTM D 395-89 (Test Method B).....	60
3.3.5.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal Analysis) ด้วยเทคนิค DSC.....	61
3.3.5.5 การทดสอบสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค DMTA.....	62
3.3.5.6 ศึกษาสัณฐานวิทยา.....	63
3.3.5.7 เปอร์เซนต์เจล (%Gel).....	63
3.3.5.8 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี.....	64
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	68
4.1 การหาสภาวะในการเตรียมยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก.....	68
4.1.1 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลวพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ.....	68
4.1.2 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับยางผสมสูตร 69	
4.2 ผลของความหนืดของ LDPE ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR.....	71
4.2.1 สมบัติการไหลของยางผสมสูตรความหนืดมูนี้ (ML1+4(100°C)) 20 ซึ่งมีการเติม DCP 0.5 phr และ LDPE MFI 2 7 และ 30.....	71
4.2.2 ศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR.....	74
4.2.3 ศึกษาสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการสึกหรอ และเปอร์เซนต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR.....	81
4.2.4 ศึกษาเปอร์เซนต์เจลของ TPNR.....	85
4.2.5 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DSC.....	87
4.2.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DMTA.....	88
4.3 ศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR.....	90
4.3.1 ศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR.....	92
4.3.2 ศึกษาสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการสึกหรอ และเปอร์เซนต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR.....	94
4.3.3 ศึกษาเปอร์เซนต์เจลของ TPNR.....	98
4.3.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DSC.....	99
4.3.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DMTA.....	100

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 การศึกษาผลของการรีไซเคิล TPNR.....	102
4.4.1 ศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล.....	102
4.4.2 ศึกษาสมบัติเชิงกลของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล.....	105
4.4.3 ศึกษาเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล.....	107
4.4.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล.....	108
4.4.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DMTA ของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล.....	109
4.5 การเปรียบเทียบ TPNR จากงานวิจัยนี้กับ TPV ทางการค้า.....	111
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	113
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	113
5.1.1 ผลของความหนืดของ LDPE และยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR....	113
5.1.2 ผลของจำนวนครั้งในการรีไซเคิลที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR.....	114
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	114
เอกสารอ้างอิง.....	115
ภาคผนวก.....	120
ประวัติผู้เขียน.....	136

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติบางประการของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ.....	35
2.2 สมบัติบางประการของ LDPE.....	36
2.3 สูตรของการผสมและสมบัติเชิงกล.....	38
2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ LNR กับความหนาแน่น ความหนาแน่นเชื่อมโยง และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR/HDPE ในอัตราส่วน 60:40.....	40
2.5 สมบัติเชิงกลของ NR/LLDPE/PE-b-PI ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ.....	42
3.1 สมบัติบางประการของยางธรรมชาติชนิดยางแผ่นรมควันชั้นสองที่ใช้ในการวิจัย.....	50
3.2 สมบัติบางประการของ LDPE ที่ใช้ในการวิจัย.....	51
3.3 ยางผสมสูตรที่ใช้ในการทดลอง.....	54
3.4 สูตรการผสมยางเพื่อปรับเปลี่ยนค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4 (100°C)).....	56
4.1 ค่าอัตราความเครียดเฉือนปรากฏ (γ) และความหนืดปรากฏ (η) ของยางผสมสูตรความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 ซึ่งมีการเติม DCP 0.5 phr และ LDPE MFI 2 7 และ 30 ที่อุณหภูมิ 150°C.....	73
4.2 ตำแหน่งสเปกตรัมของ LDPE และ NR.....	86
4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วยเครื่อง DSC.....	88
4.4 สภาพที่ใช้ในการปรับความหนืดของยางผสมสูตรและเวลาการเชื่อมโยงของยางผสมสูตรมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20 10 และ 5.....	91
4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วยเครื่อง DSC.....	100
4.6 สมบัติทางความร้อนของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิลจากเครื่อง DSC.....	109
4.7 เปรียบเทียบสมบัติของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE MFI 2 กับ TPV (EDPM/PP) ทางการค้า Santoprene TM 8211-55 และ Santoprene TM 8291-85PA.....	112

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจาก TPEs.....	2
2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม.....	5
2.2 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมเข้ากันได้ (Miscible).....	7
2.3 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมเข้ากันได้แบบบางส่วน (Semi-immiscible).....	7
2.4 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีไม่ผสมเข้ากันได้ (Immiscible).....	8
2.5 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีร่วมผสม (Synergistic).....	8
2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดและค่าอัตราความเครียดเฉือนของของไหลในกลุ่มนอน-นิวโตเนียน.....	10
2.7 แผนภาพเปรียบเทียบกระบวนการผลิต TPEs กับยางวัลคาไนซ์.....	12
2.8 แผนภูมิแสดงสมบัติเชิงกลของ TPEs ที่ผ่านการรีไซเคิล.....	13
2.9 ความสัมพันธ์ของต้นทุนการผลิตกับปริมาณการผลิตชิ้นงานรูปแบบเดียวกันของ TPEs และยางวัลคาไนซ์.....	14
2.10 โครงสร้างของ TPEs.....	15
2.11 แผนภาพแสดงชนิดของ TPEs แบ่งตามวิธีการเตรียม.....	16
2.12 ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจาก TPEs ชนิดต่างๆ.....	16
2.13 ภาพแสดงโครงสร้างของ TPUs.....	17
2.14 ภาพแสดงโครงสร้างของ S-TPEs.....	18
2.15 สันฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงจากการเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมอร์ A ของ A-B-A block Copolymer.....	19
2.16 สันฐานวิทยาแบบ Co-continuous ของ TPEs ที่เตรียมโดยการผสมแบบปกติ.....	21
2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและสัดส่วนการผสมของพอลิเมอร์ที่มีต่อลักษณะสันฐานวิทยา.....	21
2.18 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของวัฏภาคกระจาย (Disperse phase) กับค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter).....	22
2.19 สันฐานวิทยาของ TPOs.....	23
2.20 สันฐานวิทยาของ TPVs.....	24
2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (Stress-strain curve) กับขนาดของอนุภาคยางใน TPVs.....	24

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.22	สัณฐานวิทยาของ TPOs ผ่านการเชื่อมโยงเชิงพลวัตเป็น TPVs.....25
2.23	การเชื่อมโยงเชิงพลวัตช่วยเพิ่มความสม่ำเสมอของสัณฐานวิทยาของ TPVs ให้ดีขึ้น.....26
2.24	สัณฐานวิทยาของ TPVs ที่ผลิตเชิงการค้าในนาม Milastomer TM26
2.25	สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ.....28
2.26	พันธะที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์และกำมะถัน.....32
2.27	สูตรโครงสร้างของพอลิเอทิลีน.....34
2.28	โครงสร้างของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ.....34
2.29	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดกับปริมาณ LNR.....39
2.30	ค่าความแข็งแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม NR/LDPE ที่สัดส่วนต่างๆ.....41
2.31	กราฟแสดงค่าทอร์คและเวลาของกระบวนการผสมของ NR/LLDPE ที่ปริมาณ LNR ต่างๆกัน.....43
2.32	กราฟแสดงค่าความเค้นและความเครียด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม NR/LLDPE ที่ปริมาณ LNR ต่างๆ กัน.....43
3.1	กราฟเชื่อมโยง (Cure curve) ของยางผสมสูตร แสดงเวลาเชื่อมโยง (Cure time, t_{c90}) และเวลา ก่อนการเชื่อมโยง (Scorch time, t_{s2}).....55
3.2	ลักษณะขึ้นทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกด.....61
3.3	อุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกด.....61
3.4	การตัดตัวอย่าง TPNR และช่องอะลูมิเนียมความละเอียด 400 Mesh.....63
3.5	แผนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุปในการศึกษาผลความหนืด LDPE ที่มีต่อสมบัติของ TPNR..65
3.6	แผนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุปในการศึกษาผลความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติของ TPNR.....66
3.7	แผนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุปในการศึกษาความสามารถในการนำมารีไซเคิลของ TPNR.67
4.1	กราฟการเชื่อมโยง (Cure curve) ของยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนี 20 (ML1+4(100°C)) ที่อุณหภูมิ 150°C.....70

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาของการผสม LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนี 20 (ML1+4(100°C)) ในเครื่องผสมบราเวนเดอร์พลาสติกอร์เคอร์ที่อุณหภูมิ 150°C.....	71
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราความเครียดเฉือนปรากฏ (γ) และความหนืดปรากฏ (η) ของยางผสมสูตรความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) 20 ซึ่งมีการเติม DCP 0.5 phr และ LDPE MFI 2 7 และ 30 ที่อุณหภูมิ 150°C.....	72
4.4 การทำปฏิกิริยาของออกซิเจนเมตตรออกไซด์ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางที่ไม่อิ่มตัว.....	74
4.5 SEM-EDS micrographs แสดงธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุนบนพื้นผิว.....	75
4.6 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ ที่กำลังขยาย 20 เท่า.....	77
4.7 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ ที่กำลังขยาย 40 เท่า.....	78
4.8 ขนาดพื้นที่เฉลี่ยของภูมิภาค LDPE ที่กระจายตัวในภูมิภาค NR ของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	79
4.9 สัณฐานวิทยาของ Vegaprene [®]	79
4.10 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE ที่มีค่า MFI 2 ที่กำลังขยายต่างๆ.....	80
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกดของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	81
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ายังมอดุลัสของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	81
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงดึงของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	82
4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	82
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรที่สูญหายไปจากการทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	83

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ (70 °C, 22 hr).....	83
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	85
4.18 IR-spectra ของสารต่างๆ ทั้งส่วนที่เป็นวัตถุดิบในการเตรียม TPNR (NR, NR Compound (no DCP) และ LDPE) และ TPNR ที่ผ่านการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์เจล (TPNR ส่วนที่ละลายและส่วนที่ไม่ละลายในไซลีน).....	87
4.19 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ.....	90
4.20 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 และ ยางผสมสูตรมีความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ที่มีค่าต่างๆ.....	93
4.21 ขนาดพื้นที่เฉลี่ยของภูมิภาค LDPE ที่กระจายตัวในภูมิภาค NR ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 และ ยางผสมสูตรมีความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 10 และ 5.....	94
4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกดของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	95
4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ายังมอดูลัสของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	95
4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงดึงของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	96
4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	96
4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรที่สูญหายไปจากการทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอ ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	97
4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	97
4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ.....	99

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.29 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) 20 10 และ 5.....	102
4.30 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่ผ่านกระบวนการรีไซเคิลที่ กำลังขยาย 40 เท่า.....	104
4.31 ขนาดพื้นที่เฉลี่ยของวัฏภาค LDPE ที่กระจายตัวในวัฏภาค NR ของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ ผ่านการรีไซเคิล.....	105
4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกคของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล.....	105
4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่ายังมอดุลัสของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล.....	106
4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงดึงของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล.....	106
4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยึด ฉ จุดขาดของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล.....	107
4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล.....	108
4.37 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) 20 กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล.....	111

รายการคำย่อและสัญลักษณ์

BSE	อิเล็กทรอนิกส์แบบกระเจิงกลับ
CPE	ยางคลอริเนตพอลิเอทิลีน
DCP	ไดควิมิตเปอร์ออกไซด์
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analyzer
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DV	การเชื่อม โยงเชิงพลวัต
ENR	ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์
EPDM	ยางเอทิลีน-พรอพิลีน-ไดอีน
HDPE	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง
HNR	ยางธรรมชาติที่มีการเติมไฮโดรเจน
LNR	ยางธรรมชาติชนิดเหลว
LLDPE	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น
LDPE	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ
MFI	ดัชนีการไหล
ML1+4(100°C)	ความหนืดมุนนี้ที่วัด โดยโรเตอร์ขนาดใหญ่ให้ความร้อนแก่ยางก่อนทดสอบ 1 นาที อ่านค่าความหนืดที่นาทีที่ 4 ทดสอบที่อุณหภูมิ 100°C
MNR	ยางธรรมชาติมาลีเอต
NR	ยางธรรมชาติ
NRP	ยางธรรมชาติผง
OsO ₄	Osmium tetroxide
phr	Parts per hundred parts of rubber
PE-g-MA	พอลิเอทิลีนต่อกิ่งด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์
PE-b-PI	พอลิเมอร์ร่วมของเอทิลีน-ไอโซพรีนแบบโคปอลิเมอร์
PP	พอลิพรอพิลีน
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด
S-TPE	ยางเทอร์โมพลาสติกจากสไตรีน
tan δ	ความสามารถในการกระจายพลังงาน
TEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
TPEs	เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

TPNR	ยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก
TPOs	เทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟิน
TPUs	เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน
TPVs	เทอร์โมพลาสติกเชื่อม โยงหรือเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต
T_g	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
T_m	อุณหภูมิการหลอมผลึก
T_c	อุณหภูมิตกผลึก
t_{s2}	Scorch time
t_{c90}	Cure time
η	Apparent shear viscosity
$\dot{\gamma}$	Apparent shear rate
λ	Viscosity ratio

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers; TPEs) คือ พอลิเมอร์ที่สามารถนำไปผ่านกระบวนการขึ้นรูปได้เหมือนเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) โดยมีสมบัติคล้ายยาง (Rubber) ณ อุณหภูมิที่นำไปใช้งาน และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ สมบัติที่ดีหลักๆ ของวัสดุชนิดนี้คือสามารถขึ้นรูปหรือทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้โดยใช้กระบวนการเดียวกับที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เช่น การอัดรีด (Extrusion) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) การฉีดขึ้นรูป (Injection molding) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำมารีไซเคิล (Recycle) ได้เหมือนกับเทอร์โมพลาสติก และมีสมบัติเด่นของยางหรืออีลาสโตเมอร์ คือที่อุณหภูมิใช้งานมีสมบัติยืดหยุ่นและสามารถโค้งงอได้ดี (Flexibility) และมีการกระดอนดี (Resilience) [1] จากสมบัติเด่นดังกล่าวทำให้ TPEs มีการนำมาใช้งานกันอย่างกว้างขวาง และเริ่มเข้ามาแทนที่อุตสาหกรรมการผลิตยางแบบเก่า คือ การทำยางเชื่อมโยงหรือยางวัลคาไนซ์ (Vulcanized rubbers) ซึ่งมีข้อจำกัดคือ ใช้เวลานานในการเชื่อมโยงและไม่สามารถนำกลับมารีไซเคิลได้ เนื่องจากในโมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงเกิดเป็นโครงสร้างร่างแห 3 มิติ (3-Dimensional network) กลายเป็นเทอร์โมเซต (Thermoset) ที่มีปัญหาอย่างมากในการกำจัด

TPEs มีอัตราการเติบโตอย่างรวดเร็วในตลาดการค้าพอลิเมอร์ โดยมีปริมาณความต้องการใช้ TPEs มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นปีละ 6 % จนถึงปี 2013 จะมีความต้องการสูงถึง 4.2 ล้านตัน [2] ซึ่งมีมูลค่าที่สูง และยังเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้งานได้อย่างหลากหลาย

การเข้ามาแทนที่ของ TPEs ในอุตสาหกรรมการผลิตยางแบบเก่าหรือการทำยางวัลคาไนซ์ จึงมีผลกระทบโดยตรงต่ออุตสาหกรรมการผลิตยางในประเทศ เนื่องจากประเทศไทยสามารถผลิตยางธรรมชาติได้มากเป็นอันดับหนึ่งของโลกคือร้อยละ 34 ของปริมาณการผลิตทั้งหมด ยางธรรมชาติที่ผลิตได้ในประเทศมีประมาณกว่า 3 ล้านตัน ยางธรรมชาติสามารถใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ยางเพื่อใช้งานในประเทศและเพื่อการส่งออก การส่งออกผลิตภัณฑ์ทั้งยางดิบและผลิตภัณฑ์แปรรูปสามารถนำรายได้เข้าสู่ประเทศมีมูลค่าถึง 298,271 ล้านบาท แบ่งเป็นการส่งออกยางดิบประมาณ 90% มูลค่า 146,263 ล้านบาท และการนำยางดิบมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์แปรรูปในประเทศประมาณ 10% หรือ 3.99 แสนตันของปริมาณยางที่ผลิตได้ทั้งหมด ซึ่งถือว่าเป็นสัดส่วนการนำมาใช้ที่น้อย แต่เมื่อคิดเป็นมูลค่าการส่งออกผลิตภัณฑ์ยางกลับมีมูลค่าถึง 152,008 ล้านบาท [3] จะเห็นได้ว่าอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยางแปรรูปมีความสำคัญยิ่ง เนื่องจากสามารถเพิ่มมูลค่าให้ยางดิบได้มาก จึงควรได้รับการ

ผลิตภัณฑ์สนับสนุนให้มีการขยายตัวของอุตสาหกรรมการผลิตยางธรรมชาติแปรรูปในประเทศเป็นอย่างมาก



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจาก TPEs [4]

ทางผู้ทำการวิจัยเล็งเห็นถึงผลกระทบดังกล่าวจึงนำยางธรรมชาติมาเตรียมเป็นยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic natural rubber; TPNR) ซึ่งเป็นประเภทหนึ่งของ TPEs เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติและเพิ่มทางเลือกสำหรับการเลือกใช้วัสดุชนิดใหม่ๆ โดย TPNR เตรียมได้จากการนำยางธรรมชาติ (Natural rubber; NR) มาผสมกับพอลิโอเลฟิน (Polyolefins) ซึ่งพอลิโอเลฟินที่ผู้วิจัยเลือกใช้ในงานวิจัยครั้งนี้คือ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene; LDPE) ซึ่งเป็นพลาสติกจำพวกใช้งานทั่วไป (Commodity thermoplastics) มีการใช้งานกันอย่างหลากหลาย กว้างขวาง ราคาถูก และมีสมบัติเชิงกลดี แต่อย่างไรก็ดี TPNR ก็ยังมีการศึกษาเชิงทฤษฎีอยู่น้อย และสมบัติเชิงกลบางประการเช่น ค่าความแข็งแรงดึง ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด มีค่าต่ำกว่า TPEs เชิงพาณิชย์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาจากแนวคิดผลของการปรับความหนืดของทั้ง NR และ LDPE ที่เหมาะสมเพื่อนำไปสู่การผสมเข้ากันได้ดีขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติที่ดีขึ้นของ TPNR

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยต่อเนื่องของโครงการพิเศษของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปีการศึกษา 2544 เรื่อง “อิทธิพลของสารช่วยผสมที่มีต่อยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้จากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและยาง

ธรรมชาติ” [5] เป็นการศึกษาถึงการเตรียม TPNR ที่ได้จากการนำ NR กับ LDPE มาผสมกันในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อทำการปรับปรุงสมบัติการใช้งานให้ดีขึ้น โดยศึกษาปริมาณสารตัดสายโซ่ (Peptizers) และการใช้สารช่วยผสม (Compatibilizers) ชนิดต่างๆ ซึ่งได้แก่ ยางธรรมชาติชนิดอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized natural rubber; ENR) และสารช่วยผสมร่วมระหว่างยางธรรมชาติชนิดอีพอกซิไดซ์ผสมกับพอลิเอทิลีนตอกิ่งด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (ENR/PE-g-MA) จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนของ NR กับ LDPE (NR:LDPE) ที่ 60:40 โดยใช้ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide; DCP) 0.5 phr เป็นสารเชื่อมโยง และสภาวะของการผสมคือ ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบ/นาที อุณหภูมิการผสม 150°C TPNR ที่เตรียมได้ให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด และผลของการใช้ ENR เป็นสารช่วยผสม พบว่าที่ปริมาณ ENR 3 phr ให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด

โดยงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการศึกษาผลของความหนืดของ LDPE และ NR ที่มีต่อสมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้ โดยผสม NR และ LDPE ในอัตราส่วน 60:40 ใช้ DCP 0.5 phr เป็นสารเชื่อมโยง ในงานวิจัยจะใช้การปรับเปลี่ยนความหนืด (Viscosity) ของ NR และ LDPE เพื่อให้ได้ความหนืดที่เหมาะสมในการเตรียม TPNR และนำไปสู่สมบัติของ TPNR ที่ดีขึ้น โดยใช้สภาวะในการผสมเช่นเดียวกับงานวิจัยข้างต้น

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาผลของความหนืดของ LDPE และ NR ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR
2. เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆ ของ TPNR ที่เตรียมได้ ได้แก่ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยา
3. เพื่อศึกษาสมบัติการรีไซเคิลของ TPNR ที่เตรียมได้

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาผลของดัชนีการไหลของ LDPE 2 7 และ 30 ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR ซึ่งเตรียมจากผสม NR และ LDPE ในอัตราส่วน 60:40 ใช้ DCP 0.5 phr เป็นสารเชื่อมโยง
2. ศึกษาผลความหนืดของยางผสมสูตรซึ่งเตรียม โดยทำการปรับค่าความหนืดมูนี่ (ML1+4(100°C)) ของยางผสมสูตรเป็น 5 10 และ 20 ตามลำดับ โดยใช้สารตัดสายโซ่ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR
3. ศึกษาสมบัติของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล 1 ครั้งและ 2 ครั้ง เปรียบเทียบกับ TPNR ที่ไม่ผ่านการรีไซเคิล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถทราบถึงผลของความหนืดของ NR และ LDPE ที่มีต่อสมบัติของ TPNR
2. สามารถเลือกใช้ความหนืดที่เหมาะสมของ NR และ LDPE ที่ทำให้สมบัติของ TPNR ดีขึ้น
3. เป็นข้อมูลและตัวอย่างการศึกษาเพื่อนำไปใช้ปรับปรุงสมบัติของ TPNR ชนิดอื่นๆ เพื่อใช้ในงานอุตสาหกรรมทดแทนยางวัลคาไนซ์
4. เป็นแนวทางในการผลิต TPNR ในเชิงพาณิชย์เพื่อเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติให้สูงขึ้น และลดปริมาณขยะที่เกิดจากยางวัลคาไนซ์ได้

บทที่ 2

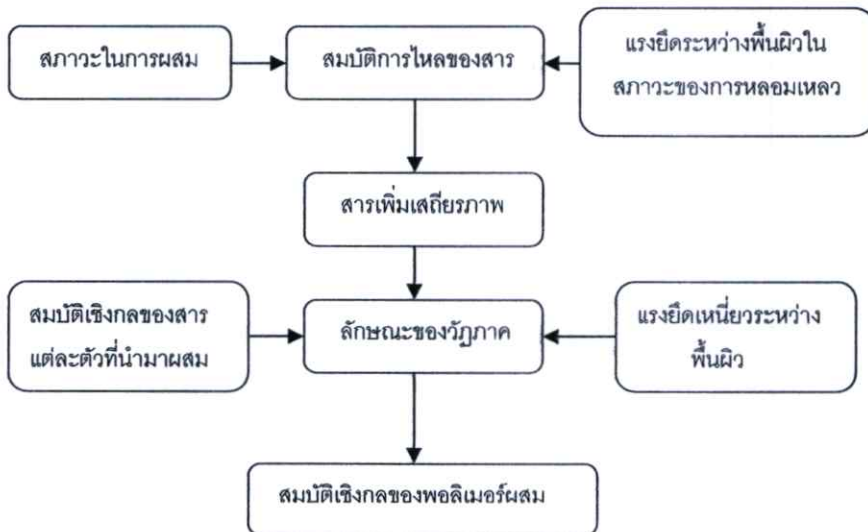
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอร์ผสม

เทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์ผสมหรือพอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blend) ส่วนใหญ่ใช้ในการเตรียมวัสดุเชิงวิศวกรรมที่มีความทนทานต่ออุณหภูมิและแรงเชิงกลสูงและได้มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน การผสมพอลิเมอร์เป็นเทคนิคที่ใช้เตรียมวัสดุชนิดใหม่ที่มีสมบัติเฉพาะซึ่งได้จากการนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีที่แตกต่างกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมเข้ากันเพื่อปรับปรุงสมบัติซึ่งไม่สามารถได้จากพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว ดังนั้นจึงได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเด่นโดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ซึ่งมีความยุ่งยากและซับซ้อนกว่าการผสม

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมจำเป็นต้องพิจารณาถึงความเข้ากันได้ (Compatibility) ของการผสมเป็นหลัก ซึ่งการผสมพอลิเมอร์ที่เข้ากันไม่ได้ จะส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์แต่ละชนิดอย่างชัดเจน โดยแต่ละวัฏภาคจะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันต่ำ ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลและสมบัติอื่นๆ ค่อนข้างต่ำกว่าพอลิเมอร์เดิมที่นำมาผสม โดยปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการผสมและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมแสดงตามแผนภาพในรูปที่

2.1



รูปที่ 2.1 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม [6]

2.1.1 ความสามารถในการเข้ากันได้

จากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่เป็นแบบพอลิเมอร์ผสมที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวหรือไม่สามารถผสมรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ (Immiscible) ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีข้อบกพร่องดังนี้ [7]

- มีสมบัติการยึดติดที่พื้นผิวระหว่างวัฏภาคที่ไม่ดี
- มีค่าความตึงผิวที่พื้นผิวระหว่างสองวัฏภาค (Interfacial tension) สูง
- มีสัณฐานวิทยา (Morphology) ที่ไม่เสถียรขณะผ่านกระบวนการแปรรูป

จากข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นนั้นทำให้นักวิทยาศาสตร์มีความสนใจในการแก้ไขข้อบกพร่องเหล่านั้นโดยมีการนำสารช่วยผสม (Compatibilizer) มาใช้เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ (Compatibility) และให้ผลในการช่วยลดความตึงผิวที่พื้นผิวระหว่างสองวัฏภาค ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีสัณฐานวิทยาที่เสถียรขณะผ่านกระบวนการแปรรูป มีวัฏภาคกระจายที่มีขนาดเล็ก ทำให้มีสมบัติการยึดติดที่พื้นผิวระหว่างวัฏภาคดีขึ้น นอกจากการใช้สารช่วยผสมแล้ว การปรับอัตราส่วนความหนืด (Viscosity ratio; λ) ระหว่างวัฏภาคกระจายกับวัฏภาคต่อเนื่องให้มีค่าใกล้เคียงกัน คือ

$$\lambda = \eta_2 / \eta_1 \quad (2.1)$$

เมื่อ λ คืออัตราส่วนความหนืด

η_1 คือความหนืดของวัฏภาคต่อเนื่อง

η_2 คือความหนืดของวัฏภาคกระจาย

การปรับอัตราส่วนความหนืดให้มีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 1 ($\lambda \approx 1$) จะสามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม โดยช่วยให้พอลิเมอร์ผสมปรับเข้าสู่สัณฐานวิทยาที่เสถียรได้เร็วยิ่งขึ้น ลดความตึงผิวที่พื้นผิวระหว่างสองวัฏภาค และทำให้วัฏภาคกระจายมีขนาดเล็กกลง [8]

2.1.2 สมบัติกับอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม

เมื่อนำสมบัติและอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาผสมกันมาเขียนกราฟจะได้พฤติกรรมของพอลิเมอร์ผสมเป็น 4 กรณีดังนี้ [9]

กรณีที่ 1 ผสมเข้ากันได้ (Miscible)

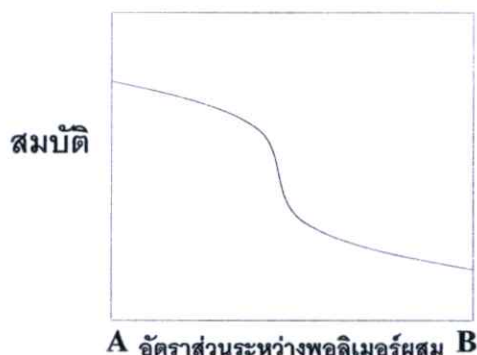
ถ้าพอลิเมอร์ผสมซึ่งกันและกันได้อย่างสมบูรณ์ในระดับ โมเลกุลและเกิดเป็นวัฏภาคเนื้อเดียว โดยทั่วไปสมบัติที่ได้จะเป็นสัดส่วนกับอัตราส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองในพอลิเมอร์ผสม ทำให้ได้กราฟเป็นเส้นตรงหรืออย่างน้อยที่สุดเป็นเส้นโค้งสม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมเข้ากันได้ (Miscible) [9]

กรณีที่ 2 การผสมเข้ากันได้แบบบางส่วน (Semi-immiscible)

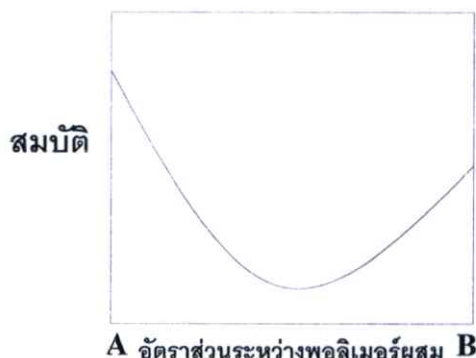
เมื่อพอลิเมอร์สองชนิดผสมกันแล้ว ไม่ผสมเข้ากันและมีการแยกออกของวัฏภาค (Phase separation) โดยพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในอัตราส่วนที่มากกว่าเกิดเป็นวัฏภาคหลัก (Matrix phase) เป็นวัฏภาคที่ต่อเนื่องทำหน้าที่ควบคุมสมบัติส่วนใหญ่ของพอลิเมอร์ผสมไว้ ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนน้อยกว่าจะเกิดเป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคหลักทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมซึ่งมีผลเพียงเล็กน้อยต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ ด้วยเหตุนี้ที่อัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ A และพอลิเมอร์ B ที่อัตราส่วนพอลิเมอร์ A สูงกว่า สมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะคล้ายกับพอลิเมอร์ A และเมื่ออัตราส่วนพอลิเมอร์ B สูงกว่า สมบัติของพอลิเมอร์ผสมย่อมคล้ายกับพอลิเมอร์ B แต่เมื่ออัตราส่วนระหว่าง A และ B เท่ากันจะเกิดเป็นวัฏภาคต่อเนื่องขึ้นสองวัฏภาค (Co-continuous phase) และเมื่อ A มากกว่า 50% ทำให้เกิดการเปลี่ยนกลับของวัฏภาค (Phase inversion) ด้วยการเปลี่ยนแปลงสมบัติอย่างรวดเร็วจากช่วงหนึ่ง (Plateau) ไปเป็นอีกช่วงหนึ่ง ด้วยเหตุนี้จึงได้เส้นโค้งรูปตัวเอสแสดงระบบที่มี 2 วัฏภาค (Two-phase system) ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมเข้ากันได้แบบบางส่วน (Semi-immiscible) [9]

กรณีที่ 3 ไม่ผสมเข้ากันได้ (Immiscible)

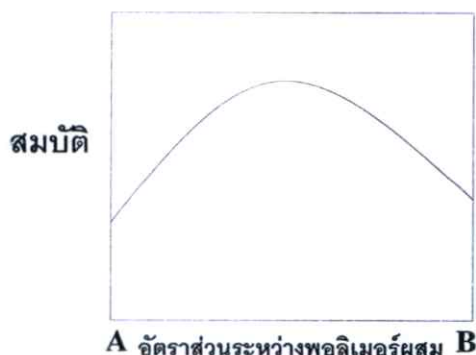
เมื่อพอลิเมอร์สองชนิดไม่ผสมเข้าซึ่งกันและกันอย่างสมบูรณ์ และแยกออกเป็นแต่ละวัฏภาค โดยระหว่างวัฏภาคอาจมีการดึงดูดระหว่างกันเล็กน้อย แต่ก็ยังน้อยมากทำให้เกิดบริเวณที่อ่อนแอด้วยเหตุนี้จึงเกิดความล้มเหลวได้แม้ที่ความเค้นต่ำมากๆ ทั้งทางกล ทางความร้อน หรือทางเคมี จากนั้นสมบัติของพอลิเมอร์ผสมอาจจะลดต่ำลงมากกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีไม่ผสมเข้ากันได้ (Immiscible) [9]

กรณีที่ 4 ร่วมผสม (Synergistic)

พอลิเมอร์ผสมอาจแสดงสมบัติที่ดีกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่นำมาผสม เนื่องจากมีการปรับปรุงส่วนผสมที่สำคัญ ในทางปฏิบัติ ตัวอย่างหนึ่งของปรากฏการณ์นี้คือ การใช้ยางเป็นวัฏภาคกระจายเพิ่มความทนทานต่อแรงกระแทกของวัฏภาคหลักที่มีความแข็งแต่เปราะ เช่น พอลิสไตรีน-ชนิดทนทานต่อแรงกระแทกสูง สมบัติที่ดีขึ้นเนื่องจากพันธะระหว่างพื้นผิว (Interfacial bonding) แข็งแรงพอที่จะส่งผ่านความเค้นระหว่างวัฏภาคทั้งสอง แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีร่วมผสม (Synergistic) [9]

2.2 พฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลว

รีโวลยี (Rheology) หมายถึง การศึกษาการเสียรูปและการไหลของวัสดุ อันเนื่องมาจากแรงที่มากกระทำ เมื่อวัสดุดังกล่าวเกิดการเคลื่อนที่เนื่องจากแรงที่มากกระทำเราอาจเรียกว่วัสดุนั้นว่าเป็นของไหล (Fluids) [10]

เมื่อของไหลเกิดการไหล ความเร็วของการไหล และอัตราการไหลถูกควบคุมโดยความต้านทานภายใน (Internal resistance) ของของไหลนั้น ความต้านทานภายในของของไหลคือค่าความหนืด (Viscosity) [11] ซึ่งในทางปฏิบัติสามารถหาได้จากการใช้เครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer) นอกจากค่าความหนืดแล้ว เครื่องรีโอมิเตอร์ยังใช้ในการวัดสมบัติอื่นๆ ที่เกี่ยวข้องกับการไหล เช่น ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) เป็นต้น ความหนืดของวัสดุชนิดต่างๆ มีค่าแตกต่างกัน พอลิเมอร์หลอมเหลวเป็นของไหลที่มีความหนืดอยู่ในช่วง $10^2 - 10^6$ ปาสคาล วินาที (Pa.s) [10] ของไหลชนิดนี้แสดงพฤติกรรมการไหลที่ซับซ้อนมาก กล่าวคือ ค่าความหนืดเปลี่ยนแปลงตามปัจจัยต่างๆ เช่น อัตราความเครียดเฉือน (Shear rate) เวลาที่ใช้ในการไหล อุณหภูมิ ความดัน และแรงกระทำจากภายนอก ในขณะที่ไหลพอลิเมอร์หลอมเหลวสนองต่อสมบัติทั้งการไหลแบบเฉือน (Shear flow) และการไหลแบบยืด (Extensional flow) ที่แตกต่างกัน กล่าวคือ มีทั้งการไหลหนืด (Viscous flow) ตอบสนองต่อความเค้นเฉือน (Shear stress) และการไหลแบบยืดตอบสนองต่อความเค้นยืด (Tensile stress หรือ Elongational stress หรือ Extensional stress) ของไหลที่เปลี่ยนแปลงค่าความหนืดตามอัตราเฉือนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ [10]

2.2.1 ของไหลนิวตันเนียน (Newtonian fluid)

ของไหลที่อยู่ในกลุ่มนี้จัดเป็นของไหลที่มีขนาดโมเลกุลเล็กๆ เช่น น้ำ สารละลายเจือจาง และน้ำมัน เป็นต้น โดยของไหลเหล่านี้จะมีความหนืดในรูปแบบของแรงเฉือน (Shear viscosity; η) คงที่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราความเครียดเฉือน (Shear rate; $\dot{\gamma}$) ในทางปฏิบัติเราสามารถหาค่าของความหนืดในรูปแบบของแรงเฉือนได้จากอัตราส่วนระหว่างความเค้นเฉือน (Shear stress; τ) ต่ออัตราความเครียดเฉือน ($\dot{\gamma}$) ดังแสดงในสมการที่ 2.2

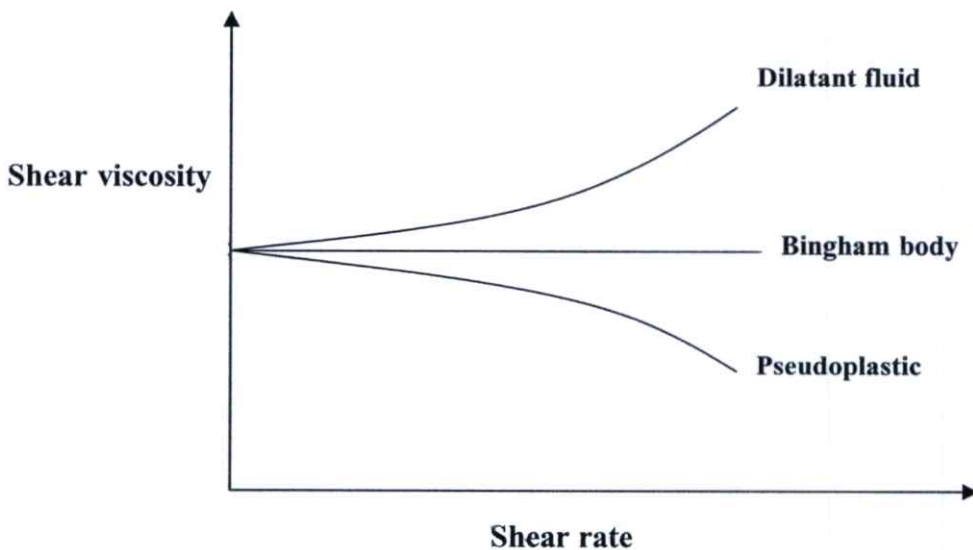
$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

เมื่อ η คือ ความหนืดเฉือน
 τ คือ ความเค้นเฉือน
 $\dot{\gamma}$ คือ อัตราความเครียดเฉือน

จากสมการที่ 2.2 ถ้าสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราความเครียดเฉือนจะได้เป็นกราฟเส้นตรงโดยความชันของกราฟจะเป็นค่าของความหนืด ซึ่งจะมีค่าคงที่หมายความว่าค่าความหนืดของของไหลประเภทนี้ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเพิ่มหรือลดอัตราความเครียดเฉือน

2.2.2 ของไหลนอนนิวโตเนียน (Non-newtonian fluid)

ของไหลที่อยู่ในกลุ่มนี้จะมีสมบัติไม่เหมือนกับของไหลนิวโตเนียน คือค่าความหนืดจะเปลี่ยนไปเมื่อมีการเปลี่ยนอัตราความเครียดเฉือน โดยจะแบ่งของไหลในกลุ่มนี้ออกเป็นกลุ่มย่อยได้อีก 3 ประเภท คือ ของไหลไดลาแทน (Dilatant fluid) ของไหลซูโดพลาสติก (Pseudoplastic) และของไหลบิงแฮม (Bingham body) โดยรูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดและค่าอัตราความเครียดเฉือนของของไหลในกลุ่มนอนนิวโตเนียน



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดและค่าอัตราความเครียดเฉือนของของไหลในกลุ่มนอนนิวโตเนียน [10]

- ของไหลไดลาแทน (Dilatant fluid)

ของไหลในกลุ่มนี้เป็นของไหลที่มีค่าความหนืดสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอัตราความเครียดเฉือน แสดงดังรูปที่ 2.6 คาดว่ามีสาเหตุจากการที่โมเลกุลจับตัวเข้าด้วยกันหรือโมเลกุลมีการเกี่ยวพันกันหนาแน่นขึ้นเมื่อได้รับแรงกระทำ ตัวอย่าง เช่น ของเหลวข้นของพีวีซี (PVC paste) สารแขวนลอยของไททานเนียมไดออกไซด์ และน้ำแป้ง เป็นต้น

- ของไหลบิงแฮม (Bingham body)

ของไหลในกลุ่มนี้จะเกิดการไหลได้ก็ต่อเมื่อมีค่าความเค้นเฉือนสูงเกินค่าหนึ่งๆ ซึ่งเรียกค่าความเค้นเฉือนนี้ว่า ความเค้นเฉือนคราก (Yield stress; τ_y) และเมื่อของไหลเกิดการไหลแล้ว จะมีพฤติกรรมการไหลในรูปแบบของของไหลแบบนิวโตเนียน ตัวอย่างของไหลที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้ได้แก่ ซอสมะเขือเทศ สี ไขมันสัตว์ โคลน ยาสีฟัน และจาระบี เป็นต้น

- ของไหลซูโดพลาสติก (Pseudoplastic)

พอลิเมอร์ส่วนใหญ่จัดอยู่ในกลุ่มนี้ ลักษณะที่สำคัญของของไหลกลุ่มนี้คือ ค่าความหนืดของของไหลประเภทนี้จะลดลงเมื่ออัตราความเครียดเฉือนสูงขึ้น เนื่องจากขณะที่อัตราความเครียดเฉือนเพิ่มสูงขึ้นจะเกิดการคลายตัวของสายโซ่โมเลกุลที่พันกัน (Molecular disentanglement) มากขึ้นส่งผลให้ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ลดลง

เนื่องจากค่าความหนืดของของไหลประเภทนอนนิวโตเนียน (Non-newtonian fluid) มีการเปลี่ยนแปลงไปตามอัตราความเครียดเฉือน ทำให้ไม่สามารถระบุค่าความหนืดเฉพาะสำหรับของไหลได้ ดังนั้นจำเป็นต้องมีดัชนีบ่งชี้ถึงสมบัติการไหลของของไหลที่สามารถเปรียบเทียบกันได้ จึงมีการเสนอสมการยกกำลัง (Power law equation) สำหรับใช้อธิบายพฤติกรรมการไหลของของไหลประเภทนอนนิวโตเนียนขึ้น แสดงดังสมการที่ 2.3

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (2.3)$$

เมื่อ n = ดัชนีการไหล หรือ Power law index

K = ค่าคงที่การไหล หรือ Consistency constant (ซึ่งตรงกับค่าความหนืดที่อัตราความเครียดเฉือนต่ำมากๆ หรือที่เรียกว่า

Zero shear viscosity)

สมการที่ 2.3 เป็นสมการยกกำลังที่สามารถใช้บอกถึงประเภทของของไหลในกลุ่มนอนนิวโตเนียนได้ โดยจากค่า Power law index หรือค่า n เป็นค่าที่บอกค่าของไหลที่ทำการศึกษามีลักษณะการไหลคล้ายคลึงกับของไหลพวกนิวโตเนียนมากน้อยเช่นไร ถ้าค่า n เท่ากับ 1 ของไหลนั้นประพฤติตัวเป็นของไหลนิวโตเนียน และถ้าค่าไม่เท่ากับ 1 ของไหลดังกล่าวเป็นของไหลประเภทนอนนิวโตเนียน

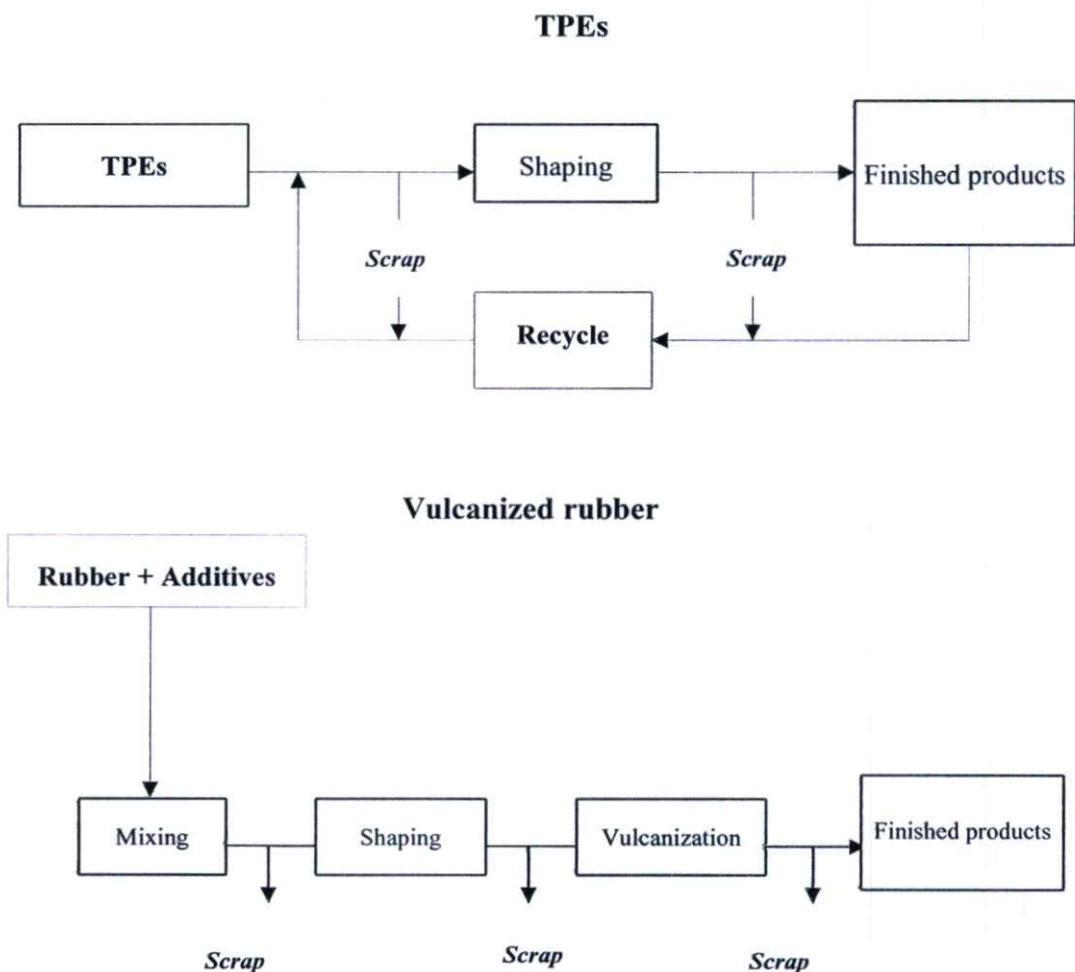
2.3 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers; TPEs) มาจากคำว่า Thermoplastic รวมกับคำว่า Elastomer หมายถึงพอลิเมอร์ที่สามารถนำไปผ่านกระบวนการขึ้นรูป (Processing)

และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้เหมือนเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) ในขณะที่ยางมีสมบัติยืดหยุ่น นิ่มตัวคล้ายยาง (Elastomer) ณ อุณหภูมิที่นำไปใช้งาน [12] TPEs มีปริมาณความต้องการเพิ่มขึ้นเรื่อย โดยเพิ่มเป็นสองเท่าของยางวัลคาไนซ์ [13]

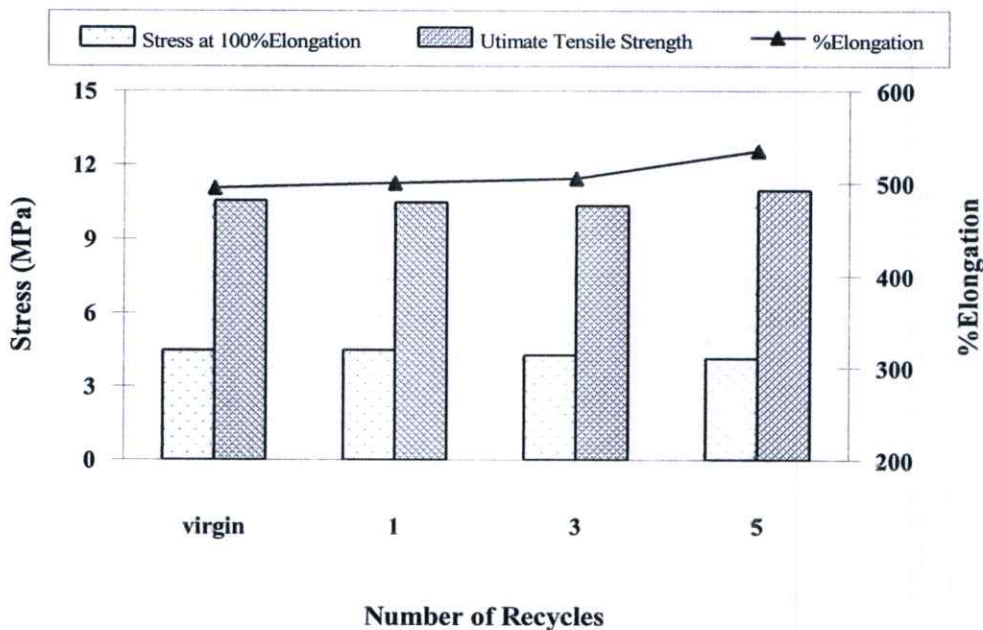
ข้อดีบางประการของ TPEs เปรียบเทียบกับยางวัลคาไนซ์คือ [1]

1. TPEs มีกระบวนการในการขึ้นรูปง่ายใช้ขั้นตอนน้อย ดังในรูปที่ 2.7 แสดงความแตกต่างระหว่างระบบการขึ้นรูปของเทอร์โมพลาสติกซึ่งใช้ขึ้นรูป TPEs ซึ่งมีเพียงขั้นตอนเดียวเปรียบเทียบกับระบบการขึ้นรูปของยางวัลคาไนซ์ซึ่งมีขั้นตอนมากกว่าและเกิดของเสียจากกระบวนการมากกว่าโดยที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้และในแต่ละขั้นตอนที่เพิ่มขึ้นก็ต้องมีการใช้พลังงานส่งผลให้ชิ้นงานสุดท้ายที่ได้มีราคาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.7 แผนภาพเปรียบเทียบกระบวนการผลิต TPEs กับยางวัลคาไนซ์ [1]

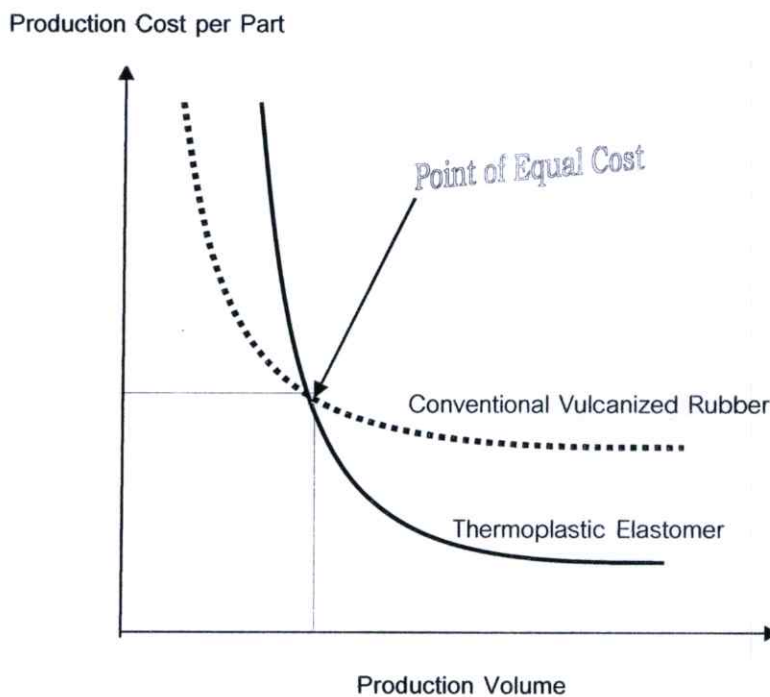
2. TPEs ใช้เวลาต่อรอบในกระบวนการขึ้นรูปสั้นกว่ามากโดย TPEs ใช้เวลาอยู่ในแม่พิมพ์เพียงเพื่อให้วัสดุเย็นพอที่จะคงรูปร่างตามแม่พิมพ์ได้เมื่อออกจากแม่พิมพ์ แต่ยางวัลคาไนซ์เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงในแม่พิมพ์ซึ่งต้องใช้เวลาในการทำให้อัตราในการผลิตช้า
3. TPEs ใช้สารเติมแต่ง (Additives) ในปริมาณน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางวัลคาไนซ์ที่ต้องใช้ในปริมาณมากและหลากหลายซึ่งได้แก่ สารเชื่อมโยง สารเพิ่มความเสถียร สารช่วยในกระบวนการผลิต และสารเติมแต่งเฉพาะชนิดต่างๆ
4. กระบวนการขึ้นรูปของ TPEs ให้ชิ้นงานที่มีขนาดแม่นยำถูกต้องมากกว่าชิ้นงานจากยางวัลคาไนซ์ ทำให้สามารถควบคุมคุณภาพได้ดีกว่า
5. ชิ้นงาน TPEs มีน้ำหนักเบากว่าชิ้นงานจากยางวัลคาไนซ์เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาตรเท่ากัน
6. TPEs สามารถขึ้นรูปโดยใช้กระบวนการเดียวกับเทอร์โมพลาสติกซึ่งบางกระบวนการยางวัลคาไนซ์ไม่สามารถใช้บางกระบวนการขึ้นรูปได้ เช่น กระบวนการเป่าเป็นฟิล์ม (Film blowing) เป็นต้น
7. TPEs สามารถรีไซเคิลได้โดยมีสมบัติของวัสดุเปลี่ยนแปลงไปน้อยมากแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แผนภูมิแสดงสมบัติเชิงกลของ TPEs ที่ผ่านการรีไซเคิล [1]

ข้อเสียบางประการของ TPEs เปรียบเทียบกับยางวัลคาไนซ์คือ

1. TPEs บางชนิดต้องนำไปอบก่อนนำไปขึ้นรูป ซึ่งการอบนี้ไม่จำเป็นสำหรับยางวัลคาไนซ์
2. TPEs มีอุณหภูมิหลอมผลึก (Melting temperature; T_m) ทำให้วัสดุหลอมตัวเมื่อถึงอุณหภูมินี้ ซึ่งยางวัลคาไนซ์ไม่มี ทำใหยางวัลคาไนซ์สามารถใช้งานและทนอุณหภูมิสูงได้ดีกว่า แต่ทั้งคู่ก็เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงได้เช่นกัน
3. TPEs ต้องการปริมาณในการผลิตที่สูงเพื่อให้คุ้มทุนกับค่าเครื่องจักรที่ใช้ในการขึ้นรูปที่มีราคาสูงกว่าเครื่องจักรที่ใช้ในการขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ของต้นทุนการผลิตกับปริมาณการผลิตชิ้นงานรูปแบบเดียวกันของ TPEs และยางวัลคาไนซ์ [1]

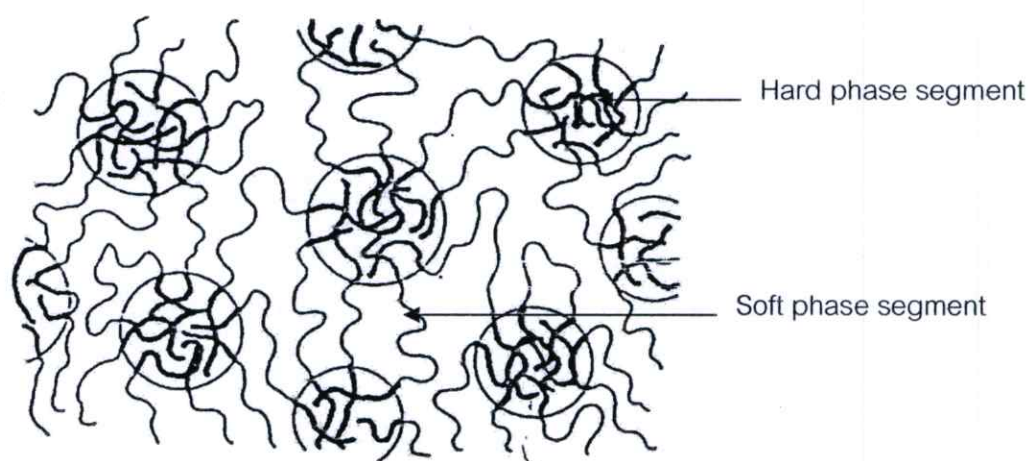
สมบัติของ TPEs ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบระหว่างยางกับเทอร์โมพลาสติกที่ผสมอยู่ด้วยกัน ระบบของ TPEs เป็นระบบที่มีการแยกกันของวัฏภาค วัฏภาคของ TPEs ประกอบด้วย [13]

1. วัฏภาคแข็ง (Hard phase segment) ซึ่งเป็นวัฏภาคส่วนของเทอร์โมพลาสติกที่ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ที่อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิใช้งาน แต่สามารถเปลี่ยนเป็นของไหลได้เมื่อได้รับความร้อนมากกว่า T_m จึงสามารถนำไปเข้าสู่กระบวนการขึ้นรูปแบบเดียวกันกับการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกได้ วัฏภาคแข็งมีความสำคัญในการสร้างบริเวณ

แข็ง (Rigid region) ที่ทำหน้าที่คล้ายกับการเชื่อมโยงทางกายภาพ (Physical crosslink) ภูมิภาคแข็งมักเป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดที่มีความแข็ง เช่น พอลิสไตรีน พอลิพรอพิลีน พอลิคาร์บอเนต เป็นต้น

2. ภูมิภาคอ่อน (Soft phase segment) มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (Amorphous) คล้ายยาง มีอิสระในการเคลื่อนที่ได้มากกว่าภูมิภาคแข็ง และมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) ที่ต่ำ ทำให้ TPEs มีความยืดหยุ่นคล้ายยาง มีความต้านทานต่อการเปลี่ยนรูปร่างต่ำ ภูมิภาคอ่อนมักเป็นอีลาสโตเมอร์ เช่น ยางธรรมชาติ ยางพอลิบิวทาไดอิน พอลิไอโซบิวทิลีน เป็นต้น

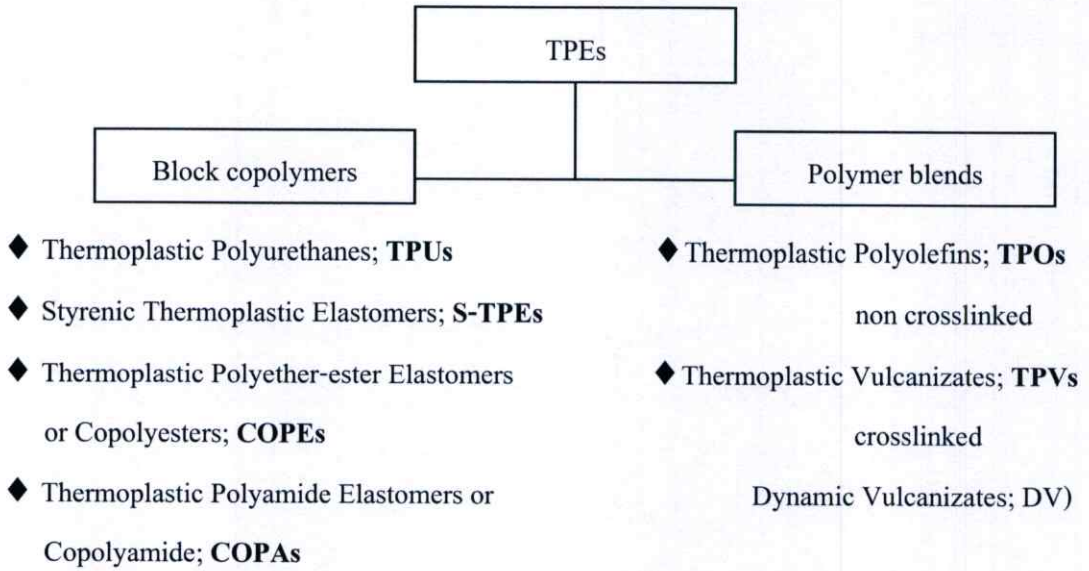
ภูมิภาคแข็ง และภูมิภาคอ่อนของ TPEs แสดงได้ ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ TPEs [15]

2.3.1 ประเภทของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

TPEs สามารถถูกแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ ตามลักษณะของการเตรียม คือ TPEs ที่เตรียมได้จากบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymers) และ TPEs ที่เตรียมจากการผสมพอลิเมอร์ ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป (Polymer blends) ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงชนิดของ TPEs แบ่งตามวิธีการเตรียม [16]

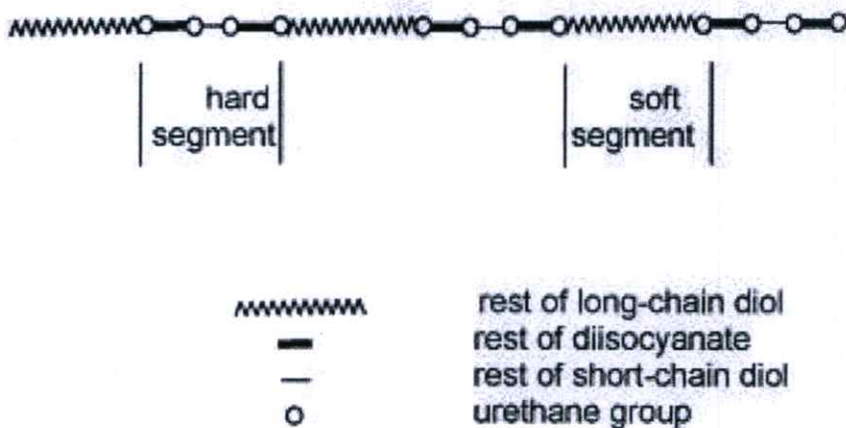


รูปที่ 2.12 ผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจาก TPEs ชนิดต่างๆ [17, 18]

2.3.1.1 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากบล็อกโคพอลิเมอร์

ในปัจจุบันได้มีการเตรียมและใช้ TPEs ชนิดนี้ในเชิงการค้า ซึ่งมีราคาที่สูงกว่าอย่างสูง ดังตัวอย่างต่อไปนี้

1. เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (Thermoplastic polyurethanes; TPU) เตรียมขึ้นมาจากบล็อกโคพอลิเมอร์ประเภท (AB)_n ซึ่งเป็นมัลติบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลเป็นสายโซ่ตรง เนื่องจากในส่วนของ A ทำมาจากพอลิเมอร์ที่โมเลกุลสามารถจัดเรียงตัวกันได้อย่างเป็นระเบียบ ดังนั้นในส่วนของ A จึงทำหน้าที่เป็นส่วนที่แข็ง ในขณะที่ B คือส่วนที่อ่อนและยืดหยุ่น คุณสมบัติการใช้งานของ TPUs อยู่ที่ -51 ถึง 135 °C มีความแข็งประมาณ 70 ถึง 75 Shore A TPEs ชนิดนี้จะทนน้ำมันและตัวทำละลายได้ดี สามารถรับน้ำหนักได้มากกว่ายางชนิดอื่นๆ ที่มีความแข็งเท่ากัน และทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่าพลาสติกชนิดอื่นๆ ที่มีความแข็งเท่ากัน มีความยืดหยุ่น ทนต่อการฉีกขาดและขีดถูสูง ทนต่อการหักงอ และทนต่อแรงดึงแม้อยู่ในอุณหภูมิที่ต่ำ มักใช้ TPUs ในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนเครื่องมือแพทย์ เช่นผลิตเป็นท่อสวนปัสสาวะ ถุงใส่โลหิตและชุดอุปกรณ์ให้น้ำเกลือ นอกจากนี้ยังใช้ TPUs ในชิ้นส่วนรถยนต์ภายในห้องเครื่อง พื้นรองเท้า และปลอกหุ้มสายไฟและสายเคเบิล

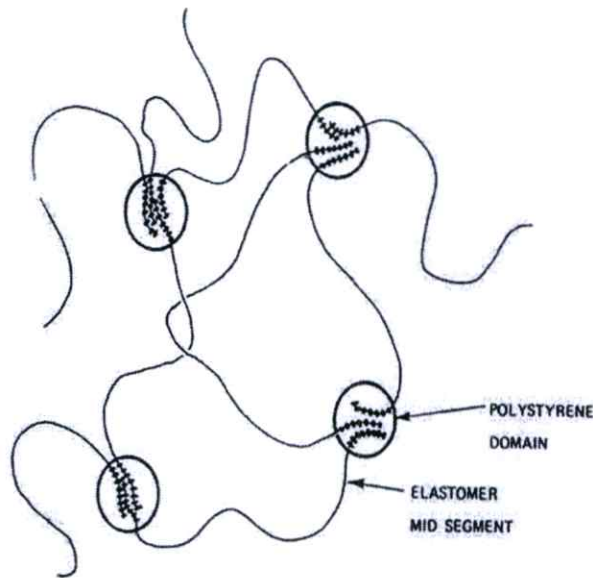


รูปที่ 2.13 ภาพแสดงโครงสร้างของ TPUs [19]

2. ยางเทอร์โมพลาสติกจากสไตรีน (Styrenic thermoplastic elastomers; S-TPEs) เป็นพอลิเมอร์แบบบล็อกที่มีความหนืดขณะหลอมเหลวที่สูง ส่วนที่ทำหน้าที่เป็นอีลาสโตเมอร์ คือ โมเลกุลที่มีพันธะคู่ ส่วนที่แข็ง คือ พอลิสไตรีน TPEs ชนิดนี้บางครั้งจะแสดงพฤติกรรมเป็นพลาสติก และในบางครั้งแสดงพฤติกรรมเป็นยางซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในรูปของยางไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon rubber) TPEs ชนิดนี้สามารถถูกแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

- Styrene-Butadiene-Styrene (SBS)
- Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) และ
- Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene (SEBS)

มีความแข็งประมาณ 30 ถึง 85 Shore A เป็น TPEs ที่ได้รับการนำไปใช้งานมากที่สุด เนื่องจากมีราคาไม่แพงนัก การประยุกต์ใช้งาน S-TPEs ได้แก่ อุปกรณ์การแพทย์ รองเท้า ชิ้นส่วนยานยนต์ สายไฟและสายเคเบิล เป็นต้น

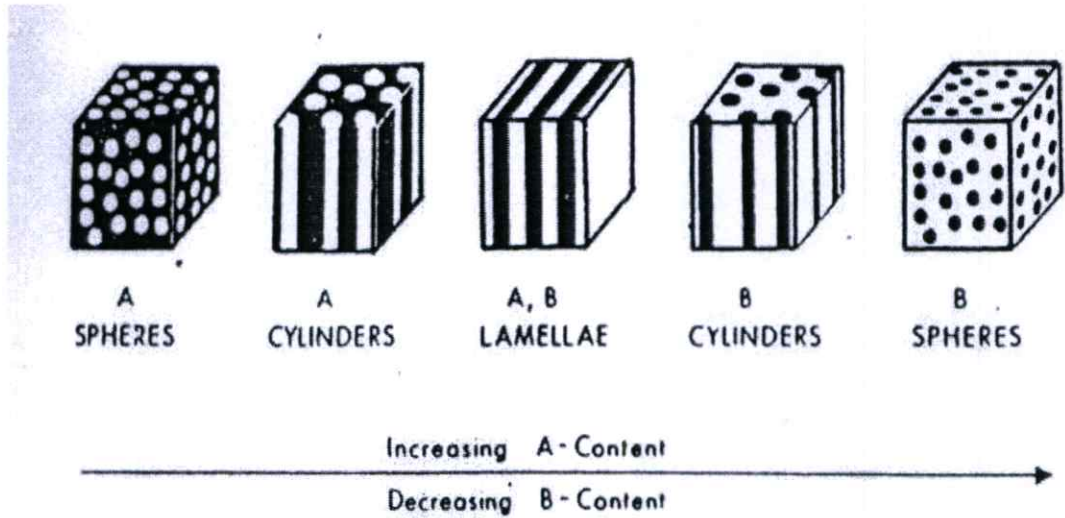


รูปที่ 2.14 ภาพแสดงโครงสร้างของ S-TPEs [12]

จากรูปที่ 2.14 แสดงให้เห็นว่าเกิดการแยกวัฏภาคออกจากกันในส่วนของพอลิสไตรีน และในส่วนของอีลาสโตเมอร์ โดยในส่วนของพอลิสไตรีน (Polystyrene segment) ที่อุณหภูมิห้อง พอลิสไตรีนมีลักษณะเป็นส่วนที่แข็ง และทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงทางฟิสิกส์หรือทางกายภาพ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นมากกว่า T_g ของพอลิเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นส่วนที่แข็ง โมเลกุลจะเคลื่อนที่ผ่านกันได้โดยไม่ถูกยึดติดไว้ และกลับมารวมกันเป็นจุดเชื่อมโยงทางฟิสิกส์อีกครั้งเมื่ออุณหภูมิลดลง

TPEs ที่ถูกเตรียมให้เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ประเภท ABA โดยที่ A เป็นส่วนของพอลิสไตรีนซึ่งทำหน้าที่เป็นส่วนที่แข็ง B เป็นส่วนของอีลาสโตเมอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นส่วนที่อ่อน ถ้าอัตราส่วน A/B มีค่าเพิ่มขึ้น ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจะเปลี่ยนไปจากเดิมที่มีการกระจายตัวอนุภาคทรงกลม A (Sphere A) ในวัฏภาคต่อเนื่อง B (Continuous phase) ไปเป็นแบบแท่ง A (rod A) ที่กระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่อง B และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ A ให้สูงขึ้น จะได้โครงสร้างของ A และ B ซ้อนกันเป็นชั้นๆ ที่เรียกว่า Lamellae และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ A ให้มากพอที่จะเกิดการเปลี่ยน

วัฏภาคกลับ (Phase reversion) นั่นคืออนุภาค B จะกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องของ A ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 สันฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงจากการเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมอร์ A ของ A-B-A block copolymer [8]

3. เทอร์โมพลาสติกพอลิเอเทอร์-เอสเทอร์อีลาสโตเมอร์ หรือ โคพอลิเอสเทอร์ (Thermoplastic polyether-ester elastomers or copolyesters; COPEs) จัดว่าเป็น TPEs เชิงวิศวกรรม หมายถึง ยางเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติการใช้งานสูง COPEs จะยืดหยุ่นน้อยกว่า TPEs ชนิดอื่นๆ แต่มีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นที่ดีมากเมื่อต้องรับแรงเชิงพลวัต (Dynamic loading) นอกจากนี้ยังมีความทนต่อความร้อนและสารเคมี จึงมีการนำ COPEs ไปผลิตเป็นผิวเคลือบของไฟเบอร์-ออปติก (Fiber-optic coatings) และเครื่องกีฬาต่างๆ รวมทั้งการใช้งานในด้านการขนส่งยานยนต์และยานอวกาศอีกด้วย

4. เทอร์โมพลาสติกพอลิเอไมด์อีลาสโตเมอร์ หรือ โคพอลิเอไมด์ (Thermoplastic polyamide elastomers or copolyamide; COPAs) เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ของไนลอน 12 (Nylon 12) และพอลิเอเทอร์ (Polyether) COPAs จัดว่าเป็น TPEs เชิงวิศวกรรมเช่นกัน โดยสามารถทนความร้อนสูงได้ ทนสารเคมีได้ดีมาก และต้านทานต่อการหักพับได้ดี COPAs ได้รับการนำไปใช้ในการแพทย์ เช่น ผลิตท่อสวนปัสสาวะ และใช้ผลิตปลอกหุ้มสายไฟและสายเคเบิล รวมทั้งใช้ผลิตชิ้นส่วนยานยนต์ และเครื่องกีฬาอีกด้วย

2.3.1.2 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสม

TPEs ชนิดนี้สามารถเตรียมขึ้นได้โดยตรงจากการผสมพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิด ซึ่งสามารถแบ่งวิธีการผสมพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่านั้น ออกเป็น 2 แบบ คือ วิธีการผสมแบบปกติ (Simple blends) ซึ่ง TPEs ที่เตรียมโดยวิธีการนี้คือเทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟิน (Thermoplastic polyolefins; TPOs) และแบบที่สองคือ การผสมที่มีการผสมสารวัลคาไนซ์ลงไป เพื่อให้วัฏภาคของยางเกิดการเชื่อมโยงในระหว่างที่ทำการผสม (Dynamic vulcanization; DV) ซึ่ง TPEs กลุ่มนี้มักจะถูกเรียกว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic vulcanizate; TPVs) โดยจะมีความแตกต่างจาก TPOs คือ จะเกิดการเชื่อมโยงในวัฏภาคของยาง ทำให้วัฏภาคของยางเกิดการกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของพลาสติกซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นภายใต้ อุณหภูมิและแรงเฉือนที่เหมาะสม [20]

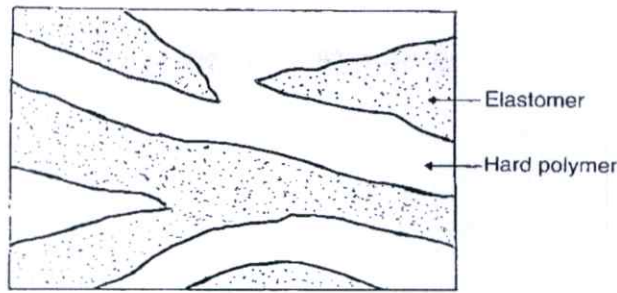
1. การผสมแบบปกติ (Simple blend)

การเตรียม TPEs โดยวิธีการผสมแบบปกติจะเป็นการนำเทอร์โมพลาสติกมาผสมกับยางโดยที่ไม่มีการใส่สารวัลคาไนซ์ การผสมจะทำในสภาวะหลอมและใช้เครื่องมือที่มีแรงเฉือนสูงๆ เพื่อให้เกิดความสม่ำเสมอในการผสม ดังนั้นในการเลือกคู่ผสมจะต้องใช้เทอร์โมพลาสติกที่มีจุดหลอมเหลวไม่สูงจนเกินไปเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเสื่อมสภาพ ตัวอย่างของ TPEs เช่น พอลิพรอพิลีนกับยางอีพิตีเอ็ม (PP/EPDM) พอลิพรอพิลีนกับพอลิไวนิลอะซิเตต (PP/EVA) พอลิไวนิลคลอไรด์กับพอลิยูรีเทน (PVC/PU) เป็นต้น ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาของ TPEs จะเกิดขึ้นได้ 3 แบบ คือ

1.1 วัฏภาคยางเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) และวัฏภาคพลาสติกเป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) นั่นคือจะมียางเป็นวัฏภาคหลักหรือมีปริมาณมากกว่า สมบัติของ TPEs ที่ได้จะมีความเป็นยางสูงขึ้นไป มีความอ่อนตัวสูง และพลาสติกที่กระจายตัวอยู่จะทำหน้าที่คล้ายกับสารตัวเติมในยาง แต่มีสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึงต่ำ เนื่องจากยางไม่เกิดการวัลคาไนซ์จึงไม่ได้รับความนิยมนำมาใช้งาน

1.2 วัฏภาคยางเป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) และวัฏภาคพลาสติกเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (Continuous phase) ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาที่ได้นี้จะกลับกันกับแบบแรก จะแสดงสมบัติความแข็งเหนียว (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) ของพลาสติก และสมบัติความยืดหยุ่นจากยาง

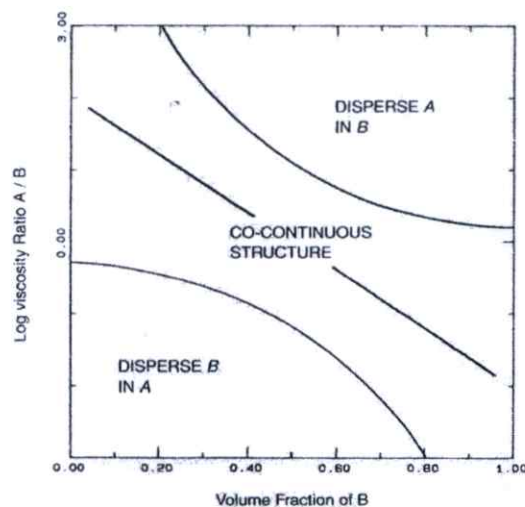
1.3 เกิดโครงสร้างแบบ Co-continuous คือ ทั้งวัฏภาคยางและพลาสติกมีพฤติกรรมเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง ซึ่งจะมีโครงสร้างคล้ายรูปที่ 2.16 จากโครงสร้างที่เกิดขึ้นทำให้ได้ความแข็งแรงจากส่วนของพลาสติกและความยืดหยุ่นจากส่วนของยาง สามารถขึ้นรูปและใช้งาน ได้เหมือนเทอร์โมพลาสติกทั่วไป



รูปที่ 2.16 สันฐานวิทยาแบบ Co-continuous ของ TPEs ที่เตรียม โดยการผสมแบบปกติ [20]

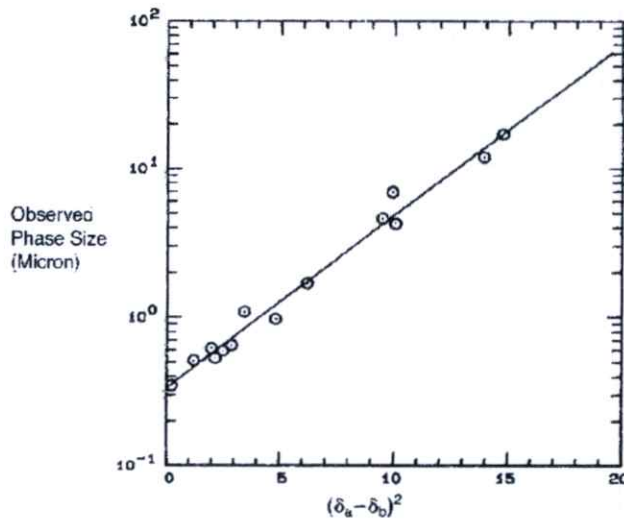
ปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในการเตรียม TPEs โดยวิธีการผสมแบบปกติมีดังนี้

1. ความหนืดของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดที่นำมาผสมกันต้องมีค่าใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิและแรงเฉือนที่ทำการผสม โดยอัตราเฉือนที่ใช้ในการเตรียมอยู่ในช่วง $100-1000 \text{ s}^{-1}$ ซึ่งที่อัตราเฉือนต่ำๆ สามารถใช้เครื่องมือสำหรับแปรรูปร่างทั่วไปได้ เช่น เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) เป็นต้น แต่ถ้าเป็นการเตรียมโดยใช้อัตราเฉือนสูงๆ ต้องใช้เครื่องมือในการผสมพลาสติก เช่น เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ (Twin-screw extruder) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนของความหนืดของทั้งสองวัสดุกับสัดส่วนโดยปริมาตรของการผสมดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการผสมเพื่อให้ได้สันฐานวิทยาแบบ Co-continuous นั้นต้องใช้ความหนืดและอัตราส่วนที่เหมาะสมเท่านั้น



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและสัดส่วนการผสมของพอลิเมอร์ที่มีต่อลักษณะ-
สันฐานวิทยา [20]

2. ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาผสมกัน การพิจารณาเลือกคู่ผสม หรือความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่จะนำมาผสมนั้น พิจารณาจากค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) เนื่องจากค่าดังกล่าวเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิว (Surface tension) ของพอลิเมอร์ โดยถ้าหากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมากจะทำให้มีแรงตึงผิวระหว่างกันสูง ทำให้ผสมเข้ากันได้ยาก และเกิดวิฤภาคกระจายที่มีขนาดใหญ่เพื่อลดพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวิฤภาค ดังนั้นในการเลือกคู่ผสมจึงต้องเลือกคู่ที่มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกันเพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดี จากรูปที่ 2.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและความแตกต่างของค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตามความแตกต่างของความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้น

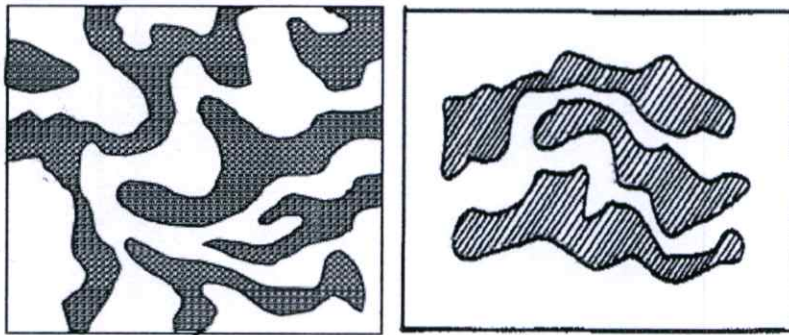


รูปที่ 2.18 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของวิฤภาคกระจาย (Disperse phase) กับค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) [20]

ตัวอย่างของ TPEs ซึ่งเตรียมโดยวิธีการผสมแบบปกติ คือ

เทอร์โมพลาสติกพอลิโอเลฟิน (Thermoplastic polyolefins; TPOs) เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกที่ได้มาจากพอลิโอเลฟิน เช่นพอลิพรอพิลีน (Polypropylene; PP) และพอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) กับวัสดุที่มีสมบัติยืดหยุ่น เช่นยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ โดยทำการผสมในเครื่องผสมที่มีแรงเฉือนสูงๆ ทำให้สัณฐานวิทยาที่ได้เป็นระบบสองวิฤภาค คือมีวิฤภาคที่เป็นของพอลิโอเลฟินและวิฤภาคของยาง โดยทั่วไปวิฤภาคของพลาสติกจะเป็นวิฤภาคต่อเนื่อง สัณฐานวิทยาส่วนใหญ่เป็นแบบวิฤภาคต่อเนื่อง (Co-continuous) ดังแสดงในรูปที่ 2.19 โดยที่วิฤภาคของยางไม่เกิดการเชื่อมโยง พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความแข็งแรงจากวิฤภาคของพลาสติก

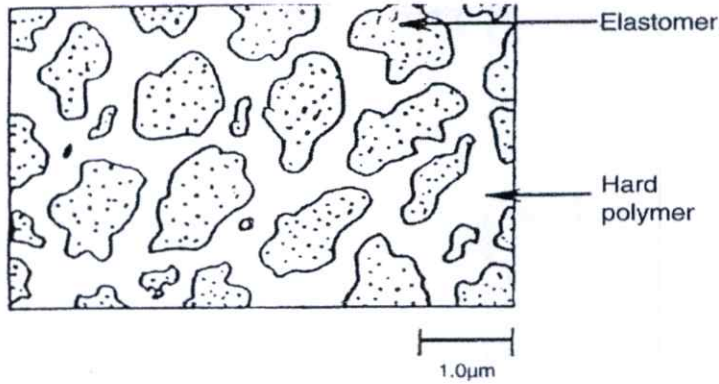
และมีความยืดหยุ่นจากวิภาคของยาง เนื่องจากทั้งสองวิภาคไม่ได้เกิดการเชื่อมโยงกัน จึงสามารถเกิดการไหลได้อย่างพลาสติก TPOs มีสมบัติตั้งแต่ค่อนข้างอ่อนนุ่ม ยืดหยุ่นคล้ายยาง ไปจนถึงค่อนข้างแข็งเหมือนพลาสติกทั่วๆ ไป ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของยางและพลาสติกที่ใช้ในการผสม ค่าความแข็งประมาณ 55 ถึง 96 Shore A และ 14 ถึง 65 Shore D มีความต้านทานต่อกรด เบส และน้ำเกลือได้ดี แต่จะต้านทานต่อสารละลายอินทรีย์ที่มีขั้วเพียงปานกลาง TPOs เหมาะจะใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการสมบัติสูงมากนัก เช่น ปลูกหุ้มสายไฟและสายเคเบิล หรือชิ้นส่วนบางชิ้นในรถยนต์ เช่น ขางกันโคลน นอกจากนี้ยังใช้ผลิตบรรจุภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่น ท่อต่างๆ ที่ใช้ทางการแพทย์ และถุงใส่โลหิต



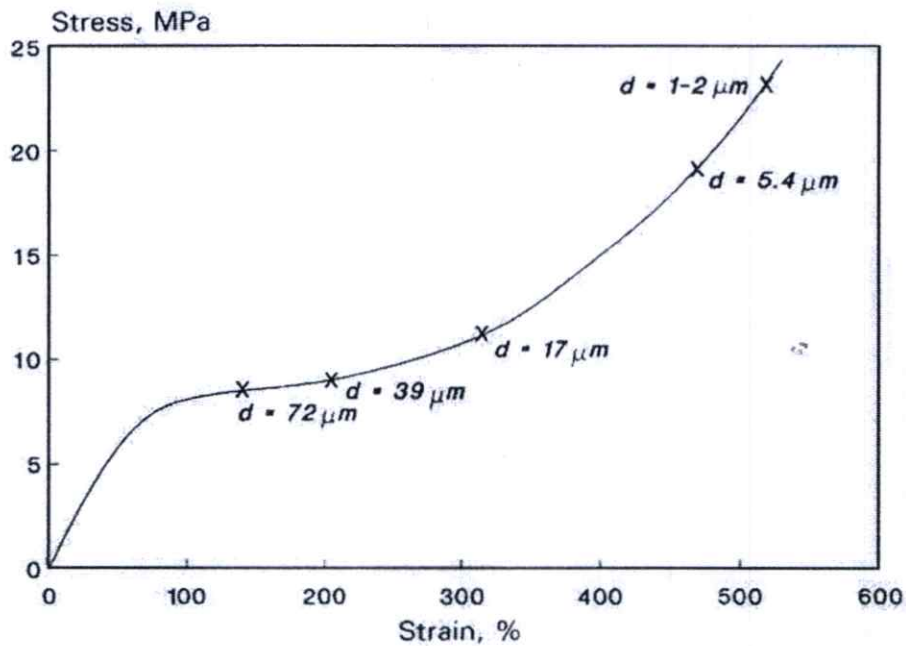
รูปที่ 2.19 สัมฐานวิทยาของ TPOs [21]

2. การผสมแบบไดนามิกส์หรือการผสมเชิงพลวัต (Dynamic blend or dynamic vulcanization; DV)

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (Thermoplastic vulcanizates; TPVs) เป็นกระบวนการผสมที่มีการใส่สารวัลคาไนซ์หรือสารเชื่อมโยงลงไปในระบบผสมทำให้วิภาคของยางเกิดการเชื่อมโยงขึ้นในระหว่างการผสมที่มีอุณหภูมิสูงเพื่อหลอมพลาสติกและใช้แรงเฉือนสูงเพื่อให้เกิดการกระจายตัว เรียกว่าเป็นการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์หรือการเชื่อมโยงเชิงพลวัต (Dynamic Vulcanization; DV) ทำให้วิภาคของยางเกิดการกระจายตัวในวิภาคของพลาสติกซึ่งเป็นวิภาคต่อเนื่อง โดยอนุภาคของยางจะมีขนาดเล็กลงในระหว่างกระบวนการผสม ซึ่งจะช่วยให้ปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของ TPVs ที่ได้ เช่น ความสามารถในการคืนตัว สมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการล้า ความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลาย การใช้งานที่อุณหภูมิสูงและความแข็งแรงในสภาวะหลอม



รูปที่ 2.20 สัณฐานวิทยาของ TPVs [20]



รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (Stress-strain curve) กับขนาดของอนุภาคยางใน TPVs [20]

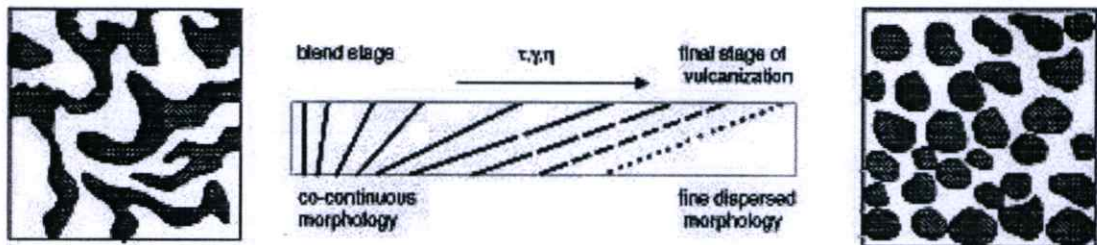
จากรูปที่ 2.21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (Stress-strain curve) กับขนาดอนุภาคยางตั้งแต่อนุภาคใหญ่ (72 ไมครอน) จนถึงอนุภาคเล็ก (1-2 ไมครอน) ของ TPVs พบว่า เมื่ออนุภาคของยางมีขนาดเล็กลง จะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ TPVs ให้ดีขึ้นได้ ทั้งสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืด

ในการเตรียม TPVs นั้นสามารถเตรียมได้ทั้งแบบแบช (Batch) หรือแบบเป็นครั้งๆ และแบบต่อเนื่อง (Continuous) โดยเป็นการนำยางและพลาสติกมาผสมกันที่อุณหภูมิสูงพอที่จะทำให้พลาสติกเกิดการหลอม และเครื่องผสมมีแรงเฉือนสูงพอเพื่อให้เกิดการกระจายตัวของยางและสารเคมีที่เติมลงไป ซึ่งในระหว่างการผสมต้องมีการเติมสารวัลคาไนซิ่งไปด้วย เพื่อให้เกิดการ

เชื่อมโยงวิฤภาคของยางในระหว่างกระบวนการผสม ส่งผลให้วิฤภาคของยางมีความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดความแตกต่างของความหนืดระหว่างวิฤภาคยางกับวิฤภาคพลาสติก จึงเกิดการเชื่อมวิฤภาคของยางให้มีขนาดอนุภาคเล็กลงเกิดการกระจายตัวในวิฤภาคของพลาสติก ในการผสมนั้นต้องให้แรงเฉือนจนกว่ากระบวนการวัลคาไนซ์เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยพิจารณาจากจุดที่ค่าทอร์คหรือค่าพลังงานในการผสมเริ่มคงที่ จากนั้นจึงนำ TPVs มาพักให้เย็นก่อนทำการตัดเป็นเม็ดเล็กๆ เพื่อเข้าสู่กระบวนการแปรรูปในขั้นต่อไป ซึ่งโดยส่วนใหญ่ใช้กระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding)

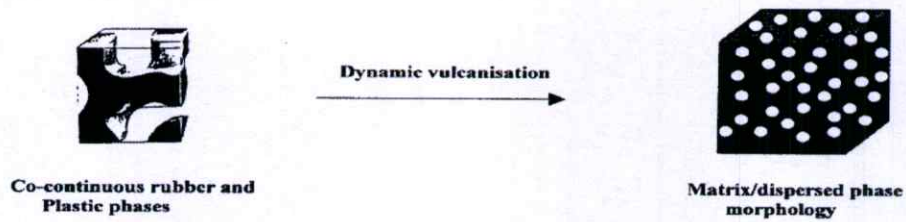
ข้อได้เปรียบของการเตรียม TPEs แบบไดนามิกส์ (Dynamic blend) เมื่อเทียบกับการผสมแบบปกติ (Simple blend) เช่น

1. ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากวิฤภาคของยางมีความแข็งแรงมากขึ้นจากกระบวนการวัลคาไนซ์ที่เกิดในระหว่างกระบวนการผสม
2. TPVs มีความทนทานต่อตัวทำละลายและน้ำมันเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในวิฤภาคของยางทำให้ยางเกิดการบวมพองได้ยากขึ้น
3. มีค่าการผิครูปอย่างถาวร (Permanent set) ต่ำ
4. สามารถเพิ่มปริมาณของยางในการเตรียม TPVs ได้มากกว่าการผสมแบบปกติ และยังคงให้สมบัติเชิงกลที่สูงกว่าด้วยเช่นกัน

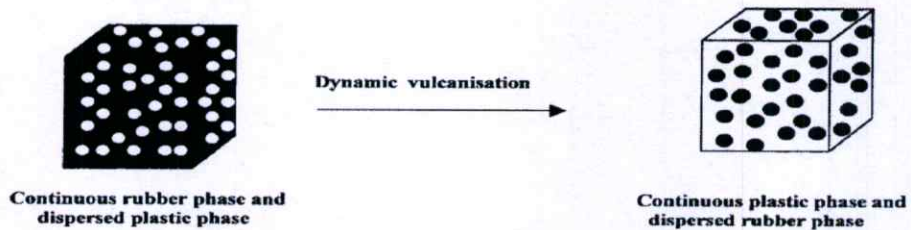


รูปที่ 2.22 สันฐานวิทยาของ TPOs ผ่านการเชื่อมโยงเชิงพลวัตเป็น TPVs [22]

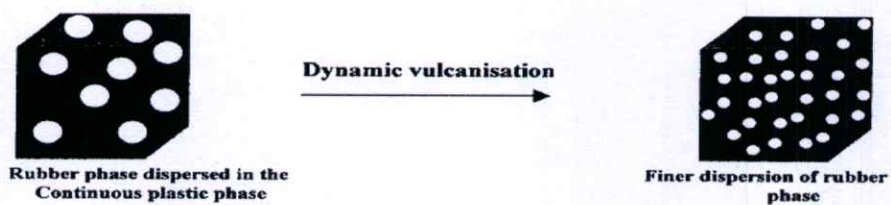
Co-continuous morphology could be transferred in to Matrix /dispersed phase morphology



Possibility of phase inversion

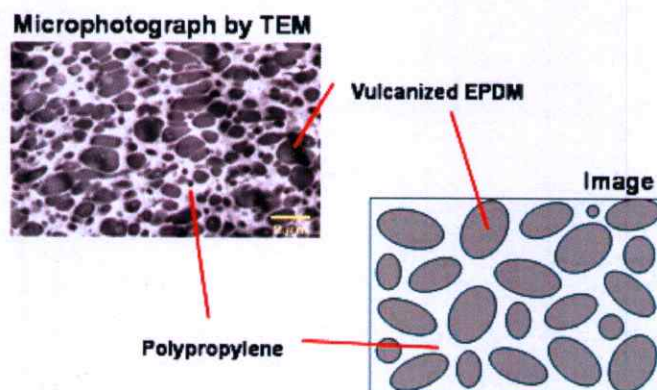


Finer dispersion of dispersed rubber domains



รูปที่ 2.23 การเชื่อมโยงเชิงพลวัตช่วยเพิ่มความสม่ำเสมอของสัณฐานวิทยาของ TPVs ให้ดีขึ้น [23]

TPVs ในเชิงการค้าส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PP กับ EPDM โดยมีการจดลิขสิทธิ์ทางการค้าในชื่อ Santoprene[®] thermoplastic elastomer และชื่ออื่นอีกหลากหลาย



รูปที่ 2.24 สัณฐานวิทยาของ TPVs ที่ผลิตเชิงการค้าในนาม Milastomer[™] [24]

2.4 ยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก

ยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic natural rubber; TPNR) [14] จัดเป็น TPEs ชนิดหนึ่งอยู่ในประเภทของ TPVs มีจุดเริ่มต้นมาจากการพยายามค้นคว้าหาวัสดุใหม่ที่มีสมบัติอยู่ระหว่างยางและพลาสติกคือสามารถขึ้นรูปหรือทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้โดยใช้กระบวนการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกต่างๆ ไป แต่มีสมบัติพิเศษคือมีสมบัติยืดหยุ่น และสามารถโค้งงอ (Flexibility) มีการกระดอน (Resilience) ดีซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวของยางซึ่งจะเน้นเตรียมจากยางธรรมชาติ TPNR มีสมบัติที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติเด่นกว่าวัสดุอื่น ดังนี้

- มีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำกว่าวัสดุชนิดอื่นๆ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิยูรีเทน และพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ
- TPNR บางชนิดมีสมบัติที่อุณหภูมิสูงกว่าพอลิไวนิลคลอไรด์ เอทิลีน ไวนิลอะซิเตต พอลิเอทิลีน และ พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ
- มีความทนทานต่อแรงกระแทกดีกว่าพลาสติกทั่วไป เช่น พอลิพรอพิลีน
- มีความหนาแน่นต่ำกว่าพลาสติกอื่นๆ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ และพอลิยูรีเทน นอกจากนี้ยังมีราคาถูกกว่าพอลิยูรีเทน
- มีต้นทุนการผลิตต่ำกว่ายางวัลคาไนซ์
- สามารถทนต่อน้ำ และสารเคมีได้ดี

จากสมบัติข้างต้นจึงมีการนำ TPNR ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ ดังนี้

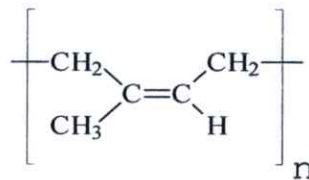
- ใช้ทดแทนยางวัลคาไนซ์ในผลิตภัณฑ์ที่ไม่จำเป็นต้องมีความยืดหยุ่นสูง และความแข็งแรงมาก
- ใช้แทนพลาสติกที่มีความยืดหยุ่น เช่น เอทิลีน ไวนิลอะซิเตต พอลิยูรีเทน และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ เป็นต้น
- ใช้ในอุตสาหกรรมด้านใหม่ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมรถยนต์
- ใช้แทนอุปกรณ์ยางที่มีสมบัติเชิงกลดี เช่น แผ่นไดอะเฟรม ข้อต่ออุปกรณ์กันกระแทก
- ใช้เป็นอุปกรณ์ทางไฟฟ้า เช่น ฉนวนหุ้มสายเคเบิลหรือสายไฟ
- ใช้เป็นอุปกรณ์รถยนต์ เช่น ข้อต่อ วัสดุหุ้มสายเบรก ที่ปิดถุงลมอัดโนมัตติ
- ใช้เป็นวัสดุในการผลิตท่อที่ใช้ในอุตสาหกรรม

2.4.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก

ยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) เตรียมได้จากยางธรรมชาติ (NR) ผสมกับพอลิโอเลฟิน เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิพรอพิลีน (PP) เป็นต้น

2.4.1.1 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติ (Natural Rubber; NR) [15] มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบซิส 1,4 พอลิไอโซพรีน (cis-1,4 polyisoprene) ได้จากธรรมชาติ เช่น จากต้นยางพาราหรือฮีเวียบราซิลลิซิส (*Hevea Brasiliensis*) ในน้ำยางธรรมชาติ (NR Latex) มีพอลิไอโซพรีนประมาณ 35% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังประกอบด้วยสารประกอบเคมีที่ไม่ใช่ยางเช่น โปรตีน ไขมันและเกลือ อนินทรีย์ชนิดอื่นๆ 5% และน้ำ 60% โดยน้ำหนัก ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวมีน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของไอโซพรีน (C_5H_8) ที่ซ้ำๆ กันมาเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 50,000 ถึง 3,000,000 กรัม/โมล ดังแสดงในรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ [15]

ในสายโซ่พอลิเมอร์ของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ทำให้ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่น และมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ต่ำทำให้มีสมบัติในการกระดอนสูง และการตีบด่างทำให้ยางคงรูปสามารถทำได้ง่ายโดยใช้กำมะถัน (Sulfur; S_8) ยางธรรมชาติมีสมบัติเหนียวขนาดผลึกได้เมื่อได้รับแรงดึง (Strain induced crystallization) เนื่องจากมีพันธะคู่ในโมเลกุล และมีการจัดเรียงตัวแบบซิส (Cis-conformation) เมื่อได้รับแรงดึงโมเลกุลของยางธรรมชาติเข้ามาใกล้ชิดกัน และใกล้กันมากขึ้นทำให้เกิดการตกผลึก

ยางธรรมชาติมีสมบัติเด่นคือ สมบัติการยืดหด (Elastic) ยืดหยุ่น (Flexible) เหนียว (Tough) แข็งแรง มีการซึมผ่านของน้ำและอากาศต่ำ สามารถรับแรงกดอัดได้มาก สามารถเปลี่ยนรูปร่างได้อย่างมากเมื่อได้รับแรง และกลับคืนสู่สภาพเดิมได้อย่างรวดเร็วเมื่อปล่อยแรง สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางและหลากหลาย อย่างไรก็ตามการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติต้องนำยางมาเชื่อมโยงหรือปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Crosslinking หรือ Vulcanization) หรือเรียกว่า การทำให้ยางสุก (Curing) ซึ่งเป็นกระบวนการทางเคมีที่เปลี่ยนโครงสร้างของยางจากสายโซ่ตรง (Linear chains) มาเป็นโครงสร้างร่างแหสามมิติ (3-Dimensional network) ทำให้ยางมีสมบัติดีขึ้น กล่าวคือเปลี่ยนจากวัสดุที่นิ่ม ยืดหยุ่นต่ำ ไม่แข็งแรง เหนียวติด (Sticky) และไม่มีเสถียรภาพของรูปร่าง (Dimensional instability) ไหลได้เมื่อกึ่งไว้นาน กลายเป็นวัสดุที่แข็ง ยืดหยุ่นสูง มี

เสถียรภาพของรูปร่าง และทนอุณหภูมิสูง นอกจากการเชื่อมโยงที่อุณหภูมิสูงแล้วการผสมยางเป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อกระบวนการผลิต และสมบัติของผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากการในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางจำเป็นต้องมีการออกสูตรยาง (Rubber formulation) ซึ่งเป็นการกำหนดชนิด และปริมาณของสารเติมแต่ง (Additives) ต่างๆ ที่ผสมในสูตรยาง เช่น สารเชื่อมโยง (Vulcanizing agents) สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Accelerators) สารกระตุ้นปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Activators) สารตัวเติม (Fillers) สารหล่อลื่น (Lubricants) เป็นต้น ซึ่งวิธีการผสม และออกสูตรยางจะมีผลโดยตรงต่อสมบัติของยางที่ได้

2.4.1.2 สารเติมแต่ง

สารเติมแต่ง (Additives) [25-28] หมายถึงสารเคมีต่างๆ ที่ผสมลงไปนยางเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติตามต้องการ ยางที่ผสมสารเคมีแล้วไม่สามารถนำไปใช้งานได้เว้นแต่สารเคมีเหล่านั้นทำปฏิกิริยากับยางก่อน การให้สารเคมีทำปฏิกิริยากับยางสามารถเร่งได้โดยการให้ความร้อน ยางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากับสารเคมีเรียกว่า ยางดิบหรือยางไม่คงรูป (Green rubbers หรือ Uncured rubbers) ส่วนยางที่เข้าทำปฏิกิริยาเคมีแล้วเรียกว่า ยางคงรูปหรือยางเชื่อม โยง (Vulcanized rubbers หรือ Cured rubbers) สารเคมีต่างๆ ที่ใช้ผสมลงไปนยางเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติตามต้องการอาจจำแนกเป็นประเภทต่างๆ ได้ดังนี้

1. สารทำให้ยางคงรูป หรือสารเชื่อมโยง (Vulcanizing agents) เช่น กำมะถัน สารประเภทที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบ และสารประเภทเปอร์ออกไซด์
2. สารเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Accelerators) คือ สารเคมีที่ใส่ในยางเพื่อเร่งการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น
3. สารกระตุ้นปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Activators) เช่น กรดสเตียริก และซิงค์ออกไซด์
4. สารตัวเติม (Fillers) ได้แก่ เคลย์ ซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต และเขม่าดำ เป็นต้น
5. พลาสติไซเซอร์ (Plasticizers) คือ อาจเป็นสารที่ทำให้ยางนิ่มโดยทางเคมี หรือสารทำให้ยางนิ่มโดยกายภาพ
6. สารป้องกันยางเสื่อมสภาพ (Protective agents) เช่น สารต้านทานปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Antioxidants) และสารต้านทานปฏิกิริยาโอโซน (Antiozonants)
7. สารพิเศษอื่นๆ (Miscellaneous ingredients) ได้แก่ สารที่ทำให้เกิดสี (Colorants) สารทำให้เกิดฟอง (Blowing agents) และสารหน่วง (Retarders) เป็นต้น

1. สารทำให้ยางคงรูปหรือสารเชื่อมโยง

วัลคาไนเซชันหรือการเชื่อมโยงเป็นสิ่งจำเป็นที่สุดอย่างหนึ่งของกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ขึ้นรูปต่างๆ ของยางไม่สามารถใช้ประโยชน์ได้ ถ้ายางไม่ผ่านการทำให้ยางสุกหรือวัลคาไนเซชัน เพราะยางไม่แข็งตัว ไม่คงรูป ไหลได้ เสื่อมสภาพ เหนียวติด (Sticky) ไม่สามารถรับแรงหรือทำให้เปลี่ยนรูปร่างได้ง่าย

สารทำให้ยางคงรูปหรือสารเชื่อมโยง (Vulcanizing agents หรือ Crosslinking agent) ที่นิยมใช้ได้แก่ กำมะถัน สารประเภทที่มีกำมะถันเป็นส่วนประกอบ และสารประกอบเปอร์ออกไซด์ เช่น ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumylperoxide; DCP) เป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Crosslink) ระหว่างโมเลกุลของยาง เพื่อปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางให้ดีขึ้น ปฏิกริยานี้เรียกว่าการทำให้ยางสุก หรือวัลคาไนเซชัน (Cure หรือ Vulcanization)

สารเชื่อมโยงที่สำคัญสำหรับยาง ได้แก่ กำมะถัน (Sulfur) เปอร์ออกไซด์ (Peroxides) ส่วนสารประกอบออกไซด์ของโลหะบางชนิด นิยมใช้สารเร่งปฏิกริยาการเชื่อมโยงและสารกระตุ้นปฏิกริยาการเชื่อมโยงผสมเข้ากับยาง แล้วให้อุณหภูมิสูงภายหลังการขึ้นรูปเป็นรูปร่างผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ อุณหภูมิสูงจะทำให้สารเชื่อมโยงต่างๆ เกิดปฏิกริยาวัลคาไนเซชันเชื่อมโยง โครงสร้างโมเลกุลยางแล้วเปลี่ยนโครงสร้างเส้นตรงเป็น โครงสร้างร่างแหสามมิติ มีเสถียรภาพของรูปร่าง และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น การเชื่อมโยงทำให้ยางมีสมบัติเปลี่ยนไปกล่าวคือ

- มีค่าความแข็งแรง (Strength) เพิ่มขึ้น
- มีมอดุลัส (Modulus) เพิ่มขึ้น
- มีความยืดหยุ่น (Elasticity) ดีขึ้น
- มีฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) ลดลง
- มีการเปลี่ยนรูปถาวร (Permanent set; compression set) ลดลง หรือมีเสถียรภาพของรูปร่างเพิ่มขึ้น
- เหนียวติด (Sticky) น้อยลง
- เปลี่ยนเป็นเทอร์โมเซต ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ทนต่ออุณหภูมิ แสง และการใช้งานนานขึ้น

1.1 การเชื่อมโยงด้วยกำมะถัน

กำมะถันเป็นสารทำให้ยางคงรูปหรือสารเชื่อมโยงที่นิยมใช้มากที่สุด ประมาณ 90% และนิยมใช้กับยางที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated rubbers) ได้แก่ ยางธรรมชาติ ยางสไตรีนบิวทาไดอิน (Styrene-butadiene rubber; SBR) ยางบิวทาไดอิน (Butadiene rubber; BR) และยางไนไตรล์ (Acrylonitrile butadiene rubber; NBR) เป็นต้น เมื่อเติมกำมะถันเข้าไปในยางแล้วให้ความร้อน กำมะถันทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลของยางเรียกว่า เกิดการเชื่อมโยง ทำให้ยางคงรูป

โดยทั่วไปปริมาณของกำมะถันที่เติมในผลิตภัณฑ์ยางจะอยู่ในช่วง 0.5-3.0 phr (ส่วนในยาง 100 ส่วน) ปริมาณที่ใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกริยา รวมถึงสมบัติของยางคงรูปที่ต้องการ การเติมกำมะถันลงในยางควรเติมหลังจากเติมสารเคมีทั้งหมดแล้ว เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเชื่อมโยงก่อนกำหนด แต่ยางบางชนิด เช่น NBR ซึ่งกำมะถันมีความสามารถในการกระจายในยางได้ไม่ดีจำเป็นต้องใส่กำมะถันเข้าไปตั้งแต่เริ่มต้นเพื่อช่วยให้เวลาในการกระจายเพิ่มขึ้น การผสมกำมะถันเข้าไปในยางในปริมาณที่มาก เมื่อตั้งทิ้งไว้กำมะถันที่เป็นส่วนเกินจะแพร่

ออกมาที่ผิวยางเรียกว่า เกิดการบลูม (Blooming) การแก้ปัญหาของการที่กำมะถันเกิดการเคลื่อนที่ มาอยู่ที่ผิวยางสามารถทำได้โดยผสมกำมะถันเข้าไปในยางที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเท่าที่ทำได้ หรืออาจใช้ กำมะถันชนิดไม่ละลาย (Insoluble sulfur) แทนกำมะถันธรรมดาซึ่งเป็นชนิดละลาย (Soluble sulfur) แต่กำมะถันชนิดไม่ละลาย ไม่คงตัว จึงมีการเปลี่ยนรูปเป็นกำมะถันชนิดละลายอย่างช้าๆ ที่ อุณหภูมิห้อง และถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะเปลี่ยนเป็นกำมะถันชนิดละลายภายใน 10-20 นาที ดังนั้นใน กระบวนการแปรรูปยาง ต้องให้อุณหภูมิต่ำเพื่อป้องกันไม่ให้กำมะถันชนิดไม่ละลายเปลี่ยนรูป ใน การนำไปใช้งาน อาจใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายปนกับกำมะถันชนิดละลายได้ เช่น ใช้กำมะถันชนิด ไม่ละลายประมาณ 70% ของปริมาณทั้งหมด ทำให้ลดการตกผลึกของกำมะถันที่ผิวยางได้

ข้อดีของการใช้กำมะถัน คือ กำมะถันมีราคาค่อนข้างถูก ทำให้ต้นทุนต่ำและกระจายตัวใน ยางได้ดี

ข้อเสียของการใช้กำมะถัน คือ มีแนวโน้มทำให้เกิดการเคลื่อนที่มาอยู่ที่ผิวยาง (Blooming) มีการติดสีของซัลไฟด์ เมื่อนำยางที่ผสมกำมะถัน ไปอบ มีความต้านทานต่อความร้อนไม่ดี มี ข้อจำกัดในการใช้ คือ ใช้ได้กับยางที่ไม่อิ่มตัว

1.2 การเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์

การเชื่อมโยงยางด้วยสารประกอบเปอร์ออกไซด์ (Peroxide vulcanization) เริ่มมีใช้ ตั้งแต่ต้น ค.ศ.1950 วิธีการเชื่อมโยงนี้มีข้อเด่นเหนือกว่าการเชื่อมโยงด้วยกำมะถันคือ

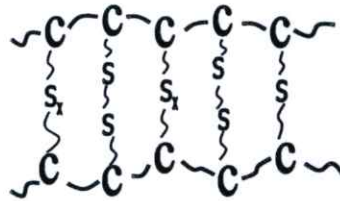
- สามารถใช้ได้ทั้งยางที่อิ่มตัว (Saturated rubbers) และยางที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated rubbers) นิยมใช้โดยเฉพาะกับยางอิ่มตัวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่วงไวต่อปฏิกิริยา เชื่อมโยงเช่น ยางเอทิลีนพรอพิลีนไดอีน (Ethylene-propylene diene rubber; EPDM) และยางซิลิโคน (Silicone rubber; Q)
- ยางที่เชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์มีเสถียรภาพมากกว่า มีสมบัติการทนต่อการ เสื่อมสภาพ เนื่องจากความร้อน (Heat aging properties) ดีกว่า
- ยางที่เชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์มีการเปลี่ยนรูปถาวร (Permanent set) น้อยกว่า
- สามารถใช้เชื่อมโยงผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องการสีธรรมชาติ ยางใส หรือสีขาว ไม่เป็น สีเหลืองเนื่องจากกำมะถัน และสีที่ได้มีความเสถียร ผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนสีเนื่องจาก รังสีอัลตราไวโอเลตน้อยกว่า
- สามารถใช้เปอร์ออกไซด์ในการเชื่อมโยงร่วม (Co-vulcanization) ระหว่างยางกับ พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ได้ง่าย

เนื่องจากพันธะที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์เป็นพันธะระหว่างอะตอมของ คาร์บอน (C-C bonds) ซึ่งมีพลังงานพันธะสูง มีความเสถียรต่อความร้อน และแรงกระทำมากกว่า

เมื่อเทียบกับพันธะที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยกำมะถัน ทำให้ยางที่เชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรมากกว่า แสดงดังรูปที่ 2.26



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.26 พันธะที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์และกำมะถัน [26]

- (ก) พันธะที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอน
- (ข) พันธะที่เกิดจากการเชื่อมโยงด้วยกำมะถันเกิดเป็น โมโนซัลฟิดิก ไดซัลฟิดิก และพอลิซัลฟิดิก

อย่างไรก็ดีการเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์มีข้อจำกัดบางประการคือ

- ในการเชื่อมโยงยางด้วยเปอร์ออกไซด์เกิดกลิ่นเหม็นที่ไม่พึงปรารถนาของสารที่ปลดปล่อยออกมาเช่น อะซิโตนฟีโนน (Acetophenone) ในระหว่างการเชื่อมโยง และในผลิตภัณฑ์ยาง
- เปอร์ออกไซด์เป็นสารเคมีอันตราย ต้องเพิ่มความระมัดระวังในการใช้และการเก็บรักษา
- สารประกอบเปอร์ออกไซด์ว่องไวต่อปฏิกิริยากับสารเคมีแต่งชนิดอื่นในยางมากกว่ากำมะถัน ดังนั้นจึงมีข้อจำกัดและต้องมีความรอบคอบในการเลือกใช้สารเคมียาง เช่น การเลือกใช้สารหล่อลื่นหรือน้ำมัน (Oils) สารต้านทานปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Antioxidants) เป็นต้น
- ไม่ควรเลือกใช้เทคนิคการให้ความร้อนที่มีบรรยากาศของออกซิเจนในการเชื่อมโยงยาง เช่น เทคนิคการให้ความร้อนเชื่อมโยงโดยใช้อากาศร้อน (Hot air cure) เนื่องจากอนุมูลอิสระที่เคลื่อนย้ายจากเปอร์ออกไซด์ไปยังสายโซ่พอลิเมอร์ในปฏิกิริยาเชื่อมโยง

อาจถูกออกซิไดซ์เนื่องจากออกซิเจนในอากาศทำให้เกิดหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide) และไม่เกิดการเชื่อมโยง กล่าวคืออาจเกิดการเสื่อมสภาพ (Degradation) สลายตัวเนื่องจากความร้อนนั่นเอง

- ยางบิวทิล (Butyl rubber; IIR) เกิดปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ เมื่อเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากเกิดเป็นอนุมูลของคาร์บอนตติยภูมิ (Tertiary carbon radicals) ที่เสถียร เกิดการขาดของสายโซ่ที่ตำแหน่งเบต้า (β -scission reaction) นำไปสู่การเสื่อมสภาพของสายโซ่พอลิเมอร์ จึงมีข้อยกเว้นไม่สามารถใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ในการเชื่อมโยงยางบิวทิล

มีสารประกอบเปอร์ออกไซด์หลายชนิดที่สามารถใช้ได้ในการเชื่อมโยงยาง เช่น ไดอะซิลเปอร์ออกไซด์ (Diacyl peroxides) และเปอร์ออกไซด์เอสเทอร์ (Peroxy esters) อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติสารเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยางได้แก่

- ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide; DCP)
- ไดบิวทิลเปอร์ออกไซด์ (Di-*t*-butyl peroxide; DBP)
- ไดเมทิลไดบิวทิลเปอร์ออกไซด์เฮกเซน (2,5-dimethyl-2,5-di(*t*-butyl-peroxy) hexane)

สารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้มากที่สุดคือ ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์มีจำหน่ายทั้งในรูปแบบของแข็ง และของเหลว ความบริสุทธิ์ประมาณ 90-99% เนื่องจากเปอร์ออกไซด์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง จึงมีจำหน่ายในรูปของผสมกับสารตัวกลางเฉื่อยบางชนิด เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate) ความเข้มข้น 40-50% และใช้ในของผสมพร้อมสารเพิ่มเนื้อ ไดบิวทิลเปอร์ออกไซด์ นิยมน้อยกว่าเนื่องจากกลายเป็นไอง่ายขณะใช้งาน ส่วนไดเมทิลไดบิวทิลเปอร์ออกไซด์เฮกเซน นิยมใช้เชื่อมโยงที่อุณหภูมิสูง (180°C) เนื่องจากมีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า และไม่มึกลิ่นเหม็นของสารอะซิโดฟีนอน ในการใช้งานสารเชื่อมโยงเปอร์ออกไซด์ ควรหลีกเลี่ยงการเก็บสารที่อุณหภูมิสูงเกิน 40°C เพื่อหลีกเลี่ยงการเสื่อมสภาพ นอกจากนี้ควรเก็บให้ห่างจากแหล่งของความร้อน และไฟฟ้าสถิตย์ เนื่องจากเปอร์ออกไซด์ติดไฟง่าย แแต่ดับไฟยาก

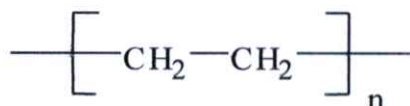
ประสิทธิภาพการเชื่อมโยงยางด้วยเปอร์ออกไซด์ ขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลาย (Solubility) ของเปอร์ออกไซด์ในยาง จำนวนของหมู่ฟังก์ชัน และไฮโดรเจนของโครงสร้างยางที่สามารถถูกจับด้วยอนุมูลอิสระ โดยทั่วไปปริมาณของเปอร์ออกไซด์ที่แนะนำให้ใช้ไม่เกิน 2.5 phr แต่ส่วนใหญ่จะใช้ในปริมาณค่อนข้างน้อย (<1 phr) เพราะการใช้เปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ยางแข็งกรอบและสูญเสียสมบัติความยืดหยุ่น อีกทั้งยังต้องประสบกับปัญหาสารเคมี (ที่เป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกิริยา) ตกค้างอีกด้วย

ระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง (Crosslink density) ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ โดยทั่วไประบบการเชื่อมโยงด้วยเปอร์ออกไซด์ไม่จำเป็นต้องใช้สารกระตุ้นปฏิกิริยาหรือสารตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนในกรณีของการเชื่อมโยงด้วยระบบกัมมะถัน แต่ระดับความ

หนาแน่นของการเชื่อม โยงจะสูงขึ้นอย่างมาก เมื่อมีการใช้โคเอเจนต์ (Co-agents) ซึ่งเป็นสารช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเชื่อมโยง

2.4.1.3 พอลิเอทิลีน

พอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) [29] มีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.27 เกิดจากการพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนมอนอเมอร์โดยกระบวนการที่แตกต่างกัน ทำให้ได้ PE ชนิดต่างๆ กัน จุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ที่ได้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิห้อง PE ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ แต่ถ้าใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้น PE สามารถบวมตัว และละลายในพาราไซลีน (p-Xylene) ไตรคลอโรเบนซีน (Trichlorobenzene) เดกเคน (Decane) และเดกคาลิน (Decalin) ทนทานต่อกรด ค้าง และสารออกซิไดซ์ แต่ไม่ทนต่อสภาวะแวดล้อม อุณหภูมิสูงและรังสี เมื่อขีดข่วนสามารถเกิดรอยได้ PE เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วจึงไม่นำไฟฟ้า เราสามารถแบ่ง PE เป็น 3 ชนิดตามโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.27 สูตร โครงสร้างของพอลิเอทิลีน [29]



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.28 โครงสร้างของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ โดย (ก) HDPE (ข) LDPE และ (ค) LLDPE [29]

ความหนาแน่นของ PE เกิดจากลักษณะโครงสร้างของโมเลกุล ถ้ามีกิ่งก้านสาขามากจะมีความหนาแน่นต่ำ แต่ถ้ามีกิ่งก้านสาขาน้อยมีความหนาแน่นสูง ในโมเลกุลของ PE มี 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นผลึกเป็นบริเวณที่โมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ กับส่วนที่เป็นอสัณฐานคือส่วนที่ไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นระเบียบ ถ้า PE มีลักษณะเป็นเส้นตรงมากๆ มีกิ่งก้านสาขาน้อย การจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบเกิดเป็นผลึกได้มาก ทำให้ความหนาแน่นของ PE สูงขึ้น แต่ถ้า PE นั้นมีกิ่งก้านสาขามาก จัดเรียงตัวเป็นระเบียบยาก มีส่วนที่เป็นอสัณฐานมาก ทำให้ความหนาแน่นต่ำลง ความหนาแน่นของ PE มีผลต่อสมบัติคือ ถ้าความเป็นผลึกมาก ส่งผลให้ความหนาแน่นสูง ความแข็งแรง ความต้านทานแรงดึงและจุดนิ่มตัวสูงด้วยเช่นกัน ซึ่งสามารถนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้น

ตารางที่ 2.1 สมบัติบางประการของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ [29]

สมบัติ	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE)	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE)	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)
ความหนาแน่น (g/cm ³)	0.910-0.925	0.918-0.940	0.935-0.960
ความแข็งแรงดึง (X 1000 psi)	0.9-2.5	1.8-2.9	2.9-5.4
เปอร์เซ็นต์การยืด (%)	550-600	600-800	20-120
เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%)	65	N/A	95

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE)

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene; LDPE) ผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของเอทิลีนแบบอนุโมลอิสระ โดยใช้ความดันสูง อุณหภูมิ 150-200°C บางครั้งเรียกว่าพอลิเอทิลีนความดันสูง พอลิเมอร์ที่ได้มีโซ่กิ่งเป็นจำนวนมาก ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความเป็นผลึกน้อย ความหนาแน่นต่ำ T_m ต่ำประมาณ 80-110°C และมีช่วงกว้าง มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 6,000 – 40,000 กรัม/โมล ในเชิงพาณิชย์นิยมระบุน้ำหนักโมเลกุลด้วยค่าดัชนีการไหล ซึ่งหมายถึงน้ำหนักเป็นกรัมของพอลิเมอร์ที่ไหลออกจากหลอดรูเล็กมาตรฐานที่อุณหภูมิที่กำหนดโดยมีน้ำหนักคงที่ค่าหนึ่งตามที่กำหนดในเวลา 10 นาที ถ้าไหลได้มากหรือดัชนีการไหลสูงก็แปลว่ามีความหนืดน้อย สายโซ่สั้น น้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้าไหลออกมาได้น้อยหรือดัชนีการไหลต่ำก็แปลว่า มีความหนืดสูงหรือน้ำหนักโมเลกุลสูงนั่นเอง สมบัติบางประการของ LDPE แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติบางประการของ LDPE [30]

สมบัติ	ค่า
ความหนาแน่น (Density, g/cm ³)	0.914 - 0.928
เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (% Crystallinity)	40 - 55
อุณหภูมิหลอมผลึก (Melt temperature, °C)	80 - 110
ความแข็งแรงดึง (Tensile strength, MPa)	8 - 10
อีลาสติคโมดูลัส (Elastic modulus, MPa)	200 - 400
เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break)	90 - 800
ความแข็งแรงกระแทก (Impact strength, notched Izod, Jm ⁻²)	No break
อุณหภูมิอ่อนตัว(Heat-deflection temperature, °C)	80 - 90

2. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE)

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear low density polyethylene; LLDPE) ผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบซิกเลอร์-แนตทา (Ziegler-Natta) หรือแบบฟิลลิปป์ (Phillips) โดยใช้ความดันต่ำ ในกระบวนการผลิตมีการใส่โคมอนอเมอร์จำพวกอัลคีน (1-Alkene) เช่น 1-Butene 1-Hexene และ 1-Octene ลงไปประมาณร้อยละ 10 ทำให้มีสายโซ่กิ่งคาร์บอนสั้น เกิดขึ้นที่สายโซ่หลัก นอกจากนี้ยังมีผลทำให้ความสม่ำเสมอของโมเลกุล และความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น สมบัติโดยทั่วไปคล้าย LDPE แต่มีความแข็งแรงมากกว่าจึงนิยมใช้ในการผลิตฟิล์ม

3. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene; HDPE) ผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบซิกเลอร์-แนตทา หรือแบบฟิลลิปป์ โดยใช้ความดันต่ำ บางครั้งเรียกว่า พอลิเอทิลีนความดันต่ำ มีโครงสร้างแบบเส้นที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลอย่างสม่ำเสมอ มีโซ่กิ่งน้อยและสั้น จึงมีความเป็นผลึกสูง T_m สูงประมาณ 120-135°C มีความแข็งแรงมาก นิยมใช้ในกระบวนการการเป่าขวด และบรรจุภัณฑ์ต่างๆ ทำฟิล์ม ท่อ และขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด

จากลักษณะโครงสร้างของ LDPE ที่มีโซ่กิ่งเป็นจำนวนมาก หากนำมาผสมกับ NR ส่วนที่เป็นโซ่กิ่งของ LDPE มีโอกาสเกิดการพันกันระหว่างสายโซ่กับ NR อาจช่วยให้การผสมเกิดได้ดีขึ้น และเนื่องจาก LDPE มีความเป็นผลึกน้อย ความหนาแน่นต่ำ T_m ต่ำประมาณ 80-110°C เมื่อผสมกับ NR จึงใช้อุณหภูมิในการผสมและขึ้นรูปขึ้นงานไม่สูงมากนัก ช่วยลดการเสียดสภาพเนื่องจากความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกับ NR เนื่องจาก NR มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างซึ่งไม่เสถียรเมื่อได้รับความร้อนเกิดเป็นอนุมูลอิสระซึ่งเป็นสาเหตุให้ NR เสียดสภาพ ดังนั้นในงานวิจัยจึงเลือกใช้ LDPE มาผสมกับ NR เพื่อเตรียมเป็น TPNR ในการศึกษาผลต่างๆ ในลำดับต่อไป

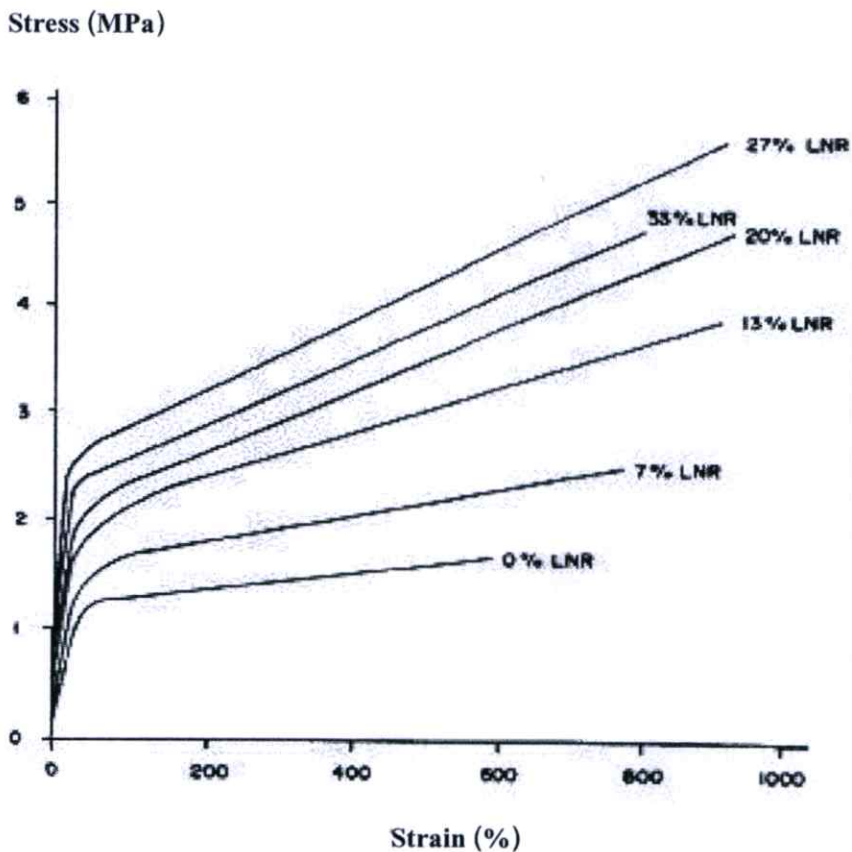
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในระยะเวลาที่ผ่านมาได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านให้ความสนใจในการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวกับยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) โดยเฉพาะ TPNR ที่เตรียมจากการผสมกันระหว่างยางธรรมชาติ (NR) กับพอลิเอทิลีน (PE) โดยตัวอย่างงานวิจัยมีดังนี้

Hyun, K. K. และคณะ [31] ทำการศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางอีพิดีเอ็ม (EPDM) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) เปรียบเทียบระหว่างระบบที่มีการผสม โดยไม่มีการเชื่อมโยง กับระบบที่มีการเชื่อมโยงเชิงพลวัต (Dynamic vulcanized blend; DV) โดยใช้ไดคลอริลเปอร์ออกไซด์ (DCP) เป็นสารเชื่อมโยง พบว่าในระบบที่มีการเชื่อมโยงเชิงพลวัตให้ค่าความแข็งแรงดึงและค่ามอดุลัสสูงกว่าในระบบที่ไม่มีการเชื่อมโยงแต่ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดลดลงเมื่อสัดส่วน EPDM เพิ่มขึ้น จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนทั้งสองระบบอุณหภูมิหลอมผลึก (T_m) จะลดลงเมื่อสัดส่วนของยาง EPDM เพิ่มขึ้น และ T_m ของระบบที่มีการเชื่อมโยงเชิงพลวัตมีค่าสูงกว่าอีกระบบเล็กน้อย จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของ LLDPE พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง และจากการศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่าระบบการผสมที่มีการเชื่อมโยงเชิงพลวัตสามารถปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่างยาง EPDM และ LLDPE

Ibrahim, A. และคณะ [32] ได้รายงานผลการศึกษาค่าความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ (NR) กับพอลิเอทิลีน (PE) โดยใช้สารช่วยผสม (Compatibilizer) และใช้สารเชื่อมโยงต่างชนิดกัน ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 2.3 จากผลการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ผสมสูตร B ซึ่งใช้กำมะถันในการเชื่อมโยงให้ค่ามอดุลัส ค่าความแข็งแรงดึง และค่าพลังงานสำหรับการฉีกขาดสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมสูตร A ซึ่งใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยง ถ้าสมบัติการดึงยึดสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้อันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างวัฏภาคได้ ดังนั้นระบบที่ใช้กำมะถันเป็นสารเชื่อมโยงสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพของอันตรกิริยาตรงบริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาค (Interphase interaction) ได้ ระบบการเชื่อมโยงที่ใช้กำมะถันและสารเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงมากกว่าการใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยง และเมื่อเปรียบเทียบผลของการใช้สารช่วยผสมระหว่างสูตร C และ E ซึ่งทั้ง 2 สูตรใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยง พบว่าสูตร C ที่ใช้ Chlorinated polyethylene (CPE) เป็นสารช่วยผสมให้ค่ามอดุลัส และค่าความแข็งแรงดึงสูงกว่า แต่ให้ค่าพลังงานสำหรับการฉีกขาดต่ำกว่าในสูตร E ซึ่งใช้ Maleic anhydride polyethylene (PEm) เป็นสารช่วยผสม

เชื่อมโยงและพลาสติกไซเซออร์ในระบบ การเชื่อมโยงที่เกิดจาก LNR เกิดในปริมาณที่น้อย แต่เมื่อความเข้มข้นของ LNR สูงขึ้น LNR แสดงผลของพลาสติกไซเซออร์ หลังจากที่ปริมาณความเข้มข้นสูงสุดคือที่ 27% LNR ละลายในวัฏภาคของยาง โดยที่ไม่เกิดอันตรกิริยาแต่เป็นการเพิ่มสัดส่วนของสายโซ่ไอโซพรีนสายสั้นๆ ให้กับระบบทำให้ความหนืดของวัฏภาคยางลดลง จากการศึกษาชั้นฐานวิทยาปรากฏว่าขนาดของอนุภาคของยางลดลงจากมากกว่า 10 ไมโครเมตร ไปเป็น 2-5 ไมโครเมตร เมื่อเติม LNR 27% แสดงให้เห็นว่ายางกับ HDPE มีความสามารถในการเข้ากันเพิ่มขึ้น เป็นผลเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของยางและ HDPE เพิ่มมากขึ้นจากการเติม LNR ลงไป

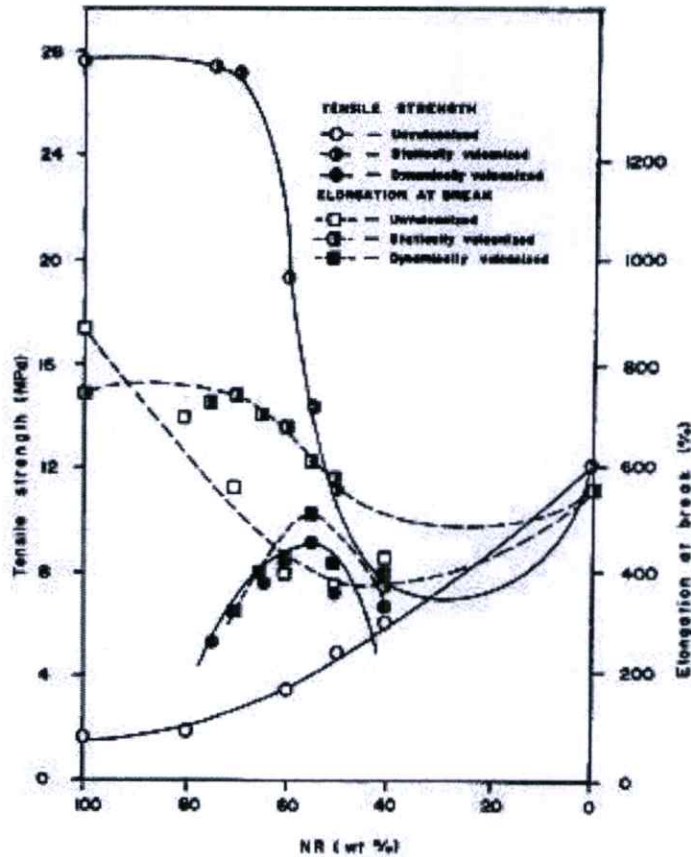


รูปที่ 2.29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดกับปริมาณ LNR [33]

ตารางที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ LNR กับความหนาแน่น ความหนาแน่นเชื่อม โยง และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR/HDPE ในอัตราส่วน 60:40 [33]

% LNR	Density, ρ (g/cm ³)	Cross-linking density (mol/g)	Maximum stress (MPa)	Maximum strain (%)	Hardness (shore A)
0	0.88	2.7×10^{-5}	3.6	500	89
7	0.91	2.8×10^{-5}	4.2	600	90
13	0.93	3.1×10^{-5}	5.5	650	93
20	0.94	3.7×10^{-5}	6.5	700	94
27	0.93	4.6×10^{-5}	7.0	750	94

Chaun, Q. และคณะ [34] ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกล โครงสร้างและสัณฐานวิทยาของ NR/LDPE โดยเป็นการเปรียบเทียบระหว่างระบบการผสม 3 แบบคือ แบบที่ไม่มีมีการเชื่อม โยง แบบมีการเชื่อม โยงเชิงพลวัต (DV) และแบบสถิติหรือการเชื่อม โยงธรรมดา (Static vulcanization) โดยใช้กำมะถันเป็นสารเชื่อม โยง ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2.30 จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่ได้พบว่าในระบบที่ไม่มีมีการเชื่อม โยงเกิดการกลับวัฏภาค (Phase inversion) ในช่วงสัดส่วนการผสม NR:LDPE จาก 40:60 ถึง 60:40 ระบบที่มีการเชื่อม โยงเชิงพลวัต LDPE เป็นวัฏภาคต่อเนื่องจนถึงสัดส่วนที่ NR:LDPE เป็น 70:30 เกิดการเปลี่ยนของสัณฐานวิทยาโดยเกิด Phase inversion ขึ้น ซึ่งในระบบที่เกิดการเชื่อม โยงเชิงพลวัตเกิดการเปลี่ยนของสัณฐานวิทยาที่สัดส่วนการผสมกับเวลาในการเชื่อม โยงที่เฉพาะ สำหรับระบบที่ไม่มีมีการเชื่อม โยง ค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มขึ้นเมื่อมีสัดส่วน LDPE เพิ่มขึ้น ขณะที่เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดลดลงจนถึงจุดหนึ่งแล้วกลับเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ระบบที่มีการเชื่อม โยงแบบสถิติค่าความแข็งแรงดึง และเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด ลดลงจนถึงจุดหนึ่งแล้วเพิ่มขึ้นอีกครั้งเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ LDPE อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตในระบบของการเชื่อม โยงเชิงพลวัต มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของค่าความแข็งแรงดึง และเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ LDPE มีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดแล้วค่อยลดลงทั้งสองค่าการทดสอบ จากผลการทดลองพบว่าสมบัติเชิงกลของระบบที่มีการเชื่อม โยงเชิงพลวัตมีค่าสูงกว่าระบบที่ไม่มีมีการเชื่อม โยง แต่มีค่าต่ำกว่าระบบที่มีการเชื่อม โยงแบบสถิติ สมบัติทางกายภาพของ TPNR ส่วนใหญ่ขึ้นกับสมบัติของวัฏภาคที่เป็นพลาสติกเช่น ค่าความแข็งแรงฉีกขาด (Tear strength) มอดูลัสที่การดึงยืด 300% (300% Modulus) ค่าความแข็งแรงกดและค่าการเปลี่ยนรูปถาวร (Permanent set) ทั้งหมดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ LDPE แต่ก็ขึ้นกับวิธีการผสมด้วยเช่นกัน



รูปที่ 2.30 ค่าความแข็งแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม NR/LDPE ที่ สัดส่วนต่างๆ [34]

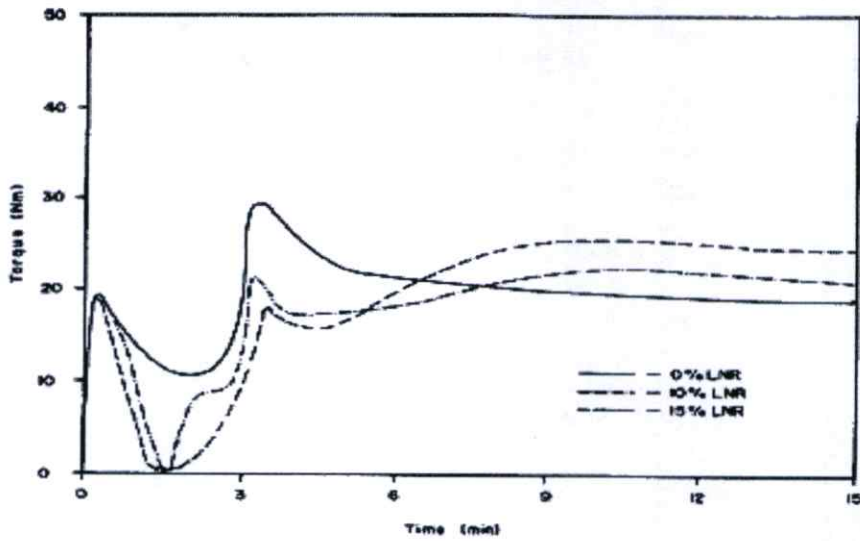
Yin, J. และคณะ [35] ได้ทำการเตรียม และศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมจากยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) โดยมีพอลิเมอร์ร่วมของเอทิลีน-ไอโซพรีนแบบไดบล็อก (Polyethylene-b-polyisoprene diblock copolymer; PE-b-PI) เป็นสารช่วยผสม เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้น เตรียมโดยใส่ LLDPE ลงไปในเครื่องผสมบราเวนเดอร์-พลาสติกคอเดอร์ที่อุณหภูมิ 130 °C ให้เกิดการหลอมเหลว จากนั้นใส่ NR และสารเติมแต่งลงไปเป็นเวลา 3 นาที แล้วจึงเติม PE-b-PI ลงไปผสมต่อเป็นเวลา 5 นาที นำตัวอย่างไปขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูป จากการทดสอบพบว่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียม ได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการเติม PE-b-PI ในปริมาณที่เหมาะสมเท่านั้น ถ้าเติมมากไปทำให้สมบัติด้อยลง และที่อัตราส่วนของ NR/LLDPE/PE-b-PI เป็น 45/50/5 มีสมบัติเชิงกลสูงสุด แสดงดังตารางที่ 2.5 และจากการศึกษา สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) พบว่าเมื่อไม่มีการเติม PE-b-PI สามารถเห็นรอยต่อระหว่างวัฏภาคของ NR และ LLDPE ชัดเจน แต่

เมื่อมีการเติม PE-b-PI ทำให้วัฏภาคระหว่าง NR และ LLDPE ไม่แบ่งแยกชัดเจน เนื่องจากสารช่วยผสมนี้ช่วยลดแรงตึงผิว (Interface tension) และเพิ่มแรงยึดติด (Adhesion) ระหว่างสองวัฏภาค

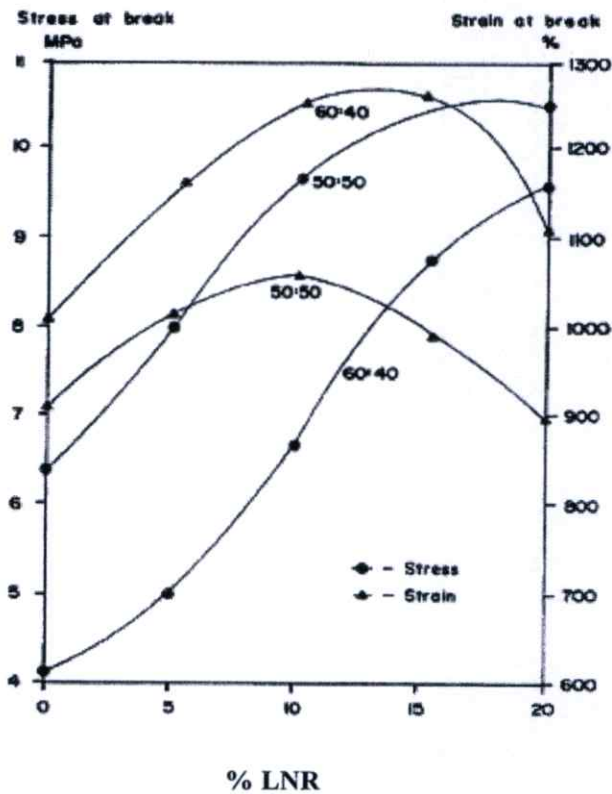
ตารางที่ 2.5 สมบัติเชิงกลของ NR/LLDPE/PE-b-PI ที่อัตราส่วนผสมต่างๆ [35]

NR/LLDPE/PE-b-PI	Tensile strength (kg / cm ²)	Elongation at break (%)
0/100/0	240	1387
50/50/0	84	975
49/50/1	99	965
47/50/3	112	981
45/50/5	132	1190
41/50/9	113	1089
37/50/13	110	1188
37/50/13	96	935

Abdullah, I. และคณะ [36] ศึกษาการใช้ LNR เป็นสารช่วยผสมในระบบการผสม NR/LLDPE มีการเติม LNR ผสมลงไปในระบบ ทำให้ทั้งสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้น กราฟแสดงค่าทอร์คและเวลาของกระบวนการผสมของ NR/LNR/LLDPE แสดงดังรูปที่ 2.31 จากรูปมีพีคค่าทอร์คที่เพิ่มขึ้นอยู่ 3 ค่าคือที่เวลาตอนเริ่มต้น ที่เวลาหลังจากนาที่ที่ 3 และที่เวลาหลังจากนาที่ที่ 6 โดยในพีคแรกและพีคที่ 2 เกิดจากทอร์คที่เกิดจากแรงเฉือนการหลอมของ LLDPE และ NR ส่วนในพีคที่ 3 เป็นพีคที่กว้างและกินเวลานานเกิดจากการเกิดการเชื่อมโยงอย่างช้าๆ ของพอลิเมอร์ผสมซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของความหนืดของพอลิเมอร์ผสม รูปที่ 2.32 แสดงค่าความเค้นและความเครียด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม NR/LLDPE ที่อัตราส่วน 50:50 และ 60:40 ที่ปริมาณ LNR ต่างๆกัน ค่าความเค้นเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ LNR เพิ่มขึ้น ค่าความเค้นสูงสุดคือประมาณ 11 MPa ที่ปริมาณ LNR 20% ทั้งสองอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม NR/LLDPE 50:50 และ 60:40 ในทางกลับกันค่าความเครียดสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 1000 % และ 1300% ที่ปริมาณ LNR 10% และ 13% ในอัตราส่วน 50:50 และ 60:40 ตามลำดับ



รูปที่ 2.31 กราฟแสดงค่าทอร์กและเวลาของกระบวนการผสมของ NR/LLDPE ที่ปริมาณ LNR ต่างๆ กัน [36]



รูปที่ 2.32 กราฟแสดงค่าความเค้นและความเครียด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม NR/LLDPE ที่ปริมาณ LNR ต่างๆ กัน [36]

สุพิชญ์ ปัญญาวัฒน์พงศ์ [37] ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) จากการผสมยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ทำการเตรียมโดยการนำ NR ผสมสารเติมแต่งในเครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง (Two-roll mill) จากนั้นนำไปผสมกับ LDPE ในเครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer) และนำไปผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปและฉีดขึ้นรูปขึ้นงานตัวอย่าง จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติเชิงกล เปอร์เซนต์เจล (%Gel) และสัณฐานวิทยา ศึกษาสัดส่วนของ NR/LDPE ผลของชนิดสารเชื่อมโยงได้แก่ กำมะถัน และ DCP ที่เหมาะสมในการเตรียม TPNR จากการศึกษาผลของ TPNR ที่เตรียมโดยใช้กำมะถันและ DCP เป็นสารเชื่อมโยง พบว่าความแข็งแรงดึงและมอดูลัสมีค่าลดลง เมื่อปริมาณสัดส่วนของ NR ใน TPNR เพิ่มขึ้น แต่ %Gel มีค่าเพิ่มขึ้น TPNR ที่เตรียมจากระบบของ DCP ให้สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาดีกว่าระบบกำมะถัน และจากสัณฐานวิทยาพบว่า TPNR ที่เตรียมได้จากกระบวนการฉีดขึ้นรูปมีการกระจายตัวของ LDPE ในวัฏภาคของยางดีกว่า TPNR ที่ได้จากระบบการอัดขึ้นรูป

ปีทมา ผลโยธิน และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (TPEs) จากการผสมยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ทำให้ได้ยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) ซึ่งสามารถเตรียมได้จากการนำยางธรรมชาติผสมสูตรใส่ในเครื่องผสมระบบปิด สูตรผสมระหว่าง NR กับ LDPE คือ 60:40 โดยศึกษาปริมาณสารเชื่อมโยง DCP และความเร็วยรอบของโรเตอร์ต่างๆ พบว่าที่ปริมาณ DCP 0.5 phr และความเร็วยรอบโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ทำให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด จากนั้นทำการศึกษาปริมาณสารตัดสายโซ่และสารช่วยผสม 2 ชนิดคือ ยางธรรมชาติชนิดอีพอกซีไดซ์ (ENR) และสารช่วยผสมร่วมระหว่าง ENR และพอลิเอทิลีนต่อกิ่งด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PE-g-MA) จากการทดลองพบว่าเมื่อเติมสารตัดสายโซ่ทำให้สมบัติเชิงกลมีแนวโน้มลดลง ส่วนสารช่วยผสมชนิดที่ 1 คือ ENR ให้สมบัติเชิงกลดีกว่าชนิดที่ 2 คือ ENR + PE-g-MA ให้ค่าเปลี่ยนแปลงไม่มากนักเมื่อเทียบกับการไม่เติมสารช่วยผสม และเมื่อนำ TPNR มาผ่านการรีไซเคิลขึ้นรูปใหม่ด้วยการฉีดขึ้นรูปทำให้สมบัติเชิงกลลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA พบว่าอุณหภูมิในการสลายตัวของ TPNR มี 2 ช่วงคือ 320-430°C และ 430-510°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยางผสมสูตรและ LDPE เกิดการสลายตัว ตามลำดับ ส่วนการศึกษาด้วยเครื่อง DSC พบว่าการเติมสารตัดสายโซ่และสารช่วยผสมทำให้ความเป็นผลึกของ LDPE ลดลง และการศึกษาด้วยเครื่อง DMTA พบว่าค่า T_g อยู่ในช่วง -49.3°C ถึง -54.7°C จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย SEM พบว่าเมื่อมีการเติมสารช่วยผสมทำให้การกระจายตัวของวัฏภาค LDPE ในวัฏภาคของยางผสมสูตรดีขึ้น

วุฒิชัย ตรีศิตานันท์ และศรีัญญา คัชมาตย์ [38] ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) จากการผสมยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) โดยใช้พอลิเมอร์ร่วมของเอทิลีน-ออกทีน (Ethylene octene copolymer; Engage[®] 8003) และยางธรรมชาติชนิดเหลว (LNR) เป็นสารช่วยผสม (Compatibilizers) ซึ่งสามารถเตรียม TPNR ได้จากการนำ NR ผสมสารเติมแต่งใส่ในเครื่องผสมระบบเปิดแบบสองลูกกลิ้ง แล้วนำไปผสมกับ LDPE ในเครื่องผสมระบบปิดที่อุณหภูมิ 150°C และความเร็วรอบของโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ด้วยเทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว และการเชื่อม โยงเชิงพลวัต (DV) สูตรผสมระหว่าง NR กับ LDPE ที่อัตราส่วน 60:40 โดยใช้ DCP 0.5 phr เป็นสารเชื่อม โยง จากการทดลองเมื่อใช้ Engage[®] 8003 เป็นสารช่วยผสมทำให้ TPNR มีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และที่ปริมาณ 3 phr มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด และเมื่อนำ TPNR มาผ่านการรีไซเคิล ทำให้สมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่เมื่อใช้ LNR เป็นสารช่วยผสมไม่ช่วยปรับปรุงสมบัติของ TPNR และเมื่อนำมาผ่านการรีไซเคิล ทำให้สมบัติเชิงกลลดลงเพียงเล็กน้อย จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC พบว่ามีค่า T_g 2 ค่า ที่อุณหภูมิประมาณ -65°C และ -14°C และพบว่า Engage[®] 8003 ทำให้ความเป็นผลึกของ LDPE มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ส่วน LNR ทำให้ความเป็นผลึกของ LDPE มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จากฐานงานวิจัยซึ่งวิเคราะห์ด้วย SEM พบว่าเมื่อมีการเติมสารช่วยผสมทำให้การกระจายตัวของวัฏภาค LDPE ในวัฏภาคของยางผสมสูตรดีขึ้น

สุจิรา สารลิก [39] ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) จากการผสมระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และพอลิพรอพิลีน (PP) โดยได้เลือกสูตรผสมระหว่าง NR/PP ที่อัตราส่วน 60:40 และเน้นการศึกษาผลของดัชนีการไหล (Melt Flow Index; MFI) ของ PP เป็น 3.5 และ 10 กรัม/10 นาที และปรับปรุงสมบัติของ TPNR โดยใช้สารเชื่อม โยง DCP สารตัดสายโซ่ (Peptizer) และสารช่วยผสม (Compatibilizer) คือ ยางธรรมชาติที่ผ่านปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (Hydrogenated natural rubber; HNR) เตรียม TPNR ได้จากการนำ NR ผสมสารเติมแต่งใส่ในเครื่องผสมระบบเปิดแบบสองลูกกลิ้ง แล้วนำมาผสมกับ PP ในเครื่องผสมระบบปิด ที่อุณหภูมิ 170°C และ ความเร็วรอบโรเตอร์ 50 รอบต่อนาที ด้วยเทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว และการเชื่อม โยงเชิงพลวัต (DV) ขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป จากผลการทดลองพบว่า TPNR ที่เตรียมจาก PP MFI-3.5 กรัม/10 นาที และมีปริมาณ DCP 0.3 phr เป็นสูตรผสมที่เหมาะสมในการเตรียม TPNR จากนั้นนำไปศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตรโดยการใช้สารตัดสายโซ่ และผลของสารช่วยผสม HNR พบว่าการเติมสารตัดสายโซ่ทำให้ความหนืดของยางผสมสูตรและสมบัติเชิงกลของ TPNR มีค่าลดลง จากการศึกษาผลของสารช่วยผสม HNR พบว่า HNR ที่ปริมาณ 1 และ 3 phr เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการเตรียม TPNR ซึ่งให้ค่าความแข็งแรงดึง มอดุลัสของยาง (M100) และความแข็งกมมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดสูงขึ้น จาก

การศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR พบว่ามีการกระจายของ PP ในวัฏภาคของ NR ดีกว่า TPNR ที่ไม่มีการเติมยาง HNR เมื่อนำ TPNR มาผ่านการขึ้นรูปใหม่ด้วยการฉีดขึ้นรูป ทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าลดลง แต่ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดสูงขึ้น จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC พบว่าการเติมสารเชื่อม โยง สารตัดสายโซ่ และสารช่วยผสม HNR ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ PP ลดลง และจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DMTA พบว่าให้ T_g สองค่าคือ ช่วงอุณหภูมิ -54°C และ $10-20^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็น T_g ของยางผสมสูตรและ PP ตามลำดับ

Nakason, C. และคณะ [39] ศึกษาผลของสารช่วยผสม สัดส่วนการผสม และระบบการเชื่อมโยง ที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกแบบเชื่อม โยง (Thermoplastic Vulcanizate; TPV) จากการผสมยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ซึ่งสามารถเตรียม TPV ได้จากการนำ NR ผสมสารเติมแต่งผสมกันในระบบเปิดแบบสองลูกกลิ้ง แล้วนำไปผสมกับ HDPE ในเครื่องผสมระบบปิดที่อุณหภูมิ 180°C และความเร็วรอบของโรเตอร์ 60 รอบต่อ นาที โดยเกิดการเชื่อม โยงเชิงพลวัต (DV) ในการศึกษาผลของสัดส่วนการผสมระหว่าง NR และ HDPE ที่มีต่อสมบัติของ TPV พบว่าเมื่อปริมาณของ NR เพิ่มขึ้นค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนค่าความแข็งแรงดึง ความแข็งกด และค่า tension set มีค่าลดลง การศึกษาระบบการเชื่อม โยงที่มีต่อสมบัติของ TPV เลือกสูตรผสมระหว่าง NR กับ HDPE ที่อัตราส่วนเท่ากับ 60:40 พบว่าระบบผสมที่มีทั้งการใช้กำมะถันและเปอร์ออกไซด์เป็นสารเชื่อม โยงให้ TPV ที่มีสมบัติเชิงกลสูงสุด รองลงมาคือระบบที่เชื่อม โยงโดยใช้เปอร์ออกไซด์ ส่วนระบบที่เชื่อม โยงโดยใช้กำมะถันให้ค่าต่ำสุด การศึกษาผลของสารช่วยผสม ได้แก่ ไคเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน (Dimethylol phenolic resin (SP-1045)) ฟีนอลิกเรซินที่มีหมู่ไฮดรอกซีเมทิลเมทิลอลเป็นหมู่ ว่องไว (Phenolic resin with active hydroxymethyl (methylol) groups (HRJ-10518)) พอลิเอทิลีนที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยฟีนอลิกเรซิน (Phenolic modified polyethylene) ซึ่งได้แก่ PhSP-PE และ PhHRJ-PE และยางธรรมชาติชนิดเหลว (Liquid natural rubber; LNR) พบว่า TPV ที่เตรียมโดยใช้สารช่วยผสมเป็น พอลิเอทิลีนที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยฟีนอลิกเรซิน คือ PhSP-PE และ PhHRJ-PE ค่าความแข็งแรงดึง ความแข็งกด และค่า tension set มีค่าสูงกว่าการใช้ SP-1045 และ HRJ-10518 และ TPV ที่เตรียมโดยใช้สารช่วยผสมเป็น PhHRJ-PE ให้ค่าความแข็งแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด สูงที่สุด

Nakason, C. และคณะ [41] ศึกษาอิทธิพลของสารช่วยผสมที่มีต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติก-อีลาสโตเมอร์ (TPE) จากการผสมยางธรรมชาติมาลิเอต (Maleated Natural Rubber; MNR) กับพอลิพรอพิลีน (PP) โดยเตรียม MNR จากยางแผ่นผึ่งแห้งทำปฏิกิริยากับมาลิอิกแอนไฮไดรด์ในสถานะหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 135°C หลังจากนั้นนำ MNR ที่ได้มาเตรียม TPE โดยการผสมกับ PP

โดยใช้สารช่วยผสม 2 ชนิด คือ PP ที่ดัดแปร โมเลกุลด้วยสารฟีนอลิก (Ph-PP) และ PP ที่ต่อกิ่งด้วย มาลิกแอนไฮไดรด์ (PP-g-MA) โดยการเปลี่ยนปริมาณเป็น 3, 5, 10, 15 และ 20 % โดยน้ำหนักของ PP โดยใช้อัตราส่วน MNR:PP ที่ 60:40 โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์ค่าแรงบิดของการผสม สมบัติการไหลแบบเฉือน พบว่าการใช้ Ph-PP และ PP-g-MA ทำให้การผสม MNR กับ PP เป็นการผสมเข้ากันได้บางส่วน และปริมาณที่เหมาะสมคือ 5 % โดยน้ำหนักของ PP ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจาก สารช่วยผสมจะเข้าไปอยู่บริเวณ interface แล้วใช้ส่วนที่มีขั้วในการเกิดอันตรกิริยาเคมีกับ MNR ในขณะที่ส่วนที่เป็นโมเลกุลของ PP จะเข้ากันได้ดีกับ PP ที่เป็นส่วนประกอบอยู่ใน TPE ที่เตรียม

Pichaiyut, S. และคณะ [42] ศึกษาผลของชนิดและปริมาณสารช่วยผสมที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกแบบเชื่อม โยง (TPV) จากการผสมยางธรรมชาติมาลิกเอต (MNR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ซึ่งสารช่วยผสมที่นำมาศึกษาได้แก่ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงต่อกิ่งด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ (HDPE-g-MA) และพอลิเอทิลีนที่ดัดแปรโมเลกุลด้วยฟีนอลิกเรซิน (phenolic modified polyethylene) ซึ่งได้แก่ PhSP-PE และ PhHRJ-PE จากการใช้สารช่วยผสมทั้ง 3 ชนิด พบว่าสมบัติเชิงกลของ TPV สูงกว่าการไม่ใส่สารช่วยผสม การใช้ PhHRJ-PE เป็นสารช่วยผสมให้ TPV ที่มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด และอนุภาคยางที่มีการเชื่อม โยง ซึ่งกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ HDPE มีขนาดเล็ก จากนั้นศึกษาปริมาณสารช่วยผสม PhHRJ-PE พบว่าที่ปริมาณ PhHRJ-PE 5 % โดยน้ำหนักของ HDPE ให้สมบัติโดยรวมดีที่สุด

Sae-Oui, P. และคณะ [43] ศึกษาการเตรียม TPNR โดยการผสม HDPE กับ NRP ซึ่งเตรียมจาก นำน้ำยางข้นมาผสมกับสารต่างๆ โดยใช้กัมธันเป็นสารเชื่อม โยงเก็บไว้ ณ อุณหภูมิ 70°C 24 ชม เกิดการเชื่อม โยงก่อนบางส่วน (pre-vulcanized) แล้วนำมาทำให้แห้งโดยการพ่นในตู้ปรับความดันที่ 200 kPa อุณหภูมิ 160°C โดยศึกษาผลของการปรับอัตราส่วนระหว่าง NRP:HDPE ที่มีต่อสมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้ และความสามารถในการนำมารีไซเคิลของ TPNR พบว่าเมื่อปริมาณของ NRP เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของ TPNR เพิ่มขึ้นด้วย และสมบัติของ TPNR มีคุณลักษณะคล้าย ยางมากขึ้น สังเกตได้จากลักษณะของ stress-strain curve เปลี่ยนจากลักษณะ plastic-like behavior ไปเป็น rubber-like behavior ซึ่งพบการลดลงของ Modulus และ Hardness แต่ความสามารถในการต้านทานต่อการเสีรูปถาวรมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าขนาดของ NRP ซึ่งเป็นวัฏภาคกระจายมีขนาดค่อนข้างใหญ่ ส่วนความสามารถในการนำมารีไซเคิลของ TPNR พบว่าสมบัติต่างๆ มีแนวโน้มลดลงเมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น เนื่องจาก NRP เกิดการเสีสภาพเนื่องจากความร้อนที่ได้รับซ้ำๆ จากกระบวนการรีไซเคิล

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยของ ปัทมา ผลโยธิน ฉัฐนันท์ นิ้มยงดี และสุรีย์พร กุลตั้งกิจเสรี [5] และสุพิชญ์ ปัญญาวัฒน์พงศ์ [37] งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) โดยเน้นการปรับปรุงสมบัติของ TPNR โดยการปรับความหนืดของทั้งสองวัสดุให้มีค่าใกล้เคียงกัน เพื่อให้ได้สมบัติของ TPNR ที่ดีขึ้น โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถสรุปประเด็นที่สำคัญได้ดังนี้

- สมบัติเชิงกลของระบบที่มีการเชื่อมโยงเชิงพลวัตมีค่าสูงกว่าระบบที่ไม่มีการเชื่อมโยง
- TPNR ที่เตรียมจากระบบการเชื่อมโยงเชิงพลวัตโดยใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยงให้สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาดีกว่าการใช้กำมะถัน
- TPNR ที่เตรียมจากระบบการเชื่อมโยงเชิงพลวัตโดยใช้ DCP 0.5 phr เป็นสารเชื่อมโยงให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด
- สัดส่วนในการผสม NR:LDPE ที่ 60:40 ให้สมบัติของ TPNR ดีที่สุด
- TPNR ที่เตรียมได้จากกระบวนการฉีดขึ้นรูปมีการกระจายตัวของ LDPE ในวัสดุของยางดีกว่า TPNR ที่ได้จากกระบวนการอัดขึ้นรูป
- ในการผสม NR และ LDPE ด้วยเครื่องบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เคอร์ ที่อุณหภูมิ 150°C ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบ/นาที TPNR ที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเตรียม TPNR จาก NR:LDPE ที่สัดส่วน 60:40 โดยการเชื่อมโยงเชิงพลวัตโดยใช้ DCP 0.5 phr เป็นสารเชื่อมโยง ผสม NR และ LDPE ด้วยเครื่องบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เคอร์ ที่อุณหภูมิ 150°C ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบ/นาที โดยศึกษาผลของดัชนีการไหลของ LDPE 2 7 และ 30 และผลความหนืดของยางผสมสูตรซึ่งเตรียมโดยทำการปรับค่าความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) ของยางผสมสูตรเป็น 5 10 และ 20 ตามลำดับ (โดยใช้สารตัดสายโซ่) ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR และศึกษาสมบัติของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล 1 ครั้งและ 2 ครั้ง เปรียบเทียบกับ TPNR ที่ไม่ผ่านการรีไซเคิล

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (TPNR) ระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) โดยเน้นการปรับปรุงสมบัติของ TPNR โดยการปรับความหนืดของทั้งสองวัสดุให้มีความใกล้เคียงกันเพื่อให้ได้สมบัติของ TPNR ที่ดีขึ้น ซึ่งงานวิจัยนี้มีขั้นตอนและวิธีดำเนินการของงานวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 แผนการดำเนินงาน

ตอนที่ 1 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE และเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE ที่มีดัชนีการไหล (Melt Flow Index; MFI) เป็น 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตรซึ่งเตรียมให้มีความหนืดมูนิเป็น (MLI+4(100°C)) 20

- 1.1. ศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE ที่มี MFI เป็น 2 7 และ 30 ด้วยเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์ (Brabender plasticorder)
- 1.2. ศึกษาเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE ที่มี MFI เป็น 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตรซึ่งเตรียมให้มีความหนืดมูนิ (MLI+4(100°C)) เป็น 20 ด้วยเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์

ตอนที่ 2 การศึกษาผลของดัชนีการไหลของ LDPE ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR ซึ่ง LDPE ที่เลือกในงานวิจัยนี้มี MFI เป็น 2 7 และ 30

ตอนที่ 3 การศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตร ซึ่งเตรียมโดยการเติมสารตัดสายโซ่ปรับเปลี่ยนค่าความหนืดมูนิ (MLI+4(100°C)) จาก 20 เป็น 10 และ 5 ตามลำดับ ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

ตอนที่ 4 การขึ้นรูป TPNR ด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding)

ตอนที่ 5 การทดสอบสมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้ ได้แก่

1. การทดสอบสมบัติเชิงกล
 - การทดสอบความแข็งแรงดึง (Tensile tests) ตามมาตรฐาน ASTM D412
 - การทดสอบความแข็งกด (Hardness tests) ตามมาตรฐาน ASTM D2240
 - การทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion test) ตามมาตรฐาน DIN 53516
 - การทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกดอัด (Compression set) ตามมาตรฐาน ASTM D395-89

2. การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC (Differential Scanning Calorimeter)
3. การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer)
4. การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย SEM (Scanning Electron Microscope)
5. การหาเปอร์เซ็นต์เจล (%Gel)
6. การศึกษาสมบัติการไหลด้วยเครื่อง Capillary Rheometer
7. การศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

ตอนที่ 6 การศึกษาสมบัติการนำกลับมาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล (Recycle) นำ TPNR ที่เตรียมได้จากตอนที่ 2 และ ตอนที่ 3 ซึ่งได้ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแล้ว 1 ครั้งทุกสูตรไปบดและขึ้นรูปใหม่โดยการฉีดขึ้นรูปอีก 2 ครั้ง นำ TPNR ที่ฉีดขึ้นรูปแต่ละครั้งไปทำการศึกษาสมบัติต่างๆเช่นเดียวกับตอนที่ 5 เปรียบเทียบผลกับการขึ้นรูปครั้งแรกของแต่ละสูตร

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์

3.2.1 สารเคมี

1. ยางธรรมชาติ (Natural rubber; NR) ชนิดยางแผ่นรมควันชั้นสอง (2-Grade Ribbed Smoke Sheet; RSS2) จากส่วนอุตสาหกรรมยาง สถาบันยาง กรมวิชาการเกษตร สมบัติบางประการของยางธรรมชาติที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของยางธรรมชาติชนิดยางแผ่นรมควันชั้นสองที่ใช้ในการวิจัย

สมบัติ	ค่า
เปอร์เซ็นต์สิ่งสกปรก (Dirt) (% wt)	0.015
เปอร์เซ็นต์เถ้า (Ash) (%wt)	0.15
ปริมาณสารระเหย (Volatile matter; V.M.) (%wt)	0.42
ปริมาณไนโตรเจน (%wt)	0.34
ค่าพลาสติกซิตี (Plasticity number; P ₀)	38.67
ดัชนีความอ่อนตัว (Plasticity retention index; PRI)	92.22
ความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity; ML1+4(100°C))	35.67

หมายเหตุ ข้อมูลจากสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร

2. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene; LDPE) EL-LeneTM จากบริษัทไทยโพลีเอทิลีน จำกัด ซึ่ง LDPE ที่เลือกในงานวิจัยนี้มี MFI เป็น 2.7 และ 30 สมบัติบางประการแสดงได้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สมบัติบางประการของ LDPE ที่ใช้ในการวิจัย

สมบัติ	หน่วย	ค่า			วิธีการทดลอง
เกรดทางการค้าของเม็ดพลาสติก		Film LD1902FA	Film LD1807F	Injection LD1630J	
ดัชนีการไหล (MFI) (Melt flow index)	g/10 min	2.0	7.0	30.0	ASTM D1238
ความหนาแน่น (Density)	g/cm ³	0.919	0.918	0.916	ASTM D1505
ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break)	MPa	MD:22.6 TD :18.6	9.32	8.83	ASTM D638
เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break)	%	MD:260 TD :720	110	450	ASTM D638
ความแข็งกด (Shore D) (Hardness)		46	48	47	ASTM D2240
จุดหลอมผลึก (T _m) (Melting point)	°C	110	106	105	ASTM D2117
จุดอ่อนตัว (Vicat softening point)	°C	92	85	85	ASTM D1525

หมายเหตุ ข้อมูลจากบริษัทผู้ผลิต

- สารป้องกันการเสื่อมสภาพของยางชนิดสารประกอบฟีนอล (Irganox[®] 1010) เกรดการค้า บริษัท Ceba Specialty Chemicals (Thailand) จำกัด
- พอลิเอทิลีนแว็กซ์ (PE Wax) เกรดการค้า บริษัท P&M Associate จำกัด
- สารตัดสายโซ่ (Peptizer) เป็นสารเชิงซ้อนของโลหะบนตัวพาอินทรีย์ มีชื่อทางการค้า Aktiplast[®] 8 เกรดการค้า บริษัท Rhein Chemie จำกัด

6. ออสเมียมเตตระออกไซด์ (Osmium tetroxide; OsO₄) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Becthai จำกัด
7. ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide; DCP) ความบริสุทธิ์ 98% เกรดวิเคราะห์ บริษัท Aldrich จำกัด
8. ไซลีน (Xylene) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo erba reagenti S.R.I. montedison group จำกัด

3.2.2 อุปกรณ์

1. เครื่องบดพลาสติก (Grinding machine) รุ่น FC 209 : บริษัท Bosco Engineering จำกัด
2. เครื่องบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์ (Brabender plasticorder) รุ่น PL2000 : บริษัท C. Melchers & Corporation จำกัด
3. เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) รุ่น LRM 200 : บริษัทแลบเทคเอ็นจิเนียริง จำกัด
4. เครื่องวัดความหนืดมูนนี่วิส โคมิเตอร์ (Mooney viscometer) รุ่น SMV-201 : บริษัท Shimadzu จำกัด
5. เครื่องวัดสมบัติการเชื่อมโยงของยาง (Rotorless moving die rheometer : Curelastometer[®]) รุ่น II F : บริษัท Nichigo Shigi จำกัด
6. เครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก (Injection molding machine) รุ่น Tti 220/80 Hitec : บริษัท Weltec Industrial Equipment จำกัด
7. เครื่องทดสอบเนกประสงค์ (Universal testing machine) รุ่น LLOYD LR 30K : บริษัท Lloyd Instrument จำกัด
8. เครื่องวัดความแข็งกด (Hardness tester) ชนิด Shore A : บริษัท Intro Enterprise จำกัด
9. เครื่องวัดความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion tester) : บริษัท Zwick จำกัด
10. เครื่องทดสอบสมบัติการไหล (Capillary rheometer) รุ่น Rh 7/2 : บริษัท Rosand Precision จำกัด
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด SEM (Scanning Electron Microscope) รุ่น LEO 1455VP : บริษัท LEO จำกัด
12. เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อน DSC (Differential Scanning Calorimeter) รุ่น DSC7 : บริษัท Perkin Elmer Instruments จำกัด
13. เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อน DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer) รุ่น DMTA-V : บริษัท Rheometric Scientific จำกัด
14. ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven) : บริษัท Hotpack corporation จำกัด

15. เครื่อง FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) รุ่น SPECTRUM GX :
บริษัท Perkin Elmer Instruments จำกัด
16. เครื่องแก้ว
17. เครื่องชั่ง
18. นาฬิกาจับเวลา

3.3 วิธีการทดลอง

- #### 3.3.1 ศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE และเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE ที่มี MFI เป็น 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตร ซึ่งเตรียมให้มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20
1. ศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE ที่มี MFI เป็น 2 7 และ 30 ด้วยเครื่องผสม-บราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์ (Brabender plasticorder)
 - 1.1 ชั่ง LDPE (MFI 2 7 และ 30) ประมาณ 232 กรัม ปริมาณที่เติมคำนวณจากสัดส่วนการเติม 0.7 ของปริมาตรที่เหลือของห้องผสมหลังจากใส่โรเตอร์ที่ใช้ผสม ซึ่งเป็นสัดส่วนการเติมที่เกิดการผสมได้ดี โดยใช้ค่าความหนาแน่นของเม็ดพอลิเมอร์มาคำนวณแปลงจากปริมาตรเป็นน้ำหนักของเม็ดพอลิเมอร์
 - 1.2 นำ LDPE มาใส่ลงในเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์
 - 1.3 ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 150°C ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบ/นาที นำผลที่ได้มาหาเวลาที่ทำให้ LDPE หลอมเหลว
 2. ศึกษาเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE ที่มี MFI เป็น 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตรซึ่งเตรียมให้มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20 ด้วยเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์
 - 2.1 เตรียม TPNR ที่อัตราส่วนระหว่าง NR:LDPE เท่ากับ 60:40 โดยใส่ LDPE (MFI 2 7 หรือ 30) ประมาณ 92 กรัม (ปริมาณที่เติมคำนวณจากสัดส่วนการเติมรวม 0.7 ของปริมาตรที่เหลือของห้องผสมหลังจากใส่โรเตอร์ที่ใช้ผสม) ลงไปในเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์ ที่ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 150°C ใช้เวลาหลอมเหลว LDPE เท่ากับ 2 นาที แล้วจึงทำการใส่ยางผสมสูตรประมาณ 139 กรัม ผสมลงไป นำผลที่ได้มาศึกษาเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE กับยางผสมสูตร

3.3.2 การเตรียมยางผสมสูตร

ในการเตรียมยางผสมสูตรมีการศึกษา 2 ระบบคือ

ระบบที่ 1 การเตรียมยางผสมสูตรให้มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 เพื่อศึกษาผลของ LDPE ที่มีค่า MFI 2 7 และ 30 ที่มีต่อสมบัติ TPNR ที่เตรียมได้

ซึ่งเตรียมโดย

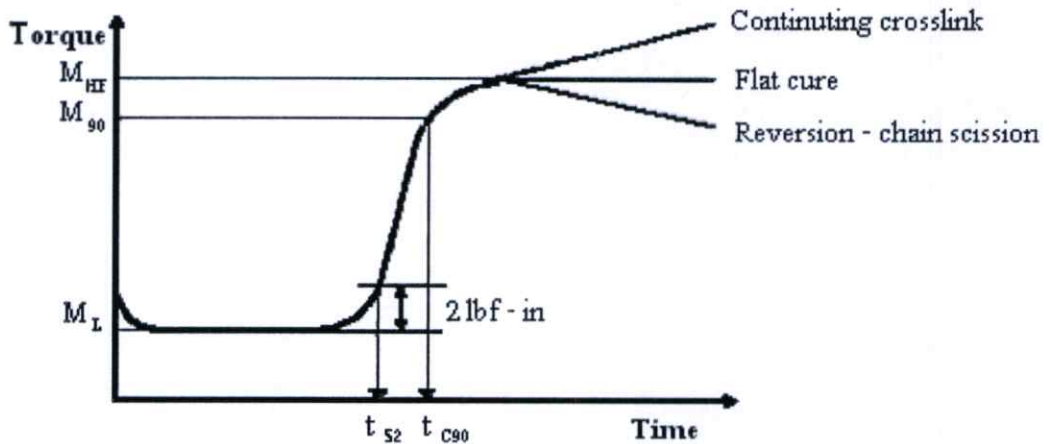
1. ตัดยางและซังสารเคมีต่างๆ ตามตารางที่ 3.3 โดยเพิ่มน้ำหนักเพื่อให้ได้ยางผสมสูตรตามอัตราส่วนที่ต้องการ
2. ทำการผสมยางผสมสูตรเริ่มจากการนำยางธรรมชาติมาทำการบดย่อย (Mastication) ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) จนกระทั่งยางพันรอบลูกกลิ้งทำการกรีดพับยางจนกระทั่งยางนุ่มใช้เวลาประมาณ 10 นาที
3. จากนั้นค่อยๆ เติม PE Wax และ Irganox[®] 1010 ลงไประหว่างลูกกลิ้งแล้วทำการบดผสมโดยการกรีดและพับยาง (Cut-and-fold) เพื่อให้เกิดการผสมที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง ใช้เวลาประมาณ 10 นาที แล้วรีดยางออกเป็นแผ่นหนาประมาณ 3-5 มิลลิเมตร

ตารางที่ 3.3 ยางผสมสูตรที่ใช้ในการทดลอง

สาร	อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (ส่วนในร้อยส่วนของยาง; phr)
Natural rubber (NR)	100
PE Wax	1
Irganox [®] 1010	1
DCP	0.5

4. ตัดแผ่นยางผสมสูตรที่ได้เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 2x2 นิ้ว จำนวน 2 แผ่น แล้วนำไปวัดความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) โดยใช้เครื่องมูนนี่วิส คอมิเตอร์ (Mooney viscometer) กำหนดอุณหภูมิการวัดความหนืดที่ 100°C โดยหาค่าความหนืด ML 1+4 (100°C) ของยางผสมสูตรก่อนการเชื่อมโยง
5. เติมสารเชื่อมโยงคือ DCP ลงไปในยาง ทำการบดผสมต่อไปจนยางมีความอ่อนตัวและสารมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ใช้เวลาในขั้นตอนนี้ประมาณ 5 นาที
6. ปรับระยะห่างระหว่างลูกกลิ้งให้ห่างประมาณ 2-3 มิลลิเมตร แล้วกรีดพับยางออกจากลูกกลิ้ง ระวังกายให้พับติดกัน

7. ตัดแผ่นยางผสมสูตรเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 2x2 นิ้ว แล้วนำไปทดสอบลักษณะการเชื่อมโยง (Cure characteristic) ด้วยเครื่องวัดสมบัติการเชื่อมโยงของยาง (Curelastometer[®]) ที่อุณหภูมิ 150°C เพื่อหาเวลาก่อนการเชื่อมโยงหรือเวลาสกอร์ช (Scorch time; t_{S2}) และเวลาเชื่อมโยง (Cure time; t_{C90}) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 กราฟเชื่อมโยง (Cure curve) ของยางผสมสูตร แสดงเวลาเชื่อมโยง (Cure time, t_{C90}) และเวลาก่อนการเชื่อมโยง (Scorch time, t_{S2}) [14]

- เมื่อ M_L คือ ค่าแรงบิดต่ำสุด (Minimum torque)
 M_{HF} คือ ค่าแรงบิดสูงสุดเมื่อเส้นกราฟคงที่ที่จุดสูงสุด (Plateau torque)
 M_{90} คือ ค่าแรงบิดที่ 90 % ของการเชื่อมโยง สามารถคำนวณได้จาก

$$M_{90} = M_L + 0.9 (M_{HF} - M_L) \quad (3.1)$$

t_{S2} คือ เวลาเริ่มเกิดเชื่อมโยงหรือสกอร์ช เป็นเวลาที่ใช้ในการเชื่อมโยงจนแรงบิดเพิ่ม 2 ปอนด์-นิ้ว (lbf-in) เทียบกับค่าแรงบิดต่ำสุด

t_{C90} คือ เวลาที่ใช้ในการเชื่อมโยงจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดที่มีการเชื่อมโยง 90 % (Optimum cure time)

ระบบที่ 2 การเตรียมยางผสมสูตรให้มีค่าความหนืดมูนี ($ML1+4(100^\circ C)$) จาก 20 เป็น 10 และ 5 เพื่อศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

1. ตัดยางและชั่งสารเคมีต่างๆ ตามตารางที่ 3.4 โดยเพิ่มน้ำหนักเพื่อให้ได้ยางผสมสูตรตามอัตราส่วนที่ต้องการ

2. ทำการผสมยางผสมสูตรเริ่มจากการนำยางธรรมชาติมาทำการบดย่อย (Mastication) ที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) จนกระทั่งยางพันรอบลูกกลิ้ง เติมสารตัดสายโซ่ทำการกรีดพับยางจนกระทั่งยางนุ่มใช้เวลาตามที่ระบุในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สูตรการผสมยางเพื่อปรับเปลี่ยนค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4 (100°C))

สาร	อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (ส่วนในร้อยส่วนของยาง, phr)		
	มูนนี่ 20	มูนนี่ 10	มูนนี่ 5
Natural rubber	100	100	100
PE Wax	1	1	1
Irganox [®] 1010	1	1	1
Peptizer (Aktiplas [®] 8)	0	0.25	0.25
เวลารวมในการบดผสม (นาที)	20	20	40
DCP	0.5	0.5	0.5

3. จากนั้นค่อยๆ เติม PE Wax และ Irganox[®] ลงไประหว่างลูกกลิ้งแล้วทำการบดผสมโดยการกรีดและพับยาง (Cut-and-fold) เพื่อให้เกิดการผสมที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในยาง ใช้เวลาประมาณ 10 นาที แล้วรีดยางออกเป็นแผ่นหนา ประมาณ 3-5 มิลลิเมตร
4. ตัดแผ่นยางผสมสูตรที่ได้เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 2x2 นิ้ว จำนวน 2 แผ่น แล้วนำไปวัดความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) โดยใช้เครื่องมูนนี่วิสโคมิเตอร์ (Mooney viscometer) กำหนดอุณหภูมิการวัดความหนืดที่ 100°C โดยหาค่าความหนืด ML 1+4 (100°C) ของยางผสมสูตรก่อนการเชื่อมโยง
5. เติมสารเชื่อมโยงคือ DCP ลงไปในยาง ทำการบดผสมต่อไปจนยางมีความอ่อนตัวและสารมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ใช้เวลาในขั้นตอนนี้ประมาณ 5 นาที
6. ปรับระยะห่างระหว่างลูกกลิ้งให้ห่างประมาณ 2-3 มิลลิเมตร แล้วกรีดพับยางออกจากลูกกลิ้ง ระวังอย่าให้พับติดกัน

7. ตัดแผ่นยางผสมสูตรเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาดประมาณ 2x2 นิ้ว แล้วนำไปทดสอบลักษณะการเชื่อมโยง (Cure characteristic) ด้วยเครื่องวัดสมบัติการเชื่อมโยงของยาง (Curelastometer[®]) ที่อุณหภูมิ 150°C เพื่อหาเวลาเชื่อมโยง (Cure time; t_{c90})

3.3.3 การเตรียม TPNR

3.3.3.1 ศึกษาผลของ LDPE ที่มีค่า MFI 2 7 และ 30 ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

1. เตรียม TPNR ที่อัตราส่วนระหว่าง NR:LDPE เท่ากับ 60:40 โดยใส่ LDPE MFI 2 ประมาณ 20 กรัม ลงไปในเครื่องผสมบราเวนเดอร์พลาสติกอร์เคอร์ ที่ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 150°C ใช้เวลาหลอมเหลว LDPE เท่ากับ 2 นาที แล้วจึงทำการใส่ยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 ประมาณ 30 กรัม ลงไปผสมเป็นเวลา 3 นาที ได้เป็น TPNR 1 สูตร เตรียม TPNR อีก 2 สูตร โดยเปลี่ยนจาก LDPE ที่มี MFI 2 เป็น 7 และ 30 ทำการผสมโดยใช้สภาวะเดียวกัน
2. นำ TPNR ที่ได้มาบดด้วยเครื่องบด (Grinding machine) เพื่อนำไปขึ้นรูปโดยใช้กระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) ตามสภาวะในภาคผนวก ก

3.3.3.2 ศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตร ซึ่งเตรียมโดยการเติมสารตัดสายโซ่เพื่อปรับเปลี่ยนค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) จาก 20 เป็น 10 และ 5 ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

1. เตรียม TPNR ที่อัตราส่วนระหว่าง NR:LDPE เท่ากับ 60:40 โดยใส่ LDPE MFI 2 ค่า MFI 2 ของ LDPE ที่เลือกใช้ในส่วนนี้เลือกจากผลการทดสอบสมบัติการไหลซึ่งเมื่อนำความหนืดของ LDPE MFI 2 7 และ 30 ณ อุณหภูมิ 150°C มาคำนวณเป็นอัตราส่วนความหนืด (Viscosity ratio; $\lambda = \eta_{LDPE} / \eta_{NR \text{ Compound}}$) ปรากฏว่าค่า λ ของ LDPE MFI 2 กับ ยางผสมสูตรซึ่งมีการเติม DCP เป็นสารเชื่อมโยง 0.5 phr มีค่าต่ำกว่า MFI อื่นๆ ค่า λ ต่ำแสดงถึงความแตกต่างของความหนืดระหว่าง LDPE กับยางผสมสูตรที่ลดลง ส่งผลให้การผสมเกิดได้ดีขึ้น และจากผลของสมบัติเชิงกลของ TPNR ที่เตรียมได้จาก LDPE ที่มี MFI 2 ให้ค่าสูงกว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 7 และ 30 ดังนั้นจึงเลือก LDPE MFI 2 มาเตรียมเป็น TPNR เพื่อศึกษาในส่วนนี้ โดยชั่ง LDPE ประมาณ 20 กรัม ปริมาณที่เติมคำนวณเช่นเดียวกับการคำนวณข้างต้น ลงไปในเครื่องผสมบราเวนเดอร์พลาสติกอร์เคอร์ ที่ความเร็วรอบโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 150°C ใช้เวลาหลอมเหลว LDPE เท่ากับ 2 นาที แล้วจึงทำการใส่ยางผสมสูตรซึ่งเตรียมให้มีความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 10 ประมาณ 30 กรัม ลงไปผสมเป็นเวลา 3 นาที ได้เป็น TPNR 1 สูตร เตรียม TPNR อีก 1 สูตร โดยเปลี่ยนจากยางผสมสูตรซึ่งเตรียมให้มีความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 10 ไปเป็นยางผสมสูตรซึ่ง

เตรียมให้มีความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) เป็น 5 ตามลำดับ ทำการผสมโดยใช้สภาวะเดียวกัน

- นำ TPNR ที่ได้มาบดด้วยเครื่องบด เพื่อนำไปขึ้นรูปโดยใช้กระบวนการฉีดขึ้นรูป ตามสภาวะในภาคผนวก ก

3.3.3.3 ศึกษาสมบัติการนำกลับมาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล (Recycle) ของ TPNR ที่เตรียมได้

- นำ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 7 และ 30 ซึ่งแต่ละ MFI นำไปผสมกับยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) 20 นำ TPNR ที่ผ่านการฉีดขึ้นรูปมาบดและฉีดขึ้นรูปใหม่อีก 2 ครั้ง ตามสภาวะในภาคผนวก ก
- นำ TPNR ที่ผ่านการฉีดขึ้นรูปแต่ละครั้งไปทดสอบสมบัติต่างๆ เปรียบเทียบผลกับ TPNR ที่ไม่ผ่านการรีไซเคิล

3.3.4 การทดสอบสมบัติการไหล

นำเม็ด LDPE ที่มีค่า MFI 2 7 และ 30 แต่ละ MFI และยางผสมสูตรซึ่งผสมสารเชื่อมโยงแล้วมีความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) เป็น 20 มาทดสอบสมบัติการไหลด้วยเครื่อง Capillary Rheometer ที่อุณหภูมิหัวดาย 150°C ในช่วงอัตราความเครียดเฉือนปรากฏ (Apparent shear rate; $\dot{\gamma}$) ที่ 3.75 - 750 วินาที⁻¹ โดยใช้หัวดายเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 mm ความยาว 0 และ 16 mm มุม 180° เพื่อแก้ไขค่าความดันที่ได้เพื่อให้ได้ความหนืดที่มีค่าถูกต้องมากขึ้น โดยสูตรการคำนวณค่าต่างๆ ดังนี้ [44]

$$\text{ค่าความเค้นเฉือนปรากฏ (Apparent shear stress, } \tau \text{ (Pa))} = R\Delta P/2L \quad (3.2)$$

$$\text{ค่าอัตราเครียดเฉือนปรากฏ (Apparent shear rate, } \dot{\gamma} \text{)} = 4Q/\pi R^3 \quad (3.3)$$

$$\text{ค่าความหนืดปรากฏ (Apparent viscosity, } \eta \text{ (Pa/s))} = \tau / \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

เมื่อ R คือ รัศมีของหัวดาย (mm)

ΔP คือ ความแตกต่างของความดันตกคร่อม (Pressure drop, Pa)
ระหว่างดายยาว 16 mm และ ดายศูนย์ 0 mm

$$(\Delta P = \Delta P_{16} - \Delta P_{0})$$

Q คือ อัตราปริมาตรการไหล (Volumetric flow rate, mm³/s)

3.3.5 การทดสอบสมบัติของ TPNR ที่เตรียมได้

3.3.5.1 การทดสอบสมบัติเชิงกลของ TPNR

1. การทดสอบแรงดึง (Tensile tests) ด้วยเครื่อง Universal tester ตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยเตรียมชิ้นงานตัวอย่างรูปคัมเบลล์ (Dumbbell shape) กำหนดสถานะเครื่องทดสอบดังนี้

ความเร็วในการดึงยึด	50 mm/min
ความยาวเกจ หรือความยาวเริ่มต้น (Gauge length)	70 mm
ค่าแรงสูงสุดที่เครื่องรับได้	1 kN
จำนวนชิ้นงานตัวอย่างที่ทดสอบ	10 ชิ้นงาน

ผลการทดสอบที่ได้นำมาหาค่าต่างๆ ดังต่อไปนี้

- 1.1 ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) เท่ากับความเค้นสูงสุด (Maximum stress) ของวัสดุที่รับได้เมื่อให้แรงดึง (หน่วยเป็นแรงต่อพื้นที่) หาได้จากสมการ

$$\text{ความแข็งแรงดึง} = F / A \quad (3.5)$$

เมื่อ F = แรงที่ใช้ในการดึง ณ จุดสูงสุด (N)
 A = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน (mm^2)

- 1.2 เปรอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break) หาได้จากสมการ

$$\text{เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด} = \frac{(l - l_0)}{l_0} \times 100 \quad (3.6)$$

เมื่อ l = ความยาวสุดท้าย ณ จุดขาดของชิ้นงาน (mm)

l_0 = ความยาวเริ่มต้นของชิ้นงาน (mm) หรือความยาวเกจ

- 1.3 ค่ายังมอดุลัส (Young's Modulus) คืออัตราส่วนของความเค้นต่อความเครียดในช่วงเริ่มต้นของเส้นกราฟ (Proportional limit) หรือช่วงที่ความเค้นมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับความเครียด (หน่วยเป็นแรงต่อพื้นที่)

2. การทดสอบความแข็งกด (Hardness tests)

นำชิ้นงานที่เตรียมได้มาทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความแข็งกดแบบน้ำหนักคงที่ (Dead load hardness tester) ชนิด Shore A ที่อุณหภูมิห้องตามมาตรฐาน ASTM D2240 ซึ่งอ่านค่าความแข็งกดได้โดยตรงจากเครื่อง จากการกดที่ตัวอย่างหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร สามารถช้อนชิ้นทดสอบเพื่อให้ได้ความหนาตามต้องการ ค่าความแข็งกด

อ่านได้หลังจากกดเป็นระยะเวลาประมาณ 5 วินาที ใช้ชิ้นงานทดสอบจำนวน 10 ชิ้น ในแต่ละสูตร โดยทำการทดสอบ 10 ครั้งคือ 10 จุดในการกดต่อหนึ่งชิ้นงานทดสอบ

3.3.5.2 การทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion test) ตามมาตรฐาน DIN 53516

เตรียมชิ้นทดสอบ TPNR มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกความหนา 6.0 ± 0.2 mm และเส้นผ่านศูนย์กลาง 16.0 ± 0.2 mm ซึ่งน้ำหนักของชิ้นทดสอบ นำชิ้นทดสอบประกอบเข้ากับที่จับยึดชิ้นทดสอบโดยให้ชิ้นทดสอบมีความสูงในส่วนที่โผล่พ้นช่องจับยึด 2.0 ± 0.2 mm ที่จับยึดต่อกับแขนที่สามารถเคลื่อนที่ได้ แขนกดชิ้นงานด้วยน้ำหนัก 10 N ลงบนวัสดุขัดที่พันรอบลูกกลิ้ง ความเร็วในการหมุนของลูกกลิ้ง 40 รอบ/นาที ทำการทดสอบจนได้ระยะทางในการขัด 40 ± 0.2 m หรือประมาณ 84 รอบ นำชิ้นงานมาชั่งน้ำหนักอีกครั้ง และนำไปหาความหนาแน่น โดยทดสอบ 6 ชิ้นต่อ 1 สูตร คำนวณผลคั่งสมการ

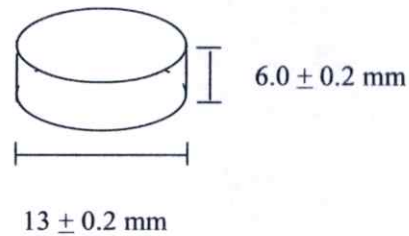
การคำนวณ

$$\Delta V = (\Delta m \times S_0) / (\rho \times S) \quad (3.7)$$

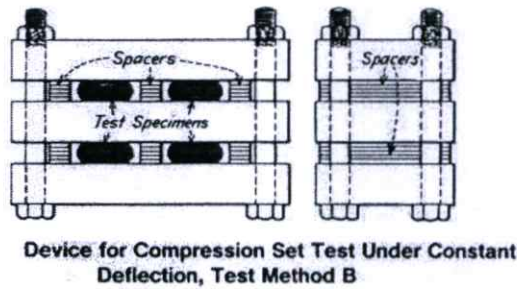
- เมื่อ ΔV คือ ปริมาตรที่สูญเสียไปเนื่องจากการขัดถู (mm^3)
 Δm คือ น้ำหนักที่หายไป (mg)
 ρ คือ ความหนาแน่นของชิ้นงานทดสอบ (mg/mm^3)
 S_0 คือ ค่าของ Nominal Abrasive Power (200 mg)
 S คือ ค่าเฉลี่ยของ Abrasive Power

3.3.5.3 การทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกด มาตรฐานการทดสอบ ASTM D 395-89 (Test Method B)

เตรียมชิ้นทดสอบ TPNR มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกความหนา 6.0 ± 0.2 mm และเส้นผ่านศูนย์กลาง 13.0 ± 0.2 mm ดังรูปที่ 3.2 วัดความหนาของชิ้นทดสอบ ต่อมานำไปวางระหว่างแผ่นเหล็กทั้งสองของอุปกรณ์สำหรับทดสอบการอัดที่มีแท่งเหล็กกั้น (Spacer bars) เพื่อกำหนดระยะในการอัด ยัดชิ้นทดสอบให้มีความหนาเท่ากับแท่งเหล็กกั้น ซึ่งความหนาจะลดลงจากเดิมประมาณ 25 % ต่อมาใช้อุปกรณ์สำหรับทดสอบการอัดที่มีชิ้นทดสอบอยู่ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.3 เข้าไปในตู้อบที่มีอุณหภูมิ 70°C นาน 22 ชั่วโมง หลังจากครบกำหนดนำชิ้นทดสอบออกจากอุปกรณ์ทดสอบมาวางไว้ที่อุณหภูมิห้อง นาน 30 นาที วัดความหนาของชิ้นทดสอบ โดยทดสอบ 3 ชิ้นต่อ 1 สูตร คำนวณผลคั่งสมการ



รูปที่ 3.2 ลักษณะชิ้นทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกด [45]



รูปที่ 3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ทดสอบการยุบตัวเนื่องจากแรงกด [45]

การคำนวณ

$$\% C_B = [(t_0 - t_1)/(t_0 - t_n)] \times 100 \quad (3.8)$$

- เมื่อ C_B คือ การยุบตัวเนื่องจากแรงกด (%)
 t_0 คือ ความหนาของชิ้นทดสอบเริ่มต้น (mm)
 t_1 คือ ความหนาของชิ้นทดสอบหลังอบ (mm)
 t_n คือ ความหนาของแท่งเหล็กกั้น (mm)

3.3.5.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal Analysis) ด้วยเทคนิค DSC

โดยใช้สภาวะการทดลองดังนี้

- ชั่งตัวอย่างประมาณ 2-5 mg
- อัตราการให้ความร้อน $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- ช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง $150 \text{ }^\circ\text{C}$

หาค่าอุณหภูมิหลอมผลึก (T_m) อุณหภูมิตกผลึก (T_c) และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (% Crystallinity) ของ LDPE ใน TPNR ที่เตรียมได้ การคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ LDPE ใน TPNR ที่สัดส่วน NR:LDPE เท่ากับ 60:40 (คือเลข 0.4 ในสมการ) จากสมการดังต่อไปนี้

$$\Delta H_f = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟ (mJ)}}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง (mg)}} \quad (3.9)$$

$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{(\Delta H_f / 0.4) \times 100}{\Delta H_f^\circ} \quad (3.10)$$

เมื่อ ΔH_f = เอนทาลปีของการหลอมเหลวพอลิเอทิลีนตัวอย่าง (J/g)
 ΔH_f° = เอนทาลปีของการหลอมเหลวพอลิเอทิลีนที่มีความเป็นผลึก 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 293 J/g [46]

3.3.5.5 การทดสอบสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค DMTA

การเตรียมชิ้นงานจะนำตัวอย่างมาตัดเป็นรูปร่างสี่เหลี่ยมผืนผ้าแล้วนำไปเข้าเครื่อง DMTA โดยใช้สภาวะในการทดลองดังนี้

ขนาดของชิ้นงานโดยประมาณ	6 x 25 x 2.5	mm
รูปแบบในการทดสอบ	Single cantilever bending geometry	
ขนาดของกรอบยึดชิ้นงาน (Frame)	Medium Frame	
ความถี่	1.0	Hz
อุณหภูมิ	-100 ถึง 80	°C
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ	3	°C/min

โดยค่ามอดุลัสสะสม (Storage modulus; E') ค่ามอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus; E'') และค่า $\tan \delta$ สามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$E' = E^* \times \cos \delta \quad (3.11)$$

$$E'' = E^* \times \sin \delta \quad (3.12)$$

$$\tan \delta = E'' / E' \quad (3.13)$$

เมื่อ E' = มอดุลัสสะสม (Storage modulus)
 E'' = มอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus)
 E^* = มอดุลัสเชิงซ้อน (Complex modulus)
 $\tan \delta$ = ความสามารถในการกระจายพลังงานต่อ
 ความสามารถในการสะสมพลังงาน

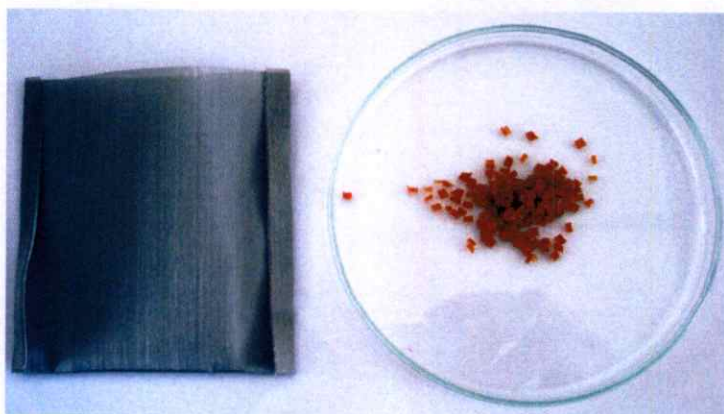
3.3.5.6 ศึกษาสัณฐานวิทยา

ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกาว (SEM) โดยดูจากภาพตัดขวางและลักษณะพื้นผิวของ TPNR การเตรียมตัวอย่างชิ้นงาน ทำได้ดังนี้

1. นำชิ้นงาน TPNR แช่ชิ้นงานในไนโตรเจนเหลวประมาณ 60 นาที แล้วนำมาหักเป็นการแตกหักที่อุณหภูมิต่ำ (Cryogenic crack) โดยระวังไม่ไปสัมผัสผิวหน้าที่เกิดจากการแตกหักชิ้นงาน จากนั้นนำชิ้นงานที่เตรียมได้ นำมาวางในตู้ดูดควัน
2. เคลือบผิวหน้าของชิ้นงานด้วยไอของ OsO₄ โดยหยดสารละลาย OsO₄ (1% w/v) วันละหนึ่งหยดให้ไอของ OsO₄ ระเหยปกคลุมผิวหน้าชิ้นงานเป็นเวลา 7 วัน
3. ทิ้งชิ้นงานในตู้ดูดควันต่ออีกเป็นเวลา 7 วัน เพื่อปล่อยให้ไอของ OsO₄ ที่เหลืออยู่ระเหยออกไป แล้วนำชิ้นงานที่เตรียมได้ไปอบไล่ความชื้น แล้วนำไปเคลือบทองศึกษาด้วยเครื่อง SEM โดยใช้สัญญาณอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Backscattered electron; BSE) และทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค SEM-EDS

3.3.5.7 เปอร์เซนต์เจล (% Gel)

การวิเคราะห์เปอร์เซนต์เจล (%Gel) [37] ทำโดยการตัดชิ้นงานเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 1x2x1 มิลลิเมตร ชั่งตัวอย่างน้ำหนักที่แน่นอน (W_0) ไม่น้อยกว่า 0.5 กรัม จากนั้นใส่ตัวอย่างในซองอะลูมิเนียมขนาดเล็กที่มีความละเอียดขนาด 400 เมช (Mesh) (แสดงดังรูปที่ 3.4) ซึ่งทราบน้ำหนักแล้วนำไปแช่ไว้ในตัวทำละลายไซลีนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำชิ้นงานมาอบโดยใช้ตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำซองอะลูมิเนียมกับตัวอย่างแต่ละซองไปชั่งน้ำหนัก โดยทำการหาค่าเฉลี่ยจากตัวอย่าง 3 ชิ้นงานต่อ 1 สูตร



รูปที่ 3.4 การตัดตัวอย่าง TPNR และซองอะลูมิเนียมความละเอียด 400 Mesh

โดย % Gel สามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$\% \text{ Gel} = \left(\frac{W}{W_0} \right) \times 100 \quad (3.14)$$

เมื่อ W = น้ำหนักของตัวอย่างหลังอบ (กรัม)

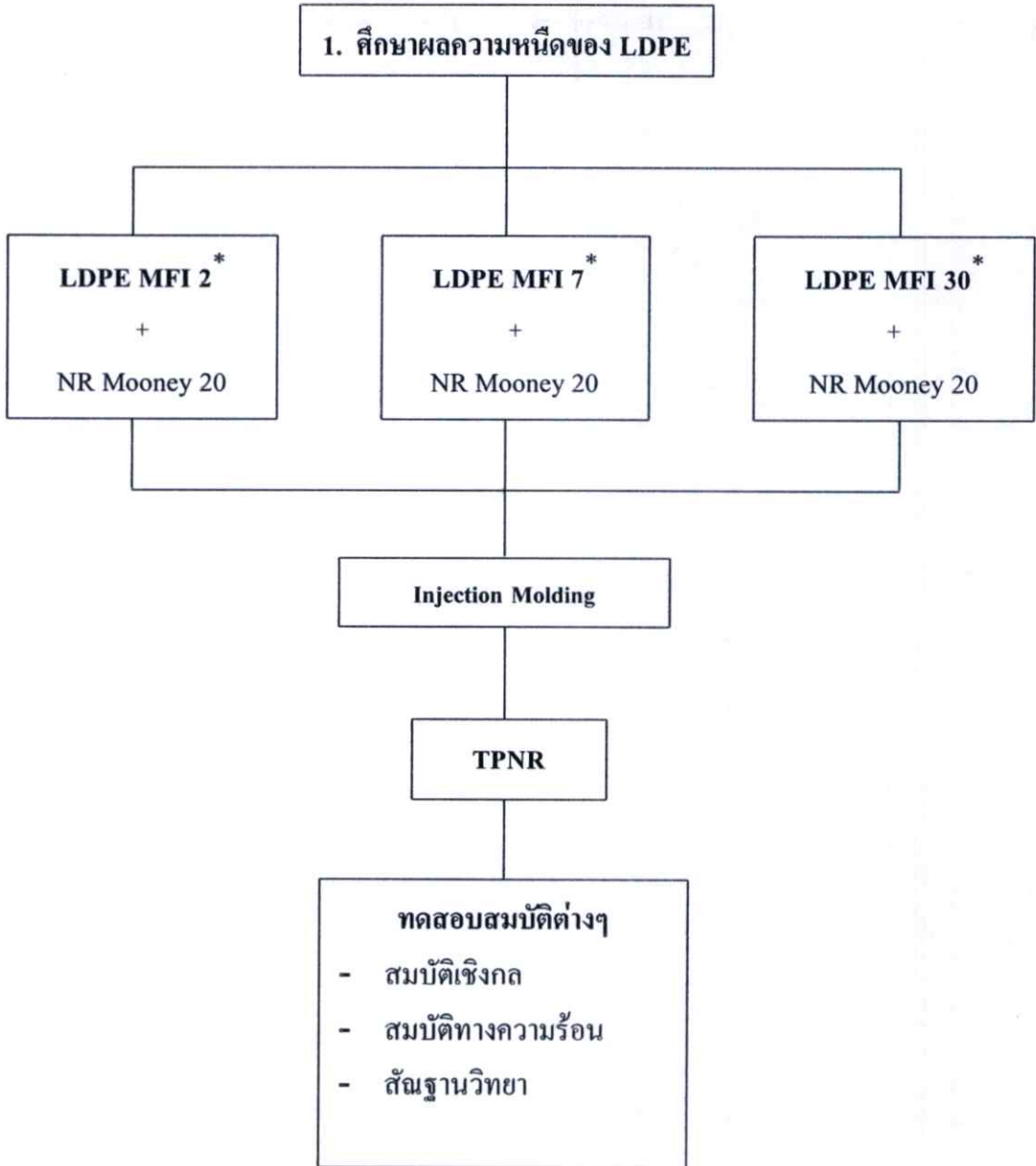
W_0 = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนสกัดด้วยตัวทำละลาย (กรัม)

3.3.5.8 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

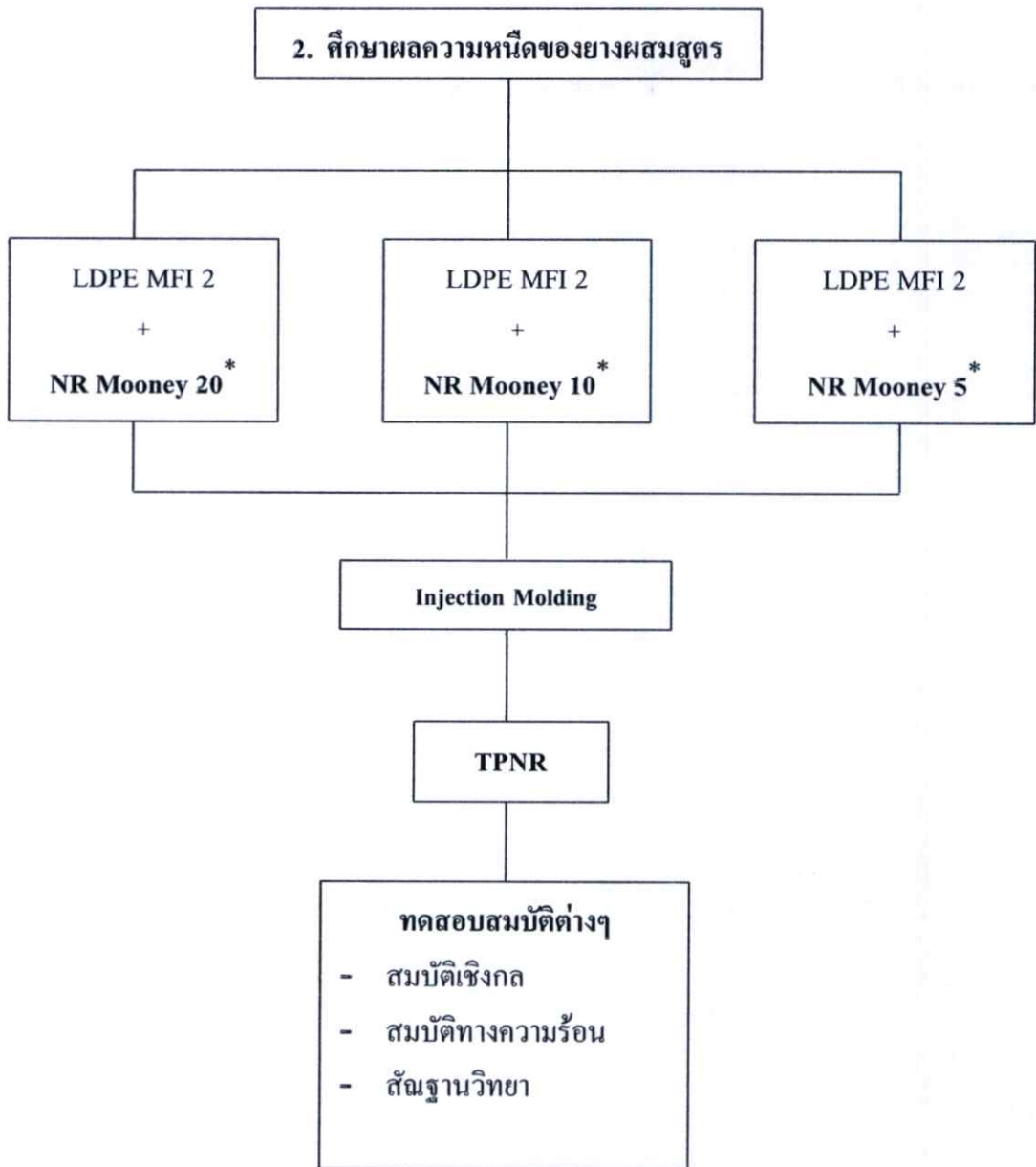
การทดสอบเพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของสารด้วยเครื่อง FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) เตรียมตัวอย่างจาก 2 ส่วน คือ

1. เตรียมจากวัตถุดิบคือ เม็ด LDPE ยางผสมสูตร และ TPNR เตรียมโดยการนำมาหลอมที่อุณหภูมิ 150°C แล้วทำการยัดออกให้เป็นแผ่นฟิล์มบางที่สุดเท่าที่จะทำได้แล้วนำไปทดสอบ
2. เตรียมจากตัวอย่าง TPNR ที่ผ่านการทดลองหาค่า %Gel ทั้งในส่วนที่ถูกกักอยู่ในตะแกรงอะลูมิเนียมขนาด 400 Mesh ซึ่งเป็นส่วนที่เกิดการเชื่อม โยง (ส่วนที่ไม่ละลาย) และส่วนที่ละลายออกมากับไซลีน โดยนำทั้ง 2 ส่วนไปประเหยไซลีนออกแล้วนำไปทดสอบ

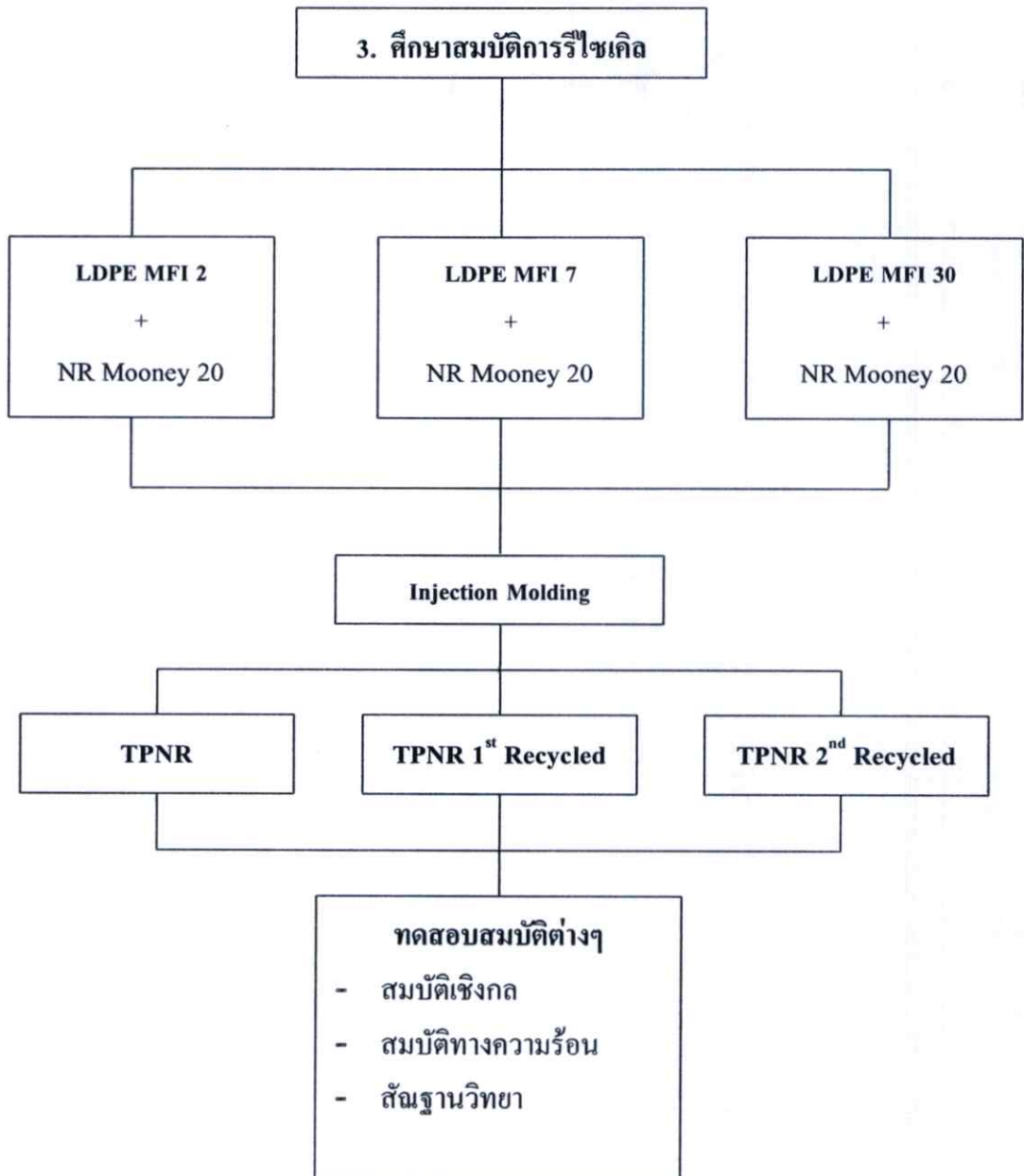
วิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ในช่วงเลขคลื่น $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ resolution เท่ากับ 4 และจำนวนรอบในการ scan เท่ากับ 16 จากนั้นอ่านและศึกษาพีคในช่วงต่างๆ



รูปที่ 3.5 แผนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุปในการศึกษาผลความหนืด LDPE ที่มีต่อสมบัติของ TPNR



รูปที่ 3.6 แผนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุปในการศึกษาผลความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติของTPNR



รูปที่ 3.7 แผนการดำเนินงานวิจัย โดยสรุปในการศึกษาความสามารถในการนำมารีไซเคิลของ TPNR

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของการปรับความหนืดของยางธรรมชาติ (NR) กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่นำมาผสมให้มีค่าใกล้เคียงกันที่มีผลต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก (TPNR) โดยเลือกอัตราส่วน NR:LDPE ที่ 60:40 ใช้เทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว และการเชื่อมโยงเชิงพลวัต (Dynamic vulcanization; DV) โดยในตอนแรกศึกษาผลของการปรับความหนืดในวัฏภาคของ LDPE โดยการเลือกใช้ LDPE ที่มีดัชนีการไหล (MFI) เป็น 2, 7 และ 30 นำ LDPE แต่ละ MFI มาผสมกับ NR ซึ่งเตรียมเป็นยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนี่ 20 (ML1+4(100°C)) ได้เป็น TPNR นำแต่ละสูตรไปฉีดขึ้นรูปและทดสอบสมบัติต่างๆ แล้วเลือก TPNR สูตรที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด เพื่อนำไปสู่การศึกษาในขั้นต่อไปคือ การศึกษาผลของการปรับความหนืดในวัฏภาคของ NR ซึ่งเตรียมเป็นยางผสมสูตร โดยใช้สารตัดสายโซ่ (Peptizer) คือ Aktiplas[®] 8 ร่วมกับการเพิ่มเวลาในการผสม ปรับจากความหนืดมูนี่ (ML1+4(100°C)) 20 เป็น 10 และ 5 ตามลำดับ แล้วนำไปผสมกับ LDPE ที่มีค่า MFI 2 เตรียมได้เป็น TPNR แล้วนำไปฉีดขึ้นรูปแล้วทดสอบสมบัติต่างๆ นอกจากนี้ TPNR แต่ละสูตรที่เตรียมได้ นำไปศึกษาสมบัติการนำกลับมาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิล (Recycle) โดยการนำไปฉีดขึ้นรูปใหม่อีก 2 ครั้ง แต่ละครั้งของการขึ้นรูปมีการทดสอบสมบัติต่างๆ ควบคู่ไปด้วย โดยสมบัติต่างๆ ที่ทำการทดสอบคือ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยา ซึ่งผลการวิจัยแสดงดังต่อไปนี้

4.1 การหาสภาวะในการเตรียมยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติก

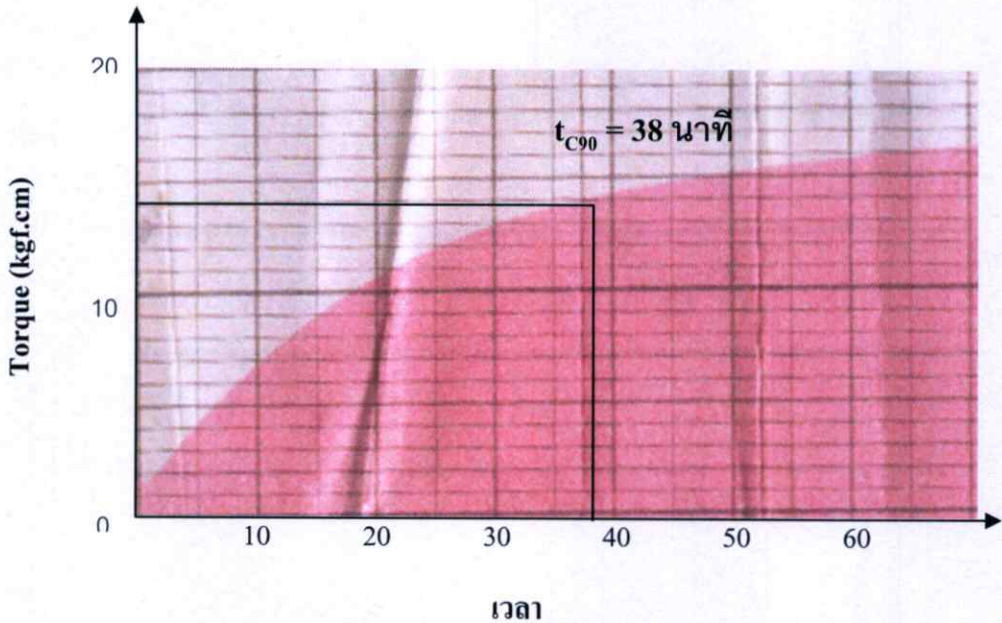
4.1.1 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลวพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ

ในการผสม NR กับ LDPE เพื่อเตรียม TPNR ต้องหลอมเหลว LDPE ก่อนทำการผสมกับ NR ซึ่งเตรียมเป็นยางผสมสูตร เพื่อให้เกิดการผสมที่ดี ดังนั้นจึงทำการศึกษาเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE ที่สภาวะการผสมคือ อุณหภูมิ 150°C ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบ/นาที ในเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์ โดยเติม LDPE แต่ละ MFI ลงในเครื่องผสมในสัดส่วนการเติม (Fill factor) 0.7 ซึ่งเป็นสัดส่วนการเติมรวมที่ใช้ในการผสมที่เกิดการผสมที่ดี จากผลการทดลองพบว่าเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE ที่สภาวะในการผสม LDPE แต่ละ MFI ใช้เวลาในการหลอมเหลวประมาณ 2 นาที โดยสังเกตจากค่าทอร์คของการผสมที่เริ่มคงที่หลังการใส่ LDPE ลงไปในห้องผสม ซึ่งในช่วงแรกของการใส่ LDPE ค่าทอร์คมีค่าสูงเป็นพิคขึ้นเนื่องจาก LDPE ได้รับความร้อนแล้วเกิดการหลอมเหลว จากนั้นค่าทอร์คเริ่มลดลงและคงที่แสดงถึง LDPE

หลอมเหลวหมดแล้ว ให้ค่าความหนืดคงที่ ค่าทอร์คที่วัดได้จึงมีค่าคงที่ ซึ่งผลการทดลองแสดงไว้ในภาคผนวก ข ดังนั้นในขั้นตอนการผสม LDPE กับยางผสมสูตรในเครื่องผสมจึงต้องใส่ LDPE เพื่อให้เกิดการหลอมเหลวก่อนเป็นเวลา 2 นาที แล้วจึงเติมยางผสมสูตร ซึ่งช่วยให้การผสมเกิดได้ดีขึ้น

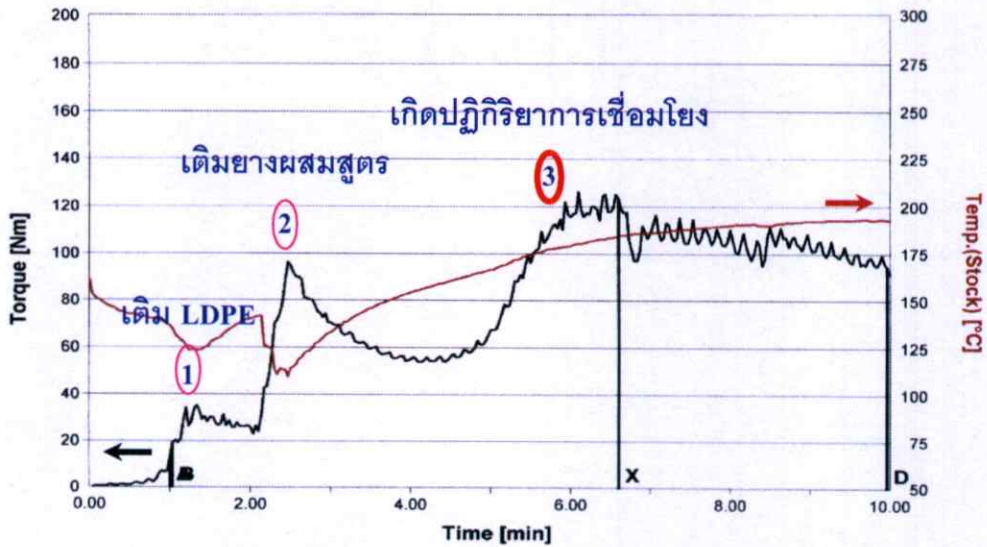
4.1.2 การศึกษาเวลาที่ใช้ในการผสมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำกับยางผสมสูตร

นอกจากเวลาที่ใช้ในการหลอมเหลว LDPE ก่อนการผสมกับยางผสมสูตรแล้วควรต้องพิจารณาถึง ระยะเวลาในการผสมระหว่าง LDPE หลอมเหลวกับยางผสมสูตรให้เข้ากันได้ดีก่อนยางเกิดการเชื่อมโยงสมบูรณ์ ดังนั้นจำเป็นต้องหาระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการเชื่อมโยงหรือเวลาสกอร์ช (Scorch time) เพื่อทราบเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดการผสมที่ดีก่อนเกิดการเชื่อมโยง เนื่องจากในกระบวนการเตรียม TPNR ใช้เทคนิคการผสมแบบหลอมเหลว และการเชื่อมโยงเชิงพลวัต (Dynamic vulcanization; DV) โดยการเชื่อมโยงจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผสม LDPE และยางผสมสูตร และเนื่องจากในการเตรียมยางผสมสูตรมีการเติม DCP 0.5 phr ซึ่งใช้เป็นสารเชื่อมโยง ซึ่งจะกระจายตัวอยู่ภายในวัฏภาคของ NR หากยางผสมสูตรได้รับความร้อนและแรงเฉือนจากกระบวนการผสมแล้วเกิดการเชื่อมโยงก่อนที่จะผสมกับ LDPE วัฏภาคของ NR เกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของยางที่เชื่อมโยงแล้ว ไม่สามารถผสมกับ LDPE แล้วนำไปฉีดขึ้นรูปได้ จากการทดสอบลักษณะการเชื่อมโยง (Cure characteristic) ด้วยเครื่องวัดสมบัติการเชื่อมโยงของยางแบบไม่มีจานหมุน (Rotorless curemeter) ที่อุณหภูมิ 150°C เพื่อหาเวลาเชื่อมโยง (Cure time) ของยางผสมสูตรที่เตรียมได้โดยเตรียมให้มีค่าความหนืดมูนี่ 20 (ML1+4(100°C)) และมีปริมาณ DCP ซึ่งใช้เป็นสารเชื่อมโยง 0.5 phr จากการทดลองพบว่าอัตราเร็วในการเกิดการเชื่อมโยงในช่วงแรกเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ไม่สามารถหาเวลาสกอร์ชได้ เนื่องจากการเชื่อมโยงยางด้วยเปอร์ออกไซด์นั้นจะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของเปอร์ออกไซด์ขึ้นอย่างรวดเร็วไม่มีการชะลอการเริ่มต้นของปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ การเชื่อมโยงจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ไม่สามารถหาเวลาสกอร์ชได้ [37] เวลาการเชื่อมโยงของยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนี่ 20 (ML1+4(100°C)) มีค่า t_{90} เท่ากับ 38 นาที แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟการเชื่อมโยง (Cure curve) ของยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนี 20 (ML1+4(100°C)) ที่อุณหภูมิ 150°C

จากรูปที่ 4.2 กราฟแสดงค่าทอร์กกับเวลาของการผสม LDPE และยางผสมสูตร จากรูปมีพีคค่าทอร์กที่เพิ่มขึ้นอยู่ 3 พีค คือ เวลาเริ่มต้น เวลาหลังนาทีที่ 2 และเวลาหลังนาทีที่ 5 โดยในพีคแรกเป็นทอร์กที่เกิดจากแรงเฉือนการหลอมเหลวของ LDPE พีคที่ 2 เป็นทอร์กที่เกิดจากแรงเฉือนการหลอมเหลวของยางผสมสูตรและขณะเดียวกันก็เกิดการผสมรวมกันระหว่าง LDPE หลอมเหลวและยางผสมสูตร ส่วนพีคที่ 3 เป็นค่าทอร์กที่เพิ่มขึ้นจากความหนืดของระบบผสมที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงขึ้นในพอลิเมอร์ผสม [36] และจากเหตุผลในการเตรียม TPNR ในการศึกษาี้ ต้องการศึกษาในระบบที่เกิดการเชื่อมโยงเพียงบางส่วน (Partially cure) เพื่อให้ TPNR ที่เตรียมได้ยังคงมีสมบัติคล้ายยาง (Rubber like material) สามารถนำมารีไซเคิลใหม่ได้ และเป็นการศึกษาแนวเปรียบเทียบ จึงเลือกเวลาที่ใช้ในการผสม LDPE และยางผสมสูตรที่เวลาก่อนถึงจุดสูงสุดของพีคที่ 3 ซึ่งเป็นจุดที่แสดงถึงมีปฏิริยาการเชื่อมโยงเกิดขึ้นมากจนส่งผลให้ความหนืดของระบบผสมเพิ่มขึ้นสูงสุด ค่าทอร์กที่วัดได้จึงมีค่าสูงตาม หากผสมนานกว่านี้ ระบบผสมเกิดการเชื่อมโยงไปเรื่อยๆ ซึ่งโดยทั่วไปในการเตรียม TPV นั้น ต้องการเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงประมาณ 90 % [47] แต่ในงานวิจัยนี้ต้องการการเชื่อมโยงเพียงบางส่วน ซึ่งเมื่อใช้เวลาในการผสม LDPE กับยางผสมสูตรเท่ากับ 3 นาที (การผสมเกิดเริ่มจากนาทีที่ 3 เมื่อเติมยางผสมสูตรลงไปแล้วยางเกิดการหลอมและไหลได้ผสมกับ LDPE หลอมเหลว จนถึงนาทีที่ 6) ค่า %Gel ซึ่งแสดงถึงค่าเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยง มีค่าประมาณ 50 % (แสดงถึงการเชื่อมโยงเกิดขึ้นเพียงบางส่วน) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกเวลาในการผสม LDPE กับยางผสมสูตรเท่ากับ 3 นาที



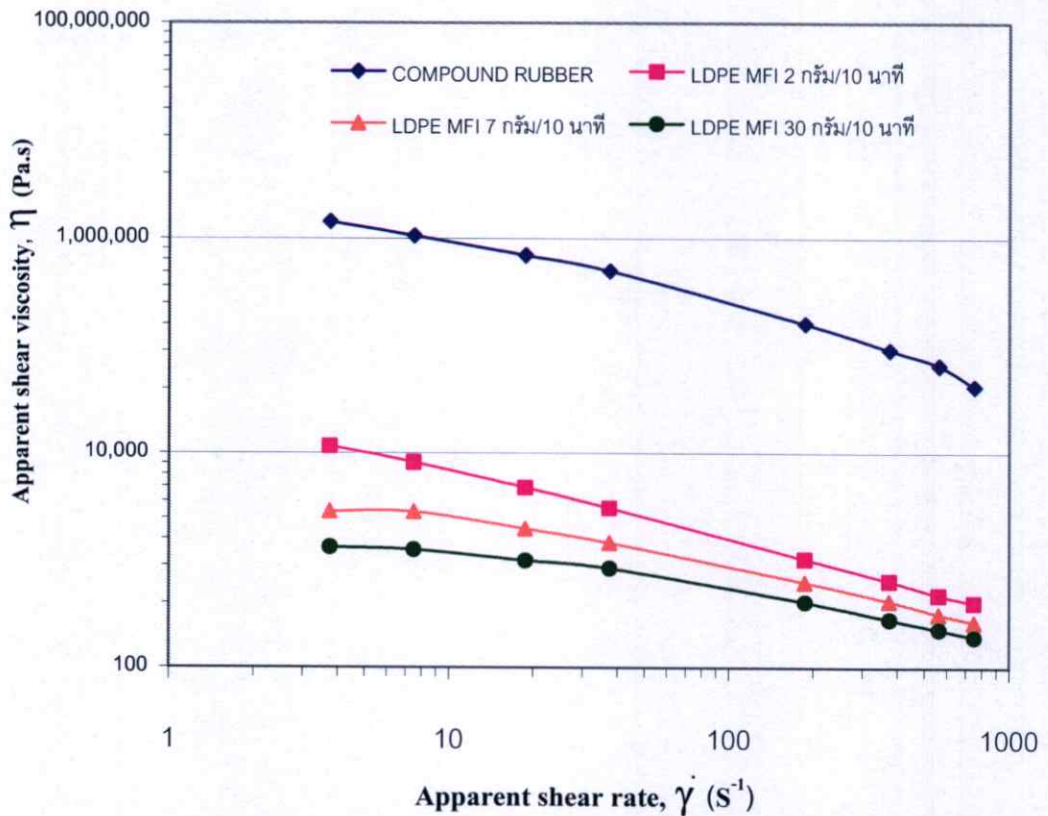
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กกับเวลาของการผสม LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนี 20 (ML1+4(100°C)) ในเครื่องผสมบราเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์ ที่อุณหภูมิ 150°C

4.2 ผลของความหนืดของ LDPE ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

4.2.1 สมบัติการไหลของยางผสมสูตรความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) 20 ซึ่งมีการเติม DCP 0.5 phr และ LDPE MFI 2 7 และ 30

จากการทดสอบพบว่าค่าความหนืดปรากฏ (Apparent shear viscosity; η) ของยางผสมสูตรซึ่งมีการผสม DCP 0.5 phr และ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ มีค่าลดลงเมื่ออัตราความเครียดเฉือนปรากฏ (Apparent shear rate; $\dot{\gamma}$) เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.3 แสดงพฤติกรรมการไหลแบบซูโดพลาสติก (Pseudoplastic) เนื่องจากขณะที่ $\dot{\gamma}$ เพิ่มขึ้น สายโซ่โมเลกุลจะเกิดการคลายตัวเกี่ยวพันกันน้อยลง ทำให้สายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระมากขึ้น และมีการจัดเรียงตัวตามแนวแรง ทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนตัวผ่านสายโมเลกุลอื่นได้ง่ายยิ่งขึ้น ส่งผลให้การต่อต้านต่อการไหล (ความหนืด) ลดลงตามค่า $\dot{\gamma}$ ที่เพิ่มขึ้น และพบว่าที่ $\dot{\gamma}$ ค่าหนึ่งๆ ค่า η ของยางผสมสูตรซึ่งมีการผสม DCP 0.5 phr มีค่าแตกต่างจากค่า η ของ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ อย่างมาก เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติมีความยาวและน้ำหนักโมเลกุลที่สูง มีการพันกันของสายโซ่โมเลกุลที่สูงแม้จะผ่านการบดย่อย (Mastication) ในขั้นตอนการผสมสารเคมีมาแล้วก็ตาม รวมทั้งมีการเติม DCP 0.5 phr ซึ่งเป็นสารเชื่อมโยง เมื่อยางผสมสูตรได้รับความร้อนจากเครื่องมือวัดสมบัติการไหลเกิดการเชื่อมโยงเกิดขึ้นบางส่วนในวัฏภาคของยาง ทำให้ค่า η ของยางผสมสูตรสูงกว่า η ของ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ อย่างมาก และจากผลการทดลองพบว่า LDPE ที่มีค่า MFI 2 มีค่า η สูงกว่า

LDPE ที่มีค่า MFI 7 และ 30 เนื่องจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 ซึ่งมีดัชนีการไหลต่ำก็คือมีความหนืดสูง เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง สายโซ่โมเลกุลยาว เมื่อมีแรงกระทำ การจัดตัวใหม่ตามแนวแรงของสายโซ่โมเลกุลหรือการต้านทานต่อการไหล (ความหนืด) จึงสูงกว่า LDPE ที่มีค่า MFI 7 และ 30



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราความเครียดเฉือนปรากฏ ($\dot{\gamma}$) และความหนืดปรากฏ (η) ของยางผสมสูตรความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) 20 ซึ่งมีการเติม DCP 0.5 phr และ LDPE MFI 2 7 และ 30 ที่อุณหภูมิ 150°C

ตารางที่ 4.1 ค่าอัตราความเครียดเฉือนปรากฏ ($\dot{\gamma}$) และความหนืดปรากฏ (η) ของยางผสมสูตร ความหนืดมูนี่ (ML1+4(100°C)) 20 ซึ่งมีการเติม DCP 0.5 phr และ LDPE MFI 2 7 และ 30 ที่อุณหภูมิ 150°C

Apparent shear rate , $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Apparent shear viscosity, η (Pa.s) at 150°C			
	COMPOUND NR	MFI 2	MFI 7	MFI 30
3.75	1,427,488	1,1461	2,848	1,327
7.50	1,058,159	8,133	2,823	1,257
18.75	699,432	4,751	1,964	1,000
37.50	501,277	3,075	1,454	845
187.50	160,855	1,025	622	410
375.00	91,308	637	414	282
562.50	65,644	472	313	228
750.00	N/A	400	264	193

เมื่อนำค่า η ของยางผสมสูตรและ η LDPE MFI 2 7 และ 30 มาคำนวณค่าอัตราส่วนความหนืด คืออัตราส่วนระหว่างความหนืดของวัฏภาคกระจาย (η_2) และวัฏภาคต่อเนื่อง (η_1) (Viscosity ratio, $\lambda = \eta_2 / \eta_1 = \eta_{LDPE} / \eta_{NR}$) ณ อุณหภูมิและ $\dot{\gamma}$ ที่ทำการผสม โดยทั่วไปในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม $\dot{\gamma}$ ที่ใช้ในกระบวนการผสมมีค่าอยู่ในช่วง 100-1000 s⁻¹ ซึ่ง $\dot{\gamma}$ ที่เกิดขึ้นในห้องผสมของเครื่องผสมแบบเบนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์อยู่ในช่วง $\dot{\gamma}$ ต่ำๆ [20] ดังนั้นจึงเลือก $\dot{\gamma} = 187.5$ s⁻¹ ณ อุณหภูมิ 150°C เพื่อคำนวณหาอัตราส่วนความหนืด (λ) ดังแสดง

$$\lambda = \eta_{LDPE\ MFI\ 2} / \eta_{NR} = 1,025 / 160,855 = 0.006$$

$$\lambda = \eta_{LDPE\ MFI\ 7} / \eta_{NR} = 622 / 160,855 = 0.004$$

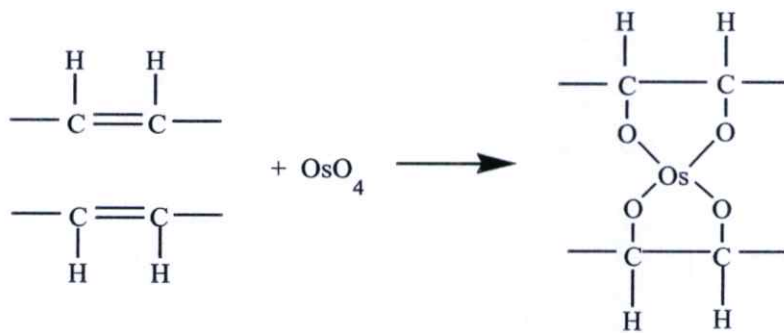
$$\lambda = \eta_{LDPE\ MFI\ 30} / \eta_{NR} = 410 / 160,855 = 0.003$$

ผลการคำนวณค่า λ มีค่าอยู่ในช่วง 0.003-0.006 เนื่องจากความหนืดของยางผสมสูตรและ LDPE มีค่าแตกต่างกันอย่างมาก โดยในทางทฤษฎีหากค่า λ มีค่าเข้าใกล้ 1 แสดงถึงค่าความหนืดของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดที่นำมาผสมกันมีค่าใกล้เคียงกัน จะช่วยเพิ่มความสามารถในการผสมเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม โดยช่วยให้พอลิเมอร์ผสมสามารถปรับเข้าสู่สถานะวนิชที่เสถียรได้เร็วขึ้น ลดความตึงผิวที่พื้นผิวระหว่างสองวัฏภาค และช่วยให้วัฏภาคกระจายมีขนาดเล็กลง [20] ดังนั้น

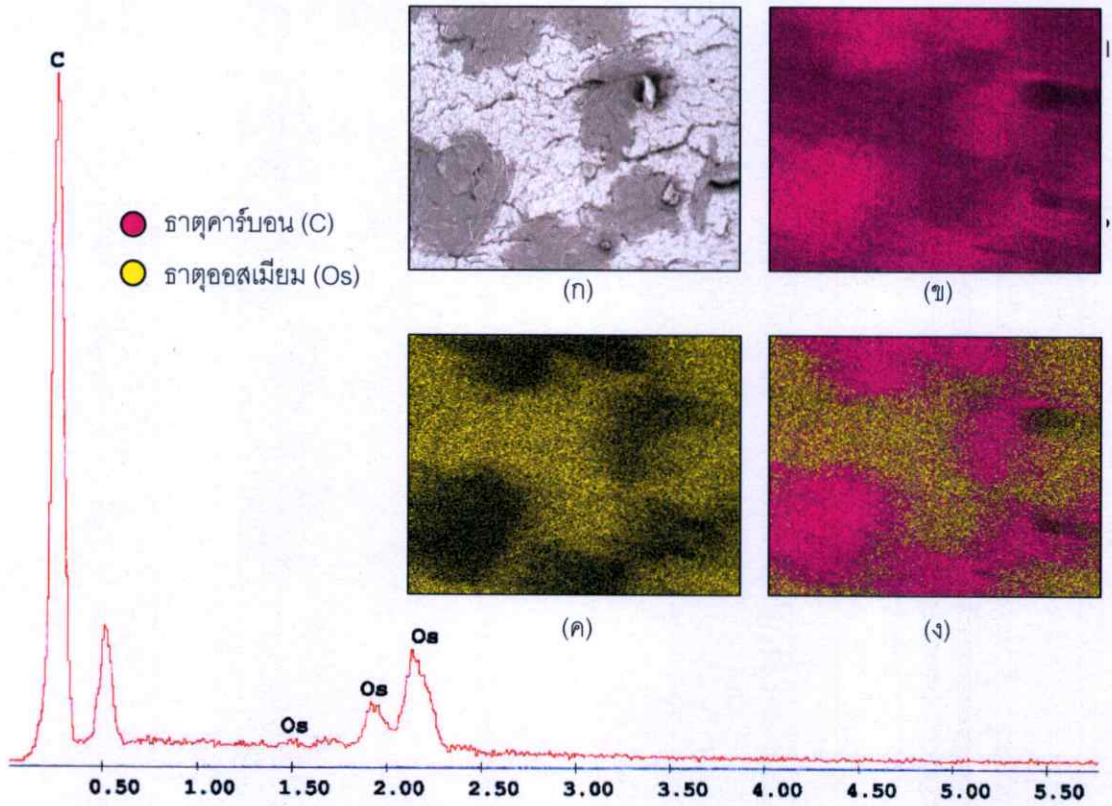
เมื่อเปรียบเทียบค่า λ ของยางผสมสูตรกับ LDPE MFI 2 7 และ 30 พบว่า λ ของยางผสมสูตรกับ LDPE MFI 2 ให้ค่าเข้าใกล้ 1 มากที่สุด รองลงมาคือ LDPE MFI 7 และ 30 ดังนั้น LDPE MFI 2 น่าจะมีโอกาสผสมเข้ากับยางผสมสูตรได้ดีกว่า LDPE MFI 7 และ 30

4.2.2 ศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR

ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ด้วย SEM โดยใช้สัญญาณอิเล็กทรอนิกส์แบบกระเจิงกลับ (Backscattered electron; BSE) ทำให้สัณฐานวิทยาของวัฏภาคของ LDPE และวัฏภาคของ NR แตกต่างกัน โดยสัณฐานวิทยาของวัฏภาคของ LDPE เป็นสีดำและวัฏภาคของ NR เป็นสีขาว เนื่องจากพันธะคู่ในยางทำปฏิกิริยากับ OsO_4 (รูปที่ 4.4)



รูปที่ 4.4 การทำปฏิกิริยาของออสเมียมเตตระออกไซด์ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางที่ไม่อิ่มตัว [48]

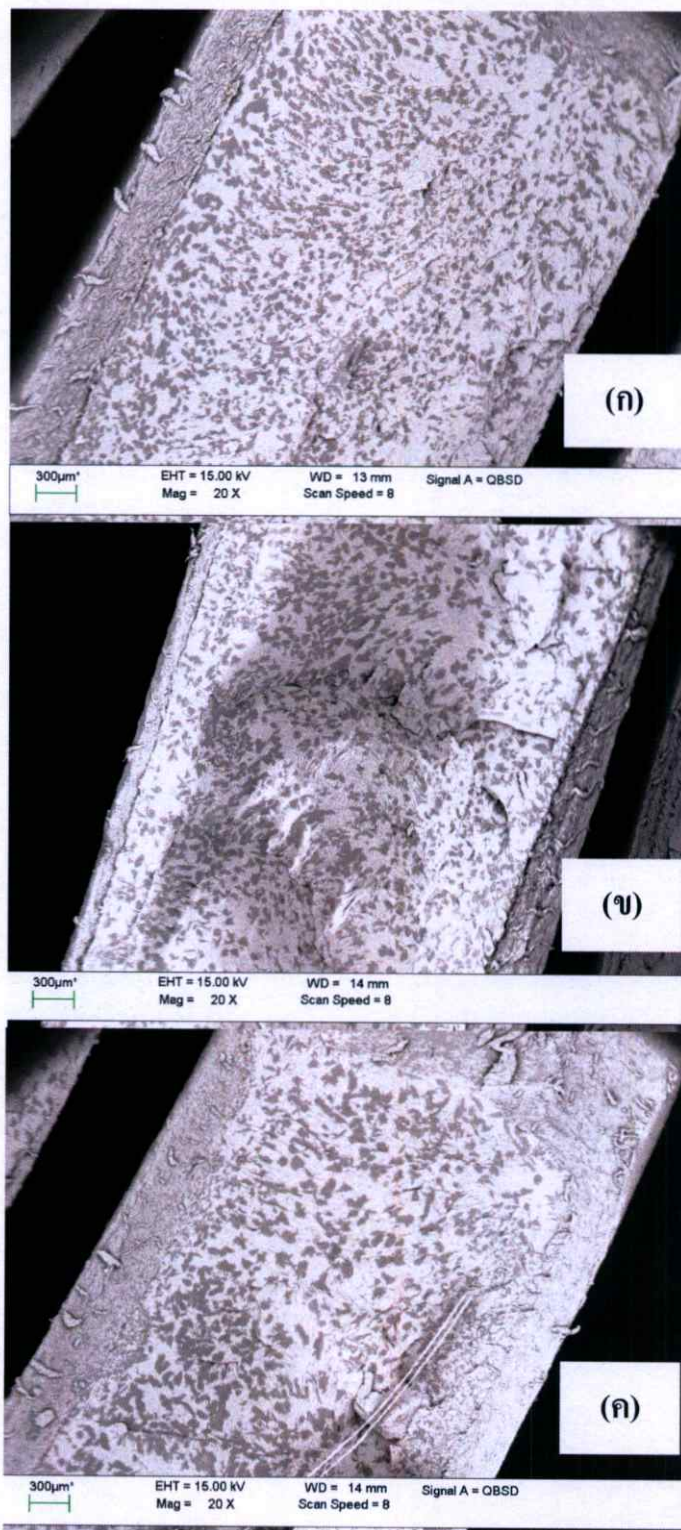


รูปที่ 4.5 SEM-EDS micrographs แสดงธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุนบนพื้นผิว

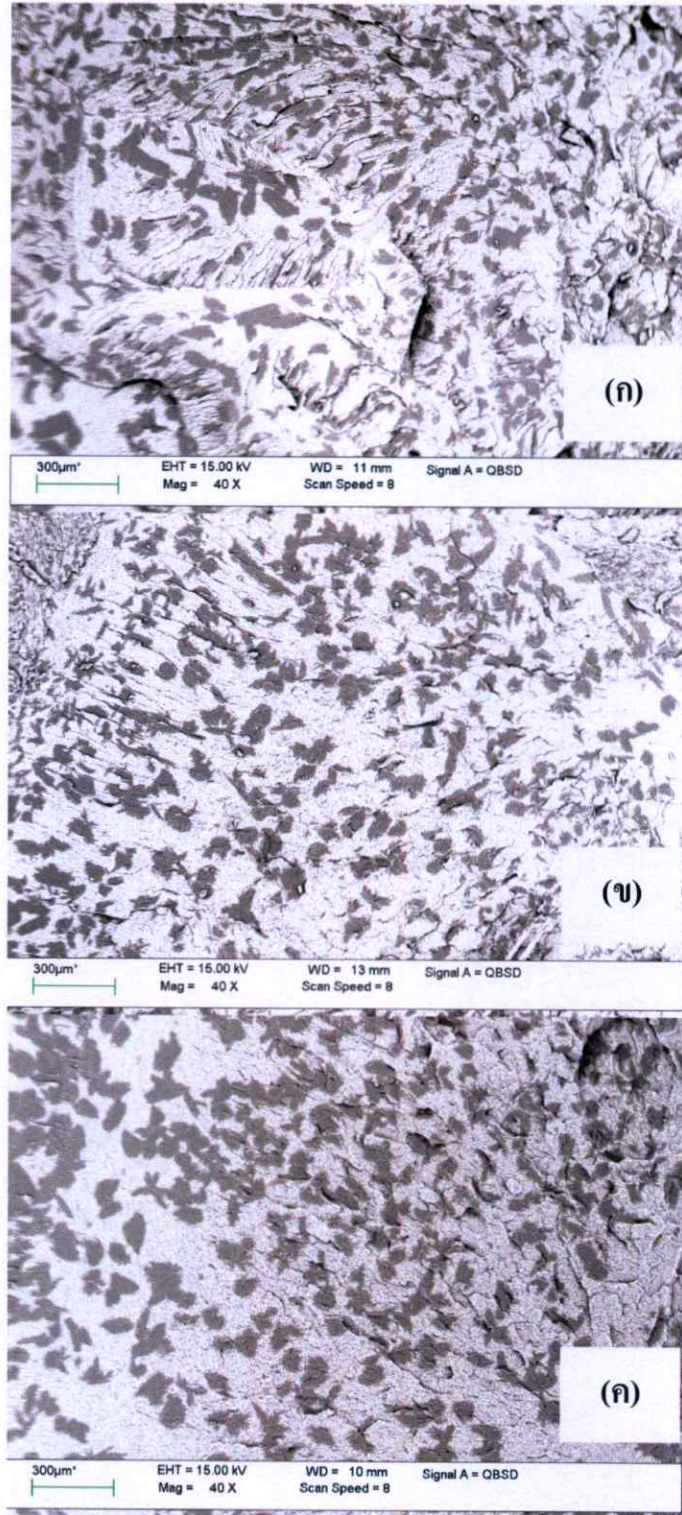
- ก) ภาพ BSE-SEM ของพื้นผิว TPBR ข) การวิเคราะห์ธาตุ C บนพื้นผิว TPBR
 ค) การวิเคราะห์ธาตุ Os บนพื้นผิว TPBR ง) ภาพรวมการวิเคราะห์ธาตุของพื้นผิว TPBR

จากรูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค SEM-EDS พบว่าฟิลหลักและแผนภาพการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบในชิ้นงาน TPBR มีองค์ประกอบหลักเป็นคาร์บอน (C) และออสเมียม (Os) จากรูปจะเห็นว่าวัฏภาคสีดำจากภาพ BSE-SEM มีองค์ประกอบหลักเป็น C ส่วนวัฏภาคสีขาวมี Os ซึ่งเกิดการย้อมติดสีของวัฏภาค NR ดังนั้นวัฏภาค NR เป็นวัฏภาคต่อเนื่องหรือเมทริกซ์ (Matrix) และ LDPE เป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) ลักษณะการกระจายตัวหรือสัณฐานวิทยาของ TPBR ที่เตรียมได้ซึ่งแสดงได้จากภาพ BSE-SEM ดังรูปที่ 4.6-4.7 พบว่าลักษณะการกระจายตัวของ LDPE ซึ่งมีหลายขนาดกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมออยู่ในวัฏภาคของ NR เมื่อทำการวัดขนาดของวัฏภาค LDPE ซึ่งมีรูปร่างไม่แน่นอน จึงคำนวณเป็นพื้นที่โดยโปรแกรม ImageJ 1.41 ซึ่งหากพื้นที่ที่น้อยแสดงถึงวัฏภาคมีขนาดเล็ก ผลการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.8 พบว่า TPBR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรรุ่นนี้ 20 (ML1+4(100°C) กับ LDPE ที่มี MFI 2 มีขนาดพื้นที่ของ LDPE โดยเฉลี่ยเล็กกว่า MFI อื่นๆ

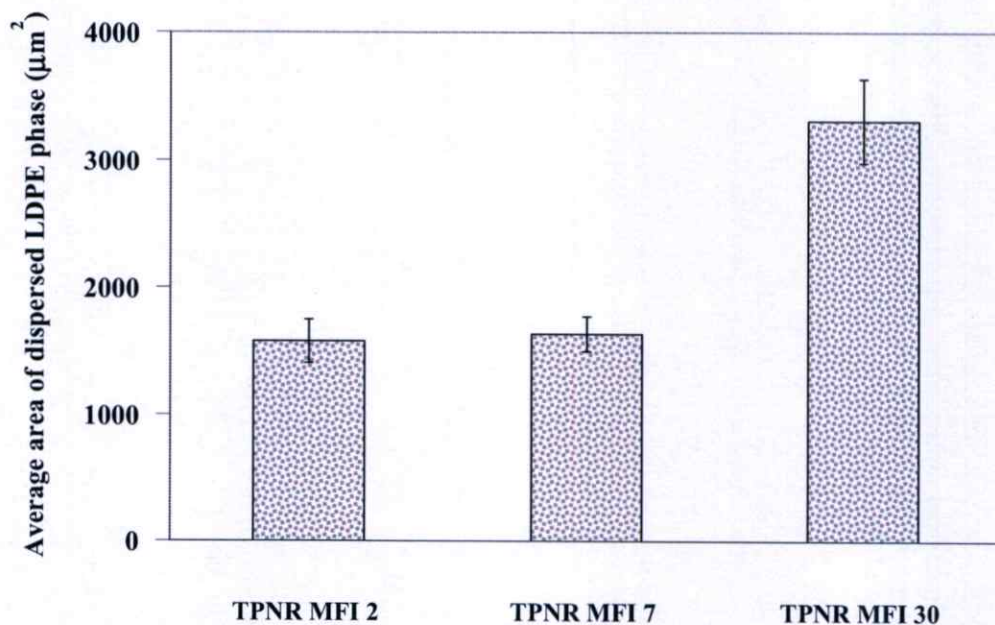
เนื่องจาก LDPE ที่มี MFI 2 มีค่าความหนืดใกล้เคียงกับยางผสมสูตรมากกว่า MFI 7 และ 30 ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ดี ส่งผลให้วัสดุ LDPE ที่มี MFI 2 กระจายตัวได้ดีและมีขนาดเล็กลง แต่อย่างไรก็ตามลักษณะสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมได้ ไม่สอดคล้องกับสัณฐานวิทยาโดยทั่วไปของ TPV ซึ่ง Matrix เป็นเทอร์โมพลาสติก และมีวัสดุของยางที่เกิดการเชื่อมโยงระหว่างการผสมกระจายตัวอยู่ใน Matrix เนื่องจาก TPV ที่เตรียมโดยทั่วไปเตรียมให้วัสดุของยางเกิดการเชื่อมโยงประมาณ 90% [47] ในขณะที่ได้รับความร้อนและแรงเฉือนในกระบวนการผสม วัสดุของยางที่เกาะรวมกันจะถูกเฉือนแยกออกจากกันเป็นอนุภาคเล็กๆ กระจายตัวอยู่ใน Matrix ของเทอร์โมพลาสติกที่มีความหนืดน้อยกว่าซึ่งมาล้อมรอบอนุภาคยางที่เชื่อมโยงแล้วไว้ โดยเหตุผลที่สัณฐานวิทยาของ TPNR ไม่สอดคล้องกับ TPV เนื่องจาก ในการเตรียม TPNR วัสดุ NR เกิดการเชื่อมโยงเพียงบางส่วน (ประมาณ 50 % จากการทดสอบหา %Gel ของ TPNR ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้) และประกอบกับสัดส่วนของ NR มากกว่า LDPE ทำให้ LDPE เป็นวัสดุกระจาย ซึ่งคล้ายกับการผลิต TPV ชนิดหนึ่งในทางการค้าคือ Vegaprene[®] (EDPM/PP) (อัตราส่วน EPDM:PP เป็น 2:1) [49] โดยมีสัณฐานวิทยาแสดงดังรูปที่ 4.9 นอกจากนั้นเมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่กำลังขยายสูงๆ (ตั้งแต่ >500 เท่า ภาพ BSE-SEM ดังรูปที่ 4.10) พบว่าใน Matrix นั้นประกอบด้วยส่วนวัสดุของทั้ง NR และ LDPE นั่นจึงเป็นเหตุผลที่นำมาอธิบายความสามารถในการนำ TPNR มารีไซเคิลใหม่ได้ของ TPNR เพราะ LDPE ที่ผสมอยู่ เมื่อได้รับความร้อนเกิดการหลอมไหลแล้วพาเอาอนุภาค NR ที่เกิดการเชื่อมโยงแล้วไปด้วย จึงสามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานได้ใหม่อีกครั้ง



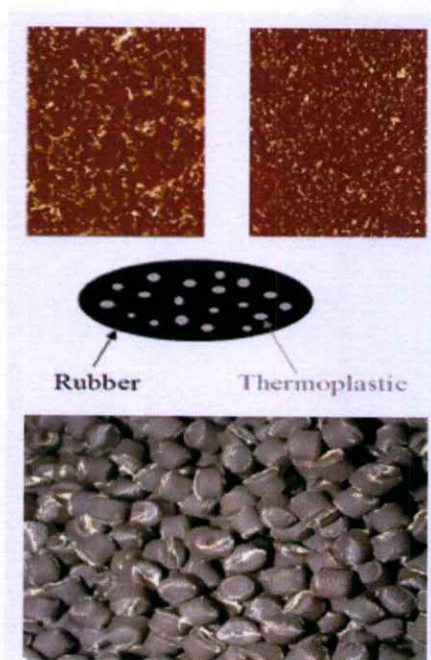
รูปที่ 4.6 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมูนี (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ ที่กำลังขยาย 20 เท่า (ก) MFI 2 (ข) MFI 7 และ (ค) MFI 30



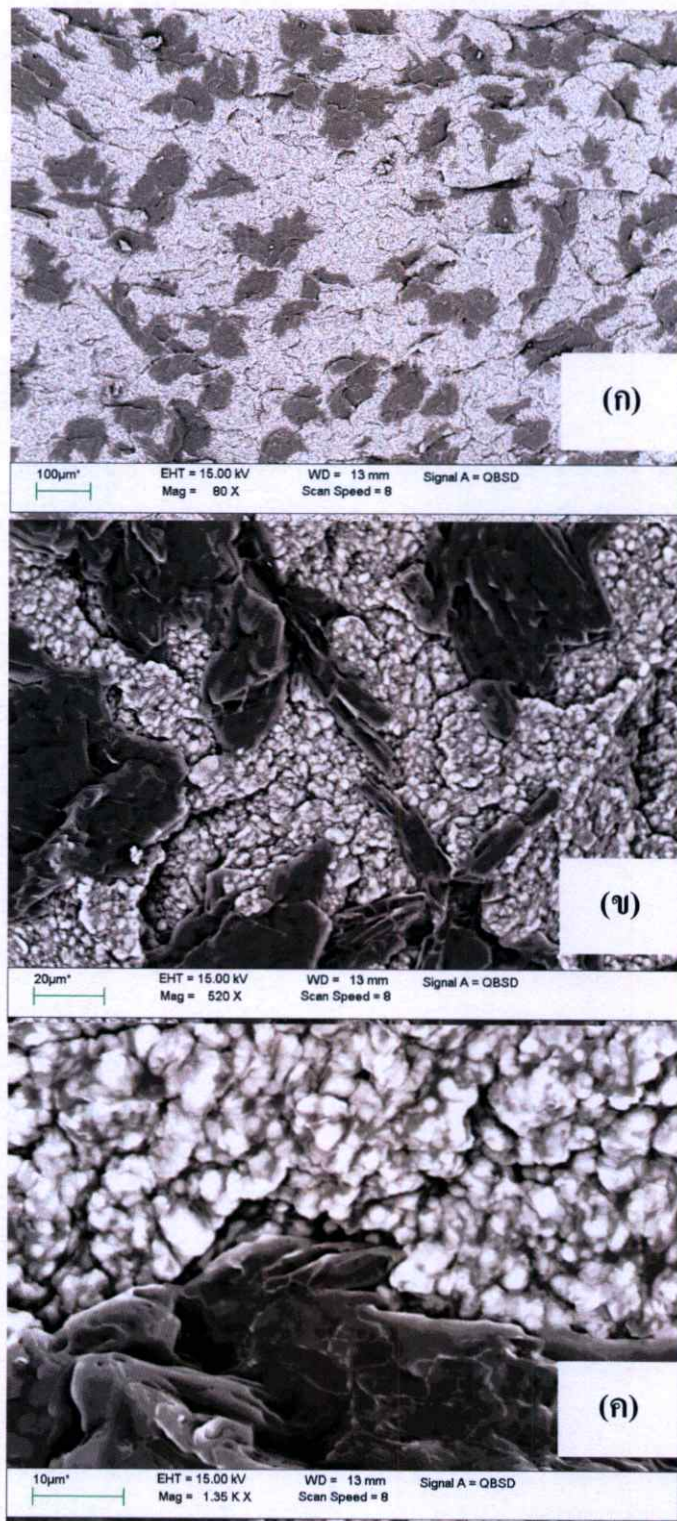
รูปที่ 4.7 BSE-SEM micrographs แสดงลักษณะอนุภาคนิวทอยของ TPNR ที่เตรียมจากยางพผสมสูตรความหนืดมุนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ ที่กำลังขยาย 40 เท่า (ก) MFI 2 (ข) MFI 7 และ (ค) MFI 30



รูปที่ 4.8 ขนาดพื้นที่เฉลี่ยของวัฏภาค LDPE ที่กระจายตัวในวัฏภาค NR ของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมุนี 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ



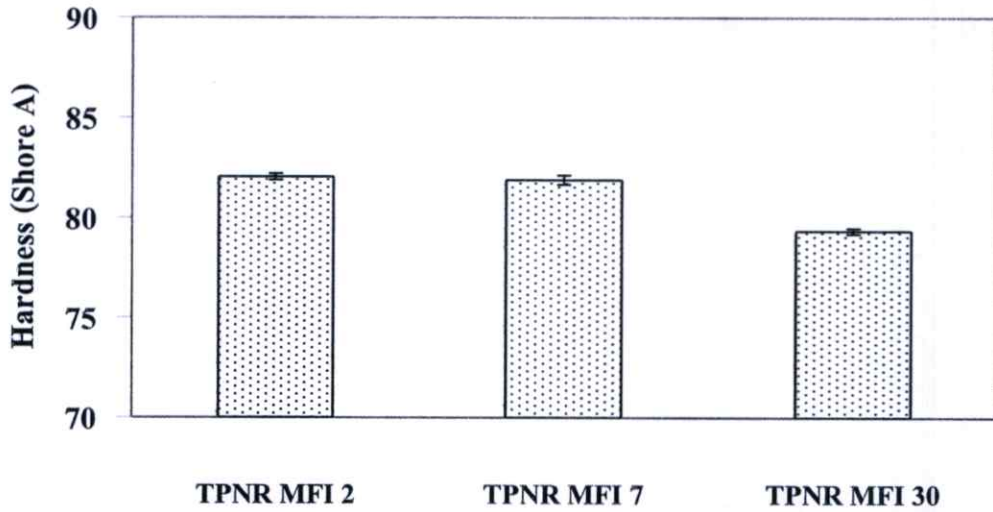
รูปที่ 4.9 สัณฐานวิทยาของ Vegaprene[®] [49]



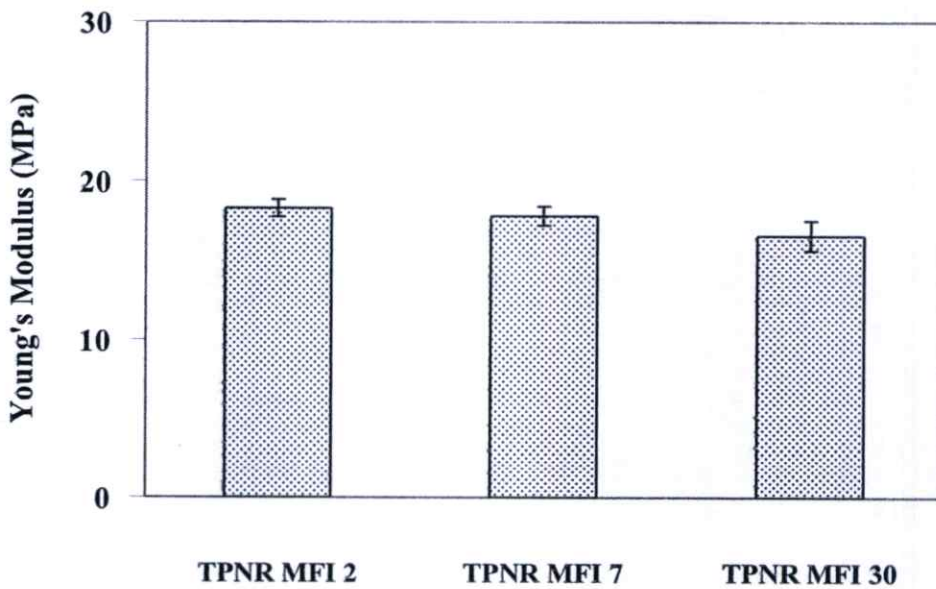
รูปที่ 4.10 BSE-SEM micrographs แสดงลักษณะผิวของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE ที่มีค่า MFI 2 ที่กำลังขยายต่างๆ (ก) 80 เท่า (ข) 520 เท่า และ (ค) 1350 เท่า

4.2.3 ศึกษาสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการสึกหรอ และเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR

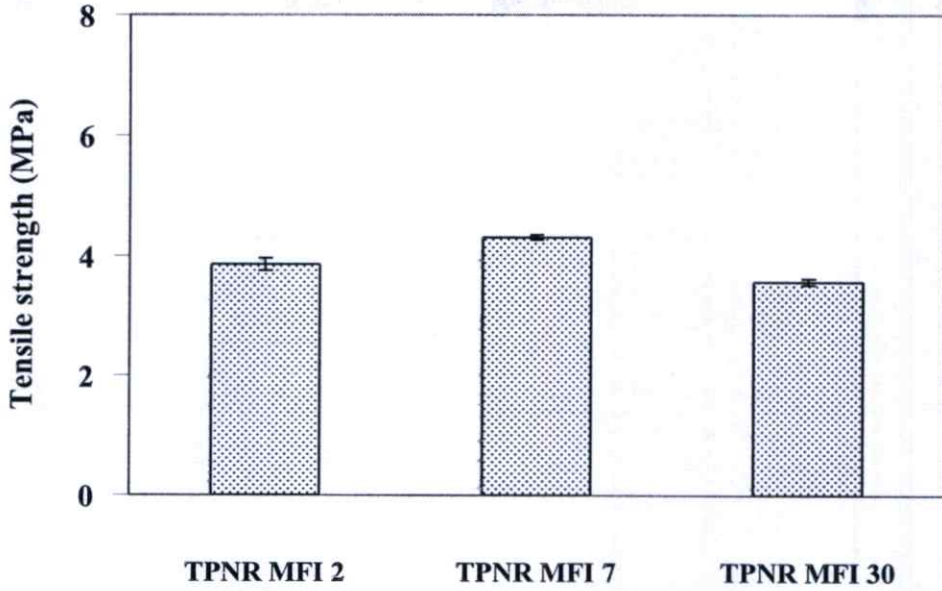
จากการทดสอบสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion test) และเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกด (%Compression set) ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.11-4.16



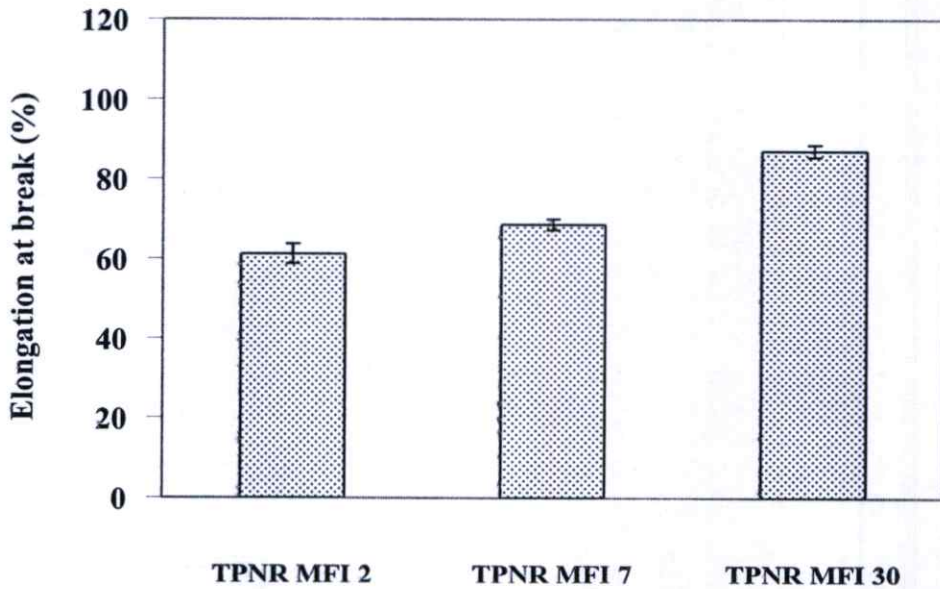
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกดของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ



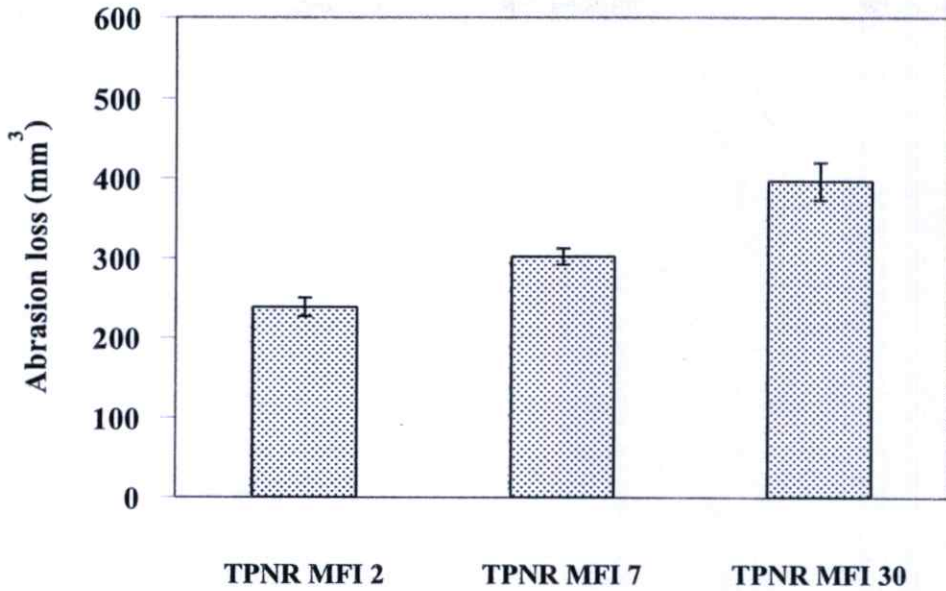
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Young's Modulus ของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ



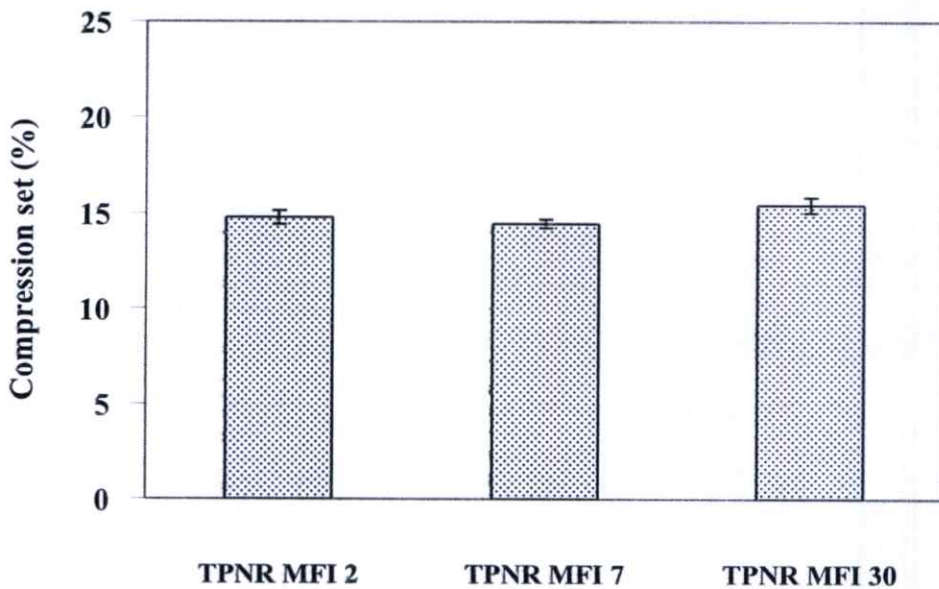
รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงดึงของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณที่สูญหายไปจากการทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ



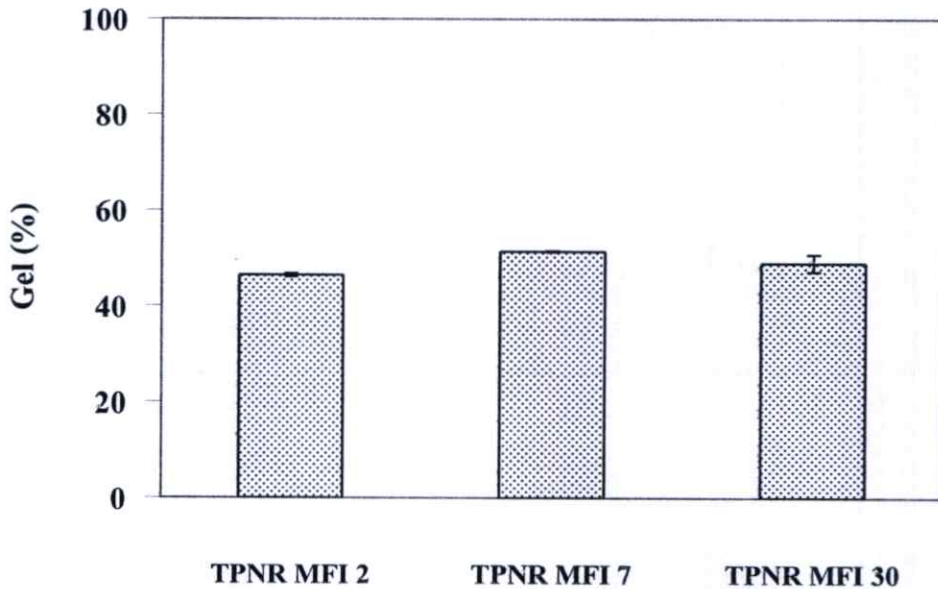
รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ (70 °C, 22 hr)

เมื่อพิจารณาผลของดัชนีการไหลของ LDPE 27 และ 30 ที่มีต่อสมบัติของ TPNR พบว่าค่าความแข็งแรงดึง และค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกด (%Compression set) มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ค่าความแข็งแรง ค่ายังมอดูลัส และค่าความต้านทานต่อการสึกหรอหรือความต้านทานต่อการขัดถูมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (ซึ่งแสดงจากปริมาตรของตัวอย่างที่สูญเสียมวลไปมีค่าลดลง) เมื่อ LDPE มีความหนืดเพิ่มขึ้น (ค่า MFI ลดลง) พิจารณาค่าความแข็งแรง และค่ายังมอดูลัสที่เพิ่มขึ้นเนื่องจาก TPNR ที่เตรียมได้นั้นมี LDPE เป็นองค์ประกอบและเป็นวัสดุภาคส่วนแข็งซึ่งทำหน้าที่รับแรงกระทำจากภายนอกก็คือทำหน้าที่เป็นส่วนให้ความแข็งแรงกับชิ้นงาน TPNR ดังนั้นความแข็งแรงของ TPNR จึงเป็นผลมาจากสมบัติของ LDPE เมื่อ LDPE มี MFI ต่ำ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง สายโซ่โมเลกุลยาวเกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่โมเลกุล (Chain entanglement) สามารถต้านทานต่อการเปลี่ยนรูปเมื่อได้รับแรงได้มากกว่า LDPE มี MFI สูง ส่วนค่าความต้านทานต่อการสึกหรอแสดงเป็นค่าปริมาตรที่สูญหายไปของ TPNR ในสภาวะทดสอบ จากผลการทดสอบ เมื่อ LDPE มี MFI ลดลง ปริมาตรที่สูญหายไปของ TPNR ลดลง แสดงถึงความต้านทานการสึกหรอที่เพิ่มขึ้น (ลักษณะการหลุดออกของชิ้นงานเป็นแบบเศษขี้ผงที่ได้หลังการลบแล้ว) เนื่องมาจากผลของความแตกต่างของความหนืดระหว่างวัสดุของ LDPE และ NR ยิ่งลดลง ทำให้ความสามารถในการผสมเข้ากันได้ดีขึ้น (แสดงจากลักษณะสีฐานวิทยาศาสตร์ดังผลข้างต้น) ส่วนค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกด มีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน เนื่องจากการทดสอบ Compression set นั้นเป็นการวัดความสามารถในการรักษาไว้ซึ่งสมบัติความเป็นอีลาสติก (Elastic properties) หรือสมบัติความยืดหยุ่นของยางผสมสูตรหรือยางคอมพาวด์ (Compound rubber) ซึ่งมีลักษณะที่สำคัญคือการที่วัสดุสามารถคืนตัวกลับสู่สภาพเดิมได้เมื่อหยุดการให้แรงกระทำ แต่เนื่องจาก TPNR ที่นำมาทดสอบเป็นวัสดุผสมระหว่างยางผสมสูตรและ LDPE ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติก เมื่อได้รับแรงกระทำและอุณหภูมิที่สูงจากสภาวะที่ใช้ทดสอบ ทำให้ส่วนของ LDPE ในชิ้นงานเกิดการนิ่มตัวและเสียรูปอย่างถาวรเกิดขึ้นได้ เนื่องจากในการเตรียม TPNR ใช้ LDPE ในอัตราส่วนที่เท่ากัน และปริมาณสารเชื่อมโยงที่ใช้เท่ากัน เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้น MFI ของ LDPE จึงไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่า Compression set ของ TPNR (โดยทั่วไป TPV ในเชิงการค้า เช่น SantopreneTM (EDPM/PP) มีค่า Compression set อยู่ในช่วงกว้างตั้งแต่ 18-59% (70°C, 22 hr) ขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งาน [50]) นอกจากนี้ยังพบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด มีแนวโน้มลดลงเมื่อ LDPE มี MFI ลดลง เนื่องจาก LDPE ที่มีค่า MFI ต่ำ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง มีสายโซ่โมเลกุลยาว การเกี่ยวพันระหว่างสายโซ่โมเลกุลเกิดได้มากกว่า LDPE ที่มีค่า MFI สูง (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำ) เมื่อได้รับแรงดึงเกิดการคลายการเกี่ยวพันระหว่างสายโซ่โมเลกุลออกตามแนวแรงได้ยากกว่า จึงทำให้ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือการยืดออกตามแนวแรงเกิดขึ้นได้น้อยกว่า ทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดที่ลดลง จากสมบัติข้างต้น และค่า λ จึง

เลือก LDPE ที่มีค่า MFI 2 มาใช้เตรียม TPNR ในการศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติของ TPNR

4.2.4 ศึกษาเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR

เปอร์เซ็นต์เจล (%Gel) คือ การหาเปอร์เซ็นต์ของวัฏภาคยางที่เกิดการเชื่อมโยง ทำโดยการแช่ชิ้นงานในไซลีนอุณหภูมิ 80°C โดยส่วนที่สามารถละลายในตัวทำละลายไซลีนร้อนได้ก็คือส่วนที่เป็น LDPE และส่วนของยางที่ไม่เกิดการเชื่อมโยง ส่วนยางที่เกิดการเชื่อมโยงแล้วไม่ละลายในไซลีนจะถูกกักอยู่ในถุงอะลูมิเนียมที่มีความละเอียดขนาด 400 เมช จากผลการทดลองเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าเปอร์เซ็นต์เจลมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 47-50 % เนื่องจากปริมาณสารเชื่อมโยงที่ใช้คือ DCP มีค่าเท่ากันทุกสูตรคือ 0.5 phr ดังนั้นเมื่อเปอร์เซ็นต์เจลมีค่าใกล้เคียงกันสมบัติที่มีผลจากความแข็งแรงของวัฏภาคยางของ TPNR ที่เตรียมได้จึงมีค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรรุ่นนี้ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ

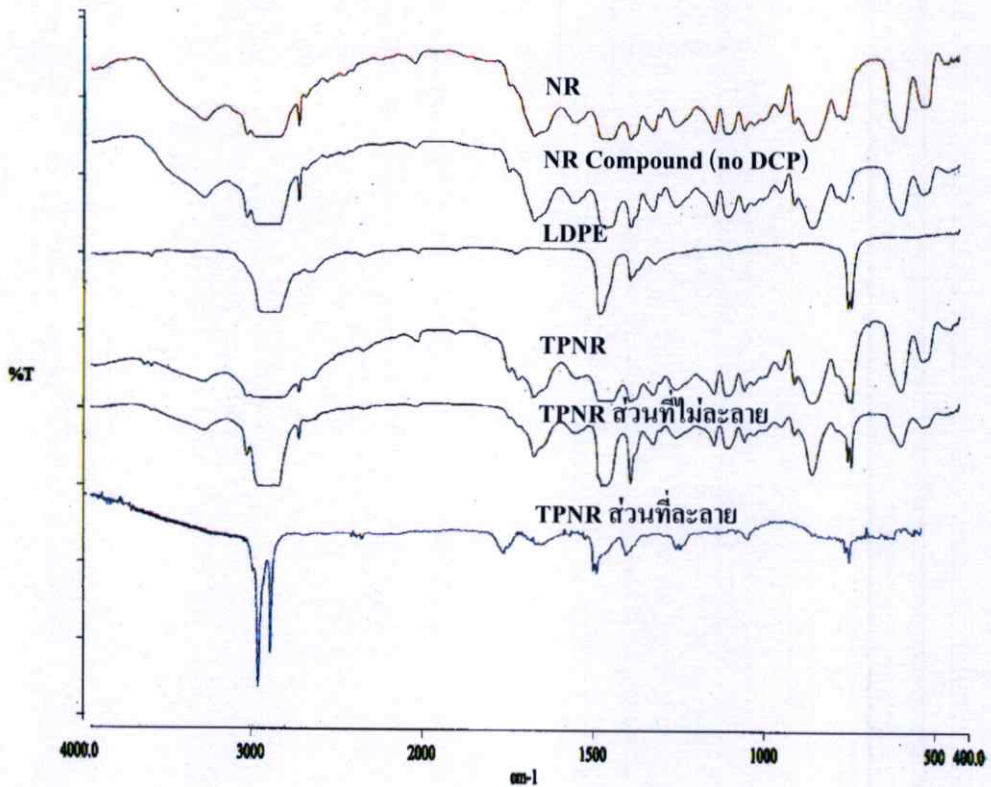
จากการนำตัวอย่าง TPNR ที่ผ่านการทดลองหาเปอร์เซ็นต์เจลทั้งในส่วนที่ไม่ละลาย (ส่วนที่ถูกกักอยู่ในตะแกรงอะลูมิเนียมซึ่งเป็นส่วนที่เกิดการเชื่อมโยง) และส่วนที่ละลายในไซลีนไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ในช่วงเลขคลื่น $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (ข้อมูลการวิเคราะห์แสดงดัง

ภาคผนวก ง) โดยมีพีคที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันของ LDPE และ ยางผสมสูตร แสดงดังตารางที่ 4.2 และ รูปที่ 4.18

จากข้อมูลพบว่า TPNR ส่วนที่ไม่ละลาย (ส่วนที่ถูกกักอยู่ในตะแกรง) (รูปที่ 4.18) พบทั้งพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ LDPE และ NR แสดงว่า TPNR ส่วนที่ไม่ละลายยังมีวิฤภาคของ LDPE เหลืออยู่ด้วย ถึงแม้ว่าจากการทดสอบการละลายเฉพาะ LDPE อย่างเดียวในไซลีนที่สภาวะการสกัดพบว่า LDPE สามารถละลายได้ คาดว่าเนื่องมาจาก LDPE เป็นวิฤภาคกระจายถูกล้อมรอบห่อหุ้มด้วยวิฤภาคของ NR อาจทำให้ขัดขวางการสกัดด้วยไซลีน LDPE จึงยังคงมีเหลืออยู่ หรือ LDPE อาจเกิดการเชื่อมโยงบางส่วนอยู่ในวิฤภาคของ NR ที่เกิดการเชื่อมโยงในขณะผสม เนื่องจากใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยง ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงได้ทั้งใน NR และ LDPE วิฤภาค LDPE จึงไม่ถูกสกัดออกมา ส่วน TPNR ที่ละลายในไซลีนออกมานอกตะแกรง พบทั้งพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของ NR และ LDPE แต่ความเข้มของพีคที่ตรวจพบมีน้อยมาก อาจเป็นผลจากความเข้มข้นของทั้ง NR ส่วนที่ไม่เกิดการเชื่อมโยง และ LDPE ซึ่งละลายในไซลีนหลังการสกัดมีอยู่น้อยมาก แต่เมื่อคิดจากน้ำหนักที่หายไปของ TPNR หลังการสกัดทดสอบ %Gel เปรียบเทียบกับน้ำหนัก TPNR เริ่มต้นซึ่งค่า %Gel ที่ได้ประมาณ 47-50 % ดังนั้นส่วนที่ละลายในไซลีนออกมานอกตะแกรงควรมีทั้ง NR ที่ไม่เกิดการเชื่อมโยง และ LDPE ละลายออกมาด้วย

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งสเปกตรัมของ LDPE และ NR

ตัวอย่าง	ตำแหน่งพีค (cm^{-1})	ลักษณะการสั่น
LDPE	2850	C-H Stretching ของ CH_2
	1465, 729, 720	C-H Deformation ของ CH_2
	2341, 2019, 1893, 1720	Overtone of CH_2 deformation
NR	3036	=C-H Stretching
	835	=C-H Out of plane wag
	1661	C=C Stretching
	2957	C-H Stretching ของ CH_3
	1448, 1375	C-H Deformation ของ CH_3
	2722	Overtone of CH_3 deformation
	2918, 2857	C-H Stretching ของ CH_2



รูปที่ 4.18 IR-spectra ของสารต่างๆ ทั้งส่วนที่เป็นวัตถุดิบในการเตรียม TPNR (NR, NR Compound (no DCP) และ LDPE) และ TPNR ที่ผ่านการวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์เจล (TPNR ส่วนที่ละลาย และส่วนที่ไม่ละลายในไซลีน)

4.2.5 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DSC

การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย DSC เป็นเทคนิคซึ่งสามารถใช้หาอุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) อุณหภูมิติดผลึก (T_c) และปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึก (ΔH) ทำให้สามารถทราบถึงเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (% Crystallinity) ของวัสดุได้

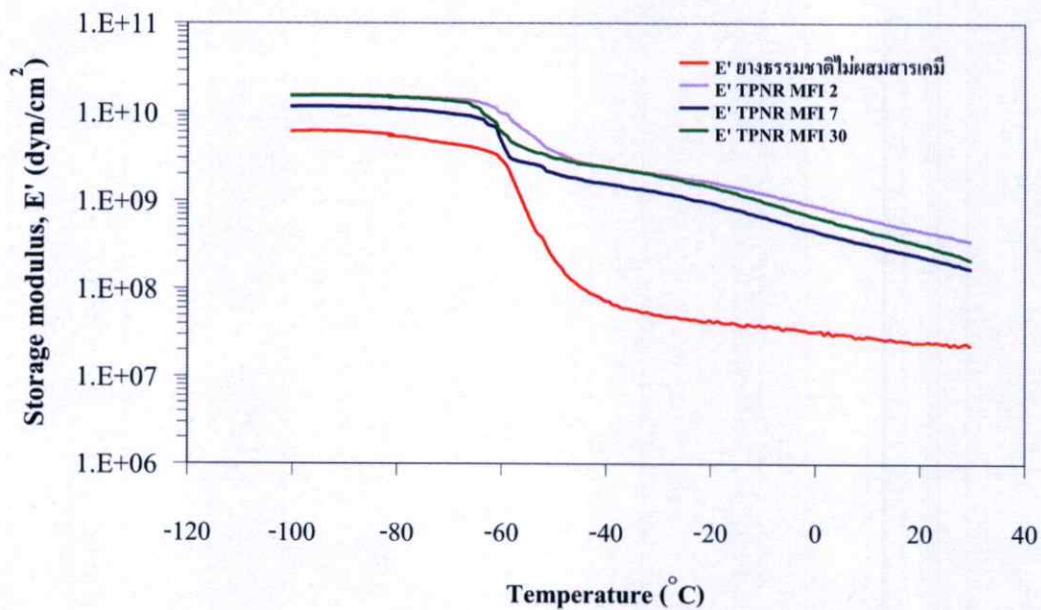
จากผลการทดลองในตารางที่ 4.3 พบว่า T_m และ T_c ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกและองศาความเป็นผลึกของ LDPE ในตัวอย่าง TPNR สูตรต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกัน (16-19%) ซึ่งไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าการมีวิภาคของยางใน TPNR ไม่รบกวนการเกิดผลึกของวิภาค LDPE เนื่องจาก NR และ LDPE ไม่สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียว (Immiscible) จากผลของความหนืดที่แตกต่างกันอย่างมากระหว่าง NR และ LDPE จึงทำให้ไม่ส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของ LDPE

ตารางที่ 4.3 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วยเครื่อง DSC

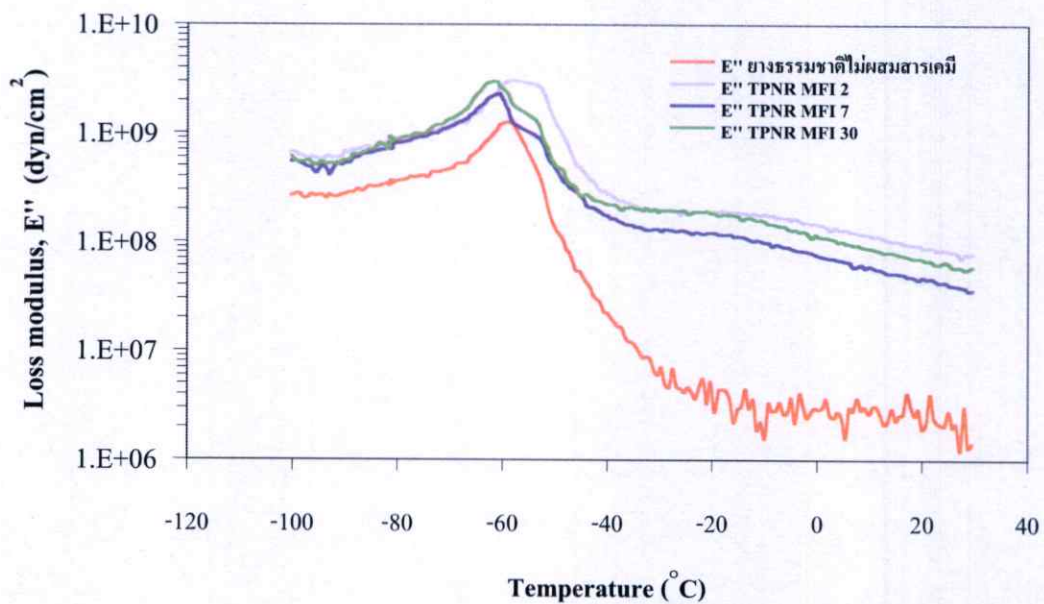
สารตัวอย่าง	T_m at peak (°C)	T_c at peak (°C)	ΔH_f (J/g)	% Crystallinity
LDPE MFI 2	102.3	89.9	55.7	19.0
LDPE MFI 7	97.9	88.0	51.5	17.6
LDPE MFI 30	98.9	85.7	50.7	17.3
TPNR จาก LDPE MFI 2	100.5	89.5	19.3	16.5
TPNR จาก LDPE MFI 7	97.0	87.8	19.3	16.5
TPNR จาก LDPE MFI 30	96.6	86.9	18.7	16.0

4.2.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DMTA

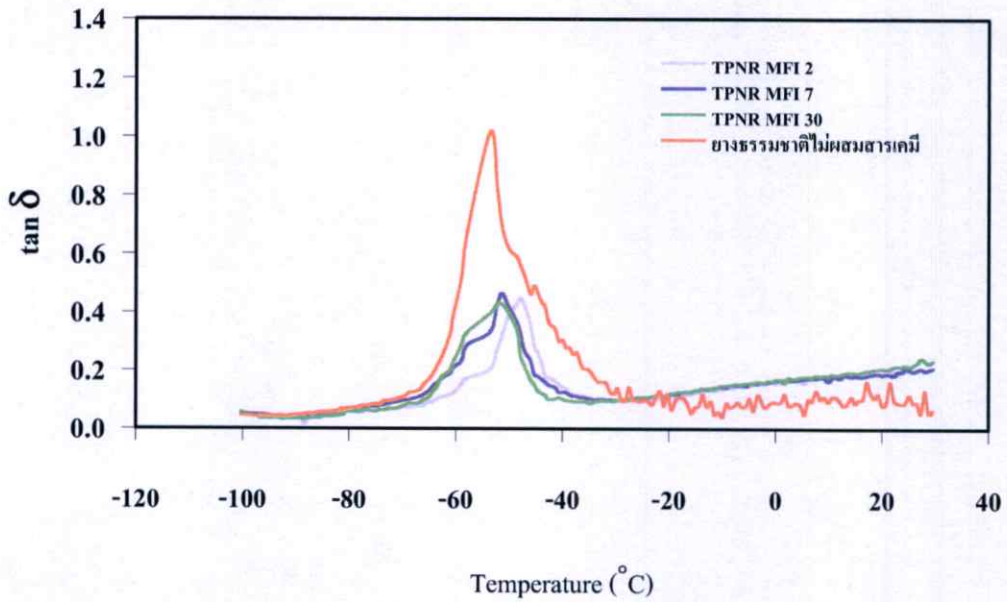
การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DMTA เป็นการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนเชิงกล ของวัสดุที่ได้รับแรงสั่นอย่างต่อเนื่อง โดยในการทดสอบจะให้ค่ามอดุลัสสะสม (Storage modulus; E') และค่ามอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus; E'') เป็นฟังก์ชันของความถี่กับอุณหภูมิ และจากความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างค่ามอดุลัสสูญเสียและค่ามอดุลัสสะสม (Loss modulus/Storage modulus; E''/E') ซึ่งได้เป็นค่า $\tan \delta$ สามารถหาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของวัสดุได้ ซึ่งหาได้จากจุดสูงสุดของพีค $\tan \delta$ จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DMTA ของ TPNR ระหว่างยางผสมสูตรและ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ ค่าจากการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.19



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.19 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรมุนนี่ 20 (ML1+4(100°C)) กับ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ (ก) ค่ามอดุลัสสะสม (E') (ข) ค่ามอดุลัสสูญเสีย (E'') และ (ค) ค่า $\tan \delta$

ผลจากรูปที่ 4.19 พบว่าความสูงของค่า $\tan \delta$ ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่าง มอดุลัสสูญเสีย (E'') กับ มอดุลัสสะสม (E') หรือ damping ของวัสดุ NR ที่เตรียมเป็น TPNR มีค่าลดลงเนื่องจากวัฏภาคของ NR ใน TPNR เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง ทำให้มีการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลได้ยากขึ้น ส่งผลให้มอดุลัสสูญเสีย (E'') ลดลง ค่า $\tan \delta$ จึงลดลง แต่อย่างไรก็ดีค่า T_g ปรากฏที่อุณหภูมิ -54 ถึง -55°C ซึ่งเป็น T_g ของ NR ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก NR และ LDPE ไม่สามารถผสมเข้ากันจนเป็นเนื้อเดียวได้ ไม่มีการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง NR และ LDPE เนื่องจากค่าความหนืดที่แตกต่างกันมากจึงไม่ส่งผลต่อค่า T_g ของ NR

4.3 ศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

เมื่อพิจารณาผลจากการศึกษาผลของ MFI ของ LDPE ที่มีค่า 2 7 และ 30 ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของ TPNR พบว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 ให้ค่าความแข็งกด ค่ายังมอดุลัส และความต้านทานต่อการสึกหรอสูงกว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 7 และ 30 ประกอบกับเมื่อพิจารณาถึงสมบัติการไหลของ LDPE ที่มีค่า MFI ต่างๆ เมื่อเทียบกับสมบัติการไหลของยางผสมสูตรที่เติม DCP 0.5 phr พบว่าความหนืดของ LDPE ที่มีค่า MFI 2 มีค่าความหนืดสูงกว่า MFI

อื่นๆ และถือว่ามีค่าความหนืดใกล้เคียงกับยางผสมสูตรมากกว่า MFI อื่นๆ ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้มากกว่า โดยพิจารณาจากผลการศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติการไหลและสัณฐานวิทยา เลือก LDPE ที่มีค่า MFI 2 เป็นเกรดที่ใช้เตรียม TPNR ในการศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติของ TPNR เนื่องจากค่าความหนืดของยางผสมสูตรมีค่าสูงกว่า LDPE มาก จึงต้องทำการปรับความหนืดของยางผสมสูตรให้ลดลงมาให้มีค่าใกล้เคียงกับค่าความหนืดของ LDPE โดยใช้สารตัดสายโซ่ (Peptizer) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ Aktiplas® 8 มาผสมลงในยางธรรมชาติในขั้นตอนการบดย่อยยาง (Mastication) ร่วมกับการเพิ่มเวลาในการบดย่อยยาง ทำให้สามารถเตรียมยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20 10 และ 5 ได้ตามลำดับ และเหตุผลในการเลือกการปรับลดความหนืดในวัฏภาคของยางลงมาให้มีค่าเข้าใกล้ค่าความหนืดของวัฏภาค LDPE แทนที่จะเพิ่มความหนืดในวัฏภาคของ LDPE โดยการเลือกใช้ LDPE ที่มีค่า MFI ต่ำกว่า 2 ในทางทฤษฎีอาจทำได้แต่มีปัญหาในทางปฏิบัติเนื่องจากในงานวิจัยใช้วิธีการขึ้นรูปชิ้นงาน TPNR โดยวิธีการฉีดขึ้นรูป หากเลือกใช้ LDPE ที่มีค่า MFI ต่ำกว่า 2 อาจมีปัญหาในการฉีดขึ้นรูป เนื่องจาก LDPE ที่มีค่า MFI ต่ำกว่า 2 นั้นต้องใช้อุณหภูมิในการหลอมเพิ่มขึ้น และเมื่อหลอมแล้วมีความหนืดสูงจำเป็นต้องใช้แรงดันในการฉีดขึ้นรูปเพื่อให้เต็มแม่พิมพ์ (Mold) ที่สูง ทำให้การขึ้นรูปชิ้นงาน TPNR ทำได้ลำบาก ซึ่งบางครั้งอาจฉีดไม่ออกเนื่องจากความหนืดของระบบที่สูงเกินไป และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นยังเป็นสาเหตุที่ทำให้ยางเสื่อมสภาพอีกด้วย ทางผู้ทำวิจัยจึงเลือกปรับลดความหนืดในวัฏภาคของยางลงมาให้มีค่าเข้าใกล้ค่าความหนืดในวัฏภาคของ LDPE ที่มีค่า MFI 2 โดยใช้สภาวะในการเตรียมยางผสมสูตรมูนนี่ต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สภาวะที่ใช้ในการปรับความหนืดของยางผสมสูตรและเวลาการเชื่อมโยงของยางผสมสูตรมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20 10 และ 5

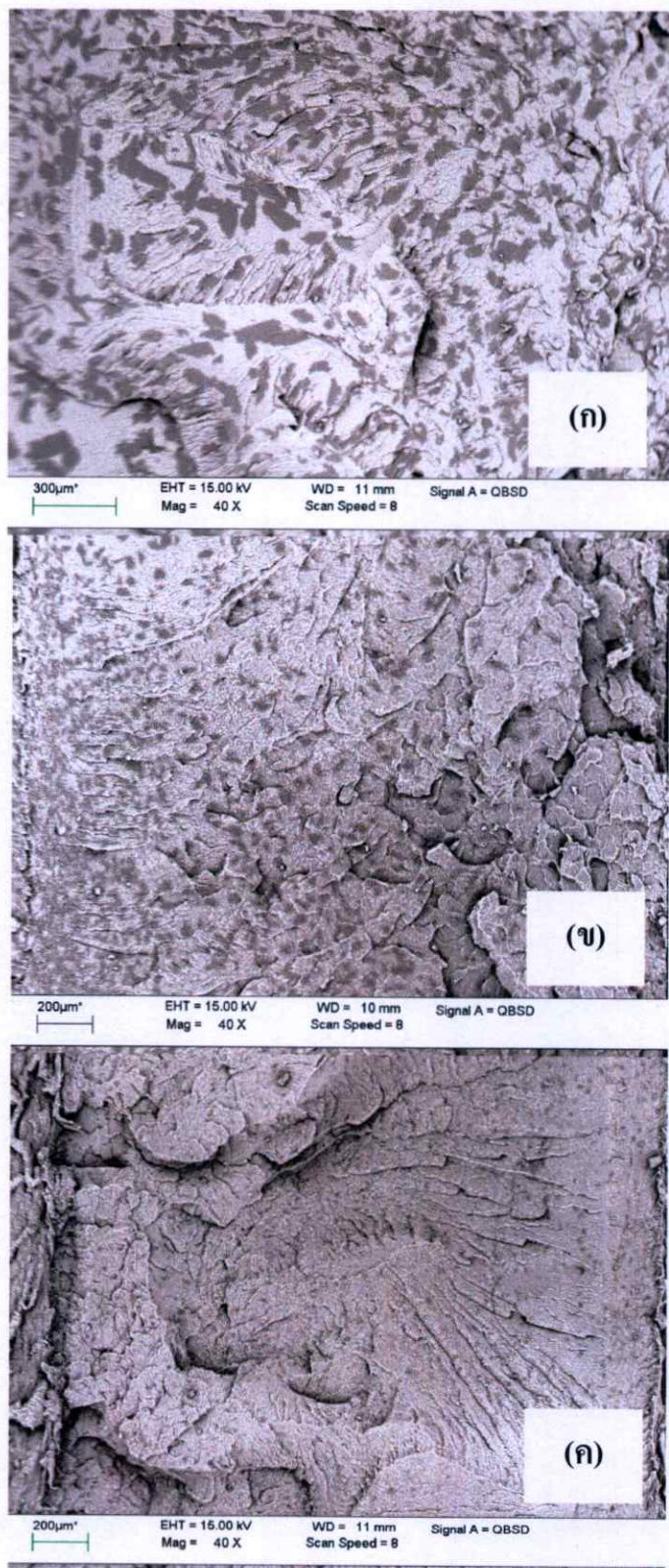
ปริมาณสารตัดสายโซ่ (phr)	เวลาในการบดย่อยยาง (นาที)	ความหนืด Mooney (ML1+4(100°C))	เวลาการเชื่อมโยง t_{90} (นาที)
0	20	20 ± 1.5	38
0.25	20	10 ± 1.6	40
0.25	40	5 ± 0.5	35

จากการเติมสารตัดสายโซ่และการเพิ่มเวลาในการบดย่อยยาง ทำให้ความหนืดของยางผสมสูตรลดลง เนื่องจากการบดย่อยยางทำให้เกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุลยางโดยเกิดอนุมูลอิสระขึ้น จากนั้นสารตัดสายโซ่ทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันของอนุมูลอิสระ ทำให้ความหนืดของยางผสมสูตรลดลงและลดเวลาการ

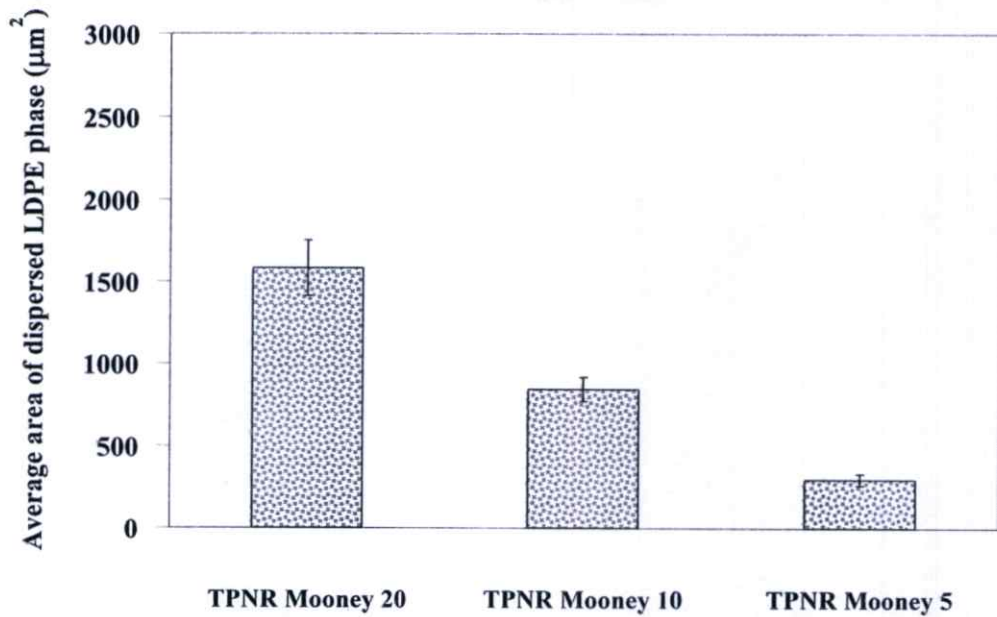
บดย่อยลงด้วยเมื่อเทียบกับการไม่เติมสารตัดสายโซ่ เนื่องจากยางนึ่งเร็วขึ้น และเมื่อนำยางผสม-
สูตรวัดหาเวลาการเชื่อมโยงมีค่า 35- 40 นาที เนื่องจากในการเตรียม TPNR ใช้ปริมาณ NR และ
สารเชื่อมโยง DCP 0.5 phr เท่ากันทุกสูตร เวลาการเชื่อมโยงในแต่ละสูตรจึงมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อ
เตรียมยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เป็น 20 10 และ 5 ได้ตามลำดับ แล้วก็
นำไปผสมกับ LDPE ที่มีค่า MFI 2 เตรียมเป็น TPNR

4.3.1 ศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR

การศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ทำเช่นเดียวกับการศึกษาในขั้นตอนก่อนหน้า แสดง
ได้จากภาพ BSE-SEM รูปที่ 4.20 และขนาดพื้นที่เฉลี่ยของวัฏภาค LDPE MFI 2 ซึ่งกระจายอยู่
ในวัฏภาคของ NR รูปที่ 4.21 พบว่าเมื่อความหนืดของยางผสมสูตรมีค่าลดลง ส่งผลให้ค่า viscosity
ratio (λ) ลดลง ทำให้การผสมเข้ากันได้ดีขึ้น วัฏภาคกระจายซึ่งคือวัฏภาคของ LDPE มีขนาด
ของวัฏภาคที่ลดลงอย่างชัดเจน และมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอขึ้น ดังนั้นการปรับความหนืด
ระหว่างสองวัฏภาคที่นำมาผสมกันในที่นี้คือวัฏภาคของ NR และ LDPE ให้มีค่าใกล้เคียงกันมีผล
ต่อสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมได้อย่างชัดเจน



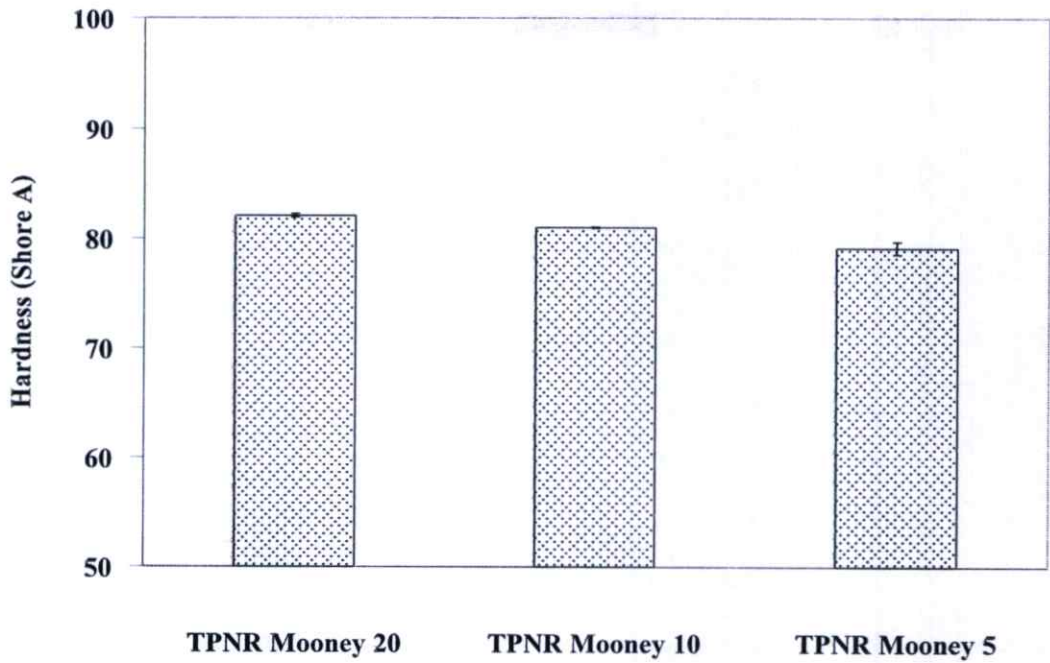
รูปที่ 4.20 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 และ ยางผสมสูตรมีความหนืดมุนี (ML1+4(100°C)) ที่มีค่าต่างๆ (ก) มุนี 20 (ข) มุนี 10 และ (ค) มุนี 5



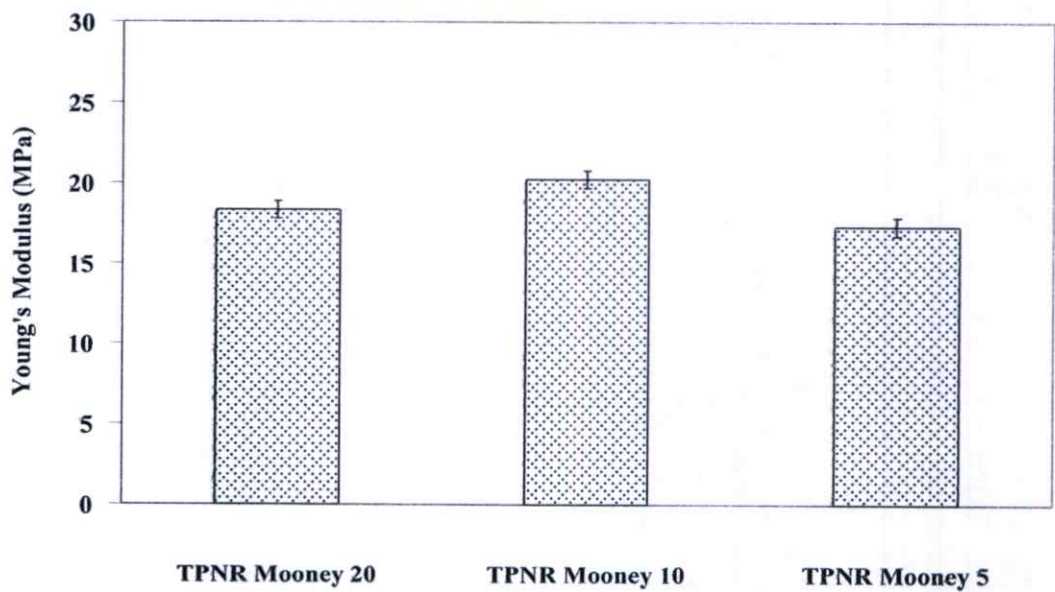
รูปที่ 4.21 ขนาดพื้นที่เฉลี่ยของวัฏภาค LDPE ที่กระจายตัวในวัฏภาค NR ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 และ ยางผสมสูตรมีความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 10 และ 5

4.3.2 ศึกษาสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการสึกหรอ และเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR

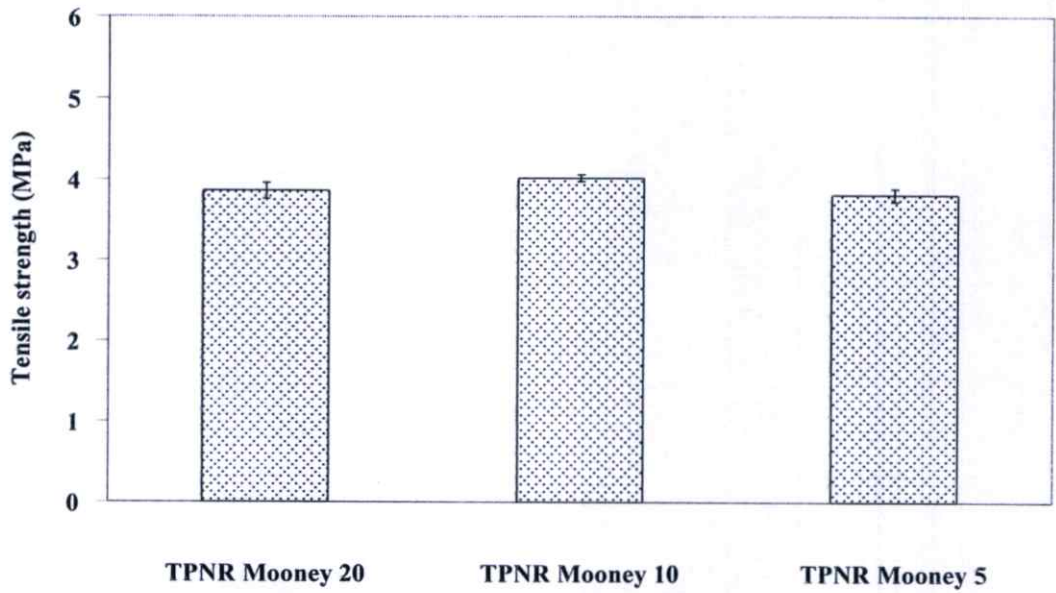
นำ TPNR แต่ละสูตรไปทดสอบสมบัติเชิงกล ความต้านทานต่อการสึกหรอและเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกด ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.22-4.27



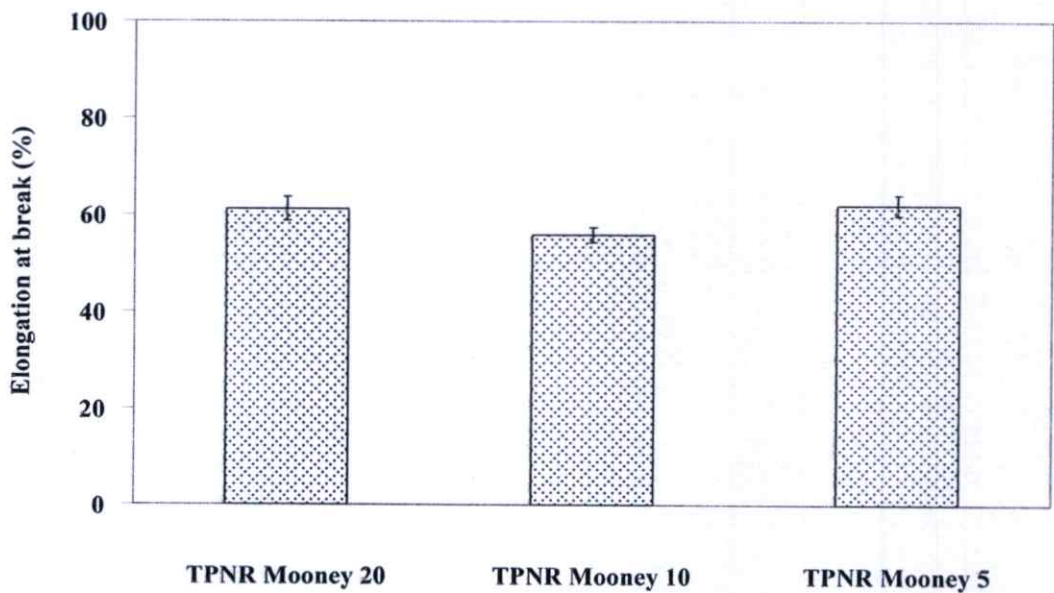
รูปที่ 4.22 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกดของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ



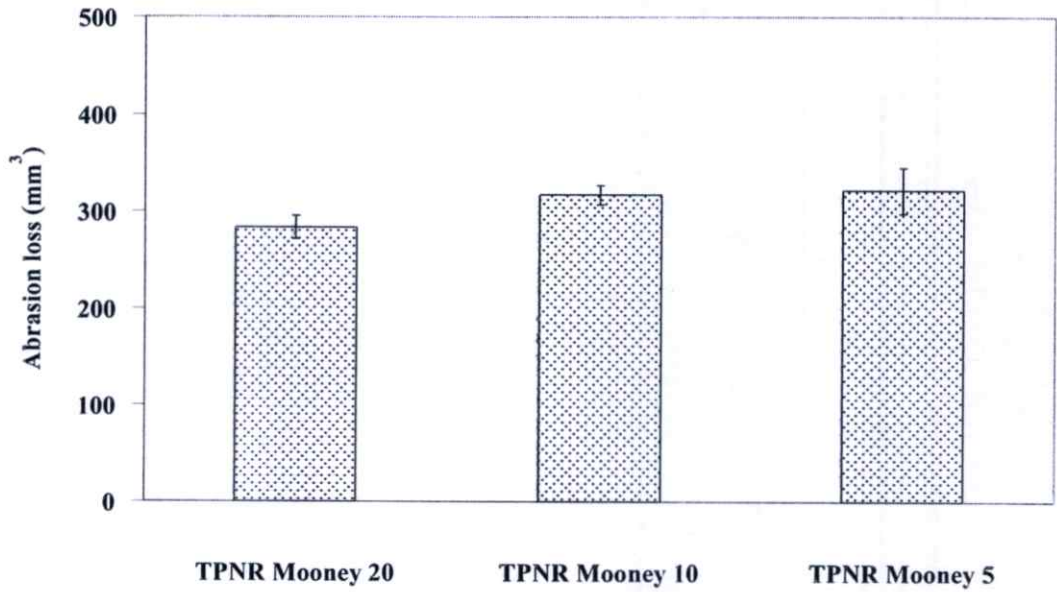
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Young's Modulus ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ



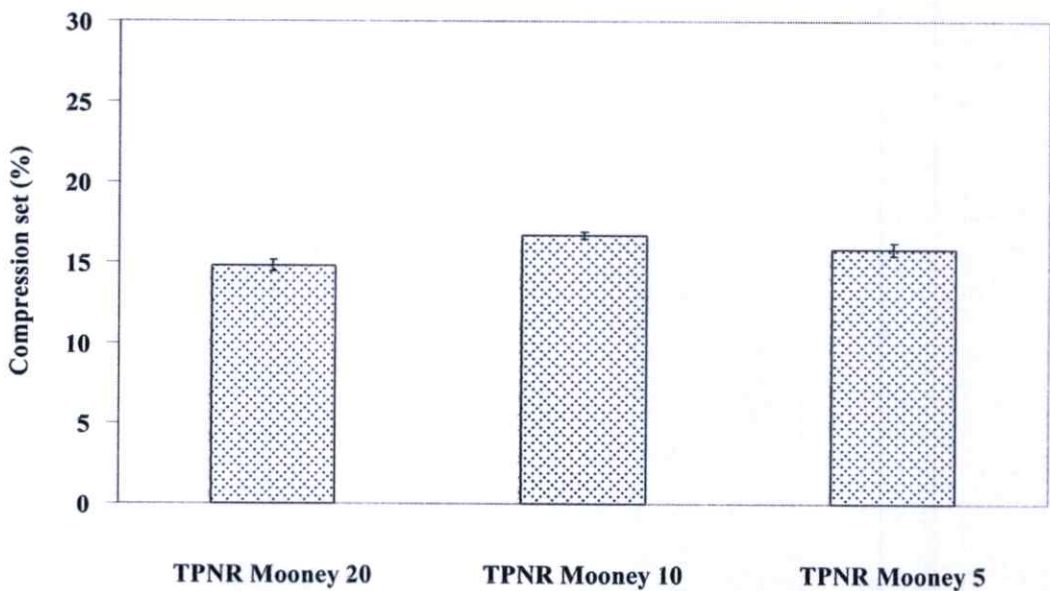
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงดึงของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ



รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรที่สูญหายไปจากการทดสอบความต้านทานต่อการสึกหรอของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ

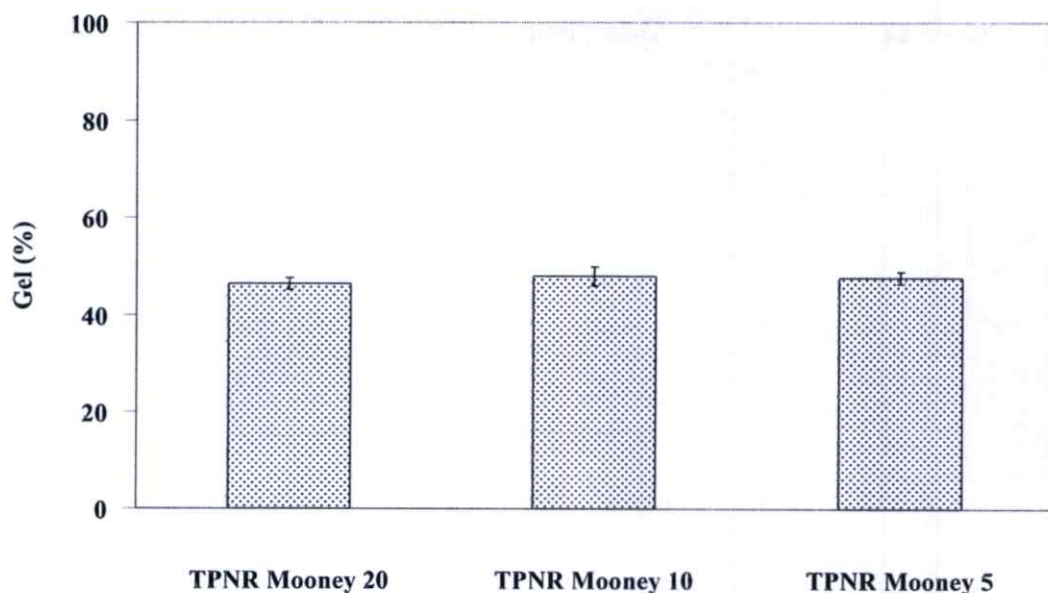


รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ต่างๆ

จากรูปที่ 4.22-4.27 แสดงสมบัติของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรที่มีค่ามูนนี่ 20 10 และ 5 (ML1+4(100°C)) ตามลำดับ พบว่าเมื่อความหนืดของยางผสมสูตรลดลง ค่าความแข็งกด ค่ายังมอดูลัส ค่าความแข็งแรงดึง ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอและค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกด มีค่าไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากวิถุภาคส่วนแข็งในชิ้นงาน TPNR ที่เตรียมนั้นคือ LDPE ที่มีค่า MFI 2 เหมือนกันทุกสูตร ดังนั้นส่วนที่ทำหน้าที่ในการรับแรงของ TPNR จึงมีสมบัติของวัตถุดิบที่นำมาใช้เหมือนกัน และเมื่อพิจารณาในส่วนของ NR ที่ทำการปรับลดความหนืด แม้ความหนืดลดลงแต่ค่าเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยง (%Gel) ยังคงมีค่าใกล้เคียงกัน (ค่าได้จากผลการทดลอง 47-50%) เนื่องจากใช้ NR และ DCP ในปริมาณเท่าเดิม เกิดการเชื่อมโยงในปริมาณใกล้เคียงกัน จากที่สมบัติเชิงกลของ TPNR ขึ้นอยู่กับสมบัติหรือลักษณะตามธรรมชาติของวัตถุดิบที่นำมาผสม อัตราส่วนที่ใช้ในการผสม และความสามารถในการเข้ากันได้ของวัตถุดิบ [20] ส่งผลให้สมบัติต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้หากเป็นไปตามทฤษฎีเมื่อทำการปรับความหนืดของสารทั้งสองวิถุภาคที่นำมาผสมกัน ให้มีค่าใกล้เคียงกันน่าจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ ทางผู้วิจัยคาดว่า การปรับความหนืดให้มีค่าใกล้เคียงกันช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างทั้งสองวิถุภาคที่นำมาผสม แต่ความแข็งแรงระหว่างวิถุภาคมิได้เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นการรับและส่งผ่านแรงระหว่างวิถุภาคจึงเกิดขึ้นได้ไม่ดี ค่าความแข็งแรงดึงจึงมิได้เพิ่มขึ้น

4.3.3 ศึกษาเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR

เปอร์เซ็นต์เจล คือ การหาเปอร์เซ็นต์ของวิถุภาคยางที่เกิดการเชื่อมโยง จากผลการทดลองเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR แสดงดังรูปที่ 4.28 พบว่าเปอร์เซ็นต์เจลมีค่าใกล้เคียงกัน แม้ค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) ของยางผสมสูตรลดลง เนื่องจากปริมาณของ NR และปริมาณสารเชื่อมโยงในแต่ละสูตรมีค่าเท่ากัน ทำให้เปอร์เซ็นต์เจลมีค่าใกล้เคียงกันซึ่งสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลที่มีค่าค่อนข้างคงที่



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (MLI+4(100°C)) ต่างๆ

4.3.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DSC

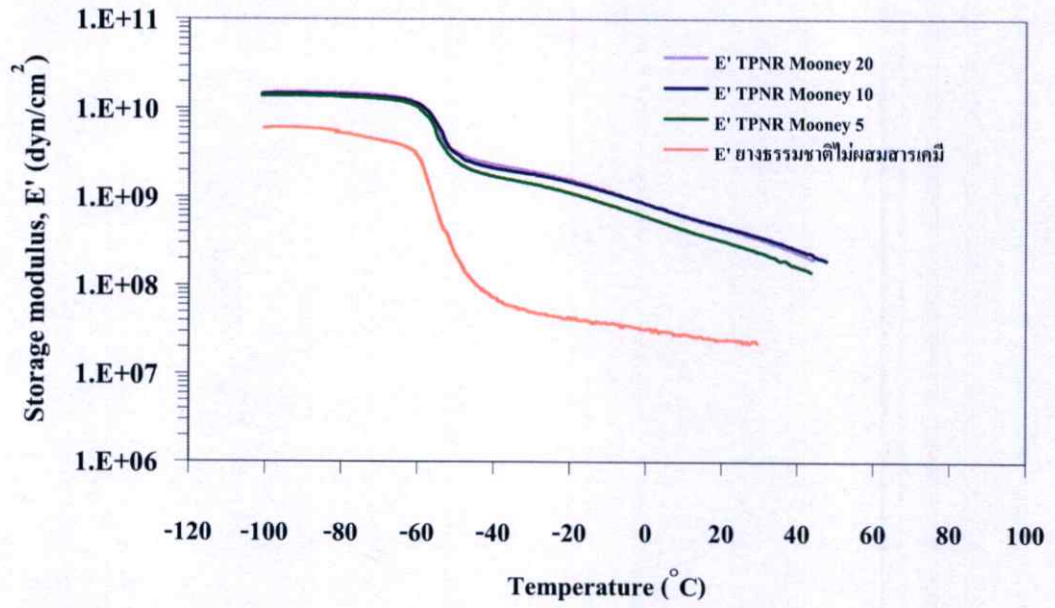
จากผลการทดลองในตารางที่ 4.5 พบว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 และยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (MLI+4(100°C)) เป็น 20 10 และ 5 มีค่า T_m , T_c และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกค่อนข้างคงที่ แสดงว่ายางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี่ลดลงยังคงไม่สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับ LDPE MFI 2 ได้ ยังคงได้ TPNR ที่แยกวัฏภาคกันอยู่ ค่าสมบัติทางความร้อนของ LDPE จึงมีค่าค่อนข้างคงที่

ตารางที่ 4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วยเครื่อง DSC

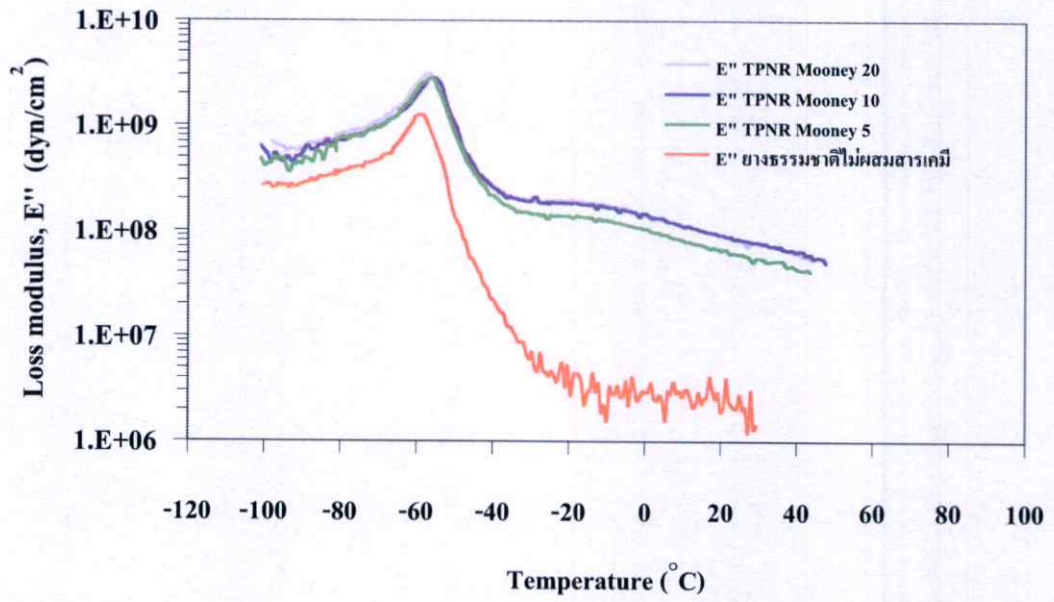
สารตัวอย่าง	T_m at peak ($^{\circ}\text{C}$)	T_c at peak ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	% Crystallinity
LDPE MFI 2	102.3	89.9	55.7	19.0
TPNR จาก LDPE MFI 2 + ยางผสมสูตรมุนี 20 (ML1+4(100 $^{\circ}\text{C}$))	100.5	89.5	19.3	16.5
TPNR จาก LDPE MFI 2 + ยางผสมสูตรมุนี 10 (ML1+4(100 $^{\circ}\text{C}$))	101.1	89.5	18.7	16.0
TPNR จาก LDPE MFI 2 + ยางผสมสูตรมุนี 5 (ML1+4(100 $^{\circ}\text{C}$))	100.9	89.6	19.8	16.9

4.3.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย DMTA

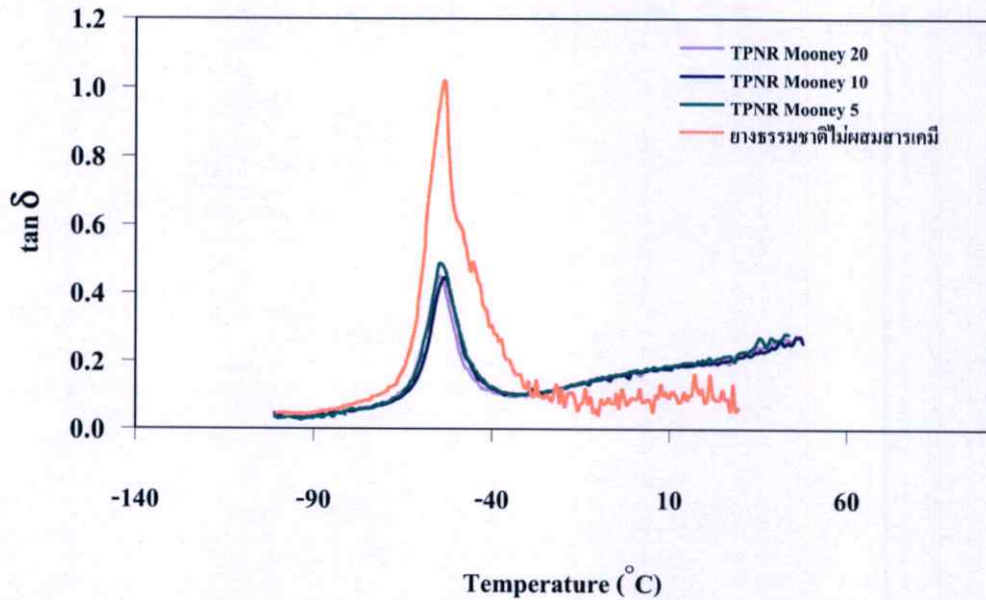
จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DMTA ของ TPNR ระหว่างยางผสมสูตร ซึ่งมีการปรับค่าความหนืดมุนี (ML1+4(100 $^{\circ}\text{C}$)) เป็น 20 10 และ 5 ตามลำดับ และ LDPE ที่มีค่า MFI 2 ค่าจากการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.29 พบว่าค่า T_g ค่ามอดูลัสสูญเสีย (E'') มอดูลัสสะสม (E') และ $\tan\delta$ ของวัสดุ NR ใน TPNR มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อยางผสมสูตรมีค่าความหนืดมุนีลดลง เนื่องจากความหนืดของยางผสมสูตรที่ลดลงนั้นยังลดลงไม่มากพอที่จะสามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกับ LDPE MFI 2 ได้ ยังคงเกิดการแยกวัสดุกันอยู่ระหว่าง NR และ LDPE ดังนั้น LDPE MFI 2 จึงไม่ส่งผลกับสมบัติทางความร้อนของ NR



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.29 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 10 และ 5 (ก) ค่ามอดุลัสสะสม (E') (ข) ค่ามอดุลัสสูญเสีย (E'') และ (ค) ค่า $\tan \delta$

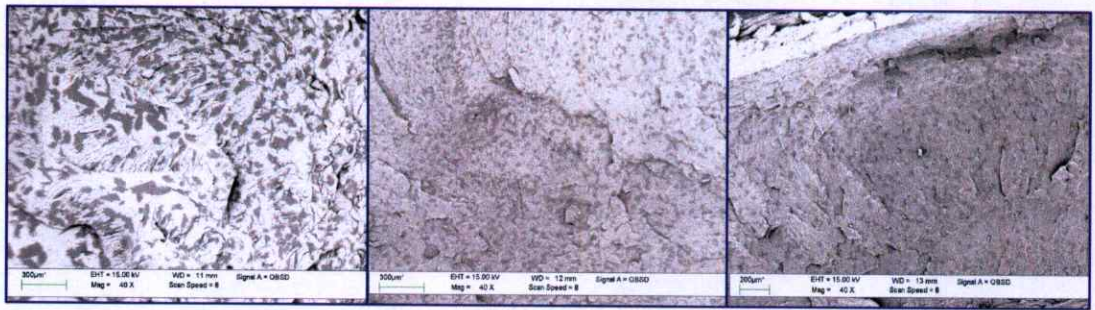
4.4 การศึกษาผลของการรีไซเคิล TPNR

การศึกษาผลของการรีไซเคิล TPNR โดยศึกษาเปรียบเทียบระหว่างสมบัติของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตรที่ความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) เท่ากันคือ 20 โดยมีปริมาณสารเชื่อมโยง (DCP) 0.5 phr เท่ากันทุกสูตร กับจำนวนครั้งในการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) โดยนำ TPNR ที่ผ่านการฉีดขึ้นรูปครั้งแรกมาบดด้วยเครื่องบด (Grinder) และนำไปผ่านกระบวนการขึ้นรูปใหม่อีก 2 ครั้ง

4.4.1 ศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล

การศึกษาสัณฐานวิทยาของ TPNR ทำเช่นเดียวกับการศึกษาในขั้นตอนก่อนหน้าด้วย SEM ซึ่งภูมิภาคสีขาวที่เป็นภูมิภาคต่อเนื่องเป็นภูมิภาคของ NR และภูมิภาคกระจายสีดำเป็นภูมิภาคของ LDPE ลักษณะการกระจายตัวหรือสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมได้ ซึ่งแสดงได้จากภาพ BSE-SEM แสดงดังรูปที่ 4.30 และขนาดพื้นที่ของภูมิภาค LDPE ซึ่งกระจายตัวอยู่ในภูมิภาค NR ดังรูปที่ 4.31 พบว่า TPNR ทุกสูตรเมื่อผ่านกระบวนการรีไซเคิลมีขนาดของภูมิภาค LDPE ที่ลดลงอย่างชัดเจน และมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอมากขึ้น โดยเฉพาะในสูตรของ TPNR ที่

เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 เห็นการเปลี่ยนแปลงน้อยอย่างชัดเจน เนื่องจาก TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 มีค่าความแตกต่างของความหนืดของวัฏภาค NR และ LDPE น้อยกว่า ทำให้เมื่อได้รับความร้อนและแรงเฉือน (Shear force) เข้าในการขึ้นรูปใหม่จึงสามารถผสมเข้ากันได้ดีขึ้น โดยเกิดเป็นสัณฐานวิทยาที่เสถียรได้ง่ายและเร็วกว่าวัฏภาคที่มีค่าความหนืดแตกต่างกันมาก นอกจากนี้การทำARRIERI ไซเคิลอาจทำให้ TPNR โดยเฉพาะวัฏภาคยางเกิดการเสียหายจากความร้อนและแรงเฉือน เกิด Thermo-oxidative degradation ทำให้เกิดการตัดสายโซ่ (Chain scission) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [43] ซึ่งรายงานว่าARRIERI ไซเคิล TPNR ทำให้วัฏภาค NR เกิดการเสียหายเนื่องจากได้รับความร้อนซ้ำๆ ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของยาง NR ลดลงและเข้าใกล้ความหนืดของวัฏภาค LDPE มากขึ้น (คล้ายกับผลการทดลองผลของการลดความหนืดของวัฏภาค NR) ซึ่งส่งผลให้เกิดการผสมได้ดีขึ้น และเกิดวัฏภาคกระจายที่เล็กลง



(ก)

(ข)

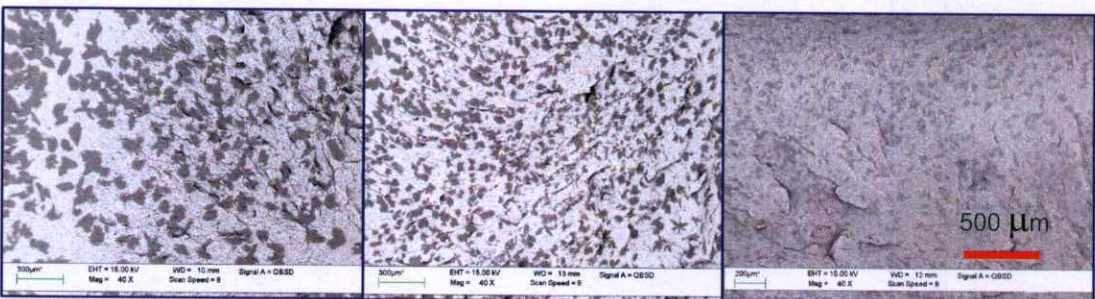
(ค)



(ง)

(จ)

(ฉ)



(ช)

(ซ)

(ด)

รูปที่ 4.30 BSE-SEM micrographs แสดงสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่ผ่านกระบวนการรีไซเคิลที่ กำลังขยาย 40 เท่า

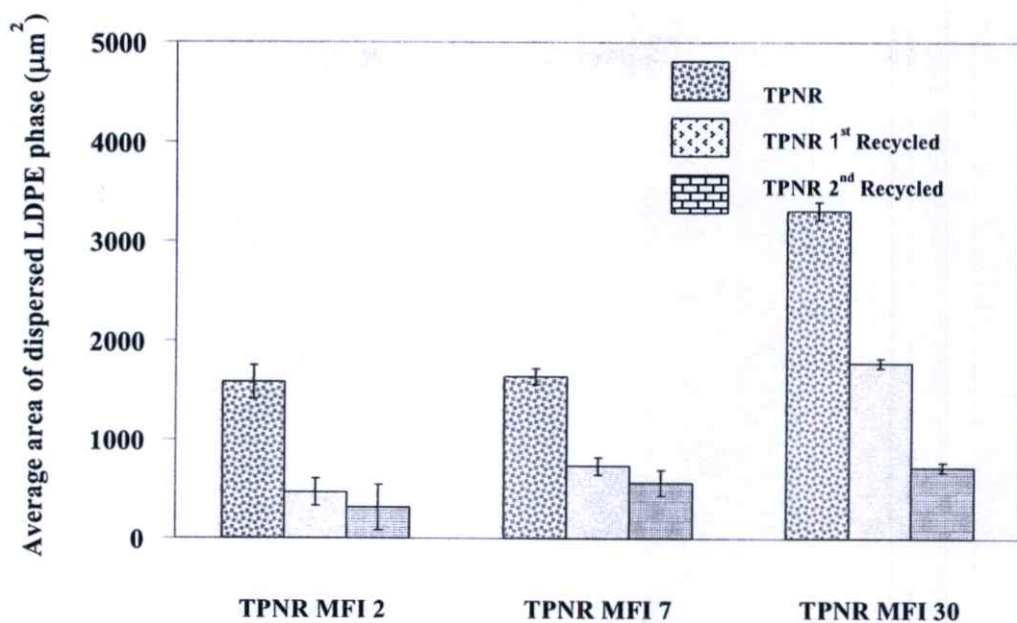
(ก) TPNR MFI 2

(ข) TPNR MFI 30

(ง) 1st Recycled TPNR MFI 2(จ) 1st Recycled TPNR MFI 30(ค) 2nd Recycled TPNR MFI 2(ด) 2nd Recycled TPNR MFI 30

(ฉ) TPNR MFI 7

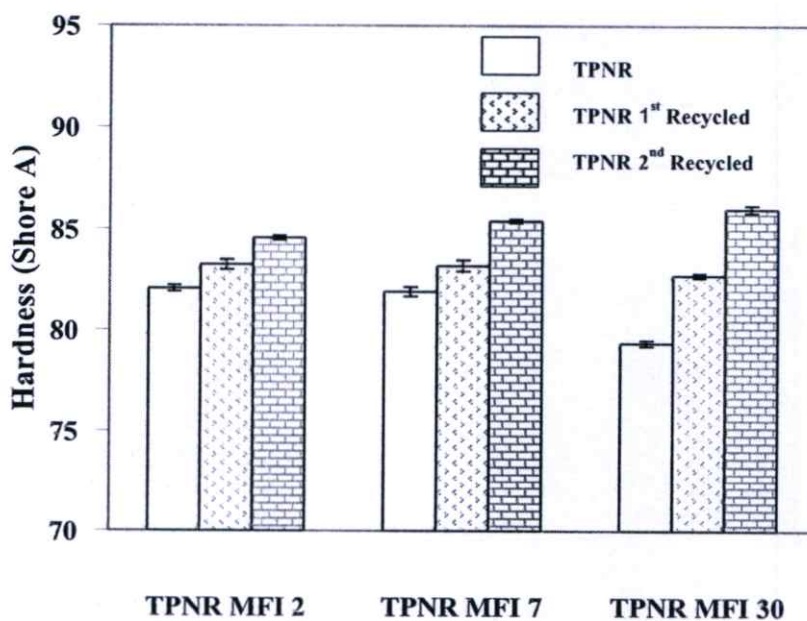
(ช) 1st Recycled TPNR MFI 7(ซ) 2nd Recycled TPNR MFI 7



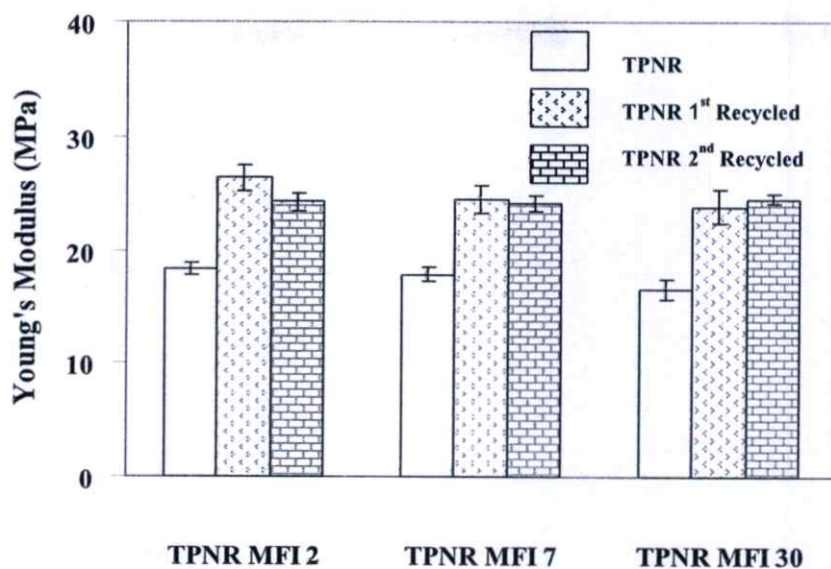
รูปที่ 4.31 ขนาดพื้นที่เฉลี่ยของภูมิภาค LDPE ที่กระจายตัวในภูมิภาค NR ของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล

4.4.2 ศึกษาสมบัติเชิงกลของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล

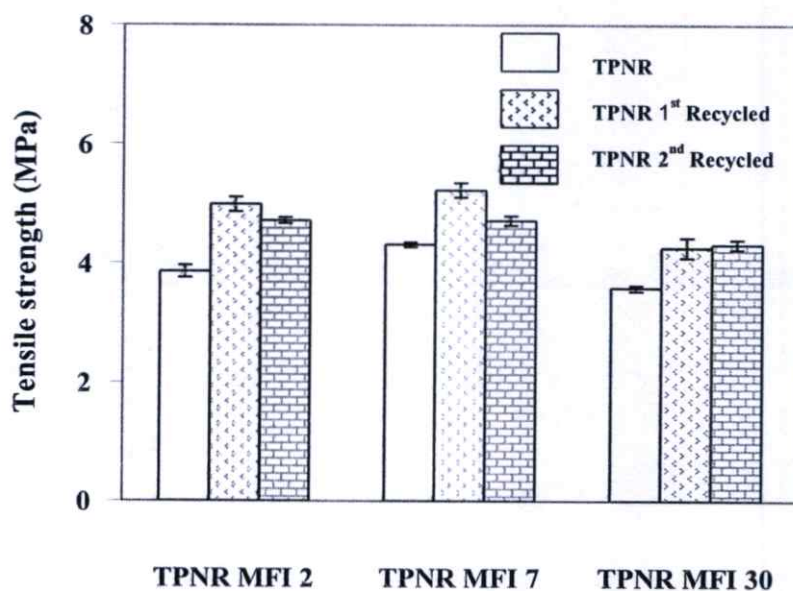
ผลการทดสอบสมบัติของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิลแสดงดังรูปที่ 4.32-4.35



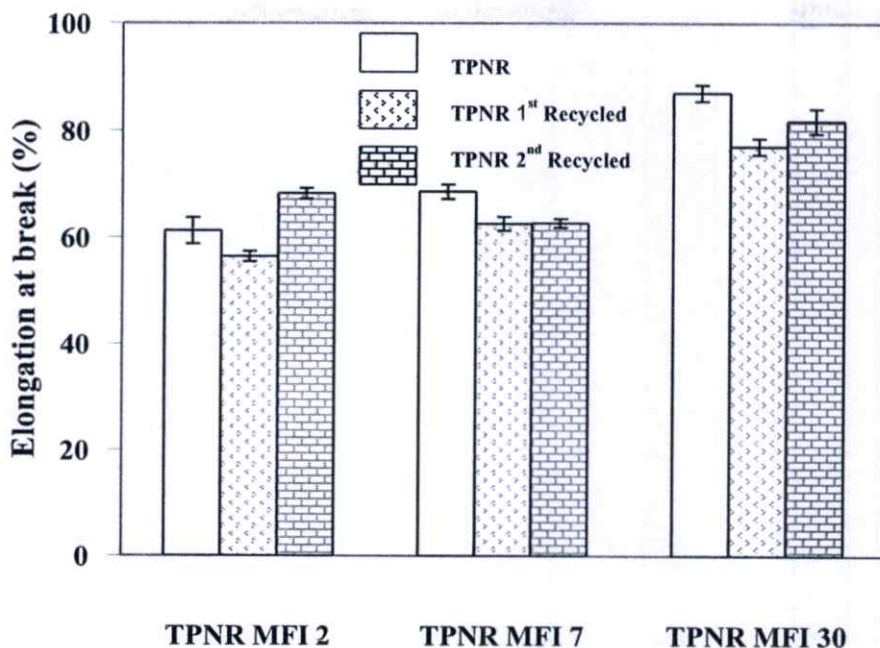
รูปที่ 4.32 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งกลของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล



รูปที่ 4.33 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Young's Modulus ของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล



รูปที่ 4.34 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความแข็งแรงดึงของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล

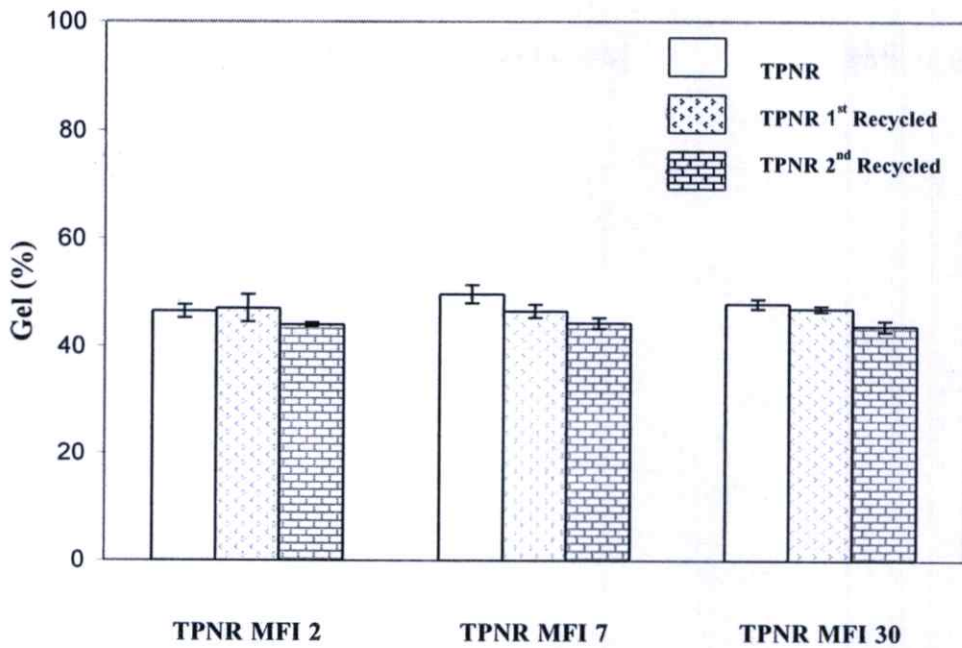


รูปที่ 4.35 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล

จากรูปที่ 4.32-4.35 แสดงสมบัติเชิงกลของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI 2 7 และ 30 กับยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี่ (ML1+4(100°C)) 20 พบว่าค่าความแข็งกด ค่ายังมอดูลัส และค่าความแข็งแรงดึง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น ยกเว้นค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด ที่มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วงประมาณ $\pm 10\%$ คาดว่าเนื่องจากเมื่อนำ TPNR มาบดขึ้นรูปใหม่อีกครั้ง ความร้อนและแรงเฉือนที่ได้รับ และเวลาในการผสมที่มากขึ้น ส่งผลให้การผสมเข้ากันของทั้งสองวัสดุเกิดได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลของสถาบันวิทยาที่วัสดุภาคระจายมีขนาดเล็กลง (ดัง ได้อธิบายใน 4.4.1) โดยผลของวัสดุภาคระจายที่มีขนาดเล็กลง ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น [20]

4.4.3 ศึกษาเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล

จากผลการทดลองเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR แสดงดังรูปที่ 4.36 พบว่าเปอร์เซ็นต์เจลมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อผ่านการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น เนื่องจากความร้อนและแรงเฉือนที่ได้รับ ทำให้เกิดการแบ่งชั้นของปฏิกิริยา 2 ชนิดคือ ปฏิกิริยาการเชื่อมโอย และปฏิกิริยาการขาดของสายโซ่ (Chain scission) จากผลการทดลองปรากฏว่าในระบบน่าจะเกิดทั้ง 2 ปฏิกิริยาใกล้เคียงกัน ค่า %Gel ที่วัดได้จึงมีค่าใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.36 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์เจลของ TPNR กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล

4.4.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล

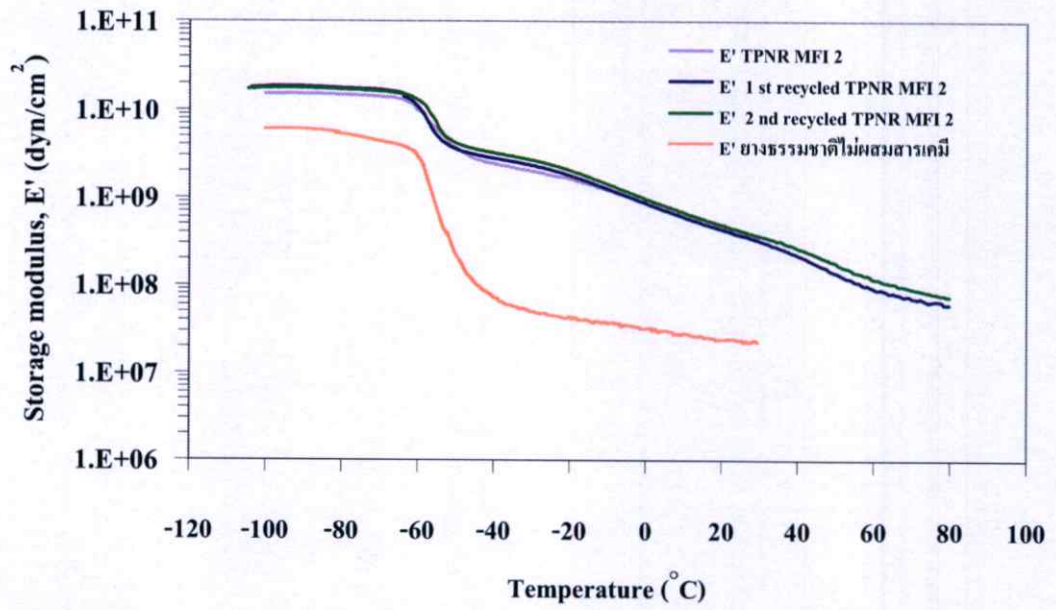
การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC เพื่อศึกษาการรีไซเคิลของ TPNR โดยการหาอุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) อุณหภูมิตกผลึก (T_c) และปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึก (ΔH_p) ซึ่งสามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุได้ พบว่า TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิลไม่ทำให้ค่า T_m , T_c และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากแม้ว่าเวลาในการผสมจะเพิ่มขึ้นจากจำนวนครั้งในการรีไซเคิลที่เพิ่มขึ้น แรงเฉือนจากกระบวนการขึ้นรูปซ้ำๆ จะช่วยเพิ่มการผสมเข้ากันของ NR และ LDPE ให้มีมากขึ้น แต่ก็ยังไม่มากพอที่ระบบเกิดการผสมเป็นเนื้อเดียวกัน NR จึงไม่สามารถแทรกเข้าไปขัดขวางการจัดเรียงตัวเป็นผลึกของ LDPE ได้ สมบัติทางความร้อนข้างต้นของ LDPE จึงมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.6 สมบัติทางความร้อนของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิลจากเครื่อง DSC

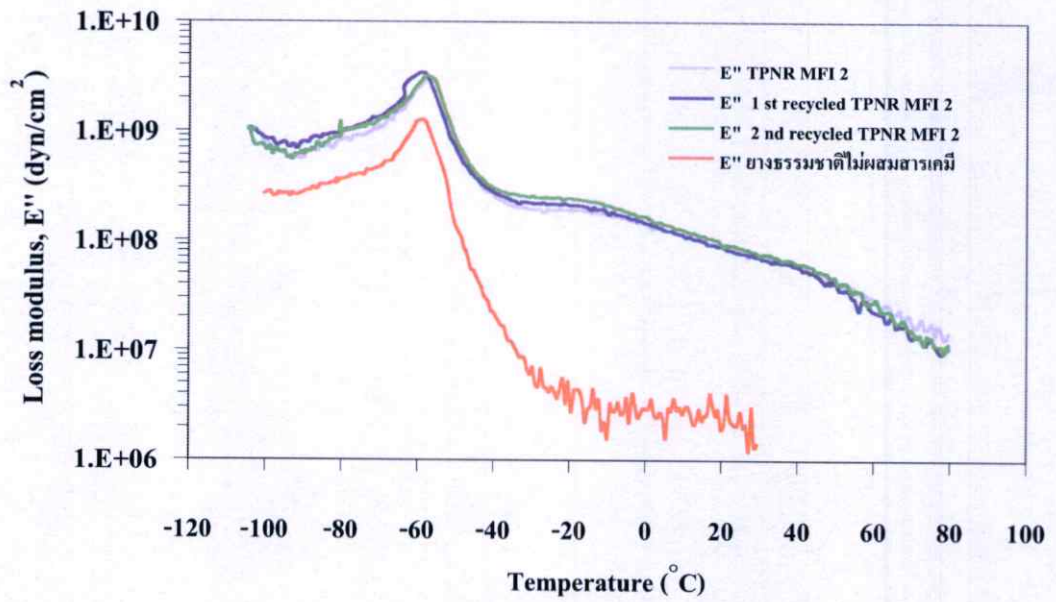
สารตัวอย่าง	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	% Crystallinity
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 2	100.5	89.5	19.3	16.5
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 2 (1 st Recycled)	100.6	89.0	20.3	17.3
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 2 (2 nd Recycled)	100.3	88.6	20.9	17.8
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 7	97.0	87.8	19.3	16.5
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 7 (1 st Recycled)	97.2	87.7	18.8	16.0
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 7 (2 nd Recycled)	98.0	88.1	20.1	17.2
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 30	96.6	86.9	18.7	16.0
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 30 (1 st Recycled)	97.7	87.2	20.0	17.1
TPNR เตรียมจาก LDPE MFI 30 (2 nd Recycled)	98.5	86.5	19.9	17.0

4.4.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DMTA ของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล

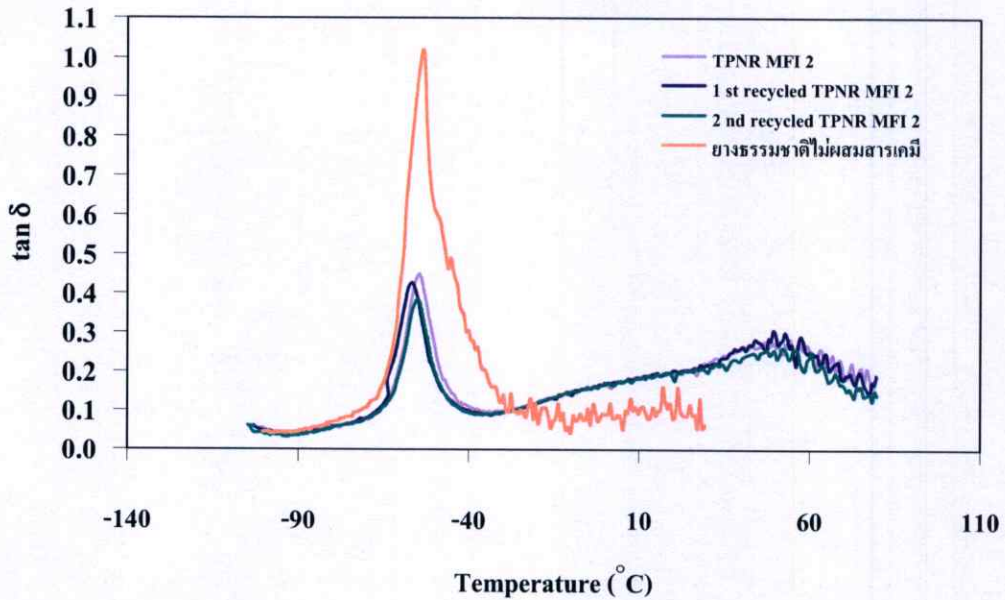
การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย DMTA ของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล โดยการหาอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และค่า $\tan \delta$ ของ NR ใน TPNR โดยเลือกศึกษาจากสูตรของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี้ (ML1+4(100°C)) 20 เพียงสูตรเดียว เนื่องจาก TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 เป็นสูตรที่มีสมบัติเชิงกลโดยรวมดีกว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 7 และ 30 ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.37 พบว่าค่า T_g และ $\tan \delta$ ของ NR ใน TPNR มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น เนื่องจากทั้ง NR และ LDPE ไม่เกิดอัตรากิริยาระหว่างกัน เนื่องจากค่าความแตกต่างของความหนืดมาก ส่งผลให้ไม่สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ สมบัติข้างต้นของ NR จึงมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.37 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR ที่เตรียมจาก LDPE MFI 2 กับยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี้ (ML1+4(100°C)) 20 กับจำนวนครั้งที่ผ่านการรีไซเคิล

(ก) ค่ามอดุลัสสะสม (E'') (ข) ค่ามอดุลัสสูญเสีย (E') และ (ค) ค่า $\tan \delta$

4.5 การเปรียบเทียบ TPNR จากงานวิจัยนี้กับ TPV ทางการค้า

จากงานวิจัย TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี้ (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE MFI 2 ให้สมบัติโดยรวมดีที่สุด ทางผู้ทำการวิจัยจึงเลือก TPNR สูตรนี้มาเปรียบเทียบกับสมบัติกับ TPV (EDPM/PP) เชิงการค้าคือ SantopreneTM 8211-55 และ SantopreneTM 8291-85PA [50] เพื่อดูความเป็นไปได้ในการนำ TPNR มาประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ จากตารางที่ 4.7 พบว่า TPNR และ TPV ที่มีค่าความแข็งกดใกล้เคียงกัน (TPNR เปรียบเทียบกับ SantopreneTM 8291-85PA) TPNR มีค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดต่ำกว่า และเปรียบเทียบที่ค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดใกล้เคียงกัน (TPNR เปรียบเทียบกับ SantopreneTM 8211-55) ค่าความแข็งแรงดึง และเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด ของ TPNR ยังมีค่าต่ำกว่า ซึ่งอาจปรับปรุงได้ด้วยการหาสภาวะการผสมที่เหมาะสม เวลาการผสมที่เพียงพอที่ส่งผลให้ TPNR มีสมบัติดีที่สุด หรืออาจใช้สารช่วยผสมเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาค หรือเลือกนำไปใช้งานในด้านที่เหมาะสมกับสมบัติของ TPNR ที่ไม่ต้องการรับแรงมากหรือถูกดึงยืดมากเช่น ส่วนประกอบอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ฉามจับอุปกรณ์การเกษตร ฉามแปรงสีฟัน หรืออาจทำเป็นแผ่นยางปูพื้นในร่ม เป็นต้น

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบสมบัติของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรที่มีความหนืดมูนนี้ (ML1+4(100°C)) 20 กับ LDPE MFI 2 กับ TPV (EDPM/PP) ทางการค้า SantopreneTM 8211-55 และ SantopreneTM 8291-85PA [50]

สมบัติ	TPNR	Santoprene TM 8211-55	Santoprene TM 8291-85PA	มาตรฐาน ทดสอบ
Density (g/cm ³)	0.923	0.930	0.938	ASTM D792
Hardness (Shore A)	83	59	84	ISO 868
Tensile Strength (MPa)	3.9	4.6	6.2	ASTM D412
Elongation at break (%)	65	480	360	ASTM D412
Compression Set 70°C, 22 hr (%)	15	19	45	ASTM D395B
Application		<ul style="list-style-type: none"> • Soft Touch Grips • Kitchen Tools • Door Seals 	<ul style="list-style-type: none"> • Flexible Grips • Bumper • Eyeglass Frames 	

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลของความหนืดของ LDPE และยางผสมสูตรที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

จากการศึกษาผลของความหนืดของ LDPE (LDPE MFI 2 7 และ 30) ที่มีต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ TPNR ด้วย BSE-SEM พบว่า TPNR ที่เตรียมจาก LDPE ที่มีค่า MFI ลดลง (ความหนืดเพิ่มขึ้น) มีการกระจายตัวของวัฏภาค LDPE มีขนาดที่เล็กลง และลักษณะการกระจายตัวในวัฏภาคของ NR ที่สม่ำเสมอมากขึ้น เนื่องจากความแตกต่างระหว่างความหนืดของ NR และ LDPE ลดลง ส่งผลให้ค่า λ มีค่าเข้าใกล้ 1 มากขึ้น การผสมจึงเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้พบว่าค่าความแข็งแรงดึง และค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกดหรือค่า Compression set มีค่าใกล้เคียงกัน แต่ค่าความแข็งแรง ค่าขึงมอดูลัส และค่าความต้านทานต่อการสึกหรอหรือความต้านทานต่อการขีดฉีกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ค่าเปอร์เซ็นต์เจลมีค่าใกล้เคียงกันคือประมาณ 47-50 % ส่วนสมบัติทางความร้อนไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก NR และ LDPE ไม่สามารถผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน เกิดการแยกวัฏภาคขึ้นจึงไม่ส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของ TPNR

เมื่อเลือก LDPE MFI 2 มาเตรียมเป็น TPNR เพื่อศึกษาผลของความหนืดของยางผสมสูตร (ความหนืดมูนนี่ (MLI+4(100°C)) 5 10 และ 20) ที่มีต่อสมบัติ TPNR พบว่าสัณฐานวิทยาของ TPNR ที่เตรียมจากยางผสมสูตรที่มีค่าความหนืดมูนนี่ลดลง ขนาดวัฏภาคของ LDPE ที่กระจายอยู่ในวัฏภาคของ NR มีขนาดที่เล็กลงอย่างชัดเจน และมีลักษณะการกระจายตัวในวัฏภาค NR ที่สม่ำเสมอดีขึ้น ค่าความแข็งแรง ค่าขึงมอดูลัส ค่าความแข็งแรงดึง ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ฉ จุดขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอและค่าเปอร์เซ็นต์การยุบตัวเนื่องจากแรงกด มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ รวมทั้งค่าเปอร์เซ็นต์เจลด้วย เนื่องจากวัฏภาคส่วนแข็งในชิ้นงาน TPNR ที่เตรียม นั้นคือ LDPE ที่มีค่า MFI 2 เหมือนกันทุกสูตร ดังนั้นส่วนที่ทำหน้าที่ในการรับแรงของ TPNR จึงมีสมบัติของวัสดุที่ใช้เหมือนกัน ส่วน NR แม้จะปรับลดความหนืด แต่เปอร์เซ็นต์การเชื่อม โยงยังไม่เปลี่ยนแปลง จากทั้ง 2 ส่วนจึงส่งผลให้สมบัติต่างๆ มีแนวโน้มคงที่ รวมทั้งสมบัติทางความร้อนของ TPNR ด้วย ซึ่งพบว่าค่าความหนืดมูนนี่ของยางผสมสูตรที่ใช้เตรียม TPNR มีค่าลดลง ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่า T_m , T_c , เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก T_g และ $\tan \delta$ ของ TPNR ที่เตรียมได้

5.1.2 ผลของจำนวนครั้งในการรีไซเคิลที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของ TPNR

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ TPNR พบว่าวัฏภาคของ LDPE ที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ NR มีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น เมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น สมบัติเชิงกลของ TPNR ที่ผ่านการรีไซเคิล พบว่าค่าความแข็งแรง ค่า Young's modulus และค่าความแข็งแรงดึง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนครั้งในการรีไซเคิลเพิ่มขึ้น คาดว่าเนื่องจากเมื่อนำ TPNR มาบดขึ้นรูปใหม่อีกครั้ง ความร้อนและแรงเฉือนที่ได้รับและเวลาในการผสมเพิ่มขึ้นตามจำนวนครั้งในการรีไซเคิลที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การผสมเข้ากันของทั้งสองวัฏภาคเกิดได้มากขึ้น ส่วนเปอร์เซ็นต์เจลมีใกล้เคียงกัน และจำนวนครั้งในการรีไซเคิลไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่า T_m , T_c เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก ค่า T_g และ $\tan \delta$ ของ TPNR ที่เตรียมได้ เนื่องจากเป็นระบบที่ไม่ผสมรวมเป็นเนื้อเดียว ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาค มีการแยกกันของวัฏภาค

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากผลการทดลองพบว่า การปรับลดความหนืดในวัฏภาคของยางลงมาให้ใกล้เคียงกับค่าความหนืดในวัฏภาคของพลาสติกมากขึ้น ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาที่ดีขึ้นของ TPNR ที่เตรียมได้ ดังนั้นจึงควรศึกษาเพิ่มเติมถึงการใช้สารช่วยผสมเพื่อเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ TPNR ให้ดีขึ้น
2. ศึกษาทดลองเปรียบเทียบระหว่างระบบการผสม LDPE กับยางผสมสูตร โดยใช้เครื่องผสมบราวนเดอร์พลาสติกอร์เดอร์กับระบบการผสมโดยใช้เครื่อง Twin-screw extruder ที่มีต่อสมบัติของ TPNR
3. ศึกษาความสามารถในการขึ้นรูปโดยกระบวนการอื่นๆ ของ TPNR ที่เตรียมได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Harper, C.A., Editor. **Handbook of Plastics, Elastomers and Composites.** 3rd ed. New York : Donnelley & Sons. 1996.
- [2] Freedonia Group. “**World Thermoplastics Elastomer.**” [Online]. Available : <http://www.bharatbook.com/detail.asp?id=124957&rt=World-Thermoplastics-Elastomers.html>. 2009.
- [3] ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย. “**สถิติยางของประเทศไทย.**” [Online]. Available : http://www.rubbercenter.org/informationcenter/static/stat_thai.html. 2553.
- [4] RTP Company. “**Case Studies: Elastomer Applications.**” [Online]. Available : <http://www.rtpcompany.com/info/apps/product/elastomeric/index.htm>. 2010.
- [5] ปัทมา ผลโยธิน ฉัฐนันท์ นิมยงค์ และสุรีย์พร กุลตั้งกิจเสรี “อิทธิพลของสารช่วยผสมที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้จากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและยางธรรมชาติ.” โครงการพิเศษ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2544.
- [6] Lloyd, M.R. “**Polymer Blends.**” [Online]. Available : http://files.hanser.de/hanser/docs/20071031-2713114551-70_978-3-446-22569-5_Extract.pdf. 2007.
- [7] ชลลดา ฤตวิรุพห์. “พอลิเมอร์ผสม.” วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. ปีที่ 10, ฉบับที่ 1, 2543. หน้า 14-17.
- [8] Lohse, D.J. and Datta, S. **Polymeric Compatibilizers : Uses and Benefits in Polymer Blends.** New York : Hanser. 1996.
- [9] สมศักดิ์ วรรณมงคลชัย. **สารปรับแต่งพอลิเมอร์.** กรุงเทพฯ : บั๊คเน็ต. 2547.
- [10] ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ. **พฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลวและการนำไปใช้งาน.** กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2546.
- [11] เจริญ นาคะสรรค์. **เทคโนโลยีเบื้องต้นทางพลาสติก.** กรุงเทพฯ : โฟร์เพช. 2546.
- [12] Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R.P. and Schroeder, H.E., Editors. **Thermoplastic Elastomers.** 2nd ed. New York : Hanser. 1996.
- [13] Frost and Sullivan. “**Report Look at Thermoplastic Elastomers.**” [Online]. Available : <http://www.engineeringtalk.com/news/fro/fro185.html>. 2002.

- [14] นิพนธ์ วงศ์พิเศษศิริกุล. **ปฏิบัติการเทคโนโลยีพอลิเมอร์**. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2537.
- [15] อธิพิณ แจ่มชัด. **เอกสารประกอบการสอนวิชาเทคโนโลยีการยาง**. กรุงเทพฯ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2542.
- [16] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC). “**การสัมมนาเรื่อง Thermoplastic Elastomers for Applications.**” กรุงเทพฯ. 2546.
- [17] Grande, J.A. “**TPEs move up the performance scale.**” [Online]. Available : <http://www.ptonline.com/articles/200806fa1.htm>. 2008.
- [18] Mitsui Chemical Groups. “**Milastomer™ Thermoplastic Olefinic Elastomer Applications.**” [Online]. Available : http://www.mitsuichemicals.com/mil_app.htm. 2010.
- [19] Merquinsa. “**What’s a PU.**” [Online]. Available : <http://www.merquinsa.com/whats/whatsaPU.pdf>. 2009.
- [20] Holden, G. **Understanding Thermoplastic Elastomers**. Munich : Hanser Publishers. 2000.
- [21] Walker, B.W. **Handbook of Thermoplastic Elastomer**. 2nded. New York : Van Nostrand Reinhold. 1979.
- [22] Hochschulschriften. “**Dynamic Vulcanizates and Dynamic Vulcanization.**” [Online]. Available : http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss_online/05/05H312/t3.pdf. 2009.
- [23] Goharpey, F., Katbab,A. and Nazockdast, H. “**Mechanism of Morphology Development in Dynamically Cured EPDM/PP TPEs. I. Effects of State of Cure.**” **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 81, 2001. pp. 2531-2544.
- [24] Mitsui Chemical Groups. “**Milastomer™ Thermoplastic Olefinic Elastomer.**” [Online]. Available : <http://www.mitsuichemicals.com/mil.htm>. 2010.
- [25] วราภรณ์ จจรไชยกุล. **การออกสูตรยางและกระบวนการผลิต**. กรุงเทพฯ : ส่วนอุตสาหกรรมยางสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร. 2541.
- [26] พรพรรณ นิธิอุทัย. **สารเคมีสำหรับยาง**. ปัตตานี : คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. 2528.
- [27] พงษ์ธร แซ่อูย. **สารเคมียาง**. กรุงเทพฯ : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). 2548.

- [28] กฤษณา คงศิลป์. สารเคมีประกอบยาง. สงขลา: ศูนย์วิจัยยางสงขลา. 2526.
- [29] แม้น อมรสิทธิ์ และสมชัย อัครวิทยา. วัสดุวิศวกรรม. กรุงเทพฯ: พิสิกส์เซ็นต์เตอร์. 2545.
- [30] Ehrenstein, G.W. **Polymer Materials**. Germany: Hanser. 2001.
- [31] Hyun, K.K., Jei, C.W. and Sik, H.C. "Properties of Dynamically Vulcanized EPDM and LLDPE Blends." **Journal of Applied Polymer Science.**, Vol.59, 1996: pp. 407-414.
- [32] Ibrahim, A. and Dahlan, M. "Thermoplastic Natural Rubber Blends." **Progress in Polymer Science.**, Vol. 23, 1998: pp. 665-706.
- [33] Ahmad, S., Abdullah, I., Sulaiman, C.S., Kojiya, S. and Yoon, J.R. "Natural Rubber-HDPE Blends with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer. I. Thermal and Mechanical Properties." **Journal of Applied Polymer Science.**, Vol. 19, 2000: pp. 193-204.
- [34] Chuan, Q., Jinghua, Y. and Baotong, H. "Mechanical Properties, Structure and Morphology of Natural Rubber/Low Density Polyethylene Blends prepared by Different Processing Methods." **Rubber Chemistry and Technology.**, Vol. 63, 1989: pp. 77-91.
- [35] Yin, J., Qin, C., and Huang, B., "Compatibilization of Natural Rubber/Polyethylene Blends by Polyethylene-b-Polyisoprene Diblock Copolymers." **Polymer.**, Vol. 31, 1990. pp. 663-667.
- [36] Abdullah, I., Ahmad, S. and Sulaiman, C.S. "Blending of Natural Rubber with Linear Low Density Polyethylene." **Journal of Applied Polymer Science.**, Vol. 58, 1995: pp. 1125-1133.
- [37] สุพิชญ์ ปัญญาวัฒนพงศ์. "เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2545.
- [38] วุฒิชัย ตรีศิลาพันธ์ และ ศรีัญญา คัชมาตย์. "ยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมได้จากยางธรรมชาติและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ โดยใช้พอลิเมอร์ร่วมของเอทิลีน-ออกทีน และยางธรรมชาติชนิดเหลวเป็นสารช่วยผสม." โครงการพิเศษภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2545.

- [39] สุจิรา สารล็ก. “การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติและพอลิพรอพิลีน.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2548.
- [40] Nakason, C., Nuansomsri, K., Kaesaman, A. and Kiatkamjornwong, S. “Dynamic vulcanization of natural rubber / high-density polyethylene blends : Effect of compatibilization, blend ratio and curing system.” **Polymer Testing.**, Vol. 25, 2006. pp. 782-796.
- [41] Nakason, C., Saivari, S. and Kaesaman, A. “Rheological properties of maleated natural rubber / polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizer.” **Polymer Testing.**, Vol. 25, 2006. pp. 413-423.
- [42] Pichaiyut, S., Nakason, C., Kaesaman, A. and Kiatkamjornwong, S. “Influences of blend compatibilizers on dynamic, mechanical, and morphological properties of dynamically cured maleated natural rubber / high-density polyethylene blends.” **Polymer Testing.**, Vol. 27, 2008. pp. 566-580.
- [43] Sae-Oui, P., Sirisinha, C., Sa-nguanthammarong, P. and Thaptong, P. “Properties and recycleability of thermoplastic elastomer prepared from natural rubber powder (NRP) and high density polyethylene (HDPE).” **Polymer Testing.**, Vol. 29, 2010. pp. 346-351.
- [44] ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ. **พฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลวและการนำไปใช้งาน.** กรุงเทพฯ : กลุ่มวิจัยการผลิตและขึ้นรูปพอลิเมอร์ คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2546.
- [45] ASTM D 395-89. “Standard Test Methods for Rubber Property – Compression Set.” Philadelphia : **American Society for Testing and Materials.** 1993
- [46] Jacqueline, I.K. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** 4th ed. New York : John Wiley & Sons. 1986.
- [47] Thitithammawong, A., Nakason, C., Sahakaro, K. and Noordermeer, J. “Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber / polypropylene blends.” **Polymer Testing.**, Vol. 26, 2007. pp. 537-546.

- [48] Sawyer, L.C. and Grubb, D.T. **Polymer Microscopy**. 2nd ed. Oxford : Alden Press. 1996.
- [49] Hutchinson Offshore. "**Vegaprene Elastomer Thermoplastic**." [Online]. Available : <http://www.hutchinson-offshore.com/web/56-elastomer-thermo-plastic.php>. 2010.
- [50] ExxonMobil Chemical. "**Santoprene Thermoplastic Vulcanizate**." [Online]. Available : <http://prospector.ides.com/Dataview.aspx?E=31303>. 2011.

ภาคผนวก ก

สภาวะที่ใช้ในการฉีดขึ้นรูปด้วยเครื่อง Injection molding

PROGRAMING TIME

DIE CLS/OPN TIME	:	40	MELTING TIME	:	200
SID-COR ACT TIME	:	20	DECOMPRS TIME	:	1
1 ST STG INJ TIME	:	20	COOLING TIME	:	150
2 ND STG INJ TIME	:	15	EJECTOR COUNT	:	1
3 RD STG INJ TIME	:	10	SCW FWD TIME	:	0
EJECT FWD DLY TIME	:	0	SCW BWD TIME 1	:	0
MELTING DLY TIME	:	10	SCW BWD TIME 2	:	0
EJE BKD DLY TIME	:	0	ALARM TIME	:	500

PROGRAMING PRESSURE

DIE CLSPRESR	:	50	DECOMP PRESR	:	20
CLS LOW PRESR	:	35	PLUNGER PRESR	:	20
CLS HI PRESR	:	33	EJECTOR PRESR	:	40
DIE OPN PRESR	:	41	SCW-IN PRESR	:	30
1 ST INJ PRESR	:	75	DIE ADJ PRESR	:	30
2 ND INJ PRESR	:	70			
3 RD INJ PRESR	:	65			
MELTING PRESR	:	50			

PROGRAMING FLOW SPEED

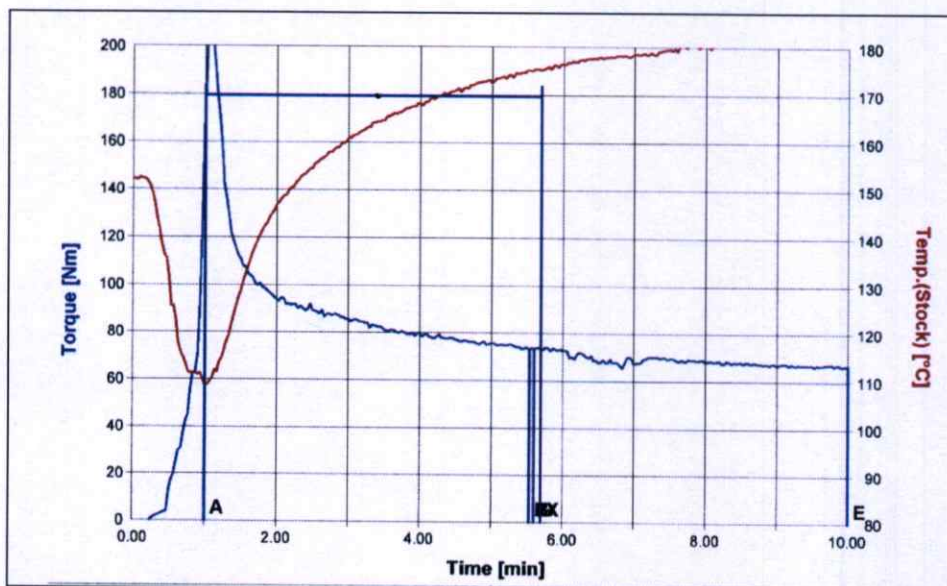
RAPID CLS SPD	:	30	1 ST STG INJ SPD	:	50
HIGH CLS SPD	:	20	2 ND STG INJ SPD	:	50
CLAMPING SPD	:	15	3 RD STG INJ SPD	:	50
DIE OPN SLW1	:	5	MELTING SPD	:	60
RAPID OPN SPD	:	20	DECOMP SPD	:	20
DIE OPN SLW2	:	10	EJECTOR SPD	:	20
PLUNGER SPD	:	20	SCREW-IN SPD	:	0
DIE ADJ SPD	:	25	DIE CHANGE SPD	:	0

PROGRAMING TEMPERATURES

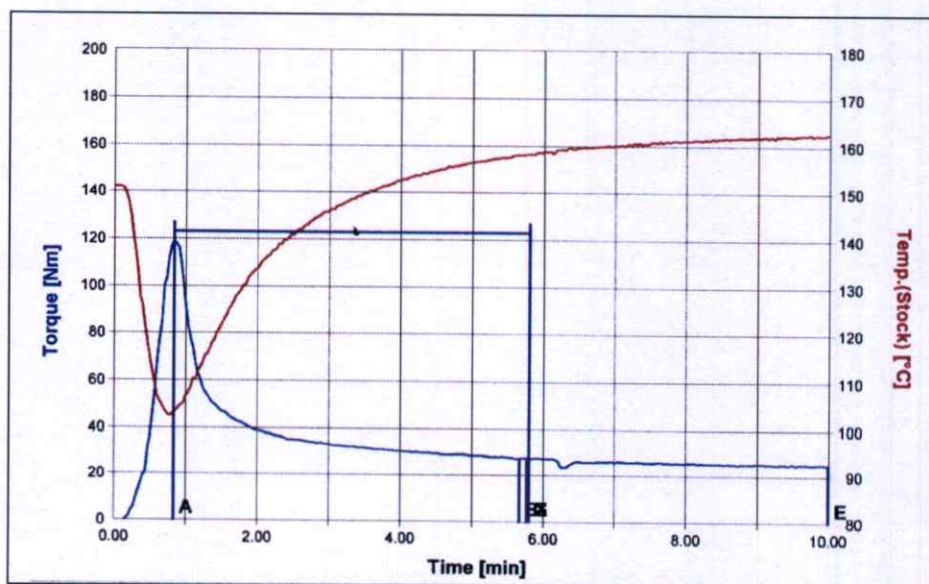
PROGRAMED TEMP		CURRENT TEMP
NOZZLE	:	190
ZONE 1	:	180
ZONE 2	:	170
ZONE 3	:	0
ZONE 4	:	0
ZONE 5	:	0
ZONE 6	:	0

ภาคผนวก ข

การหาเวลาในการหลอมเหลว LDPE ด้วยเครื่องผสมบราเวนเดอร์พลาสติกอร์เคอร์



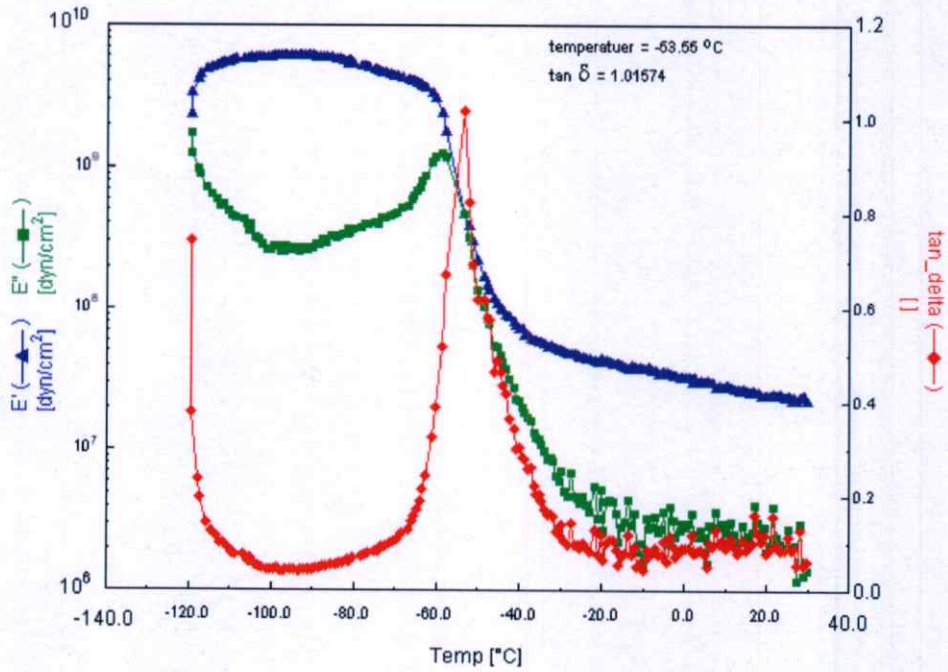
รูปที่ ข.1 เทอร์โมแกรมของ LDPE MFI 2



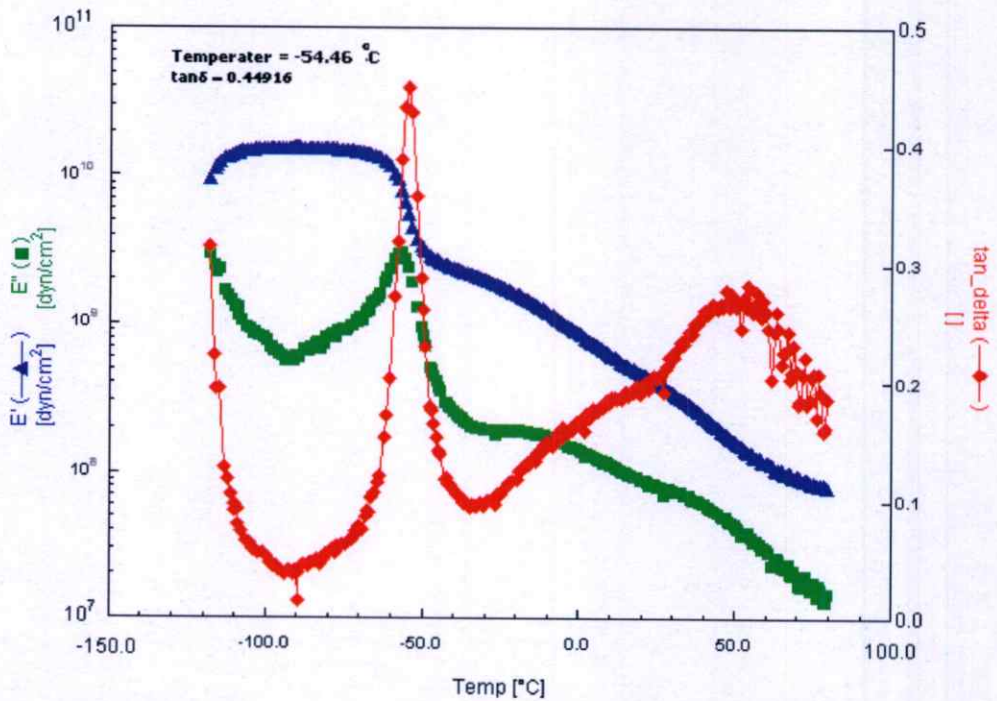
รูปที่ ข.2 เทอร์โมแกรมของ LDPE MFI 30

ภาคผนวก ค

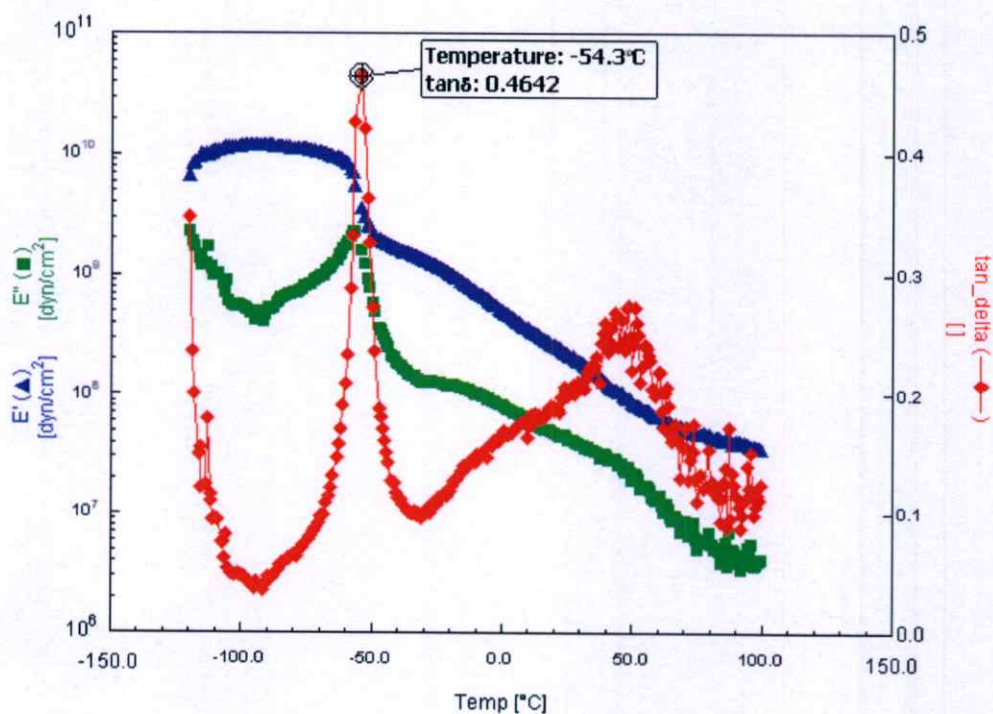
ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DMTA



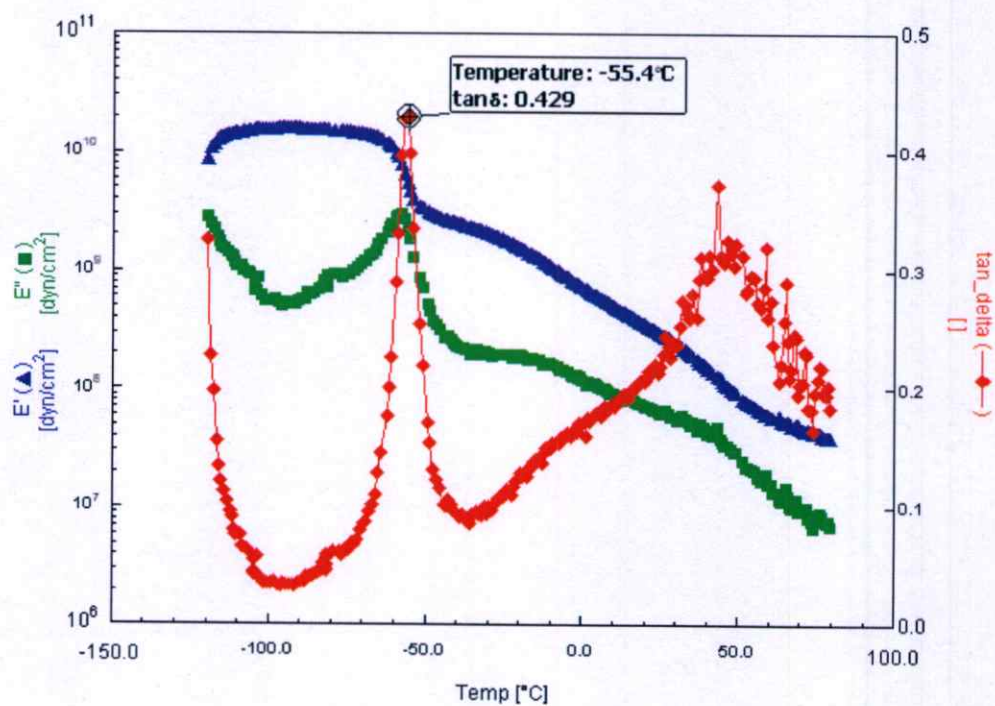
รูปที่ ค.1 เทอร์โมแกรม DMTA ของ ยางธรรมชาติ



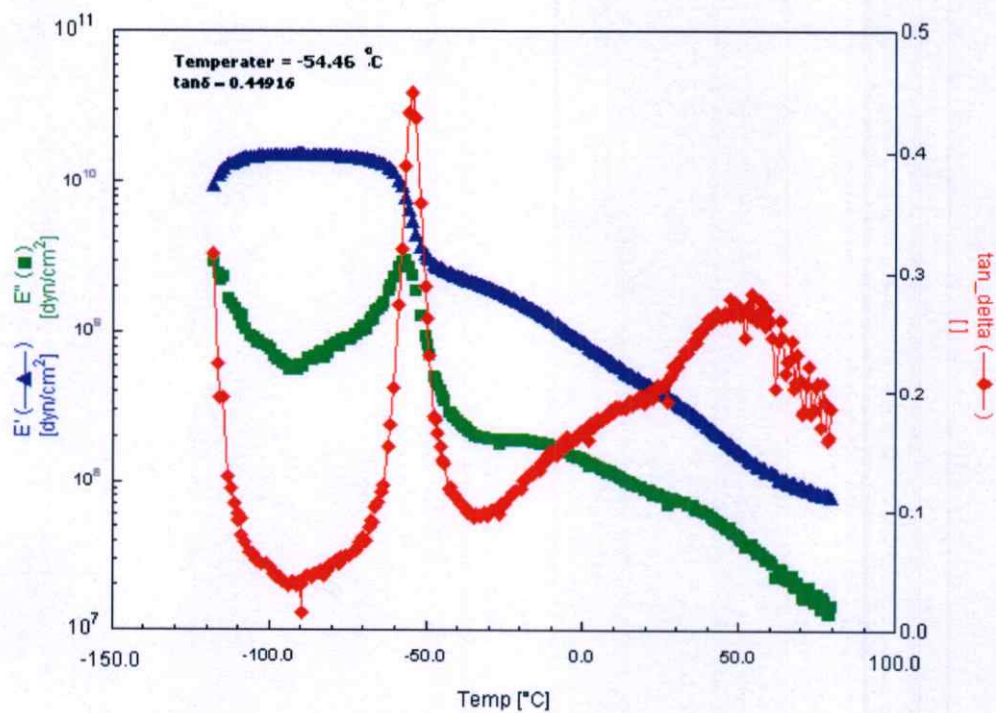
รูปที่ ค.2 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR LDPE MFI 2



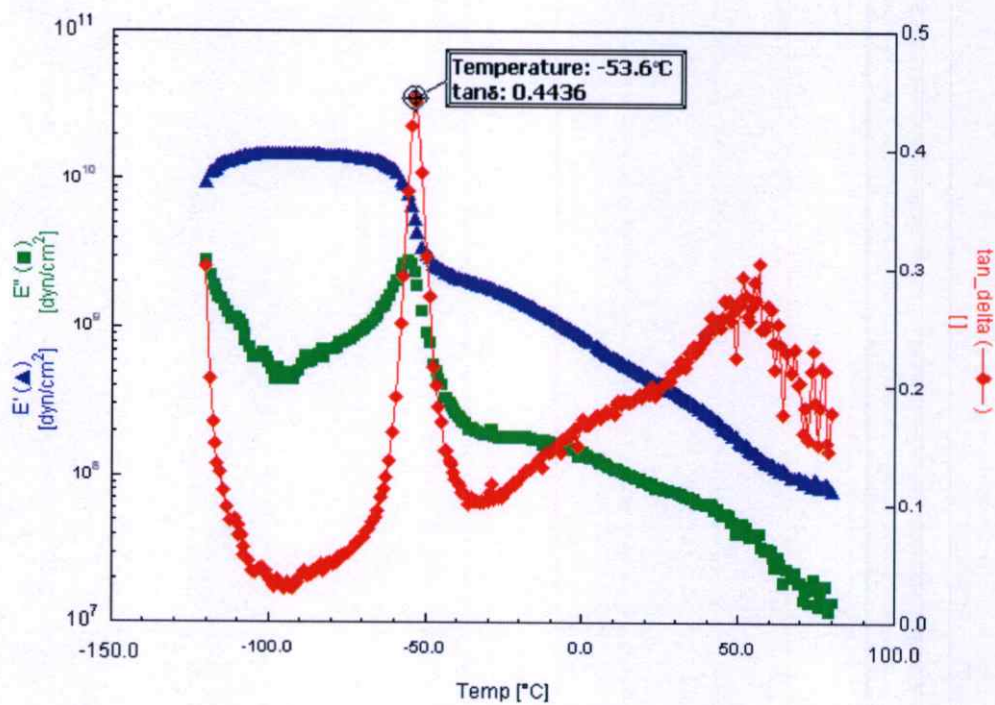
รูปที่ ๓.3 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR LDPE MFI 7



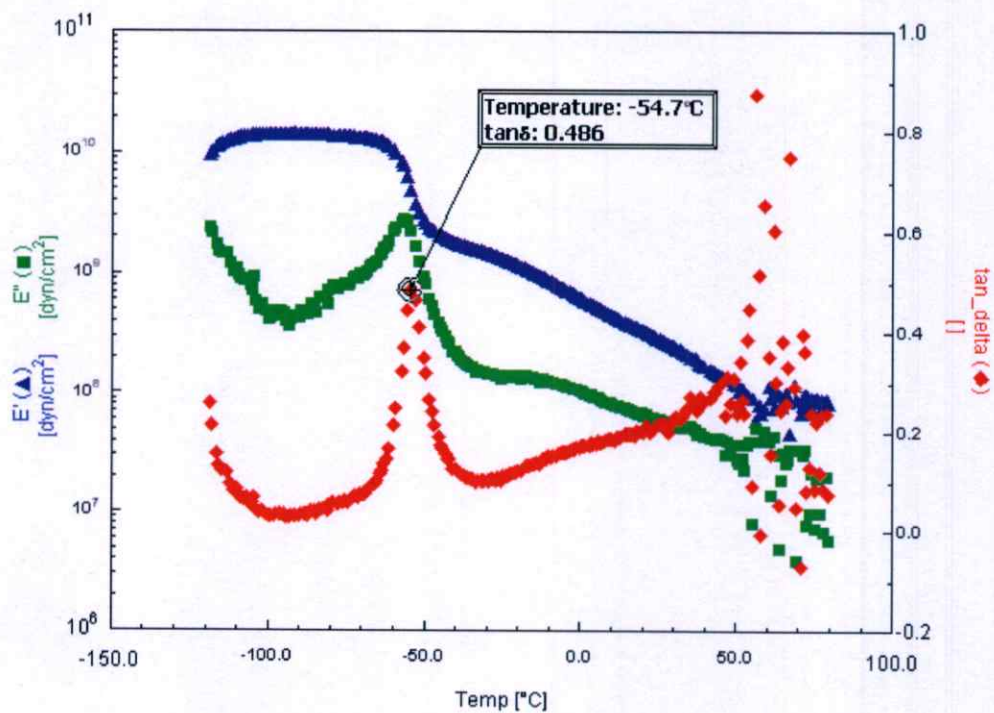
รูปที่ ๓.4 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR LDPE MFI 30



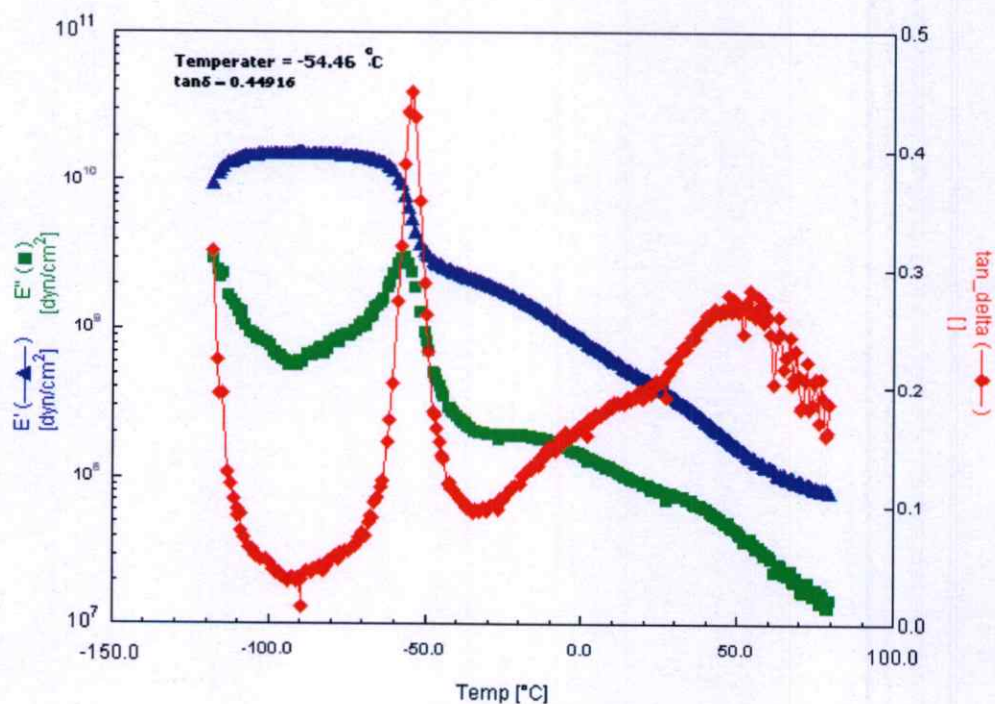
รูปที่ ก.5 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR NR Mooney 20



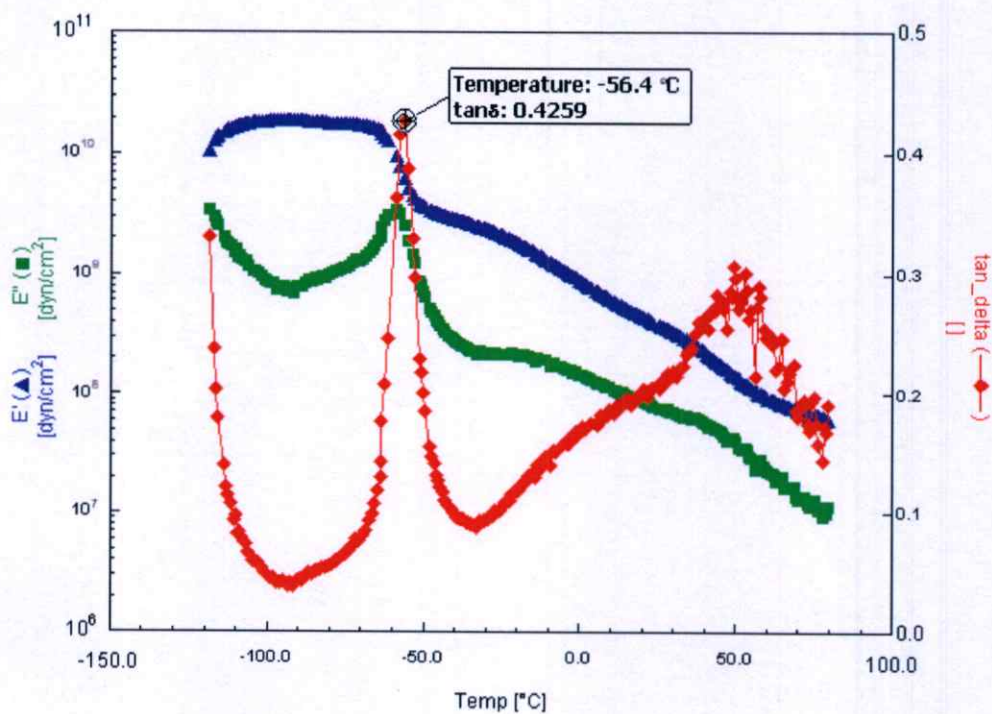
รูปที่ ก.6 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR NR Mooney 10



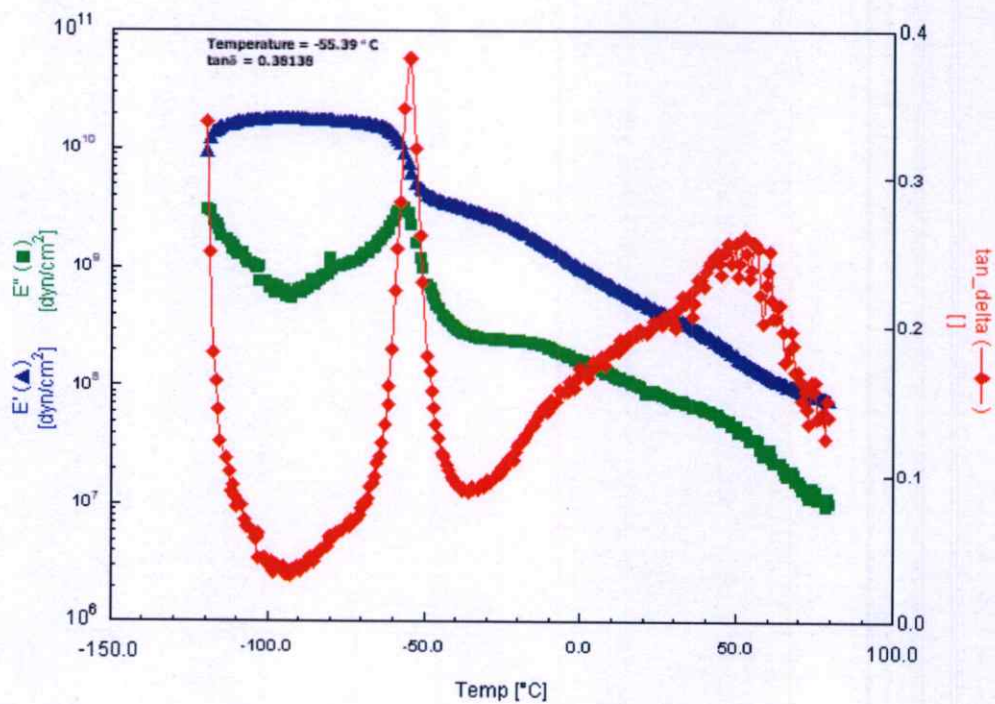
รูปที่ ค.7 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR NR Mooney 5



รูปที่ ค.8 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR LDPE MFI 2

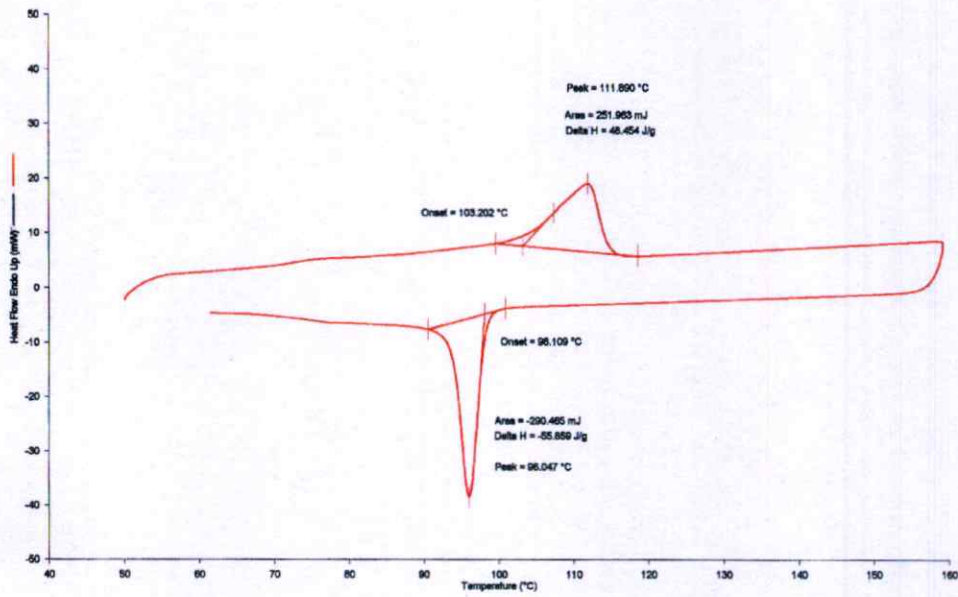


รูปที่ ค.9 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR LDPE MFI 2 1st Recycled

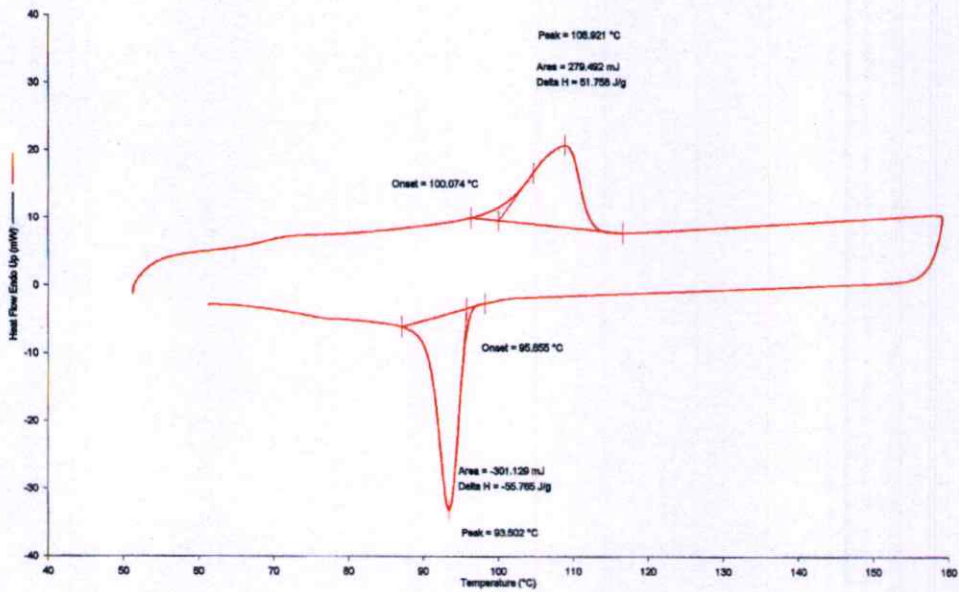


รูปที่ ค.10 เทอร์โมแกรม DMTA ของ TPNR LDPE MFI 2 2nd Recycled

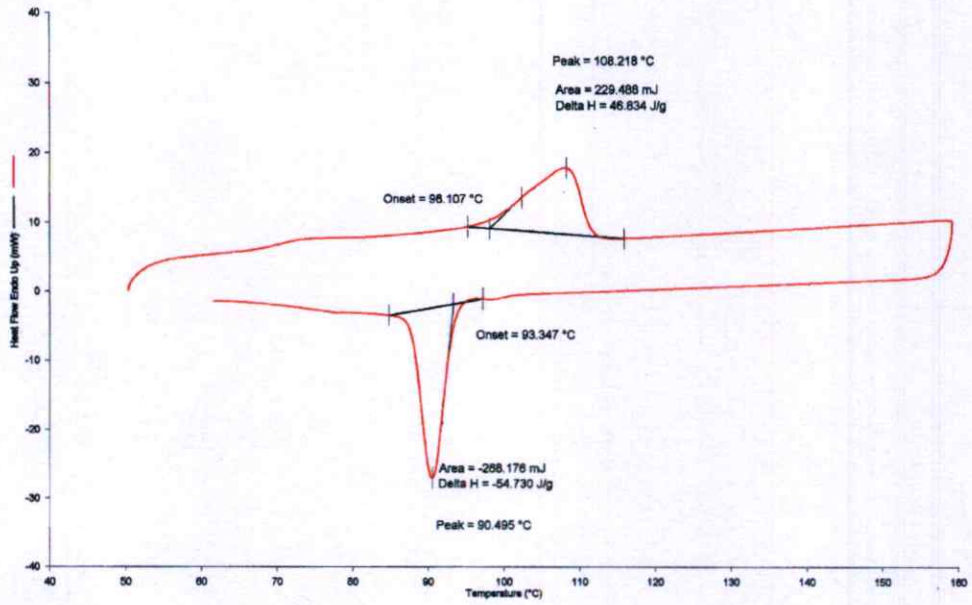
ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC



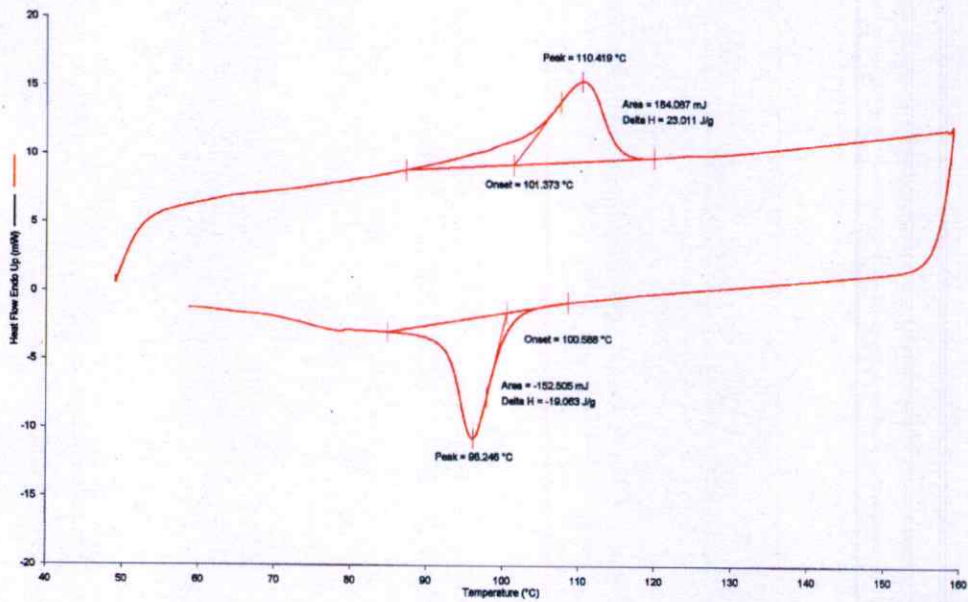
รูปที่ ค.11 เทอร์โมแกรม DSC ของ LDPE MFI 2



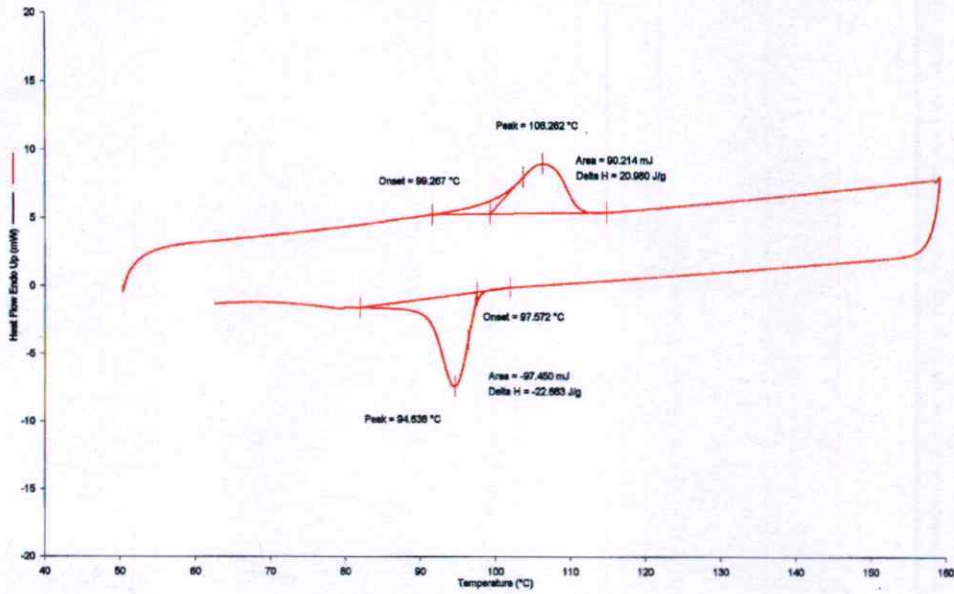
รูปที่ ค.12 เทอร์โมแกรม DSC ของ LDPE MFI 7



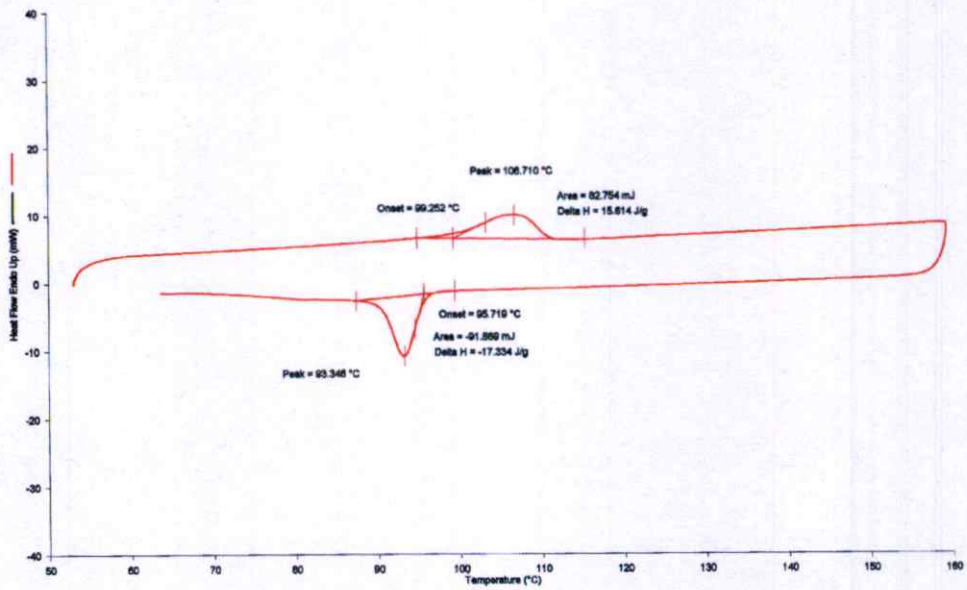
รูปที่ ค.13 เทอร์โมแกรม DSC ของ LDPE MFI 30



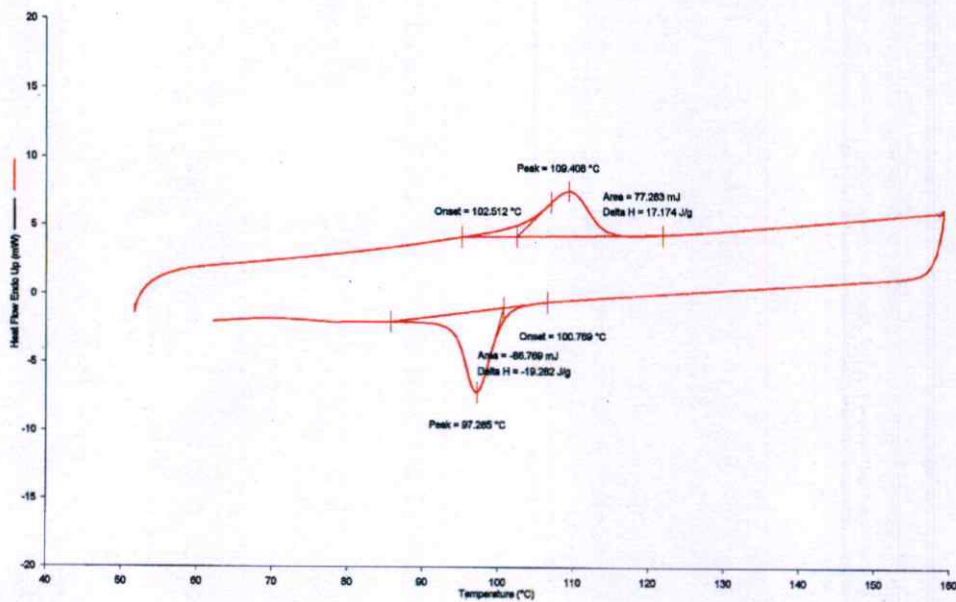
รูปที่ ค.14 เทอร์โมแกรม DSC ของ TPNR LDPE MFI 2



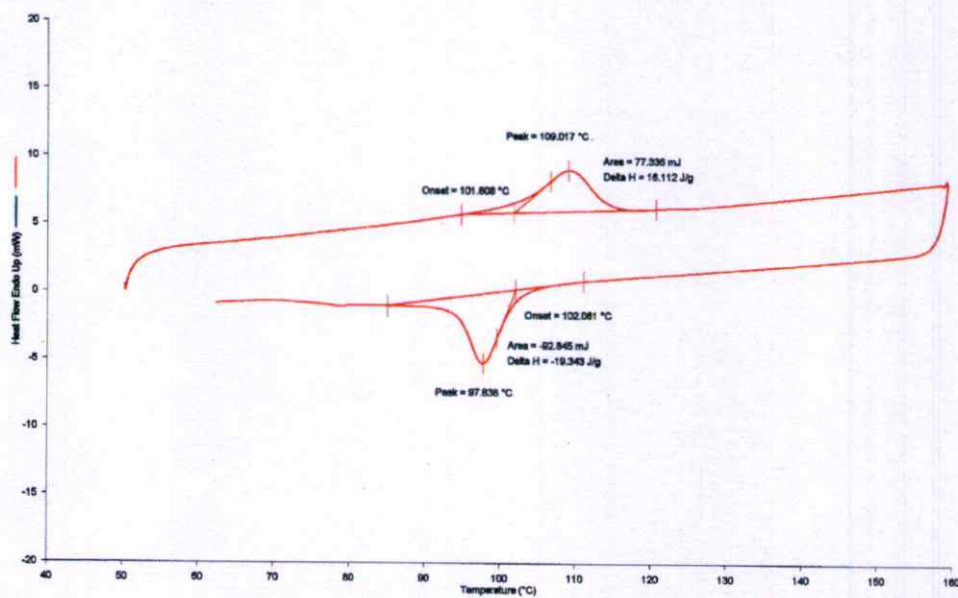
รูปที่ ค.15 เทอร์โมแกรม DSC ของ TPNR LDPE MFI 7



รูปที่ ค.16 เทอร์โมแกรม DSC ของ TPNR LDPE MFI 30



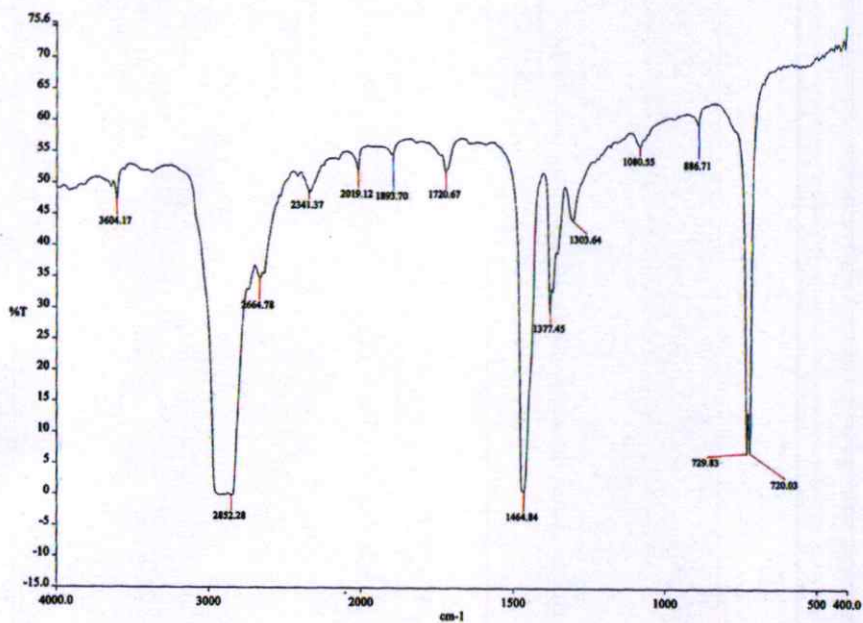
รูปที่ ค.17 เทอร์โมแกรม DSC ของ TPNR LDPE MFI 2 1st Recycle



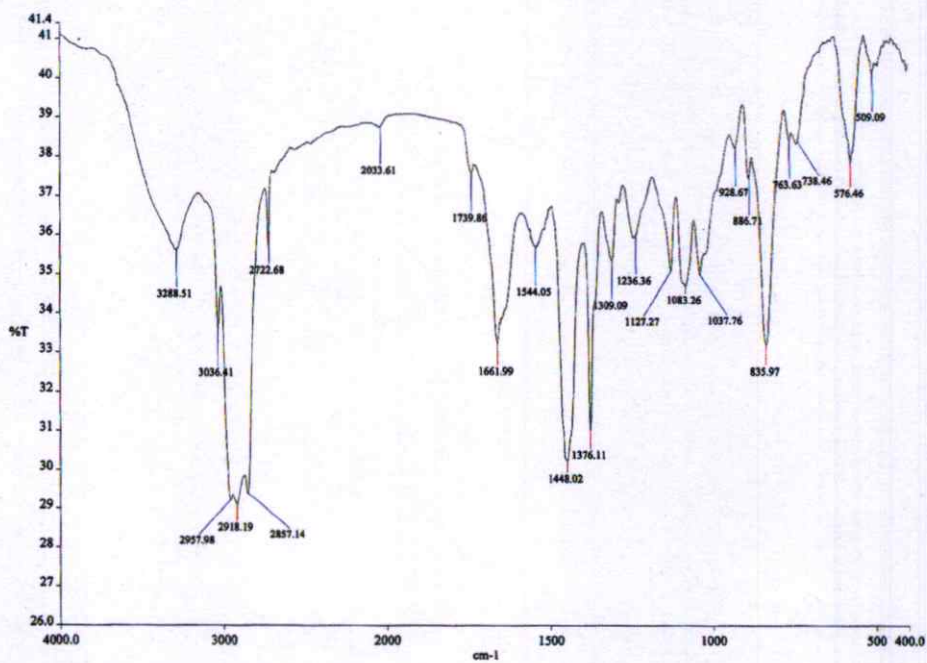
รูปที่ ค.18 เทอร์โมแกรม DSC ของ TPNR LDPE MFI 2 2nd Recycle

ภาคผนวก ง

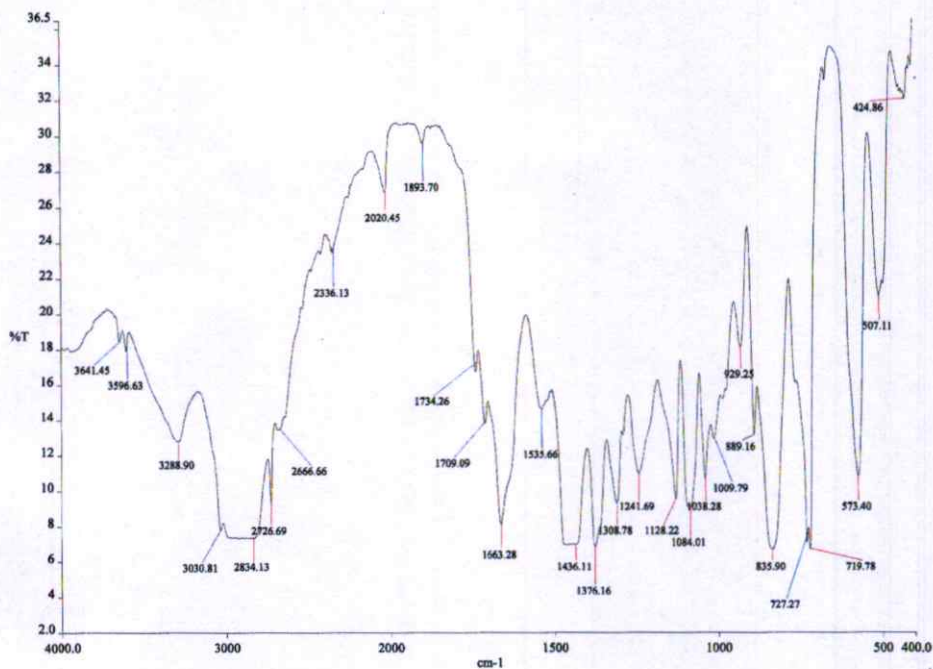
ทดสอบหาหมู่ฟังก์ชันของ TPNR ด้วย FT-IR



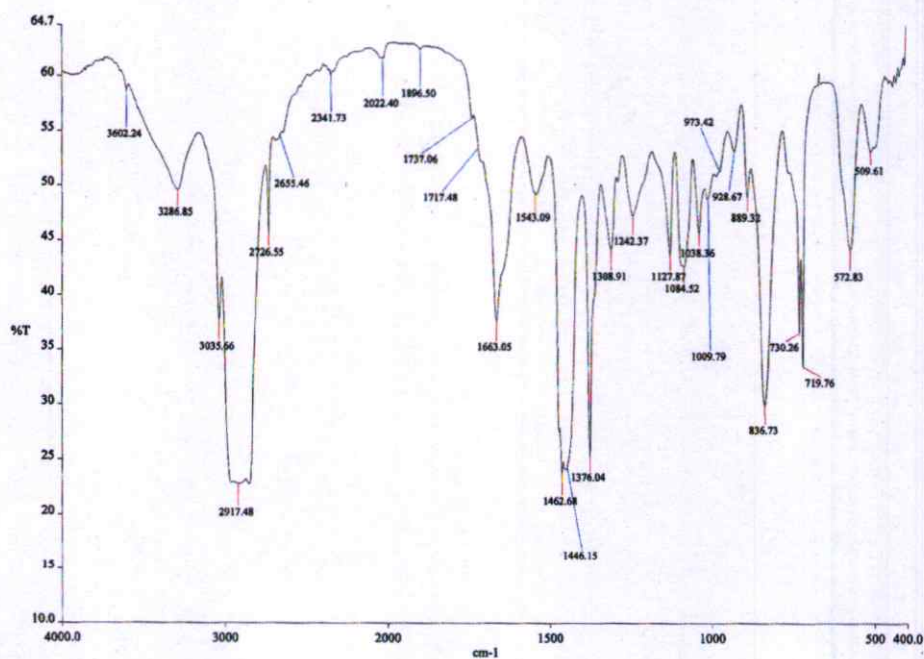
รูปที่ ๓.1 IR-spectrum ของ LDPE MFI 2



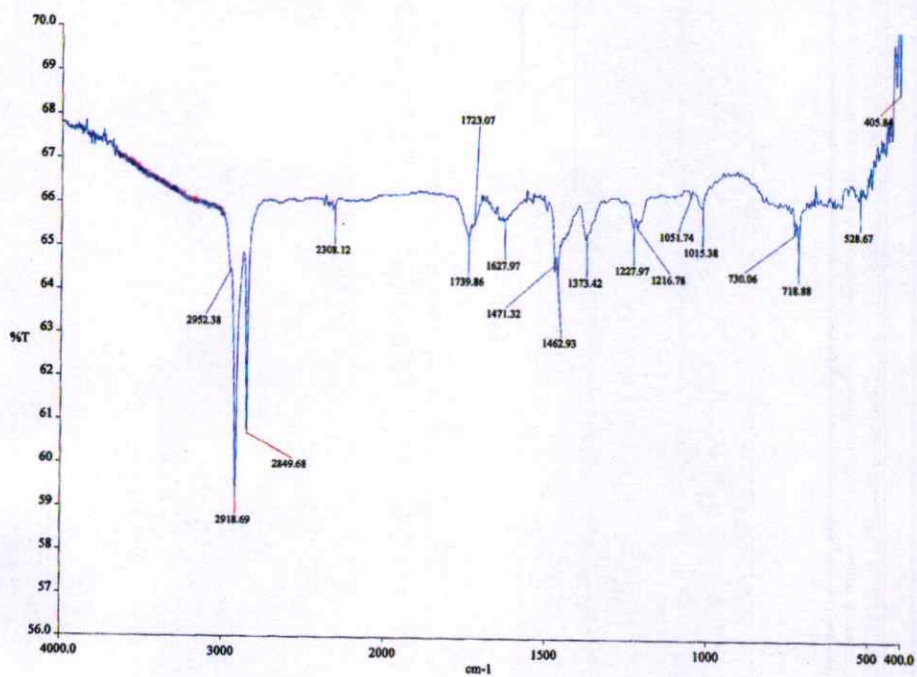
รูปที่ ๓.2 IR-spectrum ของ NR compound (no DCP)



รูปที่ ๓.3 IR-spectrum ของ TPNR



รูปที่ ๓.๔ IR-spectrum ของ TPNR ที่ไม่ละลาย (ถูกกักอยู่ในตะแกรงอะลูมิเนียมขนาด 400 Mesh หลังการทำเปอร์เซ็นต์เจต)



รูปที่ ๓.5 IR-spectrum ของ TPNR ที่ละลาย (หลุดจากตะแกรงอะลูมิเนียมขนาด 400 Mesh ละลายอยู่ในไซลีนหลังการทำเปอร์เซ็นต์เจล)

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	น.ส. ขวัญใจ พูลสวัสดิ์
วันเกิด	13 พฤศจิกายน พ.ศ. 2521
สถานที่เกิด	สตูล ประเทศไทย
การศึกษา	-ระดับมัธยมต้นจากโรงเรียนสตูลวิทยา พ.ศ. 2534-2536 -ระดับมัธยมปลายจากโรงเรียนภูเก็ตวิทยาลัย พ.ศ. 2537-2539 -ระดับปริญญาตรี (วท.บ. เคมี) จากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ พ.ศ. 2540-2543
ผลงานวิจัย	การนำเสนอผลงานภาคโปสเตอร์ในการประชุมทางวิชาการ ครั้งที่ 49 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ระหว่างวันที่ 1-4 ก.พ. 2554 เรื่อง “อิทธิพลของความหนืดที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติชนิดเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากยางธรรมชาติและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ.”