

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



การศึกษาอิทธิพลของ Sulphur Crosslink ต่อ
สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ

นายชัยภัทร โกมลชัยอมร
นายสนทยา จำจด

รพ.
๙๓๙๘๓
๒๕๓๗

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน,เดือน,ปี.....

.61253315A

โครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. ๒๕๓๗

**Effect of Sulphur Crosslink Type on Physical Properties
of Natural Rubber Vulcanisates**

MR. CHAIPAT KOMOLCHAIAMORN

MR. SONTAYA JUMJOD

**A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirement for the Degree of Bachelor of Science**

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1995

หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาอิทธิพลของ Sulphur Crosslink ต่อ สมบัติทางกายภาพของ
ยางธรรมชาติ

นักศึกษา นายชัยภัทร โกมลชัยอมร

นายสนทยา จำจด

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ประเสริฐ คุณคำชู

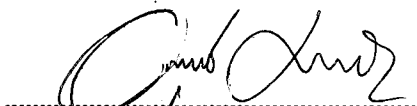
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อนุมัติให้โครงการพิเศษฉบับนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



หัวหน้าภาควิชาเคมี

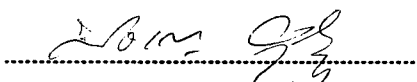
(ผศ.ดร. เมธิชญชัย ไชยสิทธิ์)

คณะกรรมการตรวจ-สอบโครงการพิเศษ



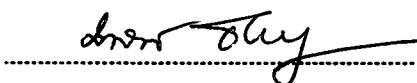
ประธานกรรมการ

(อ. อนุรักษ์ ปิตรีกษ์สกุล)



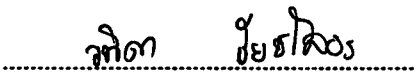
กรรมการ

(ดร. ประเสริฐ คุณคำชู)



กรรมการ

(ผศ.ดร. มาลินี ชัยศุกกิจสินธุ์)



กรรมการ

(อ. วนิดา ชัยชโลธร)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาอิทธิพลของ Sulphur-crosslink ต่อสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ
นักศึกษา	นายชัยภัทร โกมลชัชอมร นายสนทษา จำจด
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ประเสริฐ คุณคำชู
ปีการศึกษา	2537

บทคัดย่อ

Sulphur-Vulcanisation เป็นกระบวนการที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ซึ่งจะส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ ของยาง ขึ้นกับประเภทของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้น โดยจะแปรเปลี่ยนไปตามอัตราส่วนระหว่างตัวเร่งต่อกำมะถัน โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของพันธะเชื่อมโยงชนิดต่างๆ คือ Mono- Di- และ Poly-Sulphidic ในยางธรรมชาติ จากการประยุกต์ใช้ 2-Level Factorial Experimental Design โดยเลือกใช้ตัวแปรอิสระได้แก่ ประเภทของพันธะเชื่อมโยง ปริมาณความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ปริมาณเขม่าดำ ที่จะมีอิทธิพลต่อสมบัติทางกายภาพ นั่นคือ Tensile strength Modulus ที่ 300% extension และ Elongation at break ซึ่งเรียกว่า response properties(สมบัติตอบสนอง) จากนั้นใช้หลักการทางสถิติและคณิตศาสตร์ประยุกต์หาความสัมพันธ์ระหว่าง สมบัติตอบสนองและตัวแปรอิสระ โดยจะบอกให้ทราบถึง ปริมาณและลำดับความสำคัญของแต่ละตัวแปรในรูปแบบสมการ จากการศึกษา Multiple Regression Analysis โดย computer package ที่เรียกว่า Statgraphics โมเดลที่ปรากฏสามารถนำมาสร้างความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระต่างๆ ต่อสมบัติตอบสนองในรูปแบบ 3 มิติ ที่เรียกว่า contour plots ที่ระบุให้ทราบถึง อิทธิพลของตัวแปรอิสระ 2 ตัวต่อสมบัติตอบสนองที่สนใจ

Special Project Title	Effect of sulphur crosslink type on physical properties of natural rubber vulcanisates
Name	Mr. Chaipat Kornolchalamorn Mr. Sontaya Jumjod
Special Project Advisor	Dr. Prasert Khunkamchoo
Department	Chemistry
Academic Year	1994

Abstract

Sulphur vulcanisation is a chemical reaction which contribute to an enhancement of physical properties of the product. However, sulphidic crosslink can be varied due to the variation of sulphur to accelerator ratio. Since, it is recognised that sulphidic linkages can determine tensile properties to differ extents. Thus, in this study, crosslink density, crosslink type and filler loading are investigated simultaneously. Natural rubber is formulated and mixed in a close chamber of a mixing equipment according to the adopted of 2 level experimental design which produced different levels of independent variable. These variables are found to influence the response, i.e. tensile strength, 300% modulus and elongation at break. Then the statistical and multivariable analysis were accomplished to obtain relationships between the response properties and independent variables by statistical programme. In order to give a magnitude important for each variables, a significant must be tested. Consequently, a mathematical model for tensile strength, modulus 300% and elongation at break can be obtained and a 3-D pictorial for each model is presented as a contour plot which described those relationships with considering a changing of microstructure for particular behaviour.

กิติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณผู้ที่มีส่วนสำคัญต่อการทำโครงการพิเศษ ดังนี้

- | | |
|------------------------------|---|
| ดร.ประเสริฐ คุณคำชู | : กรุณาให้คำแนะนำ และเป็นพี่ปรึกษาโครงการพิเศษ |
| ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครรัตน์ | : กรุณาเอื้อเพื่อความสะดวก อุปกรณ์การทำงาน รวมทั้งคำแนะนำต่างๆ |
| อ.อนุรักษ์ ปิตรีกษ์สกุล | : กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ |
| ผศ.ดร.มาลินี ชัยสุภกิจสินธุ์ | : กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ |
| อ.วนิดา ชัยชโลธร | : กรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ และตรวจทานเนื้อหาโครงการพิเศษ |
| นายประทีป สิทธิแพทย์ | : กรุณาเอื้อเพื่อความสะดวก อุปกรณ์การทำงาน รวมทั้งคำแนะนำต่างๆ |
| นายชูเดช ศีประเสริฐกุล | : กรุณาเอื้อเพื่อความสะดวก อุปกรณ์การทำงาน รวมทั้งคำแนะนำต่างๆ |

ภาควิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

: เอื้อเพื่อสถานที่ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ขอขอบคุณเพื่อนๆที่มิได้กล่าวนามทุกคน ซึ่งมีส่วนช่วยในการทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นายชัยภัทร โกมลชัยอมร

นายสนทยา จำจด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
วัตถุประสงค์	2
ขอบเขตการวิจัย	2
บทที่ 2 หลักการและทฤษฎี	3
2.1 ขบวนการวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน	3
2.1.1 สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อปริมาณกำมะถันและการ แบ่งระบบของการวัลคาไนซ์	3
2.1.2 โครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์โดยกำมะถัน	4
2.2 ผลของโครงสร้างเชื่อมโยงโดยกำมะถันที่มีต่อคุณสมบัติของยาง วัลคาไนซ์	5
2.2.1 ประเภทของพันธะเชื่อมโยง	5
2.2.2 ความแข็งแรงดึง (Tensile strength)	6
2.2.3 ปริมาณของพันธะเชื่อมโยง	7
2.3 อิทธิพลของเขม่าดำที่มีผลต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์	8
2.3.1 ปริมาณเขม่าดำและการเสริมแรง	8
2.3.2 เขม่าดำและเวลาในการสุกตัว	9
2.4 อิทธิพลของเวลาในสุกตัวที่มีต่อปริมาณของพันธะเชื่อมโยง	11
2.5 ขบวนการผสมยางธรรมชาติ	12
2.5.1 การบดยาง	12
2.5.2 เครื่องมือสำหรับผสมยาง	13
2.6 สมการของ Mooney	14
2.7 การวางแผนการทดลอง	16
2.7.1 Factorial Experimental Design	16
2.7.2 2^n -Factorial Design	16
2.7.3 Linear Regression Analysis	17

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การทดลอง	18
3.1 เครื่องมือที่ใช้	18
3.2 สารเคมี	18
3.3 ขั้นตอนการทดลอง	19
3.3.1 การวางแผนการทดลอง	19
3.3.2 การผสมยาง	20
3.3.3 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์	21
3.3.4 การทดสอบยาง	22
1)การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของยาง	22
2)การหาปริมาณความเข้มข้นของพันธะเชื่อมโยงโดย วิธีการ Swelling	23
3)การวัด stress-strain	25
4)การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS	26
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล	27
4.1 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์	27
4.2 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ	31
4.3 การคำนวณหาปริมาณ crosslink density	32
4.4 การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่าง ๆ ด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS	39
4.4.1 ค่า Tensile strength	40
4.4.2 ค่า Modulus 300%	43
4.4.3 ค่า Elongation at break	46
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	48
ข้อเสนอแนะ	48
เอกสารอ้างอิง	50

ภาคผนวก

1.กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามสมการของ Mooney ของยางทุกสูตร ที่ไม่ผ่านการ Swelling	52
2.กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามสมการของ Mooney ของยางทุกสูตร ที่ผ่านการ Swelling 24 ชั่วโมง	57
3.กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามสมการของ Mooney ของยางทุกสูตร ที่ผ่านการ Swelling 48 ชั่วโมง	68

สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 2.1	แสดงอิทธิพลของ Di-Poly-sulphidic linkage ที่มีต่อคุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์	6
ตารางที่ 2.2	แสดงผลของปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์	8
ตารางที่ 3.1	แสดงการวางแผนการทดลองแบบ 2 ⁿ -Factorial Experimental Design	19
ตารางที่ 3.2	แสดงค่าจริงเทียบกับ code value ของตัวแปร	19
ตารางที่ 4.1	แสดงเวลาในการสุกตัวของยางทุกสูตร	27
ตารางที่ 4.2	แสดงผลการคำนวณค่าที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง Instron tester	31
ตารางที่ 4.3	แสดงผลการทดลองการวัดค่า stress-strain ของยางสูตร DN-3 (without swelling)	32
ตารางที่ 4.4	แสดงค่า Mc , C1 , C2 ที่ได้จากการคำนวณ	35
ตารางที่ 4.5	แสดงผลการคำนวณหา crosslink density ของยางทุกสูตร	37
ตารางที่ 4.6	แสดงผลการคำนวณ crosslink density แต่ละชนิดของพันธะเชื่อมโยงในยางวัลคาไนซ์แต่ละสูตร	38
ตารางที่ 4.7	แสดงการเปลี่ยนค่าที่ได้จากการทดลองเป็น code value	39
ตารางที่ 4.8	แสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทำ iteration ของค่า Tensile strength	40
ตารางที่ 4.9	แสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทำ iteration ของค่า Modulus 300%	43
ตารางที่ 4.10	แสดงค่าต่าง ๆ ที่ได้จากการทำ iteration ของค่า Elongation at break	46

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	แสดงโครงสร้างของยางที่ผ่านขบวนการวัลคาไนซ์ ด้วยกำมะถัน	4
รูปที่ 2.2	แสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ กับระบบในการวัลคาไนซ์	5
รูปที่ 2.3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณพันธะเชื่อมโยงมีผล ต่อค่าความแข็งแรงดึง สำหรับระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน	7
รูปที่ 2.4	แสดงผลของเขม่าดำที่มีผลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยงในระบบ การวัลคาไนซ์ที่มี CBS เป็นตัวเร่ง	9
รูปที่ 2.5	แสดงผลของเขม่าดำที่มีผลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยงในระบบ การวัลคาไนซ์ที่มี MBT เป็นตัวเร่ง	10
รูปที่ 2.6	แสดงผลของเขม่าดำที่มีผลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยงในระบบ การวัลคาไนซ์ที่มี TMTD เป็นตัวเร่ง	10
รูปที่ 2.7	แสดงปริมาณ mono-, di-, polysulfide crosslinks กับ reaction time ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ 100 C	11
รูปที่ 2.8	แสดงถึงอิทธิพลของอุณหภูมิในการนวดยาง	12
รูปที่ 2.9	ส่วนประกอบของเครื่องผสมระบบปิด	13
รูปที่ 2.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามความสัมพันธ์ ของ Mooney	15
รูปที่ 3.1	แสดงแม่พิมพ์ (mould) ที่ใช้ในการขึ้นรูป	21
รูปที่ 3.2	แสดงแม่พิมพ์ Dumb-bell shape	22
รูปที่ 3.3	ลักษณะของชิ้นงานรูป Dumb-bell	22
รูปที่ 3.4	แสดงเครื่องมือที่ใช้ในการหา crosslink density โดยการ Swelling	23
รูปที่ 3.5	แสดงเครื่องมือวัด stress-strain	25
รูปที่ 4.1	แสดงกราฟที่ได้จาก curelaster เพื่อใช้ในการหาเวลา ในการสุกตัวของยางสูตร DN-5	28
รูปที่ 4.2	แสดงกราฟที่ได้จาก curelaster เพื่อใช้ในการหาเวลา ในการสุกตัวของยางสูตร DN-6	28
รูปที่ 4.3	แสดงกราฟที่ได้จาก curelaster เพื่อใช้ในการหาเวลา ในการสุกตัวของยางสูตร DN-7	29

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.4	แสดงกราฟที่ได้จาก curelasteromer เพื่อใช้ในการหาเวลาในการสุกตัวของยางสูตร DN-8	29
รูปที่ 4.5	แสดงกราฟที่ได้จาก curelasteromer เพื่อใช้ในการหาเวลาในการสุกตัวของยางสูตร DN-9	30
รูปที่ 4.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ stress-strain ที่ได้จากการทดลองตามสมการของ Mooney	34
รูปที่ 4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ stress-strain ที่ได้จากการทดลองตามสมการของ Mooney (ใช้ในการวิเคราะห์)	34
รูปที่ 4.8	contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง crosslink density และปริมาณขมม่าค่าที่มีผลต่อค่า Tensile strength	41
รูปที่ 4.9	แสดงการแตกพันธะแบบ autocatalytic reaction	42
รูปที่ 4.10	contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ monosulphidic linkage และปริมาณขมม่าค่าที่มีผลต่อค่า Modulus 300%	44
รูปที่ 4.11	แสดงลักษณะ โครงสร้างของ Heterocyclic rings	45
รูปที่ 4.12	แสดงลักษณะ โครงสร้างแบบ Dangling chain ends	45
รูปที่ 4.13	contour แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ monosulphidic linkage และปริมาณขมม่าค่าที่มีผลต่อค่า Elongation at break	47

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบันการใช้ยางในชีวิตประจำวันมีกันอย่างแพร่หลาย การประยุกต์ในทางอุตสาหกรรมก็เพื่อให้ได้มาซึ่งยางที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับทุกสภาพการใช้งาน ขบวนการ Sulphur Vulcanisation เป็นวิธีหนึ่งในการเพิ่มความแข็งแรงให้กับยางที่นิยมใช้กันมาก อาทิ อุตสาหกรรมผลิตยางรถยนต์ อุตสาหกรรมรองเท้า เป็นต้น ซึ่งปริมาณของพันธะเชื่อมโยง ประเภทของพันธะเชื่อมโยง เป็นตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อขบวนการ Sulphur Vulcanisation ทั้งนี้ยังขึ้นอยู่กับสถานะในการผสมและการขึ้นรูป การใช้สารตัวเติม (Filler) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับยาง เช่น เชม่าดำ ตัวเติมซิลิกา ที่จะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติทางเชิงกล คุณสมบัติไดนามิกส์ ทั้งทางตรงและทางอ้อม อย่างไรก็ตามก็ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มคุณสมบัติของชิ้นงานและความแข็งแรง ได้แก่ ชนิดของสารตัวเติม เกรดของยาง เครื่องมือที่ใช้ในการผสมและขึ้นรูป เป็นต้น

แนวทางที่จะศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยต่าง ๆ ต่อคุณสมบัติทางกายภาพหรือคุณสมบัติอื่น ๆ โดยใช้หลักการทางสถิติ เพื่อให้สามารถบอกปัจจัยที่สำคัญที่สุดและลดต้นทุนลงมาตามนัยสำคัญ ซึ่งคาดว่าจะสามารถจะช่วยปรับปรุงกระบวนการผลิตและการผสมสูตร อีกทั้งประหยัดค่าใช้จ่ายในส่วนที่ไม่จำเป็นได้อย่างมีประสิทธิภาพ

วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมยางโดยใช้ระบบของขบวนการวัลคาไนเซชันที่แตกต่างกัน
2. ศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์ได้แก่ ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) Modulus 300% Elongation at break
3. ศึกษาการประเมินผลของตัวแปรอิสระต่อสมบัติตอบสนอง โดยใช้โปรแกรม Statgraphic และนำมาวิเคราะห์ในรูปแบบของ contour plot

ขอบเขตการวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติ
2. ศึกษาวิธีการผสมยาง
3. ศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณของพันธะเชื่อม โยง และ ประเภทของพันธะเชื่อม โยง โดยวิธีทางเคมี
4. การวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองโดยใช้ computer package
5. การอธิบายอิทธิพลของตัวแปรอิสระที่มีผลต่อสมบัติตอบสนอง โดยใช้ contour graph

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎี

2.1 ขบวนการวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน

ขบวนการวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน คือการเติมกำมะถันเข้าไปเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลขึ้น ซึ่งมีผลต่อค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และความสามารถในการยืดหยุ่นของยางมาก นอกจากนั้นขบวนการวัลคาไนเซชันนั้นยังเป็นสิ่งที่มีผลต่อความทนทานต่อความร้อนมากที่สุด

สมบัติของยางวัลคาไนซ์ไม่ได้ขึ้นกับปริมาณของการเชื่อมโยงเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นกับลักษณะของการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นด้วย

ในการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันนิยมใช้ตัวเร่ง (accelerator) เข้าช่วยในการเกิดวัลคาไนเซชัน โดยอัตราของการเกิดการเชื่อมโยง (rate of crosslinking) และสมบัติของยางวัลคาไนซ์ที่ได้ จะเปลี่ยนไปตาม ชนิดและสัดส่วนของตัวเร่งที่ใช้

2.1.1 สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อปริมาณกำมะถันและการแบ่งระบบของการวัลคาไนซ์

2.1.2 โครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์โดยกำมะถันสัดส่วนของตัวเร่งต่อกำมะถัน จะเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพของกำมะถันในการเปลี่ยนไปเป็นสายเชื่อมโยง และนอกจากนั้นยังเป็นตัวกำหนดลักษณะของ การเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นอีกด้วย

ระบบในการวัลคาไนเซชันสามารถแบ่งออกตามสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถัน ได้เป็น 3 ระบบ คือ

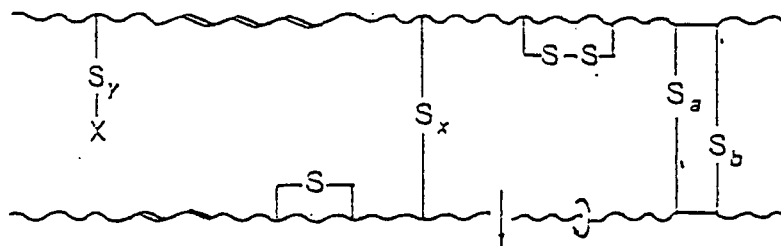
1. Conventional Vulcanisation (CV) คือระบบที่ใช้กำมะถันเป็นปริมาณมากโดยใช้กำมะถันในช่วง 2.0-3.5 phr และใช้ตัวเร่งในช่วง 0.4-1.0 phr สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันจะไม่เกิน 0.5 ซึ่งจะให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณการเชื่อมโยงเป็นแบบ polysulphidic มากกว่า 60% ของการเชื่อมโยงทั้งหมด

2. Efficiency Vulcanisation (EV) เป็นระบบที่สัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันจะตรงกันข้ามกับ CV ดังนั้นในระบบนี้จะมีปริมาณกำมะถัน 0.3-0.8 phr และมีสารตัวเร่ง 2.5-6.0 phr ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวเร่งที่ใช้โดยสัดส่วนของสารตัวเร่ง

ต่อกำมะถันจะอยู่ระหว่าง 3.0-15.0 และการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเป็นแบบ monosulphidic ซึ่งมีปริมาณมากกว่า 80% ของการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นทั้งหมด

3. Semi-EV เป็นระบบที่อยู่ระหว่าง CV และ EV โดยปริมาณของกำมะถันที่ใช้ อยู่ระหว่าง 1.0-1.8 phr และปริมาณสารตัวเร่ง จะใช้ประมาณ 1.0-2.5 phr และสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถัน จะอยู่ในช่วง 0.6-2.5

กลุ่มของกำมะถันที่อยู่ในยางวัลคาไนซ์ แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของยางที่ผ่านขบวนการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

โดย X=ส่วนของตัวเร่ง

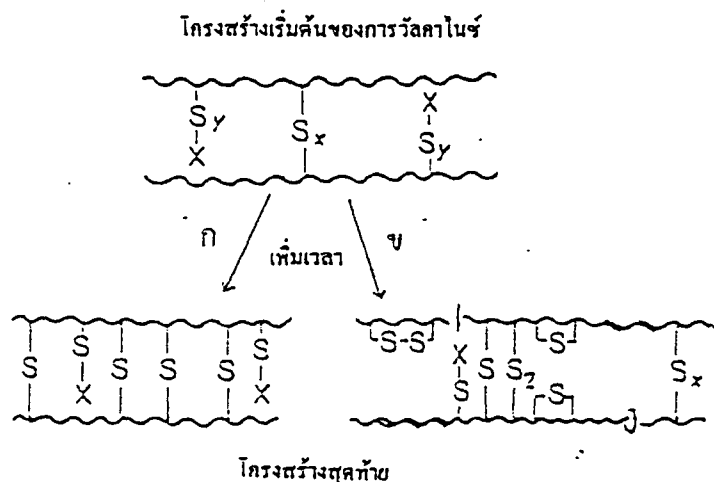
a,b,c และ y= จำนวนอะตอมของกำมะถัน ประมาณ 1-9 อะตอม

= cis , trans isomerised double bond

= การแตกออกของสายโซ่หลัก

สารกลุ่มต่าง ๆ ที่แสดงอยู่บนสายโซ่ของยางจะขึ้นอยู่กับ ปริมาณของกำมะถัน และสารตัวเร่งที่ใช้ ความเข้มข้นของสารตัวเร่ง รวมทั้งเวลากับอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์

ในขั้นเริ่มต้นของการวัลคาไนซ์ จะได้อย่างที่มีโครงสร้างเหมือนกัน คือ มีการเชื่อมโยงเกิดขึ้นเล็กน้อย และมีกลุ่มของ accelerator-terminated pendent ซึ่งเป็น di- หรือ polysulphidic ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงความสัมพันธ์ของโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์กับระบบในการวัลคาไนซ์

ความแตกต่างของโครงสร้างสุดท้ายจะเกิดขึ้นเมื่อเวลานานขึ้น โดยใน

- ก คือ ระบบ EV โครงสร้างสุดท้ายจะได้ การเชื่อมโยงเป็น monosulphidic และมีกลุ่มของ monosulphide pendent เป็นส่วนใหญ่
- ข คือ ระบบ CV และ Semi-EV โครงสร้างสุดท้ายเป็นโครงสร้างที่มีการเชื่อมโยงเกิดขึ้นหลายแบบ คือมีทั้งการเชื่อมโยงแบบ mono- , di- และ polysulphide และโครงสร้างของยางจะเปลี่ยนไปด้วย โดยมีกลุ่มของ olefin และมีการเชื่อมโยงภายในโมเลกุล นอกจากนั้นยังเกิดการแตกของสายโซ่และเกิดไอโซเมอไรเซชัน

2.2 ผลของโครงสร้างเชื่อมโยงโดยกำมะถัน (Sulphur crosslink) ที่มีต่อคุณสมบัติของยางวัลคาไนซ์ [1,2]

2.2.1 ประเภทของพันธะเชื่อมโยง

ชนิดของพันธะเชื่อมโยงภายในโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ จะขึ้นอยู่กับระบบของการวัลคาไนซ์ ในระบบที่มีปริมาณกำมะถันมาก (CV) จะมีการเกิดพันธะเชื่อมโยงในลักษณะของ Polysulphidic มาก ในทำนองเดียวกัน ในระบบที่มีปริมาณกำมะถันน้อยก็จะมีเกิดการเกิดพันธะเชื่อมโยงในลักษณะของ Di- , Mono-sulphidic มาก

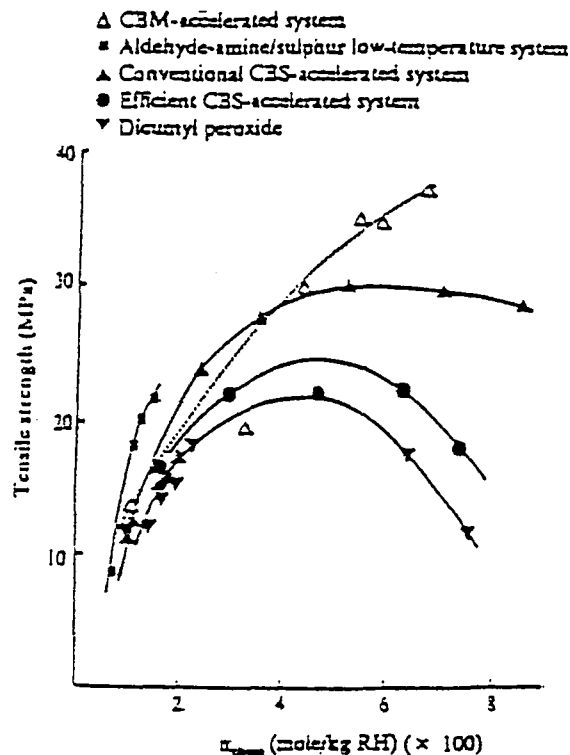
การเคลื่อนที่อย่างเป็นอิสระของสายโซ่ในยางธรรมชาติ นั้นขึ้นอยู่กับ ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างและความยาวของพันธะเชื่อมโยง ดังนั้นชนิดของพันธะเชื่อมโยง จะชี้ให้เห็นอิทธิพลที่มีต่อยางวัลคาไนซ์ ดังตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงอิทธิพลของ Di- , Poly-sulphidic linkage ที่มีต่อคุณสมบัติของยาง วัลคาไนซ์

คุณสมบัติ	การเพิ่มขึ้นของ Di- , Poly-sulphidic linkage
Creep, Stress relaxation	เพิ่มขึ้น
Set	เพิ่มขึ้น
Incremental swelling	เพิ่มขึ้น
Tensile strength, Tear strength	เพิ่มขึ้น
Resilience	เพิ่มขึ้น
Fatigue failure	ลดลง
Heat resistance	ลดลง
Thermal ageing resistance	ลดลง

2.2.2 ความแข็งแรงดึง (Tensile strength)

Brown, Porter และ Thomas ได้ทำการวัดอิทธิพลของพันธะเชื่อมโยง ที่มี ต่อ Tensile strength ของยางวัลคาไนซ์ สำหรับระบบการวัลคาไนซ์ที่แตกต่างกัน ซึ่งผลการทดลองของพวกเขา แสดงว่าระบบที่ปริมาณพันธะเชื่อมโยงแบบ Polysulphidic จะ มีการเพิ่มความแข็งแรงดังแสดงในรูป 2.3



รูปที่ 2.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่มีผลต่อค่า

Tensile strength สำหรับระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน

2.2.3 ปริมาณของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density)

องค์ประกอบสำคัญอย่างหนึ่งที่มีความสำคัญมากในการวัลคาไนซ์ทางกายภาพ คือ ปริมาณของพันธะเชื่อมโยง คุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์จะไม่แปรตาม ปริมาณของพันธะเชื่อมโยงเสมอไป ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงผลของปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์

คุณสมบัติ	การเพิ่มขึ้นของปริมาณพันธะเชื่อมโยง
*คุณสมบัติที่ขึ้นกับปริมาณพันธะเชื่อมโยงเท่า นั้น	
-Stiffness (modulus)	เพิ่มขึ้น
-Hardness	เพิ่มขึ้น
*คุณสมบัติที่ขึ้นกับปริมาณพันธะเชื่อมโยงบาง ส่วน	
-Breaking elongation	ลดลง
-Resilience	เพิ่มขึ้น
-Heat build-up	ลดลง
-Solvent swelling	ลดลง
-Creep, stress relaxation	ลดลง
-Set	ลดลง
-Abrasion resistance	เพิ่มขึ้น
-Fatigue cracking	ลดลง
-Low temperature crystallisation	อัตราการลดลง
-Tensile strength, Tear strength	เพิ่มขึ้น และ ลดลง

**สำหรับกรณีของค่า Tensile strength โดยปกติจะมีค่าที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานแต่ละประเภท ดังนั้นจึงต้องหาปริมาณของพันธะเชื่อมโยงที่เหมาะสมกับคุณสมบัติที่เราต้องการมากที่สุด

2.3 อิทธิพลของเขม่าดำที่มีผลต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์

2.3.1 ปริมาณเขม่าดำและการเสริมแรง (reinforcement)

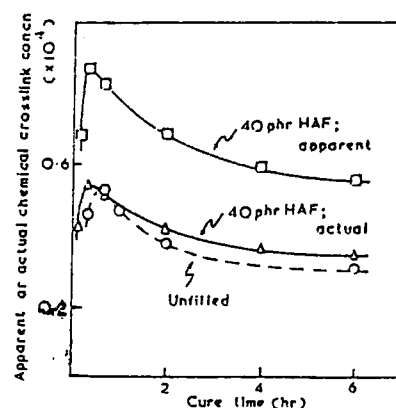
เขม่าดำสามารถเกิดพันธะเชื่อมโยงทางเคมีกับยางแต่ละชนิดได้ เนื่องจากที่ผิวของเขม่าดำจะมีหมู่ functional ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางระหว่างกระบวนการวัลคาไนซ์ได้ โดยที่เขม่าดำจะมีระดับความสามารถในการดูดซับและเกิดพันธะเคมีได้มาก ดังนั้นระหว่างการผสมยางจะได้รับแรงเฉือนและเกิดเป็น free radicals ที่โมเลกุลของยาง ทำให้เกิดการกราฟท์ของเขม่าดำ [3,4] ซึ่งกลไกการเกิด

interaction ระหว่างยางและเขม่าดำนั้นพบว่า มีการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนของยางกับหมู่ function ที่เป็น aromatic ring บนผิวของเขม่าดำ [5]

สำหรับเหตุผลของ bound rubber ที่เป็นตัวบ่งบอกความสามารถในการ เสริมแรง จะขึ้นกับพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ของเขม่าดำเป็นสำคัญ และ โครงสร้างของเขม่าดำที่มีความสำคัญรองไป [6] การเพิ่มปริมาณเขม่าดำจะส่งผล ต่อการกระจายตัวของเขม่าดำและ การเกิด bound rubber โดยที่โครงสร้างของการรวม ตัวของเขม่าดำ (primary structure aggregate) จะประกอบด้วยอนุภาคที่มีลักษณะเป็น กลุ่มเล็ก ๆ และมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก แต่เมื่อมีปริมาณเขม่าดำเพิ่มมากขึ้นก็จะทำให้ โครงสร้างของเขม่าดำเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (aggregate agglomerate) ที่ใหญ่ ขึ้น ซึ่งมีผลต่อการเกิด bound rubber เพิ่มมากขึ้นด้วย เพราะฉะนั้นองศาของการเสริม แรงของเขม่าดำที่เพิ่มขึ้นจะขึ้นกับพื้นที่ผิวจำเพาะและองศาความเป็น โครงสร้าง (degree of structure)

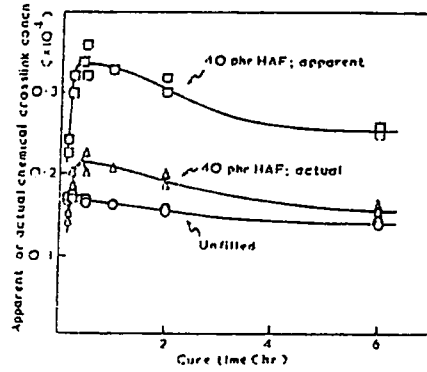
2.3.2 เขม่าดำและเวลาในการสุกตัว

จากการทดลองของ Lorenz และ Parks ซึ่งใช้ sulfenamide เป็นตัวเร่ง [7] พบว่าเวลาในการสุกตัวของยางที่มีเขม่าดำจะเร็วกว่ายางที่ไม่มีการเติมเขม่าดำ ส่วนเขม่า ดำจะไม่อิทธิพลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยง (degree of crosslinking) และอัตราของ การลดปริมาณพันธะเชื่อมโยง (rate of loss of crosslinks) ดังแสดงในรูปที่ 2.4

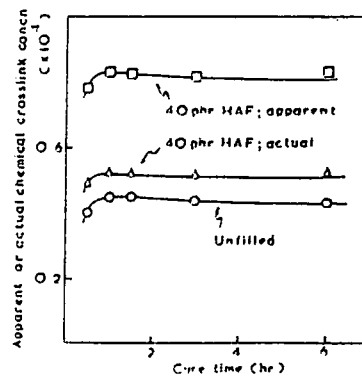


รูปที่ 2.4 แสดงผลของเขม่าดำที่มีผลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยงในระบบ การวัลคาไนซ์ที่มี CBS เป็นตัวเร่ง

อย่างไรก็ดีในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งชนิดอื่นๆ ก็จะมีผลต่อเวลาในการ
สุกตัวและ ปริมาณพันธะเชื่อมโยงแตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.5 และ 2.6



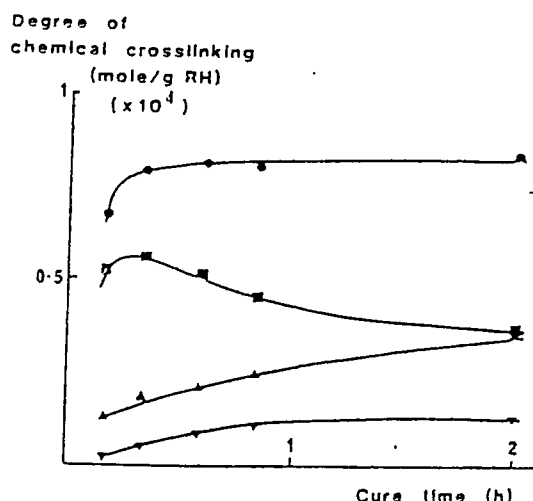
รูปที่ 2.5 แสดงผลของเขม่าดำที่มีผลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยงในระบบ
การวัลคาไนซ์ที่ MBT เป็นตัวเร่ง



รูปที่ 2.6 แสดงผลของเขม่าดำที่มีผลต่อปริมาณพันธะเชื่อมโยงในระบบ
การวัลคาไนซ์ที่มี TMTD เป็นตัวเร่ง

2.4 อิทธิพลของเวลาในการสุกตัว (cure time) ที่มีต่อปริมาณของพันธะเชื่อมโยง (crosslink density)

ข้อสันนิษฐานเกี่ยวกับการเกิด desulfuration ของ pendent groups ที่อุณหภูมิสูงๆ เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้นในการเกิดพันธะเชื่อมโยง และนอกจากนี้ก็ยังสามารถเกิดปฏิกิริยา decomposition ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 C ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งจะทำให้ปริมาณของพันธะเชื่อมโยงลดลง



รูปที่ 2.7 แสดงปริมาณ mono-, di-, polysulfide crosslinks กับ reaction time ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ 100 C

ปฏิกิริยา desulfuration และ decomposition จะมีความสัมพันธ์กับอัตราการเกิด sulfuration และพันธะเชื่อมโยงที่อุณหภูมิ 150-160 C เมื่อนั้นชนิดพันธะเชื่อมโยงแบบ monosulfide ซึ่งมีความเสถียรน้อยที่สุดจะเริ่มเกิด decompose และ desulfuration ทำให้ส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของการวัลคาไนซ์ [8] ปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเกิดขึ้นถึงที่อุณหภูมิ 200 C ซึ่งเป็นอุณหภูมิ half-life ของ polysulfide ที่สั้นมากและ monosulfide จะสั้นมากในหน่วยนาที่อีกด้วย

ที่ระบบวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูงถึงประมาณ 100 C เป็นไปได้ที่จะเตรียมให้มีสัดส่วนของพันธะเชื่อมโยงแบบ polysulfide สูง และรักษาปริมาณของพันธะเชื่อมโยงและโครงสร้างที่ระยะเวลาพอสมควร ที่อุณหภูมิสูงมากกว่านี้ จะทำให้ความแข็งและ fatigue resistance สูญเสียไป เพื่อเป็นการรักษาปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่ระดับที่ต้องการ โดยการลดปริมาณพันธะเชื่อมโยงแบบ polysulfide ที่อุณหภูมิ 180 C จะมีพันธะเชื่อมโยงแบบ monosulfide สูง ถ้าปริมาณพันธะเชื่อมโยงถูกสนับสนุนด้วยเวลาในการสุกตัว

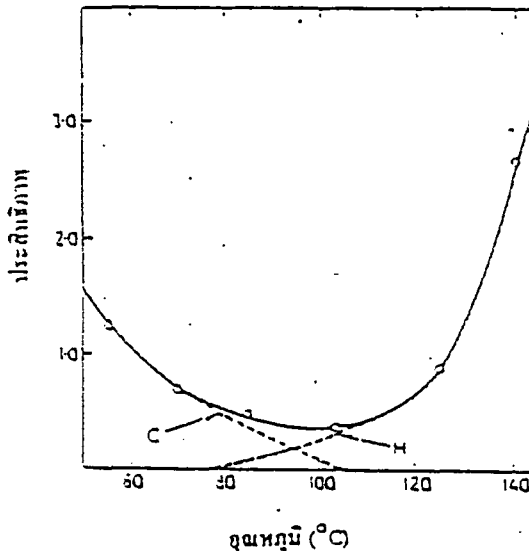
2.5 ขบวนการในการผสมยางธรรมชาติ

2.5.1 การบดยาง (Mastication)

การบดยาง คือ การทำให้ยางดิบอ่อนตัวลงและมีความหนืดลดลง โดยวิธีทางเชิงกล หรือ ด้วยวิธีการย่อยด้วยเคมีเชิงกล

เมื่อเริ่มต้นบดยาง ยางจะมีความหนืดลดลง เพราะเกิดการแตกของสายโซ่ของยาง เนื่องจากได้รับแรงเฉือนในการผสมอย่างต่อเนื่อง ยิ่งกว่านั้นถ้าทำการบดยางที่อุณหภูมิสูงและมีออกซิเจนอยู่ด้วย การแตกตัวของสายโซ่ของยางยังสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้อีกด้วย

ดังนั้นการแตกของสายโซ่โมเลกุลขณะทำการบดยาง จะขึ้นกับปัจจัย 2 อย่าง คือ ค่าความเค้นที่เกิดขึ้นในขณะบดยาง และอิทธิพลของปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงถึงอิทธิพลของอุณหภูมิในการบดยาง

C คือการลดลงของ MW เมื่อทำการบดยางโดยมีออกซิเจน

H คือการเพิ่มขึ้นของ MW เมื่อเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค

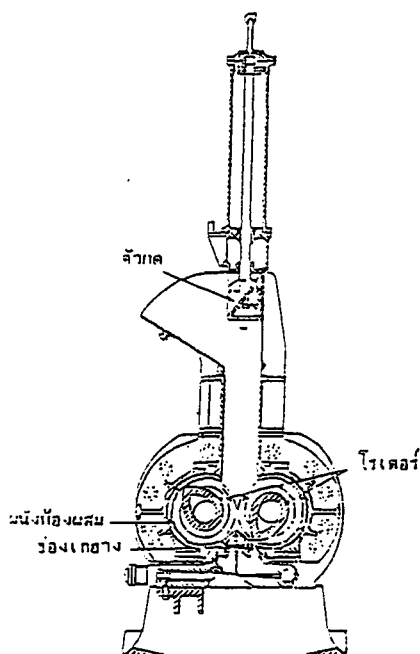
อิสระที่เกิดจากการบดยาง

2.5.2 เครื่องมือสำหรับผสมยาง

เครื่องมือในการผสมยางที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย ได้แก่

1. เครื่องผสมยางแบบสองลูกกลิ้ง (2-rolls mill) เป็นเครื่องผสมยางอย่างง่ายประกอบด้วยลูกกลิ้ง 2 ลูก วางขนานกันในแนวนอน ระยะระหว่างลูกกลิ้งทั้งสองสามารถปรับได้ตามต้องการ เมื่อทำการผสมลูกกลิ้งทั้งสองจะหมุนสวนทางกันด้วยความเร็วที่แตกต่างกัน การผสมยางด้วยเครื่องมือประเภทนี้ อาจมีการฟุ้งกระจายของสารเคมีได้และการผสมกันจะเป็นไปได้เล็กน้อย เนื่องจากมีแรงเฉือนต่ำ

2. เครื่องผสมยางแบบปิด (Internal mixer) (รูปที่ 5.2) ประกอบด้วยกรวยเติมสาร (feed hopper) อยู่เหนือห้องผสม ภายในมีโรเตอร์ 2 ตัวหมุนสวนทางกันด้วยความเร็วที่ต่างกัน และมีตัวกด (ram piston) กดยางด้วยแรงจากลม การนำยางผสมออกจากเครื่องทำได้โดยการเลื่อนแผ่นเปิดด้านล่าง เครื่องผสมชนิดนี้ให้การผสมที่ดีกว่าแบบแรก เนื่องจากมีการปรับปรุงและออกแบบให้โรเตอร์มีลักษณะพิเศษที่ให้แรงเฉือนสูงๆ ได้ และลดการฟุ้งกระจายและสูญเสียสารเคมียาง สามารถผสมยางได้ในปริมาณมากกว่าทำให้ได้ผลผลิตมากขึ้น นอกจากนี้ยังสะดวกกว่าการผสมแบบสองลูกกลิ้ง เนื่องจากการผสมไม่ต้องใช้แรงคน



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่องผสมระบบปิด

2.6 สมการของ Mooney

Mooney ได้แสดงสมการเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ การเบี่ยงเบนออกจากทฤษฎี statistical ของการยืดเหนียวในแกนเดียว โดยอาศัยกฎของ Hooke เป็นพื้นฐานในการอธิบาย และด้วยเหตุผลทางคณิตศาสตร์ก็สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับ Strain ในแบบอื่นๆ ได้ การยืดในแกนเดียวสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$F = 2 * C_1 (\lambda - \lambda^{-2}) + 2 * C_2 (1 - 1 / \lambda^3) \quad (2.1)$$

$$F = \text{แรงที่ใช้ในการดึง (N/m}^2\text{)}$$

$$C_1 = \text{ค่าคงที่ได้จากการทดลอง}$$

$$C_2 = \text{ค่าคงที่ได้จากการทดลอง}$$

$$\lambda = \text{extention ratio (L/L}_0\text{)+2.5}$$

เมื่อค่า C_1 และ C_2 เป็นค่าคงที่ ที่สามารถหาได้จากการทดลอง จากสมการเห็นได้ว่า มีค่าคงที่ 2 ค่า ค่า C_1 เป็นค่าที่มาจากทฤษฎี Statistical ส่วนค่า C_2 แสดงการเบี่ยงเบนออกจากทฤษฎี โดยสมการนี้สามารถเขียนให้อยู่ในรูปที่ใช้งานได้สะดวกคือ

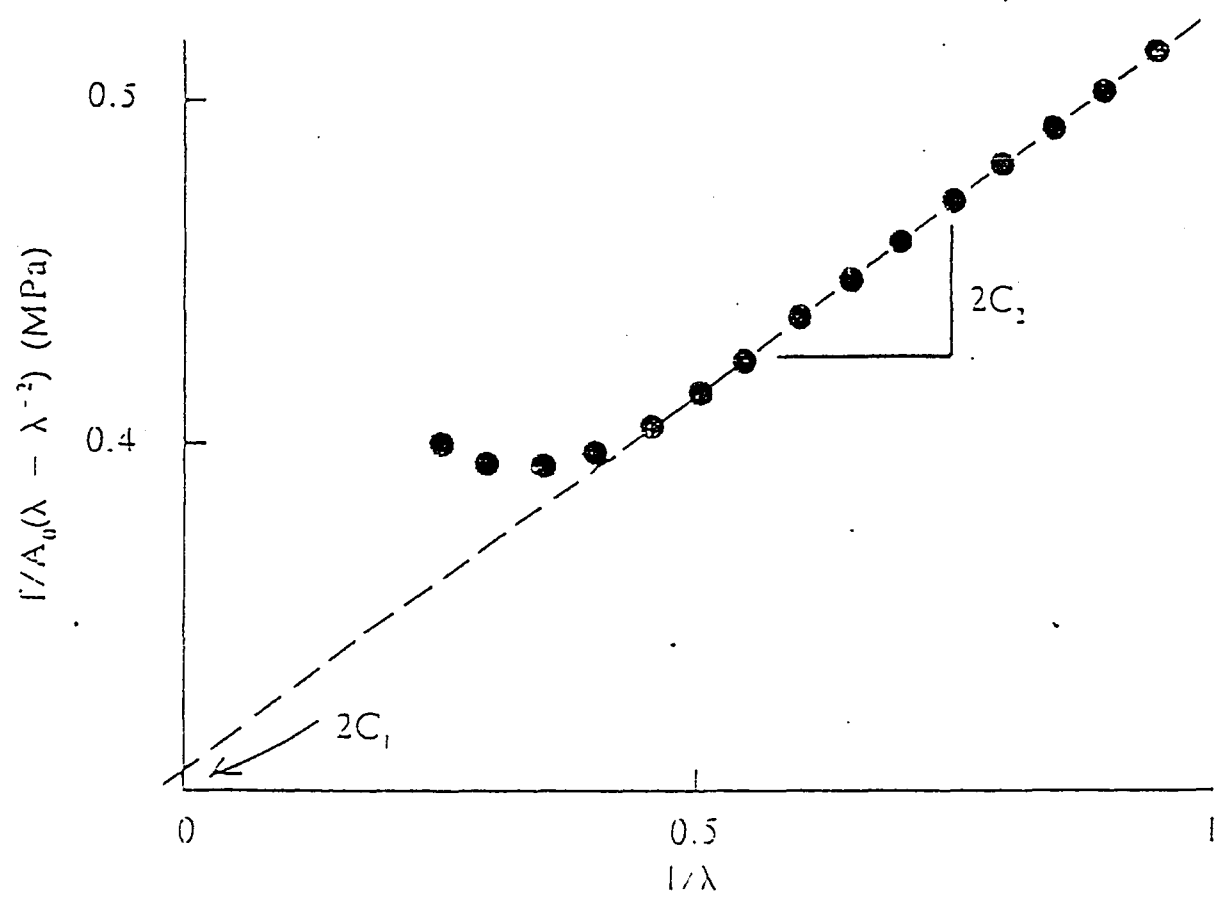
$$F / 2 * (\lambda - \lambda^{-2}) = C_1 + C_2 / \lambda \quad (2.2)$$

$$\text{เมื่อเขียนกราฟระหว่าง } F / 2 * (\lambda - \lambda^{-2}) \text{ กับ } 1 / \lambda$$

จะได้ค่า C_2 เป็นค่าความชันของกราฟ และจุดตัดแกน(intercept) ที่ตำแหน่ง $1 / \lambda = 1$ มีค่าเท่ากับ $C_1 + C_2$ (เนื่องจากที่ตำแหน่ง $1 / \lambda = 0$ ไม่สามารถหาค่าได้)

จากกราฟ (รูปที่ 2.6) เมื่อเปลี่ยนชนิดของสารแสดงให้เห็นว่า ค่า C_1 เป็นค่าที่ขึ้นกับ Crosslink density โดยจะขึ้นกับชนิดของสารที่ใช้ในการทดลอง แต่ค่า C_2 นั้นจะไม่ขึ้นกับชนิดของสาร เส้นกราฟของสารทุกชนิดจะมีค่าความชัน (ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงค่า C_2) เท่ากัน

$$f/2A_0(\lambda - \lambda^{-2}) = C_1 + C_2/\lambda$$



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามความสัมพันธ์ของ Mooney

2.7 การวางแผนการทดลอง

2.7.1 Factorial Experimental Design

การทดลองทางวิทยาศาสตร์ส่วนใหญ่มักจะขึ้นกับตัวแปรหลายๆ ตัวแปร ซึ่งในวิธีแบบเก่า การทดลองมักกระทำโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรใดตัวแปรหนึ่ง ในขณะที่ให้ค่าตัวแปรอื่นๆ คงที่ อย่างไรก็ตามการทดลองเหล่านั้นจะให้ผลการทดลองที่ไม่ถูกต้องนัก หากว่าตัวแปรแต่ละตัวมีความสัมพันธ์กัน

Sir Ronald A. Fisher ได้ปรับปรุงการวางแผนการทดลองโดยใช้หลักการทางสถิติเข้าช่วย ทำให้สามารถแก้ไขวิธีทดลองซึ่งให้ผลคลาดเคลื่อน เนื่องจากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ได้เป็นอย่างดี วิธีนี้เรียกว่า Factorial Experiments

ข้อได้เปรียบของ Factorial Experiment

1. ทำให้จำนวนครั้งของการทดลองต่อตัวแปรมีเพียงเท่าที่จำเป็น
2. ให้ตัวแบบทางคณิตศาสตร์หรือสมการความสัมพันธ์ระหว่าง คุณสมบัติ หรือผลตอบสนองต่อตัวแปรที่ศึกษา
3. ให้ผลการทดลองซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่างๆ
4. เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากในการทำนายผลหลักๆ ของการทดลอง ถ้าไม่มีความเกี่ยวพันกันของตัวแปร
5. เป็นพื้นฐานที่ดีของการขยายขนาดการทดลอง

2.7.2 2^n Factorial Design

2^n Factorial Design เป็นการพิจารณาถึงการทดลองที่มี n ตัวแปร แต่มีเพียง 2 ระดับคือ สูงและต่ำ เช่น การทดลองที่มี 3 ตัวแปร จำนวนการทดลองในกรณีนี้จะเป็น 8 การทดลอง

2^n Factorial Design จะให้ผลของตัวแปรเดี่ยวและผลที่เกิดจากความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ โดยการสร้างรูปแบบความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าที่วัดได้จากการทดลองกับ ตัวแปร ซึ่งตัวแปรที่เป็นอิสระแก่กันจะให้ผลหลักของตัวแปรแต่ละตัว และถ้าค่าที่ได้จากการทดลองของตัวแปรใดๆ เปลี่ยนแปลง เมื่อเปลี่ยนระดับของตัวแปรอื่นๆ ตัวแปรนั้นจะสัมพันธ์กัน

2.7.3 Linear Regression Analysis

สำหรับความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ระหว่างผลที่เกิด กับตัวแปรอิสระ สามารถเขียนเป็นสมการ Polynomial ดังเช่น

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n + e \quad (2.3)$$

เมื่อค่า Y คือ ค่าที่ได้จากการทดลองหรือตัวแปรที่ไม่เป็นอิสระ

$X_1 \dots X_n$ คือ ตัวแปรอิสระ

e คือ ค่าความผิดพลาดของการทดลอง

สมการ 2.3 แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ในรูปสมการเส้นตรง อย่างไรก็ตามในบางครั้งความสัมพันธ์นี้จะไม่เป็นเส้นตรง ดังนั้นสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งชี้ให้เห็นถึงความสัมพันธ์อันดับที่ 2 และเกี่ยวพันของตัวแปร จะสามารถแสดงได้ด้วยสมการที่ 2.4

$$\begin{aligned} Y = & B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \dots + B_nX_n + e \\ & + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{33}X_3^2 + \dots + B_{nn}X_n^2 \\ & + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + \dots + B_{n(n-1)n}X_{n-1}X_n + e \end{aligned} \quad (2.4)$$

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 เครื่องมือที่ใช้

-Torque Rheometer	:Haake Rheocord90 FISIONS
-เครื่องผสมยางแบบสองลูก	:Labtech
-เครื่องอัดรีด	:Labtech
-เครื่องวัดเวลาในการสุกตัวของยาง	:Shimadzu
-เครื่องวัดค่า Tensile	:Instron 4301
-เครื่องเขย่า (Shaker bath)	:Orbital shaker bath SBS25

3.2 สารเคมี

-NR	:TTR5L
-Carbon Black	:HAF N330
-กรดสเตียริก	:เกรดการทดลอง
-ซิงค์ออกไซด์	:เกรดการค้า
-PVI-50(retarder)	:เกรดการค้า
-CBS	:เกรดการค้า
-MBTS	:เกรดการค้า
-Flextol-H (antioxidant)	:เกรดการค้า
-กำมะถัน	:เกรดการค้า
-Propane-2-Thiol	:เกรดการทดลอง
-Hexane-1-Thiol	:เกรดการทดลอง
-n-Hepthane	:เกรดการทดลอง
-Piperidine	:เกรดการทดลอง
-Phenyl-alpha-naphthyl-amine	:เกรดการทดลอง
-Calcium hydride	:เกรดการทดลอง
-n-Hexane	:เกรดการค้า

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

ในการทดลองทำการศึกษาดัวแปร 3 ชนิดที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพ ของยางวัลคาไนซ์ ได้แก่ ปริมาณเขม่าดำ ปริมาณกำมะถัน เวลาในการสุกตัวของยาง จากนั้นเสนอสมการที่จะใช้เป็นเกณฑ์ในการผสมยาง โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

3.3.1 การวางแผนการทดลอง

โดยอาศัยหลักการของ 2^n -Level Factorial Experimental Design โดย

V1= เวลาในการสุกตัวของยาง

V2= ปริมาณของกำมะถัน

V3= ปริมาณของเขม่าดำ

ตารางที่ 3.1 แสดงการวางแผนการทดลองแบบ 2 Factorial Experimental Design

การทดลอง	V1	V2	V3
1 (DN-1)	+	+	+
2 (DN-2)	+	+	-
3 (DN-3)	+	-	+
4 (DN-4)	+	-	-
5 (DN-5)	-	+	+
6 (DN-6)	-	+	-
7 (DN-7)	-	-	+
8 (DN-8)	-	-	-
9 (DN-9)	0	0	0
10 (DN-10)	0	0	0
11 (DN-11)	0	0	0

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าจริงเทียบกับ Code Value ของตัวแปรอิสระ

ตัวแปรอิสระ	-	0	+
V1	เวลายางสุกตัว 70 %	เวลายางสุกตัว 80%	เวลายางสุกตัว 90%
V2	0.25 phr	1.375 phr	2.5 phr
V3	30%	40%	50%

3.3.2 การผสมยาง

การผสมยางทำได้โดยใช้เครื่อง Torque Rheometer ที่ติดตั้งเครื่องผสมระบบปิดขนาดเล็ก โดยใช้ส่วนผสมดังนี้

สารเคมี	สัดส่วน (phr)
ยาง TTR5L	100
ซิงค์ออกไซด์	4
กรดสเตียริก	1
PVI-50	0.7
Flectol-H	0.7
CBS	ตามปริมาณกำมะถัน
MBTS	ตามปริมาณกำมะถัน
กำมะถัน	ตามตารางที่ 3.1-3.2
เขม่าดำ	ตามตารางที่ 3.1-3.2

สภาวะการผสมยางเป็นดังนี้

Fill Factor	= 0.6
อุณหภูมิห้องผสม	= 40 C
ความเร็วโรเตอร์	= 40 rpm
อุณหภูมิโรเตอร์	= 40 C

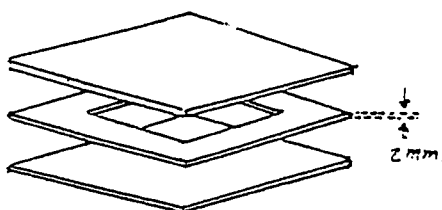
วิธีการผสมที่เลือกใช้เป็นแบบ Regular Mixing โดยมีลำดับการเตรียมดังนี้

นาที่ที่	ลำดับการผสมยาง
0	ยางธรรมชาติ *ปล่อยตัวกด
1	ยกตัวกดขึ้น ซิงค์ออกไซด์ กรดสเตียริก Flectol-H PVI-50 CBS MBTS เขม่าดำ กำมะถัน *ปล่อยตัวกด

เมื่อทำการใส่สารเคมีที่ใช้ผสมยางจนหมด ทำการผสมต่อจนครบเวลาที่ได้วาง
แผนไว้ 10 นาที

3.3.3 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์

นำยางผสมตามสูตรที่กำหนดขึ้น ไปวัดเวลาในการสุกตัวของยางด้วย
Curelasterm ยางผสมที่ออกจากเครื่องระบบปิด นำมารีดเป็นแผ่น โดยใช้เครื่องผสม
แบบสองลูกกลิ้ง ส่วนการขึ้นรูปและการวัลคาไนซ์ ทำโดยใช้เครื่องอัดรีดที่อุณหภูมิ
150 องศาเซลเซียส ความดัน 100 กิโลกรัม/ตารางเซนติเมตร โดยกำหนดเวลาตามที่
ได้จาก เครื่อง Curelasterm โดยใช้แม่พิมพ์มีลักษณะดังนี้



รูปที่ 3.1 แสดงแม่พิมพ์ (mould) ที่ใช้ในการขึ้นรูป

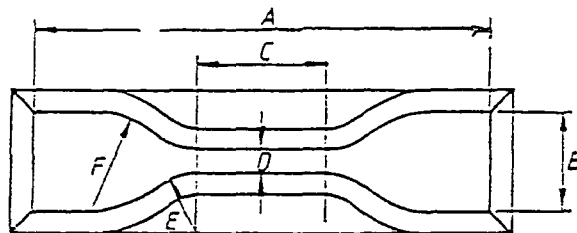
3.3.4 การทดสอบยาง

1) การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของยาง

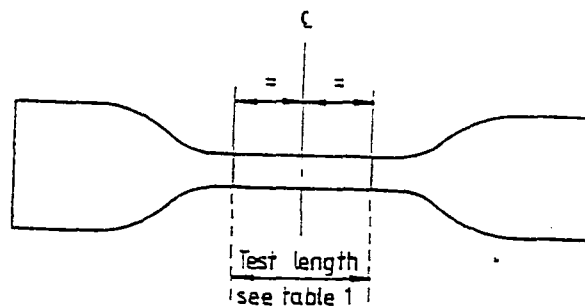
นำยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์ แล้วนำมาทดสอบ ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) , ค่า Modulus 300% , ค่า Elongation at break

ก) การเตรียมชิ้นงาน

นำยางมาทำการขึ้นรูป โดยใช้ แม่พิมพ์ Dumb-bell shape ดังรูป 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงแม่พิมพ์ Dumb-bell shape ชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะและขนาดความกว้างดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ลักษณะของชิ้นงานรูป dumb-bell

จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปวัด พื้นที่หน้าตัดแล้วบันทึกผลไว้ ทำการทดสอบโดยใช้เครื่องวัดค่าความแข็งแรงดึง

- ข) การวัด ค่าความแข็งแรงดึง, Modulus 300%, Elongation at break
- เลือก Load cell ให้มีขนาดพอเหมาะกับชิ้นงานที่จะวัด ในที่นี้เลือกใช้ขนาด 100 กิโลกรัม
 - เลือกตัวจับชิ้นงานที่ใช้กับยาง
 - ทำการ Calibrate เครื่อง
 - ตั้งความเร็วในการดึง (crosshead speed) ไว้ที่ 200 mm/min
 - อ่านค่า แรงตันที่ เมื่อระยะยืดถึง 300 % จะเป็นค่า Modulus 300%
 - บันทึกค่าแรง และ ระยะยืด เมื่อชิ้นงานขาดแล้ว

2) การหาปริมาณความเข้มข้นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) โดยวิธีการ Swelling

ก) การหาค่าความเข้มข้นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ของ polysulphidic, disulphidic ของยางวัลคาไนซ์

Sample : 50x4x2 mm

Reagent : Thiol amine reagent เตรียมโดยสารละลาย dis. propane-2-thiol (0.4 M) และ dis. piperidine (0.4M) ใน n-Heptane แล้วทำให้เป็น 1 ลิตร โดย n-Heptane

: Dry hexane เตรียมโดย CaH_2 reflux 2 ชม. แล้วนำมากลั่น

: n-heptane

เครื่องมือ: แสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงเครื่องมือที่ใช้ในการหาปริมาณพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการ Swelling

การทดลอง

1. นำชิ้นยาง 2 ชิ้นใส่ในเครื่องมือที่แสดงในรูป แล้วผ่านไนโตรเจนแก๊ส เข้าไป เพื่อไม่ให้มีอากาศภายในเครื่องมือ
2. นี๊ดตัวทำละลาย n-heptane 50 ml เข้าไปในเครื่องมือ โดยอยู่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน แล้วตั้งทิ้งไว้ 24 ชั่วโมงเพื่อให้ตัวทำละลายเข้าไปในยาง
3. ผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปเพื่อไล่สารออกมาแล้วเติม thiol amine reagent 50 ml แล้วนำไปเขย่าในเครื่องเขย่าเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง
4. ผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปเพื่อไล่สารออกมาแล้วเติม Hexane 50 ml แล้วนำไปเขย่าเป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วเปลี่ยน Hexane ใหม่ทำเช่นนี้ 3 ครั้ง
5. นำชิ้นยางมาอบใน เดซิเคเตอร์สูญญากาศที่ อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งน้ำหนักของยางไม่เปลี่ยนแปลง
6. นำชิ้นยางที่ได้ไปวัด Steess-Strain

ข) การหาความเข้มข้นของปริมาณพันธะเชื่อมโยง(Crosslink density) ของ di- ,mono-sulphidic ในยางวัลคาไนซ์

Sample: 50x4x2 mm

Reagent: Thiol-amine-reagent เตรียมโดยสารละลาย Hexane-1-thiol(1.0M) ใน piperidine แล้วเติม Phenyl-alpha-naphthyl-amine(1% w/v) เป็น antioxidant

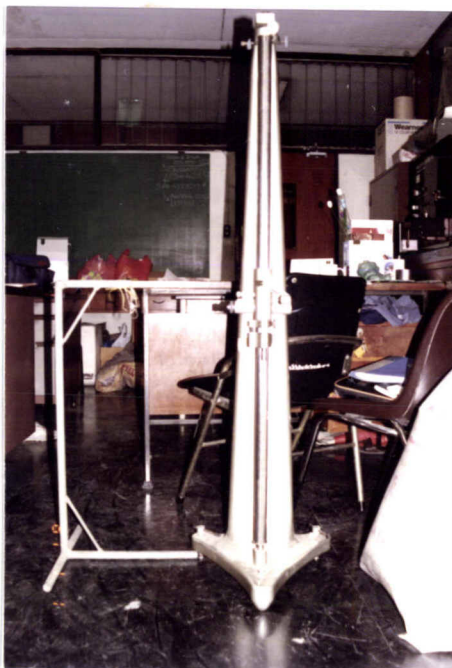
: Dry n-hexane

การทดลอง

1. นำชิ้นยาง 2 ชิ้นใส่ลงในเครื่องมือ (รูปที่ 3.4) แล้วผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไป
2. เติมสาร thiol-amine reagent 50 ml ทิ้งไว้ 48 ชม.
3. ผ่านแก๊สไนโตรเจน เข้ามาเพื่อไล่สารออกมาแล้วเติม Hexane 50 ml ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนแล้วนำไปเขย่าในเครื่องเขย่าเป็นเวลาประมาณ 1 ชม.
4. เปลี่ยน Hexane ใหม่ทำซ้ำอย่างเดิม 3 ครั้ง
5. นำไปอบให้แห้งใน เดซิเคเตอร์สูญญากาศที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งน้ำหนักของยางไม่เปลี่ยนแปลง
6. นำไปวัด Stress-Strain

3) การวัด Stress-Strain

เครื่องมือ: ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 แสดงเครื่องมือวัด stress-strain

การทดลอง

1. ใช้ปากกาจุดตำแหน่ง 2 ตำแหน่งบนชิ้นงาน ให้มีระยะห่างกันประมาณ 2.5 ซม. (L)
2. ใช้คลิปติดที่ปลายตัวหนึ่งของชิ้นงานเพื่อให้ยึดติดไว้ได้ ส่วนอีกด้านหนึ่งให้ติดกับ คลิปที่มีขนาดเล็ก ๆ ที่ผูกติดกับถ้วยใส่ตุ้มน้ำหนัก(โดยให้น้ำหนัก คลิป+ลวด+ถ้วย=m)
- 3.แขวนชิ้นงานในแนวตั้งทิ้งไว้ 3 นาทีเพื่อให้เกิดการยืด ต่อจากนั้นที่กระยะห่างระหว่างจุดทั้งสอง
- 4.หลังจากนั้นใส่ตุ้มน้ำหนักประมาณ 30-50 กรัมแล้วปล่อยให้ยืด 3 นาทีจึงวัดระยะห่างระหว่างจุด
- 5.เติมน้ำหนักลงไปอีก 20 ช่วง

- 4) การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรม STATGRAPHICS เพื่อสร้างรูปแบบความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปร
จะแสดงให้เห็นในบทต่อไป

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 การขึ้นรูปยางวัลคาไนซ์

ในการทดลองนี้ทำการขึ้นรูปยางแต่ละสูตรต่างกันตามตารางที่ 4.1 เวลาที่ใช้ในการทดลองนี้คือ

T_{70} = เวลาในการสุกตัว 70%

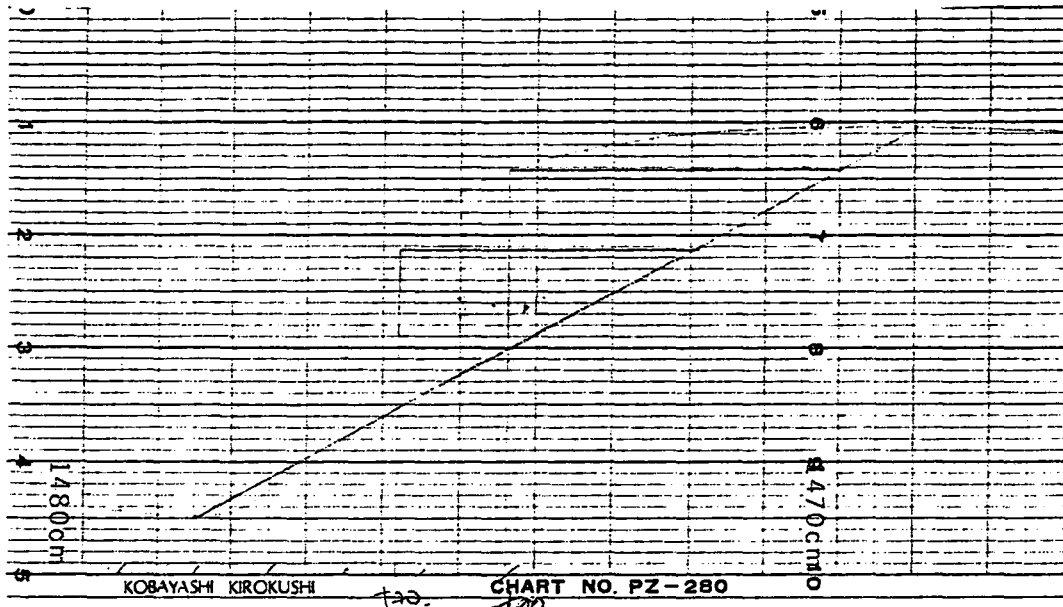
T_{80} = เวลาในการสุกตัว 80%

T_{90} = เวลาในการสุกตัว 90%

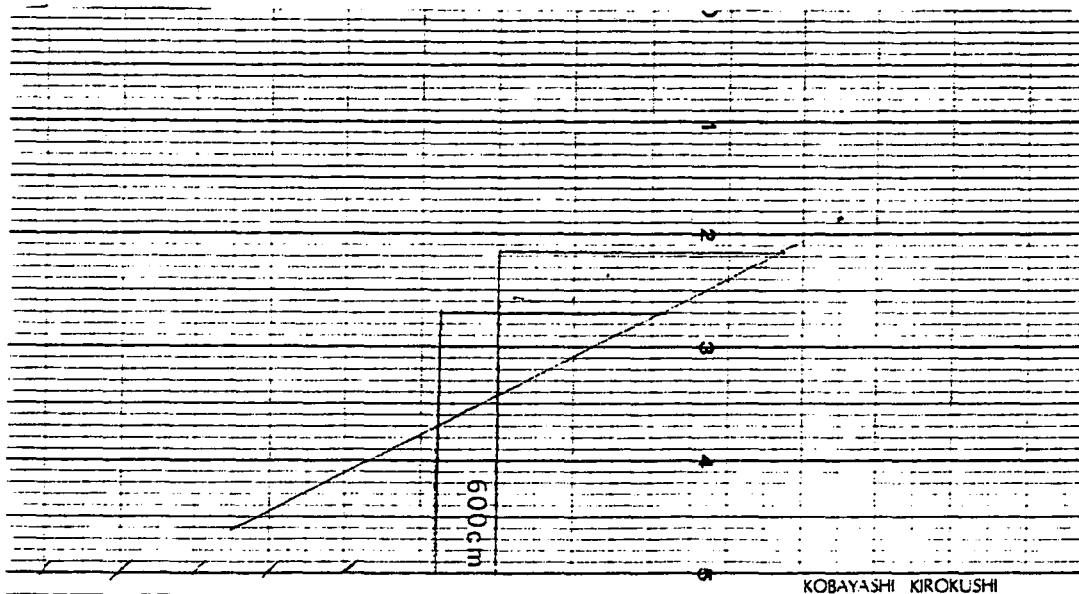
ให้ผลการทดลองดังนี้

ตารางที่ 4.1 แสดงเวลาในการสุกตัวของยางทุกสูตร

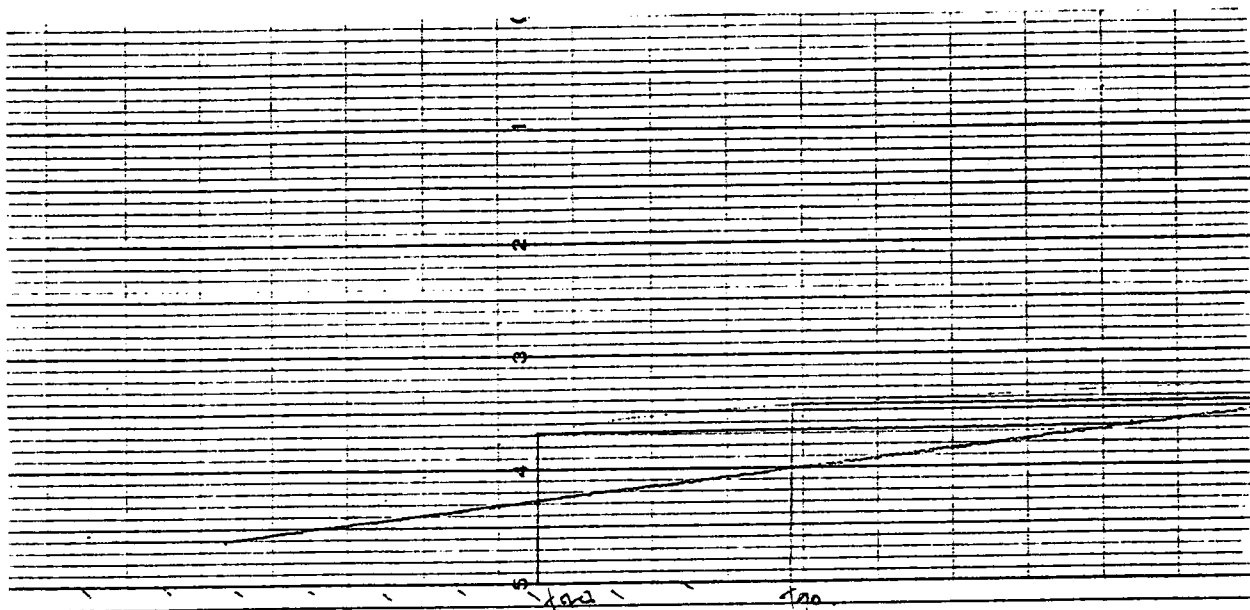
สูตรยาง	เวลาในการสุกตัวของยาง
DN-1 (+,+,+)	T_{90} = 6 นาที 6 วินาที
DN-2 (+,+,-)	T_{90} = 6 นาที 21 วินาที
DN-3 (+,-,+)	T_{90} = 9 นาที 48 วินาที
DN-4 (+,-,-)	T_{90} = 15 นาที 30 วินาที
DN-5 (-,+,+)	T_{70} = 4 นาที 42 วินาที
DN-6 (-,+,-)	T_{70} = 5 นาที 9 วินาที
DN-7 (-,-,+)	T_{70} = 6 นาที 30 วินาที
DN-8 (-,-,-)	T_{70} = 7 นาที
DN-9 (0,0,0)	T_{80} = 3 นาที 36 วินาที
DN-10 (0,0,0)	T_{80} = 3 นาที 36 วินาที
DN-11 (0,0,0)	T_{80} = 3 นาที 36 วินาที



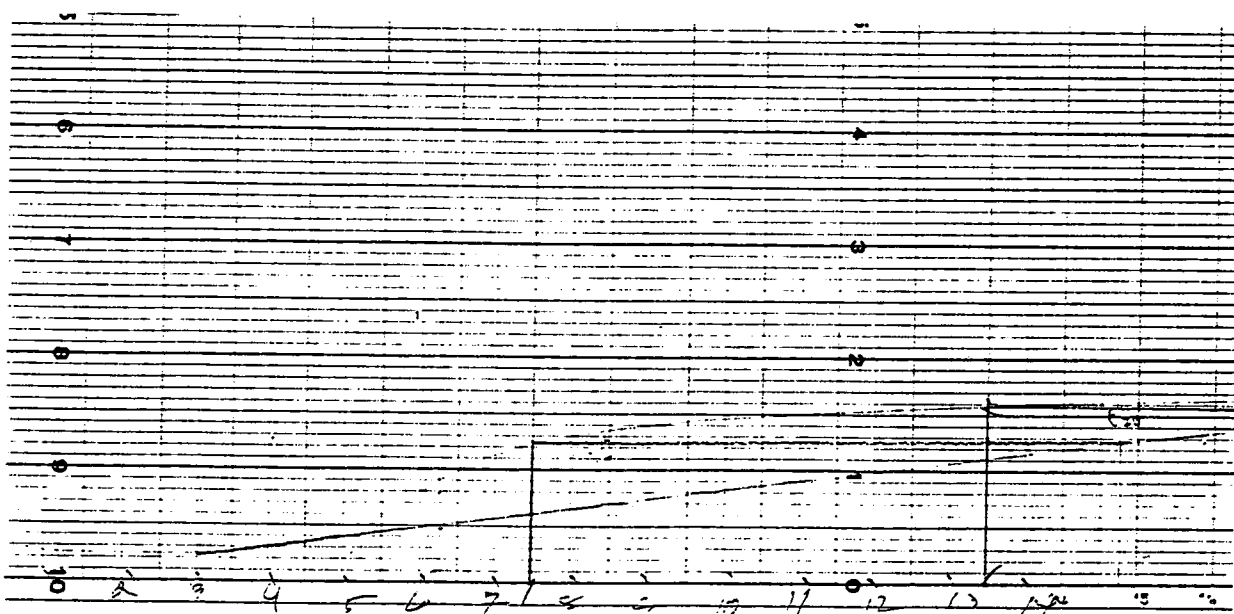
รูป 4.1 แสดงกราฟที่ได้จาก curelastomer เพื่อใช้ในการหาเวลาในการสุกตัว
ของ ขางสูตร DN-5



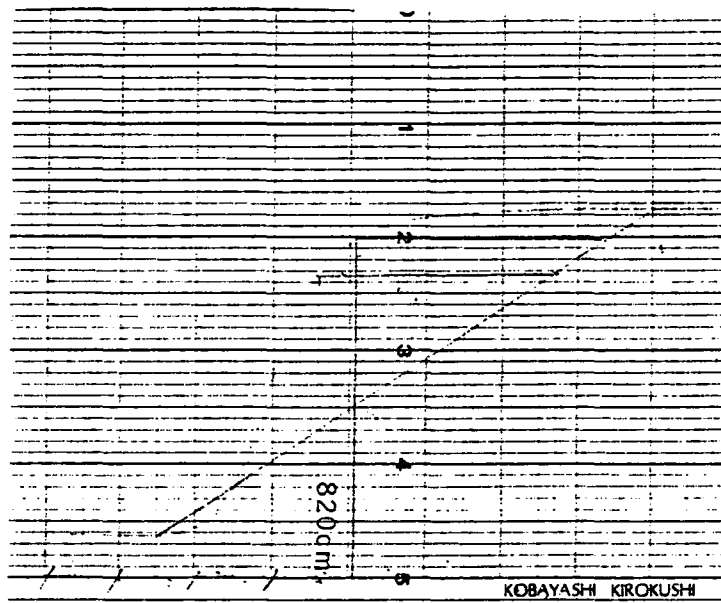
รูป 4.2 แสดงกราฟที่ได้จาก curelastomer ที่ใช้หาเวลาในการสุกตัว
ขางสูตร DN-6



รูป 4.3 แสดงกราฟที่ได้จาก curelastermer เพื่อใช้ในการหาเวลาในการสุกตัว
ของ ยางสูตร DN-7



รูป 4.4 แสดงกราฟที่ได้จาก curelastermer ที่ใช้หาเวลาในการสุกตัว
ยางสูตร DN-8



รูป 4.5 แสดงกราฟที่ได้จาก curelastomer เพื่อใช้ในการหาเวลาในการสุกตัว
ของ ยางสูตร DN-9

4.2 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพ

ผลการคำนวณค่าที่ได้จากเครื่อง Instron tester (Model 4301) ให้ผลดัง

ตารางที่ 4.2

ตาราง 4.2 แสดงผลการคำนวณค่าที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง Instron tester

สูตรยาง	Tensile strength(MPa)	% Elongation at break	Modulus 100% (MPa)	Modulus 200% (MPa)	Modulus 300% (MPa)
DN-1(+,+,+)	32.01	509.075	2.83	4.07	5.34
DN-2(+,+,-)	29.84	578.815	1.28	1.68	2.61
DN-3(+,-,+)	23.77	495.975	1.67	2.46	3.5
DN-4(+,-,-)	17.27	555	0.86	1.02	1.59
DN-5(-,+,+)	25.16	489.4	1.8	2.75	3.86
DN-6(-,+,-)	30.05	560.027	1.43	1.89	2.86
DN-7(-,-,+)	13.66	525.425	0.9	1.08	1.65
DN-8(-,-,-)	18.84	623.675	0.79	0.9	1.36
DN-9(0,0,0)	33.31	526.1	2.27	3.09	4.36
DN-10(0,0,0)	33.32	539.65	2.37	3.26	4.41
DN-11(0,0,0)	34.78	588.7	2.06	2.78	3.84

4.3 การคำนวณหาปริมาณ Crosslink density

จากการวัด Stress-strain ของชิ้นงานทั้งที่ไม่ผ่านการบวมตัวด้วยตัวทำละลาย และที่ผ่านการบวมตัวด้วยตัวทำละลาย(จากการทดลองในข้อที่ 2) ข้อมูลที่ได้มีลักษณะตัวอย่างดังนี้

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดลองการดึง Stress-strain ของยางสูตร DN-3 (without swelling) , พื้นที่หน้าตัดชิ้นงาน = 0.0833 cm^2

DN-3	น.น.ถ้าย+น.น.ลูกตุ้ม(g)	พิกัด (cm)	L (cm)	λ (L/L ₀)	$F / 2(\lambda - \lambda^{-2})$ (N / m ²)
	15.1	41.075	0	0	0
	65.1	41.015	2.56	0.9766	5556.381
	115.1	40.950	2.625	0.9524	4832.299
	165.1	40.885	2.69	0.9294	4668.454
	215.1	40.805	2.77	0.9025	4399.86
	245.1	40.730	2.845	0.8787	4349.715
	315.1	40.665	2.91	0.8591	4440.472
	365.1	40.590	2.985	0.8375	4449.169
	415.1	40.460	3.115	0.8025	4139.661
	465.1	40.190	3.385	0.7385	3452.786
	515.1	40.110	3.465	0.7215	3572.574
	565.1	39.905	3.67	0.6811	3378.551
	615.1	39.735	3.84	0.6510	3319.781
	665.1	39.515	4.06	0.6157	3207.008
	715.1	39.300	4.275	0.5847	3137.625
	765.1	39.030	4.545	0.5500	3030.432
	815.1	38.145	5.43	0.4604	2496.168
	865.1	38.030	5.455	0.4508	2577.358
	915.1	37.925	5.65	0.4424	2660.964
	965.1	37.815	5.76	0.4340	2738.165
	1005.1	37.700	5.875	0.4255	2781.571

ทำการทดลองเช่นเดียวกันนี้กับยางทุกสูตร

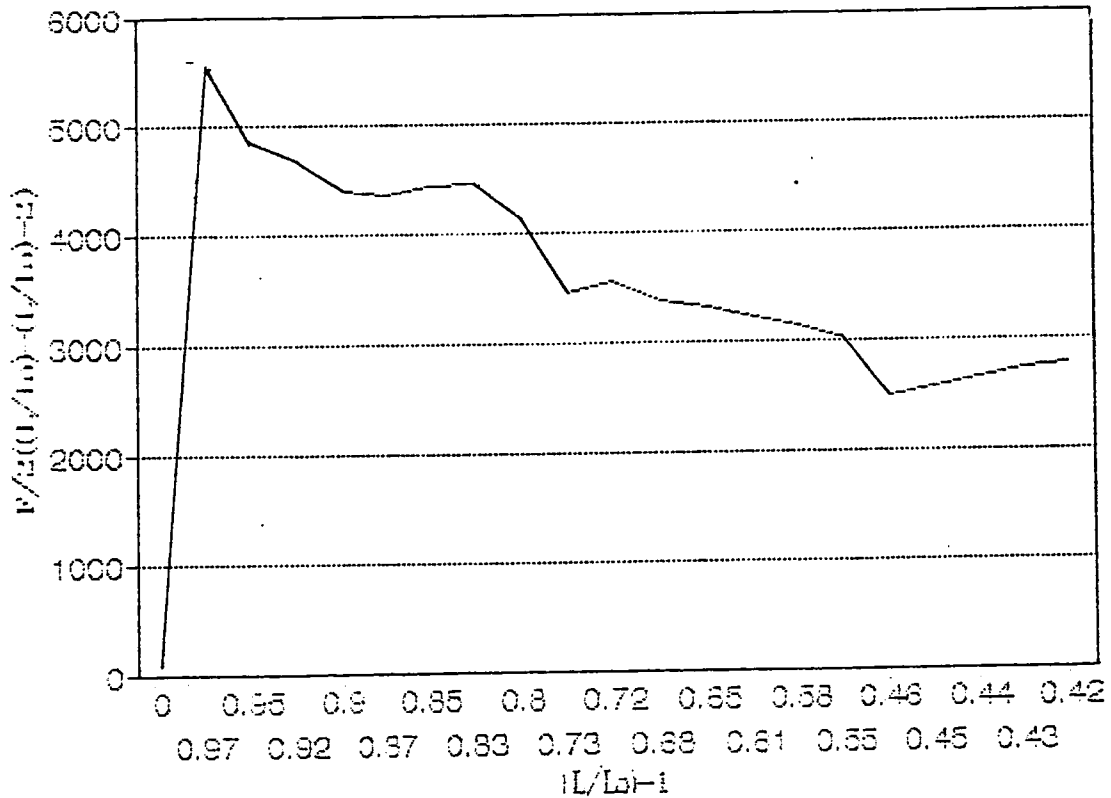
หลังจากนั้นใช้สมการของ Mooney-Rivlin ในการอธิบาย Stress-strain ของยาง
วัลคาไนซ์ได้

$$F = 2 (C_1 + C_2 \lambda^{-1}) (\lambda - \lambda^{-2})$$

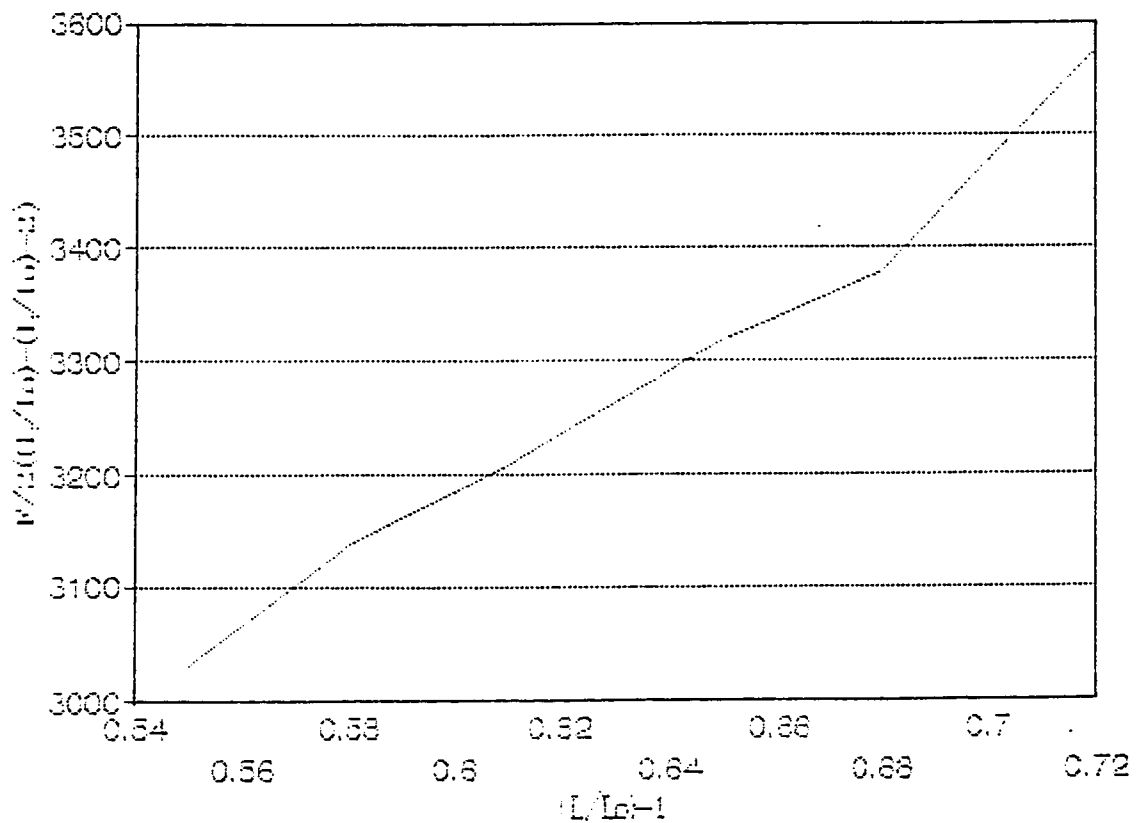
โดยที่	F	คือ แรงต่อพื้นที่ =(น้ำหนักลูกตุ้มที่เต็ม+m)/ Ao
	Ao	คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน
	λ	คือ extention ratio (L/Lo)+2.5
	L	คือ ระยะยืดของชิ้นงาน
	Lo	คือ ระยะเริ่มต้น

นำค่า λ^{-1} plot กับค่า $F/2 (\lambda - \lambda^{-2})$ Slope ที่ได้มีค่าเท่ากับ C_2 กราฟ
ที่ได้น่าจะแนวโน้มเป็นเส้นตรง ดังนั้นจึงนำข้อมูลทั้งหมดไปคิดหาค่า Slope และจุดตัด
แกน Y โดยใช้โปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ช่วย จะได้กราฟดังรูป 4.6-4.7

Mooney-Equation plot



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ stress-strain ที่ได้จากการทดลองตามสมการของ Mooney (ยางสูตร DN-3 without swelling)



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของ stress-strain ที่ได้จากการทดลองตามสมการของ Mooney (ใช้ในการวิเคราะห์)

เมื่อได้ค่า Slope คือ C_2 , จุดตัดแกน Y-ที่ ($\lambda^{-1}=1$ คือ C_1+C_2)
 นำค่า C_1 และ C_2 ไปคำนวณหาค่า Mc (มวลโมเลกุลเฉลี่ยระหว่าง
 พันธะเชื่อมโยง) จากสมการ Mooney-Rivlin

$$Mc = (\rho RT / 2 * C_1)$$

$$\text{Crosslink density} = 1 / (2 * Mc)$$

$$R = 8314.51 \text{ J / mol * K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\rho = 970 \text{ kg / m}^3$$

(*หน่วยของค่า Crosslink density คือ mole/ kg RH*)

จะได้ค่า Mc , C_1 และ C_2 ดังตารางที่ 4.4

ตาราง 4.4 แสดงค่า Mc , C_1 , C_2 ที่ได้จากการคำนวณ

1. Without Swelling

สูตรยาง	$Mc \times 10^6$ (kg/mole)	C_1 (N/m ²)	C_2 (N/m ²)
	Sample1	Sample1	Sample1
DN-1	0.510	2355.033	2164.134
DN-2	0.607	1978.700	817.705
DN-3	0.881	1362.284	3015.527
DN-4	1.053	1140.277	1390.314
DN-5	0.941	1276.44	2857.680
DN-6	0.754	1592.205	1082.675
DN-7	6.44	1865.276	5342.199
DN-8	1.811	633.030	3903.215
DN-9	0.534	2249.985	3100.902
DN-10	0.514	2337.62	1690.537
DN-11	0.540	2224.64	1887.243

ตาราง 4.4 (ต่อ) แสดงค่า M_c , C_1 , C_2 ที่ได้จากคำนวณ

2.Swelling 24 Hrs. With Propane-2-thiol

สูตรยาง	$M_c \times 10^6$ (kg / mole)		C_1 (N/m ²)		C_2 (N/m ²)	
	Sample1	Sample2	Sample1	Sample2	Sample1	Sample2
DN-1	5.984	6.171	2007.142	1946.582	1384.306	1883.63
DN-2	0.970	-	1237.516	-	1729.18	-
DN-3	0.874	1.294	1374.74	928.300	1695.82	2733.258
DN-4	1.139	1.028	1053.807	1167.908	1527.175	1422.267
DN-5	1.815	1.513	602.055	793.5367	2117.244	1941.725
DN-6	1.858	1.773	646.366	677.337	1246.432	1798.445
DN-7	3.337	2.906	355.934	413.461	2759.252	4029.05
DN-8	2.506	3.211	479.336	374.085	1824.252	2153.079
DN-9	0.732	0.789	1403.512	1521.683	965.760	1776.103
DN-10	0.747	0.773	1607.05	1552.06	1642.923	1822.109
DN-11	0.850	0.688	1412.7	1744.861	1702.768	1013.705

3. Swelling 48 Hrs. With Hexane-1-Thiol

สูตรยาง	$M_c \times 10^6$ (kg / mole)		C_1 (N/m ²)		C_2 (N/m ²)	
	Sample1	Sample2	Sample1	Sample2	Sample1	Sample2
DN-3	1.327	1.667	905.169	720.350	2850.510	5198.921
DN-4	1.084	1.022	1108.34	1175.36	1462.127	1916.69
DN-8	2.146	-	559.531	-	11355.36	-
DN-10	0.663	-	1812.157	-	5284.35	-

เมื่อได้ค่า M_c ของยางทุกสูตรแล้ว นำมาหาปริมาณ Crosslink density ของชนิดพันธะเชื่อมโยง (Crosslink types)

กำหนดให้ ค่า Crosslink density แต่ละประเภทดังนี้

ไม่ผ่านการ Swell = Total crosslink density = { X_t }

Treat ด้วย Propane-2-thiol = Polysulphidic+Disulphidic = { X_1 }

Treat ด้วย Hexane-1-thiol = Disulphidic+Monosulphidic = { X_2 }

จะได้ Crosslink density เป็นไปตามตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณหา Crosslink density ของยางทุกสูตร

สูตรยาง	Crosslink density (mole/kg)		
	Without swelling	Swelling 24 Hrs.	Swelling 48 Hrs.
DN-1 (+,+,+)	9.80E-7	8.23E-7	*
DN-2 (+,+,-)	8.24E-7	5.15E-7	*
DN-3 (+,-,+)	5.67E-7	4.79E-7	3.39E-7
DN-4 (+,-,-)	4.74E-7	4.63E-7	4.74E-7
DN-5 (-,+,+)	5.31E-7	3.03E-7	*
DN-6 (-,+,-)	6.62E-7	2.76E-7	*
DN-7 (-,-,+)	7.76E-7	1.60E-7	*
DN-8 (-,-,-)	2.76E-7	1.78E-7	2.33E-7
DN-9 (0,0,0)	9.36E-7	6.25E-7	*
DN-10 (0,0,0)	9.73E-7	6.58E-7	7.54E-7
DN-11 (0,0,0)	9.26E-7	6.41E-7	*

(หมายเหตุ * = ไม่สามารถทำการทดลองได้)

เพราะฉะนั้นคำนวณ Crosslink density แต่ละชนิดของพันธะเชื่อมโยงจะได้

$$\text{Crosslink density ของ Polysulphidic} = \{ X_1 \} - \{ X_2 \}$$

$$\text{Crosslink density ของ Monosulphidic} = \{ X_1 \} - \{ X_1 \}$$

$$= \{ X_3 \}$$

$$\text{Crosslink density ของ Disulphidic} = \{ X_2 \} - \{ X_3 \}$$

จากการทดลองให้ผลการคำนวณดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณ Crosslink density แต่ละชนิดของพันธะเชื่อมโยงในยางวัลคาไนซ์แต่ละสูตร

สูตรยาง	Crosslink density (mole/kg)		
	Monosulphidic	Disulphidic	Polysulphidic
DN-1 (+,+,+)	1.57E-7	*	*
DN-2 (+,+,-)	3.09E-7	*	*
DN-3 (+,-,+)	8.80E-8	2.51E-7	2.28E-7
DN-4 (+,-,-)	1.10E-8	4.64E-7	0
DN-5 (-,+,+)	2.28E-7	*	*
DN-6 (-,+,-)	3.86E-7	*	*
DN-7 (-,-,+)	6.16E-7	*	*
DN-8 (-,-,-)	9.80E-8	1.35E-7	4.30E-7
DN-9 (0,0,0)	3.11E-7	*	*
DN-10 (0,0,0)	3.15E-7	4.39E-7	2.19E-7
DN-11 (0,0,0)	2.85E-7	*	*

(หมายเหตุ * = ไม่สามารถทำการทดลองได้)

4.4 การวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ด้วยโปรแกรม Statgraphics

นำข้อมูลต่างๆ ที่ได้จากการทดลองมาเปลี่ยนเป็น Code Value เพื่อให้อยู่ในหน่วยเดียวกันได้ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงการเปลี่ยนค่าที่ได้จากการทดลองเป็น code value

สูตรยาง	Crosslink density (V_1)		Crosslink type (V_2)		Carbonblack loading (V_3)	
	ค่าจริง	ค่าที่ใช้	ค่าจริง	ค่าที่ใช้	ค่าจริง	ค่าที่ใช้
DN-1	9.8E-7	1	1.57E-7	-0.1574	50	1
DN-2	8.24E-7	0.5568	3.09E-7	-0.0149	30	-1
DN-3	5.67E-7	-0.1733	8.8E-8	-0.7455	50	1
DN-4	4.74E-7	-0.4375	1.1E-8	-1	30	-1
DN-5	5.31E-7	-0.2756	2.28E-7	-0.2826	50	1
DN-6	6.62E-7	0.0966	3.86E-7	-0.2397	30	-1
DN-7	7.76E-7	0.4205	6.16E-7	1	50	1
DN-8	2.76E-7	-1	9.8E-8	-0.7124	30	-1
DN-9	9.36E-7	0.875	3.11E-7	-0.0083	40	0
DN-10	9.73E-7	0.9801	3.15E-7	0.005	40	0
DN-11	9.26E-7	0.8466	2.85E-7	-0.0942	40	0

เมื่อทำการป้อน code value ทั้งหมดลงไปใน โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป Statgraphics คอมพิวเตอร์จะทำการ iteration เพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระต่อค่าทางกายภาพ(Tensile strength, Elongation, Modulus) ตามสมการที่ 2.4 (เพื่อให้สอดคล้องกับการทดลองนี้จึงแทนตัวแปรอิสระ V_1, V_2, V_3) ผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณ(iterate) จะแสดงค่าคงที่ (B_0) ค่าสัมประสิทธิ์ของตัวแปรอิสระกำลัง 1, 2 และเทอมแสดงความเกี่ยวพัน ($B_1, B_2, \dots, B_{11}, B_{22}, \dots, B_{12}, B_{13}, \dots$) นอกจากนี้ผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณจะระบุค่า t-value ด้วย(ดูได้จากตารางที่ 4.8) ซึ่งค่า t-value นี้จะเป็นตัวหลักสำคัญในการพิจารณานัยสำคัญของแต่ละเทอมตัวแปร โดยพบว่า t-value > 2.00 มีนัยสำคัญเป็น 95 % significant จากการพิจารณานัยสำคัญนี้ทำให้สามารถระบุเป็น model สำหรับอธิบาย สมบัตินี้ต่อไป โดยการสร้างความสัมพันธ์ของ ตัวแปรอิสระต่างๆ กับสมบัติทางกายภาพในรูปของ contour plot

4.4.1 ค่า Tensile strength

จากการทำ iteration โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Statgraphics ได้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.1ก แสดงค่าต่างๆ ที่ได้จากการทำ iteration ของค่า Tensile strength

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	Std. error	t-value
ค่าคงที่	21.31	2.42	8.82
V_1^2	14.99	4.53	3.31
V_1V_3	-11.88	3.72	-3.19

ค่า t-value คำนวณได้จาก

$$t\text{-value} = \frac{\text{Coefficient}}{\text{std. error}} \quad (4.3)$$

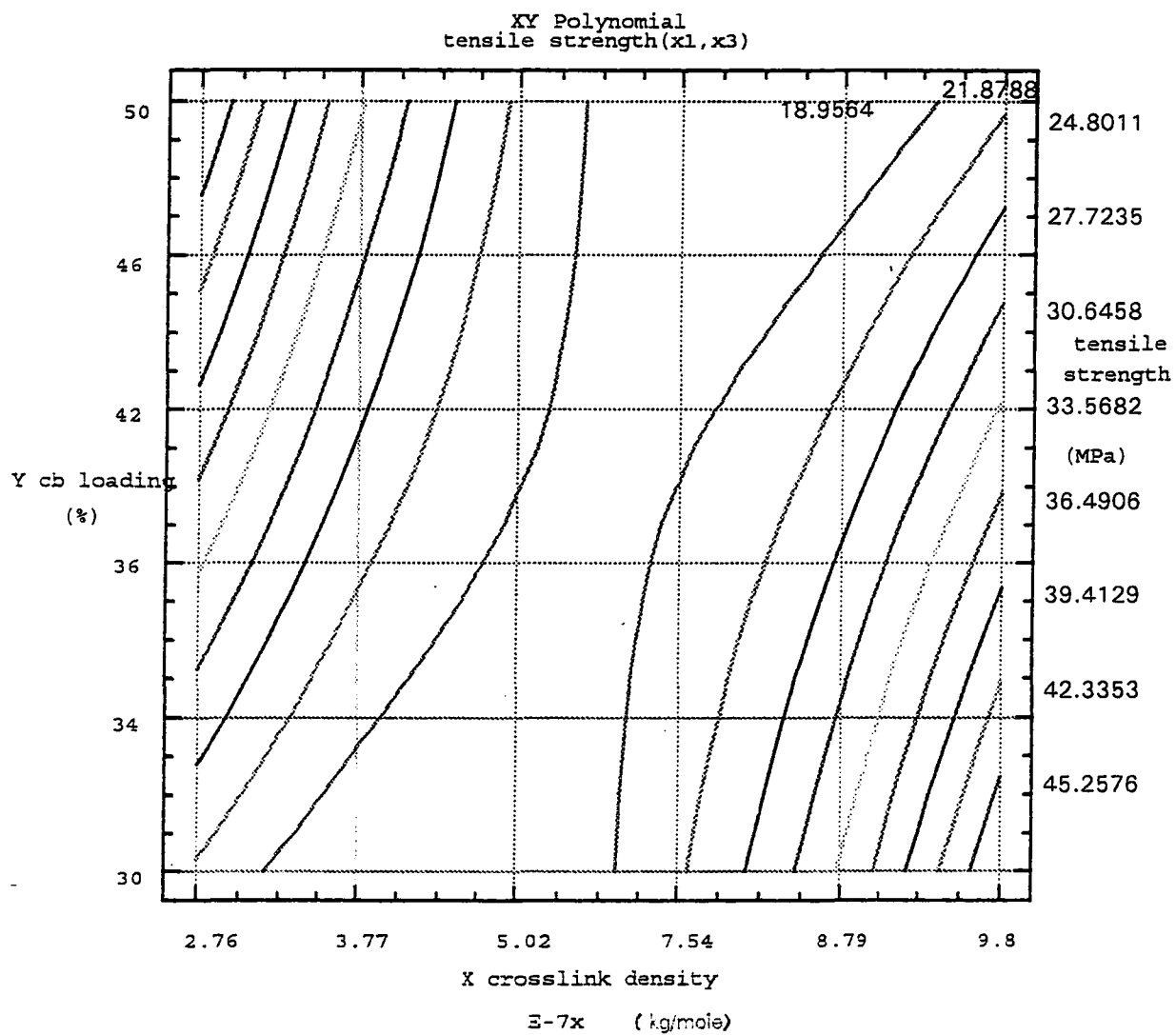
จากตารางที่ 4.8 สามารถเขียนเป็นสมการ สำหรับอธิบายพฤติกรรมของค่า Tensile strength ได้ดังนี้

$$\text{Tensile strength} = 21.31 + 14.99 V_1^2 - 11.88 V_1V_3 \quad (4.4)$$

จากสมการที่ 4.4 จะเห็นว่า เทอมที่ 2 หมายถึงความสัมพันธ์กับค่า ปริมาณ

Crosslink density (V_1) สำหรับเทอมที่ 3 จะแสดงให้เห็นว่ามีผลเนื่องจากการเกิด interaction ระหว่างปริมาณ Crosslink density และปริมาณเขม่าดำ (V_1V_3) ซึ่งสามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ตามสมการได้ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.8

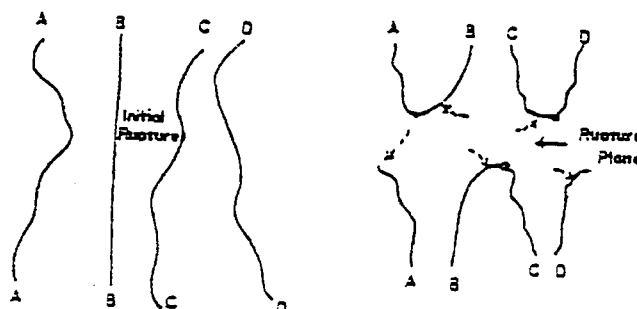
จากสมการที่ 4.4 พบว่า ตัวแปรที่เป็น Linear term ที่แสดงปริมาณเขม่าดำ (V_3) ซึ่งสามารถอธิบายอิทธิพลของปริมาณเขม่าดำต่อค่า Tensile strength ที่ถือว่าเป็นอิทธิพลหลักไม่ได้ปรากฏอยู่ในสมการ ใดๆ ก็คือ interaction term ที่ปรากฏอยู่ใน model ระหว่างปริมาณ Crosslink density กับปริมาณเขม่าดำ (V_1V_3) ทำให้เกิดการลดลงของค่า Tensile strength เมื่อปริมาณ Crosslink density เพิ่มขึ้นแต่จะส่งผลต่ออิทธิพลหลัก น้อยกว่าเมื่อเทียบกับนัยสำคัญของ square term



รูปที่ 4.8 contour ความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณ Crosslink density และ ปริมาณเขม่าดำที่มีผลต่อค่า Tensile strength

ในการอธิบายกราฟ contour ในกรณีนี้ สามารถกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ต่ำ และปริมาณเขม่าดำสูงขึ้น ค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเข้าไปผสมของเขม่าดำ ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีสมบัติช่วยในการเสริมแรง จะทำให้ยางมีความสามารถในการรับแรง และกระจายแรงเพิ่มขึ้น ค่าความแข็งแรงดึง จึงเพิ่มขึ้น

เช่นเดียวกับกรณีแรกพบว่า ที่ค่าปริมาณเขม่าดำคงที่และปริมาณพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ต่ำๆ ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) จะต่ำ เนื่องจากภายในโครงสร้างยังมีพันธะเชื่อมโยง อยู่น้อยทำให้มีการรับแรงและกระจายแรงได้ไม่ดี แต่เมื่อปริมาณพันธะเชื่อมโยง มีค่าสูงขึ้น ค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มขึ้นเพราะว่า มีพันธะเชื่อมโยงอยู่หนาแน่น ทำให้สามารถรับแรงและกระจายแรงได้มาก และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณ พันธะเชื่อมโยงสูงๆ พบว่าแนวโน้มของค่าความแข็งแรงดึงมีค่าลดลงเนื่องมาจากพันธะเชื่อมโยงในโครงสร้างจะอยู่ชิดกันมากยิ่งขึ้น เมื่อได้รับแรงจะทำให้เกิดการแตกพันธะแบบ autocatalytic reaction ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงการแตกพันธะแบบ autocatalytic reaction

จากรูป เมื่อเกิดการแตกที่พันธะใดพันธะหนึ่ง จะส่งผลให้พันธะข้างเคียงเกิดการแตกพันธะตามไปด้วย [9]

จากกราฟ contour จะเห็นได้ว่า มีจุดหนึ่งที่เป็นช่วงที่ปริมาณพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) และปริมาณเขม่าดำไม่มีผลต่อค่าความแข็งแรงดึง ของยางวัลคาไนซ์เลย เรียกว่า Free-Area หรือ Free-space บริเวณนั้นคือ ที่ปริมาณพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) เท่ากับ 6.26×10^{-7} และมีปริมาณเขม่าดำเท่ากับ 40%

4.4.2 ค่ามอดุลัส 300%

จากการทำ iteration โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป Statgraphics จะได้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าที่ได้จากการทำ iteration ของค่ามอดุลัส 300%

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	Std. error	t-value
ค่าคงที่	3.96	0.29	13.82
V_3	0.84	0.26	13.26
V_2^2	-2.36	0.59	-4.03

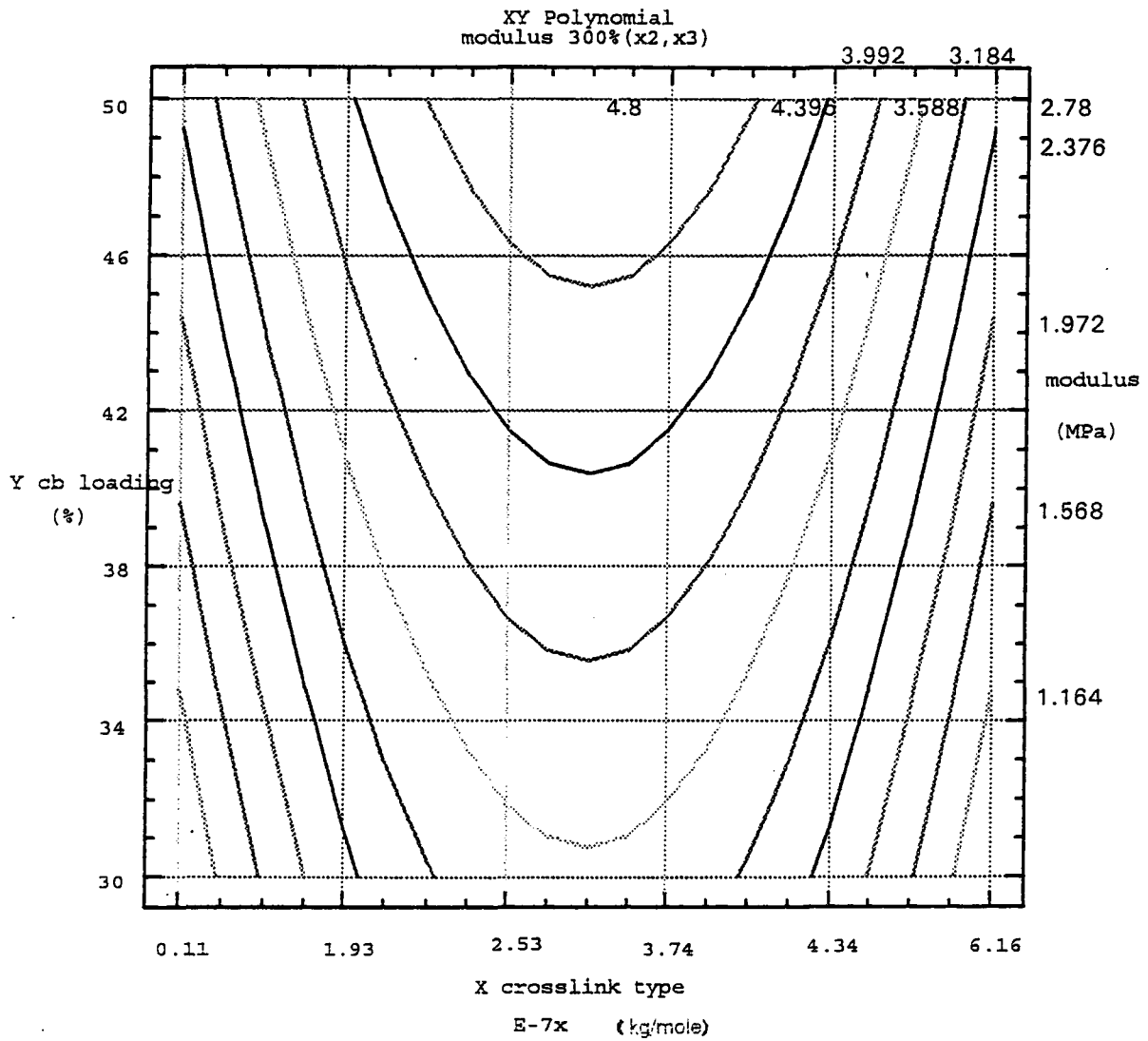
จากตารางที่ 4.9 สามารถเขียนเป็นสมการสำหรับอธิบายพฤติกรรมของมอดุลัส 300% ได้ดังนี้

$$\text{Modulus 300\%} = 3.96 + 0.84 V_3 + -2.36 V_2^2 \quad (4.5)$$

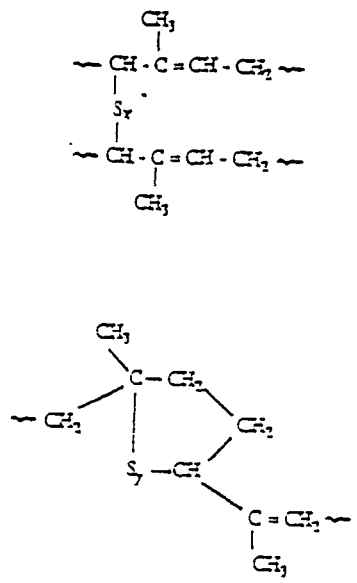
จากสมการที่ 4.5 จะเห็นว่าเทอมที่ 2 แสดงถึงความสัมพันธ์กับปริมาณเขม่าดำ (V_3) และเทอมที่ 3 แสดงถึงความสัมพันธ์กับปริมาณ monosulphidic linkage (V_2) ซึ่งสามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ตามสมการได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.10

จากรูปที่ 4.10 เป็นกราฟ contour ที่แสดงอิทธิพลของปริมาณ monosulphidic linkage และปริมาณเขม่าดำต่อค่ามอดุลัส 300% ในการอธิบายกราฟสามารถสังเกตที่ปริมาณ monosulphidic linkage คงที่ และมีปริมาณเขม่าดำสูงขึ้น ค่ามอดุลัส 300% จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเขม่าดำเป็นสารเคมีที่มีความแข็ง (rigid) ในโครงสร้างเพราะฉะนั้นเมื่อมีปริมาณมากจะทำให้ไปบดบังการเสีรูปร่าง (deform) ของยางวัลคาไนซ์ เพราะส่วนที่มีการเสีรูปร่าง จะเกิดขึ้นเฉพาะในส่วนของยางเท่านั้น จึงส่งผลให้ค่ามอดุลัส 300% เพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น

ที่ปริมาณเขม่าดำคงที่ เมื่อปริมาณ monosulphidic linkage เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่ามอดุลัส 300% สูงขึ้นจนถึงจุดสูงสุดค่าหนึ่งแล้วลดลง เนื่องจากอิทธิพลของพันธะเชื่อมโยงแบบ monosulphidic linkage สามารถเกิดพันธะเชื่อมโยงภายในโมเลกุลเดียวกัน เกิดเป็น Heterocyclic rings ดังรูปที่ 4.11

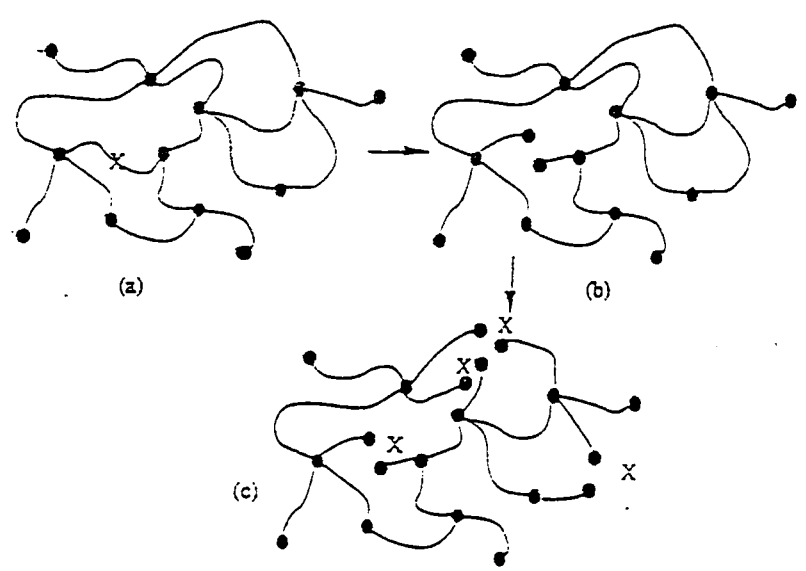


รูปที่ 4.10 contour ความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณ Monosulphidic-linkage และปริมาณเขม่าดำที่มีผลต่อค่า Modulus 300%



รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Heterocyclic rings

ลักษณะของ Heterocyclic rings จะไปเพิ่มความแข็งแรงให้กับโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ Goodyear process [10] และเมื่อเพิ่มปริมาณ monosulphidic linkage ขึ้นไปอีก ค่ามอดุลัส 300% จะลดลง เนื่องจากมีการเกิด Dangling chain ends ขึ้นในโครงสร้าง ซึ่ง chain ends นี้มีความเป็นอิสระในการเคลื่อนที่มากจะส่งผลให้โครงสร้างของยางเสียรูปร่าง(deform) ได้ง่ายดังรูป 4.12



รูปที่ 4.12 แสดงลักษณะโครงสร้างแบบ Dangling chain ends

4.4.3 ค่า Elongation at break (EB)

จากการ iteration โดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป Statgraphics จะให้ข้อมูลที่ได้จากการคำนวณดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าที่ได้จากการทำ iteration ของค่า EB

ตัวแปรอิสระ	Coefficient	std. error	t-value
ค่าคงที่	501.87	19.42	25.85
V ₂	-93.08	35.10	-2.65
V ₃	-60.37	21.72	-2.78

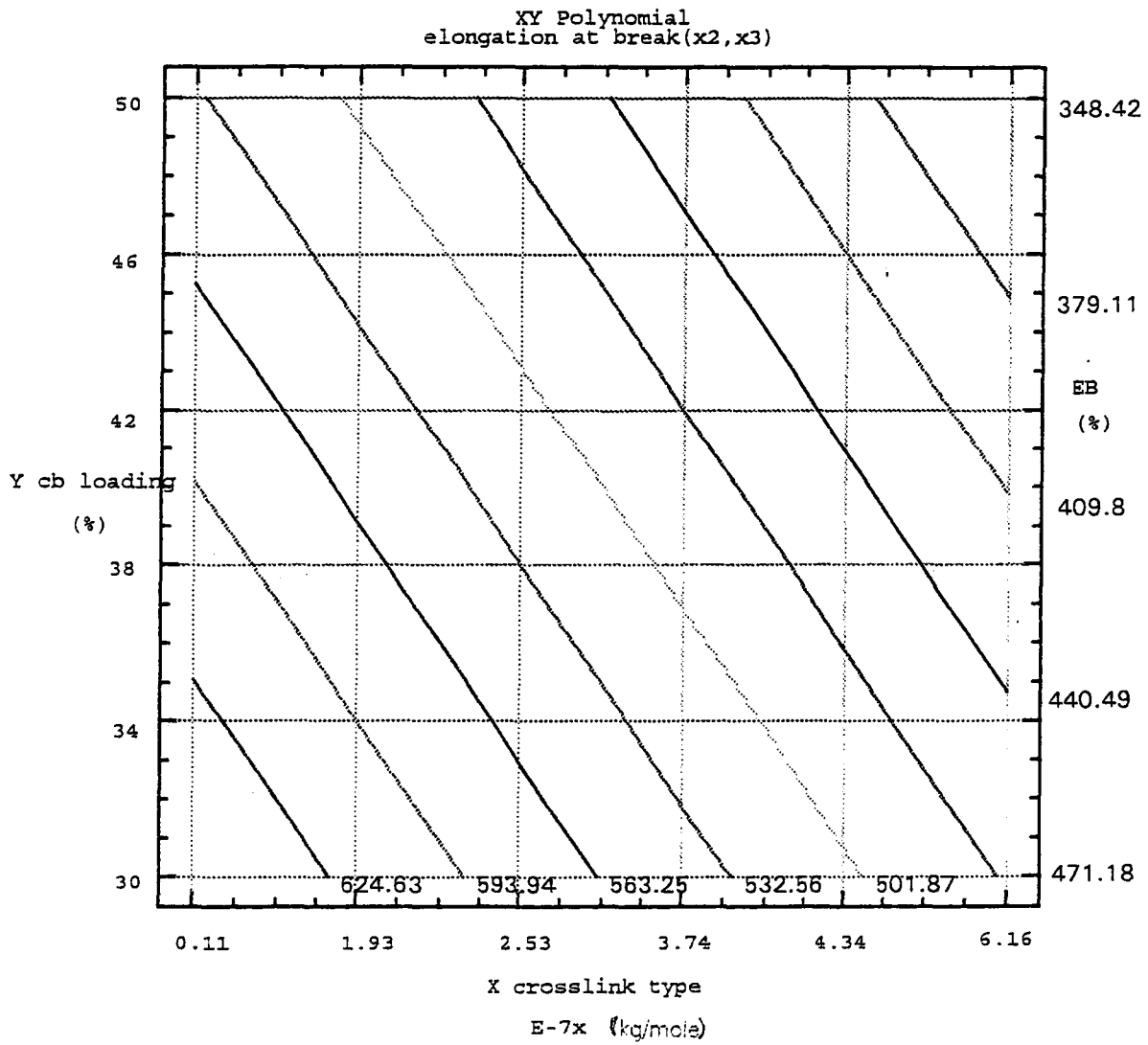
จากตารางที่ 4.10 สามารถเขียนเป็นสมการสำหรับอธิบายพฤติกรรม ของ EB ได้ดังนี้

$$EB = 501.87 - 93.08 V_2 - 60.37 V_3 \quad (4.6)$$

จากสมการ 4.6 จะเห็นว่าเทอมที่ 2 แสดงถึงความสัมพันธ์กับปริมาณ monosulphidic linkage และเทอมที่ 3 แสดงถึงความสัมพันธ์กับปริมาณเขม่าดำ ซึ่งสามารถสร้างเป็นกราฟ contour แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ตามสมการได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.13

จากสมการที่ 4.6 พบว่าตัวแปรที่มีอิทธิพลหลักเป็น Linear term ทำให้ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ monosulphidic linkage กับปริมาณเขม่าดำ ที่มีผลต่อค่า EB อยู่ในลักษณะที่เป็นเส้นตรง โดยที่เมื่อพิจารณาที่ปริมาณเขม่าดำคงที่ และเพิ่มปริมาณ monosulphidic linkage จะทำให้ค่า EB ลดลง เนื่องจากพันธะเชื่อมโยงแบบ monosulphidic linkage มีสมบัติในการรับแรงและกระจายแรงที่ไม่ดี ทำให้พันธะของการเชื่อมโยงขาดง่าย ส่งผลให้ค่า EB ลดลง

ที่ปริมาณ monosulphidic linkage คงที่แล้วปริมาณเขม่าดำเพิ่มขึ้น ค่า EB จะลดลง เพราะว่าเขม่าดำจะทำให้เกิดจุดอ่อนภายในโครงสร้างของยางวัลคาไนซ์ ถ้ามีปริมาณเขม่าดำมากเกินไป จะทำให้ไปขัดขวางการเกิด Strain crystallisation ทำให้ค่า EB ลดลง แต่ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวของเขม่าดำภายในโครงสร้างของยางด้วย



รูปที่ 4.13 contour ความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณ Monosulphidic-linkage และปริมาณเขม่าดำที่มีผลต่อค่า Elongation at break

บทที่ 5

สรุปผลการและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

1. ตัวแปรที่สำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์ คือ ปริมาณ Crosslink density, Crosslink type และปริมาณเขม่าดำ
2. ตัวแปรร่วมที่ควบคุม Tensile strength คือ ปริมาณ Crosslink density และ ปริมาณเขม่าดำ โดยที่ชนิดของการเกิดพันธะเชื่อมโยง (Crosslink type) จะต้องแยกพิจารณาเป็นกรณีไป เนื่องจากมีแนวโน้มที่แตกต่างกัน นอกจากนี้สิ่งที่จะต้องพิจารณาร่วมไปด้วยก็คือ การกระจายตัวของอนุภาคเขม่าดำแต่ในที่นี้ไม่ได้มีการศึกษาาร่วมไปด้วย
3. ตัวแปรร่วมที่ควบคุมค่า Modulus คือ ชนิดของการเกิดพันธะเชื่อมโยงและ ปริมาณเขม่าดำ
4. ตัวแปรที่ควบคุม Elongation at break คือ ชนิดของพันธะเชื่อมโยงและ ปริมาณเขม่าดำ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันในเชิงเส้นตรง
5. วิธีการศึกษาโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำเร็จรูป Statgraphics ช่วยในการคำนวณ จะช่วยให้ได้ข้อมูลที่เชื่อถือได้ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ให้เป็น ประโยชน์ ในการควบคุมคุณภาพและออกแบบสูตรยางผสมเขม่าดำ เพื่อให้ได้คุณสมบัติทางกายภาพตามที่ต้องการ ซึ่งสามารถที่จะทำนายคุณสมบัติอื่นๆ ได้อีก ถ้ามีการพิจารณาตัวแปรร่วมอื่นๆ เพิ่มขึ้น

ข้อเสนอแนะ

1. ในการขึ้นรูปยางโดยเครื่อง Hot press จะต้องมีการควบคุมทั้งอุณหภูมิ และความดันให้อยู่ในช่วงที่เราต้องการได้ จึงจะทำให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้องและแม่นยำ
2. การเตรียมสารละลายในการบวมตัวของยางจะต้องไม่เตรียมไว้นานจนเกินไป เพราะสารบางตัวอาจเสื่อมได้ เช่น piperidine ถ้าโดนแสงมากจะเสื่อม

3. ขั้นตอนที่ต้องอยู่ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ต้องทำให้มีอากาศน้อยที่สุด จึงจะทำให้ผลการทดลองที่ดีได้

4. การดึง stress-strain ในการทดลองนี้มีตัมน้ำหนักจำนวนจำกัด ทำได้สูงสุดเพียง 990 กรัม ถ้าสามารถเพิ่มช่วงน้ำหนักให้มากกว่านี้ จะให้ผลได้ใกล้เคียงยิ่งขึ้น

5. ในการทดลองนี้ ใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติมแต่การทดลองนี้ไม่ได้ศึกษาถึง การกระจายตัวของเขม่าดำ ที่อาจเป็นตัวแปรหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อสมบัติตอบสนอง

เอกสารอ้างอิง

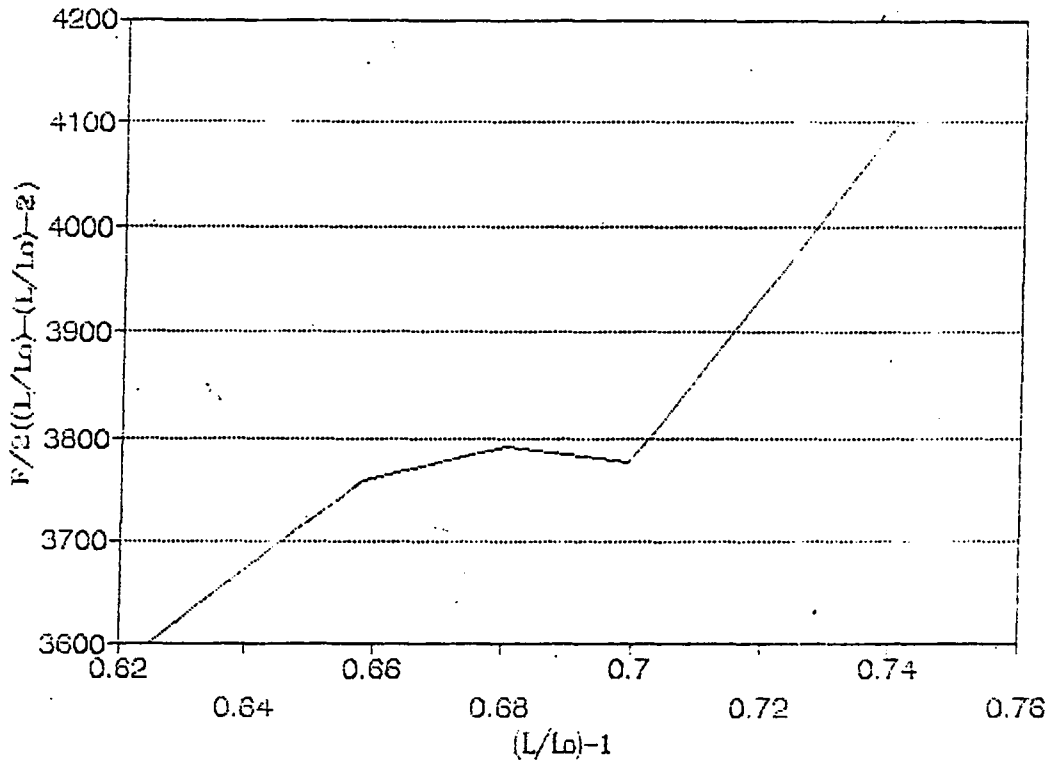
1. Kraus, G. , J. Appl. Polym. Sci., 7 , 861 (1963)
2. Porter, M., Rubber Chem and Technol., 40 , 866 , (1967)
3. G.Kraus, J. T. Gruver, and K. W. Rollmann, "Proc. Fourth Conf. on Carbon", Pergamon press, Oxford, 1960 , p.291
4. J. -B. Donnet, G. Henrich, and G. Riess, Rev. Gen, Caoutch.38, 1803(1961); 39, 583 (1962); 41, 519 (1964)
5. E. Papirer, A. Voet, and P.H. Given, Rubber Chem and Technol., 42 , 1200 , (1969)
6. G.Kraus and J.Janzen , Kautsch. Gummi Kunstst. 28 , 253 (1975)
7. O.Lorenz and C.R. Parks, J. Polymer Sci., 50, 299 (1961)
8. R. Newell, M. Porter, and B.K. Tidd, Proc. Int. Rubber. Conf., 1975, Kuala Lumpur 5, p.3
9. Taylor, G.R. and Darlin, I.R., J.Poly.Sci. , 17 , 511 , (1955)
10. Richard H. Boyd , Paul J. Phillips "Rubber elasticity" The science of polymer molecules pp. 274-300
11. BSI 903:Part A2:1989

12. ทวีชัย ธรสาริตกุล และ วณิดา ชัยชโลธร “ การผสมยางอย่างมีประสิทธิภาพ”
โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน
เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง 2532

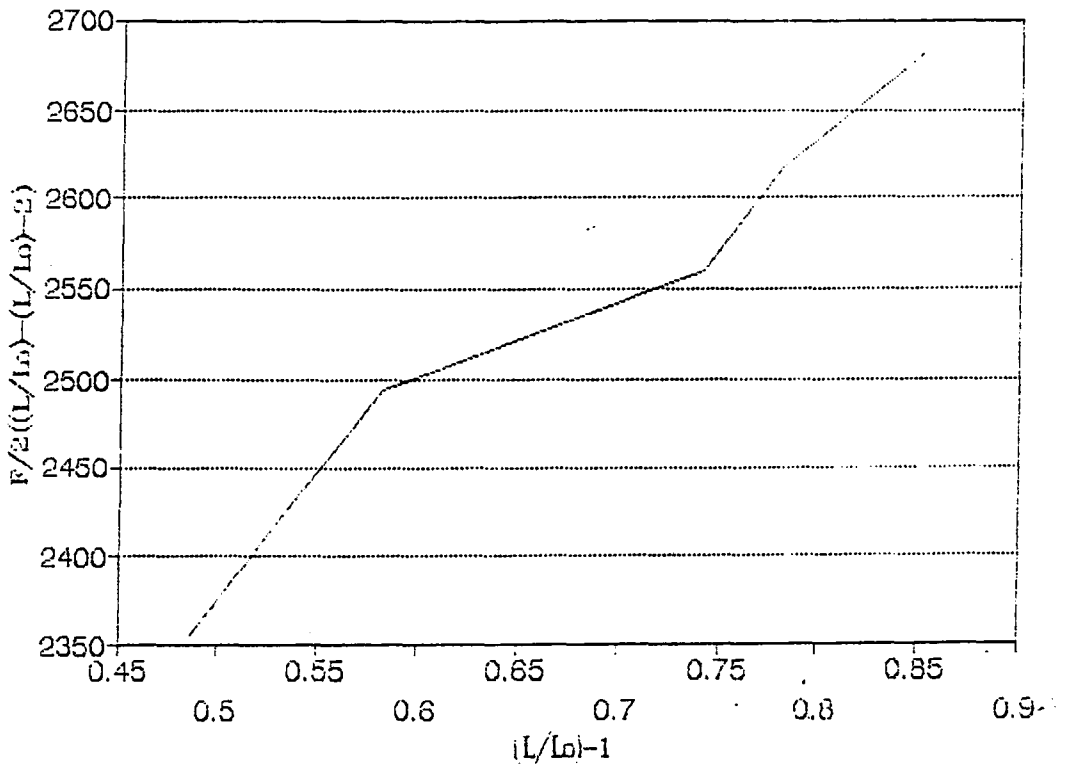
13. เจษฎา เจนรักมาตุภูมิ และ สุภาวดี รักจิตต์ “ อิทธิพลของเขม่าดำที่มีต่อสมบัติทาง
ไดนามิกส์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ” โครงการพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง 2536

ภาคผนวก

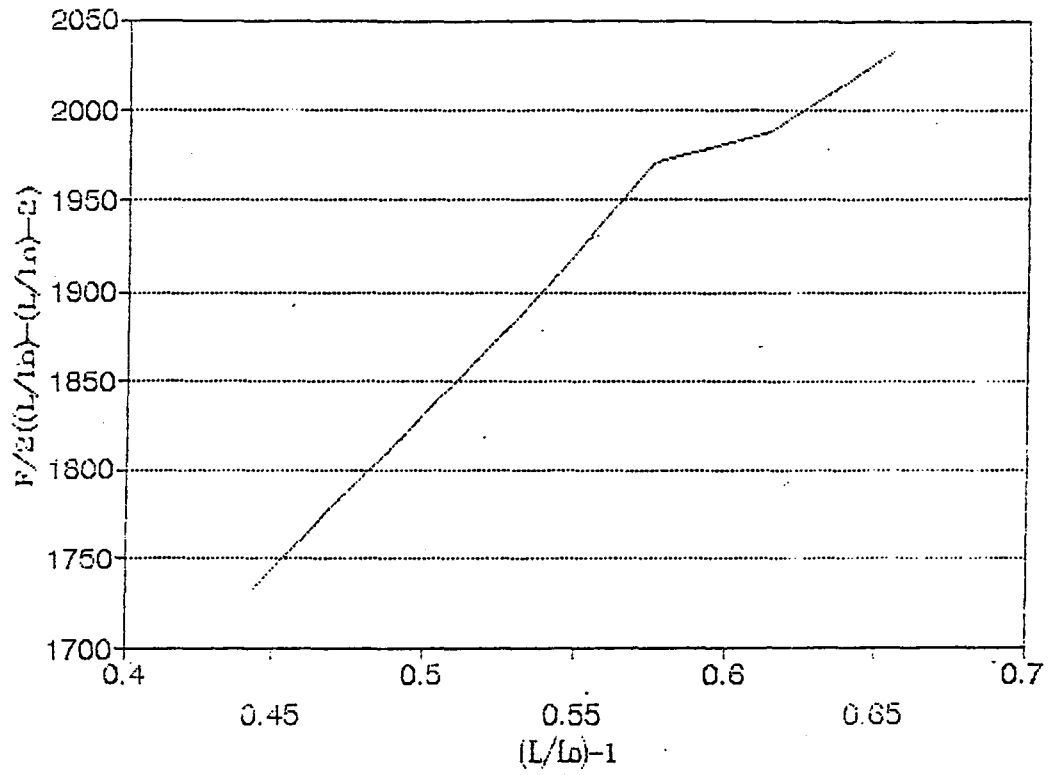
ภาคผนวกที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามสมการของ Mooney ของยางทาสีที่ไม่ผ่านการ Swelling



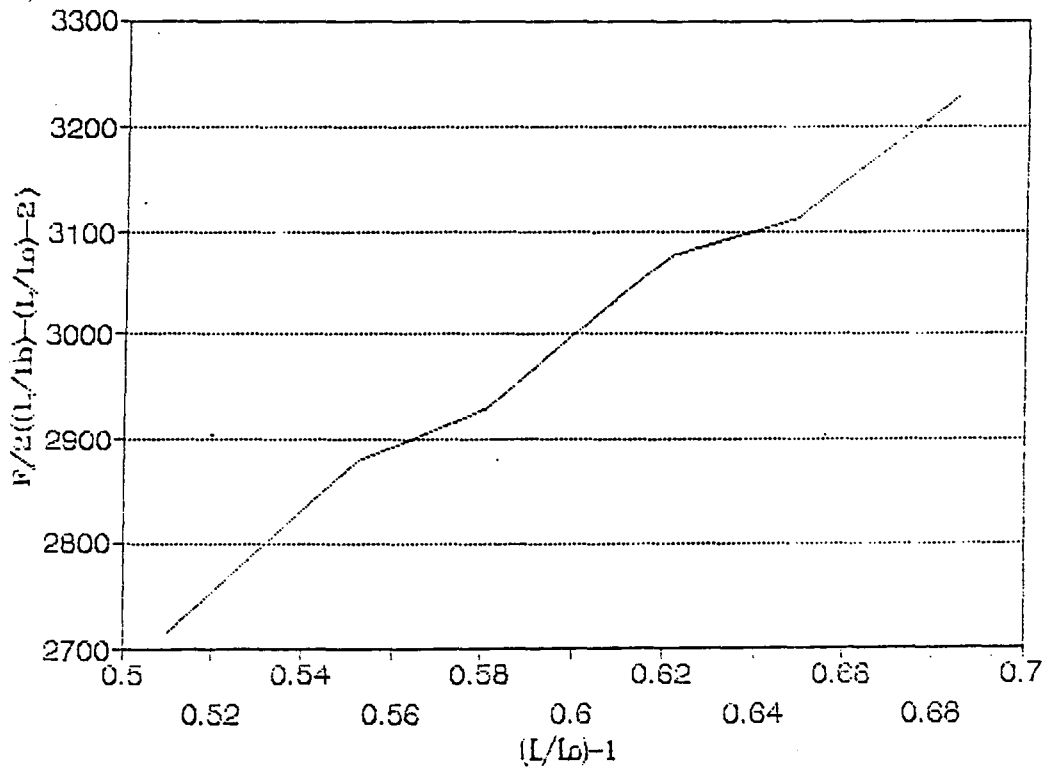
1.1) ยางสี DN-1 (without swelling)



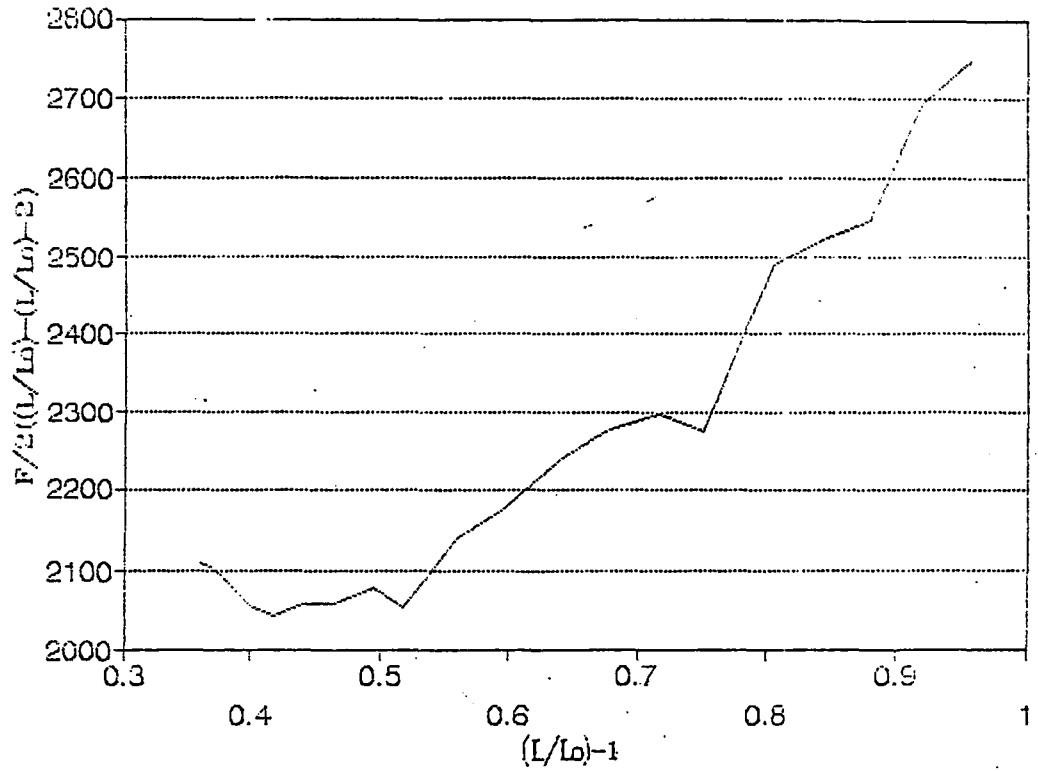
1.2) ยางสี DN-2 (without swelling)



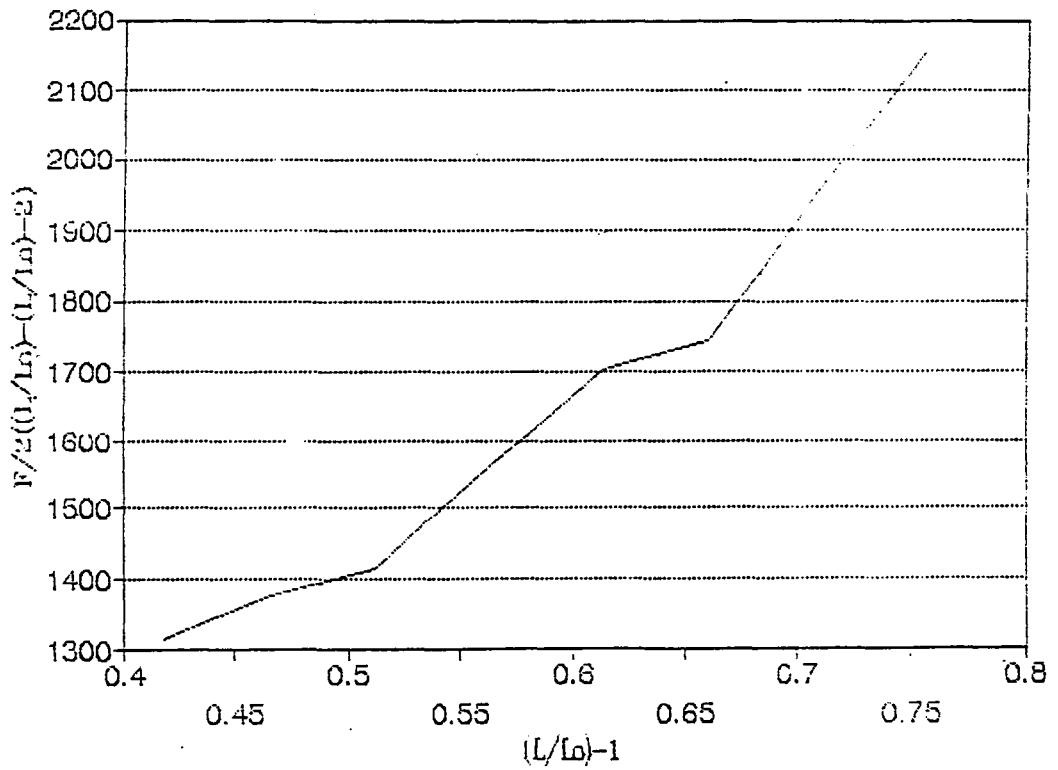
1.3) Energy DN-4 (without swelling)



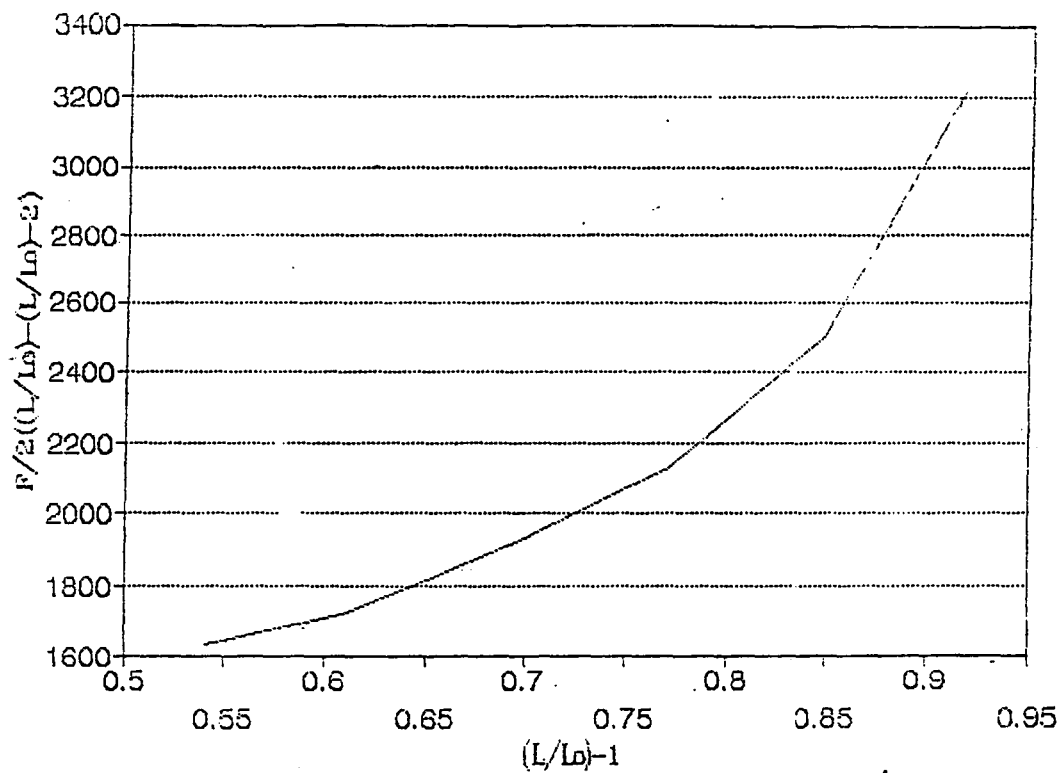
1.4) Energy DN-5 (without swelling)



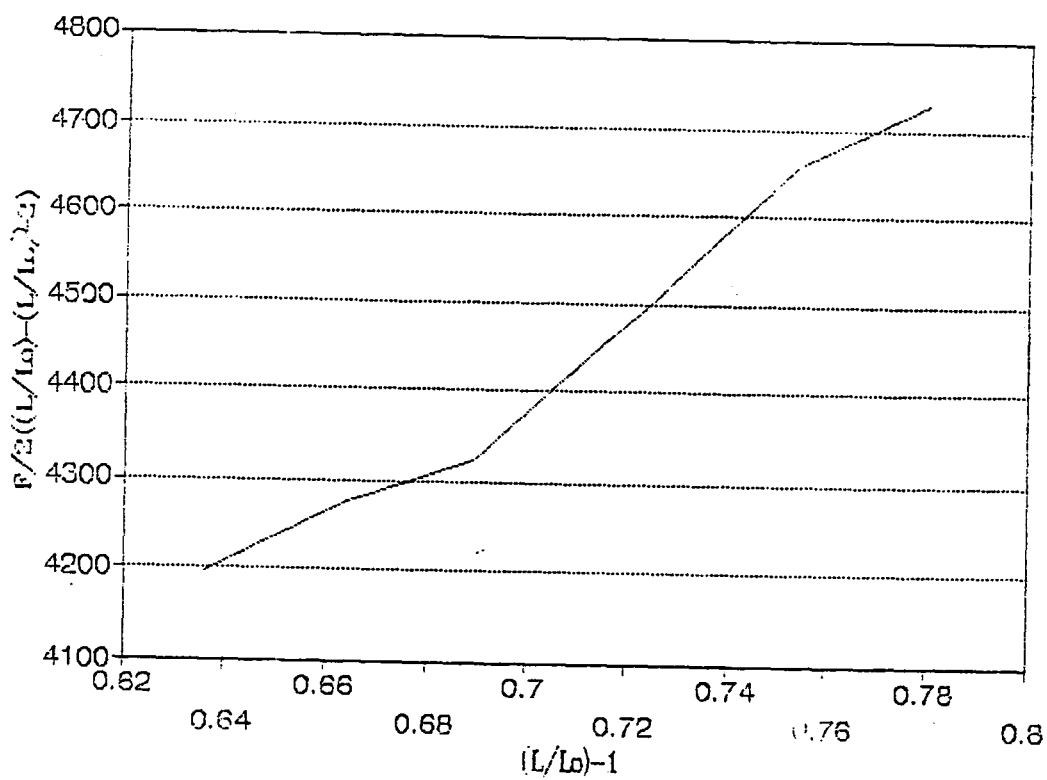
1.5) 引擎 DN-6 (without swelling)



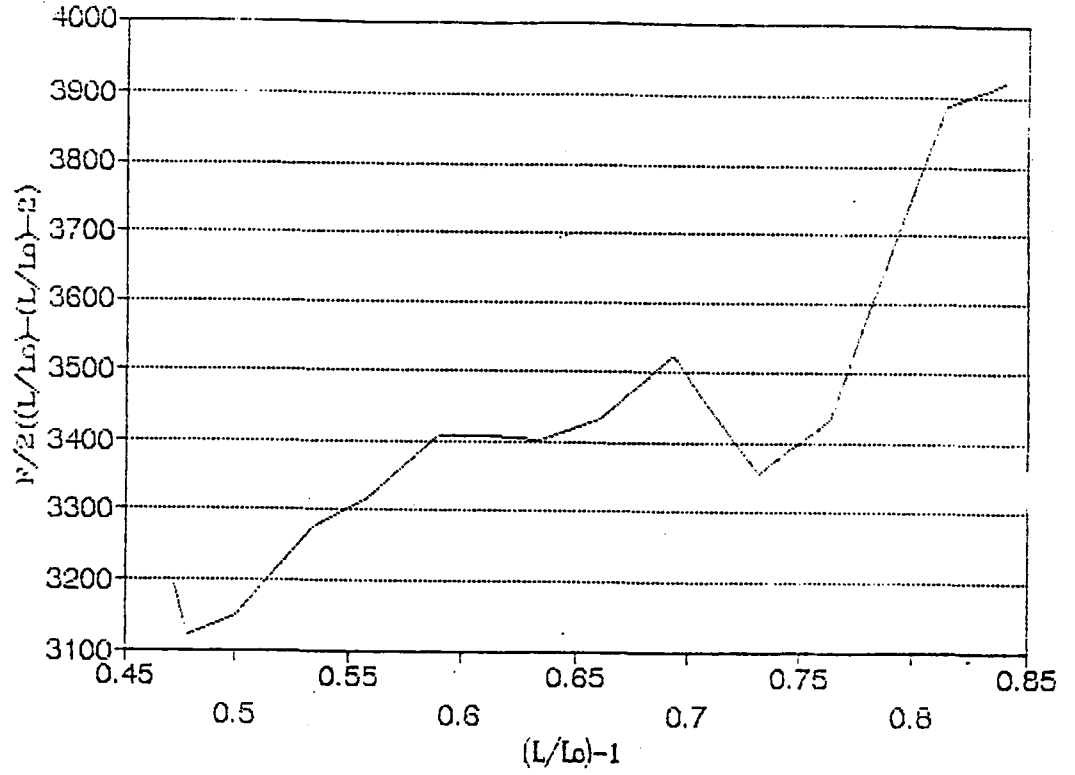
1.6) 引擎 DN-7 (without swelling)



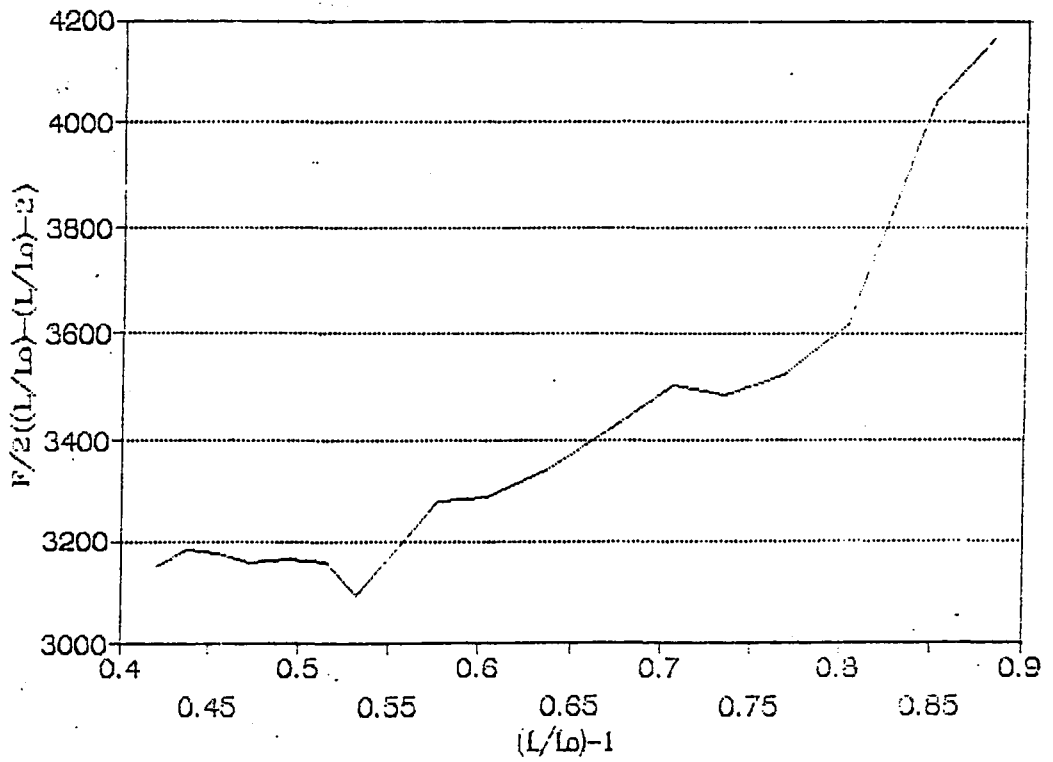
1.7) បាតុករ DN-8 (without swelling)



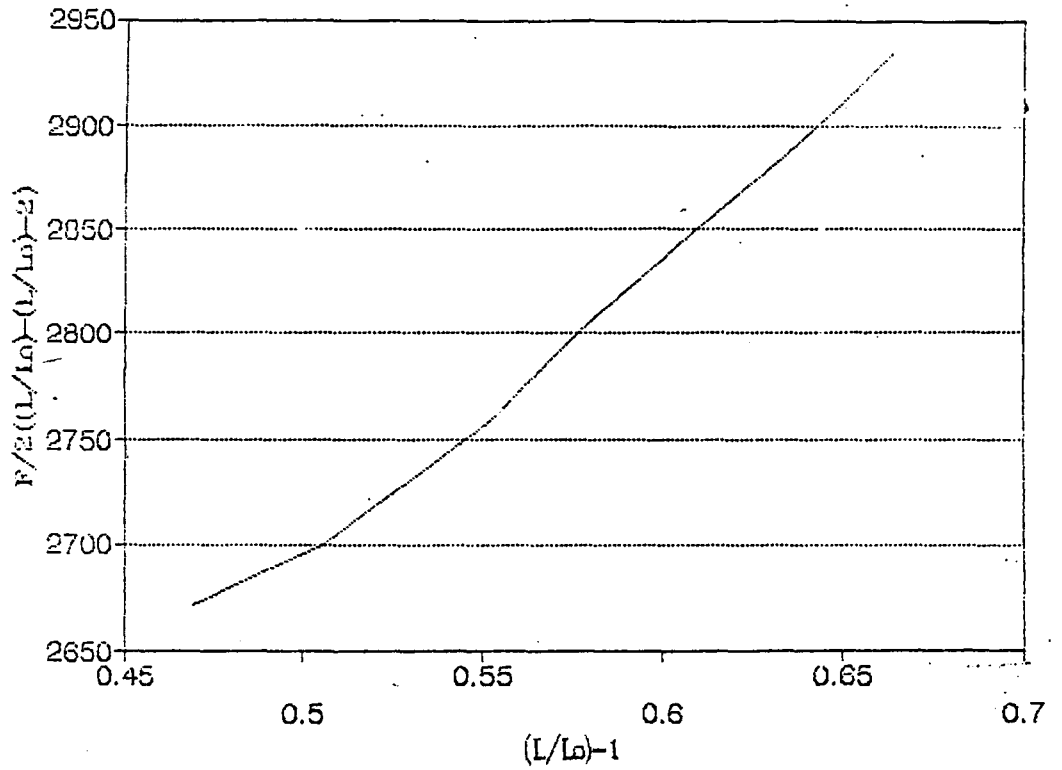
1.8) បាតុករ DN-9 (without swelling)



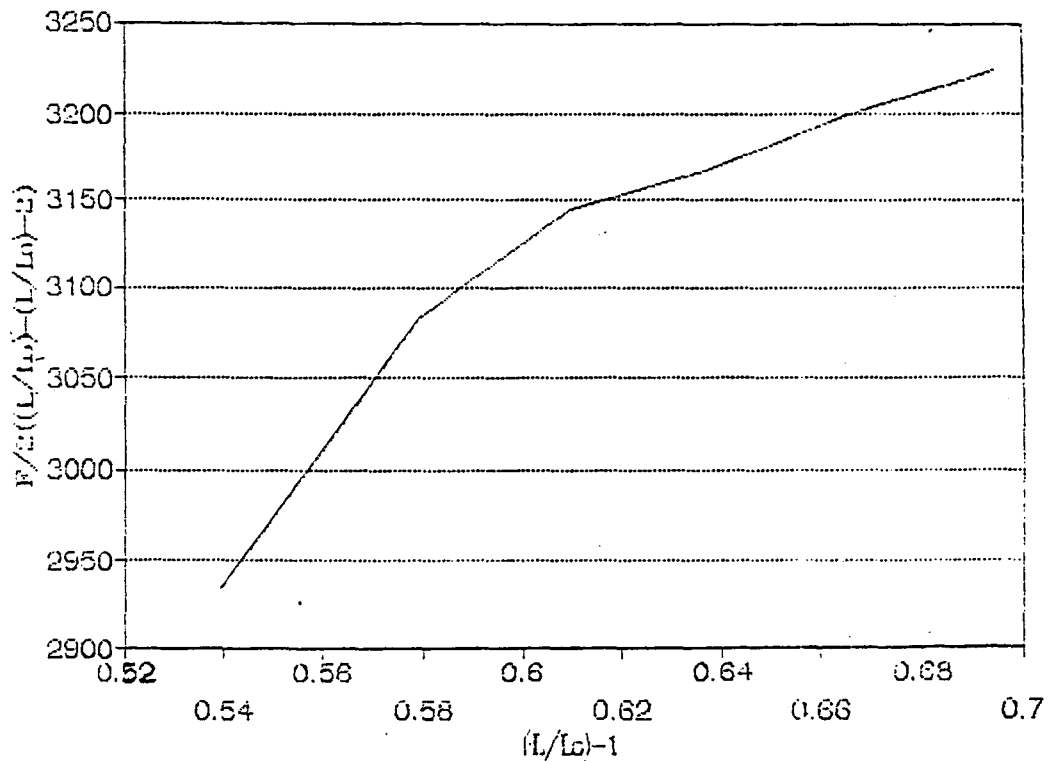
1.9) ~~engon~~ DN-10 (without swelling)



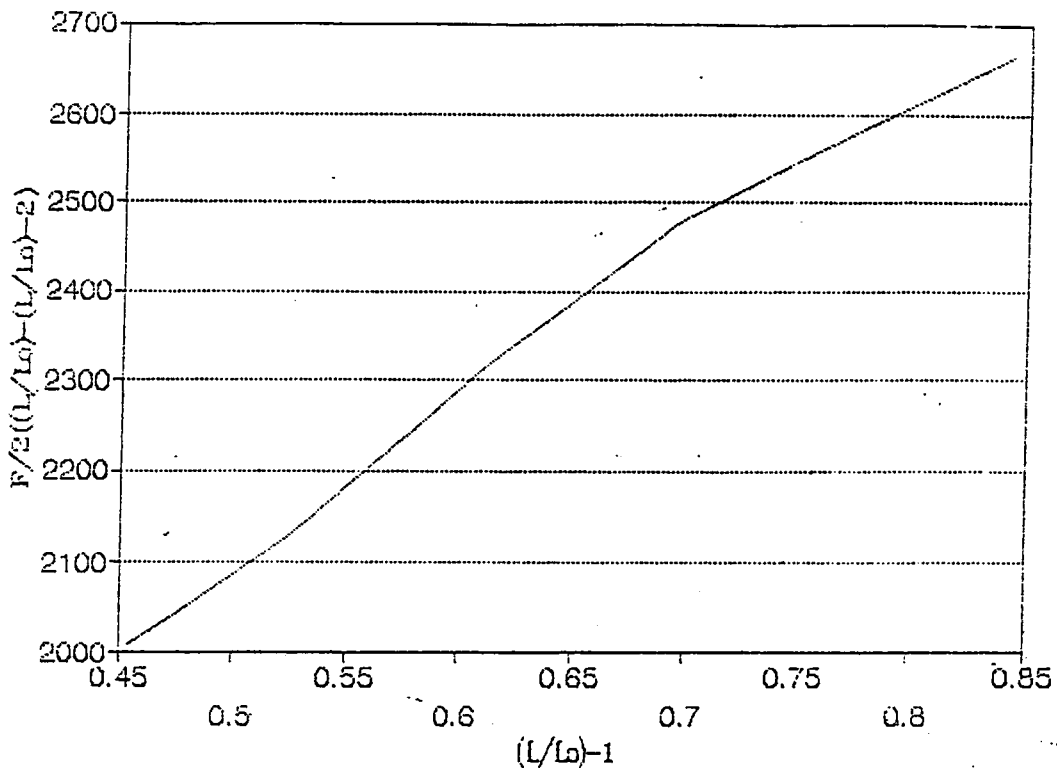
1.10) ~~engon~~ DN-11 (without swelling)



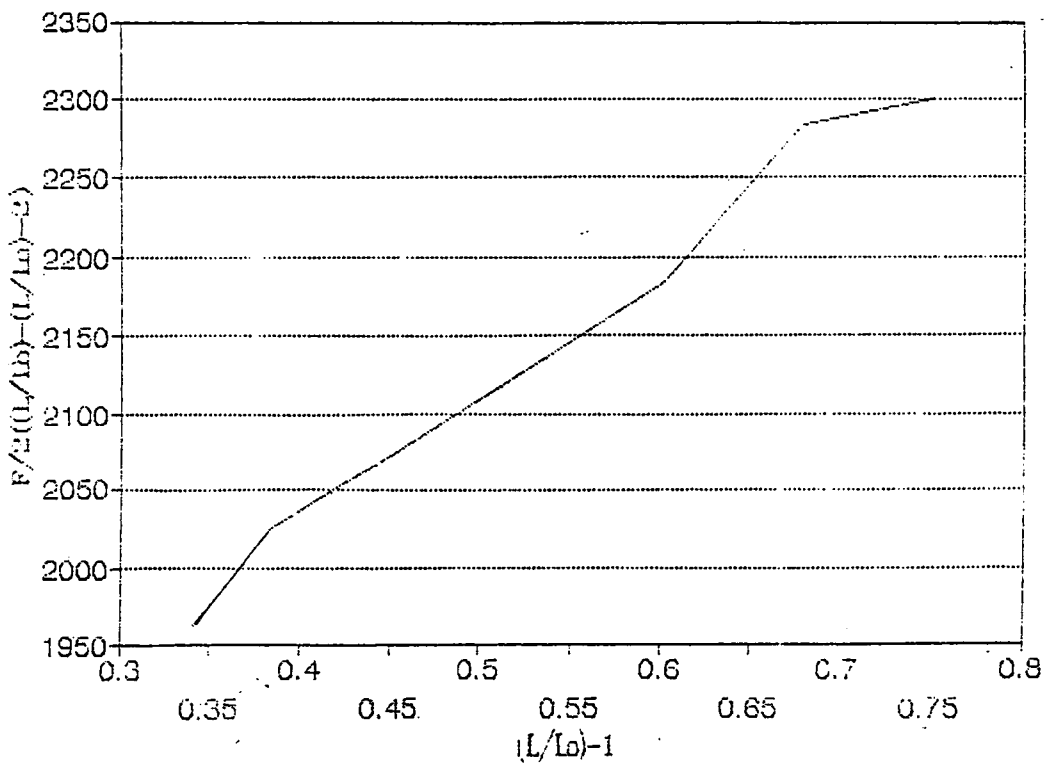
2.1) ยางทูลูตอร์ DN-1, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



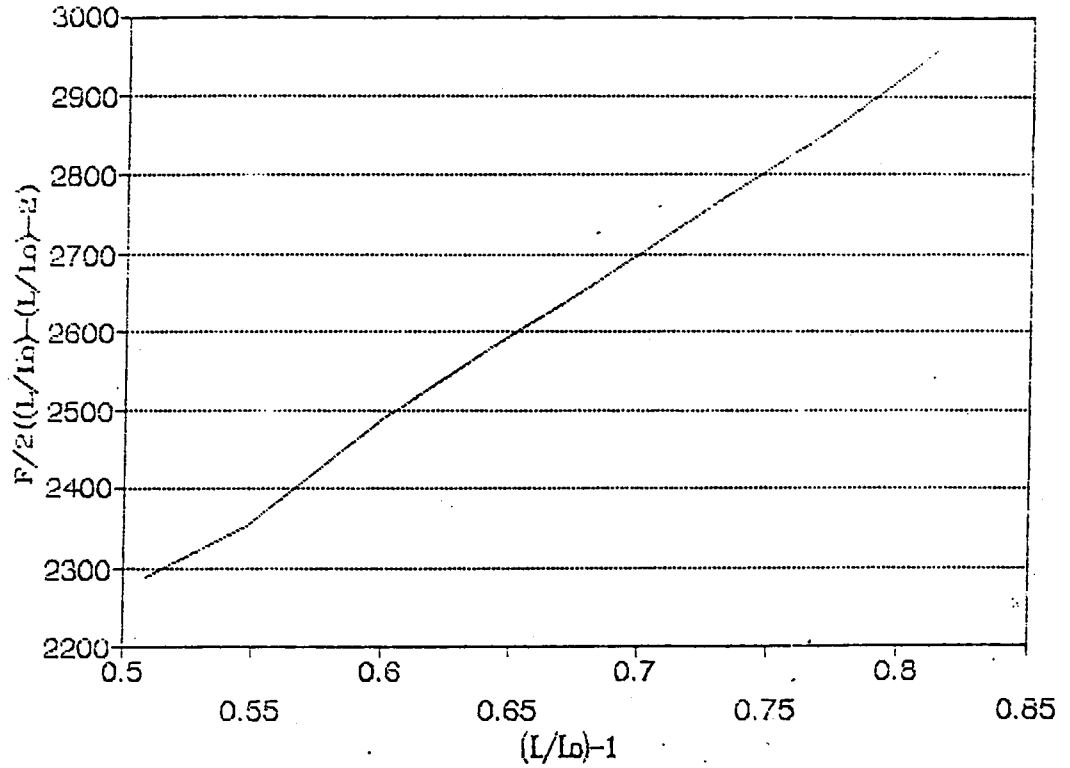
2.2) ยางทูลูตอร์ DN-1, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



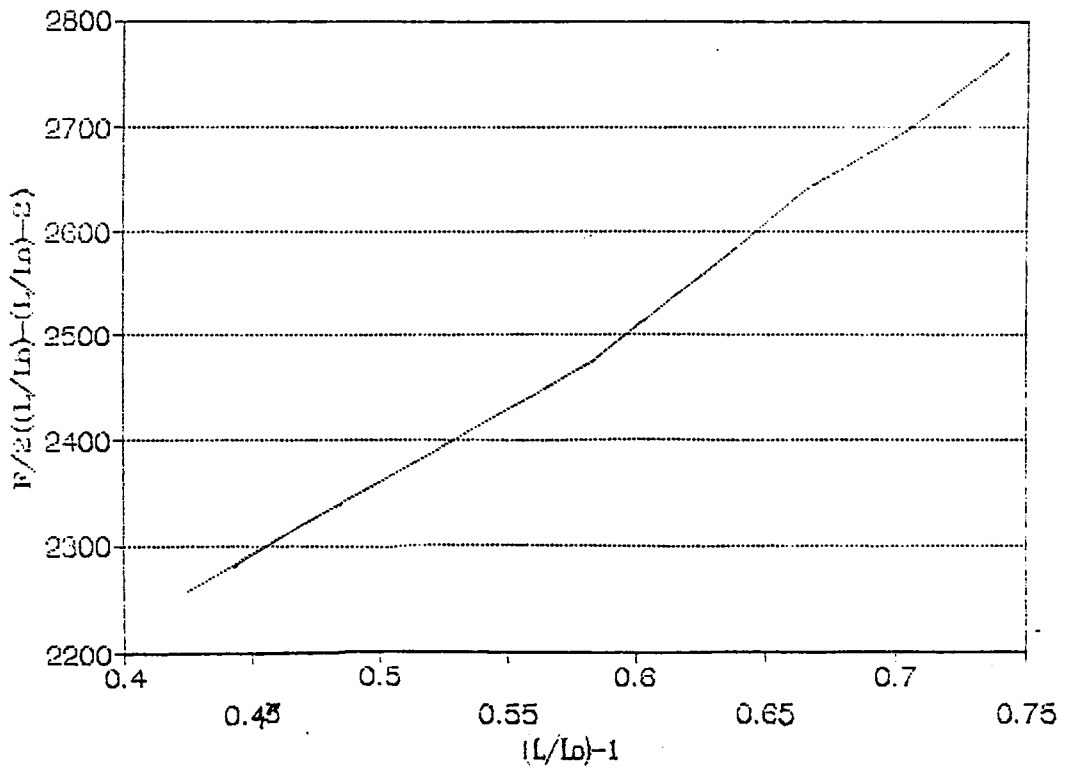
2.3) รางสูตร DN-2, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



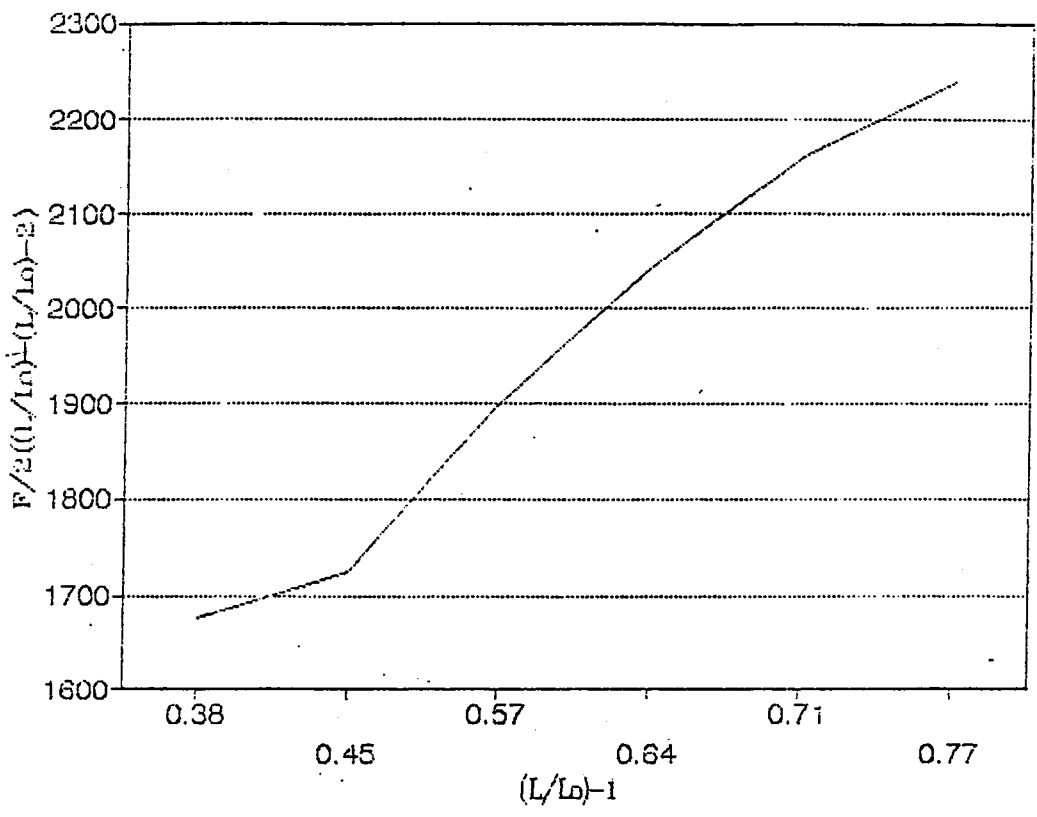
2.4) รางสูตร DN-2, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



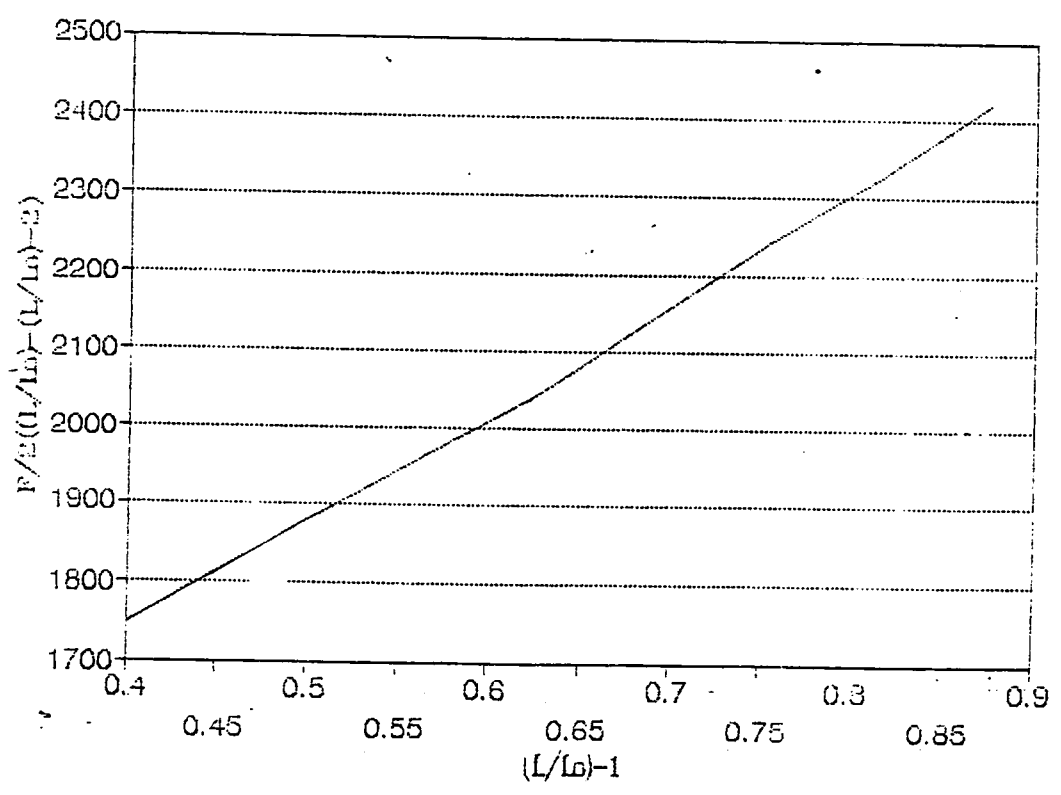
2.5) ยางสูตร DN-3, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



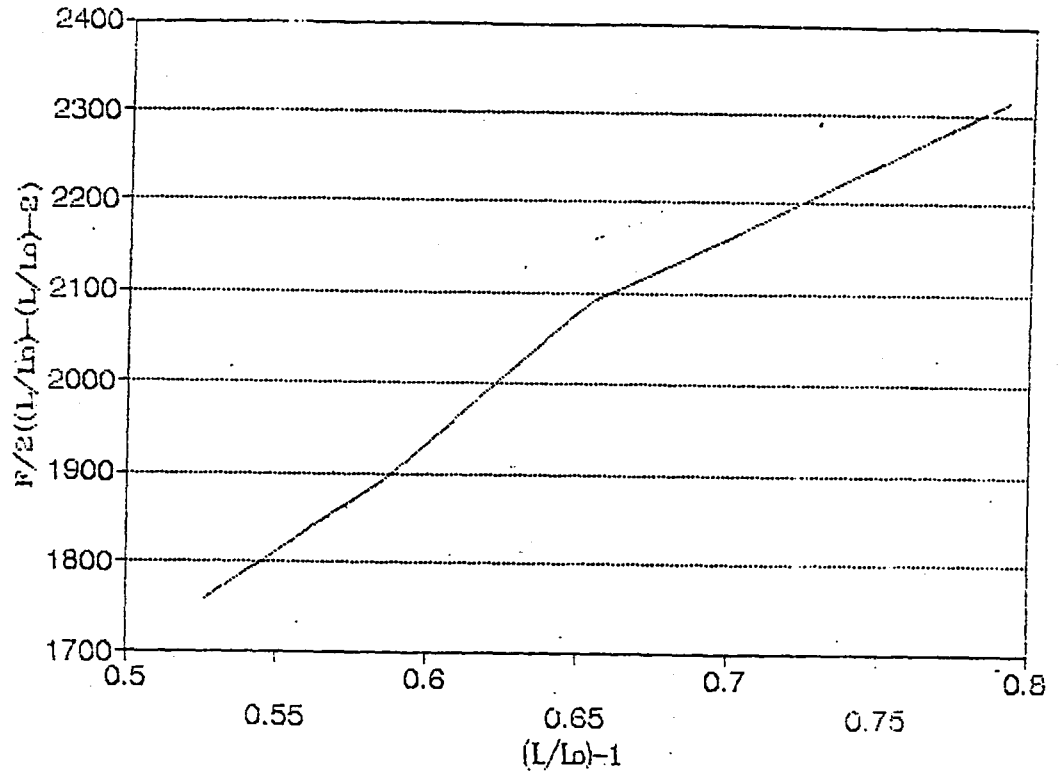
2.6) ยางสูตร DN-3, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



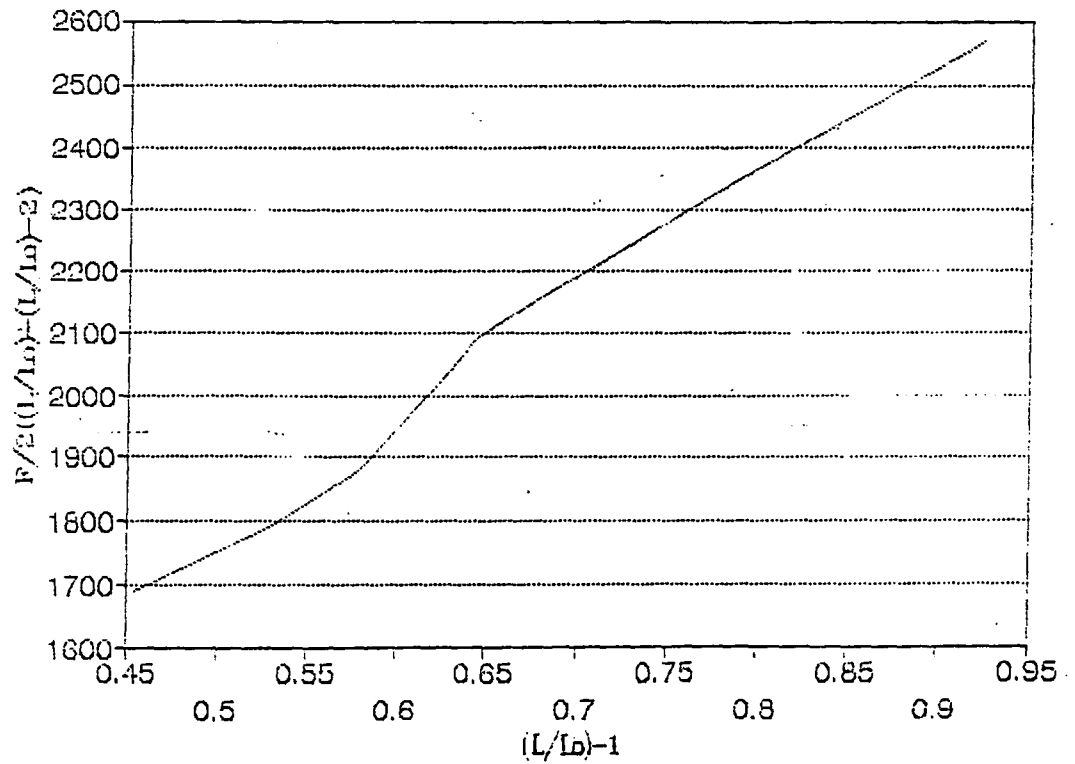
2.7) ยางสุตร DN-4, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



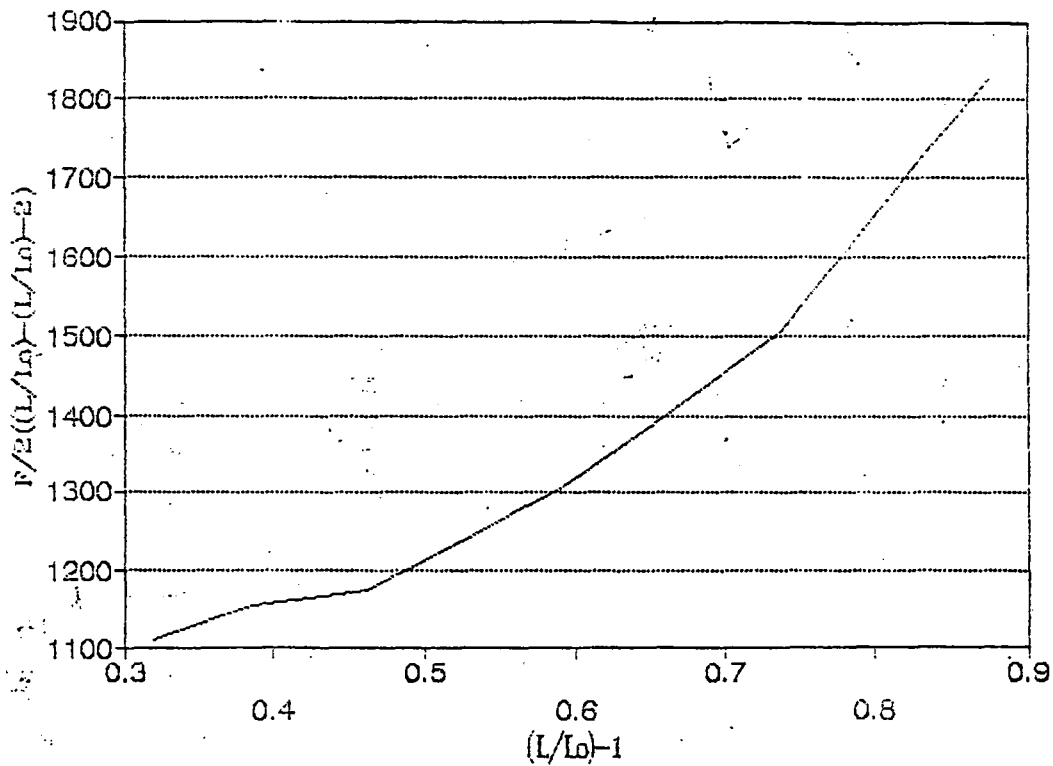
2.8) ยางสุตร DN-4, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



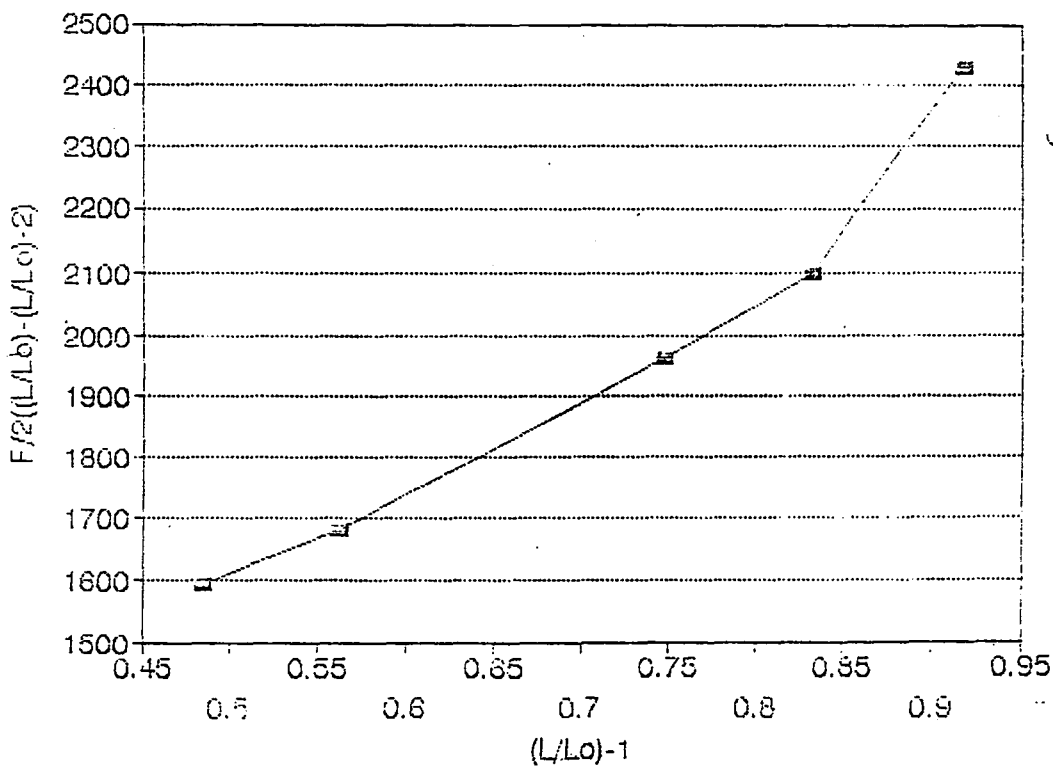
2.9) รางสูตร DN-5, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



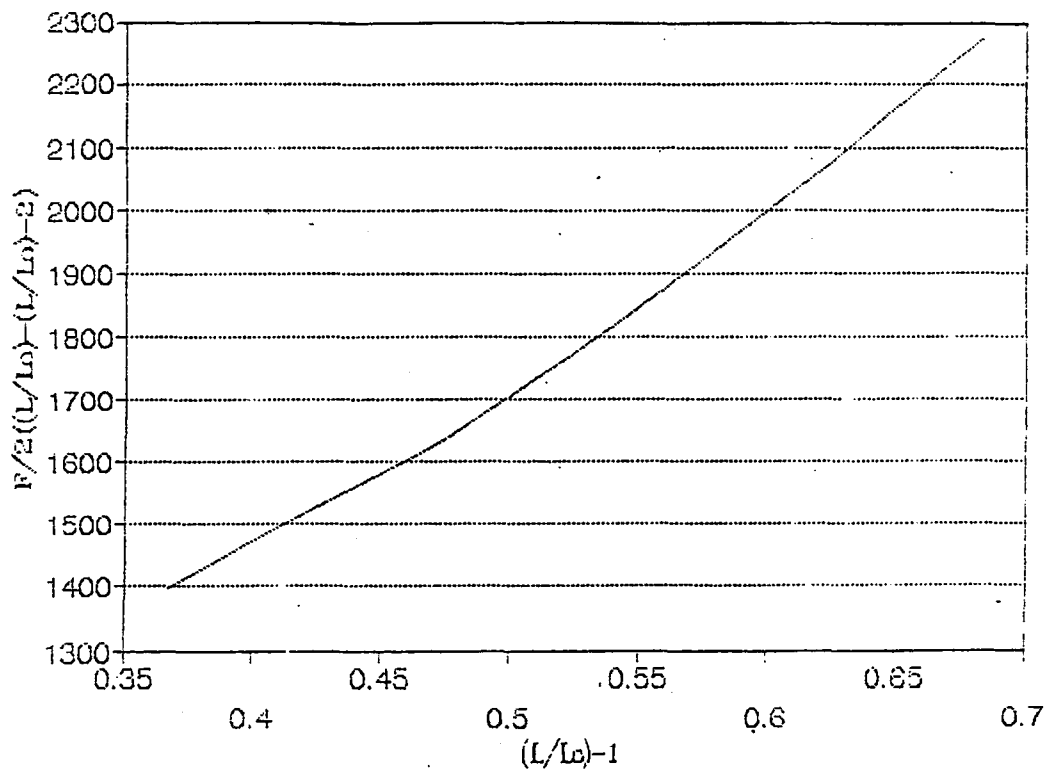
2.10) รางสูตร DN-5, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



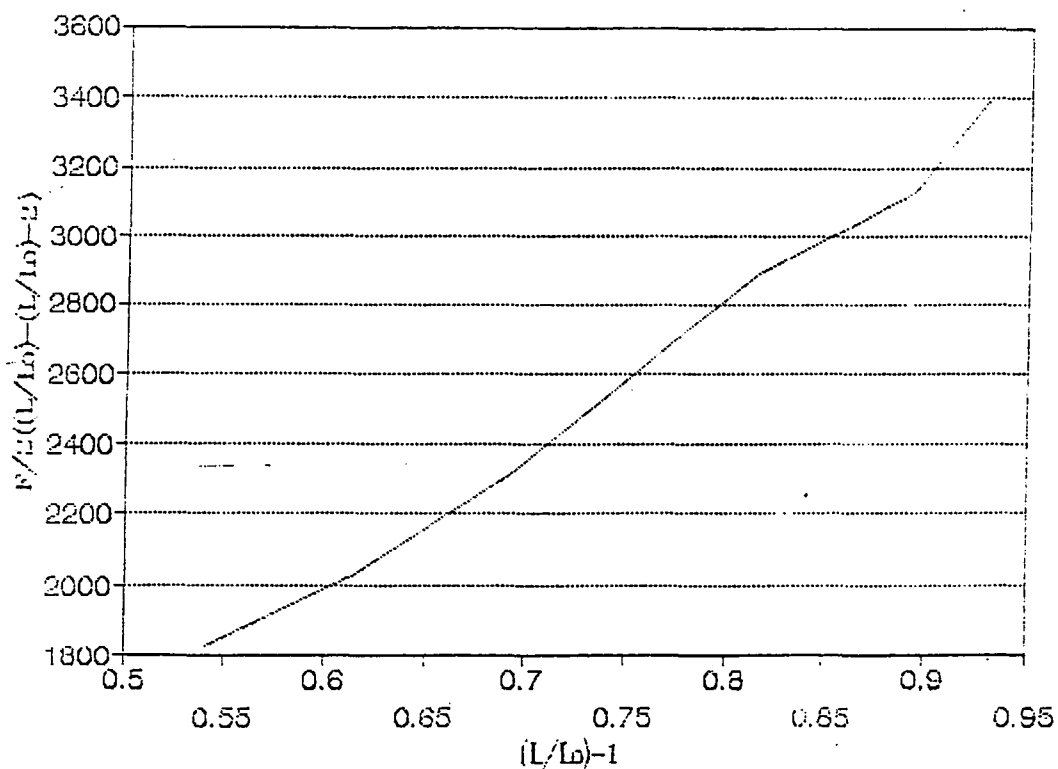
2.11) ยางสูตร DN-6, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



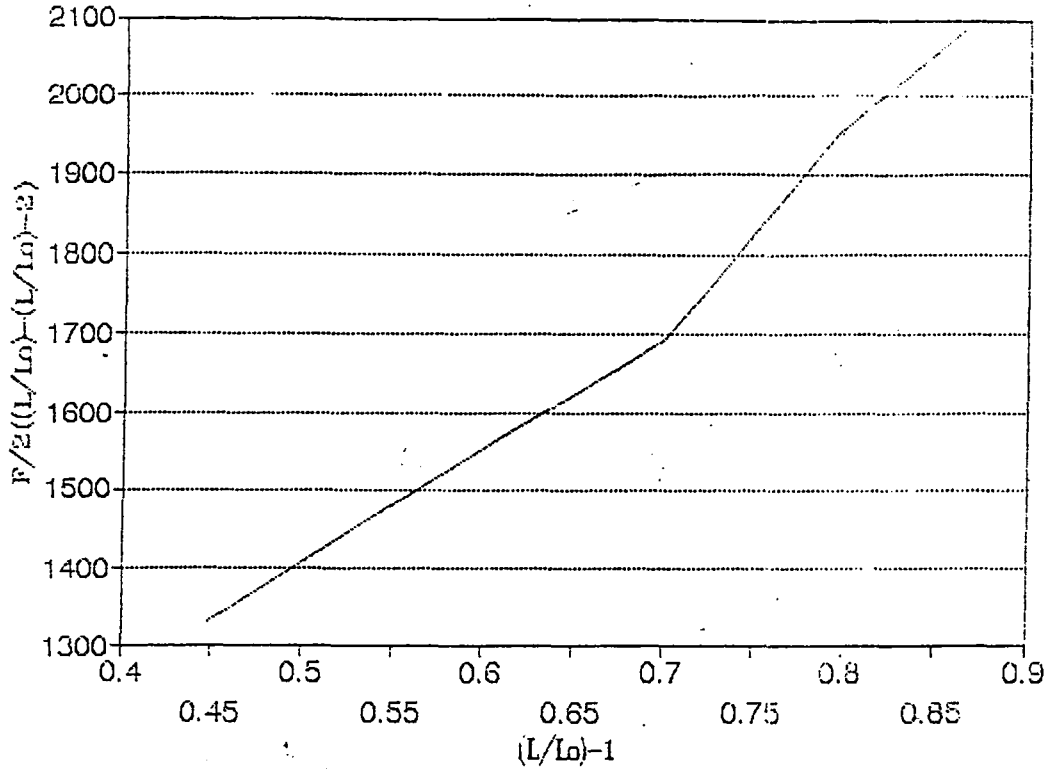
2.12) ยางสูตร DN-6, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



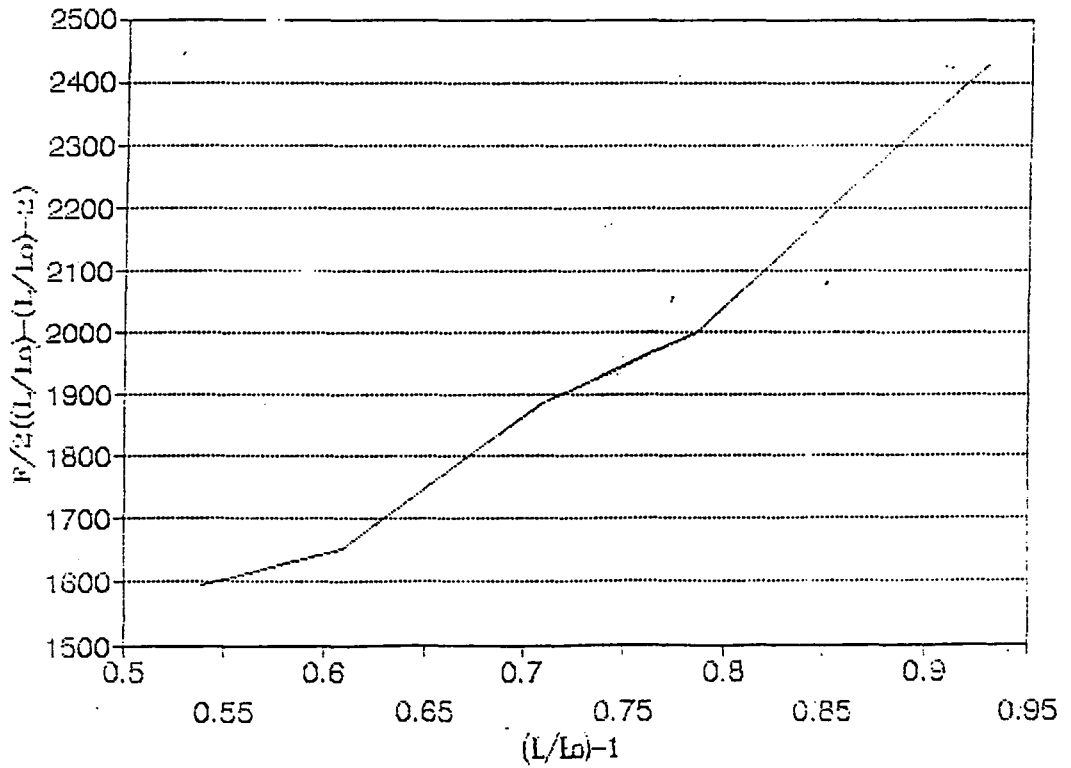
2.13) ยางสูตร DN-7, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



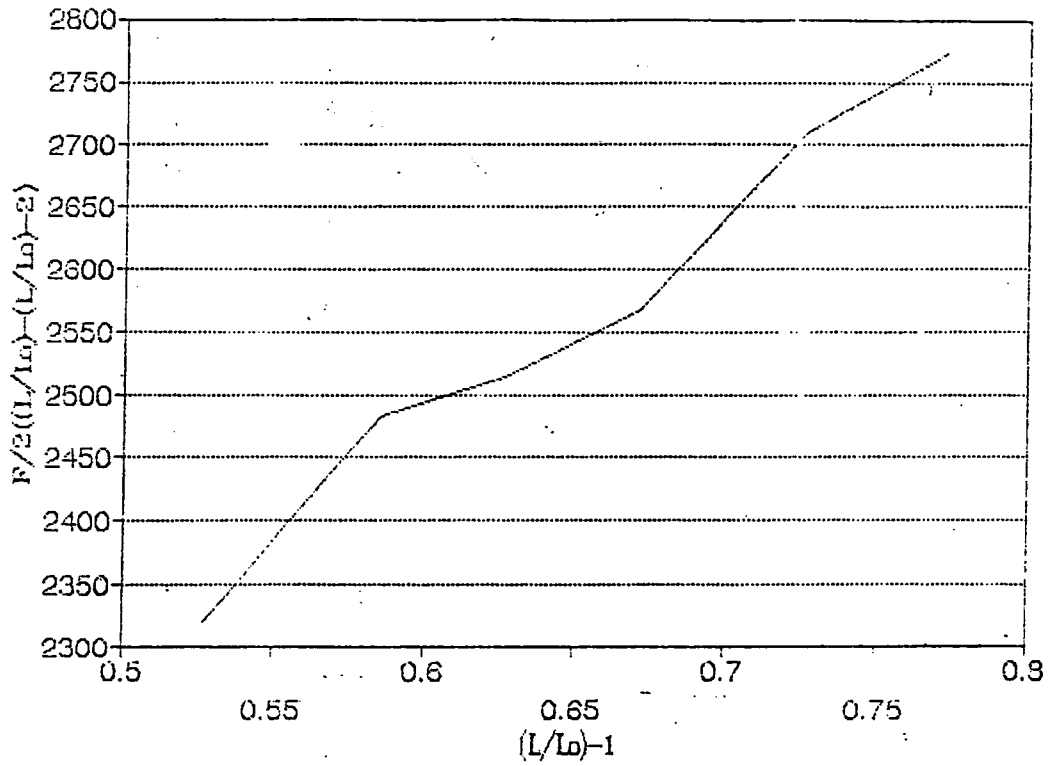
2.14) ยางสูตร DN-7, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



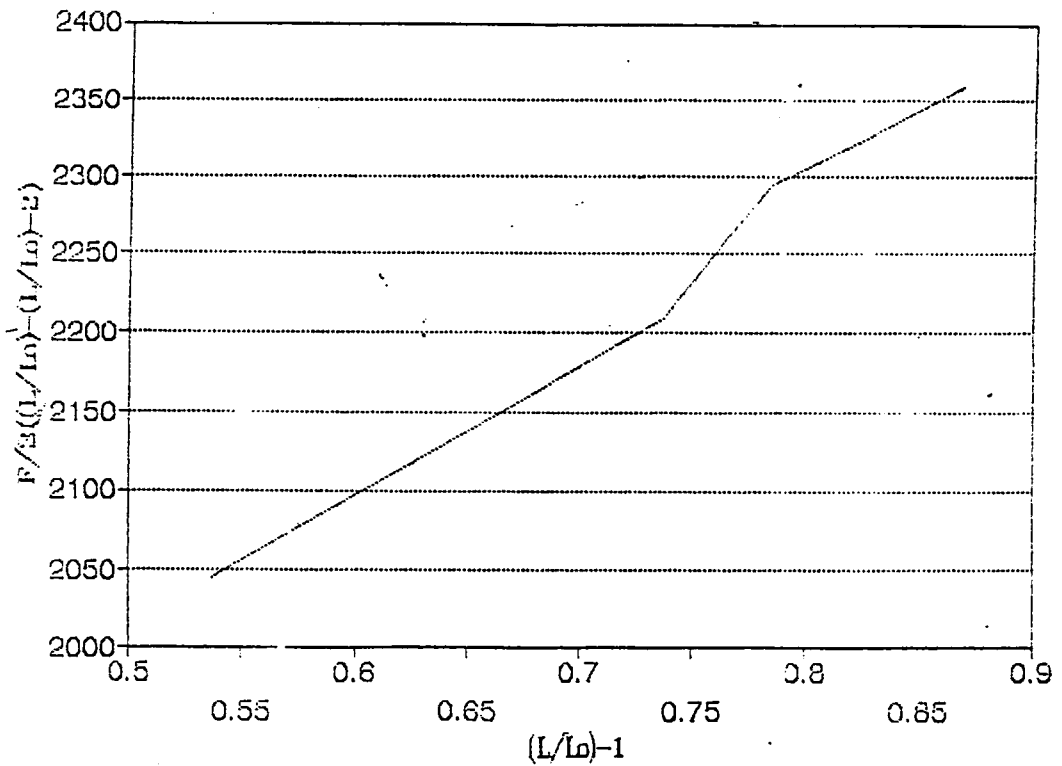
2.15) ยางสูตร DN-8, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



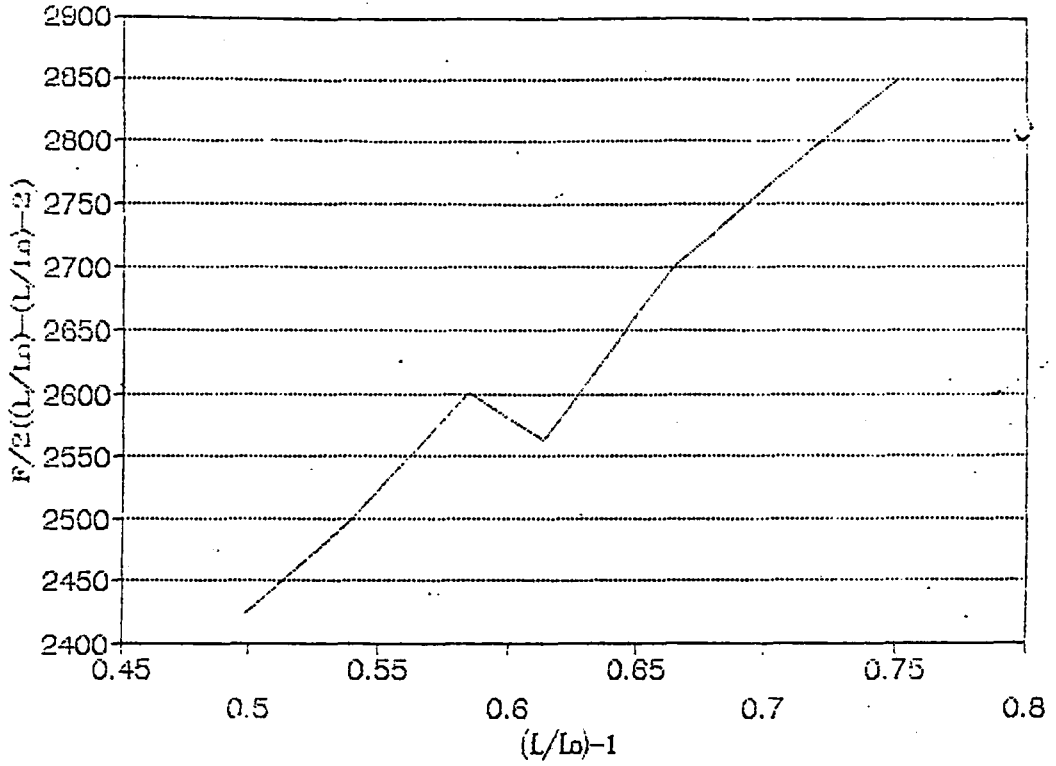
2.16) ยางสูตร DN-8, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



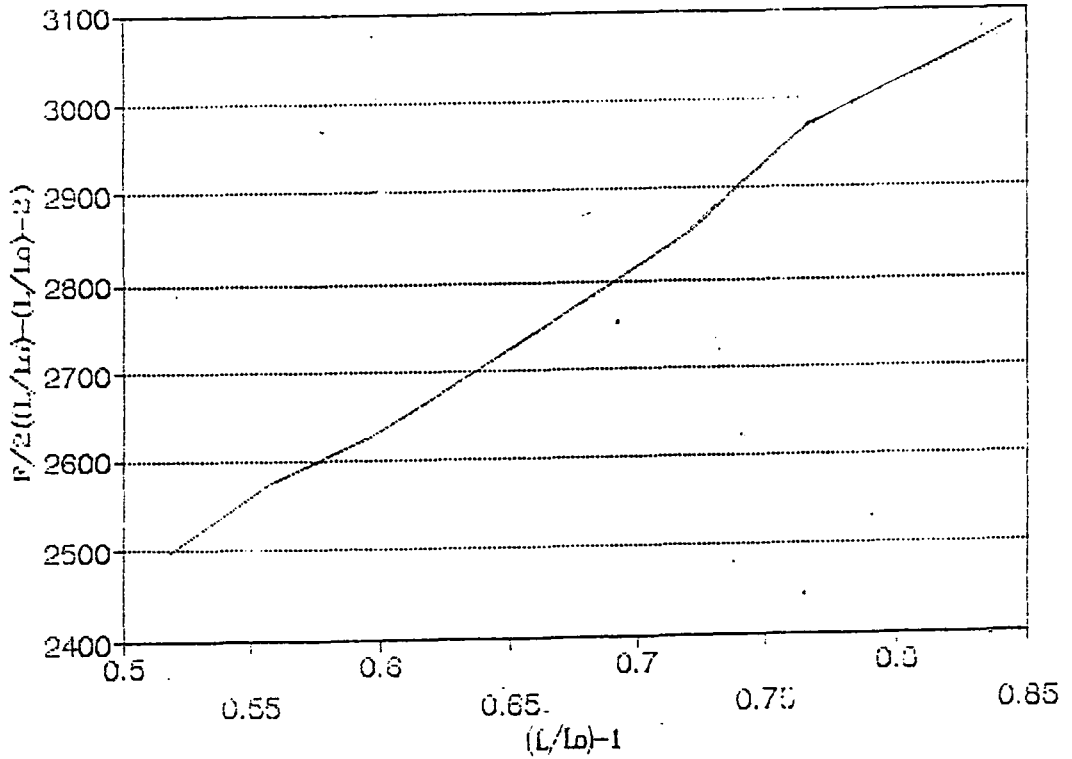
2.17) ยางสูตร DN-9, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



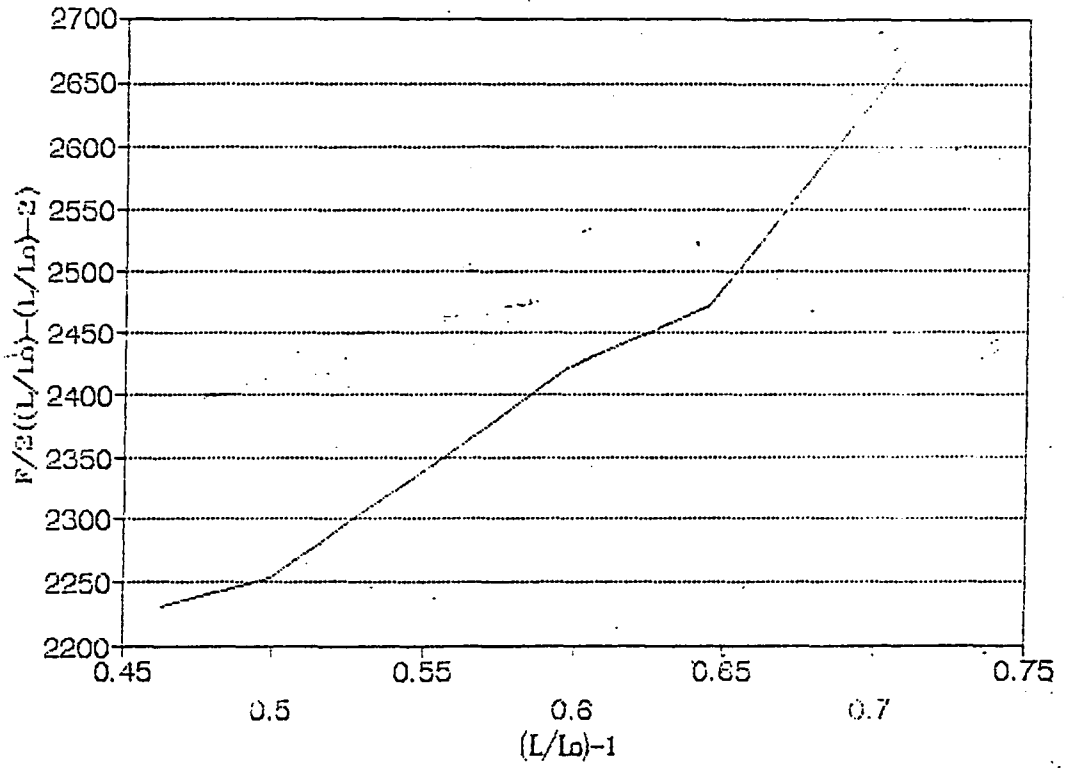
2.18) ยางสูตร DN-9, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)



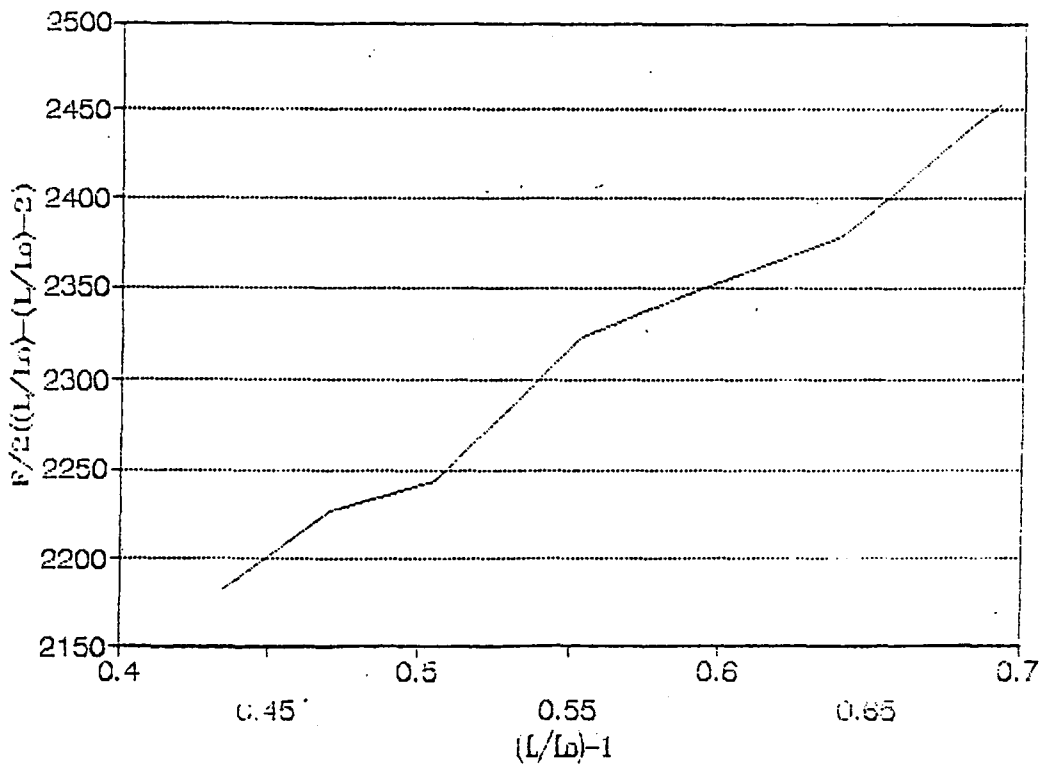
2.19) ยางสูตร DN-10, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)



2.20) ยางสูตร DN-10, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)

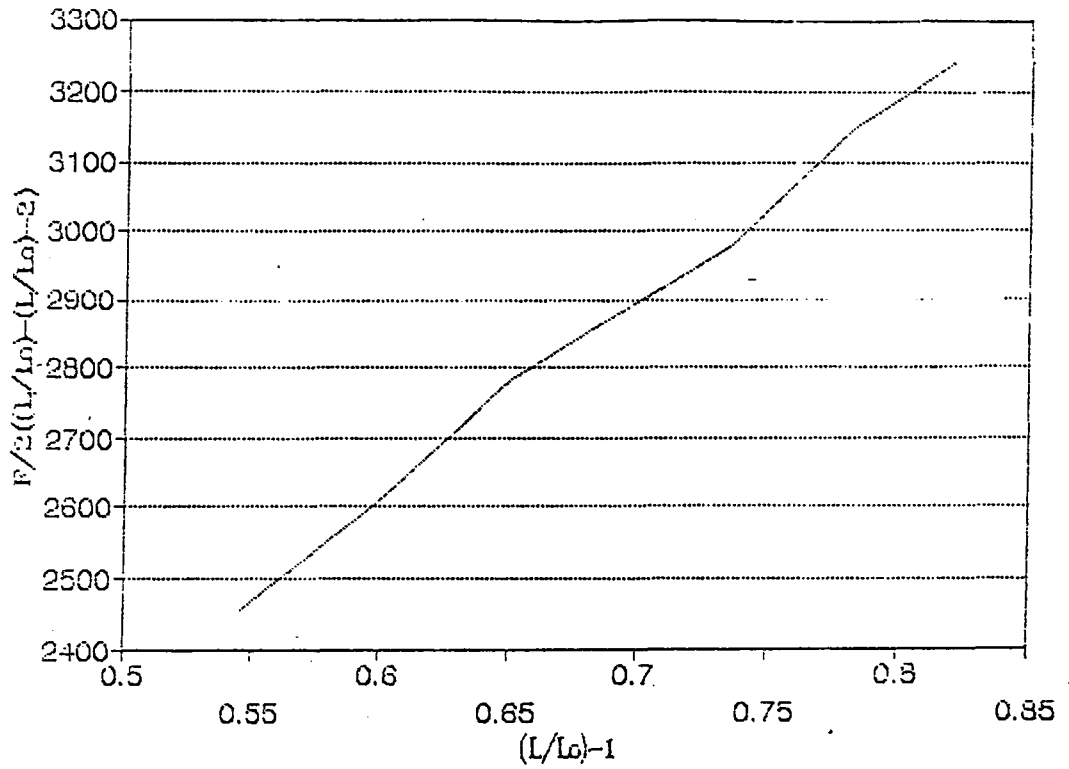


2.21) ยางสูตร DN-11, ชั้นที่ 1 (swelling 24 ชั่วโมง)

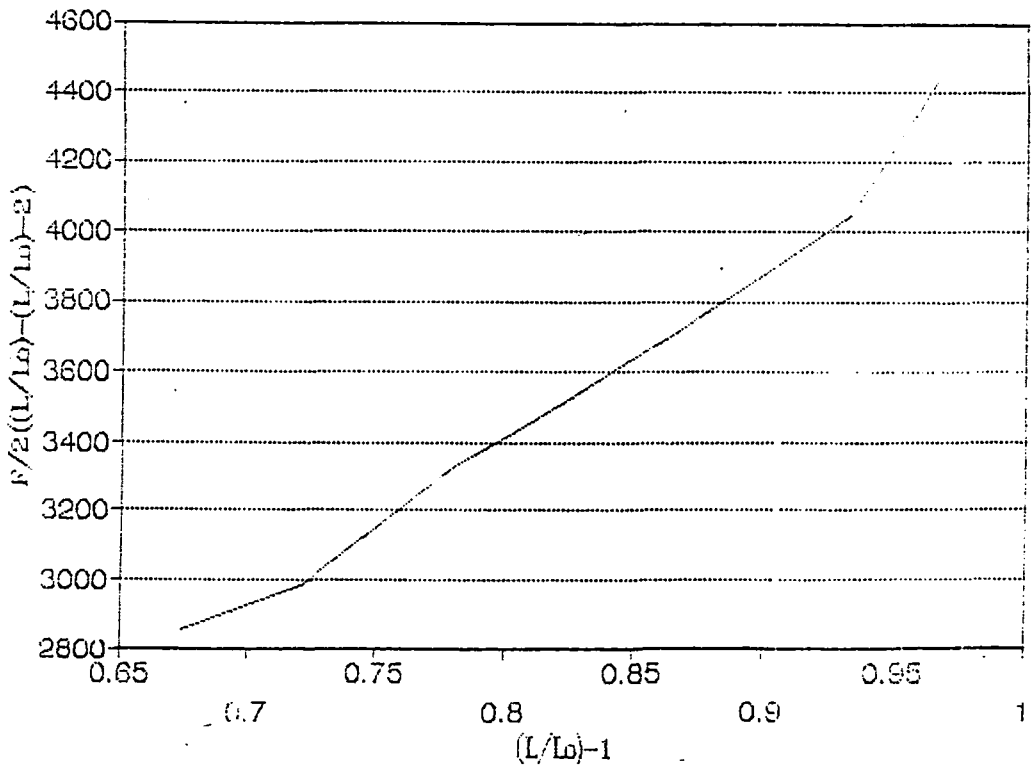


2.22) ยางสูตร DN-11, ชั้นที่ 2 (swelling 24 ชั่วโมง)

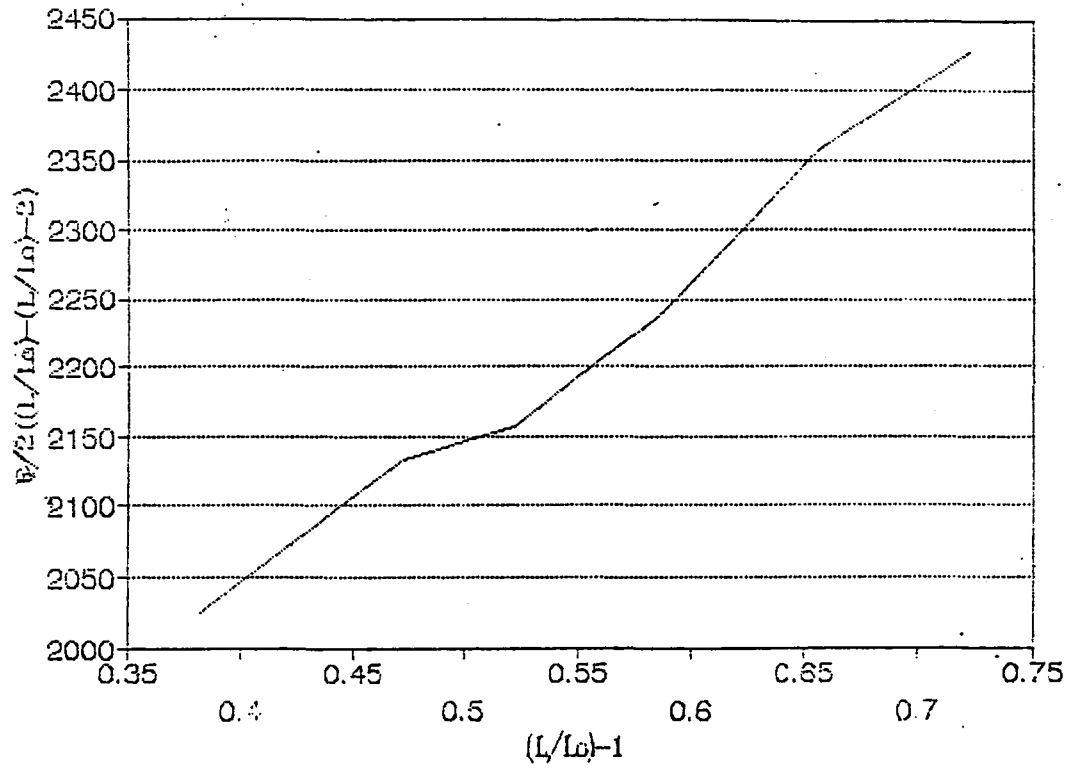
ภาคผนวกที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง stress-strain ตามสมการของ Mooney
 ของยางทูลูตอร์ ที่ผ่านการ Swelling 48 ชั่วโมง



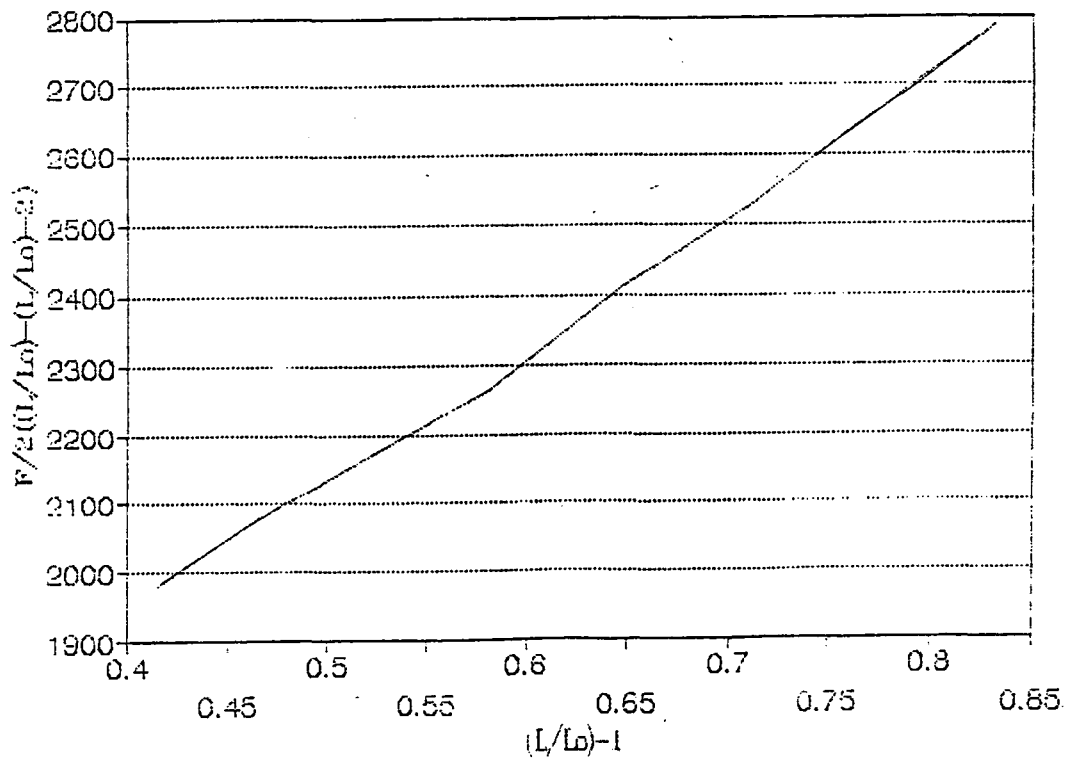
3.1) ยางทูลูตอร์ DN-3, ชั้นที่ 1 (swelling 48 ชั่วโมง)



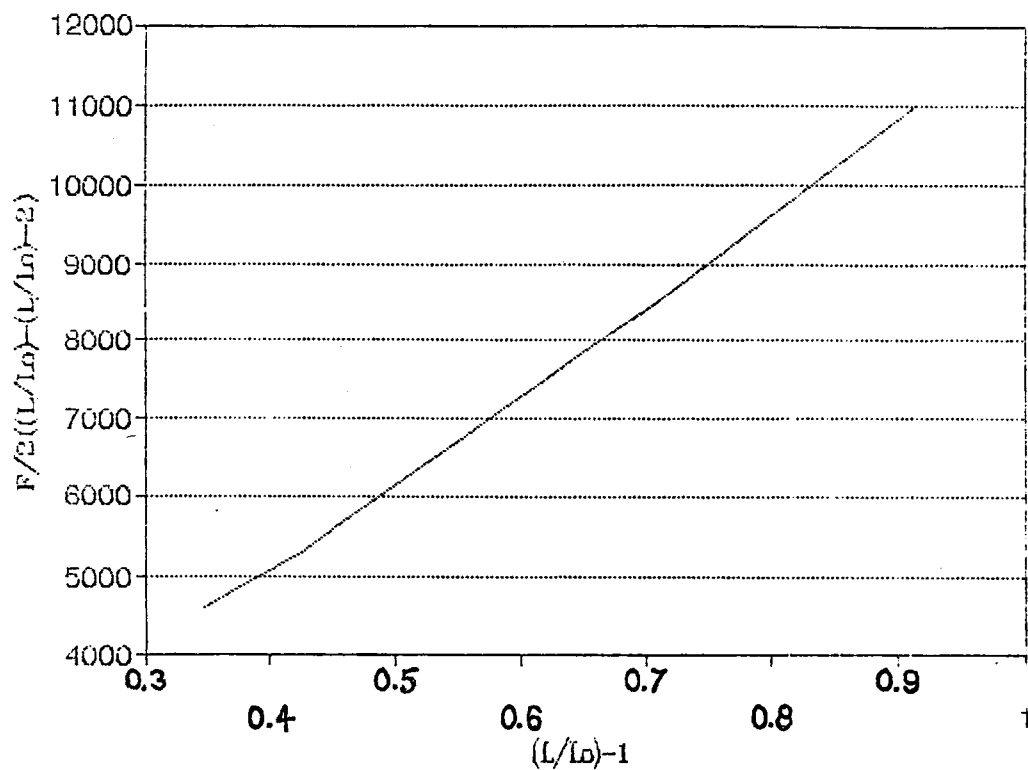
3.2) ยางทูลูตอร์ DN-3, ชั้นที่ 2 (swelling 48 ชั่วโมง)



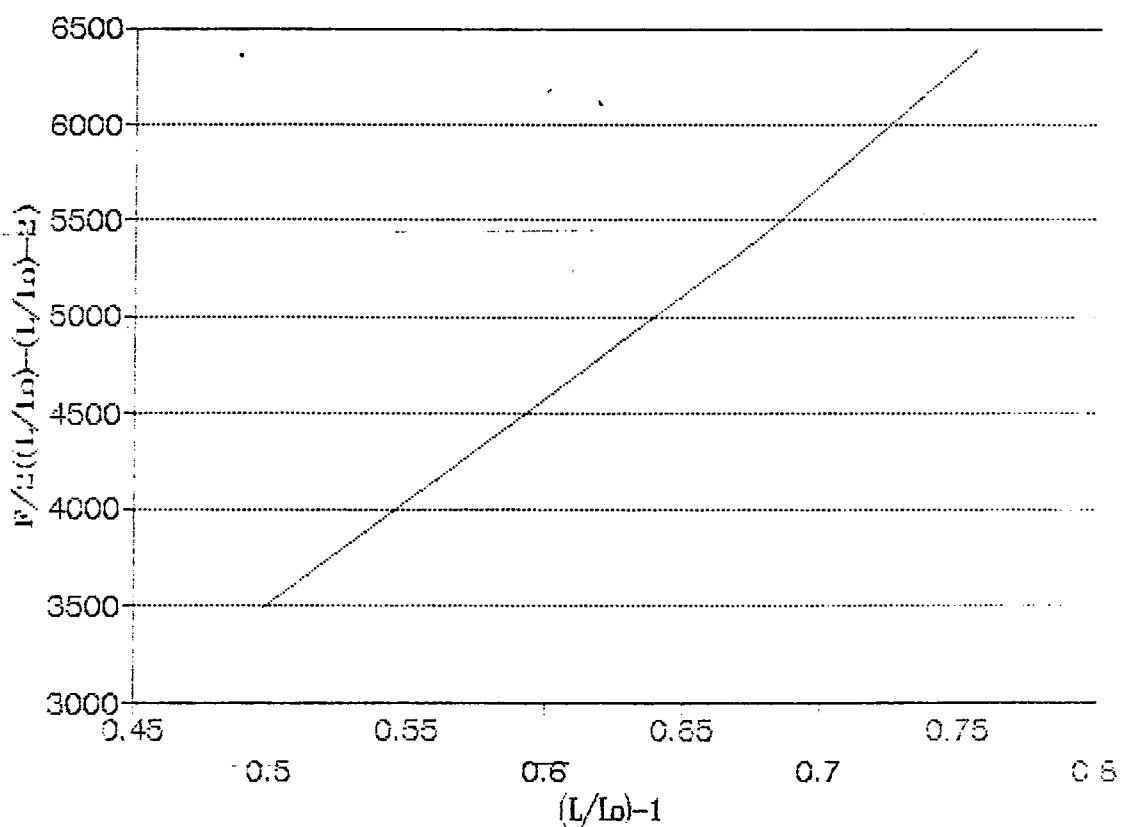
3.3) ยางสุตร DN-4, ชั้นที่ 1 (swelling 48 ชั่วโมง)



3.4) ยางสุตร DN-4, ชั้นที่ 2 (swelling 48 ชั่วโมง)



3.5) ยางสูตร DN-8, ชั้นที่ 1 (swelling 48 ชั่วโมง)



3.6) ยางสูตร DN-10, ชั้นที่ 1 (swelling 48 ชั่วโมง)